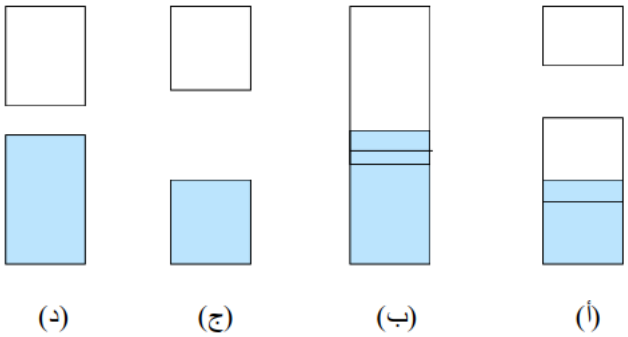
٢- تصنيف المواد الصلبة

إن الصفات الكهربائية للمواد الصلبة تتحدد بتركيب حزم طاقتها ومدى إنشغالها بالالكترونات. وتنقسم المواد الصلبة إلى صنفين رئيسيين هما المعادن والمواد العازلة. المعدن هو صلب يسرى فيه التيار عند تطبيق مجال كهربائي عليه، بينما المادة العازلة لا تسمح بمرور التيار. ويمكن التمييز بين الصنفين استنادا إلى مفهوم ودور حزم الطاقة فى التوصيل الكهربائي. ينص هذا المفهوم على أن حزمة الطاقة الممتلئة تماما لا تحمل التيار الكهربائي حتى فى وجود المجال الكهربائي. وبناء على ذلك، فإن الصلب يسلك سلوك المعدن عندما تكون بعض حزم الطاقة ممتلئة جزئيا. وحيث أن إشغال الالكترونات لحزم الطاقة يتم وفقا لمبدأ "باولى" للاستبعاد فإن كل حزمة طاقة سوف تمتلئ بنفس كيفية امتلاء مستويات الطاقة فى الذرة الحرة.

تسمى أعلى حزمة طاقة مشغولة بالالكترونات بنطاق التكافؤ valance band بينما تسمى الحزمة الخالية بنطاق التوصيل conduction band (الشكل أ ادناه). إذا لم يكن نطاق التكافؤ ممتلئا تماما بالالكترونات يطلق عليه نطاق توصيل أو نطاق التكافؤ حيث يكون متداخل مع نطاق التوصيل (الشكل ب) وفى هذه الحالة يكون من السهل رفع الكترونات التكافؤ إلى النطاق الاعلى ومن ثم تقوم بالتوصيل عند تطبيق مجال كهربائي. تسمى المواد التى لها التركيب السابق لحزم الطاقة بالموصلات conductors مثل المعادن وبعض الفلزات مثل الليثيوم والصوديوم. اما فى المواد العازلة فيكون نطاق التكافؤ ممتلئ تماما ويكون نطاق التوصيل خال تماما بالاضافة إلى وجود فجوة طاقة كبيرة تفصل بين النطاقين (الشكل ج) الامر الذي معه يتعذر انتقال الالكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل إلا عند تطبيق مجال كهربائي متناهى فى الكبر، لذلك تسمى هذه المواد بالعازلة أو رديئة التوصيل insulator من أمثلة هذه المواد يوجد الماس وفية يبلغ مقدار فجوة الطاقة حوالى 6 eV. وبشكل عام، تكون فجوة الطاقة فى المواد العازلة أكبر بكثير من ٤ الكترون فولت. ولكن توجد بعض المواد العازلة مثل السيليكون والجرمانيوم، على سبيل المثال، لها تركيب يشبه تركيب الماس مع وجود فجوة طاقة صغيرة نسبيا (حوالي 1eV)(الشكل د). لذلك تكون هذه المواد رديئة التوصيل عند درجات الحرارة المنخفضة. وعند درجة حرارة الغرفة فإن نسبة قليلة من الالكترونات تكتسب طاقة حركية نتيجة التهيج الحراري وتتمكن من القفز من نطاق التكافؤ عبر فجوة الطاقة إلى نطاق

التوصيل عند تطبيق مجال كهربائي مسببة تيار ملموس، لذلك تسمى مثل هذه المواد بأشباه الموصلات semiconductors حيث تقع قيمة توصيليتها الكهربائية بين المواد الموصلة والمواد العازلة.



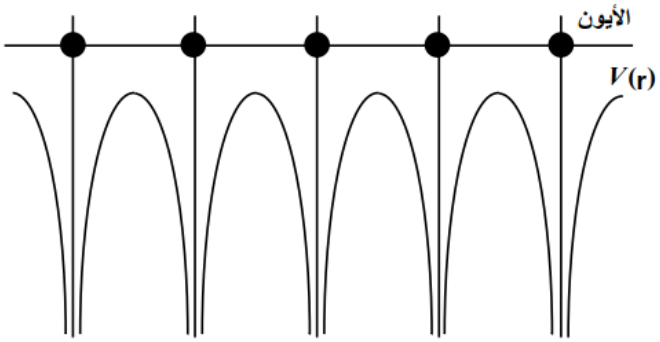
تركيب حزم الطاقة فى المادة الصلبة

٣- نظرية بلوخ لحزم الطاقة BLOCH THEOREM FOR ENERGY BANDS

افترض العالم بلوخ أن الالكترونات تتحرك فى المواد المتبلورة تحت تأثير بئر جهد دورى ناتج عن تفاعل الالكترون مع كل الذارت الموجودة فى الصلب وكذلك مع باقى الالكترونات الاخرى. لذلك يمكن تعيين سلوك الالكترون فى البلورة من دراسة معادلة شرودنكر:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m}\cdot\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

حيث $V(\mathbf{r})$ هو جهد البللورة الذي يُرى بواسطة الالكترون و $\psi(\mathbf{r})$ هى دالة الحالة و E طاقة الالكترون. كما ذكرنا من قبل فإن $V(\mathbf{r})$ هو بئر جهد دورى يتضمن تفاعل الالكترون مع كل الذرات الموجودة فى الصلب بالإضافة إلى تفاعله مع باقى الالكترونات الأخرى. للجهد $V(\mathbf{r})$ نفس التمثل الانتقالى للبللورة، أى أن، $V(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$ حيث $\mathbf{R}$ هو متجه الشبيكة.



مخطط لجهد البللورة كما يُرى بواسطة الالكترون

يكون حل معادلة شرودنكر طبقا لنظرية بلوخ للجهد الدورى V (r) على الصورة الاتية،

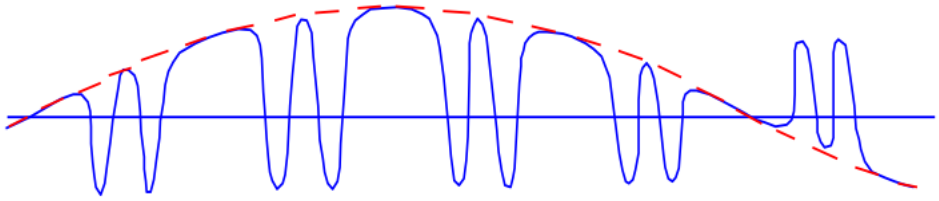
$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}),$$

حيث يكون للدالة $u_k(\mathbf{r})$ نفس الشماثل الانتقالى للشبيكة وبالتالى فإن، $u_k(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u_k(\mathbf{r}).$

المتجه **k** هو كمية يرتبط بكمية حركة (زخم) الجسيم،

تعرف دالة الحالة $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}),$ بدالة بلوخ وهي دالة لها العديد من الخصائص:

أولا، لهذه الدالة شكل موجة مستوية متحركة، كما هو ممثل بالعامل $e^{ik.r}$، مما يعنى أن الالكترون ينتشر خلال البلورة مثل الجسيم الحر. يكون تأثير الدالة $u_k(r)$ هو تعديل هذه الموجة لكى تتذبذب السعة بشكل دورى من خلية إلى أخرى، كما هو مبين بالشكل ادناه ومع ذلك فإن السلوك الاساسى لدالة الحالة لا يتأثر، كما هو الحال فى الموجة المتحركة.



دالة بلوخ. يمثل الخط المتقطع الموجة $e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}$ التى تم تعديلها بواسطة $u_k(\mathbf{r})$ كدالة ذرية.

إذا كان الالكترون حراً تماماً حقاً فإن دالة الحالة ψ_k سوف تعطى بالمقدار $(1/V^{1/2})e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}$ مما يعنى أن الدالة $u_k(\mathbf{r})$ ثابت، ولكن فى الحقيقة الالكترون غير حر نظراً لتفاعله مع الشبيكة وهذا التفاعل يحدد الطابع الخاص للدالة الدورية u_k.

ثانيا، نظرا لأن الالكترون يتصرف كموجة لها المتجه k فإن له طول موجة دى برولى $\lambda = 2\pi/k$ وبالتالى زخم، طبقا لمعادلة دى برولى، يعطى على الصورة،

$$\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$$

يطلق على هذا المتجه زخم البلورة للالكترون (كمية حركة الالكترون).

ثالثا، تمثل دالة بلوخ ψ_k مدار بللورى وتكون دالة غير متمركزة (delocalized) خلال الصلب كله وغير متمركزة حول اى ذرة معينة. وهكذا يكون الالكترون مشارك بواسطة البللورة ككل. وهذا يتفق مع البند اولاً الذي وصفنا فيه أن الالكترون يسلك مسلك الموجة المتحركة.

الان، نعيد كتابة معادلة شرودينجر بدلالة الطاقة وذلك بالتعويض فى المعادلة عن الدالة ψ_k بدالة بلوخ وحذف العامل $e^{ik.r}$ وبعد اجراء العمليات اللازمة نحصل على،

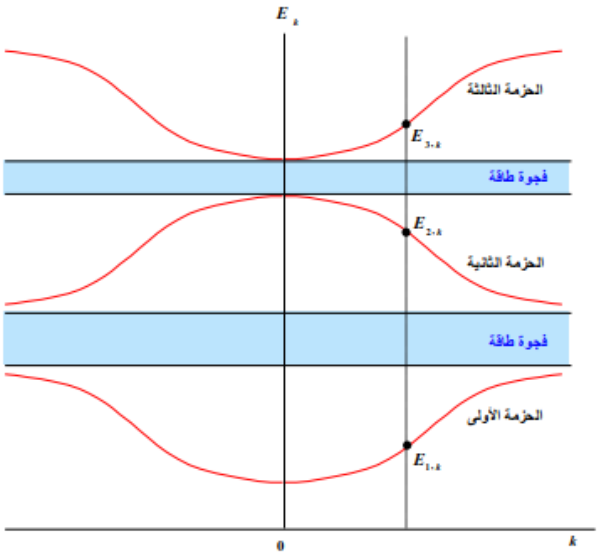
$$\left[-\frac{\hbar}{2m}\cdot(\nabla + i\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r})\right]u_k(\mathbf{r}) = E_k\, u_k(\mathbf{r})\,.$$

وهذه المعادلة فى الحقيقة تمثل معادلة الموجة للدالة الدورية $u_k(\mathbf{r})$. وبحل هذه المعادلة نحصل على القيم الذاتية للطاقة. لاحظ أن المؤثر داخل الاقواس المربعة يكون دالة صريحة فى **k** وبالتالى فإن كلا الدالتين الذاتيتين والقيم الذاتية تعتمد على **k** .

لا تؤدى معادلة القيمة الذاتية إلى حل واحد ولكن تؤدى إلى حلول عديدة، حيث يوجد لكل قيمة من قيم **k** العديد من الحلول التى تمثل مجموعة من الطاقات المنفردة E_{1k}, E_{2k}،.....، كما يبين الشكل التالي.

وحيث أن هذه الطاقات تعتمد على **k** فإنها تتغير بشكل متواصل عند تغير **k** على مدى قيمها. وينتج عن كل مستوى طاقة حزمة طاقة، كما هو مبين بالشكل. سنشير من الان فصاعدا إلى القيمة الذاتية للطاقة بالرمز $E_n(\mathbf{k})$ ، حيث يشير الدليل n إلى رقم الحزمة.

لاحظ أن عدد حزم الطاقة يكون كبير (عادة مالانهاية) ولكن نجد أن الحزم السفلية فقط تكون مشغولة بالالكترونات وتغطى كل حزمة مدى معين من الطاقة يمتد من اقل قيمة تأخدها إلى أعلى قيمة عند رسمها فى فضاء **k**. تكون الفترات المحصورة بين الحزم ممثلة لفجوات الطاقة وهى مناطق طاقة ممنوع شغلها بالالكترونات. لاحظ أيضا أن أهمية رسم طيف الطاقة فى فضاء **k** تكمن فى أنه يمكن تصنيف حالات الالكترون خلال الحزمة طبقا لكمية الحركة (الزخم) الذي يكون دالة في **k**.



حزم وفجوات الطاقة.

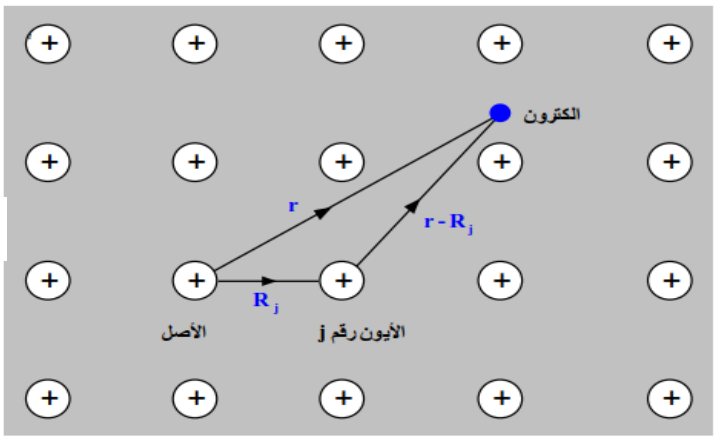
الان، نتحول بالدراسة إلى الجهد البلوري $V(\mathbf{r})$ وتأثيره على الالكترون. يتكون هذا الجهد من جزئين: الاول، هو تفاعل الالكترون مع القلب الايونية المكونة للشبيكة والجزء الثانى هو تفاعله مع الالكترونات الاخرى التى تتحرك خلال الشبيكة، وبالتالى يمكن كتابة الجهد $V(\mathbf{r})$ على هيئة مجموع جهدين على الصورة،

$$V(\mathbf{r}) = V_i(\mathbf{r}) + V_e(\mathbf{r}),$$

حيث يمثل الحد الاول تفاعل الالكترون مع القلوب الايونية ويمثل الحد الثانى التفاعل مع الالكترونات. يمكن كتابة الحد الايونى على الصورة،

$$V_i(\mathbf{r}) = \sum_i v_i(\mathbf{r} - \mathbf{R_j}),$$

حيث أن $v_i(\mathbf{r} - \mathbf{R_j})$ هو جهد الايون الموضوع عند متجة الشبيكة $\mathbf{R_j}$، كما هو مبين والمجموع على كل الايونات. من الواضح أن للجهد $V_i(\mathbf{r})$ نفس دورية الشبيكة.



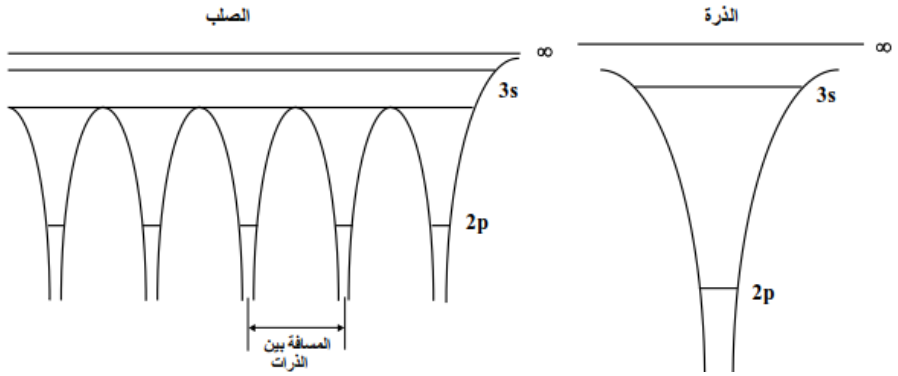
تفاعل الالكترون مع القلوب الأيونية.

يسمى الجهد $V_e(\mathbf{r})$ بتفاعل الالكترون–الالكترون ويسبب العديد من العقبات ويجعل المعالجة النظرية صعبة جداً. أولاً، يمكننا حساب هذا الحد فقط إذا علمنا كل حالات الالكترونات الأخرى مع العلم أن هذه الحالات غير معلومة بشكل جلى.

ثانياً، لايكون الجهد عندما $V_e(\mathbf{r})$ على شكل دورى تماما وذلك لأن الالكترونات لاتكون فى حركة ثابة فى الشبيكة. ثالثاً، فى المعالجة الصحيحة يجب بشكل فعلى إعتبار ديناميكية كل الالكترونات فى نفس الوقت وليس الكترون واحد فى زمن معين، وهذا أمر صعب اعتباره فى الوقت الحالى. فى ضوء هذه الصعوبات، ومن حسن الحظ أن تفاعل الالكترون–الالكترون هو تفاعل ضعيف للأسباب إلى ذكرناها فى الباب السابق. التأثير السائد لهذا التفاعل هو أن الالكترونات تنشر نفسها حول الايونات بالشكل الذي يحجب هذه الايونات عن الالكترونات الأخرى فى المقام الأول ولهذا تأثير اضافى لجعل تفاعل الالكترون–أيون تفاعلاً ضعيفاً حتى على المدى الطويل وهذا يجعلنا محظوظين مرة أخرى.

والآن، يمكننا كتابة تعبير مقرب للجهد على الصورة، $$V(\mathbf{r}) = \sum_j v_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j),$$

حيث $v_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ هو جهد الأيون المحجوب المتمركز (الموضوع) عند نقطة الشبيكة $\mathbf{R}_j$. ونظراً لأن هذا الجهد يكون دورى فإنه يحقق متطلبات نظرية بلوخ.



مقارنة بين مخطط طيف الطاقة فى ذرة الصوديوم وصلب الصوديوم.