الفصل الرابع

الترابط في الجوامد وخواص إلكترونية
Bonding in Solids and Electronic Properties

(٤,١) مقدمة
Introduction

أدخل الفصل الأول التركيب الفيزيائي للجوامد- كيف يمكن لذراتها أن تنتظم في الفراغ. نتحول الآن إلى وصف الترابط في الجوامد- التركيب الإلكتروني. تتكون بعض الجوامد من جزيئات مترابطة معاً بقوى ضعيفة جداً. سوف لا نركز مع هذه بسبب أن خواصها الإلكترونية هي في الأساس خواص الجزيئات. سوف نركز أكثر على الجوامد الأيونية الخالصة المرتبطة بقوى كهروستاتيكية بين الأيونات كما نوقش في الفصل الأول. إن الجوامد المدروسة هنا هي تلك التي يمكن فيها اعتبار جميع الذرات مترابطة معاً. سوف ننظر إلى نظريات الترابط الأساسية لهذه الجوامد وكيف للنظريات أن تقدم تفسيراً للموصليات الكهربائية المختلفة لأنواع الجوامد المختلفة. سوف نغطي كلاً من النظرية المعتمدة على نموذج الإلكترون الحر - النظر إلى المادة الصلبة على أنها تنظيم من أيونات متماسكة معاً بواسطة بحر من الإلكترونات - والمعتمدة على نظرية المدار الجزيء - البلورة كجزيء ضخم. بعض من تلك الجوامد الأكثر أهمية هي أشباه الموصلات، تعتمد عديد من أجهزة الحالة الصلبة - الترانزستورات، الخلايا الضوئية، صمامات ثنائية باعثة للضوء (light emitting diodes (LED_s)، ليزرات الحالة الصلبة، والخلايا الشمسية على أشباه الموصلات. سوف ندخل أمثلة على بعض من هذه الأجهزة ونشرح كيف لخواص أشباه الموصلات أن تجعلها مناسبة لهذه التطبيقات. سوف نبدأ بنظرية الإلكترون للجوامد وتطبيقها للفلزات وخواصها.

(٤,٢) الترابط في الجوامد – نظرية الإلكترون الحر

Bonding In Solids - Free Electron Theory

بشكل تقليدي، فقد تم الدخول إلى مفهوم الترابط في الفلزات من خلال فكرة الإلكترونات الحرة، نزع من الغاز الإلكتروني.

يعتبر نموذج الإلكترون الحر الفلز على أنه صندوق تكون فيه الإلكترونات حرة التجوال لا تتأثر بالنوى الذرية أو ببعضها البعض. إن التقريب الأدنى لهذا النموذج مقدم بواسطة الفلزات على اليسار الأقصى من الجدول الدوري– مجموعة 1 (Na، K...إلخ)، مجموعة 2 (Mq، Ca...إلخ)– والألومنيوم. يشار إلى هذه الفلزات في الغالب بالفلزات البسيطة.

تفترض النظرية أن النوى تبقى ثابتة على مواقعها في الشبكية محاطة بالإلكترونات الداخلية أو إلكترونات الجوف، بينما ترتحل الإلكترونات الخارجية أو إلكترونات التكافؤ بحرية خلال المادة الصلبة. لو أهملنا الإلكترونات الجوفية، فإن الوصف الميكانيكي الكمي للإلكترونات الخارجية يصبح بسيطاً جداً. بأخذ واحد من هذه الإلكترونات بالضبط تصبح المسألة هي حركة **دقيقة داخل صندوق particle in a box** المعروفة. سوف نبدأ باعتبار الإلكترون في حالة صلبة في بعد واحد.

يكون الإلكترون مقيداً بخط بطول a (طول المادة الصلبة)، الذي سوف نطلق علية محور X. بسبب أننا أهملنا إلكترونات الجوف، لا يكون هناك شيء يمكن للإلكترون أن يتفاعل معه وبالتالي يعاني جهد صفر داخل المادة الصلبة. تكون معادلة شرودنجر Schrödinger للإلكترون هي:

$$\frac{-\hbar^2}{2m_e}\frac{d^2\psi}{dx^2} = (E-V)\psi \qquad (٤,١)$$

حيث ħ هو ثابت بلانك مقسوما على 2π، m_e هي كتلة الإلكترون، V هي الجهد إلكتروني، ψ هي الدالة الموجية للإلكترون، و E هي طاقة الإلكترون مع تلك الدالة الموجية. عندما تصبح V= 0، فإن الحلول لهذه المعادلة هي دالتا جا وجتا البسيطتان ويمكنك أن تثبت هذا بنفسك بإحلال:

$$\psi = \sin\sqrt{\frac{2m_eE}{\hbar^2}}x$$

بداخل المعادلة (٤,١) كما يلي:

لو

$$\psi = \sin\sqrt{\frac{2m_eE}{\hbar^2}}x$$

إذن بالتفاضل مرة يعطي:

$$\frac{d\psi}{dx} = \sqrt{\frac{2m_eE}{\hbar^2}} \cos\sqrt{\frac{2m_eE}{\hbar^2}}x$$

بالتفاضل مرتين، ينبغي الحصول على:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m_eE}{\hbar^2}\psi \quad \text{التي هي} \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m_eE}{\hbar^2}\sin\sqrt{\frac{2m_eE}{\hbar^2}}x \quad \text{. هكذا،} \quad -(2m_e\frac{E}{\hbar^2})\psi$$

وبضرب هذا بواسطة $(\frac{\hbar^2}{2m_e})$- تعطي المعادلة (٤,١) مع V = 0.

غير مسموح للإلكترون خارج الصندوق وللتأكد من هذا نضع الجهد مالا نهاية خارج الصندوق. حيث إن الإلكترون لا يمكن أن يكون له طاقة غير محددة، فلابد للدالة الموجية أن تكون صفر خارج الصندوق، وحيث إنه لا يمكنها أن تكون غير متصلة فلابد أن تكون صفر عند حدود الصندوق. لو أخذنا دالة الجا كحل، من ثم فإن هذا يكون صفراً عند x = 0. لكي تكون صفراً عند x = a أيضاً، فلابد أن يكون هناك عدد كامل من أنصاف الموجات في الصندوق. حيث إن الدوال يكون لها قيمة صفر عند زوايا nπI راديان (radians) حيث n هو عدد صحيح وبالتالي $a\sqrt{\frac{2m_eE}{\hbar^2}} = n\pi$. تكون الطاقة هكذا مقننة، $E = \frac{n^2h^2}{8m_ea^2}$ بعدد كم n. بسبب أن n يمكن أن يأخذ كل الأرقام الصحيحة، فإن هذا يعني عدداً لا نهائياً من مستويات الطاقة مع فجوات أكبر وأكبر بين كل مستوى. معظم المواد الصلبة بالطبع تكون ثلاثية الأبعاد (رغم أننا سوف نقابل فيما بعد موصلية مقيدة ببعد واحد أو بعدين) وبالتالي تكون بحاجة إلى أن نمد نظرية الإلكترون للأبعاد الثلاثة.

للأبعاد الثلاثة، يمكن أخذ الفلز كصندوق مستطيل axbxc. تكون الدالة الموجية الآن هي ناتج ثلاث دوال جا أو جتا وتكون الطاقة معطاة بواسطة المعادلة التالية:

$$E = \frac{h^2}{8m_ea^2}\left(\frac{n_a^2}{a^2} + \frac{n_b^2}{b^2} + \frac{n_c^2}{c^2}\right) \qquad (٤,٢)$$

ستكون كل حزمة من أعداد الكم n_a، n_b، h_c باعثة على مستوى طاقة. من ناحية ثانية، في ثلاث أبعاد، توجد اتحادات عديدة من n_a، n_b و n_c التي سوف تعطى نفس الطاقة، بينما في نموذج البعد الواحد سيكون هناك مستويان فقط من كل طاقة (n و n -). على سبيل المثال، فإن الحزم الآتية من الأعداد تعطي كلها $(n_a^2/a^2 + n_b^2/b^2 + n_c^2/c^2) = 108$

n_a/a	n_b/b	n_c/c
6	6	6
2	2	10
2	10	2
10	2	2

ومن ثم نفس الطاقة. يعرف عدد المستويات بنفس الطاقة على أنها التضعيف **degeneracy**. من الممكن لقيم صغيرة من أعداد الكم، أن تُدون كل الاتحادات الباعثة لنفس الطاقة. لو أننا نتعامل مع بلورة بـ 10^{20} ذرة على سبيل المثال فيكون من الصعب أن نشتغل على كل هذه الاتحادات. يمكن رغم ذلك، أن نحصي التفسخ لأي مستوى في شريط أو نطاق بهذا الحجم بإدخال كمية تسمى متجه الموجة وافتراض أن هذا يكون متصلاً. لو أحللنا k_x، k_y و k_z لـ$n_a\pi/a$، $n_b\pi/b$ و $n_c\pi/c$، من ثم تصبح الطاقة:

$$E = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)\hbar^2 / 2m_e \tag{٤,٣}$$

ويمكن النظر إلى k_x، k_y و k_z على أنها مكونات متجه **k**؛ تكون الطاقة متناسبة مع مربع طول هذا المتجه. يطلق على **k** بمتجه الموجة wave vector ويكون له علاقة بكمية حركة دالة الإلكترون كما هو مشاهد من مقارنة التعبير التقليدي $E = p^2/2m$ حيث p هي كمية الحركة و m هي الكتلة، مع التعبير سابق الذكر. يعطي هذا، كمية حركة الإلكترون على أنها $\pm k\hbar$.

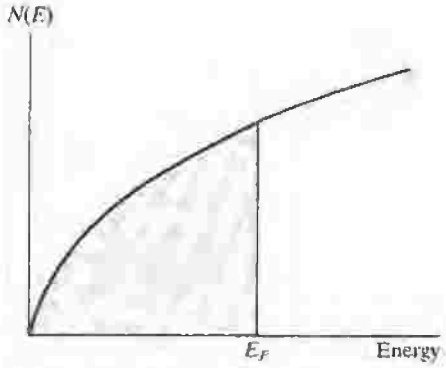
تكون كل الاتحادات من أعداد الكم باعثة على طاقة واحدة معينة تقابل متجه موجة بنفس الطول |**k**|. هكذا تنتج كل الاتحادات الممكنة المؤدية إلى طاقة معينة متجهات تقع نهاياتها على سطح كرة بنصف قطر |**k**|. يكون العدد الكلي من متجهات الموجة بطاقات تصل إلى وتشمل تلك التي مع الطاقة المعطاة بحجم الكرة، أي $4k^3\pi/3$ حيث تكتب |**k**| على أنها *k*. لكي نحول هذا إلى عدد من الحالات بطاقات تصل إلى الطاقة المعطاة، ينبغي أن نستخدم العلاقات بين مكونات **k** وأعداد الكم n_a، n_b، n_c المعطاة سابقاً. توضح هذه المقارنة أنه ينبغي أن نضرب الحجم بـabc/π^3. الآن لدينا عدد الحالات بطاقات حتى قيمة معينة، لكن من المفيد أكثر أن نعرف عدد الحالات ذات الطاقة المعينة. لكي نجد هذا، نعرف عدد الحالات في نطاق ضيق من قيم **k** و **dk**. إن عدد الحالات التي تصل إلى والشاملة لتلك التي لها طول متجه موجة k+ dk هو $4/3\pi^2V(k+dk)^3$ حيث $V(= abc)$ هو حجم البلورة. لهذا فإن العدد ذا القيم بين **k** و **k + dk** هو $4/3\pi^2V((k+dk)^3 - k^3)$، الذي عندما تكون $(k+dk)^3$ ممتدة، تعطي حداً متقدماً

$4/\pi^2\ V\ k^2dk$. تعرف هذه الكمية بكثافة الحالات **density of states**، N(k)dk. في حدود الطاقة الأكثر ألفة أو شيوعاً، تعطى كثافة الحالات N(E)dE بواسطة:

$$\sqrt{(2m_e)^3 E} \times (V / 2\pi^2\hbar^3) dE$$

يعطي الشكل رقم (٤,١) رسم N(E)dE ضد E.

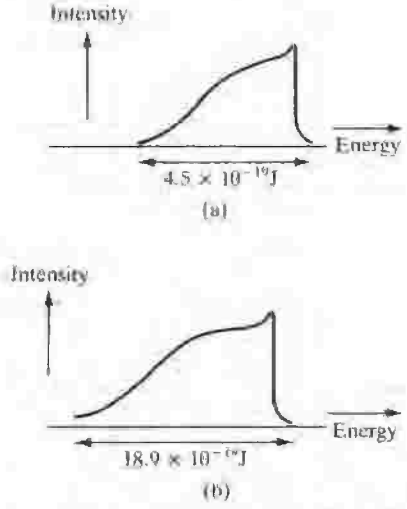
لاحظ أن كثافة الحالات تتزايد مع تزايد الطاقة – كلما ارتفعت الطاقة كلما كثرت الحالات الموجودة في المدى dE. في الفلزات تملأ إلكترونات التكافؤ الحالات من الطاقة الأقل فالأعلى بمغزليات متزاوجة أو مزدوجة. للصوديوم، على سبيل المثال، تشارك كل ذرة بإلكترون 3s وتشغل الإلكترونات من كل الذرات في البلورة المستويات في الشكل رقم (٤,١) حتى يتم استنفاذ كل الإلكترونات. يسمى المستوى المشغول الأعلى طاقة بمستوى فرمي **Fermi level**.



الشكل رقم (٤,١).منحنى كثافة الحالات اعتماداً على نموذج الإلكترون الحر. تكون المستويات المشغولة عند OK مظللة. لاحظ، فيما بعد في هذا الكتاب، تكون الطاقة مرسومة على المحور الرأسي. في هذا المنحنى تكون الطاقة مرسومة على طول المحور الأفقي للمقارنة مع التجربة.

دعنا الآن نرى كيف يمكن أن تقارن هذه الدراسة النظرية بالواقعية. من الناحية النظرية يمكن لكثافة الحالات أن تتحدد بواسطة مطيافية انبعاث الشعاع السيني. يمكن لحزمة الإلكترونات أو الأشعة السينية عالية الطاقة الصادمة لفلز أن تزيل إلكترونات جوفية. في الصوديوم، على سبيل المثال، يمكن إزالة إلكترونات 2s أو 2p. إن مستويات الطاقة الجوفية هي في الأساس مستويات ذرية ومن ثم فإن الإلكترونات قد تم إزالتها من مستوى

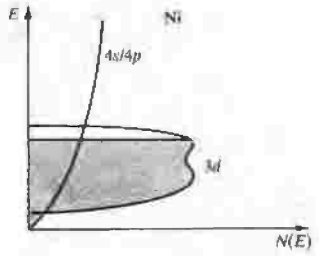
طاقة منفصل محدد جيداً. يمكن للإلكترونات من نطاق التوصيل أن تقفز إلى مستويات طاقة أسفل باعثة للأشعة السينية. سوف تعتمد طاقة الشعاع السيني على المستوى من نطاق التوصيل الذي أتت أو وصلت منه الإلكترونات. سوف يكون المسح عبر الأشعة السينية المنبعثة مقابلاً للمسح عبر مستويات ممتلئة. سوف تعتمد شدة الإشعاع المنبعث على عدد الإلكترونات ذات الطاقة المعينة تلك، بمعنى أن الشدة تعتمد على كثافة الحالات لناطق التوصيل. يوضح الشكل رقم (٤,٢) بعض أطياف انبعاث الشعاع السيني للصوديوم والألومنيوم ويمكن مشاهدة أن شكل هذه المنحنيات تشابه الجزء المشغول من الشكل رقم (٤,١)، بحيث يبدو نموذج الإلكترون الحر مفسراً لهذه النطاقات بدرجة جيدة.



الشكل رقم (٤,٢). أطياف امتصاص الشعاع السيني المتحصل عليها من (a) فلز الصوديوم (b) فلز الألمونيوم عندما تسقط الإلكترونات في المستوى 2p. يُعزى الذيل الطفيف عند نهاية الطاقة المرتفعة إلى الإثارة الحرارية للإلكترونات بالقرب من مستوى فرمي.

من ناحية ثانية، إذا نظرنا إلى كثافة الحالات الموجودة عملياً للفلزات ذات إلكترونات أكثر عن الفلزات البسيطة، لا يكون التلاؤم جيداً بنفس الدرجة. نجد أنه بدلاً من الاستمرارية في التزايد مع الطاقة كما في الشكل رقم (٤,١)، فإن الكثافة تصل إلى قيمة عظمى ومن ثم تبدأ في التناقص مع الطاقة. يصف الشكل رقم (٤,٢) هذا في نطاق 3d للنيكل.

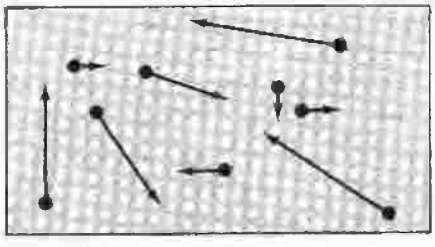
أن امتدادات هذا النموذج التي منها تكون النوى الذرية والإلكترونات الجوفية داخلة عن طريق تمثيلها بدالة جهد في معادلة رقم (٤,١) (طرق موجة في مستوى) يمكن أن تقدم تفسيراً لكثافة الحالات في الشكل رقم (٤,٣) ويمكن أن تستخدم لأشباه الموصلات والمواد العازلة أيضاً. سوف تستخدم، رغم هذا، نموذجاً مختلفاً لوصف هذه الجوامد، ذاك الذي يعتمد على نظرية المدار الجزيئي للجزيئات. سنصف هذا في القطاع التالي. سوف ننهي هذا القطاع باستخدام نموذجنا البسيط لتفسير الموصلية الكهربية للفلزات.



الشكل رقم (٤,٣). تركيب النطاق للنيكل. لاحظ شكل نطاق 3d.

(٤,٢,١) موصلية إلكترونية Electronic Conductivity

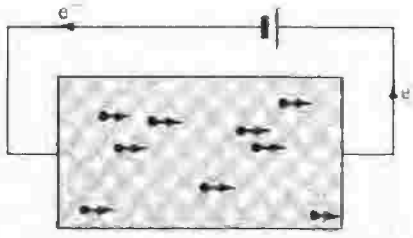
إن متجه الموجة، k هو المفتاح لفهم الموصلية الكهربية في الفلزات. لهذا الغرض، يكون من المهم أن نلاحظ أنه متجه باتجاه وكذلك بمقدار. هكذا قد يكون هناك مستويات طاقة مختلفة بنفس قيمة k ومن ثم بنفس القيمة من الطاقة، لكن بمكونات مختلفة، k_x، k_y و k_z معطية اتجاهاً مختلفاً لكمية الحركة. في غياب مجال كهربي، تكون كل اتجاهات متجه الموجة k، محتملة بنفس الدرجة ومن ثم تتحرك أعداد متساوية من الإلكترونات في كل الاتجاهات (الشكل رقم ٤,٤).



الشكل رقم (٤,٤). الإلكترونات في فلز في غياب مجال كهربي. إنها تتحرك في كل الاتجاهات، لكن بشكل عام، لا تحدث حركة خالصة في أي اتجاه.

لو أننا الآن وصلنا الفلز بطرفي بطارية لإنتاج تيار كهربي، فإن الإلكترون المتحرك في اتجاه المجال سوف يتسارع ومن ثم تنخفض طاقات تلك المستويات بكمية حركة خالصة في هذا الاتجاه. سوف يكون للإلكترونات المتحركة في الاتجاه المعاكس طاقات عالية ومن ثم تسقط بعض من هذا الإلكترونات إلى مستويات أقل طاقة مقابلة لكمية حركة في الاتجاه المعاكس أو المقابل. هكذا، ستكون هناك إلكترونات أكثر تتحرك في اتجاه المجال عنه في الاتجاهات الأخرى. تكون الحركة الخالصة للإلكترونات في اتجاه واحد هي تيار كهربي. يصف الشكل رقم (٤,٥) السرعة الخالصة في اتجاه مجال كهربي.

نقطة مهمة ينبغي أن نشير إليها حول هذا التفسير هي افتراض أن مستويات الطاقة الفارغة تكون متاحة بطاقة مقاربة لمستوى فرمي. سوف نرى فيما بعد أن وجود مثل تلك المستويات هو أمر حيوي في تفسير موصلية أشباه الموصلات.



الشكل رقم (٤,٥). عينة الشكل (٤.٤) في مجال كهربي ثابت، مؤسس بواسطة إحلال أو وضع القضبان بين حدود بطارية. يمكن للإلكترونات أن تتحرك في جميع الاتجاهات، لكن الآن تكون سرعاتها معدلة بحيث أن كل منها يكون له حركة خالصة أو سرعة انزياح من اليسار إلى اليمين.

يفسر النموذج كما وصفنا حتى الآن لماذا توصل الفلزات الكهرباء، لكن لا تقدم تفسيراً عن المقاومة المحددة للفلزات. يُعطى التيار i، الساري خلال فلز لمجال كهربي مطبق V بقانون أوم **Ohm's law** $V = iR$ حيث R هي المقاومة. من الخواص المميزة للفلز أن المقاومة R تتزايد مع زيادة درجة حرارة (أو وصفها بطريقة أخرى، يقل التوصيل الكهربي σ، بزيادة درجة الحرارة)؛ يعني هذا أنه لمجال معين، يقل التيار كلما ارتفعت درجة الحرارة. لاشيء بعد في نظريتنا سيعيق سريان الإلكترونات. لتفسير المقاومة الكهربية، يكون من الضروري أن ندخل النوى الأيونية Ionic cores. لو رُتبت هذه بشكل دوري على مواقع الشبكية لبلورة تامة، وتكون غير قادرة على الحركة، فإنها لن تقطع سريان الإلكترونات. تحتوى معظم البلورات، من ناحية ثانية، على بعض العيوب وبإمكان هذه أن

تشتت الإلكترونات. من ثم لو اخُتزل مكون كمية حركة الإلكترون في اتجاه المجال، عندئذ سيتناقص التيار. بالإضافة إلى هذا، فإن النوى الأيونية حتى في البلورات التامة سوف تهتز أيضاً. تتواجد حزمة من اهتزازات بلورية تهتز فيها النوى الأيونية معاً. يطلق على هذه الاهتزازات **الفونونات phonons**. مثال على نمط اهتزازي للبلورة سيكون ذاك الذي فيه سوف تتحرك كل نواة أيونية بطور مختلف مع مجاورتها على طول أحد المحاور. (لو تحركت بنفس الطور، فإن البلورة ككل سوف تهتز). مثل الاهتزازات في جزيئات صغيرة، فإن لكل اهتزاز بلوري حزمة من مستويات اهتزاز كميّة. تتشتت إلكترونات التوصيل المتحركة خلال البلورة بالنوى الأيونية المهتزة. سوف تزيد هذه الميكانيكية طاقة الاهتزاز للبلورة. يكون التأثير حينئذ هو تحويل الطاقة الكهربية إلى طاقة حرارية. يمكن وضع التأثير الحراري الأومي هذا في استخدام جيد، مثل عناصر تسخين غلايات المياه.

(٤,٣) الترابط في الجوامد - نظرية المدار الجزيئي

Bonding in Solids - Molecular Orbital Theory

لا توصل جميع الجوامد الكهرباء، ولا يُفسر نموذج الإلكترون الحر المُناقش سابقاً هذا. لكي نفهم أشباه الموصلات والمواد العازلة، نتحول إلى وصف آخر للجوامد، نظرية المدار الجزيئي. في مفهوم المدار الجزيئي للروابط في الجوامد، ننظر إلى الجوامد على أنها تجمع كبير جداً من ذرات مترابطة معاً، ونحاول أن نحل معادلة شرودنجر لنظام متكرر دورياً. للكيميائيين، يكون لهذا ميزة أن الجوامد لا تعامل على أنها أشياء مختلفة جداً عن الجزيئات الصغيرة.

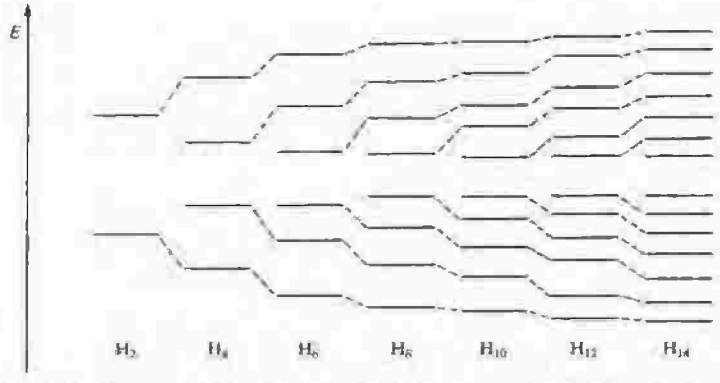
من ناحية ثانية، يكون حل هذه المعادلة لمادة صلبة غير قابل للتصديق نوعاً ما بسبب أن الحلول التامة لم توجد بعد للجزيئات الصغيرة وحتى للبلورة الصغيرة يمكنها أن تحتوى على رتبة 10^{16} ذرة. غالباً ما يستخدم تقريب للجزيئات الصغيرة في أن اتحاد دوال موجية ذرية يمكن أن يكون دوالاً موجية جزيئية. يمكن لمفهوم **الاتحاد الخطي للمدارات الذرية linear combination of atomic orbitals (LCAO)** أن يطبق أيضاً على الجوامد.

سوف نبدأ بتذكير القارئ كيف نوحد أو نؤلف المدارات الذرية لجزيء صغير جداً، H_2، نفترض أن المدارات الجزيئية تتكون باتحاد مدارات 1s على كل من ذرتي الهيدروجين. يمكن لهذه أن تتحد في الطور لتعطي مداراً رابطاً أو خارج الطور لتعطي مداراً عكس رابط. يكون المدار الرابط أقل في الطاقة عن 1s والمدار عكس رابط أعلى في الطاقة. يعتمد مقدار الطاقة التي ينخفض بها المدار الرابط على مقدار التداخل أو التلاحم لمدارات 1s

على ذرتي في الهيدروجين. لو جُذبت نواتا الهيدروجين بعيداً أكثر، على سبيل المثال، فإن التلاحم يقل وبالتالي يكون مقدار النقص في الطاقة أقل. (لو دفُعت النواتان معاً، فإن التلاحم سوف يزيد، لكن سوف يصبح التنافر الكهروستاتيكي للنواتين مهماً ويعكس تأثير التلاحم المتزايد).

افترض أننا نكون سلسلة من ذرات الهيدروجين. لعدد N من ذرات الهيدروجين، سيكون هناك N من المدارات الجزيئية. سوف يكون المدار الأقل طاقة هو ذاك الذي فيه تتحد جميع مدارات 1s في الطور، والمدار الأعلى طاقة هو ذاك الذي تتحد فيه جميع مدارات 1s خارج الطور. يوجد بينها (N – 2) مدار جزيئي يكون فيه البعض اتحاداً في الطور والبعض الآخر اتحاداً خارج الطور. يمثل الشكل رقم (٤,٦) رسماً لمستويات الطاقة كلما زاد طول السلسلة.

لاحظ أنه كلما زاد عدد الذرات، فإن عدد المستويات يزيد، يبدو انتشار الطاقات أنه يزيد ببطء ويتم تسويتها للسلاسل الطويلة. باستكمال طول السلاسل البلورية، يمكنك أن تشاهد أنه سيكون هناك عدد كبير من المستويات في نطاق صغير من الطاقات يمكن مقارنتها. تكون سلسلة ذرات الهيدروجين بسيطة للغاية وهي نموذج اصطناعي؛ كتقدير لطاقة فصل المستويات، دعنا نأخذ نطاقاً نموذجياً في بلورة فلز بحجم وسط. قد تحتوى بلورة فلز على 10^{16} ذرة ويكون نطاق الطاقات 10^{-19} J فقط. تكون المستويات الأقل طاقة في ذرة الهيدروجين مفصولة بطاقات من الرتبة 10^{-18} J بحيث يمكنك أن ترى أن الفصل في الطاقة يكون ضئيلاً. يكون الفصل في الواقع صغيراً لدرجة أنه كما في نموذج الإلكترون الحر، يمكن أن نفكر في حزمة من مستويات على أنها نطاق متصل من الطاقات. يعرف مثل ذلك النطاق المتصل من الطاقات المسموحة بنطاق طاقة **energy band**.



الشكل رقم (٤,٦).طاقات مدارية لسلسلة N من ذرات الهيدروجين كلما تزايدت N.

في الدراسات الفعلية على البلورات، لا يكون عملياً أن نُدخل كل الذرات (10^{16} ذرة) وبالتالي فإننا نستخدم دورية البلورة. نعرف أن الكثافة الإلكترونية والدالة الموجية لكل خلية وحدة تركيب تكون متطابقة، وبالتالي نكون اتحادات من مدارات لخلايا وحدة التركيب التي تعكس دورية البلورة. يكون لمثل تلك الاتحادات نماذج مثيلة لدوال الجا التي حصلنا عليها من حساب الدقيقة داخل الصندوق. لجزيئات صغيرة، يكون تعبير LCAO للمدارات الجزيئية هو:

$$\Psi(i) = \sum_n c_{ni}\phi_n$$

حيث يكون الجمع فوق كل الذرات n، $\Psi(i)$ هو المدار i و c_{ni} هو معامل المدار على الذرة n.

للجوامد، نستبدل هذا بـ:

$$\Psi(\mathbf{k}) = \sum_n e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}_n} a_{nk}\phi_n$$

حيث **k** هو متجه الموجة، **r** هو متجه الموضع لنواة في الشبكية و a_{nk} هو معامل المدار على الذرة n لمتجه موجه **k**.

تكون مدارات سلسلة الهيدروجين مصنوعة من نوع واحد فقط من المدارات الذرية 1s وتكوِّن نطاق طاقة واحد. لمعظم المدارات في الجدول الدوري، يكون من الضروري اعتبار المدارات الذرية الأخرى بالإضافة إلى 1s ونجد أن مستويات الطاقة المسموحة تكون سلاسل من نطاقات طاقة مفصولة بنطاقات من طاقات محظورة. تعرف النطاقات من الطاقة المحظورة بين نطاقات الطاقة بفجوات نطاقية. يكون للألومنيوم، على سبيل المثال، التشكيل الإلكتروني $1s^2 2s^2 sp^6 3s^2 3p^1$ وتتوقع أن يكون نطاق 1s، نطاق 2s نطاق 2p، نطاق 3s ونطاق 3p، مفصولة جميعها بفجوات نطاقية. في الواقع، تكون نطاقات الطاقة الأقل، تلك المكونة من المدارات الجوفية، 1s، 2s و p ضيقة جداً ولمعظم الأغراض، يمكن اعتبارها على أنها حزمة من مدارات ذرية متمركزة. ينشأ هذا بسبب أن هذه المدارات مُركَّزة قريباً جداً للنوى وبالتالي يكون هناك تلاحم ضئيل بين المدارات على النوى المجاورة. في الجزيئات الصغيرة، كلما تعاظم التلاحم كلما تعاظم فرق الطاقة بين المدارات الرابطة والمدارات عكس رابطة. بالمثل للجوامد المتصلة، كلما تعاظم التلاحم، كلما تعاظم انتشار الطاقات أو **سعة النطاق band width** للنطاق الناتج. للألومنيوم حيثئذ، يمكن أخذ إلكترونات 1s، 2s و 2p على أنها مدارات جوفية، وتعتبر فقط نطاقي 3s و 3p.

كما في الجزيئات الصغيرة، تُصف الإلكترونات المتاحة لمستويات في نطاقات الطاقة بدءاً بالأقل. ويمكن لكل مدار أن يأخذ إلكترونين بمغزلية متضادة. هكذا لو أن عدد N من المدارات الذرية لعمل مدارات النطاق، حينئذ يكون هناك عدد 2n من الإلكترونات مطلوباً لملء النطاق. على سبيل المثال، يمكن لنطاق 3s في بلورة ألمونيوم تحتوى على N من الذرات أن تأخذ حتى 2N من الإلكترونات، بينما يستضيف نطاق 3p حتى 6 N من الإلكترونات. من ناحية ثانية، بسبب أن للألومنيوم إلكترون 3p واحد فقط لكل ذرة، ستكون هناك N إلكترون فقط في نطاق 3p وسيتم شغل N/2 فقط من المستويات. كما في نموذج الإلكترون الحر يكون المستوى الأعلى المشغول عند 0 K هو مستوى فرمي. دعنا الآن نرى كيف يطبق هذا النموذج لبعض الجوامد الحقيقية، وكيف يمكن أن نطبق مفهوم نطاقات الطاقة لفهم بعض من خواصها. سوف نزور أولاً الفلزات البسيطة.

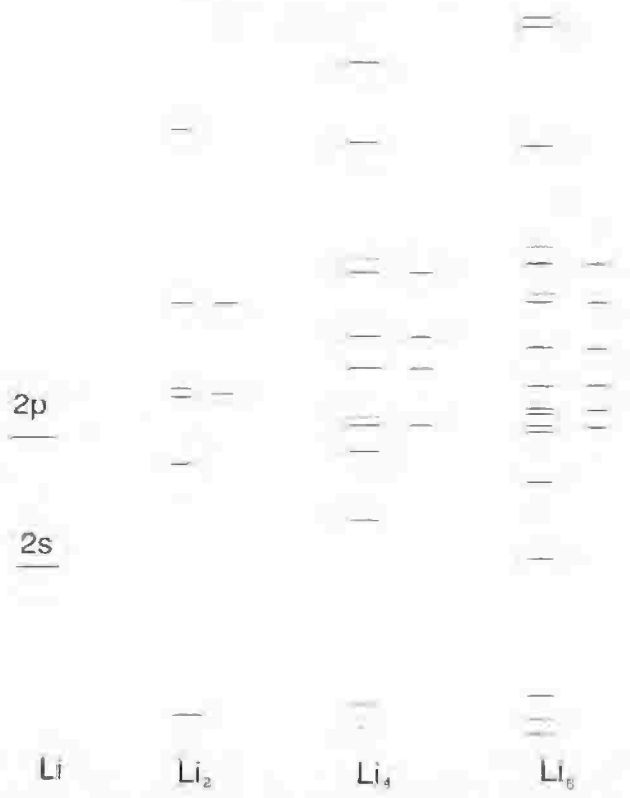
(٤,٣,١) فلزات بسيطة Simple Metals

تكون التراكيب البلورية للفلزات البسيطة هي تلك التي تكون للذرات فيها أرقام تناسق عالية. على سبيل المثال، لعناصر المجموعة 1 تراكيب مكعبي ممركز الجسم مع كل ذرة محاطة بثمان ذرات أخرى. يزيد رقم التناسق العالي من عدد الطرق التي يمكن فيها للمدارات الذرية أن تتلاحم. يكون نطاقا ns و np للفلزات البسيطة عريضين جداً، بسبب الكمية الكبيرة من التلاحم، وبسبب أن المدارات الذرية ns، np تكون متقاربة نسبياً في الطاقة، يندمج النطاقان. يمكن مشاهدة هذا حتى لسلسلة صغيرة من ذرات ليثيوم كما هو مشاهد في الشكل رقم (٤,٧).

للفلزات البسيطة، لا يكون لدينا حينئذ نطاق ns ونطاق np، لكن نطاق واحد متصل بدلاً من ذلك، الذي سوف نرقمه ns/ np لبلورة من N ذرة، يحتوى النطاق ns/np، هذا على 4N مستوى ويمكنه أن يمسك حتى 8N إلكترون.

من ناحية ثانية، يكون للفلزات البسيطة عدد أقل بكثير من 8 N إلكترون متاح، يكون لديها فقط N، 2N أو 3N. هكذا يكون النطاق ممتلئ جزيئياً فقط. تتواجد مستويات الطاقة الفارغة بالقرب من مستوى فرمي وتكون الفلزات موصلات إلكترونية جيدة.

لو تحركنا إلى يمين الجدول الدوري، سنجد العناصر التي تكون أشباه موصلات أو مواد عازلة في الحالة الصلبة؛ نذهب الآن لدراسة هذه الجوامد.



الشكل رقم (٤,٧). مستويات 2s و 2p لذرة Li وللسلاسل من ذرات Li 2، 4 و6.

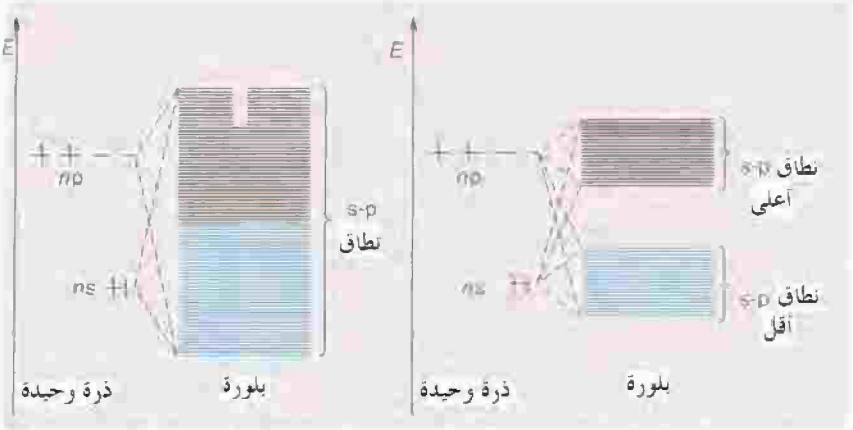
(٤,٤) أشباه موصلات Si وGe

Semiconductors - Si and Ge

يكون الكربون (كالألماس متعدد الأشكال)، السيلكون والألماس تراكيب تكون فيها الذرات متناسقة رباعياً، بعكس الفلزات البسيطة التي تكوّن تراكيب بتناسق عالٍ. مع هذه العناصر، تظل ns/np تتلاحم لكن ينقسم نطاق ns/np إلى اثنين. يحتوي كل من هذين النطاقين 2N من المدارات، وبالتالي يمكنه استضافة حتى 4N من الإلكترونات. يمكنك أن تفكر في النطاقين كشبيهين للرابط وعكس الرابط؛ لا يكون التماثل الرباعي باعثاً على أي مدارات غير رابطة (non bonding). للكربون، السليكون والجرمانيوم تشكيل إلكتروني $ns^2\ 2p^2$ وبالتالي يكون لها 4N من الإلكترونات متاحة – الرقم الصحيح بالضبط لملء النطاق الأقل. يعرف هذا النطاق الأقل **بنطاق التكافؤ valence band**، تكون الإلكترونات في هذا النطاق رابطة بصفة أساسية للذرات معاً في المادة الصلبة.

قد يكون لديك سؤال: لماذا تلائم هذه العناصر التركيب الرباعي بدلاً من واحد من التراكيب بتناسق أعلى؟ حسناً، لو أن هذه العناصر تلاءمت مع تركيب شبيه بذلك للفلزات البسيطة، حينئذ فإن النطاق ns/np سيكون

نصف ممتلئ. ستكون الإلكترونات في المستويات المشغولة الأعلى فعلياً غير رابطة. من ناحية ثانية، في التركيب الرباعي، ستكون كل الإلكترونات 4N في مستويات رابطة، يوضح الشكل رقم (٤,٨) هذا.



الشكل رقم (٤,٨). مستويات طاقة متكونة من المدارات الذرية ns و np لـ (a) بلورة مكعبية ممركزة الجسم (b) بلورة بتركيب ألماس واصفة للمستويات الممتلئة لإلكترونات 4N.

إن العناصر ذات إلكترونات تكافؤ قليلة سوف يكون من المتوقع لها أن تلائم تراكيب تناسق عالٍ وتكون فلزية. تلك ذات الأعداد الأكبر (4 أو أكثر) من المتوقع أن تلائم تراكيب تناسق منخفض التي فيها ينقسم النطاق ns/np ويكون نطاق الترابط الأدنى هو المشغول.

يكون القصدير (في صورته الأكثر ثباتاً عند درجة حرارة الغرفة) والرصاص رغم أنهما في نفس المجموعة مثل السيلكون والجرمانيوم فلزين. لهذه العناصر تكون طاقة فصل s – p الذرية أكبر ويكون التلاحم بين المدارات s والمدارات p أقل بكثير عن السيلكون والجرمانيوم. سيكون للقصدير، رباعي التركيب نطاقان s – p ولكن تكون الفجوة النطاقية غالباً صفراً. يخضع القصدير دون 291 K إلى انتقال لتركيب الألماس، لكن فوق هذه الدرجة، من الأكثر ثباتاً للقصدير أن يلائم تركيباً تناسقياً أعلى. تُختزل ميزة عدم امتلاك مستويات غير رابطة في تركيب الألماس بالفجوة النطاقية الصغيرة. سيكون تركيب الألماس في الرصاص باعثاً على نطاق s و نطاق p بدلاً من نطاقات ns/np بسبب أن التلاحم بين مدارات s ومدارات p يكون أصغر على نحو سوي. من المفضل أكثر للرصاص أن يتلاءم مع تركيب مكعبي محكم التراص، وبسبب أن الرصاص يكون له فقط 2N من الإلكترونات لتدخل في نطاق p، فإنه يكون فلزياً. إن هذا مثال على تأثير الزوج الخامل inert pair effect، التي تعمل فيه إلكترونات s كإلكترونات

جوفية، على كيمياء الرصاص. مثال آخر هو تكوين مركبات أيونية ثنائية التكافؤ تحتوى على Pb^{2+} بدلاً من مركبات تساهمية رباعية التكافؤ مثل تلك للسيلكون والجرماتيوم.

يكون للسيلكون والجرمانيوم لهذا نطاق توصيل ممتلئ تماماً؛ من المتوقع أنها ستكون مواد عازلة. رغم هذا، فإنها تنتمي إلى صنف من المواد يعرف بأشباه الموصلات **semiconductors** تعطى الموصلية الإلكترونية σ بالتعبير الآتي:

$$\sigma = nZe\mu$$

حيث n هي عدد حوامل الشحنة لوحدة الحجم، Ze هي شحنتها (في حالة الإلكترون، تكون هذه ببساطة هي الشحنة الإلكترونية e)، و μ هي التنقلية، هي مقياس للسرعة في المجال الكهربي.

تقل موصلية الموصلات الفلزية مع الحرارة. كلما ارتفعت الحرارة تكتسب الفونونات طاقة؛ تكون لاهتزازات الشبكية سعات أكبر. تكون الإزاحة للنوى الأيونية عن مواضعها في الشبكية أكبر وتتشتت الإلكترونات أكثر، مختزلة التيار الخالص باختزال تنقلية الإلكترونات μ.

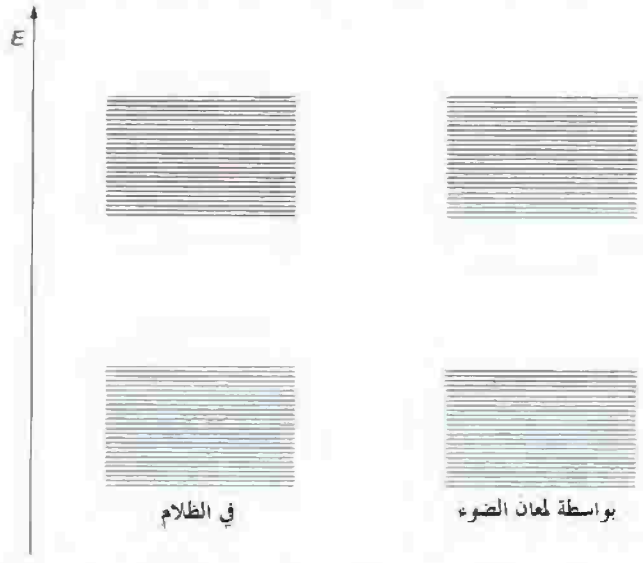
من ناحية ثانية، **تزيد الموصلية الذاتية لأشباه الموصلات intrinsic semiconductors** مثل السيلكون أو الجرمانيوم مع الحرارة. في هذه الجوامد، يمكن للتوصيل أن يحدث فقط لو ارتقت الإلكترونات إلى نطاق s/p الأعلى، **نطاق التوصيل conduction band**، بسبب أنه حينئذ فقط سوف يكون هناك نطاق ممتلئ جزئياً. سوف يعتمد التيار في أشباه الموصلات على n، التي في هذه الحالة، هي عدد الإلكترونات القادرة على نقل الشحنة. يعطي عدد الإلكترونات القادرة على نقل الشحنة بالعدد المرتقي إلى نطاق التوصيل زائد العدد من الإلكترونات في نطاق التوصيل الذي يكون لها الحرية في التحرك عن طريق هذا الترقي. كلما ارتفعت درجة الحرارة يزيد عدد الإلكترونات المرتقاة وبالتالي يزيد التيار. إلى أي مدى تعتمد هذه الزيادة على الفجوة النطاقية. عند درجة حرارة معينة، ستكون هناك إلكترونات أكثر مرتقاة لمادة صلبة ذات فجوة نطاقية صغيرة عنها لتلك ذات فجوة نطاقية كبيرة بحيث تكون المادة الصلبة ذات الفجوة النطاقية الأصغر موصلاً أفضل. يتغير عدد الإلكترونات المرتقاة مع درجة الحرارة في سلوك لوغاريتمي، بحيث تؤدي الفروق الصغيرة في الفجوة النطاقية إلى فروق كبيرة في عدد الإلكترونات المرتقاة ومن ثم في عدد حوامل التيار . على سبيل المثال، يكون للتلوريوم (Tellurium) فجوة نطاقية حوالي النصف من الجرمانيوم، لكن بسبب التغير اللوغاريتمي، عند درجة حرارة معينة، تكون نسبة الإلكترونات

المرتقاة في التلوريوم إلى تلك في الجرمانيوم بالرتبة 10^6. للجرمانيوم مقاومة كهربية 0.46 Ω m عند درجة حرارة الغرفة مقارنة بتلك للتلوريوم بالقيمة 0.0044 Ω m أو مقارنة بتلك لمادة عازلة قياسية بقيمة حوالي 10^{12} Ω m.

يستخدم تغير المقاومة مع درجة الحرارة في المقاومات الحرارية (ثرمستورات)، التي تستعمل في الثرمومترات (thermometers) وفي دوائر الإنذار للحريق.

(٤,٤,١) الموصلة الضوئية Photoconductivity

يمكن للصور الأخرى من الطاقة، على سبيل المثال، الضوء أن تُرقّى الإلكترونات. إذا كانت طاقة فوتون (hν) الضوء الساقط (المشع) على شبه موصل كبيرة عن طاقة الفجوة النطاقية، حينئذ فإن الإلكترونات سوف ترتقي إلى نطاق التوصيل وسوف تزيد الموصلية. يوضح الشكل رقم (٤,٩) ارتقاء الإلكترونات بواسطة الضوء.



الشكل رقم (٤,٩). ارتقاء الإلكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل بالضوء.

تكون أشباه الموصلات ذات فجوة نطاقية مقابلة لفوتونات الضوء المرئي **أشباه موصلات ضوئية photoconductors**، كونها في الأساس غير موصلة في الظلام لكن توصل الكهربية في الضوء. أحد استخدامات الموصلات الضوئية هذه في التصوير الفوتوغرافي الكهربي electrophotography. في عملية التصوير الجاف، يكون هناك سطح مشحون إيجابياً أو موجب الشحنة مغطى بغشاء من شبه موصل. (عملياً، لا يكون شبه الموصل هذا من السيلكون، ولكن من مادة صلبة بطاقة فجوة نطاقية أكثر ملاءمة مثل السلينيوم، المركب As_2Se_3 أو موصل

بوليمري). يصدم الضوء المنعكس من الأجزاء البيضاء من الصفحة التي يراد تصويرها غشاء شبه الموصل. تصبح الأجزاء من الغشاء المستقبلة للضوء موصلات ويرتقي إلكترون إلى نطاق التوصيل. يلاشى هذا الإلكترون حينئذ الشحنة الموجبة على الغشاء، تُزال الفجوة الموجبة في نطاق التكافؤ بإلكترون من سطح الفلز داخلاً نطاق التكافؤ. لا تكون الأجزاء من الغشاء التي استقبلت الضوء من الأصل مشحونة بعد، لكن تظل الأجزاء السفلية تحت الخطوط السوداء مشحونة إيجابياً. تنتشر الكبسولات البلاستيكية الدقيقة من بودرة الطبعة (التنر) على غشاء شبه الموصل، لكن تلتصق بالحروف المشحونة من الغشاء. تزيل قطعة من الورق الأبيض المشحونة ايجابياً التنر من غشاء شبه الموصل ومن ثم صورة للأجزاء السوداء من الأصل. أخيراً تسخن الورقة لصهر الطلاء البلاستيكي وتثبت الحبر.

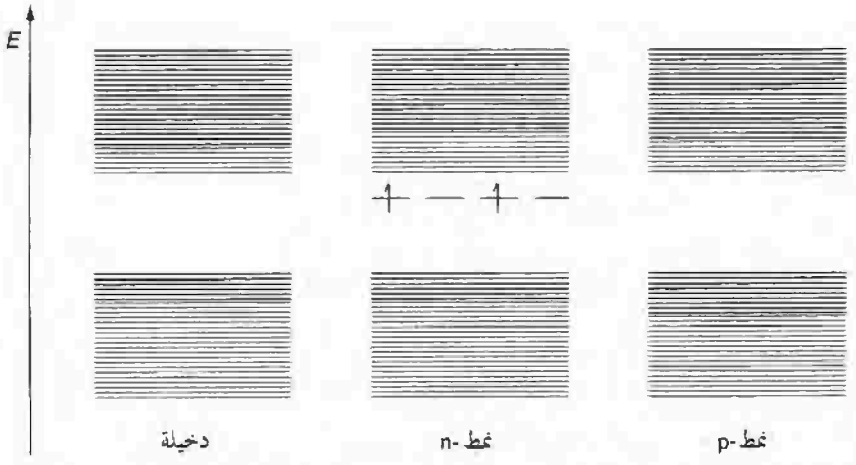
(٤,٤,٢) أشباه موصلات مشابة (مدممة) Doped Semiconductors

تكون خواص أشباه الموصلات حساسة جداً لوجود شوائب بتركيزات أقل من جزء في 10^{10}. لهذا السبب لابد للسيلكون المصنع للترانزستورات والأجهزة الأخرى أن يكون نقياً جداً. إن الإدخال المتعمد لتركيز منخفض جداً من شوائب معينة داخل شبه الموصل النقي جداً، يغير من ناحية ثانية الخواص بطريقة أثبتت أنها لا تقدر بثمن في تشييد أجهزة شبه موصلة. تعرف أشباه الموصلات هذه **بأشباه موصلات مشابة أو دخيلة doped or extrinsic semiconductors**. اعتبر بلورة من السيلكون تحتوى على البورون كشائبة. يكون للبورون إلكترونات تكافؤ أقل من السيلكون. لهذا لأي سيلكون مستبدلاً بالبورون يكون هناك إلكترون مفقود من نطاق التوصيل (الشكل رقم ٤,١٠). (تقع الفجوات الموجبة في نطاق التكافؤ وتمكن هذه الإلكترونات بالقرب من النطاق أن توصل الكهرباء). لهذا تكون المادة الصلبة المشابة أفضل في التوصيل عن السيلكون النقي. يسمى شبه الموصل مثل هذا المدمم أو المشاب بعنصر ذي إلكترونات تكافؤ أقل على جملة المادة **بشبه موصل نمط- p-type semiconductor p** بسبب أن موصليها تكون ذات علاقة بعدد الفجوات الموجبة (أو مستويات طاقة إلكترونية فارغة) الناتجة عن الشائبة.

افترض الآن أنه بدلاً من البورون كان السيلكون مشاباً بعنصر ذي إلكترونات تكافؤ أكثر عن السيلكون- الفسفور، على سبيل المثال، تكون ذرات الإشابة حزمة من مستويات طاقة تقع في الفجوة النطاقية بين نطاقي التكافؤ والتوصيل. بسبب أن الذرات يكون لها إلكترونات أكثر من السيلكون، فإن مستويات الطاقة هذه تكون ممتلئة. لهذا تكون الإلكترونات موجودة بالقرب من قاع نطاق التوصيل ومن السهل أن ترتقي داخل النطاق. في هذه المرة ستزيد الموصلية

بسبب الإلكترونات الزائدة الداخلة نطاق التوصيل. تسمى أشباه الموصلات تلك بنمط -n لحوامل الشحنة السالبة أو الإلكترونات. يصف الشكل رقم (٤,١٠) تخطيطاً لنطاقات الطاقة في أشباه موصلات دخيلة نمط -p نمط -n.

تصنع أشباه الموصلات نمطي -n و -p في اتحادات مختلفة عديدة من الأجهزة الإلكترونية مثل المقاومات، الترانزستورات، الخلايا الضوئية، الفلطائية و LEDs.



الشكل رقم (٤,١٠). أشباه موصلات نمط -n ونمط -p ذاتية واصفة حوامل شحنة سالبة (إلكترونات في نطاق التوصيل) وثقوب موجبة.

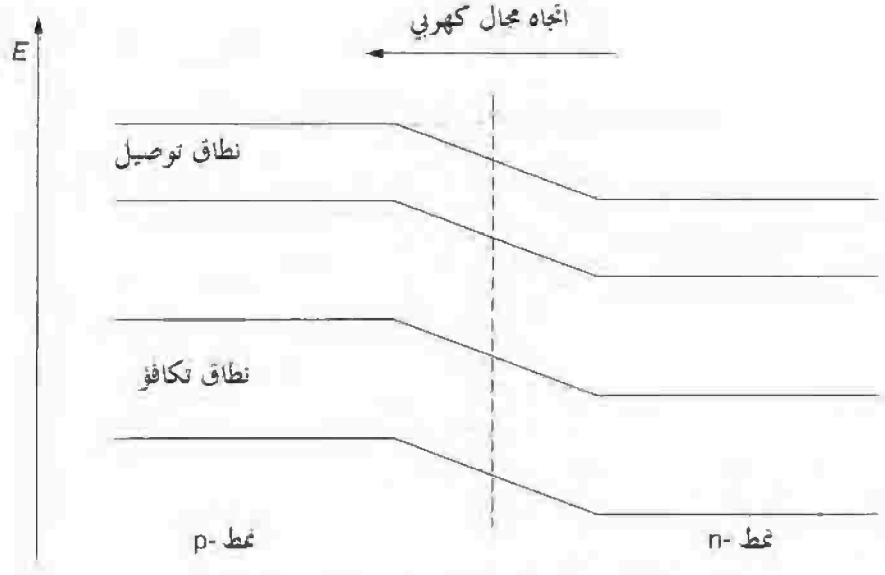
(٤,٤,٣) وصلة P-n ترانزستورات التأثير المجالي (الأحادي القطب)

The P-n Junction - field Effect transistor

تحضر وصلات P-n إما بإشابة مناطق مختلفة من بلورة وحيدة بذرات مختلفة وإما بترسيب نوع مادة على سطح مادة أخرى باستخدام تقنيات مثل ترسيب بخار كيميائي، يوقف استخدام هذه الوصلات ما يحدث عند تقابل منطقتين بتدميم مختلف. في المنطقة من البلورة حيث يتقابل نمط -n ونمط -p، يكون هناك انقطاع أو عدم استمرارية في تركيز الإلكترون. رغم أن كلاً من نمط -p ونمط -n يكونا متعادلين كهربياً، فإن للنمط -n تركيز أعلى من الإلكترونات عن النمط -p. لكي نحاول معادلة تركيزي الإلكترون تنشر الإلكترونات من نمط -n إلى نمط -p. من ناحية ثانية، يُنتج هذا شحنة كهربية موجبة على النمط -n وشحنة سالبة على النمط -p. يشجع التيار الكهربي المقام الإلكترونات أن تنجرف راجعة إلى نمط -n. بشكل تام يتم التوصل إلى حالة تكون فيها القوتان متعادلتين ويتغير تركيز الإلكترون بسلاسة عبر الوصلة كما في الشكل رقم (٤,١١).

تعرف المناطق الواقعة مباشرة على أي جانب من الوصلة بمناطق نضوب **depletion region** بسبب وجود حوامل شحنة أقل (إلكترونات أو مستويات فارغة) في هذه المناطق. يُفسد تطبيق مجال كهربي خارجي عبر مثل تلك الوصلة الاتزان وتكون نتائج هذا مستغلة في LEDs والترانزستورات. في LEDs التي ستتناقش في الفصل الثامن، يطبق الجهد بحيث يكون شبه الموصل نمط -n سالباً نسبة إلى نمط -p. إن سمة مهمة لمعظم الترانزستورات عند تطبيق جهد في الاتجاه المعاكس، وهذا عندما يكون نمط -n موجباً بالنسبة إلى نمط -p.

تم في عام 1956 منح جائزة نوبل لباردن Bardeen، براتيان Brattian وشوكلي Schockley لعملهم في تطوير الترانزستورات. سوف ندرس هنا باختصار نوعاً مهماً من الترانزستورات، **ترانزستورات التأثير المجالي field- effect transistors (FET)**. يكون لهذه استخدامات عدة شاملة المكبرات في الراديو...إلخ والصمامات في دوائر الحاسوب.



الشكل رقم (٤,١١). تقوس، مستويات الطاقة عبر وصلة p-n.

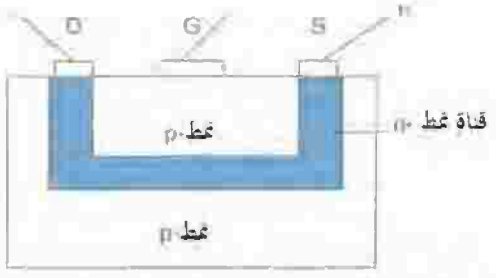
يتكون FET القناة – n البسيط من قالب من شبه موصل نمط -p مشاب بعمق مع قناة أو مجرى من شبه موصل نمط -n (انظر الشكل رقم ٤,١٢).

تتصل الأقطاب بالقالب– نمط -p وبالمجرى نمط -n. تعرف الأقطاب بالمجرى نمط -n على أنها المصدر (قطب سالب يزود بالإلكترونات) والمَصْرف (قطب موجب). يعرف القطب المتصل بالقالب نمط -p بمدخل gate

القطب. يطبق جهد منخفض (6V بشكل تقليدي) عبر قطبي المصدر والمصرف لاستيفاء دور الترانزستور كمكبر أو كمفتاح، يطبق جهد على مدخل القطب. تسري الإلكترونات داخل شبه موصل نمط -p، لكن لا يمكن أن تعبر وصلة p-n. بسبب أن نطاق التكافؤ في نمط -n يكون ممتلئاً. لهذا تملأ الإلكترونات نطاق التكافؤ في النمط -p. تتحرك الإلكترونات في المجرى نمط -n بسبب الشحنة الناتجة تجاه مركز المجرى. يكون خالص النتيجة هو نطاق نضوب متزايد، وبسبب أن النمط -p يكون مشاباً بعمق أو بثقل أكثر، يكون هذا التأثير أكبر للمجرى نمط -n. تحتوي منطقة النضوب على حوامل شحنة أقل عن جملة شبه الموصل بحيث يكون التيار في المجرى نمط -n مختزلاً، حينئذ تتدفق الإلكترونات خارج النمط -p، تتقلص منطقة النضوب ويزيد التيار خلال المجرى نمط -n. بتغيير الجهد عبر مدخل القطب، على سبيل المثال، بإضافة جهد متغير يتحول التيار في النمط -n فتحاً وغلقاً.

تتكون مكبرات الترانزستور من دائرة إلكترونية تحتوى على ترانزستور ومكونات أخرى مثل مقاومات. تُطبق الإشارة المراد تضخيمها إلى مدخل القطب. تؤخذ الإشارة الخارجة من المصرف. تحت الظروف المفروضة بباقي أجزاء الدائرة، يزيد التيار خلال المجرى نمط -n خطياً مع مقدار الجهد الوارد. يُنتج هذا التيار خلال المجرى نمط -n خطياً مع مقدار الوارد، لكن تكون القيمة أكبر بمعامل ثابت.

تكون ترانزستورات تأثير مجالي من فلز شبه موصل Metal oxide semiconductor field-effect transistors (MOSFETs) هي ترانزستورات تأثير مجالي بغشاء رقيق من أكسيد السيليكون ديكسويد بين قطب المدخل وشبه الموصل. تتحكم الشحنة على أكسيد السيلكون بحجم منطقة النضوب في شبه الموصل نمط -p. تكون MOSFETs أسهل للإنتاج الجُملي وتستخدم في الدوائر المتكاملة والمعالجات الصُغْرية للحاسوبات وفي المكبرات لأجهزة الكاسيت. تقليدياً، فقد اعتمدت الترانزستورات على السيلكون، ولكن في التطوير الحديث تكون ترانزستورات التأثير المجالي معتمدة على مواد عضوية.

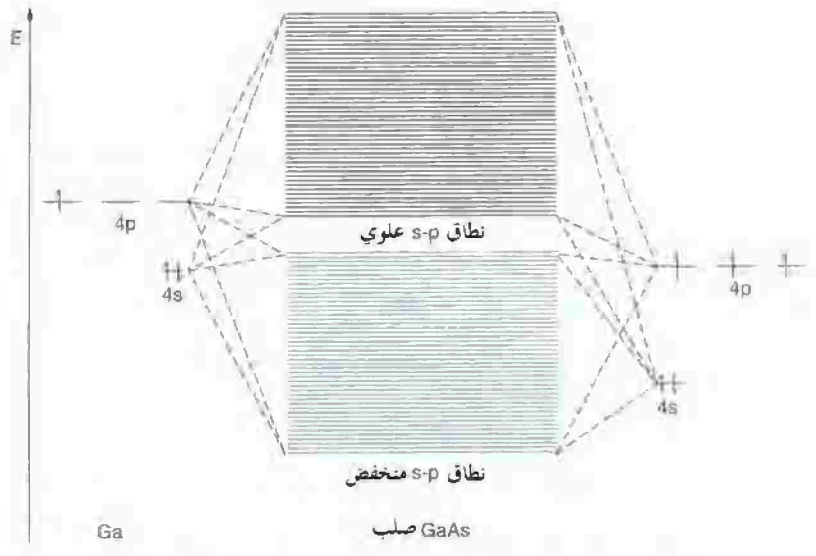


الشكل رقم (٤,١٢). رسم تخطيطي لـ FET تصف أقطاب المصدر S، التصريف D والبوابة G.

(٤,٥) نطاقات في مركبات - أرزنيد الجاليوم

Bands in Compounds - Gallium Arsenide

ينافس ارزنيد الجاليوم (GaAs) السيلكون في بعض تطبيقات شبه الموصل، شاملة خلايا شمسية، ويستخدم في LEDs وفي ليزر الحالة الصلبة، كما نوقش في الفصل الثامن. يكون له تركيب الألماس ويكون مشابهاً للسليكون فيما عدا أنه مكون من نوعين من الذرات. تكون مدارات التكافؤ في Ga و As هي 4s و 4p وتكوّن هذه المدارات نطاقين يحتوي كلاهما على 4N من الإلكترونات كما في السليكون. بسبب اختلاف طاقات المدارات الذرية 4s و 4p. في المركبات Ga و As، سيكون للنطاق الأخفض إسهام أكبر من As وسيكون لنطاق التوصيل إسهام أكبر من Ga. هكذا يمكن اعتبار GaAs على أنه يحتوي على خاصية أيونية جزئية بسبب أن هناك انتقالاً جزئياً للإلكترونات من Ga إلى As. يكون لنطاق التكافؤ خاصية زرنيخ أكثر من خاصية جاليوم، وبالتالي فإن كل إلكترونات التكافؤ تنتهي في مدارات تكون فيها احتمالية كونها قريبة من نواة As أكبر من احتمالية كونها قريبة من نواة Ga. يوضح الشكل رقم (٤,١٣) مخطط نطاق الطاقة لـ GaAs. إن GaAs هو مثال لصنف من أشباه الموصلات تعرف على أنها أشباه موصلات III/V التي فيها يكون العنصر بإلكترون تكافؤ أكثر من مجموعة السليكون متحداً مع عنصر بإلكترون تكافؤ أقل. عديد من هذه المركبات تكوّن أشباه موصلات (مثل GaSb، InP، InAs، و InSb). بالتحرك أبعد على طول الجدول جهة قمة الجدول الدوري وأبعد خارجاً جهة الحواف (مثل AlN، AgCl) تتجه المواد الصلبة إلى أن تتوافق مع تراكيب مختلفة وتصبح أكثر أيونية. لأشباه الموصلات الصلبة، تقل الفجوة النطاقية نزولاً في المجموعة، على سبيل المثال: GaP > GaAs > GaSb; AlAs > GaAs > In As.



الشكل رقم (٤,١٣). مخطط مستوى طاقة مدارية لأرزنيد الجاليوم.

(٤,٦) نطاقات في مركبات القطاع-d أكاسيد عنصر انتقالي أحادية

Bands in d-Block Compounds - Transition Metal Monoxides

تتكون أكاسيد أحادية MO بتراكيب معتمدة على كلوريد الصوديوم بالصف الأول من العناصر الانتقالية Ti، V، Mn، Fe، Co و Ni. تكون TiO و VO موصلات فلزية والأخرى أشباه موصلات. تكوّن مدارات O 2P نطاق تكافؤ ممتلئ. تكوّن مدارات 4s على الفلز نطاقاً آخر. ماذا عن مدارات 3d؟ في تركيب كلوريد الصوديوم، يسمح التماثل لثلاث من مدارات 3d الخمس على الذرات المختلفة أن تتلاحم. بسبب أن الذرات لا تكون متجاورة بدرجة كافية، لا يكون التداخل كبيراً كما في الفلزات النقية وهكذا تكون النطاقات ضيقة. يتلاحم مدارا d الآخران مع مدارات على الأكسجينات المجاورة. هكذا يوجد نطاقان من 3d متقاربين. يصنف النطاق الأخفض t_{2g} ويمكن أن يأخذ حتى 6N من الإلكترونات، ويصنف النطاق الأعلى e_g ويمكن أن يأخذ 4N من الإلكترونات. يكون للتيتانيوم الثنائي مدارين d، لهذا تملأ 2N من الإلكترونات المستويات 3N من النطاق الأقل. بالمثل يكون للفناديوم الثنائي ثلاثة إلكترونات في المدار d وبالتالي يكون النطاق الأقل نصف ممتلىء. كما في حالة الفلزات النقية يؤدى النطاق نصف الممتلئ إلى موصلية فلزية. في FeO سيكون نطاق t_{2g} ممتلئاً، ومن ثم لا يكون مستغرباً أن نجده شبه موصل، لكن يكون MnO بخمسة إلكترونات لكل ذرة منجنيز أيضاً شبه موصل. يكون CoO و NiO اللذان ينبغي أن يكون لهما مستويان e_g ممتلئان جزئياً أيضاً أشباه موصلات. من السهل أن نفهم هذه الأكاسيد باستخدام نموذج إلكترون d متمركز.

بالتقدم عبر سلاسل الانتقالية، يكون هناك تقلص في حجم مدارات 3d. يقل تلاحم المدار 3d ويضيق نطاق 3d. في نطاق متسع مثل نطاقات s – p لفلزات الأقلاء. يكون للإلكترونات أساساً حرية التحرك خلال البلورة بالاحتفاظ بعيداً عن بعضها البعض. على العكس في النطاق الضيق، تكون الإلكترونات مفيدة أكثر بالنوى. يصبح التنافر بين الإلكترونات مهماً، خاصة التنافر بين الإلكترونات على نفس الذرة. اعتبر إلكترون في نطاق ممتلئ جزئياً متحركاً من نواة إلى أخرى. في فلز الأقلاء، سيكون الإلكترون فعلياً في نطاق تأثير النوى المحيطة ولن يكون متنافراً بدرجة كبيرة بالإلكترونات على هذه النوى.

يضيف إلكترون 3d المتحرك من نواة إلى أخرى إلكتروناً زائداً بجوار النواة الثانية، التي يكون لها بالفعل كثافة إلكترون 3d بالقرب منها. من ثم يكون التنافر الإلكتروني على النواة متزايداً. للنطاقات الضيقة لهذا ينبغي أن تعادل الزيادة في الطاقة عند تكوين النطاق ضد التنافر الإلكتروني. يكسب التنافر الإلكتروني في MnO، FeO، CoO و NiO ويصبح مشجعاً أكثر لإلكترونات 3d أن تبقى في مدارات متمركزة عنها في مدارات غير متمركزة.

تكون الفجوة النطاقية بين نطاق 2p للأكسجين ونطاق 4s للفلز بالاتساع الكافي لكن نعتبر الأكاسيد النقية مواد عازلة- من ناحية ثانية، فإنها تكون موجودة غالباً بنسب تركيبية غير منضبطة، بحيث لا تكون صيغتها الكيميائية MO تماماً، ويؤدى هذا إلى خواص شبه موصل التي ستُناقش في الفصل الخامس.

لا تكون الأكاسيد الأحادية هي الوحيدة في عرض تغير الخواص عبر سلسلة انتقالية. تكوّن الأكاسيد الثنائية سلسلة أخرى وسيناقش CrO_2 فيما بعد بسبب خواصه المغناطيسية. تُبدى أصناف عديدة من أكاسيد ثنائية مدى من خواص إلكترونية (تكون البيروفسكيت $LaTiO_3$، $SrVO_3$ و $LaNiO_3$ موصلات فلزية؛ $LaRhO_3$ شبه موصل، و $LaMnO_3$ مادة عازلة). تظهر الكبريتيدات أيضاً تدرجاً من الفلز إلى المادة العازلة. بصفة عامة المركبات ذات نطاقات d الأعرض فلزية. تتجه النطاقات العريضة إلى أن تحدث للعناصر عند بداية السلسة الانتقالية ولصفي الفلزات الثاني والثالث (مثل NbO، WO_2). يكون السلوك الفلزي أكثر شيوعاً بين مركبات حالة الأكسدة الأقل والأنيونات ذات السالبية الكهربية الأقل.

الأسئلة

Questions

١- في نموذج الإلكترون الحر، تكون طاقة الإلكترون حركية. باستخدام الصيغة $E = ½\ mv^2$، احسب سرعة الإلكترونات عند مستوى فرمي في فلز الصوديوم. تكون كتلة الإلكترون هي 9.11×10^{-31} kg. افترض أن النطاق المبين في الشكل رقم (٤,٢) يبدأ عند طاقة 0.

٢- تكون كثافة فلز المغنيسيوم هي $1740\ kg\ m^{-3}$. يكون لبلورة نموذجية حجم $10^{-12}\ m^3$ (مقابلة لمكعب بمسافة 0.1 cm) كم ذرة قد تحتوي مثل تلك البلورة.

٣- يمكن تقدير العدد الكلي من المستويات المشغولة بتكامل كثافة الحالات من 0 إلى مستوى فرمي.

$$N = \int_0^{E_F} N(E)dE = \int_0^{E_F} E^{\frac{1}{2}}(2m_e)^{\frac{3}{2}}V/2\pi^2\hbar^3 dE = (2m_eE_F)^{\frac{3}{2}}V/3\pi^2\hbar^3$$

احسب العدد الكلي من المستويات المشغولة لبلورة صوديوم بالحجم

(أ) $10^{-12}\ m^3$ (ب) $10^{-6}\ m^3$ و (ج) $10^{-29}\ m^3$ (حجم ذري تقريبي). قارن نتائجك مع عدد الإلكترونات المتاحة وعلق على الإجابات المختلفة من (أ)، (ب)، (ج). تحتوي بلورة بالحجم $10^{-12}\ m^3$ على 2.5×10^{16} ذرة.

٤- تتراوح الطاقة المتلازمة مع فوتون من الضوء المرئي من 2.4 إلى 5×10^{-19} J. تكون الفجوة النطاقية في السلينيوم هي 2.9×10^{-19} J. اشرح لماذا يكون السلينيوم مادة جيدة للاستخدام كموصل ضوئي في تطبيقات مثل الطابعات الضوئية.

٥- تعطى الفجوات النطاقية لأشباه موصلات عديدة وعوازل بالأسفل. أي من هذه المواد يمكن أن تكون موصلات ضوئية على النطاق الكامل من الأطوال الموجية للضوء المرئي.

المادة	Si	Ge	Cds
الفجوة النطاقية/ 10^{-19} J	1.9	1.3	3.8

٦- أي من أشباه الموصلات المشابة الآتية سوف تكون نمط p- وأيها تكون نمط n-؟ (أ) الزرنيخ في الجرمانيوم، (ب) الجرمانيوم في السيلكون، (ج) الأنديوم في الجرمانيوم، (د) السيلكون عند مواضع الأنتيمون في أنتيمونيد الأنديوم indium antimonnide (InSb) (هـ) المغنيسيوم على مواضع الجاليوم في نيتريد الجاليوم (GaN).

٧- هل تتوقع أن يكون الكربورندم carborundum (SiC) متلائماً مع تركيب الألماس أو تركيب بتناسق عالٍ؟ اشرح لماذا.