

الباب السادس

النظرية الإلكترونية للجوامد Electronic theory of solids

حالات الإلكترونات فى الذرة الحرة (المعزولة)

States of electrons in the isolated atom

لما كانت حالة الإلكترونات العميقة فى بلورات المواد الصلبة لا تختلف كثيراً عنها فى الذرات المعزولة، لذلك، يلزم إلقاء الضوء أولاً على حالة الإلكترونات فى الذرة قبل الانتقال لدراسة حالتها فى بلورة الجسم الصلب.

وكما نعلم، فإنه يوجد العديد من القوانين التى تحكم حركة ومدارات الطاقة للإلكترونات فى الذرة، فالأعداد الكمية المختلفة التى تصف حالة الإلكترون تخضع لعدة قواعد نلخصها كالتالى:

١- العدد الكمي الرئيسي n :

يأخذ القيم الصحيحة ١، ٢، ٣، ...، n ويصف الغلاف الكيميائى.

٢- العدد الكمي المدارى l :

ويأخذ القيم $0 \leq l \leq n - 1$ ويرتبط بالتوزيع الزاوى للإلكترونات ويصف المدارات الفرعية.

٣- العدد الكمي المغناطيسى m :

ويأخذ القيم $-l \leq m \leq l$ وهو عدد يحدد المدارات الفراغية وتأثيره ضعيف جدا على طاقة الإلكترون.

٤- العدد الكمي المغزلى ms :

وله قيمتان فقط هما $(\pm \frac{1}{2})$ ويعبر عن الحركة المغزلية للإلكترونات حول نفسها والتى يكون اتجاهها مع عقارب الساعة $(+\frac{1}{2})$ أو عكس عقارب الساعة $(-\frac{1}{2})$.

٥- مبدأ باولى:

وينص على أنه «لا يمكن لإلكترونين فى النظام أن يمتلكا نفس مجموعة الأعداد

الكمية». وهذا المبدأ توصل إليه باولى معمليا عام ١٩٢٥م وأمكن استنتاجه رياضيا فيما بعد باستخدام ميكانيكا الكم Quantum mechanics.

جدول (6-1) يعطى قيما رقمية لهذه الأعداد الكمية حتى الغلاف الذرى الثالث، حيث عندما $n=1$ فإن عدد الإلكترونات $=2$ وهو يقابل الغلاف الكيميائى K، وعندما $n=2$ فإن عدد الإلكترونات $=8$ وهو يقابل الغلاف L، وعندما $n=3$ فإن عدد الإلكترونات $=18$ وهو يقابل الغلاف M، وهكذا.

درجة الانحلال Degree of degeneracy

وهى درجة انحلال الحالة إلى مستويات تحتية «sub shells»، وتعطى من العلاقة $d = 2\ell + 1$ فمثلا: فى حالة s فإن $\ell=0$ وبالتالي يوجد مدار واحد، فى حالة p فإن $\ell=1$ وبالتالي فإن $d=3$ ، وفى حالة d فإن $\ell=2$ وبالتالي فإن $d=5$ وهكذا. وجدير بالذكر أنه باستخدام القواعد السابقة يمكن شرح الجدول الدورى وتوزيع العناصر به (شكل 6-2).

جدول (6-1): الأعداد الكمية وتوزيع الإلكترونات على الأغلفة الذرية الثلاثة الأولى

quantum numbers الأعداد الكمية				level المدار	No. of states عدد الإلكترونات	chemical shell الغلاف الكيميائى
n	ℓ	m	m_s			
1	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	1s	2	K
2	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2s	2	L
	1	-1	$\pm \frac{1}{2}$	2p	6	
		0	$\pm \frac{1}{2}$			
		-1	$\pm \frac{1}{2}$			

quantum numbers الأعداد الكمية				level المدار	No. of states عدد الإلكترونات	chemical shell الغلاف الكيميائي
n	l	m	m_s			
3	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	3s	2	M
	1	-1	$\pm \frac{1}{2}$	3p	6	
		0	$\pm \frac{1}{2}$			
		-1	$\pm \frac{1}{2}$			
	2	-2	$\pm \frac{1}{2}$	3d	10	
		-1	$\pm \frac{1}{2}$			
		0	$\pm \frac{1}{2}$			
		+1	$\pm \frac{1}{2}$			
		+2	$\pm \frac{1}{2}$			

جدول (٢) : طريقة توزيع العناصر في الجدول الدوري

العدد الذري	الرمز	التركيب الإلكتروني	العدد الذري	الرمز	التركيب الإلكتروني
1	H	$1s^1$	6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$
2	He	$1s^2$	7	N	$1s^2 2s^2 2p^3$
3	Li	$1s^2 2s^1$	8	O	$1s^2 2s^2 2p^4$
4	Be	$1s^2 2s^2$	9	F	$1s^2 2s^2 2p^5$
5	B	$1s^2 2s^2 2p^1$	10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$

حالة النظام الإلكتروني في المواد الصلبة (نظرية الشريط) State of electron system in solids (Band theory)

معادلة شرودنجر للنظام الإلكتروني في الجوامد
Schrödinger equ. of solid system

تفترض النظرية الكلاسيكية أن الإلكترون عبارة عن نقطة مادية، وتحدد حالته بنصف قطر متجه (r) وكمية حركة (p) ، كما تعتبر النظام الإلكتروني ككل كأنه غاز أحادي الذرة، أى يتبع قانون بولتزمان الإحصائي. هذه النظرية لم تستطع وصف الخواص الحقيقية للإلكترونات فى الجسم الصلب، حيث أهملت طبيعة الإلكترونات الموجية. أما فى ميكانيكا الكم، فإن حالة الإلكترون المفرد توصف بواسطة الدالة الموجية $\Psi(r, t)$ ، حيث يعتبر الإلكترون منتشرًا (smear-spread) فى الفراغ مكونًا سحابة إلكترونية (Electronic cloud) تعطى كثافتها عند أى نقطة باحتمال تواجد الإلكترون عند هذه النقطة وتسمى بكثافة الاحتمال ρ_p ، حيث:

$$\rho_p(r) = |\Psi(r, t)|^2 = \Psi(r, t)\Psi^*(r, t) \quad (6-1)$$

وتعطى الدالة الموجية للإلكترون بالعلاقة الآتية:

$$\Psi(r, t) = \Psi(r)e^{-i(Et/\hbar)} \quad (6-2)$$

وتتعين سعة هذه الموجة وقيمة الطاقة (E) بحل معادلة شرودنجر الآتية:

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta\Psi + [E - U(r)]\Psi = 0 \quad (6-3)$$

حيث $\Delta = \nabla^2$ ، $U(r)$ ، هى طاقة الوضع، وهى القوة التى يؤثر بها المجال الكهربى على الإلكترون الواقع فيه. وتعرف حالة الإلكترون بالحالة الساكنة (stationary state) إذا كانت الدالة لا تعتمد على الزمن. ولما كان الجسم الصلب عبارة عن نظام مكون من عدد N_i نواة، N_e إلكترونات، حيث $N_i = N_e = Z$ للعنصر ذى العدد الذرى Z ، لذلك فإن هذا النظام يمكن وصفه بالدالة الموجية الآتية:

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_s, \dots, r_{N_e}; R_1, R_2, \dots, R_K, \dots, R_{N_i})e^{-i(Et/\hbar)} \quad (6-4)$$

حيث r_s ، R_K متجهان نصف القطر للإلكترون (s) والنواة (K) على الترتيب. وسعة هذه الدالة وقيمة الطاقة الكلية E يمكن الحصول عليهما بحل معادلة شرودنجر التالية:

$$\frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{1}{m_0} (\Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_s + \dots + \Delta_{N_e}) + \frac{1}{m_N} (\Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_K + \dots + \Delta_{N_i}) \right] \Psi + [E - U(r_1, r_2, \dots, r_s, \dots, r_{N_e}; R_1, R_2, \dots, R_K, \dots, R_{N_i})] \Psi = 0 \quad (6-5)$$

وتعطى طاقة الوضع U للنظام من العلاقة الآتية :

$$U = U_{ex} + U_{ee} + U_{ii} + U_{ie} \quad (6 - 6)$$

حيث - m_n, m_o هما كتلتا الإلكترون والنواة على الترتيب ، - دالة وضع الإلكترونات والأنوية في المجال الخارجى ، $-U_{ex}$ - دالة الوضع لتفاعل الإلكترونات كل مع الآخر ، $-U_{ii}$ - دالة الوضع لتفاعل النويات كل مع الأخرى ، $-U_{ie}$ - دالة تفاعل كل إلكترون مع كل نواة. فلوأمكن حل المعادلة (5-6) ، فإنه يمكن إيجاد كل الدوال الموجية Ψ والطاقات E ، وبالتالي يمكن تحديد الخصائص الإلكترونية للجسم الصلب ، إلا أن الحل يبدو مستعصيا لوجود هذا العدد الهائل من المتغيرات ، مما يستدعى استخدام بعض التقريبات التى تساعد فى تبسيط المعادلة وتقليل عدد المتغيرات.

1 - التقريب الأديباتيكي (Adiabatic approximation)

نجزئ النظام إلى نوعين من الجسيمات الثقيلة (الأنوية) والخفيفة (الإلكترونات). وبما أنه فى حالة الاتزان تكون طاقة الحركة لهذه الجسيمات واحدة، أى أن :

$$\frac{1}{2} m_N v_N^2 = \frac{1}{2} m_o v_o^2$$

$$\therefore m_N \gg m_o$$

$$\therefore v_o \gg v_N$$

حيث m_n, m_o, v_n, v_o هى كتلتا وسرعتا الإلكترون والنواة على الترتيب. وهذا يعنى أنه عند كل تغير لمواضع الأنوية يحدث إعادة توزيع الإلكترونات فى فراغ هذه الأنوية بشكل فجائى ليوائم الوضع الجديد. وفى هذه الحالة فإن الدالة الموجية وطاقة الإلكترونات تتغيران أديباتيكيًا مع تغير مواضع الأنوية ، أى أنها تتغير شبه مستقلة عن التغير الحادث فى مواضع هذه الأنوية ، حيث تدخل إحداثيات مواضع الأنوية كثوابت فى هذه الدوال. لذلك ، فإنه يمكن اعتبار أن حركة الإلكترون تكون محكومة تقريبا بالمجال المتوسط الناتج عن التوزيع الفراغى للإلكترونات. وهذا التقريب يسمى «التقريب الأديباتيكي» أو تقريب بورن - أبنجمير - Adiabatic or Born - Appaingemier approximation

وللحصول على تبسيط أكبر ، فإنه يمكن اعتبار أن الأنوية ساكنة ، وهذا يعنى أن

إحداثيات الأنوية $R_1, \dots, R_K, \dots, R_{N_i}$ تصبح غير متغيرة (حيث تمثل إحداثيات عقد الشبكية)، وأن طاقة الحركة للأنوية تصبح مساوية للصفر، وتأخذ طاقة التفاعل U_{ii} بين الأنوية قيمة ثابتة، حيث باختيار بداية معينة لحساب الطاقة يمكن جعلها مساوية للصفر أيضا.

٢- تقريب إلكترونات التكافؤ Valence approximation

في هذا التقريب نعتبر أن النواة مع كل إلكترونات الذرة (ما عدا إلكترونات التكافؤ) تكون قلبا غير متحرك (أيونا)، وبالتالي كل موضع من مواضع عقد الشبكية تكون شحنته هي ez حيث $z < z'$ ، وعليه فإن العقدة رقم (K) تؤثر على الإلكترون رقم (S) بجهد قيمته تساوي

$$U = \frac{z'e^2}{|R_K - r_S|}$$

وتكون طاقة التفاعل الكلية بين الأيونات والإلكترونات هي:

$$U_{ie} = - \sum_{s=1}^{N_e} \sum_{K=1}^{N_i} \frac{z'e^2}{|R_K - r_s|} \quad (6-7)$$

وبهذه التقريبات أمكن تقليل عدد الجسيمات من $(z+1) N_i$ جسيما $(z N_i)$ إلكترونات، N_i نواة إلى $(z' + z) N_i$ إلكترونات فقط. وبطريقة أخرى، فإن المسألة أصبحت تتمثل في تحديد الدالة الموجية لعدد $N_e = N_i (z' + z)$ فقط من إلكترونات التكافؤ الواقعة في مجال أيونات الشبكية، حيث:

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_S, \dots, r_{N_e}) \quad (6-8)$$

$$U_{(r)} = U_{ie} + U_{ee} = - \sum_{s=1}^{N_e} \sum_{K=1}^{N_i} \frac{z'e^2}{|R_K - r_s|} + U_{ee} \quad (6-9)$$

أى أن معادلة شرودنجر أمكن تبسيطها للصورة الآتية:

$$\left(\sum_{s=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_o} \Delta_s \right) \Psi + [E - (U_{ie} + U_{ee})] \Psi = 0 \quad (6-10)$$

٣- تقريب هارتري- فوك Hartree Fock approximation

معادلة شرودنجر المعطاة بالعلاقة (6-10) هي معادلة خاصة بعدد من الإلكترونات مقداره $N_i (z-z')$ ، ولحلها يلزم الأخذ في الاعتبار أن طاقة تفاعل الإلكترونات هي

عبارة عن مجموع طاقات تفاعل كل إلكترون مع الآخر، وهذا يعنى أن المسألة مازالت مستعصية الحل. ولقد اعتبرها رترى- فوك أن طاقة تفاعل الإلكترونات هي مجموع طاقات التفاعل لكل إلكترون مع القيمة المتوسطة لمجال الإلكترونات الأخرى، وعليه فإذا افترضنا أن طاقة الوضع للإلكترون S في المجال المتوسط لبقية الإلكترونات هي $\Omega(r_s)$ فإن:

$$U_{ee} = \sum_{s=1}^{N_e} \Omega(r_s)$$

وبالمثل، فإنه يمكن اعتبار أن طاقة تفاعل الإلكترونات مع الأيونات تساوى مجموع تفاعلات كل إلكترون مع المجال المتوسط للأيونات:

$$i.e \quad U_{ie} = - \sum_s^{N_e} \sum_K^{N_i} \frac{z'e^2}{|R_K - r_s|} = \sum_{s=1}^{N_e} u(r_s)$$

وتكون طاقة النظام مساوية لمجموع طاقات كل الإلكترونات.

$$i.e \quad E = E_1 + E_2 + \dots + E_s + \dots + E_{N_e} = \sum_{s=1}^{N_e} E_s$$

وتصبح معادلة شرودنجر المعطاة بالعلاقة (١٠-٦) هي كالتالى:

$$\left(\sum_{s=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_s \right) \Psi + \left(\sum_{s=1}^{N_e} E_s \right) \Psi - \left[\sum_{s=1}^{N_e} u(r_s) + \sum_{s=1}^{N_e} \Omega(r_s) \right] \Psi = 0$$

$$\therefore \sum_{s=1}^{N_e} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_s + u(r_s) + \Omega(r_s) \right] \Psi = \left(\sum_{s=1}^{N_e} E_s \right) \Psi$$

$$i.e \quad \left(\sum_{s=1}^{N_e} H_s \right) \Psi = \left(\sum_{s=1}^{N_e} E_s \right) \Psi \quad (6-11)$$

$$H_s = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_s + u(r_s) + \Omega(r_s) \right] \quad \text{حيث:}$$

هو مؤثر هيرميت (operator Hermetian).

والآن، سوف نستخدم الرمز $\Pi \Psi_s(\ell)$ لحاصل ضرب كل الدوال الموجية ما عدا الدالة Ψ_s ، كما نعتبر أن المؤثر H_s يؤثر فقط على الدالة Ψ_s ؛ لذلك فإن:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_s, \dots, r_{N_e}) = \prod_{s=1}^{N_e} \Psi(r_s)$$

$$\left[\Pi \Psi_s(1) \right] \Psi_1 = \left[\Pi \Psi_s(2) \right] \Psi_2 = \dots = \Pi \Psi_s$$

وتصبح العلاقة بالصورة الآتية:

$$\left(\sum_{s=1}^{N_e} H_s \right) \Pi \Psi_s = \left(\sum_{s=1}^{N_e} E_s \right) \Pi \Psi_s \quad (6-11)'$$

وبتجزئ كل من $\sum_s E_s$ & $\sum_s H_s$ فإن العلاقة الأخيرة تصبح:

$$\begin{aligned}
& (H_1 + H_2 + \dots + H_s + \dots + H_{N_e})(\Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_s \dots \Psi_{N_e}) \\
& = (E_1 + E_2 + \dots + E_s + \dots + E_{N_e})(\Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_s \dots \Psi_{N_e}) \\
i.e \quad & H_1 \Psi_1 + H_2 \Psi_2 + \dots + H_s \Psi_s + \dots \\
& = (E_1 + E_2 + \dots + E_s + \dots)(\Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_s \dots)
\end{aligned}$$

ولما كان كل حد من حدود الطرف الأيسر يعتمد فقط على إحداثيات إلكترون واحد فإن العلاقة الأخيرة تكافئ العلاقة التالية:

$$\begin{aligned}
& H_1 \Psi_1 = E_1 \Psi_1, \dots, H_s \Psi_s = E_s \Psi_s \\
i.e \quad & \sum_{s=1}^{N_e} H_s \Psi_s = \sum_{s=1}^{N_e} E_s \Psi_s \\
\therefore & H_s \Psi_s = E_s \Psi_s \quad (6-12)
\end{aligned}$$

أى أنه بواسطة تقريب هارترى فوك تحولت معادلة شرودنجر لعديد من الجسيمات إلى معادلة خاصة بالإلكترون واحد تعطى بالصورة الآتية:

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_s \Psi(r_s) + [E_s - U(r_s)] \Psi(r_s) = 0 \quad (6-13)$$

حيث $U(rs) = + u(rs) + u(rs)$ هي طاقة الوضع للإلكترون.

نظرية التشويه ومناطق التأثير الأساسية للإلكترونات الجوامد Perturbation Theory method and fundamental effective bands of electrons in solids.

بعد استخدام التقريبات السابقة أصبحت حالة الإلكترونات فى الجسم الصلب تتصف بالمعادلة التفاضلية رقم (6-13)، حيث تمثل الدالة الموجية للإلكترون «S» كل الدوال الموجية لكل الإلكترونات الأخرى، وهو ما يعنى أن حل المعادلة (6-13) لا يزال صعبا. ويتبع عادة لحل هذه المسألة إما طريقة التقريبات المتتالية (Method of sequent approximations)، حيث تعطى دقة لدرجة كبيرة إلا أنها تحتاج إلى عمل رياضى كبير، أو طريقة نظرية التشويه (Method of perturbation) وهى الطريقة التى نفضل استخدامها هنا نظرا لسهولتها، كما أنها تعطى معلومات كافية لدراسة حالة الإلكترونات من الناحية الكيفية.

وكما نعلم، فإن الإلكترونات في الجسم الصلب تتوزع إلى مجموعات من السحابات الإلكترونية في مناطق مختلفة من البلورة، فهناك سحابات تتكون بالقرب من النويات، وأخرى تتكون بين عقد الشبكية، حيث تسمى هذه المناطق بمناطق التأثير الأساسي. وعند دراسة حالة الإلكترونات في مجموعة معينة نختار دالة الوضع $U^{(0)}(r)$ في التقريب الصفري بحيث تحقق الشرطين التاليين:

أ) يجب أن يكون معلوما لها حلول معادلة شرودنجر، أى يكون معلوما القيم الصفرية لكل من الدالة الموجية $\Psi^{(0)}(r)$ والطاقة $E^{(0)}$.

ب) قيمة الدالة المختارة $U^{(0)}(r)$ يجب أن تكون قريبة من الدالة $U(r)$ المطلوبة لوصف حالة الإلكترونات في البلورة.

وعلى هذا، فإن الدالة $\Psi^{(0)}(r)$ تختار لتصف حالات المجموعات الإلكترونية في التقريب الصفري ذات الطاقة $E^{(0)}$ ، وبالتالي فإن حالات الإلكترونات في التقريب الأول الذى يأخذ فى الاعتبار التشويشات الضعيفة حول التأثير الأساسى يمكن وصفها بالعلاقات الآتية:

$$\Psi^1 = \Psi^0 + \delta\Psi$$

$$E^1 = E^0 + \delta E$$

$$U^1 = U^0 + \delta U$$

(6 - 14)

$$\text{حيث } \delta U \ll U^0, \delta\Psi \ll \Psi^0, \delta E \ll E^0$$

فإذا كانت معادلة شرودنجر ذات القيم $U^0(r)$ ، $\Psi^0(r)$ ، E^0 معلومة الحل، فإنه لا يلزم إيجاد حل المعادلة ذات القيم $U^1(r)$ ، $\Psi^1(r)$ ، E^1 حيث يمكن اعتبار أن القيم δU ، $\delta\Psi$ ، δE هي تشويشات بسيطة للنظام الموصوف بالقيم الصفرية، وهو ما سوف نوضحه من خلال دراستنا للنماذج التقريبية للإلكترون الحر، الإلكترون ضعيف الارتباط والإلكترون قوى الارتباط.

ولفهم المعنى الفيزيائى لهذه التقريبات الثلاثة وتأكيد مفهوم مناطق التأثير الأساسية، دعنا نستعرض خصائص المجال الكهربى فى شبكية البلورة للجسم الصلب، فإذا كان لدينا سلسلة من الذرات، تبعد كل منها مسافة «a» عن الأخرى (شكل 1-6) حيث a هي ثابت النسق البلورى، وباعتبار تأثير نواة إحدى الذرات مع إهمال تأثير أنوية الذرات المجاورة، فإنه على مسافة «r» من نواة هذه الذرة عندما تكون:

$$a) r < R_k$$

يؤثر على الإلكترون مجال كولوم الناتج عن شحنة مقدارها $(+Ze)$ وتصبح دالة

$$U \cong \frac{ze^2}{r} \quad \text{الوضع هـ:}$$

$$b) R_K < r < R_L$$

يقبل مجال النواة و يحجب بواسطة الإلكترونين الخاصين بالمدار K.

$$i.e \quad U \cong \frac{(z-2)e^2}{r}$$

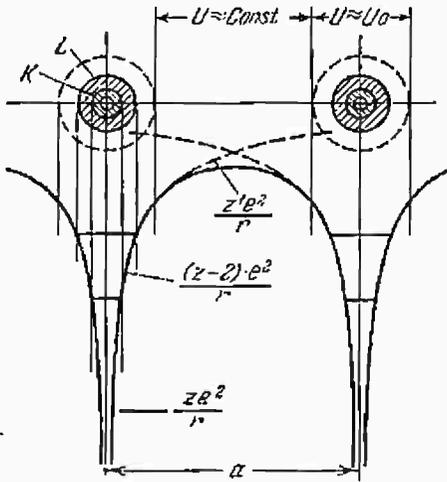
$$c) R_L < r < R_M$$

يحجب مجال النواة بواسطة العشرة إلكترونات الخاصة بالمدارين K، L،

$$\therefore U \cong \frac{(z-10)e^2}{r}$$

إذن تقل $U(r)$ بالإبتعاد عن النواة، وتقل أكثر لو حسبنا تأثير الأنوية الأخرى للذرات المجاورة. فمثلا قيمة $U(r)$ عندما $r = \frac{a}{2}$ (أى فى المركز بين نواتين) = صفرا.

$$i.e \quad U\left(\frac{a}{2}\right) = 0 = U_{Max}$$



شكل (6-1): خصائص المجال الدورى لنظام مكون من سلسلة من الذرات

هذا التحليل لا يتغير فى حالة الانتقال إلى وضع الذرات فى البلورة، وبذلك فإنه فى الجسم الصلب كما فى الذرة توجد مناطق يتغير فيها الجهد فجائيا ومناطق يتغير فيها الجهد تدريجيا. نستنتج من ذلك أن المناطق ذات المجال الكهربى القوى تكون قريبة أو ملاصقة للنواة (تماما كما فى الذرات المعزولة) و المناطق ذات المجال الكهربى الضعيف تتركز بين الأنوية.

والآن، إذا افترضنا أن المجال الكهربى يكون قويا داخل كرة نصف قطرها أى داخل حجم مقداره $\frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{3}\right)^3$ وهو ما يساوى ١٥٪ من حجم الخلية الابتدائية، فمعنى ذلك أن المناطق التى تحوى مجالا كهربيا قويا تمثل ١٥٪ من الحجم الكلى للبلورة، وفى معظم حجم البلورة يكون المجال ضعيفا. لذلك، عند اختيار $U^{(0)}(r)$ يكون منطقيا تقسيم حجم البلورة الكلى إلى نوعين من المناطق هما:

أ. مناطق المجال الضعيف: وفيها دالة الوضع هى:

$$U^1(r) = U^0(r) + \delta U(r) \quad (6 - 15)$$

حيث $U^0(r) = \text{const.}$ (وذلك لأنه فى التقريب الصفرى يمكن اعتبار أن تأثير مجال الأنوية على الإلكترون المعنى بالدراسة يعوض بواسطة مجال الإلكترونات الباقية)، $-\delta U(r)$ عبارة عن دالة دورية لها دورية الشبكية وتعطى قيمة عدم التعويض الكامل لمجال النويات بواسطة الإلكترونات (أى تعطى قيمة الاختلاف أو التشويه الحادث للحالة الأصلية).

ب. مناطق المجال القوى: وهى محصورة بالقرب من النويات وتشغل حيزا قليلا من حجم البلورة، وتكون الدالة $U(r)$ بجوار كل عقدة من عقد البلورة هى:

$$U(r) = U(r) + \delta U(r)$$

حيث تكون $U^0(r)$ مساوية لقيمتها الخاصة بالذرة المعزولة (أى نأخذ فى الاعتبار تأثير البئر الجهدى للذرات ولكنها تهمل التشويه الناتج من مجالات الذرات المجاورة).
مما سبق نستنتج ما يلى:

- أن حالة إلكترونات التكافؤ المتواجدة فى المناطق ذات المجال الضعيف (إلكترونات التكافؤ فى أشباه الموصلات) يستخدم لوصفها تقريب الارتباط الضعيف Weak-binding approximation وتمثل الدالة $U^0(r)$ فى التقريب الصفرى دالة الإلكترون الحر.
- كذلك بالنسبة لحالة الإلكترونات المتواجدة فى المدارات الداخلية أو المرتبطة ارتباطا قويا بالنواة (وينطبق ذلك أيضا على حالة الإلكترونات فى العازلات) يمكن وصفها بواسطة تقريب الارتباط المحكم Tight-binding approximation حيث تمثل الدوال الصفرية $U^0(r)$ ، Ψ_n^0 ، E_n^0 الدوال الخاصة بالذرة المعزولة.
- أما تقريب الإلكترون الحر Free electron approximation فإنه يستخدم

لوصف الإلكترونات في المعادن وخاصة الفلزات القلوية Alcalides وذلك لأن إلكترونات هذه المعادن حرة الحركة في حجم البلورة. وهنا يمكن القول إن تأثير المجال الناتج عن الأنوية يعوض بواسطة مجال كل الإلكترونات ما عدا الإلكترون المأخوذ في الاعتبار. وبذلك يكون هذا الإلكترون حراً ولا تؤثر عليه أية قوة في البلورة، فقط عند حدود الجسم فإن مجال البلورة يكون حاجزاً جهدياً Potential Barrier يمنع الإلكترون من الخروج من الجسم، لذلك اقترح سمرفيلد نموذجاً لإلكترونات التوصيل يفترض فيه أن المعدن عبارة عن بئر جهدي ذي قاع أملس.

تركيب نطاق الطاقة في الجوامد

Energy band structure in solids

باستخدام النماذج التقريبية الثلاثة: (الإلكترون الحر، ضعيف الارتباط، قوى الارتباط) التي سبق الحديث عنها سنحاول دراسة الأطياف الطاقية الإلكترونية بهدف الحصول على وصف كافي لحالة الإلكترونات في الجسم الصلب.

نموذج الإلكترون الحر في المعادن Free electron model of metals

يحتوي حجم 1m^3 من المعدن على 10^{28} ذرة تقريبا، فإذا كان لكل ذرة إلكترون تكافؤ واحد فإنه يتواجد في هذا الحجم 10^{28} إلكترون تكافؤ، ومعنى ذلك أنه لدراسة حالة هذه الإلكترونات نحتاج لحل عدد 10^{28} معادلة في آن واحد. هذه المشكلة أمكن تبسيطها إلى معادلة واحدة للإلكترون كما أسلف ذكره. ولوصف حالة الإلكترون في المعدن، افترض سمرفيلد أن كل إلكترون تكافؤ يعتبر حراً، وأن حركته مستقلة لا تتأثر بالإلكترونات الأخرى أو الأنوية في الجسم الصلب، والتأثير الوحيد لهذه الإلكترونات والأنوية على حركة هذا الإلكترون يكون في تكوين بئر جهدي ذي حواجز جهدية يتحرك بينها ذلك الإلكترون. واقترح نموذجاً يعتبر المعدن بئراً جهدياً مربعاً ذا قاع أملس كالبيبي في شكل (٦-٢)، مثل هذا الإلكترون يمكن وصفه بمعادلة شرودنجر (٦-١٣) الآتية:

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta\Psi + (E - U)\Psi = 0$$

ولما كان الإلكترون حراً، فإنه لا يتأثر بأي مجالات كهربائية في البلورة، أي أن طاقة

الجهد له تساوى صفرا، حيث يمتلك فقط طاقة حركة، وبالتالي فإن معادلة شرودنجر تصبح بالصورة الآتية:

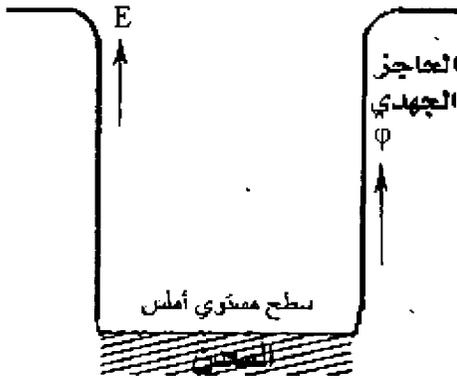
$$\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \Psi + E\Psi = 0 \quad (6-16)$$

والتي يعطى حلها كالآتى:

$$\Psi = \mathcal{A}e^{\pm ik.r} \quad (6-17)$$

وبإجراء التفاضل مرتين بالنسبة للمتغير r ، نجد أن:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{d^2 \Psi}{dr^2} = -\mathcal{A}k^2 e^{\pm ik.r} = -k^2 \Psi$$



شكل (6-2) نموذج سرفيلد. القاع الأملس يعنى أن الإلكترون حر الحركة ولا يتفاعل مع الشبكية

وبالتعويض عن Ψ & $\nabla^2 \Psi$ فى المعادلة (6-16) نحصل على العلاقة بين طاقة الإلكترون E والمتجه الموجى k كالآتى:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad (6-18)$$

$$\therefore E = \frac{1}{2} m_0 v^2 = \frac{1}{2} \frac{m_0^2 v^2}{m_0} = \frac{p^2}{2m_0} \quad (6-19)$$

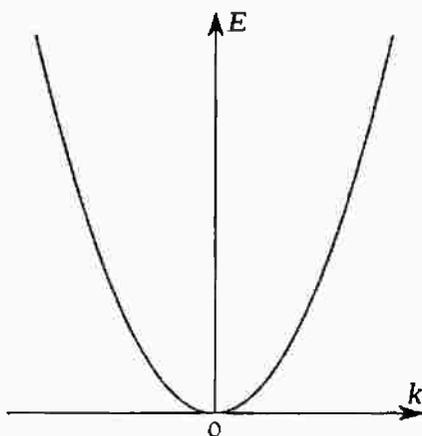
حيث هي كمية تحرك الإلكترون، سرعته. وبمقارنة المعادلتين السابقتين نجد أن:

$$p = \hbar k = \frac{h}{\lambda} \quad (6-20)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

والعلاقة (6-18) بين طاقة الإلكترون E والمتجه الموجى k والمسماة علاقة التشتت

هي علاقة قطع مكافئ كما يتضح من شكل (6-3).



شكل(6-3): علاقة التشتت $E(k)$

أما الحل $\psi = \mathcal{A}e^{\pm ik \cdot r}$ فيمثل موجة مستوية تعطي كثافة احتمال التواجد الإلكتروني في جميع أنحاء المعدن. ويكون احتمال تواجد الإلكترون dp في عنصر الحجم dv هو $dp = \psi\psi^* dv$ ، حيث

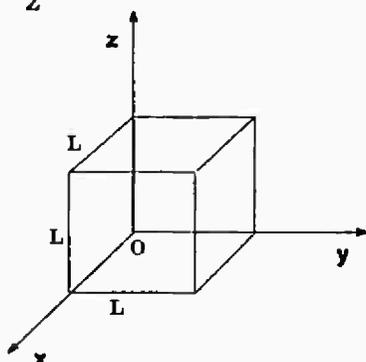
$$\frac{dp}{dv} = \psi\psi^* = \mathcal{A}e^{ik \cdot r} \cdot \mathcal{A}e^{-ik \cdot r} = \mathcal{A}^2 \quad (6-21)$$

حيث \mathcal{A} - سعة الموجة المصاحبة للإلكترون.

الشروط الحدية Boundary conditions

نفرض أن المعدن محدود، وليكن على هيئة مكعب طول ضلعه L (شكل 6-4). لكي يكون احتمال تواجد الإلكترون مهملاً خارج المعدن، فإن قيمة الموجة المصاحبة له يجب أن تساوى صفراً، أي أن:

$$\psi = 0 \quad \text{عندما} \quad L \leq y \leq 0 \quad (6-22)$$



شكل (6-4): الشروط الحدية. خارج حدود البلورة

الحل العام لمعادلة شرودنجر يمكن أن يكون على الصورة الآتية :

$$\Psi = \mathcal{A}e^{ik.r} + \mathcal{A}'e^{-ik.r} \quad (6-23)$$

وبالتعويض في العلاقة (٢٣-٦) بالشرط الحدى :

$$\left. \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} \right\} = 0 \quad \text{عندما } \Psi = 0$$

نجد أن $\mathcal{A}' = -\mathcal{A}$ وتصبح العلاقة (٢٣-٦) كالآتى :

$$\begin{aligned} \Psi &= \mathcal{A}(e^{ik.r} - e^{-ik.r}) = \mathcal{A}[\cos(k.r) + i \sin(k.r) - \\ &\quad \cos(k.r) + i \sin(k.r)] \\ &= 2\mathcal{A}i \sin(k.r) \end{aligned} \quad (6-24)$$

$$\begin{aligned} \therefore k.r &= (k_x \hat{i} + k_y \hat{j} + k_z \hat{k}) \cdot (x \hat{i} + y \hat{j} + z \hat{k}) \\ &= k_x x + k_y y + k_z z \end{aligned} \quad (6-25)$$

$$\therefore \Psi = 2\mathcal{A}i \sin(k_x x + k_y y + k_z z) \quad (6-26)$$

والآن باستخدام الشرط الحدى الثانى وهو :

$$\left. \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} \right\} = L \quad \text{عندما } \Psi = 0$$

$$\therefore \sin(k_x L + k_y L + k_z L) = 0 \quad (6-27)$$

وباعتبار المعادلة (٢٦-٦) فى الاتجاهات X، Y، Z كل على حدة، فإن :

$$\sin(k_x L) = 0 \quad \text{i.e. } k_x L = 0, \pi, \dots, n_x \pi \quad \therefore k_x = \frac{\pi}{L} n_x$$

$$\sin(k_y L) = 0 \quad \text{i.e. } k_y L = 0, \pi, \dots, n_y \pi \quad \therefore k_y = \frac{\pi}{L} n_y$$

$$\& \sin(k_z L) = 0 \quad \text{i.e. } k_z L = 0, \pi, \dots, n_z \pi \quad \therefore k_z = \frac{\pi}{L} n_z$$

$$(6-28)$$

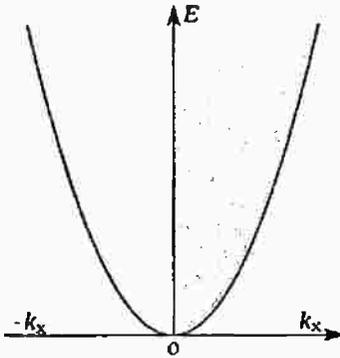
حيث n_x, n_y, n_z أعداد صحيحة موجبة أو مساوية للصفر. ومعنى ذلك، أن قيم K هى قيم منفصلة و متتابة أى أنها قيم مكمأة أو كمية (quantized). وبمعنى آخر، فإن تأخذ قيما محددة (مسموحة) فقط، وبالتالى فإن كلا من كمية الحركة ($\hbar k$) والطاقة ($\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$) تأخذان قيما معينة (مسموحة) فقط. والقيم المسموحة للطاقة تمثل بمناطق على شكل

أشرطة (bands) مفصولة بمناطق شريطية محرمة (شكل ٦-٥). ويمكن حساب اتساع المنطقة المحرمة بطريقة تقريبية، فإذا كان المعدن طوله $L = 10^{-2} \text{ m}$ فإن اتساع المنطقة المحرمة ΔE بين المنطقتين المسموحتين المقابلتين للقيمتين $n_x = 0$ و $n_x = 1$ يكون:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\pi^2}{L^2} (n_{x1}^2 - n_{x0}^2) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\pi^2}{L^2} \cong 4 \times 10^{-15} \text{ eV} \end{aligned}$$

وهذه القيمة الصغيرة جدا للفواصل الطاقية تؤكد أن المناطق المسموحة عبارة عن مناطق متصلة اتصالا زائفا أو شبه متصلة (quasicontinues).

والآن حيث أن علاقة التشتت هي علاقة تربيعية في k حيث كل من يصف نفس

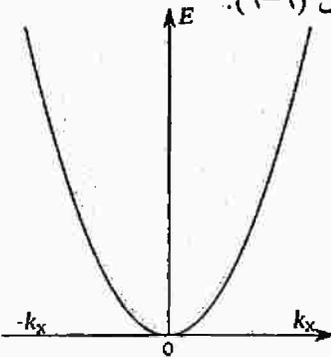


شكل (6-5): الحالات الطاقية المسموحة لقيم k_x الموجبة

الحالة الطاقية، لذلك يجب تعديل الشروط (٦-٢٨) بالضرب في العدد ٢.

$$i.e \quad k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y \quad \& \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z \quad (6-29)$$

ولهذا تعدل علاقة التشتت لتصبح ممثلة بالشكل (٦-٦).

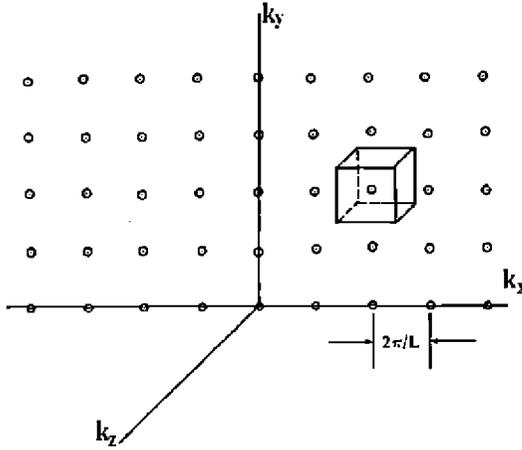


شكل (6-6): الحالات الطاقية المسموحة للإلكترونات الحرة لقيم k_x الموجبة والسالبة

كثافة الحالات Density of states

باعتبار العلاقة (29-6) فإن المتجه K يكون في الفراغ K شبكية مكعبة لها ثابت شبكية يساوي $\frac{2\pi}{L}$ ، حيث كل مجموعة من القيم تمثل خلية ابتدائية حجمها يساوي $(\frac{2\pi}{L})^3$ كما هو مبين بالشكل (7-6). ومن ناحية أخرى، فإن كل مجموعة من القيم (K_x, K_y, K_z) تعطى إحداثيات حالة كمية واحدة quantum state (أى تعطى إحداثيات نقطة واحدة في الفراغ K). ومعنى هذا أن عدد الحالات الكمية الإلكترونية في حجم معين تساوى عدد الخلايا الابتدائية في نفس الحجم. فإذا اعتبرنا حجم المنطقة المحدودة بالكرتين اللتين نصف قطرهما k و $k + dk$ شكل (6-8)، فإن حجم الطبقة الكروية dv تكون:

$$dv = 4\pi k^2 dk$$



شكل (7-6): عدد الحالات الكمية يساوى عدد الخلايا الابتدائية في نفس الحجم

ويكون عدد الحالات الكمية الإلكترونية dz في عنصر الحجم هو:

$$dz = \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi/L)^3} \quad (6-30)$$

$$\therefore dk = \frac{(2m_0)^{1/2}}{2\hbar E^{1/2}} dE$$

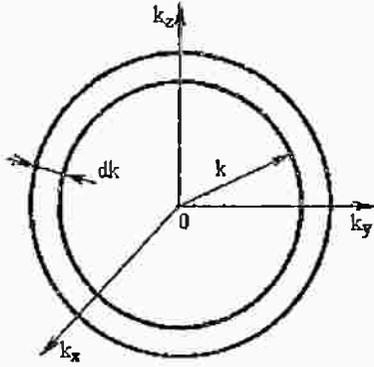
وباستخدام العلاقة (6-18) للتعويض عن $k^2 = \frac{2m_0 E}{\hbar^2}$ ، في العلاقة (6-30) نجد

$$dz = \frac{L^3}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} dE \quad (6-31)$$

أن:

وباستخدام مبدأ باولي الذي ينص على أن «كل حالة كمية يتواجد بها إلكترونان مختلفان في الحركة المغزلية»، فإن العلاقة الأخيرة تصبح كالتالي:

$$dz = \frac{2L^3}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE$$

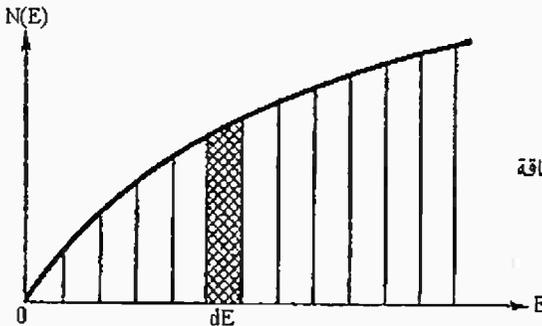


شكل (6-8) : حساب عدد الحالات الكمية في حجم ما في الفراغ k-

وتعرف كثافة الحالات $N(E)$ بأنها عدد الحالات الإلكترونية الموجودة في وحدة المدى الطاقى، أى أن:

$$N(E) = \frac{dz}{dE} = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$

والعلاقة السابقة تبين أن كثافة الحالات هي عبارة عن دالة نصف مربعة (semi square) فى الطاقة كما هو واضح من الشكل (6-9)، أى بزيادة الطاقة E فإن عدد الحالات $dz = N(E) dE$ يزداد، أى أن كثافة الحالات فى المنطقه الطاقية تزداد كلما زادت الطاقة.



شكل (6-9) : تغير كثافة الحالات مع الطاقة

نموذج الإلكترون ضعيف الارتباط

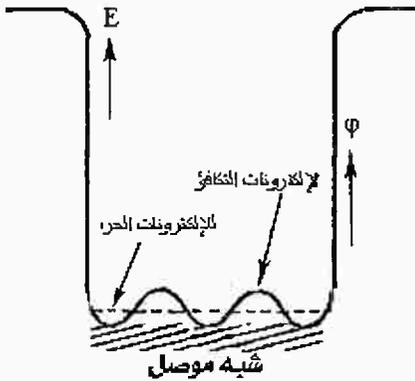
Weak binding electron approximation

بينما من قبل أن إلكترونات التوصيل في المعادن يمكن وصفها بشكل كاف بواسطة نموذج الإلكترون الحر، أما إلكترونات التكافؤ في حالة المواد شبه الموصلة التي يعتبر ارتباطها بالقلب الأيوني للذرات أكبر وبالتالي تأثرها بالمجال الدوري للشبكية البلورية أكبر فيمكن وصفها بدرجة كافية عن طريق نموذج الإلكترون ضعيف الارتباط الذي يقترح أن «حالة إلكترونات التكافؤ في شبه الموصل تختلف اختلافا طفيفا عن حالة الإلكترونات الحرة»، وهذا يعني أن:

$$U(r) = U^0(r) + \delta U(r)$$

حيث إن طاقة الجهد $U(r)$ لإلكترون التكافؤ تختلف عن طاقة الجهد $U^0(r)$ للإلكترون الحر بالقيمة المصححة $\delta U(r)$ الناشئة بسبب تأثير المجال الدوري للشبكية. شكل (10-6) يعطي وصفا لحالة إلكترونات التكافؤ طبقا لنموذج سمرفيد، حيث نلاحظ أن دالة الجهد $U(r)$ لإلكترونات التكافؤ تتأرجح حول الدالة $U^0(r)$ الخاصة بالإلكترونات الحرة بالقيمة $\delta U(r)$. ولذلك عند حل معادلة شرودنجر الخاصة بإلكترون التكافؤ، فإننا نتوقع الحصول على قيم لكل من Ψ , E تختلف اختلافا طفيفا عنها لحالة الإلكترونات الحرة. أي أن:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_k(r) &= \Psi_k^0 + \delta \Psi_k \\ E(k) &= E^0(k) + \delta E(k) \end{aligned} \right\} \quad (6-32)$$



شكل (10-6): حالة إلكترونات التكافؤ مقارنة بحالة الإلكترونات الحرة

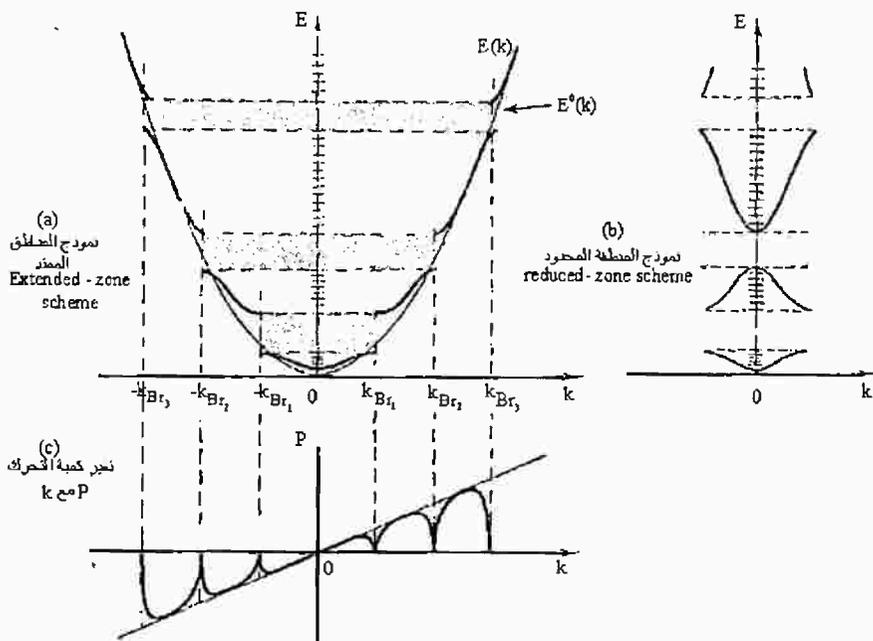
واضح أن شكل الدالة $\delta\Psi_k(r)$ وقيمة الطاقة δE_k يعتمدان على الشكل الترددي الفراغى للدالة $\delta U(r)$ ، أى يعتمدان على دورية الشبكية البللورية، وبالتالي يمكن القول، إن كلا من الدالة $\delta\Psi_k(r)$ ، δE_k تعتمد على قيمة المتجه الموجى k . ولما كانت قيمة δE_k صغيرة بالنسبة للقيمة E_k^0 والقيمة $\delta\Psi_k$ صغيرة بالنسبة للقيمة Ψ_k^0 فإن شكل التوزيع الطاقى $E(k)$ فى الفراغ- k للإلكترونات التكافؤ يكون مشابها له للإلكترونات الحرة فى الحالة العامة. ولكن عندما k تساوى k_{Br} التى تحقق شروط براج للتشتت فوق المستويات البللورية أو تكون قريبة منها، فإن الإلكترونات تنعكس ولا تستطيع الاستمرار فى نفس اتجاه حركتها، حيث تتكون موجة موقوفة وبالتالي فإن قيمة الدالة الموجية $\Psi_k(r)$ تختلف عن الدالة الموجية $\Psi_k^0(r)$ لدبرولى (التي تصف الإلكترون الحرة)، كذلك فإن قيمة الطاقة E_k تختلف بشدة عن قيمتها E_k^0 بعيدا عن مواضع الانعكاس.

ولقد بينت الحسابات أنه عند اقتراب k من القيمة k_{Br} من ناحية القيم الصغيرة للمتجه الموجى $|K|$ فإن قيمة E_k تحيد عن القيمة E_k^0 فى اتجاه نقص الطاقة، وعند اقتراب k من k_{Br} من ناحية القيم الكبيرة للمتجه $|K|$ فإن قيمة E_k تحيد عن القيمة E_k^0 فى اتجاه زيادة الطاقة، وعليه فإن الدالة $E(k)$ يحدث لها تقطعات عندما $k = k_{Br}$. لذلك، فإنه بسبب دورية دالة الوضع فى البللورة يتجزأ الفراغ - k بواسطة مستويات براج إلى مناطق سميت مناطق بريليون «Brillion's zones»، وهى مناطق مسموحة «allowed bands» حيث تكون الدالة فيها عبارة عن دالة شبه متصلة، أما حدود هذه المناطق عندما $(k = k_{Br})$ والتى يحدث عندها قطع للدالة فإنها تحد المناطق غير المسموحة والمعروفة بالمناطق المحرمة «forbidden bands» (شكل 6-11).

بعض الخصائص الهامة لعلاقة التشتت $E(k)$

1. يتضح من شكل (6-11) أن الدالة $E(k)$ تزيد زيادة مطردة مع زياد قيمة $|K|$ ماعدا عند حدود مناطق بريليون $k = k_{Br}$ فتكون قيمتها إما عظمى أو صغرى،
حيث:

$$\left. \frac{dE}{dk} \right|_{k=k_{Br}} = 0 \quad (6 - 33)$$



شكل (6-11): المناطق الطاقية السموحة والمحزمة (b&a) وتغير كمية تحرك الإلكترون مع المتجه الموجي (c) للإلكترونات ضعيفة الارتباط. المناطق المظللة تمثل المناطق المحزمة

٢. كما يتضح أيضا أن العلاقة $E(k)$ لا يمكن كتابتها بالصورة البسيطة $E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$ (التي تصف الإلكترون الحر) لكل قيم k خاصة بالقرب من المناطق الحدية. إلا أنه في مدى صغير لقيم k بالقرب من أي قيمة للمتجه k في مدى اتصال الدالة وعلى وجه الخصوص بالقرب من النقط الحدية ($k = k_{Br} = k_b$) يمكن أن نجزي الدالة $E(k)$ في مفكوك تايلور مع إهمال الحدود بعد الحد الثالث كالتالي:

$$E(k) = E(k_b) + \frac{(k-k_b)}{1!} \left. \frac{dE}{dk} \right|_{k_b} + \frac{(k-k_b)^2}{2!} \left. \frac{d^2E}{dk^2} \right|_{k_b} + \dots \quad (6-34)$$

$$\therefore \left. \frac{dE}{dk} \right|_{k_b} = 0$$

$$\therefore E(k) = E(k_b) + \frac{(k-k_b)^2}{2} \left. \frac{d^2E}{dk^2} \right|_{k_b} \quad (6-35)$$

ويوضع طاقة الإلكترون الحر على نفس صورة العلاقة (6-35) كالتالي:

$$E(k) = E(k_b) + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k - k_b)^2 \quad (6-36)$$

$$E(k_b) = 0, k_b = 0 \text{ حيث}$$

وبمقارنة العلاقتين (6-35)، (6-36) نجد أن الفرق $[E(k) - E(k_b)]$ لكلتا العلاقتين يكون عبارة عن دالة قطع مكافئ في القيم $(k - k_b)$ ، أي أن العلاقة (6-35) تصف إلكترونًا حرًا له كتلة m^* تعطى كالآتي:

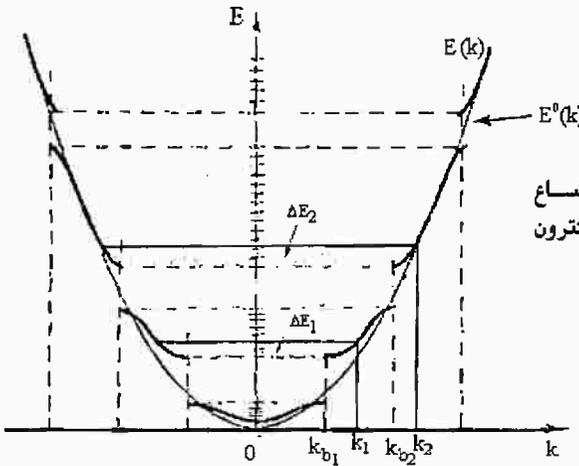
$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} \quad (6-37)$$

وتسمى m^* بالكتلة الفعالة للإلكترون (Effective mass of electron) وقيمتها يمكن أن تكون أكبر أو أصغر من كتلة الإلكترون الحر، كما أنها يمكن أن تكون موجبة أو سالبة تبعًا لقيمة المشتقة الثانية للطاقة بالنسبة للمتجه الموجي. من ذلك يتضح أنه يمكن التعامل مع إلكترون التكافؤ على أنه إلكترون حر له كتلة فعالة m^* وطاقة $(E = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2)$.

٣. المدى الطاقى ΔE_1 فى المنطقة المسموحة المحدود بواسطة القيمتين k_{b1}, k_1

شكل (6-12) يمكن الحصول عليه (على غرار العلاقة ٣٦) كالآتي:

$$\Delta E_1 = E(k_1) - E(k_{b1}) = \frac{\hbar^2}{2m_1^*} (k_1 - k_{b1})^2 \quad (6-38)$$



شكل (6-12): تحديد علاقة اتساع المنطقة الطاقية بالكتلة الفعالة للإلكترون

بنفس الطريقة فإن المدى الطاقى فى منطقة مسموحة أخرى والمحدد بواسطة القيمتين

k_{b2}, k_2 يكون كالآتى:

$$\Delta E_2 = E(k_2) - E(k_{b2}) = \frac{\hbar^2}{2m_2^*} (k_2 - k_{b2})^2 \quad (6-39)$$

$$i.e. \quad \frac{\Delta E_1}{\Delta E_2} = \frac{m_2^*}{m_1^*} \left(\frac{k_1 - k_{b1}}{k_2 - k_{b2}} \right)^2 \quad (6-40)$$

فإذا كان $(k_1 - k_{b1}) = (k_2 - k_{b2})$ ، أى عندما يكون عدد الحالات Δz واحداً في المديين ΔE_1 & ΔE_2 فإن:

$$\frac{\Delta E_1}{\Delta E_2} = \frac{m_2^*}{m_1^*} \quad (6-41)$$

وهذا يعنى أن:

$$\Delta E|_{\Delta z=const.} \propto \frac{1}{m^*} \quad (6-42)$$

أى أن المنطقة الطاقية يزداد اتساعها كلما قلت الكتلة الفعالة للإلكترون والعكس بالعكس فى حالة ثبوت عدد الحالات الكمية الإلكترونية.

٤. باستخدام العلاقة $E = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2$ فإنه يمكن الحصول على العلاقتين الآتيتين لكمية حركة وسرعة الإلكترون:

$$p = \frac{m^*}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (6-43)$$

$$v = \frac{p}{m^*} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (6-44)$$

ولما كانت قيمة $\frac{dE}{dk} = 0$ عند حدود مناطق بريليون، لذلك فإن قيمة كل من كمية الحركة p وكذلك قيمة السرعة v عند هذه الحدود تساوى صفراً (أنظر شكل 6-11).

٥. رغم أن المناطق المسموحة تبدو مفصولة بمناطق محرمة فى حالة البعد الواحد

(one dimension)، إلا أنها قد

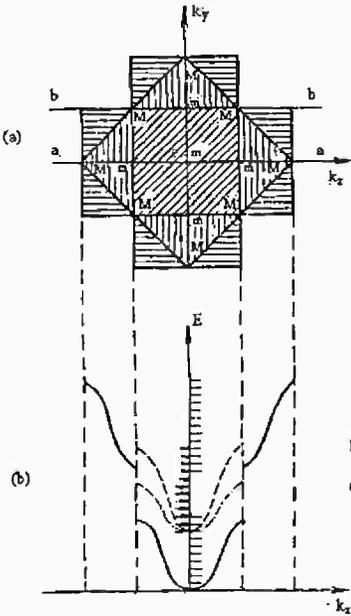
تتداخل فى حالة بعدين أو ثلاثة

وتختلفى المناطق المحرمة. وهذا يعتمد

على قيم الطاقة القصوى للمنطقة

السفلى وقيم الطاقة الصغرى للمنطقة

الأعلى شكل (6-13).



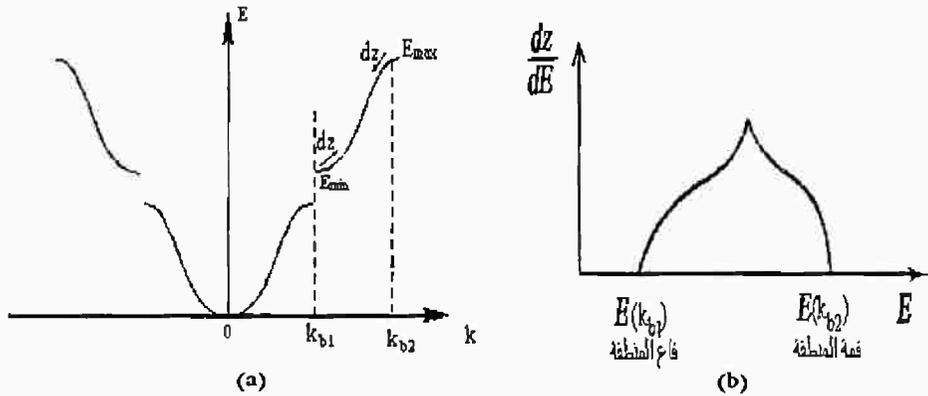
شكل (6-13): تتداخل المناطق المسموحة. m, M .
ترميزان لقيم الطاقة العظمى والصغرى لمنطقتى بريليون
الأولى والثانية

٦. يمكن كتابة كثافة الحالات في المنطقة الطاقية المسموحة بطريقة مماثلة لحالة الإلكترون الحر (معادلة (6-31)) كالآتي:

$$\frac{dz}{dE} = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2|m^*|}{\hbar^2} \right)^{3/2} |E - E_b|^{1/2}$$

$$i.e. \quad \frac{dz}{dE} \propto \left(\frac{2|m^*|}{\hbar^2} \right)^{3/2} |E - E_b|^{1/2} \quad (6-45)$$

حيث تنسب الطاقة E لقيمتها الحدية E_b عند النهاية القصوى الأقرب. لذلك، فإن الطاقة في العلاقة (6-45) تقاس بالنسبة للقيمة القصوى E_{b2} في النصف العلوي من المنطقة، وتقاس بالنسبة للقيمة الصغرى E_{b1} في النصف السفلي (شكل 6-14.a). وعليه فإن تحليل العلاقة (6-45) يبين أنه في حالة المنطقة المسموحة الواحدة ($m^* = \text{const}$)، فإن كثافة الحالات $\frac{dz}{dE}$ تزداد بازدياد الطاقة E في النصف السفلي للمنطقة، في حين تقل في النصف العلوي منها شكل (6-14.b).



شكل (6-14): كثافة الحالات قرب قمة وقاع المنطقة الطاقية (a)، تغير كثافة الحالات داخل المنطقة مع الطاقة (b)

التمثيل البياني لتغير الدالة $m^*(k)$ ومفهوم الفجوة

كما بينا، فإن طاقة إلكترونات التكافؤ و سرعتها والكتلة الفعالة لها في شبه الموصل يمكن إعادة كتابتها على الترتيب كما يلي:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

$$v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

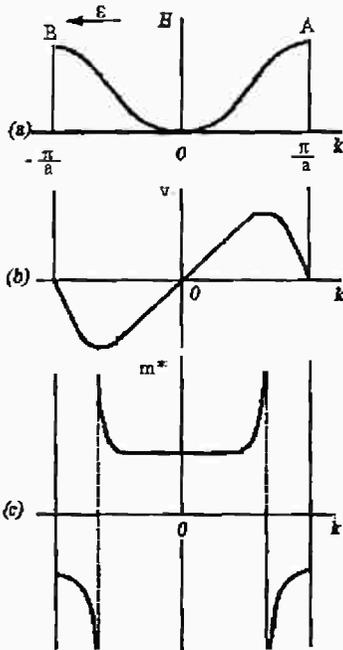
$$\& \quad m^*(k) = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} = \hbar \left(\frac{dv}{dk} \right)^{-1} \quad (6-46)$$

شكل (6-15) يعطي التمثيل البياني لهذه العلاقات الثلاثة داخل حدود منطقة بريليون الأولى. واضح أن $v(k)$ تتناسب طرديا مع ميل العلاقة $E(k)$ وأن $m^*(k)$ تتناسب عكسيا مع ميل العلاقة $v(k)$ ، ومن ذلك يمكننا استنتاج مايلي:

أ. بالقرب من $k=0$ تكون علاقة النشتت علاقة تربيعية (quadratic)، أي أن $E \propto k^2$ ، لذلك فإن العلاقة $v(k)$ تكون علاقة خطية (حيث $v \propto k$) لها ميل موجب. وعليه، فإن m^* تكون لها قيمة موجبة ثابتة.

ب. عند نقط انقلاب المنحنى $E(k)$ ، تأخذ السرعة $v(k)$ قيمة قصوى (إما عظمى أو صغرى) وبالتالي تؤول m^* إلى $\pm\infty$. فعند الاقتراب من القيمة القصوى مع اتجاه زيادة قيم $|K|$ فإن m^* تؤول إلى $\pm\infty$ ، بينما عندما نقرب للقيمة القصوى مع اتجاه نقص قيم $|K|$ ، فإن m^* تؤول إلى $-\infty$.

ج. بالقرب من قمة المنطقة المسموحة، حيث يقترب $E(k)$ من قيمتها القصوى، تتحول $v(k)$ إلى علاقة خطية ميلها سالب، وتأخذ m^* قيمة محددة سالبة.



شكل (6-15): التمثيل البياني لطاقة الإلكترونات (a)، سرعتها (b)، وكتلتها الفعالة (c) مع المتجه الموجي داخل حدود منطقة بريليون الأولى

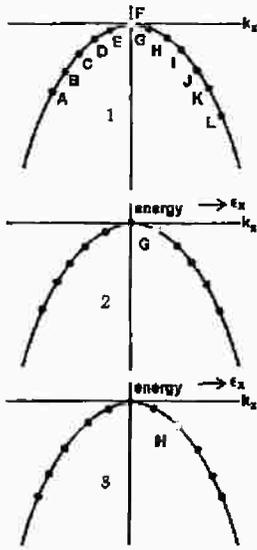
د. بالقرب من النقطتين A & B فإن منحنى العلاقة $E(k)$ يكون أفقياً تقريباً، ولذلك تكون $\frac{dE}{dk} = 0$ ، والسرعة تساوى صفراً كذلك، وهذا بسبب توقف الإلكترونات ثم انعكاسها من سطح براج عند حدود منطقة بريليون، حيث يغير كل من المتجه الموجى k وكمية الحركة p إشارتهما، ويعتقد أن الإلكترون يترك النقطة A ويظهر عند النقطة B.

والآن كيف يتحرك الإلكترون بعد انعكاسه على مستوى براج عند حدود المنطقة المسموحة ضد اتجاه حركته المحكومة بواسطة قوة المجال؟!

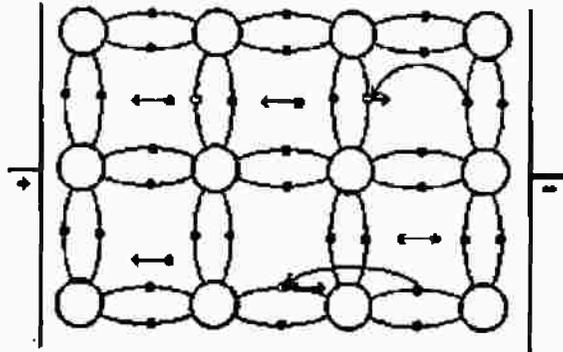
كما نعلم، فالقوة المؤثرة على الإلكترون والناشئة من مجال الشبكية هي قوة كهربية، لذلك فهي تؤثر على الشحنة وتسبب حركتها بعجلة (a) في اتجاه المجال إذا كانت الشحنة موجبة أو ضد اتجاهه إذا كانت الشحنة سالبة. إذن فالإلكترون المتحرك من B إلى A تحت تأثير قوة المجال لا يستطيع الحركة في الاتجاه المضاد بعد ارتداده فوق سطح براج عند حد منطقة بريليون (عند النقطة A) إلا إذا عكست شحنته حتى يتسنى للقوة أن تحركه بعجلة (a) في اتجاه المجال. وحيث إن الكتلة الفعالة لها قيمة سالبة محددة بالقرب من حدود منطقة بريليون، فإنه يمكن كتابة عجلة الحركة بالصورة التالية:

$$\mathbf{a} = \frac{-e\mathbf{E}}{-m^*} = \frac{e\mathbf{E}}{m^*} \quad (6 - 47)$$

تبين هذه المعادلة أنه عند الحد A لمنطقة بريليون تنعكس حوامل الشحنة (الإلكترونات) من مستويات براج بعجلة حركة لها نفس اتجاه المجال وبشحنة موجبة (+e)، مما يسمح لها بالحركة عكس اتجاهها الأول (أى في اتجاه المجال). وهذا يعنى أن حامل شحنة جديد موجب الشحنة وله كتلة فعالة موجبة $|m^*|$ قد تولد، حيث أطلق عليه فجوة (hole). كذلك، عند وصول الفجوة إلى الحد B لمنطقة بريليون تختفى ويظهر بنفس الكيفية بدلا منها إلكترون ليستطيع التحرك ضد اتجاه المجال. وعموماً، فإن الإلكترون يظهر عند B ويختفى عند A والعكس بالنسبة للفجوة. وتتواجد الفجوات فقط بالقرب من قمة منطقة التكافؤ، وليس لها وجود في منطقة التوصيل التي لا يمكن أن تكون منطقة مليئة على الإطلاق، وبالتالي لا تتواجد حوامل شحنة بالقرب من قممها. والفجوة لا يمكنها التحرك بذاتها لأنها عبارة عن فراغ أو موضع لإلكترون ناقص، ويتم انتقالها من موضع لآخر عن طريق انتقال إلكترون للأمام هذا الفراغ وتظهر في موضعه فجوة. ومع تكرار ذلك، تنتقل الفجوة من مكان لآخر في اتجاه مضاد لحركة الإلكترونات شكل (16-6).



(a)



(b)

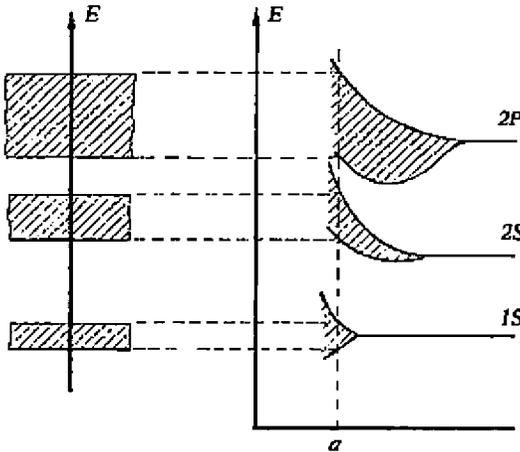
شكل (16-6) : حركة الفجوات قرب قمة منطقة التكافؤ (a)، وحركة الفجوات في البلورة (b)

تقريب الترابط المحكم Tight-binding approximation

يفترض هذا النموذج (كما سبق ذكره) أن حالة الإلكترونات قوية الارتباط مع الأنوية في الجسم الصلب تختلف اختلافا طفيفا عنها في الذرة المعزولة. والدراسة المتعمقة بينت أن النتائج المعطاة بهذا النموذج لا تختلف كثيرا عن تلك النتائج التي أمكن الحصول عليها باستخدام نموذج إلكترونات التكافؤ ضعيفة الارتباط. وباختصار، فإنه طبقا لهذا النموذج " فإنه عند تقريب الذرات المعزولة من بعضها البعض لتكوين البلورة تنبجج المدارات الطاقية الذرية في مناطق طاقية " كما هو مبين بشكل (17-6)، حيث يمكن التأكيد على الخصائص التالية:

١. المناطق المسموحة تنفصل عن بعضها بمناطق محرمة، واتساع المناطق المحرمة للإلكترونات المرتبطة ارتباطا قويا بالأنوية يكون أكبر منه للمناطق المسموحة.
٢. كل منطقة مسموحة لها وزنها الإحصائي الخاص «g» وهو عدد الإلكترونات التي يمكن أن تشغل الحالات في المنطقة.
٣. عدد الحالات ثابت القيمة، أي أن عدد الحالات في الذرات المعزولة تساوى

- عدد الحالات في البلورة المتكونة من هذه الذرات.
٤. مع ازدياد قيمة العدد الكمي الرئيسي n فإن المناطق المسموحة تتسع والمناطق المحرمة تضيق.
٥. عملية المقابلة هذه بين مستويات الطاقة في الذرة المعزولة والمناطق الطاقية في البلورة ممكنة أيضا لمعظم الحالات، ففي حالة الـإلكترونات ضعيفة الارتباط، فإن المناطق المحرمة تكون موجودة ولكنها صغيرة وقد تختفي أحيانا بسبب عملية التداخل بين المناطق المسموحة، ولكن للإلكترونات الحرة فهذه المقابلة غير ممكنة.
٦. لو كان لدينا عدد N_1 ذرة صوديوم، N_2 ذرة كلور فعند تكوين بلورة كلوريد الصوديوم NaCl فإن المستويات في ذرات الصوديوم تكون منطقة طاقية وفيها عدد المستويات يساوي N_1 ، كذلك المستويات 1s لذرات الكلور تكون منطقة طاقية وعدد المستويات فيها يساوي N_2 . لذلك فإن تسمية المنطقة الطاقية باسم المستوى الذري التي تكونت منه تكون غير كافية، ويلزم الإشارة إلى نوع الذرة التي تكونت منها هذه المنطقة. فإذا رمزنا للمركب NaCl بالرمز MX حيث M تدل على ذرات الصوديوم، X تدل على ذرات الكلور فإن :
- P-zone المكونة من ذرات الصوديوم تسمى PM-zone
- S-zone المكونة من ذرات الكلور تسمى SX-zone



شكل (17-6): المناطق الطاقية طبقا لنموذج الارتباط الإلكتروني القوى

٧. مما سبق يتبين أن التركيب الطاقى للمناطق متشابه فى حالتى الإلكترونات ضعيفة الارتباط والإلكترونات قوية الارتباط، لذلك فهذه المناطق لا تكون ناتجة بسبب طبيعة التقريبات المستخدمة وإنما تعتبر خاصية لكل الإلكترونات فى الجسم الصلب.

المعادن، أشباه الموصلات، العازلات

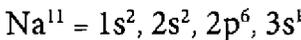
لما كانت المدارات العميقة ($1s^2, 2s^2, \dots$) تكون مناطق طاقية مليئة تماما (شكل 18-6)، فإنه لا يمكنها المشاركة فى عملية التوصيل الكهربى أو أى عمليات ديناميكية أخرى فى الجوامد، وتكون المناطق الفعالة فى هذه العمليات الانتقالية هما منطقتا التكافؤ (b, V) والتوصيل (b, C). لذلك جرت العادة عند الحديث عن المناطق الطاقية أن تهمل كل المناطق العميقة ونكتفى بالتعامل مع منطقتى التكافؤ والتوصيل والمنطقة المحرمة إن وجدت بينهما شكل (19-6). وطبقا لنظرية الشريط (Band theory)، فإن المعادن تتميز بعدم وجود منطقة محرمة بين منطقتى التوصيل والتكافؤ. أما المواد التى لها $E_g \leq 2 - 3 \text{ eV}$ فلقد صنفت على أنها مواد شبه موصلة. وتسمى المواد بالعازلات إذا كان لها $E_g > 3 \text{ eV}$.

تأثير امتلاء منطقة التكافؤ على التوصيل الكهربى

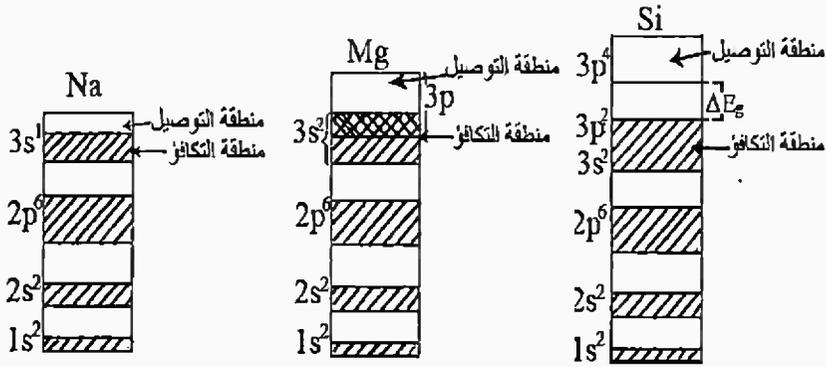
لما كانت المناطق الطاقية العميقة خاملة كهربيا، فإن قدرة المادة على التوصيل الكهربى تتحدد فقط من كيفية تكوين منطقة التكافؤ، والتى يمكن أن تكون:

أ- مليئة جزئياً:

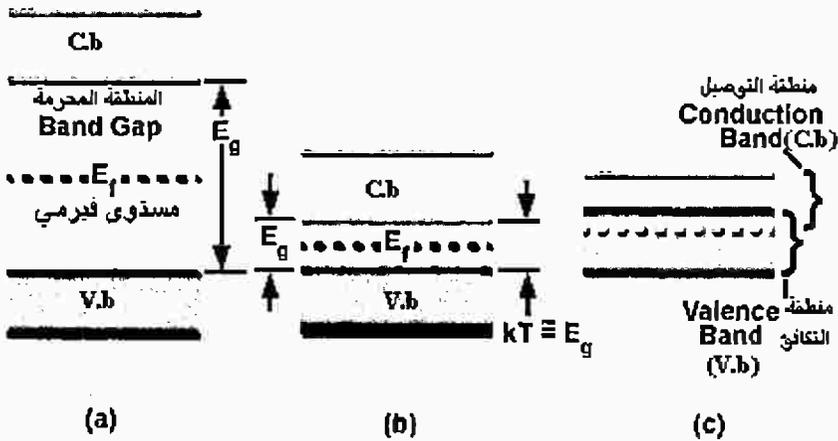
فى هذه الحالة فإنه عند تطبيق مجال كهربى خارجى تتحرك الإلكترونات فى الأماكن المجاورة الخالية للشبكية البللورية مسببة توصيلا كهربيا. وينتمى لهذا النوع كل من عناصر الفلزات القلوية مثل: Li, Na, K, Rb, Cs وبعض العناصر الأخرى مثل: Cu, Ag, Au ، وكمثال سنأخذ عنصر الصوديوم حيث:



المناطق من $1s$ حتى $2p$ مليئة كليا بالإلكترونات بينما المنطقة $3s$ مليئة جزئياً شكل (18-6)، لذلك فهى تبدو كمناطقين متجاورتين إحداها مليئة (تمثل منطقة التكافؤ) والأخرى خالية (وتمثل منطقة التوصيل).



شكل (18-6): اعتماد خصائص المادة على كيفية تكوين منطقة التكافؤ



شكل (19-6): المناطق الطاقية الفعالة في كل من العازل (a)، شبه الموصل (b) والمعدن (c)

ب- مليئة كلياً ومتداخلة مع منطقة خالية

وفي هذه الحالة يمكن لإلكترونات التكافؤ أن تتحرك في المنطقة الخالية مسببة توصيلاً كهربياً عند وجود مؤثر خارجي، وينتمي لهذا النوع عناصر المجموعة الثانية في جدول مندليف، فمثلاً تتوزع إلكترونات الماغنسيوم بالصورة: $Mg^{12} = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$ ، حيث تمثل منطقة التكافؤ الحالات $3s$ وهي مليئة كلياً بالإلكترونات مما يعطي انطباعاً كأن الماغنسيوم عازل، إلا أنه وجد أن المنطقة $3s$ تتداخل مع المنطقة $3p$ حيث تصبح $3s$ هي منطقة التكافؤ، $3p$ هي منطقة التوصيل شكل (18-6). وعند تأثير مجال كهربائي خارجي تتحرك الإلكترونات في المنطقة الخالية $3p$ مسببة توصيلاً كهربياً.

ج- مليئة كلياً بالإلكترونات

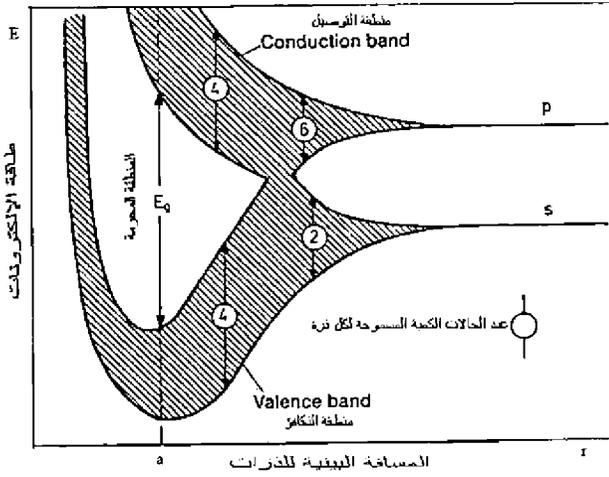
المنطقة المليئة كلياً بالإلكترونات تمثل منطقة التكافؤ، وتمثل منطقة التوصيل بمنطقة أخرى خالية تماماً، والمسافة الطاقية التي تفصل بينهما تكون كبيرة للدرجة التي تجعل من الصعب على الإلكترونات أن تنتقل من المنطقة المشغولة إلى الخالية في الظروف العادية، وعليه فالمواد التي تنتمي لهذا النوع تعتبر عازلات كهربياً. فمثلاً $Cl^{17} = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5$ & $Na^{11} = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$ باللورة من كلوريد الصوديوم عن طريق انتقال إلكترون من الصوديوم إلى الكلور ليصبح :

$$Na^{(+) = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^0} \text{ \& } Cl^{(-) = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6}$$

وتمثل المنطقة منطقة $Cl^{(-)} (3p^6)$ التكافؤ، و $Na^{(+)} (3s^0)$ منطقة التوصيل، والمسافة الطاقية بينهما تمنع انتقال الإلكترونات بين منطقتي التكافؤ والتوصيل في الظروف العادية.

د- منطقة التكافؤ في عناصر المجموعة الرابعة (أشباه الموصلات)

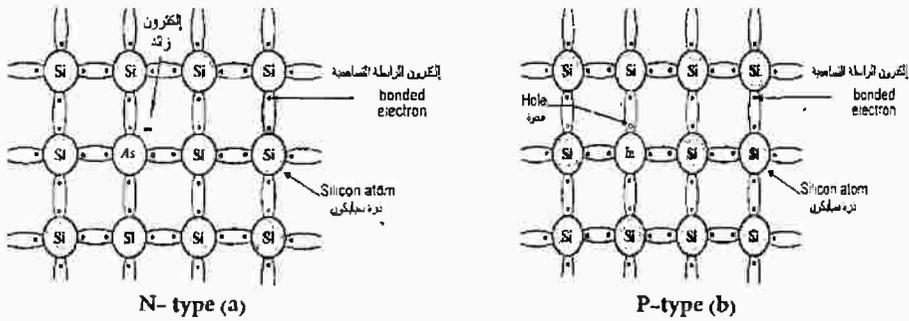
تعتبر عناصر المجموعة الرابعة مثل C, Si, Ge, Sn عازلات في درجات الحرارة العادية (أشباه الموصلات حالة خاصة من العازلات)، ولنأخذ على سبيل المثال عنصر السيليكون $Si^{14} = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$ والذي توزيعه الإلكتروني يعطى انطباعاً بأنه نوع من الموصلات الكهربائية بسبب امتلاء $3p$ جزئياً. إلا أنه تبين أن منطقة التكافؤ تتكون من الحالات $3s$ وحالات فرع واحد من $3p$ ، فـ حين تتكون منطقة التوصيل من حالات الفرعين الآخرين من $3p$. وبذلك تكون منطقة التكافؤ مليئة كلياً ومنطقة التوصيل خالية تماماً من الإلكترونات. والمسافة الطاقية بينهما تحدد درجة عازلية هذا العنصر، وهو ما يحدث لكل عناصر المجموعة الرابعة (شكل 20-6). قبل تكون الرابطة البلورية فإن الحالات $3p$ يكون بها ٦ أماكن، مشغول منها مكانان فقط. وبعد الترابط وتكوين البلورة تشتمل منطقة التكافؤ على كل الحالات المشغولة وعددها أربع حالات، بينما تضم منطقة التوصيل الحالات الأربع الخالية، وتفصلهما منطقة محرمة اتساعها E_g .



شكل (20-6) : تكون المناطق
الطاقية في عناصر المجموعة
الرابعة للجدول الدوري

نظرية الشوائب في التركيب الإلكتروني Elementary theory of impurity state

بللورات أشباه الموصلات من المجموعة الرابعة للجدول الدوري تتكون عن طريق الرابطة التساهمية بين ذراتها. وإحلال بعض الذرات الشائبة محل الذرات الأصلية يؤدي إلى تغيير جوهري في خصائصها الفيزيائية. ويعرف شبه الموصل الخالي من الشوائب بشبه الموصل الذاتي أو النقي pure or intrinsic semiconductor، ويتساوى فيه تركيزا الإلكترونات والفجوات. وشبه الموصل الذي يحتوى على ذرات شائبة يعرف بشبه الموصل الشائبي impure or extrinsic، فإذا كانت الذرات الشائبة خماسية التكافؤ (كذرات الزرنيخ مثلا)، فإنه يتبقى في البلورة إلكترون زائد excess electron عن حاجة الرابطة التساهمية شكل (21.a-6)، ويسمى في هذه الحالة بشبه الموصل الإلكتروني N-type، حيث تشكل الإلكترونات غالبية حاملات الشحنة majority of carriers، كما تسمى ذرات الزرنيخ بالذرات المعطية donors. أما إذا كانت الذرات الشائبة ثلاثية (مثل ذرات الإنديوم)، فإن الرابطة التساهمية تصبح غير مكتملة لاحتياج أحد أطرافها إلى إلكترون، حيث يعبر عن ذلك بفجوة hole موجبة الشحنة شكل (21.b-6). وتسمى الذرات الشائبة الثلاثية بالذرات الآخذة acceptors ويسمى شبه الموصل بشبه الموصل الفجوى P-type، وتشكل الفجوات غالبية حاملات الشحنة في بلورة هذا النوع.



شكل (21-6): التركيب البللوري لشبه الموصل الشائبي

ولقد تبين أن وجود تركيزات صغيرة من الذرات الآخذة أو المعطية في هذه البللورات يؤدي إلى تكوين مستويات طاقة E_g أو E_h في المنطقة المحرمة بالقرب من قمة منطقة التكافؤ أو قاع منطقة التوصيل على الترتيب.

فالإلكترون الزائد من ذرة الزرنيخ يمكن أن يتفاعل مع عدد كبير من ذرات السيليكون، مما يجعل قوة ارتباطه (قوة كولوم) ضعيفة نسبياً بأيون الزرنيخ، وحيث إنه يتحرك في مجال الأيون الموجب لذرة الزرنيخ فإنه بذلك يسلك سلوكاً مشابهاً لإلكترون ذرة الهيدروجين. لهذا فإننا سوف نتبع نفس الخطوات في حل معادلة شرودنجر تماماً كما في نموذج ذرة الهيدروجين، إلا أنه يجب أن نأخذ في الاعتبار العاملين الإضافيين الآتيين:

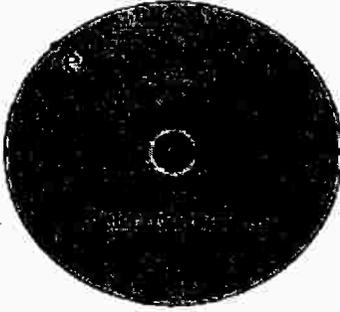
الأول: أن إلكترون الذرة الشائبة لا يتواجد فقط في مجال كولوم لأيون الذرة الشائبة وإنما يؤثر عليه أيضاً المجال الدوري للشبكية البللورية، لذلك فمن الضروري ألا نتعامل مع كتلته الحقيقية بل يجب أن نتعامل مع كتلته الفعالة m .

الثاني: أن التفاعل بين الإلكترون والأيون الموجب ذي الشحنة ze يحدث داخل الجسم الصلب الذي له ثابت عزل كهربى ϵ يختلف عنه في حالة الفراغ، لذلك يلزم إدخال قيمة ϵ في علاقة طاقة الوضع للإلكترون الشائب (شكل 22-6). وباعتبار هذين العاملين فإن طاقة الوضع $U(r)$ للإلكترون يمكن أن تحدد بالعلاقة الآتية:

$$U(r) = \frac{-ze^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \quad (6-48)$$

وتصبح معادلة شرودنجر التي تصف هذا الإلكترون كالتالي:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \right) \Psi_a = E_n \Psi_a$$



شكل (22-6): الإلكترون الزائد لذرة الزرنيخ يسلك سلوكا مشابها لإلكترون ذرة الهيدروجين

وباستخدام نفس الخطوات كما في حالة إلكترون ذرة الهيدروجين لحل معادلة شرودنجر السابقة يمكن إيجاد E_n كالتالي:

$$E_n = E_c - \frac{m^* z^2 e^4}{8h^2 \epsilon_0^2 \epsilon^2} \cdot \frac{1}{n^2} = E_c - \frac{m_0 z^2 e^4}{8h^2 \epsilon_0^2 \epsilon^2} \cdot \frac{m^*}{m_0} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (6-49)$$

$$\& n = 1, 2, 3, \dots$$

حيث E_n - الموضع الطاقى للمستوى الشائبي رقم n ، والذي يقع في المنطقة المحرمة تحت قاع منطقة التوصيل كما يتضح من العلاقة (49-6). عندما $n=1$ فإن طاقة المستوى الأساسي تكون كالتالي:

$$E_1 = E_c - \frac{m_0 z^2 e^4}{8h^2 \epsilon_0^2 \epsilon^2} \cdot \frac{m^*}{m_0} = E_d$$

وبالتعويض عن e, m_0, ϵ_0 بقيمها العددية وأخذ الطاقة بالإلكترون فولت نحصل على:

$$E_1 = E_c - \frac{13.52 z^2}{\epsilon^2} \left(\frac{m^*}{m_0} \right) = E_d \quad (6-50)$$

وتكون طاقة التآين للمستوى الأساسي هي:

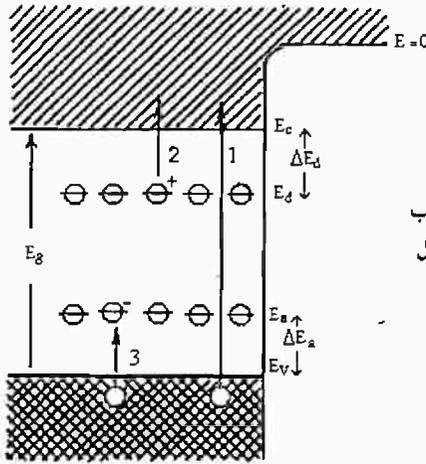
$$\Delta E_d = E_c - E_d = \frac{13.52 z^2}{\epsilon^2} \left(\frac{m^*}{m_0} \right) \text{ eV} \quad (6-51)$$

بالتعويض في العلاقة (49-6) من (51-6) نجد أن:

$$E_n = E_c - \frac{\Delta E_d}{n^2} \quad (6-52)$$

نستنتج من ذلك أن:

١. المستوى الأساسي يقع تحت منطقة التوصيل بالمسافة ΔE_d ، ويقع المستوى n على بعد $\frac{\Delta E_d}{n^2}$ تحت منطقة التوصيل شكل (23-6).



شكل (23-6): المستويات الطاقية لذرات الشوائب والإنتقالات الإلكترونية المختلفة في شبه الموصل

٢. طاقة التأين تعتمد على Z^2 (حيث Z هي شحنة أيون الشائب وهي في حالتنا هذه تساوى شحنة إلكترون واحد بإشارة موجبة، أى أن $Z=1$).

٣. حيث أن $\Delta E_d \propto Z^2$ لذلك فالمستوى الشائبي الذى ذرته تعطى ٢ إلكترون يقع أسفل المستوى الذى تعطى ذرته إلكترون واحد.

وفى حالة الشوائب الآخذة يمكن بحل معادلة شرودنجر أن نحصل على:

$$E'_n = E_v + \frac{\Delta E_a}{n^2} \quad (6-53)$$

حيث:

$$\Delta E_a = \frac{13.52z^2}{\epsilon^2} \left(\frac{m^*}{m_0} \right) eV \quad (6-54)$$

المستوى الأساسى للذرات الآخذة يقع فوق قمة منطقة التكافؤ E_v بالمسافة الطاقية ΔE_d شكل (٦-٢٣)، بينما المستوى رقم n يقع أعلى قمة منطقة التكافؤ بالمسافة $\frac{\Delta E_a}{n^2}$. كذلك المستويات $n=2,3,\dots$ تقع تحت المستوى الأساسى للذرات الآخذة.

تمثيل العمليات الإلكترونية على المخطط الطاقى

كما علمنا، فإن منطقتى التكافؤ والتوصيل فى المعدن يتكونان إما من منطقة واحدة أو من منطقتين متداخلتين (overlapped)، حيث تميل الإلكترونات لشغل الأماكن ذات الطاقة المنخفضة مكونة منطقة التكافؤ، أما الأماكن الخالية (الأعلى طاقة) فإنها تكون منطقة التوصيل، لذلك فالإلكترون فى المعدن لا يحتاج تقريبا لطاقة كى ينتقل من منطقة التكافؤ إلى منطقة التوصيل، حيث تعتبر الإلكترونات حرة وتعتبر الذرات متآينة. أما فى أشباه الموصلات (أو العازلات)، فإن عملية تأين ذرة المادة نفسها يعنى

أن إلكتروننا (أو أكثر) قد انفصل عن الذرة وأصبح حرا ليتحرك في فراغ البللورة تاركا خلفه أيونا موجبا (فراغ موجب hole). هذه العملية يمكن تمثيلها على المخطط الطاقى بالانتقال ١ من منطقة التكافؤ إلى منطقة التوصيل لشبه الموصل سواء كان نقياً أو شائبا (شكل 23-6)، حيث ينتج عن ذلك إلكترون حر في منطقة التوصيل وفجوة في منطقة التكافؤ. والقيمة الطاقية لهذا الانتقال تعبر عن طاقة تأين ذرة المادة. عندما تتأين الذرة المعطية، فإنها تفقد إلكترونات يتجول في البللورة حرا، وتصبح الذرة أيونا موجبا، تمثل هذه العملية بالانتقال 2. أما الذرة الآخذة فتتأين عندما تكتسب إلكترونات (ليكن ذلك عن طريق خلع أحد إلكترونات التكافؤ لشبه الموصل) فتتحول الذرة إلى أيون سالب ويتكون فى موضع الإلكترون المخلوع فجوة موجبة. يمثل هذا بالانتقال 3. المسافة الطاقية للانتقال 2 أو 3 تعبر عن طاقة التأين للذرة المعطية أو الآخذة على الترتيب.

