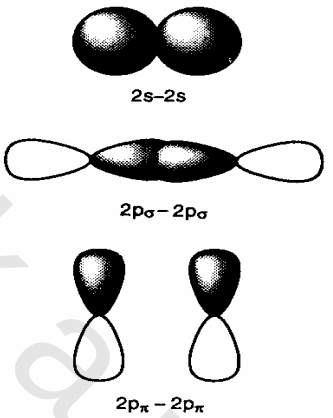
الفصل الثاني

نظرية الشريط
BAND THEORY

توسع نظرية الشريط أفكار نظرية المدارات الجزيئية التي طورت لمعالجة جزيئات بسيطة، إلى المواد الصلبة اللامتناهية. إنها مفيدة بالأخص لمناقشة التوصيل الكهربي والخواص المغناطيسية للمركبات حيث التداخلات بين المكونات المختلفة، ذرات كانت أم جزيئيات، مهمة. وبالتالي فهي مفيدة للمسح الموجز للمفاهيم الأساسية الموضحة لتحليل المدار الجزيئي للارتباط في جزيئات ثنائية الذرات بسيطة مشتقة من ذرات الصف الثاني مثل B_2 ، C_2 ، N_2 ، O_2 .ففي حالة أن ذرتي الجزيء ثنائي الذرات المنعزلة في الأساس قربت من بعضها تنشأ مدارات جزيئية كانت ممركزة على كل الجزيء وذلك عن طريق ائتلاف المدارات الذرية المتوائمة التماثل. الائتلافات 2s-2s و$2p_\sigma$-$2p_\sigma$ و $2p_\pi$-$2p_\pi$ التي تقع في هذه المجموعة موضحة بالشكل رقم (٢,١). المدارات الجزيئية الناتجة عند مسافة الاتزان مبينة بالشكل رقم (٢,٢). طالما أن هناك في الأصل 8 مدارات تكافؤ ذرية فتتولد 8 مدارات جزيئية في تماثلاتها مبينة في الشكل رقم (٢,٢). الطاقات النسبية للمدارات تحدد أساساً باشبينات القياس التالية :

١- كفاءة الائتلاف المداري بين ذرتين أي 2s-2s ، $2p_\sigma$-$2p_\sigma$ ، $2p_\pi$-$2p_\pi$.

كلما كبر الائتلاف كبر الفرق في الطاقة بين الاندماج الرابط والنابذ للارتباط ، $\sigma_g - \sigma_u^*$ و $\pi_u - \pi_g^*$.



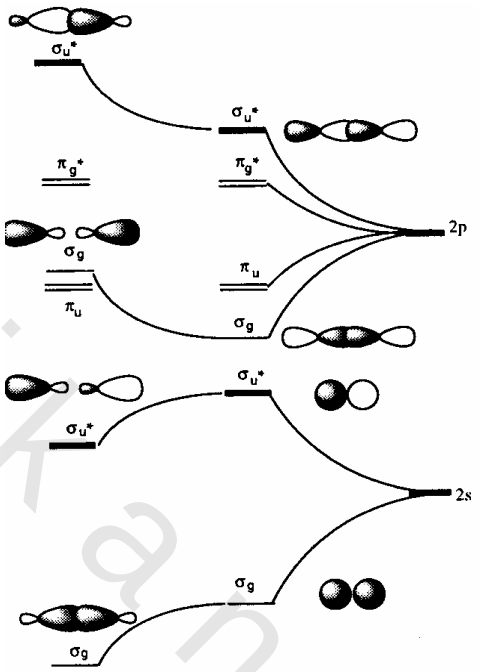
الشكل رقم (٢,١). ائتلاف زوجي بين مدارات التكافؤ في جزيء ثنائي الذرات.

تعطي أدناه البنيات الالكترونية للجزيئات ثنائية الذرات بالصف الثاني – لكل منها البنية الالكترونية المركزية $\sigma_g - \sigma_u$

B_2	$1\pi_u^2$		
C_2	$1\pi_u^4$		
N_2	$1\pi_u^4$	$2\sigma_g^2$	
O_2	$2\sigma_g^2$	$1\pi_u^4$	$1\pi_g^2$
F_2	$2\sigma_g^2$	$1\pi_u^4$	$1\pi_g^4$

يفسر الاختلاط s-p ملء المدارات في الحالات المستقرة للجزيئات ثنائية الذرات B_2-N_2 بالنسبة إلى O_2 و F_2، فإن الاختلاط s-p ينخفض لأن الفاصل الكبير في s-p مثلاً مدارات $2\sigma_g$ و $1\pi_u$ يكون معكوساً.

obeikandi.com



الشكل رقم (٢,٢). تكوين المدارات الجزيئية في جزيء ثنائي الذرات توضح طاقات مدارات التكافؤ للذرات المنفصلة في الجانب الأيمن. تبين مستويات الطاقة في المركز تلك المدارات الجزيئية التي تنتج إذا أخذت المدارات البينية (بين الذرات) بطريقة زوجية أي s مع s و p مع p. يوضح في الجانب الأيسر أثر الاختلاط s-p، وتنفر المدارات الجزيئية المتوائمة التماثل تنفر من بعـــضها البعض.

٢- طاقات مدارات s وp للذرات المنعزلة مهمة لأن طاقات الاستقرار التي نوقشت في ١ أشير إليها منسوبة لطاقات مدارات s و p.

لقد أهمل مخطط المدارات الجزيئية الناتج في الشكل رقم (٢,٢) إمكانية ائتلاف مدار s في ذرة مع مدار p في ذرة أخرى والعكس بالعكس، وهي مسموح بها تماثلياً. يعتمد المدى للتداخل على الائتلافات الداخلة والفصل بين مدارات 2s و 2p .هذا التداخل الملحق قد أدخل في مخطط المدار الجزيئي بالسماح للمدارات الجزيئية التي لها

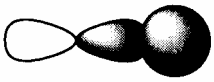
نفس التماثل لتتداخل بطريقة ما بحيث أن المكون الرابط يكون قد استقر وأن المكون النابذ للارتباط يكون قد أثير. لقد وضحت هذه التداخلات في الجانب الأيسر من الشكل رقم (٢,٢) والائتلافات المدارية الذرية المساهمة في اختلاط صفة s و p موضحة بالشكل رقم (٢,٣).

إن هذا التحليل للمدار الجزيئي البسيط نسبياً مفيد لأنه يمدنا بتبرير للمظاهر التجريبية التالية:

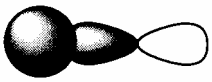
١- الترتيب الالكتروني للجزيئات في الحالة المستقرة التي تنتج عن ملء المدارات الجزيئية بناءاً على قانون أوفباو (قاعدة البناء). إن التوسيم الصحيح للترتيبات الالكترونية للحالة المستقرة يتطلب أن نأخذ بعين الاعتبار الاختلاط بين مدارات s و p الذي نوقش أعلاه.

٢- تصل طاقات التفكك للجزيئات ثنائية الذرات الموضحة بالشكل رقم (٢,٤) إلى قمتها عند N_2. بالنسبة إلى هذا الجزيء، فإن المدارات الجزيئية المولدة من غلاف p هي بالتأكيد نصف ممتلئة حيث مكونات الربط σ و π مساهمة في رتبة الرابطة الأعلى الثلاثية.

هذه الأفكار يمكن أن يتوسع لصلب لا متناهي حيث كل الذرات منظمة بشكل تعبئة مقفلة بالتعديلات التالية. إذا جلبت أعداد كبيرة من الذرات بقرب بعضها البعض تتولد مجموعة مدارات جزيئية متقاربة المسافات جداً، وليس مدارات قليلة متباعدة.

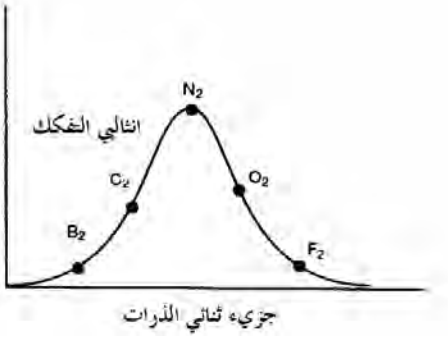


2p–2s



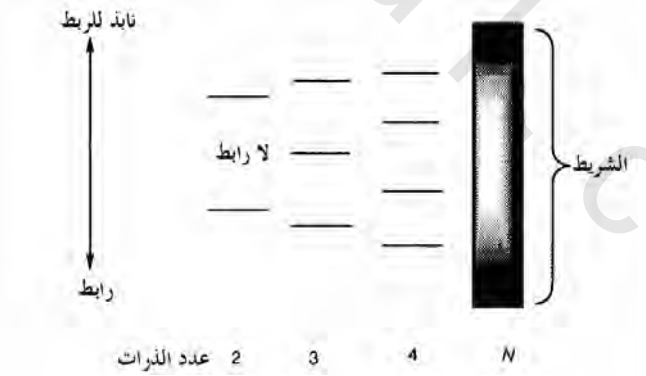
2s–2p

الشكل رقم (٢,٣). الائتلاف المداري s-p المسئول عن الاختلاط s-p في ثنائية الذرات.



الشكل رقم (٢,٤). انثالبي تفكك الرابطة في الجزيئات ثنائية الذرات لذرات الصف الثاني.

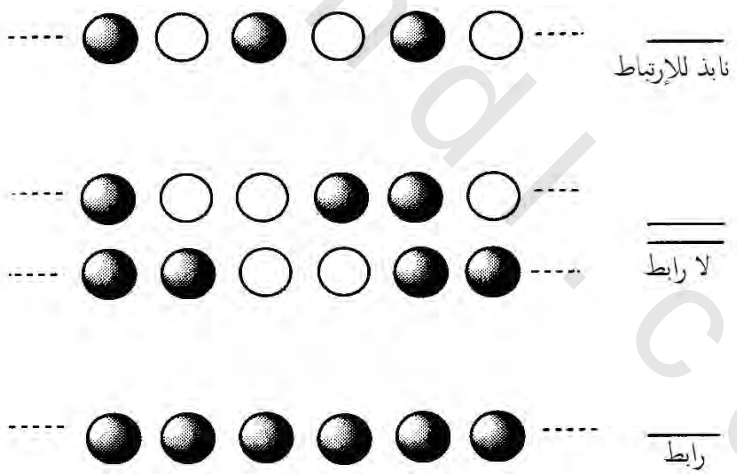
يوضح الشكل رقم (٢,٥) نشوء المدارات الجزيئية كلما زاد عدد الذرات. هذه الصورة البسيطة أسست على سلسلة لذرات عناصر قلوية. والطيف الناتج للمدارات الجزيئية المتقاربة جداً يسمى الشريط . يقرر عرض شريط المدارات الجزيئية أساساً بمدى الائتلاف بين المدارات. يقود الائتلاف الفعّال بين المدارات إلى شريط عريض في حين أن الائتلاف غير الفعّال يقود إلى شريط ضيق.



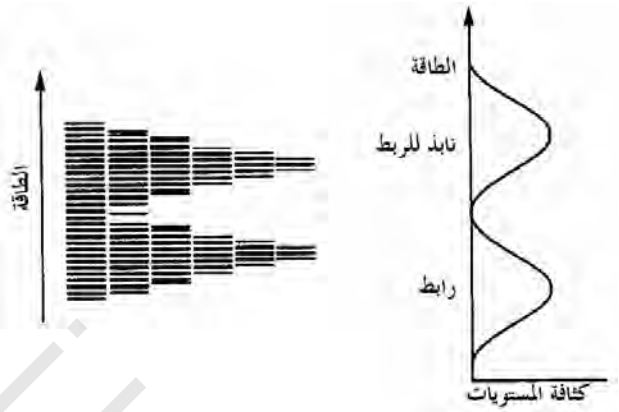
الشكل رقم (٢,٥). نشوء شريط المدارات الجزيئية كلما زاد عدد الذرات المساهمة.

يقترح الشكل رقم (٢,٥) أن كل مستوى للطاقة يقترن مع مدار جزيئي واحد ولكن هذا تبسيط مبالغ فيه.

فإذا درست سلسلة ذرات الفلزات القلوية بتفصيل أكثر يتضح أن هناك اندماجاً واحداً لمدارات s المتطابقة تماماً . وهذا هو المدار الجزيئي الأكثر استقراراً. وبالمثل فإن هناك اندماجاً واحداً فقط غير متطابق بالمرة وهذا هو المدار الجزيئي الأقل استقراراً. ولكن، بالنسبة إلى المدارات الجزيئية الواقعة بين هذين المتطرفين هناك عدداً من التعديلات الترتيبية في المدارات المتطابقة وغير المتطابقة التي لها طاقات متماثلة. مثلاً، الاندماجان اللارابطان المتكافئان الموضحان في وسط الشكل رقم (٢,٦) لهما طاقات متساوية ولكن موقع الجعرات (العقد) الدقيق يختلف. لتلك المدارات الجزيئية الواقعة بين المستويات اللارابطة وقاع وقمة الشريط تعديلات ترتيبية متكافئة أكثر. إذاً، فإن الشرائط تُمثل أحسن بالرسم الخطي الموضحة يسار الشكل رقم (٢,٧).



الشكل رقم (٢,٦). العلاقات التطابقية في شريط المدارات الجزيئية. لاحظ أنه ليس للمدار الأكثر استقراراً جعرات (عقد) وللأقل استقراراً جعرة (عقدة) بين كل ذرة. وهناك اندماجان خطيان ينشئان مدارات خطية لا رابطة.



الشكل رقم (٢,٧). بالنسبة لتنظيم لا متناهٍ من الذرات فسيستحسن تمثيل بنية الشريط دالة رياضية بدلاً عن هيستوقرام.

طالما أن عدد الذرات في فلز نموذجي يقترب من عدد لا متناهٍ، فإن الهيستوقرام الممثل لمستويات الطاقة يمكن أن يستبدل بكثافة رسم المستويات مثل ذلك الموضح في الجانب الأيمن للشكل رقم (٢,٧). يمثل المحور الأفقي عدد مستويات الطاقة بين E و $E + \delta E$. إن عدد المستويات داخل كل شريط يساوي مجموع كل المدارات التي ساهمت بها الذرات N وكل مستوى طاقة يمكن أن يملأ بزوج الكتروني معكوس المغزل وفقاً لمبدأ بولي للاستبعاد، وتملئ المستويات على نمط أوفباو. تحتوي الشرائط عامة الإلكترونات التي استقرت في المدارات الذرية الأم، ويمكن لهذه أن تنتج مدارات فارغة، أو نصف ممتلئة أو ممتلئة تماماً، إضافة إلى أنه يمكن للشرائط أن تأتلف بنفس الطريقة التي تختلط بها المدارات p و s الذرية في الجزيئات ثنائية الذرات.

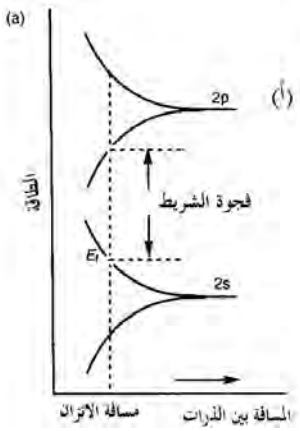
يعتمد المدى الذي تبقى فيه الشرائط متباينة على الفصل بين مدارات s و p والائتلافات – فإذا كان البعد الفاصل بين s و p كبيراً والائتلافات صغيرة فبالتالي تبقى الشرائط متباينة (الشكل رقم ٢,٨أ)، ولكن إذا كان البعد الفاصل بين s و p صغيراً والائتلافات كبيرة فيحدث بالتالي خلط شامل للشرائط.

في الشكل رقم (٢,٨) بالنسبة للفلزات الأرضية القلوية وفلزات عناصر المجموعة الرئيسة فإن مدى الائتلاف بين شرائط s و p كبير، أي أن الوضع شبيه بذلك الموضح في الجانب الأيمن من الشكل رقم (٢,٨).

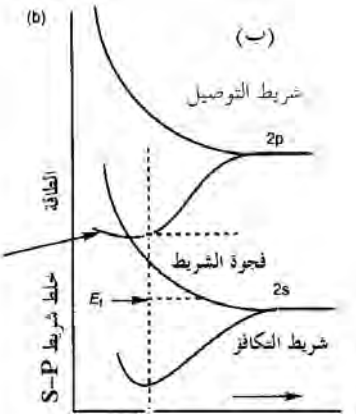
إن الخواص الالكترونية للصلب مرتبطة كثيراً ببنية الشريط. والشريط المحتوي على الالكترونات ذات الطاقة الأعلى يسمى شريط التكافؤ، والمستويات الطاقية الأولى غير الممتلئة الواقعة أعلى من هذه توصف بشريط التوصيل. هناك أربعة أنواع أساسية لبنية الشريط وموضحة بالشكل رقم (٢,٩).

في (أ) فإن شريط التكافؤ ممتلئ فقط جزئياً بالإلكترونات وتوصف الطاقة المقابلة لأعلى مستوى ممتلئ عند OK بطاقة فيرمي، E_f.

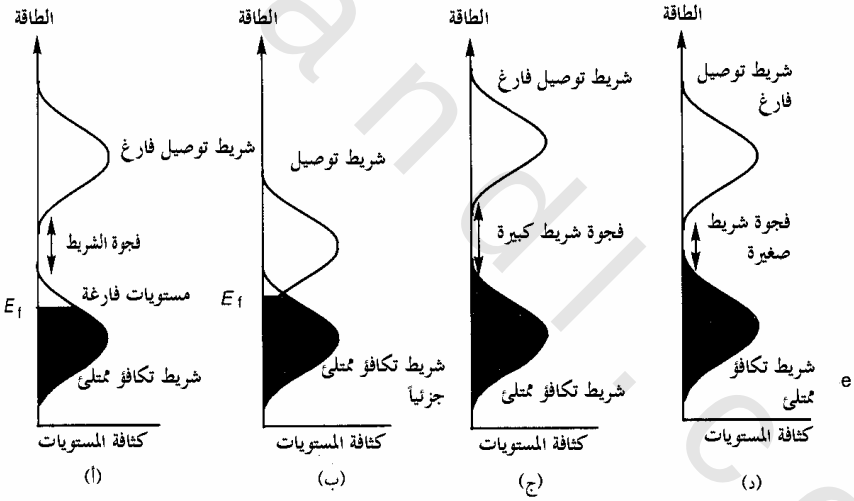
إن فلزات مثل الصوديوم والنحاس التي لها شريط s نصف ممتلئ تمثل جيداً بمثل هذا الرسم. والفلزات القلوية الأرضية والزنك والكادميوم والزئبق لها العدد المضبوط من الإلكترونات تماماً لتملأ شريط s. ولكن الخلط بين شرائط s و p من النوع الموضح في الشكل رقم (٢,٨) يحدث وتبقى بنية الشريط الناتجة من الاندماج ناقصة الامتلاء وهذه العناصر موصلات فلزية. إن الرسم في الشكل رقم (٢,٩) يعد تمثيلاً معقولاً لهذا الوضع. إن نظرية الشريط دائماً تقرن التوصيل بوجود شرائط ممتلئة جزئياً.



الشكل رقم (٢,٨). تمثيلات تخطيطية لتنشئة بنية الشريط. أ) في غياب اختلاط s-p شامل.



تابع الشكل رقم (٢,٨). ب) في وجود اختلاط s-p.



الشكل رقم (٢,٩). الكثافة الرئيسة لحالات المستويات.

أ) فلزات بدون شرائط مؤتلفة، ب) فلزات بشرائط مؤتلفة، ج) عازل، د) شبيه الموصل.

إذا كانت مستويات التكافؤ ممتلئة تماماً وشريط التوصيل فارغاً يصبح الصلب ذا خواص توصيلية ضعيفة. فإذا كانت الفجوة الشريطية كبيرة (الشكل رقم ٢,٩ج) يكون الصلب شبه موصل (الشكل رقم ٢,٩د).

obeikandl.com

تحتاج العلاقة بين بنية الشريط والتوصيل الكهربي إسهاب أكثر. فمن أجل أن يكون التوصيل الكهربي حراً بما فيه الكفاية ليُسرع بالمجال الكهربي الخارجي لا بد أن تكون له مستويات طاقة فارغة قريبة جداً من المستوى المرتبط بطاقة فيرمي. فبمجرد أن يرتفع الإلكترون لهذه المستويات فإنه يتعرض لجذب أقل حدة بالأنوية المجاورة ويمكنه الارتحال من خلال الصلب حين يُعمل المجال الكهربي. إذاً، يمكن اقتران التوصيل إما بشريط تكافؤ ممتلئ جزئياً أو بوجود فجوة شريطية صغيرة جداً بين شريط التكافؤ وشريط التوصيل. إن لكل الفلزات والسبائك شرائط تكافؤ ممتلئة جزئياً. يمدنا الجرافيت بمثال مثير للاهتمام لمادة موصلة لها شريط تكافؤ ممتلئ ولكن بفجوة شريطية صفرية بين مستوى فيرمي وشريط التوصيل.

إن مقاومة الفلز تتأثر بالعيوب في الشبكة البلورية بسبب ذرات الشوائب والفراغات والذرات البينية، والتفككات والإهتزازت الحرارية للذرات. كل هذه تشتت الإلكترون وتدفعه لتغير اتجاهه. إن تحول الإلكترون خلال السبيكة هو بالتالي أشبين قياس مهم في تأثيره على مقاومته.

إن عدد حاملات الإلكترون، أي، عدد الإلكترونات الحرة، مهم كذلك .تزداد مقاومة الفلز مع درجة الحرارة أساساً بسبب ازدياد عدد العيوب والاتساعات الكبيرة لمركز ذرات الفلز في السبيكة.

يعرض الشكلين رقمي (٢,٩أ، ٢,٩ب) بنيات شريطية مناسبة لفلزات ومقترنة ببنيات شريطية ممتلئة جزئياً. تمثل البنيات الشريطية في الشكلين رقمي (٢,٩ج، ٢,٩د) حالات حيث يكون شريط التكافؤ ممتلئ وهناك فجوة شريطية معتبرة تفصل شريط التوصيل. فإذا كانت الفجوة الشريطية أكبر من 3eV فإن المادة بالتالي تكون عازلة.

ويمثل الماس مثالاً جيداً لهذه الحالة. ولكن إذا كانت الفجوة الشريطية أقل من 3eV فتوصف المادة النقية بأنها شبه موصل حقيقي. تزداد توصيلية المادة شبيهة الموصل

مع درجة الحرارة لأن الالكترونات ستكون أكثر طاقة كافية لترفّع إلى داخل شريط التوصيل. كما أن التوصيل يزداد كذلك كلما قلت الفجوة الشريطية. فمثلاً، فإن Ge له فجوة شريطية تقريباً نصف فجوة Si، فإن له توصيلية أربعة أضعاف أكبر.

لا تعتمد الفجوة الشريطية فقط على التركيب الكيميائي للمادة، ولكن أيضاً على حالته الفيزيائية. فمثلاً، يكون للمادة غير المتبلورة فجوة شريطية أصغر من تلك للمتبلورة. ويجب التأكيد على أن التوصيل الفعّال يتحقق في شبه الموصل حتى لو ارتفعت أعداد قليلة من الالكترونات. فمثلاً، في السيلكون النقي قد قدر أن هناك تقريباً 1×10^{16} من حاملات الشحنة لكل متر مكعب حيث مجموع عدد الذرات يساوي 5×10^{28}. من المهم ملاحظة أن ترفيع الإلكترون من شريط التكافؤ إلى داخل شريط التوصيل لا ينشئ فقط حاملاً للشحنة في شريط التوصيل إنما يخلف أيضاً ثقباً في شريط التكافؤ. هذا الثقب يمنح مكاناً يمكنه تعزيز حركة الالكترونات في شريط التوصيل.

إن تحرك الإلكترون إلى داخل هذا الثقب ينشئ ثقباً أخر في الموقع الأصلي للإلكترون والوضع يشبه طاولة للعب الورق. فإذا امتلأت كل الثقوب بسدادات فمن المستحيل بالتالي بدء اللعبة ولكن بمجرد نشوء ثقب واحد في المركز يصبح هناك عدد نقلات تسمح بتحريك السدادات حول الطاولة. وباستمرار اللعبة فإن عدد الاحتمالات لتحريك السدادات يزداد سريعاً. وهذا هو الذي يعطي التحدي للاعب الراغب في حبك الترتيب الصحيح للنقلات ليترك سدادة واحدة فقط.

إن توصيلات شبه الموصلات حساسة جداً كذلك لوجود الشوائب. فإذا كانت الشوائب تؤدي إما إلى مستوى ممتلئ في الفجوة الشريطية الواقعة مباشرة أسفل شريط التوصيل أو إلى مستوى فارغ يقع مباشرة فوق شريط التكافؤ، فإن مثل هذه المواد تعرف بأنها شبيهات موصلات عرضية غير حقيقية.

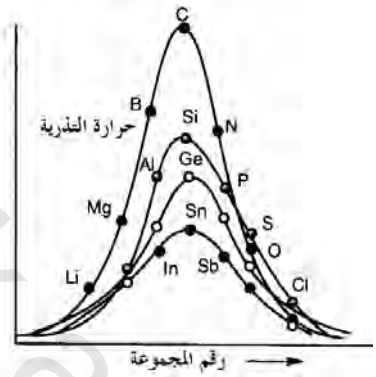
الجدول رقم (٢,١). توصيلات بعض الفلزات وشبيهات الموصلات والعوازل.

مثال		التوصيل$^{-1}$(Ωm)	فجوة الشريط(eV)
فلزات			
	نحاس	6×10^{7}	0
	صوديوم	2.4×10^{7}	0
	مغنسيوم	2.2×10^{7}	0
	ألمونيوم	3.8×10^{7}	0
فجوة شريطية صفرية			
شبه موصلات			
	جرافيت	2×10^{5}	0
شبه موصل			
	سيليكون	4×10^{4}	1.11
	جرمانيوم	2.2	0.67
	جاليوم–ارسين	1.0×10^{-6}	1.42
عوازل			
	ماس	1×10^{-14}	5.47
	بولي ايثيلين	10^{-15}	

يعطي الجدول رقم (٢,١) ملخصاً للتوصيلات الكهربية لبعض المواد الصلبة التي تقع ضمن المجموعات الأربعة الموضحة بالشكل رقم (٢,٩).

إن نموذج الشريط المنشأ أعلاه مفيد لتفسير الحرارات المختلفة لتذرية العناصر على طول صفوف الجدول الدوري (انظر الشكل رقم ٢,١٠) الجدير بالملاحظة أنه لكل صف، فإن القمة تحدث بالنسبة لعنصر المجموعة ١٤ الذي له أربعة الكترونات تكافؤ. وهذا هو بالضبط العدد المناسب لنصف امتلاء البنية الشريطية التي تنشأ من وجود أربعة من مدارات s و p لكل ذرة. وملفت للاهتمام أن التوجه يبدو غير حساس إلى ما إذا كان الفلز يكوّن بنية فلزية أو تساهمية لا متناهية أو جزيئية في الحالة الصلبة. والمظهر الأخر المهم للشكل رقم (٢,١٠) هو أنه في العموم تقع حرارة التذريات عند

التحرك أسفل العمود بالجدول الدوري وهذا يعكس الارتباط الضعيف بين عنصر وآخر كلما اتجهنا أسفل العمود مع ازدياد العدد الذري.



الشكل رقم (٢,١٠). حرارت التذرية لعناصر المجموعة الرئيسة.

إن المعطيات الموضحة بالجدول رقم (٢,٢) لعناصر الصف الرابع التي تحتوي على السلسلة الانتقالية الأولى، تقترح في الأعم أن نقاط الذوبان والغليان وحرارات التذرية لهذه العناصر ذات علاقة تبادلية، وتظهر عناصر القطاع s و d (من K إلى Zn) زيادة عامة في $\Delta_{at} H^{\phi}$ إلى V، وبعدها نقص ملحوظ إلى الزنك. إن قيم $\Delta_{at} H^{\phi}$ لـ Cr وMn منخفضة بطريقة شاذة لأسباب متعلقة بالبنيات الالكترونية $4s^1\ 3d^5$ و $4s^2\ 3d^5$ بالترتيب.

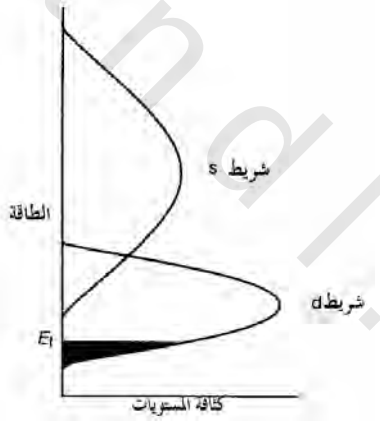
الجدول رقم (٢,٢). نقاط الذوبان والغليان وحرارات التذرية القياسية لعناصر الصف الثالث.

	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
Mp./°C	64	845	1539	1675	1900	1890	1244	1535	1495
b.p/°C	774	1487	2727	3260	3400	2480	2097	3000	2900
$\Delta_{at}H^{\phi}$/kJ mol^{-1}	90	177	390	469	502	397	284	406	439
	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
Mp./°C	1453	1083	419	30	937	817	217	-7	
b.p/°C	2732	2595	907	2403	2830	Sub*l*	685	59	
$\Delta_{at}H^{\phi}$/kJ mol^{-1}	427	341	130	277	376	287	207	111	

obeikandl.com

بالنسبة إلى الفلزات الانتقالية فإن بنية الشريط يهيمن عليها ائتلاف شرائط s , d كما هو موضح بالشكل رقم (٢,١١).

إذا كانت المدارات الجزيئية لشريط d مملوءة على طريقة أوفباو فيجب أن تزداد $\Delta_{at} H^{\phi}$ من قيمة ابتدائية قليلة بالنسبة لـ d^{10} إلى القيمة القصوى عند d^5 (الغلاف النصف ممتلئ) والى القيمة الدنيا بالنسبة إلى غلاف ممتلئ كلية (d^{10}). كما أن مدارات s تنشئ أيضاً شريطاً يعطي طاقات ربط قصوى بالنسبة إلى الترتيب الالكتروني s^1. إذاً، بالنسبة للعناصر الانتقالية، فإن طاقات الربط القصوى (وقيم $\Delta_{at} H^{\phi}$ كذلك) يجب أن تتحقق بالنسبة للترتيب الالكتروني $4s^1\ 3d^5$ والدنيا بالنسبة إلى الترتيب الالكتروني $4s^2\ 3d^{10}$ (هذا إذا أهملت آثار الاختلاط d-s).



الشكل رقم (٢,١١). كثافة رسم المستويات لفلز انتقالي.

بالرغم من أن للزنك أصغر $\Delta_{at}H^{\phi}$، فإن القيمة القصوى تتحقق في الواقع للفنيديوم الذي له خمسة الكترونات تكافؤ ثم تعوض عند الكروم والمنجنيز. وبالنسبة للعناصر الانتقالية، فإن لالكترونات 3d بالأخص طاقات تنافر بين الالكترونات عالية ونتيجة لذلك فإن الملء المثالي للشريط على طريقة أوفباو لا يتحقق دائماً. بعض من المدارات الجزيئية

الرابطة للفلز والآخر تكون ممتلئة فقط بالكترونات مفردة. وهذا يجبر الالكترونات الإضافية لتحتل أكثر مدارات فلز– فلز النابذة للارتباط.

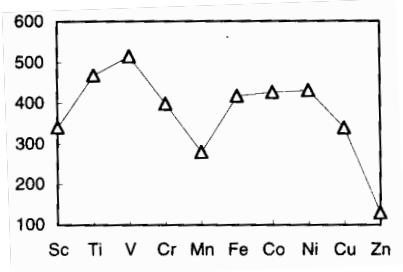
وبالرغم من أن احتلال هذه المدارات يخفض الارتباط بين الفلز والفلز، فإن احتلالها مفضل بسبب أن آثار التنافر بين الالكترونات أقل من حالة إجبار الالكترونات لتحتل المدار الرابط الذي يحتوي مسبقاً على إلكترون مفرد.

لمثل هذه العناصر بالتالي قيم $\Delta_{at}H^{\phi}$ أقل من تلك المتوقعة. هذه الامتلاءات على طريقة أوفباو وبغيرها للشرائط المدارية للفلز مبينة تخطيطيا بالشكل رقم (٢,١٢). تقود طاقات التبادل العالية المتعلقة بالترتيبات الالكترونية $4s^1\ 3d^5$ (Cr) و $4s^2\ 3d^5$ (Mn) هذه العناصر لتبني ترتيبات الكترونية على غير طريقة أوفباو عندما تكون البنيات الشريطية الفلزية مسكونة وبالتالي تكون قيم $\Delta_{at}H^{o}$ منخفضة موضحة بالشكل رقم (٢,١٣):

ملء شريط بطريقة أوفباو لشريط d تبقى بعض المغازل متوازية.

ملء شريط على غير طريقة أوفباو واحتلال أكثر لمستويات نابذة للارتباط ذات طاقة عالية. وهذا يؤدي إلى إضعاف الارتباط بين الفلز والفلز.

الشكل رقم (٢,١٢). امتلاء على طريقة أوفباو وبدونها لمدارات شريط d للفلز.



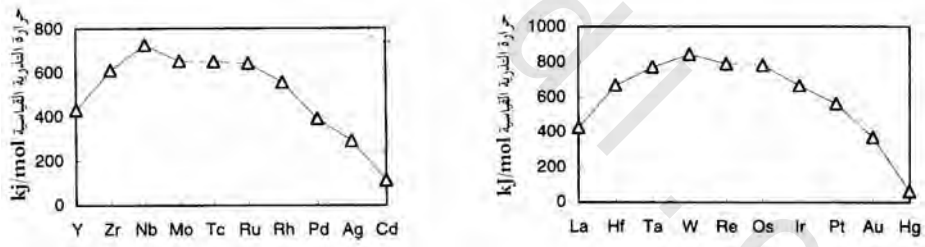
الشكل رقم (٢,١٣). حرارت التذرية القياسية لعناصر الصف الاول الانتقالية، Sc-Zn.

يبين الشكل رقم (٢,١٤) $\Delta_{at} H^{\phi}$ قيم لعناصر الصف الثاني والثالث الانتقالية بالترتيب. وبالنسبة إلى هذه العناصر فإن الأحجام الكبيرة لمدارات 4d و 5d (مقارنة مع تلك لمدارات 3d) تخفض من اتساع قوى التنافر الالكتروني ويتم بطريقة أكثر ملء البنيات الشريطية على طريقة أوفباو أكثر. وبناءاً على ذلك، فإن قيم $\Delta_{at}H^{\phi}$ تتبع المنحنى النظري بطريقة أكثر قرباً. بالنسبة للصف الثاني، فإن القيمة القصوى تحدث عند Nb (5 الكترونات تكافؤ) وعند W (6 الكترونات تكافؤ) بالنسبة إلى الصف الثالث ويلاحظ انخفاض صغير في الرسم بالنسبة للعنصر التالي. كما أنه جدير بالملاحظة أن حرارات التذرية تتبع الترتيب التالي:

الصف الأول 〈 الصف الثاني 〈 الصف الثالث

تعكس هذه الفروقات الائتلافات النسبية بين مدارات d التكافئية للفلز، أي:

5d-5d > 4d-4d > 3d-3d



الشكل رقم (٢,١٤). حرارات التذرية القياسية لعناصر الصف الثاني (Y-Cd) والصف الثالث (La-Hg) الانتقالية.

أنصاف الأقطار الفلزية والكثافات

تقل أحجام الذرات عامة على طول الصف بالجدول الدوري بسبب زيادة الشحنة النووية الفعّالة للذرات، تؤكد المعطيات بالجدول رقم (٢,٣) على أن هذا التوجه يتكرر بالنسبة لأنصاف الأقطار الفلزية للعناصر قبل الانتقالية والعناصر الانتقالية باستثناء المنجنيز والنحاس اللذين لهما أنصاف أقطار أكبر مما هو متوقع.

كما أشير إليه أعلاه فإن طاقات التنافر بين الالكترونات بالنسبة لالكترونات d لعناصر الصف الأول الانتقالية تكون عالية وبالتالي ملء البنية الشريطية الممثلة للمدارات الجزيئية اللاموضعة في الفلز لا تتبع دوماً طريقة أوفباو البسيطة.

البنيات الالكترونية $4s^2\ 3d^5$ و $4s^1\ 3d^{10}$ للمنجنيز والنحاس بالترتيب وطاقاتهما التبادلية المقترنة تتمخض في إسكان أقسام نابذة للارتباط بالبنية الشريطية أكثر وينتج من ذلك روابط طويلة بين الفلز والفلز.

إن نقصان أنصاف الأقطار وزيادة الكتل الذرية النسبية يقود إلى زيادة في الكثافات عبر السلاسل.

الجدول رقم (٢,٣). أنصاف الأقطار الفلزية والكثافات للعناصر K-Se بالصف الرابع في الجدول الدوري.

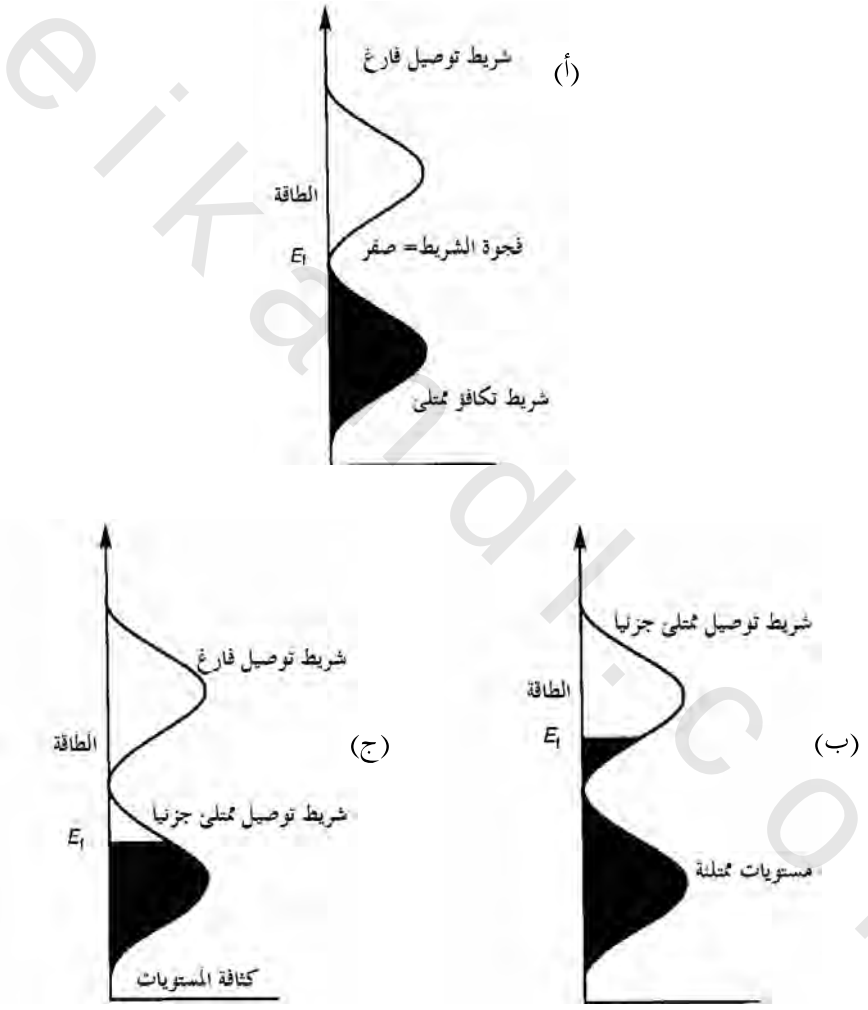
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
نصف القطر الفلزي pm	235	197	164	147	135	130	135	126
الكثافة kgm^{-3}	860	1540	3000	4500	6100	7200	7440	7860
نصف القطر	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
الفلزي pm	125	125	128	137	141	137	139	140
الكثافة kgm^{-3}	8860	8900	8920	7130	5910	5320	5730	4790

أمثلة أخرى لتطبيقات نظرية الشريط

الجرافيت

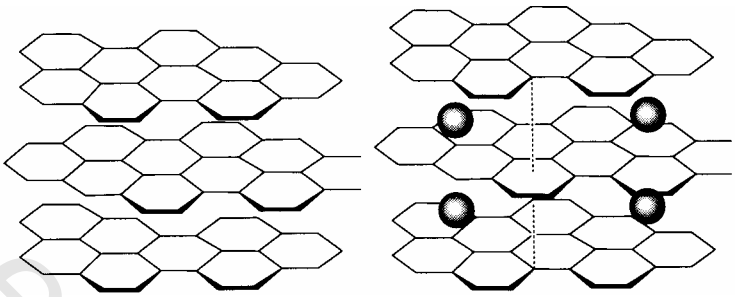
تشير البنية الشريطية للجرافيت إلى أنه شبه موصل ذا فجوة شريطية صفرية، أي أن قمة الشريط الناتج من المدارات الجزيئية من نوع π الرابطة بالكاد تلامس قاع الشريط الناشئ من المدارات الجزيئية من نوع π النابذة للارتباط (انظر الشكل رقم ٢,١٥أ) هذه الفجوة الحرارية أصغر بكثير من الطاقات الحرارية وبالتالي، فإن قليلاً من الالكترونات تتأثر من شريط التكافؤ إلى داخل شريط التوصيل مما يعني أن للجرافيت

توصيل معتبر. إذا أزيحت أو أضيفت الكترونات من البنية الشريطية المقترنة بالجرافيت فإن مستوى فيرمي يتحرك إلى أسفل إلى داخل شريط التكافؤ أو للأعلى إلى داخل شريط التوصيل وتكون هناك الآن مستويات عديدة متاحة حرارياً للإلكترونات.



الشكل رقم (٢,١٥). البنيات الشريطية للجرافيت ومتداخلاتها. أ) كثافة مستويات الجرافيت، ب) كثافة مستويات C_8K، ج) كثافة مستويات C_8Br.

obeikandl.com



الشكل رقم (٢,١٦). توضيح تخطيطي لعملية التداخل بالجرافيت.

بعبارات كيميائية، فإن ذلك يتحقق بالأيونات المتداخلة بين طبقات ذرات الكربون في الجرافيت. توضح عملية التداخل في مخطط بالشكل رقم (٢,١٦)، مثلاً تفاعل الجرافيت مع البوتاسيوم يعطي C_8K الذي على ضوء الطبيعة الكهربية الموجبة للبوتاسيوم: يمثل بطريقة أفضل كـ $C_8^-K^+$ وهذا يعني أن ثمن إلكترون لكل ذرة كربون يدخل إلى داخل شريط التوصيل وتشبه كثافة الحالات ذلك الموضح بالشكل (٢,١٥ب) ينتج منه اقتحام Br^- بين الطبقات الجرافيتية وتكون مركباً بالصيغة $C_8^+Br^-$ وفقدان ثمن إلكترون من شريط التكافؤ بالجرافيت كما هو مبين بالشكل رقم (٢,١٥ج) وبالعكس للجرافيت نفسه، فإن كلا هذين المشتقين المتداخلين فلزات حقيقية وتوصيلاتهما أكبر بمقادير مضاعفة من تلك للمادة الجرافيتية الأم.

أكاسيد الفلزات الانتقالية

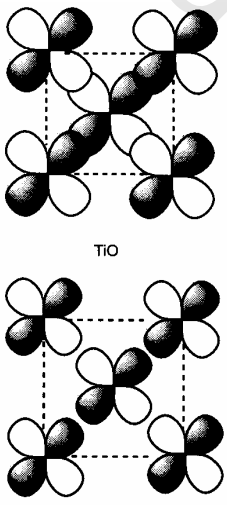
لأكاسيد الفلزات، MO، عامة بنية كلوريد الصوديوم بالرغم من أنها في بعض الأحيان ليست مركبات كميات قياسية بسيطة. في بنية كلوريد الصوديوم، فإن المحيط ثماني الأوجه حول الفلز يقود إلى الانقسام المعهود $e_g - t_{2g}$ (انظر نموذج الائتلاف الزاوي). تمتد المجموعة t_{2g} اللارابطة نحو المدارات الملائمة في أيونات الفلز المجاور والائتلاف بين مدارات t_{2g} صغير لكنه معتبر بما يكفي لنشوء بنية شريطية. إن البنية

الشريطية واسعة بالنسبة للفلزات الأولى في السلسلات الانتقالية لأن الشحنة النووية الفعّالة التي تتعرض لها صغيرة والمدارات كبيرة وتأتلف بكفاءة أكثر . هذه الآثار موضحة بالنسبة إلى TiO و NiO بالشكلين رقمي (٢,١٧ ، ٢,١٨).

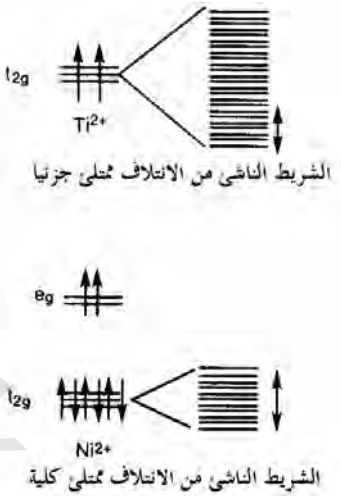
إن الشريط الناتج قادر على إيواء ما مجموعه 6 الكترونات وبالتالي ، فإن ايونات مثل Ti^{2+} ممتلئ جزئياً والأكسيد الناتج موصل كهربائي تساوي توصيلته $10^3(\Omega\ cm)^{-1}$.

إن أكاسيد الفلزات الأولى الانتقالية هي موصلات كذلك لأن عرض الشريط كبير بما يكفي لتوفير عدم تمركز فعّال لكثافة الإلكترون خلال الشبيكة والشرائط ممتلئة جزئياً.

وعلى كل حال ، فبالنسبة إلى Ni^{2+} ، فإن عرض الشريط ضيق أكثر (ائتلافات مدارية صغيرة) وشريط t_{2g} ممتلئ كلية . تعطي مدارات e_g التي تحتوي على الكترونين بالنسبة إلى أيون $d^8\ Ni^{2+}$ كذلك بنية شريطية ولكن طالما أن هذه المدارات تتوجه نحو الفلزات المجاورة فإنها لا تنشئ شريطاً يكون لا ممركزاً بفعالية فوق كل ذرات الفلز. وبالتالي فإن NiO لا يظهر خواص توصيل فلزية ويسلك سلوك العازل.

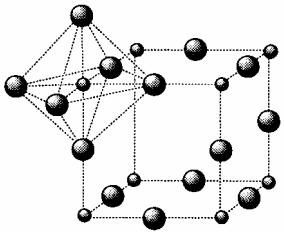


الشكل رقم (٢,١٧). رسم يوضح الفروقات في الائتلاف بين مدارات d للفلز في TiO وNiO.

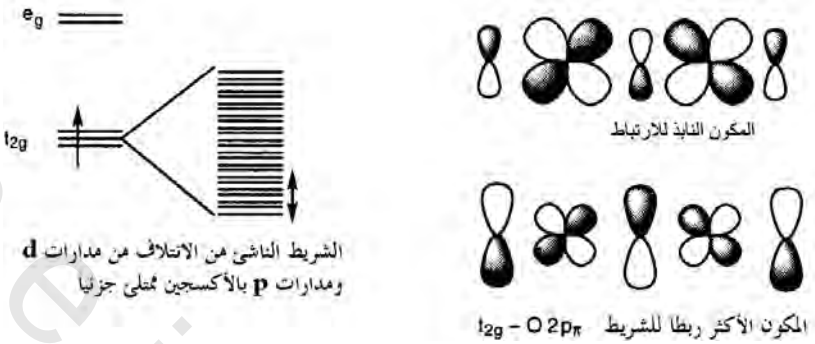


الشكل رقم (٢,١٨). تكوين شريط d والاحتلال في Ti^{2+} و Ni^{2+}.

تظهر الأكاسيد الثلاثية الفلزية للفلزات الانتقالية بعض الخواص التوصيلية المثيرة للاهتمام. إن WO_3 عازل لونه أصفر باهت، له بنية ReO_3 على أساس ثماني الأوجه متشارك رأسياً موضحة بالشكل رقم (٢,١٩). تنشئ البنية فراغاً في مركز ثماني الأوجه منظمة عند رؤوس المكعب. في هذه المواد، فإن للفلز بنية هندسية ثماني التناسق وتنقسم مدارات d إلى المجموعات t_{2g} , e_g المصهورة. ولكن، في بنية ReO_3 فإن الفلزات متباعدة جداً فلا تأتلف مباشرة. إن مدارات t_{2g} تأتلف فعلاً بقوة مع مدارات p لأيونات الأكسيد لتولد بنية شريطية ذات عرض معتبر. إن التداخلات المدارية ذات العلاقة موضحة بالشكل رقم (٢,٢٠).



الشكل رقم (٢,١٩). بنية ReO_3 موضحة لثماني الأوجه المشارك رأسياً.



الشكل رقم (٢,٢٠). البنية الشريطية للأكسيد ReO_3.

إن المكون الرابط بالشريط يكون ممركز أساساً على ذرات الأكسجين والمكون النابذ للارتباط ممركز أكثر على ذرات الفلز، في WO_3 (W^{VI}- d^0). المكون الرابط ممتلئ وهناك فجوة شريطية معتبرة بين شريط التكافؤ الممتلئ هذا وشريط التوصيل الفارغ وبالتالي فهو عازل. وبالعكس، فإن ReO_3 (Re^{VI} – d^1) له إلكترون واحد يحتل الشريط وبالتالي فإنه موصل فلزي. إن المركب المختزل $Na_{0.5}WO_3$ موصل كذلك لأن الالكترونات التي تساهم بها ذرات الصوديوم تدخل داخل هذا الشريط. إن أيونات الصوديوم مسكنة في داخل الفراغ بثماني الأوجه المكعب لبنية ReO_3 وتعرف هذه المركبات باسم برونزات التانجستن بسبب مظهرها.

التوصيل الضوئي

لقد تركز النقاش عن شبيهات الموصلات الوارد أعلاه حول إثارة الالكترونات إلى داخل شريط التوصيل بالآثار الحرارية. ويمكن إثارتها كذلك بامتصاص الضوء لتعطي ظاهرة التوصيل الضوئي. مثلاً، طيف GaAs المرئي يظهر قمة مميزة عند 1.5eV (قارن القيمة 1.42 eV للفجوة الشريطية المعطاة بالجدول رقم ٢,١) التي يمكن أن تقرن بمثل هذه الإثارة. إن ترقية الالكترونات إلى داخل شريط التوصيل تنشئ أزواجاً للالكترونات وثقوباً متماسكة مع بعضها البعض بتجاذبها الطبيعي. إن إعمال مجال كهربائي يجعلها ترحل في

الاتجاهات المعاكسة فينتج التوصيل. تستخدم المواد الموصلة ضوئياً بتوسع في عمليات النسخ الضوئي.

إن للسيلينيوم الرمادي بنية أساسها سلاسل من الذرات لولبية وفي هيئتها البلورية فهي شبيه موصل بفجوة شريطية قدرها 2.6 eV. تنخفض الفجوة الشريطية في الهيئات غير المتبلورة إلى 1.8 eV. يطرح السيلينيوم بسمك 50 mμ على صفيحة فلز الألمونيوم بعملية الترسيب البخاري وتستحث شحنة موجبة الكتروستاتيكية بمفرغ ألكيلي على سطح الصفيحة.

ولشبيه الموصل توصيل ضعيف في الظلام والشحنة لا تتبدد وعندما يقع الضوء على الصفيحة بطريقة تعكس الأجزاء البيضاء والسوداء للورقة المراد نسخها ضوئياً. فتصبح تلك المساحات للسيلينيوم المعرضة أكثر للضوء الساطع موصلة ضوئياً. وتفرغ الشحنة فقط عمودياً على السطح وهكذا فإن الصورة يعاد إنشائها بحدود مساحات جسيمات السيلينيوم المشحونة وغير المشحونة. ويلتصق الحبر المسحوق لتلك الأجزاء من الصفيحة التي أبقت على شحنة الكتروستاتيكية. ويحول الحبر المسحوق إلى قطعة ورق جديد وتثبت الصورة حرارياً.

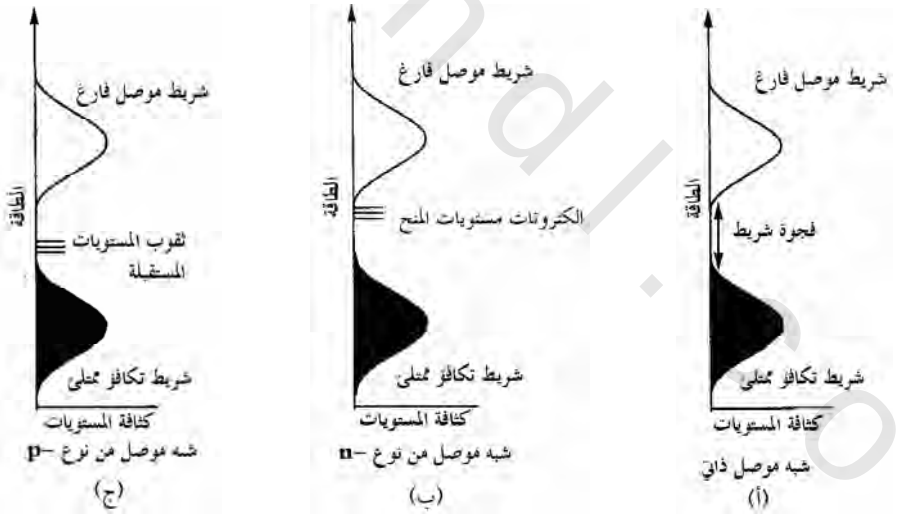
أشباه الموصلات المطمورة

لقد أشير سابقاً إلى أن السيليكون النقي هو شبه موصل. فعندما تطمر الفوسفور داخل سبيكة السيليكون تستطيع ذرة الفوسفور أن تحتل بعضاً من مواقع رباعي الأوجه المحتلة أساساً بالسيليكون، إن شريط التكافؤ للفوسفور الإضافي يجب أن يذهب إلى مكان ما كتخمين أولي. يستطيع المرء أن يقول بأن الإلكترون الإضافي يذهب مباشرة إلى داخل شريط التوصيل، ولكن هذا تبسيط مفرط. فذرة الفوسفور التي لها الآن شحنة رسمية قدرها 1+، تمارس قوة جذب قوية تجاه الإلكترون أقوى من السيليكون وهكذا فإن هذا الإلكترون أقل حرية بقدر طفيف من الكترونات التوصيل حول السيليكون وبالتالي ينشأ مستوى كما هو موضح بالشكل رقم (٢,٢١).

بديلاً لذلك يمكن إدخال ذرة ألمونيوم إلى داخل بنية السيليكون وتحتل موقعاً رباعي الأوجه وطالما أن للألمونيوم إلكترون واحد أقل من السيليكون فينشأ ثقب في شريط التكافؤ.

مرة أخرى، فإن الثقب لا يحدث في مركز شريط التكافؤ، ولكن أعلى فئة بقليل لأنه رسمياً قد (استبدل الألمونيوم موضح بالشكل رقم ٢,٢١ج لأشباه الموصلات ذات الشريط الضيق مثل Si , Ge , GaAs و PbTc) فإن المستويات المانحة والمستقبلة الناشئة بهذه الطريقة قريبة جداً من أطراف الشرائط وهكذا يمكننا المساهمة بفعالية في عمليات التوصيل. في أشباه موصلات كثيرة أخرى التي لها ثوابت عزل أقل، فإن الوضع أقل مواتاة للتوصيل.

تحدد الخواص الالكترونية لأشباه الموصلات بتراكيز ناقلات الشحنة، أي الالكترونات والثقوب في شبيه الموصل الحقيقي حيث عدد الثقوب والالكترونات متساوي تماماً، ولكن في أشباه الموصلات غير الحقيقة، فإن إدخال الشوائب يؤدي إلى فائض من إما مواقع المنح أو الاستقبال. لأشباه الموصلات من النوع (n) الكترونات إضافية توفرها مستويات المنح ولأشباه الموصلات من النوع (p) ثقوب إضافية تنشأ من المستويات المانحة.



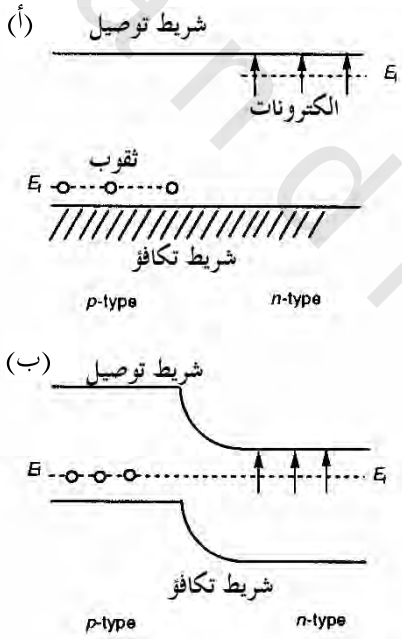
الشكل رقم (٢,٢١). رسوم كثافة المستويات لـــ: أ) شبه موصل حقيق. ب) شبه موصل من النوع -n. ج) شبه موصل من النوع -p.

من أجل نقاش واسع لنظرية الشريط انظر:

P. A. Cox, The Electronic Structure and Chemistry of Solids, Oup, Oxford, 1987.

إن نقطة الاتصال p-n شيء أساس لأعمال التصميمات الالكترونية للحالة الصلبة. هذه الوصلات أو نقاط الاتصال تُصنّع بنشر معجون من أحد النوعين في داخل طبقة شبه موصل من النوع الأخر. تنتقل الالكترونات من مناطق النوع n-p إلى مناطق النوع -p مكونة منطقة شحنة حيزية حيث لا توجد ناقلات. تتسبب الشحنة غير الموزونة للشوائب المؤينة في انحناء الشرائط كما هو موضح بالشكل رقم (٢,٢٢) حتى الوصول إلى نقطة تتكافأ عندها مستويات فيرمي.

إن أهم خاصية لنقطة الاتصال ρ-n هي التصحيح أو التقويم، أي يسهل كثيراً للتيار أن يمر في اتجاه أكثر من الآخر.



الشكل رقم (٢,٢٢). مخطط توضيحي لنقطة الاتصال p-n.

يكون استنفاذ الناقلات لنقطة الاتصال بفعالية حاجزاً عازلاً ، فإذا أعمل جهد موجب على جانب النوع n فالحالة تعرف بالمائل المعكوس وتزاح كثيراً من الناقلات ويصبح الحاجز أكثر اتساعاً. ولكن تحت مائل أمامي يصبح النوع n أكثر سالبية مقارنة بالجانب p وتنخفض طاقة الحاجز وهكذا قد تنساب الناقلات من خلاله. تعيد الالكترونات المارة داخل شبه الموصل من النوع p اندماجها مع الثقوب و العكس بالعكس في الجانب الآخر.

obeikandl.com