

پیوند فلزی . نظریه باندهای انرژی . نیمه رساناها

نوشته :

دکتر اکبر رئیسی شبری

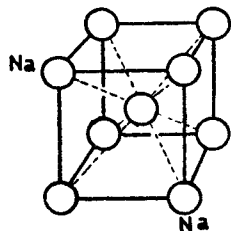
سرپرست گروه شیمی دانشسرای عالی

در این بررسی ، چگونگی تجمع اتم‌های فلزات ، منشاء وماهیت پیوند فلزی (نظریه باندهای انرژی) و چگونگی رسانایی اجسام با در نظر گرفتن ساختمان الکترونی آنها ، مورد توجه قرار گرفته است . فلزات با داشتن خواص مخصوص به خود، از قبیل : قابلیت هدایت حرارتی ، الکتریکی قابل توجه ، قدرت مکانیکی ، قابلیت چکش خواری ، خم شدن، برگ شدن، سفتول شدن و همچنین جلای مخصوص فلزی و غیره از سایر عناصر ، مشخص می‌شوند . این خواص رویهمرفته خواص فلزی نامیده می‌شود که نتیجه یک نوع پیوند ویژه‌ای است ، که میان اتمهای فلزات برقرار می‌شود . ماهیت و منشاء این پیوند با منشاء پیوندهایی چون پیوندهای یونی ، کوردینانسی و غیره اختلاف چندانی ندارد و تفاوت در نحوه اشتراك و چگونگی تداخل ابرهای الکترونی قشر خارجی اتمها و نیز در تغییرات ترازهای انرژی قشرهای فرعی زیرین است .

کریستالوگرافی ساختمان بلورین سدیم جامد توسط اشعه X نشان داده است که این فلز در سیستم مکعب مرکزدار تبلور می‌شود . یعنی واحد ساختمان بلورین (Unit Cell) این فلز ، مکعبی است که در آن سدیم مرکزی (در مرکز مکعب) با هشت اتم سدیم دیگر مستقر در راسهای مکعب (نقاط گره) احاطه شده است . چون برای اتمهای سدیم نمی‌توان دونوع بار با علامت مخالف (نظیر ترکیبات یونی) در نظر گرفت ، مشکل می‌توان چسبندگی و نیروی میان ذره‌ای اتمهای فلزی را در حالت جامد ، به کمک نیروئی از جنس الکترواستاتیک بین اتمهای با بارهای مختلف علامه توجیه کرد . به ویژه نمی‌توان به اتمهای سدیم خواص و حالت آنیونی نسبت داد ، زیرا خواص این دسته از عناصر ، با توجه به ساختمان الکترونی قشر خارجی ، انرژی یونی شدن ، حجم اتمی و غیره مبتنی بر امکان تشکیل کاتیون است . امکان تشکیل

آیون در مقابل اتمهای فلزی مشابه (به علت عدم وجود اختلاف الکترونگاتیویته بین دو اتم) نیز ناممکن بنظر می رسد .

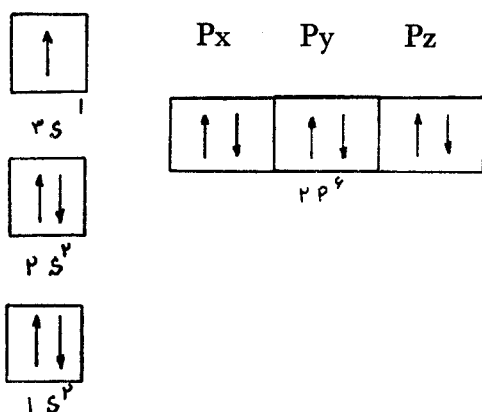
بنابراین منطقی است که قبول کنیم ، کلیه اتمهای سدیم (اتمهای فلز) نقش مشابه داشته و



شکل (۱) شبکه بلورین سدیم

چسبندگی و پایداری این دسته از اجسام در حالت جامد، زائیده پیوند کووالانس بین اتمهای همسایه است .

با در نظر گرفتن عدد اتمی سدیم ، الکترونیهای آن بصورت زیر در قشرهای فرعی توزیع می شوند:

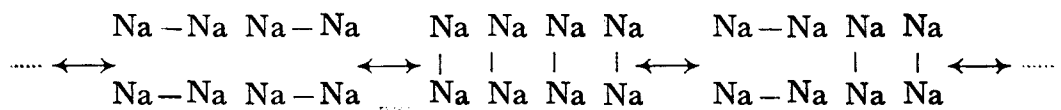
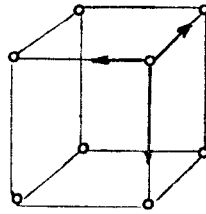


طبق قاعده، الکترون منفرد قشر فرعی $3s^1$ باید با هشت اتم دیگر ارتباط برقرار کند ، اما در این وضع، چون به تعداد پیوندهائی که حاصل می شود ، اربیتال های ملکولی یا اربیتالهای پیوندی وجود ندارد که توسط الکترونها اشغال شود ، در نتیجه ، اختلاف این پیوند با پیوند کووالانس معمولی اینست که هم اشباع شده نیست و هم دارای مکان مشخص و جهت معینی نمی باشد .

همچنین می توان این پیوند را با پیوندهای π متغیرال مکان که در بنزن وجود دارد مقایسه کرد؛ اما در این مورد هم ، اختلاف قابل توجهی مشهود است ، باین معنی که پیوند π همیشه بر روی پیوند σ مستقر می شود و دارای همان جهت پیوند σ است و چون در فلزات پیوند σ وجود ندارد ، در نتیجه پیوندهای فلزی بر روی پیوند σ ای که قبلا تشکیل شده باشد مستقر نیستند ، بنابراین دارای جهت نمی باشند ، زیرا در درون فلز جامد ، نیروی چسبندگی (زائیده پیوند فلزی) در تمام جهات اعمال می شود .

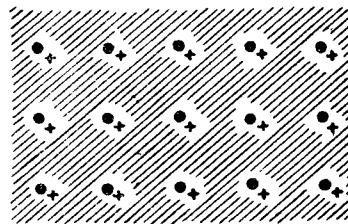
بنابراین بهتر است پیوند فلزی را از نوع پیوند کووالانس معمولی دانست ، منتها چنین توجیه کرد که این پیوند بین وضع های مختلف ممکن بین اتمها ، در حال نوسان است .

برای مثال مطابق شمای زیر، در بلور سدیم «رزونانسی» در سه بعد انجام گرفته و گسترش پیدا می کند و پایداری زیاد ساختمان بلورین سدیم (بطور کلی فلزات) نتیجه وجود همین رزونانس است ، شکل (۲).



شکل (۲)

با توجه به مطالب فوق بطور کلی پیوند فلزی را میتوان چنین تعریف کرد: پیوند فلزی پیوندی است میان اتمهای فلزات که بصورت مراکز مثبت (کاتیون) و تعداد زیادی الکترون ، برقرار می شود و در آن یونهای مثبت فلزی ، در دریائی از بار الکتریکی منفی (الکترونهای آزاد) غوطه ورنند ، شکل (۳).



شکل (۳)

این الکترونهای آزاد میان تعداد زیادی از اوربیتالهای سلکولی (بدون مکان ثابت و معین) نوسان می کنند. این الکترونهای آزاد پدید آورنده خواص فلزی (قابلیت هدایت الکتریسته و گرما، مفتول شدن ، خم شدن، چکش خواری ، جلائی مخصوص فلزی و غیره ...) هستند .

هراندازه ترازهای انرژی قشرهای فرعی اشغال نشده بیشتر باشد ، اختلاف پتانسیل حاصل از یک میدان الکتریکی سبب جابجائی بیشتر و سریعتر الکترونها می شود .

جابجائی الکترونها در اربیتالهای سلکولی سبب ایجاد وضعیت های مختلفی می شوند ، و نتیجه این جابجائی (رزونانس الکترونی) ، انرژی رزونانس بطور قابل توجهی بالا رفته و بلور مانند یک سلکول درشت (ماکروسلکول) در نظر گرفته می شود که دارای انرژی پیوندی زیاد در حالت متبلور فلزی خواهد بود .

پیوند فلزی و نظریه باندهای انرژی

چون قابلیت هدایت الکتریکی اجسام ، با ساختمان الکترونی آنها ارتباط دارد ، بنابراین از نظر

قابلیت هدایت ، می توان عناصر را در سه دسته بزرگ طبقه بندی کرد :

۱ - نارساها (عایق ها) که در مقابل جریان برق مقاومت زیاد نشان می دهند .

۲ - رسانا (هادی ها) ، این دسته از عناصر (فلزات) ، با اعمال یک نیروی محرکه (نیروی الکترو موتوری) در مقابل جریان الکترونها ، مقاومت ضعیفی نشان می دهند و این مقاومت با افزایش درجه حرارت زیاد می شود .

۳ - نیمه رساناها (نیمه هادی ها) که از نظر مقاومت در مقابل عبور جریان حد واسط بین دو دسته بالایی باشند .

در این بررسی سعی می شود ، با توجه به ساختمان الکترونی اتم و پیوند فلزی ، علت این اختلاف بین عناصر توضیح داده شود .

در قبل گفتیم که جرم فرضی از یک فلز (شامل n اتم) را میتوان مانند یک مولکول درشت (ماکرو مولکول) در نظر گرفت . این مولکول خود از اتم های مشابهی که با تشکیل پیوند کووالانس ، در پهلوی هم قرار گرفته اند ، بوجود می آید .

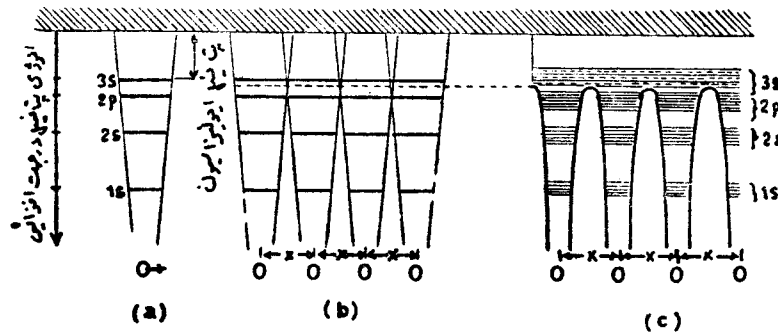
اگر چگونگی تشکیل مولکول دو اتمی را که دو اتم تشکیل دهنده آن یکسان هستند ، در نظر بگیریم (مانند H_2 ، Cl_2 و غیره) ، خواهیم دید که تجمع دو اتم ، بوسیله تداخل ابر الکترونی قشر خارجی آنها ، عملی می شود ، یعنی زوج الکترون با اشتراك گذاشته شده ، در ساختمان هر یک از اتم های سازنده مولکول شرکت کرده و متعلق به دو تراز انرژی می شود ، به عبارت دیگر زوج الکترون در دو تراز انرژی مربوط بهر یک ازدو اتم ، شرکت می کند .

گسترش محاسبات ریاضی درباره تشکیل اربیتال های مولکول اجازه می دهد که بتوان تشکیل تراز های مولکولی در حالت فلزی را که با مختصر تغییر ترازهای انرژی اتمی بوجود می آیند ، بطریق مشابهی پیش بینی کرد . باین معنی که در یک مولکول درشت که از n اتم مشابه تشکیل یافته است ، یک تراز انرژی اتم (مثلا قشر فرعی $2S$) بچند تراز انرژی ، با انرژی بسیار نزدیک به تراز انرژی اتم اولیه ، اما مشخص و معین ، تغییر شکل می دهد . مجموع این n تراز انرژی اوربیتال های مولکولی که از تغییر شکل ترازهای انرژی n اتم بوجود می آیند ، بنام « یک باند انرژی فلز » نامیده می شود .

از این تئوری نتیجه گرفته می شود ، که می توان عمل تشکیل یک مولکول دو اتمی را ، برای n اتم فلز ، با تشکیل باند انرژی فلزی ، عمومیت داد . اصل پولی را مانند سایر موارد ، برای مولکول درشت فلز نیز ، باید در نظر گرفت ، یعنی در هر تراز فرعی مربوط بیک باند انرژی مشخص ، نمی تواند بیش از دو الکترون قرار گیرد .

باین ترتیب ترازهای انرژی که در اتم منفرد بصورت مجزا و مستقل هستند در شبکه بلوری با ترازهای مشابه خود ، بصورت یک باند انرژی فلزی در می آیند که شامل چند تراز انرژی نزدیک بهم هستند . تعداد این ترازها با تعداد اتمهای شرکت کننده در ملکول درشت (n اتم) برابر است و هر یک نمی تواند بیش از دو الکترون (در نتیجه هر باند حداکثر $2n$ الکترون) ، قبول کند .

برای مثال ، ترازهای انرژی یک ردیف اتمهای سدیم در حالت جامد طبق شکل (ع) نشان داده می شود .



یک بلور : تمام ترازهای باند
 n اتم سدیم که پهلوئی
 یکدیگر قرار گرفته اند
 یک اتم مجزا و منزوی

شکل (ع)

در این شکل هر یک از اتمهای سدیم بطور مرتب در یک ردیف با فاصله x که همان قدم شبکه بلور باشد ، قرار گرفته اند .

a - اگر اتم سدیم تنها باشد، یازده الکترون آن در اطراف هسته و در قشرهای فرعی مربوط چنین توزیع می شوند .

$$1S^2 , 2S^2 , 2P_x^2 , 2P_y^2 , 2P_z^2 , 3S^1$$

از این n تراز ، o تراز هر یک دارای دو الکترون و فقط تراز $3S$ است که دارای یک الکترون می باشد .

b - اگر اتمهای سدیم بفاصله کمی از یکدیگر قرار گیرند ، تراز انرژی الکترونها قشر خارجی درهم رفتگی (تداخل) پیدا می کنند و این امر به الکترون قشر خارجی اتم سدیم امکان می دهد که از تراز یک اتم به تراز اتم دیگر عبور کند .

c - اگر اتمهای سدیم بمنظور تشکیل بلور سدیم ، تجمع حاصل کنند ، تداخل ترازهای انرژی سبب می شوند که باند انرژی در بلور فلزی بوجود آید ، یعنی هر تراز اوربیتال اتمی ، تشکیل یک باند انرژی

در فلز بدهد. تعداد ترازهای فرعی مربوط بهرباند، برابر با تعداد اتمهای شرکت کننده (n اتم) در نمونه فرضی بلور است، شکل ($\epsilon -$ حالت $G, n=4$)؛ با این تفاوت که در باند انرژی قشر خارجی، هر تراز یک الکترون (هرباند n الکترون) دارد. در صورتی که در باندهای زیرین هر تراز، دارای دو الکترون (هرباند $2n$ الکترون) می باشد.

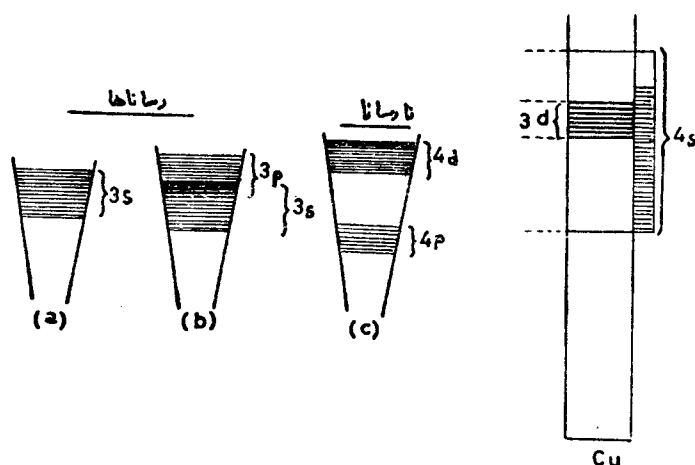
اگر اثر یک میدان الکتریکی ازخارج باین ترازهای انرژی اعمال شود، بر روی ترازهای انرژی زیرین اثری ندارد، زیرا لازمه اینکه این میدان بتواند روی الکترونها را این ترازها تأثیر کند الکترونها باید بطور منفرد توزیع شده باشند، در صورتی که تمام این ترازها بوسیله زوج الکترون اشغال شده اند. از طرفی طبق اصل انحصار پاولی، هر یک از اوربیتالهای می تواند، بیش از دو الکترون اختیار کنند. اما الکترونها می توانند در خارجی ترین باند انرژی قرار می گیرند عکس العمل متفاوتی دارند، زیرا ترازهای انرژی تشکیل دهنده باند ($2S$) که خیلی بهم نزدیک هستند، می توانند جمعاً $2n$ الکترون در این باند قرار دهند، اما بیش از n الکترون در اختیار ندارند از این جهت فقط نصف گنجایش ترازهای انرژی باند $2S$ بوسیله n الکترون اشغال می شود. در این شرایط، الکترونها مجاور بالاترین تراز انرژی باند، می توانند در اثر مقدار کمی انرژی، برانگیختگی یابند و بطرف ترازهای انرژی پائینی باند که خالی می باشند، تغییر مکان داده و آنها را اشغال کنند. بعلاوه این بالاترین باند انرژی، چنان پهن می شود که بتواند قتل سرحد پتانسیل یونیزاسیون مربوط به برخورد ترازهای انرژی یونیزاسیون را که حد تداخل ابر الکترونی دوهسته همسایه هستند، بپوشاند و سبب سهولت عبور الکترون از یک تراز انرژی به تراز انرژی اتم مجاور گردد.

طبق تئوری گفته شد، هسته اتمها در شبکه بلورین در حالت ایده آل چنان مرتب قرار می گیرد که هنگام عبور جریان برق تصادمی رخ ندهد و در نتیجه مقاومتی ملاحظه نشود و اگر مقاومتی بوجود آید خود دلیلی بر نامنظم و ناسرتم بودن شبکه بلورین است که سبب تصادم و در نتیجه مقاومت در مقابل عبور جریان برق شده است.

اما نوسانهای حرارتی هسته اتمها در شبکه بلورین یکی از عوامل مهم بهم خوردگی تناوب و ترتیب و نظم شبکه است و نتیجه آن بهم خوردگی نظم روز و نانس کامل میان ترازهای انرژی و پیدایش مقاومت برای عبور جریان الکترونها را آزاد است، یعنی مقاومت فلزات در برابر عبور جریان برق با افزایش درجه حرارت زیاد شود.

یکی دیگر از عوامل مؤثر در مقاومت فلزات در برابر جریان برق، افزایش یک جسم خارجی بیک فلز خالص است. ورود جسم خارجی سبب کاهش ترتیب و آرایش منظم ساختمان بلورین فلز خالص می شود و این کاهش نظم، در بالا رفتن مقاومت مؤثر است.

تا اینجا اتم سدیم و بطور کلی فلزاتی که در قشر خارجی (nS ، مانند Cu) فقط یک الکترون در ترازهای فرعی باند ظرفیت (B.V) دارند، مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. اینک می‌خواهیم چگونگی هدایت فلزاتی نظیر منیزیم را که در قشر $۳S$ (بطور کلی nS) دارای دو الکترون در ترازهای فرعی باند ظرفیت می‌باشند و در نتیجه باند انرژی ظرفیت فلزی $۳S$ (nS) آنها بوسیله یک زوج اشغال و اشباع می‌شود، مورد توجه قرار دهیم. در این مورد و سایر موارد مشابه (بطوریکه محاسبات مفصل نشان داده است) باید چنین در نظر گرفت که باند $۳P$ (باند هدایت B.C) باندازه کافی بطرف پائین گسترش پیدا کرده و با منطقه بالائی باند $۳S$ (باند ظرفیت) تداخل حاصل می‌کند و در نتیجه در باند $۳S$ باز هم تعدادی تراز انرژی بطور کامل اشغال نشده پیدا می‌شود، شکل (ه) خلاصه مطالب گفته شده را نشان می‌دهد.



شکل (ه)

حالات a و b ترازهای انرژی یک نارسانا و حالت c وضع ترازهای انرژی یک نارسانا را نشان

می‌دهد.

در حالت a، ترازهای فرعی مربوط به باند انرژی بوسیله الکترونها بطور ناقص اشغال شده‌اند که سبب هدایت جریان برق خواهد شد (مانند سدیم و مس). اما برای توجیه قابلیت هدایت الکتریکی عناصری که ساختمان الکترونی قشر خارجی آنها بصورت nS^2 است (حالت b)، می‌توان چنین در نظر گرفت که ترازهای باند انرژی بالاتر (باند هدایت) که بدون الکترون می‌باشند با ترازهای انرژی باند قشر ظرفیت که بطور کامل اشغال شده‌اند تداخل حاصل کرده و با انتقال الکترون به ترازهای انرژی باند بدون الکترون، سبب اشغال ناقص اوربیتالهای باند انرژی قشر ظرفیت می‌شوند. در نتیجه هدایت الکتریسته و گرما در این نوع عناصر که ساختمان متفاوتی با سدیم دارند عملی می‌گردد (مانند منیزیم).

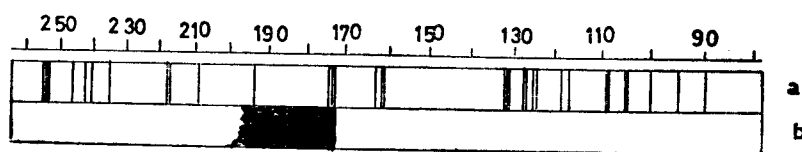
اما عناصری که قابلیت هدایت الکتریکی ندارند (عناصر نارسانا)، ساختمان الکترونی آنها طوری

است، شکل (e)، حالت C). که ترازهای باند انرژی که دارای الکترون می‌باشند، با ترازهای انرژی بدون الکترون باند بالائی اختلاف قابل توجهی دارند. دراین شکل باند انرژی مربوط به قشر فرعی p؛ (الکترون دار) با باند انرژی مربوط به قشر فرعی d؛ بدون الکترون، اختلاف انرژی قابل توجه داشته و انجام تداخل ترازهای انرژی آنها عملی نیست، خودبخود باند p؛ که از نظر تعداد الکترون کامل است، خود بخود قابلیت هدایت برای این ساختمان متصور نیست و جسم را در این شرایط نارسانا می‌نامند.

برای اینکه وجود ترازهای مربوط به باند انرژی را در حالت جامد بلورین فلزات بطور تجربی ثابت کنیم و ترازهای انرژی باند بالائی را برای n اتم شرکت کننده در یک نمونه فرضی فلز مطالعه کنیم از طیف نوری اشعه X کمک می‌گیریم:

می‌دانیم برای اینکه عنصری یک شعاع نورانی از نوع اشعه X تشعشع کند باید مقداری از انرژی جنبشی الکترونها (اشعه کاتودیک) را به الکترون‌های اطراف هسته اتم (آنتی کاتد) انتقال داد. با این عمل، انرژی این الکترونها (الکترونها آنتی کاتود) افزایش یافته و از قشرهای اطراف هسته اتم آنتی کاتد، بخارج پرتاب می‌شوند. پرتاب شدن الکترونها از اطراف هسته، سبب انتقال الکترونها از قشرهای بالائی به قشرهای زیرین می‌گردد. این پدیده با تشعشع شعاعهائی از نوع اشعه X همراه است (برای تولید اشعه X خارج شدن الکترون از قشرهای نزدیک به هسته K و L ضروری است).

برای یک اتم منفرد فلزی (در حالت بخار) n تراز انرژی کاملاً مشخص وجود دارد و انتقال الکترون از قشری به قشری پائین تر با تشعشع مقدار مشخصی انرژی همراه خواهد بود. در نتیجه طیف حاصل از این جابجایی، مجزا و منفصل بوده و طیف خطی را تشکیل می‌دهد که در آن هر خط مشخص کننده یک تراز انرژی معین می‌باشد، در صورتیکه ترازهای مربوط به باند انرژی حالت جامد بلورین فلزات سبب می‌شود که خطوط طیفی، بسیار نزدیک بهم قرار گرفته و در نتیجه بجای خطوط طیفی مشخص، یک باند (نوار) مشخص در روی صفحه حساس عکاسی حاصل شود.



(طیف نوری آلومینیوم در حالت بخار و جامد)

شکل (۶)

شکل (۶ - حالت a) مربوط به شمای طیف نوری اشعه X یک اتم منفرد آلومینیوم در حالت

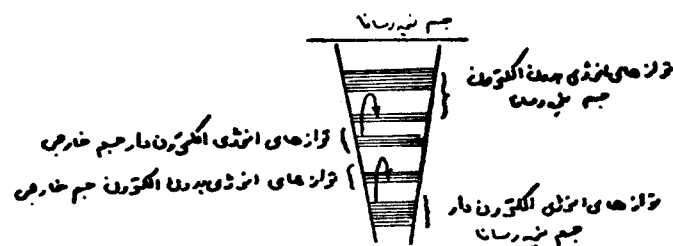
بخار است. اما شکل (۴-حالت b) طیف نشری اشعه X آلومینیوم را در حالت جامد نشان می‌دهد که بجای خطوط طیفی، یک زمینه سیاه (باند) در عکسبرداری دیده می‌شود و مبین وجود ترازهای انرژی متعدد و بسیار نزدیک بهم است.

نیمه رساناها

مطالبی که درباره چگونگی قابلیت هدایت الکتریکی عناصر رسانا شرح داده شد، درباره اجسام نیمه رسانا نیز که دارای قابلیت هدایت الکتریکی ضعیف نیز هستند صادق است.

در برخی از بلورهای این اجسام (مانند ژرمانیوم خالص) باند انرژی بدون الکترون قشر خارجی از باند انرژی الکتروندار باندازه‌ای فاصله دارد که در حرارت معمولی امکان انتقال الکترون از قشر پائین به قشر بالا کم است. در این صورت با بکار بردن یک میدان ضعیف، یا انرژی حرارتی، یا نورانی و غیره می‌توان الکترون باند ظرفیت ($B \cdot V$) را به باند هدایت ($B \cdot C$) منتقل کرد.

اما برخی دیگر از این اجسام علاوه بر اینکه دارای باندهای انرژی معمولی جهت قابلیت هدایت می‌باشند، باندهای انرژی مربوط به مواد ناخالصی (مواد خارجی) نیز دارند که منطقه نسبتاً پهنی را از لحاظ تراز انرژی اشغال می‌کنند و این ترازهای انرژی تکمیل کننده هستند، که هدایت الکتریکی را در اجسام رسانا تسهیل می‌کنند.



شکل (۷)

نسبت درصد جسم خارجی در نیمه هادی ها می‌تواند در حدود 10^{-6} باشد یا بعبارت دیگر درمقابل هر یک میلیون اتم جسم اولیه، یک اتم جسم خارجی به عنوان دهنده الکترون یا گیرنده الکترون وجود دارد، به همین دلیل است که قابلیت هدایت الکتریکی اجسام نیمه رسانای مختلط تقریباً یک میلیون مرتبه کوچکتر از قابلیت هدایت فلزات است. به همین سبب لازم است اجسامی که به عنوان جسم اصلی برای تهیه نیمه رساناها بکار می‌روند فوق العاده خالص باشند (مثلاً نسبت درصد مواد ناخالصی در ژرمانیوم تقریباً 10^{-10} است یعنی درمقابل هر ده میلیارد اتم ژرمانیوم فقط یک اتم جسم دیگر وجود دارد).

همچنین نسبت درصد ناخالصی سیلیسیم ولو اینکه بطریقه شیمیائی نیز تخلیص شده باشد بحدود 10^{-7} می‌رسد، همین مقدار ناخالصی ناچیز هم موارد استعمال سیلیسیم را در بعضی از کاربردها محدود می‌کند.

بطور کلی در درجه حرارت حدود صفر مطلق (0K ، حالت ایده آل) هیچیک از الکترونهاى اجسام نیمه رسانا آزاد نیستند، در نتیجه قابلیت هدایت الکتریکی صفر است. بنابراین در نزدیکی صفر مطلق اجسام را از لحاظ قابلیت هدایت الکتریکی می توان بدو دسته تقسیم کرد:

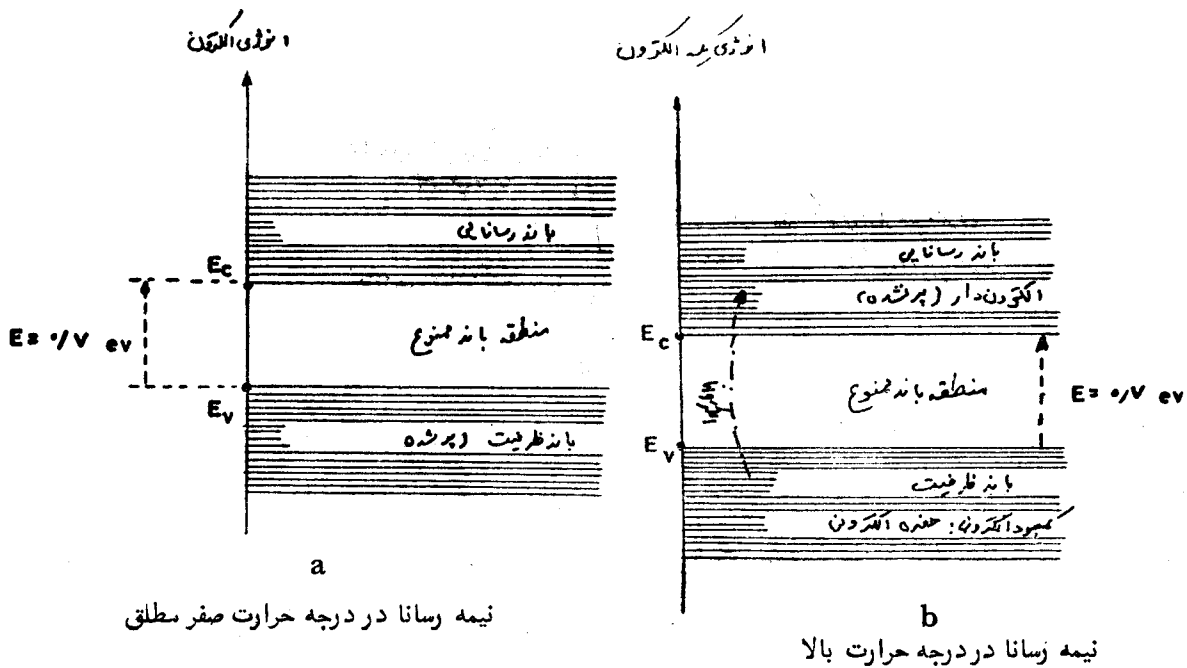
۱ - اجسام نارسانا

۲ - اجسام رسانا (فلزات)

اما وقتی که درجه حرارت افزایش پیدا کند، عده ای از الکترونهاى اجسام نیمه رسانا، بمقدار کافی انرژی کسب کرده، آزاد می شوند، در نتیجه آزادی الکترونها، قابلیت هدایت الکتریکی ضعیفی در آنها بوجود می آید.

افزایش دانسیته الکترونهاى آزاد با افزایش درجه حرارت نسبت مستقیم دارد. اما در یک درجه حرارت معین، برای یک جسم مشخص دانسیته الکترونهاى آزاد مقدار ثابتی است.

اختلاف انرژی میان باند هدایت و باند ظرفیت ($E = W_e - W_v$) برای فلزات صفر است. و برای نیمه رساناها در حدود یک الکترون - ولت (مثلاً برای ژرمانیوم $E = 0.7\text{eV}$ ، شکل ۸ - حالت a) و برای اجسام

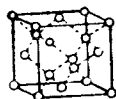


شکل (۸)

نارسانا به چند الکترون - ولت می رسد، به همین دلیل است که در اجسام نیمه رسانا، برانگیختگی گرمائی برخلاف اجسام نارسانا سبب بوجود آمدن الکترونهاى آزاد می شود، (شکل ۸)، ماده خارجی گاه بصورت محلول جامد

در ساختمان بلورین جسم اصلی (جسم اولیه) پراکنده می‌شود ، و گاه بصورت یک ترکیب شیمیائی است که در آن نسبت عناصر شرکت کننده بانسبت استوکیومتریکی (Stoichiometrique) ، مختصری تفاوت دارد بهر حال باید دارای شعاع اتمی نزدیک بشعاع اتمی عنصر اصلی باشد.

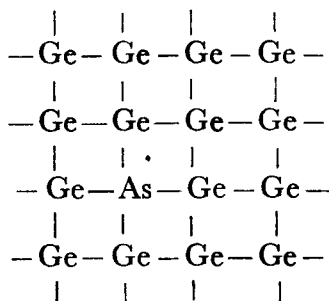
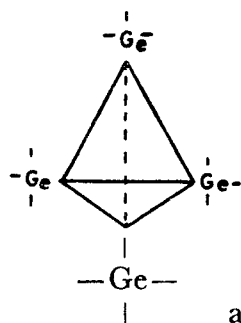
به عنوان مثال دسته اول ، ساختمان بلورین ژرمانیوم را که یکی از اجسام نیمه رسانا (نیمه رسانای خالص) است ، بطور دقیقتری مورد مطالعات قرار دهیم . ساختمان بلورین ژرمانیوم ($Z=32$) مانند الماس



شکل (۸)

مکعبی است، شکل (۸) . در این ساختمان هر اتم ژرمانیوم بوسیله چهار پیوند کووالانس با چهار اتم دیگر در ارتباط است یعنی هر اتم با شرکت دادن چهار اوربیتال هیبرید شده (از نوع SP^3) در مرکز یک چهار وجهی منظم قرار گرفته و توسط چهار اتم دیگر احاطه شده است شکل (۹ - حالت a) در این حالت چون الکترون فرد ندارد ، بنابراین تقریباً نارسانا است .

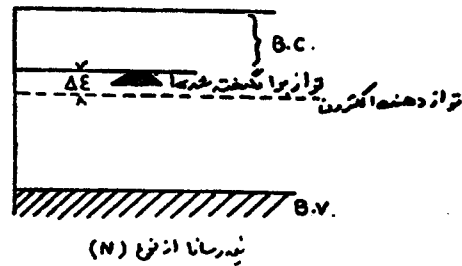
حال اگر به ساختمان بلورین ژرمانیوم ، آرسنیک ($Z=33$) اضافه شود، شکل (۹ - حالت b) . چون As میتواند با انتقال یک الکترون از اوربیتال S؛ (در حالت برانگیخته) ایدریداسیونی از نوع SP^3d داشته باشد،



شکل (۹) b

بنابراین در حالت برانگیخته \bullet الکترون فرد خواهد داشت، که چهار الکترون مربوط با چهار الکترون هر اتم ژرمانیم چهار بند کووالانس بوجود می آورند. اما چون اختلاف بار الکتریکی دو اتم شرکت کننده کم است بنابراین چگونگی توزیع الکترونها در باندهای مختلف، تغییر قابل ملاحظه ای نخواهد کرد.

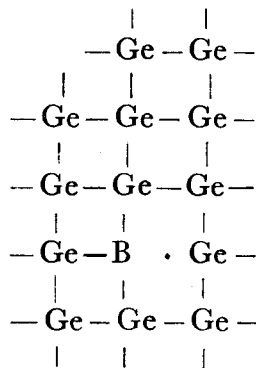
اما یک الکترون اضافی متعلق به As ، خارج از باند ظرفیت در بلور باقی می ماند. این الکترون باقی مانده، در ترازهای بسیار نزدیک به باند هدایت، خود ترازهای تشکیل می دهد که می تواند به عنوان مرکز یا کانون دهنده الکترون مورد استفاده قرار گیرد. کم بودن ΔE نشان می دهد که با مختصر افزایش درجه



شکل (۱۰)

حرارت الکترونها می توانند آزاد شده و قابلیت هدایت الکتریکی را سبب شوند. این نوع نیمه رساناها را نیمه رسانای منفی (N) می نامند.

حال اگر به ساختمان بلورین ژرمانیوم ($Z=31$) و یا به ساختمان بلورین سیلیسیم، عنصر بور افزوده شود، شکل (۱۱).

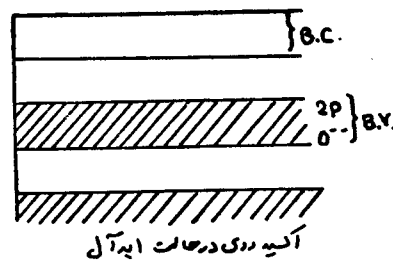


شکل (۱۱)

در این حالت الکترون اضافی ژرمانیوم که در تشکیل پیوند شرکت نکرده است یک باند انرژی با انرژی با تراز بسیار بالا ایجاد می کند، شکل (۱۱). باین ترتیب در باند ظرفیت یک حفره مثبت ایجاد می شود. بعبارت دیگر این الکترون اضافی که در حالت برانگیخته و آزاد است می تواند هدایت الکتریکی را، این نوع بلور مختلط تأمین کند قابلیت هدایت الکتریکی در این نوع نیمه رساناها متناسب با نسبت درصد جسم خارجی (مثلاً گالیم) است؛ این نوع نیمه رساناها را نیمه رساناهای مثبت (P) می نامند.

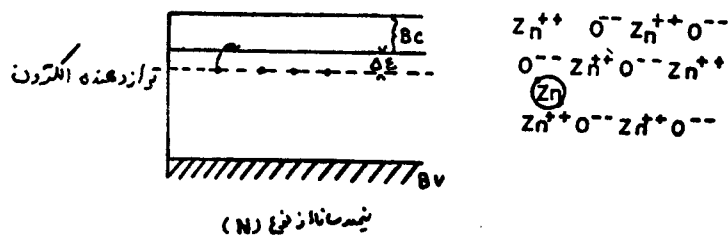
بطور کلی نیمه هادی عناصر ستون چهارم جدول تناوبی با عناصر ستون های سمت چپ جدول مخصوصاً عناصر ستون سوم به عنوان گیرنده الکترون (بور ، آلومینیوم ، گالیوم و اندیوم) و عناصر ستونهای سمت راست جدول مخصوصاً ستون پنجم به عنوان دهنده الکترون (ازت ، فسفر ، آرسنیک و آنتیموان) محسوب می شوند .

بنابراین دسته دوم را در اکسید های نیمه رسانا مانند ZnO و NiO می توان ملاحظه کرد . در درجه حرارت مطلق (۰K) یعنی حالت ایده آل ، تمام اوربیتالهای یون های O^{--} و Zn^{++} ، شکل (۱۲) و Ni^{++} و O^{--} یا بوسیله زوج الکترون اشغال می شوند یا خالی هستند ، این پدیده در تمام ترکیبات یونی صادق است . اما این اجسام بعلت وجود نقص بلورین در درجه حرارت متوسط دارای قابلیت هدایت الکتریکی نسبی هستند .



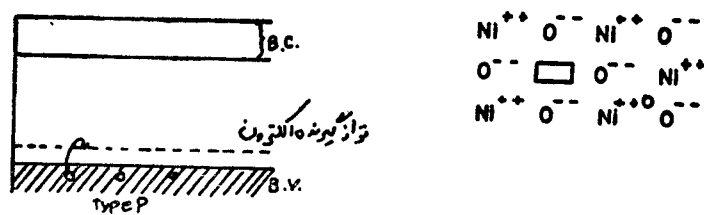
شکل (۱۲)

برای بهتر روشن شدن امر ، ساختمان بلورین اکسید روی را مورد توجه قرار می دهیم : اکسید روی معمولاً مقدری از فلز روی را که بیشتر از نسبت استوکیومتری است در ساختمان بلورین خود جای می دهد . این Zn های اضافی در بین ذرات یونی O^{--} و Zn^{++} یعنی در حد فاصل گره ها قرار می گیرد و سبب می شوند که نقص بلورین از نوع (Frenkel) بوجود آید . بعبارت دیگر وجود Zn اضافی سبب میشود که در بالای باند ظرفیت و زیر باند هدایت ، ترازهای انرژی حد واسطی بوجود آیند ، شکل (۱۳) . اگر این ترازها در درجات حرارت پائین اشغال شده باشند افزایش درجه حرارت سبب برانگیختگی گرمائی شده و الکترونها میتوانند از تراز مربوط به خود به باند هدایت جهش کنند و عامل هدایت الکتریکی گردند . بنابراین قابلیت هدایت الکتریکی با دانسیته نقص بلورین ، درجه حرارت و تعداد الکترونها برانگیخته شده بستگی دارد . این رسانا از نوع N است .



شکل (۱۳)

اکسید نیکل نیز دارای نقص بلورین است، اما برعکس اکسید روی، مقدار نیکل از نسبت استوکیومتری کمتر است، شکل ۱۴ - حالت b). ترازهای انرژی حد واسط ناشی از این نقص در درجه حرارت پائین بدون الکترون می باشند و برانگیختگی گرمائی سبب می شود که این ترازها بوسیله الکترونهاى باند پرشده ظرفیت الکترون دار شوند. در نتیجه حفره های الکترونی ایجاد می شود که تحت اثر یک میدان، سبب جابجائی الکترونها، یعنی هدایت الکتریکی می گردند؛ پس با دانسیته نقص بلورین و درجه حرارت رابطه مستقیم دارند. این نیمه هادی از نوع P است (شکل ۱۴ - حالت b). Cu_2O نیز از نوع نیمه رسانای P است، چون نسبت استوکیومتری است، بنابراین اکسیژن اضافی به عنوان مراکز پذیرنده الکترون عمل می کند.



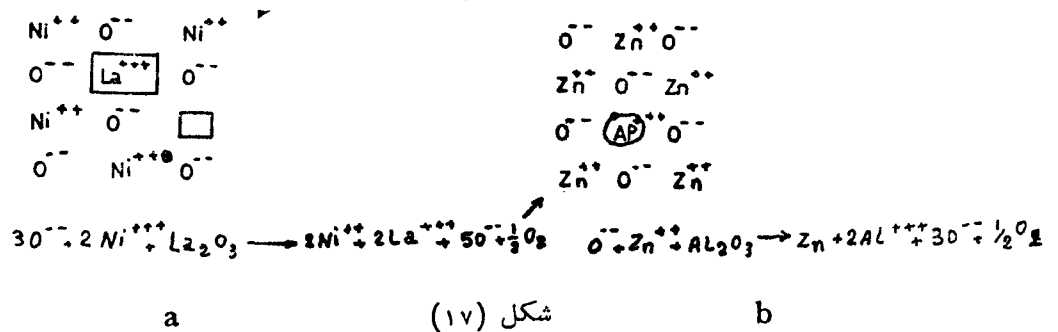
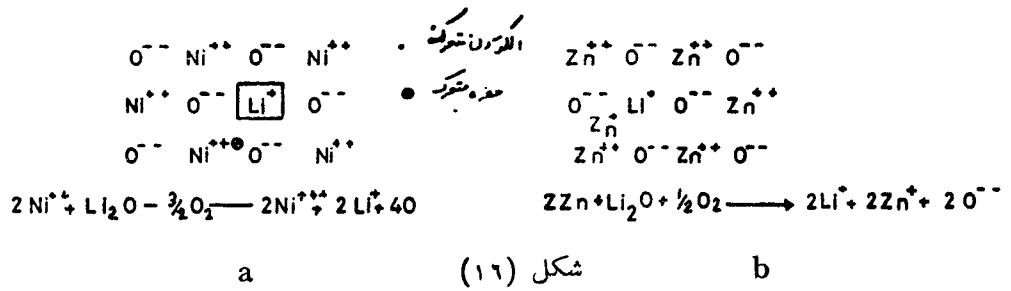
شکل (۱۴) a b

اگر به ساختمان بلورین اکسیدهای ZnO و NiO، اکسیدهایی به عنوان جسم خارجی افزوده شود، بشرطی که اولاً ظرفیت کاتیون اکسید افزوده شده با ظرفیت کاتیون جسم اصلی متفاوت، ولی شعاع یونی آنها نزدیک بهم باشند. ثانیاً نسبت درصد اکسید افزوده شده از یک مول (Mole) درصد تجاوز نکند، این افزایش بطور قابل ملاحظه ای بر روی قابلیت هدایت الکتریکی اثر می گذارد، در این مورد دو قاعده تجربی زیر را داریم:

الف: برای تهیه نیمه هادی های P، قابلیت هدایت الکتریکی با افزودن اکسیدی که کاتیونش دارای ظرفیت کمتر از کاتیون اکسید اصلی است، افزایش می یابد و برعکس با افزایش اکسیدهایی که کاتیونش دارای ظرفیت بیشتر از کاتیون اکسید اصلی باشد، کاهش می یابد.

ب- برای نیمه هادی های N، نسبت بین قابلیت هدایت و افزایش اکسیدهای فوق الذکر درست معکوس است، این قاعده را از نظر تموری می توان چنین توجیه کرد: اگر Li_2O را به NiO، طوری بیفزائیم که تشکیل محلول جامد بدهند، با جانشین شدن هر Li^+ بجای Ni^{++} یک کاتیون Ni^{+++} بوجود می آید، شکل (۱۶ - حالت a). در مورد ZnO، اتم های اضافی که در فواصل بین یونهای Zn^{++} و O^{--} قرار گرفته اند، شکل (۱۵ - حالت b). کم بود بار الکتریکی Li^+ را جبران می کند.

توجیه مشابهی که در مورد محلولهای جامد (La_2O_3 و NiO) و (Al_2O_3 و ZnO) شکل (۱۷ - حالت a) می توان در نظر گرفت، با جانشین شدن هر سلکول کاتیون La^{+++} بجای Ni^{++} در ساختمان بلورین NiO، لازم است که یک واحد بار الکتریکی مثبت کم شود. بنابراین Ni^{+++} به Ni^{++} احیامی گردد. اما در مورد افزایش Al_2O_3 به ZnO، کاتیون Zn^{++} به Zn تبدیل می گردد، شکل (۱۷ - حالت b).



ترازهای دهنده الکترون - ترازهای گیرنده الکترون

اجسامی که به عنوان مواد خارجی (ناخالصی) در ساختمان نیمه رساناها وارد می‌شوند، در حد واسطه منطقه باند ممنوع قرار می‌گیرند.

دهنده الکترونها، در فاصله بسیار نزدیک از باند هدایت (B.C) قرار می‌گیرند، بطوریکه تحت اثر یک انرژی فعال کننده کم، الکترونها به باند هدایت منتقل می‌شوند.

اما گیرنده الکترونها، سبب بوجود آمدن ترازهای در نزدیکی باند ظرفیت (B.V) می‌شوند، که با اثر دادن انرژی کم، الکترون‌های باند ظرفیت می‌توانند به باند تراز گیرنده الکترون منتقل شده، در نتیجه حفره‌های الکترونی در باند ظرفیت بوجود آورند. وجود حفره‌ها، سبب جابجائی الکترونها در ترازهای نزدیک بهم باند ظرفیت می‌شوند.

ماده خارجی وارد شده در یک نیمه رسانا، سبب بوجود آمدن چندین تراز قبول کننده یا دهنده الکترون می‌شود که تعداد این ترازها بحالت پایا (عادی) و بحالات مختلف برانگیخته اتمهای ماده خارجی بستگی دارد.

اگر الکترونهای آزاد یا حفره‌های الکترونی، بوسیله برخی از اجسام خارجی بنحوی جذب و درگیر شوند که احتمال انتقال به ترازهای مجاور خیلی کم باشد، این ماده خارجی را دام برای الکترونها یا حفره‌های الکترونی می‌نامند، به عنوان مثال، سولفور کادمیم (نیمه رسانایی از نوع N) تحت اثر تابش نورانی (فوتونها)، حفره‌های الکترونی برای اینکه بتوانند بروی داسها مستقر شوند باند ظرفیت را ترک می‌کنند، برگشت حفره‌ها به باند ظرفیت فوری نیست و احتیاج به گذشت زمان دارد. تا زمانی که حفره‌ها در دام قرار گرفته‌اند، سولفور کادمیم رسانا است.

REFERENCES

- 1 — K. B. HARVEY and K. B. PORTER , « An Introduction Physical Inorganic Chemistry » , pp. 3, 265—268 .
- 2— R. T. SANDERSON, « Inorganic Chemistry » , Chemistry Textbook Series , pp. 39—41 .
- 3 — J. M. BASSETT , Inorganic Chemistry » , Pergamon Press , pp. 64—67 .
- 4— M. K. SNYDER, «Chemistry, Structure & Reactions » , pp . 243—45, 366—74
- 5— BARNARD & MANSELL , « Fundamentals of Physical Chemistry » , A unified approach , p. 60
- 6 — P. W. SELWOOD, «Chemical Principles » p. 404
- 7 — J. Wiemann , Y. Pascal et J. Chuche , «Relation entre la Structure et les propriétés physiques » , Paris , 1965 .
- 8 - G. PANNETIER , « Chimie Générale , Atomistique et Liaisons Chimiques » Paris , 1966 ,
- 9 - W. J. MOORE, «Physical Chemistry , » p. 683