

2. Η ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΣΤΑ ΣΤΕΡΕΑ

2.1 Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε στερεά υγρή και αέρια κατάσταση.

Ο όρος ηλεκτρική αγωγιμότητα αναφέρεται στις διαδικασίες εκείνες, που παρατηρείται μετακίνηση ελεύθερων φορτισμένων σωματιδίων με ταυτόχρονη μεταφορά του αντίστοιχου ηλεκτρικού τους φορτίου, όταν εφαρμοστεί ένα ηλεκτρικό πεδίο. Τα ελευθέρως φορτισμένα σωματίδια που συνεισφέρουν στην εκδήλωση του φαινομένου της αγωγιμότητας, ονομάζονται **φορείς**. Η συστηματική μεταφορά του φορτίου των φορέων στη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου, αντιστοιχεί στην εμφάνιση του ηλεκτρικού ρεύματος, που χαρακτηρίζεται σα **ρεύμα ολίσθησης**.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα στην αέρια κατάσταση, επιτυγχάνεται όταν σε μια αερόκενη λυχνία, τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταφέρουν το φορτίο τους, υπό την επίδραση ενός εξωτερικού εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Τα ηλεκτρόνια αυτά έχουν προκύψει από το φαινόμενο της θερμοϊονικής εκπομπής. Το φαινόμενο της θερμοϊονικής εκπομπής σχετίζεται με την εξαγωγή ηλεκτρονίων από μεταλλικό στερεό όταν αυτό βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία. Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από την θερμαινόμενο μεταλλικό ηλεκτρόδιο της καθόδου και μετακινούνται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου προς το ηλεκτρόδιο της ανόδου. Το ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται μεταξύ των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου της αερόκενης λυχνίας. Επίσης αγωγιμότητα στην αέρια κατάσταση μπορεί να εκδηλωθεί και από ιονισμένο αέριο που βρίσκεται σε αερόκενη λυχνία. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα όπως και τα ηλεκτρόνια, αποτελούν τους φορείς και μπορούν να συμβάλλουν στην διαδικασία της αγωγιμότητας, παρουσία ενός ηλεκτρικού πεδίου.

Στην υγρή κατάσταση μπορεί επίσης να εκδηλωθεί το φαινόμενο της αγωγιμότητας. Για παράδειγμα σ' ένα υγρό ηλεκτρολύτη, οι φορείς είναι θετικά και αρνητικά ιόντα που κινούνται κάτω από την επίδραση ενός εφαρμοζόμενου πεδίου, μεταξύ των ηλεκτροδίων της ανόδου και της καθόδου.

Στα στερεά εφ' όσον αυτά διαθέτουν φορείς, μπορεί να εκδηλωθεί αγωγιμότητα. Για το φαινόμενο της αγωγιμότητας στα στερεά θα ακολουθήσει εκτενής αναφορά. Ολοκληρώνοντας επισημαίνουμε ότι για να εκδηλωθεί το φαινόμενο της αγωγιμότητας απαιτείται η ύπαρξη φορέων και η παρουσία ενός ηλεκτρικού πεδίου που οδηγεί στην εμφάνιση του ηλεκτρικού ρεύματος.

2.2 Η ηλεκτρική αγωγιμότητα στα στερεά υλικά.

Τα στερεά υλικά, ανάλογα με το πόσο έντονα εμφανίζουν το φαινόμενο της ηλεκτρικής αγωγιμότητας διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- **Μονωτές**
- **Αγωγοί (μέταλλα)**
- **Ημιαγωγοί**

Κυρίαρχο γεγονός του πόσο καλή είναι η αγωγιμότητα που παρουσιάζουν τα διάφορα υλικά, είναι ο τύπος (το είδος) των φορέων που διαθέτουν καθώς και ο πληθυσμός τους ανά μονάδα όγκου που φέρεται με το όνομα **συγκέντρωση** ή **πυκνότητα φορέων**. Επίσης μια άλλη σημαντική παράμετρος, που καθορίζει την αγωγιμότητα ενός υλικού, είναι η ευκολία ή αντίστοιχα η δυσκολία με την οποία μπορούν να κινηθούν οι φορείς εντός του στερεού, υπό την επίδραση του εξωτερικού εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου και να δημιουργήσουν το ρεύμα ολίσθησης. Η παράμετρος αυτή χαρακτηρίζεται με τον όρο **ευκινησία** ή **κινητικότητα φορέων**. Με βάση τα προαναφερθέντα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η αγωγιμότητα ενός στερεού υλικού καθορίζεται από τους ακόλουθους τρεις βασικούς παράγοντες:

1. Είδος φορέων.
2. Συγκέντρωση φορέων.
3. Ευκινησία φορέων.

Οι τρεις ανωτέρω παράγοντες αποτελούν βασικά χαρακτηριστικά εκάστου υλικού. Οι δύο από τους τρεις (συγκέντρωση και ευκινησία φορέων) σε μικρό ή σε μεγάλο βαθμό, ανάλογα με τη φύση του υλικού, εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Δηλαδή οι θερμοκρασιακές μεταβολές επιφέρουν μεταβολή στην αγωγιμότητα του υλικού. Οι τρεις αυτοί παράγοντες περιγράφονται από το γνωστό μέγεθος της **ειδικής αντίστασης** (resistivity), που συμβολίζεται με το ρ . Μονάδα της ειδικής αντίστασης είναι το $\Omega \cdot m$, αλλά πολλές φορές συναντάται στη βιβλιογραφία και το $\Omega \cdot cm$. Το αντίστροφο της ειδικής αντίστασης περιγράφεται με το μέγεθος της **ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας**, ή απλά αγωγιμότητα όπως συναντάται στη βιβλιογραφία, που συμβολίζεται με σ . Δηλαδή:

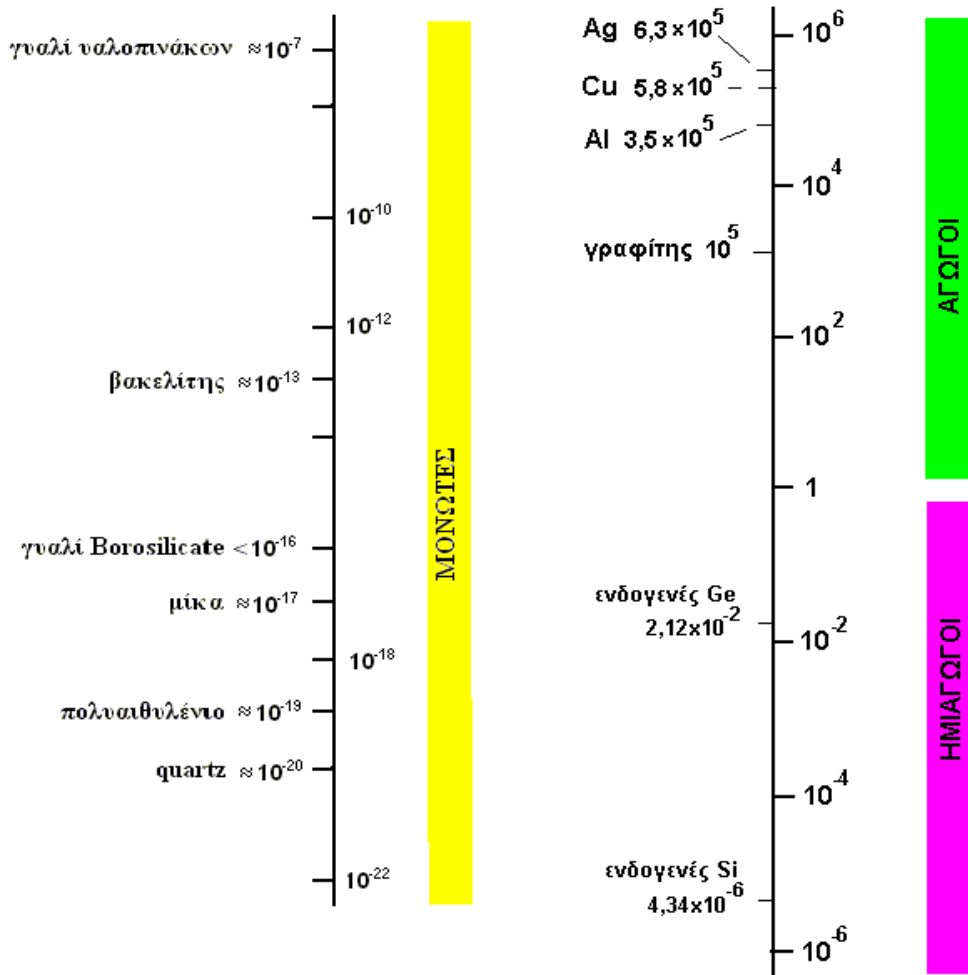
$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.1)$$

Η συνήθης μονάδα της ειδικής αγωγιμότητας είναι $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ ή S/cm ή S/m . Η προαναφερθείσα ταξινόμηση των στερεών υλικών σε μονωτές, μέταλλα και ημιαγωγούς, μπορεί να γίνει με βάση τις τιμές της ειδικής αντίστασης. Όπως παρατηρεί κανείς στον πίνακα 2.1, οι μονωτές έχουν ειδικές αντιστάσεις πολύ μεγάλες πάνω από $10^8 \Omega \cdot m$, κάτι που απορρέει από το γεγονός ότι στους μονωτές δεν συναντάμε φορείς. Σε αντίθεση στα μέταλλα (αγωγοί), έχουμε τιμές ειδικής αντίστασης πολύ μικρές, για το λόγο ότι διαθέτουν μεγάλο αριθμό φορέων. Οι ημιαγωγοί αποτελούν την ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ μονωτών και αγωγών με τιμές ειδικής αντίστασης που κυμαίνονται από 10^{-5} έως $10^{-7} \Omega \cdot m$. Οι τιμές των ορίων κάθε κατηγορίας δεν καθορίζονται με ακρίβεια αλλά οι τιμές

Πίνακας 2.1 Ταξινόμηση των στερεών υλικών ανάλογα με τις τιμές της ειδικής αντίστασης

| ΥΛΙΚΑ | ρ |
|-----------|--|
| Μονωτές | $\rho > 10^8 \Omega \cdot m$ |
| Ημιαγωγοί | $10^{-5} \Omega \cdot m < \rho < 10^3 \Omega \cdot m$ |
| Αγωγοί | $10^{-5} \Omega \cdot m < \rho < 10^{-7} \Omega \cdot m$ |

τους είναι ενδεικτικές. Μια ακόμη παρουσίαση της ταξινόμησης των στερεών υλικών ανάλογα με τις τιμές της ειδικής αγωγιμότητας σ σε μονάδα S/m , παρουσιάζεται στο σχήμα 2.1. Στο ίδιο σχήμα καταγράφονται οι τιμές της ειδικής αγωγιμότητας για ορισμένα χαρακτηριστικά υλικά και από τις τρεις κατηγορίες (μονωτές, ημιαγωγοί, αγωγοί).



Σχήμα 2.1 Οι τρεις βασικές κατηγορίες των υλικών ταξινομημένες σε σχέση με τις τιμές της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε μονάδα S/m . Σημειώνονται επίσης οι τιμές ορισμένων υλικών στη θερμοκρασία $300K$.

Το μέγεθος της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας σ , καθορίζει την **πυκνότητα ρεύματος ολίσθησης** που συμβολίζεται με J , η οποία θα εμφανιστεί όταν εφαρμοστεί ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο έντασης E . Συγκεκριμένα ισχύει ο ακόλουθος γενικός νόμος:

$$J = \sigma \cdot E \quad (2.2)$$

Η πυκνότητα ρεύματος J , εκφράζει την ένταση του ρεύματος I ανά μονάδα διατομής και η αντίστοιχη μονάδα είναι το A/m^2 . Ας σημειωθεί ότι η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος είναι εξ' ορισμού το συνολικό φορτίο, που περνά από μια επιφάνεια (διατομή) στην μονάδα του χρόνου. Δηλαδή αντιστοιχεί με το φορτίο κάθε

φορέα πολλαπλασιασμένο επί τον αριθμό των φορέων οι οποίοι διέρχονται από την διατομή στη μονάδα του χρόνου.

Η ένταση ϵ , του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου σ' ένα δοκίμιο υλικού δημιουργείται μέσω μια εφαρμοζόμενης ηλεκτρικής τάσης V , στα άκρα του δοκιμίου. Αν τα άκρα του δοκιμίου στα οποία εφαρμόζεται η ηλεκτρική τάση απέχουν L , τότε η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, δίδεται από την έκφραση:

$$\epsilon = \frac{V}{L} \quad (2.3)$$

Συνήθης μονάδα για την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου είναι V/m . Η σχέση 2.2 συσχετίζει το αποτέλεσμα (πυκνότητα ρεύματος), με το αίτιο (ηλεκτρικό πεδίο) που προκαλεί την εμφάνιση της πυκνότητας του ρεύματος. Για ένα δεδομένο ηλεκτρικό πεδίο έντασης ϵ , η τιμή της πυκνότητας του ρεύματος και κατ' επέκταση της έντασης του ρεύματος εξαρτάται από την τιμή της ειδικής αγωγιμότητας σ , ή της ειδικής αντίστασης ρ .

Στην περίπτωση που για κάποιο δεδομένο υλικό σε μια σταθερή θερμοκρασία η αγωγιμότητα σ είναι μια σταθερή ποσότητα που δεν εξαρτάται από την τιμή της έντασης ϵ του ηλεκτρικού πεδίου, από τη σχέση 2.2 προκύπτει ότι η πυκνότητα ρεύματος είναι ανάλογη με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Σ' αυτή την περίπτωση η σχέση 2.2 αποτελεί την γενικευμένη έκφραση του **νόμου του Ohm**, ο οποίος πρωτοδιατυπώθηκε σαν ένα πειραματικό αποτέλεσμα, που διαπιστώθηκε σε μια ευρεία κλίμακα υλικών. Πρέπει να τονιστεί γιατί πολλές φορές γίνεται παρανόηση ότι ο νόμος του Ohm δεν είναι ένας νόμος καθολικής ισχύος. Για παράδειγμα ο νόμος του Ohm δεν ισχύει στην περίπτωση που ηλεκτρόνια κινούνται υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου σ' έναν αερόκενο σωλήνα. Σε αντίθεση ο νόμος του Ohm ισχύει για το «αέριο» των ελευθέρων ηλεκτρονίων στα μεταλλικά στερεά.

Συνδυάζοντας τις σχέσεις 2.1, 2.2 και 2.3, μπορεί να προκύψει η σχέση μεταξύ της έντασης I του ηλεκτρικού ρεύματος και της τάσης V , που εφαρμόζεται στα άκρα ενός δείγματος μήκους L και διατομής A , ως ακολούθως:

$$J = \frac{I}{A} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{V}{L} \quad \text{ή} \quad V = \rho \cdot \frac{L}{A} \cdot I$$

Η ποσότητα $\rho \cdot \frac{L}{A}$ εκφράζει την **ηλεκτρική αντίσταση** R ενός συγκεκριμένου δομικού υλικού, η οποία πλην των εξαρτήσεων που εισάγονται μέσω της ειδικής αντίστασης (υλικό θερμοκρασία), εξαρτάται και από τα γεωμετρικά στοιχεία του δοκιμίου. Με βάση τα ανωτέρω μια τροποποιημένη έκφραση του νόμου του Ohm είναι η ακόλουθη:

$$I = \frac{1}{R} \cdot V \quad (2.4)$$

με R την ηλεκτρική αντίσταση ενός δεδομένου δοκιμίου γνωστών γεωμετρικών στοιχείων L και A , η οποία θα δίνεται από τη σχέση:

$$R = \rho \cdot \frac{L}{A} \quad (2.5)$$

Εφαρμογή:

Σε χάλκινο σύρμα μήκους $\ell = 1,5\text{m}$, δημιουργούμε μια πυκνότητα ρεύματος $0,58\text{A/mm}^2$. Ποια τιμή ηλεκτρικής τάσης V στα άκρα του σύρματος δημιουργεί την ανωτέρω πυκνότητα ρεύματος.

Απάντηση:

Αξιοποιώντας τις εξισώσεις 2.2 και 2.3 έχουμε:

$$J = \sigma \cdot \frac{V}{\ell} \quad \text{ή} \quad V = \frac{J \cdot \ell}{\sigma}$$

Με δεδομένη την τιμή της ειδικής αγωγιμότητας του Cu (σχήμα 2.1), για την ζητούμενη τιμή προκύπτει:

$$V = \frac{0,58 \frac{\text{A}}{\text{mm}^2} \cdot 1,5\text{m}}{5,8 \cdot 10^5 \frac{\text{S}}{\text{m}}} = \frac{0,1 \frac{\text{A}}{\text{mm}^2} \cdot 1,5 \cdot 10^6 \text{mm}^2}{10^5 \text{S}} = 1,5\text{V}$$

2.3 Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των μετάλλων.

Το χαρακτηριστικό της κατηγορίας των μετάλλων είναι ότι σε σχέση με τις άλλες κατηγορίες υλικών παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές της αγωγιμότητας σ και κατ' επέκταση τις μικρότερες τιμές ειδικής αντίστασης. Στον πίνακα 2.2 παρουσιάζονται οι τιμές της ειδικής αντίστασης σε μια σειρά από μέταλλα. Οι χαμηλές τιμές της ειδικής αντίστασης που συναντάμε στα μέταλλα, οφείλονται στο γεγονός ότι τα υλικά αυτά διαθέτουν σημαντική συγκέντρωση φορέων. Οι φορείς στα μέταλλα είναι τα **ελεύθερα ηλεκτρόνια**. Ένας άλλος δόκιμος όρος που χρησιμοποιείται για τα ελεύθερα ηλεκτρόνια είναι ο όρος **ηλεκτρόνια αγωγιμότητας**. Στην παράγραφο 13.3 έγινε μια πρώτη συζήτηση για την παρουσία και τις ιδιότητες του «αερίου» των ελευθέρων ηλεκτρονίων στα μεταλλικά στερεά. Ουσιαστικά σ' ένα μέταλλο τα εξωτερικά ηλεκτρόνια λόγω του ασθενούς δεσμού με τα άτομα στα οποία ανήκουν, μπορούμε να τα θεωρήσουμε ως ένα «αέριο» ηλεκτρονίων παγιδευμένο σε μια κοιλότητα η οποία ορίζεται από τις επιφάνειες του μετάλλου. Συνήθως για κάθε άτομο μετάλλου προσφέρεται ένα τουλάχιστον ηλεκτρόνιο στο «αέριο» των ελευθέρων ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα στο Li

Πίνακας 2.2 Τιμές ειδικής αντίστασης διαφόρων μετάλλων στους 295K

| ΜΕΤΑΛΛΟ | | ρ ($10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$) |
|-------------|---------|---|
| Όνομασία | Σύμβολο | T=295K |
| Άργυρος | Ag | 1,61 |
| Αργίλιο | Al | 2,74 |
| Χρυσός | Au | 2,20 |
| Βηρύλλιο | Be | 3,25 |
| Ασβέστιο | Ca | 3,60 |
| Καίσιο | Cs | 20,0 |
| Χρώμιο | Cr | 12,9 |
| Χαλκός | Cu | 1,70 |
| Σίδηρος | Fe | 9,80 |
| Ινδίο | In | 8,75 |
| Λίθιο | Li | 9,32 |
| Νάτριο | Na | 4,75 |
| Νικέλιο | Ni | 7,0 |
| Μόλυβδος | Pb | 21,0 |
| Λευκόχρυσος | Pt | 10,4 |
| Βολφράμιο | W | 5,30 |
| Ψευδάργυρος | Zn | 5,92 |

Πηγή: G.T. Meaden, Electrical resistance of metals, Plenum, 1965

(λίθιο) με ατομικό αριθμό ($Z=3$), από τα τρία ηλεκτρόνια κάθε ατόμου τα δυο (2) ανήκουν στα ιόντα του πλέγματος και το τρίτο ανήκει στο «αέριο» των ελευθέρων ηλεκτρονίων. Η ύπαρξη των ελευθέρων ηλεκτρονίων στα μέταλλα προσδίδουν σ' αυτά μια σειρά από ιδιότητες όπως:

- Η ηλεκτρική αγωγιμότητα.
- Η ανακλαστικότητα του φωτός.
- Η μεταλλική λάμψη.
- Η θερμική αγωγιμότητα.
- Η ισχυρή απορρόφηση του φωτός (αδιαφάνεια).

Αρχικά λίγο μετά την ανακάλυψη του ηλεκτρονίου από τον Thomson, ο Drude και ο Thomson διατύπωσαν για τα ελεύθερα ηλεκτρόνια μια θεωρία, που σύμφωνα με αυτή οι φυσικές ιδιότητες ενός μετάλλου μπορούν να ερμηνευτούν θεωρώντας τα ελεύθερα ηλεκτρόνια σαν ένα κλασικό αέριο σωματιδίων τα οποία κινούνται ελεύθερα (χωρίς πρακτικά να δέχονται δυνάμεις), δια μέσου του πλέγματος των ιόντων. Αυτή η υπόθεση χρησιμοποιήθηκε με αρκετή επιτυχία από τους Drude, Thomson και Lorentz και δόθηκε ερμηνεία στην μεγάλη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα που παρουσιάζουν τα μέταλλα. Επίσης αυτό το μοντέλο του «αερίου» των εξαιρετικά ευκίνητων ηλεκτρονίων, έδωσε ερμηνεία και στον νόμο του Ohm, όπως επίσης και στην **σχέση Wiedemann-Franz**, μια σχέση που προβλέπει ότι «ο λόγος της θερμικής αγωγιμότητας προς την ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός μετάλλου είναι ανάλογος με την απόλυτη θερμοκρασία και η τιμή της σταθεράς αναλογίας δεν εξαρτάται από το είδος του μετάλλου».

Αν και το κλασικό μοντέλο του «αερίου» των ελευθέρων ηλεκτρονίων περιγράφει γενικά τις ηλεκτρικές και τις θερμικές ιδιότητες των μετάλλων, υπάρχουν σημαντικές ατέλειες στις προβλέψεις αυτού του μοντέλου, όσον αφορά:

- τις αριθμητικές τιμές της θερμικής αγωγιμότητας και ηλεκτρικής αγωγιμότητας,
- την εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία,
- την πρόβλεψη μεγάλης τιμής για την θερμοχωρητικότητα των μετάλλων,
- την μαγνητική επιδεκτικότητα των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας.

Ας σημειωθεί ότι το κλασικό μοντέλο του «αερίου» των ελευθέρων ηλεκτρονίων, προβλέπει λανθασμένα ότι η ειδική αντίσταση πρέπει να είναι ανάλογη με την τετραγωνική ρίζα της απόλυτης θερμοκρασίας, ενώ τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι η ειδική αντίσταση όλων σχεδόν των μετάλλων είναι ανάλογη με την απόλυτη θερμοκρασία.

Οι ανωτέρω ατέλειες μπορούν να διορθωθούν αν αντικατασταθεί το κλασικό μοντέλο της κατανομής Maxwell-Boltzmann με την κατανομή Fermi-Dirac, λαμβάνοντας υπόψη την κυματική φύση του ηλεκτρονίου.

2.4 Η θερμική αγωγιμότητα των μετάλλων.

Ο ορισμός του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας K , είναι εντελώς ανάλογος με εκείνο της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σ . Σύμφωνα με την σχέση 2.2 η πυκνότητα ρεύματος μπορεί να θεωρηθεί ίση με την αγωγιμότητα σ επί την βαθμίδα της τάσης. Δηλαδή:

$$J = \sigma \cdot E = -\sigma \cdot \frac{\Delta V}{\Delta x} \quad (2.6)$$

Το αρνητικό πρόσημο στην ανωτέρω σχέση συμβιβάζεται με το αρνητικό πρόσημο της βαθμίδας $\Delta V/\Delta x$ της τάσης. Αντίστοιχα για την πυκνότητα του θερμικού ρεύματος είναι ίση με την θερμική αγωγιμότητα K επί την βαθμίδα της θερμοκρασίας. Δηλαδή:

$$\frac{\Delta Q}{A \cdot \Delta t} = -K \cdot \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (2.7)$$

όπου ΔQ είναι η θερμότητα που ρέει δια μέσου μιας επιφάνειας εγκάρσιας διατομής A σε χρόνο Δt , μεταξύ δυο επιπέδων με βαθμίδα θερμοκρασίας $\Delta T/\Delta x$. Η μονάδα της πυκνότητας του θερμικού ρεύματος είναι W/m^2 .

Επειδή τα μέταλλα είναι αφ' ενός μεν καλοί αγωγοί ηλεκτρισμού, είναι αφ' ετέρου καλοί αγωγοί θερμότητας, μπορούμε να υποθέσουμε ότι το «αέριο» των πολύ ευκίνητων ελευθέρων ηλεκτρονίων, εκτός από την μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου θα πρέπει να μεταφέρει και θερμότητα, δια μέσου του μετάλλου με τις διαδικασίες των τυχαίων κρούσεων. Αξιοσημείωτη ήταν η επιτυχία του κλασικού μοντέλου των ελευθέρων ηλεκτρονίων, που απέδειξε ότι εφ' όσον στα ελεύθερα ηλεκτρόνια οφείλεται τόσο η ηλεκτρική όσο και η θερμική αγωγιμότητα, τότε ο λόγος K/σ θα έπρεπε να είναι μια σταθερά με ίδια τιμή για όλα τα μέταλλα και να εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία. Αυτή η απλή σχέση μεταξύ των μεγεθών K και σ είχε ήδη παρατηρηθεί πειραματικά και αποτελεί τον νόμο Wiedemann-Franz.

Η χρήση του κλασικού μοντέλου της κινητικής θεωρίας των αερίων (στατιστική Maxwell-Boltzmann), αν εφαρμοστεί και για το «αέριο» των ελευθέρων ηλεκτρονίων, μας δίνει για το λόγο K/σ το εξής τελικό αποτέλεσμα:

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{3k^2}{2q^2} \cdot T \quad (2.8)$$

όπου k και q η σταθερά Boltzmann και το στοιχειώδες φορτίου του ηλεκτρονίου αντίστοιχα. Ο λόγος $(K/\sigma T)$ είναι γνωστός σαν αριθμός Lorentz και σύμφωνα με την σχέση 2.8 έχει την τιμή: $(3k^2/2q^2) = 1,1 \cdot 10^{-8} W \cdot \Omega / K^2$, για οποιοδήποτε μέταλλο και για οποιαδήποτε θερμοκρασία. Στον πίνακα 2.3 παρουσιάζονται οι πειραματικές του αριθμού Lorentz σε μια σειρά βασικών μετάλλων στη θερμοκρασία των 273K. Σύμφωνα με τον πίνακα 2.3 οι τιμές του λόγου $K/\sigma T$ είναι σχεδόν ίδιες από μέταλλο σε μέταλλο, πλην όμως η τιμή $1,1 \cdot 10^{-8} W \cdot \Omega / K^2$ που προβλέπει το κλασικό μοντέλο διαφέρει αρκετά από τις πειραματικές τιμές.

Κατόπιν τούτου επιβάλλεται ο νόμος Wiedemann-Franz να αναθεωρηθεί, έτσι ώστε να υπάρξει βελτίωση στην τιμή του λόγου $K/\sigma T$ μεταξύ θεωρίας και πειραματικών αποτελεσμάτων. Πράγματι το κλασικό μοντέλο είχε στηριχθεί σε μια ανακριβή υπόθεση για την γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα C_V του «αερίου» των ελευθέρων ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα είχε δοθεί σ' αυτή η σταθερή τιμή $3R/2$, αυτή δηλαδή που προβλέπει η στατιστική Maxwell-Boltzmann για τα μόρια ενός ιδανικού αερίου. Επειδή όμως τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας υπακούουν στη στατιστική Fermi-Dirac, τότε για την τιμή της γραμμομοριακής θερμοχωρητικότητας C_V , προβλέπεται μια άλλη τιμή αρκετά μικρότερη από την τιμή $3R/2$. Συγκεκριμένα η αναθεώρηση του νόμου Wiedemann-Franz στηριζόμενη στην στατιστική Fermi-Dirac, οδηγεί θεωρητικά στην ακόλουθη σχέση και τιμή για τον αριθμό Lorentz:

$$\frac{K}{\sigma \cdot T} = \frac{\pi^2 k^2}{3q^2} = 2,45 \cdot 10^{-8} \frac{W \cdot \Omega}{K^2} \quad (2.9)$$

Συγκρίνοντας το ανωτέρω αποτέλεσμα της σχέσης 2.9, με τα δεδομένα που περιέχει ο πίνακας 2.3, παρατηρούμε μια αρκετά καλή συμφωνία μεταξύ της πειραματικής και της θεωρητικής τιμής του αριθμού Lorentz, με αποτέλεσμα η επιλογή της στατιστικής Fermi-Dirac, για την ερμηνεία του Wiedemann-Franz να δικαιώνεται.

2.5 Οι διαδικασίες σκέδασης των ελευθέρων ηλεκτρονίων

Η προσέγγιση που δώσαμε στην προηγούμενη παράγραφο μεταξύ της κίνησης των ελευθέρων ηλεκτρονίων και των μορίων ενός αερίου, σχετίζεται με την άτακτη κίνηση (θερμική κίνηση) που πραγματοποιούν εντός του κρυσταλλικού πλέγματος. Η κίνηση αυτή είναι αποτέλεσμα των διαδοχικών σκεδάσεων που υφίστανται τα ελεύθερα ηλεκτρόνια με τις δομικές ανωμαλίες του πλέγματος (κέντρα σκέδασης). Με τον όρο κέντρα σκέδασης εννοούμε καθετί που αποκλίνει από την κανονικότητα του τελείου πλέγματος. Οι κυριότερες πλεγματικές ανωμαλίες που ενεργούν σαν κέντρα σκέδασης είναι:

- Οι δονήσεις των πλεγματικών ατόμων γύρω από μια θέση ισορροπίας.
- Οι διάφορες δομικές ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος.

Τα πλεγματικά άτομα της κρυσταλλικής δομής πραγματοποιούν θερμικές ταλαντώσεις. Λόγω των θερμικών ταλαντώσεων των ατόμων καταργείται η περιοδικότητα του πλέγματος. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια έχοντας μια τυχαία τιμή θερμικής ταχύτητας θα συναντήσουν το πλεγματικό άτομο που πραγματοποιεί θερμική ταλάντωση και θα αλληλεπιδράσουν μεταξύ τους. Η διαδικασία αυτή της αλληλεπίδρασης χαρακτηρίζεται σα σκέδαση με τα πλεγματικά άτομα και πραγματοποιείται μέσω των κβάντων ενέργειας των ταλαντώσεων των ατόμων, που φέρονται με το όνομα **φωνόνια**. Τα φωνόνια έχουν σωματιδιακή συμπεριφορά και χαρακτηρίζονται από μάζα πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των ελευθέρων ηλεκτρονίων. Το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης ελευθέρων ηλεκτρονίων και φωνονίων είναι η αλλαγή (μεταβολή) της ορμής των ελευθέρων ηλεκτρονίων.

Όσο αφορά τις διάφορες δομικές ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος αυτές σχετίζονται με την παρουσία στο κρυσταλλικό πλέγμα ξένων ατόμων (προσμίξεις), οι οποίες μπορεί να είναι είτε ουδέτερες είτε ιονισμένες. Άλλες δομικές ατέλειες μπορεί να θεωρηθούν οι κενές πλεγματικές θέσεις (πλεγματικά κενά), τα άτομα που αντιστοιχούν στις εξαρθρώσεις του πλέγματος, οι ατέλειες της επιφάνειας του κρυστάλλου και τέλος τα μόρια των κρυσταλλιτών (κόκκων). Οι ανωτέρω προαναφερθείσες ατέλειες διαταράσσουν τοπικά την περιοδικότητα του πλέγματος και μια τέτοια διαταραχή έχει σαν αποτέλεσμα να αλλάζει την ορμή των ελευθέρων ηλεκτρονίων όταν αυτά φθάσουν πολύ κοντά σ' αυτές.

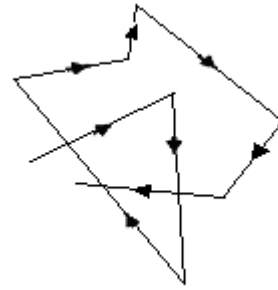
Οι σκεδάσεις που υφίστανται τα ελεύθερα ηλεκτρόνια κατά την θερμική τους κίνηση εντός του κρυσταλλικού πλέγματος, έχουν σαν αποτέλεσμα η κίνηση τους να ομοιάζει με εκείνη των μορίων ενός αερίου (κίνηση Brown). Δηλαδή κάθε ελεύθερο ηλεκτρόνιο διατρέχει ελεύθερα μια ευθύγραμμη τροχιά, μεταξύ δυο διαδοχικών σκεδάσεων με τρόπο εντελώς τυχαίο. Η σκέδαση των ελευθέρων ηλεκτρονίων είναι ένα στατιστικό γεγονός και τα διάφορα χρονικά διαστήματα t_i , μεταξύ δυο διαδοχικών σκεδάσεων, έχουν διαφορετικές τιμές. Το χρονικό διάστημα που ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο βρίσκεται κάτω από την δράση ενός κέντρου σκέδασης

ονομάζεται **χρόνος ηρεμίας** και συμβολίζεται με τ . Στην πράξη ο χρόνος ηρεμίας ισούται με την μέση τιμή τ_m του χρόνου που μεσολαβεί μεταξύ δυο διαδοχικών σκεδάσεων.

Αντίστοιχα ορίζεται και η **μέση ελεύθερη διαδρομή** των ηλεκτρονίων ως η μέση τιμή των διαστημάτων που διανύουν τα ηλεκτρόνια μεταξύ δυο διαδοχικών σκεδάσεων, η οποία συμβολίζεται με λ . Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι διακρίνουμε την μέση ελεύθερη διαδρομή λ_i , λόγω των σκεδάσεων από τις ατέλειες του πλέγματος και την μέση ελεύθερη διαδρομή λ_p , λόγω των σκεδάσεων από τα φωνόνια. Έτσι η μέση ελεύθερη διαδρομή λ των ελευθέρων ηλεκτρονίων, θα είναι ένας συνδυασμός των δυο μηχανισμών σκέδασης και δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_i} + \frac{1}{\lambda_p} \quad (2.10)$$

Στο σχήμα 2.2, απεικονίζεται η τροχιά ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου ύστερα από μια σειρά διαδοχικών σκεδάσεων. Παρατηρούμε ότι εφόσον το ηλεκτρόνιο δεν δέχεται καμιά εξωτερική αλληλεπίδραση, δηλαδή δεν εφαρμόζεται κανένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, η αρχική του θέση σε σχέση με τη θέση που έχει ύστερα από ορισμένο χρονικό διάστημα, εντός του οποίου έχουν μεσολαβήσει αρκετές σκεδάσεις, δεν διαφέρουν κατά πολύ. Δηλαδή στα ελεύθερα ηλεκτρόνια δεν παρατηρείται καμιά αξιοσημείωτη συστηματική μετατόπιση προς μια συγκεκριμένη κατεύθυνση.

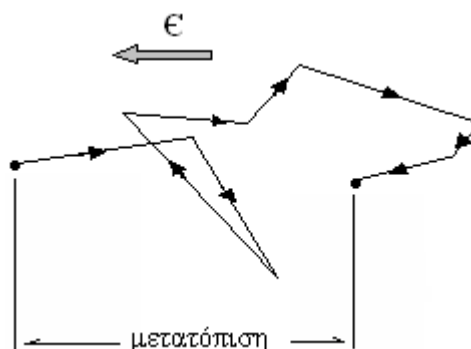


Σχήμα 2.2 Διαδοχικές μετατοπίσεις ελευθέρου ηλεκτρονίου σε μέταλλο χωρίς εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου.

2.6 Η επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου στην κίνηση των ελευθέρων ηλεκτρονίων

Στην περίπτωση που τα ελεύθερα ηλεκτρόνια είναι αναγκασμένα να δέχονται την αλληλεπίδραση ενός εξωτερικού πεδίου έντασης E , τότε θα παρατηρηθεί μια κατευθυνόμενη κίνηση των ηλεκτρονίων στην διεύθυνση της έντασης του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Η εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να γίνει με σύνδεση των άκρων ενός μεταλλικού δοκιμίου με του πόλους μιας ηλεκτρικής πηγής συνεχούς, η οποία θα εξασφαλίσει μια σταθερή τάση V στα άκρα του. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια κάτω από αυτές τις συνθήκες, εκτός από τη θερμική τους κίνηση, θα κινούνται και υπό την επίδραση της σταθερής δύναμης που θα δέχονται από το ηλεκτρικό πεδίο, με αποτέλεσμα κατά τη διάρκεια της ελεύθερης διαδρομής να μεταβάλλεται η ορμή τους. Μπορούμε να δεχτούμε μια αναλογία της κίνησης των ελευθέρων ηλεκτρονίων, με εκείνη που πραγματοποιούν τα μόρια αερίου κάτω από την επίδραση ενός πνέοντος ανέμου σταθερής κατεύθυνσης και ταχύτητας. Στο σχήμα 2.3 απεικονίζεται η τροχιά ελευθέρου ηλεκτρονίου μετά από μια σειρά διαδοχικών μετατοπίσεων, υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου.

Παρατηρούμε ότι ύστερα από μια σειρά διαδοχικών σκεδάσεων το ηλεκτρόνιο έχει εγκαταλείψει τη «γειτονία» της αρχικής του θέσης και έχει υποστεί μια σημαντική μετατόπιση (ολίσθηση) στη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Συνεπώς το ηλεκτρικό πεδίο δίνει στα ελεύθερα ηλεκτρόνια μια νέα ταχύτητα (πλην της θερμικής), η οποία είναι αντίθετης φοράς, σε σχέση με τη φορά της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου. Η νέα αυτή ταχύτητα (κατευθυνόμενη ταχύτητα) αποτελεί ένα στατιστικό μέγεθος δεδομένου ότι δεν είναι ακριβώς η ίδια για κάθε ελεύθερο ηλεκτρόνιο, ενώ οι τιμές αυτών των ταχυτήτων είναι αρκετά μικρότερες από τις αντίστοιχες ταχύτητες που έχουν τα ηλεκτρόνια λόγω της θερμικής κίνησης. Η μέση τιμή των κατευθυνόμενων ταχυτήτων των ηλεκτρονίων θα ονομάζεται **μέση κατευθυνόμενη ταχύτητα ολίσθησης** ή απλά **ταχύτητα ολίσθησης** και θα συμβολίζεται: v_d



Σχήμα 2.3 Οι τυχαίες μετατοπίσεις ελευθέρων ηλεκτρονίων σε μέταλλο που προκύπτουν από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο.

Αν θελήσουμε να αντιληφθούμε το φαινόμενο της ολίσθησης των ελευθέρων ηλεκτρονίων μακροσκοπικά (κλασική θεωρία) παραβλέποντας τις διαδοχικές και διακεκριμένες σκεδάσεις, τότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι κάθε ηλεκτρόνιο κινείται με σταθερή ταχύτητα ίση με v_d . Αυτό σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια κινούνται υπό την επίδραση δυο δυνάμεων που βρίσκονται σε ισορροπία:

- Η μία δύναμη είναι αυτή που οφείλεται στο ηλεκτρικό πεδίο ίση με $q \cdot E$ και
- η δεύτερη είναι μια αντίθετη δύναμη που ασκείται από τα πλεγματικά άτομα η οποία μπορεί να θεωρηθεί σαν μια δύναμη τριβής.

Το καταναλισκόμενο έργο από τη δεύτερη δύναμη, ισοδυναμεί με την ενέργεια που αναπτύσσεται υπό μορφή θερμότητας, εντός των μεταλλικών αγωγών (**φαινόμενο Joule**).

Με μια άλλη θεώρηση μπορούμε να υποστηρίξουμε, ότι η σταθερή ταχύτητα των ελευθέρων ηλεκτρονίων κατά την κίνηση τους υπό την επίδραση της δύναμης του ηλεκτρικού πεδίου, εξασφαλίζεται από το γεγονός ότι με τις συνεχόμενες σκεδάσεις έχουμε απώλεια της κινητικής ενέργειας. Έτσι τα ηλεκτρόνια δεν είναι δυνατόν να κινηθούν με επιτάχυνση λόγω της δύναμης $q \cdot E$, επειδή χάνουν ενέργεια από τις διαδοχικές σκεδάσεις. Αυτή η απώλεια της ενέργειας ισοδυναμεί με την αναπτυσσόμενη θερμότητα κατά Joule. Ας σημειωθεί ότι για χαμηλές τιμές έντασης του ηλεκτρικού πεδίου, σε κάθε σκέδαση ηλεκτρονίου με ένα πλεγματικό άτομο, το ηλεκτρόνιο χάνει σχεδόν ολόκληρη την κινητική του ενέργεια. Έτσι στην νέα ελεύθερη διαδρομή που θα πραγματοποιήσει, θα ξεκινά πρακτικά από θέση ηρεμίας και θα αποκτά βαθμιαία κινητική ενέργεια που θα του προσφέρει το ηλεκτρικό πεδίο.

Αποδεικνύεται ότι η ταχύτητα ολίσθησης είναι ανάλογη τόσο της έντασης E του ηλεκτρικού πεδίου, όσο και του χρόνου ηρεμίας τ_m . Η σχέση που υφίσταται μεταξύ της ταχύτητας ολίσθησης και της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου είναι η ακόλουθη:

$$v_d = -\frac{q \cdot \tau_m}{m^*} \cdot \epsilon \quad (2.11)$$

όπου q το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο (απόλυτη τιμή φορτίου ηλεκτρονίου) και m^* η **ενεργή μάζα** του ηλεκτρονίου. Το αρνητικό πρόσημο στη σχέση 2.11 εκφράζει την αντίθετη φορά που έχουν τα μεγέθη ένταση του ηλεκτρικού πεδίου και ταχύτητα ολίσθησης. Ο όρος της ενεργής μάζας του ηλεκτρονίου έχει εισαχθεί για να δηλώσει την επίδραση που έχει στην κίνηση του ελεύθερου ηλεκτρονίου το κρυσταλλικό πλέγμα. Χρησιμοποιείται μια ισοδύναμη μάζα προκειμένου να εξομοιωθεί η κίνηση του ηλεκτρονίου εντός του κρυσταλλικού πλέγματος, με εκείνη στον ελεύθερο χώρο (δίχως την αλληλεπίδραση του πλέγματος).

2.7 Η ευκινησία των ελευθέρων ηλεκτρονίων

Στην προηγούμενη παράγραφο αναφερθήκαμε στην αναλογία που υφίσταται μεταξύ της μέσης ταχύτητας ολίσθησης και της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου (σχέση 2.11). Η ευκινησία των ελευθέρων ηλεκτρονίων, συμβολίζεται με το σύμβολο μ ή μ_n (προκειμένου να διακρίνεται από την ευκινησία άλλων φορέων), ορίζεται ως εξής:

$$\mu = -\frac{v_d}{\epsilon} \quad (2.12)$$

Δηλαδή η ευκινησία εκφράζει την μέση κατευθυνόμενη ταχύτητα ολίσθησης, που αποκτούν τα ηλεκτρόνια ανά μονάδα έντασης ηλεκτρικού πεδίου. Η μονάδα μέτρησης της ευκινησίας είναι: $m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$, ενώ συνήθως τη συναντάμε και με την μονάδα: $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$. Συνδυάζοντας τις σχέσεις 2.11 και 2.12, για την ευκινησία των ελευθέρων ηλεκτρονίων προκύπτει:

$$\mu = \frac{q \cdot \tau_m}{m^*} \quad (2.13)$$

Δηλαδή η ευκινησία είναι ανάλογη με το χρόνο ηρεμίας τ_m και αντιστρόφως ανάλογη της ενεργής μάζας. Η φυσική σημασία του μεγέθους της ευκινησίας είναι αυτή που προαναφέραμε στην παράγραφο 2.2 και σχετίζεται με την δυσκολία της μετακίνησης (ολίσθησης) των ελευθέρων ηλεκτρονίων εντός του μεταλλικού πλέγματος. Τελικά η σχέση 2.11 με την εισαγωγή του μεγέθους της ευκινησίας, αποκτά τη μορφή:

$$v_d = -\mu \cdot \epsilon \quad (2.14)$$

Πρέπει να τονιστεί ότι από όλα τα είδη των φορέων τα ελεύθερα ηλεκτρόνια έχουν τις μεγαλύτερες τιμές ευκινησίας, λόγω της μικρής μάζας. Επίσης οι τιμές της ευκινησίας για συγκεκριμένο είδος φορέων (π.χ. ηλεκτρόνια) εξαρτώνται και από το υλικό, δεδομένου ότι το είδος και η σταθερά του πλέγματος καθώς και το μέγεθος των πλεγματικών ατόμων θα καθορίζουν την τιμή του χρόνου ηρεμίας, οπότε και της ευκινησίας. Επίσης σημαντική επίδραση στις τιμές της ευκινησίας για δεδομένο είδος φορέων και σε δεδομένο υλικό έχει το μέγεθος της θερμοκρασίας.

Στα μέταλλα οι τιμές της ευκινησίας των ηλεκτρονίων, που αποτελούν και τους μοναδικούς φορείς, είναι σχετικά μικρές σε σχέση με άλλες κατηγορίες υλικών όπως οι ημιαγωγοί. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις των ελευθέρων ηλεκτρονίων στα μέταλλα είναι μεγάλες, με αποτέλεσμα να υφίσταται σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ τους, οπότε η ευκινησία τους να είναι μειωμένη. Ενδεικτικά αναφέρουμε τις τιμές της ευκινησίας των ελευθέρων ηλεκτρονίων στους 300K, για δυο χαρακτηριστικές περιπτώσεις μετάλλων του Cu και του Ag που είναι αντίστοιχα $35 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ και $56 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

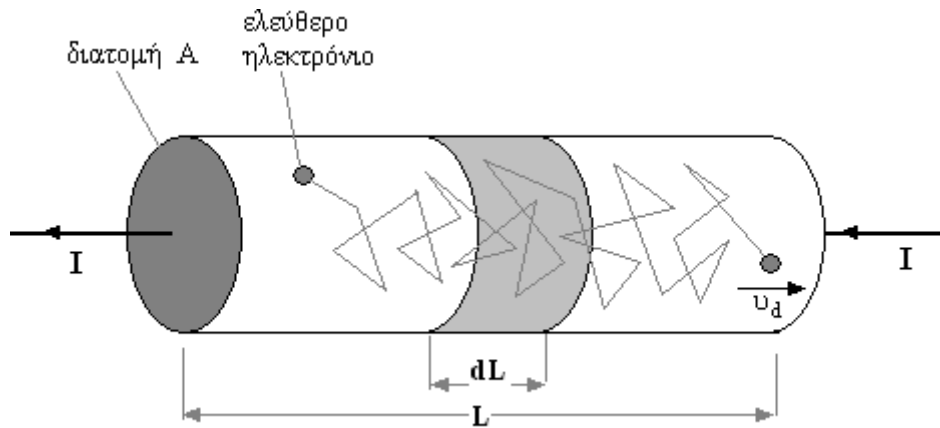
Τέλος πρέπει να σημειωθεί, ότι στην περίπτωση που η ευκινησία των ελευθέρων ηλεκτρονίων είναι ανεξάρτητη από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, τότε σύμφωνα με την σχέση 2.14, θα υπάρχει μια γραμμική εξάρτηση μεταξύ των μεγεθών v_d και E . Αυτό όμως ισχύει μόνο στην περίπτωση που οι τιμές της έντασης του ηλεκτρικού δεν είναι πολύ υψηλές. Στην περίπτωση που έχουμε πολύ μεγάλες τιμές έντασης ηλεκτρικού πεδίου (εφαρμογή υψηλού πεδίου), παύει να υφίσταται ο γραμμικός νόμος των μεγεθών v_d και E , και η μέση ταχύτητα ολίσθησης τείνει οριακά προς μια σταθερά τιμή που είναι της τάξης της μέσης θερμικής ταχύτητας των ηλεκτρονίων. Τέτοια υψηλά ηλεκτρικά πεδία στους μεταλλικούς αγωγούς είναι δύσκολο να παραχθούν, σε αντίθεση με τους ημιαγωγούς. Συνεπώς στη περίπτωση των μετάλλων δεν παρατηρούνται ουσιαστικές αποκλίσεις στο γραμμικό νόμο των μεγεθών v_d και E .

2.8 Η έκφραση της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα μέταλλα.

Σε πρώτη φάση θα επιχειρήσουμε να δώσουμε την έκφραση που συνδέει την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος, το οποίο εκδηλώνεται όταν κατά μήκος ενός μεταλλικού αγωγού εφαρμοστεί μια ηλεκτρική τάση. Τα γεωμετρικά στοιχεία του μεταλλικού αγωγού είναι L το μήκος του και A η διατομή του. Θεωρούμε ότι το γεωμετρικό σχήμα του μεταλλικού αγωγού είναι κυλινδρικό. Στο σχήμα 2.4 απεικονίζεται συμβολικά η κίνηση (σύνθετη) ενός ελευθέρου ηλεκτρονίου κατά μήκος του μεταλλικού αγωγού. Με το σύμβολο n θα αναφερόμαστε στην συγκέντρωση ή πυκνότητα των ελευθέρων ηλεκτρονίων του συγκεκριμένου μετάλλου, που ορίζεται ως εξής: $n = \frac{dN}{dV}$, όπου dN ο αριθμός των ελευθέρων ηλεκτρονίων που διαθέτει ένας στοιχειώδης όγκος dV του μεταλλικού αγωγού.

Από μια τυχούσα διατομή του μεταλλικού αγωγού εντός ενός στοιχειώδους χρονικού διαστήματος dt , θα διέλθουν dN ελεύθερα ηλεκτρόνια όσα περιλαμβάνει ο όγκος του στοιχειώδη κυλίνδρου διατομής A και μήκους $dL = v_d \cdot dt$. Άρα το συνολικό φορτίο dQ που θα διέλθει θα είναι: $dQ = (-q) \cdot dN = (-q) \cdot n \cdot dV$. Επειδή $dV = A \cdot dL = A \cdot v_d \cdot dt$ τελικά καταλήγουμε: $dQ = -q \cdot n \cdot A \cdot v_d \cdot dt$, οπότε για την ένταση I του ηλεκτρικού ρεύματος προκύπτει η ακόλουθη έκφραση:

$$I = \frac{dQ}{dt} = -q \cdot n \cdot A \cdot v_d \quad (2.15)$$



Σχήμα 2.4 Απεικόνιση της κίνησης ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου σε μεταλλικό κυλινδρικό δοκίμιο. Σε χρονικό διάστημα Δt το φορτίο που διέρχεται από μια διατομή είναι το φορτίο που περιέχεται στον στοιχειώδη κύλινδρο διατομής A και μήκους dL .

ενώ για την πυκνότητα ρεύματος J ($J = I/A$), έχουμε:

$$J = -q \cdot n \cdot v_d \quad (2.16)$$

Αν ληφθεί υπόψη και η έκφραση της ταχύτητας ολίσθησης (σχέση 2.14), έχουμε:

$$J = -q \cdot n \cdot \mu \cdot E \quad (2.17)$$

Η τελευταία σχέση έρχεται να επαληθεύσει για την περίπτωση των μετάλλων την ισχύ του νόμου του Ohm. Όπως σχολιάστηκε στην προηγούμενη παράγραφο η ευκινησία των ελευθέρων ηλεκτρονίων στα μέταλλα, δεν εξαρτάται από την ένταση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, οπότε μεταξύ της πυκνότητας ρεύματος J και της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου E , θα υφίσταται μια γραμμική σχέση (**νόμος του Ohm**). Επίσης από την σχέση 2.17 με βάση την σχέση 2.2, προκύπτει και η έκφραση της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας σ των μετάλλων:

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu \quad (2.18)$$

ενώ για την ειδική ηλεκτρική αντίσταση με βάση τη σχέση 2.1 θα έχουμε:

$$\rho = \frac{1}{q \cdot n \cdot \mu} \quad (2.19)$$

Σύμφωνα με τα ανωτέρω είναι φανερή η εξάρτηση της ειδικής αγωγιμότητας και της ειδικής αντίστασης από την συγκέντρωση και την ευκινησία των φορέων. Επειδή στα μέταλλα η αύξηση της θερμοκρασίας δεν επηρεάζει πρακτικά την συγκέντρωση n των ελευθέρων ηλεκτρονίων, η μοναδική επιρροή στην ηλεκτρική αγωγιμότητα και ειδική αντίσταση από την θερμοκρασία εισάγεται μέσω της εξάρτησης της ευκινησίας των ελευθέρων ηλεκτρονίων από την θερμοκρασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μείωση της ευκινησίας των ηλεκτρονίων και συνεπώς η αγωγιμότητα των μετάλλων μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ αντίστοιχα η ειδική αντίσταση αυξάνεται. Περισσότερα για την εξάρτηση της ειδικής αντίστασης των μετάλλων από την θερμοκρασία θα αναπτυχθούν στην επόμενη παράγραφο.

Εφαρμογή 1:

Να υπολογιστεί η μέση κατευθυνόμενη ταχύτητα ολίσθησης των ελευθέρων ηλεκτρονίων, σε συρμάτινο αγωγό από Cu, που διαρρέετε από πυκνότητα ρεύματος $J = 6 \text{ A/mm}^2$. Στη συνέχεια να συγκριθεί η μέση ταχύτητα ολίσθησης με την ενεργό θερμική ταχύτητα των ελευθέρων ηλεκτρονίων στους 300K. Να ληφθεί υπόψη ότι για κάθε πλεγματικό άτομο Cu παρέχει ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο. Δίδονται: Γραμμοάτομο Cu ίσο με 63,5g, πυκνότητα Cu ίση με $8,9 \text{ g/cm}^3$, μάζα ηλεκτρονίου ίση με $9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, η σταθερά Boltzmann ίση με $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ και η τιμή της σταθεράς Avogadro: $6,03 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Απάντηση:

Στα 63,5g Cu αντιστοιχούν $6,03 \cdot 10^{23}$ άτομα άρα και $6,03 \cdot 10^{23}$ ελεύθερα ηλεκτρόνια.

Άρα στο 1 cm^3 Cu που αντιστοιχεί σε μάζα 8,9g θα αντιστοιχούν:

$$6,03 \cdot 10^{23} \cdot \frac{8,9}{63,5} = 8,4 \cdot 10^{22} \text{ ελεύθερα ηλεκτρόνια.}$$

Άρα η συγκέντρωση των ελευθέρων ηλεκτρονίων στο Cu είναι:

$$n = 8,4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3} = 8,4 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}.$$

Αξιοποιώντας την σχέση 2.16, έχουμε:

$$v_d = -\frac{J}{n \cdot q} = -\frac{6 \cdot 10^6 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}}{8,4 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}} \Rightarrow v_d = -0,45 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}.$$

Η ενεργός θερμική ταχύτητα των ελευθέρων ηλεκτρονίων στους 300K (παρ. 1.15.1), δίνεται από τη σχέση:

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 300\text{K}}{9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}} = 1,17 \cdot 10^5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

και η τιμή της είναι πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την τιμή της μέσης κατευθυνόμενης ταχύτητας ολίσθησης των ελευθέρων ηλεκτρονίων.

2.9 Η εξάρτηση της ειδικής αντίστασης των μετάλλων από την θερμοκρασία.

Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση αποτελεί ένα από τα πλέον βασικά χαρακτηριστικά ενός μετάλλου. Παρόλα αυτά η θεωρητική μελέτη της εξάρτησης της από την θερμοκρασία παρουσιάζει μεγάλη δυσκολία. Εκ των προτέρων πρέπει να τονιστεί ότι στην περίπτωση των μετάλλων ο κυρίαρχος και μοναδικός λόγος που η ειδική αντίσταση εξαρτάται από την θερμοκρασία, οφείλεται στην αντιστοιχη εξάρτηση της ευκινησίας των ελευθέρων ηλεκτρονίων. Η συγκέντρωση των ελευθέρων ηλεκτρονίων είναι ένα χαρακτηριστικό στοιχείο των μετάλλων καθορίζει και καθορίζει την τιμή της ειδικής αντίστασης άλλα πρακτικά δεν εξαρτάται από την θερμοκρασία.

Ο χρόνος ηρεμίας τ που ορίσαμε στην παράγραφο 2.5, επειδή είναι ανάλογος της μέσης ελεύθερης διαδρομής των ηλεκτρονίων, θα καθορίζεται από δύο όρους σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_p} \quad (2.20)$$

όπου τ_i ο χρόνος ηρεμίας που αντιστοιχεί με τις σκεδάσεις των ελευθέρων ηλεκτρονίων με τις ατέλειες του πλέγματος συμπεριλαμβανομένων και των ατόμων των προσμίξεων και τ_p ο χρόνος ηρεμίας που αντιστοιχεί στις σκεδάσεις των ελευθέρων ηλεκτρονίων με τα πλεγματικά άτομα. Ανάλογη σχέση θα ισχύει για την ευκινησία των ελευθέρων ηλεκτρονίων, δεδομένου ότι υφίσταται αναλογία μεταξύ ευκινησίας και χρόνου ηρεμίας (σχέση 2.13). Η μορφή αυτής της σχέσης είναι η ακόλουθη:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_i} + \frac{1}{\mu_p} \quad (2.21)$$

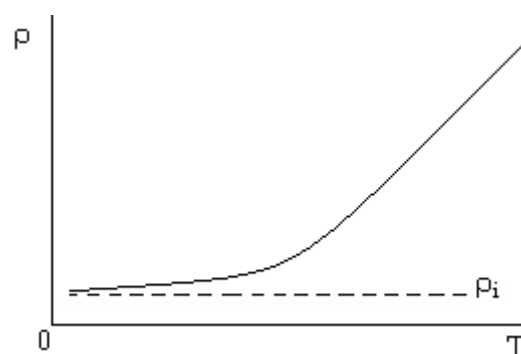
Με δεδομένο ότι η ειδική αντίσταση ρ είναι ανάλογη του αντιστρόφου της ευκινησίας (σχέση 2.19), προτείνεται η ακόλουθη σχέση που φέρεται με το όνομα **κανόνας του Matthiessen**:

$$\rho = \rho_i + \rho_p \quad (2.22)$$

όπου ρ_i ο όρος της ειδικής αντίστασης των μετάλλων, που σχετίζεται με την σκέδαση των ελευθέρων ηλεκτρονίων με τις στατικές ατέλειες που διαταράσσουν την περιοδικότητα του πλέγματος και ρ_p ο όρος της ειδικής αντίστασης που προκαλείται από τα θερμικά φωνόνια.

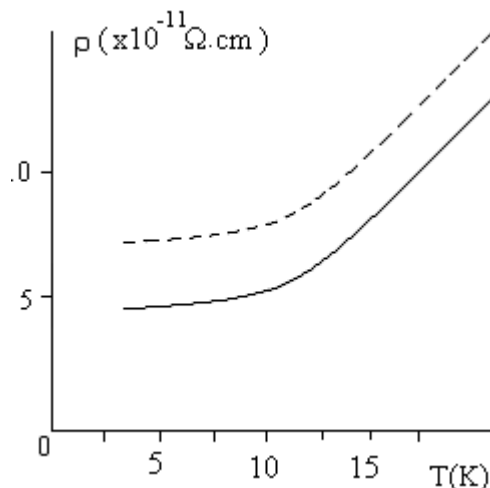
Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι η εξάρτηση της ειδικής αντίστασης ρ με την θερμοκρασία T έχει την μορφή που παρουσιάζεται στο σχήμα 2.4. Είναι γεγονός ότι για θερμοκρασίες αρκετά πάνω από την θερμοκρασία $T=0\text{K}$, παρατηρείται μια συνεχής αύξηση της ειδικής αντίστασης, όταν η θερμοκρασία αυξάνει με έναν νόμο σχεδόν γραμμικό.

Στη συνέχεια θα επιχειρήσουμε μια θεωρητική προσέγγιση στα πειραματικά δεδομένα που παρουσιάζονται στο διάγραμμα του σχήματος 2.4. Στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και ιδιαίτερα σε εκείνες πολύ κοντά στο απόλυτο μηδέν ($T=0\text{K}$), η πρακτικά σταθερή τιμή της ειδικής αντίστασης ρ αντιστοιχεί μόνο στην τιμή του όρου ρ_i δεδομένου ότι έχει σταματήσει κάθε θερμική κίνηση (ταλάντωση) των πλεγματικών ατόμων και η αντίστοιχη τιμή του όρου ρ_p έχει μηδενιστεί. Δηλαδή έχουμε $\rho = \rho_i$. Η τιμή της ρ_i φέρεται με το όνομα **παραμένουσα ειδική αντίσταση** και είναι πρακτικά σταθερή σε όλες τις θερμοκρασίες (διακεκομμένη γραμμή στο σχήμα 2.4). Επίσης η τιμή της παραμένουσας ειδικής αντίστασης, διαφέρει από μέταλλο σε μέταλλο. Όταν το κρυσταλλικό πλέγμα του μετάλλου δεν παρουσιάζει σημαντική συγκέντρωση πλεγματικών ατελειών και προσμίξεων, τότε η τιμή της ρ_i μπορεί να θεωρηθεί πρακτικά ανεξάρτητη από την προαναφερθείσα συγκέντρωση. Στην περίπτωση που ο κρύσταλλος του μετάλλου περιέχει σημαντικό αριθμό προσμίξεων έχουμε διαφοροποίηση στις τιμές της ρ_i , όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο σχήμα 2.5.

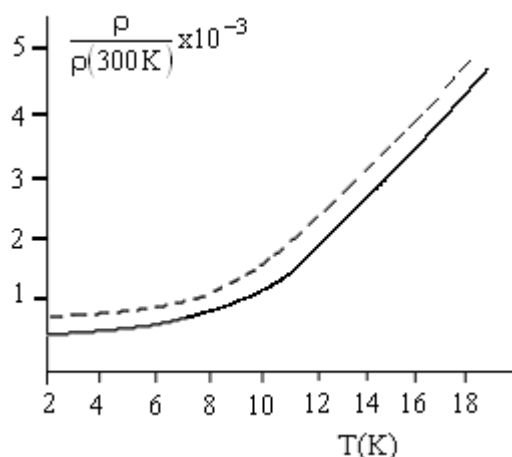


Σχήμα 2.4 Η ειδική αντίσταση μετάλλων σε χαμηλές θερμοκρασίες σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας

Παρόμοια εικόνα παρουσιάζεται και στο σχήμα 2.6, όπου απεικονίζεται γραφικά ο λόγος $\rho(T)/\rho(300K)$ στην περιοχή των πολύ χαμηλών θερμοκρασιών, σε δείγμα Na. Αξίζει να αναφερθεί ότι ο λόγος $\rho_i(0)/\rho(300K)$, παρέχει ένα χρήσιμο δείκτη της καθαρότητας ενός μεταλλικού δείγματος.



Σχήμα 2.5 Η ειδική αντίσταση στον Ag στις χαμηλές θερμοκρασίες. Η διακεκομμένη καμπύλη αντιστοιχεί σε δείγμα Ag με μεγαλύτερη συγκέντρωση ατόμων πρόσμιξης.



Σχήμα 2.6 Ο λόγος της ειδικής αντίστασης του Na, προς την αντίστοιχη τιμή στους 330K. Η διακεκομμένη καμπύλη αντιστοιχεί σε δείγμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης ατελειών

Όσον αφορά τις τιμές του όρου ρ_p της ειδικής αντίστασης, αν λάβουμε υπόψη τη σχέση 2.22, για όλες τις θερμοκρασίες, θα εκφράζεται ως εξής:

$$\rho_p(T) = \rho(T) - \rho_i(0) \quad (2.23)$$

Επειδή τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν μια συνεχή σχεδόν γραμμική αύξηση της ειδικής αντίστασης, όταν η θερμοκρασία αυξάνει, αυτή η εξάρτηση θα οφείλεται κατ' αποκλειστικότητα, στον όρο της ειδικής αντίστασης ρ_p που προκαλείται από τα θερμικά φωνόνια. Πράγματι η αύξηση της θερμοκρασίας, προκαλεί αύξηση του πλάτους των θερμικών ταλαντώσεων των ατόμων του κρυσταλλικού πλέγματος, και το τετράγωνο του πλάτους α των ταλαντώσεων είναι ανάλογο της θερμοκρασίας T ($\alpha^2 \propto T$). Αντίστοιχα η ενεργός διατομή A της σκέδασης των ελευθέρων ηλεκτρονίων στα πλεγματικά άτομα είναι ανάλογη με το τετράγωνο του πλάτους α και ταυτόχρονα και το αντίστροφο της μέσης ελεύθερης διαδρομής λ των ελευθέρων ηλεκτρονίων. Από τα ανωτέρω προκύπτει ότι: $1/\lambda \propto T$ και επειδή η ευκινησία μ των ελευθέρων ηλεκτρονίων είναι ανάλογη της μέσης ελεύθερης διαδρομής λ , σύμφωνα με τη σχέση 2.19, θα προκύπτει μια σχέση αναλογίας μεταξύ της ειδικής αντίστασης ρ και της απόλυτης θερμοκρασίας T .

Οι ανωτέρω οι εμπειρικές παρατηρήσεις που δώσαμε και εκφράζουν τον κανόνα του Matthiessen χρησιμεύουν για να δοθεί ερμηνεία στα πειραματικά αποτελέσματα και ιδιαίτερα σε εκείνα των χαμηλών θερμοκρασιών. Σε στενά θερμοκρασιακά όρια και σε θερμοκρασίες πλησίον της θερμοκρασίας δωματίου μπορούμε να δεχτούμε για τα μέταλλα έναν γραμμικό νόμο εξάρτησης της ειδικής

αντίστασης με τη θερμοκρασία. Με καλή προσέγγιση μπορούμε να γράψουμε ένα νόμο της μορφής:

$$\rho(T) = \rho_0 \cdot [1 + \alpha \cdot (T - T_0)] \quad (2.24)$$

όπου ρ_0 η τιμή της ειδικής αντίστασης σε μια θερμοκρασία αναφοράς T_0 , (συνήθως λαμβάνεται η θερμοκρασία 273K) και α ένας θετικός συντελεστής, που φέρεται με το όνομα **θερμικός συντελεστής αντίστασης**. Οι τιμές του συντελεστή α εξαρτώνται τόσο από το υλικό, όσο και από τη θερμοκρασία δεδομένου ότι ο γραμμικός νόμος (σχέση 2.24) που προαναφέραμε, είναι προσεγγιστικός.

Γενικά για οποιοδήποτε υλικό, ο θερμικός συντελεστής αντίστασης σε μια δεδομένη θερμοκρασία ορίζεται ως εξής:

$$\alpha(T) = \frac{\Delta\rho}{\rho(T)} \cdot \frac{1}{\Delta T} \quad (2.25)$$

όπου $\Delta\rho$ η μεταβολή της ειδικής αντίστασης που δημιουργεί μια μικρή μεταβολή της θερμοκρασίας κατά ΔT και $\rho(T)$ η τιμή της ειδικής αντίστασης στη θερμοκρασία T . Αν θεωρηθεί αμελητέα η επιρροή της θερμοκρασίας στα γεωμετρικά στοιχεία ενός δοκιμίου αντίστοιχη σχέση για το θερμικό συντελεστή αντίστασης προκύπτει και μέσω των μεταβολών ΔR της ηλεκτρικής αντίστασης του δοκιμίου:

$$\alpha = \frac{\Delta R}{R} \cdot \frac{1}{\Delta T} \quad (2.26)$$

Εφαρμογή:

Στους 18°C μια μεταλλική αντίσταση έχει τιμή 20kΩ. Αν ο θερμικός συντελεστής αντίστασης έχει τιμή $\alpha = 0,0039\text{K}^{-1}$, εντός ποιων θερμοκρασιακών ορίων η τιμή της αντίστασης μεταβάλλεται κατά $\pm 5\%$.

Απάντηση:

Λαμβάνοντας υπόψη τη σχέση 2.26 και δεδομένου ότι $\frac{\Delta R}{R} = \pm 0,05$, έχουμε:

$$0,0039\text{K}^{-1} = \pm \frac{0,05}{\Delta T} \quad \text{ή} \quad \Delta T = \Delta\theta = \pm \frac{0,05}{0,0039} \text{K} = \pm 12,8^\circ \text{C}.$$

Αν θ_1 και θ_2 είναι αντίστοιχα το άνω και κάτω όριο του ζητούμενου θερμοκρασιακού εύρους, και δεδομένου ότι η τιμή $R=20\text{k}\Omega$ αντιστοιχεί στους 18°C, θα έχουμε:

$$\theta_1 - 18^\circ \text{C} = +12,8^\circ \text{C}, \quad \text{οπότε} \quad \theta_1 = 30,8^\circ \text{C},$$

$$\text{ενώ} \quad \theta_2 - 18^\circ \text{C} = -12,8^\circ \text{C} \quad \text{οπότε} \quad \theta_2 = 5,2^\circ \text{C}.$$

Άρα τα ζητούμενα θερμοκρασιακά όρια είναι από 5,2°C έως 30,8°C.

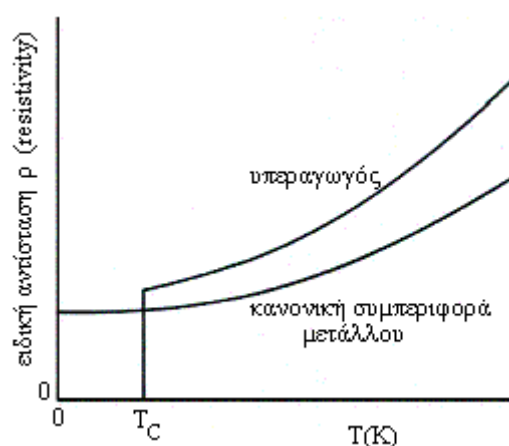
2.10 Οι υπεραγωγοί και το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας

Στην προηγούμενη παράγραφο είδαμε ότι στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες η ειδική αντίσταση ελαττώνεται μέχρι μιας οριακής τιμής που ονομάζεται παραμένουσα ειδική αντίσταση. Πειραματικά παρατηρήθηκε ότι σε ορισμένα υλικά η ειδική αντίσταση σε μερικούς βαθμούς πάνω από το απόλυτο μηδέν ($T=0\text{K}$), γίνεται απότομα μηδενική (βλέπε σχήμα 2.7). Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται υπεραγωγιμότητα και η θερμοκρασία στην οποία στην οποία πραγματοποιείται ο μηδενισμός της ειδικής αντίστασης, ονομάζεται **κρίσιμη θερμοκρασία** και συμβολίζεται με T_C . Τα υλικά που βρίσκονται στην κατάσταση της υπεραγωγιμότητας ονομάζονται υπεραγωγοί. Η υπεραγωγιμότητα είναι ένα από τα πλέον ενδιαφέροντα φαινόμενα στη φυσική της στερεάς κατάστασης. Ανακαλύφθηκε το 1911 από τον Kammerlingh Onnes όταν μελετούσε την ειδική αντίσταση του υδραργύρου σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας παρατηρήθηκε σε υλικά που έχουν αρκετά μεγάλες τιμές ειδικής αντίστασης και οι κρίσιμες θερμοκρασίες κυμαίνονται από 0 έως 18K. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ύπαρξη στο υλικό των υπεραγωγών ακόμη και ίχνους ποσοτήτων ξένων μαγνητικών στοιχείων χαμηλώνουν αισθητά την κρίσιμη θερμοκρασία. Αντίθετα οι μη μαγνητικές προσμίξεις δεν ασκούν καμιά επιρροή στη τιμή της κρίσιμης θερμοκρασίας.

Το γεγονός ότι οι υπεραγωγοί έχουν αντίσταση μηδέν, δικαιολογεί και το φαινόμενο της διατήρησης ηλεκτρικού ρεύματος, χωρίς την εφαρμογή ηλεκτρεργετικής δύναμης. Εντυπωσιακό ήταν το πείραμα του Kammerlingh Onnes, ο οποίος έφερε σωληνοειδές από σύρμα Pb με βραχυκυκλωμένα τα άκρα του μέσα σε μαγνητικό πεδίο. Στη συνέχεια, ύστερα από ψύξη σε θερμοκρασία υγρού He, κατέστησε το πηνίο υπεραγωγό και κατήργησε το μαγνητικό πεδίο. Η επαγωγική ΗΕΔ που αναπτύχθηκε έθεσε σε κίνηση τα ελεύθερα ηλεκτρόνια τα οποία λόγω έλλειψης αντίστασης εξακολούθησαν να κινούνται και να παράγουν μια μόνιμη παραμένουσα πυκνότητα ηλεκτρικού ρεύματος.

Η εμφάνιση του φαινομένου της υπεραγωγιμότητας σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης εκδηλώνεται σε μία σειρά από μεταλλικά στοιχεία του περιοδικού πίνακα, των οποίων η κρίσιμη θερμοκρασία ποικίλει. Τα μεταλλικά στοιχεία Li, Na και K αν και μελετήθηκαν κάτω από τους 1K δεν διαπιστώθηκε υπεραγωγιμότητα, ακόμη και κάτω από τους 0,08K, 0,09K και 0,08K αντίστοιχα. Ακόμη και σε αυτές τις θερμοκρασίες παραμένουν ακόμη κανονικοί αγωγοί. Την ίδια συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα μέταλλα Cu, Ag και Au, τα οποία αν και μελετήθηκαν σε θερμοκρασίες κάτω από τους 0,05K, 0,35K και 0,05K αντίστοιχα, δεν εκδήλωσαν υπεραγωγιμότητα, αν και είναι από τους καλύτερους αγωγούς του ηλεκτρικού ρεύματος. Επίσης μερικοί ημιαγωγοί εκδηλώνουν το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας σε θερμοκρασία ακόμη και 0,01K. Στο σχήμα 2.8, γίνεται μια παρουσίαση της κρίσιμης θερμοκρασίας T_C που παρατηρήθηκε σε μια σειρά



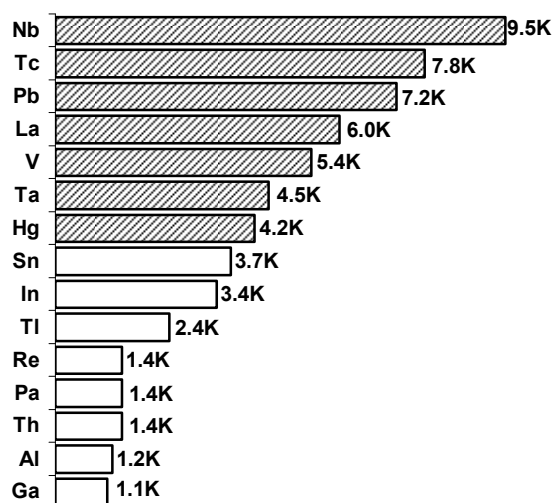
Σχήμα 2.7 Η συμπεριφορά της ειδικής αντίστασης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία στους υπεραγωγούς και σε μέταλλα με συνήθη (κανονική) συμπεριφορά.

στοιχειακών υλικών σε θερμοκρασίες τόσο πάνω όσο και κάτω από την θερμοκρασία του υγρού He (4,2K). Το νιόβιο (Nb) απ' όλα τα χημικά στοιχεία, σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης παρουσιάζει την υψηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία.

Η τιμή της κρίσιμης θερμοκρασίας εξαρτάται άμεσα από τη χημική σύσταση του υλικού, την παρουσία προσμίξεων σ' αυτό, την πίεση και από την κρυσταλλική δομή. Στις πειραματικές έρευνες για τη διαπίστωση της υπεραγωγιμότητας και ιδιαίτερα σε υπεραγωγούς με θερμοκρασία T_C πολύ χαμηλή, ακόμη και ίχνη ξένων στοιχείων και ειδικά μαγνητικών μπορούν να χαμηλώσουν την κρίσιμη θερμοκρασία σημαντικά. Για παράδειγμα στο υλικό Mo όταν υπάρχουν άτομα Fe συγκέντρωσης $1:10^5$ περίπου μπορούν να καταστρέψουν την υπεραγωγιμότητα του. Επίσης στο La ($T_C=5,6K$) η ύπαρξη προσμίξεων γαδολινίου σε αναλογία $1:10^2$ χαμηλώνει την κρίσιμη θερμοκρασία στην τιμή 0,6K.

Ας σημειωθεί ότι οι μη μαγνητικές προσμίξεις δεν ασκούν καμία σημαντική επιρροή στην κρίσιμη θερμοκρασία T_C . Αξίζει να σημειωθεί ότι μια σύνθεση με βασικό στοιχείο το χρυσό και 4% βισμούθιο στους 1,9K εμφανίζει υπεραγωγικές ιδιότητες παρόλο ότι κανένα από τα συστατικά του σε κανονικές συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης δεν είναι υπεραγωγός. Ανάλογες ανακαλύψεις είχαμε στην περίπτωση που ένας μονωτής όπως το θείο συνδυαστεί με ένα πολύ καλό αγωγό (κανονικό) όπως ο χαλκός, τότε παράγεται ένας υπεραγωγός.

Εκτός από τα ανωτέρω αναφερθέντα στοιχειακά υλικά που παρουσιάζουν το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας, σε μια σειρά από υλικά ενώσεις ή κράματα ανακαλύφθηκε ότι σε θερμοκρασίες άνω των 10K εκδηλώνουν το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας. Ειδικά πολλές ενώσεις καρβίδια και νιτρίδια του νιοβίου παρουσιάζουν υπεραγωγικές ιδιότητες. Το έτος 1941 ανακαλύφθηκε η ένωση NbN που παρουσίασε υπεραγωγιμότητα στους 16K περίπου και το 1953 ανακαλύφθηκε ότι ένωση βαναδίου-πυριτίου επέδειξε υπεραγωγικές ιδιότητες στους 17K περίπου. Το 1962 οι επιστήμονες στο Westinghouse ανέπτυξαν το πρώτο εμπορικό υπεραγωγικό καλώδιο, με ένα κράμα από νιόβιο και τιτάνιο, που η πλέον διαδομένη χρήση του είναι στους μαγνήτες των ιατρικών συστημάτων MRI (Magnetic Resonance



Σχήμα 2.8. Οι κρίσιμες θερμοκρασίες των βασικών στοιχειακών υλικών που εμφανίζουν υπεραγωγιμότητα. Οι γραμμοσκιασμένες ράβδοι αντιστοιχούν σε κρίσιμες θερμοκρασίες πάνω από την θερμοκρασία υγροποίησης του He.

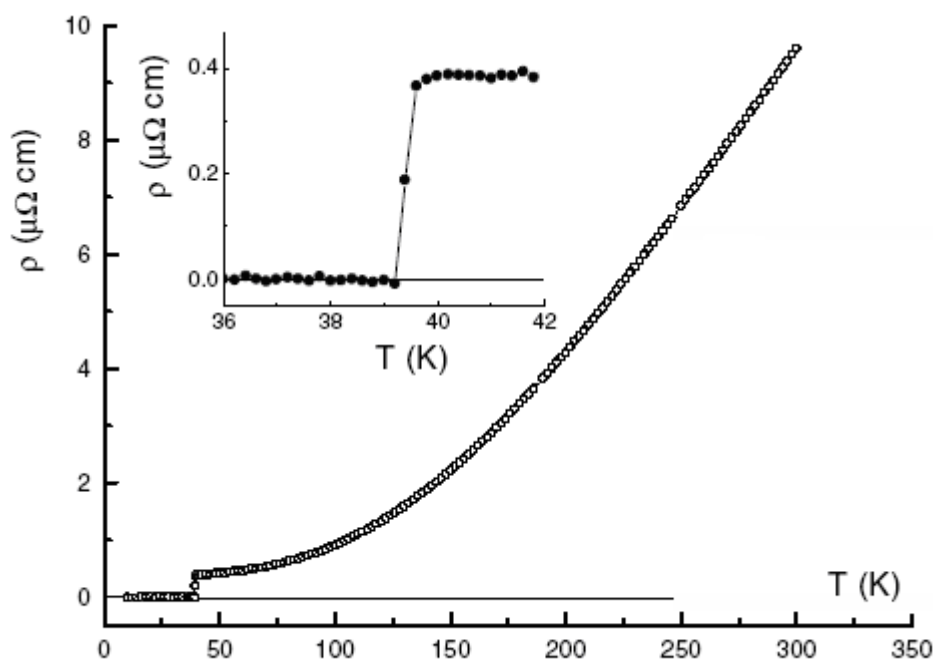
Πίνακας 2.3 . Η κρίσιμη θερμοκρασία υπεραγωγών ενώσεων

| Υπεραγωγικές ενώσεις | T_C (K) |
|--|-----------|
| Nb ₃ Sn | 18.0 |
| Nb ₃ Ge | 23.2 |
| Nb ₃ Al | 18.7 |
| NbN | 15.7 |
| NbTi | 10.0 |
| Nb ₃ Pt | 11.0 |
| Nb ₃ Ga | 20.7 |
| Nb ₃ Sn | 18.0 |
| (NbN) _{0,75} (NbC) _{0,25} | 17.8 |
| La ₃ In | 10.4 |
| V ₃ Ga | 14.8 |
| V ₃ Si | 16.9 |
| Pb ₁ Mo _{5,1} S ₆ | 14.4 |
| MgB ₂ | 39.0 |

Imaging). Στην δεκαετία του 60 στο Εργαστήριο Rutherford-Appleton για τους επιταχυντές σωματιδίων αναπτύχθηκαν ηλεκτρομαγνήτες από σύρμα χαλκού με περίβλημα τον την ένωση NbTi. Στον πίνακα 2.3 παραθέτουμε τις σημαντικότερες υπεραγώγιμες ενώσεις ή κράματα, που η κρίσιμη θερμοκρασία τους είναι πάνω από τους 10K.

Τέλος στη δεκαετία του 80 είχαμε την ανακάλυψη των υπεραγωγών υψηλής θερμοκρασίας των οποίων η κρίσιμη θερμοκρασία T_C , εντοπιζόταν πάνω από την θερμοκρασία του υγρού αζώτου (77K). Οι υψηλής θερμοκρασίας υπεραγωγοί (high-temperature superconductors HTS) γνωστοί ως perovskites είναι ενώσεις μιγμάτων μεταλλικών οξειδίων και παρουσιάζουν μηχανικές και φυσικές ιδιότητες κεραμικών υλικών. Χαρακτηριστικοί κεραμικοί υπεραγωγοί είναι οι ενώσεις $YBa_2Cu_3O_7$ που παρουσιάζει το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας στη θερμοκρασία των 90K περίπου και δομές όπως η $CaBa_2Cu_2HgO_6$ με κρίσιμη θερμοκρασία πάνω από 133K

Η έρευνα στα κεραμικά οξείδια του χαλκού, σε θέματα υπεραγωγιμότητας μονοπώλησε το ενδιαφέρον των επιστημόνων για δυο σχεδόν δεκαετίες, ενώ πρόσφατα το ενδιαφέρον έχει στραφεί σε απλούστερα υλικά. Σημαντική ήταν η πρόσφατη ανακάλυψη το 2001, της υπεραγωγιμότητας, με μια κρίσιμη θερμοκρασία $T_C=39K$, στο διβωριούχο μαγνήσιο (MgB_2), όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο σχήμα 2.9.

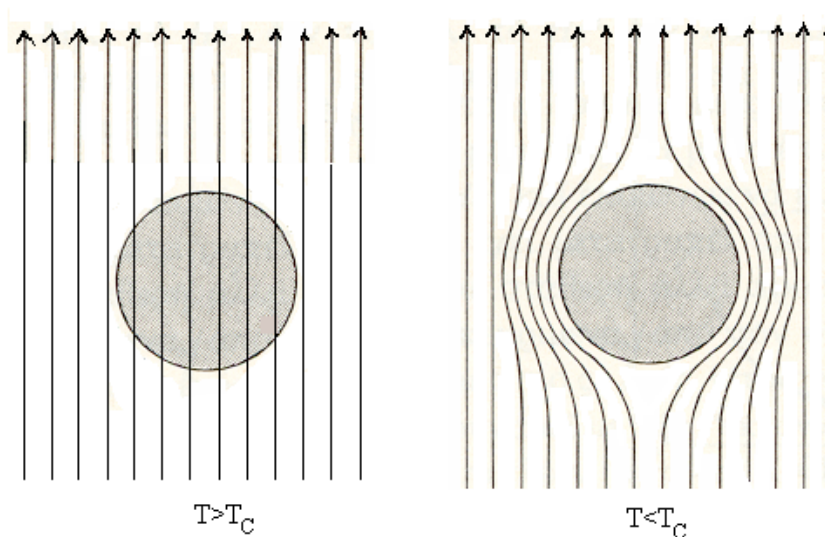


Σχήμα 2.9 Η εξάρτηση της ηλεκτρικής ειδικής αντίστασης σύρματος MgB_2 με τη θερμοκρασία [P. Canfield, et al, Phys. Review. Letters, 86, 2423 (2001)].

Επίσης ενδιαφέρον προκάλεσε και το γεγονός ότι σε ορισμένα βασικά χημικά στοιχεία, όπως το λίθιο (Li) που κάτω από καθεστώς πίεσης παρουσιάζει μια κρίσιμη θερμοκρασία στους 20K, η οποία και αποτελεί την υψηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία που εμφανίζει ένα απλό χημικό στοιχείο. Επίσης αναδεικνύονται υπεραγώγιμες ιδιότητες, σε πολλές νέες μορφές στοιχείων όπως ο άνθρακας σε μορφή νανοσωλήνων ($T_C=15K$).

2.11 Το φαινόμενο Meissner

Η μηδενική ειδική αντίσταση δεν είναι η μοναδική ιδιότητα της υπεραγωγίμης κατάστασης. Όταν ένας υπεραγωγός ψύχεται σ' ένα μαγνητικό πεδίο επαγωγής B κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία T_C , τότε σ' αυτή την υπεραγωγίμη κατάσταση οι μαγνητικές γραμμές του πεδίου απομακρύνονται από το εσωτερικό του υλικού. Στην περίπτωση που καταργηθεί το μαγνητικό πεδίο, καμιά μαγνητική ροή δεν είναι παραμένουσα. Δηλαδή ο υπεραγωγός δεν επιτρέπει την μαγνητική ροή να διαπεράσει το εσωτερικό του. Το φαινόμενο αυτό διαπίστωσαν το έτος 1933 οι Meissner και Oschensfeld. Με βάση όσα ανακάλυψαν οι Meissner και Oschensfeld, οι υπεραγωγοί πέραν του ότι στην υπεραγωγίμη κατάσταση είναι τέλει αγωγοί ($\rho \approx 0$), έχουν και την ενδιαφέρουσα μαγνητική ιδιότητα να αποκλίνουν ένα μαγνητικό πεδίο από το εσωτερικό τους. Στο σχήμα 2.10 αποδίδεται γραφικά μια εποπτική αναπαράσταση αυτού του φαινομένου. Αυτό το φαινόμενο έχει επικρατήσει να ονομάζεται ως φαινόμενο Meissner.

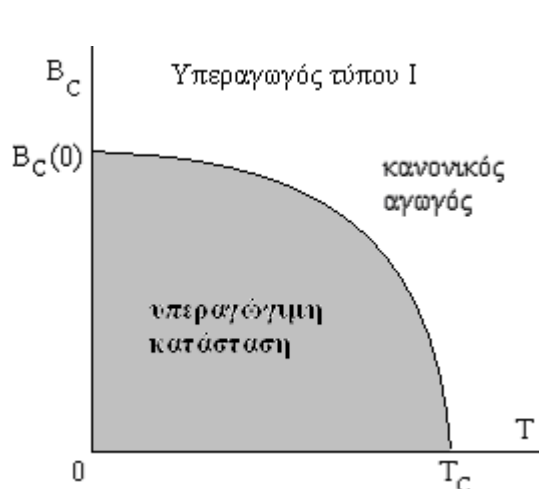


Σχήμα 2.10. Η εμφάνιση του φαινομένου Meissner σε σφαιρικό δοκίμιο υπεραγωγού. Είναι εμφανής η απομάκρυνση της μαγνητικής ροής όταν ο υπεραγωγός ψύχεται κάτω από τη κρίσιμη θερμοκρασία T_C .

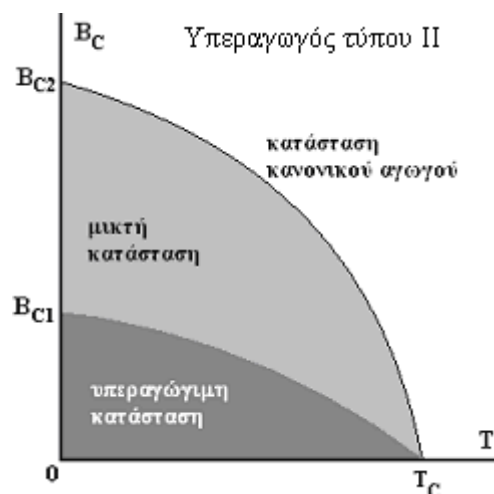
Πειραματικά έχει διαπιστωθεί ότι ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο μπορεί να καταστρέψει την υπεραγωγιμότητα. Όταν το μαγνητικό πεδίο υπερβαίνει μια ορισμένη (κρίσιμη) τιμή, που θα συμβολίζεται με B_C , η υπεραγωγίμη κατάσταση εξαφανίζεται και το υλικό παρουσιάζει συμπεριφορά κανονικού αγωγού. Η τιμή του κρίσιμου μαγνητικού μεταβάλλεται με την θερμοκρασία (βλέπε σήμα 2.11). Ένα υλικό με αυτές τις υπεραγωγίμες ιδιότητες, βρίσκεται σε υπεραγωγίμη κατάσταση για μαγνητικά πεδία και θερμοκρασίες κάτω από τη χαρακτηριστική καμπύλη $B_C(T)$. Υπεραγωγίμα υλικά με την ανωτέρω συμπεριφορά όσον αφορά το φαινόμενο Meissner, χαρακτηρίζονται ως **υπεραγωγοί τύπου I**. Σ' αυτή την κατηγορία ανήκουν τα υπεραγωγίμα στοιχεία που έχουν παρουσιαστεί στο σχήμα 2.8.

Από τα ανωτέρω γίνεται φανερό, ότι η μέγιστη τιμή ρεύματος που μπορεί να διατηρηθεί σ' ένα υπεραγωγό περιορίζεται από το κρίσιμο μαγνητικό πεδίο B_C . Οι τιμές του κρίσιμου μαγνητικού για τους υπεραγωγούς τύπου I είναι πολύ μικρές της

τάξης του 10^{-1} T. Γι' αυτό το λόγω οι υπεραγωγοί τύπου I δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή μαγνητών υψηλού μαγνητικού πεδίου.



Σχήμα 2.11. Το κρίσιμο μαγνητικό πεδίο σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για υπεραγωγούς τύπου I.



Σχήμα 2.12. Τα δύο κρίσιμα πεδία ενός υπεραγωγού τύπου II, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Υπάρχει και μια δεύτερη κατηγορία υπεραγωγίμων υλικών που χαρακτηρίζονται **υπεραγωγοί τύπου II**, που ενώσεις και κράματα μετάλλων των οποίων η ηλεκτρονική μέση ελεύθερη διαδρομή σε φυσική κατάσταση είναι αρκετά μικρή, ώστε να παρουσιάζουν στην φάση πριν την μετάβαση στην υπεραγωγική κατάσταση μεγάλη τιμή ηλεκτρικής ειδικής αντίστασης. Οι υπεραγωγοί τύπου II από πλευράς μηχανικής συμπεριφοράς είναι σκληρότεροι από τους υπεραγωγούς τύπου I, γι' αυτό και φέρονται με το όνομα «σκληροί» υπεραγωγοί. Μια χαρακτηριστική διαφορά των υπεραγωγών τύπου II σε σχέση με τους τύπου I, είναι ότι παρουσιάζουν συνήθως υψηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία και υψηλότερη κρίσιμα μαγνητικά πεδία. Ουσιαστική διαφορά στον μηχανισμό της υπεραγωγιμότητας ανάμεσα στους υπεραγωγούς τύπου I και τύπου II δεν υφίσταται. Και οι δύο τύποι για μηδενικό μαγνητικό πεδίο έχουν παρόμοιες ιδιότητες κατά την μετάβαση τους από την κανονική στην υπεραγωγική κατάσταση.

Η βασική διαφορά των υπεραγωγών τύπου I και II εντοπίζεται στον διαφορετικό τρόπο εκδήλωσης του φαινομένου Meissner. Στην περίπτωση των υπεραγωγών τύπου I, για μαγνητικά πεδία επαγωγής $B < B_C$, δεν επιτρέπεται η διείσδυση του μαγνητικού πεδίου στο εσωτερικό του. Αν καταστραφεί η υπεραγωγιμότητα του ($B > B_C$), τότε το μαγνητικό πεδίο διεισδύει εντελώς. Για τους υπεραγωγούς τύπου II υπάρχουν δύο κρίσιμα μαγνητικά πεδία των οποίων οι αντίστοιχες μαγνητικές επαγωγές συμβολίζονται με B_{C1} και B_{C2} . Ο ρόλος αυτών των δυο χαρακτηριστικών τιμών του μαγνητικού πεδίου είναι ο ακόλουθος:

- Για εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία με τιμές: $B < B_{C1}$ η μαγνητική ροή του πεδίου δεν διαπερνά καθόλου το εσωτερικό του υλικού, όπως δηλαδή και στην περίπτωση υπεραγωγίμων υλικών τύπου I.
- Για εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία με τιμές: $B > B_{C2}$ η μαγνητική ροή διαπερνά εντελώς το υλικό και η υπεραγωγιμότητα εξαφανίζεται και το υλικό αποκτά ιδιότητες κανονικού αγωγού.

- Στην περίπτωση όμως που τα εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία έχουν ενδιάμεσες τιμές μεταξύ του B_{C1} και B_{C2} , το υλικό βρίσκεται σε μια «μικτή» κατάσταση ή όπως αλλιώς χαρακτηρίζεται σε μια κατάσταση «δίνης» ή «στροβίλου».

Στο σχήμα 2.12 παρουσιάζονται τα δύο κρίσιμα μαγνητικά πεδία B_{C1} και B_{C2} ενός υπεραγωγού τύπου II σε συνάρτηση της θερμοκρασίας. Διακρίνει κανείς τρεις περιοχές διαφορετικών συμπεριφορών (υπεραγώγιμη κατάσταση – μικτή – κανονικού αγωγού). Το χαρακτηριστικό της μικτής κατάστασης είναι ότι το υλικό παρουσιάζει μηδενική τιμή ειδικής αντίστασης και συγχρόνως διαπερνάται μερικώς από μαγνητική ροή.

Εφαρμογή 1:

Ποια είναι η αντίσταση ενός υπεραγωγού σε κατάσταση κανονικού αγωγού αν μετρείται ένα ρεύμα 300mA και στα άκρα του μια τάση 4,2mV. Ποια είναι η ειδική αντίσταση ορθογώνιου δείγματος από τον ανωτέρω υπεραγωγό, αν το πλάτος είναι 3,4mm και το πάχος του 2,5mm, ενώ η απόσταση μεταξύ των ακροδεκτών είναι 2,5cm.

Απάντηση:

$$R = \frac{V}{I} = \frac{4,2\text{mV}}{300\text{mA}} = 0,014\Omega. \text{ Επίσης } R = \rho \cdot \frac{\ell}{A} \text{ και για την ειδική αντίσταση έχουμε:}$$

$$\rho = R \cdot \frac{A}{\ell} = 0,014\Omega \cdot \frac{3,4\text{mm} \cdot 2,5\text{mm}}{2,5\text{cm}} = 4,76 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}.$$

Εφαρμογή 2:

Η εξίσωση:

$$B_C(T) = B_C(0) \cdot \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right]$$

περιγράφει με καλή προσέγγιση την εξάρτηση του κρίσιμου μαγνητικού πεδίου B_C από τη θερμοκρασία T για την περίπτωση υπεραγωγών τύπου I. Για το Pb έχουμε : $T_C=7,2\text{K}$ και $B_C(0) = 0,076 \text{ T}$. Δείγμα Pb φέρεται σε θερμοκρασία $T=5\text{K}$ και εντός μαγνητικού πεδίου μαγνητικής επαγωγής $B=0,03\text{T}$. Το ανωτέρω μαγνητικό πεδίο καταστρέφει ή όχι την υπεραγώγιμη κατάσταση του Pb; Να δικαιολογηθεί η απάντηση. Ποια είναι η απάντηση στο ανωτέρω ερώτημα αν η θερμοκρασία του δείγματος Pb ανέλθει στους 6K;

Απάντηση:

Σύμφωνα με την ανωτέρω εξίσωση στην θερμοκρασία 5K για το κρίσιμο μαγνητικό πεδίο προκύπτει η τιμή: $B_C(T) = 0,076\text{T} \cdot \left[1 - (5/7,2)^2 \right] = 0,039\text{T}$.

Επειδή η τιμή $B=0,03\text{T}$ είναι μικρότερη της τιμής του κρίσιμου μαγνητικού πεδίου ο Pb θα βρίσκεται σε υπεραγώγιμη κατάσταση.

Στους 6K έχουμε: $B_C(T) = 0,076\text{T} \cdot \left[1 - (6/7,2)^2 \right] = 0,023\text{T}$.

Στην περίπτωση αυτή έχουμε: $B > B_C(T)$ οπότε ο Pb χάνει την υπεραγωγιμότητα του και βρίσκεται σε κατάσταση κανονικού αγωγού.

2.12 Η ενεργειακή κατανομή των ελευθέρων ηλεκτρονίων στα μέταλλα

Σύμφωνα με την σχέση 1.14 (παρ. 1.15), η συγκέντρωση των ελευθέρων ηλεκτρονίων με ενέργειες μεταξύ E και $E+dE$, θα δίνεται από τη σχέση:

$$n(E) \cdot dE = \rho(E) \cdot f(E) \cdot dE \quad (2.27)$$

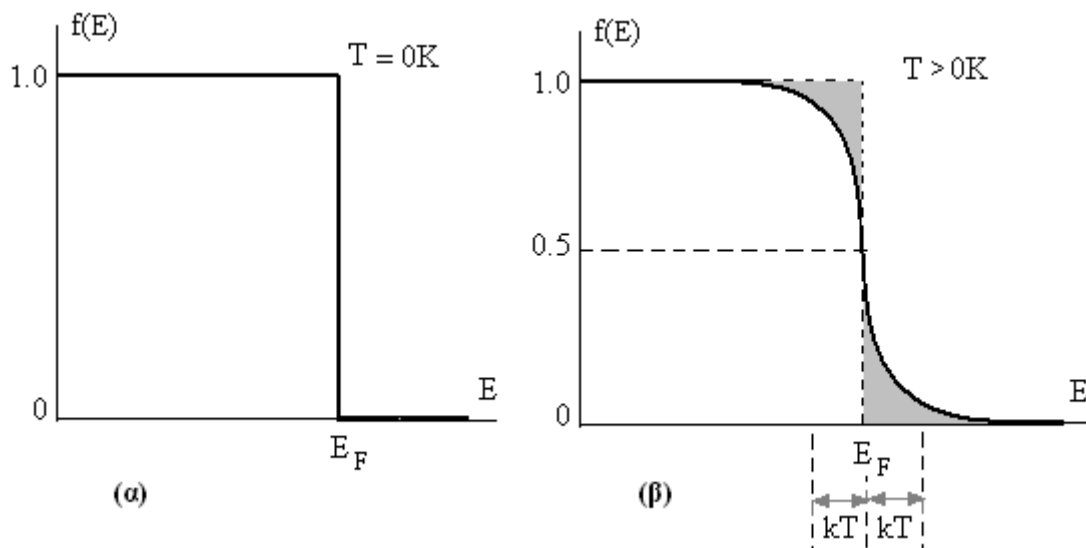
Η πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε μια κατάσταση με ενέργεια E δίνεται από την συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac $f(E)$, που η έκφρασή της αναφέρθηκε στην παράγραφο 1.15.3 (σχέση 1.21). Στο σχήμα 2.13 παρουσιάζονται δυο γραφικές παραστάσεις της συνάρτησης κατανομής Fermi-Dirac, ως προς την ενέργεια E μια για $T=0K$ και η άλλη για $T>0K$. Ας σημειωθεί ότι στη θερμοκρασία $T=0K$ έχουμε

$$f(E) = \begin{cases} 1 & \text{για } E < E_F \\ 0 & \text{για } E > E_F \end{cases} \quad (2.28)$$

Δηλαδή όλες οι καταστάσεις με ενέργειες μικρότερες της E_F είναι πλήρως συμπληρωμένες, ενώ όλες οι καταστάσεις με ενέργειες μεγαλύτερες της E_F είναι εντελώς κενές. Αυτή η συμπεριφορά των ελευθέρων ηλεκτρονίων βρίσκεται σε πλήρη αντίθεση με τις προβλέψεις των στατιστικών Maxwell-Boltzmann και Bose-Einstein σύμφωνα με τις οποίες όλα τα σωματίδια στο απόλυτο μηδέν πρέπει να συμπυκνώνονται σε μια κατάσταση μηδενικής ενέργειας. Όμως στην θερμοκρασία $T=0K$, υπάρχουν ηλεκτρόνια με ενέργεια E_F (η μέγιστη δυνατή ενέργεια) καθώς και με μικρότερες αυτής. Τα ηλεκτρόνια που διαθέτουν ενέργεια E_F έχουν μη μηδενική ταχύτητα που προκύπτει από την εξίσωση:

$$\frac{1}{2} m \cdot v_F^2 = E_F \quad (2.29)$$

όπου v_F είναι η ταχύτητα Fermi. Ας σημειωθεί ότι για μια τυπική τιμή ενέργειας Fermi για μέταλλα ($E_F = 5eV$), προκύπτει μια πολύ μεγάλη ταχύτητα Fermi της τάξης του 10^6 m/s στην θερμοκρασία $T=0K$.



Σχήμα 2.13 Σύγκριση των συναρτήσεων κατανομής Fermi-Dirac σε δυο θερμοκρασίες $T=0K$ (α) και $T > 0K$ (β).

Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από εκείνες του απολύτου μηδενός, όπως παρατηρεί κανείς στο σχήμα 2.13β, έχουμε μια καμπύλωση της συνάρτησης κατανομής, έτσι ώστε οι ενεργειακές καταστάσεις με ενέργειες από $E_F - kT$ έως E_F χάνουν ένα μέρος του πληθυσμού τους τον οποίο κερδίζουν οι ενεργειακές καταστάσεις με ενέργειες από E_F έως $E_F + kT$.

Σύμφωνα με την εξίσωση 1.22 (παρ. 1.15), η πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων $\rho(E) \cdot dE$ μπορεί να λάβει την ακόλουθη έκφραση:

$$\rho(E) \cdot dE = C \cdot E^{1/2} \cdot dE \quad (2.30)$$

όπου C σταθερή ποσότητα (βλέπε σχέση 1.22). Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 1.14, 1.21 και 2.30, για τον αριθμό ανά μονάδα όγκου ή την συγκέντρωση των ηλεκτρονίων με ενέργειες μεταξύ E και $E+dE$, έχουμε την ακόλουθη έκφραση:

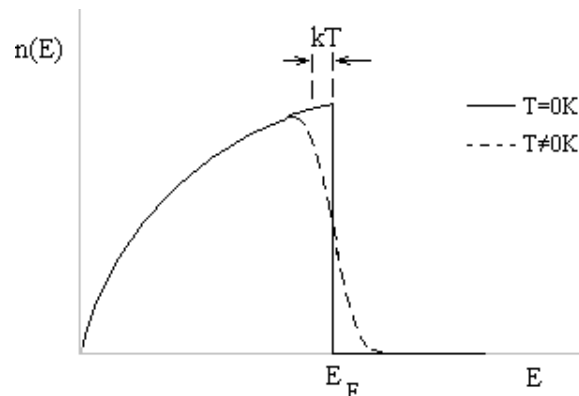
$$n(E) \cdot dE = \frac{C \cdot E^{1/2} \cdot dE}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1} \quad (2.31)$$

Η γραφική παράσταση της συνάρτησης $n(E)$ για διάφορες τιμές ενεργειακών καταστάσεων παρουσιάζεται στο σχήμα 2.14. Απεικονίζονται δυο καμπύλες που αντιστοιχούν σε δυο θερμοκρασίες ($T=0K$ και $T \neq 0K$), οι οποίες είναι το αποτέλεσμα του γινομένου της αύξουσας συνάρτησης $\rho(E)$ (σχέση 2.30) με την φθίνουσα συνάρτηση $f(E)$ (σχέση 1.21). Αν N είναι ο αριθμός των ελευθέρων ηλεκτρονίων που περιλαμβάνονται σ' ένα όγκο V ενός μετάλλου, τότε για την συγκέντρωση n των ελευθέρων ηλεκτρονίων του μετάλλου έχουμε:

$$n = \frac{N}{V} = \int_0^{\infty} n(E) \cdot dE \quad (2.32)$$

Η ανωτέρω σχέση είναι χρήσιμη προκειμένου να συσχετίσουμε την ενέργεια Fermi με την συγκέντρωση των ελευθέρων ηλεκτρονίων ενός μετάλλου. Πράγματι αν αναφερθούμε στην θερμοκρασία $T=0K$, τότε τα όρια ολοκλήρωσης είναι από 0 έως E_F και η συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac στα ανωτέρω όρια έχει σταθερή τιμή ίση με την μονάδα. Σ' αυτή την ειδική περίπτωση η σχέση 2.32 μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$n = \int_0^{E_F} C \cdot E^{1/2} \cdot dE = \frac{2}{3} \cdot C \cdot E_F^{3/2} \quad (2.33)$$



Σχήμα 2.14. Η γραφική παράσταση του αριθμού των ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου με ενέργειες μεταξύ E και $E+dE$, στις θερμοκρασίες $T=0K$ (συνεχής καμπύλη) και $T \neq 0K$ (διακεκομμένη καμπύλη).

Συνεπώς για την ενέργεια Fermi στη θερμοκρασία των 0K, αν λάβουμε υπόψη την τιμή της σταθεράς C (σχέση 1.22), με βάση την εξίσωση 2.33 έχουμε:

$$E_F(T=0K) = \frac{h^2}{2m} \cdot \left(\frac{3}{8\pi} \cdot n \right)^{2/3} \quad (2.34)$$

ενώ αν γίνει η αντικατάσταση των τιμών των διαφόρων σταθερών στην ανωτέρω εξίσωση, προκύπτει:

$$E_F(T=0K) = 3,65 \cdot 10^{-19} \cdot n^{2/3} \text{ eV} \quad (2.35)$$

με την συγκέντρωση n των ελευθέρων ηλεκτρονίων να εκφράζεται σε m^{-3} . Μια ακόμη χαρακτηριστική παράμετρος των ελευθέρων ηλεκτρονίων είναι και η θερμοκρασία Fermi T_F , η οποία ορίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$T_F = \frac{E_F}{k} \quad (2.36)$$

Στον πίνακα 2.4, γίνεται μια παρουσίαση για μια σειρά βασικών μετάλλων, των τιμών που έχουν οι παράμετροι: ενέργεια Fermi, ταχύτητα Fermi, θερμοκρασία Fermi, οι οποίες υπολογίζονται με βάση την ανωτέρω θεωρία των ελευθέρων ηλεκτρονίων στη θερμοκρασία $T=300K$. Στον

Πίνακας 2.4. Τιμές παραμέτρων για μέταλλα στους 300K με βάση την θεωρία των ελευθέρων ηλεκτρονίων.

| Μέταλλο | E_F (eV) | v_F (m/s) $\times 10^6$ | T_F (K) $\times 10^4$ | n (cm^{-3}) $\times 10^{22}$ |
|---------|------------|---------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| Li | 4,72 | 1,29 | 5,48 | 4,70 |
| Na | 3,23 | 1,07 | 3,75 | 2,65 |
| K | 2,12 | 0,86 | 2,46 | 1,40 |
| Cu | 7,05 | 1,57 | 8,12 | 8,49 |
| Ag | 5,48 | 1,39 | 6,36 | 5,85 |
| Au | 5,53 | 1,39 | 6,41 | 5,90 |

ίδιο πίνακα καταγράφονται και οι αντίστοιχες τιμές της συγκέντρωσης των ελευθέρων ηλεκτρονίων. Τέλος παραθέτουμε την διαδικασία υπολογισμού της μέσης κινητικής ενέργειας \bar{E} των ελευθέρων ηλεκτρονίων των μετάλλων στην θερμοκρασία $T=0K$. Λαμβάνοντας υπόψη τον ορισμό της μέσης τιμής, έχουμε:

$$\bar{E} = \frac{\int_0^{\infty} E \cdot n(E) \cdot dE}{n} = \frac{\int_0^{\infty} E \cdot \rho(E) \cdot f(E) \cdot dE}{n}$$

Με βάση την εξίσωση 2.33 προκύπτει:

$$\bar{E} = \frac{\int_0^{E_F} E \cdot C \cdot E^{1/2} \cdot dE}{\frac{2}{3} \cdot C \cdot E_F^{3/2}} = \frac{\int_0^{E_F} E^{3/2} \cdot dE}{\frac{2}{3} \cdot E_F^{3/2}}$$

και τελικά:

$$\bar{E} = \frac{3}{5} \cdot E_F \quad (2.37)$$

γεγονός που φανερώνει την άμεση εξάρτηση της μέσης ενέργειας των ελευθέρων ηλεκτρονίων ενός μετάλλου από την ενέργεια Fermi.

Εφαρμογή:

Να υπολογιστεί η τιμή σε eV της ενέργειας Fermi του βολφραμίου W στην θερμοκρασία $T=0\text{K}$. Να δεχτείτε ότι σε κάθε πλεγματικό άτομο βολφραμίου αντιστοιχούν δύο ελεύθερα ηλεκτρόνια. Δίδονται: Γραμμοάτομο βολφραμίου ίσο με 184g, πυκνότητα βολφραμίου ίση με $18,8\text{g/cm}^3$ και σταθερά Avogadro ίση με $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Απάντηση:

Το 1cm^3 βολφραμίου αντιστοιχεί σε 18,8g και περιέχει: $\frac{18,8}{184} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}$ άτομα W

ή $2 \cdot \frac{18,8}{184} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}$ ελευθερα ηλεκτρόνια $= 1,23 \cdot 10^{23}$ ελευθερα ηλεκτρόνια

Άρα η συγκέντρωση των ελευθέρων ηλεκτρονίων του W είναι:

$n = 1,23 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3} = 1,23 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-3}$. Με βάση την εξίσωση 2.35 έχουμε:

$$E_F = 3,65 \cdot 10^{-19} \cdot \sqrt[3]{n^2} = 3,64 \cdot 10^{-19} \cdot \sqrt[3]{1,23^2 \cdot 10^{58}} \text{ eV} = 3,64 \cdot \sqrt[3]{15} \text{ eV} = 9 \text{ eV}$$

2.13 Φαινόμενα εκπομπής ηλεκτρονίων από τα μέταλλα

Παρόλο που τα ελεύθερα ηλεκτρόνια κινούνται με σχετική ευκολία στο εσωτερικό των μετάλλων, όταν φθάνουν σε περιοχές κοντά στην επιφάνεια δεν μπορούν να διαφύγουν, εκτός αν λάβουν μια πρόσθετη ενέργεια. Ας φανταστούμε ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο που ήδη βρίσκεται στην επιφάνεια και λόγω της υπάρχουσας κινητικής ενέργειας τείνει να διαφύγει και να αποδεσμευτεί από το μέταλλο. Το ηλεκτρόνιο σ' αυτή την κατάσταση δημιουργεί ένα εξ' επαγωγής θετικό φορτίο στην επιφάνεια του μετάλλου, για λόγους ηλεκτρικής ουδετερότητας. Έτσι δημιουργείται μια ελκτική δύναμη μεταξύ του ηλεκτρονίου και του θετικού φορτίου που επάγεται. Η δύναμη αυτή συγκρατεί το ηλεκτρόνιο στο μέταλλο εκτός αν αυτό έχει μια ικανή κινητική ενέργεια ώστε να μπορέσει να υπερνικήσει την ελκτική αλληλεπίδραση από το επαγόμενο φορτίο. Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι στην επιφάνεια του μετάλλου υφίσταται ένας φραγμός δυναμικής ενέργειας. Συνεπώς ένα ηλεκτρόνιο για να διαφύγει από την επιφάνεια του μετάλλου, πρέπει να αποκτήσει ενέργεια ίση τουλάχιστον με το ύψος E_B φραγμού δυναμικής ενέργειας.

Στη θερμοκρασία $T=0\text{K}$, ένα ηλεκτρόνιο είναι αδύνατον να διαφύγει από την επιφάνεια του μετάλλου, γιατί η μέγιστη ενέργεια που μπορεί να διαθέτει δεν υπερβαίνει την ενέργεια Fermi E_F , η οποία είναι πάντοτε μικρότερη της E_B . Για να γίνει δυνατή η διαφυγή, πρέπει το ηλεκτρόνιο να λάβει μια πρόσθετη ενέργεια ίση τουλάχιστον ή μεγαλύτερη από τη διαφορά E_B-E_F . Η ενεργειακή αυτή διαφορά ονομάζεται **έργο εξόδου** και συμβολίζεται με Φ . Δηλαδή:

$$\Phi = E_B - E_F \quad (2.38)$$

Με βάση τα ανωτέρω, το έργο εξόδου αντιπροσωπεύει την ελάχιστη ποσότητα ενέργειας, που πρέπει να δοθεί σε ελεύθερο ηλεκτρόνιο στη θερμοκρασία $T=0\text{K}$, έτσι ώστε να διαφύγει από την επιφάνεια. Στον πίνακα 1.8 παρουσιάζονται οι τιμές των έργων εξόδου για μια σειρά μετάλλων.

Πίνακας 2.5. Οι τιμές του έργου εξόδου ορισμένων μετάλλων

| Μέταλλο | Na | Ni | Pt | Cu | Ag | Au | W | Zn | Al | Pb | Fe |
|-------------|------|-----|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|
| Φ (eV) | 2,28 | 5,0 | 6,35 | 4,70 | 4,73 | 4,8 | 4,51 | 4,31 | 4,08 | 4,14 | 4,50 |

Εκπομπή ηλεκτρονίου από την επιφάνεια ενός υλικού μπορεί να γίνει με τους ακόλουθους μηχανισμούς:

- **φωτοηλεκτρική εκπομπή**
- **ηλεκτρονική διέγερση**
- **θερμιονική εκπομπή**

Στη φωτοηλεκτρική εκπομπή, η πρόσθετη ενέργεια παρέχεται από το προσπίπτον φωτόνιο. Φωτόνια ικανά να προκαλέσουν φωτοηλεκτρική εκπομπή θα είναι εκείνα με ενέργειες μεγαλύτερες του έργου εξόδου Φ . Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **φωτοηλεκτρικό φαινόμενο** και τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την επιφάνεια ενός μετάλλου (φωτοηλεκτρόνια), θα έχουν μέγιστη κινητική ενέργεια E_{\max} η οποία δίνεται από την σχέση:

$$E_{\max} = h \cdot f - \Phi \quad (2.39)$$

όπου $h \cdot f$ η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου. Ας σημειωθεί ότι για συγκεκριμένη συχνότητα προσπιπτόντων φωτονίων, μια αύξηση της φωτεινής έντασης σημαίνει περισσότερα προκύπτοντα φωτοηλεκτρόνια ανά μονάδα χρόνου, ενώ η μέγιστη κινητική ενέργεια E_{\max} σύμφωνα με την εξίσωση 2.39, θα παραμένει αναλλοίωτη. Η εξίσωση 2.39 δίνει εξήγηση και στο φαινόμενο της συχνότητας κατωφλίου f_0 . Φωτόνια συχνότητας κατωφλίου f_0 θεωρούνται εκείνα που έχουν την κατάλληλη ενέργεια έτσι ώστε να αποσπάσουν ηλεκτρόνια από την επιφάνεια ενός μετάλλου με μηδενική κινητική ενέργεια. Αν στην εξίσωση 2.39 θέσουμε $E_{\max} = 0$, προκύπτει ότι:

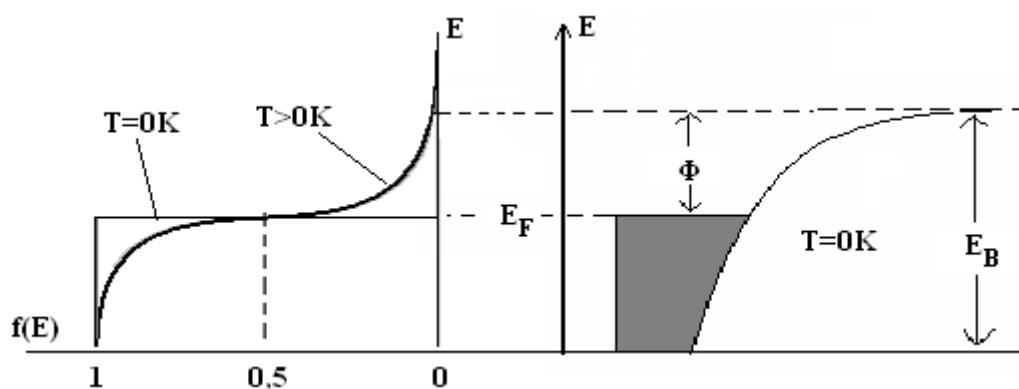
$$f_0 = \frac{\Phi}{h} \quad (2.40)$$

Φωτόνια συχνότητας $f < f_0$ δεν έχουν την απαιτούμενη ενέργεια ώστε να προκαλέσουν το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο.

Ο μηχανισμός της ηλεκτρονικής διέγερσης αφορά τον βομβαρδισμό της επιφάνειας των μετάλλων από ηλεκτρόνια (ή ιόντα) μεγάλης ταχύτητας. Ένα ηλεκτρόνιο (πρωτογενές) με κινητική ενέργεια μεγαλύτερη του έργου εξόδου, είναι

ικανό να προσφέρει την απαιτούμενη ενέργεια έτσι ώστε να αποσπάσει από το μέταλλο ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια (δευτερογενή). Γι' αυτό και μια τέτοια εκπομπή ηλεκτρονίων από την επιφάνεια των μετάλλων, φέρεται με το όνομα **δευτερογενής εκπομπή**.

Στην θερμιονική εκπομπή λόγω της υψηλής θερμοκρασίας μερικά ηλεκτρόνια αποκτούν αρκετά μεγάλη κινητική ενέργεια τέτοια που να υπερνικήσει τον φραγμό της δυναμικής ενέργειας. Μια σχηματική παράσταση της απόσπασης ηλεκτρονίων από την επιφάνεια των μετάλλων λόγω θερμιονικής εκπομπής παρουσιάζεται στο σχήμα 2.15. Όταν ένα μέταλλο βρεθεί σε υψηλή θερμοκρασία, λόγω της σημαντικής τροποποίησης της ενεργειακής κατανομής των ελευθέρων ηλεκτρονίων, κάποια ηλεκτρόνια, αυτά που αντιστοιχούν στην ουρά της καμπύλης $f(E)$, θα έχουν ενέργεια μεγαλύτερη της ενέργειας E_B του ύψους του φραγμού της δυναμικής ενέργειας.



Σχήμα 2.15. (α) Η καμπύλη της συνάρτησης $f(E)$ και (β) η ενεργειακή ζώνη στη θερμοκρασία 0K ενός μετάλλου). Στο ίδιο διάγραμμα σημειώνονται η στάθμη Fermi, το ύψος E_B του φραγμού δυναμικής ενέργειας και το έργο εξόδου Φ .

Μια θεωρητική προσέγγιση στο φαινόμενο της θερμιονικής εκπομπής, πραγματοποιήθηκε από τον Duschmann, ο οποίος κατέληξε στην ακόλουθη σχέση μεταξύ της πυκνότητας J του θερμιονικού ρεύματος και της θερμοκρασίας T .

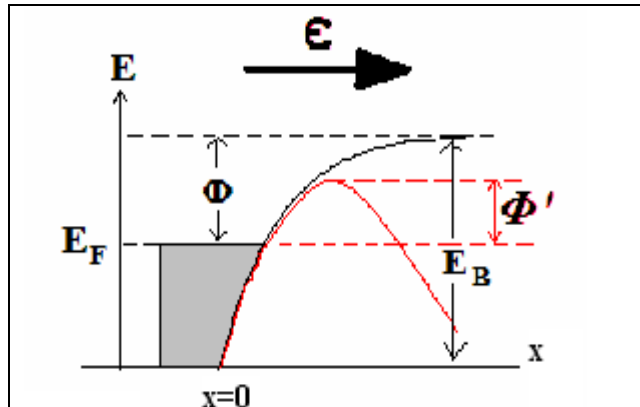
$$J = A \cdot T^2 \cdot \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) \quad (2.41)$$

όπου A μία σταθερά εξαρτώμενη από τη φύση του μετάλλου. πρέπει να σημειωθεί ότι το έργο εξόδου των μεταλλικών υλικών εξαρτάται από την παρουσία αερίων που έχουν προσροφηθεί πάνω στην επιφάνεια τους, όπως επίσης και από την παρουσία ξένων προσμίξεων και επιχρισμάτων. Το θερμιονικό ρεύμα αυξάνεται σημαντικά όταν άτομα υλικού με μικρή τιμή έργου εξόδου καλύπτουν την επιφάνεια ενός μετάλλου με μεγάλη τιμή έργου εξόδου. Η μείωση της τιμής του έργου εξόδου λόγω επιφανειακών επιχρισμάτων, με πάχος της τάξης του ενός ατομικού στρώματος, δίνει σημαντικές εφαρμογές στην τεχνολογία των θερμικών καθόδων και στους θερμιονικούς μετατροπείς ενέργειας.

Τέλος σημαντική είναι η επίδραση της εφαρμογής ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου στην τροποποίηση της τιμής του έργου εξόδου. Ηλεκτρικό πεδίο κατάλληλης πολικότητας μπορεί να προκαλέσει υποβιβασμό του φραγμού της δυναμικής ενέργειας με αποτέλεσμα την μείωση του έργου εξόδου. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως **φαινόμενο Schottky**. Στο σχήμα 2.16, παρουσιάζεται η τροποποίηση που

υφίσταται ο φραγμός δυναμικής ενέργειας με ένα ηλεκτρικό πεδίο μέτριας έντασης. Στη θέση $x=0$ αντιστοιχεί η επιφάνεια του μετάλλου, ενώ η κατεύθυνση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου είναι εκείνη του άξονα x . Παρατηρούμε ότι το έργο εξόδου λαμβάνει μια νέα τιμή Φ' μικρότερη της τιμής Φ που αντιστοιχεί στην απουσία ηλεκτρικού πεδίου. Η καμπύλη του φραγμού της δυναμικής ενέργειας αποκτά ένα μέγιστο σε απόσταση x_{max} . Η παρατηρούμενη μείωση του έργου εξόδου είναι σχετικά μικρή. Για παράδειγμα ένταση ηλεκτρικού πεδίου 10^5 V/m προκαλεί μείωση του έργου εξόδου κατά $0,01\text{eV}$, ενώ η απόσταση $x_{max} = 100\text{nm}$. Όταν η τιμή του πεδίου γίνει αρκετά μεγάλη (10^8 V/m) συμβαίνει σοβαρός υποβιβασμός του φραγμού της δυναμικής ενέργειας με αποτέλεσμα με μικρή θερμική συμβολή να μπορούμε να πετύχουμε εκπομπή ηλεκτρονίων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **ψυχρή εκπομπή πεδίου**.

Όταν το ηλεκτρικό πεδίο λάβει τιμές της τάξης του 10^9 V/m τότε το πάχος του φράγματος έχει γίνει αρκετά λεπτό, που τα ηλεκτρόνια ακόμη και με ενέργειες παραπλήσιες της ενέργειας Fermi περνούν όχι πάνω από τον φραγμό αλλά διαμέσου του φραγμού (**φαινόμενο σήραγγας** – tunnel effect). Όσο θα αυξάνεται περαιτέρω η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, το πάχος του φράγματος θα γίνεται ακόμη λεπτότερο και δίνεται η δυνατότητα και σε ηλεκτρόνια με ενέργειες ακόμη μικρότερες της E_F να διέλθουν διαμέσου του φραγμού.



Σχήμα 2.16. Η τροποποίηση του φραγμού δυναμικής ενέργειας και η μείωση του έργου εξόδου Φ παρουσία ηλεκτρικού πεδίου (φαινόμενο Schottky).

Εφαρμογή:

Στη θερμοκρασία των 2400K έλασμα Zn εκπέμπει θερμιονικό ρεύμα. Μια αύξηση κατά 1% της θερμοκρασίας, πόσο % αύξηση θα προκαλέσει στο θερμιονικό ρεύμα; Δίδονται: έργο εξόδου Zn ίσο με $4,3\text{eV}$ και σταθερά Boltzmann $K=8,6 \cdot 10^{-5} \text{eV/K}$

Απάντηση:

Η παράγωγος της σχέσης 2.41 ως προς την θερμοκρασία, δίνει:

$$\frac{dJ}{dT} = 2 \cdot A \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{\Phi}{KT}\right) + A \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\Phi}{K \cdot T^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Phi}{KT}\right) = \frac{J}{T} \cdot \left(2 + \frac{\Phi}{KT}\right)$$

οπότε καταλήγουμε στη σχέση:

$$\frac{dJ}{J} = \frac{dT}{T} \cdot \left(2 + \frac{\Phi}{KT}\right)$$

Η τελευταία σχέση συνδέει τις ποσοστιαίες μεταβολές του θερμιονικού ρεύματος και της θερμοκρασίας. Με αριθμητική αντικατάσταση προκύπτει

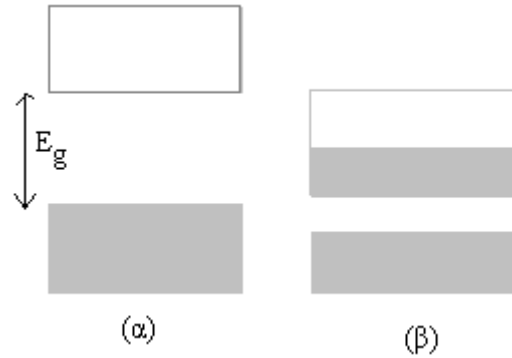
$$\frac{dJ}{J} = 0,01 \cdot \left(2 + \frac{4,3}{8,6 \cdot 10^{-5} \cdot 2400}\right) = 0,24$$

Δηλαδή παρατηρείται μια αύξηση του θερμιονικού ρεύματος κατά 24%

2.14 Ταξινόμηση των υλικών ως προς την αγωγιμότητα ανάλογα με βάση τη θεωρία των ενεργειακών ζωνών.

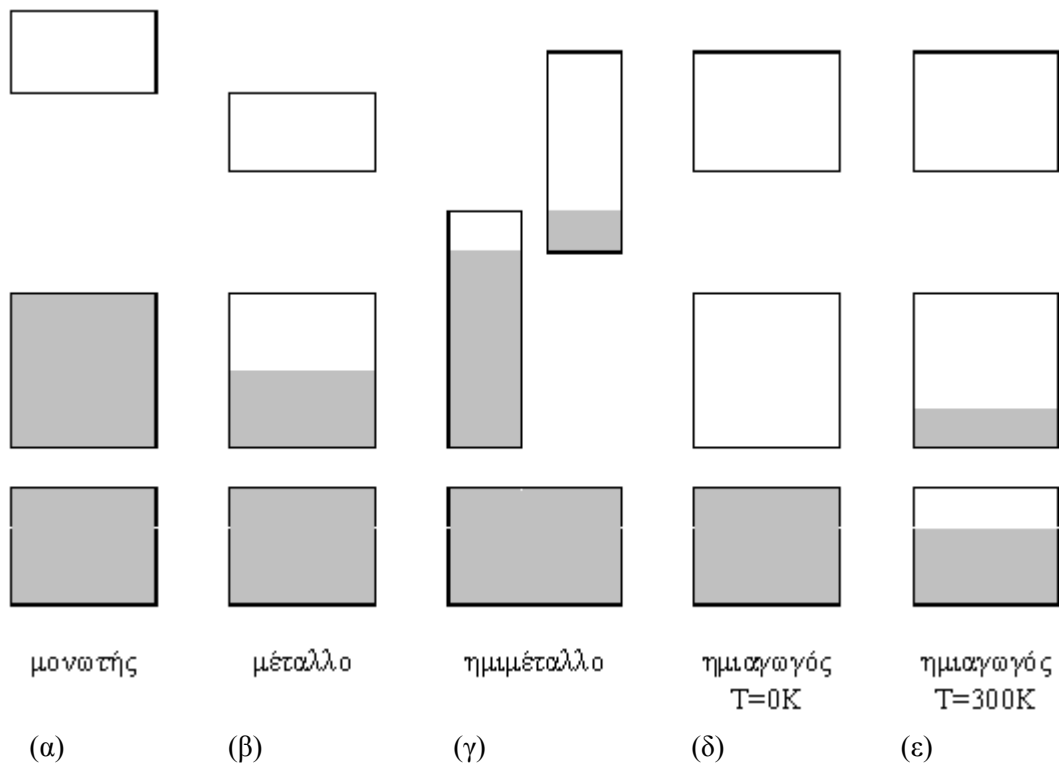
Η μεγάλη διαφορά ως προς την ηλεκτρική αγωγιμότητα μεταξύ των υλικών (μέταλλα – ημιαγωγοί – μονωτές) μπορεί να εξηγηθεί ποιοτικά με βάση που πως διαμορφώνονται οι ενεργειακές ζώνες αυτών. Τόσο η θέση όσο και η ολική ή μερική κατάληψη της ανώτερης ενεργειακής ζώνης ή των δυο ανώτερων ζωνών από ηλεκτρόνια χαρακτηρίζουν την αγωγιμότητα των στερεών.

Στην παράγραφο 1.14 έγινε αναφορά στις σημαντικές μεταβολές των ενεργειακών σταθμών που αντιστοιχούν στα εξωτερικά ηλεκτρόνια των ατόμων μιας κρυσταλλικής δομής. Είδαμε ότι το ενεργειακό διάγραμμα των ηλεκτρονίων στη στερεά κατάσταση αποτελείται από επιτρεπτές ενεργειακές περιοχές (ζώνες) και από ενεργειακά απαγορευμένες περιοχές (χάσματα). Δυο είναι οι σημαντικές καταστάσεις που εμφανίζονται



Σχήμα 2.17 Οι ανώτερες ενεργειακές ζώνες και ο τρόπος κατάληψης από ηλεκτρόνια. (α) Περίπτωση πλήρους ζώνης και της ανώτερης κενής και (β) περίπτωση ημιπλήρους ανώτερης ζώνης).

όταν πρόκειται να μελετήσουμε την ηλεκτρονική κατάληψη των ενεργειακών ζωνών. Η μια κατάσταση (σχήμα 2.17α) είναι εκείνη που μια επιτρεπτή ενεργειακή ζώνη είναι τελείως συμπληρωμένη από ηλεκτρόνια, ενώ η αμέσως υψηλότερη ζώνη δεν είναι καθόλου συμπληρωμένη και μεταξύ τους οι δυο ζώνες διαχωρίζονται από ένα ενεργειακό χάσμα εύρους E_g . Η άλλη κατάσταση αφορά την περίπτωση, που η αμέσως υψηλότερη ζώνη είναι μερικά συμπληρωμένη (σχήμα 2.17β).

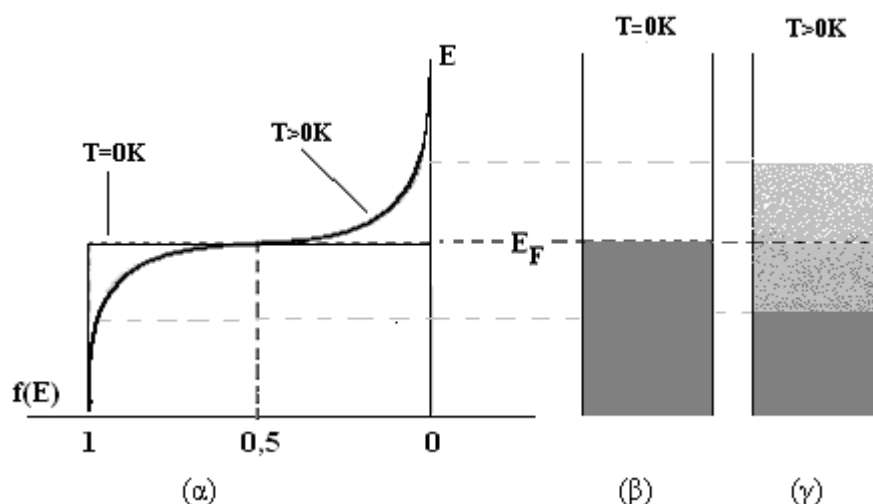


Σχήμα 2.18 Οι ανώτερες ενεργειακές ζώνες για διάφορες κατηγορίες υλικών.

Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε μια τελείως συμπληρωμένη ζώνη, δεν μπορούν να δημιουργήσουν ηλεκτρικό ρεύμα, για το λόγο ότι για να κινηθούν πρέπει να βρουν μη συμπληρωμένες καταστάσεις. Δηλαδή για να εκδηλωθεί αγωγιμότητα, πρέπει τα ηλεκτρόνια να βρουν γειτονικές μη συμπληρωμένες καταστάσεις. Αν η ζώνη η τελείως συμπληρωμένη, τότε είναι αδύνατο να εκδηλωθεί αγωγιμότητα. Γι' αυτό το λόγο υλικά για τα οποία έχουμε, μια ενεργειακή ζώνη τελείως συμπληρωμένη και την αμέσως υψηλότερη ζώνη τελείως άδεια και μεταξύ οι δυο ζώνες διαχωρίζονται από ενεργειακά απαγορευμένη περιοχή σημαντικού εύρους (περίπτωση σχήματος 2.17α), αυτά παρουσιάζουν άπειρη ειδική αντίσταση και χαρακτηρίζονται σαν μονωτές. Στο σχήμα 2.18 παρουσιάζεται η δόμηση και η συμπλήρωση των ενεργειακών ζωνών των διάφορων κατηγοριών υλικών, όπως των μονωτών των μετάλλων, ημιμετάλλων και ημιαγωγών.

2.14α Περίπτωση μετάλλων

Τα υλικά αυτά ως προς την διαμόρφωση των ανώτερων ενεργειακών ζωνών παρουσιάζουν την εικόνα της κατάστασης του σχήματος 2.17β ή του σχήματος 2.18β. Διαθέτουν τουλάχιστον μια ενεργειακή ζώνη μερικά συμπληρωμένη. Για να έχει ένα υλικό συμπεριφορά μετάλλου, πρέπει μια ή περισσότερες ζώνες να είναι μερικά συμπληρωμένες από 10% έως 90%. Το σχήμα 2.19β δείχνει μια τυπική ημιπλήρη ζώνη για ένα μέταλλο, όπου η σκιασμένη περιοχή παριστάνει τις κατειλημμένες από ηλεκτρόνια ενεργειακές στάθμες στη θερμοκρασία $T=0K$. Δεδομένου ότι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια υπακούουν στη στατιστική Fermi-Dirac, όλες οι στάθμες κάτω από την ενέργεια Fermi E_F , είναι πλήρεις με ηλεκτρόνια, ενώ όλες οι στάθμες πάνω από την ενέργεια E_F είναι κενές. Σε θερμοκρασίες $T>0K$, ένας μικρός αριθμός ηλεκτρονίων διεγείρεται θερμικά σε στάθμες άνω της ενέργειας E_F , όπως χαρακτηριστικά δείχνει η καμπύλη κατανομής Fermi-Dirac στο σχήμα 2.19α. Έτσι πάνω και κάτω στη περιοχή της στάθμης Fermi έχουμε ημισυμπληρωμένες τις ενεργειακές καταστάσεις της ζώνης (σχήμα 2.19γ) αλλά με διαφορετικά ποσοστά κατάληψης. Πάνω από τη στάθμη E_F το ποσοστό κατάληψης είναι πολύ μικρό και καθώς απομακρυνόμαστε από την E_F το ποσοστό τείνει στο μηδέν, ενώ κάτω από τη στάθμη E_F το ποσοστό κατάληψης είναι μεγάλο και λίγο μικρότερο από την μονάδα και καθώς απομακρυνόμαστε από την E_F το ποσοστό γίνεται ολοένα μεγαλύτερο τείνοντας στην τιμή 1.



Σχήμα 2.19 (α) Η καμπύλη της συνάρτησης $f(E)$ και η μερικά συμπληρωμένη ζώνη στην θερμοκρασία $0K$ (β) και $T>0K$ (γ), ενός μετάλλου.

Στην περίπτωση που ένα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμοστεί σε ένα μέταλλο, τα ηλεκτρόνια που έχουν ενέργειες παραπλήσιες με την ενέργεια Fermi απαιτούν ένα πολύ μικρό ποσό πρόσθετης ενέργειας, που θα λάβουν από το ηλεκτρικό πεδίο, προκειμένου να βρουν κενές ενεργειακές καταστάσεις. Ως εκ τούτου τα ηλεκτρόνια σ' ένα μέταλλο είναι ελεύθερα να κινηθούν με εφαρμογή ακόμη και με ένα ασθενές ηλεκτρικό πεδίο, δεδομένου ότι υπάρχουν πολλές μη κατειλημμένες καταστάσεις κοντά σε κατειλημμένες ενεργειακές καταστάσεις.

2.14β Περίπτωση ημιμετάλλων

Αφορά μια κατηγορία υλικών που αντιστοιχούν σε μια οριακή κατάσταση, όπου ακόμη και στο απόλυτο μηδέν έχουμε μια ζώνη που είναι σχεδόν συμπληρωμένη και την αμέσως υψηλότερη σχεδόν μη συμπληρωμένη (σχήμα 2.18γ). Παρατηρούμε ότι υπάρχει μια μικρή επικάλυψη των ζωνών, ενώ και στις περιπτώσεις που οι ζώνες δεν επικαλύπτονται και μεταξύ τους υφίσταται ένα ενεργειακό χάσμα μερικών δέκατων του eV, τα υλικά αυτά θα εντάσσονται στην κατηγορία των ημιμετάλλων.

Ημιμέταλλα είναι το αρσενικό (As), το αντιμόνιο (Sb) και το βισμούθιο (Bi), που ανήκουν στην ομάδα V του περιοδικού πίνακα καθώς και ο γραφίτης. Όσον αφορά τις τιμές της συγκέντρωσης n των ελευθέρων ηλεκτρονίων αυτές κυμαίνονται στην περιοχή: 10^{17} έως 10^{20} cm^{-3} αρκετά μικρότερες από εκείνες των μετάλλων που είναι της τάξης του 10^{22} (πίνακας 2.4).

2.14γ Περίπτωση μονωτών

Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν την εικόνα της κατάστασης του σχήματος 2.17(α) ή του σχήματος 2.18(α). Διαθέτουν μια ενεργειακή ζώνη εντελώς μη συμπληρωμένη, η οποία βρίσκεται πάνω από μια εντελώς συμπληρωμένη ενεργειακή ζώνη. Μεταξύ των δύο ζωνών μεσολαβεί ένα μεγάλο ενεργειακό χάσμα E_g , (για το κρυσταλλικό διαμάντι είναι $E_g=6\text{eV}$ περίπου). Έτσι δεν είναι δυνατή η εμφάνιση ηλεκτρικής αγωγιμότητας, αφού η ύπαρξή της, προϋποθέτει μερικώς συμπληρωμένες ζώνες. Εξ' άλλου είναι πρακτικά αδύνατη η μεταπήδηση ηλεκτρονίων από τη συμπληρωμένη ζώνη στην ασυμπλήρωτη ζώνη, αφού η ενέργεια που πρέπει να προσφερθεί είναι αρκετά μεγάλη. Αυτή την ενέργεια δεν είναι δυνατόν να την προσφέρει ούτε ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, ούτε η συνήθης θερμική διέγερση.

2.14δ Περίπτωση ημιαγωγών

Αφορά μια περίπτωση υλικών που αντιστοιχούν στην κατάσταση του σχήματος 2.18(δ) όμοια με εκείνη των μονωτών. Πλην όμως σε αντίθεση με τους μονωτές, το ενεργειακό χάσμα E_g έχει μικρό εύρος (1eV περίπου). Έτσι και με μικρή θερμική ενέργεια είναι δυνατόν να διεγερθούν μερικά ηλεκτρόνια και να καταλάβουν ενεργειακές θέσεις στην επόμενη μη συμπληρωμένη ζώνη όπως δείχνει το σχήμα 2.18(ε). Αυτά τα ηλεκτρόνια αποτελούν τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας (ελεύθερα) και συνεισφέρουν στην εκδήλωση της αγωγιμότητας των ημιαγωγών.

Όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 2.18(δ) στη θερμοκρασία του απολύτου μηδενός οι ημιαγωγοί έχουν συμπεριφορά μονωτών. Η ζώνη που είναι τελείως συμπληρωμένη λέγεται **ζώνη σθένους**, ενώ η υψηλότερη μη συμπληρωμένη ζώνη λέγεται **ζώνη αγωγιμότητας**. Στις συνήθεις θερμοκρασίες οι ημιαγωγοί παρουσιάζουν μια διαφορετική συμπεριφορά. Λόγω του μικρού ενεργειακού χάσματος ευνοούνται οι θερμικές διεγέρσεις ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους προς τη ζώνη αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης ελεύθερων φορέων, άρα και της αγωγιμότητας. Για τα ηλεκτρόνια που θα βρεθούν στη ζώνη

αγωγιμότητας υπάρχουν πολλές γειτονικές κενές ενεργειακές καταστάσεις. Έτσι μια μικρή τάση που θα εφαρμοστεί σ' ένα ημιαγωγό μπορεί να αυξήσει εύκολα την ενέργειά τους και να προκαλέσει ένα αισθητό ηλεκτρικό ρεύμα.

Πρέπει να τονιστεί ότι εκτός από τη ζώνη αγωγιμότητας και η ζώνη σθένους συνεισφέρει στην αγωγιμότητα, φθάνει αυτή να είναι μερικώς κατειλημμένη. Η αγωγιμότητα αυτή σχετίζεται με τις μετακινήσεις των ηλεκτρονίων της ζώνης σθένους σε μη ενεργειακά κατειλημμένες θέσεις, που αντιστοιχούν σε ένα νέο είδος φορέων με το όνομα **οπές**.

Επειδή η θερμική διέγερση δια μέσου του σχετικά μικρού ενεργειακού χάσματος εννοείται όσο αυξάνει η θερμοκρασία η αγωγιμότητα των ημιαγωγών θα εξαρτάται έντονα από την θερμοκρασία και ιδιαίτερα παρατηρείται έντονη αύξηση της ειδικής αγωγιμότητας σ όταν αυξηθεί η θερμοκρασία. Δηλαδή οι ημιαγωγοί παρουσιάζουν μια τελείως αντίθετη συμπεριφορά σε σχέση με τα μέταλλα, στα οποία η αγωγιμότητα ελαττώνεται αργά καθώς αυξάνει η θερμοκρασία. Αναλυτικότερη αναφορά για την αγωγιμότητα των ημιαγωγών θα γίνει στην επόμενη ενότητα.

Εκτός από τη θερμική διέγερση που αναγκάζει μερικά ηλεκτρόνια να εγκαταλείψουν τη ζώνη σθένους και να βρεθούν στη ζώνη αγωγιμότητας, η παροχή της κατάλληλης ενέργειας μπορεί να γίνει και με άλλους τρόπους όπως η ακτινοβολία. Συγκεκριμένα ένα φωτόνιο ενέργειας μεγαλύτερης από την τιμή του ενεργειακού χάσματος E_g , μπορεί να απορροφηθεί και την ενέργεια αυτή να την κερδίσει ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους και να πραγματοποιήσει το ενεργειακό άλμα προς τη ζώνη αγωγιμότητας. Τα μήκη κύματος που είναι ικανά να προκαλέσουν τις διεγέρσεις των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους προς τη ζώνη αγωγιμότητας θα πρέπει να υπακούουν στην ακόλουθη συνθήκη:

$$h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda} \geq E_g$$

από την οποία προκύπτουν τιμές μηκών κύματος:

$$\lambda \leq \frac{h \cdot c}{E_g}$$

Με την υπόθεση ότι το ενεργειακό χάσμα E_g εκφράζεται σε eV και το μήκος κύματος σε μm η παραπάνω συνθήκη με αντικατάσταση των τιμών των σταθερών h και c , μπορεί να γραφεί:

$$\lambda \leq \frac{1,24}{E_g} \quad (2.42)$$

Για παράδειγμα, μια ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού (π.χ. $\lambda = 0,6 \mu\text{m}$) για να προκαλέσει διέγερση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους προς τη ζώνη αγωγιμότητας, θα πρέπει σύμφωνα με την συνθήκη 2.42, ο ημιαγωγός να διαθέτει ενεργειακό χάσμα μικρότερο του 2,1 eV.