

ΔΗΜΟΚΡΙΤΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΡΑΚΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ  
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΤΕΧΝΙΚΩΝ ΚΑΙ  
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΗΜΗΤΡΑ ΓΚΙΡΓΚΙΝΟΥΔΗ  
Επίκουρος Καθηγήτρια Δ.Π.Θ.

ΕΚΔΟΣΗ  
ΔΗΜΟΚΡΙΤΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΡΑΚΗΣ

ΞΑΝΘΗ 2011

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η συνεχόμενη με γοργούς ρυθμούς ανάπτυξη της Ηλεκτροτεχνίας και Ηλεκτρονικής θέτει πολλούς προβληματισμούς στην επιστήμη των υλικών. Έτσι ο Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών είναι αναγκασμένος τώρα περισσότερο από άλλες φορές να αναπτύξει και να επεξεργαστεί νέα υλικά για τις περιοχές της Ηλεκτροτεχνίας και της Ηλεκτρονικής. Οι παράγοντες που το επιβάλλουν είναι:

- Η βελτίωση των ιδιοτήτων των υλικών που ήδη χρησιμοποιούνται με σκοπό την αύξηση της απόδοσης, βελτίωση της ασφάλειας λειτουργίας, την αύξηση της διάρκειας ζωής καθώς και τη μείωση των εξόδων παραγωγής και λειτουργίας των ηλεκτροτεχνικών και ηλεκτρονικών προϊόντων.
- Η συνεχόμενη μείωση του όγκου των ηλεκτροτεχνικών και ηλεκτρονικών προϊόντων με απώτερο σκοπό τη βελτίωση της σχέσης μάζα-απόδοση (ισχύς).
- Η αύξηση της πυκνότητας ολοκλήρωσης με συνεχή μείωση των διαστάσεων ηλεκτρονικών διατάξεων και υποσυστημάτων.

Τα υλικά της Ηλεκτροτεχνίας και Ηλεκτρονικής συναντάει κανείς κύρια σε τρεις τύπους: μέταλλα, κεραμικά και πολυμερή. Ανάλογα με τις ιδιότητες και τις εφαρμογές τους μπορούμε να τα κατατάξουμε στις εξής κατηγορίες: αγωγικά υλικά, ημιαγωγικά υλικά, μονωτικά υλικά, υλικά επαφών, υλικά αντιστάσεων, μαγνητικά υλικά, και υλικά οπτοηλεκτρονικής.

Για την επιτυχή χρησιμοποίηση των παραπάνω υλικών δεν αρκεί μόνο η γνώση των μακροϊδιοτήτων και μικροϊδιοτήτων τους· απαιτείται και η πλήρης κατανόηση της συσχέτισης μεταξύ δομής και των ιδιοτήτων των υλικών. Έτσι μπορεί κανείς να στραφεί περισσότερο στη βέλτιστη λύση από τεχνική και οικονομική άποψη. Για την υλοποίηση του παραπάνω στόχου θα πρέπει να δοθεί βάρος στα κριτήρια επιλογής των παραπάνω υλικών. Στα κριτήρια αυτά ανήκουν μεταξύ άλλων και οι ιδιότητες αναφορικά με τον σκοπό χρήσης, την ικανότητα επεξεργασίας (συμπεριλαμβανομένων και των απαιτούμενων μηχανημάτων) και τη δυνατότητα αντικατάστασής τους π.χ. σε περίπτωση σταδιακής μείωσης αποθεμάτων πρώτων υλών, καθώς και το κόστος σε σχέση με την απόδοση και την επεξεργασία.

Δήμητρα Γκιργκινούδη  
Επίκουρος καθηγήτρια

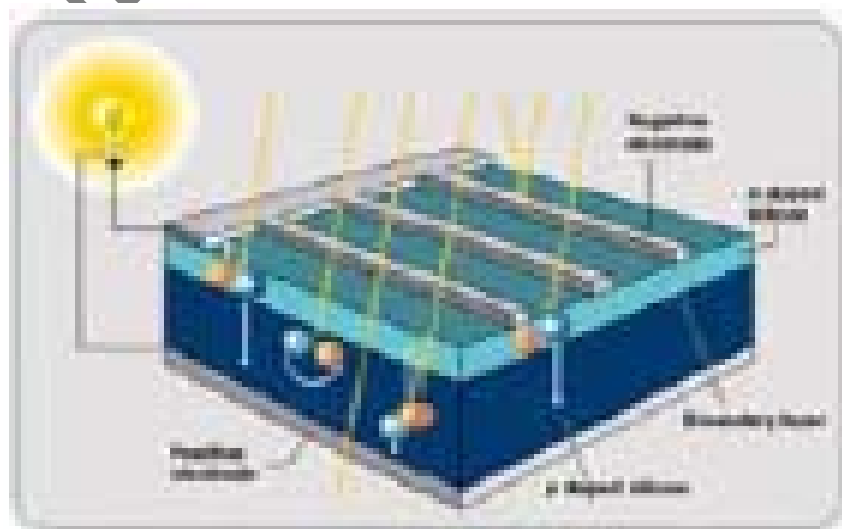
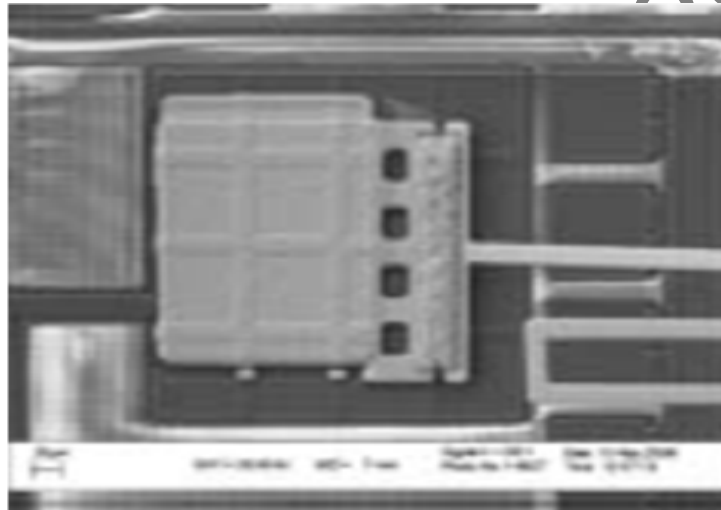
Φεβρουάριος 2011



Φυσικός Χαλκός (Cu)



Χαλκός σε ολοκληρωμένο κύκλωμα, IBM



[www.solar-is-future.com](http://www.solar-is-future.com)

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

### ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ: ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ-ΔΕΣΜΟΙ- ΤΥΠΟΙ ΣΤΕΡΕΩΝ

i.1.	Ατομικό πρότυπο-Στοιχειώδεις έννοιες κβαντομηχανικής	1
i.2.	Περιγραφή κβαντικής κατάστασης ηλεκτρονίου	2
i.3.	Ηλεκτρονική δομή των στοιχείων	5
i.4.	Περιοδικός πίνακας στοιχείων	6
i.5.	Ατομικοί δεσμοί	8
i.5.1.	Δυνάμεις δεσμών και ενέργειες	8
i.5.2.	Ιοντικός ή ετεροπολικός δεσμός-ιοντικά στερεά	10
i.5.3.	Ομοιοπολικός δεσμός-ομοιοπολικά στερεά	12
i.5.4.	Μεταλλικός δεσμός-Μεταλλικά στερεά	16
i.5.5.	Δευτερεύοντες δεσμοί	19
	Ασκήσεις	21

### ΠΡΩΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ

1.1.	Τύποι κρυσταλλικών υλικών	23
1.2.	Τέλειες περιοδικές δομές	24
1.2.1.	Πλέγμα και δομή	24
1.2.2.	Πλέγματα Bravais	27
1.2.3.	Δείκτες του Miller – Bravais κρυσταλλικών συστημάτων	30
1.3.	Μεταλλικές κρυσταλλικές δομές	33
1.4.	Ημιαγωγικές κρυσταλλικές δομές	40
1.5.	Περίθλαση ακτίνων X και προσδιορισμός κρυσταλλικών δομών	41
1.6.	Αντίστροφο Πλέγμα	44
1.7.	Πολυμορφισμός και αλλοτροπία	46
1.8.	Ανισοτροπία	46
	Ασκήσεις	47

## ΔΕΥΤΕΡΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΑΤΕΛΕΙΕΣ

2.1.	Εισαγωγή	51
2.2.	Σημειακές ατέλειες	51
2.3.	Γραμμικές ατέλειες ή εξαρθρώσεις	55
2.4.	Επίπεδες ατέλειες	57
	Ασκήσεις	59
2.5.	Διάχυση-μηχανισμοί	60
	Ασκήσεις	63

## ΤΡΙΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

3.1.	Εισαγωγή	65
3.2.	Θερμοχωρητικότητα-Ειδική θερμότητα	66
3.2.1.	Θερμοχωρητικότητα και Ειδική θερμότητα πλέγματος	66
3.2.2.	Ηλεκτρονική ειδική θερμότητα	70
3.2.3.	Άλλοι παράγοντες που συμβάλλουν στην ειδική θερμότητα	72
3.3.	Θερμική διαστολή	73
3.4.	Θερμική αγωγιμότητα στα στερεά υλικά	75
3.4.1.	Ηλεκτρονική θερμική αγωγιμότητα των μεταλλικών υλικών	77
3.4.2.	Θερμική αγωγιμότητα πλέγματος	79
	Ασκήσεις	83

**ΤΕΤΑΡΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ : ΘΕΩΡΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΖΩΝΩΝ ΣΤΑ  
ΣΤΕΡΕΑ-ΑΓΩΓΙΜΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

4.1.	Εισαγωγή	85
4.2.	Μεταφορείς ηλεκτρικών φορτίων και ηλεκτρική αγωγιμότητα	85
4.3.	Δομές ενεργειακών ζωνών των μετάλλων-ημιαγωγών-μονωτών	87
4.4.	Αγωγιμότητα με βάση το μοντέλο ενεργειακών ζωνών και ατομικών δεσμών	91
4.5.	Πυκνότητα καταστάσεων-Κατανομή Fermi-Dirac-ενεργός μάζα	93
	Ασκήσεις	99

**ΠΕΜΠΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ : ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΑ-  
ΑΝΤΙΣΤΑΤΕΣ**

5.1.	Εισαγωγή	101
5.2.	Οι σπουδαιότερες ιδιότητες των μεταλλικών υλικών	101
5.3.	Ηλεκτρική αγωγιμότητα	104
5.4.	Πειραματική ηλεκτρική ειδική αντίσταση των μετάλλων	109
5.5.	Ειδικές ηλεκτρικές χρήσεις μετάλλων και κραμάτων	114
5.6.	Απώλειες ενέργειας κατά την ηλεκτρική αγωγιμότητα	115
	Ασκήσεις	118

**ΕΚΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΑ ΥΛΙΚΑ**

6.1.	Εισαγωγή	119
6.2.	Αμιγείς ημιαγωγοί	119
6.3.	Ενδογενής αγωγιμότητα-Αμιγείς ημιαγωγοί	120
6.4.	Συγκέντρωση φορέων στους ενδογενείς ημιαγωγούς : $n_0, p_0$ και Στάθμη Fermi $E_F$	123
6.5.	Ημιαγωγοί με προσμίξεις (εξωγενείς)	126
6.6.	Συγκέντρωσης φορέων σε ημιαγωγούς με προσμίξεις	131
6.7.	Ειδική αγωγιμότητα στους ημιαγωγούς	134
6.8.	Ηλεκτρονικά στοιχεία ημιαγωγών	138
	Ασκήσεις	145

### ΕΒΔΟΜΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

7.1.	Εισαγωγή	147
7.2.	Συνοπτική εικόνα της ειδικής αντίστασης μεταλλικών, ημιαγωγικών και μονωτικών υλικών	147
7.3.	Πόλωση της ύλης	150
7.3.1.	Διάνυσμα της Πόλωσης P	150
7.3.2.	Σχετική διαπερατότητα ή διηλεκτρική σταθερά	151
7.3.3.	Πόλωση σε μικροσκοπική κλίμακα: τοπικό ηλεκτρικό πεδίο, σχέση Clausius – Mossotti.	155
7.4.	Τύποι πόλωσης	156
7.5.	Διηλεκτρικά σε εναλλασσόμενα πεδία	158
7.6.	Εξάρτηση από τη συχνότητα: Διηλεκτρική σταθερά	165
7.7.	Διηλεκτρική αντοχή	171
7.8.	Σιδηροηλεκτρικά υλικά	173
7.9.	Πιεζοηλεκτρικότητα	177
7.10.	Χρήση διηλεκτρικών υλικών	179
	Ασκήσεις	182
	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>183</b>

|

Δ.Γ.ΚΙΡΤΓΚΙΝΟΥΔΗ-2011



## ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ-ΔΕΣΜΟΙ-ΤΥΠΟΙ ΣΤΕΡΕΩΝ

Σημαντικές ιδιότητες των στερεών υλικών καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από την ηλεκτρονική δομή των ατόμων και τις υπάρχουσες αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων ή μορίων, δηλαδή τους δεσμούς. Για να εξηγήσουμε τις μακροσκοπικές ιδιότητες της στερεάς ύλης (ηλεκτρικές, οπτικές, θερμικές) στηρίζομαστε στις ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα ηλεκτρόνια και τους ιοντικούς πυρήνες του στερεού υλικού και σε ορισμένες στοιχειώδεις έννοιες της κβαντομηχανικής. Επομένως, κρίνεται απαραίτητο να αναφερθούμε αρχικά στις έννοιες αυτές και στη συνέχεια στις ατομικές δυνάμεις, τους δεσμούς καθώς και στους τύπους των στερεών.

#### i.1. Ατομικό πρότυπο-Στοιχειώδεις έννοιες κβαντομηχανικής

Το γενικό πρότυπο που ισχύει για τα άτομα είναι ότι τα πρωτόνια και τα νετρόνια αποτελούν τον πυρήνα γύρω από τον οποίο στρέφονται τα ηλεκτρόνια σε καθορισμένες τροχιές (orbits). Ο Bohr (1913) θεώρησε τις τροχιές κυκλικές και ότι η ενέργειά τους είναι κβαντισμένη. Η παραδοχή όμως αυτή δε στάθηκε ικανή να εξηγήσει τα ατομικά φάσματα εκπομπής, οπότε άρχισαν προσπάθειες βελτίωσης του προτύπου αυτού. Ένα σημαντικό βήμα έγινε από τον Heisenberg με την περίφημη αρχή της αβεβαιότητας

$$\Delta p_x \Delta x \geq h/2\pi$$

i.1

όπου  $\Delta p_x$  και  $\Delta x$  οι αβεβαιότητες στην ορμή και τη θέση ενός ηλεκτρονίου ( $h$  είναι η σταθερά του Planck,  $h=6,62 \times 10^{-34}$  J.s), αποδεικνύοντας ότι είναι αδύνατο να υπολογίσουμε σε μία ορισμένη χρονική στιγμή και την ταχύτητα και την ακριβή θέση ενός ηλεκτρονίου. Επομένως, η νετερμινιστική ιδέα του Bohr για πλήρως καθορισμένες τροχιές του ηλεκτρονίου ήταν ουτοπική και έπρεπε να αντικατασταθεί με την πιθανότητα να βρίσκεται ένα ηλεκτρόνιο σε μία θέση ή πιο σωστά σε μία περιοχή του τρισδιάστατου χώρου γύρω από τον πυρήνα.

Ο De Broglie το 1924 έδωσε την πρώτη απάντηση με τη θεωρία των υλοκυμάτων, σύμφωνα με την οποία κάθε κινούμενο σωματίδιο συνδέεται άμεσα με

ένα κύμα, το υλοκύμα, του οποίου το μήκος κύματος  $\lambda$  συνδέεται με την ορμή του σωματιδίου  $p$  με τη σχέση

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{i.2}$$

και η ενέργειά του δίνεται από τη σχέση

$$E = h \cdot \nu \quad \text{i.3}$$

όπου  $\nu$  η συχνότητα του αντίστοιχου κύματος. Αυτό σημαίνει ότι είναι δυνατή η περιγραφή της κίνησης των ηλεκτρονίων με τις διαφορικές εξισώσεις των κλασσικών κυμάτων.

Στη συνέχεια, ο Schrodinger το 1926 παρουσίασε μία λύση στο πρόβλημα, αφού στηρίχτηκε στην εξίσωση κίνησης μίας χορδής με ακίνητα άκρα στην οποία δημιουργείται ένα στάσιμο κύμα. Κατέληξε στην ομώνυμη εξίσωση που λαμβάνει υπόψη τη διττή φύση του ηλεκτρονίου (σωματίδιο-κύμα) και γι' αυτό περιγράφει με μεγαλύτερη ακρίβεια την κίνησή του.

**Η γνωστή εξίσωση Schrodinger** στο σύστημα των καρτεσιανών συντεταγμένων (άξονες  $x, y, z$ ) έχει τη μορφή

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad \text{ή} \quad \text{i.4}$$

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0 \quad \text{i.5}$$

και μας δίνει την ανεξάρτητη από το χρόνο κυματική συμπεριφορά ενός ηλεκτρονίου μάζας  $m$  και ενέργειας  $E$  μέσα σε έναν χώρο που έχει δυναμική ενέργεια  $V(x,y,z)$ . Για να λυθεί απαιτείται να γνωρίζουμε τη συνάρτηση της δυναμικής ενέργειας  $V(x, y, z)$  του ηλεκτρονίου και τις οριακές και αρχικές συνθήκες (εκτός του σκοπού του μαθήματος). Η λύση της εξίσωσης του Schrodinger είναι **η κυματοσυνάρτηση  $\Psi(x, y, z)$ , η οποία ονομάζεται ιδιοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου και η ενεργειακή του κατάσταση ιδιοκατάσταση ή ιδιοτιμή.**

## i.2. Περιγραφή ενεργειακής κατάστασης ηλεκτρονίου

Οι λύσεις της εξίσωσης του Schrodinger είναι μαθηματικές συναρτήσεις π.χ.  $\Psi_1, \Psi_2, \dots$  που αντιστοιχούν σε ορισμένες τιμές ενέργειας  $E_1, E_2, \dots$ . Οι λύσεις που βρίσκονται μ' αυτόν τον τρόπο εξαρτώνται από τρεις ακέραιους αριθμούς που είναι οι γνωστοί τρεις κβαντικοί αριθμοί  $n, l, m_l$ . Έτσι για κάθε διαφορετικό συνδυασμό

των τριών αυτών αριθμών υπάρχει μία κυματοσυνάρτηση  $\Psi_{n,l,m_l}(x,y,z)$ . Η γραφική της απεικόνιση στο χώρο δίνει την περιοχή στην οποία μπορεί να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε μία δεδομένη χρονική στιγμή, δηλαδή περιγράφει τη χωρική κατανομή του ηλεκτρονίου. Η κυματοσυνάρτηση  $\Psi_{n,l,m_l}(x,y,z)$  ονομάζεται τροχιακό (orbital) και χαρακτηρίζεται από ορισμένη ενέργεια  $E$ . Το τετράγωνο της κυματοσυνάρτησης  $|\Psi_{n,l,m_l}(x,y,z)|^2$  μας δίνει την πιθανότητα να βρούμε το ηλεκτρόνιο στο σημείο του χώρου με συντεταγμένες  $x,y,z$  (ανά μονάδα όγκου). Συνεπώς, κάθε συνδυασμός των τιμών των τριών κβαντικών αριθμών  $n, l, m_l$  αντιστοιχεί σε μία ορισμένη ενεργειακή κατάσταση (ή στάθμη), δηλαδή ορίζει ένα συγκεκριμένο τροχιακό και ειδικότερα, την κατανομή του ηλεκτρονικού νέφους.

Ο **κύριος κβαντικός αριθμός  $n$**  παίρνει ακέραιες τιμές  $n=1, 2, 3, 4, \dots, \infty$  και αντιστοιχεί στην ενέργεια ενός ηλεκτρονίου στο άτομο. Δηλαδή καθορίζει τα κύρια ενεργειακά επίπεδα (ή κύριες ενεργειακές καταστάσεις) σε ένα άτομο. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του  $n$ , τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από τον πυρήνα και κατέχουν μεγαλύτερη δυναμική ενέργεια. Οι τιμές  $n=1, 2, 3, 4, \dots$  συμβολίζονται ως στοιβάδες K, L, M, N, .. Σε κάθε στοιβάδα υπάρχουν υποστοιβάδες που καθορίζονται από τον κβαντικό αριθμό  $l$ .

Ο **δευτερεύοντας κβαντικός αριθμός  $l$**  καθορίζει την τροχιακή στροφορμή του ηλεκτρονίου, δηλαδή το σχήμα των διαφόρων τύπων ατομικών τροχιακών. Συνεπώς, προσδιορίζει τα διάφορα ενεργειακά επίπεδα (υποστοιβάδες) στα οποία διαιρούνται τα κύρια ενεργειακά επίπεδα (στοιβάδες) που περιγράφονται από τον κύριο κβαντικό αριθμό  $n$ . Ο αριθμός  $l$  μπορεί να πάρει συγκεκριμένες ακέραιες τιμές  $0, 1, 2, 3, 4, \dots, n-1$  (όπου  $n$  ο κύριος κβαντικός αριθμός). Οι καταστάσεις που αντιστοιχούν στις τιμές  $l=0, 1, 2, 3$  ονομάζονται υποστοιβάδες s, p, d, f.

Ο **μαγνητικός κβαντικός αριθμός  $m_l$** : κάθε υποστοιβάδα περιλαμβάνει ένα ή περισσότερα τροχιακά (καταστάσεις ή στάθμες) που έχουν την ίδια ενέργεια (εκφυλισμένα τροχιακά), ανάλογα με τις δυνατές τιμές του  $m_l$ , τα οποία διαφοροποιούνται χωρικά ως προς την περιοχή στην οποία εμφανίζεται η μεγαλύτερη ηλεκτρονική πυκνότητα. Δηλαδή, καθορίζει τον προσανατολισμό του ηλεκτρονικού νέφους στο χώρο. Οι τιμές που μπορεί να πάρει είναι:  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ , δηλαδή ο συνολικός αριθμός  $m_l$  των τιμών είναι  $2l+1$ . Δηλαδή, το τροχιακό  $\Psi$  (ή  $\psi$ ) του ηλεκτρονίου εξαρτάται εκτός από τους αριθμούς  $n$  και  $l$ , και από τον αριθμό  $m_l$ . Επομένως, το τροχιακό s (για  $l=0$ ) είναι μοναδικό, ενώ υπάρχουν τρία ισοδύναμα τροχιακά (ίδιας ενέργειας) p:  $p_x, p_y, p_z$  (για  $l=1$ ), πέντε ισοδύναμα d τροχιακά (για  $l=2$ ) και επτά ισοδύναμα f τροχιακά (για  $l=3$ ).

Ένας τέταρτος κβαντικός αριθμός, ο κβαντικός αριθμός του spin απαιτείται για να καθοριστεί η ιδιοστροφορμή του ηλεκτρονίου στο τροχιακό.

Ο κβαντικός αριθμός του spin  $m_s$ . Το ηλεκτρόνιο σε ένα τροχιακό περιστρέφεται και γύρω από τον άξονά του και επομένως έχει ιδιοστροφορμή (spin). Λόγω του ηλεκτρικού φορτίου του δημιουργείται μαγνητική ροπή. Η φορά της μαγνητικής ροπής εξαρτάται μόνο από τη φορά της περιστροφής του ηλεκτρονίου, δηλαδή το spin είναι δεξιόστροφο ή αριστερόστροφο και συνεπώς οι τιμές που μπορεί να πάρει ο  $m_s$  είναι  $+1/2$  και  $-1/2$ .

Στο πίνακα i.1 φαίνεται η διάσπαση των βασικών ενεργειακών καταστάσεων K, L, M σε καταστάσεις κάθε φορά που παίρνουμε υπόψη και ένα καινούργιο κβαντικό αριθμό σύμφωνα με τις τιμές που μπορεί να πάρει ο νέος κβαντικός αριθμός. **Σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli δεν είναι δυνατό δύο ηλεκτρόνια να έχουν ίδιους και τους τέσσερις κβαντικούς αριθμούς  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ , και  $m_s$ .** Κάθε σετ των τιμών των  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ , και  $m_s$  αντιστοιχεί σε μία δυνατή ηλεκτρονική κατάσταση, δηλαδή σε μία κυματοσυνάρτηση  $\Psi_{n, l, m_l, m_s}$ , που όπως αναφέραμε ονομάζεται τροχιακό, το οποίο μπορεί να έχει κανένα ή μόνο ένα ηλεκτρόνιο. Συνεπώς, στην κατάσταση με τιμές  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ , μπορούν να υπάρχουν δύο καταστάσεις όταν λάβουμε υπόψη και τον αριθμό  $m_s$ , τις  $\Psi_{n, l, m_l, 1/2}$  και  $\Psi_{n, l, m_l, -1/2}$ . Για παράδειγμα, ένα ηλεκτρόνιο με κβαντικούς αριθμούς 2, 1, 1,  $1/2$  έχει μία συγκεκριμένη κυματοσυνάρτηση  $\Psi_{2, 1, 1, 1/2}$  και λέμε ότι βρίσκεται στην κατάσταση 2p (τροχιακό 2p) με  $m_l=1$  και spin πάνω. Η ενέργεια του τροχιακού θα είναι  $E_{2p}$ . Οι υποστοιβάδες s, p, d και f μπορούν να έχουν συνολικά 2, 6, 10 και 14 ηλεκτρόνια, αντίστοιχα. Το σύνολο των ηλεκτρονίων που έχουν τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό ανήκουν στην ίδια **στοιβάδα ή κύρια ενεργειακή κατάσταση ή στάθμη**. Οι στοιβάδες ονομάζονται **K(n=1), L(n=2), M(n=3)** κ.ο.κ. Ο τρόπος που κατανέμονται τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου στις διάφορες στοιβάδες αποτελεί την ηλεκτρονική δομή του. Θεωρητικά κάθε στοιβάδα έχει  $2n^2$  ηλεκτρόνια.

**Πίνακας i.1.** Διάτρηση των κύριων ενεργειακών καταστάσεων σε τροχιακά (καταστάσεις)

Κβαντικοί αριθμοί			Τροχιακά		Αριθμός ηλεκτρονίων	Ολικός αριθμός ηλεκτρονίων
n	l	$m_l$	Είδος	Αριθμός		
1	0	0	s	1	$2 \times 1 = 2$	<b>2</b>
2	0	0	s	1	$2 \times 1 = 2$	<b>8</b>
	1	-1,0,+1	p	3	$2 \times 3 = 6$	
3	0	0	s	1	$2 \times 1 = 2$	<b>18</b>
	1	-1,0,+1	p	3	$2 \times 3 = 6$	
	2	-2,1,0,+1,+2	d	5	$2 \times 5 = 10$	
4	0	0	s	1	$2 \times 1 = 2$	<b>32</b>
	1	-1,0,+1	p	3	$2 \times 3 = 6$	
	2	-2,1,0,+1,+2	d	5	$2 \times 5 = 10$	
	3	-3,-2,1,0,+1,+2,+3	f	7	$2 \times 7 = 14$	

### ι.3. Ηλεκτρονική δομή των στοιχείων

Τα άτομα έχουν την τάση να αποκτήσουν μία ηλεκτρονική δομή με τη μικρότερη δυνατή ενέργεια, δηλαδή μεγαλύτερη ευστάθεια. Έτσι τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν πρώτα τα διαθέσιμα ατομικά τροχιακά χαμηλότερης ενέργειας και μετά εφόσον υπάρχει περίσσεια ηλεκτρονίων καταλαμβάνουν τροχιακά υψηλότερης ενέργειας (θεμελιώδη κατάσταση). Τα εκφυλισμένα τροχιακά (ισοδύναμης ενέργειας) καταλαμβάνονται πρώτα από μονήρη ηλεκτρόνια και εφόσον υπάρχουν επιπλέον ηλεκτρόνια δημιουργούνται ζεύγη με αντιπαράλληλο spin. Τα άτομα που διαθέτουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια παρουσιάζουν την ιδιότητα του παραμαγνητισμού, ενώ αυτά που δεν έχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια εμφανίζουν την ιδιότητα του διαμαγνητισμού.

Η ηλεκτρονική δομή (διαμόρφωση) των στοιχείων δίνεται στον πίνακα ι.2. Από το υδρογόνο μέχρι το αργό ( $z=18$ ) όλα πηγαίνουν ομαλά και στα επόμενα δύο στοιχεία το κάλιο ( $z=19$ ) και το ασβέστιο ( $z=20$ ), συμπληρώνονται αντί των 3d τροχιακών τα ενεργειακά χαμηλότερα 4s τροχιακά. Η κανονικότητα στη διαδοχική τοποθέτηση των ηλεκτρονίων διαταράσσεται στα μεταβατικά στοιχεία. Από το σκάνδιο ( $z=21$ ) αρχίζει η συμπλήρωση των 3d τροχιακών και αρχίζει η δημιουργία της πρώτης σειράς των μεταβατικών ( $z=21$  ως  $z=28$ ). Παρατηρούμε ότι στο χαλκό ( $z=29$ ) η σειρά επανέρχεται στην κανονική, δηλαδή η διαμόρφωση  $3d^{10}4s^1$  είναι πιο ευσταθής από τη  $3d^9 4s^2$ .

Μετά το στρόντιο, Sr ( $Z=38$ ), στο ύτριο, Y, ( $Z=39$ ) το 39<sup>ο</sup> ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει κενά εσωτερικά 4d τροχιακά και αρχίζει η δεύτερη σειρά των μεταβατικών στοιχείων (δέκα στοιχεία, από το ύτριο μέχρι το κάδμιο). Από το λανθάνιο και πέρα, τα 14 ηλεκτρόνια τοποθετούνται στα κενά 4f τροχιακά και δημιουργείται η πρώτη σειρά των εσω-μεταβατικών στοιχείων οι λανθανίδες. Με τον ίδιο τρόπο δημιουργείται και η δεύτερη σειρά των εσω-μεταβατικών στοιχείων οι γνωστές ακτινίδες από το θόριο, Th ( $z=90$ ) μέχρι το λωρέντσιο, Lw ( $Z=103$ ) (βλέπε περιοδικό πίνακα). Η τελευταία στοιβάδα κάθε στοιχείου στην οποία υπάρχουν ηλεκτρόνια ονομάζεται **στοιβάδα σθένους** και τα ηλεκτρόνια της, ηλεκτρόνια σθένους (valence electrons). Με αυτά τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρά το άτομο με το περιβάλλον του. Η στοιβάδα σθένους μπορεί να έχει μέχρι 8 ηλεκτρόνια (κανόνας του Bury). Τα 8 ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους αποτελούν ευσταθή κατάσταση και τα στοιχεία παίρνουν ή αποβάλλουν έναν αριθμό ηλεκτρονίων προκειμένου να συμπληρώσουν την εξωτερική τους στοιβάδα. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παίρνει ή δίνει ένα στοιχείο για το σκοπό αυτό αποτελεί το σθένος του, αρνητικό ή θετικό, αντίστοιχα. Τα ευγενή αέρια έχουν συμπληρωμένη τη στοιβάδα σθένους με 8 ηλεκτρόνια εκτός από το ήλιο που έχει 2 και επομένως θεωρούνται με σθένος μηδέν.

#### ι.4. Περιοδικός πίνακας στοιχείων

Όλα τα στοιχεία έχουν ταξινομηθεί σύμφωνα με την ηλεκτρονική δομή τους στον περιοδικό πίνακα (πίνακας ι.3). Ο αύξοντας αριθμός αυτής της κατάταξης είναι ο ατομικός αριθμός. Τα στοιχεία που βρίσκονται στην ίδια στήλη ή ομάδα έχουν

**Πίνακας ι.2** Διαδοχή στην κατάληψη των ενεργειακών σταθμών από ηλεκτρόνια σε διάφορα στοιχεία (μη διεγερμένη κατάσταση)

Στοιχείο		(n = 1)	(n = 2)		(n = 3)			(n = 4)			
Σύμβολο	Z	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
H	1	1									
He	2	2									
Li	3	2	1								
Be	4	2	2								
B	5	2	2	1							
C	6	2	2	2							
N	7	2	2	3							
O	8	2	2	4							
F	9	2	2	5							
Ne	10	2	2	6							
Na	11	2	2	6	1						
Mg	12	2	2	6	2						
Al	13	2	2	6	2	1					
Si	14	2	2	6	2	2					
P	15	2	2	6	2	3					
S	16	2	2	6	2	4					
Cl	17	2	2	6	2	5					
Ar	18	2	2	6	2	6					
K	19	2	2	6	2	6		1			
Ca	20	2	2	6	2	6		2			
Sc	21	2	2	6	2	6	1	2			
Ti	22	2	2	6	2	6	2	2			
V	23	2	2	6	2	6	3	2			
Cr	24	2	2	6	2	6	5	1			
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2			
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2			
Co	27	2	2	6	2	6	7	2			
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2			
Cu	29	2	2	6	2	6	10	1			
Zn	30	2	2	6	2	6	10	2			
Ga	31	2	2	6	2	6	10	2	1		
Ge	32	2	2	6	2	6	10	2	2		
As	33	2	2	6	2	6	10	2	3		
Se	34	2	2	6	2	6	10	2	4		
Br	35	2	2	6	2	6	10	2	5		
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6		

Πίνακας i.3

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	O		
H 1 1,008 h.c.p.	σύμβολο														He 2 4,002 h.c.p.		
Li 3 6,941 b.c.c.	Be 4 9,012 h.c.p.	Au 79 — ατομικός αριθμός 196,97 — ατομικό βάρος f.c.c. — κρυσταλλική δομή: C=κυβικό b.c.c.=ενδοκεντρωμένο κυβικό, f.c.c.=ολοεδρικά κεντρωμένο hex=εξαγωνικό, h.c.p.=εξαγωνικό συσσωμάτωσης, d.c.=κυβικό αδάμαντος, tetr=τετραγωνικό, rhom=ρομβοεδρικό, mon= μονοκλινές και O=ορθορομβικό										B 5 10,81 tetr	C 6 12,01 hex	N 7 14,006 C	O 8 15,999 mon	F 9 18,998 mon	Ne 10 20,179 b.c.c.
Na 11 22,989 b.c.c.	Mg 12 24,305 h.c.p.											Al 13 26,981 f.c.c.	Si 14 28,086 d.c.	P 15 30,974 O	S 16 32,06 O	Cl 17 35,453 O	Ar 18 39,948 f.c.c.
K 19 39,102 b.c.c.	Ca 20 40,08 f.c.c.	Sc 21 44,956 h.c.p.	Ti 22 47,90 h.c.p.	V 23 50,941 b.c.c.	Cr 24 51,996 b.c.c.	Mn 25 54,938 C	Fe 26 55,847 b.c.c.	Co 27 58,933 h.c.p.	Ni 28 58,71 f.c.c.	Cu 29 63,546 f.c.c.	Zn 30 65,37 h.c.p.	Ga 31 69,72 O	Ge 32 72,59 d.c.	As 33 74,922 rhom	Se 34 78,96 hex	Br 35 79,904 O	Kr 36 83,80 f.c.c.
Rb 37 85,468 b.c.c.	Sr 38 87,62 f.c.c.	Y 39 88,906 h.c.p.	Zr 40 91,22 h.c.p.	Nb 41 92,906 b.c.c.	Mo 42 95,94 b.c.c.	Tc 43 98,906 h.c.p.	Ru 44 101,07 h.c.p.	Rh 45 102,91 f.c.c.	Pd 46 106,4 f.c.c.	Ag 47 107,87 f.c.c.	Cd 48 112,40 h.c.p.	In 49 114,82 tetr	Sn 50 118,69 tetr	Sb 51 121,75 rhom	Te 52 127,60 hex	I 53 126,90 O	Xe 54 131,30 f.c.c.
Cs 55 132,90 b.c.c.	Ba 56 137,34 b.c.c.	57-71 *	Hf 72 178,49 h.c.p.	Ta 73 180,95 b.c.c.	W 74 183,85 b.c.c.	Re 75 186,2 h.c.p.	Os 76 190,2 h.c.p.	Ir 77 192,22 f.c.c.	Pt 78 195,09 f.c.c.	Au 79 196,97 f.c.c.	Hg 80 200,59 rhom	Tl 81 204,37 h.c.p.	Pb 82 207,19 f.c.c.	Bi 83 208,98 rhom	Po 84 (209) C	At 85 (210) ?	Rn 86 (222) ?
Fr 87 (223) ?	Ra 88 226,02 b.c.c.	89-103 * *															
* Λανθανίδες ή σπάνιες γαίες			La 57 138,90 hex	Ce 58 140,12 f.c.c.	Pr 59 140,91 hex	Nd 60 144,24 hex	Pm 61 (145) hex	Sm 62 150,4 hex	Eu 63 151,96 b.c.c.	Gd 64 157,25 h.c.p.	Tb 65 158,93 h.c.p.	Dy 66 162,50 h.c.p.	Ho 67 164,93 h.c.p.	Er 68 167,26 h.c.p.	Tm 69 168,93 h.c.p.	Yb 70 173,04 f.c.c.	Lu 71 174,97 h.c.p.
** Ακτινίδες			Ac 89 (227) f.c.c.	Th 90 232,04 f.c.c.	Pa 91 231,04 tetr	U 92 238,03 O	Np 93 237,05 O	Pu 94 (244) mon	Am 95 (243) hex	Cm 96 (247) hex	Bk 97 (247) hex	Cf 98 (251) ?	Es 99 (254) ?	Fm 100 (257) ?	Md 101 (258) ?	No 102 (259) ?	Lr 103 (260) ?

παρόμοιες χημικές και φυσικές ιδιότητες. Κάθε ομάδα χαρακτηρίζεται από ένα λατινικό αριθμό και από το γράμμα A ή B. Στον περιοδικό πίνακα υπάρχουν 32 ομάδες και επτά οριζόντιες σειρές που αποτελούν τις επτά περιόδους. Οι ιδιότητες των στοιχείων στις διάφορες περιόδους μεταβάλλονται περιοδικά και βαθμιαία.

Τα στοιχεία των ομάδων IA, IIA, IIIA κ.τ.λ. έχουν τόσα ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα, όση είναι και η τάξη της ομάδας τους. Τα στοιχεία της ομάδας IA, εκτός από το υδρογόνο λέγονται αλκάλια, της IIA ομάδας λέγονται αλκαλικές γαίες και πρέπει να αποβάλλουν ένα και δύο ηλεκτρόνια, αντίστοιχα προκειμένου να αποκτήσουν συμπληρωμένη την εξωτερική τους στοιβάδα. Τα στοιχεία της ομάδας VII B λέγονται αλογόνα και της ομάδας 0, ευγενή αέρια. Τα ευγενή αέρια είναι αδρανή στοιχεία, δηλαδή δεν αντιδρούν με άλλα στοιχεία ή ενώσεις. Αντίθετα τα αλκάλια και τα αλογόνα είναι πολύ δραστικά στοιχεία. Τα στοιχεία από την ομάδα III B μέχρι την VIII, αποτελούν τα μεταβατικά μέταλλα, τα οποία έχουν κατά ένα μέρος συμπληρωμένες τις υποστοιβάδες d και μερικές φορές ένα ή δύο ηλεκτρόνια στην υψηλότερη ενεργειακή στάθμη. Οι ομάδες IIIA, IVA και VA παρουσιάζουν ενδιάμεσα χαρακτηριστικά μεταξύ μετάλλων και αμετάλλων, εξαιτίας της δομής των ηλεκτρονίων σθένους.

Η ενέργεια που χρειάζεται να απορροφηθεί για να χάσει ένα στοιχείο ένα ηλεκτρόνιο από τη στοιβάδα σθένους λέγεται **ενέργεια ιονισμού** (ionization energy). Η ενέργεια που ελευθερώνεται όταν ένα ηλεκτρόνιο προσλαμβάνεται από ένα άτομο (ουδέτερο) λέγεται **ηλεκτρονική συγγένεια** (electron affinity) Και τα δύο

μετριοούνται σε eV/άτομο. Τα αλκαλιμέταλλα έχουν τις μικρότερες ενέργειες ιονισμού, ενώ τα αλογόνα έχουν τις μεγαλύτερες τιμές ηλεκτρονικής συγγένειας.

## i.5. Ατομικοί δεσμοί

### i.5.1. Δυνάμεις δεσμών και ενέργειες

Οι δυνάμεις που συνδέουν τα άτομα μεταξύ τους (δεσμός) καθώς και ο τρόπος με τον οποίο τακτοποιούνται τα άτομα (δομή) για να σχηματίσουν τα στερεά καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητές τους. Οι διάφοροι τύποι δεσμών εξαρτώνται κυρίως από τον τρόπο με τον οποίο είναι διευθετημένα τα ηλεκτρόνια γύρω από τους πυρήνες (δηλαδή τη θέση που κατέχουν στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων) και οφείλονται στην τάση όλων σχεδόν των ατόμων να αποκτήσουν μία σταθερότερη ηλεκτρονική δομή, αυτή των ευγενών αερίων.

Η ύπαρξη δεσμού μεταξύ δύο ατόμων συνεπάγεται την εξάσκηση του ενός πάνω στο άλλο ελκτικής δύναμης  $F_A (>0)$ , η φύση της οποίας εξαρτάται από το είδος του δεσμού. Το γεγονός ότι τα άτομα διατηρούνται σε μία απόσταση  $r=r_0$ , μπορεί να εξηγηθεί με την κλασική θεωρία από την ύπαρξη απωστικής δύναμης  $F_R (<0)$  που οφείλεται στην επικάλυψη των εξωτερικών ηλεκτρονικών στοιβάδων των δύο ατόμων. Το μέγεθος των δύο δυνάμεων κυμαίνεται ανάλογα με την απόσταση, η ακτίνα της απωστικής δύναμης είναι πάντοτε πολύ πιο μικρή από αυτήν της ελκτικής. Η συνολική δύναμη  $F$  μεταξύ των δύο ατόμων είναι το άθροισμα της ελκτικής και απωστικής δύναμης, δηλαδή  $F=F_A+F_R$ . Για μία τιμή της  $r=r_0$ , οι  $F_A$  και  $F_R$  εξισορροπούνται, ή αλλιώς έχουν ίσα μέτρα και αυτή θα είναι η θέση ισορροπίας που ονομάζεται μήκος δεσμού.

Γενικά είναι πιο εύκολο να υπολογίσουμε τις ηλεκτροστατικές ενέργειες από ότι τις δυνάμεις μεταξύ ατόμων. Η ηλεκτροστατική (δυναμική) ενέργεια ενός συστήματος με δύο άτομα δίνεται από τη σχέση

$$E = \int_{\infty}^r F dr = \int_{\infty}^r F_A dr + \int_{\infty}^r F_R dr = E_A + E_R \quad \text{i.6}$$

όπου  $E$ ,  $E_A$ , και  $E_R$  είναι αντίστοιχα η συνολική, ελκτική και απωστική ενέργεια. Για την αναλυτική έκφραση των  $E_A$  και  $E_R$  προτάθηκαν οι σχέσεις:

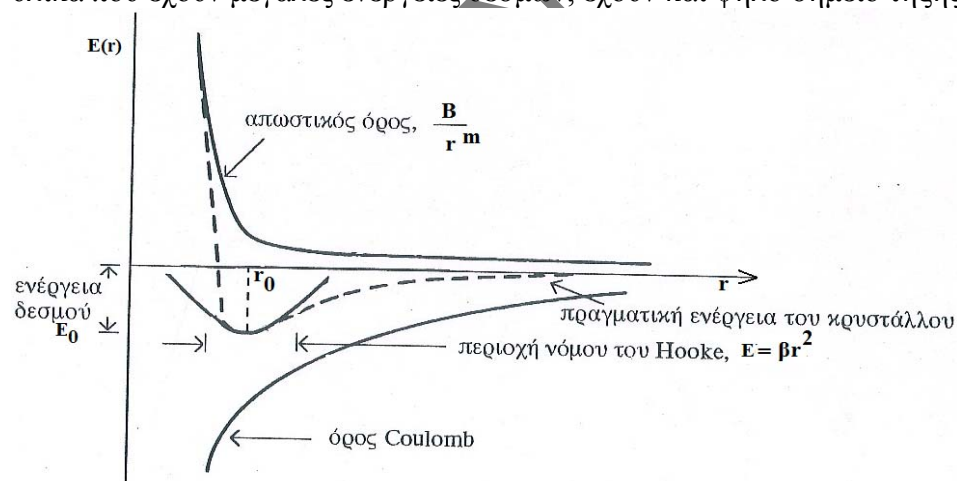
$$E = E_A + E_R = \frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m} \quad \text{i.7}$$



όπου  $A, B$  είναι σταθερές με  $A, B > 0$ . Για να έχει η απωθητική δύναμη ακτίνα δράσης μικρότερη από αυτήν της ελκτικής πρέπει να ισχύει  $n < m$ . Σαν παράδειγμα έχουμε το μοντέλλο Lennard-Jones για το δεσμό Van der Waals με  $n=6$  και  $m=12$ . Οι γραφικές παραστάσεις τους σαν συνάρτηση της απόστασης μεταξύ των δύο ατόμων φαίνονται στο σχήμα i.1. Η καμπύλη της συνολικής ενέργειας παρουσιάζει ένα φρέαρ (πηγάδι) δυναμικής ενέργειας γύρω από το ελάχιστο. Εδώ, η απόσταση ισορροπίας  $r_0$  είναι η απόσταση που διαχωρίζει τα άτομα στο ελάχιστο της καμπύλης της δυναμικής ενέργειας. Η **ενέργεια δεσμού** μεταξύ των δύο ατόμων  $E_0$  αντιστοιχεί στην ενέργειά τους στο σημείο του ελαχίστου. Εκφράζει την ενέργεια που απαιτείται για να διαχωρίσει τα δύο άτομα και να τα μεταφέρει σε άπειρη απόσταση. Για  $r=r_0$  η δύναμη αλληλεπίδρασης των δύο ατόμων είναι

$$F(r) = -\frac{\partial E(r)}{\partial r} \Big|_{r=r_0} \quad \text{i.8}$$

Στα στερεά πρέπει να συνυπολογιστούν οι αλληλεπιδράσεις δυνάμεων και ενεργειών μεταξύ πολλών ατόμων. Όμως κάθε άτομο μπορεί να συνδέεται με μία ενέργεια δεσμού, ανάλογη με την  $E_0$  που αναφέρθηκε πιο πάνω. Πολλές από τις ιδιότητες των υλικών εξαρτώνται από την  $E_0$ , το σχήμα της καμπύλης της ενέργειας συναρτήσει της απόστασης μεταξύ ατόμων, και το είδος του δεσμού. Για παράδειγμα, υλικά που έχουν μεγάλες ενέργειες δεσμών, έχουν και ψηλό σημείο τήξης.



**Σχήμα i.1.** Η εξάρτηση των απωστικών, ελκτικών και συνολικών ενεργειών από την απόσταση μεταξύ δύο ατόμων.

Επιπρόσθετα, η μηχανική ακαμψία (ή μέτρο ελαστικότητας) ενός υλικού εξαρτάται από το σχήμα της καμπύλης της  $E$  συναρτήσει του  $r$ . Για ένα σχετικά άκαμπτο υλικό, η κλίση της καμπύλης στη θέση  $r=r_0$  θα είναι πολύ απότομη. Οι κλίσεις είναι πιο ρηχές για πιο εύκαμπτα υλικά. Επιπλέον, το πόσο ένα υλικό διαστέλλεται με τη θέρμανση και συστέλλεται με την ψύξη (δηλαδή ο γραμμικός συντελεστής θερμικής διαστολής) σχετίζεται με το σχήμα της καμπύλης  $E$  συναρτήσει του  $r$ . Ένα βαθύ

φρέαρ που τυπικά υπάρχει σε υλικά με μεγάλες ενέργειες δεσμών, σχετίζεται με χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής και με σχετικά χαμηλές μεταβολές στις γεωμετρικές διαστάσεις λόγω των αλλαγών της θερμοκρασίας.

Στα ιοντικά, ομοιοπολικά και μεταλλικά στερεά, βρίσκουμε τρεις διαφορετικούς τύπους στοιχειωδών δεσμών (δεσμών) που είναι γενικά ισχυροί. Σε πολλά στερεά υλικά υπάρχουν επίσης και δευτερεύουσες δυνάμεις, όπως ο δεσμός διπόλου-διπόλου, ο δεσμός υδρογόνου και ο δεσμός Van der Waals, που είναι πολύ πιο ασθενείς και οφείλονται στις ηλεκτροστατικές έλξεις μεταξύ διπλών.

### **i.5.2. Ιοντικός ή ετεροπολικός δεσμός –ιοντικά στερεά**

Ο ιοντικός δεσμός εμφανίζεται στους ιοντικούς κρυστάλλους, που αποτελούνται από θετικά και αρνητικά ιόντα. Ο δεσμός αυτός οφείλεται στην ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση των αντίθετα φορτισμένων ιόντων που σχηματίζονται κατά την προσπάθεια των ατόμων να αποκτήσουν την ευσταθή ηλεκτρονική δομή των ευγενών αερίων αποβάλλοντας ηλεκτρόνια (σχηματίζοντας θετικά ιόντα) είτε προσλαμβάνοντας ηλεκτρόνια (σχηματίζοντας αρνητικά ιόντα).

Τα αλκαλικά μέταλλα και τα αλογόνα σχηματίζουν εύκολα φορτία. Ένα κλασικό παράδειγμα ετεροπολικού δεσμού είναι το NaCl . Η ηλεκτρονική δομή των ατόμων αυτών δίνεται στο σχήμα i.2. Το νάτριο έχει σχετικά μικρή ενέργεια ιονισμού (5,12eV) και έτσι εύκολα χάνει το μοναδικό του ηλεκτρόνιο σθένους, σχηματίζοντας ένα θετικό ιόν (δομή Ne). Το χλώριο έχει μεγάλη ηλεκτρονική συγγένεια (3,9 eV) και έτσι συλλαμβάνει το ηλεκτρόνιο, σχηματίζοντας ένα αρνητικό ιόν (δομή Ar). Η κατανομή του ηλεκτρονικού φορτίου στα ιόντα είναι σφαιρική, συνεπώς το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται από αυτά θα έχει σφαιρική συμμετρία. Τα δύο ιόντα έλκονται με δυνάμεις Coulomb

$$F_A(r) = -\frac{Z_1 e \cdot Z_2 e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{i.9}$$

όπου  $Z_1, Z_2$  είναι τα σθένη των δύο στοιχείων,  $r$  η απόσταση των δύο ιόντων. Όταν τα ιόντα πλησιάσουν αρκετά, τα ηλεκτρονικά νέφη αλλά και οι πυρήνες τους απωθούνται. Οι απωστικές δυνάμεις είναι πολύ ισχυρές σε πολύ μικρές αποστάσεις και δίνονται από τη σχέση

$$F_R(r) = \frac{C}{r^n} \quad \text{i.10}$$

όπου  $n$  μια σταθερά με τιμές μεταξύ 7 και 12, και  $C$  άλλη μια σταθερά. Η συνολική δύναμη μεταξύ των δύο ιόντων είναι

$$F_{\text{tot}}(r) = F_A(r) - F_R(r) = -\frac{Z_1 e \cdot Z_2 e}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{C}{r^n} \quad \text{i.11}$$

Για μια τιμή  $r_0$ , οι δύο δυνάμεις θα είναι ίσες, για  $F_{\text{tot}}(r)=0$ , αυτή θα είναι η θέση ισορροπίας  $r_0$ , που ονομάζεται **μήκος του δεσμού** και υπολογίζεται από τη σχέση  $F_{\text{tot}}(r_0)=0$ . Για να υπολογίσουμε την ενέργεια του δεσμού πρέπει να βρούμε τη δυναμική ενέργεια στη θέση  $r_0$  και δίνεται από τη σχέση:

$$E = \int_{\infty}^{r_0} F_{\text{tot}}(r) dr = \int_{\infty}^{r_0} -\frac{Z_1 e \cdot Z_2 e}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{C}{r^n} \quad \text{i.12}$$

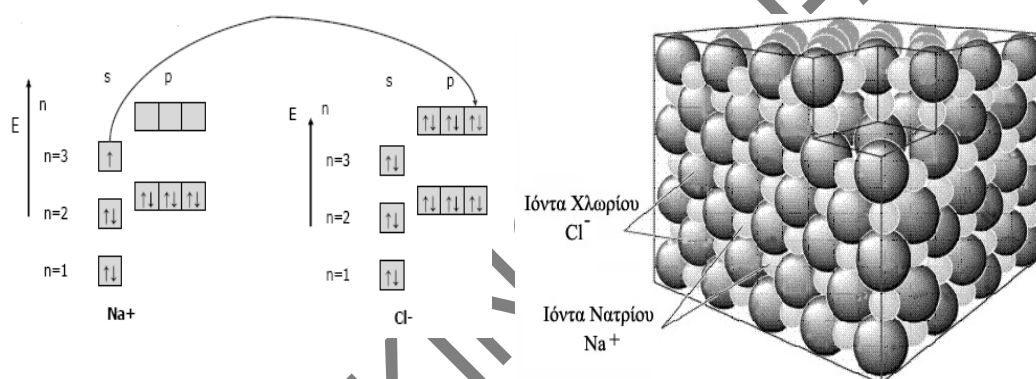
Στους ιοντικούς κρυστάλλους ο απωστικός όρος χρησιμοποιείται μόνο για τα πλησιέστερα γειτονικά ιόντα, δηλαδή πρόκειται για αλληλεπίδραση μικρής εμβέλειας. Αντίθετα, ο ηλεκτροστατικός όρος Coulomb οφείλεται στην αλληλεπίδραση κάθε ιόντος με τα πλησιέστερα γειτονικά ιόντα καθώς και με τα επόμενα, συνεπώς είναι μεγάλης εμβέλειας και αποτελεί την κύρια συνεισφορά στην ενέργεια δεσμού. Για να λάβουμε υπόψη την πληθώρα αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων στους ιοντικούς κρυστάλλους εισάγουμε μία σταθερή  $M$ , που ονομάζεται σταθερή του Madelung στον ελκτικό όρο Coulomb, οπότε ισχύει η σχέση

$$F_{\text{tot}}(r) = F_A(r) - F_R(r) = -\frac{MZ_1 e \cdot Z_2 e}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{C}{r^n} \quad \text{i.13}$$

Συνήθως, οι σχετικές μετατοπίσεις των ιόντων (ατόμων) από τη θέση ισορροπίας είναι πολύ μικρές  $\Delta r/r_0=10^{-5}$ , έτσι η κίνησή τους περιορίζεται σε μία μικρή περιοχή του ελαχίστου της καμπύλης της ενέργειας, που έχει παραβολική μορφή ίδια με τη δυναμική ενέργεια αρμονικού ταλαντωτή (σχήμα i.1). Συνεπώς, τα ιόντα (άτομα) του κρυστάλλου ταλαντώνονται ως αρμονικοί ταλαντωτές και υπακούουν το νόμο του Hooke ( $F=-cx$ ,  $E=cx^2/2$ ). Επειδή η ενέργεια δεσμού εξαρτάται από το σθένος, τα πολυσθενή στοιχεία σχηματίζουν ισχυρότερες από τα μονοσθενή στοιχεία ιοντικές ενώσεις, με υψηλό σημείο τήξης, όπως τα οξείδια  $MgO$ , σ.τ.  $2640^\circ C$ ,  $Al_2O_3$  σ.τ.  $2020^\circ C$ . Τα οξείδια αυτά είναι πυρίμαχα και ανήκουν στην κατηγορία των κεραμικών.

Σε αντίθεση με τον ομοιοπολικό δεσμό, ο ιοντικός δεσμός δεν είναι διευθυντικός. Κάθε θετικό ιόν έλκει όλα τα γειτονικά αρνητικά ιόντα και έλκεται αντίστοιχα από αυτά σε τρόπο ώστε σε κάθε σύνολο ατόμων, κάθε ιόν να τείνει να περιβάλλεται με όσο το δυνατό περισσότερα ιόντα αντίθετου ηλεκτρικού φορτίου με το μέγιστο αριθμό ατόμων που είναι δυνατόν να βρίσκονται ταυτόχρονα σε επαφή με το κεντρικά θεωρούμενο ιόν. Συνεπώς, στο κρυσταλλικό πλέγμα του  $NaCl$  κάθε ιόν νατρίου περιβάλλεται από το μέγιστο δυνατό αριθμό ιόντων χλωρίου που είναι έξι και

κάθε ιόν χλωρίου περιβάλλεται από το μέγιστο δυνατό αριθμό ιόντων νατρίου που είναι επίσης έξι, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ηλεκτροστατική ισορροπία σε κάθε ιόν, όπως φαίνεται στο σχήμα i.2. Οι ιοντικοί κρύσταλλοι αποτελούνται από διατάξεις ιόντων που έχουν στοιβαχτεί μαζί η μία πάνω στην άλλη με τέτοιο τρόπο, ώστε να μεγιστοποιείται η ελκτική δύναμη ανάμεσα στα ετερόνυμα ιόντα και να ελαχιστοποιείται η απωστική δύναμη ανάμεσα στα ομώνυμα ιόντα, δημιουργώντας μία κατάσταση ηλεκτροστατικής ισορροπίας στον κρύσταλλο. Ο αριθμός των ιόντων που περιβάλλουν ένα ορισμένο ιόν μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα ονομάζεται **αριθμός σύνταξης (coordination number)**. Στην περίπτωση του χλωριούχου νατρίου, όπου η αναλογία ιόντων  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι 1:1, οι αριθμοί συναρμογής των ιόντων χλωρίου και νατρίου είναι ίσοι. Στη γενική περίπτωση όπου η αναλογία ιόντων στο κρυσταλλικό στερεό δεν είναι 1:1, οι αριθμοί σύνταξης των ιόντων είναι διαφορετικοί μεταξύ τους



**Σχήμα i.2.** Ηλεκτρονική δομή των ατόμων Na και Cl, όπου κάθε τετράγωνο αντιστοιχεί σε ένα τροχιακό (αριστερά). Διάταξη των ιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα του χλωριούχου νατρίου (δεξιά).

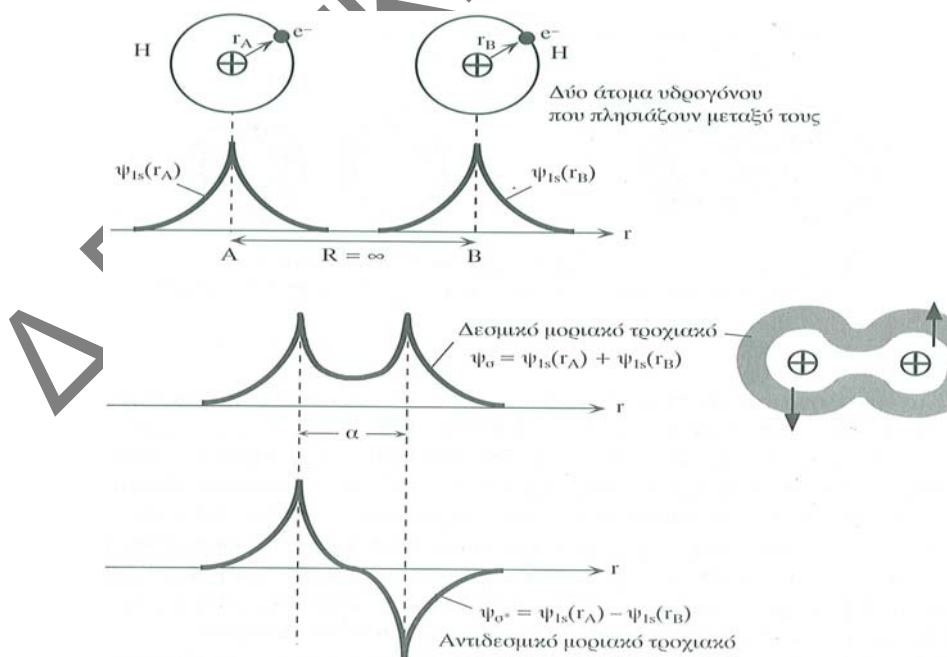
Επειδή δεν υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια στους ιοντικούς κρυστάλλους, αυτοί παρουσιάζουν μικρή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. Η έλλειψη ελεύθερων ηλεκτρονίων συνεπάγεται επίσης καλή οπτική διαπερατότητα σε ένα μεγάλο τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η οπτική απορρόφηση είναι περιορισμένη εκτός εάν η ενέργεια των φωτονίων είναι αρκετά μεγάλη ώστε να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από μία πλήρη ιοντική στοιβάδα ( $\sim 6 \text{ eV}$  που αντιστοιχεί στο τέλος της περιοχής του υπεριώδους).

### i.5.3. Ομοιοπολικός δεσμός-ομοιοπολικά στερεά

Ο δεσμός αυτός υπάρχει στους ομοιοπολικούς κρυστάλλους και η ύπαρξή του εστιάζεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ γειτονικών ατόμων τα οποία μοιράζονται τα ηλεκτρόνια σθένους. Το μοίρασμα ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται, όταν τα τροχιακά των

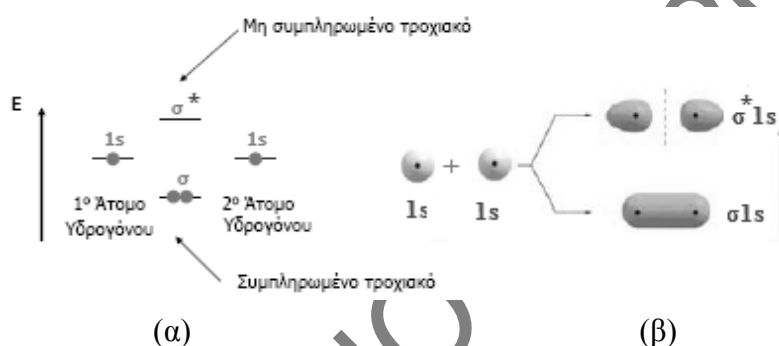
ηλεκτρονίων σθένους (δηλαδή οι κυματοσυναρτήσεις  $\psi_{n, l, m_l}$ ) των ατόμων που σχηματίζουν το δεσμό επικαλύπτονται μεταξύ τους κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να προκύπτει υψηλή ηλεκτρονική πυκνότητα στην περιοχή ανάμεσα στα άτομα του δεσμού (Orbital's overlap). Η προϋπόθεση για το σχηματισμό του ισχυρού ομοιοπολικού δεσμού είναι ότι κάθε άτομο θα έχει τουλάχιστον ένα τροχιακό  $\psi$  συμπληρωμένο μόνο κατά το ήμισυ. Όσο περισσότερο συμπίπτουν τα τροχιακά του δεσμού, τόσο μειώνεται η συνολική ενέργεια και τόσο ισχυρότερος γίνεται ο δεσμός. Ωστόσο, η απλή επικάλυψη των ατομικών τροχιακών δεν μπορεί να εξηγήσει τα μήκη των δεσμών και τη γεωμετρία και ομοιοπολικών κρυστάλλων (π.χ. διαμάντι, πυρίτιο).

Το μοίρασμα των ηλεκτρονίων στον ομοιοπολικό δεσμό μπορεί επίσης να περιγραφεί ως το αποτέλεσμα μεγιστοποίησης της επικάλυψης των κυματοσυναρτήσεων των ηλεκτρονίων των γειτονικών ατόμων. Από μαθηματική άποψη τα υβριδικά τροχιακά αποτελούν μία ισοδύναμη λύση της κυματοσυνάρτησης  $\Psi_{n, l, m_l}(x, y, z)$  που είναι ανεξάρτητη από το χρόνο, δηλαδή υβρίδια (hybridized) των κυματοσυναρτήσεων για να περιγράψουν τις επικαλύψεις. Για την απλοποίηση της κβαντικής περιγραφής του ομοιοπολικού δεσμού με βάση τη θεωρία των μοριακών τροχιακών, θεωρούμε ένα μόριο με δύο όμοια άτομα π.χ. το μόριο του υδρογόνου. Όταν τα άτομα  $H_1$  και  $H_2$  πλησιάσουν, οι αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις  $\Psi_1$  και  $\Psi_2$  επικαλύπτονται και συντίθενται προσθετικά ή αρνητικά και έτσι σχηματίζονται δύο μοριακά τροχιακά  $\Psi_{\sigma} = \Psi_1 + \Psi_2$  και  $\Psi_{\sigma^*} = \Psi_1 - \Psi_2$  για το μόριο  $H_2$  (βλέπε σχήμα i.3). Το



**Σχήμα i.3.** Η δημιουργία των μοριακών τροχιακών: δεσμικό  $\psi_{\sigma}$  και αντιδεσμικό  $\psi_{\sigma^*}$ , όταν δύο άτομα H πλησιάσουν μεταξύ τους. Τα δύο ηλεκτρόνια αποκτούν συμπληρωματικά spin (ξευγαρώνουν τα spin τους) και καταλαμβάνουν το δεσμικό τροχιακό  $\psi_{\sigma}$ .

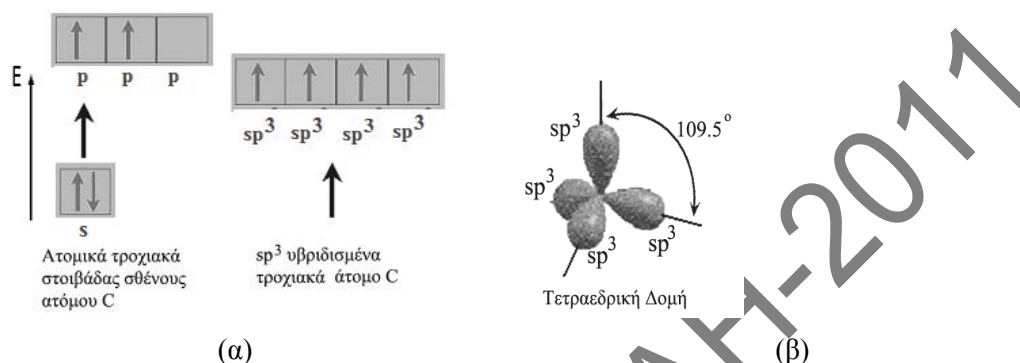
αποτέλεσμα είναι το σχίσμο της αρχικής ενεργειακής στάθμης στην υψηλότερη και χαμηλότερη μοριακή ενεργειακή στάθμη (σχήμα i.4). Η μοριακή ενεργειακή στάθμη (μοριακό τροχιακό) υψηλότερης ενέργειας είναι γνωστή ως **αντιδεσμός** (antibonding) και αντιστοιχεί στη λύση της εξίσωσης Schrodinger  $\Psi_{\sigma^*} = \Psi_1 - \Psi_2$  για το μόριο  $H_2$ . Η χαμηλότερη στάθμη είναι γνωστή ως **δεσμός** (bonding) και αντιστοιχεί στο προσθετικό συνδυασμό  $\Psi_{\sigma} = \Psi_1 + \Psi_2$  που οδηγεί στην αύξηση της πυκνότητας του ηλεκτρονικού φορτίου μεταξύ των πυρήνων. Αντίθετα, ο συνδυασμός του αντιδεσμού  $\Psi_{\sigma^*} = \Psi_1 - \Psi_2$  έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της πυκνότητας του φορτίου. Στο μόριο τα δύο ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τη στάθμη (τροχιακό) του δεσμού με αντίθετο spin (σε συμφωνία με την αρχή του Pauli), με αποτέλεσμα την ελάττωση της ολικής ενέργειας κατά το σχηματισμό του μορίου (σχήμα i.3).



**Σχήμα i.4.** α) Ενεργειακές καταστάσεις των τροχιακών (ατομικά 1s και μοριακά  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ) και β) κατανομή ηλεκτρονικής πυκνότητας στα τροχιακά 1s και μοριακά τροχιακά  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ .

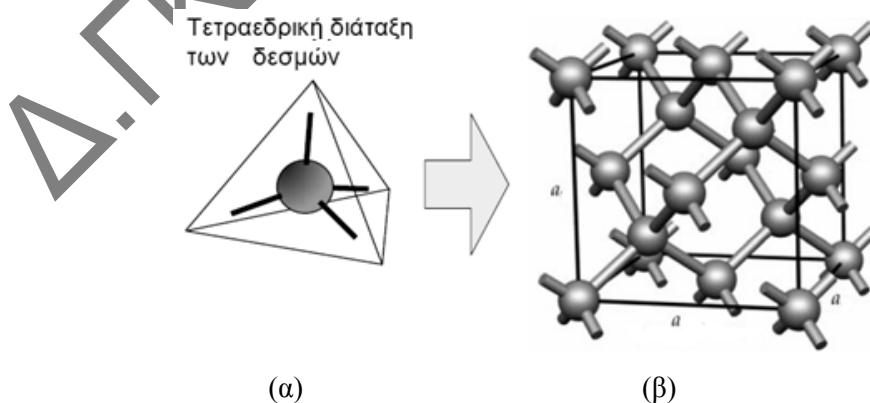
Η ελάττωση αυτή αντιστοιχεί στην ενέργεια του μοριακού δεσμού. Συνεπώς, η χωρική επικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων είναι υπεύθυνη για τον ομοιοπολικό δεσμό και ορίζει το κέρδος της ενέργειας του δεσμού. Για ορισμένα ατομικά τροχιακά π.χ. s, p, d υπάρχουν μερικοί προσανατολισμοί που ευνοούν την επικάλυψη και άλλοι που δε την ευνοούν. Αυτός είναι ο βασικός λόγος του ισχυρού κατευθυντικού χαρακτήρα του ομοιοπολικού δεσμού που είναι ιδιαίτερα φανερός στους ομοιοπολικούς κρυστάλλους διαμαντιού (C), πυριτίου (Si) και γερμανίου (Ge) με τον τετραεδρικό προσανατολισμό. Ας θεωρήσουμε τον τετραεδρικό δεσμό του διαμαντιού. Θα περιμέναμε ένα άτομο του άνθρακα με ηλεκτρονική δομή  $1s^2, 2s^2, 2p^2$ , να συμμετάσχει μόνο σε δύο ομοιοπολικούς δεσμούς με δύο ημιπλήρη 2p-τροχιακά. Όταν όμως τα άτομα αυτά συμμετάσχουν στο σχηματισμό του κρυστάλλου η μεγαλύτερη ελάττωση της ολικής ενέργειας συμβαίνει όταν τέσσερα τροχιακά του δεσμού επικαλύπτονται. Για να το εξηγήσουμε, θεωρούμε ότι ένα από τα δύο ηλεκτρόνια του τροχιακού 2s διεγείρεται μέσα στο άδειο τροχιακό 2p. Έτσι δημιουργούνται το απλό 2s τροχιακό και τρία 2p τροχιακά να έχουν από ένα ηλεκτρόνιο και επομένως κάθε ένα από αυτά μπορεί να συμμετάσχει σε ένα

ομοιοπολικό δεσμό. Η επικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων των πλησιέστερων γειτόνων γίνεται μέγιστη εάν τέσσερις νέες κυματοσυναρτήσεις σχηματίζονται από τον γραμμικό συνδυασμό των αρχικών  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  και  $2p_z$  τροχιακών. Αυτά τα τροχιακά είναι γνωστά ως  $sp^3$  υβρίδια και ο σχηματισμός τους ονομάζεται **υβριδισμός** (σχήμα i.5). Το κέρδος της ενέργειας που παράγεται κατά την επικάλυψη στον τετραεδρικό σχηματισμό είναι αρκετό για να εξουδετερώσει την ενέργεια που απαιτείται για να μετακινηθεί το τροχιακό  $2s$  στο  $2p$  τροχιακό.



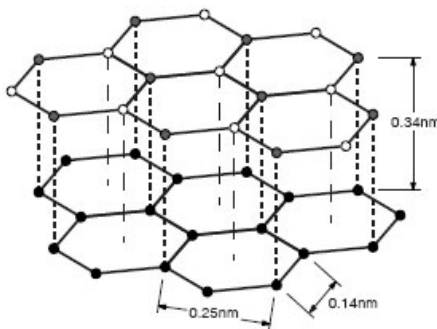
**Σχήμα i.5.** α)  $sp^3$  υβριδισμός στο άτομο άνθρακα και β) Διάταξη στο χώρο των  $sp^3$  υβριδισμένων τροχιακών (κάθε τετράγωνο παριστάνει ένα τροχιακό, και τα βέλη δείχνουν το σπιν του ηλεκτρονίου).

Ο ομοιοπολικός δεσμός κυριαρχεί στις οργανικές ενώσεις, αλλά υπάρχει και στα ανόργανα στερεά υλικά. Τα στοιχεία Si (άτομο με τροχιακά  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ), Ge, οι ενώσεις SiC, AlSb,  $SiO_2$  (έχουν τέσσερα  $sp^3$  υβριδισμένα τροχιακά) κρυσταλλώνονται στον τύπο της δομής του διαμαντιού, όπου κάθε άτομο συνδέεται με τα τέσσερα πλησιέστερα γειτονικά άτομα στις κορυφές ενός τετραέδρου που έχει ως κέντρο το εξεταζόμενο άτομο (σχήμα i.6). Η μεγάλη ισχύς του δεσμού του



**Σχήμα i.6.** Διαμάντι: α) Ένα άτομο άνθρακα με τέσσερα ισοδύναμα τροχιακά που διευθύνονται στις κορυφές ενός κανονικού τετραέδρου. β) Η δομή του διαμαντιού

διαμαντιού φαίνεται όχι μόνο από το γεγονός ότι έχει υψηλό σημείο τήξης (>3000°C) αλλά και από το ότι είναι πάρα πολύ σκληρό. Αντίθετα, στο γραφίτη (αλλοτροπική μορφή του άνθρακα), τα τρία τροχιακά του άνθρακα είναι στο ίδιο επίπεδο, σχηματίζοντας γωνία 120° και το τέταρτο δεν έχει καθορισμένη διεύθυνση (σχήμα i.7). Έτσι, οι ομοιοπολικοί δεσμοί βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και ο γραφίτης αποτελεί φυλλόμορφο υλικό, με ασθενικούς δεσμούς Van der Waals μεταξύ των διαφόρων φύλλων, με αποτέλεσμα να εμφανίζει εύκολο σχισμό κάθετα στη διεύθυνση σχηματισμού των φύλλων.



**Σχήμα i.7.** Γραφίτης: α) Γεωμετρία των τριών τροχιακών του άνθρακα που είναι στο ίδιο επίπεδο (το τέταρτο ηλεκτρόνιο δε φαίνεται). β) Η φυλλόμορφη διεύθυνση των ατόμων του.

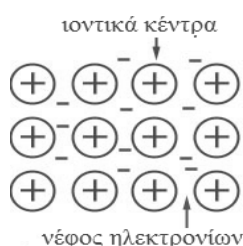
Οι ομοιοπολικοί κρύσταλλοι χαρακτηρίζονται από μεγάλη σκληρότητα (διαμάντι) και μικρή δυνατότητα σχισμού. Οι κρύσταλλοι αυτοί όπως και οι ιοντικοί χαρακτηρίζονται από καλή οπτική διαπερατότητα. Η διαφορά είναι ότι τα ηλεκτρόνια του ομοιοπολικού δεσμού είναι ασθενέστερα δεμένα από ότι τα ηλεκτρόνια στους ιοντικούς κρυστάλλους οπότε ιονίζονται με ακτινοβολία σχετικά μικρής ενέργειας ή ακόμη με θερμική ενέργεια. Επομένως, οι ομοιοπολικοί κρύσταλλοι γίνονται αδιαφανείς στα μεγάλα μήκη κύματος και θα δούμε ότι αυτοί συχνά τείνουν να γίνουν ημιαγωγοί με την αύξηση της θερμοκρασίας (π.χ. Si και Ge). Τυπικά παραδείγματα της ενέργειας δεσμού για κρυστάλλους ομοιοπολικού δεσμού: C (διαμάντι): 7.30 eV ανά άτομο (712 KJ/mol), Si: 4.64 eV ανά άτομο (448 KJ/mol), Ge: 3.87 eV ανά άτομο (374 KJ/mol).

#### **i.5.4. Μεταλλικός δεσμός –Μεταλλικά στερεά**

Στα μέταλλα και στα κράματα εμφανίζεται ο μεταλλικός δεσμός για την κατανόηση του οποίου θα αναπτύξουμε συνοπτικά την κλασική καθώς και την κβαντομηχανική ερμηνεία του. Στα 1900 προτάθηκε από τον Drude ότι τα μέταλλα αποτελούνται από ένα κρυσταλλικό πλέγμα μέσα στο οποίο κινούνται ελεύθερα τα ηλεκτρόνια όπως τα άτομα ενός αερίου τριγυρνούν ελεύθερα μέσα στο χώρο που βρίσκονται. Ο Lorentz το 1923 ανέπτυξε τη θεωρία των "ελεύθερων ηλεκτρονίων". Σύμφωνα με αυτή τα μέταλλα αποτελούνται από ένα κρυσταλλικό πλέγμα μέσα στο



οποίο υπάρχουν θετικά ιόντα, τα οποία προέκυψαν μετά από απόσπαση των ηλεκτρονίων σθένους από τα άτομα του μετάλλου. Έτσι σχηματίζεται ένα σύννεφο από ελεύθερα ηλεκτρόνια που κινούνται ελεύθερα στον κενό χώρο του πλέγματος. Γι' αυτό ονομάζεται και **ηλεκτρονικό αέριο** (σχήμα i.8). Ο μεταλλικός δεσμός μπορεί να αποδοθεί στις δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μεταλλικά ιόντα και το νέφος των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι τα **ηλεκτρόνια αγωγιμότητας** (conduction electrons) και είναι υπεύθυνα, αυτά και ο δεσμός που δημιουργούν, για τις παρακάτω χαρακτηριστικές ιδιότητες των μετάλλων.



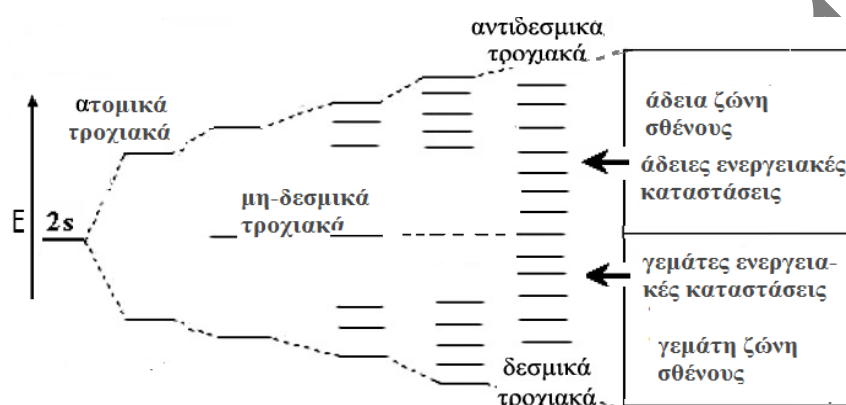
**Σχήμα i.8.** Περιοδική διάταξη θετικών ιόντων και το ομοιόμορφο ηλεκτρονικό νέφος

Επειδή αυτά είναι ελεύθερα να κινηθούν μέσα σε ηλεκτρικό πεδίο, τα μέταλλα είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού. Επειδή απορροφούν και στη συνέχεια ξαναεκπέμπουν ένα μέρος από τη φωτεινή ενέργεια που πέφτει πάνω τους, τα μέταλλα είναι αδιαφανή και στιλπνά. Επειδή μπορούν να μεταφέρουν θερμική ενέργεια, τα μέταλλα είναι καλοί αγωγοί της θερμότητας. Επειδή ο μεταλλικός δεσμός δεν έχει ορισμένη διεύθυνση, διάφορα μέταλλα μπορούν να σχηματίσουν κράματα ή να συγκολληθούν εύκολα μεταξύ τους. Για τον ίδιο λόγο, ο δεσμός είναι ισχυρός σε όλες τις διευθύνσεις, και έτσι κρατάει τα ιόντα των μετάλλων το ένα κοντά στο άλλο, δημιουργώντας δομές με συμπαγείς συσσωματώσεις ατόμων. Τέτοιες δομές παρουσιάζουν μικρή, σχετικά, αντίσταση σε τάσεις ολίσθησης και γι' αυτό τα μέταλλα παρουσιάζουν μεγάλη πλαστικότητα. Οι συμπαγείς συσσωματώσεις έχουν επίσης ως αποτέλεσμα τα μέταλλα να είναι σχετικά βαριά σώματα.

Για την κατανόηση του δεσμού σύμφωνα με τη κβαντομηχανική θεωρία θα πρέπει να εφαρμοστεί η θεωρία των μοριακών τροχιακών. Το στερεό λίθιο (Li) αποτελείται από έναν πολύ μεγάλο αριθμό ατόμων που είναι χημικά συζευγμένα μεταξύ τους. Κάθε άτομο λιθίου έχει ηλεκτρονική δομή  $1s^2 2s^1 2p^0$ , δηλαδή έχει στη στοιβάδα σθένους ένα ηλεκτρόνιο στο ατομικό τροχιακό  $2s$ . Η δομή του μορίου του  $Li_2$  σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών είναι  $\sigma 2s^2 \sigma^* 2s$ , δηλαδή το δεσμικό μοριακό τροχιακό  $\sigma 2s^2$  είναι γεμάτο, ενώ το αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό  $\sigma^* 2s$  είναι άδειο. Εάν θεωρήσουμε ότι προσθέτουμε ένα τρίτο, ένα τέταρτο άτομο λιθίου για να σχηματίσουν το  $Li_4$ , σχηματίζονται δύο νέα μοριακά τροχιακά (δεσμικό και αντιδεσμικό) και λόγω της απωστικής δύναμης της ηλεκτρονικής πυκνότητας μεταξύ των ήδη υπάρχοντων μοριακών τροχιακών και των νέων μοριακών τροχιακών προκαλείται μείωση στην ενεργειακή διαφορά μεταξύ των

ενεργειακών καταστάσεων τους. Όταν ο αριθμός των προστιθέμενων ατόμων γίνει πολύ μεγάλος, η διαφορά των ενεργειακών καταστάσεων των μοριακών τροχιακών εκφυλίζεται έτσι ώστε όλες οι ενεργειακές καταστάσεις να σχηματίζουν ένα συνεχές, δηλαδή μία **ενεργειακή ζώνη ή ταινία (band)** που φαίνεται στο σχήμα i.9.

Είναι φανερή η μείωση της ενέργειας των ηλεκτρονίων σθένους όταν αυτά βρεθούν στη μορφή του ηλεκτρονικού νέφους σε σχέση με την ενέργεια που είχε το καθένα στο αρχικό του άτομο. Ο αριθμός των ενεργειακών σταθμών που υπάρχουν στη ζώνη ή ταινία σθένους είναι όσα και τα άτομα του νατρίου που υπάρχουν στο υλικό. Το λίθιο είναι μονοσθενές και επειδή κάθε ενεργειακή κατάσταση χωράει 2



**Σχήμα i.9.** Η ενέργεια των τροχιακών  $\psi$  για σύστημα δύο, τριών, ... $n$  ατόμων και η δημιουργία ενεργειακής ζώνης στα μέταλλα με βάση τη θεωρία των μοριακών τροχιακών.

ηλεκτρόνια με αντίθετα spin, η ζώνη είναι γεμάτη μέχρι τη μέση<sup>1</sup>. Επειδή υπάρχει μεγάλος αριθμός ατόμων, πρακτικά η ζώνη μπορεί να θεωρηθεί συνεχής, δηλαδή ότι όλα τα ηλεκτρόνια του νέφους έχουν την ίδια ενέργεια. Αν είχαμε δισθενές στοιχείο, η ζώνη θα γέμιζε τελείως, όμως λόγω της επικάλυψης με την επόμενη ζώνη, τη ονομαζόμενη **ζώνη αγωγιμότητας** που είναι άδεια, δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στα άδεια και τα πλήρη μοριακά τροχιακά και συνεπώς η μετάβαση των ηλεκτρονίων γίνεται πολύ εύκολα.

Η τιμή του **ενεργειακού χάσματος** (energy gap) που υπάρχει ανάμεσα στη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας ενός υλικού καθορίζει και την κατηγορία του. Στα μέταλλα οι ζώνες επικαλύπτονται και γι' αυτό τα μέταλλα έχουν μεγάλη αγωγιμότητα με τη δημιουργία του ηλεκτρονικού νέφους. Ένα μεγάλο ενεργειακό χάσμα χαρακτηρίζει τους μονωτές και μικρό (σχετικά) τους ημιαγωγούς.

<sup>1</sup> αυτά που αναφέραμε ισχύουν απόλυτα για τα μονοσθενή μέταλλα. Σε δισθενή, τρισθενή κτλ., τα ηλεκτρόνια σθένους συγκρατούνται με μεγαλύτερη δύναμη από τον πυρήνα και έτσι στα μεταβατικά π.χ. μέταλλα, ο δεσμός έχει και ένα ομοιοπολικό μέρος, γι' αυτό έχουν και υψηλό σημείο τήξης.

### **i.5.5 Δευτερεύοντες δεσμοί**

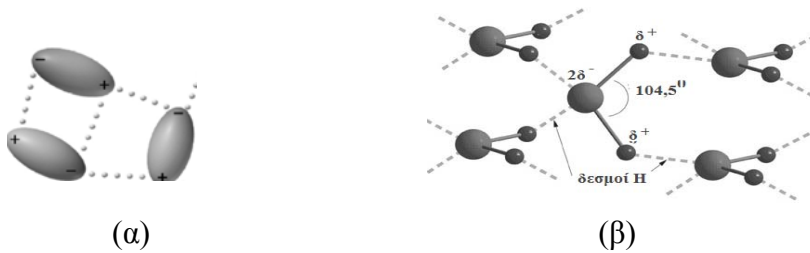
Ονομάζονται έτσι γιατί είναι σχετικά ασθενείς σε σύγκριση με τους τρεις κύριους δεσμούς και προκύπτουν από ηλεκτροστατικές έλξεις μεταξύ διπόλων (ατομικών ή μοριακών). Στην πραγματικότητα, ένα ηλεκτρικό δίπολο δημιουργείται όταν υπάρχει κάποια απόσταση μεταξύ του θετικού και αρνητικού φορτίου ενός ατόμου ή μορίου.

#### **Δεσμοί μεταξύ διπόλου-διπόλου**

Στα μόρια που τα άτομά τους συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς συχνά παρατηρείται ανομοιόμορφη κατανομή ηλεκτρικού φορτίου. Οι δυνάμεις διπόλου – διπόλου αναπτύσσονται ανάμεσα στα πολικά αυτά μόρια τα οποία εμφανίζουν διπολική ροπή δηλαδή συμπεριφέρονται σαν μόνιμα δίπολα. Οι δυνάμεις διπόλου–διπόλου είναι ελκτικές δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης που αναπτύσσονται ανάμεσα στο θετικά φορτισμένο άκρο ενός μορίου και το αρνητικά φορτισμένο άκρο ενός γειτονικού μορίου δημιουργώντας προσανατολισμό στα μόρια (σχήμα i.10(α)).

#### **Δεσμοί υδρογόνου**

Είναι ο ισχυρότερος τύπος δευτερεύοντος δεσμού και είναι μια ειδική περίπτωση δεσμού μεταξύ πολικών μορίων. Σχηματίζεται μεταξύ μορίων στα οποία το υδρογόνο είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένο με το φθόριο, το οξυγόνο και το άζωτο (HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>). Για κάθε έναν από τους δεσμούς H-F, H-O και H-N, το μοναδικό ηλεκτρόνιο του υδρογόνου μοιράζεται με το άλλο άτομο. Έτσι, το άκρο του υδρογόνου στο μόριο είναι ουσιαστικά ένα θετικά φορτισμένο και απογυμνωμένο πρωτόνιο που δεν περιβάλλεται καθόλου από ηλεκτρόνια. Αυτό το πολύ έντονα φορτισμένο άκρο του μορίου είναι ικανό να συνδεθεί με ισχυρή ελκτική δύναμη με το αρνητικό άκρο του γειτονικού μορίου, όπως φαίνεται στο σχήμα i.10(β) για το H<sub>2</sub>O. Στην πραγματικότητα, το πρωτόνιο αυτό από μόνο του σχηματίζει μία γέφυρα μεταξύ των δύο αρνητικά φορτισμένων ατόμων. Το μέγεθος των δυνάμεων λόγω του δεσμού υδρογόνου είναι γενικά μεγαλύτερο από εκείνο των άλλων τύπων δευτερευόντων



**Σχήμα i.10.** α) Δυνάμεις διπόλου-διπόλου και β) Δυνάμεις δεσμού υδρογόνου δεσμών και μπορεί να φθάσει τα 51 kJ/mol (0.52 eV/μόριο). Οι δεσμοί του υδρογόνου είναι υπεύθυνοι για τον δεσμό των δύο αλυσίδων της διπλής έλικας στο μόριο του DNA, και ως εκ τούτου αυτοί οι δεσμοί παίζουν βασικό ρόλο στο μηχανισμό της αναπαραγωγής στη γενετική.

### Δεσμοί παλλόμενου διπόλου ή Δεσμοί Van der Waals

Οι δεσμοί μεταξύ μονίμων διπόλων και οι δεσμοί υδρογόνου είναι διευθυντικοί δεσμοί, αλλά οι δεσμοί μεταξύ παλλόμενων διπόλων δεν παρουσιάζουν διευθυντικότητα. Αυτοί οι δεσμοί ονομάζονται δεσμοί παλλόμενου διπόλου ή δεσμοί Van der Waals. Σε ένα άτομο ή μόριο που κανονικά είναι ηλεκτρικά συμμετρικό, δηλ. η συνολική κατανομή των ηλεκτρονίων του στο χώρο είναι συμμετρική σε σχέση με τον θετικά φορτισμένο πυρήνα, μπορεί να δημιουργηθεί ή να προκληθεί η δημιουργία διπόλου. Όλα τα άτομα υφίστανται σταθερές κινήσεις δόνησης που μπορούν να προκαλέσουν άμεσες και βραχυχρόνιες παραμορφώσεις αυτής της ηλεκτρικής συμμετρίας για ορισμένα από τα άτομα ή τα μόρια. Έτσι δημιουργείται ένα παλλόμενο ηλεκτρικό δίπολο που έχει μια ασθενή ηλεκτρική διπολική ροπή. Ένα από αυτά τα δίπολα μπορεί με τη σειρά του να προκαλέσει μετατόπιση στην ηλεκτρονιακή κατανομή ενός γειτονικού μορίου ή ατόμου και προκαλεί το δεύτερο να γίνει και αυτό δίπολο το οποίο συνδέεται με ασθενή δύναμη με το πρώτο. Αυτή είναι μια μορφή των δεσμών Van der Waals. Οι ελκτικές αυτές δυνάμεις μπορούν να υφίστανται μεταξύ μεγάλων αριθμών ατόμων ή μορίων, είναι παροδικές και μεταβάλλονται με το χρόνο. Υπάρχουν στους κρυστάλλους των στερεοποιημένων αερίων, όπως τα ευγενή αέρια, το οξυγόνο, άζωτο. Τα ευγενή αέρια έχουν συμπληρωμένη την εξωτερική τους στοιβάδα και στερεοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες (σημεία τήξης He:0.96K, Ne:24.5K σε ατμοσφαιρική πίεση), πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχουν και σ' αυτά δυνάμεις, που συγκρατούν τα άτομα μεταξύ τους. Ο δεσμός αυτός είναι μία τάξη μεγέθους ασθενέστερος του δεσμού του υδρογόνου. Μπορεί να σταθεροποιήσει κρυσταλλική δομή μόνο σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, όπου ελαττώνεται η δονητική κίνηση των ατόμων. Υπάρχει όμως ως βοηθητικός δεσμός σε ενώσεις που έχουν ως κύριο δεσμό τον ομοιοπολικό,

εμφανίζεται δε κυρίως μεταξύ στρώσεων ατόμων, όπως π.χ. στις δομές του Bi, του As και του γραφίτη.

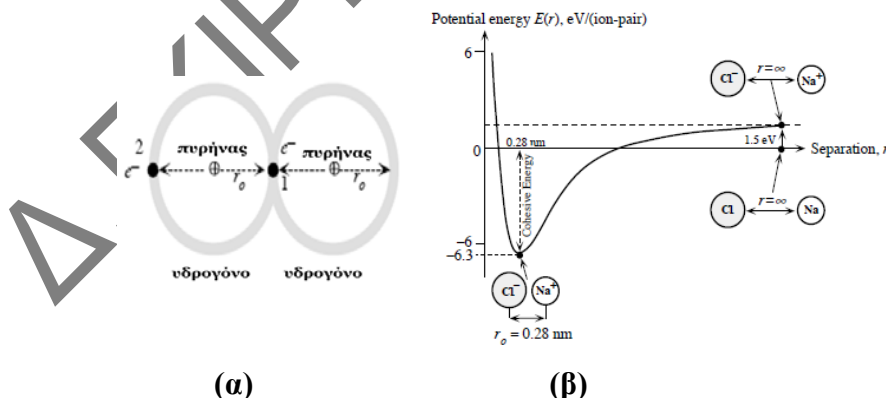
## Ασκήσεις

1. Θεωρείστε το μόριο του  $H_2$  με μια απλή δομή δύο ατόμων H που βρίσκονται σε επαφή. Δίνονται  $r_0=0.0529\text{nm}$ ,  $\epsilon_0=8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ . Να υπολογιστούν: α) Η ολική ηλεκτροστατική ενέργεια όλων των φορτίων του παρακάτω σχήματος (α). Είναι η διάταξη αυτή των φορτίων ενεργειακά συμφέρουσα? β) Με δεδομένο ότι το δυναμικό ενός απομονωμένου ατόμου H είναι  $-13.6\text{eV}$ , να υπολογιστεί η διαφορά δυναμικού του μορίου σε σχέση με την περίπτωση δυο απομονωμένων ατόμων H.

2. Η ενέργεια λόγω αλληλεπίδρασης μεταξύ των ιόντων  $Na^+$  και  $Cl^-$  στον κρύσταλλο NaCl (βλέπε το παρακάτω σχήμα (β)) ισούται με

$$U(r) = -\frac{4,03 \times 10^{-28}}{r} + \frac{6,97 \times 10^{-96}}{r^8}$$

όπου  $U$  το δυναμικό σε joules ανά ζεύγος ιόντων και  $r$  (σε m) η απόσταση χωρισμού των ιόντων. Να υπολογιστούν η ενέργεια δεσμού των ιόντων καθώς και η θέση ισορροπίας των ιόντων στον κρύσταλλο. Στους υπολογισμούς σας να συμπερίλαβετε και την ενέργεια που απαιτείται και τη μετακίνηση  $e^-$  από το  $Cl^-$  στο  $Na^+$



3. Η ολική δυναμική ενέργεια σε συνάρτηση της απόστασης ανάμεσα στα ιόντα στον ιοντικό κρύσταλλο KCl δίνεται από τη σχέση

$$U(r) = -\frac{ke^2}{r} + \frac{b}{r^9}$$

όπου  $b$  είναι μία σταθερά. Να υπολογιστεί η ελάχιστη τιμή της δυναμικής ενέργειας  $U_0$  που αντιστοιχεί στην απόσταση ισορροπίας.

|

Δ.Γ.ΚΙΡΤΓΚΙΝΟΥΔΗ-2011

|

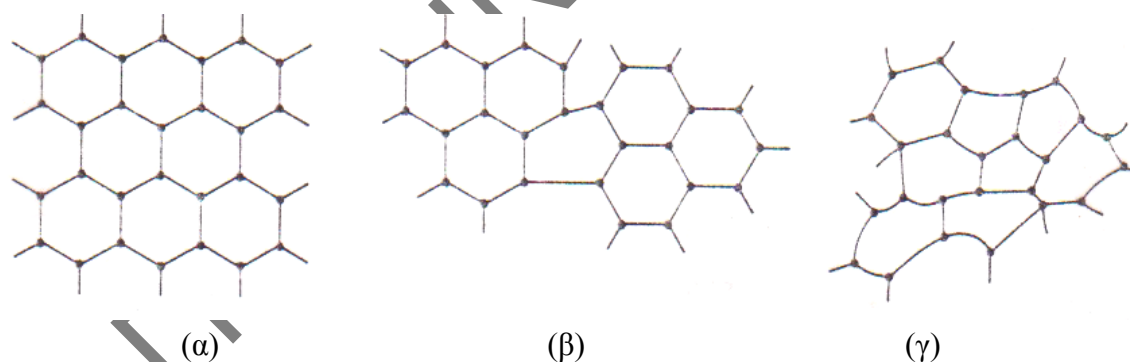
Δ.Γ.ΚΙΡΤΓΚΙΝΟΥΔΗ-2011

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ

#### 1.1. Τύποι κρυσταλλικών υλικών

Τα στερεά σώματα διακρίνονται σε κρυσταλλικά και άμορφα. Στα κρυσταλλικά τα άτομα (ή ιόντα ή ομάδες από άτομα) διατάσσονται στο χώρο με τέτοιο τρόπο ώστε να εμφανίζουν περιοδικότητα σε έκταση μερικών τουλάχιστον ατομικών διαμέτρων, δηλαδή παρουσιάζουν τάξη σε ευρεία έκταση. Όταν τα άτομα παρουσιάζουν μία τρισδιάστατη περιοδική επανάληψη που επαναλαμβάνεται σ' όλο τον όγκο του στερεού τότε είναι μονοκρυσταλλικά. Στα πολυκρυσταλλικά, η περιοδική επανάληψη των ατόμων διακόπτεται τυχαία κατά μήκος δισδιάστατων περιοχών (που ονομάζονται όρια κόκκων) χωρίζοντας έτσι τον όγκο του στερεού σε μικρές μονοκρυσταλλικές περιοχές, τους κόκκους ή κρυσταλλίτες. Τα άμορφα υλικά δεν παρουσιάζουν τάξη σε ευρεία έκταση, αλλά σ' αυτά επικρατεί μία τοπική τακτοποίηση στην περιοχή των πρώτων και δεύτερων γειτονικών ατόμων, ως προς ένα άτομο, η οποία ορίζεται ως τάξη σε περιορισμένη έκταση. Τα άτομα σ' αυτή την περίπτωση είναι διατεταγμένα σ' ένα συνεχές και άτακτο δίκτυο του χώρου. Η δισδιάστατη σχηματική παράσταση των ατόμων για τις τρεις κατηγορίες υλικών δίνεται στο σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1. Σχηματική παράσταση (α) μονοκρυσταλλικού, (β) πολυκρυσταλλικού και (γ) άμορφου υλικού.

Οι τέλει κρύσταλλοι σχηματίζονται με την κανονική επανάληψη στο χώρο πανομοιότυπων δομικών μονάδων σε μορφή παραλληλεπίπεδων. Όλα τα μέταλλα, οι ημιαγωγοί, πολλά κεραμικά και πολυμερή σχηματίζουν κρυσταλλικές δομές όταν στερεοποιούνται κάτω από κανονικές συνθήκες. Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός διαφορετικών κρυσταλλικών δομών που ποικίλουν από τις σχετικά απλές δομές των μετάλλων και ημιαγωγών ως τις πιο πολύπλοκες δομές των κεραμικών και πολυμερών.



Κατά την περιγραφή των κρυσταλλικών δομών θεωρούμε ότι οι διαστάσεις του κρυστάλλου είναι άπειρες (στην πράξη είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτές για τις οποίες θα μιλήσουμε) και ότι τα άτομα είναι ακίνητες σφαίρες με αυστηρά καθορισμένες διαμέτρους (μοντέλο των σκληρών σφαιρών).

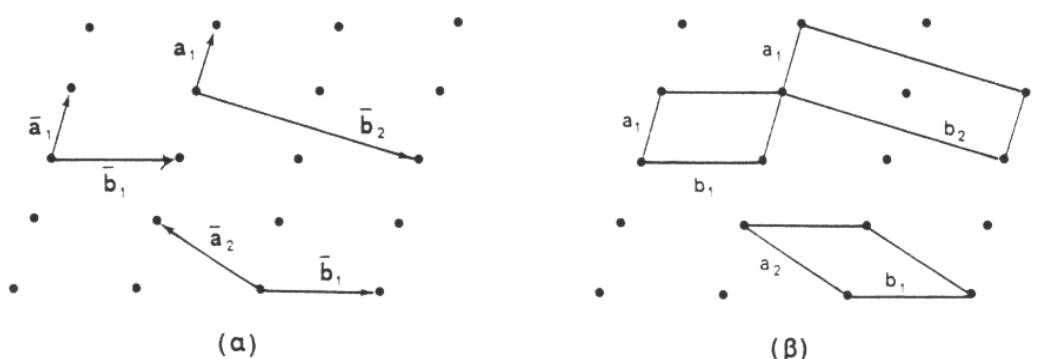
## 1.2. Τέλειες περιοδικές δομές

### 1.2.1. Πλέγμα και δομή

Οι ιδανικοί κρύσταλλοι σχηματίζονται με την κανονική επανάληψη στο χώρο πανομοιότυπων δομικών μονάδων σε μορφή παραλληλεπίπεδων. Θεωρούμε σημειακές τις θέσεις των δομικών μονάδων και περιγράφουμε τους κρυστάλλους αναφερόμενοι σε τέλειες άπειρες διατάξεις γεωμετρικών σημείων, τα ονομαζόμενα πλέγματα. Έτσι, πλέγμα είναι μία διάταξη από άπειρα σημεία, δεσμοί του πλέγματος, τέτοια ώστε κάθε ένα απ' αυτά να περιβάλλεται από την ίδια ακριβώς γεωμετρία, δηλαδή το ίδιο ακριβώς περιβάλλον. Μπορούμε να πούμε ότι υπάρχει τέλεια συμμετρία μετατόπισης. Στο σχήμα 1.2 φαίνεται ένα πλέγμα δύο διαστάσεων που ονομάζεται πλεγματοειδές ή δικτυωτό επίπεδο. Εάν θεωρήσουμε ως αυθαίρετη αρχή ένα πλεγματοειδές σημείο (ή κόμβος), κάθε άλλο πλεγματοειδές σημείο περιγράφεται με ένα διάνυσμα  $\mathbf{R}$  που ονομάζεται διάνυσμα μετατόπισης και ορίζεται με τη σχέση:

$$\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} \quad 1.1$$

όπου  $m, n$  είναι ακέραιοι αριθμοί και  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  είναι δύο μοναδιαία διανύσματα μετατόπισης. Τα διανύσματα  $\mathbf{a}$  και  $\mathbf{b}$  είναι πρωτογενή ή θεμελιώδη όταν κάθε σημείο του πλέγματος μπορεί να προκύψει από το τέλος ενός διανύσματος μετατόπισης  $\mathbf{R}$  με την κατάλληλη εκλογή ακεραίων  $m, n$ . Είναι φανερό από το σχήμα πως τα ζευγάρια των διανυσμάτων  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1)$  και  $(\mathbf{a}_2, \mathbf{b}_1)$  είναι πρωτογενή, ενώ το ζευγάρι των διανυσμάτων  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_2)$  δεν είναι κατάλληλο για την περιγραφή του 50% των σημείων



**Σχήμα 1.2.** (α) Ζεύγη δυνατών διανυσμάτων μετατόπισης και (β) οι αντίστοιχες μοναδιαίες κυψελίδες που προκύπτουν από κάθε ζευγάρι.

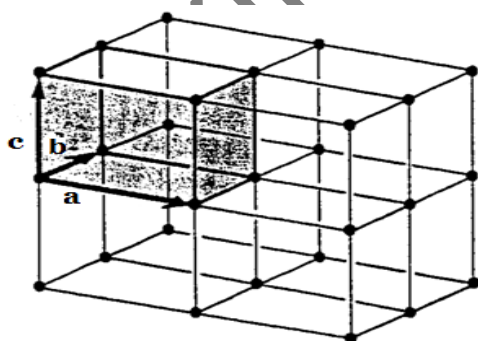
και επομένως δεν είναι πρωτογενή. Τα παραλληλόγραμμα  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1)$  και  $(\mathbf{a}_2, \mathbf{b}_1)$  ορίζουν πρωτογενείς (ή θεμελιώδεις) μοναδιαίες κυψελίδες αφού τα μοναδιαία

διανύσματα που τις σχηματίζουν είναι πρωτογενή, πράγμα που δε συμβαίνει με το παραλληλόγραμμο ( $\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_2$ ). Η διαφορά τους βρίσκεται στον αριθμό των πλεγματικών σημείων που περιέχει το παραλληλόγραμμο. Η στοιχειώδης περιέχει ένα σε κάθε κορυφή που το καθένα ανήκει ταυτόχρονα σε τέσσερις κυψελίδες, και τελικά  $4 \cdot 1/4 =$  ένα πλεγματικό σημείο. Η κυψελίδα ( $\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_2$ ) π.χ. έχει συνολικά  $4 \cdot 1/4 + 1 = 2$  πλεγματικά σημεία. Η σχέση (1.1) μπορεί να επεκταθεί για ένα πλέγμα τριών διαστάσεων στη γενική σχέση:

$$\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + q\mathbf{c} \quad 1.2$$

όπου το διάνυσμα  $\mathbf{c}$  είναι το μοναδιαίο διάνυσμα μετατόπισης στην τρίτη διάσταση και  $q$  ένας ακέραιος αριθμός. Τα τρία αυτά μοναδιαία διανύσματα είναι ταυτόχρονα οι άξονες αναφοράς του κρυστάλλου ή οι κρυσταλλικοί άξονες, οι οποίοι ορίζουν ένα παραλληλεπίπεδο. Το παραλληλεπίπεδο αυτό αποτελεί μία πλεγματική μονάδα, η οποία με κατάλληλες διαδικασίες μετατόπισης (εξ.1.2) γεμίζει όλο το χώρο του πλέγματος χωρίς κενά ή επικαλύψεις και ονομάζεται μοναδιαία κυψελίδα. Η μοναδιαία κυψελίδα εκτός των κορυφών, μπορεί να έχει και άλλα πλεγματικά σημεία, στο κέντρο της ή στα μέσα των εδρών της.

Αν υπάρχουν πλεγματικά σημεία μόνο στις κορυφές του παραλληλεπίπεδου, αυτή λέγεται πρωτογενής ή θεμελιώδης. Το σχήμα 1.3 απεικονίζει μία πρωτογενή κυψελίδα (γραμμοσκιασμένη) σ' ένα τρισδιάστατο πλέγμα (αποτελούμενο από πολλές κυψελίδες) που ορίζεται από τους πρωτογενείς άξονες  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  και  $\mathbf{c}$ . Πρέπει να τονιστεί ότι είναι η μοναδιαία κυψελίδα με το μικρότερο όγκο και περιέχει ένα μόνο πλεγματικό σημείο. Υπάρχουν βέβαια πλεγματικά σημεία στις οκτώ κορυφές του παραλληλεπίπεδου, όμως το πλεγματικό σημείο της κάθε κορυφής μοιράζεται στις οκτώ γειτονικές κυψελίδες που έχουν την κορυφή αυτή κοινή και επομένως μόνο  $1/8$  του σημείου ανήκει στην εξεταζόμενη πρωτογενή κυψελίδα.



**Σχήμα 1.3.** Πρωτογενής κυψελίδα σ' ένα τρισδιάστατο πλέγμα. Τα μήκη των πλευρών της είναι τα μέτρα των διανυσμάτων  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  (κρυσταλλικοί άξονες). Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι οι παράμετροι του πλέγματος που αντιπροσωπεύει.

Για μία ορισμένη δομή ενός κρυστάλλου είναι πάντοτε πιθανά περισσότερα από ένα πλέγματα. Πολλές φορές βολεύει να ορίσουμε μία μη πρωτογενή μοναδιαία κυψελίδα για να δείξουμε τη μεγαλύτερη συμμετρία (προσοχή στον υπολογισμό των πλεγματικών σημείων στην κυψελίδα), για παράδειγμα η δομή fcc όπως θα δούμε.

Ο όγκος  $V_C$  μιας μοναδιαίας κυψελίδας που ορίζεται από τους άξονες  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  και  $\mathbf{c}$ , όπως προκύπτει από τη στοιχειώδη διανυσματική ανάλυση είναι:

$$V_C = |\mathbf{a} \times \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}| \quad 1.3$$

Όπως αναφέραμε η μοναδιαία κυψελίδα, σε αντίθεση με την πρωτογενή κυψελίδα, έχει περισσότερα από ένα πλεγμιακά σημεία τα οποία βρίσκονται στο εσωτερικό της χώρα ή και στις έδρες. Ο αριθμός των πλεγμιακών σημείων τα οποία ανήκουν σε κάθε μοναδιαία κυψελίδα ενός πλέγματος τριών διαστάσεων είναι:

$$Z = A_{\text{εσωτερικού}} + \frac{A_{\text{εδρών}}}{2} + \frac{A_{\text{κορυφών}}}{8} \quad 1.4$$

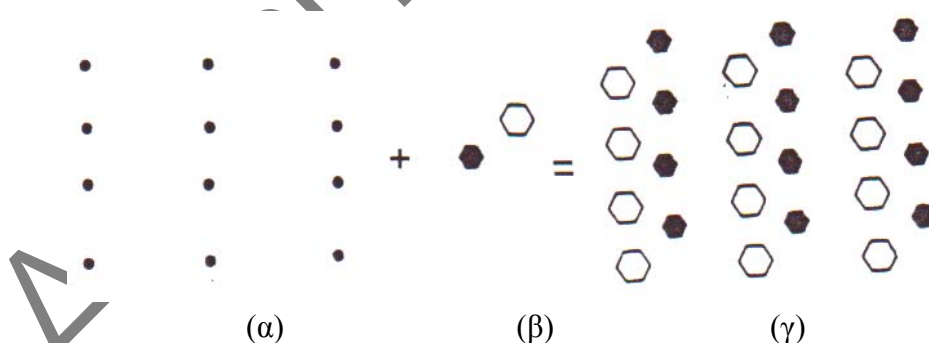
Σε δύο διαστάσεις:

$$Z = A_{\text{εσωτερικού}} + \frac{A_{\text{πλευρών}}}{2} + \frac{A_{\text{κορυφών}}}{4} \quad 1.5$$

όπου με  $A$  δηλώνουμε τον "αριθμό των πλεγμιακών σημείων". Το νόημα της χρησιμοποίησης της μοναδιαίας ή πρωτογενούς κυψελίδας για την περιγραφή του πλέγματος είναι ότι οι υπολογισμοί που γίνονται στην κυψελίδα επαναλαμβάνονται σ' όλη την έκταση του πλέγματος.

Θα πρέπει εδώ να διευκρινίσουμε πως το κρυσταλλικό πλέγμα είναι μία μαθηματική έννοια, ενώ η κρυσταλλική δομή σχηματίζεται μόνον όταν προστεθούν άτομα (ή ιόντα ή ομάδες ατόμων) που αποτελούν τη λεγόμενη βάση, πανομοιότυπα σε κάθε σημείο του κρυσταλλικού πλέγματος, όπως δείχνει το σχήμα 1.4. Επιλέγεται έτσι ώστε να προκύψει το απλούστερο δυνατό πλέγμα. Ο αριθμός των ατόμων σε μία

**Πλέγμα + βάση = κρυσταλλική δομή =  
περιοδική διάταξη δομικών μονάδων στον κρύσταλλο**



**Σχήμα 1.4.** Η αντικατάσταση κάθε πλεγμιακού σημείου ενός πλέγματος (α) με μία ομάδα ατόμων (β) που λέγεται βάση, δίνει την κρυσταλλική δομή του υλικού (γ).

πρωτογενή κυψελίδα είναι ίσος με τον αριθμό των ατόμων της βάσης της εξεταζόμενης κρυσταλλικής δομής.

Εφόσον όλες οι μοναδιαίες κυψελίδες περιέχουν την ίδια κατανομή ατόμων, η πυκνότητα μάζας του κρυστάλλου και της κυψελίδας είναι ίδιες. Έτσι αρκεί να βρούμε το λόγο της μάζας όλων των ατόμων της μοναδιαίας κυψελίδας προς τον όγκο

της  $V_C$ . Η μάζα ενός ατόμου είναι  $\frac{AB}{N_A} gr$  (όπου  $AB$  το ατομικό βάρος του ατόμου και  $N_A$  ο αριθμός Avogadro  $N_A=6,022 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$ ). Εάν  $Z$  είναι ο αριθμός ατόμων της μοναδιαία κυψελίδα, τότε η πυκνότητα μάζας  $\rho$  δίνεται από τη σχέση:

$$\rho = \frac{\text{μάζα ατόμων μοναδιαίας κυψελίδας}}{\text{όγκος μοναδιαίας κυψελίδας}} = \frac{Z \text{ άτομα} \cdot AB \text{ (g/mol)}}{V_C \text{ (m}^3) \cdot N_A \text{ (άτομα/mol)}} \Rightarrow$$

$$\rho = \frac{Z \cdot AB}{V_C \cdot N_A} \text{ g/m}^3$$

1.6

Για να βρούμε την ατομική πυκνότητα  $n_{at}$  (ή  $\rho_{at}$ ) παίρνουμε το λόγο του αριθμού ατόμων  $Z$  που περιέχει η μοναδιαία κυψελίδα προς τον όγκο της, δηλαδή

$$n_{at} = \frac{\text{αριθμός ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα}}{\text{όγκος μοναδιαίας κυψελίδας}} = \frac{Z}{V_C} \quad 1.7$$

**Παράδειγμα:** Η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού ψευδαργύρου έχει βάση σχήματος ρόμβου με ακμή  $a=2,66 \text{ \AA}$ , γωνία  $\gamma=60^\circ$  και περιέχει δύο άτομα. Οι πλευρές είναι ορθογώνια κάθετα στη βάση μήκους  $c=4,95 \text{ \AA}$ . Να υπολογίσετε τον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας και την πυκνότητα μάζας του ψευδαργύρου.

**Λύση:** Η μοναδιαία κυψελίδα περιέχει 2 άτομα. Ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας είναι:

$$V_C = |a \times b \cdot c| = ca^2 \sin \gamma = 4,95 \times 10^{-10} \times (2,66 \times 10^{-10})^2 \sin 60^\circ = 3,03 \times 10^{-29} \text{ m}^3$$

Το ατομικό βάρος του ψευδαργύρου είναι 65,38 οπότε η μάζα του ατόμου σε g είναι  $m=AB/N_A=65,38/6,022 \times 10^{23}=1,086 \times 10^{-22} \text{ g}$ .

Η πυκνότητα μάζας του ψευδαργύρου είναι:

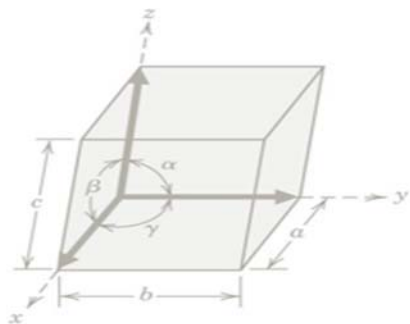
$$\rho = \frac{Z \cdot AB}{V_C \cdot N_A} = \frac{2 \cdot 1,086 \times 10^{-22}}{3,03 \times 10^{-29}} = 7,17 \times 10^6 \text{ g/m}^3 = 7,17 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$$

### 1.2.2. Πλέγματα Bravais

Ο αριθμός των διαφορετικών γεωμετρικών πλεγμάτων εξαρτάται από το αν το σύστημα αναφοράς αφορά μία, δύο ή τρεις διαστάσεις. Υπάρχει μόνο ένα μονοδιάστατο πλέγμα, η γραμμή σημείων, ενώ στο διδιάστατο χώρο τα πλέγματα **Bravais** είναι πέντε διαφορετικά επίπεδα πλέγματα ανάλογα με τις τιμές των σταθερών **a**, **b**, της γωνίας που σχηματίζουν και τη συμμετρία (τετραγωνικό, ορθογώνιο, ορθογώνιο κεντρωμένο, εξαγωνικό, πλάγιο). Υπάρχουν 14 τύποι κρυσταλλικών τρισδιάστατων πλεγμάτων, τα λεγόμενα **14 πλέγματα Bravais** στο χώρο των τριών διαστάσεων, τα οποία κατατάσσονται σε επτά **κρυσταλλικά συστήματα**, ανάλογα με τη γεωμετρία της μοναδιαίας κυψελίδας (σχήμα 1.5),

δηλαδή τις τιμές των σταθερών **a, b, c**, των γωνιών  $\alpha, \beta, \gamma$  και το είδος των αξόνων συμμετρίας, δηλαδή τους επτά τύπους των συμβατικών μοναδιαίων κυψελίδων. Αυτές δεν είναι πάντοτε οι πρωτογενείς κυψελίδες όπως φαίνεται στο σχήμα 1.6.

Οι κρυσταλλικοί άξονες **a, b, c**, τα μήκη τους (είναι τα μήκη των πλευρών) και οι γωνίες  $\alpha, \beta, \gamma$  μιας κυψελίδας ορίζονται όπως απεικονίζεται στο σχήμα 1.5. Οι διαστάσεις της κυψελίδας είναι οι παράμετροι πλέγματος. Το αξονικό αυτό σύστημα (δεξιόστροφο) χρησιμοποιείται για την αναπαράσταση των επιπέδων και κατευθύνσεων στις κρυσταλλικές δομές.



**Σχήμα 1.5.** Οι κρυσταλλικοί άξονες **a, b, c** (δηλαδή τα μοναδιαία διανύσματα μετατόπισης), τα μήκη των πλευρών της είναι τα μήκη αξόνων **a, b, c** και οι διαξονικές γωνίες  $\alpha, \beta, \gamma$ .

Τα επτά κρυσταλλικά συστήματα δίνονται στον πίνακα 1.1 και στο σχήμα 1.6 παρουσιάζονται τα 14 πλέγματα Bravais.

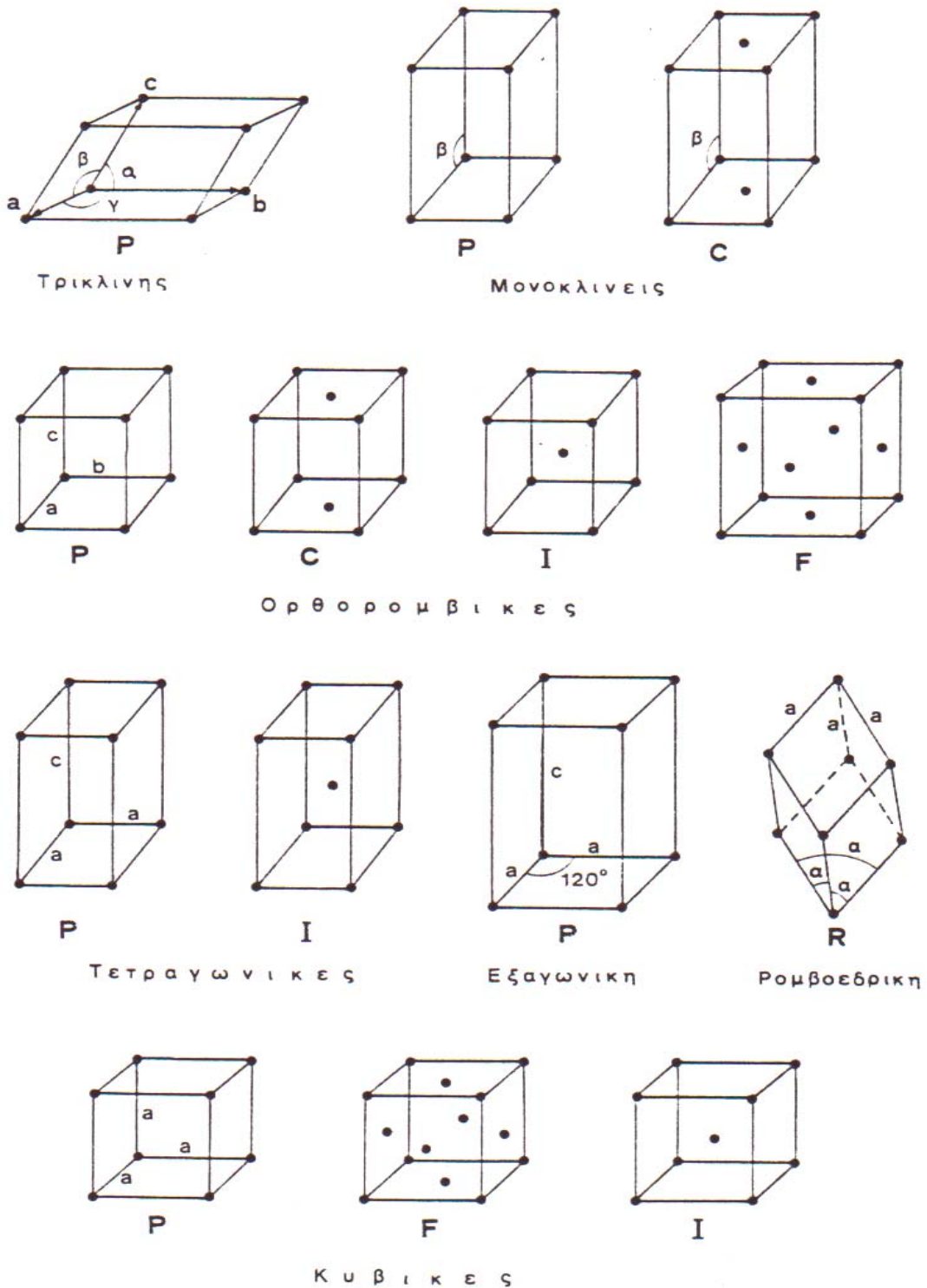
### ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1

Τα κρυσταλλικά συστήματα

Σύστημα	Αριθμός Πλεγμάτων Bravais	Συμμετρία	Σταθερές κυψελίδας (άξονες και γωνίες)
Τρικλινές	1	κανένας άξονας	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Μονοκλινές	2	1 άξονας 2ης τάξης	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ορθορομβικό (Ρομβικό)	4	3 κάθετοι 2ης τάξης	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Τετραγωνικό	2	1 άξονας 4ης τάξης	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Κυβικό	3	4 άξονες 3ης τάξης	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ρομβοεδρικό (Τριγωνικό)	1	1 άξονας 3ης τάξης	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Εξαγωνικό	1	1 άξονας 6ης τάξης	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Το σύμβολο P σημαίνει κυψελίδα απλή (άτομα μόνο στις κορυφές), το C μονοεδρικά κεντρωμένη (άτομα και στο κέντρο δύο μόνο απέναντι πλευρών), το F (ή fcc)

ολοεδρικά κεντρωμένη (άτομα και στο κέντρο όλων των πλευρών) και το I (ή bcc) ενδοκεντρωμένη (άτομα στο κέντρο της κυψελίδας).



**Σχήμα 1.6.** Τα 14 πλέγματα ή κυψελίδες Bravais. Στο καθένα σημειώνεται το είδος του πλέγματος και το κρυσταλλικό σύστημα στο οποίο ανήκει.

### 1.2.3. Δείκτες του Miller-Bravais κρυσταλλικών συστημάτων

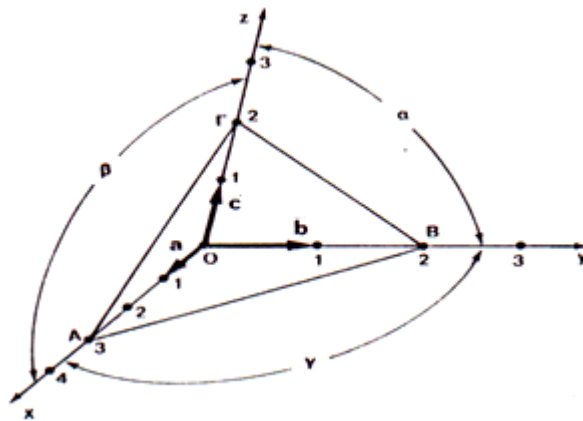
Ο προσανατολισμός των κρυσταλλικών επιπέδων ή εδρών και των διευθύνσεων στα κρυσταλλικά υλικά δηλώνεται με το σύστημα των **δείκτων Miller** που ορίζονται με τον ακόλουθο τρόπο: 1) Βρίσκουμε πρώτα τις τομές των αξόνων από το εξεταζόμενο επίπεδο (σχήμα 1.7) ως προς τις πλεγματικές σταθερές  $a, b, c$  (δηλαδή τα μήκη των μοναδιαίων διανυσμάτων  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ ). Οι κρυσταλλικοί άξονες μπορεί να είναι της πρωτογενούς κυψελίδας ή της μοναδιαίας (μη πρωτογενής) κυψελίδας. 2) Παίρνουμε τα αντίστροφα των συντελεστών των πλεγματικών σταθερών. 3) Παίρνουμε τους τρεις μικρότερους ακέραιους αριθμούς που έχουν τον ίδιο λόγο, δηλαδή κάνουμε τα κλάσματα ομώνυμα με τη μέθοδο του ελαχίστου κοινού πολλαπλάσιου. Οι αριθμητές των κλασμάτων τοποθετούνται σε παρενθέσεις  $(h\ k\ l)$  και αποτελούν τους *δείκτες Miller του επιπέδου*. Για παράδειγμα τα σημεία τομής του επιπέδου ABΓ στο σχήμα 1.7 είναι A, B, Γ και η εξίσωσή του είναι:

$$\frac{x}{OA} + \frac{y}{OB} + \frac{z}{OG} = 1 \quad 1.8$$

ή

$$\left(\frac{1}{m}\right)\frac{x}{a} + \left(\frac{1}{n}\right)\frac{y}{b} + \left(\frac{1}{q}\right)\frac{z}{c} = 1 \quad 1.9$$

όπου  $OA = ma$ ,  $OB = nb$  και  $OG = qc$ , με  $m = 3$ ,  $n = 2$ ,  $q = 2$ .



**Σχήμα 1.7.** Το επίπεδο ABΓ τέμνει τις προεκτάσεις των αξόνων  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  στα  $3a, 2b, 2c$ .

Οι αντίστροφοι των συντελεστών  $3, 2, 2$  είναι  $1/3, 1/2, 1/2$ . Οι μικρότεροι αριθμητές των κλασμάτων, αφού γίνουν ομώνυμα, είναι  $2, 3, 3$  αντίστοιχα. Έτσι οι δείκτες Miller του εξεταζόμενου επιπέδου είναι  $2, 3, 3$  και το επίπεδο είναι το  $(233)$  με  $h=2, k=3, l=3$ . Η εξίσωση (1.8) γράφεται:

$$\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} = 1$$

1.10

**Παράδειγμα** Για ένα επίπεδο το οποίο τέμνει τους κρυσταλλικούς άξονες **a, b, c**:

1) Στα σημεία 4a, 1b, 2c παίρνουμε :

τους αριθμούς (συντελεστές)

$$4, 1, 2$$

2) Κατόπιν τα αντίστροφα

$$\frac{1}{4}, \frac{1}{1}, \frac{1}{2}$$

3) Με τη βοήθεια του Ε.Κ.Π.=4, τα ομώνυμα κλάσματα

$$\frac{1}{4}, \frac{4}{4}, \frac{2}{4}$$

και οι δείκτες **Miller** του επιπέδου είναι

$$(142)$$

Όταν ένα επίπεδο τέμνει έναν άξονα στο άπειρο, δηλαδή είναι παράλληλο προς τον άξονα, τότε ο αντίστοιχος δείκτης είναι μηδέν ( $\frac{1}{\infty} = 0$ ). Εάν το επίπεδο τέμνει έναν άξονα στο αρνητική του πλευρά από την αρχή, τότε ο αντίστοιχος δείκτης Miller (π.χ. k) είναι αρνητικός και συμβολίζεται με πύλα πάνω από τον δείκτη Miller, όπως (h  $\bar{k}$  l). Εάν το κρυσταλλικό επίπεδο διέρχεται από την αρχή των αξόνων O (σημείο με συντεταγμένες 0,0,0) τότε αλλάζουμε το σημείο αναφοράς από το O στο ισοδύναμο σημείο O'. Επίπεδα συμμετρικώς ισοδύναμα συμβολίζονται με τους κοινούς δείκτες μέσα σε αγκύλες {hkl} και έχουν μεταξύ τους σταθερή απόσταση d, που είναι χαρακτηριστική της ομάδας (στο χαλκό π.χ. τα επίπεδα (111) απέχουν 2,09Å). Έτσι λοιπόν, γράφοντας για το κυβικό σύστημα το σύμβολο {100}, εννοούμε τα επίπεδα (100), (010), (001), ( $\bar{1}$ 00), (0 $\bar{1}$ 0), (00 $\bar{1}$ ). Το επίπεδο (200) είναι παράλληλο με το επίπεδο (100), πλην όμως αυτό τέμνει τον άξονα **a** στο σημείο a/2.

Πολλές φορές για την περιγραφή του εξαγωνικού συστήματος χρησιμοποιούνται 4 άξονες. Σ' αυτή την περίπτωση το βασικό επίπεδο έχει τρεις άξονες να σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 120° (αντί δύο με γωνία 120°) όπως φαίνεται στο σχήμα 1.8. Ο δείκτης του πρόσθετου άξονα τοποθετείται τρίτος στη σειρά, δεν είναι ανεξάρτητος από τους δύο πρώτους, αλλά ισούται με το αντίθετο αλγεβρικό τους άθροισμα. Έτσι ο άξονας **c**, που είναι ο ίδιος και με τις δύο περιγραφές, συμβολίζεται τώρα [0001] ή [001]. Ο συμβολισμός με 4 δείκτες πλεονεκτεί στο ότι δείχνει ξεκάθαρα τα ισοδύναμα επίπεδα και επομένως, την εξαγωνική συμμετρία. Οι δείκτες αυτοί για να ξεχωρίζουν λέγονται **δείκτες Miller-Bravais**.

Η απόσταση d μεταξύ δύο παραλλήλων διαδοχικών επιπέδων που έχουν τους ίδιους δείκτες Miller δίνεται από τη σχέση:

$$d_{hkl} = \frac{V_c}{G} = \frac{V_c}{hbxc + kcxa + laxb} \quad 1.11$$



όπου **a**, **b**, **c** είναι οι πρωτογενείς άξονες και οι δείκτες Miller  $hkl$  δεν έχουν άλλον κοινό διαιρέτη εκτός από τη μονάδα. Για ορθογώνιο σύστημα αξόνων η απόσταση  $d$  δίνεται από τη σχέση:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad 1.12$$

Στα κυβικά συστήματα, όπου  $a=b=c$ , η σχέση 1.12 απλοποιείται στη σχέση:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad 1.13$$

Καθώς οι δείκτες Miller αυξάνονται, η απόσταση  $d$  ελαττώνεται, ενώ ταυτόχρονα η πυκνότητα των πλεγματικών σημείων εντός των επιπέδων αυτών ελαττώνεται.

Μία οποιαδήποτε διεύθυνση μέσα σ' ένα κρύσταλλο δηλώνεται με τους αντίστοιχους δείκτες Miller οι οποίοι ορίζονται ως το σύνολο των τριών μικρότερων ακέραιων συνιστωσών ενός διανύσματος (πρέπει να περνάει από την αρχή των αξόνων να τελειώνει σε επιφάνεια) κατά μήκος της επιθυμητής διεύθυνσεως ως προς τους άξονες **a**, **b**, **c**. Οι δείκτες αυτοί αναπαριστούνται σαν  $[h, k, l]$ . Έτσι, ο άξονας **a** έχει διεύθυνση  $[1, 0, 0]$  και ο άξονας **-c** έχει διεύθυνση  $[0, 0, \bar{1}]$ . Στους κυβικούς κρυστάλλους η διεύθυνση  $[h, k, l]$  είναι κάθετη στο επίπεδο  $[h, k, l]$  με το οποίο έχει τους ίδιους δείκτες. Ας σημειωθεί ότι μία ευθεία που διέρχεται από το σημείο  $(1/2, 1/2, 1)$ , θα διέρχεται και από το σημείο  $(1, 1, 2)$ , οπότε η αντίστοιχη διεύθυνση συμβολίζεται με  $[112]$ . Σε διανυσματική μορφή, η διεύθυνση αυτή μπορεί να περιγραφεί με το διάνυσμα:

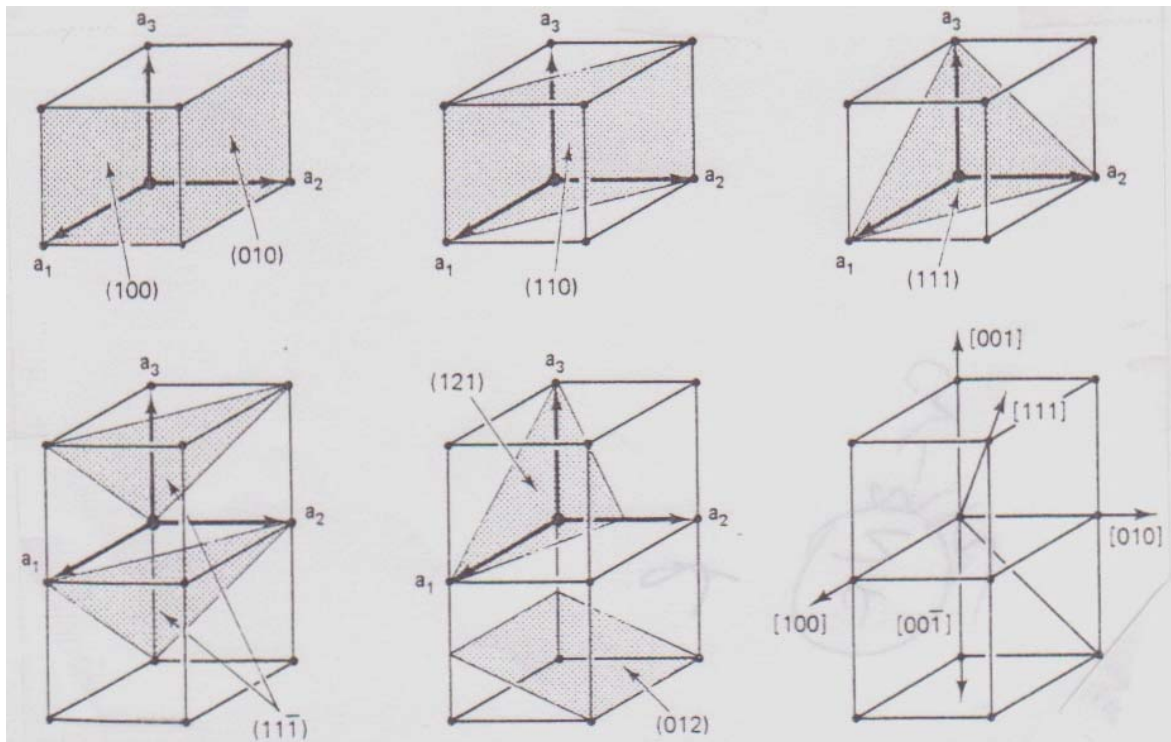
$$\mathbf{r} = 1\mathbf{a} + 1\mathbf{b} + 2\mathbf{c}. \quad 1.14$$

Η εξίσωση της γραμμής που περνάει από την αρχή των συντεταγμένων και είναι παράλληλη στη διεύθυνση  $[hkl]$  είναι:

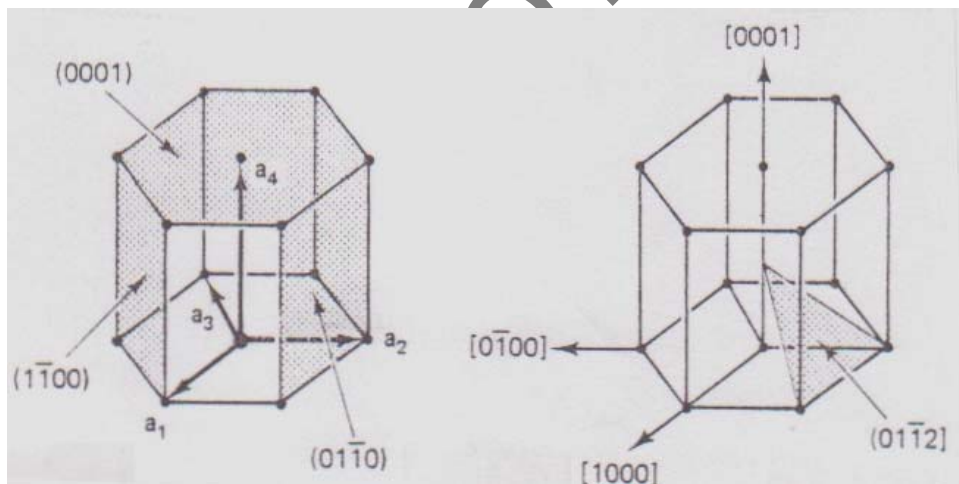
$$\frac{x}{ha} = \frac{y}{kb} = \frac{z}{lc} \quad 1.15$$

Οι θέσεις των πλεγματικών σημείων μέσα στη μοναδιαία κυψελίδα καθορίζονται με τις ατομικές συντεταγμένες  $(x_1, y_1, z_1)$ , δηλαδή μία τριάδα αριθμών οι οποίες μπορούν να εκφραστούν ως κλάσματα των μηκών των ακμών της κυψελίδας  $x_1a, y_1b, z_1c$  (όπου  $x_1, y_1, z_1$  είναι μικρότεροι της μονάδας). Έτσι λοιπόν, οι συντεταγμένες του κεντρικού πλεγματικού σημείου στο ενδοκεντρωμένο κυβικό πλέγμα είναι οι  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , ενώ οι συντεταγμένες των πλεγματικών σημείων στα κέντρα των εδρών στο εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα είναι οι  $(1/2, 1/2, 0)$ ,  $(0, 1/2, 1/2)$ ,  $(1/2, 0, 1/2)$ .

Στο σχήμα 1.8 φαίνονται οι δείκτες Miller μερικών σημαντικών κρυσταλλικών επιπέδων και κατευθύνσεων του κυβικού καθώς και του εξαγωνικού συστήματος.



(α)



(β)

**Σχήμα 1.8.** Δείκτες Miller διαφόρων κρυσταλλικών επιπέδων και κατευθύνσεων (α) του κυβικού και (β) του εξαγωνικού συστήματος.

### 1.3 Μεταλλικές κρυσταλλικές δομές

Στα μέταλλα ο δεσμός μεταξύ των ατόμων τους είναι μεταλλικός και επειδή δεν έχει καθορισμένη διεύθυνση στο χώρο, είναι ισχυρός σε όλες τις διευθύνσεις και έτσι κρατάει τα ιόντα των μετάλλων το ένα κοντά στο άλλο δημιουργώντας δομές με συμπαγείς συσσωματώσεις ατόμων. Δηλαδή έχουμε την πυκνότερη δυνατή

τακτοποίηση ατόμων, τα οποία θεωρούμε ακίνητες συμπαγείς σφαίρες. Στον πίνακα 1.2 δίνονται οι ατομικές ακτίνες για έναν αριθμό μετάλλων. Θα εξετάσουμε τώρα μόνο τρεις απλές κρυσταλλικές δομές: το ολοεδρικά κεντρωμένο ή εδροκεντρωμένο κυβικό, το ενδοκεντρωμένο και το εξαγωνικό, γιατί όλα τα μέταλλα και τα επαμφοτερίζοντα στοιχεία κρυσταλλώνονται στις παραπάνω δομές με εξαίρεση μόνο το μαγγάνιο, τον κασσίτερο, το γάλλιο, το ίνδιο, τον υδράργυρο, το ουράνιο, το πλουτόνιο, το πρωτοακτίνιο, το αντιμόνιο και το βισμούθιο έχουν διαφορετική κρυσταλλική δομή. *Ας σημειωθεί ότι στα μέταλλα η βάση αποτελείται μόνο από ένα άτομο.*

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2**

Ατομικές ακτίνες (nm) και κρυσταλλικές δομές 16 μετάλλων

Μέταλλο	Κρυσταλλική Δομή	Ατομική Ακτίνα	Μέταλλο	Κρυσταλλική Δομή	Ατομική Ακτίνα
Αλουμίνιο	FCC	0,1431	Μολυβδαίνιο	BCC	0,1363
Κάδμιο	HCP	0,1490	Νικέλιο	FCC	0,1246
Χρόμιο	BCC	0,1249	Λευκόχρυσος	FCC	0,1387
Κοβάλτιο	HCP	0,1253	Άργυρος	FCC	0,1445
Χαλκός	FCC	0,1278	Ταντάλιο	BCC	0,1430
Χρυσός	FCC	0,1442	Τιτάνιο	HCP	0,1445
Σίδηρος (α)	BCC	0,1241	Βολφράμιο	BCC	0,1371
Μόλυβδος	FCC	0,1750	Ψευδάργυρος	HCP	0,1332

### Εδροκεντρωμένη (ή ολοεδρικά κεντρωμένο) κυβική (face centered cubic, fcc)

Το σχήμα 1.9(α) δείχνει με συνεχείς γραμμές την κυβική μοναδιαία κυψελίδα και την πρωτογενή (η μικρότερη) κυψελίδα με διακοπτόμενες γραμμές του εδροκεντρωμένου πλέγματος σε αναπαράσταση μικρών σφαιρών (τα άτομα παριστάνονται με μικρές σφαίρες για λόγους ευκρίνειας). Η κυβική μοναδιαία κυψελίδα περιέχει: 8 πλεγματικά σημεία στις κορυφές του κύβου που το καθένα μοιράζεται στις οκτώ γειτονικές κυψελίδες που έχουν την κορυφή αυτή κοινή και έξι πλεγματικά σημεία στο μέσο (κέντρο) των εδρών του που το καθένα μοιράζεται στις δύο γειτονικές κυψελίδες που έχουν την έδρα αυτή κοινή. Επομένως, συνολικά περιέχει τέσσερα πλεγματικά σημεία  $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$  και άρα τέσσερα άτομα (η βάση αποτελείται από ένα άτομο). Η πρωτογενής κυψελίδα με πρωτογενή διανύσματα μετατόπισης (κρυσταλλικού άξονες) **a**, **b**, **c** είναι ρομβοεδρικής μορφής. Αν  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $z_0$ , είναι τα μοναδιαία διανύσματα κατά μήκος των αμοιβαίως καθέτων πλευρών της κυβικής μοναδιαίας κυψελίδας, τότε η πρωτογενής κυψελίδα ορίζεται ως εξής:

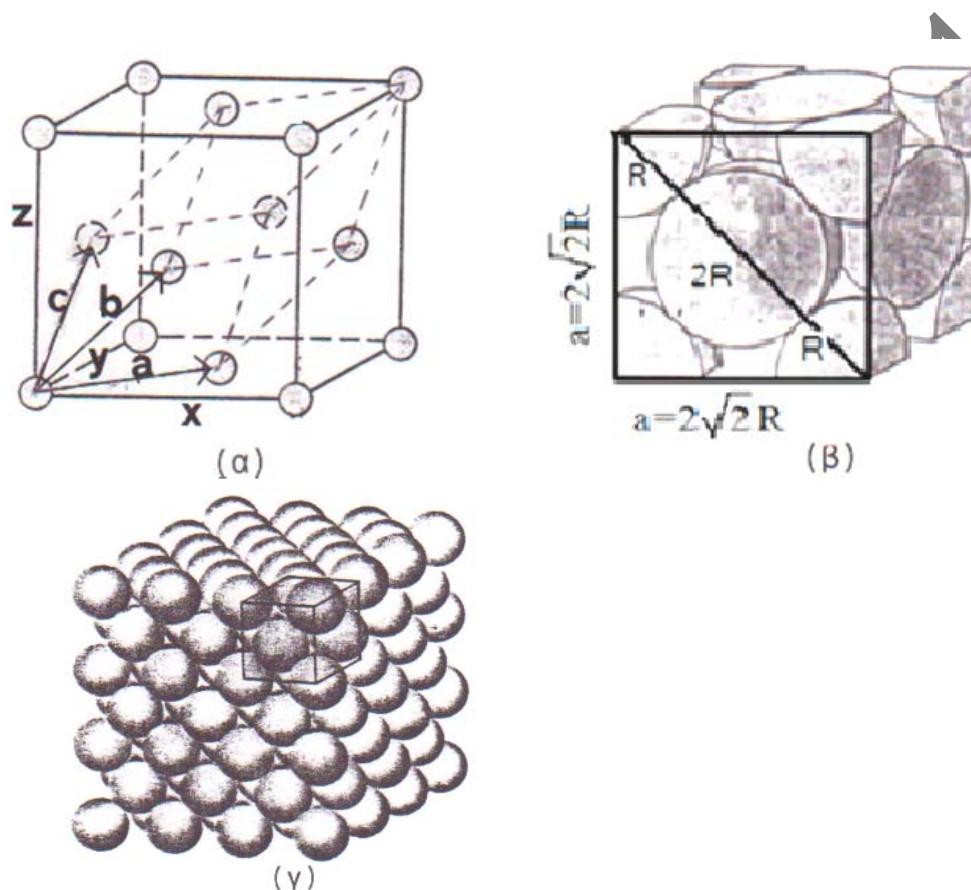
$$\mathbf{a} = a/2(\mathbf{x}_0 + \mathbf{y}_0), \quad \mathbf{b} = a/2(\mathbf{y}_0 + \mathbf{z}_0), \quad \mathbf{c} = a/2(\mathbf{z}_0 + \mathbf{x}_0) \quad 1.16$$

όπου  $a$  είναι η ακμή της κυβικής κυψελίδας. Τα διανύσματα αυτά έχουν μήκος  $\frac{a}{\sqrt{2}}$

και σχηματίζουν γωνία  $60^\circ$ .

Στο σχήμα 1.9(β) έχει σχεδιαστεί μόνο μέρος του κάθε ατόμου που ανήκει στην κυβική κυψελίδα δομής, ενώ στο σχήμα 1.9(γ) άτομα με τη συμβατική μορφή σφαίρας, έχουν τοποθετηθεί στις θέσεις των πλεγματικών σημείων. Το μήκος της πλευράς της κυβικής κυψελίδας είναι η σταθερά πλέγματος  $a$ . Η σχέση μεταξύ της ακτίνας  $R$  της κάθε σφαίρας, δηλαδή του ατόμου και της πλεγματικής σταθεράς  $a$  είναι:

$$(4R)^2 = 2a^2 \Rightarrow 4R = a\sqrt{2} \Rightarrow a = \frac{4R}{\sqrt{2}} = 2\sqrt{2} R \quad 1.17$$



**Σχήμα 1.9.** α) Μοναδιαία κυβική κυψελίδα (συνεχής γραμμή) και θεμελιώδης ρομβοεδρική (διακοπτόμενη γραμμή) κυψελίδα του fcc σε αναπαράσταση μικρών σφαιρών όπου φαίνονται τα πρωτογενή διανύσματα. β) και γ) διάταξη των ατόμων σε μια fcc δομή. Στο β) έχει σχεδιαστεί μόνο το μέρος των ατόμων που ανήκει στην μοναδιαία κυψελίδα.

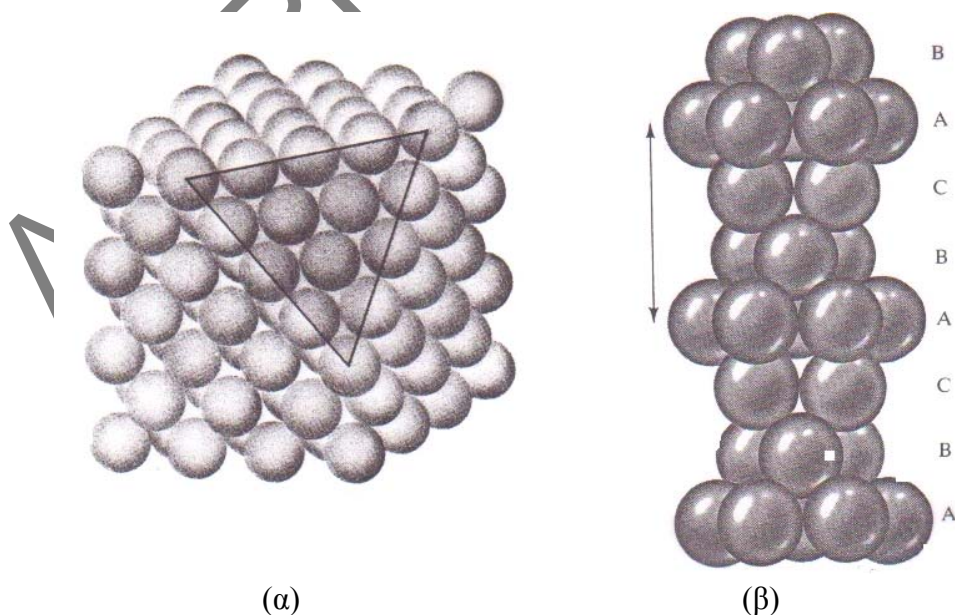
Δύο άλλα σημαντικά χαρακτηριστικά της fcc δομής είναι ο αριθμός συναρμογής (coordination number) και ο ατομικός παράγοντας πληρότητας ή αριθμός ατομικής πλήρωσης (atomic packing factor). Στα μέταλλα, κάθε άτομο έχει τον ίδιο αριθμό γειτονικών (σε επαφή) ατόμων, ο οποίος είναι ο αριθμός συναρμογής. Στην fcc δομή κάθε άτομο, εκτός από τα έξι άτομα με τα οποία βρίσκεται σε επαφή στο ίδιο επίπεδο, βρίσκεται σε επαφή με άλλα έξι, τρία στο παραπάνω και τρία στο παρακάτω επίπεδο, δηλαδή συνολικά βρίσκεται σε άμεση επαφή με 12 άλλα άτομα.

Ο ατομικός παράγοντας πληρότητας ή αριθμός ατομικής πλήρωσης (atomic packing factor, APF) είναι το κλάσμα του συνολικού όγκου των ατόμων σε μία μοναδιαία κυψελίδα, δηλαδή το γινόμενο του όγκου του κάθε ατόμου ακτίνας R επί τον αριθμό των ατόμων ανά μοναδιαία κυψελίδα, προς το συνολικό όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας  $a^3$ . Σύμφωνα με το πρότυπο των σφαιρικών ατόμων δίνεται από τη σχέση:

$$APF = \frac{V_{\text{ατόμων κυψελ.}}}{V_{\text{κυψελ.}}} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 \times 4}{a^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 \times 4}{\left(\frac{4R}{\sqrt{2}}\right)^3} = 0,74 \quad 1.18$$

Για τη fcc δομή ο APF είναι 0,74, δηλαδή ο χώρος που καλύπτεται είναι 74% του συνολικού χώρου του κύβου, ενώ μόνο το 26% παραμένει κενό, δηλαδή ο fcc κρύσταλλος έχει δομή συμπαγούς συσσωμάτωσης. Τα κενά που σχηματίζονται έχουν τετραεδρική και οκταεδρική μορφή. Τα πυκνότερα σε άτομα επίπεδα είναι τα επίπεδα  $\{111\}$ , και οι πυκνότερες σε άτομα διευθύνσεις είναι αυτές των τριών διαγωνίων των εδρών με δείκτες Miller  $\langle 110 \rangle$ .

Η τακτοποίηση των ατόμων στη δομή αυτή (και στην εξαγωνική) είναι η πυκνότερη δυνατή για τα σφαιρικά άτομα που παραδεχτήκαμε. Οι δομές αυτές ονομάζονται και δομές **πυκνής διάταξης ή συμπαγούς συσσωμάτωσης**, επειδή μπορούν να θεωρηθούν ότι σχηματίζονται από επίπεδα πυκνής διάταξης (close packed planes), τα οποία τοποθετούνται το ένα πάνω στο άλλο με μία σειρά διαδοχής που ελαχιστοποιεί τον όγκο. Ένα τέτοιο επίπεδο αποτελείται από άτομα που το ένα είναι όσο το δυνατόν πιο κοντά στο άλλο. Το σχήμα 1.10(α) παριστάνει ένα κύβο από άτομα που είναι τακτοποιημένα με τη fcc δομή. Άτομα από τη μία γωνία του κύβου έχουν παραλειφθεί σκόπιμα, για να φανεί ένα επίπεδο πυκνής διάταξης καθώς και η διάταξη των ατόμων σ' αυτό.



**Σχήμα 1.10.** (α) Απεικονίζει έναν κύβο με τα άτομα (σφαίρες) διαταγμένα σύμφωνα με τη fcc δομή. Η τριγωνική επιφάνεια έχει αποκαλυφθεί, αφαιρώντας άτομα από την αντίστοιχη

κορυφή, για να δείξει τη διάταξη στο επίπεδο πυκνής διάταξης, το (111). (β) Διαδοχή επιπέδων πυκνής διάταξης στην fcc δομή.

Ας ονομάσουμε με A τα κέντρα των ατόμων στο επίπεδο πυκνής διάταξης. Ανάμεσα στα σφαιρικά άτομα υπάρχουν δύο κατηγορίες κενοί χώροι, τριγωνικής μορφής. Αυτοί που έχουν την κορυφή του τριγώνου προς τα πάνω, που συμβολίζονται με B, και σ' αυτούς που έχουν την κορυφή του τριγώνου προς τα κάτω, που συμβολίζονται με C. Έτσι, αν η διάταξη στο πρώτο επίπεδο, είναι η διάταξη του σχήματος 1.10(α), το επόμενο επίπεδο τοποθετείται με τα άτομά του σε θέσεις B και το αμέσως επόμενο με τα άτομά του σε θέσεις C. Το τέταρτο στη σειρά θα είναι ίδιο με το A, το πέμπτο με το B κ.ο.κ. Έτσι, η διαδοχή των επιπέδων πυκνής διάταξης στην fcc δομή μπορεί να παρασταθεί ως εξής: ...ABCABCABC... και φαίνεται στο σχήμα 1.10(β).

Στο σύστημα αυτό κρυσταλλώνονται τα κυριότερα αντιπροσωπευτικά μέταλλα, το αλουμίνιο (Al), το νικέλιο (Ni), ο χαλκός (Cu), το παλλάδιο (Pd), ο άργυρος (Ag), ο χρυσός (Au), ο μόλυβδος (Pb), ο γ σίδηρος (γ-Fe) και το β κοβάλτιο (β-Co), και οι ημιαγωγοί πυρίτιο, γερμάνιο, καθώς και τα διηλεκτρικά NaCl, διαμάντι.

### Χωροκεντρωμένο ή Ενδοκεντρωμένο κυβικό (body centered cubic, bcc)

Στο σχήμα 1.11(α) οι συνεχείς γραμμές παριστάνουν την κυβική μοναδιαία κυψελίδα του πλέγματος, η οποία περιέχει δύο πλεγματικά σημεία  $(8 \cdot 1/8 + 1) = 2$  και επομένως δύο άτομα. Η πρωτογενής είναι ρομβοεδρικής μορφής που σχηματίζεται από τις διακοπτόμενες γραμμές (περιέχει ένα πλεγματικό σημείο:  $8 \cdot 1/8 = 1$ ) και ορίζεται από τα πρωτογενή διανύσματα **a**, **b**, **c** :

$$\mathbf{a} = a/2(x_0 + y_0 - z_0), \mathbf{b} = a/2(-x_0 + y_0 + z_0), \mathbf{c} = a/2(x_0 - y_0 + z_0) \quad 1.19$$

Τα διανύσματα αυτά έχουν μήκος  $\frac{a\sqrt{3}}{2}$  και σχηματίζουν γωνίες  $109^\circ$ .

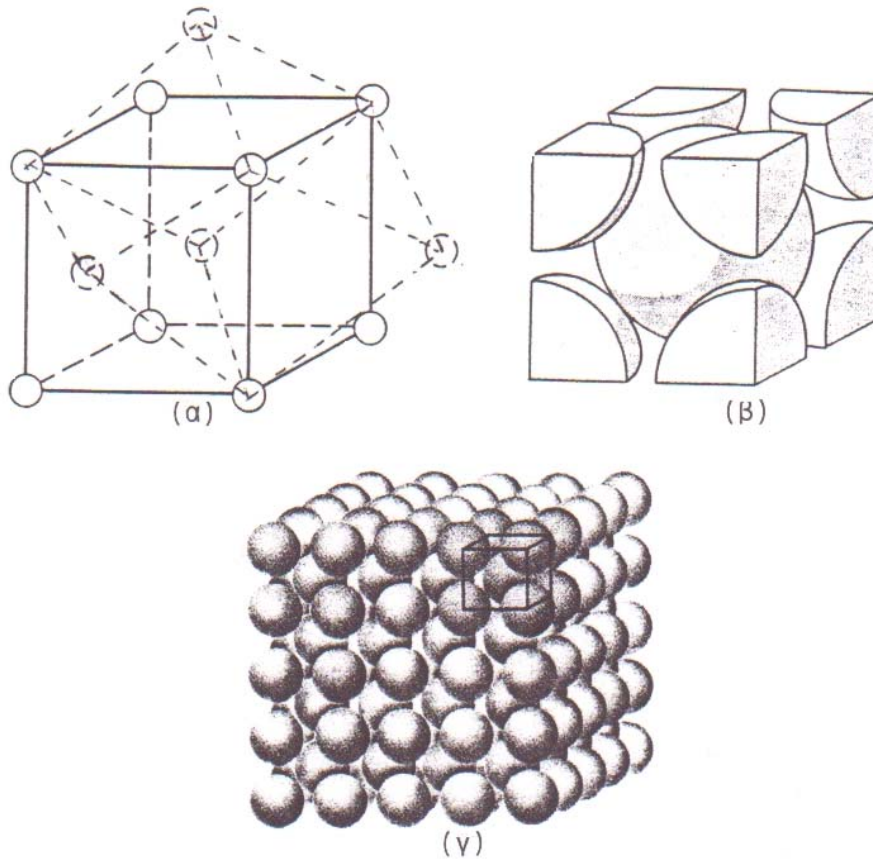
Στο σχήμα 1.11(β) έχει σχεδιαστεί μόνο το μέρος του κάθε ατόμου που ανήκει στην κυβική μοναδιαία κυψελίδα της δομής και στο σχήμα 1.11(γ) άτομα με τη μορφή σφαίρας είναι τοποθετημένα στις θέσεις των πλεγματικών σημείων. Η σχέση μεταξύ της ακτίνας R της κάθε σφαίρας και της πλεγματικής σταθεράς a είναι:

$$(4R)^2 = 3a^2 \Rightarrow 4R = a\sqrt{3} \Rightarrow a = \frac{4R}{\sqrt{3}} \quad 1.20$$

Κάθε άτομο σε μία τέτοια δομή βρίσκεται σε άμεση επαφή με οκτώ άλλα άτομα, δηλαδή ο αριθμός συναρμογής είναι 8. Ο ατομικός παράγοντας πληρότητας APF είναι :

$$APF = \frac{V_{\text{ατομων}}}{V_{\text{κυψελ.}}} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 \times 2}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3} = 0,68 \quad 1.21$$

δηλαδή ο χώρος που καλύπτεται είναι 68% του συνολικού χώρου του κύβου, συνεπώς ο bcc κρύσταλλος δεν αποτελεί συμπαγή δομή. Τα πυκνότερα σε άτομα επίπεδα είναι τα επίπεδα  $\{110\}$ , και οι πυκνότερες σε άτομα διευθύνσεις είναι αυτές των τεσσάρων διαγωνίων του κύβου με δείκτες Miller  $\langle 111 \rangle$ .



**Σχήμα 1.11.** (α) Μοναδιαία κυβική κυψελίδα (συνεχής γραμμή) και θεμελιώδης (διακοπτόμενη γραμμή) ρομβοεδρική κυψελίδα του bcc σε αναπαράσταση μικρών σφαιρών. (β) και (γ) Διάταξη των ατόμων σε μια bcc δομή. Στο (β) έχει σχεδιαστεί μόνο το μέρος των ατόμων που ανήκει στη μοναδιαία κυψελίδα.

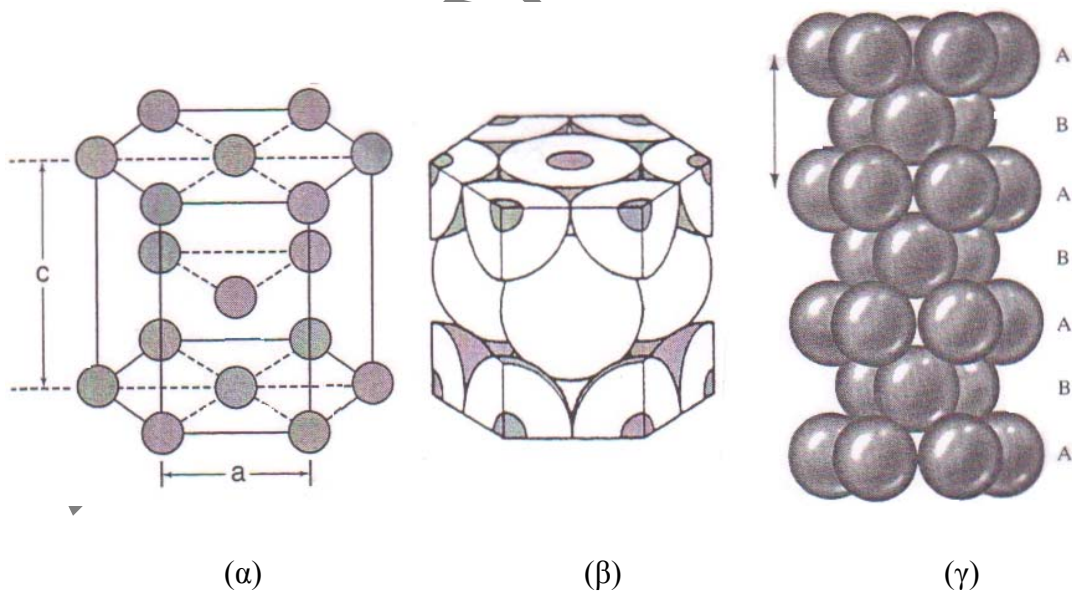
Στο σύστημα αυτό κρυσταλλώνονται ο α-σίδηρος (α-Fe) και τα κράματά του, τα αλκαλιμέταλλα (κάλιο, νάτριο, κ.τ.λ.) καθώς και μερικά μεταβατικά μέταλλα (νιόβιο, μολυβδαίνιο, χρώμιο, βολφράμιο).

### Εξαγωνικό μεγίστης πυκνότητας (hexagonal closed packed, hcp)

Στο σχήμα 1.12(α) φαίνεται η μοναδιαία κυψελίδα, ενώ το σχήμα 1.12(β) έχει σχεδιαστεί μόνο το μέρος των ατόμων που ανήκει στην κυψελίδα και το 1.12(γ) δείχνει

τη διάταξη των ατόμων σε μία hcp δομή. Τα επίπεδα στην κορυφή και στη βάση της μοναδιαίας κυψελίδας αποτελούνται από έξι άτομα που σχηματίζουν κανονικά εξάγωνα και περικλείουν ένα άτομο στο κέντρο. Ένα άλλο επίπεδο μεταξύ της κορυφής και της βάσης της μοναδιαίας κυψελίδας περικλείει τρία άτομα. Η μοναδιαία κυψελίδα περιέχει  $12 \frac{1}{6} + 2 \frac{1}{2} + 3 = 6$  άτομα. Θεωρώντας ότι οι σφαίρες είναι ίδιες, ο λόγος των παραμέτρων  $c$  και  $a$  της κυψελίδας είναι  $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$ . Κανένα όμως από τα υλικά που κρυσταλλώνονται στο hcp έχει λόγο  $c/a = 1,633$ , δεδομένου ότι τα άτομα δεν είναι τέλειες σφαίρες, αλλά ελλειψοειδή. Το άτομο του κέντρου της εξαγωνικής βάσης ισπαέχει των 6 ατόμων της βάσης, των 3 ατόμων που βρίσκονται στο εσωτερικό του εξαγωνικού πρίσματος, καθώς επίσης και των 3 συμμετρικών των τελευταίων αυτών ατόμων, ως προς το επίπεδο της εξαγωνικής βάσης, επομένως ο αριθμός συναρμογής είναι 12. Η πλεγματική σταθερά είναι  $a=2R$ , όπου  $R$  είναι η ακτίνα της κάθε σφαίρας. Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, όπως και για τα bcc και fcc κρυσταλλικά συστήματα, για το hcp βρίσκουμε ότι ο APF = 0,74.

Η κρυσταλλική δομή hcp, - όπως και η δομή fcc, - θεωρείται δομή μέγιστης πυκνότητας (συμπαγής δομή). Τα κενά που σχηματίζονται στον τύπο αυτό της κρυσταλλικής δομής είναι όπως και στους δύο προαναφερθέντες τύπους κρυσταλλικών δομών, οκταεδρικής ή τετραεδρικής μορφής. Τα πυκνά σε άτομα επίπεδα είναι τα επίπεδα των εξαγωνικών βάσεων (0001) και (0002). Σε κάθε τέτοιο επίπεδο, οι πυκνές σε άτομα διευθύνσεις είναι οι τρεις διαγωνιοί των βάσεων, διευθύνσεις της ομάδας  $\langle 1120 \rangle$ .



**Σχήμα 1.12.** (α) Μοναδιαία κυψελίδα του hcp, (β) έχει σχεδιαστεί μόνο το μέρος των ατόμων που ανήκει στην κυψελίδα, και (γ) διάταξη των ατόμων σε μια hcp δομή.

Όπως αναφέραμε προηγούμενα ένας τρόπος περιγραφής του fcc πλέγματος είναι ο τρόπος διαδοχής των επιπέδων πυκνής διάταξης. Αν σ' αυτή τη διαδοχή θεωρήσουμε πως το τρίτο επίπεδο τοποθετείται σε θέση A, το τέταρτο σε B, το πέμπτο σε A κ.ο.κ, καταλήγουμε σε μία διαδοχή του τύπου:....A B A B A B A....



Μία τέτοια διαδοχή επιπέδων σχηματίζει εξαγωνικό πλέγμα συμπαγούς συσσωμάτωσης. Η διεύθυνση διαδοχής είναι η διεύθυνση του άξονα  $c=[001]^*$  του εξαγωνικού πλέγματος Bravais. Στο σύστημα αυτό κρυσταλλώνονται το κάδμιο, ο ψευδάργυρος, το α-κοβάλτιο, το μαγνήσιο, το τιτάνιο και άλλα.

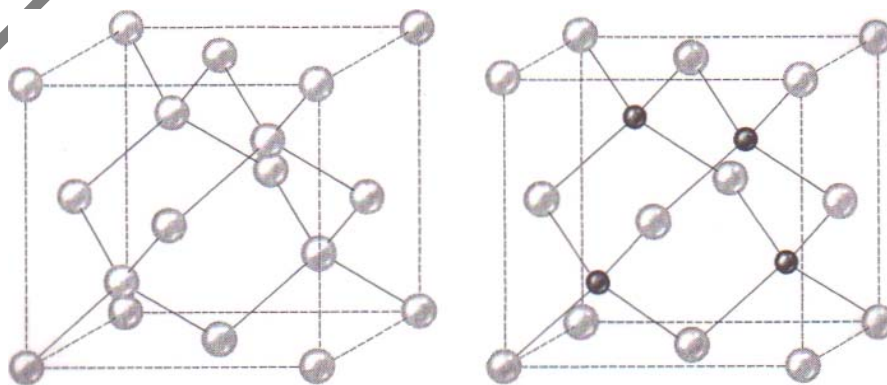
#### 1.4. Ημιαγωγικές κρυσταλλικές δομές

Οι περισσότεροι ημιαγωγοί που παρουσιάζουν ενδιαφέρον στην ηλεκτρονική και οπτοηλεκτρονική έχουν πλέγμα Bravais το ολοεδρικά κεντρωμένο κυβικό, fcc. Όμως έχουν δύο άτομα ανά βάση και οι συντεταγμένες τους είναι (000) και  $(a/4, a/4, a/4)$ . Αφού κάθε άτομο βρίσκεται στο δικό του fcc πλέγμα, μία τέτοια δομή με βάση δύο ατόμων μπορεί να θεωρηθεί ως δύο fcc πλέγματα μετατοπισμένα μεταξύ τους κατά το ένα τέταρτο του μήκους της κύριας διαγωνίου του συμβατικού μοναδιαίου κύβου. Οι στοιχειώδεις ημιαγωγοί (Si, Ge και ο γκρι Sn) έχουν όλοι **την κυβική δομή του διαμαντιού** (τα δύο άτομα της βάσης είναι ίδια) που φαίνεται στο σχήμα 1.13(α), η οποία αποτελείται από ένα fcc πλέγμα Bravais με δύο άτομα σε κάθε πλεγματοειδές σημείο και επομένως οκτώ άτομα ανά μοναδιαία κυψελίδα.

Το στοιχείο κλειδί αυτής της δομής είναι **η τετραεδρική διάταξη των δεσμών**, όπου κάθε άτομο έχει τέσσερα πλησιέστερα γειτονικά όμοια άτομα και δώδεκα αμέσως επόμενα γειτονικά άτομα. Η σχέση που συνδέει την πλεγματοειδή σταθερά  $a$  με τη ακτίνα  $R$  του ατόμου είναι  $a = \frac{8R}{\sqrt{3}}$ . Η δομή αυτή έχει μικρή

πυκνότητα, αφού μόνο το 34% του όγκου είναι γεμάτο από άτομα. Ας σημειωθεί ότι η δομή του διαμαντιού είναι το αποτέλεσμα του ομοιοπολικού δεσμού με ορισμένη διεύθυνση.

Εάν τα δύο άτομα της βάσης είναι διαφορετικά, έχουμε τους σύνθετους ημιαγωγούς, οι οποίοι μπορεί να είναι ημιαγωγικές σύνθετες ενώσεις III-V, π.χ. GaAs, AlAs, InP ή ημιαγωγικές ενώσεις II-VI, π.χ. CdS, HgTe, CdTe. Οι ενώσεις αυτές κρυσταλλώνονται στη κυβική δομή του σφαλερίτη (ZnS) που προέρχεται από τη δομή του διαμαντιού με ιόντα  $Zn^{2+}$  και  $S^{2-}$  να εναλλάσσονται στις θέσεις των ατόμων (σχήμα 1.13(β)). Μερικοί ημιαγωγοί (ZnO) κρυσταλλώνονται στη δομή του βουρτσίτη.



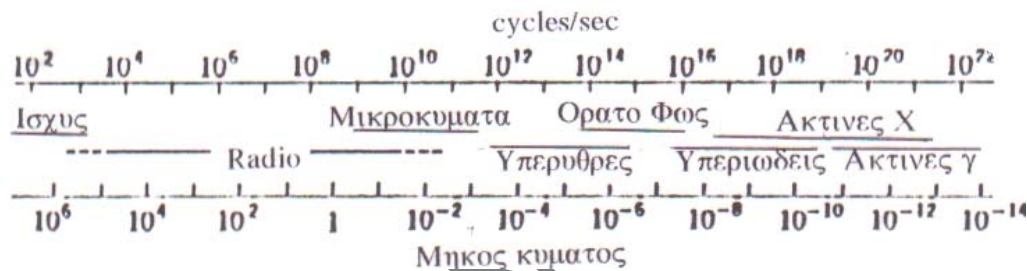
(α)

(β)

**Σχήμα 1.13.** Μοναδιαία κυψελίδα του (α) διαμαντιού και (β) σφαλερίτη

### 1.5. Περίθλαση ακτίνων X και προσδιορισμός κρυσταλλικών δομών

Το 1912, ο Max von Laue υπόδειξε ότι θα ήταν δυνατό να χρησιμοποιηθούν κρύσταλλοι σαν διαφράγματα περίθλασης για τις ακτίνες X. Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία της οποίας το μήκος κύματος είναι της τάξης του 1Å, (σχήμα 1.14) δηλαδή όσο περίπου και οι ενδοατομικές αποστάσεις μέσα στους κρυστάλλους. Η θεωρία της περίθλασης των ακτίνων X διατυπώθηκε από τον W.H.Bragg στα 1913. Απέδειξε ότι ένα ατομικό επίπεδο μέσα σ' ένα κρύσταλλο, το οποίο ονόμασε «επίπεδο Bragg» αντανακλά την προσπίπτουσα ακτινοβολία όπως ακριβώς ένας καθρέφτης το φως.



**Σχήμα 1.14.** Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα σε λογαριθμική κλίμακα.

Όταν προσπίπτουν ακτίνες X σ' ένα κρυσταλλικό υλικό, τότε λόγω του φαινομένου της περίθλασης δημιουργούνται σε μία φωτογραφική πλάκα χαρακτηριστικά σχέδια. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί μόνο με βάση τη συμβολή των κυμάτων. Ας θεωρήσουμε δύο κύματα, το κύμα 1 και το κύμα 2 σε μία δέσμη ακτίνων X τα οποία προσπίπτουν πάνω σε ομάδα ισαπεχόντων ατομικών επιπέδων κρυσταλλού. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.15, τα δύο κύματα βρίσκονται αρχικά σε συμφωνία φάσης. Αν υποθέσουμε ότι το κύμα 1 ανακλάται από το πρώτο επίπεδο ατόμων του κρυστάλλου, ενώ αντίθετα το κύμα 2 ανακλάται από το δεύτερο επίπεδο, το κύμα 2 μέχρι να βρεθεί στο ίδιο σημείο με το κύμα 1, έχει διανύσει μία επιπλέον απόσταση που ισοδυναμεί με  $AB+BC$ . Η διαφορά δρόμου μεταξύ των δύο κυμάτων είναι

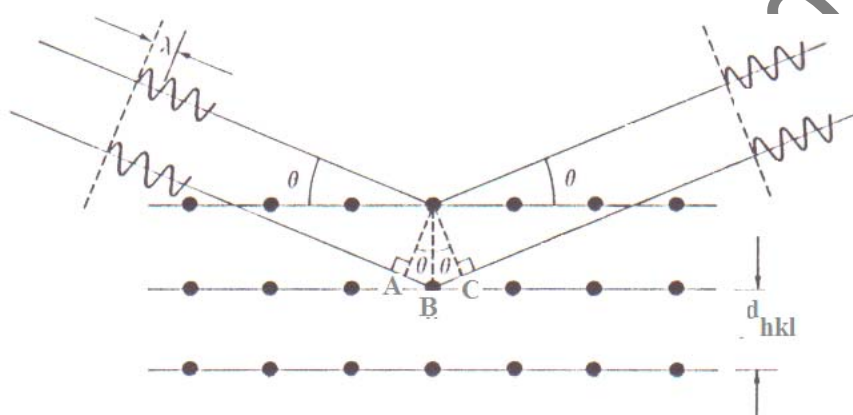
$$AB+BC=2d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

όπου  $d_{hkl}$  είναι η απόσταση ανάμεσα στα ατομικά επίπεδα (hkl) και  $\theta$  η γωνία που σχηματίζουν με την προσπίπτουσα δέσμη. Για να πραγματοποιηθεί προσθετική συμβολή των δύο κυμάτων θα πρέπει η απόσταση αυτή να ισούται με  $n\lambda$ , όπου  $n$  είναι ακέραιος αριθμός. Διαφορετικά, τα κύματα 1 και 2 θα βρίσκονται σε ασυμφωνία φάσης και θα αναιρούν το ένα το άλλο. Τα κύματα που ανακλώνται από διαδοχικά επίπεδα, συμβάλλουν προσθετικά και δημιουργούν μία περιθλασμένη

δέσμη μόνο όταν η διαφορά δρόμου μεταξύ των δύο κυμάτων είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος. Αυτό συμβαίνει μόνο για ορισμένες διευθύνσεις. Επομένως η συνθήκη για την ύπαρξη μιας περιθλασμένης δέσμης είναι :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (n=1, 2, \dots, n) \quad 1.22$$

(όπου  $n$  η τάξη της ανάκλασης). Η εξίσωση αναφέρεται ως *νόμος του Bragg* που δίνει τη βασική συνθήκη που πρέπει να ισχύει για την παρατήρηση μιας περιθλασμένης δέσμης. Αποτελεί τη βάση για τον προσδιορισμό και τη μελέτη διαφόρων κρυσταλλικών δομών (επιστήμη της κρυσταλλογραφίας).



**Σχήμα 1.15.** Περίθλαση Bragg από ατομικά επίπεδα του κρυστάλλου

Η εξίσωση *Bragg* ισχύει και για τυχαία κρυσταλλική δομή, δηλαδή για οποιοδήποτε κρύσταλλο. Οι γωνίες μεταξύ της προσπίπτουσας δέσμης και των ανακλώμενων δεσμών από τα διάφορα ατομικά επίπεδα καθορίζονται από τις αντίστοιχες αποστάσεις  $d$ , δηλαδή από τις σταθερές της μοναδιαίας κυψελίδας, χωρίς να επηρεάζονται από τη δομή. Για συγκεκριμένο κρύσταλλο (στοιχείο) και για συγκεκριμένο κρυσταλλικό επίπεδο αντιστοιχεί ένα ορισμένο  $d$ . Για δεδομένο μήκος κύματος  $\lambda$  ο αριθμός των δυνατών ανακλάσεων  $n$  είναι περιορισμένος σύμφωνα με τη σχέση:

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \leq 1 \Rightarrow n \leq \frac{2d_{hkl}}{\lambda}$$

Πρέπει να τονιστεί ότι η ανάκλαση τάξης  $n$  είναι δυνατό να παρασταθεί με δείκτες οι οποίοι προκύπτουν με πολλαπλασιασμό των τριών δεικτών του ανακλώντος επιπέδου  $(hkl)$  με την τάξη ανάκλασης (δηλαδή το επίπεδο  $(400)$  αντιστοιχεί σε ανάκλαση τέταρτης τάξης ( $n=4$ ) από το επίπεδο  $(100)$ ).

Η δομή της μοναδιαίας κυψελίδας, καθορίζει τις εντάσεις των περιθλασμένων δεσμών. Εξαιτίας της ιδιαίτερης διάταξης των ηλεκτρονίων σε κάθε είδος ατόμου, το άτομο έχει ένα ατομικό πλάτος σκέδασης  $f(\theta)$  που είναι συνάρτηση της γωνίας  $\theta$  και

του ατομικού παράγοντα σκέδασης  $f$ . Επειδή όμως το στοιχείο που επαναλαμβάνεται στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι η μοναδιαία κυψελίδα, η τελική σκέδαση θα εξαρτηθεί από το είδος και τη θέση των ατόμων αυτής. Έτσι θα πρέπει να λάβουμε υπόψη τον παράγοντα σκέδασης της  $F_{hkl}$  που είναι το πλάτος της δέσμης που περιθλάται στη διεύθυνση  $hkl$  και δίνεται από τη σχέση:

$$|F| = \frac{\text{πλάτος κύματος σκεδαζόμενο από όλα τα άτομα μίας μοναδιαίας κυψελίδας}}{\text{πλάτος κύματος σκεδαζόμενο από ένα ηλεκτρόνιο}}$$

$$F_{hkl} = \sum f_i \cos 2\pi \left( \frac{hx_i}{a} + \frac{ky_i}{b} + \frac{lz_i}{c} \right) \quad 1.23$$

όπου  $x_i, y_i, z_i$  είναι οι συντεταγμένες του ατόμου  $i$  στην κυψελίδα.

**Παράδειγμα 1<sup>ο</sup>.** Το κυβικό σύστημα  $fcc$  υπάρχουν στη μοναδιαία κυψελίδα 4 άτομα (όμοια) στις θέσεις  $(0, 0, 0)$ ,  $(a/2, 0, a/2)$ ,  $(0, a/2, a/2)$  και  $(a/2, a/2, 0)$ . Ο παράγοντας σκέδασης  $F_{hkl}$  θα είναι:

$$F_{hkl} = f \left[ \cos 0 + \cos 2\pi \left( \frac{h+1}{2} \right) + \cos 2\pi \left( \frac{k+1}{2} \right) + \cos 2\pi \left( \frac{h+k}{2} \right) \right]$$

Εάν οι δείκτες Miller  $h, k, l$  είναι όλοι άρτιοι ή περιττοί τότε η αντικατάστασή τους στην παραπάνω σχέση οδηγεί σε τιμή του  $F_{hkl}=4f$ , δηλαδή υπάρχει ανάκλαση. Εάν τώρα οι δείκτες  $h, k, l$  είναι μικτοί, δηλαδή άρτιοι και περιττοί, τότε η τιμή του παράγοντα σκέδασης θα είναι  $F_{hkl}=0$  και επομένως η ανάκλαση είναι απαγορευμένη.

**Παράδειγμα 2<sup>ο</sup>.** Στο σύστημα  $bcc$  έχουμε δύο άτομα στις θέσεις  $(0, 0, 0)$  και  $(a/2, a/2, a/2)$ . Οπότε:

$$F_{hkl} = f \left[ \cos 0 + \cos 2\pi \left( \frac{h+k+l}{2} \right) \right]$$

Εάν  $h+k+l$  είναι άρτιο, τότε το  $F_{hkl}=2f$  και η ανάκλαση υπάρχει, ενώ όταν είναι  $h+k+l$  περιττό, τότε το  $F_{hkl}=0$ , οπότε η ανάκλαση είναι απαγορευμένη. Ας σημειωθεί ότι στους υπολογισμούς του παράγοντα σκέδασης  $F_{hkl}$  έγινε η παραδοχή ότι τα άτομα είναι όλα όμοια μεταξύ τους και παρουσιάζουν επομένως τον ίδιο ατομικό παράγοντα σκέδασης  $f$ .

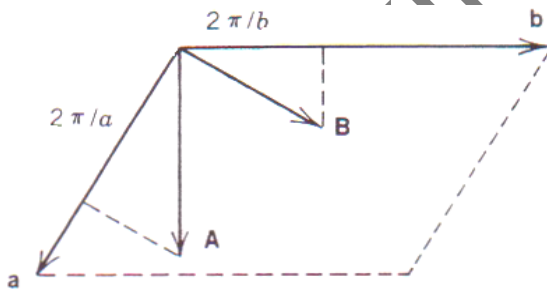
*Μέθοδοι παρατήρησης μιας κρυσταλλικής δομής:* χρησιμοποιούνται τρεις μέθοδοι: μέθοδος του Laue (μεταβλητό μήκος κύματος), μέθοδος του περιστρεφόμενου κρυστάλλου (μεταβλητό  $\theta$ ) και στη μέθοδο της κρυσταλλικής σκόνης η οποία στηρίζεται στον τυχαίο προσανατολισμό των μικρών μονοκρυστάλλων που αποτελούν το δείγμα. Πάντα βρίσκονται μερικοί προσανατολισμοί που να ικανοποιούν τη συνθήκη του Bragg.

## 1.6. Αντίστροφο Πλέγμα

Το πλέγμα με τη μορφή που το εξετάσαμε ονομάζεται κανονικό ή ευθύ. Μία άλλη κατασκευή, που εξυπηρετεί ιδιαίτερα τη λύση προβλημάτων που αναφέρονται σε σκέδαση (περίθλαση) ακτίνων X, νετρονίων και ηλεκτρονίων από τους κρυστάλλους είναι το αντίστροφο πλέγμα. Τα θεμελιώδη (πρωτογενή) διανύσματα μετατόπισης  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$  του αντίστροφου πλέγματος ορίζονται από τις σχέσεις:

$$\mathbf{A} = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad \mathbf{B} = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad \mathbf{C} = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad 1.24$$

Τα διανύσματα αυτά είναι κάθετα μεταξύ τους μόνο όταν τα διανύσματα  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  του πραγματικού κρυσταλλικού πλέγματος είναι κάθετα μεταξύ τους. Τα διανύσματα  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  δεν είναι αναγκαστικά πρωτογενή διανύσματα μετατόπισης, αλλά μπορεί ν' αντιστοιχούν σε μία συμβατική μοναδιαία κυψελίδα. Το σχήμα 1.16 δείχνει τα θεμελιώδη διανύσματα μετατόπισης  $\mathbf{A}$  και  $\mathbf{B}$  του αντίστροφου δισδιάστατου πλέγματος. Τα διανύσματα  $\mathbf{c}$  και  $\mathbf{C}$  είναι κάθετα στη σελίδα. Το  $\mathbf{A}$  είναι κάθετο στο διάνυσμα  $\mathbf{a}$  και η προβολή του είναι  $2\pi/a$ , και το  $\mathbf{B}$  είναι κάθετο στο  $\mathbf{b}$  και η προβολή του είναι  $2\pi/b$ .



Σχήμα 1.16. Θεμελιώδη διανύσματα μετατόπισης  $\mathbf{A}$  και  $\mathbf{B}$  του αντίστροφου δισδιάστατου πλέγματος.

Κάθε κρυσταλλική δομή έχει δύο βασικά κρυσταλλικά πλέγματα: το κανονικό (πραγματικό) πλέγμα και το αντίστροφο πλέγμα, που συνδέεται με το κανονικό πλέγμα σύμφωνα με τις εξ. (1.23). Γενικά, ανήκουν στο ίδιο κρυσταλλικό σύστημα, ενώ μπορεί να έχουν διαφορετικά πλέγματα Bravais. Το κανονικό πλέγμα είναι ένα πλέγμα του πραγματικού χώρου, ενώ το αντίστροφο πλέγμα είναι ένα πλέγμα του αντίστροφου χώρου. Τα διανύσματα του κανονικού πλέγματος έχουν διαστάσεις [μήκους], ενώ τα διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος έχουν διαστάσεις [μήκους]<sup>-1</sup>. Οι διαστάσεις του διανύσματος κύματος (κυματοδιανύσματος)  $\mathbf{k}$  δέσμης φωτονίων (ηλεκτρομαγνητικού κύματος), ηλεκτρονίων, νετρονίων είναι [μήκους]<sup>-1</sup>. Έτσι, ο αντίστροφος χώρος ονομάζεται και **χώρος  $\mathbf{k}$**  ή **χώρος των κυματοδιανυσμάτων** ή **χώρος Fourier**.

Τα πλεγματικά σημεία  $\mathbf{r}$  του κανονικού πλέγματος ορίζονται από τη σχέση:

$$\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} \quad 1.25$$

όπου  $n_1, n_2, n_3$  είναι ακέραιοι αριθμοί, ενώ τα πλεγματικά σημεία του αντίστροφου πλέγματος ή τα διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος  $\mathbf{G}$  στο χώρο Fourier ορίζονται από τη σχέση:

$$\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C} \quad 1.26$$

όπου  $h, k, l$  είναι επίσης ακέραιοι αριθμοί. Το αριθμητικό γινόμενο των δύο αυτών διανυσμάτων  $\mathbf{r}$  και  $\mathbf{G}$  θα είναι:

$$\mathbf{r}\mathbf{G} = (n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}) (h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}) = 2\pi(n_1 h + n_2 k + n_3 l) = 2\pi(\text{ακεραίος αριθμός})$$

Ο όγκος του αντίστροφου πλέγματος ορίζεται από την εξ. (1.27) και είναι:

$$V_C' = \mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \frac{(2\pi)^3}{V_C} \quad 1.27$$

όπου  $V_C$  είναι ο όγκος του κανονικού πλέγματος που δίνεται από τη σχέση

$$V_C = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$$

Το διάνυσμα  $\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$  του αντίστροφου πλέγματος είναι κάθετο στο κρυσταλλικό επίπεδο  $(hkl)$  του κανονικού (πραγματικού) κρυσταλλικού πλέγματος. Το μέτρο του διανύσματος  $\mathbf{G}$  είναι το αντίστροφο της απόστασης των δικτυωτών επιπέδων, δηλαδή:

$$G_{hkl} = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad 1.28$$

Το αντίστροφο πλέγμα κατασκευάζεται εάν φέρουμε από την αρχή του κανονικού πλέγματος τις κάθετες σε κάθε ομάδα επιπέδων  $\{hkl\}$  που απέχουν μεταξύ τους απόσταση  $d$ . Πάνω στις κάθετες αυτές ορίζεται ένα διάνυσμα  $\mathbf{G}$ , του οποίου το μέτρο είναι το αντίστροφο της απόστασης  $1/d$  των δικτυωτών επιπέδων. Το τέλος του διανύσματος  $\mathbf{G}$  ορίζει το δεσμό  $hkl$  του αντίστροφου χώρου και αντιπροσωπεύει τα επίπεδα  $(hkl)$  στο χώρο αυτό.

**Παράδειγμα:** Να βρείτε τα πρωτογενή διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος για το ενδοκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (bcc).

**Λύση:** Τα πρωτογενή διανύσματα μετατόπισης του ενδοκεντρωμένου κυβικού πλέγματος (bcc) δίνονται από τις σχέσεις:

$$\mathbf{a} = a/2(x+y-z), \mathbf{b} = a/2(-x+y+z), \mathbf{c} = a/2(x-y+z)$$

Ο όγκος της πρωτογενούς κυψελίδας είναι ίσος με

$$V_c = |\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}| = \frac{1}{2} a^3$$

Τα πρωτογενή διανύσματα μετατόπισης  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$  του αντίστροφου πλέγματος ορίζονται γενικά από τις εξ.(1.24) και στη συγκεκριμένη περίπτωση προκύπτουν:

$$\mathbf{A} = \frac{2\pi}{a} (x+y), \quad \mathbf{B} = \frac{2\pi}{a} (y+z), \quad \mathbf{C} = \frac{2\pi}{a} (z+x)$$

Τα διανύσματα  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$  είναι τα πρωτογενή διανύσματα του ολοεδρικά κεντρωμένου κυβικού πλέγματος (fcc). Έτσι λοιπόν, το bcc πλέγμα έχει ως αντίστροφο το fcc πλέγμα.

### 1.7. Πολυμορφισμός και αλλοτροπία

**Πολυμορφισμός** είναι το φαινόμενο κατά το οποίο μερικά μέταλλα και αμέταλλα στοιχεία έχουν περισσότερες από μία κρυσταλλικές δομές. Στην περίπτωση που αυτό εμφανίζεται σε στοιχειακά στερεά, ονομάζεται **αλλοτροπία**. Η κρυσταλλική δομή που θα επικρατήσει εξαρτάται από τη θερμοκρασία και από την εξωτερική πίεση. Ένα γνωστό παράδειγμα είναι ο άνθρακας: σε κανονικές συνθήκες βρίσκεται με τη μορφή του γραφίτη, που είναι ένα σταθερό πολυμορφικό υλικό, ενώ κάτω από πολύ υψηλές πιέσεις αποκτά την κρυσταλλική δομή του διαμαντιού. Επίσης ο καθαρός σίδηρος, έχει κρυσταλλική δομή BCC σε θερμοκρασία δωματίου, η οποία μετατρέπεται σε FCC στους  $912^{\circ} \text{C}$  ( $1674^{\circ} \text{F}$ ). Τις περισσότερες φορές ένας πολυμορφικός μετασχηματισμός έχει ως επακόλουθο την τροποποίηση της πυκνότητας και άλλων φυσικών ιδιοτήτων του υλικού.

### 1.8. Ανισοτροπία

Οι φυσικές ιδιότητες των μονοκρυστάλλων μερικών υλικών εξαρτώνται από την κρυσταλλογραφική διεύθυνση κατά την οποία γίνονται οι μετρήσεις. Για παράδειγμα η ηλεκτρική αγωγιμότητα, το μέτρο ελαστικότητας και ο δείκτης διάθλασης μπορεί να έχουν διαφορετικές τιμές στις κρυσταλλικές διευθύνσεις [100] και [111]. Η κατευθυντικότητα των ιδιοτήτων ονομάζεται ανισοτροπία και σχετίζεται με τη διαφορά της ατομικής ή ιοντικής απόστασης με την κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Υλικά στα οποία οι πειραματικές ιδιότητες είναι ανεξάρτητες από τη διεύθυνση της μέτρησης ονομάζονται ιστροπικά. Ο βαθμός της ανισοτροπίας αυξάνεται με τη μείωση της δομικής συμμετρίας. Για παράδειγμα στα μέταλλα με κυβική δομή, η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι ανεξάρτητη από τη διεύθυνση του

ηλεκτρικού πεδίου, ενώ αυτό δεν ισχύει σε μέταλλα με χαμηλότερη συμμετρία τα οποία είναι ανισότροπα.

Για πολλά πολυκρυσταλλικά υλικά οι κρυσταλλογραφικοί προσανατολισμοί των κρυσταλλιτών είναι εντελώς τυχαία. Έτσι ακόμα και αν κάθε κρυσταλλίτης είναι ανισοτροπικός, ένα δείγμα που αποτελείται από ένα σύνολο κρυσταλλιτών συμπεριφέρεται ισοτροπικά. Επίσης, το μέγεθος της πειραματικής ιδιότητας αποτελεί μία μέση τιμή των τιμών από όλες τις διευθύνσεις. Μερικές φορές στα πολυκρυσταλλικά υλικά οι κρυσταλλίτες έχουν έναν προτιμητέο προσανατολισμό, και το υλικό θεωρείται πως έχει ειδική «υφή». Στα μέταλλα με κυβική δομή η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι ανεξάρτητη από τη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου, ενώ αυτό δεν ισχύει σε μέταλλα με χαμηλότερη συμμετρία τα οποία είναι ανισότροπα.

### ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Ορισμός μονοκρυστάλλου, πολυκρυσταλλικού και άμορφου υλικού
2. Τι είναι κρύσταλλος, πλέγμα, δομή
3. Να ορίσετε την πρωτογενή και τη μοναδιαία κυψελίδα, σε τι διαφέρουν.
4. Δείκτες Miller πλεγματοκού επιπέδου και διεύθυνσης (υπολογισμός)
5. Ορισμός πλεγματοκών παραμέτρων μοναδιαίας κυψελίδας
6. Να οριστεί η ατομική πυκνότητα και η πυκνότητα μάζας των κρυστάλλων σαν συνάρτηση πλεγματοκών παραμέτρων της δομής
7. Περιγραφή των πλεγμάτων του κυβικού συστήματος, δηλαδή ενδοκεντρωμένο και ολοεδρικά κεντρωμένο (σχέσεις αξόνων, γωνιών, θέσεις και αριθμός πλεγματοκών σημείων, σχέση μεταξύ της σταθεράς της κυψελίδας και της ακτίνας του ατόμου  $R$ , αριθμός συναρμογής και ποσοστό κενού χώρου).
8. Ομοίως για το εξαγωνικό πλέγμα συμπαγούς συσσωμάτωσης.
9. Ομοίως για το πλέγμα των ημιαγωγού πυριτίου.
10. Υπολογισμός ποσοστού κενού χώρου σε απλό κυβικό, fcc, bcc, και hcp στα μέταλλα και στο πλέγμα του πυριτίου.
11. Περιγραφή του fcc και hcp πλεγμάτων με διαδοχή ατομικών επιπέδων.
12. Νόμος περίθλασης του Bragg (εξίσωση, για ποια μήκη κύματος συμβαίνει).
13. Δώστε τον ορισμό του φαινομένου “αλλοτροπία”

Απαιτούνται συνοπτικές απαντήσεις

### ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Να υπολογίσετε για το ενδοκεντρωμένο κυβικό (bcc), το ολοεδρικά κεντρωμένο κυβικό πλέγμα (fcc) και το εξαγωνικό συμπαγούς συσσωμάτωσης (hcp με λόγο



$c/a=1,633$ ) τα εξής: α) τον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας σε συνάρτηση της διαμέτρου  $D$  (ή της ακτίνας  $r$ ) των ατόμων, β) την πυκνότητα της ύλης στα πλέγματα αυτά με τη μορφή  $\rho = \text{άτομα}/D^3$  και γ) Ποιό συμπέρασμα προκύπτει από τη σύγκριση των όγκων των κυψελίδων και των πυκνοτήτων. (Υποθέτουμε ότι τα άτομα είναι ασυμπίεστες σφαίρες που εφάπτονται)

2. Να υπολογίσετε: α) τον ατομικό παράγοντα πληρότητας (APF), β) την ατομική πυκνότητα και την πυκνότητα μάζας για το χαλκό, Cu, (fcc πλέγμα με  $R_{\text{Cu atom}}=0,128\text{nm}$  και  $AB=63,546$ )

3. Να υπολογίσετε την ατομική πυκνότητα και την πυκνότητα μάζας για το σίδηρο, Fe (bcc πλέγμα με ακτίνα ατόμου  $R_{\text{Fe atom}}=0,126\text{nm}$  και  $AB=55,847$ ).

4. Να υπολογίσετε την πυκνότητα του ψευδαργύρου, Zn, ο οποίος έχει εξαγωνική κυψελίδα hcp με  $c=0,494\text{nm}$ ,  $a=0,2665\text{nm}$ ,  $r=0,1332\text{nm}$  και  $AB=65,37$ .

5. Ο σίδηρος (Fe) αλλάζει κρυσταλλική δομή από bcc σε fcc στους  $912^\circ\text{C}$ . Το παραπάνω φαινόμενο ονομάζεται αλλοτροπία. Οι ακτίνες των ατόμων του σιδήρου στο bcc είναι  $r_{\text{B}}=1,26\text{\AA}$  και στο fcc είναι  $r_{\text{F}}=1,29\text{\AA}$  ( $1\text{\AA}=0,1\text{nm}$ ). Να υπολογίσετε το ποσοστό μεταβολής του όγκου. Έχουμε συστολή ή διαστολή όγκου κατά τη μεταβολή από bcc σε fcc;

6. Το τιτάνιο, Ti (αλλοτροπικό στοιχείο) για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $880^\circ\text{C}$  η δομή του αλλάζει από hcp σε bcc. Ποια θα είναι η μεταβολή όγκου όταν ψυχώμενο διέρχεται από τους  $880^\circ\text{C}$ ; Δίνονται : hcp με  $c=0,4683\text{nm}$ , και  $a=0,2956\text{nm}$ , bcc.

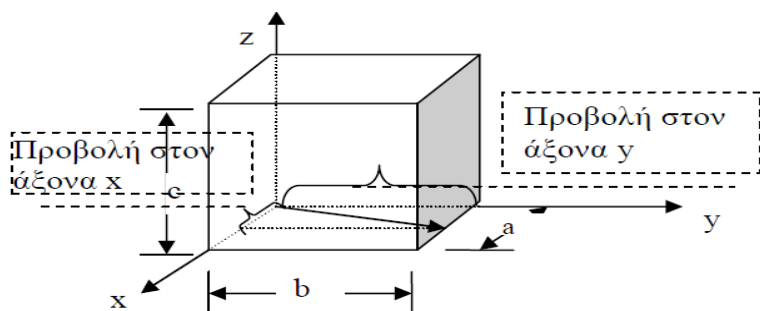
7. Να υπολογίσετε για τον ημιαγωγό πυριτίου Si, το οποίο έχει την κυβική δομή του διαμαντιού τα εξής: α) τον παράγοντα ατομικής πληρότητας APF και β) την ατομική πυκνότητα και την πυκνότητα μάζας. Δίνονται  $r_{\text{Si}}=0,117\text{nm}$ ,  $AB_{\text{Si}}=28,086$ .

8. Το νικέλιο (Ni) κρυσταλλώνεται στην κυβική δομή fcc. Μελέτες περίθλασης ακτίνων-X δείχνουν ότι η ακμή της μοναδιαίας κυψελίδας είναι  $352,4\text{pm}$ . Να υπολογίσετε α) τον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας και την ακτίνα του ατόμου του Ni. β) την πυκνότητα μάζας ( $AB=58,71$ ).

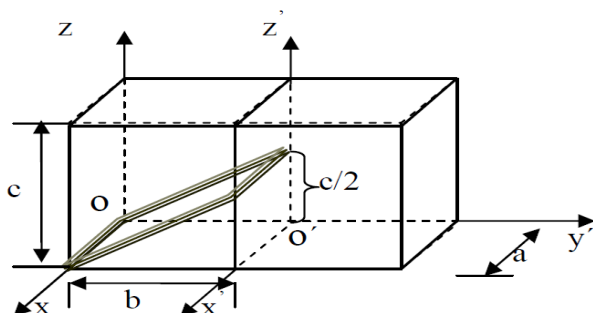
9. Να προσδιορίσετε τους δείκτες Miller για το πλεγματοειδές επίπεδο που περνά από τα σημεία με συντεταγμένες  $(1,0,0)$ ,  $(1/2, 1/2, 1)$ ,  $(0,1,1/2)$  κυβικής κυψελίδας.

10. Να σχεδιάσετε τα επίπεδα  $(010)$ ,  $(012)$ ,  $(121)$  και τις αντίστοιχες διευθύνσεις στο κυβικό κρυσταλλικό πλέγμα.

11. Να οριστούν οι δείκτες Miller της διεύθυνσης και του σκιαγραφημένου επιπέδου που φαίνονται στο παρακάτω σχήμα :



12. Να προσδιορίσετε τους δείκτες Miller του (τονισμένου) επιπέδου που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



13. Σκόνη φθοριούχου νατρίου αναλύθηκε με ακτίνες X μήκους κύματος 154pm. Παρατηρήθηκαν οι εξής γωνίες Bragg  $19^{\circ}31'$ ,  $41^{\circ}50'$  και  $76^{\circ}25'$ . Να υπολογίσετε την απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ιόντων και να προσδιορίσετε το επίπεδο στο οποίο θα έχουμε περίθλαση για πλεγματική σταθερά  $a=463.42\text{pm}$ .

14. Μελέτες περίθλασης για ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα Al χρησιμοποιώντας ακτίνες X αποδεικνύουν ως τη μικρότερη γωνία περίθλασης ( $2\theta$ ) ίση με  $29.5^{\circ}$  για την περίπτωση ενός (111) προσανατολισμού. Η παράμετρος (σταθερά) πλέγματος του Al (fcc), είναι  $a=0,405\text{ nm}$ . Αν θέλουμε να επιτύχει το ίδιο μοτίβο περίθλασης (ίδια γωνία περίθλασης) χρησιμοποιώντας μία δέσμη ηλεκτρονίων, ποιά πρέπει να είναι η τάση που απαιτείται για την επιτάχυνση της δέσμης ηλεκτρονίων; Η απόσταση  $d$

μεταξύ δύο ατομικών επιπέδων για το κυβικό πλέγμα είναι:  $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}$  και

η απαιτούμενη τάση για την επιτάχυνση της δέσμης δίνεται από την

$$\text{εξίσωση } V = \left( \frac{1,226}{\lambda \text{ nm}} \right)^2$$

Αριθμός Avogadro  $N_A=6,023 \cdot 10^{23}$  άτομα/mol

|

Δ.Γ.ΚΙΡΤΓΚΙΝΟΥΔΗ-2011

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΑΤΕΛΕΙΕΣ

#### 2.1. Εισαγωγή

Ένας πραγματικός κρύσταλλος διαφέρει από τον ιδανικό κρύσταλλο διότι είναι πεπερασμένος· δηλαδή η κανονική διάταξη των ατόμων διακόπτεται στην επιφάνεια, και στο εσωτερικό του περιέχει **ατέλειες** δεν αποτελούνται μόνο από ένα είδος ατόμων σε καθορισμένες θέσεις, ούτε τα άτομα είναι πάντοτε τοποθετημένα στα πλεγματικά σημεία που προβλέπονται από το πλέγμα. Η παρουσία των ατελειών είναι ένα κανονικό φαινόμενο θερμικής ισορροπίας έτσι ώστε να αποτελούν ένα φυσικό χαρακτηριστικό των πραγματικών κρυστάλλων. Υπάρχουν τρεις κατηγορίες ατελειών σύμφωνα με τη γεωμετρία ή τις διαστάσεις της ατέλειας: α) **σημειακές**, β) **γραμμικές ατέλειες ή εξαρθρώσεις ή εξαρμώσεις** και γ) **επίπεδες ατέλειες**.

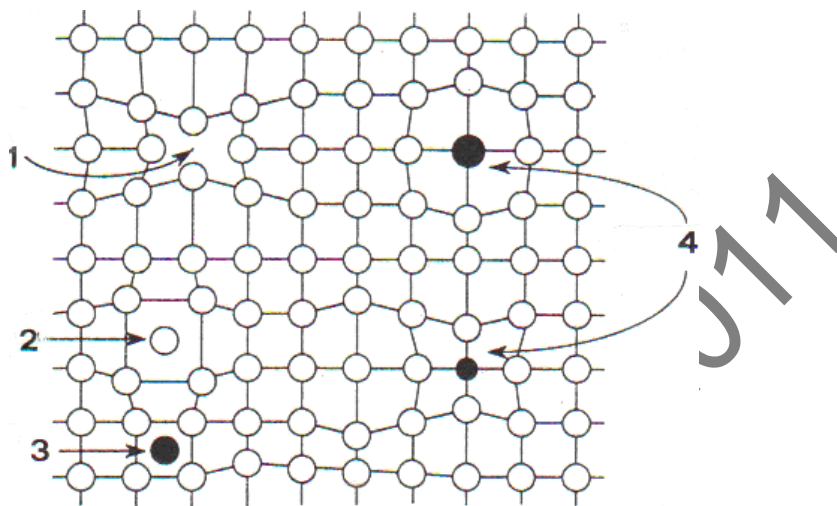
Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία των ατελειών, όπως θα δούμε. Η ηλεκτρική αντίσταση των μετάλλων αυξάνει λόγω των ατελειών. Στους καθαρούς ημιαγωγούς με την προσθήκη μικρής ποσότητας ατόμων πρόσμιξης, όπως βόριο ή φωσφόρος ή αρσενικό σε κανονικές πλεγματικές θέσεις στο κρυσταλλικό πυρίτιο, μειώνεται η ειδική αντίσταση κατά πολλές τάξεις μεγέθους (ημιαγωγοί πρόσμιξεων). Από την άλλη μεριά όμως η παρουσία διαφορετικού τύπου ατελειών στο πλέγμα του υποβαθμίζει τη λειτουργία των ημιαγωγικών διατάξεων (υψηλά ρεύματα διαρροής, ανεπιθύμητος θόρυβος). Είναι άμεσα υπεύθυνες για μεταβολές στην ηλεκτρική αγωγιμότητα των ιοντικών κρυστάλλων Σ' ότι αφορά την πλαστικότητα δηλαδή μόνιμη παραμόρφωση του κρυστάλλου, αυτή καθορίζεται από την παρουσία και τη μετακίνηση των εξαρμώσεων στον κρύσταλλο.

#### 2.2. Σημειακές ατέλειες

Είναι τοπικές διαταραχές, της τάξης των ενδοατομικών αποστάσεων σε κάποιο σημείο του πλέγματος με αποτέλεσμα να το παραμορφώνουν τοπικά, όπως φαίνεται από το σχήμα 2.1 και δημιουργούνται:

α) από την απουσία ενός ατόμου της δομής, θέση 1 (**πλεγματικό κενό**), β) από την παρουσία ατόμου της δομής σε θέση που προβλεπόταν κενό, θέση 2 (**ενδόθετο άτομο ή άτομο παρεμβολής**), γ) από την παρουσία ξένου ατόμου σε χώρο κενού, θέση 3 (**ξένο ενδόθετο**), δ) από την παρουσία ξένου ατόμου σε κανονική θέση του πλέγματος, θέση 4 (**άτομο αντικατάστασης**), ε) όταν το ίδιο άτομο δημιουργεί τις

ατέλειες 1 και 2, ο συνδυασμός τους ονομάζεται **ατέλεια Frenkel**, και στ) αν το άτομο που φεύγει πάει στην επιφάνεια, ο συνδυασμός τους ονομάζεται **ατέλεια του Schottky**. Ατέλειες **Schottky και Frenkel** είναι πάντοτε παρούσες σ' οποιοδήποτε στερεό που έχει θερμοκρασία μεγαλύτερη των 0 K.



**Σχήμα 2.1** Είδη σημειακών ατελειών. 1: πλεγματικό κενό 2, 3: διάφορες περιπτώσεις ενδόθετων ατόμων 4: άτομα αντικατάστασης

Όλοι οι κρύσταλλοι περιέχουν πλεγματικά κενά εξαιτίας των ταλαντώσεων των ατόμων (ή ιόντων). Στα στερεά τα άτομα είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με τους δεσμούς και μπορούν να κινηθούν μόνο όταν ταλαντώνονται γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους. Τα κενά αυτά εμφανίζονται ή εξαφανίζονται εξαιτίας της χαοτικής θερμικής κίνησης των ατόμων, και επομένως η πυκνότητά τους εξαρτάται από τη θερμοκρασία όπως θα δούμε.

Οι πλέον συνήθεις σημειακές ατέλειες στα μέταλλα και στους ημιαγωγούς είναι τα πλεγματικά κενά και τα ενδόθετα άτομα, ενώ στις χημικές ενώσεις είναι οι ατέλειες Schottky και Frenkel.

Ένα στερεό μπορεί να συμπεριλάβει στο πλέγμα του ένα ποσοστό από άλλο στοιχείο ανάλογα με τη διαλυτότητα του ενός στο άλλο και έτσι σχηματίζει **στερεό διάλυμα**. Η παρουσία ενός ξένου ατόμου σε θέση αντικατάστασης ή ενδόθετη εξαρτάται από το μέγεθός του. Η προσθήκη προσμίξεων δημιουργεί πάντοτε τοπικές παραμορφώσεις στο πλέγμα με αποτέλεσμα να αυξάνει η συνολική ενέργεια του κρυστάλλου. Όταν τα άτομα πρόσμιξης έχουν ίδιο περίπου μέγεθος με τα άτομα της μητρικής δομής τότε καταλαμβάνουν θέσεις αντικατάστασης στο πλέγμα. Τυπικό

παράδειγμα αποτελούν οι **ημιαγωγοί προσμίξεων** όπου μικρή ποσότητα ατόμων κατάλληλης πρόσμιξης αντικαθιστούν μητρικά άτομα που βρίσκονται σε κανονικές πλεγματικές θέσεις. Αν το ξένο άτομο αντικατάστασης έχει αρκετά μεγαλύτερο μέγεθος από το άτομο της μητρικής δομής, τότε τα γειτονικά άτομα απωθούνται και η γύρω περιοχή είναι παραμορφωμένη. Το πλέγμα στην περίπτωση αυτή λέμε ότι είναι τεταμένο (**strained**) στην περιοχή της ατέλειας.

Αν το άτομα πρόσμιξης είναι πολύ μικρότερα από τα άτομα της μητρικής δομής, τότε μπαίνουν σαν ενδόθετα. Συνήθως είναι χαμηλής συγκέντρωσης, ωστόσο προκαλούν μεγάλη παραμόρφωση στο πλέγμα. Μπορεί όμως να φτάσει σε σημαντική συγκέντρωση. Για παράδειγμα, ο C στην περίπτωση του bcc Fe μπορεί να φτάσει σε συγκέντρωση μέχρι 10%.

Πλεγματικά κενά και ενδόθετα μητρικά άτομα σχηματίζονται κατά τη στερεοποίηση του τήγματος, μετά από ταχεία ψύξη, από πλαστική παραμόρφωση ή βομβαρδισμό με σωματίδια μεγάλης ενέργειας. Η συγκέντρωση, δηλαδή ο αριθμός των κενών ανά μονάδα όγκου,  $n_v$ , αυξάνει με τη θερμοκρασία, σύμφωνα με τη σχέση (νόμος του Arrhenius)

$$n_v = N \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) \quad 2.1$$

όπου N είναι ο συνολικός αριθμός των πλεγματικών θέσεων,  $E_v$  (σε J ή  $eV^1$ ) η ενέργεια σχηματισμού του κενού (της τάξης 1-4eV), T η απόλυτη θερμοκρασία και k η σταθερά του Boltzmann ( $k=1,38 \times 10^{-23}$  J/K ή  $8,614 \times 10^{-5}$  eV<sup>2</sup>). Παρόμοια σχέση ισχύει για τη συγκέντρωση των ενδόθετων μητρικών ατόμων με τη διαφορά ότι απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια σχηματισμού (της τάξης 7eV). Για το αλουμίνιο έχουμε ότι για θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία τήξης, π.χ. 600°C, με  $E_v=0,75eV$  ο λόγος  $n_v/N=9 \times 10^{-5}$ , δηλαδή σε κάθε 10000 πλεγματικές θέσεις μία είναι κενή, ενώ στη θερμοκρασία δωματίου ο αριθμός των κενών είναι πάρα πολύ μικρός.

Στα στερεά υλικά τα άτομα ταλαντώνονται γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους και το πλάτος ταλάντωσης αυξάνει με τη θερμοκρασία. Σε μία χρονική στιγμή είναι δυνατό να υπάρχουν μερικά άτομα με επαρκή ενέργεια ώστε να σπάσουν τους δεσμούς τους και να μεταβούν σε γειτονικές θέσεις. Πόσο γρήγορα μπορούν να

<sup>2</sup> Ένα eV (ηλεκτρονιοβόλτ) αντιστοιχεί στην μεταβολή της δυναμικής ενέργειας ( $\Delta U=qV$ ) ηλεκτρονίου που κινείται υπό την επίδραση διαφοράς δυναμικού 1 Volt. Είναι δηλαδή  $1eV=1,6 \times 10^{-19}J$ .

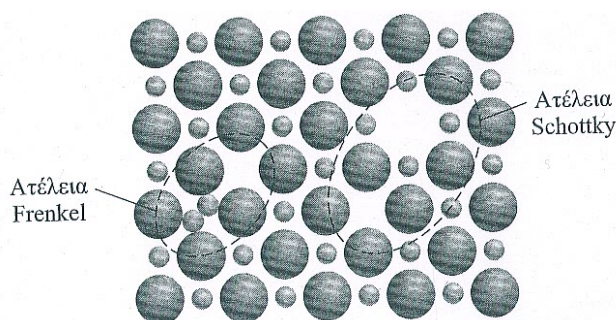
κινηθούν, δηλαδή να διαχυθούν τα πλεγματικά κενά μέσα στον κρύσταλλο, εξαρτάται από το πόσο γρήγορα πηδάει ένα άτομο στην κενή θέση και δίνεται από τη σχέση

$$r = A \exp\left(-\frac{E'}{kT}\right) \quad 2.2$$

όπου  $r$  είναι η συχνότητα των μεταπηδήσεων του ατόμου,  $E'$  η ενέργεια που πρέπει να έχει το άτομο και  $A$  μία σταθερά που εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων γύρω από το κενό (δηλαδή τη δομή) και τη συχνότητα με την οποία αυτά δονούνται. Έτσι για το χαλκό ο αριθμός αυτός είναι  $\approx 10^{-6}\text{s}^{-1}$  στους 300K και  $\approx 10^{10}\text{s}^{-1}$  στους  $\approx 1000^\circ\text{C}$ . Δηλαδή στη θερμοκρασία δωματίου μεσολαβούν περίπου 11 ημέρες μεταξύ δύο διαδοχικών αλμάτων, ενώ στους  $1000^\circ\text{C}$  γίνονται πάνω από δέκα δισεκατομμύρια φορές στο δευτερόλεπτο. Γι' αυτό το λόγο τα πλεγματικά κενά παίζουν πρωτεύοντα ρόλο στο φαινόμενο της διάχυσης σε στερεά κατάσταση, διά μέσου του κρυσταλλικού πλέγματος, σε υψηλές θερμοκρασίες.

### Ατέλειες Schottky και Frenkel στους ιοντικούς κρυστάλλους

Στα ιοντικά στερεά οι σημειακές ατέλειες είναι περισσότερο πολύπλοκες επειδή συνολικά θα πρέπει να έχουμε ηλεκτρική ουδετερότητα, δηλαδή το φορτίο των αρνητικών ιόντων πρέπει να ισούται με το φορτίο των θετικών ιόντων. Έτσι ένα θετικό πλεγματικό κενό, κατιονικό κενό, πρέπει να εξισορροπείται από την παρουσία ενός αρνητικού πλεγματικού κενού της γειτονιάς του. Το ζεύγος κατιονικού-ανιονικού κενού ονομάζεται ατέλεια **Schottky** (σχήμα 2.2). Αν ένα θετικό κατιόν μετακινηθεί σε ενδόθετη πλεγματική θέση θα δημιουργηθεί τοπικά κατιονικό πλεγματικό κενό στη θέση του κατιόντος. Το ζεύγος κατιονικού πλεγματικού κενού – ενδόθετου κατιόντος ονομάζεται ατέλεια **Frenkel** (σχήμα 2.2). Η παρουσία των δύο αυτών ατελειών καθώς και ξένα ιόντα στους ιοντικούς κρυστάλλους οδηγεί σε αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.



**Σχήμα 2.2.** Ατέλεια Schottky και ατέλεια Frenkel στο εσωτερικό ιοντικού κρυσταλλικού στερεού.

**Παράδειγμα :** Δείχνει ότι η παρουσία ικανού αριθμού πλεγματικών κενών μετά από απότομη ψύξη μειώνει την πυκνότητα του υλικού.

Σε δείγμα πολυκρυσταλλικού αλουμινίου, από μετρήσεις περίθλασης Bragg προέκυψε ότι η σταθερή πλέγματος του αλουμινίου είναι  $a = 0,4049 \text{ nm}$ . Το δείγμα θερμαίνεται στους  $650^{\circ} \text{ C}$  και στη συνέχεια ψύχεται απότομα στη θερμοκρασία δωματίου. Από μετρήσεις, περίθλασης Bragg προέκυψε ότι η σταθερή πλέγματος του αλουμινίου είναι τώρα  $a = 0,405 \text{ nm}$ . Να υπολογίσετε τη μεταβολή της πυκνότητας και το ποσοστό των κενών πλεγματικών θέσεων εξαιτίας της απότομης ψύξης. Το αλουμίνιο έχει fcc πλέγμα, ατομικό βάρος  $AB_{\text{Al}} = 26,98 \text{ g/cm}^3$ .

Λύση

Η σταθερή πλέγματος του αλουμινίου αυξάνει μετά από απότομη ψύξη  $\Rightarrow$  αύξηση του όγκου  $\Rightarrow$  μείωση της πυκνότητας

$$\rho_1 = \frac{m}{V_1} = \frac{4 \cdot m_{\text{Al}}}{V_{1 \text{ κυψ.}}} = \frac{4}{V_{\text{κυψ.}}} \frac{AB_{\text{Al}}}{N_A} = \frac{4 \cdot 26,98}{0,4049^3 \times 10^{-21} \times 6,022 \times 10^{23}} = 2,6997 \text{ gr/cm}^3$$

$$\rho_2 = \frac{4 \cdot m_{\text{Al}}}{V_{2 \text{ κυψ.}}} = \frac{4}{V_{2 \text{ κυψ.}}} \frac{AB_{\text{Al}}}{N_A} = \frac{4 \cdot 26,98}{0,405^3 \times 10^{-21} \times 6,022 \times 10^{23}} = 2,6977 \text{ gr/cm}^3$$

$$\rho/\rho_{\text{θεωρητικό}} = 2,6977/2,6997 = 0,999$$

Έχουμε μία πλεγματική κενή θέση ανά 1000 άτομα αλουμινίου

### 2.3. Γραμμικές ατέλειες ή εξαρθρώσεις

**Ορισμός:** Οι εξαρθρώσεις (ή εξαρμόσεις) μπορεί να θεωρηθούν σαν μία γραμμή η οποία εκτείνεται κατά μήκος αρκετών ατομικών αποστάσεων και χωρίζει ένα κρυσταλλικό επίπεδο σε δύο περιοχές που η κάθε μία ξεχωριστά είναι τέλεια, αλλά είναι ατελείς στα σημεία επαφής τους. Δηλαδή γύρω μόνο από την εξάρθρωση τα άτομα είναι μετατοπισμένα από τις πλεγματικές τους θέσεις και έτσι δημιουργείται ένα πεδίο τάσεων που θα αυξάνει την ενέργεια του υλικού. Η ενέργεια σχηματισμού μιας εξάρμωσης είναι της τάξης των  $100 \text{ eV}$ , πολύ μεγαλύτερη της ενέργειας σχηματισμού των σημειακών ατελειών (μερικά  $\text{eV}$ ).

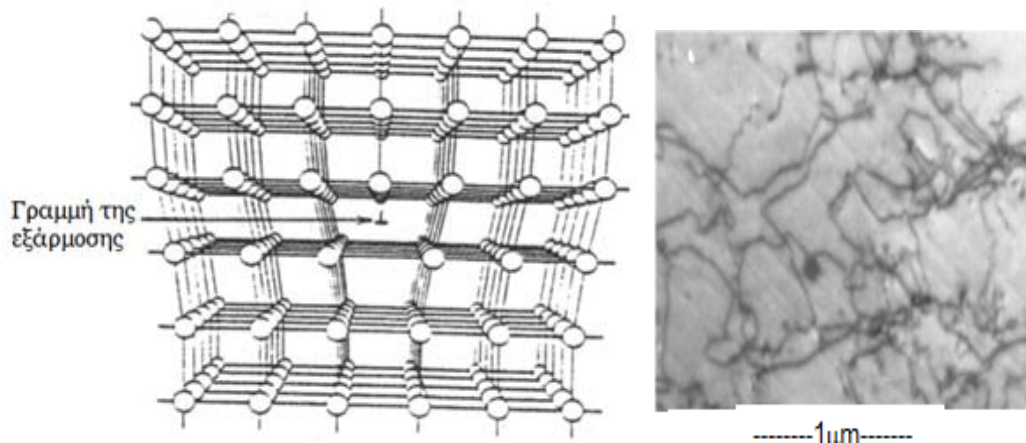
**Αιτίες δημιουργίας:** Σχεδόν όλα τα κρυσταλλικά υλικά περιέχουν εξαρμόσεις που δημιουργούνται κατά τη διαδικασία στερεοποίησης, κατά τη διάρκεια πλαστικής παραμόρφωσης λόγω μηχανικών τάσεων<sup>3</sup> και σαν συνέπεια των θερμικών τάσεων που προκύπτουν από ταχεία ψύξη. Επίσης σχηματίζονται κατά την ανάπτυξη των κρυστάλλων από τη φάση των ατμών ή την υγρή φάση

<sup>3</sup> Η τάση ορίζεται ως δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας. Όταν η εφαρμοζόμενη δύναμη  $F$  είναι κάθετη στην επιφάνεια  $A$ , τότε η τάση είναι  $\sigma = F/A$ , και μπορεί να είναι εφελκυστική ή θλιπτική. Αν η εφαρμοζόμενη δύναμη είναι εφαπτόμενη στην επιφάνεια, τότε η τάση ονομάζεται διατμητική τάση και ορίζεται ως  $\tau = F/A$ .



Η πυκνότητα των εξαρμόσεων εκφράζεται από το συνολικό μήκος τους ανά μονάδα όγκου. Σε ανοπτημένο μέταλλο που περιέχει λίγες εξαρμόσεις η πυκνότητα είναι της τάξης  $10^6 \text{cm/cm}^3$ . Στους ημιαγωγούς, σ' ένα δισκίδιο μονοκρυσταλλικού πυριτίου (διαμέτρου 8 ιντσών) ευτυχώς είναι μόνο  $0-10 \text{cm/cm}^3$ , γιατί προκαλούν προβλήματα στη λειτουργία των ημιαγωγικών διατάξεων.

Στο σχήμα 2.3 παρουσιάζεται μία εξάρμωση ακμής. Πρόκειται για παρεμβολή ενός επιπλέον τμήματος κρυσταλλικού επιπέδου<sup>4</sup> ατόμων, του οποίου η κάτω ακμή, που θεωρείται σαν μία γραμμή, καταλήγει εντός του κρυστάλλου και αντιπροσωπεύει την εξάρμωση ακμής. Εντός της περιοχής γύρω από τη γραμμή εξάρμωσης υπάρχει μία τοπική πλεγματική παραμόρφωση. Τα άτομα πάνω από τη γραμμή εξάρμωσης είναι κοντά μεταξύ τους, ενώ αυτά κάτω από την εξάρμωση αποχωρίζονται· αυτό γίνεται αντιληπτό από την καμπυλότητα που παρουσιάζουν τα κάθετα επίπεδα των ατόμων καθώς λυγίζουν γύρω από αυτό το επιπλέον ημιεπίπεδο. Το μέγεθος αυτής της παραμόρφωσης που οφείλεται στην έκταση και τη συμπίεση των δεσμών, ελαττώνεται με την απόσταση μακριά από την εξάρμωση και σε θέσεις αρκετά απομακρυσμένες το κρυσταλλικό πλέγμα είναι σχεδόν τέλειο. Η εξάρμωση ακμής στο σχήμα 2.3 παριστάνεται με το σύμβολο ενός ανεστραμμένου T και είναι κάθετη στο επίπεδο του χαρτιού. Μία εξάρμωση ακμής μπορεί να διαμορφωθεί επίσης από ένα επιπλέον ημιεπίπεδο ατόμων που εμπεριέχεται στο κάτω τμήμα του κρυστάλλου και παριστάνεται με ένα T.

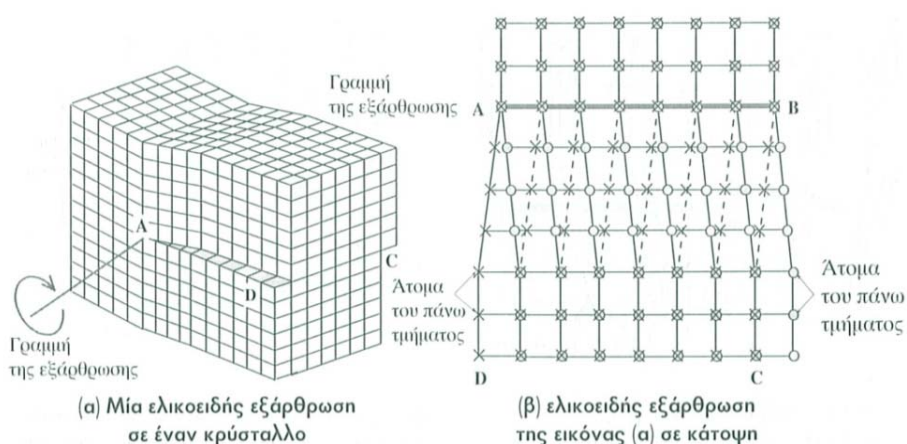


**Σχήμα 2.3.** Απεικόνιση της θέσης των ατόμων γύρω από μία εξάρμωση ακμής (είναι κάθετη στο επίπεδο του χαρτιού). Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ενός κρυσταλλίτη πολυκρυσταλλικού αλουμινίου. Οι σκοτεινές γραμμές είναι εξαρμόσεις.

Άλλος τύπος είναι η ελικοειδής εξάρμωση η οποία σχηματίζεται όταν ένα τμήμα ενός τέλειου κρυστάλλου περιστραφεί ή καμφθεί σε σχέση μ' ένα άλλο τμήμα

<sup>4</sup> Το κρυσταλλικό επίπεδο δεν εκτείνεται σε όλο το μήκος του κρυστάλλου αλλά σταματάει μέσα στον κρύσταλλο.

του κρυστάλλου από τη μία πλευρά μόνο της γραμμής εξάρμωσης, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.4. Αυτό έχει σαν συνέπεια το διαχωρισμό ενός τμήματος του κρυστάλλου από ένα άλλο τουλάχιστον κατά μία ατομική απόσταση. Έτσι, καθώς απομακρυνόμαστε από τη γραμμή της εξάρμωσης, η θέση των ατόμων στο πάνω τμήμα του κρυστάλλου δεν ανταποκρίνεται ακριβώς στην θέση αυτών που βρίσκονται στο κάτω τμήμα (διάταξη κοχλία των μετατοπισμένων ατόμων από τις κανονικές πλεγματικές θέσεις). Οι ελικοειδείς εξαρμώσεις ευνοούν την κρυστάλλωση με τη δημιουργία μιας επιπρόσθετης βαθμίδας ύψους στον κρύσταλλο όπου προσδένονται τα άτομα αντί στην επιφάνεια.



**Σχήμα 2.4.** α) Μία εξάρμωση κοχλία (συμβολίζεται με το κυκλικό βέλος γύρω από τη γραμμή) στην οποία ένα τμήμα ενός τέλει κρυστάλλου περιστρέφεται σε σχέση μ' ένα άλλο τμήμα. Η περιστροφή πραγματοποιείται σε μία πλευρά μιας γραμμής AB και β) Η ελικοειδής εξάρμωση σε κάτοψη.

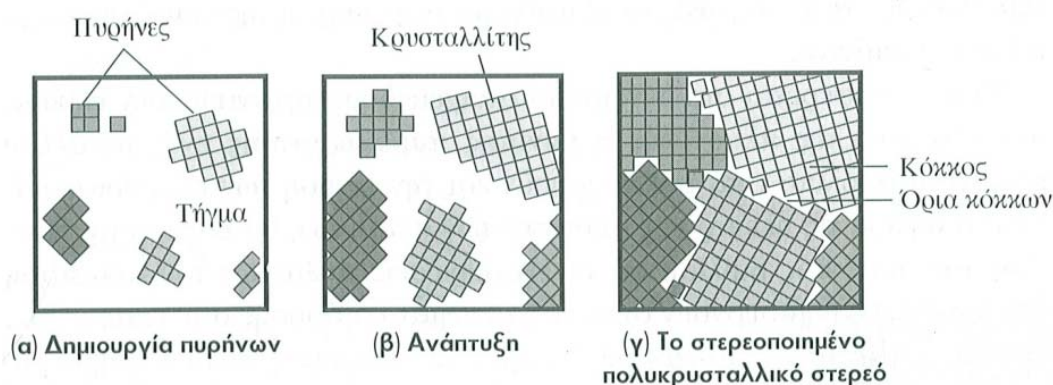
Οι εξαρμώσεις προκαλούν σημαντική αύξηση στην ηλεκτρική αντίσταση των μετάλλων. Η παρουσία τους στους ημιαγωγούς, π.χ. στις διόδους επαφής pn προκαλούν υψηλά ρεύματα διαρροής και γενικά θόρυβο σε ημιαγωγικές διατάξεις. Οι εξαρμώσεις μετακινούνται και η ευκολία της μετακίνησής τους καθορίζει τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού.

## 2.4. Επίπεδες ατέλειες

Πέρα από τη βιομηχανία ηλεκτρονικών, όπου χρησιμοποιούνται οι μονοκρυσταλλικοί ημιαγωγοί, τα περισσότερα υλικά εμφανίζονται συνήθως με πολυκρυσταλλική δομή. Η ανάπτυξη ενός μονοκρυστάλλου κατευθείαν από το τήγμα (υγρή φάση) απαιτεί ειδική τεχνολογία. Παράδειγμα είναι η μέθοδος

Czochralski που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη ημιαγωγικών μονοκρυστάλλων με ελάχιστες προσμίξεις (B, P, As) και λιγότερες ατέλειες για την κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων (αντικείμενο της Μικροηλεκτρονικής).

Τα πολυκρυσταλλικά υλικά αποτελούνται από πολλούς μικρούς κρυστάλλους ή κόκκους (grains), δηλαδή μονοκρυστάλλους με διαφορετικούς προσανατολισμούς (σχήμα 2.5), που δημιουργούνται κατά την κρυσταλλοποίηση από άλλη φάση (υγρή ή αέρια) του υλικού. Κατά τη διαδικασία της κρυσταλλοποίησης αρχικά σχηματίζονται μικροί πυρήνες κρυστάλλωσης, καθένας από τους οποίους περιέχει ένα συγκεκριμένο αριθμό (περίπου  $10^3$ - $10^4$ ) άτομα ή μόρια του υλικού, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.5. Στη συνέχεια οι πυρήνες αναπτύσσονται μέσω του μηχανισμού της διάχυσης ατόμων από το τήγμα ή το αέριο, και σχηματίζουν κρυσταλλίτες. Οι επιφάνειες που σχηματίζονται όταν δυο κρυσταλλίτες έρθουν σε επαφή ονομάζονται **όρια κόκκων** ή διαχωριστικές επιφάνειες. Είναι περιοχές με σφάλματα, π.χ. σημειακές ατέλειες και κυρίως εξαρμόσεις γιατί έτσι εξασφαλίζεται η συνέχεια του υλικού. Τα άτομα προσμίξεων μπορούν να μετακινηθούν ευκολότερα στις περιοχές αυτές, και έτσι τα περισσότερα συγκεντρώνονται ανάμεσα στους κρυσταλλίτες. Εξαιτίας του μεγάλου τους αριθμού, οι ατέλειες αυτές έχουν μεγάλη επίδραση στις ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών. Οι ηλεκτρολόγοι Μηχανικοί όταν σχεδιάζουν ηλεκτρονικές διατάξεις, π.χ. φωτοβολταϊκά στοιχεία, τρανζίστορ για μεγάλες οθόνες από πολυκρυσταλλικό πυρίτιο (ημιαγωγικό υλικό) θα πρέπει να λάβουν σοβαρά υπόψη τα όρια των κόκκων.



**Σχήμα 2.5.** α) Η στερεοποίηση ενός πολυκρυσταλλικού στερεού από το τήγμα (οι κύβου αναπαριστούν τα άτομα) β) Σχηματισμός ορίων κόκκων μεταξύ των κόκκων (κρυσταλλιτών) όπου απεικονίζονται διάφορες ατέλειες.

**Μικροσκοπία.** Για δυναμικό επιτάχυνσης των 100KV για ένα τυπικό Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης, το μήκος κύματος της μονοχρωματικής ηλεκτρονικής δέσμης είναι  $\lambda=3,7 \times 10^{-3}$  nm (400-700

nm στο οπτικό μικροσκόπιο). Έτσι επιτρέπονται μεγεθύνσεις 100.000x-300.000x που αντιστοιχούν σε διακριτική ικανότητα περίπου 1nm και έτσι μπορούμε να παρατηρήσουμε μικρότερες δομικές διαστάσεις απ' ό,τι με την οπτική μικροσκοπία. Το ανώτατο όριο μεγέθυνσης σ' ένα οπτικό μικροσκόπιο είναι 2000x (που αντιστοιχεί σε ανάλυση δομικών διαστάσεων της τάξης 0,25μm).

## Ερωτήσεις

1. Σε ποιες κατηγορίες χωρίζουμε τις ατέλειες με κριτήριο τη γεωμετρία. Η επίδρασή τους στο πλέγμα (παραμόρφωση)
2. Να αναπτύξετε τα είδη σημειακών ατελειών
3. Τι είναι το τεταμένο (strained) πλέγμα
4. Ορισμός εξάρθρωσης
5. Αιτίες δημιουργίας γραμμικών ατελειών
6. Ορισμός πολυκρυσταλλικού υλικού, όρια κόκκων

## Ασκήσεις

1. Η ενέργεια σχηματισμού ενός κενού στο χαλκό είναι 1,1eV και στο πυρίτιο 2,3 eV. Να βρείτε τη συγκέντρωση των κενών στο fcc πλέγμα του χαλκού στους 800°C και στο αντίστοιχο fcc πλέγμα του πυριτίου στους 1000°C (οι ακτίνες των ατόμων του χαλκού και του πυριτίου είναι 0,1278nm και 0,112nm, αντίστοιχα).
2. Ο ορείχαλκος είναι κράμα χαλκού και κασσιτέρου, στο οποίο το 3% ή λιγότερο των ατόμων του χαλκού έχουν αντικατασταθεί από άτομα κασσιτέρου (σε θέσεις αντικατάστασης στο πλέγμα του χαλκού, η ακτίνα του κασσιτέρου είναι 0,151nm). Η ακτίνα του χαλκού στο κράμα είναι 0,1285nm και το ατομικό βάρος είναι 65,19g. Να βρεθεί η πυκνότητα του κράματος και να συγκριθεί με την πυκνότητα του καθαρού χαλκού (ακτίνα=0,1278, ατομικό βάρος=63,5g).
3. Η ενέργεια σχηματισμού ενός κενού στο λευκόχρυσο Pt είναι 1,1eV. Να υπολογίσετε τον αντίστοιχο αριθμό κενών ανά κυβικό μέτρο στις θερμοκρασίες 600°C και 300°C καθώς και το ποσοστό των πλεγματικών κενών που υπάρχουν στη θερμοκρασία τήξης (T=960°C).  $A.B_{Pt}=107,9 \text{ gr}$ , πυκνότητα  $d=10500 \text{ kg/m}^3$ ,  $k=8.63 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ .

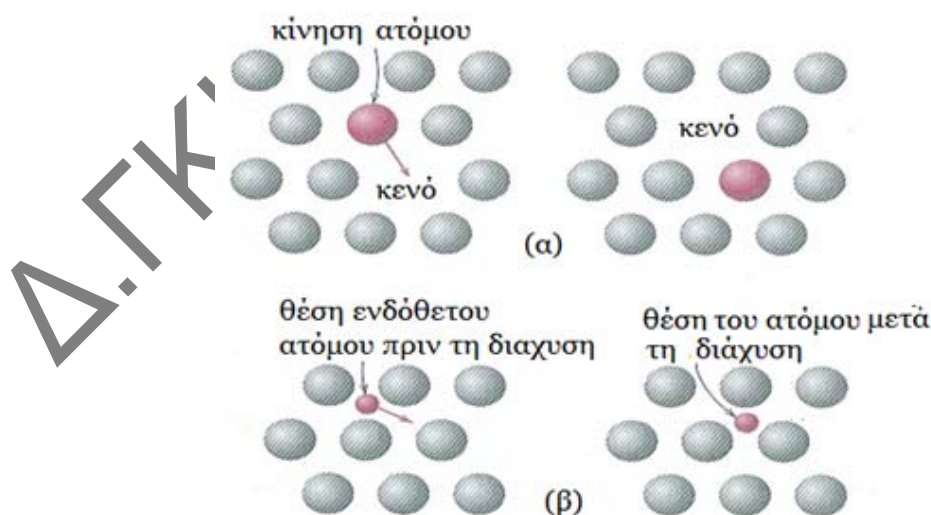
## 2.5. Διάχυση- μηχανισμοί

Η διάχυση (diffusion) μπορεί να θεωρηθεί σαν ένας μηχανισμός που δημιουργεί μετακίνηση των σωματιδίων (άτομα, μόρια, ιόντα αλλά και ηλεκτρόνια). Προκαλείται από μεταβολές ή διαφορές στη συγκέντρωση των μητρικών ατόμων του κρυστάλλου ή των ατόμων των προσμίξεων. Έχει ιδιαίτερη σημασία στην τεχνολογία κατασκευής ημιαγωγών προσμίξεων και στα στερεά διαλύματα των μετάλλων.

*Μηχανισμοί ατομικής διάχυσης:* Τα διαχεόμενα άτομα κινούνται με διαδοχικά άλματα από μία θέση στη διπλανή κ.ο.κ συνήθως με τη βοήθεια των πλεγματικών κενών ή με μετακίνηση ενδόθετων ατόμων όταν είναι μικρά. Ένα άτομο για να μετακινηθεί από μία θέση σ' άλλη, θα πρέπει να υπερπηδήσει ένα φράγμα δυναμικής ενέργειας που ονομάζεται *ενέργεια ενεργοποίησης*.

*1. Διά μέσου των κενών:* Σε υψηλές θερμοκρασίες τα άτομα του κρυσταλλικού πλέγματος δονούνται γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους στο πλέγμα. Μερικές φορές κάποιο μητρικό άτομο αποκτά αρκετή ενέργεια ώστε να εγκαταλείπει την πλεγματική του θέση, να γίνει ενδόθετο άτομο και να παράγει μία κενή θέση. Ένα γειτονικό άτομο μετακινείται στο κενό (ή αντίστροφα) και έτσι δημιουργείται νέο κενό και η διαδικασία επαναλαμβάνεται (σχήμα 2.6α)

*2. Στον ενδόθετο μηχανισμό* ένα ενδόθετο άτομο συνήθως μικρό, μετακινείται μέσα από το πλέγμα σε άλλη ενδόθετη θέση (σχήμα 2.6β). Στον μηχανισμό με *εκτεταμένες ατέλειες* (extended defects mechanism) η διάχυση γίνεται διαμέσου εξαρμώσεων, διαχωριστικών επιφανειών όπου η δομή είναι πιο αραιή.



**Σχήμα 2.6.** Αναπαράσταση μηχανισμών διάχυσης σε κρυστάλλους α) Διάχυση με κενά και β) Διάχυση με άτομα παρεμβολής.

Όταν η συγκέντρωση των σωματιδίων (άτομα, μόρια, ηλεκτρόνια) δεν είναι ομοιόμορφη, τότε η μεταβλητή αυτή συγκέντρωση προκαλεί μία ροή σωματιδίων από

την περιοχή μεγάλης συγκέντρωσης προς την περιοχή μικρής συγκέντρωσης. Η πυκνότητα της ροής ονομάζεται απλά ροή διάχυσης και συμβολίζεται με  $J$ . Όταν αυτή δε μεταβάλλεται με το χρόνο, τότε η ροή  $J$  σε μία διεύθυνση ( $x$ ) δίνεται από τον πρώτο νόμο του Fick:

$$J = -D \frac{dC(x)}{dx} \quad (\text{άτομα/m}^2\text{s}^{-1}) \quad 2.3$$

όπου  $C(x)$  σε ( $\text{m}^3$ ) και  $D$  σε ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ), είναι η συγκέντρωση και ο συντελεστής διάχυσης, αντίστοιχα των εξεταζομένων ατόμων.

Ο συντελεστής διάχυσης  $D$  εξαρτάται από τη θερμοκρασία σύμφωνα με τη σχέση:

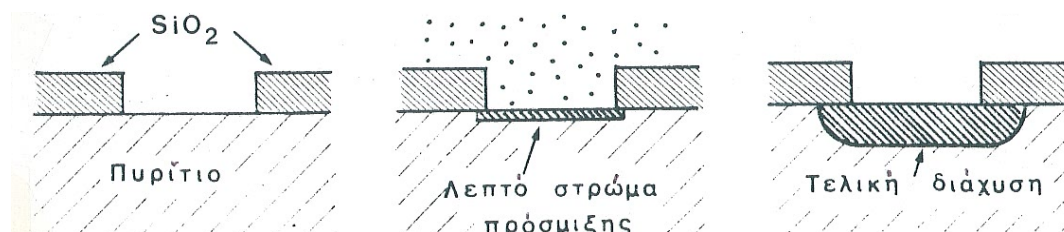
$$D = D_0 e^{-Q/kT} \quad 2.4$$

όπου  $Q$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης, δηλαδή η ενέργεια που χρειάζεται για να αρχίσουν τα άτομα να διαχέονται, η σταθερά  $D_0$  είναι ο παράγοντας συχνότητας (και οι δύο ποσότητες είναι χαρακτηριστικές του υλικού),  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία (K) και  $k$  είναι η σταθερά του Boltzmann. Τέτοιας μορφής εξισώσεις ονομάζονται εξισώσεις Arrhenius και περιγράφουν συνήθως φαινόμενα όπου η διαφορά θερμοκρασίας είναι η κινητήρια δύναμη.

Συνήθως παρουσιάζει πρακτικό ενδιαφέρον όταν η ροή διάχυσης  $J(x, t)$  είναι συνάρτηση του χρόνου  $t$  (και του  $x$ ) με αποτέλεσμα να δημιουργείται μία καθαρή συσσώρευση ή κένωση των σωματιδίων. Στην περίπτωση αυτή η συγκέντρωση είναι σε μία απόσταση  $x$  από την επιφάνεια εξαρτάται από τη χρονική στιγμή  $t$ .

Για την κατασκευή διαφόρων ημιαγωγικών διατάξεων, όπως δίοδοι, τρανζίστορ και άλλες, το μονοκρυσταλλικό πυρίτιο (που χρησιμοποιείται κατά κόρον στην Ηλεκτρονική Βιομηχανία) είναι νοθευμένο με μικρή ποσότητα από προσμίξεις π.χ. φωσφόρου ή βορίου. Αυτό γίνεται πολύ συχνά μέσω τη διάχυσης των ατόμων της πρόσμιξης σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των  $800-1100^{\circ}\text{C}$ . Θα πρέπει βέβαια να εμπλουτιστούν (doping) ορισμένες περιοχές του υλικού με μία συγκεκριμένη ποσότητα για να πάρουμε ημιαγωγικά στρώματα τύπου  $n$  ή τύπου  $p$  με τις επιθυμητές ηλεκτρικές ιδιότητες. Η διαδικασία κατασκευής φαίνεται σε γενικές γραμμές, στο σχήμα 2.7. Αρχικά όλη η επιφάνεια του ημιαγωγού καλύπτεται με στρώμα από  $\text{SiO}_2$

και στη συνέχεια με διάφορες τεχνικές, το διαβρώνουμε χημικά ανοίγοντας "παράθυρα" στις περιοχές που θέλουμε να γίνει η διάχυση. Έτσι σχηματίζεται ένα προφυλακτικό στρώμα από SiO<sub>2</sub> στα σημεία που δε θέλουμε να γίνει διάχυση. Μετά αποθέτουμε



**Σχήμα 2.7.** Τα βασικά στάδια για την κατασκευή ενός ημιαγωγού εμπλουτισμένου με προσμίξεις.

την ποσότητα της πρόσμιξης που απαιτείται είτε από υγρή πηγή είτε από αέρια πηγή και η οποία διαχέεται σε ένα μικρό βάθος μέσα στο πυρίτιο. Η τελική διεργασία είναι η πιο κρίσιμη και περιλαμβάνει θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες και για χρονικό διάστημα ανάλογο με την επιθυμητή κατανομή της πρόσμιξης.

**Παράδειγμα** Έστω ότι στην επιφάνεια ενός δείγματος νικελίου έχουμε στερεό διάλυμα από 50% Ni<sup>63</sup> και 50% Ni. Η αναλογία τους σε απόσταση 4μm (1μm=10<sup>-4</sup>cm) από την επιφάνεια είναι 48:52, αντίστοιχα. Ποιά θα είναι η ροή των ατόμων Ni<sup>63</sup> στους 1000°C; Το Ni<sup>63</sup> έχει δομή fcc με α=3,6Å (1Å=10<sup>-10</sup>m) και D στους 1000°C D=1,6x10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>.

Θα εξετάσουμε τις συγκεντρώσεις του Ni<sup>63</sup> σε μία μοναδιαία κυψελίδα νικελίου. Στην επιφάνεια θα έχουμε:

$$C_1 = \frac{(\text{άτομα Ni/κυψελίδα}) \times (\text{ποσοστό Ni}^{63})}{\text{όγκος κυψελίδας σε cm}^3} = \frac{4 \times 0,50}{(3,6 \times 10^{-8})^3} = 4,29 \times 10^{22} \text{ άτομα Ni}^{63} / \text{cm}^3$$

$$\text{Η συγκέντρωση στα } 4\mu\text{m είναι: } C_2 = \frac{4 \times 0,48}{(3,6 \times 10^{-8})^3} = 4,12 \times 10^{22} \text{ Ni}^{63} \text{ άτομα / cm}^3$$

Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο του Fick, η ροή J είναι:

$$J = -D \frac{dC}{dx} = -1,6 \times 10^{-9} \times \frac{(4,12 - 4,29) \times 10^{22}}{(4 - 0) \times 10^{-4}} = 0,7 \times 10^{16} \text{ Ni}^{63} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Ο αριθμός αυτός σημαίνει ότι περίπου 9 άτομα Ni<sup>63</sup> περνάνε από κάθε στοιχειώδη κυψελίδα σε κάθε δευτερόλεπτο.

## Ερωτήσεις

Τι προκαλεί τη διάχυση

Να περιγράψετε σε συντομία τους δύο συνήθεις μηχανισμούς

Να γνωρίζετε τι παριστάνουν τα σύμβολα στις διάφορες εξισώσεις

## Ασκήσεις

1. Ράβδος σιδήρου επινικελώνεται και θερμαίνεται στους  $900^{\circ}\text{C}$  ώστε να υπάρχει συγκέντρωση 30% ατόμων Ni σε απόσταση 0,01 cm κάτω από την επιφάνεια και 20% ατόμων Ni σε απόσταση 0,02 cm. Ποιά είναι η ροή ατόμων Ni στο τετραγωνικό εκατοστό ανά δευτερόλεπτο εξ' αιτίας της διάχυσης; Ο συντελεστής διάχυσης στους  $900^{\circ}\text{C}$  είναι  $D=2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Ο Fe είναι f.c.c με  $a=3.59 \text{ \AA}$ .

2. Ένα άτομο άνθρακα υπάρχει ανά 10 μοναδιαίες κυψελίδες στην επιφάνεια του f.c.c σιδήρου. Ένα mm κάτω από την επιφάνεια υπάρχει ένα άτομο άνθρακα ανά 30 μοναδιαίες κυψελίδες. Ποιά είναι η ροή ατόμων άνθρακα στο  $\text{cm}^2$  και sec εξαιτίας της διάχυσης; Ο συντελεστής διάχυσης είναι  $D=10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  και ο Fe είναι f.c.c με  $a=3.65 \text{ \AA}$ .

3. Να υπολογιστεί ο συντελεστής διάχυσης  $D$  στους 300 K για τον χαλκό που διαχέεται στο αλουμίνιο. Δίνονται:  $D_0=2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $Q=33,9 \text{ kcal mole}^{-1}$ ,  $R = 1,98 \text{ cal mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .



|

Δ.Γ.ΚΙΡΤΓΚΙΝΟΥΔΗ-2011

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

#### 3.1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετασθεί η θερμική συμπεριφορά των υλικών και αναφέρεται στην απόκριση αυτών κατά την εφαρμογή θερμότητας που είναι συχνά κρίσιμη στην χρήση των υλικών. Οι δύο κύριες μορφές θερμικής ενέργειας στα περισσότερα στερεά είναι η ενέργεια δόνησης των ατόμων (ή ιόντων) γύρω από μία μέση θέση στο κρυσταλλικό πλέγμα και η κινητική ενέργεια των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Σ' ένα στερεό που απορροφά θερμότητα, ανυψώνεται η θερμοκρασία και αυξάνει η εσωτερική ενέργειά του. Οι θερμικές ιδιότητες όπως η θερμοχωρητικότητα (ή ειδική θερμότητα), η θερμική διαστολή και η θερμική αγωγιμότητα εξαρτώνται από τις μεταβολές στην ενέργεια των ατόμων και των ελεύθερων ηλεκτρονίων.

Ελαστικά κύματα μπορεί να αναπτυχθούν στα στερεά κρυσταλλικά υλικά εξαιτίας των ταλαντώσεων (δονήσεων) των ατόμων (ή ιόντων) τους γύρω από τη θέση ισορροπίας. Η ενέργεια που μεταφέρει ένα ελαστικό κύμα είναι κβαντισμένη και το quantum της ενέργειας λέγεται **φωνόνιο**, κατ' αναλογία προς το φωτόνιο που είναι το quantum της ενέργειας ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος. Έτσι τα κύματα του ήχου που διαδίδονται μέσα στους κρυστάλλους αποτελούνται από φωνόνια. Επίσης, οι θερμικές ταλαντώσεις των κρυστάλλων αποτελούνται από φωνόνια που έχουν διεγερθεί θερμικά.

Η θερμοχωρητικότητα και η ειδική θερμότητα χαρακτηρίζουν την ικανότητα ενός υλικού να απορροφά θερμότητα από το περιβάλλον, η οποία προκαλεί αύξηση της δονητικής ενέργειας των ατόμων των στερεών. Επειδή ισχύει πάντα η αρχή Pauli, η ικανότητα ενός ηλεκτρονίου να αυξήσει την ενέργειά του εξαρτάται από την ύπαρξη διαθέσιμων (άδειων) ενεργειακών σταθμών με μεγαλύτερη ενέργεια. Γενικά, μόνο ηλεκτρόνια κοντά στη στάθμη Fermi μπορούν να περάσουν σε άδειες ενεργειακές στάθμες και γι' αυτό η ηλεκτρονική συμβολή στην ειδική θερμότητα είναι σχετικά μικρή. Η θερμική διαστολή στα στερεά προέρχεται από την ασυμμετρία στην ισχύ των δεσμών μεταξύ ατόμων. Επειδή απαιτείται μικρότερη δύναμη για να χωρίσουν δύο άτομα παρά για να πλησιάσουν περισσότερο από την απόσταση στην οποία ισορροπούν, η αυξημένη θερμική δόνηση οδηγεί στην αύξηση της μέσης δια-

ατομικής απόστασης. Θερμική αγωγιμότητα είναι η μεταφορά θερμότητας μέσα από ένα στερεό με κίνηση φωνονίων και ηλεκτρονίων. Τα μέταλλα που είναι οι καλύτεροι θερμικοί αγωγοί, άγουν την θερμότητα κυρίως με ελεύθερα ηλεκτρόνια, ενώ στα μονωτικά υλικά η θερμική αγωγιμότητα οφείλεται κύρια στα φωνόνια.

### 3.2. Θερμοχωρητικότητα- Ειδική θερμότητα

Η θερμοχωρητικότητα είναι το ποσόν της θερμότητας που απαιτείται για να ανυψωθεί η θερμοκρασία κατά ένα βαθμό και δίνεται από τη σχέση

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad 3.1$$

όπου  $Q$  είναι η ποσότητα της θερμότητας που προκαλεί την μεταβολή της θερμοκρασίας  $\Delta T$ . Η θερμοχωρητικότητα εξαρτάται από τη μάζα του υλικού και συνήθως αναφέρεται ανά γραμμοάτομο (στοιχεία) ή γραμμομόριο (ενώσεις) σε μονάδες  $J/g\text{-atom.K}$  ή  $J/mol.K$ . Για πρακτικούς σκοπούς το μέγεθος που χρησιμοποιείται είναι η ειδική θερμότητα,  $c$ , που είναι το ποσόν της θερμότητας  $Q$  ανά μονάδα μάζας που απαιτείται για να ανυψωθεί η θερμοκρασία μάζας  $m$  κατά ένα βαθμό.

$$c = \frac{Q}{m\Delta T} \quad 3.2$$

Η ειδική θερμότητα ενός στερεού υλικού, κάτω από συνθήκες σταθερού όγκου, ορίζεται (για ποσότητα υλικού ίση με  $1\text{Kg}$  ή  $1\text{m}^3$  ή  $1\text{mol}$ ) από τη σχέση

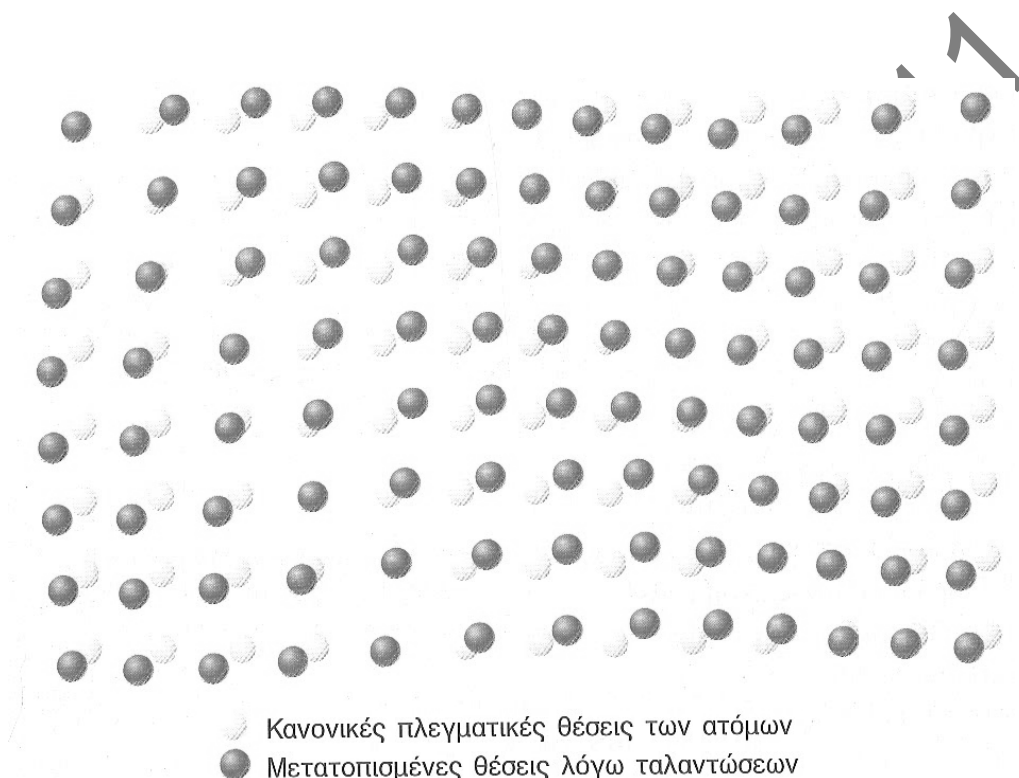
$$c_v = \left. \frac{\partial E_{oi}}{\partial T} \right|_V \quad 3.3$$

Οι πειραματικές μετρήσεις δίνουν την ειδική θερμότητα κάτω από συνθήκες σταθερής πίεσης,  $c_p$ . Η διαφορά όμως  $c_p - c_v$  είναι μικρή, ώστε να μπορούμε να την παραλείψουμε, ιδιαίτερα για θερμοκρασίες κάτω από τη θερμοκρασία δωματίου.

#### 3.2.1. Θερμοχωρητικότητα και Ειδική θερμότητα πλέγματος (δόνησης)

Στα περισσότερα στερεά, ο κύριος τρόπος απορρόφησης της θερμικής ενέργειας είναι μέσω της αύξησης της δονητικής ενέργειας των ατόμων (ή ιόντων). Τα άτομα (ή ιόντα) ταλαντώνονται συνεχώς σε πολύ υψηλές συχνότητες γύρω από μία μέση θέση στο κρυσταλλικό πλέγμα. Για μικρά πλάτη ταλαντώσεων, υποθέτουμε ότι η δύναμη που ασκείται σε ένα από τα άτομα είναι ανάλογη της σχετικής μετατόπισής του σε σχέση με τα άλλα άτομα. Θεωρούμε τα άτομα ως απλούς

αρμονικούς ταλαντωτές για τους οποίους ισχύει ο νόμος της ελαστικότητας του Hooke. Αντί να είναι ανεξάρτητες, οι ταλαντώσεις των γειτονικών ατόμων είναι συζευγμένες μεταξύ τους εξαιτίας των δεσμών μεταξύ των ατόμων. Αυτές οι ταλαντώσεις συντονίζονται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να δημιουργούνται ταλαντώσεις πλέγματος που μεταδίδονται (ταξιδεύουν) όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.1. Οι ταλαντώσεις αυτές είναι ελαστικά κύματα ή απλά ηχητικά κύματα που έχουν μικρά μήκη κύματος και πολύ υψηλές συχνότητες και διαδίδονται μέσα στον κρύσταλλο με την ταχύτητα του ήχου. Η θερμική ενέργεια δόνησης αποτελείται από μία σειρά



**Σχήμα 3.1.** Σχηματική παράσταση της δημιουργίας πλεγματικών κυμάτων σε ένα κρύσταλλο μέσω των ατομικών ταλαντώσεων.

ελαστικών κυμάτων που έχουν ένα εύρος κατανομών και συχνοτήτων. Η ενέργεια που μεταφέρουν είναι κβαντισμένη και το quantum της ενέργειας λέγεται φωνόνιο. Έτσι αν το κύμα έχει συχνότητα  $\nu$  η ενέργεια των φωνονίων είναι  $h\nu$ . Η μέση τιμή της δονητικής ενέργειας μίας πλεγματικής ταλάντωσης συχνότητας  $\nu$  δίδεται από το νόμο του Planck:

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} = \langle n \rangle \cdot h\nu \quad 3.4$$

$$\text{όπου } \langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \quad 3.5$$

η ποσότητα  $\langle n \rangle$  είναι ο αριθμός των φωνονίων συχνότητας  $\nu$  που αντιστοιχεί κατά μέσον όρο στην πλεγματική ταλάντωση συχνότητας  $\nu$ . Η εξ.(3.5) εκφράζει την περίφημη **συνάρτηση κατανομής Bose-Einstein**. Εκτός από τα φωνόνια, τη στατιστική αυτή κατανομή ακολουθούν τα φωτόνια και όλα τα σωματίδια με ακέραιο spin, τα οποία αναφέρονται και με το γενικό όρο **μποζόνια**.

Στις υψηλές θερμοκρασίες, όπου  $kT \gg \hbar \omega_k$  ή  $\frac{\hbar \omega_k}{kT} \ll 1$ , η εξ.(3.5) ανάγεται (μετά από ανάπτυξη της σε σειρά) σε προσέγγιση πρώτης τάξης στη σχέση

$$\langle n \rangle = \frac{kT}{h\nu} \quad 3.6$$

και η μέση τιμή της ενέργειας μίας ταλάντωσης πλέγματος συχνότητας  $\nu$  (ή φωνονίων συχνότητας  $\nu$ ), θα είναι

$$\langle E \rangle = kT \quad 3.7$$

που είναι η θερμική ενέργεια ενός αρμονικού ταλαντωτή κατά την Κλασική Μηχανική, όπου ισχύει η στατιστική κατανομή Maxwell-Boltzmann. Βλέπουμε ότι η στατιστική κατανομή Bose-Einstein ανάγεται για τις ψηλές θερμοκρασίες, στην κλασική **στατιστική κατανομή Maxwell-Boltzmann**.

### Νόμος των Dulong και Petit

Οι ειδικές θερμότητες των περισσότερων στερεών υλικών στη θερμοκρασία δωματίου και άνω είναι σχεδόν σταθερές σύμφωνα με τον νόμο των Dulong and Petit. Η ολική ενέργεια του στερεού ισούται με το άθροισμα της ενέργειας των  $N$  ανεξάρτητων ατομικών ταλαντωτών ( $N$  άτομα δονούμενα στις τρεις διαστάσεις) όπως δίνεται από τη σχέση

$$E_{ολ} = 3N \langle E \rangle = 3N(kT) = 3RT \text{ mole}^{-1} \quad 3.8$$

Για ένα γραμμομόριο  $N_A = 6,023 \times 10^{23}$  άτομα/mole

$$C_v = 3N_A k = 3R = 24,9 \text{ J / mole.K} \quad 3.9$$

Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες οι ειδικές θερμότητες μειώνονται, καθώς υπεισέρχονται κβαντικές διαδικασίες που περιγράφονται από το πρότυπο του Debye.

### Θεωρία του πρότυπου Debye

Ο Debye απλοποίησε το πρόβλημα θεωρώντας ένα στερεό σαν ένα ισοτροπικό συνεχές δονούμενο μέσο. Η κατανομή των συχνοτήτων του πλέγματος (φάσμα φωνονίων) σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση είναι :

$$g(\nu) = \frac{4\pi\nu^2}{\nu_s^3} \quad 3.10$$

όπου  $\nu_s$  είναι η ταχύτητα του ήχου στο στερεό. Ο Debye επίσης δέχτηκε μία μέγιστη συχνότητα δόνησης,  $\nu_D$ , επειδή ο συνολικός αριθμός των συχνοτήτων που επιτρέπονται δεν πρέπει να ξεπεράσει τον  $3N$  ( $N$  άτομα δονούμενα στις τρεις διαστάσεις). Επίσης, το ελάχιστο μήκος κύματος  $\lambda_D = c_s/\nu_D$  δεν πρέπει να είναι μικρότερο από την δια-ατομική απόσταση του κρυστάλλου. Ολοκληρώνοντας το γινόμενο  $g(\nu)d\nu$  επί την μέση ενέργεια ενός δονητή που δίνεται από την εξ. (3.4), ο Debye βρήκε για τον μοριακό όγκο του κρυστάλλου ότι ισχύει η σχέση :

$$E = \frac{9N}{\nu_s^3} \int_0^{\nu_D} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \cdot \nu^2 d\nu \quad 3.11$$

Αν ορισθεί ότι  $h\nu_D/kT \equiv \theta_D/T$ , όπου  $\theta_D$  η λεγόμενη *θερμοκρασία Debye*, που είναι χαρακτηριστική για κάθε υλικό, τότε η ειδική θερμότητα κατά Debye είναι :

$$c_v = \left. \frac{dE}{dT} \right|_P = 3N_A \cdot k \cdot D\left(\frac{T}{\theta_D}\right) \quad 3.12$$

Όπου  $D(T/\theta_D)$  λέγεται συνάρτηση Debye. Αν και η συνάρτηση Debye δεν μπορεί να ολοκληρωθεί αναλυτικά πλησιάζει τις οριακές τιμές :

$$D\left(\frac{T}{\theta_D}\right) \rightarrow 1 \quad \text{όταν } T \rightarrow \infty \quad 3.13\alpha$$

$$D\left(\frac{T}{\theta_D}\right) \rightarrow \frac{5}{4\pi^2} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^{-3} \quad \text{Όταν } T \ll \theta_D \quad 3.13\beta$$

Έτσι η  $c_v$  σε υψηλές θερμοκρασίες ( $T > \theta_D$ ) πλησιάζει την τιμή της κλασικής θεωρίας  $3R$ . Σε χαμηλές θερμοκρασίες ισχύει :

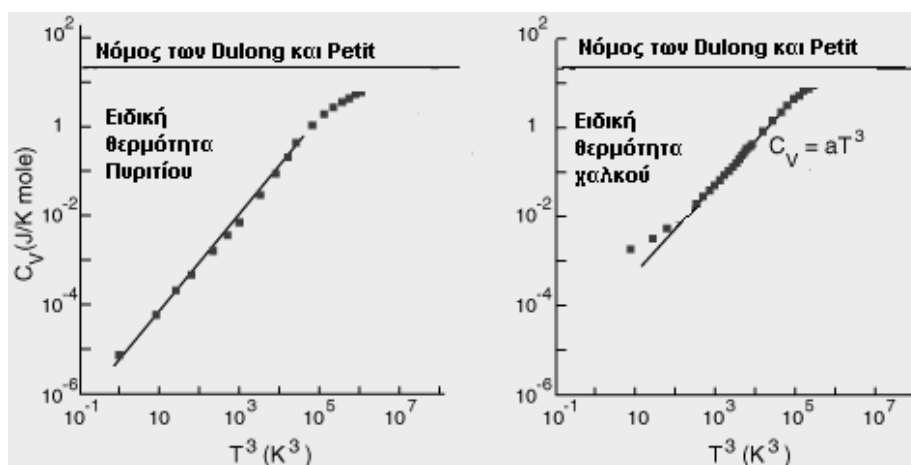
$$c_v = \frac{12\pi^2}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = 464,5 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \text{ cal } K^{-1} \text{ mole}^{-1} \quad 3.14$$

$$\text{ή } 1945 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \text{ J } K^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

Στο πρότυπο του Debye (εξ.3.14) η  $C_v$  έχει κυβική εξάρτηση από την απόλυτη θερμοκρασία, η οποία παρατηρείται συχνά στην πράξη για τα στερεά υλικά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Στα περισσότερα υλικά η θερμοκρασία  $\theta_D$  είναι χαμηλότερη

από τη θερμοκρασία δωματίου (π.χ. Na, Pb, Ge, είναι 157K, 102K, 378K). Στον πίνακα 3.1 δίνονται πειραματικές τιμές της ειδικής θερμότητας για διάφορα υλικά.

Στο παρακάτω σχήμα βλέπουμε ότι στις χαμηλές θερμοκρασίες, το πυρίτιο ακολουθεί μία συμπεριφορά ανάλογη του  $T^3$  όπως προβλέπει το πρότυπο του Debye. Ο χαλκός όμως στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες διαφέρει, επειδή στην ειδική θερμότητα έχουν συνεισφορά και τα ηλεκτρόνια.



**Σχήμα 3.2.** Υπολογισμός της ειδικής θερμότητας  $C_V$  του πλέγματος ως συνάρτηση της απόλυτης θερμοκρασίας σύμφωνα με το θεωρητικό πρότυπο του Debye σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα για το πυρίτιο και το μεταλλικό χαλκό

### 3.2.2. Ηλεκτρονική ειδική θερμότητα

Το ποσό της θερμότητας που αντιπροσωπεύει η ειδική θερμότητα κατανέμεται στο μεγαλύτερο του ποσοστό στην αύξηση των δονήσεων των ατόμων του πλέγματος (φωνονική συνεισφορά) και μόνο ένα μικρό μέρος της διεγείρει ελεύθερα ηλεκτρόνια (αυξάνοντας την κινητική τους ενέργεια). Επειδή μόνο τα ηλεκτρόνια κοντά στη στάθμη Fermi μπορούν να περάσουν σε άδειες ενεργειακές στάθμες γι' αυτό η ηλεκτρονική συνιστώσα της ειδικής θερμότητας είναι σχετικά μικρή.

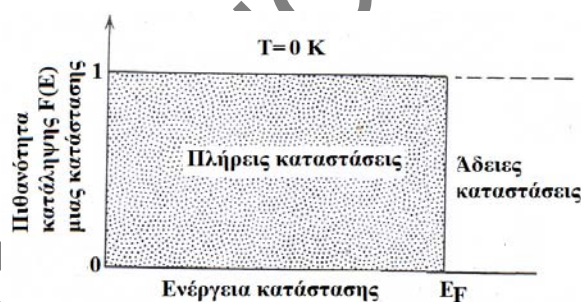
Στο απόλυτο μηδέν οι ηλεκτρονικές ενεργειακές στάθμες σε μία μερικά γεμάτη με ηλεκτρόνια ενεργειακή ταινία είναι γεμάτες μέχρι τη στάθμη Fermi  $E_F$ , ενώ οι στάθμες που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από  $E_F$  είναι άδειες όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3α. Η **ενέργεια Fermi ή στάθμη Fermi,  $E_F$** , είναι μία σημαντική έννοια που ορίζεται ως η ενέργεια της ψηλότερης από τις κατειλημμένες ενεργειακές στάθμες στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός.

Σε ψηλότερες θερμοκρασίες ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να πάρει θερμική ενέργεια της τάξης  $kT$  και ν' ανέβει σε μία ψηλότερη ενεργειακή στάθμη, εφόσον η στάθμη αυτή είναι άδεια. Στο σχήμα 3.3 β φαίνεται η κατανομή των ηλεκτρονίων στο

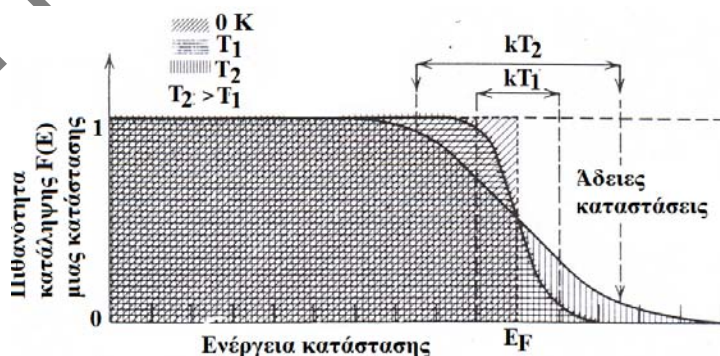
απόλυτο μηδέν και σε δύο ψηλότερες θερμοκρασίες. Είναι φανερό ότι μόνο ηλεκτρόνια μεταξύ  $E_F$  και  $E_F - kT$  είναι πιθανό να ανέβουν σε άδειες στάθμες πάνω από την  $E_F$ . Στα σχήματα 3.3α και 3.3β η πιθανότητα κατάληψης μιας ενεργειακής στάθμης, με ενέργεια  $E$ ,  $F(E)$ , από ένα ηλεκτρόνιο λέγεται συνάρτηση **Fermi-Dirac** (1926) και είναι της μορφής

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F) / kT]} \quad 3.15$$

Ηλεκτρόνια που έχουν ενέργειες πολύ χαμηλότερες από  $E_F - kT$  δεν συμβάλλουν στην ηλεκτρονική θερμοχωρητικότητα του στερεού, επειδή όλες οι υπερκείμενες στάθμες είναι πλήρεις και επειδή ισχύει η αρχή του Pauli, δεν είναι δυνατό να προστεθούν άλλα ηλεκτρόνια σ' αυτές. Μόνο ηλεκτρόνια κοντά στη στάθμη Fermi επηρεάζονται από την αύξηση της θερμοκρασίας και μόνο αυτά συμβάλλουν στην ειδική θερμότητα. Η θερμική ενέργεια που απορροφάει ένα ηλεκτρόνιο είναι της τάξης του  $kT$  ( $=0,026$  eV για  $T=300$ K), ποσότητα που είναι πολύ μικρότερη από την  $E_F$  (που είναι 4-5 eV), οπότε **μόνο τα ηλεκτρόνια με ενέργειες πολύ κοντά  $E_F$  μπορούν να διεγερθούν**, χωρίς να παραβιάζεται η απαγορευτική αρχή του Pauli, μιας και οι ενεργειακές στάθμες πάνω από την  $E_F$  είναι κενές. Επομένως ένα μικρό κλάσμα της τάξης  $kT/E_F$  -του συνολικού αριθμού, είναι ικανά να διεγερθούν θερμικά και έτσι



(α)



(β)

**Σχήμα 3.3.** Η κατανομή Fermi-Dirac για την πλήρωση των ενεργειακών καταστάσεων α) για  $T=0$ K και β) για διάφορες θερμοκρασίες.



εξηγείται η μικρή ηλεκτρονική συνιστώσα της ειδικής θερμότητας  $C_V$  των μεταλλικών υλικών. Έτσι, σε συνηθισμένες θερμοκρασίες, λιγότερο από 1% των ηλεκτρονίων σθένους συμβάλλουν στην ηλεκτρονική ειδική θερμότητα. Η ηλεκτρονική ειδική θερμότητα  $c_e$  μπορεί να υπολογισθεί προσεγγιστικά αν υποτεθεί ότι καθένα από τα  $n(kT/E_F)$  ηλεκτρόνια που συμμετέχει απορροφά την κινητική ενέργεια  $(3/2)kT$  της κλασικής θεωρίας, οπότε δίνεται από τη σχέση:

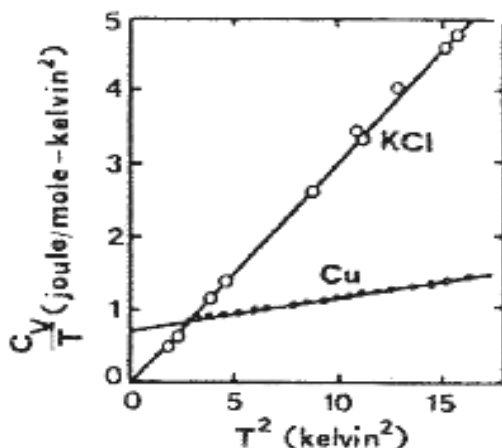
$$C_e = \frac{\partial E_{ολ.}}{\partial T} = \left( \frac{\pi^2 n k^2}{2E_F} \right) T \quad 3.16$$

όπου  $n$  είναι ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Σύμφωνα μ' αυτή τη θεώρηση, η ηλεκτρονική ειδική θερμότητα είναι μικρή και αυξάνει γραμμικά με τη θερμοκρασία. Η επίδρασή της είναι σημαντική σε χαμηλές θερμοκρασίες όταν η ειδική θερμότητα του πλέγματος πλησιάζει το μηδέν αλλά και σε υψηλές θερμοκρασίες στα ηλεκτρολυτικά μέταλλα.

Στο σχήμα 3.4 παριστάνεται γραφικά η ποσότητα  $(C_V/T)$  ως συνάρτηση της  $T^2$  για το μονωτικό υλικό KCl και το μέταλλο Cu (πειραματικές τιμές σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες). Από το σχήμα αυτό είναι φανερό ότι για το KCl ισχύει η κυβική εξάρτηση  $T^3$  του προτύπου Debye (ειδική θερμότητα του κρυσταλλικού πλέγματος), οπότε η τιμή της  $\theta_D$  μπορεί να προσδιοριστεί από την κλίση της πειραματικής αυτής ευθείας γραμμής. Για το Cu όμως ισχύει η σχέση

$$c_v = c_e + c_l = \alpha T + \beta T^3 \quad 3.17$$

όπου ο δεύτερος όρος αντιστοιχεί στην ειδική θερμότητα του κρυσταλλικού πλέγματος (δηλαδή στο πρότυπο Debye), ενώ ο πρώτος όρος οφείλεται στη συνεισφορά των ελεύθερων ηλεκτρονίων του μεταλλικού χαλκού.



**Σχήμα 3.4.** Ειδική θερμότητα των στερεών KCl και Cu ως συνάρτηση της απόλυτης θερμοκρασίας (πειραματικές τιμές μετρημένες σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες).

### 3.2.3. Άλλοι παράγοντες που συμβάλλουν στην ειδική θερμότητα

Εκτός από φωνονική ειδική θερμότητα (του πλέγματος) και την ηλεκτρονική ειδική θερμότητα, υπάρχουν κι άλλοι μηχανισμοί που μπορεί να συμβάλλουν στην απορρόφηση θερμικής ενέργειας σε μερικά στερεά. Τέτοιοι μηχανισμοί όπως η καταστροφή της πλεγματικής κανονικότητας μεγάλης εμβέλειας (τάξη - αταξία), η τυχαία διάταξη των ηλεκτρονικών spins στα φερρομαγνητικά υλικά και η αλλαγή στην διανομή των ηλεκτρονίων σ' ένα υπεραγωγό, συμβάλλουν στην αύξηση της ειδικής θερμότητας. Αυτοί οι μετασχηματισμοί που λέγονται και *μετασχηματισμοί δεύτερης τάξης* προκαλούν ένα τοπικό μέγιστο στην καμπύλη της ειδικής θερμότητας. Πάνω από την θερμοκρασία στην οποία η τυχαία διάταξη συμπληρώνεται, η ειδική θερμότητα επιστρέφει στην κανονική της τιμή.

### 3.3. Θερμική διαστολή

Τα περισσότερα στερεά υλικά διαστέλλονται κατά τη θέρμανση και συστέλλονται κατά τη ψύξη. Η μεταβολή του μήκους με τη θερμοκρασία δίνεται από τη σχέση

$$\frac{l_o - l_f}{l_o} = a_1(T_f - T_o) \quad 3.18$$

$$\text{ή } a_1 = \frac{\Delta l}{l_o \cdot \Delta T} \quad 3.19$$

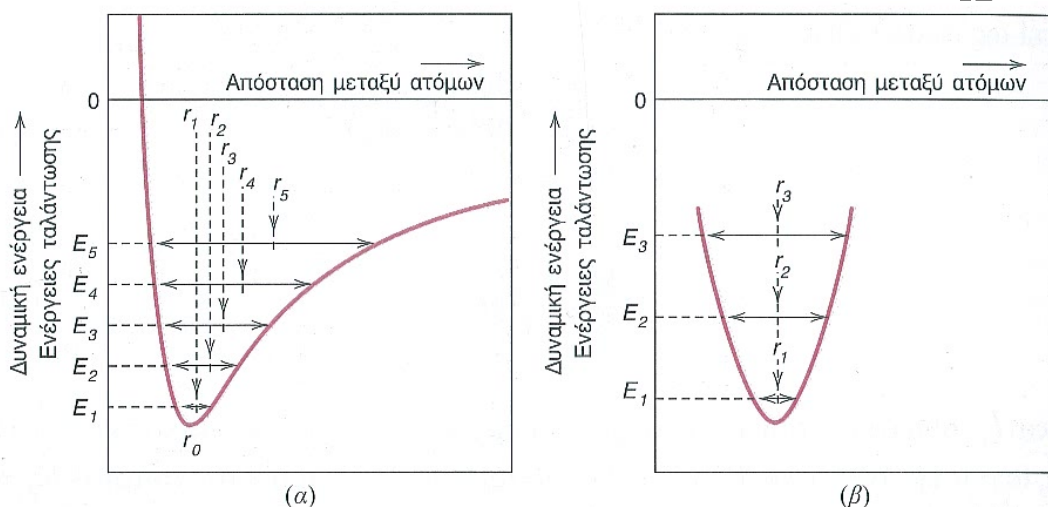
όπου  $l_o$  και  $l_f$  είναι το αρχικό και τελικό μήκος και η παράμετρος  $a_1$  ονομάζεται συντελεστής γραμμικής διαστολής (σε  $^{\circ}\text{C}$  ή  $^{\circ}\text{F}$ ). Η μεταβολή του όγκου  $\Delta V$  με τη θερμοκρασία δίνεται από τη σχέση

$$\frac{\Delta V}{V_o} = a \Delta T \quad 3.20$$

όπου  $V_o$  και  $a$  είναι ο αρχικός όγκος και ο συντελεστής της θερμικής διαστολής κατ' όγκο. Σε πολλά υλικά η τιμή του  $a_1$  είναι ανισότροπη που σημαίνει ότι εξαρτάται από την κρυσταλλική διεύθυνση στην οποία μετράται και συνήθως παίρνουμε μία μέση τιμή. Για υλικά που η θερμική διαστολή είναι ισότροπη, ο  $a$  είναι προσεγγιστικά ίσος με  $3a_1$ .

Σε ατομική βάση, η θερμική διαστολή αντιστοιχεί στην αύξηση της μέσης δια-ατομικής απόστασης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η καμπύλη της δυναμικής ενέργειας ως προς την απόσταση μεταξύ των ατόμων δεν είναι συμμετρική όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5α. Η καμπύλη αυτή έχει τη μορφή ενός φρέατος δυναμικής ενέργειας και η απόσταση ισορροπίας μεταξύ των ατόμων στους  $0 \text{ K}$ ,  $l_o$ , αντιστοιχεί στο ελάχιστο του κοίλου. Η θέρμανση σε διαδοχικά μεγαλύτερες θερμοκρασίες  $T_1$ ,

$T_2, T_3$ , κ.λ.π. αυξάνει την ενέργεια ταλάντωσης από  $E_1$ , σε  $E_2$ , σε  $E_3$ , κ.λ.π. Το μέσο πλάτος ταλάντωσης ενός ατόμου αντιστοιχεί στο εύρος του φρέατος σε κάθε θερμοκρασία και η μέση δια-ατομική απόσταση παριστάνεται σχηματικά από τη μέση θέση που αυξάνει με τη θερμοκρασία από  $r_0$  σε  $r_1$ , σε  $r_2$ , σε  $r_3$ , κ.λ.π. Είναι φανερό ότι η μέση δια-ατομική απόσταση αυξάνει καθώς η ενέργεια της δόνησης μεγαλώνει, επειδή η μορφή της καμπύλης δυναμικού είναι ασύμμετρη. Εάν η καμπύλη της δυναμικής ενέργειας ήταν συμμετρική (σχήμα 3.5β) δεν θα υπήρχε καμία μεταβολή της δια-ατομικής απόστασης και επομένως ούτε θερμική διαστολή.



**Σχήμα 3.5.** α) Δυναμική ενέργεια ως συνάρτηση της απόστασης μεταξύ των ατόμων όπου φαίνεται η αύξηση της απόστασης μεταξύ των ατόμων (από  $r_1$  σε  $r_2$  κ.ο.κ) με την αύξηση της θερμοκρασίας, β) Για συμμετρική καμπύλη ενέργειας ως προς την απόσταση μεταξύ των ατόμων δεν υπάρχει αύξηση της απόστασης ( $r_1 = r_2 = r_3$ ) με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Για κάθε κατηγορία υλικών (μέταλλα, κεραμικά και πολυμερή), όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια δεσμών μεταξύ των ατόμων τόσο βαθύτερο και στενότερο είναι το φρέαρ δυναμικής ενέργειας (πιο απότομη άνοδος στο δεξιό μέρος της καμπύλης στο σχήμα 3.5α, έτσι αποκαθιστάται κάπως η συμμετρία) και τελικά προκαλεί μικρότερη αύξηση της δια-ατομικής απόστασης και συνεπώς μικρότερη θερμική διαστολή. Για πιο ασθενείς δεσμούς, όπως είναι ο μεταλλικός δεσμός, η δεξιά πλευρά της καμπύλης είναι πιο ομαλή γι' αυτό και ο συντελεστής διαστολής στα μέταλλα είναι μεγάλος. Ο πίνακας 3.1 περιέχει συντελεστές θερμικής διαστολής για διάφορα υλικά όπως και το σημείο τήξης.

Για ορισμένα συνήθη μέταλλα οι συντελεστές γραμμικής διαστολής κυμαίνονται μεταξύ  $5 \times 10^{-6}$  έως  $25 \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C})$ . Ο χαμηλός συντελεστής διαστολής για τα κράματα Fe-Ni (36% Ni) και Fe-Ni-Cb (λέγονται Invar και Kovar) οφείλεται στο ότι η τάση για διαστολή με θέρμανση εκμηδενίζεται από τη μαγνητοσυστολή καθώς

προσεγγίζει το σημείο Curie. Πάνω από το σημείο Curie (~200°C) τα κράματα αυτά διαστέλλονται κανονικά. Σήμερα έχουν κατασκευασθεί ειδικά τέτοια κράματα για διάφορες εφαρμογές που χρειάζονται περιορισμένη θερμική διαστολή.

Σε πολλά κεραμικά υλικά υπάρχουν σχετικά ισχυρές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων όπως φαίνεται από τους σχετικά μικρούς συντελεστές διαστολής που κυμαίνονται μεταξύ  $0,5 \times 10^{-6}$  έως  $15 \times 10^{-6}$  (°C). Ο τηγμένος χαλαζίας (fused quartz) έχει πολύ μικρό συντελεστή διαστολής κατ' όγκο και γίνεται αρνητικός σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σαν συνέπεια αυτό παρουσιάζει μεγάλη αντίσταση σε θερμικό σοκ. Τα περισσότερα όμως από τα υπόλοιπα γυαλιά και κεραμικά σπάζουν κάτω από τέτοιες συνθήκες. Σε μερικά πολυμερή (ελαστομερή) η εξαιρετικά μεγάλη θερμική διαστολή οφείλεται σε πολύ ασθενείς δευτερεύοντες δεσμούς και διασυνδέσεις μεταξύ των μορίων. Τα θερμοπλαστικά πολυμερή έχουν μικρότερο  $\alpha_L$  επειδή έχουν ισχυρές διασυνδέσεις.

Ο γραμμικός συντελεστής διαστολής είναι δυνατό να υπολογισθεί χρησιμοποιώντας το μοντέλο Debye σαν συνάρτηση της μοριακής θερμικής χωρητικότητας  $c_v$ , της συμπιεστότητας  $\beta$  και του μοριακού όγκου  $V$  ενός στερεού

$$a_1 = \frac{\gamma c_v \beta}{3V} \quad 3.21$$

όπου  $\gamma$  είναι η σταθερά Gruneisen η οποία ορίζεται από την εξίσωση

$$\gamma = - \frac{d \ln \nu}{d \ln V_a} \quad 3.22$$

όπου  $\nu$  είναι η συχνότητα της δόνησης των ατόμων και  $V_a$  ο ατομικός όγκος.

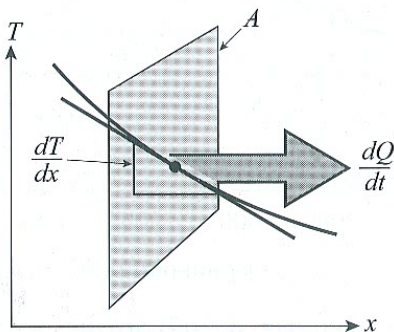
### 3.4. Θερμική αγωγιμότητα στα στερεά υλικά

Αγωγή θερμότητας είναι το φαινόμενο κατά το οποίο η θερμότητα μεταφέρεται από περιοχές υψηλής σε περιοχές χαμηλής θερμοκρασίας. Η ιδιότητα που χαρακτηρίζει την ικανότητα ενός υλικού να μεταφέρει θερμότητα είναι η **θερμική αγωγιμότητα**. Οι μαθηματικοί τύποι για τη μεταφορά θερμότητας στα στερεά είναι ανάλογοι με αυτούς της διάχυσης. Η ανάλογη προς τη διαχυτικότητα,  $D$ , είναι η θερμική αγωγιμότητα (ή συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας),  $k$ , που ορίζεται από το νόμο του Fourier:

$$k = -\frac{\frac{dQ}{dt}}{A\left(\frac{dT}{dx}\right)} \quad 3.23$$

όπου  $dQ/dT$  είναι ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας διά μέσου μίας επιφάνειας εμβαδού  $A$  (ή θερμική ροή) που προκαλείται από την ύπαρξη διαφοράς θερμοκρασίας (ή κλίσης της θερμοκρασίας) κατά τη διεύθυνση  $x$  ροής της θερμότητας, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.6. Οι μονάδες για την  $k$  είναι  $J/(s.m.K)$ . Για σταθερό ρυθμό μεταφοράς θερμότητας διά μέσου επίπεδης επιφάνειας τα διαφορικά της εξ. (3.22) γίνονται μέσες τιμές:

$$k = -\frac{\frac{\Delta Q}{\Delta t}}{A\left(\frac{\Delta T}{\Delta x}\right)} \quad 3.24$$



Σχήμα 3.6. Σχηματική παράσταση της θερμικής ροής

Η θερμότητα στα στερεά υλικά μεταφέρεται τόσο με πλεγματικές ταλαντώσεις (φωνόνια) όσο και με ελεύθερα ηλεκτρόνια. Σε κάθε έναν από αυτούς τους μηχανισμούς αντιστοιχεί μια θερμική αγωγιμότητα, και η συνολική αγωγιμότητα είναι το άθροισμα των δύο συνεισφορών, ή

$$k = k_l + k_e \quad 3.25$$

όπου  $k_l$  και  $k_e$  παριστάνουν αντιστοίχως τις θερμικές αγωγιμότητες των ταλαντώσεων πλέγματος και των ηλεκτρονίων. Συνήθως κυρίαρχη είναι μία από τις δύο. Η θερμική ενέργεια που σχετίζεται με τα φωνόνια ή κύματα πλέγματος μεταφέρεται στη διεύθυνση της κίνησής τους. Η συνεισφορά  $k_l$  απορρέει από μια συνολική κίνηση των φωνονίων από υψηλής σε χαμηλής θερμοκρασίας περιοχές ενός στερεού, μεταξύ των οποίων υπάρχει θερμοκρασιακή βαθμίδα. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια (ή ηλεκτρόνια αγωγιμότητας) στις θερμές περιοχές έχουν αυξημένη κινητική ενέργεια και στη συνέχεια, αυτά μετακινούνται σε ψυχρότερες περιοχές όπου μέρος της κινητικής ενέργειας μεταφέρεται στα άτομα (ως ενέργεια ταλάντωσης) λόγω των συγκρούσεων με φωνόνια ή με άλλες ατέλειες εντός του κρυστάλλου. Η σχετική συνεισφορά του  $k_e$  στη συνολική θερμική αγωγιμότητα αυξάνει με τη συγκέντρωση των ελεύθερων

ηλεκτρονίων, καθώς περισσότερα ηλεκτρόνια είναι διαθέσιμα να συμμετάσχουν σε αυτή τη διαδικασία μεταφοράς θερμότητας.

3-1 Πίνακας Θερμικών ιδιοτήτων για ορισμένα υλικά

<i>Material</i>	$c_p$ (J/kg-K) <sup>a</sup>	$\alpha_l$ [(°C) <sup>-1</sup> × 10 <sup>-6</sup> ] <sup>b</sup>	$k$ (W/m-K) <sup>c</sup>	$L$ [Ω-W/(K) <sup>2</sup> × 10 <sup>-8</sup> ]
<i>Metals</i>				
Αλουμίνιο	900	23.6	247	2.20
Χαλκός	386	17.0	398	2.25
Χρυσός	128	14.2	315	2.50
Σίδηρος	448	11.8	80	2.71
Νικέλιο	443	13.3	90	2.08
Άργυρος	235	19.7	428	2.13
Βολφράμιο	138	4.5	178	3.20
Χάλυβας 1025	486	12.0	51.9	—
Ανοξειδωτός χάλυβας 316	502	16.0	15.9	—
Μπρούτζος (70Cu-30Zn)	375	20.0	120	—
Κράμα Kovar (54Fe-29Ni-17Co)	460	5.1	17	2.80
Κράμα Invar (64Fe-36Ni)	500	1.6	10	2.75
Κράμα Super Invar (63Fe-32Ni-5Co)	500	0.72	10	2.68
<i>Ceramics</i>				
Αλουμίνα (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	775	7.6	39	—
Μαγνησία (MgO)	940	13.5 <sup>d</sup>	37.7	—
Σπίνελ (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	790	7.6 <sup>d</sup>	15.0 <sup>e</sup>	—
Τηγμένη Silica (SiO <sub>2</sub> )	740	0.4	1.4	—
Ύαλος νατρίου-ασβεστίου	840	9.0	1.7	—
Βοριοπιριτική ύαλος	850	3.3	1.4	—
<i>Polymers</i>				
Πολυαιθυλένιο (υψηλής πυκνότητας)	1850	106–198	0.46–0.50	—
Πολυπροπυλένιο	1925	145–180	0.12	—
Πολυστυρένιο	1170	90–150	0.13	—
Πολυτετραφθοροαιθυλένιο (Τεφλόν)	1050	126–216	0.25	—
Πολυμερές Φαινόλης- φορμαλδεΐδης (βακελίτης)	1590–1760	122	0.15	—
Νάιλον 6,6	1670	144	0.24	—
Πολυισοπρένιο	—	220	0.14	—

<sup>a</sup> Για να μετατρέψετε σε cal/g-K, πολλαπλασιάστε με 2.39 × 10<sup>-4</sup>. Για να μετατρέψετε σε Btu/lb<sub>m</sub>-°F πολλαπλασιάστε με 2.39 × 10<sup>-4</sup>

<sup>b</sup> Για να μετατρέψετε σε (°F)<sup>-1</sup> πολλαπλασιάστε με 0.56

<sup>c</sup> Για να μετατρέψετε σε cal/s-cm-K πολλαπλασιάστε με 2.39 × 10<sup>-3</sup>. Για να μετατρέψετε σε Btu/lb<sub>m</sub>-°F πολλαπλασιάστε με 0.578

<sup>d</sup> Τιμή μετρούμενη στους 100 °C.

<sup>e</sup> Μέση τιμή που λήφθηκε σε εύρος θερμοκρασιών 0-1000 °C.

### 3.4.1. Ηλεκτρονική θερμική αγωγιμότητα των μεταλλικών υλικών

Στα μέταλλα υψηλής καθαρότητας η ηλεκτρονική συνεισφορά στη μεταφορά θερμότητας είναι πολύ μεγαλύτερη από τη συνεισφορά των φωνονίων επειδή τα ηλεκτρόνια δεν σκεδάζονται τόσο εύκολα όσο τα φωνόνια και έχουν υψηλότερες ταχύτητες. Επιπλέον, τα μέταλλα είναι εξαιρετικά καλοί αγωγοί θερμότητας εξαιτίας της ύπαρξης σχετικά μεγάλου αριθμού ελεύθερων ηλεκτρονίων τα οποία

συμμετέχουν στην αγωγή θερμότητας. Τιμές της θερμικής αγωγιμότητας για κοινά μέταλλα δίνονται στον Πίνακα 3.1. Γενικά, οι τιμές αυτές σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, κυμαίνονται μεταξύ περίπου 20 και 600 W/m-K.

Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας για ένα "αέριο" ελεύθερων ηλεκτρονίων, που κινούνται με ταχύτητα  $v$  και έχουν ειδική θερμότητα (για τη μονάδα του όγκου)  $c_e$  και μέση ελεύθερη διαδρομή  $\lambda_m$ , δίδεται από τη σχέση

$$k_e = \frac{1}{3} \cdot c_e \cdot v \cdot \lambda_m \quad 3.26$$

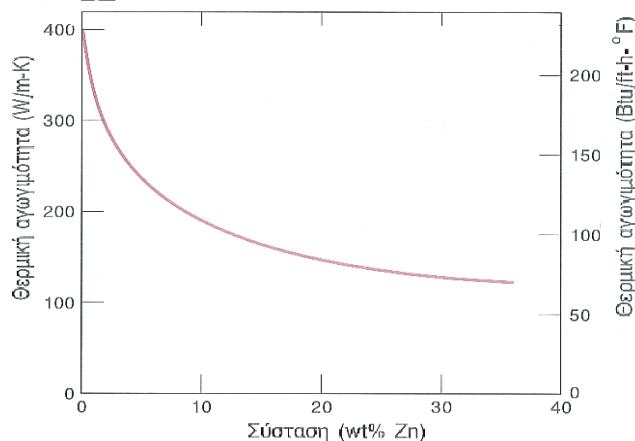
Παίρνοντας την ειδική θερμότητα από την εξ.(3.16) και θεωρώντας ότι οι συγκρούσεις (σκεδάσεις) προϋποθέτουν μόνο ηλεκτρόνια που βρίσκονται ενεργειακά κοντά στη στάθμη Fermi, χρησιμοποιούμε τη σχέση  $E_F = \frac{1}{2} m v_F^2$ , οπότε θα έχουμε για το συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας:

$$k_e = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{nk^2T}{m v_F^2} \cdot v_F \cdot \lambda_m(E_F) \quad 3.27$$

Δεδομένου ότι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στα καθαρά μέταλλα είναι υπεύθυνα τόσο για την ηλεκτρική όσο και για τη θερμική αγωγή, οι δύο αγωγιμότητες θα πρέπει να συσχετίζονται σύμφωνα με το νόμο Wiedemann-Franz:

$$\frac{k_e}{\sigma} = \left( \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k^2}{e^2} \right) \cdot T \quad \text{νόμος Wiedemann – Franz} \quad 3.28$$

όπου  $\sigma$  είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία και  $L$  μια σταθερά. Η θεωρητική τιμή του  $L=2,44 \times 10^{-8} \Omega \cdot W / (K)^2$ , είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και ίδια για όλα τα μέταλλα εάν η θερμική ενέργεια μεταφέρεται αποκλειστικά από ελεύθερα ηλεκτρόνια. Κραμάτωση των μετάλλων με προσμίξεις οδηγεί σε μείωση της θερμικής αγωγιμότητας (Σχ.3.7), για τον ίδιο λόγο που μειώνεται και η



**Σχήμα 3.7.** Θερμική αγωγιμότητα συναρτήσει της σύστασης για κράματα Cu-Zn.

ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Δηλαδή, τα άτομα πρόσμιξης, ειδικά εάν πρόκειται για στερεό διάλυμα, δρουν ως κέντρα σκέδασης (μείωση του  $\lambda_m$ , δηλαδή της απόστασης που κινούνται τα ηλεκτρόνια) ελαττώνοντας την αποτελεσματικότητα της κίνησης των ηλεκτρονίων.

### 3.4.2. Θερμική αγωγιμότητα πλέγματος

Τα μη μεταλλικά υλικά είναι συνήθως θερμικοί μονωτές δεδομένου ότι στερούνται μεγάλου αριθμού ελευθέρων ηλεκτρονίων. Συνεπώς τα φωνόνια είναι κατά κύριο λόγο υπεύθυνα για τη θερμική αγωγιμότητα: το  $k_e$  είναι κατά πολύ μικρότερο του  $k_l$ . Και σ' αυτή την περίπτωση, τα φωνόνια δεν είναι τόσο δραστικά στη μεταφορά θερμότητας όσο τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, εξαιτίας της πολύ αποτελεσματικής σκέδασης των φωνονίων από τις ατέλειες πλέγματος. Από την αναλογία που υπάρχει ανάμεσα στο "φωνονικό αέριο" και στο μοριακό αέριο, με τη βοήθεια της κινητικής θεωρίας των αερίων, παίρνουμε την εξής σχέση για το συντελεστή  $k_l$

$$k_l = \frac{1}{3} c_l \cdot v_s \cdot \Lambda_m \quad 3.29$$

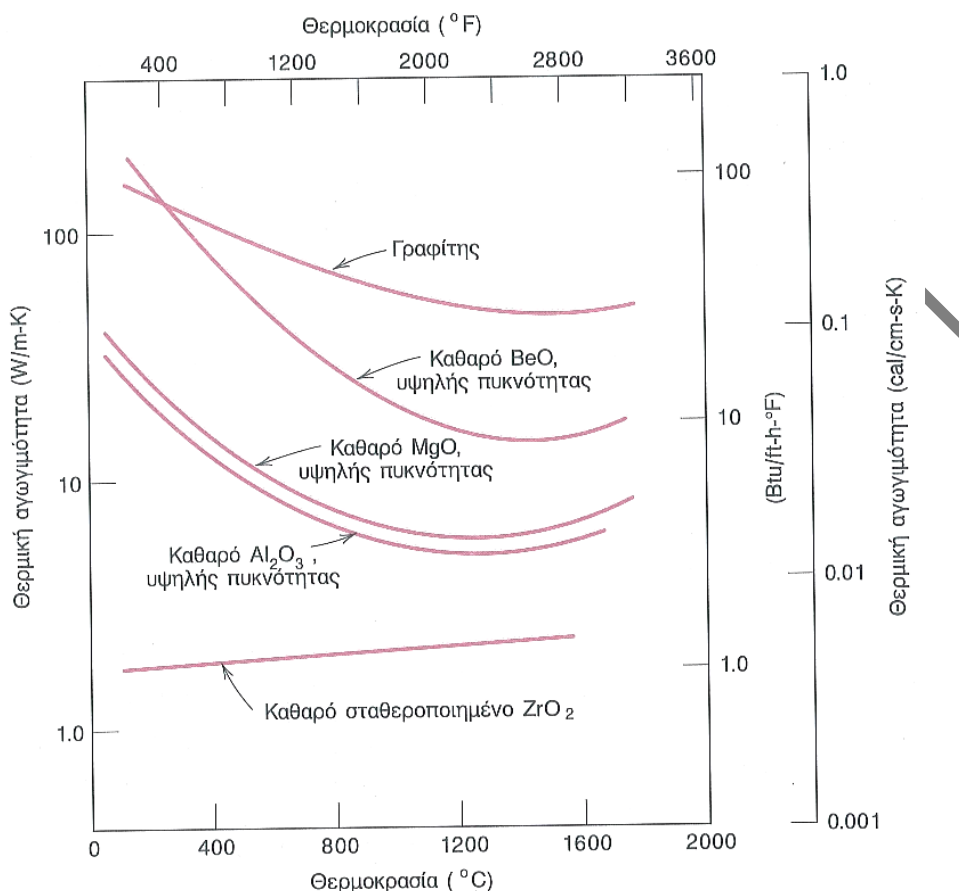
όπου  $c_l$  είναι η ειδική θερμότητα του υλικού, που αντιστοιχεί στη μονάδα του όγκου και αποτελεί το μέτρο της συγκέντρωσης φωνονίων,  $v_s$  είναι η ταχύτητα των φωνονίων (ταχύτητα του ήχου στο στερεό υλικό) και  $\Lambda_m$  είναι η **μέση ελεύθερη διαδρομή** των φωνονίων ανάμεσα στη γένεση και στον εκμηδενισμό τους λόγω της σύγκρουσης των φωνονίων από άλλα φωνόνια, από ατέλειες του κρυσταλλικού υλικού καθώς και από ηλεκτρόνια.

Τιμές της θερμικής αγωγιμότητας για έναν αριθμό κεραμικών υλικών περιέχονται στον Πίνακα 3.1. Η θερμική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, κυμαίνεται μεταξύ περίπου 2 και 50 W/m-K. Το γυαλί και άλλα άμορφα κεραμικά υλικά έχουν χαμηλότερες αγωγιμότητες από τα κρυσταλλικά κεραμικά καθώς η σκέδαση φωνονίων είναι κατά πολύ πιο αποτελεσματική όταν η ατομική δομή είναι σε υψηλή αταξία ή ακανόνιστη.

Η σκέδαση των φωνονίων γίνεται περισσότερο έντονη με την αύξηση της θερμοκρασίας (απότομη μείωση του  $\Lambda_m$ ), συνεπώς η θερμική αγωγιμότητα των περισσότερων κεραμικών υλικών κατά κανόνα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (Σχήμα 3.8). Όπως υποδηλώνεται από το Σχήμα 3.8 η αγωγιμότητα αρχίζει να αυξάνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που οφείλεται στη μεταφορά θερμότητας με ακτινοβολία: σημαντικές ποσότητες υπέρυθρης ακτινοβολούμενης



θερμότητας είναι δυνατό να μεταφερθούν διά μέσου ενός διαφανούς κεραμικού υλικού. Η αποτελεσματικότητα αυτής της διαδικασίας αυξάνεται με τη θερμοκρασία.



**Σχήμα 3.8.** Θερμική αγωγιμότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας για διάφορα κεραμικά

Η ύπαρξη πόρων στα κεραμικά υλικά μπορεί να έχει μία δραματική επίπτωση στη θερμική αγωγιμότητα. Η αύξηση του όγκου των πόρων έχει σαν αποτέλεσμα, στις περισσότερες περιπτώσεις, μία μείωση της θερμικής αγωγιμότητας. Πράγματι, πολλά κεραμικά που χρησιμοποιούνται για θερμική μόνωση είναι πορώδη. Η μεταφορά θερμότητας δια μέσου των πόρων είναι συνήθως αργή και αναποτελεσματική. Οι εσωτερικοί πόροι συνήθως συνεχίζουν να περιέχουν αέρα ο οποίος έχει μία εξαιρετικά χαμηλή θερμική αγωγιμότητα-προσεγγιστικά 0,02 W/m-K. Η μεταγωγή θερμότητας μέσω των αερίων στους πόρους είναι επίσης αναποτελεσματική.

### Ερωτήσεις

1. Τι είναι το φωνόνιο. Πώς μεταβάλλεται ο αριθμός των φωνονίων με τη θερμοκρασία;
2. Στην ηλεκτρονική θερμοχωρητικότητα του στερεού συμβάλει ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων ή ένα ποσοστό και ποιό;
3. Η θερμική αγωγιμότητα των περισσότερων κεραμικών υλικών μειώνεται ή αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας;

### Παραδείγματα

1. Να υπολογίσετε τον αριθμό των φωνονίων  $\langle n \rangle$  με συχνότητα  $10^{13} \text{ Hz}$  για το διαμάντι στους 100 και 1000K. Σε ποιά θερμοκρασία μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τη στατιστική Maxwell-Boltzman, υποθέτοντας ότι η μέγιστη απόκλιση του αριθμού των φωνονίων θα είναι έως 20%;

Λύση

Ο αριθμός των φωνονίων με συχνότητα  $\langle n \rangle$  δίνεται από τη συνάρτηση κατανομής Bose-Einstein:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Αντικαθιστώντας τις διαφορετικές τιμές της θερμοκρασίας έχουμε:

$$\text{Για } T=100\text{K: } \langle n \rangle = \frac{1}{\frac{6,626 \times 10^{-34} \cdot 1 \times 10^{13}}{1,381 \times 10^{-23} \cdot 100} - 1} = 8,32 \times 10^{-3}$$

$$\text{Για } T=1000\text{K: } \langle n \rangle = \frac{1}{\frac{6,626 \times 10^{-34} \cdot 1 \times 10^{13}}{1,381 \times 10^{-23} \cdot 1000} - 1} = 1,62$$

Επομένως για να έχουμε μία απόκλιση 20% στο  $\langle n \rangle$ , χρησιμοποιώντας τη στατιστική κατανομή Maxwell-Boltzman θα πρέπει να ισχύει:

$$\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = 0,8 \frac{kT}{h\nu}$$

Για να λύσουμε την παραπάνω εξίσωση θέτουμε διάφορες τιμές στο T και βλέπουμε ότι επαληθεύεται για  $T=1100\text{K}$ . Πάνω απ' αυτή τη θερμοκρασία η στατιστική Bose-Einstein ανάγεται στη στατιστική Maxwell-Boltzman.

2. Να υπολογίσετε την ελεύθερη διαδρομή των φωνονίων στο γερμάνιο στους 300K γνωρίζοντας ότι η θερμοκρασία Debye είναι 360K, η θερμική αγωγιμότητα  $80 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ , η πυκνότητα  $5500 \text{ kg/m}^3$ , το ατομικό βάρος 72,6 και η ταχύτητα διάδοσης του ήχου  $4500 \text{ m/s}$ .

Λύση

Η σχέση που δίνει το συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας είναι:

$$k_l = \frac{1}{3} c_l v_s \Lambda_m$$
$$C_l = 1943 \cdot \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 = 1943 \cdot \left( \frac{300}{360} \right)^3 \Rightarrow C_l = 1943 \cdot 0,578 = 1124,5 \text{ J/K mol}$$
$$c_l = \frac{C_v}{V_{mole}} = \frac{1124,5}{1,32 \cdot 10^{-5}} = 852 \times 10^5 \text{ J/K m}^3 \quad \text{όπου } V_{mole} = \frac{AB}{d} = \frac{76,2 \cdot 10^{-3}}{5500} = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$\text{οπότε } 80 = \frac{1}{3} 852 \cdot 10^5 \cdot 4500 \cdot \Lambda \Leftrightarrow \Lambda = 6,26 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

3. Να υπολογίσετε την ηλεκτρονική ειδική θερμότητα,  $C_e$ , στους 750K για το αλουμίνιο, γνωρίζοντας ότι η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι

$18 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$  και η ταχύτητα των ηλεκτρονίων με ενέργεια ίση με την ενέργεια Fermi είναι  $2,01 \times 10^6 \text{ m/s}$ , αντίστοιχα. Σε ποιές θερμοκρασίες η ηλεκτρονική συνιστώσα της ειδικής θερμότητας,  $C_e$ , και η πλεγματική συνιστώσα,  $C_l$ , γίνονται ίσες; (Θερμοκρασία Debye για το Al είναι 423K)

Λύση

$$C_e = \left( \frac{\pi^2 n k^2}{2E_F} \right) T$$

Η ενέργεια Fermi δίνεται από τη σχέση:

$$E_F = \frac{1}{2} m v_F^2 = \frac{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot (2,01 \cdot 10^6)^2}{2} = 1,86 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

οπότε με αντικατάσταση έχουμε:  $C_e = 4,25 \cdot 10^{-19} \cdot \frac{1}{1,84 \cdot 10^{-18}} = 0,23 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

β) Εφόσον η ηλεκτρονική συνιστώσα της ειδικής θερμότητας και η πλεγματική συνιστώσα είναι ίσες θα ισχύει:

$$C_e = C_l = \frac{12 \pi^4 N_A k T^3}{5 \theta_D^3} \Leftrightarrow$$

$$T = \sqrt{\frac{5K}{24\pi^2} \frac{\theta_D^3}{E_F}} = \sqrt{2,91 \cdot 10^{-25} \cdot \frac{\theta_D^3}{E_F}} = 5,4 \cdot 10^{-13} \sqrt{\frac{\theta_D^3}{E_F}}$$

οπότε με αντικατάσταση έχουμε:  $T = 5,4 \cdot 10^{-13} \sqrt{\frac{423^3}{1,84 \cdot 10^{-18}}} = 3,46 \text{ K}$

4. Σε κύκλωμα πυριτίου οι γραμμές αγωγής είναι από αλουμίνιο πάχους  $5 \times 10^{-3} \text{ mm}$  και εύρους  $0,25 \text{ mm}$ . Οι αγωγοί διαρρέονται από ρεύμα πυκνότητας  $10^4 \text{ A/cm}^2$ . Να υπολογίσετε το χρόνο που απαιτείται για να θερμανθούν οι αγωγοί μέχρι τη θερμοκρασία τήξης τους ( $933 \text{ K}$ ) αν η θερμότητα που εκλύεται στους αγωγούς δεν απάγεται στο υψοστρώμα και τον αέρα. Δίνονται: Θερμοχωρητικότητα  $0,25 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$ , πυκνότητα  $d = 2,69 \text{ g/cm}^3$ , ειδική αντίσταση  $\rho = 2,8 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$ .

Λύση

Η ενέργεια που εκλύεται από τους αγωγούς αλουμινίου ανά μονάδα όγκου υπολογίζεται από τη σχέση

$$w' = \frac{w}{ls} = \frac{I^2 R}{ls} = I^2 \rho \frac{1}{ls^2} = J^2 \rho = 10^8 \times 2,8 \times 10^{-8} \times 10^2 = 2,8 \times 10^2 \text{ W cm}^{-3}$$

$$\text{ή } w' = 4 \times 10^3 \text{ cal cm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Ο χρόνος που απαιτείται για να θερμανθούν οι αγωγοί μέχρι το σημείο τήξης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$w' \cdot t = d \cdot C_v (T_m - 300) \Rightarrow t = \frac{d \cdot C_v (933 - 300)}{4 \times 10^3} = 0,106 \text{ min}$$

## Ασκήσεις

1. Να βρεθεί η ενέργεια που απαιτείται για την αύξηση της θερμοκρασίας από  $25^{\circ}\text{C}$  σε  $100^{\circ}\text{C}$  των παρακάτω υλικών: α) 1 kg σιδήρου β) 1 kg πυριτίου γ) Ένός μικροτσιπ πυριτίου με διαστάσεις 30 mm x 30 mm x 0.5 mm. Δίνονται: Ειδική θερμότητα Fe  $448\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ , ειδική θερμότητα Si  $700\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ , πυκνότητα πυριτίου  $d_{\text{Si}} 2330\text{ kg m}^{-3}$ .
2. Να υπολογίσετε τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας ενός τεχνητού κρυστάλλου από ζαφείρι με διάμετρο  $D=3\text{mm}$  στους  $T=70\text{K}$  (θερμοκρασία υγρού αζώτου,  $-195,8^{\circ}\text{C}$ ) και  $T=3\text{K}$  (θερμοκρασία υγρού ηλίου,  $-268,9^{\circ}\text{C}$ ). Δίνονται: η θερμοκρασία Debye  $\Theta_D=1000\text{K}$ , η ταχύτητα του ήχου  $v_s=10^4\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  και για  $T<0,1\Theta_D$ , η ειδική θερμότητα ανά μονάδα όγκου είναι  $c_v=0,1T^3\text{J/m}^3\cdot\text{K}$ .
3. Δίνεται ένας χάλκινος αγωγός με διάμετρο 1.5 mm σε θερμοκρασία 300 K.  
α) Να υπολογιστεί η θερμοχωρητικότητά του ανά μονάδα μήκους. β) Αν ο αγωγός διαρρέεται από ρεύμα 10 A και η απαγωγή θερμότητας είναι αμελητέα, να βρεθεί η θερμοκρασία του αγωγού μετά από 10 λεπτά. γ) Υποθέτοντας ότι η απαγωγή θερμότητας από τον αγωγό είναι  $0,5\text{ J s}^{-1}$  ανά μέτρο, να υπολογιστεί το μέγιστο ρεύμα που μπορεί να περάσει από τον αγωγό χωρίς αυτός να οδηγηθεί σε τήξη. Δίνονται: Ειδική θερμότητα  $386\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ , πυκνότητα χαλκού  $d=8920\text{ kg m}^{-3}$ , ειδική αντίσταση  $\rho=1.72\cdot 10^{-8}\Omega\text{ m}$ , σημείο τήξης Cu  $T_m=1357.77\text{ K}$ .
4. Δίνεται ένας αγωγός πυριτίου τύπου n με ορθογώνια διατομή  $0,1 \times 1\text{ mm}$  σε θερμοκρασία 300 K. Η συγκέντρωση ηλεκτρονίων είναι  $2\cdot 10^{24}\text{ m}^{-3}$  και η αντίστοιχη ευκινησία  $0,0207\text{ m}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ . α) Να υπολογιστεί η θερμοχωρητικότητά του ανά μονάδα μήκους. β) Αν ο αγωγός διαρρέεται από ρεύμα 1 A και η απαγωγή θερμότητας είναι αμελητέα, να βρεθεί η θερμοκρασία του αγωγού μετά από μία ώρα. Ειδική θερμότητα  $700\text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ , θερμική αγωγιμότητα  $k=150\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ , πυκνότητα  $d=2330\text{ kg m}^{-3}$ .

|

Δ.Γ.ΚΙΡΤΓΚΙΝΟΥΔΗ-2011

|

Δ.Γ.ΚΙΡΤΓΚΙΝΟΥΔΗ-2011

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΘΕΩΡΙΑ ΖΩΝΩΝ ΣΤΑ ΣΤΕΡΕΑ-ΑΓΩΓΙΜΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

#### 4.1. Εισαγωγή

Σε πολλές εφαρμογές απαιτείται η γνώση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς των υλικών στην εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου. Ένα μεταλλικό σύρμα που χρησιμοποιείται για μεταφορά ηλεκτρικού ρεύματος σε μεγάλες αποστάσεις πρέπει να έχει μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα έτσι ώστε οι απώλειες ενέργειας λόγω της θέρμανσής του να είναι μικρές. Επίσης, σ' ένα κύκλωμα οι γραμμές αγωγής πρέπει να έχουν όσο το δυνατό μεγάλη αγωγιμότητα για την αποφυγή υπερθέρμανσης. Οι μοναδικές ηλεκτρικές ιδιότητες των ημιαγωγών επιτρέπουν την κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων και ιδιαίτερα μικρών κυκλωμάτων (ολοκληρωμένα κυκλώματα) με βασικό αντιπροσωπευτικό ημιαγωγικό υλικό το πυρίτιο. Συστήματα ημιαγωγών που χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική (φωτοβολταϊκά στοιχεία) πρέπει να λειτουργούν όσο το δυνατόν αποτελεσματικά για να εξασφαλίζουν μία βιώσιμη πηγή ενέργειας. Όσον αφορά στα μονωτικά υλικά οι κεραμικοί μονωτές πρέπει να αποφεύγουν τη δημιουργία ηλεκτρικού τόξου μεταξύ των αγωγών.

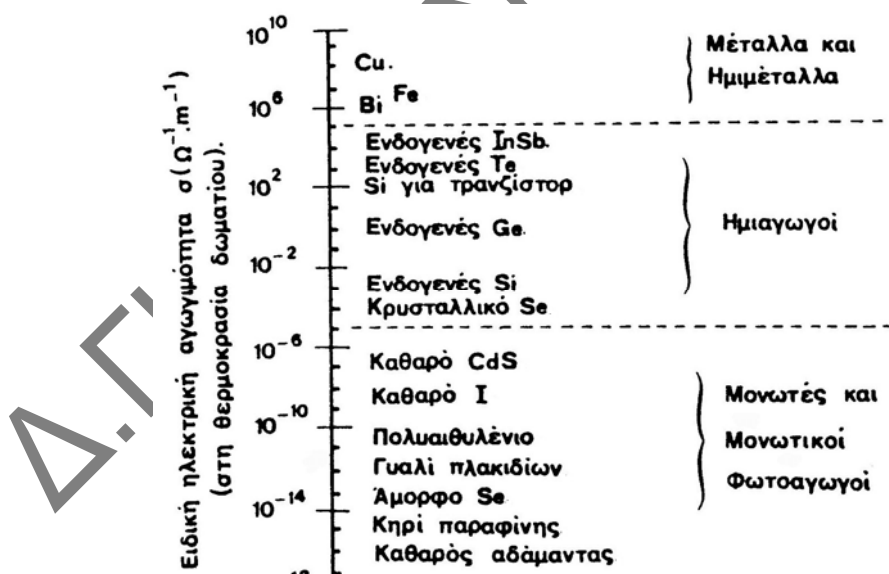
Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετάσουμε το ενεργειακό φάσμα των ηλεκτρονίων στα κρυσταλλικά υλικά, τη λεγόμενη ηλεκτρονική δομή των στερεών και με ποιό τρόπο η δομή της ηλεκτρονικής ενεργειακής ζώνης επηρεάζει την ικανότητά τους να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα. Ειδικότερα, θα αναπτύξουμε το μοντέλο των ενεργειακών ζωνών για να εξηγήσουμε γιατί μερικά υλικά είναι καλοί αγωγοί του ρεύματος και μερικά κακοί. Θα δούμε ότι η ηλεκτρονική δομή αποτελείται από επιτρεπτές *ενεργειακές ζώνες* που χωρίζονται μεταξύ τους από *ενεργειακά χάσματα*. Ανάλογα με την ηλεκτρονική δομή διακρίνουμε τα μέταλλα από τους μονωτές και τους ημιαγωγούς. Τα ηλεκτρόνια στα κρυσταλλικά υλικά αποκρίνονται σε εξωτερικά ηλεκτρικά ή μαγνητικά πεδία σαν να είχαν μία ενεργό μάζα  $m^*$  που μπορεί να είναι μικρότερη ή μεγαλύτερη από τη μάζα του ελεύθερου ηλεκτρονίου.

#### 4.2. Μεταφορείς ηλεκτρικών φορτίων και ηλεκτρική αγωγιμότητα

Το ηλεκτρικό ρεύμα προκύπτει από την κίνηση ηλεκτρικά φορτισμένων σωματιδίων ως αποτέλεσμα της δράσης δυνάμεων πάνω σ' αυτά που ασκούνται από ένα εξωτερικό εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Τα θετικά φορτισμένα σωματίδια επιταχύνονται στη διεύθυνση του πεδίου, ενώ τα αρνητικά σε αντίθετη διεύθυνση.

Στο εσωτερικό των περισσότερων στερεών το ηλεκτρικό ρεύμα προκύπτει λόγω της ροής ηλεκτρονίων (με αρνητικό φορτίο  $1,6 \times 10^{-16} \text{Cb}$ ), η οποία ονομάζεται *ηλεκτρονική αγωγή*. Μία καινούργια έννοια είναι η ηλεκτρονική οπή που είναι η απουσία ενός ηλεκτρονίου στο ηλεκτρονικό νέφος. Η απουσία του αρνητικά φορτισμένου ηλεκτρονίου δίνει στην οπή ένα θετικό φορτίο  $1,6 \times 10^{-16} \text{Cb}$ . Οι οπές παίζουν σημαντικό ρόλο στους ημιαγωγούς. Στα ιοντικά υλικά μπορεί να λάβει χώρα καθαρή κίνηση φορτισμένων ιόντων η οποία παράγει ρεύμα και ονομάζεται *ιοντική αγωγή*.

Τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας των ατόμων, γνωστά ως *ηλεκτρόνια σθένους* καθορίζουν την ηλεκτρική συμπεριφορά των υλικών. Στα μέταλλα τα ηλεκτρόνια σθένους κινούνται ελεύθερα μέσα στο κρυσταλλικό τους πλέγμα. Η υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα των μετάλλων αποδίδεται στην κινητικότητα των ελεύθερων ηλεκτρονίων και διαφέρει από μέταλλο σε μέταλλο λόγω της διαφορετικής ηλεκτρονικής δομής τους. Στους μονωτές και τους ημιαγωγούς τα ηλεκτρόνια σθένους συγκρατούνται ισχυρά στα άτομα με αποτέλεσμα να εμφανίζουν μεγάλη ειδική ηλεκτρική αντίσταση. Η περιοχή τιμών της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας που έχει παρατηρηθεί στη θερμοκρασία δωματίου και στους τρεις αυτούς τύπους στερεών υλικών (σχήμα 4.1) είναι η ευρύτερη περιοχή τιμών που έχει παρατηρηθεί για οποιαδήποτε από τις ιδιότητες των υλικών.



**Σχήμα 4.1.** Περιοχή τιμών (πειραματικές) της ειδικής αντίστασης στη θερμοκρασία δωματίου για τρεις κατηγορίες υλικών : μέταλλα, ημιαγωγοί και μονωτές.

Σύμφωνα με το νόμο του Ohm η ένταση του ρεύματος  $I$  (A), που εκφράζει το ηλεκτρικό φορτίο που διέρχεται από μία διατομή του υλικού στη μονάδα του χρόνου, είναι ανάλογη με τη διαφορά δυναμικού (δηλαδή την τάση)  $V$  (V) που εφαρμόζεται



$$I = \frac{1}{R} \cdot V \quad 4.1$$

Η σταθερά αναλογίας  $R$  (Ohm) είναι γνωστή ως η αντίσταση του υλικού στη ροή ρεύματος. Η αντίσταση είναι ανάλογη προς το μήκος του δείγματος του υλικού  $L$  και αντιστρόφως ανάλογη προς τη διατομή  $A$ , δηλαδή έχουμε τη σχέση:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad 4.2$$

Ο παράγοντας  $\rho$  (Ohm.m) ονομάζεται *ειδική αντίσταση*, είναι χαρακτηριστική ιδιότητα ενός υλικού, ανεξάρτητη από τις διαστάσεις του. Το αντίστροφο της ειδικής αντίστασης λέγεται *ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα*, συμβολίζεται συνήθως με το γράμμα  $\sigma$  (Ohm.m)<sup>-1</sup> και είναι εξίσου σπουδαία ιδιότητα. Έτσι λοιπόν θα έχουμε τη σχέση

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad 4.3$$

Με συνδυασμό των παραπάνω εξισώσεων προκύπτει μία γενικότερη μορφή του νόμου του Ohm.

$$V = IR = \frac{IL}{\sigma A} \Rightarrow \frac{I}{A} = \sigma \frac{V}{L}$$

Ο λόγος  $V/L$  ισούται με την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου  $E$  (V.m<sup>-1</sup>) και ο λόγος  $I/A$  είναι η *πυκνότητα του ρεύματος*  $J$  (Am<sup>-2</sup>), οπότε προκύπτει η σχέση (4.4) που περιγράφει μακροσκοπικά την ηλεκτρική αγωγιμότητα των υλικών.

$$J = \sigma E \quad 4.4$$

### 4.3. Δομές ενεργειακών ζωνών των μετάλλων-ημιαγωγών-μονωτών

Για να εξηγήσουμε το μηχανισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και προπαντός να κατανοήσουμε γιατί από τα στερεά μερικά συμπεριφέρονται σαν μέταλλα και άλλα ως ημιαγωγοί ή μονωτές θα πρέπει να γνωρίζουμε την ηλεκτρονική δομή των στερεών υλικών.

Στα μέταλλα, στους ημιαγωγούς και στα περισσότερα μονωτικά υλικά το μέγεθος της ηλεκτρικής ειδικής αντίστασης εξαρτάται ισχυρά από τον αριθμό των ηλεκτρονίων που είναι διαθέσιμα να συμμετάσχουν στη διαδικασία της αγωγής. Ωστόσο, το εφαρμοζόμενο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο δεν θα επιταχύνει το σύνολο των ηλεκτρονίων ενός ατόμου. Ο αριθμός των διαθέσιμων ηλεκτρονίων για ηλεκτρική αγωγή  $\sigma$  ένα υλικό σχετίζεται με τη διευθέτηση των ηλεκτρονικών καταστάσεων (ή επιπέδων) αναφορικά με την ενέργειά τους και με τον τρόπο που οι καταστάσεις αυτές καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια, δηλαδή τη λεγόμενη *ηλεκτρονική δομή*. Η λεπτομερής μελέτη αυτών είναι πολύπλοκη και περιέχει αρχές

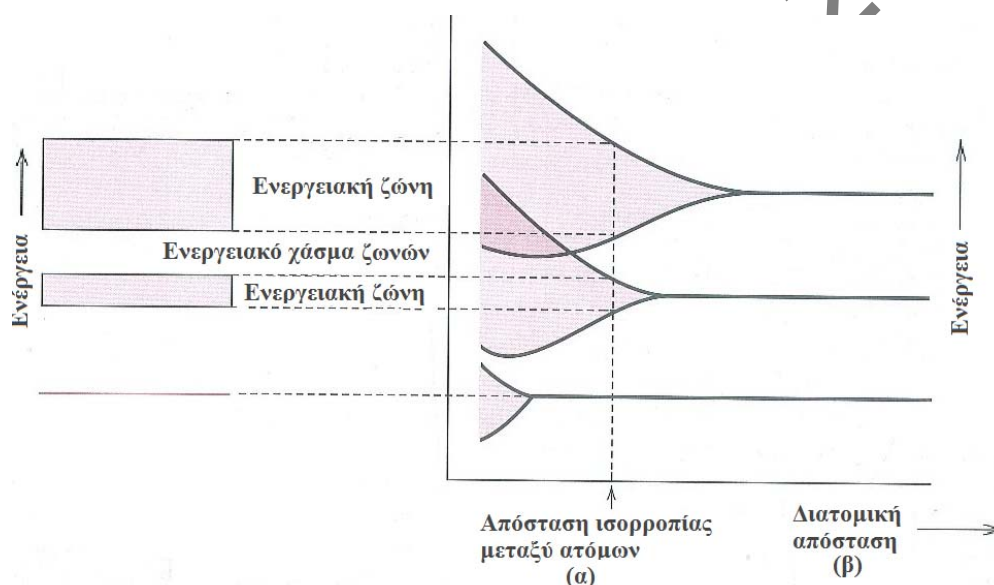
κβαντομηχανικής, ωστόσο η ανάπτυξη που θα ακολουθήσει θα δώσει ορισμούς και έννοιες για την καλύτερη κατανόηση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς των στερεών.

Στο εισαγωγικό μέρος συζητήθηκαν έννοιες που σχετίζονται με ηλεκτρονικές καταστάσεις και τη διεύθυνση των ηλεκτρονίων σε απομονωμένα άτομα. Συνοπτικά, θα αναφέρουμε ότι για κάθε ένα ξεχωριστό άτομο υπάρχουν διακριτά ενεργειακές καταστάσεις, που μπορεί να είναι κατειλημμένες από ηλεκτρόνια τα οποία τακτοποιούνται σε στοιβάδες και υποστοιβάδες. Οι στοιβάδες υποδηλώνονται με ακέραιους αριθμούς (1,2,3 κτλ) και οι υποστοιβάδες με γράμματα ( $s$ ,  $p$ ,  $d$  και  $f$ ). Για κάθε μία από τις υποστοιβάδες  $s$ ,  $p$ ,  $d$  και  $f$  υπάρχουν μία, τρεις, πέντε και επτά καταστάσεις αντίστοιχα. Τα ηλεκτρόνια στα περισσότερα άτομα συμπληρώνουν μόνο τις καταστάσεις που έχουν τις χαμηλότερες ενέργειες, δύο ηλεκτρόνια αντίθετου σπιν ανά κατάσταση, σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli. Η διαμόρφωση των ηλεκτρονίων ενός απομονωμένου ατόμου αναπαριστά τη διεύθυνση των ηλεκτρονίων στις επιτρεπτές καταστάσεις.

Ένα στερεό μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό ατόμων, έστω  $N$ , αρχικά διαχωρισμένα το ένα από το άλλο, τα οποία στη συνέχεια φέρονται κοντά και συνδέονται μεταξύ τους ώστε να σχηματίσουν την τακτοποιημένη ατομική διάταξη που παρατηρείται στα κρυσταλλικά υλικά. Σε σχετικά μεγάλες αποστάσεις μεταξύ ατόμων, κάθε άτομο είναι ανεξάρτητο από όλα τα άλλα και έχει ατομικά ενεργειακά επίπεδα και ηλεκτρονική διεύθυνση σα να ήταν απομονωμένο. Όμως, καθώς τα άτομα έρχονται κοντά το ένα ως προς το άλλο, τα ηλεκτρόνια δέχονται επίδραση ή διαταράσσονται, από τα ηλεκτρόνια και τους πυρήνες των γειτονικών ατόμων. Αυτή η επίδραση είναι τέτοια ώστε κάθε διακριτή ατομική κατάσταση να μπορεί να διαχωριστεί αυτό που αποκαλείται *ηλεκτρονική ενεργειακή ζώνη*. Το εύρος διαχωρισμού εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ των ατόμων και ξεκινά από τις πλέον απομακρυσμένες ηλεκτρονιακές στοιβάδες, καθώς είναι οι πρώτες που θα διαταραχθούν κατά τη συνένωση των ατόμων. Στο εσωτερικό κάθε ζώνης, οι ενεργειακές καταστάσεις είναι διακριτές, οι διαφορές μεταξύ των γειτονικών καταστάσεων είναι ακόμη υπερβολικά μικρές. Στην απόσταση ισορροπίας, μπορεί να μην εμφανίζεται σχηματισμός ζωνών για τις ηλεκτρονικές υποστοιβάδες που είναι κοντινότερες προς τον πυρήνα, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 4.2. Επιπλέον, αξιοσημείωτο είναι ότι μεταξύ διαδοχικών ζωνών μπορεί να υπάρχουν χάσματα, όπως επίσης απεικονίζεται στο σχήμα 4.2. Κατά κανόνα, οι ενέργειες που βρίσκονται στο εσωτερικό των χασμάτων ανάμεσα στις επιτρεπόμενες ταινίες δεν είναι διαθέσιμες για κατάληψη από ηλεκτρόνια. Οι ταινίες αυτές λέγονται *ενεργειακά χάσματα* (Energy gaps), και παριστάνονται με το  $E_g$ . Το εύρος του ενεργειακού χάσματος εξαρτάται από τη φύση του ημιαγωγικού υλικού και την απόσταση ανάμεσα στα άτομα ( $a_0$ ) του στερεού. Ένας συμβατικός τρόπος

αναπαράστασης της δομής των ηλεκτρονιακών ζωνών στα στερεά φαίνεται στο σχήμα 4.2.

Ο αριθμός των καταστάσεων στο εσωτερικό κάθε ζώνης θα ισούται με το σύνολο όλων των καταστάσεων που συνεισφέρονται από τα  $N$  άτομα. Για παράδειγμα, μία  $s$  ζώνη θα αποτελείται από  $N$  καταστάσεις και μία  $p$  ζώνη από  $3N$  καταστάσεις. Σχετικά με το βαθμό κατάληψης, κάθε ενεργειακή κατάσταση μπορεί να δεχθεί δύο ηλεκτρόνια, τα οποία πρέπει να διαθέτουν αντίθετα σπιν (αντίθετης κατεύθυνσης). Επιπλέον, οι ζώνες θα περιέχουν τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στα αντίστοιχα επίπεδα των απομονωμένων ατόμων. Για παράδειγμα η ενεργειακή ζώνη  $4s$  στα στερεά θα περιέχει τα ηλεκτρόνια  $4s$  των απομονωμένων ατόμων. Βέβαια, θα υπάρχουν κενές ζώνες και πιθανόν ζώνες που έχουν πληρωθεί μόνο μερικώς.

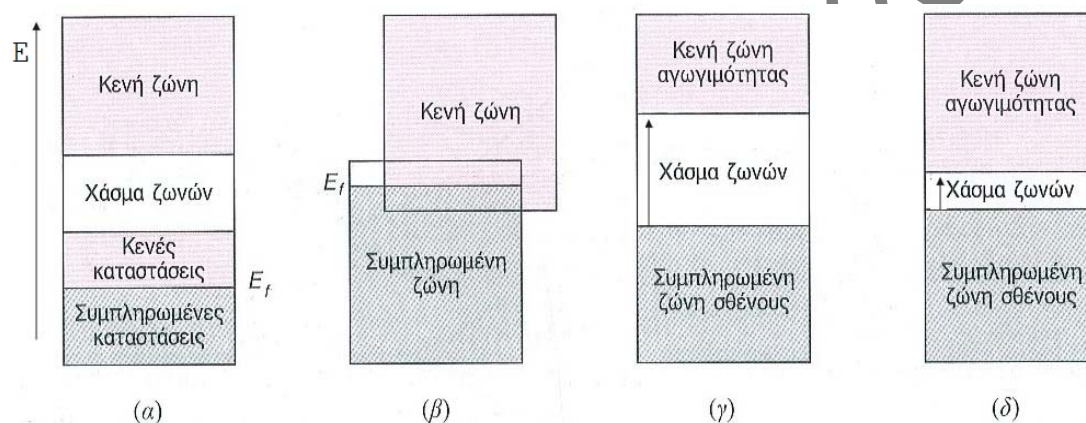


**Σχήμα 4.2.** Σχηματική παράσταση της διεύρυνσης κάθε ατομικής ενεργειακής στάθμης σε μία ενεργειακή ταινία ορισμένου εύρους καθώς η ενδοατομική απόσταση μικραίνει για να φτάσουμε στη χαρακτηριστική ενδοατομική απόσταση (διακεκομμένη γραμμή) του υλικού στην κατάσταση ισοροπίας.

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των στερεών υλικών είναι απόρροια της ηλεκτρονικής τους δομής, δηλαδή της διεύθυνσης των εξώτατων ενεργειακών ζωνών και του τρόπου με τον οποίο συμπληρώνονται με ηλεκτρόνια. Στους 0 K είναι δυνατοί τέσσερις διαφορετικοί τύποι δομής των ζωνών που απεικονίζονται στο σχήμα 4.3.

Στην πρώτη η εξωτερική ζώνη έχει μερικώς μόνο πληρωθεί με ηλεκτρόνια. Η ενέργεια που αντιστοιχεί στην υψηλότερη συμπληρωμένη κατάσταση στους 0 K ονομάζεται **ενέργεια Fermi** και συμβολίζεται ως  $E_f$ . Αυτή η δομή ενεργειακής ζώνης είναι χαρακτηριστική ορισμένων μετάλλων, συγκεκριμένα εκείνων που έχουν ένα

μοναδικό  $s$  ηλεκτρόνιο σθένους (π.χ. ο χαλκός). Κάθε άτομο χαλκού έχει ένα  $4s$  ηλεκτρόνιο, όμως σε ένα στερεό που αποτελείται από  $N$  άτομα, η ζώνη  $4s$  είναι ικανή να φέρει  $2N$  ηλεκτρόνια. Μ' αυτόν τον τρόπο μόνο οι μισές από τις διαθέσιμες ηλεκτρονιακές θέσεις στο εσωτερικό της ζώνης  $4s$  έχουν συμπληρωθεί. Στη δεύτερη δομή ζωνών, που επίσης απαντάται στα μέταλλα που έχουν δύο  $s$  ηλεκτρόνια σθένους, υφίσταται αλληλοεπικάλυψη μιας κενής ζώνης και μιας που έχει πληρωθεί. Το μαγνήσιο παρουσιάζει αυτή τη δομή. Κάθε απομονωμένο άτομο Mg έχει δύο ηλεκτρόνια  $3s$ . Όμως, όταν σχηματίζεται ένα στερεό οι ζώνες  $3s$  και  $3p$  αλληλοεπικαλύπτονται. Σ' αυτήν την περίπτωση και στους  $0\text{ K}$ , ως ενέργεια Fermi θεωρείται η ενέργεια κάτω από την οποία, για  $N$  άτομα,  $N$  καταστάσεις έχουν πληρωθεί, με δύο ηλεκτρόνια ανά κατάσταση.



**Σχήμα 4.3.** Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών για τους τρεις τύπους στερεών στους  $0\text{ K}$ : α) ένα μέταλλο με μερικώς γεμάτη ζώνη σθένους, δηλαδή μονοσθενές μέταλλο β) ένα μέταλλο με δύο επικαλυπτόμενες μερικώς γεμάτες ζώνες, δηλαδή δισθενές μέταλλο γ) ένας μονωτής και δ) ένας αμιγής (ενδογενής) ημιαγωγός.

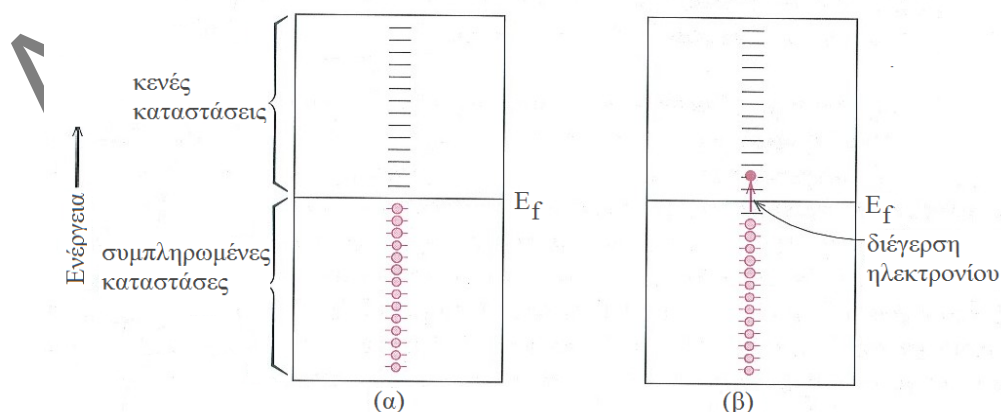
Τα σχήματα 4.3γ και 4.3δ παριστάνουν τις δομές των ενεργειακών ζωνών για τους μονωτές και τους ημιαγωγούς (αμιγείς ή ενδογενείς) όπου φαίνεται ότι οι δύο δομές είναι παρόμοιες. Η ζώνη σθένους είναι πλήρως συμπληρωμένη με ηλεκτρόνια και διαχωρίζεται από μία κενή ζώνη αγωγιμότητας και ανάμεσά τους υπάρχει ένα απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα. Στα πολύ καθαρά υλικά (υλικά χωρίς προσμίξεις ή ακαθαρσίες) τα ηλεκτρόνια δεν κατέχουν ενέργειες που να βρίσκονται στο εσωτερικό αυτού του χάσματος. Η διαφορά μεταξύ των δομών των δύο ζωνών έγκειται στο μέγεθος του ενεργειακού χάσματος. Στα μονωτικά υλικά (σχήμα 4.3 γ) το ενεργειακό χάσμα είναι μεγάλο, συνήθως μεγαλύτερο από  $4\text{eV}$ , ενώ στους ημιαγωγούς είναι σχετικά μικρό (σχήμα 4.3δ). Η ενέργεια Fermi των δύο αυτών δομών ζωνών βρίσκεται στο εσωτερικό του χάσματος-κοντά στο κέντρο του.

#### 4.4. Αγωγιμότητα με βάση το μοντέλο ενεργειακών ζωνών και ατομικών δεσμών

Σ' αυτό το σημείο θα δείξουμε ότι μόνο ηλεκτρόνια με ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια Fermi μπορούν να είναι ενεργά και να επιταχυνθούν λόγω της παρουσίας ηλεκτρικού πεδίου. Αυτά είναι τα ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στη διαδικασία αγωγιμότητας και ονομάζονται **ελεύθερα ηλεκτρόνια**. Μία άλλη θετικά φορτισμένη ηλεκτρονική οντότητα οι **οπές**, απαντώνται στους ημιαγωγούς και μονωτές. Οι οπές έχουν ενέργειες μικρότερες από την  $E_f$  αλλά συμμετέχουν επίσης στην ηλεκτρονική αγωγή. Επιπρόσθετα, η διάκριση μεταξύ των αγωγών και μη αγωγών (μονωτών και ημιαγωγών) έγκειται στον αριθμό των φορέων φορτίου, δηλαδή των ελεύθερων ηλεκτρονίων και των οπών.

##### Μέταλλα

Ένα ηλεκτρόνιο για να γίνει ελεύθερο πρέπει να διεγερθεί (να καταλάβει) σε μία από τις κενές και διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις πάνω από την  $E_f$ . Στα μέταλλα που έχουν οποιαδήποτε από τις δύο δομές ζωνών, που απεικονίζονται στα σχήματα 4.3α και 4.3β υπάρχουν κενές καταστάσεις γειτονικές στην υψηλότερη συμπληρωμένη κατάσταση στην  $E_f$ . Έτσι απαιτείται πολύ λίγη ενέργεια για να καταλάβουν τα ηλεκτρόνια τις χαμηλότερες κενές καταστάσεις, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.4. Η ενέργεια που παρέχεται από ένα ηλεκτρικό πεδίο επαρκεί για τη διέγερση μεγάλου αριθμού ηλεκτρονίων σ' αυτές τις αγωγίμες καταστάσεις. Στο μοντέλο μεταλλικού δεσμού έχει υποθεθεί ότι όλα τα ηλεκτρόνια σθένους έχουν ελευθερία κίνησης και σχηματίζουν ένα «νέφος ηλεκτρονίων», το λεγόμενο *ηλεκτρονικό αέριο* που κατανέμεται ομοιόμορφα απ' άκρο σ' άκρο του πλέγματος των ιοντικών



**Σχήμα 4.4.** Η κατάληψη των ενεργειακών καταστάσεων ενός μετάλλου α) πριν και β) μετά την ηλεκτρονική διέγερση

πυρήνων. Αν και τα ηλεκτρόνια αυτά δεν είναι τοπικά δεσμευμένα με κανένα συγκεκριμένο άτομο, παρόλα αυτά πρέπει να δεχθούν κάποια διέγερση για να μεταβληθούν σε αγώγιμα ηλεκτρόνια που είναι πραγματικά ελεύθερα. Με αυτόν τον τρόπο, αν και μόνο ένα μικρό τμήμα διεγείρεται, είναι αρκετό για να προκαλέσει έναν σχετικά μεγάλο αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων και συνεπώς μεγάλη αγωγιμότητα.

### Μονωτές και ημιαγωγοί

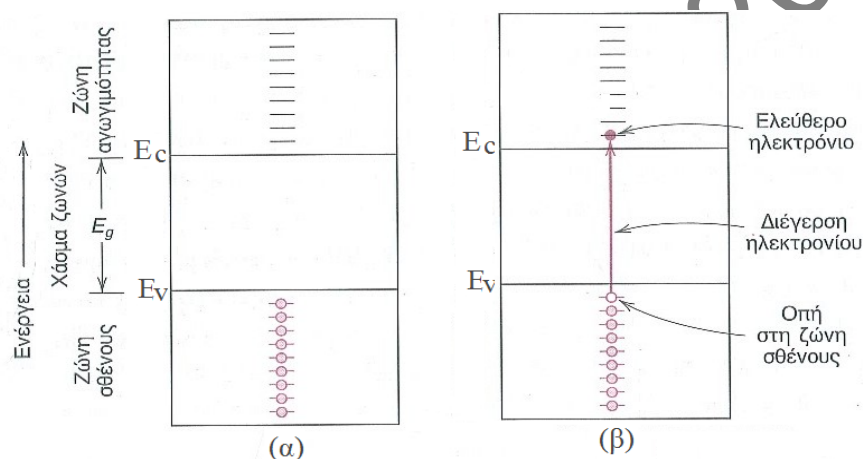
Στους μονωτές και ημιαγωγούς δεν είναι διαθέσιμες κενές καταστάσεις εφόσον όλες οι καταστάσεις της ζώνης σθένους είναι συμπληρωμένες. Για να καταστούν ελεύθερα τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στην κορυφή της ζώνης σθένους πρέπει να προωθηθούν διαμέσου του χάσματος των ενεργειακών ζωνών σε κενές καταστάσεις στο κάτω μέρος της ζώνης αγωγιμότητας (τα εσωτερικά ηλεκτρόνια δεν μπορούν να προωθηθούν εξαιτίας της απαγορευτικής αρχής του Pauli). Αυτό είναι δυνατόν να συμβεί μόνο με την προσφορά στα ηλεκτρόνια της ενεργειακής διαφοράς μεταξύ των δύο αυτών καταστάσεων που είναι κατά προσέγγιση ίση με το ενεργειακό χάσμα των ζωνών  $E_g$ , το οποίο είναι της τάξης μερικών ηλεκτρονιοβόλτ. Συνεπώς, για συνηθισμένες τάσεις ηλεκτρικών πεδίων τα ηλεκτρόνια σθένους δεν μπορούν να διεγερθούν και επομένως να γίνουν ελεύθερα. Πολύ συχνά η ενέργεια διέγερσης μπορεί να προέρχεται από μη ηλεκτρική πηγή όπως η θερμότητα ή το φως, συνήθως από την πρώτη. Στους μονωτές το  $E_g$  είναι μεγαλύτερο από 4eV, ενώ στη θερμοκρασία δωματίου το kT είναι περίπου 25meV. Ως εκ τούτου πολύ λίγα ηλεκτρόνια μπορούν να διεγερθούν στις κενές καταστάσεις της ταινίας αγωγιμότητας και να ανταποκριθούν σε ένα πεδίο, και ουσιαστικά δεν εμφανίζεται αγωγιμότητα.

Στους ημιαγωγούς το  $E_g$  είναι συνήθως σημαντικά μικρό, και επομένως περισσότερα ηλεκτρόνια μπορούν να διεγερθούν στην ταινία αγωγιμότητας. Τα ηλεκτρόνια αυτά μπορούν να συμβάλλουν στη ροή ρεύματος. Η διαδικασία διέγερσης των ηλεκτρονίων σε έναν ημιαγωγό παριστάνεται στο σχήμα 4.5. Παρόμοια, εφόσον στην ζώνη σθένους υπάρχουν τώρα κενές καταστάσεις, τα ηλεκτρόνια σ' αυτή τη ζώνη μπορούν επίσης να αποκριθούν σε ένα εφαρμοζόμενο πεδίο και να συμβάλουν στη ροή ρεύματος. Είναι όμως δύσκολο να υπολογισθεί η συνεισφορά αυτή από την άποψη της μετακίνησης ηλεκτρονίων, δεδομένου ότι υπάρχει ένας πολύ μεγάλος αριθμός ηλεκτρονίων και ένας μικρός αριθμός μη κατειλημένων καταστάσεων στη ζώνη. Προκύπτει ότι η συμβολή στη ροή ρεύματος από όλα τα ηλεκτρόνια στη σχεδόν γεμάτη ζώνη σθένους είναι ίδια μ' αυτήν που θα προέκυπτε από την παρουσία μικρού αριθμού υποθετικών θετικά φορτισμένων φορέων, των οπών: ο αριθμός αυτών είναι ίσος με τον αριθμό των κενών καταστάσεων στη ζώνη σθένους.

Ο αριθμός των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας που έχουν διεγερθεί

θερμικά εξαρτάται από το εύρος του ενεργειακού χάσματος αλλά και τη θερμοκρασία. Σε δεδομένη θερμοκρασία, όσο μεγαλύτερο είναι το  $E_g$ , τόσο μικρότερη είναι η πιθανότητα να προωθηθεί ένα ηλεκτρόνιο σθένους σε μία κατάσταση στη ζώνη αγωγιμότητας, καταλήγοντας σε λιγότερα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερο είναι το χάσμα των ζωνών, τόσο μικρότερη είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Έτσι, η διάκριση μεταξύ ημιαγωγών και μονωτών έγκειται στο εύρος του χάσματος των ζωνών, στους ημιαγωγούς είναι στενό, ενώ στα μονωτικά υλικά είναι σχετικά ευρύ. Αύξηση της θερμοκρασίας είτε στους ημιαγωγούς είτε στους μονωτές επιφέρει αύξηση της θερμικής ενέργειας που είναι διαθέσιμη για διέγερση ηλεκτρονίων της ταινίας σθένους.

Η ειδική αγωγιμότητα των μονωτών και ημιαγωγών μπορεί επίσης να εξεταστεί από την άποψη των μοντέλων ατομικών δεσμών. Στα ηλεκτρικά μονωτικά



**Σχήμα 4.5.** Η κατάληψη των ενεργειακών καταστάσεων ενός ημιαγωγού α) πριν τη διέγερση ( $T=0$  K) και β) μετά την ηλεκτρονική διέγερση ( $T \gg 0$  K).

υλικά, οι δεσμοί μεταξύ ατόμων είναι ιοντικοί ή ισχυροί ομοιοπολικοί. Μ' αυτήν την έννοια, τα ηλεκτρόνια σθένους είναι ισχυρά συνδεδεμένα ή διαμοιράζονται μεταξύ των ξεχωριστών ατόμων. Με άλλα λόγια, τα ηλεκτρόνια αυτά έχουν ισχυρό εντοπισμό και δεν είναι με καμία έννοια ελεύθερα να περιπλανώνται διαμέσου του κρυστάλλου. Οι δεσμοί στους ημιαγωγούς είναι ομοιοπολικοί (ή επικρατούν οι ομοιοπολικοί) και σχετικά ασθενείς, πράγμα που σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια σθένους δεν είναι συδεδεμένα ισχυρά στα άτομα. Συνεπώς, τα ηλεκτρόνια αυτά μετακινούνται πιο εύκολα λόγω θερμικής διέγερσης από ό,τι στους μονωτές.

#### 4.5. Πυκνότητα καταστάσεων – Κατανομή Fermi-Dirac-ενεργός μάζα

Η πραγματική κατανομή των ηλεκτρονίων σε μία ζώνη δεν είναι ομοιόμορφη και πολλά ηλεκτρικά χαρακτηριστικά εξαρτώνται από την κατανομή αυτή. Στην

περίπτωση των ηλεκτρονίων ενός μετάλλου μας ενδιαφέρει να ξέρουμε ποια πιθανότητα έχει ένα ηλεκτρόνιο να κατέχει ενέργεια γύρω από μία τιμή  $E$ . Η πιθανότητα αυτή περιγράφεται από μία συνάρτηση κατανομής των ενεργειών των ηλεκτρονίων του μετάλλου. Ισχύουν οι ακόλουθες σχέσεις :

$$dn_E = \rho_E dE \quad 4.5$$

όπου  $dn_E$  : το πλήθος ηλεκτρονίων στη μονάδα όγκου που έχουν ενέργεια μεταξύ  $E$  και  $E+dE$ ,  $\rho_E$  : η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στην ενεργειακή αυτή περιοχή. Για να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση ηλεκτρονίων πρέπει να ξέρουμε τις ακόλουθες παραμέτρους: 1) Την κατανομή των ενεργειακών καταστάσεων ως συνάρτηση της ενέργειας μέσα σ' αυτήν την ενεργειακή περιοχή. 2) την πιθανότητα η καθεμία απ' αυτές τις καταστάσεις να είναι κατειλημμένη από ένα ηλεκτρόνιο. Ως εκ τούτου η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στην ενεργειακή περιοχή  $E$  δίνεται από τη σχέση :

$$\rho_E = g(E)F(E) \quad 4.6$$

όπου  $g(E)$  : η πυκνότητα των δυνατών ενεργειακών καταστάσεων στην περιοχή  $E$  και  $F(E)$  : η πιθανότητα για κατάληψη των καταστάσεων αυτών από ηλεκτρόνια.

Η πρώτη από αυτές τις παραμέτρους, δίνεται από την *πυκνότητα των καταστάσεων*  $g(E)$ , η οποία μπορεί να οριστεί ως ο αριθμός των ενεργειακών καταστάσεων ανά μονάδα ενέργειας και μονάδα όγκου. Η μορφή του  $g(E)$  που φαίνεται στο σχήμα 4.6, μπορεί να προέλθει, π.χ. από τη σχέση η οποία δίνει τα ενεργειακές καταστάσεις σ' ένα τρισδιάστατο πηγάδι δυναμικού. Δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$g(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} \quad \text{ανά μονάδα 'ογκου} \quad 4.7$$

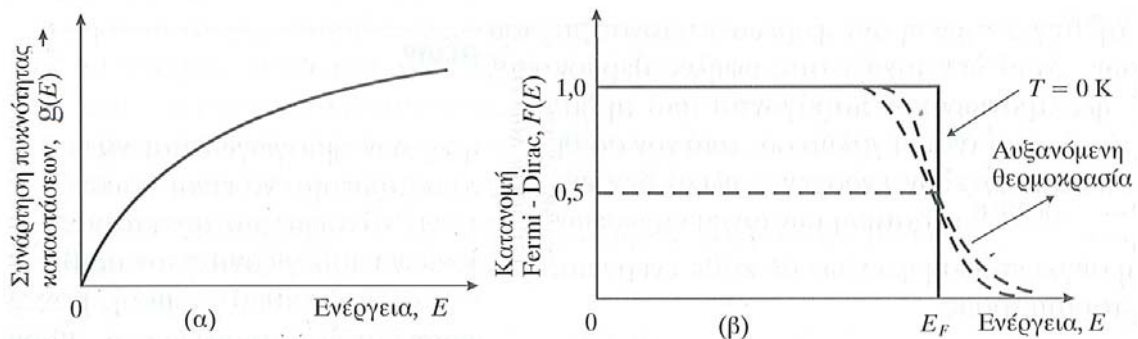
Η δεύτερη παράμετρος εξαρτάται από το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια υπακούουν στην απαγορευτική αρχή του Pauli και ως εκ τούτου η πιθανότητα κατάληψης ενός συγκεκριμένου ενεργειακού επιπέδου, στη θερμοκρασία  $T$ , δίνεται από τη *στατιστική Fermi-Dirac*. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με την περίπτωση των ατόμων σ' ένα ιδανικό αέριο, όπου ισχύει η κατανομή Maxwell-Boltzmann (στην πραγματικότητα, σε αρκετές περιπτώσεις, η συμπεριφορά των ηλεκτρονίων μπορεί να προσεγγισθεί από τη στατιστική Maxwell-Boltzmann, ώστε να απλοποιηθούν τα μαθηματικά επίλυσης). Η συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac δίνεται από :

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{(E - E_f)}{kT}\right]} \quad 4.8$$

όπου  $E_f$  είναι μία χαρακτηριστική ενέργεια που ονομάζεται *ενέργεια Fermi* (σε  $eV$ ). Η συνάρτηση κατανομής για διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσιάζεται στο σχήμα 4.7.



Η ενέργεια Fermi αντιστοιχεί στην ενεργειακή κατάσταση που έχει πιθανότητα 50% να είναι κατειλημμένη (αν φυσικά δεν υπάρχει εκεί απαγορευμένη ζώνη). Αυτό συμβαίνει ανεξάρτητα από την τιμή της θερμοκρασίας,  $T$ , αφού για  $E = E_f$  η εξ(4.8) δίνει πάντα  $F(E) = 1/2$ . Παρατηρούμε ότι στους 0 K η  $F(E)$  είναι μονάδα για ενέργειες μικρότερες από  $E_f$  και ίση με μηδέν για τις ενέργειες μεγαλύτερες από  $E_f$ . Σε θερμοκρασίες πολύ ψηλότερες από τη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός, η συνάρτηση  $F(E)$  μειώνεται από την τιμή 1 στην τιμή 0 μέσα σ' ένα ενεργειακό διάστημα μόνο μερικών  $kT$  ( $kT \approx 0,026\text{eV}$  για  $T = 300\text{K}$ ) γύρω από την τιμή  $E_f$ . Σε ψηλές θερμοκρασίες  $T \rightarrow \infty$  η ουρά της κατανομής Fermi-Dirac επεκτείνεται στις ψηλές ενέργειες, όπου ισχύει  $E - E_f \gg kT$  και οπότε  $\exp(E - E_f/kT) \gg 1$ . Αυτό σημαίνει ότι στις υψηλές θερμοκρασίες τα ηλεκτρόνια χάνουν τον κβαντικό τους χαρακτήρα και η συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac ανάγεται στην κλασική στατιστική Boltzman.



**Σχήμα 4.6.** α) Συνάρτηση πυκνότητας ενεργειακών καταστάσεων  $g(E)$ . β) Συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac  $F(E)$  ως συνάρτηση της ενέργειας για  $T=0\text{K}$  και για μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

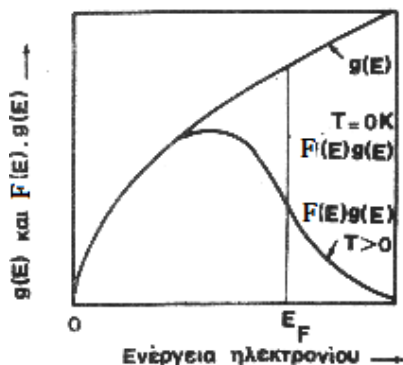
Η καμπύλη  $\rho(E) = F(E) \cdot g(E)$  αλλάζει πολύ λίγο με τη θερμοκρασία όπως φαίνεται στο σχήμα 4.7. Η μεταβολή της όμως γίνεται με τρόπο ώστε να περνά πάντα από το ίδιο σημείο  $\rho(E) = 1/2g(E)^{1/2}$ , διασφαλίζοντας την αφθαρσία του πλήθους των ελεύθερων ηλεκτρονίων στη μονάδα όγκου του υλικού. Το τελευταίο εκφράζεται από τη σχέση που δίνει τη **συγκέντρωση ή πυκνότητα των ηλεκτρονίων  $n$**  (αριθμός ηλεκτρονίων διαιρούμενος με τον όγκο του υλικού)

$$n = \int_0^{\infty} \rho(E) dE = \int_0^{\infty} F(E) g(E) dE \quad 4.9$$

όπου  $n$  είναι η πυκνότητα, δηλ. το πλήθος των ηλεκτρονίων στη μονάδα όγκου,  $n = N/V$ . Για  $T = 0\text{K}$ ,  $F(E) = 1$ , οπότε έχουμε:

$$n = \int_0^{E_f} g(E) dE = \frac{2}{3} \cdot \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \cdot E_f^{3/2}$$

$$\Rightarrow E_f = \frac{h^2}{2m} \cdot \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3} = \frac{h^2}{2m} \cdot \left(\frac{3}{8\pi} \cdot \frac{N}{V}\right)^{2/3} \quad 4.10$$



Σχήμα 4.7. Πυκνότητα των καταστάσεων  $g(E)$  και πυκνότητα των κατειλημμένων από ηλεκτρόνια καταστάσεων  $\rho(E)=f(E) \cdot g(E)$  ως συνάρτηση της ενέργειας στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός καθώς και σε μία θερμοκρασία  $T>0$ .

**Ενέργεια Fermi ή στάθμη Fermi** : είναι μία πολύ σημαντική έννοια και ορίζεται ως η ενέργεια της ψηλότερης από τις κατειλημμένες ενεργειακές στάθμες στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός (βλέπε σχήματα 4.6 και 4.7) και δίνεται από τη σχέση 4.10. Βλέπουμε από τη σχέση αυτή ότι η  $E_f$  εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων ( $n=N/V$ ) και στα μέταλλα έχει τιμές από 4eV ως 11eV (Η ενέργεια  $E_f=3,10\text{eV/ηλεκτρόνιο}$  αντιστοιχεί στο Na). Αξίζει να τονίσουμε ότι αν το μέταλλο υποβάλλεται σε θερμική ή μηχανική καταπόνηση με αλλαγή του όγκου του, τότε θα μεταβληθεί και η τιμή της ενέργειας  $E_f$ . Η ταχύτητα των ηλεκτρονίων με ενέργεια ίση με την ενέργεια Fermi προκύπτει από τη σχέση  $E_f = \frac{1}{2}mv_f^2$  και δίνεται από:

$$v_f = \left(\frac{\hbar}{m}\right) \cdot \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} \quad 4.11$$

Ισχύει  $E_f = kT_f$ , όπου  $T_f$  είναι η θερμοκρασία Fermi, χαρακτηριστική του υλικού.

#### Ενεργός μάζα ηλεκτρονίου $m_e^*$

Η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου είναι ένα κβαντομηχανικό μέγεθος του οποίου η σκοπιμότητα είναι αντίστοιχη με την αδρανειακή μάζα της κλασικής μηχανικής. Ο νόμος  $F_{εξωτ.}=m_e \cdot a$ , όπου  $m_e$  η μάζα του ηλεκτρονίου στο κενό, δεν ισχύει κανονικά μέσα στα στερεά επειδή το ηλεκτρόνιο αλληλεπιδρά με τα θετικά ιόντα\* των ατόμων τα οποία ασκούν εσωτερικές δυνάμεις  $F_{εσωτ.}$  καθώς αυτό κινείται μέσα στο στερεό. Η ενεργός μάζα αναπαριστά την αδρανειακή αντίσταση που επιδεικνύει το ηλεκτρόνιο όταν βρίσκεται μέσα σ' ένα κρύσταλλο και του επιβάλλονται εξωτερικές δυνάμεις, όπως ένα ηλεκτρικό πεδίο. Αν  $F_{εξωτ.}=eE_x$  είναι η εξωτερική δύναμη λόγω του εφαρμοζόμενου πεδίου  $E_x$ , τότε η ενεργός μάζα  $m_e^*$  καθορίζει την επιτάχυνση  $a$  του ηλεκτρονίου μέσω της σχέσης

$$eE_x = m_e^* a$$

4.12

Στη σχέση αυτή στο μέγεθος  $m_e^*$  ενσωματώνεται η επίδραση όλων των εσωτερικών δυνάμεων στην κίνηση του ηλεκτρονίου. Υπό συνθήκες κενού, όπου δεν υπάρχουν εσωτερικά πεδία, η  $m_e^*$  ισούται με τη μάζα υπό κενό  $m_e$ . Η ενεργός μάζα είναι πολύ σημαντική ποσότητα στα φαινόμενα μεταφοράς των ηλεκτρονίων και οπών στους ημιαγωγούς (κεφάλαιο 6).

### Ερωτήσεις

- 1\*. Ενεργειακά διαγράμματα των ενεργειακών ζωνών για τους τρεις τύπους υλικών και εξήγηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με βάση αυτά πολύ καλά.
2. Πώς εξηγείται η καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα του αλουμινίου και μαγνησίου αν και έχουν συμπληρωμένη τη ζώνη ενέργειας 3s;
- 3\*. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες οι ενδογενείς (αμυείς) ημιαγωγοί συμπεριφέρονται ως μονωτές. Περιγράψτε πως ακριβώς αποκτούν την αγωγιμότητά τους
- 4\*. Φυσική σημασία της ενέργειας Fermi στην θερμοκρασία του απολύτου μηδενός και από ποιους παράγοντες εξαρτάται.
5. Η ενέργεια Fermi των μετάλλων εξαρτάται από την παρουσία κενών στην κρυσταλλική δομή; Εξαρτάται από την παραμόρφωση (διαστολή ή συστολή όγκου) λόγω της εφαρμογής μηχανικής τάσης; (να το αποδείξετε χρησιμοποιώντας και σχέσεις)
- 6\*. Σε θερμοκρασίες  $T > 0K$  τι αντιπροσωπεύει η ενέργεια Fermi;
7. Ποιά είναι η έννοια της πυκνότητας καταστάσεων  $g(E)$ ;
8. Ποιά είναι η έννοια της στατιστικής Fermi-Dirac ;

### Παραδείγματα

1. Να υπολογίσετε τον αριθμό καταστάσεων  $g(E)$  ανά μονάδα όγκου μεταξύ των ενεργειακών σταθμών 1 eV και 2 eV.

Λύση

$$N = \int_0^{1eV} g(E) \cdot dE = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{1eV} E^{\frac{1}{2}} dE = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3} E^{\frac{3}{2}} \text{ ανά μονάδα όγκου}$$

$$N = \frac{4\pi [2(9.11 \times 10^{-31})]^{\frac{3}{2}}}{(6.625 \times 10^{-34})^3} \frac{2}{3} (1.6 \times 10^{-19})^{\frac{3}{2}} = 4,5 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$$

δηλαδή  $N = 4,5 \times 10^{27}$  καταστάσεις /  $\text{m}^3$

2. Να υπολογίσετε την πιθανότητα κατάληψης μιας ενεργειακής στάθμης με ενέργεια 0,11eV κάτω από την ενεργειακή στάθμη Fermi ( $E_F$ ) στους 300 και 1200K. Για τις ίδιες θερμοκρασίες ποιά είναι η πιθανότητα κατάληψης μιας ενεργειακής στάθμης που βρίσκεται 0,11eV πάνω από την  $E_F$ ;

Λύση

Η πιθανότητα κατάληψης μιας ενεργειακής στάθμης με ενέργεια  $E$  από ένα ηλεκτρόνιο είναι:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} \quad (\text{Fermi-Dirac}) \quad (1)$$

**α)** θέτοντας στην παραπάνω εξίσωση όπου  $E=E_F-0,11\text{eV}$  οπότε  $E-E_F=-0,11\text{eV}$ , έχουμε: για  $T=300\text{K}$ ,  $f(E)=0,986$  ή 98,6%, για  $T=1200\text{K}$   $f(E)=0,744$  ή 74,4%

**β)** Θέτοντας  $E=E_F+0,11\text{eV}$  οπότε  $E-E_F=0,11\text{eV}$ , έχουμε: για  $T=300\text{K}$ ,  $f(E)=0,014$ , για  $T=1200\text{K}$ ,  $f(E)=0,256$

3. Να υπολογίσετε την ενέργεια αναφορικά με την  $E_F$  (δηλαδή  $E-E_F$ ) ως προς  $kT$  στην οποία η διαφορά μεταξύ της προσέγγισης Boltzmann και στη συνάρτηση Fermi-Dirac θα είναι 5% της συνάρτησης Fermi-Dirac.

Λύση

$$\text{Fermi-Dirac: } f = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_f}{kT}}}, \quad \text{Boltzmann: } f = e^{-\frac{E-E_f}{kT}}$$

$$\text{Σφάλμα} = \frac{e^{-\frac{E-E_f}{kT}} - \frac{1}{e^{\frac{E-E_f}{kT}} + 1}}{\frac{1}{e^{\frac{E-E_f}{kT}} + 1}} = 0,05$$

Εάν πολλαπλασιάσουμε αριθμητή και παρονομαστή με το  $e^{\frac{E-E_f}{kT}} + 1$  έχουμε:

$$e^{-\frac{E-E_f}{kT}} \cdot \left[ e^{\frac{E-E_f}{kT}} + 1 \right] - 1 = 0,05$$

$$e^{-\frac{E-E_f}{kT}} = 0,05 \Rightarrow E - E_f = kT \ln\left(\frac{1}{0,05}\right) \approx 3kT$$

4. Σε μονοσθενές μέταλλο η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι  $N/V=8,1 \times 10^{22}$  άτομα/cm<sup>3</sup>. Να υπολογιστούν **α)** η ενέργεια Fermi,  $E_F$ , **β)** η πυκνότητα των καταστάσεων  $g(E_F)$  και **γ)** ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά μονάδα ενέργειας για ένα υλικό όγκου 5cm<sup>3</sup> στους  $T=0\text{K}$ . (Δίνονται:  $\hbar=1,054 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ ,  $m=9,1 \cdot 10^{-31}\text{Kg}$ ,  $1\text{eV}=1,6 \cdot 10^{-19}\text{J}$ )

Λύση

**α)** Η ενέργεια Fermi και η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι:

$$E_F = \frac{\hbar^2 \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}}{2m} = \frac{(1,054 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31}} \left( 3 \cdot (3,14)^2 \cdot \frac{8,1 \cdot 10^{22}}{10^{-6}} \right)^{2/3} \Rightarrow$$

$$E_F = 6,1 \cdot 10^{-39} \cdot 1,8 \cdot 10^{20} = 10,68 \cdot 10^{-19} J = 6,67 eV$$

για τις μονάδες ισχύει:

$$\frac{(J \cdot s)^2}{Kgr} (m^{-3})^{2/3} = \frac{J \cdot J \cdot s^2}{Kgr} (m^{-2}) = J \frac{Kgr \cdot m^2 \cdot s^2}{Kgr \cdot s^2} \cdot m^{-2} = J$$

**β)** η πυκνότητα των καταστάσεων,  $g(E_F)$  δίνεται από τη σχέση:

$$g(E_F) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{1/2} = \frac{5 \cdot 10^{-6}}{2\pi^2} \left( \frac{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31}}{(1,054 \cdot 10^{-34})^2} \right)^{3/2} (10,68 \cdot 10^{-19})^{1/2} \Rightarrow$$

$$g(E_F) = 2,54 \cdot 10^{-7} \cdot 2,1 \cdot 10^{57} \cdot 1,03 \cdot 10^{-9} = 5,5 \cdot 10^{41} J^{-1}$$

**γ)** Στο απόλυτο μηδέν ( $T=0K$ ) όλες οι καταστάσεις που έχουν ενέργεια ίση με  $E_F$ , είναι κατειλημμένες από ηλεκτρόνια. Άρα,

$$n(E) = g(E_F) = 5,5 \cdot 10^{41} \text{ electrons} / J = 8,8 \cdot 10^{22} \text{ electrons} / eV$$

### Ασκήσεις

1. Σ' ένα κύβο μετάλλου ακμής  $1 \text{ cm}^3$  να υπολογιστεί ο αριθμός καταστάσεων μεταξύ των ενεργειακών σταθμών  $1 \text{ eV}$  και  $2 \text{ eV}$ . Ποια είναι η μέση πυκνότητα καταστάσεων για αυτό το διάστημα ενέργειας;
2. Η ενέργεια Fermi του αργύρου είναι  $5,51 \text{ eV}$ . Να υπολογίσετε το εύρος ενέργειας στο οποίο η πιθανότητα μεταβάλλεται από  $0,9$  μέχρι  $0,1$  στους  $300K$ .
3. Αν ο συντελεστής θερμικής διαστολής του Na είναι  $\alpha = 15 \times 10^{-5} K^{-1}$ , να υπολογιστεί η επί της εκατό μεταβολή στην ενέργεια Fermi, καθώς η θερμοκρασία αυξάνει από  $0K$  σε  $300K$ .
4. Να υπολογίσετε τη θερμοκρασία για την οποία υπάρχει  $1\%$  πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο σ' ένα μέταλλο να καταλαμβάνει μία ενεργειακή στάθμη ενέργειας  $0,5 eV$  πάνω από τη στάθμη Fermi.
5. Στο κρύσταλλο του χαλκού τα άτομα μπορούν να θεωρηθούν σαν συμπαγείς σφαίρες με ακτίνα  $127 pm$ . Για έναν κύβο χαλκού με ακτίνα  $1 \text{ cm}^3$  να υπολογιστούν: α) το βάρος του, β) ο αριθμός ατόμων, γ) ο αριθμός ελεύθερων ηλεκτρονίων και δ) η ενέργεια της υψηλότερης συμπληρωμένης ενεργειακής κατάστασης στους  $0K$ .
6. Να υπολογίσετε την ενέργεια Fermi του σιδήρου BCC. Ποια είναι η πυκνότητα καταστάσεων στην ενέργεια Fermi; Να γραφεί η σχέση που δίνει την πυκνότητα ηλεκτρονίων με ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια Fermi (χωρίς να υπολογιστεί το ολοκλήρωμα).

|

Δ.Γ.ΚΙΡΤΓΚΙΝΟΥΔΗ-2011

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΑ- ΑΝΤΙΣΤΑΤΕΣ

#### 5.1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετάσουμε την ηλεκτρική αγωγιμότητα των μεταλλικών υλικών και τους παράγοντες που την επηρεάζουν, όπως η θερμοκρασία, οι κρυσταλλικές ατέλειες και η μηχανική κατεργασία. Επίσης, θα αναφέρουμε τις ηλεκτροτεχνικές εφαρμογές και ότι η επιλογή του κατάλληλου αγώγιμου υλικού εξαρτάται κύρια από την ειδική αντίσταση και τη μεταβολή της από εξωτερικούς παράγοντες, τη μηχανική αντοχή και την αντοχή στη διάβρωση.

#### 5.2. Οι σπουδαιότερες ιδιότητες των μεταλλικών υλικών

Για να είναι πετυχημένη μία ηλεκτρονική θεωρία για τα μεταλλικά υλικά θα πρέπει να προβλέπει τις εξής ιδιότητες, που είναι και οι σπουδαιότερες απ' αυτές που παρατηρούνται πειραματικά στα μέταλλα:

1). Κάτω από ισόθερμες συνθήκες ισχύει ο νόμος του Ohm, ο οποίος γράφεται με τη μορφή:

$$\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E} \quad 5.1$$

όπου  $\sigma$  είναι η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού,  $J$  είναι η πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος και  $E$  η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου.

2). Τα μέταλλα είναι πολύ καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού. Έτσι λοιπόν, ενώ η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός μονωτή μπορεί να είναι μέχρι και  $10^{-16} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$  και στους ημιαγωγούς παίρνει τιμές συνήθως στην περιοχή  $10^{-4} - 10^5 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ , για τα περισσότερα μέταλλα στη θερμοκρασία δωματίου η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα παίρνει τιμές στην περιοχή  $10^6 - 10^8 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ . Στον πίνακα 5-1 φαίνονται οι τιμές της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας για μία σειρά από μέταλλα που περιέχει μονοσθενή και πολυσθενή καθώς και μεταβατικά μέταλλα.

3). Τα μέταλλα έχουν μεγάλο συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας  $k_e$ , που οφείλεται

στη συνεισφορά των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Οι Wiedemann και Franz παρατήρησαν ότι οι καλοί αγωγοί της θερμότητας είναι και καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού και μάλιστα, διατύπωσαν το γνωστό νόμο Wiedemann-Franz, που λέει ότι ο λόγος  $\frac{k_e}{\sigma}$  είναι σταθερός για όλα τα μέταλλα στην ίδια θερμοκρασία. Στις συνηθισμένες θερμοκρασίες ο λόγος αυτός είναι ανάλογος προς την απόλυτη θερμοκρασία, οπότε προκύπτει ότι ο αριθμός του Lorenz ( $L = \frac{k_e}{\sigma \cdot T}$ ) είναι σταθερός για όλα τα μέταλλα και ανεξάρτητος από τη θερμοκρασία, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 5-1.

4). Όταν τα μέταλλα ψύχονται πολύ πιο κάτω από μία χαρακτηριστική θερμοκρασία (που σχετίζεται με τη θερμοκρασία Debye), παρατηρούμε μία αύξηση στην τιμή του  $k_e$  και ακόμα ταχύτερη αύξηση της  $\sigma$ . Για το χαλκό και μερικά άλλα μονοσθενή μέταλλα η  $\sigma$  μεταβάλλεται σύμφωνα με τη σχέση  $\sigma \propto T^{-5}$  στο πιο απότομο τμήμα της αντίστοιχης καμπύλης στο σχήμα 5.1.

Πίνακας 5-1. Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα  $\sigma^*$  και αριθμός του Lorenz για διάφορα μεταλλικά υλικά.

Μεταλλικό υλικό	T = 100K		T = 273K	
	Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα $\sigma(\Omega^{-1} \cdot m^{-1})$	Αριθμός του Lorenz $L = \frac{k_e}{\sigma T} (V^2 / T^2)$	Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα $\sigma(\Omega^{-1} \cdot m^{-1})$	Αριθμός του Lorenz $L = \frac{k_e}{\sigma T} (V^2 / T^2)$
Χαλκός	$2,9 \times 10^8$	$1,9 \times 10^{-8}$	$6,5 \times 10^7$	$2,3 \times 10^{-8}$
Χρυσός	$1,6 \times 10^8$	$2,0 \times 10^{-8}$	$5,0 \times 10^7$	$2,4 \times 10^{-8}$
Ψευδάργυρος	$6,2 \times 10^7$	$1,8 \times 10^{-8}$	$1,8 \times 10^7$	$2,3 \times 10^{-8}$
Κάδμιο	$4,3 \times 10^7$	$2,1 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^7$	$2,4 \times 10^{-8}$
Αλουμίνιο	$2,1 \times 10^8$	$1,5 \times 10^{-8}$	$4,0 \times 10^7$	$2,2 \times 10^{-8}$
Μόλυβδος	$1,5 \times 10^7$	$2,0 \times 10^{-8}$	$5,2 \times 10^6$	$2,5 \times 10^{-8}$
Βολφράμιο	$9,8 \times 10^7$	$2,8 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^7$	$3,0 \times 10^{-8}$
Σίδηρος	$8,0 \times 10^7$	$3,1 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^7$	$2,8 \times 10^{-8}$

5). Σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες, η  $\sigma$  τείνει σε μία σταθερή τιμή που καθορίζεται από τις ξένες προσμίξεις και από τις δομικές ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος. Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση τότε βρίσκεται συνήθως ότι υπακούει στο νόμο Matthiessen:

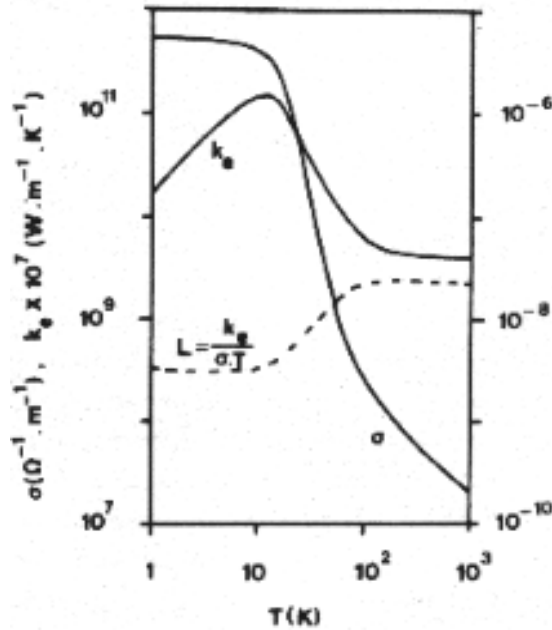
\* G. T. Meaden, "Electrical Resistance of Metals" (Plenum Press, 1965).



$$\rho(T) = \frac{1}{\sigma(T)} = \frac{1}{\sigma_{imp.}} + \frac{1}{\sigma_{καθ.}(T)}$$

5.2

όπου η συνεισφορά των προσμίξεων και των πλεγματικών ατελειών,  $\sigma_{imp.}$ , είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία. Επομένως, τη  $\sigma_{imp.}$  είναι εύκολο να την παρατηρήσουμε στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, όπου η συνεισφορά του καθαρού μετάλλου,  $\sigma_{καθ.}(T)$ , τείνει στο άπειρο και η  $1/\sigma_{καθ.}(T)$  τείνει στο μηδέν.



**Σχήμα 5.1.** Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα  $\sigma$  και συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας  $k_e$  (συνιστώσα που οφείλεται, μόνο στα ηλεκτρόνια) στον πολύ καθαρό χαλκό ως συνάρτηση της απόλυτης θερμοκρασίας.

- 6). Τα μαγνητικά φαινόμενα στα σιδηρομαγνητικά μέταλλα και κράματα συνεισφέρουν επίσης στην ειδική ηλεκτρική αντίσταση των υλικών αυτών.
- 7). Τα μισά περίπου από τα μέταλλα γίνονται υπεραγωγοί στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.
- 8). Το ηλεκτρονικό αέριο στα μέταλλα παρουσιάζει πολύ μικρή ειδική θερμότητα, η οποία είναι ανάλογη προς την απόλυτη θερμοκρασία, ενώ η αντίστοιχη παραμαγνητική επιδεκτικότητα του ηλεκτρονικού αερίου είναι και πολύ μικρή αλλά και ανεξάρτητη από την απόλυτη θερμοκρασία.
- 9). Με την παρουσία ενός συνδυασμού από ένα ηλεκτρικό πεδίο, ένα μαγνητικό πεδίο και μία κλίση θερμοκρασίας στα μεταλλικά υλικά εμφανίζονται διάφορα γαλβανο-θερμο-μαγνητικά φαινόμενα, τα οποία είναι συνήθως πολύ ασθενικά στα μέταλλα.
- 10). Για πολύ καθαρά μονοκρυσταλλικά μεταλλικά υλικά, μπορούμε να παρατηρήσουμε διάφορα φαινόμενα που εξαρτώνται από τον προσανατολισμό του κρυστάλλου, όταν υπάρχει πολύ ισχυρό μαγνητικό πεδίο στα υλικά αυτά. Πολλά

από τα φαινόμενα αυτά είναι κυματοειδείς συναρτήσεις της έντασης του μαγνητικού πεδίου.

Τα διάφορα θεωρητικά πρότυπα, που προτάθηκαν κατά καιρούς για να εξηγήσουν το φαινόμενο της μεταλλικής αγωγιμότητας, θεωρούν ότι η κίνηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων αποτελείται από τις εξής δύο συνιστώσες:

α). Η πρώτη συνιστώσα είναι η τυχαία (άτακτη) κίνηση που οφείλεται στη θερμική ενέργεια καθώς και στην ενέργεια μηδενικού σημείου (στα κλασσικά πρότυπα υπάρχει μόνο η θερμική άτακτη κίνηση, ενώ στα κβαντικά πρότυπα ενός "εκφυλισμένου" ηλεκτρονικού αερίου κυριαρχεί η κίνηση μηδενικού σημείου). Η στιγμιαία ταχύτητα του οποιουδήποτε ηλεκτρονίου είναι αρκετά μεγάλη, πλην όμως η μέση ταχύτητα του συνόλου των ηλεκτρονίων στην κατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας (όταν δεν υπάρχουν εξωτερικές επιδράσεις) είναι ίση με το μηδέν εξαιτίας της τυχαίας αυτής κίνησης των ηλεκτρονίων. Για ένα οποιοδήποτε συγκεκριμένο ηλεκτρόνιο, η χρονική μέση τιμή του μέτρου του διανύσματος της ταχύτητας (για μεγάλο χρονικό διάστημα, ώστε να έχουμε πολλές ελεύθερες διαδρομές ανάμεσα στις κρούσεις) είναι διαφορετική από το μηδέν, ενώ η αντίστοιχη χρονική μέση τιμή του διανύσματος της ταχύτητας (άρα και η πυκνότητα του ρεύματος) είναι ίση με το μηδέν, όταν δεν υπάρχει εξωτερικό πεδίο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι κρούσεις αλλάζουν την πορεία της κίνησης του ηλεκτρονίου με την ίδια πιθανότητα σ' οποιαδήποτε κατεύθυνση.

β). Η δεύτερη συνιστώσα της κίνησης των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι μια συστηματική κατευθυνόμενη κίνηση που οφείλεται στην παρουσία ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου ή μίας κλίσης θερμοκρασίας στο μέταλλο.

Η μέση τιμή του διανύσματος της ταχύτητας για το σύνολο των ηλεκτρονίων δεν είναι ίση με το μηδέν, όταν επιδρά το εξωτερικό πεδίο, και κάθε ηλεκτρόνιο τείνει να κινηθεί προς την ίδια κατεύθυνση. Κατά πόσο αυτή η κατευθυνόμενη κίνηση θα οδηγήσει σε φαινόμενα, που μπορούν να παρατηρηθούν μακροσκοπικά, εξαρτάται από το **μέσο ελεύθερο χρόνο**  $\tau_m$  μεταξύ των κρούσεων.

### 5.3. Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Θα θεωρήσουμε ότι τα μέταλλα αποτελούνται από: α) Μία περιοδική τρισδιάστατη διάταξη **θετικών ιόντων** που συμπεριλαμβάνουν τον ατομικό πυρήνα και τα ηλεκτρόνια των κλειστών εσωτερικών στοιβάδων του ατόμου και β) Μία σχεδόν ομοιόμορφη πυκνότητα αρνητικού φορτίου που οφείλεται σ' όλα τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής ηλεκτρονικής στοιβάδας (μαύρες βούλες). Τα ηλεκτρόνια αυτά που περιγράφονται με κυματοσυναρτήσεις που εκτείνονται στο χώρο πέρα από τα όρια ενός ατόμου ονομάζονται **ηλεκτρόνια σθένους ή ελεύθερα ηλεκτρόνια**. Η συγκέντρωση αυτών είναι ανάλογη της ατομικής συγκέντρωσης πολλαπλασιαζόμενη

με το σθένος των ατόμων, δηλαδή  $N/V = \sigma \theta \nu \sigma \varsigma \cdot N_a / V$  ( $N/V$  μεγαλύτερη από  $10^{28} \text{ m}^{-3}$ ). Αυτά σχηματίζουν το λεγόμενο "ηλεκτρονικό αέριο", που τα σωματίδιά του εκτελούν την άτακτη θερμική κίνησή τους. Το σύστημα αυτό παριστάνεται διαγραμματικά στο σχήμα 5.2. Η μέση τιμή της πυκνότητας του φορτίου είναι μηδενική, αφού στο μέταλλο έχουμε ηλεκτρική ουδετερότητα.



**Σχήμα 5.2.** Σχηματική διάταξη των ατόμων μετάλλου σε ένα επίπεδο, για μονοσθενή άτομα. (Περιγραφή του μετάλλου σαν ηλεκτρονικό αέριο)

1. Υποθέτουμε ότι το περιοδικό ηλεκτροστατικό δυναμικό στο εσωτερικό του κρυστάλλου έχει αμελητέα επίδραση πάνω στα  $N$  ηλεκτρόνια-κύματα (στην πραγματικότητα υποθέτουμε  $V=0$ ), και κινούνται εντελώς ελεύθερα μέσα σ' ολόκληρο τον όγκο του μετάλλου. Δηλαδή τα μέταλλα μπορούν να μοντελοποιηθούν, ως μία συλλογή  $N$  μη-αλληλοεπιδρώντα ηλεκτρόνια.
2. Στην επιφάνεια του μετάλλου τα  $N$  ηλεκτρόνια συναντούν ένα φράγμα δυναμικού (έχει τιμές από  $4\text{eV}$  ως  $11\text{eV}$ ) που τ' αναγκάζει να περιορίζονται μέσα στο μέταλλο.

Η μοντελοποίηση αυτή ονομάζεται *θεωρία του αερίου των ελεύθερων ηλεκτρονίων* και προτάθηκε από τον Sommerfeld το 1928. Στο μοντέλο αυτό η ενέργεια των ηλεκτρονίων ακολουθεί την κατανομή Fermi-Dirac και τα ηλεκτρόνια ακολουθούν την αρχή του Pauli. Η χρήση του περιορίζεται στα μέταλλα, παρά το γεγονός ότι έχει σημαντικές βελτιώσεις δεν μπορεί να απαντήσει στο ερώτημα "γιατί ένα κρύσταλλος είναι αγωγός και άλλος δεν είναι".

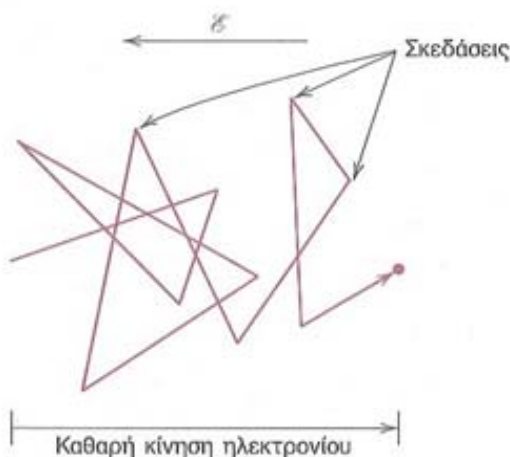
Σύμφωνα με τη θεωρία του ηλεκτρονικού αερίου τα θετικά ιόντα των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα δονούνται γύρω από τη μέση θέση ισορροπίας τους και επομένως κατέχουν κινητική ενέργεια που εξαρτάται από τη θερμοκρασία του υλικού. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια συνεχώς ανταλλάσσουν ενέργεια με τα δονούμενα θετικά ιόντα του πλέγματος γύρω από τη θέση ισορροπίας τους με ελαστικές και ανελαστικές συγκρούσεις (σκεδάσεις). Απουσία ηλεκτρικού πεδίου η κίνηση των ηλεκτρονίων

είναι τυχαία και τα ηλεκτρόνια έχουν θερμική ταχύτητα<sup>5</sup>

$$\frac{1}{2} m v_{th}^2 = \frac{3}{2} kT \Rightarrow v_{th} = \left( \frac{3kT}{m} \right)^{1/2} \quad 5.3$$

Τα ηλεκτρόνια έχουν την ίδια πιθανότητα να κινηθούν προς οποιαδήποτε κατεύθυνση με αποτέλεσμα να μην έχουμε ροή ρεύματος.

Κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου  $E(V/cm)$ , ασκείται δύναμη πάνω στα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Κατά συνέπεια, όλα υφίστανται μία επιτάχυνση με κατεύθυνση αντίθετη από αυτήν του πεδίου, λόγω του αρνητικού τους φορτίου. Σύμφωνα με την κβαντομηχανική, δεν υφίστανται αλληλεπιδράσεις μεταξύ ενός επιταχυνόμενου ηλεκτρονίου και των ατόμων σ' ένα τέλειο κρυσταλλικό πλέγμα. Κάτω απ' αυτές τις συνθήκες όλα τα ελεύθερα ηλεκτρόνια θα επιταχύνονται καθόλη τη διάρκεια εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου, πράγμα που θα προκαλέσει ένα συνεχώς αυξανόμενο ηλεκτρικό ρεύμα με το χρόνο. Παρόλα αυτά, γνωρίζουμε πως ένα ρεύμα αποκτά μία σταθερή τιμή τη στιγμή της εφαρμογής του πεδίου, υποδεικνύοντας έτσι ότι υπάρχει κάτι που μπορεί να ονομαστεί «δύναμη τριβής» και που αντιτίθεται στην επιτάχυνση που προκαλεί το εξωτερικό πεδίο. Αυτές οι δυνάμεις τριβής προκαλούνται λόγω σκέδασης των ηλεκτρονίων στις ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος, όπως τις δονήσεις των ίδιων των ατόμων του πλέγματος (δηλαδή συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα φωνόνια), καθώς και με τα άτομα των προσμίξεων (συμπεριλαμβανομένων των πλεγματικών κενών, των εξαρμόσεων). Κάθε σκέδαση επιφέρει απώλεια κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων και μεταβολή στη διεύθυνση της κίνησής τους, όπως σχηματικά αναπαριστάται στο σχήμα 5.3.



**Σχήμα 5.3.** Η διαδρομή ενός ηλεκτρονίου που εκτρέπεται εξαιτίας των σκεδάσεων

Παρόλα αυτά, παρατηρείται μία συνολική κίνηση ηλεκτρονίων με φορά αντίθετη αυτής του πεδίου. Αυτή η κίνηση είναι το ηλεκτρικό ρεύμα. Το φαινόμενο της

<sup>5</sup> Θεωρώντας ότι η στατιστική Fermi-Dirac ανάγεται στη στατιστική Boltzmann

σκέδασης γίνεται φανερό με τη μορφή αντίστασης στη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος. Διάφοροι παράμετροι χρησιμοποιούνται για την περιγραφή του μεγέθους αυτής της σκέδασης, ανάμεσα σ' αυτές περιλαμβάνονται η *ταχύτητα μετατόπισης ή ταχύτητα ολίσθησης* και η *ευκνησία ή κινητικότητα* των ηλεκτρονίων. Σ' αυτό το σημείο είναι ζωτικό να κατανοηθούν οι έννοιες αυτές.

Θα θεωρήσουμε ότι τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται μόνο λόγω των θερμικών ταλαντώσεων των μεταλλικών ιόντων και ότι μετά από μία σύγκρουση τα ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα να επιταχυνθούν ξανά υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου. Μία πάρα πολύ καλή προσέγγιση είναι να θεωρήσουμε ότι κατά τις συγκρούσεις τα ηλεκτρόνια αποδίδουν στο κρυσταλλικό πλέγμα όλη τους την ενέργεια και επομένως η αρχική ταχύτητα είναι μηδενική. Συνεπώς η ταχύτητα των ηλεκτρονίων μεταβάλλεται με το χρόνο σύμφωνα με τη σχέση  $v(t) = at$ . Η δύναμη που ασκείται στα ελεύθερα ηλεκτρόνια από το ηλεκτρικό πεδίο είναι  $-eE$ . Η δύναμη αυτή επιταχύνει το ηλεκτρόνιο μεταξύ των σκεδάσεων στην κατεύθυνση του πεδίου, οπότε σύμφωνα με το θεμελιώδη νόμο της μηχανικής θα έχουμε:

$$v(t) = a t = -\frac{e \mathcal{E}}{m} t \quad 5.4$$

Αν ο μέσος ελεύθερος χρόνος των ηλεκτρονίων ανάμεσα σε δύο διαδοχικές συγκρούσεις είναι  $\tau$ , τότε η μέση καθαρή (οριακή) ταχύτητα είναι η *ταχύτητα μετατόπισης ή ολίσθησης* των ηλεκτρονίων κατά την κίνησή τους μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου,

$$\bar{v} = v_d = -\frac{e \tau}{m} \mathcal{E} \quad 5.5$$

Βλέπουμε λοιπόν ότι η *ταχύτητα ολίσθησης*  $v_d$  είναι ευθέως ανάλογη με την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Το αρνητικό πρόσημο εκφράζει το γεγονός ότι η διεύθυνση της ταχύτητας είναι αντίθετη από αυτή του πεδίου. Η σταθερά αναλογίας  $e\tau/m$  ονομάζεται *ευκνησία ή κινητικότητα ολίσθησης ηλεκτρονίων*, είναι μία θετική ποσότητα και ορίζεται ως

$$v_d = -\mu \mathcal{E} \quad 5.6$$

$$\text{όπου} \quad \mu = \frac{e \tau}{m} \quad 5.7$$

Η σχέση 5.7 συνδέει την ευκνησία των ηλεκτρονίων με το μέσο χρόνο σκέδασης  $\tau$ , ο οποίος ονομάζεται χρόνος ηρεμίας. Ο χρόνος αυτός σχετίζεται άμεσα με τις διαδικασίες σε μικροσκοπικό επίπεδο οι οποίες προκαλούν τη σκέδαση των ηλεκτρονίων στο μέταλλο, λόγω των θερμικών ταλαντώσεων των μεταλλικών ιόντων, των προσμίξεων, διαταραχών κ.λ.π.

Γνωρίζουμε (από την ηλεκτρομαγνητική θεωρία) ότι η πυκνότητα ρεύματος  $J$

δίνεται από τη σχέση

$$J = \rho v \quad 5.8$$

όπου  $\rho$  είναι η πυκνότητα του κινούμενου φορτίου και  $v$  η ταχύτητα με την οποία κινείται. Η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων είναι ίση με  $n$  ( $n = N/V$ , ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου του υλικού), και η πυκνότητα του φορτίου των ηλεκτρονίων είναι  $\rho = -e \cdot n$ . Επομένως, η πυκνότητα του ρεύματος που διαρρέει τον μεταλλικό αγωγό είναι:

$$J = e n v_d = e n \mu \mathcal{E} \quad 5.9$$

Ως εκ τούτου, συνδιάζοντας τις εξισώσεις (5.9) και (5.7) έχουμε:

$$J = \frac{n e^2 \tau}{m} \mathcal{E} \quad 5.10$$

$$\text{ή } J = \sigma \mathcal{E} \quad 5.11$$

Η εξίσωση (5.11) είναι ο νόμος του Ohm στη γενική έκφραση, και η ηλεκτρική αγωγιμότητα  $\sigma$  προκύπτει ότι είναι:

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m} = n e \mu \quad 5.12$$

Το μέγεθος *ευκνησία*  $\mu$  περιγράφει την ευκολία με την οποία τα ηλεκτρόνια ολισθαίνουν μέσα στο υλικό υπό την επίδραση ενός εφαρμοζόμενου πεδίου. Είναι μία πολύ σημαντική ποσότητα και χρησιμοποιείται ευρέως για το χαρακτηρισμό των ημιαγωγικών υλικών. Αντιμετωπίζοντας το ηλεκτρόνιο ως σωματίδιο και εφαρμόζοντας τους νόμους της κλασικής μηχανικής,  $F = ma$ , καταφέραμε να συνάγουμε το νόμο του Ohm.

Στα ιδανικά καθαρά μέταλλα τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται μόνο λόγω των θερμικών ταλαντώσεων των μεταλλικών ιόντων, οπότε ο χρόνος που σχετίζεται με την ευκνησία  $\mu = e\tau_L/m$  είναι ο μέσος χρόνος μεταξύ των σκεδάσεων που οφείλονται σ' αυτή τη διαδικασία. Η αγωγιμότητα και η ειδική αντίσταση παριστάνονται ως  $\sigma_L$  και  $\rho_L$  με το δείκτη να αντιστοιχεί στη σκέδαση λόγω θερμικών ταλαντώσεων.

Πρέπει να τονίσουμε ότι ο χρόνος ηρεμίας  $\tau$  και ο μέσος ελεύθερος χρόνος ανάμεσα σε δύο διαδοχικές σκεδάσεις είναι ίδιοι μόνο αν η ταχύτητα του ηλεκτρονίου μετά τη σκέδαση είναι τυχαία. Η περίπτωση αυτή ισχύει για τη σκέδαση ηλεκτρονίου από τις θερμικές δονήσεις του πλέγματος (φωνόνια). Τότε η μέση ελεύθερη διαδρομή  $\lambda_m$  που διανύει μεταξύ διαδοχικών σκεδάσεων ένα ηλεκτρόνιο το οποίο κινείται με μέση ταχύτητα  $v$  είναι:

$$\lambda_m = v\tau \quad 5.13$$

Αν η συγκέντρωση των κέντρων σκέδασης είναι  $N_s$  τότε θα ισχύει η σχέση

$$\frac{1}{\lambda_m} = N_s \cdot \sigma_t \quad 5.14$$

όπου  $\sigma_t$  είναι η ενεργός διατομή και αποτελεί το μέτρο της πιθανότητας να συμβεί μία κρούση, οπότε συνδυάζοντας τις εξισώσεις (5.13) και 5.14 έχουμε:

$$\tau = \frac{1}{N_s \cdot v \cdot \sigma_t} \quad 5.15$$

Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία ενός αγωγού, αυξάνεται το πλάτος ταλάντωσης των θετικών ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος και επομένως η πιθανότητα συγκρούσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων και των φωνονίων με συνέπεια την ελάττωση της μέσης ελεύθερης διαδρομής  $\lambda_m$  και του χρόνου ηρεμίας  $\tau$  και συνεπώς αύξηση της ειδικής αντίστασης.

Στο μοντέλο της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των μετάλλων που λαμβάνει υπόψη τους περιορισμούς της κβαντομηχανικής για τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, η μέση ελεύθερη διαδρομή  $\lambda_m$ , ανάμεσα σε γειτονικές σκεδάσεις των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας ορίζεται ως

$$\tau_m = \frac{\lambda_m(E_f)}{v_f} \quad 5.16$$

όπου  $v_F$  είναι η θερμική ταχύτητα των ηλεκτρονίων στην στάθμη Fermi, γιατί όλες οι συγκρούσεις προϋποθέτουν μόνο ηλεκτρόνια που βρίσκονται, ενεργειακά, κοντά στη στάθμη Fermi και, επομένως, η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα στην εξ.(5.17) εξαρτάται από την τιμή της  $v_F$  που είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία και την τιμή της  $\lambda_m(E_F)$  που εξαρτάται από τη θερμοκρασία

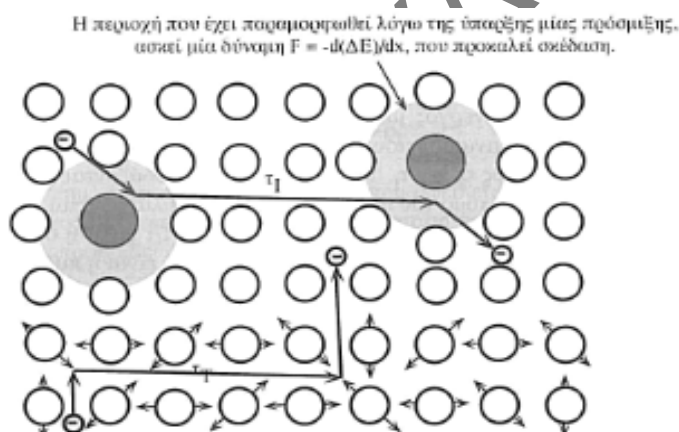
$$\sigma = \frac{n e^2 \lambda_m(E_f)}{m v_f} \quad 5.17$$

$$\text{όπου } v_f = \left( \frac{2E_f}{m} \right)^{1/2} \approx 10^6 \text{ m/s} \quad 5.18$$

Επισημαίνεται ότι η σχέση 5.16 είναι ακριβής μόνο αν η μέση ταχύτητα  $v_d$  που αποκτούν τα ηλεκτρόνια υπό την επίδραση του πεδίου είναι μικρότερη της θερμικής ταχύτητας Fermi  $v_f$  των ηλεκτρονίων. Οι πειραματικές τιμές της  $\sigma$  έδειξαν ότι η  $\lambda_m(E_f)$  έχει τιμές της τάξης μερικών εκατοντάδων Å στη θερμοκρασία δωματίου (για καλούς μεταλλικούς αγωγούς) και πολύ μεγαλύτερες σε χαμηλές θερμοκρασίες. Έτσι προκύπτει το ερώτημα ποιοί μηχανισμοί σκέδασης καθορίζουν τη μέση ελεύθερη διαδρομή και άρα το μέσο ελεύθερο χρόνο σε μη καθαρά μέταλλα.

#### 5.4. Πειραματική ηλεκτρική ειδική αντίσταση των μετάλλων

Η θεωρία της αγωγιμότητας που λαμβάνει υπόψη τη σκέδαση ηλεκτρονίου από τις ταλαντώσεις του πλέγματος μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά μόνο τη συμπεριφορά των καθαρών μετάλλων. Κάθε παράγοντας που διαταράσσει την κανονικότητα της κρυσταλλικής δομής επηρεάζει αρνητικά την κινητικότητα των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Οι ατέλειες της κρυσταλλικής δομής όπως άτομα προσμίξεων αυξάνουν την πιθανότητα συγκρούσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων και των ατελειών, οπότε μειώνεται η μέση ελεύθερη διαδρομή (δηλαδή η μέση απόσταση που διανύουν μεταξύ συγκρούσεων) και ο χρόνος ηρεμίας των ηλεκτρονίων. Έχουμε πλέον διαφορετικές περιπτώσεις για το μέσο χρόνο μεταξύ διαδοχικών συγκρούσεων: ο ένας,  $\tau_L$ , που αναφέρεται στη σκέδαση που προκαλείται μόνο από τις θερμικές ταλαντώσεις του πλέγματος και ο άλλος,  $\tau_I$ , που αναφέρεται στη σκέδαση που προκαλείται αποκλειστικά από τα άτομα των προσμίξεων. Ορίζουμε τον  $\tau_L$  σαν το μέσο χρόνο μεταξύ των σκεδάσεων αν αυτές οφείλονται αποκλειστικά και μόνο στις ταλαντώσεις του πλέγματος και τον  $\tau_I$  σαν το μέσο χρόνο μεταξύ των σκεδάσεων αν αυτές οφείλονται αποκλειστικά και μόνο στις συγκρούσεις με τα άτομα των προσμίξεων. Και δύο τύποι διαδικασιών σκέδασης απεικονίζονται στο σχήμα 5.4.



**Σχήμα 5.4.** Απεικόνιση των δύο διαφορετικών διαδικασιών σκέδασης. Η μία αναπαριστάει τη σκέδαση λόγω των προσμίξεων και η άλλη τη σκέδαση λόγω των θερμικών ταλαντώσεων

Γενικά ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να σκεδάζεται λόγω και των δύο διαδικασιών και έτσι ο ενεργός μέσος χρόνος  $\tau$  μεταξύ δύο συγκρούσεων (ανεξαρτήτως του μηχανισμού που προκαλεί την κάθε μία) θα είναι μικρότερος από τους χρόνους  $\tau_L$  και  $\tau_I$ . Τα ηλεκτρόνια θα σκεδάζονται είτε όταν συγκρούονται με ένα άτομο του πλέγματος το οποίο ταλαντώνεται, είτε με ένα άτομο της προσμίξεως.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_L} + \frac{1}{\tau_I}$$

5.19

Η κινητικότητα ολίσθησης  $\mu_d$  εξαρτάται από τον ενεργό χρόνο σκέδασης  $\tau$



σύμφωνα με τον τύπο  $\mu_d = e\tau/m_e$ . Έτσι η εξίσωση 5.19 μπορεί να γραφεί και για να συνδέσει τις κινητικότητες ολίσθησης οι οποίες καθορίζονται από τους δύο μηχανισμούς σκέδασης, δηλαδή θα έχουμε :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_I} \quad 5.20$$

όπου  $\mu_L$  είναι η ευκινησία που καθορίζεται από τις ταλαντώσεις του πλέγματος και  $\mu_I$  είναι η ευκινησία που καθορίζεται από τη σκέδαση των ηλεκτρονίων με τις προσμίξεις. Εξ ορισμού ισχύει ότι  $\mu_L = e\tau_L/m_e$  και  $\mu_I = e\tau_I/m_e$ . Η συνολική ειδική αντίσταση  $\rho$  του μετάλλου είναι θα δίνεται από τη σχέση:

$$\rho = \frac{1}{en\mu} = \frac{1}{en\mu_L} + \frac{1}{en\mu_I} \quad \text{ή} \quad 5.21$$

$$\rho = \rho_L + \rho_I \quad \text{κανόνας του Matthiessen} \quad 5.22$$

όπου  $\rho_L$  είναι η ειδική αντίσταση που οφείλεται στις ταλαντώσεις του πλέγματος και  $\rho_I$  στην παρουσία των προσμίξεων μέσα στο υλικό

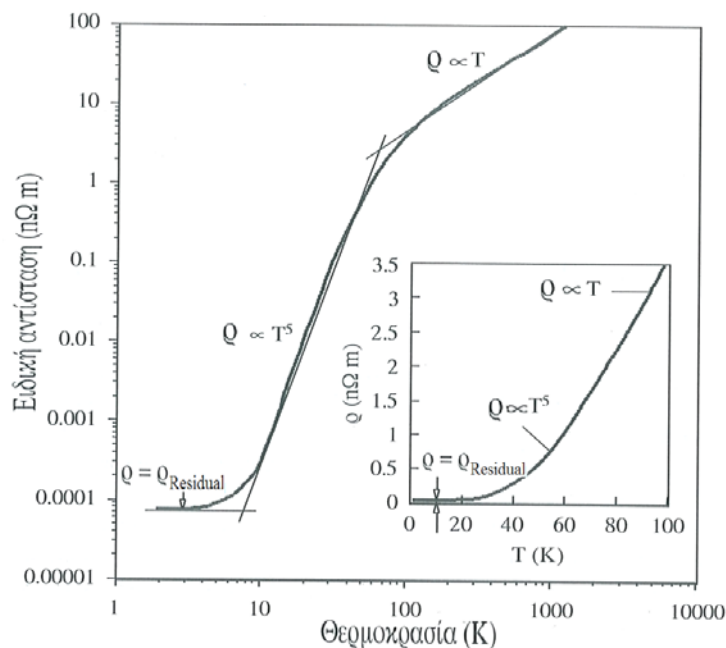
$$\rho_L = \frac{1}{en\mu_L} \quad \text{και} \quad \rho_I = \frac{1}{en\mu_I} \quad 5.23$$

Το τελικό αποτέλεσμα είναι ότι η προσθήκη ατόμων ξένων στοιχείων σ' ένα καθαρό μέταλλο μειώνει την κινητικότητα (ευκινησία), άρα και τη μέση ταχύτητα των ηλεκτρονίων και επομένως αυξάνεται η ειδική αντίσταση. Συνεπώς, η ολική ειδική αντίσταση ενός μετάλλου είναι το άθροισμα της ειδικής αντίστασης του καθαρού με τέλεια κρυσταλλική δομή μετάλλου,  $\rho_L(T)$ , (θερμική συνιστώσα της ειδικής αντίστασης) και των επί μέρους αυξήσεων της ειδικής αντίστασης που οφείλονται στους διάφορους τύπους ατελειών,  $\rho_R$

$$\rho_{ολ} = \rho_L(T) + \rho_{Residual} \quad \text{κανόνας του Matthiessen} \quad 5.24$$

Η θερμική συνιστώσα προέρχεται από τις συγκρούσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων και δονούμενων θετικών ιόντων (τα άτομα του μετάλλου μετά την απόσπαση των ελεύθερων ηλεκτρονίων μετατρέπονται σε θετικά ιόντα) γύρω από τη θέση ισορροπίας τους στο κρυσταλλικό πλέγμα. Ο συνδυασμός αυτός μιας ειδικής αντίστασης που εξαρτάται από την  $T$ , αλλά είναι ανεξάρτητη από την καθαρότητα του μεταλλικού υλικού,  $\rho_L(T)$ , και μίας ειδικής αντίστασης που είναι ανεξάρτητη από την  $T$ , αλλά εξαρτάται από την καθαρότητα και την κρυσταλλική τελειότητα του υλικού,  $\rho_{Residual}$ , ονομαζόμενη παραμένουσα ειδική αντίσταση, είναι γνωστός ως κανόνας του Matthiessen. Ο κανόνας αυτός προβλέπει την πρόσθεση στην ειδική αντίσταση του καθαρού μετάλλου των ειδικών αντιστάσεων που προκύπτουν από μηχανισμούς σκέδασης των ηλεκτρονίων λόγω προσμίξεων, πλεγματικών κενών,

εξαρθρώσεων, ορίων των κρυσταλλιτών ή άλλων κρυσταλλικών κ.λπ. Στο σχήμα 5.5 απεικονίζεται η  $\rho$  του χαλκού από τις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες μέχρι τις πολύ υψηλές θερμοκρασίες



**Σχήμα 5.5.** Ειδική αντίσταση του μεταλλικού Cu (πειραματικές τιμές), όπου φαίνεται ότι είναι σύμφωνη με τον κανόνα του Matthiessen.

(κοντά στη θερμοκρασία τήξης  $\sim 1358$  K). Το διάγραμμα είναι λογαριθμικό. Πάνω από τους 120 K, η  $\rho$  είναι  $\propto T$ , ενώ στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες η  $\rho$  είναι  $\propto T^5$  για να πλησιάσει τελικά (για  $T < 20$  K) την παραμένουσα ειδική αντίσταση  $\rho_{\text{residual}}$ . Το ένθετο σχήμα απεικονίζει τη σχέση του  $\rho$  με την  $T$  κάτω από τους 100 K σε γραμμικό διάγραμμα (η  $\rho_{\text{residual}}$  είναι πολύ μικρή).

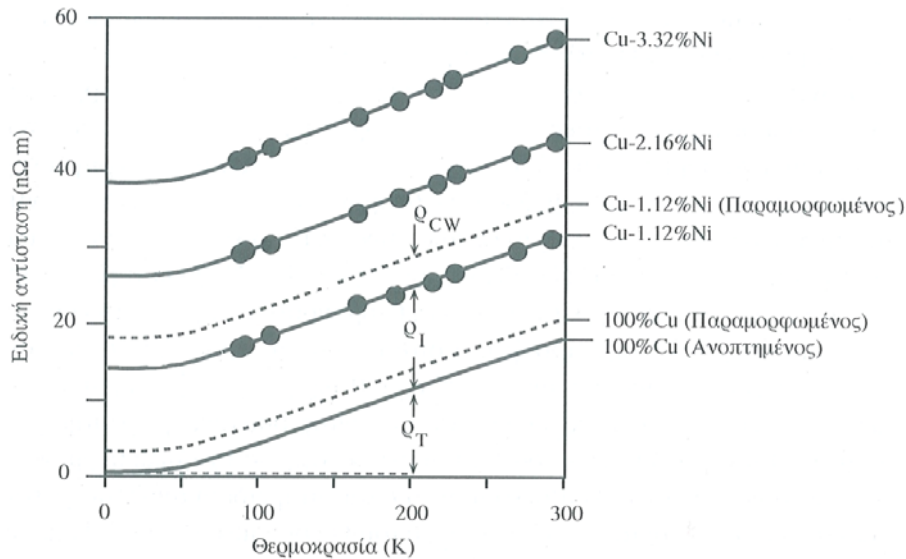
1) *Εξάρτηση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης από τις ξένες προσμίξεις.*

Η ειδική αντίσταση των μετάλλων σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες παίρνει μία οριακή τιμή μεγαλύτερη του μηδενός (σχήμα 5.6) και ονομάζεται παραμένουσα αντίσταση,  $\rho_{\text{residual}}$ . Κοντά στο απόλυτο μηδέν το πλάτος δόνησης των θετικών ιόντων του πλέγματος μειώνεται σημαντικά με αποτέλεσμα η κίνηση των ηλεκτρονίων να μην επηρεάζεται από τα δονούμενα θετικά ιόντα. Η παραμένουσα αντίσταση οφείλεται στις κρυσταλλικές ατέλειες (όπως σημειακές ατέλειες, εξαρθρώσεις, όρια κρυσταλλικών κόκκων κ.ά.) Εάν ένα μεταλλικό υλικό υποστεί ψυχρή κατεργασία, οι κόκκοι παραμορφώνονται και αυξάνεται η πυκνότητα των εξαρθρώσεων και επομένως και η ειδική αντίσταση. Για στερεά μεταλλικά διαλύματα, που προκύπτουν με προσθήκη σ' ένα καθαρό μέταλλο ατόμων μιας πρόσμιξης, η  $(\rho_d)_i$  δίνεται από τη σχέση :

$$\rho_d = b_{AB} x(1-x)$$

5.25

όπου  $b_{AB}$  είναι σταθερά που περιγράφει την επίδραση της πρόσμιξης  $B$  στο βασικό μέταλλο  $A$  και  $x$  η περιεκτικότητα της πρόσμιξης εκφρασμένη σε γραμμοατομικό κλάσμα. Στο σχήμα 5.5 απεικονίζεται η επίδραση της περιεκτικότητας της πρόσμιξης νικελίου στην ειδική αντίσταση του κράματος (στερεού διαλύματος) χαλκού-νικελίου (Cu-Ni). Το ίδιο σχήμα δείχνει την επίδραση της ψυχρής κατεργασίας στην αγωγιμότητα μιας σειράς κραμάτων Cu-Zn. Η αύξηση της ειδικής αντίστασης λόγω της ψυχρής κατεργασίας σχετίζεται με την αύξηση της πυκνότητας των εξαρμόσεων που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της διαδικασίας πλαστικής παραμόρφωσης.



**Σχήμα 5.5.** Η ειδική αντίσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας για το χαλκό και κράματα χαλκού-νικελίου, ένα από αυτά έχει παραμορφωθεί.

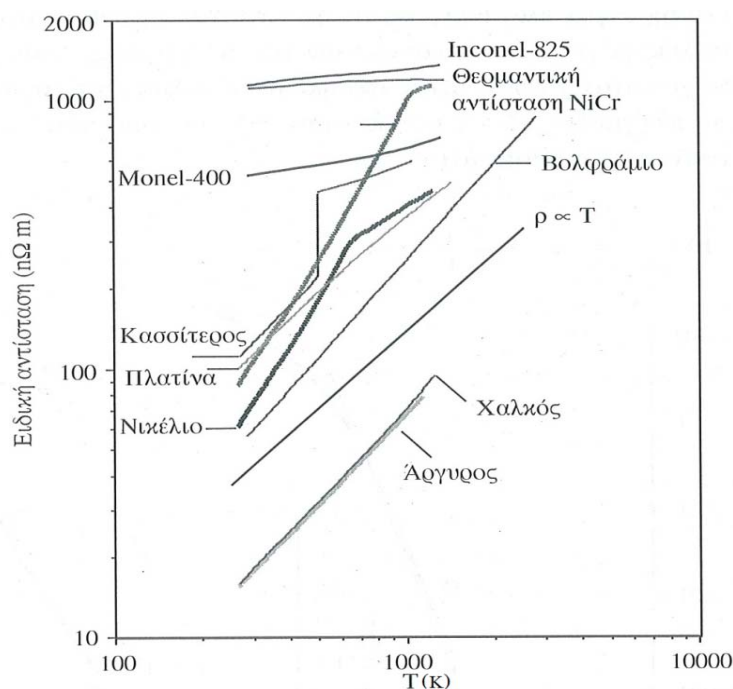
2) Εξάρτηση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης από τη θερμοκρασία.

Για τα περισσότερα μέταλλα και για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $-200^{\circ}\text{C}$  η ειδική αντίσταση μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά με τη θερμοκρασία, με εξαίρεση τα μαγνητικά υλικά το σίδηρο και το νικέλιο, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.6 και ακολουθεί τη σχέση :

$$\rho_T = \rho_{0C}(1 + \alpha T) \quad 5.26$$

όπου  $\rho_{0C}$  είναι η ειδική αντίσταση στους  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $\alpha_T$  είναι ο θερμοκρασιακός συντελεστής ειδικής αντίστασης (*temperature coefficient resistance, TCR*), χαρακτηριστικός του κάθε μετάλλου και  $T$  είναι η θερμοκρασία του μετάλλου σε  $^{\circ}\text{C}$ . Για το κράμα Ni-Cr η

ειδική αντίσταση εξαρτάται κυρίως από την παραμένουσα αντίσταση, και επομένως η ειδική αντίσταση ελάχιστα εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Τα κράματα αυτά έχουν πολύ μικρό θερμοκρασιακό συντελεστή ειδικής αντίστασης. Στα μαγνητικά (καθαρά) υλικά, π.χ Fe τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας δεν σκεδάζονται μόνο λόγω των ταλαντώσεων του πλέγματος, όπως συμβαίνει π.χ. στο Cu, αλλά αλληλεπιδρούν μαγνητικά με τα ιόντα του πλέγματος και έτσι παρουσιάζουν πιο σύνθετη εξάρτηση από την T.



**Σχήμα 5.6.** Η ειδική αντίσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας για διάφορα μέταλλα (ο κασσίτερος τήκεται στους 505K, ενώ το νικέλιο και ο σίδηρος μεταβαίνουν από τη μαγνητική στη μη μαγνητική κατάσταση (Curie) στους 627 και 1043K, αντίστοιχα).

### 5.5. Ειδικές ηλεκτρικές χρήσεις μετάλλων και κραμάτων

Ο χαλκός και το αλουμίνιο έχουν μετά τον άργυρο και τον χρυσό την μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η αγωγιμότητα του εμπορικά ονομαζόμενου καθαρού αλουμινίου, με τουλάχιστον 99,5% αλουμίνιο και 0,5% σίδηρο, είναι περίπου το 60% της αγωγιμότητας του χαλκού αλλά η πυκνότητά του είναι το 1/3 αυτής του χαλκού και επομένως κατασκευές από αλουμίνιο είναι ελαφρότερες. Για το λόγο αυτό το αλουμίνιο χρησιμοποιείται για κατασκευή εναέριων καλωδίων. Λόγω της χαμηλής μηχανικής του αντοχής τοποθετείται ένα σύρμα χάλυβα και γύρω του πλέκονται τα σύρματα του αλουμινίου.

Ο χαλκός λόγω της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας χρησιμοποιείται ευρέως στην ηλεκτρική βιομηχανία. Τα μειονέκτημά του είναι η μέτρια μηχανική αντοχή.

Αυτή μπορεί να βελτιωθεί με δημιουργία στερεού διαλύματος αλλά με τον τρόπο αυτό μειώνεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τα κάδμιο όμως προκαλεί μικρή μείωση της αγωγιμότητας, ενώ ταυτόχρονα αυξάνει κατά 50% την μηχανική αντοχή του χαλκού. Για το λόγο αυτό κράματα Cu-Cd χρησιμοποιούνται για τηλεφωνικά σύρματα και σύρματα επαφών στα ηλεκτροκίνητα τρένα. Ο καθαρός χαλκός βρίσκεται εφαρμογή στην κατασκευή κοινών καλωδίων και επαφών.

Τα μεταβατικά στοιχεία έχουν σχετικά μεγάλες αντιστάσεις και τα κράματά τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως θερμαντικά στοιχεία για μετατροπή του ηλεκτρικού ρεύματος σε θερμότητα (φαινόμενο Joule). Το Nichrome, ένα κράμα 80% Ni-20% Cr, χρησιμοποιείται συνήθως στα θερμαντικά στοιχεία και είναι σταθερό μέχρι τους 1100<sup>0</sup> C. Για υψηλές θερμοκρασίες (>1300<sup>0</sup> C) χρησιμοποιούνται μέταλλα με υψηλότερο σημείο τήξης, όπως ο λευκόχρυσος, το κράμα λευκόχρυσου-ροδίου, το μολυβδαίνιο και το ταντάλιο. Τα δύο τελευταία δεν αντέχουν στην οξείδωση σ' αυτές τις θερμοκρασίες. Επίσης χρησιμοποιούνται καρβίδια του πυριτίου που αντέχουν μέχρι τους 1500<sup>0</sup> C.

Κράματα από μεταβατικά στοιχεία χρησιμοποιούνται ως αντιστάτες για τη ρύθμιση του ρεύματος που διαρρέει ένα ηλεκτρικό κύκλωμα. Κράματα με περιεκτικότητα 50-90% σε χαλκό και το υπόλοιπο νικέλιο ή μαγγάνιο χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μεταβλητών αντιστάσεων (ροοστάτες) που μπορούν να λειτουργούν μέχρι 500<sup>0</sup> C χωρίς σημαντική μεταβολή της αντίστασής τους. Τέτοια υλικά είναι το Manganin (85% Cu, 13% Mn, 2%Ni) και το Constantan (60%Cu, 40% Ni).

Παρά την αρκετά χαμηλότερη αγωγιμότητα του χάλυβα από την αντίστοιχη του αλουμινίου οι μαλακοί χάλυβες χρησιμοποιούνται σε εναέριες γραμμές μεταφοράς χαμηλής ισχύος λόγω της καλής μηχανικής αντοχής τους. Για προστασία από την διάβρωση επικαλύπτονται με στρώμα ψευδαργύρου. Επίσης στις τηλεπικοινωνίες και στις γραμμές μεταφοράς ισχύος χρησιμοποιούνται καλώδια με πυρήνα χάλυβα και επικάλυψη χαλκού (μέχρι 50% της συνολικής μάζας). Έτσι οι αγωγοί αυτοί συνδυάζουν την καλή μηχανική αντοχή του χάλυβα με την μεγάλη αγωγιμότητα του χαλκού. Επιπλέον ο χαλκός προστατεύει τον χάλυβα από την διάβρωση.

### **5.6. Απώλειες ενέργειας κατά την ηλεκτρική αγωγιμότητα**

Όταν εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο σε έναν αγωγό η ενέργεια που αποδίδεται από τα ηλεκτρόνια λόγω της αλληλεπίδρασής τους με τις ατέλειες και τα ιόντα του πλέγματος είναι ανάλογη της  $v_d^2$ . Η ενέργεια αυτή μεταφέρεται στα δονούμενα άτομα προκαλώντας αύξηση της δόνησής τους. Επειδή το ρεύμα που διαρρέει τον αγωγό

είναι ανάλογο της  $v_d$ , η ενέργεια αυτή που εκλύεται στον αγωγό κατά την ηλεκτρική αγωγή θα είναι ανάλογη του τετραγώνου του ρεύματος (**νόμος Joule**)

$$W=I^2 R$$

5.27

όπου **W**: ενέργεια (Watt), **I**: ένταση ρεύματος (A), **R**: ηλεκτρική αντίσταση (Ohm).

### Ερωτήσεις

1. Τι σημαίνει η περιγραφή ηλεκτρονικού αερίου ενός μετάλλου;
2. Τι σημαίνει ταχύτητα ολίσθησης;
2. Να οριστεί η ευκινησία (κινητικότητα) ηλεκτρονίου.
3. Ποιά είναι η ταχύτητα των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας ενός μετάλλου που έχουν ενέργεια περίπου ίση με την  $E_F$ ;
4. Πόση είναι η μέση θερμική ταχύτητα που θα είχαν τα ηλεκτρόνια στους 300K αν συμπεριφερόταν σαν ένα ιδανικό αέριο. Γιατί είναι συνήθως μικρότερη από την  $v_F$ ;
5. Στο μοντέλο της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των μετάλλων που λαμβάνει υπόψη τους περιορισμούς της κβαντομηχανικής για τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, η μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων καθορίζεται από τις σκεδάσεις όλων των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας, αν όχι από ποιά;
6. Τί προκαλεί την αύξηση της ειδικής αντίστασης των μετάλλων καθώς αυξάνει η θερμοκρασία τους;
7. Πώς μεταβάλλεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα των μετάλλων κατά την πλαστική παραμόρφωσή τους και γιατί;

### Παραδείγματα

1. Σύρμα από νάτριο διαμέτρου 1 mm μεταφέρει ρεύμα 1 mA στη θερμοκρασία δωματίου. Να υπολογίσετε τη μέση οριακή ταχύτητα  $v_d$  των ελεύθερων ηλεκτρονίων και να τη συγκρίνετε με την  $v_F$  (Το κρυσταλλικό νάτριο έχει δομή B.C.C. και σταθερά πλέγματος 0,428 nm).

Λύση

Η μέση ταχύτητα  $v_d$  των ηλεκτρονίων υπολογίζεται από τη σχέση:

$$v_d = \frac{J}{ne} = \frac{(10^{-3}) / \pi(0,05)^2}{[(2/4,28 \cdot 10^{-8})^3](1,6 \cdot 10^{-19})} = 3,13 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$$

Ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά  $m^3$  θα ισούται με τον αριθμό των ατόμων /  $m^3$  επειδή το κάθε άτομο προσφέρει ένα ηλεκτρόνιο.

$$\text{όπου } n = \frac{2}{a^3} = \frac{2}{(4,28 \cdot 10^{-8})^3} = 2,55 \cdot 10^{26} \text{ cm}^{-3}$$

Η θερμική ταχύτητα  $v_F$  δίνεται από τη σχέση:

$$v_F = \left[ \frac{2E_F}{m} \right]^{1/2} = \frac{h}{2m} \left[ \frac{3n}{\pi} \right]^{1/3} = 1,05 \cdot 10^8 \text{ cm s}^{-1}$$

Παρατηρούμε ότι επαληθεύεται πράγματι η προϋπόθεση που τέθηκε για την ισχύ της  $v_F \gg v_d$ .

2. Να υπολογίσετε τη θερμική ταχύτητα, την οριακή ταχύτητα, την ευκινησία και την πυκνότητα ρεύματος του χαλκού για ένταση ηλεκτρικού πεδίου 100V/m. Η ειδική αντίσταση του χαλκού στους 25<sup>0</sup> C είναι 1,72.10<sup>8</sup> Ωm και η πυκνότητα 8,9.10<sup>3</sup> Kg/m<sup>3</sup>, Ατομικό βάρος 63,54.

Λύση

Η μέση θερμική ταχύτητα των ηλεκτρονίων  $\bar{v}$  μπορεί να υπολογιστεί κατά προσέγγιση χρησιμοποιώντας τη γνωστή από την κινητική θεωρία των αερίων κατανομή Maxwell-Boltzmann. Για σωματίδιο (ηλεκτρόνιο) κινούμενο προς τις τρεις

διευθύνσεις έχουμε: 
$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT \Rightarrow \bar{v} = \left[ \frac{3kT}{m} \right]^{1/2}$$

Η θερμική ταχύτητα στο επίπεδο Fermi  $v_F$  υπολογίζεται από τη σχέση:

$$v_F = \left[ \frac{2E_F}{m} \right]^{1/2} = \frac{h}{2m} \left[ \frac{3n}{\pi} \right]^{1/3}$$

Ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά m<sup>3</sup> ισούται με τον αριθμό των ατόμων ανά m<sup>3</sup> επειδή το κάθε άτομο προσφέρει ένα ηλεκτρόνιο.

$$n \frac{\text{ηλεκτρόνια}}{\text{m}^3} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ άτομα/mole}}{63,54 \cdot 10^{-3} \text{ Kg/mole}} = 0,84 \cdot 10^{29} \frac{\text{άτομα}}{\text{m}^3}$$

Με αριθμητική αντικατάσταση παίρνουμε  $v_F = 1,5 \cdot 10^5$  m/s

Η ευκινησία των ηλεκτρονίων υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\mu = \frac{1}{\rho n e} = \frac{1}{1,72 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm.m} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \frac{\text{C}}{\text{electron}} \cdot 0,84 \cdot 10^{29} \frac{\text{electron}}{\text{m}^3}} = 4,33 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{Vs}$$

Η οριακή ταχύτητα  $v_d$  υπολογίζεται από τη σχέση:

$$v_d = \mu E = 0,433 \text{ m/s}$$

Η πυκνότητα ρεύματος J υπολογίζεται από τη σχέση

$$J = n e v_d = 0,58 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$$

Παρατηρούμε ότι  $v_F = \bar{v} \gg v_d$

3. Οι τιμές της ειδικής αντίστασης του καθαρού χαλκού και του ορείχαλκου σύστασης 85Cu%-15Zn % είναι 1,7x10<sup>-6</sup> ohm.cm και 6,2x10<sup>-6</sup> ohm.cm, αντίστοιχα στους 20<sup>0</sup>C. Η ειδική αντίσταση του καθαρού χαλκού στους -100<sup>0</sup>C είναι 0,9x10<sup>-6</sup> ohm.cm. Να υπολογίσετε την ειδική αντίσταση του ορείχαλκου στους -100<sup>0</sup>C.

Λύση

Χρησιμοποιούμε τον κανόνα του MATTHIESSEN και έχουμε:

$$\rho_{ολ} = \rho_L(T) + \rho_{Residual}$$

$$\text{Στους } 20^0\text{C: } \rho_{85\%-15\%} = 6,2 \cdot 10^{-6} \text{ ohm.cm} = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ ohm.cm} + \rho_{Residual} \Rightarrow$$

$$\rho_{Residual} \Rightarrow 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ ohm.cm}$$

$$\begin{aligned} \text{Στους } -100^{\circ}\text{C: } \rho_{85\%-15\%} &= 0,9 \times 10^{-6} \text{ ohm.cm} + 4,5 \times 10^{-6} \text{ ohm.cm} \Rightarrow \\ \rho_{85\%-15\%} &= 5,4 \times 10^{-6} \text{ ohm.cm} \end{aligned}$$

### Ασκήσεις

1. Η μέγιστη επιτρεπόμενη πτώση τάσης στις καλωδιώσεις χαλκού μιας οικιακής εγκατάστασης είναι 5%. Να υπολογιστούν οι ελάχιστες απαιτούμενες διάμετροι διατομής των καλωδιώσεων για τις παρακάτω περιπτώσεις:

  - α) Αγωγός μήκους 20 m, μέγιστο ρεύμα 25 A
  - β) Αγωγός μήκους 20 m, μέγιστο ρεύμα 10 A
  - γ) Αγωγός μήκους 30 m, μέγιστο ρεύμα 35 A
3. Να υπολογιστεί η μέση θερμική ταχύτητα των ηλεκτρονίων για θερμοκρασίες: 10K, 100 K, 300 K και 1000 K. Σε ποια θερμοκρασία αντιστοιχεί μέση θερμική ταχύτητα ίση με την ταχύτητα του φωτός;
4. Έστω ότι στο κρυσταλλικό πλέγμα του σιδήρου (Fe) κάθε άτομο συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο νέφος ηλεκτρονίων. Υποθέτοντας ότι η κρυσταλλική δομή είναι BCC και η ατομική ακτίνα μεταλλικού δεσμού είναι 124 pm, να βρεθούν: α) Η ατομική πυκνότητα, β) Η πυκνότητα των ηλεκτρονίων που συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα. γ) Η ευκινησία των ηλεκτρονίων στον σίδηρο χρησιμοποιώντας την ειδική αντίσταση  $10 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ m}$ .
4. Στα κυκλώματα πυριτίου νέας γενιάς οι γραμμές αγωγής από αλουμίνιο έχουν αντικατασταθεί από χαλκό. Στους 330K, η ειδική αντίσταση του καθαρού χαλκού  $\rho_L$  είναι  $1,8 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$  και το μήκος ελεύθερης διαδρομής 47nm. Όταν εισάγονται στο χαλκό 2% κ.β. προσμίξεις νικελίου (για να βελτιωθούν οι μηχανικές ιδιότητες) η ειδική αντίσταση του χαλκού  $\rho_{ολικό}$  είναι  $1,95 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$ . Να υπολογίσετε την παραμένουσα ειδική αντίσταση και το μήκος ελεύθερης διαδρομής των ηλεκτρονίων εξαιτίας των σκεδάσεων με τις προσμίξεις. Η μέση τιμή της θερμικής ταχύτητας στους 330K είναι  $1,2 \times 10^5 \text{ m/s}$ .
5. Μία αγωγιμη γραμμή σε ένα τσιπ IC έχει μήκος 2,8 χιλιοστά (mm) και ορθογώνια διατομή  $1 \times 4$  μικρόμετρα ( $\mu\text{m}$ ). Κατά μήκος της γραμμής ένα ρεύμα 5  $\mu\text{A}$  δημιουργεί πτώση τάσης 100 mV. Να προσδιοριστεί η συγκέντρωση ηλεκτρονίων αν δοθεί ότι η ευκινησία τους είναι  $500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .
6. Ο καθαρός χαλκός έχει ειδική αντίσταση  $1,72 \times 10^{-6} \text{ ohm.cm}$  και μέση ελεύθερη διαδρομή 40nm στους 300K. Να υπολογίσετε την ειδική αντίσταση του χαλκού με 1% προσμίξεις νικελίου αν η μέση ελεύθερη διαδρομή λόγω των σκεδάσεων των ηλεκτρονίων με τις προσμίξεις είναι 60 nm. Η μέση θερμική ταχύτητα στους 300K  $1,2 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΑ ΥΛΙΚΑ

#### 6.1. Εισαγωγή

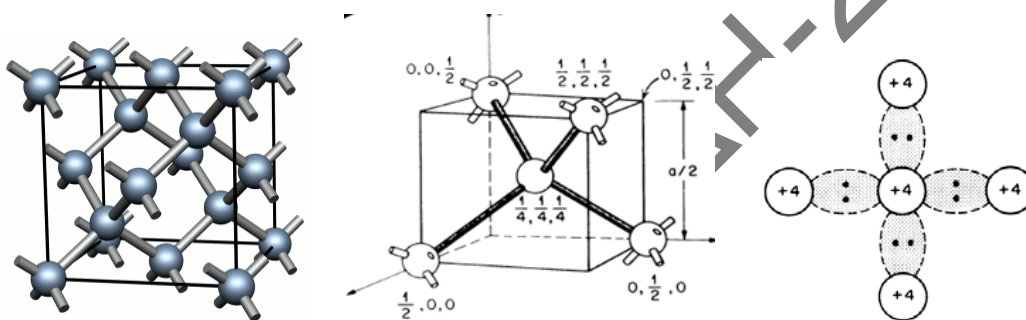
Είναι υλικά που η ειδική ηλεκτρική αντίστασή τους παίρνει τιμές μεταξύ  $10^{-5}$  και  $10^6 \Omega \cdot \text{m}$  (στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος), δηλαδή ενδιάμεσες τιμές ανάμεσα στους μεταλλικούς αγωγούς (περίπου  $10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ ) και στους μονωτές (από  $10^{12}$  ως  $10^{20} \Omega \cdot \text{m}$ ). Οι ηλεκτρικές ιδιότητες αυτών των υλικών είναι πολύ ευαίσθητες στην παρουσία ακόμη και ασήμαντων συγκεντρώσεων προσμίξεων. Στους ενδογενείς ημιαγωγούς, οι ημιαγωγικές ιδιότητες βασίζονται στην ενυπάρχουσα ηλεκτρονική δομή των καθαρών υλικών. Δηλαδή οφείλονται στην θερμική διέγερση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Όταν τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά καθορίζονται από τα άτομα προσμίξεων (ξένα άτομα) στο κρυσταλλικό πλέγμα του μητρικού υλικού, ή άλλες δομικές ατέλειες ή από την απόκλιση από την κανονική στοιχειομετρική σύνθεση του υλικού, οι ημιαγωγοί λέγονται *εξωγενείς*.

Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των ημιαγωγών είναι ισχυρή συνάρτηση της θερμοκρασίας: ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας σε αντίθεση με τα μέταλλα. Κοντά στο απόλυτο μηδέν, οι ημιαγωγοί γίνονται μονωτές ενώ τα μέταλλα γίνονται υπεραγωγοί. Επιπλέον, η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των ημιαγωγών μεταβάλλεται κατά πολλές τάξεις μεγέθους με την προσθήκη προσμίξεων.

Η τεχνολογία των ημιαγωγών προκάλεσε πραγματική επανάσταση στην Ηλεκτρονική βιομηχανία με την κατασκευή των διαφόρων τύπων τρανζίστορ καθώς και των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και των ολοκληρωμένων υποσυστημάτων. Μερικοί από τους βιομηχανικά σημαντικότερους ημιαγωγούς είναι: Si, Ge, GaAs, InSb, InP, GaP, ZnS, CdS, PbS, PbTe, SiC, Se, Cu<sub>2</sub>O, κ.ά. Είναι γνωστή σήμερα η σπουδαιότητα των ημιαγωγικών ηλεκτρονικών στοιχείων στον τομέα Τηλεπικοινωνιών και της Πληροφορικής όπου το τεράστιο φάσμα των εφαρμογών τους οφείλεται αποκλειστικά στην χρησιμοποίηση των τρανζίστορ. Εκτός αυτού η αυξανόμενη αυτοματοποίηση στους διάφορους κλάδους της Βιομηχανίας απαιτεί τη χρήση ειδικών ηλεκτρονικών στοιχείων για τον έλεγχο διαφόρων διαδικασιών.

#### 6.2. Αμιγείς ημιαγωγοί

Ο ευρύτερα χρησιμοποιούμενος ημιαγωγός σήμερα είναι το πυρίτιο (Si) και λιγότερο το γερμάνιο (Ge) λόγω του υψηλού κόστους. Και τα δύο στοιχεία ανήκουν στην ομάδα IV του περιοδικού πίνακα, έχουν την κυβική δομή του διαμαντιού, σύνταξη τετραεδρική και δεσμούς ομοιοπολικούς. Το πλέγμα Bravais του διαμαντιού είναι το ολοεδρικά κεντρωμένο κυβικό (fcc). Η βάση αποτελείται από δύο όμοια άτομα C στις πλεγματικές θέσεις  $(0, 0, 0)$  και  $(1/4, 1/4, 1/4)$ . Η συμβατική μοναδιαία κυψελίδα περιέχει οκτώ όμοια άτομα (τέσσερα πλεγματικά σημεία ανά κυψελίδα του fcc πλέγματος x δύο όμοια άτομα της βάσης σε κάθε πλεγματικό σημείο = οκτώ όμοια άτομα ανά κυψελίδα). Στο σχήμα 6.1 φαίνεται η τετραεδρική διάταξη των ομοιοπολικών δεσμών στο διαμάντι. Κάθε άτομο έχει τέσσερα πλησιέστερα γειτονικά όμοια άτομα και δώδεκα αμέσως επόμενα γειτονικά όμοια άτομα. Η δομή αυτή έχει μικρή σχετικά πυκνότητα, αφού μόνο το 34% του διαθέσιμου όγκου της είναι κατειλημμένο από άτομα.



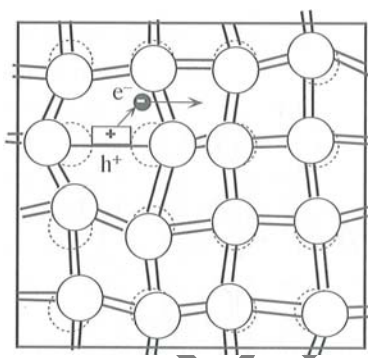
**Σχήμα 6.1.** Κρυσταλλική δομή του διαμαντιού με την τετραεδρική διάταξη των δεσμών β). Το βασικό τετράεδρο Si, κάθε άτομο και τα 4 πλησιέστερα άτομα (με τις ατομικές συντεταγμένες), γ) Σχηματική αναπαράσταση αυτού στο επίπεδο

Μερικές ομοιοπολικές ενώσεις που αποτελούνται από στοιχεία των ομάδων III και V, δηλαδή συνδυασμός ενός τρισθενούς στοιχείου και ενός πεντασθενούς στοιχείου είναι ημιαγωγοί (λέγονται ημιαγωγοί III-V, π.χ. InSb, GaAs κ.ά.). Η δομή τους σχετίζεται με την κυβική δομή του διαμαντιού και παρουσιάζουν μεγάλα ενεργειακά χάσματα. Ενώσεις που αποτελούνται από στοιχεία των ομάδων II και VI, δηλαδή συνδυασμός ενός δισθενούς και ενός εξασθενούς στοιχείου είναι επίσης ημιαγωγοί (λέγονται ημιαγωγοί II-VI, π.χ. ZnS, CdS κ.ά.). Οι ενώσεις αυτές έχουν περισσότερο ιοντικό χαρακτήρα και επομένως μεγαλύτερα ενεργειακά χάσματα.

### 6.3. Ενδογενής αγωγιμότητα - Αμιγείς ημιαγωγοί

Στην ενότητα αυτή θα εξετάσουμε την ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός αμιγούς (καθαρού) ημιαγωγικού κρυστάλλου χρησιμοποιώντας το μοντέλο του ομοιοπολικού δεσμού, δηλαδή το ατομιστικό, καθώς και το μοντέλο των ενεργειακών ζωνών.

Όπως αναφέραμε προηγούμενα, στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός η ζώνη σθένους στους ενδογενείς ημιαγωγούς είναι πλήρης και η ζώνη αγωγιμότητας κενή και χωρίζονται από ένα σχετικά στενό ενεργειακά απαγορευτικό χάσμα, γενικά μικρότερο από 4eV (σχήμα 6.4α). Οι ημιαγωγοί στη θερμοκρασία αυτή συμπεριφέρονται σαν μονωτές. Οι ζώνες σθένους στα ημιαγωγικά στοιχεία, πυρίτιο και το γερμάνιο αντιστοιχούν στις  $sp^3$  υβριδικές ενεργειακές στάθμες των απομονωμένων ατόμων, και είναι πλήρως συμπληρωμένες (για  $T=0K$ ). Όταν προσφερθεί θερμική ενέργεια, τα άτομα του κρυστάλλου βρίσκονται σε διαρκή ταλάντωση. Το γεγονός αυτό έχει ως συνέπεια την περιοδική παραμόρφωση των δεσμών μεταξύ των ατόμων. Είναι δυνατό τα άτομα μίας περιοχής να κινούνται σε μια χρονική στιγμή κατά τέτοιο τρόπο, ώστε ένας δεσμός να παραμορφωθεί τόσο πολύ ώστε τελικά να σπάσει (σχήμα 6.2). Μ' αυτόν τον τρόπο, αποβάλλεται ένα ηλεκτρόνιο από το δεσμό και μεταβαίνει στη ζώνη αγωγιμότητας και γίνεται ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας. Η κενή ηλεκτρονική κατάσταση που δημιουργείται λόγω της απελευθέρωσης του ηλεκτρονίου είναι αυτό που ονομάζουμε οπή στη ζώνη σθένους.



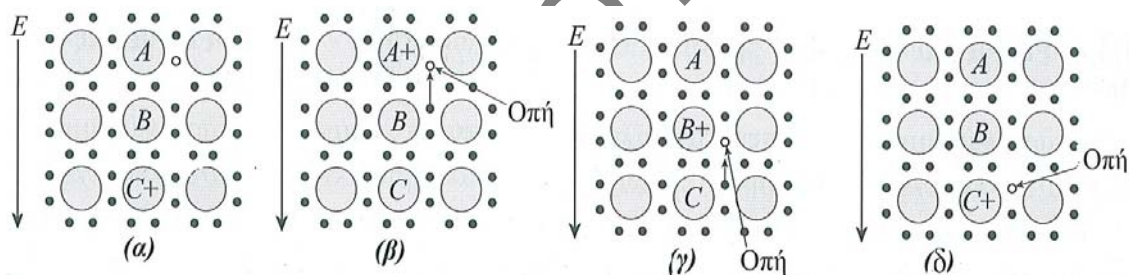
**Σχήμα 6.2.** Οι θερμικές ταλαντώσεις των ατόμων μπορούν να προκαλέσουν το σπάσιμο των δεσμών δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων –οπών.

Με άλλα λόγια κάποια ηλεκτρόνια των δεσμών, τα ηλεκτρόνια σθένους, αποκτούν επιπλέον ενέργεια και απομακρύνονται από τους πυρήνες των ατόμων που ανήκουν και ελεύθερα πλέον θα κινηθούν μέσα στον κρύσταλλο (με κάποιες διαφοροποιήσεις απλώς στη μάζα τους). Αυτό σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους (ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας) πηγαίνουν στη ζώνη αγωγιμότητας και γίνονται *ηλεκτρόνια αγωγιμότητας* (δηλαδή γίνονται *κατ' ουσία ελεύθερα*). Με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου στον ημιαγωγό θα προκληθεί μικρό ρεύμα (πολύ μικρότερου του ρεύματος που διαρρέει αγωγό). Το ρεύμα αυτό αυξάνει με τη θερμοκρασία.

### Η έννοια της οπής

Οι οπές αποτελούν ένα νέο στοιχείο στην αγωγιμότητα των ημιαγωγών. Για κάθε διεγερμένο ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας αφήνεται πίσω ένα έλλειμμα σ' έναν

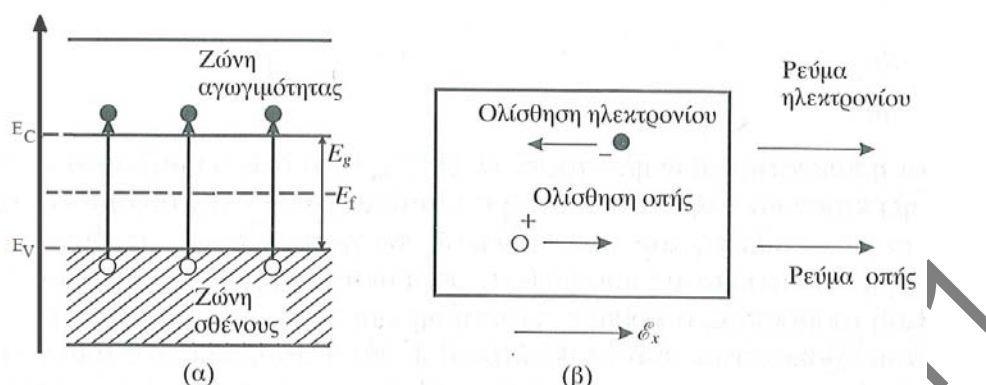
από τους ομοιοπολικούς δεσμούς, ή στις ενεργειακές ζώνες, μία μη κατειλημμένη (κενή) κατάσταση στη ζώνη σθένους. Κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου, η θέση αυτή του απουσιάζοντος ηλεκτρονίου στο εσωτερικό του κρυσταλλικού πλέγματος μπορεί να θεωρηθεί ως μετακινούμενη, λόγω της κίνησης των άλλων ηλεκτρονίων σθένους που επαναλαμβάνόμενα τοποθετούνται στον ασυμπλήρωτο δεσμό. Αυτή η διαδικασία διευκολύνεται με τη θεώρηση ενός απουσιάζοντος ηλεκτρονίου σθένους, ως ένα θετικά φορτισμένο σωματίδιο που ονομάζεται οπή. Η οπή θεωρείται ότι έχει θετικό φορτίο, ίσο απόλυτα προς το φορτίο του ηλεκτρονίου, δηλαδή  $(+1,6 \times 10^{-19} \text{Cb})$ , και με φαινόμενη μάζα (ενεργός)  $m_h^*$  λίγο μικρότερη από τη φαινομένη μάζα του ηλεκτρονίου  $m_e^*$ . Επομένως, με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου τα διαγειρόμενα ηλεκτρόνια και οι οπές μετακινούνται σε αντίθετες διευθύνσεις (στο σχήμα 6.3 παριστάνεται σχηματικά η κίνηση αυτή: ένα ηλεκτρόνιο από γειτονικό προς την οπή δεσμό, μετακινείται και εξουδετερώνει την οπή. Τότε όμως, ενώ η οπή αυτή θα εξαφανιστεί, στη θέση που έφυγε το ηλεκτρόνιο θα εμφανιστεί μία άλλη. Έτσι φαίνεται σαν να κινήθηκε η οπή προς αντίθετη κατεύθυνση από αυτή που κινήθηκε το ηλεκτρόνιο). Βέβαια όταν δεν υπάρχει εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, οι κινήσεις αυτές είναι τυχαίες.



**Σχήμα 6.3.** Σχηματική παράσταση της κίνησης των οπών και ηλεκτρονίων σθένους σε ενδογενές πυρίτιο με χρήση του ατομιστικού μοντέλου α) πριν τη διέγερση ( $T=0\text{K}$ ), β), γ) και δ) μετά τη διέγερση για  $T \gg 0\text{K}$  οι επακόλουθες κινήσεις της οπής ως απόκριση σε εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο (στο σχήμα δεν παριστάνεται η κίνηση του ελεύθερου ηλεκτρονίου).

Το ενεργειακό διάγραμμα ενδογενούς ημιαγωγού σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες του απόλυτου μηδενός απεικονίζεται στο σχήμα 6.4. Η θερμική ενέργεια διεγείρει ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, οπότε δημιουργούνται ελεύθερα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και ισάριθμες οπές στη ζώνη σθένους. Η ύπαρξη μιας εξωτερικής πηγής τάσης αναγκάζει τα ελεύθερα ηλεκτρόνια να κινούνται στη ζώνη αγωγιμότητας σε αντίθετη διεύθυνση μ' αυτή του εξωτερικού πεδίου, και τις οπές να κινούνται στη ζώνη σθένους προς τη διεύθυνση του πεδίου. Επειδή η θερμική ροή προκαλεί τη δημιουργία πολλών ζευγών

ηλεκτρονίων-οπών, παρατηρούμε μόνιμη ροή ηλεκτρονίων αγωγιμότητας (στη ζώνη αγωγιμότητας) και ισάριθμων οπών στη ζώνη σθένους.



**Σχήμα 6.4.** Δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών λόγω θερμικής διέγερσης των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας (συνήθως λαμβάνεται  $E_V=0$ ) και β) μετατόπιση ηλεκτρονίων και οπών με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου.

Συμπερασματικά στους ημιαγωγούς υπάρχουν δύο δρόμοι κίνησης των ηλεκτρικών φορτίων. Ο συνήθης δρόμος των ελεύθερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και ο δεύτερος δρόμος στη ζώνη σθένους που κινούνται οι οπές.

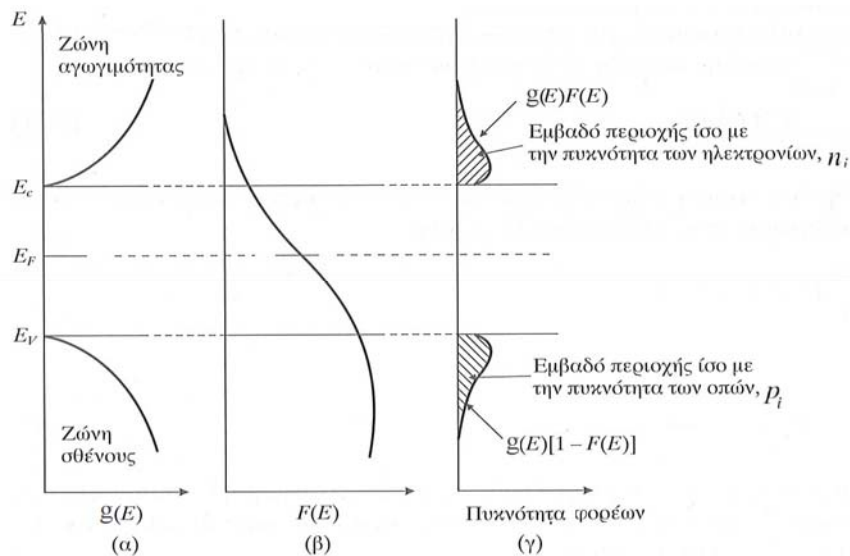
#### 6.4. Συγκέντρωση φορέων στους ενδογενείς ημιαγωγούς : $n_0$ , $p_0$ και Στάθμη Fermi $E_F$

Για τη διεξαγωγή μιας αναλυτικής έκφρασης για την αγωγιμότητα απαιτείται ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων και οπών. Η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας υπολογίζεται, εάν γνωρίζουμε την πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων  $g_c(E)$  στη ζώνη και την πιθανότητα  $f$  καθεμιά απ' αυτές τις καταστάσεις να είναι κατειλημμένη από ένα ηλεκτρόνιο  $F(E)$ , από τη σχέση:

$$n_o = \int_{E_c}^{\infty} g(E) \cdot F(E) \cdot d(E) \quad 6.1$$

Η σχέση αυτή είναι ανάλογη με την εξ(4.7) που χρησιμοποιείται για τα μέταλλα. Στο σχήμα 6.5 δίνεται διαγραμματικά ο υπολογισμός της συγκέντρωσης ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και των οπών στη ζώνη σθένους. Η κορυφή της ζώνης σθένους λαμβάνεται σαν μηδενική ενέργεια αναφοράς ( $E_V=0$ ), οπότε το ενεργειακό χάσμα  $E_g=E_C-E_V=E_C$ . Στο σχήμα 6.5 φαίνεται ότι μόνο ένα μικρό κλάσμα των ενεργειακών

καταστάσεων στη ζώνη αγωγιμότητας/ζώνη σθένους είναι κατειλημμένο από ηλεκτρόνια/οπές, αντίστοιχα.



**Σχήμα 6.5.** Αναπαράσταση στο ενεργειακό διάγραμμα: α) πυκνότητα καταστάσεων, β) κατανομή Fermi-Dirac και γ) συγκέντρωση φορέων (δεξιά) για ενδογενή ημιαγωγό σε θερμική ισορροπία

Η πυκνότητα των καταστάσεων (διαθέσιμες για τα ηλεκτρόνια) στη μονάδα όγκου του ημιαγωγού στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, δηλαδή για τιμές της ενέργειας όχι πολύ μεγαλύτερες από την  $E_c$ , δίνεται από τη σχέση

$$g_e(E) = \frac{\pi}{2} \left( \frac{\sqrt{8m_e}}{h} \right)^3 \cdot (E - E_g)^{1/2} \quad 6.2$$

Η συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac  $F(E)$  δίνεται από τη σχέση

$$F(E) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)} + 1} \quad 6.3$$

Η στάθμη Fermi  $E_F$  βρίσκεται κοντά στο μέσον του ενεργειακού χάσματος (οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων και των οπών είναι ίσες), οπότε έχουμε:

$$E - E_F \approx \frac{E_g}{2} \gg kT \Rightarrow F(E) = e^{\left(\frac{E_F - E}{kT}\right)} \quad 6.4$$

Η πιθανότητα κατάληψης μειώνεται εκθετικά με την ενέργεια και έτσι ουσιαστικά μας ενδιαφέρει το άκρο  $E_c$  της ζώνης αγωγιμότητας. Από τις εξ(6.2) και (6.4) με κατάλληλη μαθηματική επεξεργασία παίρνομε για τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων:

$$n_o = N_c \cdot F(E) = N_c e^{\left(\frac{E_c - E_F}{kT}\right)} \text{ cm}^{-3} \quad 6.5$$

$$\text{και } N_c = 2 \cdot \left( \frac{2\pi \cdot m_e^* \cdot kT}{h^2} \right)^{3/2} \text{ cm}^{-3} \quad 6.6$$

όπου  $m_e^*$ ,  $k$ ,  $h$ ,  $T$  είναι φυσικές σταθερές: ενεργός μάζα ηλεκτρονίου, σταθερά Boltzmann, σταθερά Planck, απόλυτη θερμοκρασία. Η ποσότητα  $N_c$  λέγεται *ενεργός πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων της ζώνης αγωγιμότητας (Z.A)*.

Με ανάλογη μαθηματική επεξεργασία προκύπτει και η σχέση που δίνει τη *συγκέντρωση των οπών* στη ζώνη σθένους:

$$p_o = N_v \cdot e^{-\left(\frac{E_c - E_F}{kT}\right)} \text{ cm}^{-3} \quad 6.7$$

$$\text{με } N_v = 2 \cdot \left( \frac{2\pi \cdot m_h^* \cdot kT}{h^2} \right)^{3/2} \text{ cm}^{-3} \quad 6.8$$

Η ποσότητα  $N_v$  λέγεται *ενεργός πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων της ζώνης σθένους Z.Σ*. Με τον όρο *ενεργός* εννοούμε την πυκνότητα των καταστάσεων που μπορούν να καταληφθούν από ηλεκτρόνια ή οπές και αυτές είναι κοντά στα άκρα της ζώνης αγωγιμότητας ή ζώνης σθένους, αντίστοιχα (βλέπε σχήμα 6.5). Για να υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις φορέων αρκεί να πάρουμε το γινόμενο της ενεργού πυκνότητας καταστάσεων στις ζώνες αγωγιμότητας/σθένους επί την πιθανότητα να εί ναι κατειλημένη με ηλεκτρόνιο/οπή η  $E_c / E_v$  (με βάση τη προσέγγιση Boltzmann).

Σε έναν ενδογενή ημιαγωγό τα ηλεκτρόνια και οι οπές δημιουργούνται κατά ζεύγη,

$$n_o = p_o = n_i \quad 6.9$$

Πολλαπλασιάζοντας τις εξ(6.5) και (6.7) κατά μέλη και από την εξ((6.9) παίρνουμε τη σχέση:

$$n_i^2 = p_o \cdot n_o = N_c N_v \exp\left(\frac{E_v - E_c}{kT}\right) = N_c N_v e^{-\left(\frac{E_g}{kT}\right)} \text{ cm}^{-6} \quad 6.10$$

όπου  $E_g = E_c - E_v$ . Η σχέση αυτή μας δίνει την *ενδογενή συγκέντρωση των ηλεκτρονίων/οπών σε συνάρτηση του ενεργειακού χάσματος και της θερμοκρασίας*:

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \cdot e^{-\left(\frac{E_g}{2kT}\right)} \text{ cm}^{-3} \quad 6.11$$

Η θέση της στάθμης Fermi  $E_{Fi}$  μέσα στο ενεργειακό χάσμα υπολογίζεται από:

$$E_{Fi} = \frac{E_g}{2} + \frac{kT}{2} \cdot \ln\left(\frac{N_v}{N_c}\right) = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} kT \cdot \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right) eV \quad 6.12$$

**επειδή  $N_v \sim N_c$  η  $E_{Fi}$  βρίσκεται στο μέσον περίπου του ενεργειακού χάσματος.**

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συγκέντρωσης  $n_i$  από τις παραμέτρους  $N_c, N_v$  είναι πολύ μικρή  $T^{3/2}$ , μπορούμε να δείξουμε την ισχυρή εκθετική εξάρτηση από τη θερμοκρασία με τη σχέση:

$$n_i = A_0 \cdot T^{3/2} \cdot \exp(-E_g / 2kT) \text{ cm}^{-3} \quad 6.13$$

όπου  $A_0$  είναι μία σταθερά (ανεξάρτητη της  $T$ ) και  $E_g$  το ενεργειακό χάσμα (η ενέργεια που απαιτείται για να σπάσει ο ομοιοπολικός δεσμός).

Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί το σπάσιμο περισσότερων δεσμών, με αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των οπών και ηλεκτρονίων. Το σπάσιμο των δεσμών είναι δυνατόν να γίνει επίσης με φωτόνια ή με τη βοήθεια πολύ ισχυρών ηλεκτρικών πεδίων ή ακόμη και με σωματίδια που κινούνται με μεγάλη ταχύτητα. Στην παραπάνω σχέση (6.13) μπορούμε να δούμε ότι η  $n_i$  είναι μεγαλύτερη για ημιαγωγούς με μικρότερο  $E_g$ .

### 6.5. Ημιαγωγοί με προσμίξεις (εξωγενείς)

Όταν σε ένα καθαρό ημιαγωγό, προσθέσουμε μία μικρή ελεγχόμενη ποσότητα πρόσμιξης, αυξάνει σημαντικά ο αριθμός των ελεύθερων φορτισμένων φορέων και επομένως η μεταβολή της αγωγιμότητάς του θα είναι σημαντική. Το φαινόμενο αυτό της προσθήκης προσμίξεων (γνωστό ως doping) με αντικατάσταση ατόμων του ημιαγωγού με άλλα άτομα διαφορετικού σθένους, δημιουργεί έναν εξωγενή ή εμπλουτισμένο ημιαγωγό. Η συνηθισμένη συγκέντρωση πρόσμιξης είναι της τάξης του 1 ατόμου πρόσμιξης για  $10^6$  έως  $10^8$  άτομα ημιαγωγού, π.χ. Si. Η ελεγχόμενη εισαγωγή πρόσμιξης, για την κατασκευή ημιαγωγών με τις επιθυμητές ηλεκτρικές ιδιότητες, είναι μία από τις πιο σημαντικές διεργασίες για την κατασκευή ημιαγωγικών διατάξεων και κυκλωμάτων, στο πεδίο των εφαρμογών των ημιαγωγών στη βιομηχανία ηλεκτρονικών.

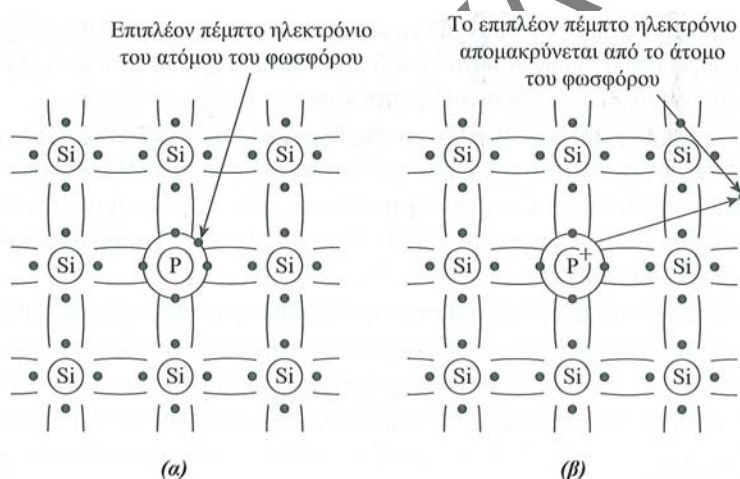
#### Ημιαγωγοί τύπου n

Η προσθήκη ατόμων πεντασθενών στοιχείων της ομάδας VA, π.χ. ο φωσφόρος, το αρσενικό, το αντιμόνιο, το βισμούθιο, σε ημιαγωγούς της ομάδας IVA όπως το πυρίτιο, έχει ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων



στη ζώνη αγωγιμότητας να είναι πολύ μεγαλύτερη απ' αυτή για τις ελεύθερες σπές στη ζώνη σθένους. Στην περίπτωση αυτή ο ημιαγωγός είναι τύπου-n, που σημαίνει ότι στις διεργασίες αγωγής ηλεκτρικού ρεύματος στους ημιαγωγούς αυτούς κυριαρχούν τα ηλεκτρόνια. Παρακάτω θα εξηγήσουμε ποιοτικά τα φαινόμενα με τη χρήση του ατομιστικού μοντέλου καθώς και του μοντέλου των ενεργειακών ζωνών.

Το σχήμα 6.6 παριστάνει την δημιουργία ενός ηλεκτρονίου αγωγιμότητας στο πυρίτιο από άτομα φωσφόρου P. Ένα άτομο Si έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους, καθένα από αυτά σχηματίζει ομοιοπολικό δεσμό με ένα από τα τέσσερα γειτονικά άτομα Si. Εάν αντικαταστήσουμε ένα μητρικό άτομο πυριτίου με ένα άτομο φωσφόρου, που έχει πέντε ηλεκτρόνια σθένους, τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους του P θα σχηματίσουν τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς με τα τέσσερα μη ζευγαρωμένα ηλεκτρόνια των τεσσάρων γειτονικών ατόμων Si, ενώ το πέμπτο ηλεκτρόνιο σθένους του P, θα είναι χαλαρά συνδεδεμένο στην περιοχή γύρω από το άτομο P μέσω μίας ασθενούς ηλεκτροστατικής έλξης. Η ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου είναι τόσο μικρή  $\approx 0,001-0,05\text{eV}$ , οπότε είναι εύκολο να απομακρυνθεί από το άτομο πρόσμιξης.

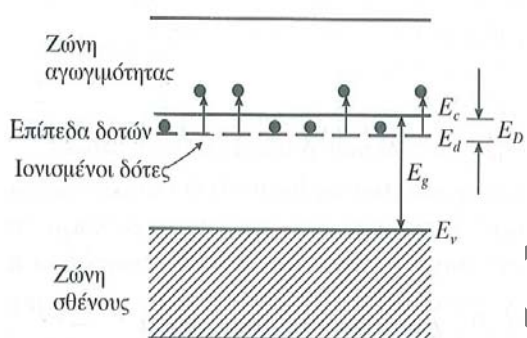


**Σχήμα 6.6.** Σχηματική αναπαράσταση ενός ημιαγωγού πυριτίου (Si) τύπου-n όπου ένα άτομο Si έχει αντικατασταθεί από ένα άτομο πρόσμιξης φωσφόρου (P): α) Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και β) Σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες ( $T \gg 0\text{K}$ ), όπου το άτομο P είναι ιονισμένο (θετικό ιόν).

Στη θερμοκρασία δωματίου πρακτικά όλα τα άτομα του P χάνουν το αδέσμευτο ηλεκτρόνιο τους, δηλαδή γίνονται θετικά ιόντα. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι πλέον ελεύθερα ή ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Στην περίπτωση αυτή τα άτομα του P λέγονται δότες. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες το πέμπτο αυτό ηλεκτρόνιο είναι στενά συνδεδεμένο με το άτομο του P (σχήμα 6.6α).

Η ενεργειακή κατάσταση ενός τέτοιου ηλεκτρονίου μπορεί να παρασταθεί στο διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών στο σχήμα 6.7. Για κάθε ένα από τα χαλαρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια των ατόμων πρόσμιξης (που δε μετέχουν στο δεσμό) υπάρχει

μία μόνο ενεργειακή κατάσταση  $E_d$  μέσα στο ενεργειακό χάσμα, ακριβώς κάτω από τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας. Οι καταστάσεις αυτές είναι όλες κατειλημένες στο απόλυτο μηδέν. Η ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων αντιστοιχεί στην ενέργεια  $E_D = E_C - E_d \cong 0,04 \text{ eV}$ , που απαιτείται για να διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο από μία από αυτές τις καταστάσεις των ατόμων πρόσμιξης σε μία κενή κατάσταση μέσα στη ζώνη αγωγιμότητας. Κάθε διεγερση παρέχει ένα μόνο ηλεκτρόνιο στην ζώνη αγωγιμότητας, και μία πρόσμιξη αυτού του τύπου ονομάζεται *δότης*. Στη θερμοκρασία δωματίου, η θερμική ενέργεια είναι αρκετή για να διεγείρει σχεδόν όλα τα ηλεκτρόνια από τις καταστάσεις αυτές των δοτών στις κενές καταστάσεις της ζώνης αγωγιμότητας. Έτσι ο αριθμός των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι μεγαλύτερος από τον αριθμό οπών στη ζώνη σθένους (ενδογενείς οπές), οπότε τα ηλεκτρόνια είναι *φορείς πλειονότητας*, ενώ οι οπές είναι *φορείς μειονότητας*.



**Σχήμα 6.7.** Παράσταση της ενεργειακής κατάστασης μιας πρόσμιξης αντικατάστασης τύπου δότη στο ενεργειακό χάσμα ενός ημιαγωγού της ομάδας IV.

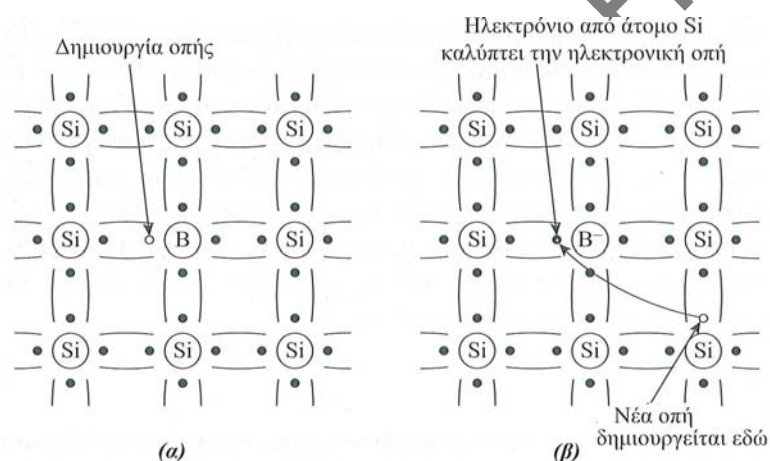
Σε υψηλές όμως θερμοκρασίες είναι δυνατόν ο αριθμός των ηλεκτρονίων που διεγείρονται από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας (ενδογενείς φορείς) να είναι μεγαλύτερος από τον αριθμό των ηλεκτρονίων που προκύπτει από τους ιονισμένους δότες, οπότε ο ημιαγωγός συμπεριφέρεται σαν ενδογενής. Η θερμοκρασία αυτή είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερο είναι το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού.

### Ημιαγωγοί τύπου p

Θα εξετάσουμε τώρα την περίπτωση ενός καθαρού ημιαγωγικού κρυστάλλου π.χ. Si, στον οποίο προσθέτουμε άτομα τρισθενούς στοιχείου, όπως βόριο (B), ίνδιο (In), και αλουμίνιο (Al). Τα τρία ηλεκτρόνια σθένους π.χ. του βορίου θα σχηματίσουν ομοιοπολικούς δεσμούς με τρία γειτονικά άτομα Si. Όμως δεν μπορεί να υπάρξει τέταρτος ομοιοπολικός δεσμός, γιατί στο άτομο της πρόσμιξης δεν υπάρχει τέταρτο ηλεκτρόνιο. Ένα τέτοιο έλλειμα μπορεί να θεωρηθεί ως οπή που είναι ασθενώς συνδεδεμένη με το άτομο πρόσμιξης. Αυτή η οπή μπορεί να αποδεσμευτεί από το άτομο πρόσμιξης με τη μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου από ένα γειτονικό ομοιοπολικό δεσμό (σχήμα 6.8). Στην ουσία το ηλεκτρόνιο και η οπή ανταλλάσσουν θέσεις. Το άτομο δηλαδή του B θα προσλάβει το ηλεκτρόνιο αυτό και θα γίνει αρνητικό ιόν. Στη

θέση όμως του δεσμού από τον οποίο έφυγε το ηλεκτρόνιο, θα μείνει μία οπή. Μία μετακινούμενη οπή θεωρείται ότι συμμετέχει στην ηλεκτρική αγωγιμότητα, με τρόπο ανάλογο του διεγερμένου ηλεκτρονίου δότη.

Με την προσθήκη λοιπόν ατόμων αποδέκτη, μπορούμε σε θερμοκρασίες διαφορετικές από το απόλυτο μηδέν να έχουμε οπές και ακίνητα αρνητικά ιόντα. Μερικοί πάλι από τους δεσμούς του καθαρού υλικού μπορούν να σπάσουν και να δημιουργηθούν ζεύγη οπών και ελευθέρων ηλεκτρονίων. Έτσι μέσα στο υλικό έχουμε ακίνητα αρνητικά ιόντα και φορείς που είναι: 1) οπές που προέρχονται από τα ηλεκτρόνια δεσμών που έφυγαν και προσκολλήθηκαν η καθεμιά σ' ένα από τα άτομα του τρισθενούς στοιχείου, 2) οπές που προέρχονται από ηλεκτρόνια δεσμών που έγιναν ελεύθερα και τα ελεύθερα αυτά ηλεκτρόνια. Οι οπές είναι περισσότερες από τα ηλεκτρόνια, έχουμε δηλαδή πλειονότητα φορέων από οπές και μειονότητα από ηλεκτρόνια. Οι ημιαγωγοί αυτοί λέγονται τύπου *p*. Το σύνολο βέβαια είναι ηλεκτρικά ουδέτερο, γιατί πάλι τα θετικά φορτία είναι απόλυτα ίσα με τα αρνητικά.

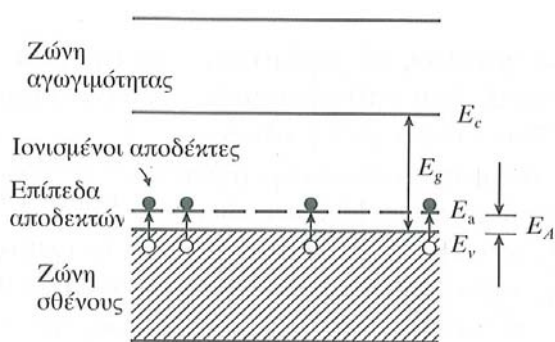


**Σχήμα 6.8.** Αναπαράσταση ενός ημιαγωγού Si τύπου-p όπου ένα άτομο Si έχει αντικατασταθεί από ένα άτομο πρόσμιξης βορίου (B): α) Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. β) Σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες ( $T \gg 0K$ ), όπου το άτομο της πρόσμιξης είναι ιονισμένο (αρνητικό ιόν).

Η δημιουργία των οπών αναπαριστάνονται και μέσω του μοντέλου των ενεργειακών ζωνών. Κάθε άτομο πρόσμιξης αυτού του τύπου εισάγει μία ενεργειακή κατάσταση  $E_a$  μέσα στο ενεργειακό χάσμα των ζωνών, πάνω και μάλιστα πολύ κοντά, από την κορυφή της ζώνης σθένους (σχήμα 6.9). Μία οπή θεωρείται ότι δημιουργείται στη ζώνη σθένους λόγω της θερμικής διέγερσης ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στην κατάσταση πρόσμιξης μέσα στο ενεργειακό χάσμα (σχήμα 6.9). Έτσι, παράγεται μόνο μία οπή (ένας φορέας φορτίου) στη ζώνη σθένους. Η πρόσμιξη αυτού του τύπου λέγεται αποδέκτης, επειδή μπορεί να δεχθεί ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους, αφήνοντας πίσω μία οπή. Η ενεργειακή κατάσταση που εισάγεται από

κάθε άτομο μ' αυτόν τον τύπο πρόσμιξης ονομάζεται *κατάσταση αποδέκτη* και η ενεργειακή διαφορά της από τη ζώνη σθένους είναι  $E_A = E_a - E_v \approx 0,015 eV$ . Αν προσφέρουμε αυτή τουλάχιστον την ενέργεια, τότε ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους θα καταλάβουν τη στάθμη αυτή και θα δημιουργήσουν ιόντα, ενώ μέσα στη ζώνη σθένους θα δημιουργηθούν οπές. Με προσφορά όμως μεγαλύτερης ενέργειας ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους μπορούν να μεταπηδήσουν (διεγείρονται) στην ζώνη αγωγιμότητας. Κι αυτά τα ηλεκτρόνια θα αφήσουν αντίστοιχες οπές, μέσα στη ζώνη σθένους.

Σε αυτού του τύπου εξωγενή αγωγή, οι οπές στη ζώνη σθένους βρίσκονται σε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από ότι τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας (δηλαδή  $p \gg n$ ) και ο ημιαγωγός ονομάζεται τύπου-p, εξαιτίας των θετικά φορτισμένων σωματιδίων, που είναι υπεύθυνα για την ηλεκτρική αγωγή. Και εδώ η παρουσία του αποδέκτη αυξάνει σε πολύ μεγάλο βαθμό την αγωγιμότητα σε σχέση με τον καθαρό ημιαγωγό.



**Σχήμα 6.9.** Παράσταση της ενεργειακής κατάστασης μίας πρόσμιξης αντικατάστασης τύπου δότη στο ενεργειακό χάσμα ενός ημιαγωγού της ομάδας IV.

### Νόμος Δράσης -Μάζας

Προηγουμένως αναφέραμε ότι η προσθήκη προσμίξεων τύπου-n προκαλεί μείωση του αριθμού των οπών. Όμοια, η εισαγωγή προσμείξεων τύπου-p κάνει τη συγκέντρωση ελεύθερων ηλεκτρονίων μικρότερη απ' ότι στον φυσικό (καθαρό) ημιαγωγό. Η θεωρητική ανάλυση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι σε θερμική ισορροπία, το γινόμενο των ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών είναι σταθερό ανεξάρτητα από το ποσό εισαγωγής πρόσμιξης δότη ή αποδέκτη. Η σχέση αυτή ονομάζεται *νόμος δράσης -μάζας* και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$n \cdot p = n_i^2 \quad 6.14$$

Η ενδογενής (φυσική) συγκέντρωση  $n_i$  είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας. Έχουμε το σημαντικό αποτέλεσμα ότι η προσθήκη προσμίξεων όχι μόνο μεγαλώνει την αγωγιμότητα, αλλά ακόμη δημιουργεί έναν ημιαγωγό όπου οι φορείς ηλεκτρικού φορτίου είναι κυρίως οπές ή κυρίως ηλεκτρόνια. Σε ημιαγωγό τύπου-n, τα ηλεκτρόνια ονομάζονται *φορείς πλειονότητας* και οι οπές ονομάζονται *φορείς μειονότητας*. Σε

υλικό τύπου-p, οι οποίες είναι φορείς πλειονότητας και τα ηλεκτρόνια οι φορείς μειονότητας.

### 6.6. Συγκέντρωση φορέων σε ημιαγωγούς με προσμίξεις

Αναφέραμε ότι χρειάζεται μόνον ένα μικρό ποσό ενέργειας για να ιονίσει τα άτομα των προσμίξεων. Οι θερμοκρασίες στις οποίες λειτουργούν κανονικά οι ηλεκτρονικές διατάξεις (>200 K) δίνουν αρκετή θερμική ενέργεια για να ιονισθούν σχεδόν όλες οι προσμίξεις. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με το νόμο δράσης-μάζας, μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε τις πυκνότητες φορτίου σ' έναν ημιαγωγό. Έστω  $N_D$  είναι η συγκέντρωση των ατόμων του δότη και  $N_A$  η συγκέντρωση των ατόμων του αποδέκτη. Επειδή οι προσμίξεις αυτές είναι ουσιαστικά όλες ιονισμένες, δημιουργούν πυκνότητες θετικών ιόντων και αρνητικών ιόντων  $N_D$  και  $N_A$ , αντίστοιχα. **Για να διατηρηθεί ο κρύσταλλος ηλεκτρικά ουδέτερος**, η συνολική πυκνότητα θετικού φορτίου πρέπει να είναι ίση με τη συνολική πυκνότητα των αρνητικών φορτίων, όπως εκφράζεται στη σχέση:

$$N_D + p = N_A + n \quad 6.15$$

Έστω τώρα ημιαγωγός τύπου n με συγκέντρωση δοτών  $N_D$  και μηδενική συγκέντρωση αποδεκτών  $N_A=0$  (ο αριθμός των ηλεκτρονίων είναι πολύ μεγαλύτερος από τον αριθμό των οπών  $n \gg p$ ). Εάν  $N_D \gg n_i$ , όπου  $n_i$  είναι η ενδογενής συγκέντρωση, δηλαδή μπορούμε να παραλείψουμε τα «ενδογενή» ηλεκτρόνια (ελεύθερα ηλεκτρόνια που οφείλονται στο σπάσιμο κάποιων δεσμών πυριτίου), τότε η συγκέντρωση των φορέων πλειονότητας (ηλεκτρόνια) στην ζώνη αγωγιμότητας,  $n$ , θα είναι :

$$n = N_D \quad 6.16$$

δηλαδή ο αριθμός των ηλεκτρονίων/ $m^3$  θα ισούται με τον αριθμό των ατόμων πρόσμιξης δότη  $/m^3$ . Η συγκέντρωση των οπών  $p$  στη ζώνη σθένους προκύπτει από την εξ(6.14) και είναι:

$$n \cdot p = n_i^2 \Rightarrow p = \frac{n_i^2}{n} \Rightarrow$$

$$p = \frac{n_i^2}{N_D} \text{ cm}^{-3} \quad 6.18$$

Για να υπολογίσουμε τη θέση της στάθμης Fermi εφαρμόζουμε τη σχέση 6.5 διαφοροποιημένη μόνο ως προς τη στάθμη Fermi (βρίσκεται πάνω από το  $E_g/2$ , βλέπε σχήμα 6.14) οπότε λαμβάνουμε :

$$n = N_D = N_c e^{-\left(\frac{E_C - E_F}{kT}\right)} \text{ ηλεκτρόνια /cm}^3 \Rightarrow E_C - E_F = kT \ln \frac{N_C}{N_D} eV \quad 6.17$$

Με τον ίδιο τρόπο, σε ημιαγωγό τύπου-p, με  $N_D=0$ , έχουμε:

$$p \cong N_A = N_v e^{-\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right)} \text{ οπές /cm}^3 \Rightarrow E_F - E_V = kT \ln \frac{N_V}{N_A} eV \quad 6.19$$

$$\text{και } n = \frac{n_i^2}{N_A} \text{ cm}^{-3} \quad 6.20$$

Είναι φανερό ότι με την προσθήκη επιπλέον προσμίξεων ίδιου τύπου (π.χ. δοτών ή αποδεκτών) στον ημιαγωγό, δηλαδή με εμπλουτισμό του ντοπαρίσματος, η θέση της στάθμης Fermi μετακινείται προς τις άκρα της ζώνης αγωγιμότητας ή σθένους.

### Αντιστάθμιση προσμίξεων

Υπάρχει η δυνατότητα προσθήκης δοτών σε ημιαγωγικό κρύσταλλο τύπου-p ή, αντίστροφα, προσθήκης δεκτών σε υλικό τύπου-n. Αν ο ημιαγωγός ντοπαριστεί από ίσες συγκεντρώσεις δοτών και αποδεκτών, παραμένει ενδογενής. Η οπή του αποδέκτη συνδυάζεται με το ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας του δότη ώστε να μην έχουμε ελεύθερους φορείς. Έτσι, από την εξ(6.15) με  $N_D = N_A$ , παρατηρούμε ότι  $p = n$ , και από την εξ(6.14) προκύπτει ότι  $n^2 = n_i^2$ , ή  $n = p = n_i$  ενδογενής (φυσική) συγκέντρωση.

Μία προέκταση των παραπάνω δείχνει ότι αν η συγκέντρωση των ατόμων του δότη που έχει προστεθεί σε ημιαγωγό τύπου-p ξεπεράσει τη συγκέντρωση του αποδέκτη  $N_D \gg N_A \gg n_i$ , το δείγμα μετατρέπεται από ημιαγωγός τύπου-p σε ημιαγωγό τύπου-n. Αντίστροφα, η προσθήκη επαρκούς αριθμού δεκτών σε δείγμα τύπου-n  $N_A \gg N_D \gg n_i$  έχει αποτέλεσμα ημιαγωγό τύπου-p. Γενικά έχουμε αλληλοεξουδετέρωση των ηλεκτρονίων και οπών μέχρι την εξάντληση των προσμίξεων με μικρότερη συγκέντρωση, δηλαδή έχουμε αντιστάθμιση προσμίξεων. Αυτό είναι ακριβώς που γίνεται στην κατασκευή των ημιαγωγικών διατάξεων, π.χ. transistor, ICs. Για να προσδιορίσουμε τη συγκέντρωση φορέων στις περιπτώσεις αυτές, το  $N_D$  αντικαθίσταται από το  $N_D - N_A$  στις εξ(6.17) και (6.18) όταν υλικό τύπου-p μετατρέπεται σε ημιαγωγό τύπου-n. Όμοια, όταν ημιαγωγός τύπου-n,

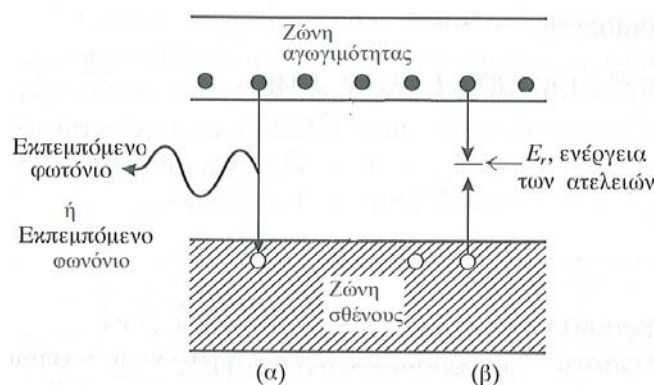
μετατρέπεται σε ημιαγωγό τύπου-p, το  $N_A$  στις εξ(6.19) και (6.20) αντικαθίσταται από το  $N_A - N_D$ .

Συνοπτικά, όταν υπάρχουν μαζί προσμίξεις δότη και αποδέκτη σε έναν ημιαγωγό, ανάλογα με το ποιο είδος πρόσμιξης βρίσκεται σε σημαντικά μεγαλύτερη αναλογία, χαρακτηρίζεται ο ημιαγωγός ως ημιαγωγός τύπου-n ή -p.

### Παραγωγή και επανασύνδεση φορέων

Σε φυσικό ημιαγωγό σε δεδομένη θερμοκρασία, ο αριθμός των οπών ισούται με τον αριθμό των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Η θερμική διέγερση δημιουργεί νέα ζευγάρια οπών-ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου σε δευτερόλεπτο, ενώ άλλα ζευγάρια οπών-ηλεκτρονίων εξαφανίζονται σαν αποτέλεσμα της επανασύνδεσης. Αυτό σημαίνει ότι ελεύθερα ηλεκτρόνια πέφτουν μέσα σε άδειους ομοιοπολικούς δεσμούς, με αποτέλεσμα την απώλεια ζευγαριών κινητών φορέων. Μ' άλλα λόγια, η επανασύνδεση πραγματοποιείται όταν ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας μεταβαίνει σε μία κενή κατάσταση στη ζώνη σθένους. Η ενέργεια που απελευθερώνεται στην επανασύνδεση, η οποία είναι περίπου ίση με το  $E_g$ , μπορεί να εκπεμφθεί ως φωτόνια ή να δοθεί ως θερμότητα στο κρυσταλλικό πλέγμα υπό μορφή κβαντισμένων δονήσεων πλέγματος, δηλαδή δημιουργούνται φωνόνια πλέγματος.

Η διαδικασία επανασύνδεσης μπορεί να γίνει με δύο τρόπους όπως απεικονίζεται στο σχήμα 6.10: 1) ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας κάνει μία μετάβαση άμεσα στη ζώνη σθένους για να επανασυνδεθεί με μία οπή. 2) η επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής πραγματοποιείται μέσω ενεργειακών καταστάσεων  $E_r$  στο ενεργειακό χάσμα, οι οποίες συνδέονται με τις καταστάσεις ατελειών του πλέγματος. Οποιαδήποτε τέτοια κατάσταση ατελειών μπορεί να παγιδεύσει ένα φορέα ενός τύπου και στη συνέχεια ένα φορέα του αντίθετου τύπου επιτρέποντάς τους έτσι να επανασυνδεθούν.



**Σχήμα 6.10.** Αναπαράσταση της επανασύνδεσης ηλεκτρονίου-οπής από α) ζώνη σε ζώνη και β) μέσω ατέλειας

Στη θερμική ισορροπία, ο ρυθμός δημιουργίας/γένεσης ζευγών ηλεκτρονίων/οπών,  $g$ , είναι ίσος με το ρυθμό επανασύνδεσης ζευγών ηλεκτρονίων/οπών,  $r$ , δηλαδή

$g=r$ . Ο ρυθμός επανασύνδεσης ζευγών ηλεκτρονίων/οπών,  $r$  είναι ανάλογος των δύο συγκεντρώσεων,

$$r = an_o p_o = an_i^2 = g \quad 6.21$$

Η εισαγωγή προσμίξεων διαταράσσει το σημείο θερμικής ισορροπίας, ο ρυθμός δημιουργίας  $g$  παραμένει αμετάβλητος  $g=an_i^2$ , ενώ ο ρυθμός επανασύνδεσης είναι ανάλογος των δύο νέων συγκεντρώσεων,  $r=an.p$ , οπότε προκύπτει ο νόμος δράσης μαζών για τα ηλεκτρόνια και τις οπές:

$$n.p = n_i^2$$

Κατά μέσο όρο, μία οπή (ένα ηλεκτρόνιο) υπάρχει για  $\tau_p$  ( $\tau_n$ ) δευτερόλεπτα πριν από την ανασύνδεση. Ο χρόνος αυτός ονομάζεται μέση διάρκεια ζωής της οπής (ηλεκτρονίου). Οι παράμετροι αυτές είναι πολύ σημαντικές στις διατάξεις ημιαγωγών, γιατί είναι μία ένδειξη του χρόνου που χρειάζεται ώστε οι συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων και οπών που εξαναγκάστηκαν να αλλάξουν, να επιστρέψουν στις συγκεντρώσεις ισορροπίας.

### 6.7. Ειδική αγωγιμότητα στους ημιαγωγούς

Η κίνηση των ελεύθερων φορέων, δηλαδή των ηλεκτρονίων και οπών στους ημιαγωγούς προέρχεται από το συνδυασμό δύο κινήσεων, της θερμικής και αυτής που προκαλεί το ηλεκτρικό πεδίο. Οι φορείς όμως κατά την κίνησή τους συγκρούονται με τα ιονισμένα άτομα των δοτών και αποδεκτών καθώς και με τα φωνόνια, οπότε χάνουν ένα μέρος της κινητικής τους ενέργειας, το οποίο όμως αντισταθμίζεται από την ενέργεια που παρέχει το ηλεκτρικό πεδίο, με αποτέλεσμα να κινούνται με μία ταχύτητα σταθερή, την ταχύτητα ολίσθησης (ή μετατόπισης)

$$v_d = \mu \mathcal{E} \text{ (m/s)} \quad 6.22a$$

$$v_d = \frac{e\tau}{m^*} \mathcal{E} \text{ (m/s)} \quad 6.22b$$

Ο συντελεστής  $\mu$  ονομάζεται *ευκινησία των ελεύθερων φορέων* ( $m^2V^{-1}S^{-1}$ ), και το  $\tau$  είναι ο μέσος ελεύθερος χρόνος του φορέα ανάμεσα σε δύο διαδοχικές σκεδάσεις με τις ταλαντώσεις του πλέγματος και τις ιονισμένες προσμίξεις. Και οι δύο παράμετροι εξαρτώνται από το είδος του ημιαγωγού μέσα στο οποίο κινούνται και από τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το υλικό. Γενικά, η ευκινησία των οπών  $\mu_h$  είναι μικρότερη από την ευκινησία των ηλεκτρονίων  $\mu_e$ , (π.χ. η ευκινησία των ηλεκτρονίων και οπών στο πυρίτιο είναι 0,14 και 0,05  $m^2V^{-1}S^{-1}$ , αντίστοιχα). Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι οι οπές κινούνται ανάμεσα σε καθορισμένες διαδρομές, που είναι θέσεις ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα.



Το ηλεκτρικό ρεύμα στους ημιαγωγούς οφείλεται στην ταυτόχρονη κίνηση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και οπών στη ζώνη σθένους κάτω από την επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η πυκνότητα του ρεύματος ηλεκτρονίων  $J_e$  και του ρεύματος οπών  $J_h$ , δίνονται από τις σχέσεις

$$J_e = -e \cdot n \cdot v_e \quad 6.23$$

$$J_h = e \cdot p \cdot v_h \quad 6.24$$

όπου  $n$  και  $p$  είναι, αντίστοιχα, η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και οπών, και  $v_e$  και  $v_h$  είναι οι ταχύτητες των ηλεκτρονίων και οπών, αντίστοιχα. Το μείον στην εξ. (6.23) οφείλεται στο αρνητικό φορτίο του ηλεκτρονίου (η οπή φέρει θετικό φορτίο). Οι ταχύτητες των ηλεκτρονίων και οπών είναι αντίθετες, οπότε αν ως θετική φορά ορίσουμε τη συμβατική από το + προς το - της πηγής, η ταχύτητα των οπών θα έχει θετικό σημείο και η ταχύτητα των ηλεκτρονίων αρνητικό. Έτσι, σε συνδυασμό με τη σχέση (6.22α) έχουμε:

$$J_e = -e \cdot n \cdot (-\mu_e \mathcal{E}) = en\mu_e \mathcal{E} \quad 6.25$$

$$J_h = ep\mu_h \mathcal{E} \quad 6.26$$

Η συνολική πυκνότητα ρεύματος στον ημιαγωγό  $J$  που οφείλεται στην επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου  $\mathcal{E}$  ονομάζεται **ρεύμα ολίσθησης** και δίνεται από τη σχέση

$$J = J_e + J_h = en\mu_e \mathcal{E} + ep\mu_h \mathcal{E} = e(n\mu_e + p\mu_h) \mathcal{E} \quad 6.27$$

Η σχέση (6.27) είναι η γενικευμένη μορφή του νόμου του Ohm για τους ημιαγωγούς, από την οποία προκύπτει ότι η αγωγιμότητα  $\sigma$  ενός ημιαγωγού θα είναι:

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad 6.28$$

Επειδή όμως ο αριθμός των ηλεκτρονίων είναι ίσος με τον αριθμό των οπών για τους αμιγείς ημιαγωγούς, δηλαδή  $n=p=n_i$  προκύπτει ότι η αγωγιμότητα  $\sigma_i$  ενός ενδογενούς ημιαγωγού (οι ευκινησίες καθορίζονται μόνο από τις σκεδάσεις με τα φωνόνια) θα είναι:

$$\sigma_i = en_i(\mu_e + \mu_h) \quad 6.29$$

Από τη σχέση (6.11) σε συνδυασμό με τη σχέση (6.28) προκύπτει ότι η εξάρτηση της αγωγιμότητας  $\sigma_i$  ενός ενδογενούς ημιαγωγού από τη θερμοκρασία θα είναι:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad 6.30$$

Στους ημιαγωγούς με προσμίξεις η αγωγιμότητα οφείλεται στη συνεισφορά των ηλεκτρονίων και οπών και δίνεται από τη σχέση (6.28). Σε αυτό το σημείο τονίζουμε ότι οι ευκινησίες των ηλεκτρονίων και οπών στους εξωγενείς (ντοπαρισμένους) ημιαγωγούς είναι πάντα λίγο μικρότερες από τις ευκινησίες στον ενδογενή (καθαρό) ημιαγωγό. Αυτό συμβαίνει λόγω των επιπλέον σκεδάσεων των φορέων με τις ιονισμένες προσμίξεις του εξωγενούς ημιαγωγού. Στην περίπτωση ημιαγωγού τύπου - n όπου  $n \gg p$  η σχέση (6.28) γίνεται:

$$\sigma_n = en\mu_e \quad 6.31$$

Στην περίπτωση ημιαγωγού τύπου -p όπου  $n \ll p$  η σχέση (6.28) γίνεται:

$$\sigma_p = ep\mu_h \quad 6.32$$

Η ειδική αγωγιμότητα στους ημιαγωγούς με προσμίξεις είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση των φορέων πλειοψηφίας που προέρχονται από τις ιονισμένες προσμίξεις. Συνεπώς η  $\sigma$  θα αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία μέχρι να ιονιστούν όλες οι προσμίξεις τύπου δότη/τύπου αποδέκτη (στον ημιαγωγό πυριτίου στη θερμοκρασία δωματίου όλες οι προσμίξεις είναι ιονισμένες). Στην περίπτωση ημιαγωγού τύπου-n, η εξάρτηση της  $\sigma_n$  από τη θερμοκρασία δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma_n = \sigma_0 e^{-(E_g - E_d)/kT} \quad 6.33$$

Στην περίπτωση ημιαγωγού τύπου -p, ισχύει η σχέση :

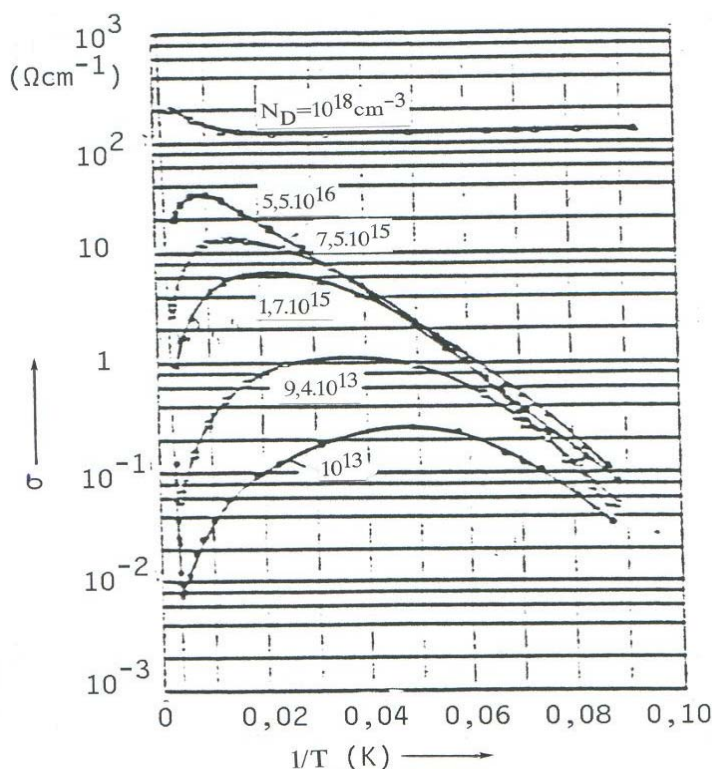
$$\sigma_p = \sigma_0 e^{(-E_a)/kT} \quad 6.34$$

όπου  $E_d$  και  $E_a$  είναι οι ενέργειες ιονισμού του δότη και του αποδέκτη, αντίστοιχα.

Το σχήμα 6.11 δείχνει την εξάρτηση της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας για το σε τύπου-n σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία με παράμετρο τη συγκέντρωση πρόσμιξης αρσενικού (δότης ηλεκτρονίων). Στις χαμηλές θερμοκρασίες η αγωγιμότητα αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας, επειδή αυξάνει ο ιονισμός.

Το σχήμα 6.12 δείχνει τη μεταβολή της συγκέντρωσης φορέων σε έναν εξωγενή ημιαγωγό τύπου n σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, όπου βλέπουμε τρεις περιοχές διαφορετικής μεταβολής: 1) Σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, ηλεκτρόνια από τις στάθμες δότη μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας, επειδή η απαιτούμενη ενέργεια γι' αυτές τις μεταβολές είναι σχετικά μικρή (**περιοχή πρόσμιξης**). Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταπηδούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας είναι πολύ μικρός. 2) Σε μέσες θερμοκρασίες (**περιοχή εξάντλησης**), η συγκέντρωση των

φορέων ελάχιστα επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, επειδή όλα τα ηλεκτρόνια από τις στάθμες δότη έχουν μεταπηδήσει στη ζώνη αγωγιμότητας (πλήρης ιονισμός των ατόμων πρόσμιξης), δηλαδή έχει επέλθει κορεσμός. 3) Σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες, ένας μεγάλος αριθμός ηλεκτρονίων μεταπηδούν από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας επειδή υπάρχει η αναγκαία θερμική ενέργεια. Οι ίσες ποσότητες ηλεκτρονίων και οπών που δημιουργούνται είναι πολύ μεγαλύτερες από τον περιορισμένο αριθμό εξωγενών φορέων (ηλεκτρόνια δοτών) και

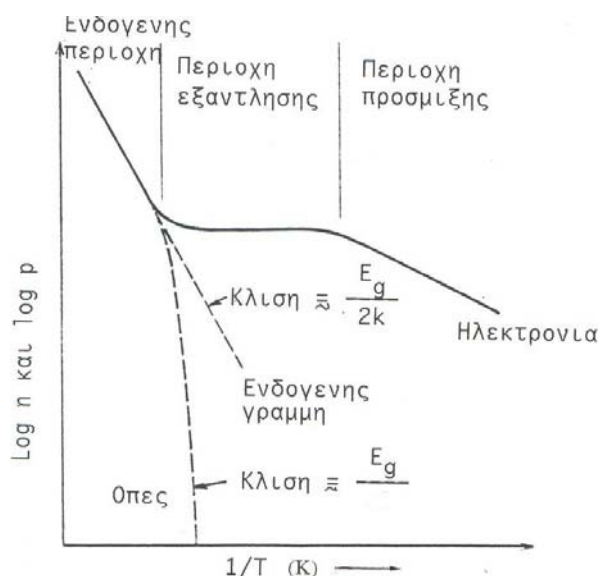


**Σχήμα 6.11.** Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα  $\sigma$  του γερμανίου τύπου-n σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και με παράμετρο τη συγκέντρωση προσμίξεων.

των ατόμων πρόσμιξης αρσενικού (και επομένως ο αριθμός των ηλεκτρονίων). Σε πλήρη ιονισμό, η αγωγιμότητα αρχίζει να μειώνεται καθώς αυξάνει η θερμοκρασία επειδή μειώνεται η ευκινησία των φορέων (λόγω του μεγαλύτερου αριθμού σκεδάσεων με τα φωνόνια). έτσι η αγωγιμότητα του ημιαγωγού είναι ενδογενής (**ενδογενής περιοχή**). Η θερμοκρασία στην οποία επικρατεί η ενδογενής αγωγιμότητα εξαρτάται από τη συγκέντρωση προσμίξεων και από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού. Έτσι, για το εξωγενές πυρίτιο με  $E_g$  ίσο με 1,1eV, η εξωγενής αγωγιμότητα είναι δυνατή μέχρι 200°C περίπου, ενώ για το γερμάνιο με  $E_g=0,7eV$  είναι 100°C περίπου.

Επειδή όλες οι ημιαγωγικές διατάξεις (π.χ. επαφή p-n, τρανζίστορ) αποτελούνται από εξωγενείς ημιαγωγούς (με προσμίξεις) η ύπαρξη μεγάλου

ενεργειακού χάσματος είναι χρήσιμη, επειδή η ενδογενής συμπεριφορά, που αχρηστεύει τις ημιαγωγικές διατάξεις, μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



**Σχήμα 6.12.** Συγκέντρωση των φορέων σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για έναν ημιαγωγό τύπου n.

## 6.8. Ηλεκτρονικά στοιχεία ημιαγωγών

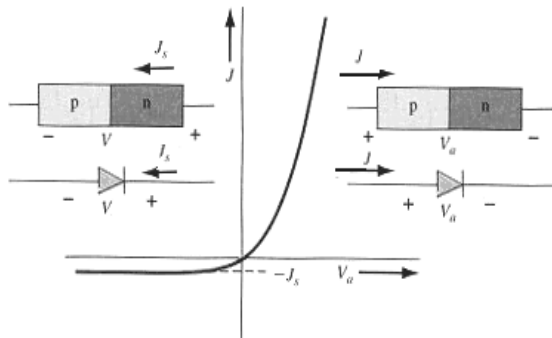
Η ανάπτυξη ηλεκτρονικών στοιχείων και κυκλωμάτων είναι το αποτέλεσμα του συνδυασμού ημιαγωγικών υλικών τύπου-p και τύπου-n. Ένα απλό παράδειγμα αποτελεί ο ανορθωτής ή δίοδος επαφής p-n, που επιτρέπει τη διόδο του ρεύματος μόνο σε μία κατεύθυνση. Έτσι, ένας ανορθωτής μετατρέπει ένα εναλλασσόμενο ρεύμα σε συνεχές. Μία δίοδος p-n κατασκευάζεται από ένα κομμάτι ημιαγωγού, το οποίο ντοπάρεται έτσι ώστε η μία πλευρά να είναι τύπου p και η άλλη τύπου n. Όταν συνδέσουμε μία ηλεκτρική πηγή συνεχούς τάσης στα άκρα της διόδου κατά την ορθή φορά (σύνδεση του θετικού πόλου της πηγής με το τμήμα τύπου p και του αρνητικού με το τμήμα τύπου n), επειδή το φράγμα δυναμικού της επαφής p-n που αντιστέκεται στη ροή φορέων μειώνεται, ένας μεγάλος αριθμός φορέων πλειοψηφίας διέρχεται από την επαφή και έτσι η επαφή παρουσιάζει χαμηλή ειδική αντίσταση και διαρρέεται από σημαντικό ρεύμα.

Αν πολώσουμε τη δίοδο ανάστροφα (σύνδεση του θετικού πόλου της πηγής με το τμήμα τύπου n και του αρνητικού με το τμήμα τύπου p), οι οπές έλκονται από τον αρνητικό πόλο και τα ηλεκτρόνια από το θετικό, οπότε αυξάνει το φράγμα δυναμικού με αποτέλεσμα πολύ λίγοι φορείς μπορούν να διασχίσουν την επαφή και να δώσουν ρεύμα και έτσι η επαφή παρουσιάζει υψηλή ειδική αντίσταση. Η μαθηματική ανάλυση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς της επαφής p-n καταλήγει στη σημαντική σχέση που δίνει την πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει της τάσης πόλωσης

$$J = J_0 \left[ e^{\frac{eV}{kT}} - 1 \right]$$

6.35

Στο σχήμα 6.13 δίνεται τυπική χαρακτηριστική I-V για δίοδο επαφής p-n.



**Σχήμα 6.13.** Τυπική χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης για δίοδο επαφής p-n

Με την επινόηση του αμφιπολικού τρανζίστορ επαφής (B.J.T, Bipolar Junction Transistor) μπήκαμε στην εποχή της Μικροηλεκτρονικής. Το αμφιπολικό τρανζίστορ επαφών και το τρανζίστορ MOSFET (Insulated-Gate Field-Effect Transistor, δηλαδή Τρανζίστορ Εγκάρσιου Πεδίου Μονωμένης Πύλης) λειτουργούν σαν ενισχυτές ισχύος και σαν ηλεκτρονικοί διακόπτες σε υπολογιστές για την επεξεργασία και αποθήκευση της πληροφορίας.

Ένα αμφιπολικό τρανζίστορ επαφών αποτελείται από τρία διαδοχικά στρώματα pnp ή npn, εκ των οποίων τα δύο ακραία ονομάζονται εκπομπός και συλλέκτης και το μεσαίο αποτελεί τη βάση, η οποία είναι πολύ λεπτή, συνήθως της τάξης  $< 1 \mu\text{m}$ . Η αρχή λειτουργίας ενός τρανζίστορ pnp είναι η εξής: Ένας μεγάλος αριθμός οπών εγχέεται στην ορθά πολωμένη επαφή εκπομπού-βάσης. Επειδή η βάση (τύπου n) είναι πολύ λεπτή, η ανασύζευξη οπών με τα ηλεκτρόνια της βάσης είναι πολύ μικρή, οπότε οι περισσότερες από τις οπές που έχουν εγχυθεί στη βάση (όπου γίνονται φορείς μειοψηφίας) διαχέονται κατά μήκος της περιοχής αυτής και φτάνουν στην ανάστροφα πολωμένη επαφή συλλέκτη-βάσης, την οποία διασχίζουν με μεγάλη ταχύτητα εξαιτίας της επίδρασης του ισχυρού ηλεκτρικού της πεδίου και συλλέγονται στην περιοχή τύπου p του συλλέκτη. Βλέπουμε λοιπόν ότι ένα ρεύμα μεγάλης έντασης περνάει μέσα από την ανάστροφα πολωμένη επαφή συλλέκτη-βάσης εξαιτίας της έγχυσης φορέων στην ορθά πολωμένη γειτονική επαφή εκπομπού-βάσης, εφόσον βέβαια οι δύο επαφές είναι τόσο κοντά ώστε να αλληλεπιδρούν. Ένα τρανζίστορ npn λειτουργεί με όμοιο τρόπο και το ολικό ρεύμα εκπομπού οφείλεται στα ηλεκτρόνια.

Ένα τρανζίστορ MOSFET διαύλου τύπου n αποτελείται από το υπόστρωμα πυριτίου τύπου p, μέσα στο οποίο σχηματίζονται με διάχυση προσμίξεων (δοτών), ή με εμφύτευση ιόντων (δοτών), δύο περιοχές τύπου  $n^+$  που λέγονται, αντίστοιχα, πηγή (source) και απαγωγός (drain). Οι περιοχές αυτές συνδέονται με ένα λεπτό διάυλο

τύπου n. Πάνω από το διάυλο σχηματίζεται ένα μονωτικό στρώμα  $\text{SiO}_2$  με την οξειδωση του Si. Τέλος, κατάλληλες μεταλλικές συνδέσεις γίνονται στην πηγή, απαγωγό και στο μονωτικό στρώμα (πύλη). Επειδή το ηλεκτρικό ρεύμα στο τρανζίστορ MOSFET μεταφέρεται από ένα μόνο τύπο φορέων (ηλεκτρόνια και οπές για διάυλο τύπου n και p, αντίστοιχα) ανήκει στην κατηγορία των μονοπολικών ηλεκτρονικών στοιχείων, σε αντίθεση με το αμφιπολικό τρανζίστορ επαφών, όπου το ρεύμα μεταφέρεται και από τους δύο φορείς. Αν εφαρμοστεί υψηλό θετικό δυναμικό στην πύλη, η επιφάνεια του υποστρώματος πυριτίου τύπου p κάτω από το μονωτικό στρώμα  $\text{SiO}_2$ , μπορεί να αλλάξει από τον τύπο p στον τύπο n και να σχηματιστεί έτσι ένας αγωγίμος διάυλος (channel) τύπου n ανάμεσα στην πηγή και στον απαγωγό, με αποτέλεσμα την ελεύθερη ροή ηλεκτρονίων από την πηγή στον απαγωγό. Παρόμοια είναι η λειτουργία ενός τρανζίστορ MOSFET διαύλου τύπου p, με φορείς φορτίων τις οπές.

Οι αναγκαιότητες της διαστημικής τεχνολογίας σε μικροϋπολογιστές και ηλεκτρονικά στοιχεία μικρού μεγέθους και χαμηλής ισχύος οδήγησαν στη ραγδαία ανάπτυξη των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων (chips). Σήμερα τα ολοκληρωμένα κυκλώματα χρησιμοποιούνται ευρέως σε υπολογιστές, τηλεπικοινωνίες, ρολόγια, βιομηχανική παραγωγή - έλεγχο και γενικά σε όλες τις φάσεις της Βιομηχανίας Ηλεκτρονικών. Ένα chip κατασκευάζεται από ένα πλακίδιο ημιαγωγού, διαστάσεων ( $\approx 6 \times 6 \text{ cm}$ ), στο οποίο οι διάφορες περιοχές του ενεργούν σαν δίοδοι, τρανζίστορ, αντιστάτες και πυκνωτές, ο αριθμός των οποίων συνεχώς αυξάνει με την ανάπτυξη της τεχνολογίας των chips ( $\approx 10.000$  κυκλώματα σε κάθε chip). Η σύνδεση των διαφόρων περιοχών γίνεται μέσα από διαδρόμους μεγάλης αγωγιμότητας που υπάρχουν στον ημιαγωγό. Πάνω σε μία πλάκα ημιαγωγού (διαμέτρου 6 in και πάχους 250  $\mu\text{m}$ ) υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός chips.

## Ερωτήσεις

1. Γιατί ένας αμιγής ημιαγωγός συμπεριφέρεται σαν μονωτής σε 0 K; Να το αιτιολογήσετε με βάση την περιγραφή του ατομιστικού μοντέλου και του μοντέλου των ενεργειακών ζωνών.
2. Τι είναι η οπή, πώς συνεισφέρει στην αγωγιμότητα;
3. Σε τι διαφέρουν οι ημιαγωγοί τύπου n από τους ημιαγωγούς τύπου p;
4. Σε ποιες κατηγορίες χωρίζονται οι ημιαγωγοί προσμίξεων και ποιά είναι τα χαρακτηριστικά τους;
5. Τι ονομάζεται δότης και τι δέκτης στους ημιαγωγούς προσμίξεων;
6. Να απεικονίσετε τις ενεργειακές ζώνες για ημιαγωγό τύπου n καθώς και ημιαγωγό τύπου p για  $T \gg 0\text{K}$  όπου να φαίνεται η δημιουργία των ηλεκτρονίων και οπών, αντίστοιχα.

7.Κάτω από ποιές συνθήκες ένα ημιαγωγός ενός τύπου προσμίξεων συμπεριφέρεται σαν ενδογενής;

8. Τι εννοούμε πλήρως αντισταθμισμένος ημιαγωγός;

9. Να οριστεί το ισοδύναμο volt της θερμοκρασίας.

10.Τι εννοούμε με τους όρους γένεση και επανασύνδεση φορέων; Σε θερμική ισορροπία ποιά σχέση υπάρχει μεταξύ του ρυθμού γένεσης και του ρυθμού επανασύνδεσης;

### Προαιρετικό

α) Επιθυμούμε μία ημιαγωγική διάταξη από ημιαγωγούς τύπου p και τύπου n η οποία να λειτουργεί σε συνθήκες θερμοκρασίας όσο το δυνατόν υψηλότερη.

β) Επιθυμούμε μία ημιαγωγική διάταξη από ημιαγωγούς τύπου p και τύπου n της οποίας η ταχύτητα λειτουργίας να είναι όσο το δυνατόν υψηλότερη (δεν υπάρχουν περιορισμοί σχετικά με τη θερμοκρασία λειτουργίας )

γ) Επιθυμούμε μία ημιαγωγική διάταξη από ημιαγωγούς τύπου p και τύπου n η οποία να ανιχνεύει φως στην υπεριώδη περιοχή του φάσματος

Ποιές προϋποθέσεις πρέπει να πληρεί ο ημιαγωγός σε κάθε περίπτωση (α, β, γ) όσον αφορά στα χαρακτηριστικά του για την κατασκευή των παραπάνω διατάξεων;

Χαρακτηριστικά : ενεργειακό χάσμα, ευκινησία.

### Παραδείγματα

1. Να υπολογίσετε την πιθανότητα που έχει ένα ηλεκτρόνιο στους  $27^0$  C να αποκτήσει την απαιτούμενη ενέργεια για να διεγερθεί από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας στους καθαρούς ημιαγωγούς: α) διαμάντι β) πυρίτιο γ) γερμάνιο.

Λύση

Η πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο στην ενεργειακή κατάσταση  $E_C$  στη ζώνη αγωγιμότητας υπολογίζεται από τη συνάρτηση κατανομής Fermi- Dirac:

$$F(E_C) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E_C - E_F}{kT}\right]}$$

Επειδή  $E_g = E_C - E_V$  για  $E_V = 0 \Rightarrow E_g = E_C$ . Το ενεργειακό επίπεδο Fermi  $E_F$  για κάθε υλικό βρίσκεται στο μέσον του ενεργειακού χάσματος, οπότε  $E_F = E_g/2$ . Έτσι:

α) Στο διαμάντι το  $E_g = 5,4$  eV οπότε έχουμε:

$$F(E_C) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{2,7}{0,025}\right]} = \frac{1}{1 + \exp(108)} = 1,2 \cdot 10^{-47}$$

β) Στο πυρίτιο το  $E_g = 1,1$  eV και έχουμε  $F(E_C) = 2,5 \cdot 10^{-10}$

γ) Στο γερμάνιο το  $E_g = 0,67$  eV και έχουμε  $F(E_C) = 1,5 \cdot 10^{-6}$

Παρατηρούμε ότι στο διαμάντι η πιθανότητα είναι μηδενική και συμπεριφέρεται ως μονωτής. Στο πυρίτιο και το γερμάνιο η πιθανότητα είναι μικρή και συμπεριφέρονται ως ημιαγωγοί.

2. Να υπολογίσετε για το Ge στους  $20^0\text{ C}$  (α) τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων (β) το κλάσμα του συνολικού αριθμού ηλεκτρονίων/cm<sup>3</sup> της ζώνης σθένους που είναι διεγερμένα στη ζώνη αγωγιμότητας. Δίνονται:  $\sigma=2\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ,  $E_g=0,67\text{eV}$ ,  $\mu_e=0,38\text{ m}^2(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$ ,  $\mu_h=0,182\text{m}^2(\text{Vs})^{-1}$ ,  $2kT=0,05\text{ eV}$  στους  $20^0\text{ C}$ , σταθερά πλέγματος  $a=5,6575\cdot 10^{-10}\text{m}$ .

Λύση

$$n_i = \frac{\sigma}{e(\mu_e + \mu_h)} = \frac{2}{1,6\cdot 10^{-19}(0,38 + 0,182)} = 2,22\cdot 10^{19}\text{ ηλεκτρόνια/cm}^3$$

Συνεπώς υπάρχουν  $2,22\cdot 10^{19}$  ελεύθερα ηλεκτρόνια/cm<sup>3</sup> στη ζώνη αγωγιμότητας και ισάριθμες ελεύθερες οπές  $2,22\cdot 10^{19}$  οπές/cm<sup>3</sup> στη ζώνη σθένους. Ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων στη ζώνη σθένους (ηλεκτρόνια σθένους που συμμετέχουν στους ομοιοπολικούς δεσμούς) του Ge είναι ίσος με το γινόμενο του συνολικού αριθμού ατόμων/cm<sup>3</sup> επί το σθένος:

$$\text{Συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων/m}^3 = \frac{(8\text{ άτομα/κυψελίδα}) \cdot (4\text{ ηλεκτρόνια/άτομο})}{(5,6575\cdot 10^{-10}\text{m})^3} = 0,175\cdot 10^{30}\text{ ηλεκτρόνια/m}^3$$

$$\text{Κλάσμα διεγερμένων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας} = \frac{2,22\cdot 10^{19}}{0,175\cdot 10^{30}} = 1,24\cdot 10^{-10}$$

3. Να υπολογίσετε την ενδογενή συγκέντρωση  $n_i$  και την ενδογενή ειδική αντίσταση στο Si στους  $300\text{K}$ . Οι τιμές της ενεργού μάζας των ηλεκτρονίων  $m_e^*$  και των οπών  $m_h^*$  είναι  $1,08m_0$  και  $0,56m_0$ , αντίστοιχα και το ενεργειακό χάσμα  $E_g = 1,1\text{eV}$ .

Λύση

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_e^* k T}{h^2} \right)^{3/2} = 2 \left( \frac{2\pi \times (1,08 \times 9,1 \times 10^{-31}\text{ Kg})(1,38 \times 10^{-23}\text{ JK}^{-1}(300\text{K}))}{(6,63 \times 10^{-34}\text{ Js})^2} \right)^{3/2}$$

$$= 2,8 \times 10^{25}\text{ m}^{-3} = 2,8 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$$

$$N_v = 2 \left( \frac{2\pi m_h^* k T}{h^2} \right)^{3/2} = 2 \left( \frac{2\pi \times (0,56 \times 9,1 \times 10^{-31}\text{ Kg})(1,38 \times 10^{-23}\text{ JK}^{-1}(300\text{K}))}{(6,63 \times 10^{-34}\text{ Js})^2} \right)^{3/2}$$

$$= 1,05 \times 10^{25}\text{ m}^{-3} = 1,05 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$$

$$n_i = (N_c N_v)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) = [(2,8 \times 10^{19})(1,05 \times 10^{19})]^{1/2} \exp\left(\frac{-1,10}{2 \times 0,0259}\right) = 1,02 \times 10^{10}\text{ cm}^{-3}$$

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_h) = en_i(\mu_e + \mu_h)$$

$$= (1,6 \times 10^{19}\text{ C})(1,02 \times 10^{10}\text{ cm}^{-3})(1350 + 450\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}) = 2,9 \times 10^{-6}(\Omega\text{cm})^{-1}$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = 3,5 \times 10^5\ \Omega\text{cm}$$

4. Να υπολογίσετε το  $n_i$  στους  $450\text{K}$  για το GaAs με βάση τα δεδομένα  $N_c = 4,7 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ ,  $N_v = 7,0 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ ,  $E_g = 1,42\text{eV}$ ,  $n_i(300\text{K}) = 1,8 \times 10^6\text{ cm}^{-3}$ .



Λύση

Οι τιμές του  $kT$  και του γινομένου ( $N_C \cdot N_V$ ) στους 450K είναι:

$$kT = 450 \times 8,62 \times 10^{-5} = 0,03879 \text{ eV}, \text{ και } N_C \cdot N_V = (4,7 \times 10^{17})(7,0 \times 10^{18}) \left(\frac{450}{300}\right)^3$$

$$n_i^2 = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_G}{kT}\right) = (4,7 \times 10^{17})(7,0 \times 10^{18}) \left(\frac{450}{300}\right)^3 \exp\left(\frac{-1,42}{0,03879}\right) = 1,40 \times 10^{21} \text{ cm}^{-6}$$

$$n_i = 3,74 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

το  $n_i$  αυξήθηκε πάνω από 4 τάξεις μεγέθους για αύξηση της θερμοκρασίας των 150K

5. Ένα δείγμα πυριτίου τύπου n περιέχει προσμίξεις φωσφόρου σε μία ομοιόμορφη συγκέντρωση  $N_D = 1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . α) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και οπών, και τη θέση της στάθμης Fermi ως προς τον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας στους 25°C. β) Επίσης να υπολογίσετε την ειδική αντίσταση. Δίνονται:  $N_C = 2,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_i = 1,45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E_g = 1,1 \text{ eV}$ .

Λύση

$$\alpha) T = 273 + 25 = 298 \text{ K} \quad \text{και } N_D \gg n_i$$

$$n = N_D = 1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \quad \text{και} \quad p = \frac{n_i^2}{n} = \frac{(1,45 \times 10^{10})^2}{1,5 \times 10^{15}} = \frac{2,1 \times 10^{20}}{1,5 \times 10^{15}} = 1,4 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$$

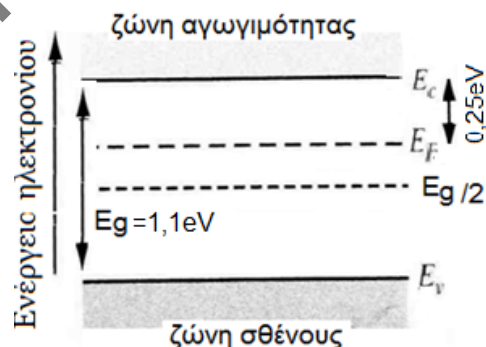
Για να βρούμε τη θέση της στάθμης Fermi χρησιμοποιούμε τη σχέση:

$$n \cong N_D = N_C e^{-\left(\frac{E_C - E_F}{kT}\right)} \quad \text{ηλεκτρόνια / cm}^3$$

$$E_C - E_F = kT \ln \frac{N_C}{N_D} = 0,0256 \ln \frac{2,8 \times 10^{19}}{1,5 \times 10^{15}} \text{ eV}$$

$$E_C - E_F = 0,0256 \ln(1,8 \times 10^4) \Rightarrow E_C - E_F = 0,25 \text{ eV}$$

Δηλαδή η στάθμη Fermi  $E_F$  βρίσκεται κατά 0,25eV κάτω από την ενεργειακή στάθμη  $E_C$  (άκρο) της ζώνης αγωγιμότητας



Σχήμα 6.14. Απεικόνιση της ενεργειακής στάθμης  $E_F$ , δηλαδή της στάθμης Fermi, μέσα στο ενεργειακό χάσμα,  $E_g$ , σε ημιαγωγό τύπου n.

β) Η ευκινησία των ηλεκτρονίων και οπών στον νοθευμένο ημιαγωγό είναι μικρότερη από αυτήν στον καθαρό ημιαγωγό, επειδή αυτά σκεδάζονται και με τα

ιονισμένα άτομα των δοτών (στο καθαρό υλικό σκεδάζονται μόνο από τις ταλαντώσεις των ατόμων). Έτσι στην περίπτωση μας η ευκινησία των ηλεκτρονίων είναι  $1200\text{V}(\text{cm}\cdot\text{s})^{-1}$ .

Η αγωγιμότητα  $\sigma = e \cdot (n\mu_e + p\mu_h)$  επειδή  $n \gg p$  παίρνουμε τη σχέση:  $\sigma_e = en\mu_e$

$$\sigma_e = 1,6 \times 10^{-19} \cdot 1,5 \times 10^{15} \cdot 1050 = 0,25 (\Omega\text{cm})^{-1}$$

οπότε  $\rho = \frac{1}{0,25} = 4\Omega\text{cm}$

Παρατηρούμε ότι με την προσθήκη  $10^{15} / \text{cm}^3$  άτομα φωσφόρου η ειδική αντίσταση μειώνεται κατά πέντε τάξεις περίπου σε σύγκριση με το καθαρό πυρίτιο.

**6. Παράδειγμα κατασκευής διατάξεων με αντιστάθμιση προσμίξεων:** Θεωρείστε ημιαγωγό πυριτίου τύπου n στους 300K με ομοιόμορφη νόθευση, ο οποίος περιέχει  $2 \times 10^{16}$  άτομα αντιμονίου/ $\text{cm}^3$ , δηλαδή η συγκέντρωση των δοτών είναι  $N_D = 2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  (η συγκέντρωση των αποδεκτών είναι  $N_A = 0$ ). Ο ημιαγωγός αυτός κατόπιν νοθεύεται με  $3,5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  άτομα βορίου/ $\text{cm}^3$  (δηλαδή, η συγκέντρωση των αποδεκτών είναι  $N_A = 3,5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ). Να υπολογίσετε α) τη συγκέντρωση των φορέων και τη θέση της στάθμης Fermi ως προς το άκρο της ζώνης σθένους στους  $25^\circ\text{C}$ . β) την ειδική αντίσταση. Δίνονται:  $N_V = 1,04 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ,  $n_i = 1,45 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ .

Λύση

α) Η αρχική νόθευση αντισταθμίζεται και, μέσω της αντιστάθμισης των προσμίξεων, ο ημιαγωγός μετατρέπεται από τύπου n σε τύπου p (έχει περίσσεια αποδεκτών). Η ενεργός συγκέντρωση αποδεκτών είναι :

$$N_{A,\text{ενεργός}} = N_A - N_D = 3,5 \times 10^{16} - 2 \times 10^{16} = 1,5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$$

Επειδή  $N_{A,\text{ενεργός}} \gg n_i \Rightarrow p = 1,5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$

$$n = \frac{n_i^2}{p} = \frac{2,1 \times 10^{20}}{1,5 \times 10^{16}} = 1,4 \times 10^4 \text{cm}^{-3}$$

Η θέση της στάθμης Fermi υπολογίζεται από τη σχέση:

$$E_F - E_V = kT \ln \frac{N_V}{N_A} = 0,0256 \ln \frac{1,04 \times 10^{19}}{1,5 \times 10^{16}} = 0,17 \text{ eV}$$

β)  $\sigma = e \cdot (n\mu_e + p\mu_h)$  επειδή  $p \gg n$  παίρνουμε τη σχέση:  $\sigma = ep\mu_h$

Στην περίπτωση της αντιστάθμισης τα ηλεκτρόνια υφίστανται σκεδάσεις από τα συνολικά ιονισμένα άτομα προσμίξεων που είναι:

$$N_{\text{ολικό}} = N_A + N_D = 3,5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3} + 2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3} = 5,5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$$

Ως εκ τούτου η ευκινησία των ηλεκτρονίων θα μειωθεί στα  $1000 \text{V}(\text{cm}\cdot\text{s})^{-1}$  περίπου.

Οπότε θα έχουμε:

$$\sigma = ep\mu_h = 1,6 \times 10^{-19} \times 1,5 \times 10^{16} \times 1000 = 2,4 (\Omega\text{cm})^{-1}$$

οπότε  $\rho = \frac{1}{2,4} = 0,41\Omega\text{cm}$

**Να σημειωθεί ότι οι τιμές της ευκινησίας σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των προσμίξεων δίνονται σε διαγράμματα.**

## Ασκήσεις

1. Μετρήσεις σε μια ράβδο πυριτίου τύπου n με μήκος 10 mm, πλάτος 5 mm και πάχος 0.5 mm δίνουν αντίσταση 250 Ω (κατά μήκος της ράβδου) και ευκινησία των ηλεκτρονίων είναι  $0,14 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Να υπολογιστούν:

α) Η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων, β) Η αντίσταση της ράβδου κατά τη διεύθυνση του πλάτους της, γ) Η συγκέντρωση των προσμίξεων υποθέτοντας προσμίξεις αντιμονίου με ποσοστό ιονισμού 100%, δ) Η συγκέντρωση των προσμίξεων υποθέτοντας προσμίξεις σεληνίου με ποσοστό ιονισμού 90%.

2. Ένα ορθογώνιο κομμάτι πλακιδίου πυριτίου με προσμίξεις αντιμονίου και πάχους 500 μm, έχει διαστάσεις 1 cm x 5 cm. Η αντίστασή του κατά τη διεύθυνση με το μεγαλύτερο μήκος είναι 1 kΩ. Η ευκινησία των ηλεκτρονίων και των οπών στο πυρίτιο είναι  $0,14 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  και  $0,045 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  αντίστοιχα. Να υπολογιστούν:

α) Η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων, β) Η συγκέντρωση των οπών, γ) Η συγκέντρωση των προσμίξεων αντιμονίου (100% ιονισμός), δ) Η συνεισφορά των ηλεκτρονίων και των οπών στο ρεύμα, αν εφαρμοστεί τάση 10 V κατά τη διεύθυνση με το μεγαλύτερο μήκος, ε) Το ποσοστό του συνολικού ρεύματος που οφείλεται στις οπές. Δίνεται ότι η συγκέντρωση φορέων του ενδογενούς Si είναι  $n_i = 1.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ .

3. Σε δείγμα πυριτίου ντοπαρισμένο με  $10^{17}$  άτομα B/cm<sup>3</sup> και με  $9 \times 10^{16}$  άτομα As/cm<sup>3</sup>, να υπολογιστεί η συγκέντρωση των φορέων πλειοψηφίας και μειοψηφίας στους 300 K και στους 600K. Το ενεργειακό χάσμα του πυριτίου είναι 1.2eV και η ενδογενής συγκέντρωση φορέων είναι  $n_i = 1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . ( $k = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ ,  $A_0 = 5.81 \times 10^{20}$ ).

4. Πλακίδιο πυριτίου έχει μήκος 2 cm και διατομή 2 mm<sup>2</sup>. Ο ημιαγωγός περιέχει προσμίξεις δότη As  $N_D = 10^{17}$  άτομα/cm<sup>3</sup> και προσμίξεις δέκτη, B  $N_A = 9 \times 10^{16}$  άτομα/cm<sup>3</sup>. α) Να υπολογιστεί η αντίσταση του δείγματος στους 300K. β) Να βρεθεί η αγωγιμότητα που οφείλεται σε ηλεκτρόνια και οπές. Η ευκινησία των ηλεκτρονίων είναι  $\mu_e = 0,14 \text{ m}^2 (\text{V s})^{-1}$  και η ευκινησία των οπών είναι  $\mu_h = 0,045 \text{ m}^2 (\text{Vs})^{-1}$ .

5. Δείγμα πυριτίου έχει προσμίξεις δότη με συγκέντρωση  $N_D = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Να βρείτε τις συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων και των οπών. Δίνεται  $n_i = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Επίσης να υπολογίσετε την ειδική αντίσταση. Η ευκινησία των ηλεκτρονίων είναι  $\mu_e = 0,14 \text{ m}^2 (\text{V s})^{-1}$  και η ευκινησία των οπών είναι  $\mu_h = 0,045 \text{ m}^2 (\text{Vs})^{-1}$ .

6. Σε ένα δείγμα Si τύπου n, η συγκέντρωση των δοτών,  $N_d$  είναι σε αναλογία 1 άτομο δότη ανά  $10^8$  άτομα Si. Θεωρώντας ότι η ενεργός μάζα των ηλεκτρονίων  $m_e^*$  συμπίπτει με την μάζα του ελεύθερου ηλεκτρονίου  $m_0$  και η συγκέντρωση των ατόμων Si,  $N_{Si}$  είναι  $5 \times 10^{22}$  άτομα/cm<sup>3</sup>, να υπολογίσετε σε ποια θερμοκρασία η στάθμη του Fermi θα συμπίπτει με τον πυθμένα της ταινίας αγωγιμότητας.

Τιμές των  $N_c$ ,  $N_v$ ,  $n_i$ ,  $E_g$  για τους ημιαγωγούς Si, Ge, GaAs.

T= 300K	Si	Ge	GaAs
$N_c$ (cm <sup>-3</sup> )	$2,80 \times 10^{19}$	$1,04 \times 10^{19}$	$4,7 \times 10^{17}$
$N_v$ (cm <sup>-3</sup> )	$1,04 \times 10^{19}$	$6,0 \times 10^{18}$	$7,0 \times 10^{18}$
$n_i$ (cm <sup>-3</sup> )	$1,02 \times 10^{10}$	$2,4 \times 10^{13}$	$1,8 \times 10^6$
$E_g$ (eV)	1,12	0,67	1,42

|

Δ.Γ.ΚΙΡΤΓΚΙΝΟΥΔΗ-2011

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

#### 7.1. Εισαγωγή

Διηλεκτρικά υλικά χρησιμοποιούνται στην κατασκευή πυκνωτών και ηλεκτρικών μονώσεων. Οι πυκνωτές χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση ηλεκτρικού φορτίου, ενώ οι μονωτές για την παρεμπόδιση της διαφυγής ηλεκτρικού φορτίου από τους αγωγούς ενός κυκλώματος. Στην κατηγορία των διηλεκτρικών ανήκουν τα κεραμικά και πολυμερή υλικά.

Διηλεκτρικά ή μονωτές χαρακτηρίζονται τα υλικά στα οποία τα ηλεκτρικά πεδία που αναπτύσσονται στο εσωτερικό τους διατηρούνται για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα. Κατά την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου στα υλικά αυτά δημιουργούνται ηλεκτροστατικά δίπολα που προσανατολίζονται κατάλληλα ως προς το πεδίο (διεργασία πόλωσης), ενώ η ειδική ηλεκτρική τους αντίσταση παραμένει υψηλή. Τα περισσότερα διηλεκτρικά χαρακτηρίζονται με βάση τρεις διαφορετικούς συντελεστές: Διηλεκτρική σταθερά, Συντελεστής απώλειας και Διηλεκτρική αντοχή. Η διηλεκτρική σταθερά ενός διηλεκτρικού εξαρτάται από τον τύπο δεσμών, την κρυσταλλική δομή, τη σύσταση των φάσεων και τις δομικές ατέλειες του υλικού. Η σταθερά αυτή μεταβάλλεται επίσης με τη θερμοκρασία και τη συχνότητα. Όλοι αυτοί οι παραπάνω παράγοντες επηρεάζουν την αντίδραση των επαγόμενων ή των μόνιμων ηλεκτρικών διπόλων σε συνεχές ή εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Αν η πόλωση καθυστερεί σχετικά με το εφαρμοζόμενο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, προκαλείται απώλεια ηλεκτρικής ενέργειας, σε μορφή θερμότητας και είναι ανάλογη με το γινόμενο της διηλεκτρικής σταθεράς επί την εφαπτόμενη της γωνίας υστέρησης (δηλαδή το συντελεστή απώλειας). Υπερθέρμανση των διηλεκτρικών οδηγεί στη φθορά και την τελική καταστροφική διάτρησή τους. Το ηλεκτρικό πεδίο στο οποίο ένας μονωτής καταστρέφεται λέγεται διηλεκτρική αντοχή του υλικού. Σχεδόν το 40% των βλαβών σε γεννήτριες σχετίζονται με αστοχίες των μονωτικών υλικών της γεννήτριας.

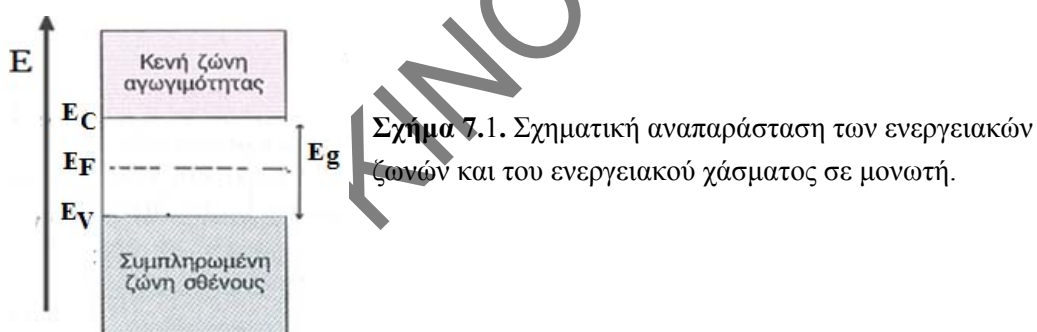
Στο κεφάλαιο αυτό θα περιγράψουμε εκτός από τους τρεις παραπάνω συντελεστές αξιολόγησης διηλεκτρικών υλικών και άλλες διηλεκτρικές ιδιότητες, όπως ο πιεζοηλεκτρισμός και ο σιδηροηλεκτρισμός.

#### 7.2. Ειδική αντίσταση μονωτικών υλικών

Μία πολύ σημαντική ιδιότητα ενός διηλεκτρικού, εκτός από την αύξηση της χωρητικότητας των πυκνωτών, είναι και οι μονωτικές του ιδιότητες. Η χαμηλή

αγωγιμότητά τους δεν επιτρέπει τη μεταφορά φορτίων από τη μία πλάκα του οπλισμού του πυκνωτή στην άλλη μέσω του διηλεκτρικού. Κίνηση επομένως ηλεκτρικών φορτίων (ηλεκτρονίων ή ιόντων) με την έννοια που έχει η κίνηση αυτή στους αγωγούς δεν είναι δυνατή. Είναι όμως δυνατές κάποιες στοιχειώδεις μετατοπίσεις θετικών και αρνητικών ιόντων ή μορίων μέσα στο μοριακό χώρο, οι οποίες δημιουργούν αλυσίδες ηλεκτρικών διπόλων. Τα μονωτικά χρησιμοποιούνται συχνά και για την απομόνωση αγωγών που διαρρέονται από ρεύμα.

Στα διηλεκτρικά οι δεσμοί της δομής είναι ιοντικοί ή ομοιοπολικοί ή συνδυασμός και των δύο τύπων. Στους δεσμούς αυτούς τα ηλεκτρόνια συγκρατούνται ισχυρά με αποτέλεσμα να μη παρατηρείται ηλεκτρική αγωγιμότητα. Χαρακτηρίζονται από μεγάλο ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας ( $>5eV$ ). Σε χαμηλές θερμοκρασίες η ζώνη σθένους είναι πλήρης και η ζώνη αγωγιμότητας κενή (σχήμα 7.1). Σε συνήθειες θερμοκρασίες, μία αποδεκτή τιμή συγκέντρωσης ελεύθερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι μικρότερη από  $10^6$  ελεύθερα ηλεκτρόνια/ $m^3$ . Σ' ένα καλό μονωτή, το ρεύμα που εμφανίζεται με εφαρμογή μερικών εκατοντάδων Volts είναι της τάξης  $10^9 A$  ή μικρότερο. Ένας άλλος τρόπος διάκρισης των μονωτών από τους αγωγούς και τους ημιαγωγούς σχετίζεται με τις οπτικές ιδιότητες. Έτσι ορίζουμε ως μονωτή το υλικό στο οποίο δεν μπορούν να δημιουργηθούν ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής λόγω της επίδρασης της ορατής ακτινοβολίας. Απαιτείται ακτινοβολία μεγαλύτερης ενέργειας (π.χ. υπεριώδες φως).

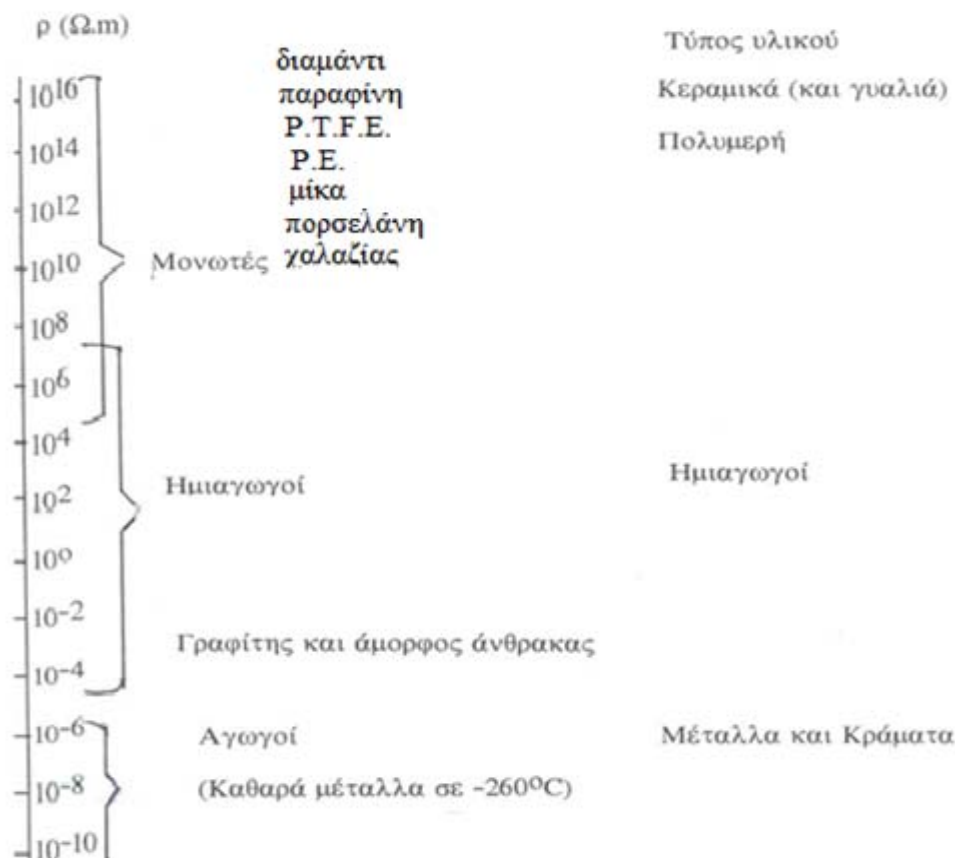


Στο πίνακα 7.1 δίνονται οι περιοχές της ειδικής αντίστασης για τους μονωτές, ημιαγωγούς, αγωγούς. Η ειδική αντίσταση στη θερμοκρασία δωματίου των μετάλλων περιορίζεται στην περιοχή του καλύτερου αγωγού που είναι ο άργυρος ( $\rho=10^{-8} \Omega m$ ) και των αντιστάσεων από μεταλλικά κράματα με  $\rho=10^{-6} \Omega m$  (τη μικρότερη τιμή  $\rho$  έχει το βολφράμιο στους  $2000^{\circ}C$ ). Ένα κενό παρουσιάζεται μεταξύ των τιμών  $10^{-6}$  και  $10^{-5} \Omega m$  που σε χαμηλές θερμοκρασίες γίνεται μεγαλύτερο, επειδή η ειδική αντίσταση των μετάλλων μετακινείται προς μικρότερες τιμές  $\rho$ , ενώ του γραφίτη και των ημιαγωγών μετακινείται προς την περιοχή μεγαλύτερων τιμών της  $\rho$ .

Στους ημιαγωγούς η περιοχή της ειδικής αντίστασης στη θερμοκρασία δωματίου, εκτείνεται από  $10^{-4}$  έως  $10^7 \Omega m$  και επικαλύπτεται με την περιοχή της ειδικής αντίστασης των μονωτών. Η επικάλυψη αυτή αυξάνεται στις χαμηλές θερμοκρασίες. Η ειδική αντίσταση ενός ημιαγωγού διαφέρει κατά πολλές τάξεις μεγέθους ανάλογα με το βαθμό καθαρότητας και ντοπαρίσματος, και επομένως, είναι

αδύνατο να αντιστοιχεί κανείς σε συγκεκριμένες τιμές της  $\rho$  ημιαγωγικά υλικά. Τα μονωτικά υλικά παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές ειδικής αντίστασης. Αρχίζει από  $\approx 10^6 \Omega\text{m}$  με το σχιστόλιθο και καλύπτει μία περιοχή τιμών μέχρι  $10^{15} \Omega\text{m}$  (μαρμαρυγίας) και πιο πάνω ( $\approx 10^{17} \Omega\text{m}$ ) με το χαλαζία και μερικά πλαστικά υλικά. Στον πίνακα 7.2 δίνεται η ειδική αντίσταση στη θερμοκρασία δωματίου για ορισμένα μονωτικά υλικά, και συγκεκριμένα, κεραμικά και πλαστικά υλικά

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.1.** Ειδική αντίσταση των μονωτών, ημιαγωγών και αγωγών



**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.2.**

Ειδική αντίσταση στη θερμοκρασία δωματίου μονωτικών υλικών

Υλικό	Ειδική αντίσταση ( $\Omega\text{m}$ )
<b>Κεραμικά</b>	-----
Αλουμίνα	$10^{10}$ - $10^{12}$
Πορσελάνη	$10^{10}$ - $10^{12}$
Γυαλιά νατρίου-ασβεστίου	$<10^{10}$
Γυαλιά πυριτίας ( $\text{SiO}_2$ )	$\approx 10^{17}$
Μίκα	$10^{11}$ - $10^{15}$
<b>Πολυμερή</b>	
Φαινόλη-φορμαλδεΐδη	$10^9$ - $10^{10}$
Νάυλον 6,6	$10^9$ - $10^{12}$
Πολυμεθύλ-μετακρυλικό	$<10^{12}$
Πολυαιθυλένιο	$10^{13}$ - $10^{17}$
Πολυστυρένιο	$<10^{14}$

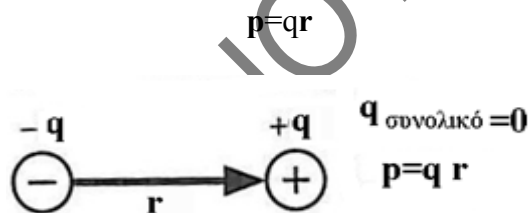
Πολυτετραφθοροαιθυλένιο	$<10^{16}$
-------------------------	------------

### 7.3. Πόλωση της ύλης

Η διηλεκτρική σταθερά ενός υλικού είναι μία μακροσκοπική ποσότητα που καθορίζει πως επιδρά ένα ηλεκτρικό πεδίο στην πόλωση του υλικού, η οποία συνδέεται με τις μικροσκοπικές ιδιότητες των ατόμων, όπως το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο που δρα στη θέση ενός ατόμου στο πλέγμα, καθώς και η ατομική πολωσιμότητα. Το τοπικό πεδίο προσδιορίζει τη διπολική ροπή του ατόμου. Οι μικροσκοπικές αυτές ποσότητες δεν είναι μετρήσιμες αλλά πρέπει να τις συσχετίσουμε με τις παρατηρούμενες μακροσκοπικές ποσότητες με τη βοήθεια μιας θεωρίας, γνωστή σαν σχέση Clausius-Mossotti. Μετά θα αναπτύξουμε τις διάφορες συνεισφορές στη διηλεκτρική σταθερά και την εξάρτησή τους από τη συχνότητα και τη θερμοκρασία.

#### 7.3.1. Το διάνυσμα της πόλωσης P

Υπενθυμίζουμε μερικούς ορισμούς από την ηλεκτροστατική. Η *ηλεκτρική διπολική ροπή p μιας κατανομής φορτίων (σύνολο φορτίων)* ορίζεται σαν το διάνυσμα από το κέντρο του αρνητικού φορτίου προς το κέντρο του θετικού φορτίου και έχει μέγεθος  $qr$  όπου  $q$  είναι το μέγεθος του θετικού ή αρνητικού φορτίου.



Εάν κάθε ένα από τα πλεγματικά σημεία ενός στερεού, για κάποιο λόγο, έχει μία διπολική ροπή, τότε η ολική διπολική ροπή του δείγματος θα είναι:

$$P_{ολική} = \sum_i q_i r_i \quad 7.1$$

Η πόλωση  $P$  σε ένα στερεό ορίζεται σαν η διπολική ροπή ανά μονάδα όγκου (είναι ένα διάνυσμα) λαμβάνοντας τη μέση τιμή της  $p$  στον όγκο μιας κυψελίδας:

$$P = \frac{P_{ολική}}{V_{κυψελίδας}} \quad 7.2$$

Έχει τις ίδιες μονάδες με την επιφανειακή πυκνότητα φορτίου ( $\sigma=Q/A$ ), και στην πραγματικότητα είναι ισοδύναμες, επειδή ένα πολωμένο υλικό θα έχει επιφανειακό φορτίο στα δύο άκρα,  $\sigma_p$ . Συνεπώς ισχύει:

$$P = \sigma_p \quad 7.3$$

Η πόλωση που επάγεται σ' ένα διηλεκτρικό μέσο όταν αυτό βρίσκεται μέσα σε ηλεκτρικό πεδίο  $E$ , δηλαδή το πεδίο εντός του διηλεκτρικού, είναι ανάλογη του



ηλεκτρικού πεδίου. Για να εκφράσουμε την εξάρτηση της  $P$  από το πεδίο  $E$ , ορίζουμε μια ποσότητα που ονομάζεται ηλεκτρική επιδεκτικότητα  $\chi$

$$\text{(SI)} \quad \mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} \qquad \text{[(CGS) } \mathbf{P} = \chi \mathbf{E} \text{]} \qquad 7.4$$

Η εξίσωση 7.4 συνδέει το αίτιο, δηλαδή το πεδίο  $\mathbf{E}$ , με το αποτέλεσμα, δηλαδή την πόλωση  $\mathbf{P}$ , μέσω μιας ποσότητας  $\chi$ , η οποία είναι μια σταθερά χαρακτηριστική του διηλεκτρικού. Όταν η  $\chi$  δεν εξαρτάται από το πεδίο το διηλεκτρικό συμπεριφέρεται σαν γραμμικό μέσο. Η ηλεκτρική επιδεκτικότητα μετράει το ποσό της πολώσεως που παράγει ένα ορισμένο πεδίο. Σε κενό χώρο  $\mathbf{P}=0$ ,  $\chi=0$ .

### 7.3.2. Σχετική διαπερατότητα ή διηλεκτρική σταθερά: Ορισμός

Όταν εφαρμόζεται μια τάση  $V$  σε έναν πυκνωτή, η μία πλάκα του φορτίζεται θετικά, ενώ η άλλη αρνητικά και το ηλεκτρικό πεδίο κατευθύνεται από τα θετικά προς τα αρνητικά φορτία. Η χωρητικότητα  $C$  συνδέεται με το αποθηκευμένο φορτίο  $Q$  με τη σχέση:

$$C = \frac{Q}{V} \qquad 7.5$$

Έστω ένας πυκνωτής με παράλληλες πλάκες μεγάλης επιφάνειας  $A$  και με κενό ανάμεσά τους (σχήμα 7.2α). Η χωρητικότητα του πυκνωτή για απόσταση  $d$  μεταξύ των πλακών, δίνεται από τη σχέση

$$C_0 = \frac{Q_0}{V} = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \qquad 7.6$$

όπου  $\varepsilon_0$  είναι η διηλεκτρικότητα του κενού και είναι ίση με  $8,85 \times 10^{-12}$  F/m.

Αν ένα διηλεκτρικό υλικό τοποθετηθεί (και γεμίσει το χώρο) ανάμεσα στις πλάκες του πυκνωτή (σχήμα 7.2β), τότε το φορτίο αυξάνεται από  $Q_0$  σε  $Q$ . Συνεπώς αυξάνει η χωρητικότητα του πυκνωτή και υπολογίζεται από τη σχέση

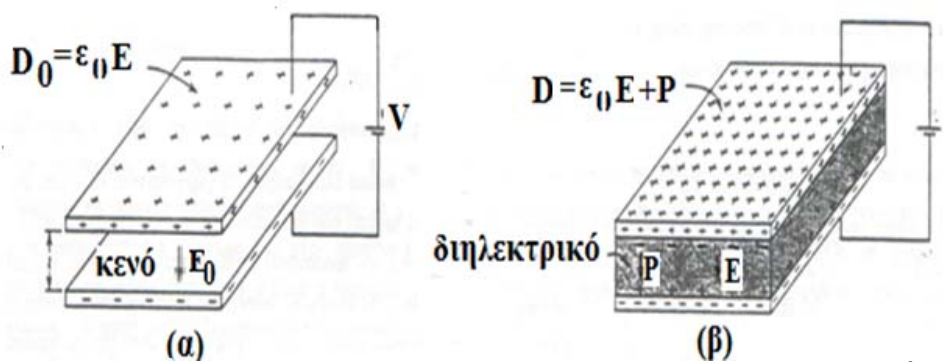
$$C = \frac{Q}{V} = \varepsilon_s \frac{A}{d} \qquad 7.7$$

όπου  $\varepsilon_s$  είναι η διηλεκτρικότητα του διηλεκτρικού υλικού. Η **σχετική διαπερατότητα** ή **διηλεκτρική σταθερά**  $\varepsilon_r$  ενός διηλεκτρικού, ορίζεται σαν το λόγο της διηλεκτρικότητας  $\varepsilon_s$  του διηλεκτρικού προς τη διηλεκτρικότητα του κενού  $\varepsilon_0$

$$\varepsilon_r = \frac{Q}{Q_0} = \frac{C}{C_0} = \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_0} \qquad 7.8$$

Από τις εξ (7.8) και (7.7) παίρνουμε τη σχέση για τη χωρητικότητα του πυκνωτή:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} = \varepsilon_r C_0 \qquad 7.9$$



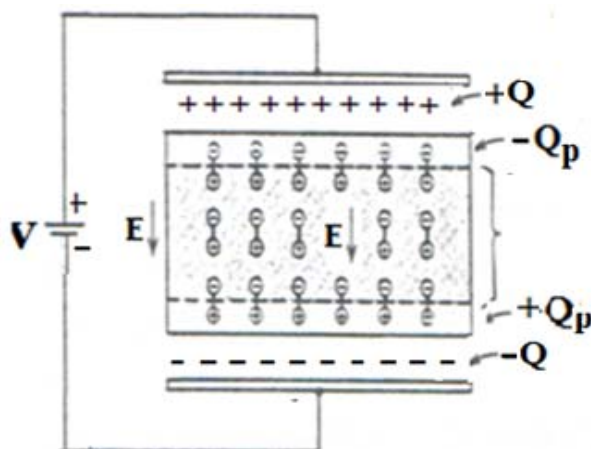
**Σχήμα 7.2.** Πυκνωτής με παράλληλες πλάκες α) με κενό μεταξύ των πλακών β) με διηλεκτρικό μεταξύ των πλακών. Τα ελεύθερα φορτία που εμφανίζονται πάνω στις πλάκες έχουν αυξηθεί από  $Q_0$  (δίχως διηλεκτρικό) σε  $Q$ . Επαγόμενα δεσμευμένα φορτία  $Q_p$  εμφανίζονται στις επιφάνειες του διηλεκτρικού.

Δηλαδή το διηλεκτρικό υλικό αύξησε τη χωρητικότητα κατά ένα συντελεστή  $\epsilon_r$ . Η τιμή της  $\epsilon_r$  εξαρτάται από την ικανότητα των ηλεκτρικών διπόλων του υλικού να αντιδρούν και να προσανατολίζονται μέσα σε σταθερό ή εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Στον πίνακα 7.3 δίνονται οι τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς για διάφορα διηλεκτρικά υλικά. Στις συνεχείς τάσεις είναι για τα περισσότερα υλικά μία σταθερά, ανεξάρτητα από το μέγεθος της τάσης, ενώ στις εναλλασσόμενες τάσεις, εξαρτάται από τη συχνότητα και τη θερμοκρασία όπως θα περιγράψουμε.

Η αύξηση στη χωρητικότητα ή στη διηλεκτρική σταθερά μπορεί να ερμηνευθεί χρησιμοποιώντας ένα απλοποιημένο μοντέλο πόλωσης μέσα σ' ένα διηλεκτρικό. Όταν ένα διηλεκτρικό (βλέπε σχήμα 7.3) τοποθετείται ανάμεσα στις πλάκες ενός πυκνωτή και εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο, τα θετικά φορτία θα υποστούν μικρές μετατοπίσεις προς την κατεύθυνση του πεδίου, ενώ τα αρνητικά φορτία θα μετατοπιστούν προς την αντίθετη κατεύθυνση. Επειδή τα φορτία δεν είναι ελεύθερα, οι μετατοπίσεις αυτές είναι περιορισμένες, αλλά το συνολικό αποτέλεσμα είναι ισοδύναμο με μία σειρά από ηλεκτρικά δίπολα προσανατολισμένα προς την κατεύθυνση του πεδίου. Η παραπάνω διαδικασία της ευθυγράμμισης των μονίμων ή επαγωγικών ατομικών ή μοριακών διπολικών ροπών με ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο ονομάζεται **πόλωση**. Αποτέλεσμα της πόλωσης είναι ένα αρνητικό φορτίο  $-Q_p$  που συσσωρεύεται στην επιφάνεια του διηλεκτρικού κοντά στην θετική φορτισμένη πλάκα και ένα θετικό φορτίο  $+Q_p$  στην επιφάνεια του διηλεκτρικού κοντά στην αρνητική πλάκα του πυκνωτή (σχήμα 7.3, σχήμα 7.2β). Οπότε το φορτίο σε κάθε πλάκα έχει αυξηθεί κατά  $Q_p$  και είναι τώρα  $Q=Q_0+Q_p$ .

Να σημειωθεί ότι τα φορτία που αποθηκεύονται στις μεταλλικές πλάκες είναι ελεύθερα φορτία αφού έχουν προέλθει από την κίνηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων του μετάλλου. Τα φορτία  $Q_0$  και  $Q$ , πριν και μετά την εισαγωγή του διηλεκτρικού είναι ελεύθερα φορτία και φθάνουν στις πλάκες από την πηγή. Τα φορτία πόλωσης  $+Q_p$  και  $-Q_p$  είναι δεσμευμένα στα μόρια και δεν μπορούν να κινηθούν στο εσωτερικό του διηλεκτρικού ή στην επιφάνειά του. **Τα φορτία αυτά ονομάζονται**

**επιφανειακά φορτία πόλωσης.** Το ηλεκτρικό πεδίο  $E$  πριν την εισαγωγή του διηλεκτρικού στον πυκνωτή είναι  $E=V/l$  και μετά την εισαγωγή του διηλεκτρικού το πεδίο παραμένει το ίδιο.



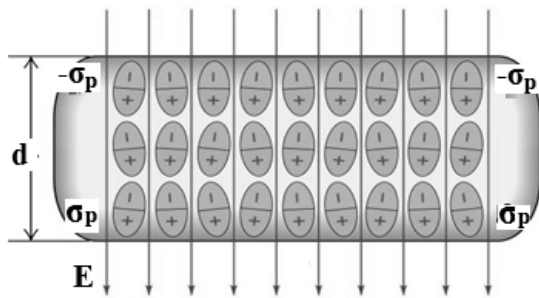
**Σχήμα 7.3.** Τα ελεύθερα φορτία που εμφανίζονται πάνω στις πλάκες του πυκνωτή έχουν αυξηθεί από  $Q_0$  (δίχως διηλεκτρικό) σε  $Q$ . Επαγόμενα δεσμευμένα φορτία  $Q_p$  εμφανίζονται στις επιφάνειες του διηλεκτρικού.

Θα ερμηνεύσουμε τώρα την αύξηση της χωρητικότητας λόγω του διηλεκτρικού με τη βοήθεια των διανυσμάτων πεδίου. Η πυκνότητα του επιφανειακού φορτίου  $\sigma$  (ποσότητα των φορτίων ανά μονάδα επιφάνειας  $Cb/m^2$ ) της πλάκας του πυκνωτή συμπίπτει με τη διηλεκτρική μετατόπιση  $D$  δηλαδή  $D=\sigma$  πλάκας (προκύπτει από το θεώρημα του Gauss). Η  $D$  είναι ένα διάνυσμα που ξεκινά από τα αρνητικά ελεύθερα φορτία και καταλήγει στα θετικά ελεύθερα φορτία και εκφράζει την πυκνότητα φορτίου ( $Q/A$ ). Στη βιβλιογραφία αναφέρεται και ως πυκνότητα ηλεκτρικής ροής (*electric flux density*).

Η πυκνότητα του επιφανειακού φορτίου  $\sigma$  σε μία πλάκα πυκνωτή είναι ανάλογη προς το ηλεκτρικό πεδίο  $E$  μέσα στο διηλεκτρικό (σχήμα 7.4). Όταν υπάρχει κενό μεταξύ των πλακών η πυκνότητα επιφανειακού φορτίου είναι  $D_0=\epsilon_0 E$ . Όταν ένα διηλεκτρικό υλικό παρεμβάλλεται μεταξύ φορτισμένων πλακών ενός πυκνωτή, δημιουργούνται ηλεκτρικά δίπολα με διπολική ροπή  $P$  και η διηλεκτρική μετατόπιση  $D$  ( $Cb/m^2$ ) είναι  $D=\epsilon_0 \epsilon_r E$ . Μπορούμε να ορίσουμε την  $D$  ως συνάρτηση των διανυσματικών μεγεθών  $E$  και  $P$  από τη σχέση:

$$D = \epsilon_0 E + P \quad 7.10$$

όπου  $P$  είναι η πόλωση ή η αύξηση στην πυκνότητα του επιφανειακού φορτίου λόγω της παρουσίας του διηλεκτρικού (βλέπε σχήμα 7.3),  $P=Q'/A$ , όπου  $A$  είναι το εμβαδόν της πλάκας. Οι μονάδες του  $P$  είναι ίδιες με του  $D$ , δηλαδή ( $Cb/m^2$ ) και μπορεί να γραφεί ως συνάρτηση της διηλεκτρικής σταθεράς  $\epsilon_r$  από τη σχέση:



$$\mathbf{P} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \mathbf{E}$$

7.11

**Σχήμα 7.4.** Απεικόνιση του επιφανειακού φορτίου  $\sigma_p$  και του πεδίου  $\mathbf{E}$  μέσα στο διηλεκτρικό.

Μπορούμε να εκφράσουμε την  $\mathbf{D}$  ως συνάρτηση μόνο του πεδίου μέσα στο διηλεκτρικό  $\mathbf{E}$  αν αντικαταστήσουμε στην εξ(7.10) την εξ(7.4) έχουμε τη σχέση :

$$\mathbf{D} = (1 + \chi) \epsilon_0 \mathbf{E} \quad 7.12$$

Η σχέση που συνδέει την σχετική τη σχετική διηλεκτρική σταθερά με την *ηλεκτρική επιδεκτικότητα*  $\chi$  είναι:

$$\epsilon_r = 1 + \chi \quad [\chi (\text{SI}) = 4\pi\chi (\text{CGS})] \quad 7.13$$

Η μέτρηση του  $\mathbf{E}$  στον κενό χώρο είναι εύκολη γιατί το μόνο που έχουμε να κάνουμε είναι να βάλουμε ένα μικρό δοκιμαστικό φορτίο εκεί και να παρατηρήσουμε τη δύναμη που εξασκείται πάνω σε αυτό. Σ' ένα στερεό μέσο, ή μέτρηση είναι πιο δύσκολη, αλλά όχι αδύνατη. Το πεδίο σε μία μακριά βελονοειδή κοιλότητα παράλληλη προς το πεδίο είναι ίσο με το πεδίο του υλικού (το  $\mathbf{E}$  είναι συνεχές κατά μήκος των συνόρων) έτσι αν ανοίξουμε μία τέτοια κοιλότητα και βάλουμε το δοκιμαστικό φορτίο θα μας δώσει το πεδίο  $\mathbf{E}$ .

Η πόλωση μπορεί να θεωρηθεί επίσης ως η συνολική ροπή ανά μονάδα όγκου του διηλεκτρικού υλικού, ή ως ένα **ηλεκτρικό πεδίο πόλωσης** μέσα στο διηλεκτρικό που προκύπτει από την ευθυγράμμιση των ατομικών ή μοριακών διπόλων με το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο  $\mathbf{E}$ .

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.3.**

Διηλεκτρική σταθερά και διηλεκτρική αντοχή διαφόρων διηλεκτρικών υλικών

Υλικό	Διηλεκτρική σταθερά 60 Hz	Διηλεκτρική αντοχή 1MHz	Διηλεκτρική αντοχή (V/mil)*

Κενό		Κεραμικά	
Κεραμικά τιτανίου	---	15-10.000	50-300
Μίκα	---	5,4 - 8,7	1000-2000
Στεατίτης (MgO-SiO <sub>2</sub> )	---	5,5-7,5	200-350
Γυαλιά νατρίου-ασβεστίου	6,9	6,9	250
Πορσελάνη	6,0	6,0	40-400
Γυαλιά πυριτίας	4,0	3,8	250
		Πολυμερή	
Φαινόλη-φορμαλδεύδη	5,3	4,8	300-400
Νάυλον 6,6	4,0	3,6	400
Πολυεστέρας	2,6	2,6	500-700
Πολυαιθυλένιο	2,3	2,3	450-500
Πολυτετραφθοραιθυλένιο	2,1	2,1	400-500

\* 1mil = 0,001 (1 in = 2,5 cm). Οι παραπάνω τιμές της διηλεκτρικής αντοχής παριστάνουν τις μέσες τιμές, δεδομένου ότι η διηλεκτρική αντοχή ενός δείγματος εξαρτάται από το πάχος, τη γεωμετρία καθώς επίσης από την ταχύτητα και τη διάρκεια εφαρμογής του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

### 7.3.3. Πόλωση σε μικροσκοπική κλίμακα: τοπικό ηλεκτρικό πεδίο, σχέση Clausius – Mossotti.

Μέσα σε πολωμένο μέσο το ηλεκτρικό πεδίο δεν είναι σταθερό σε ατομική κλίμακα, αλλά μεταβάλλεται συναρτήσει της απόστασης που χωρίζει το ένα δίπολο από το γείτονά του. Αυτή η μεταβολή στον μικρόκοσμο, δεν περιγράφεται από τις εξισώσεις του Maxwell οι οποίες δίνουν την εξέλιξη μακροσκοπικών μεγεθών που είναι μέσες μετρήσεις φαινομένων που μεταβάλλονται σε ατομική κλίμακα. Για να εξηγήσουμε αυτές τις μακροσκοπικές ιδιότητες χρειαζόμαστε και μικροσκοπικές ιδιότητες, δηλαδή μία θεωρία της πόλωσης σε μικροσκοπική κλίμακα. Χρησιμοποιούμε **το συντελεστή πολώσεως ή πολωσιμότητα,  $\alpha$** , που ορίζεται ως εξής:

$$\alpha = \frac{P}{E_{\text{τοπ.}}} \quad 7.14$$

όπου  $P$  είναι η διπολική ροπή που αποκτά ένα άτομο σε ένα ηλεκτρικό πεδίο  $E_{\text{τοπ.}}$ . Το τοπικό πεδίο  $E_{\text{τοπ.}}$  είναι εκείνο το πεδίο που παράγει τη διπολική ροπή, το  $\alpha$  μετράει πόσο εύκολο είναι να παραμορφώσουμε το άτομο, έτσι ώστε το  $\alpha$  να μοιάζει με σταθερά ελατηρίου αντίστροφα ανάλογη της δύναμewς. Μπορούμε να γράψουμε

$$\alpha = \frac{P}{E_{\text{τοπ.}}} = \frac{ex}{F/e} = e^2 \frac{x}{F} = e^2 \frac{1}{\beta} \quad 7.15$$

όπου  $\beta$  είναι η σταθερά διάδοσης στο νόμο του Hooke. Εδώ το  $\alpha$  έχει διαστάσεις όγκου και μάλιστα πολύ κοντά στον ατομικό όγκο. Εάν ο κρύσταλλος δεν είναι μονοατομικός, πρέπει να γράψουμε

$$\alpha_i = \frac{\mathbf{P}_i}{\mathbf{E}_{i\text{τοπ.}}} \quad 7.16$$

για να ξεχωρίσουμε τα διαφορετικά άτομα  $i$ . Το τοπικό πεδίο που επιδρά πάνω σε ένα μόριο διηλεκτρικού υλικού, που βρίσκεται μεταξύ των φορτισμένων πλακών ενός πυκνωτή, στην πραγματικότητα ξεπερνάει το ηλεκτρικό πεδίο  $\mathbf{E}$  που εφαρμόζεται εξωτερικά στον πυκνωτή. Αυτό το γεγονός σχετίζεται με την πόλωση που συμβαίνει μέσα στο υλικό και στις επιφάνειες του διηλεκτρικού. Το πραγματικό πεδίο που ενεργεί πάνω στο μόριο ονομάζεται **τοπικό πεδίο**  $\mathbf{E}_{\text{τοπ.}}$  και υπολογίζεται συναρτήσει των μακροσκοπικών μεγεθών  $\mathbf{P}$  και  $\mathbf{E}$  σύμφωνα με τη σχέση :

$$(\text{SI}) \quad \mathbf{E}_{\text{τοπ.}} = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0} \quad 7.17$$

### Συσχέτιση πολωσιμότητας-διηλεκτρικής σταθεράς / Σχέση Clausius – Mossotti

Τώρα που ξέρουμε το τοπικό πεδίο, είμαστε σε θέση να συσχετίσουμε τις μικροσκοπικές και μακροσκοπικές ποσότητες που ορίσαμε παραπάνω. Ειδικότερα, χρειαζόμαστε μία σχέση μεταξύ της διηλεκτρικής σταθεράς (που μετριέται εύκολα στο εργαστήριο) και της πολωσιμότητας  $\alpha$  (θα αναφερθούμε στην  $\alpha$  στην επόμενη ενότητα). Θα βρούμε, πώς προκύπτει το  $\alpha$ , την εξάρτησή του από τη συχνότητα και από τη θερμοκρασία. **Η συσχέτιση των  $\alpha$  και  $\epsilon_r$  δίνεται από τη σχέση Clausius:**

$$(\text{SI}) \quad \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{Na}{3\epsilon_0} \quad 7.18$$

$$\frac{M}{\rho} \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N_A \alpha$$

όπου  $N$  είναι ο αριθμός των ατόμων ανά μοναδιαία κυψελίδα και είναι ίσος με  $N = (\rho N_A)/M$ . Η ποσότητα  $\rho$  είναι η πυκνότητα,  $N_A$  ο αριθμός του Avogadro και  $M$  το μοριακό βάρος. Το κλάσμα στην εξ(7.18) ονομάζεται *γραμμομοριακή πολωσιμότητα*.

Αυτή η σχέση **Clausius - Mossotti** χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ατομικής πολωσιμότητας (μικροσκοπική ιδιότητα) από μετρήσεις της διηλεκτρικής σταθεράς (μακροσκοπική ιδιότητα). Εάν το  $\epsilon_r$  αντικατασταθεί από το  $n^2$ , όπου  $n$  ο δείκτης διαθλάσεως του διηλεκτρικού, η εξίσωση που παίρνουμε λέγεται σχέση Lorenz-Lorentz:

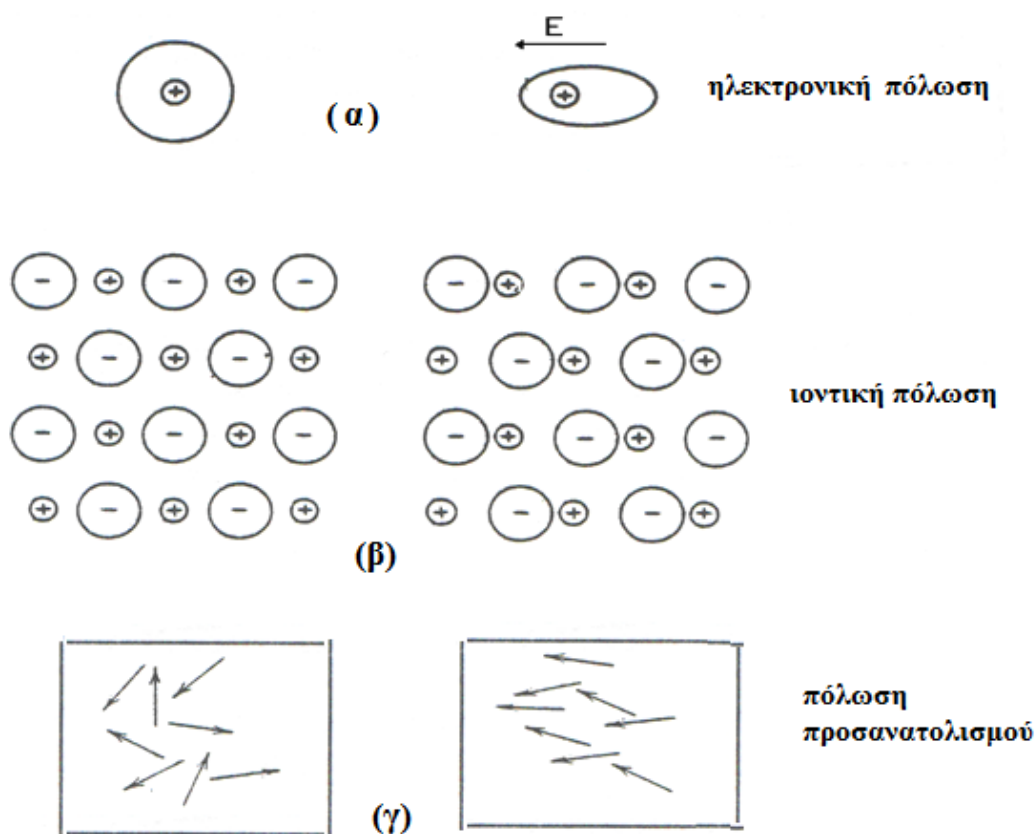
$$\frac{M}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N_A \alpha \quad 7.19$$

Στις παραπάνω σχέσεις είναι σημαντικό ότι το  $n$  και  $\epsilon_r$  μετριοούνται στην ίδια συχνότητα. Οι παραπάνω εξισώσεις μας δίνει την σχέση που συνδέει τις μικροσκοπικές με τις μακροσκοπικές ποσότητες.

#### 7.4. Τύποι πόλωσης

Οι τύποι (μηχανισμοί) πόλωσης στα διηλεκτρικά υλικά είναι τρεις: ηλεκτρονικός, ιοντικός και πόλωση προσανατολισμού. Τα διηλεκτρικά υλικά παρουσιάζουν πάντοτε ένα ή δύο από αυτούς τους τύπους πόλωσης και για μία ορισμένη θερμοκρασία ή για μία ορισμένη συχνότητα του εξωτερικού πεδίου, ένας από αυτούς τους τύπους πόλωσης μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο.

Το σχήμα 7.5α αντιπροσωπεύει την **ηλεκτρονική πόλωση** που υπάρχει σ' όλα τα διηλεκτρικά υλικά, επειδή προέρχεται από τη μετατόπιση του αρνητικού νέφους ηλεκτρονίων κάθε ατόμου σχετικά με τον πυρήνα του, με αποτέλεσμα κάθε άτομο να γίνει ένα ηλεκτρικό δίπολο.



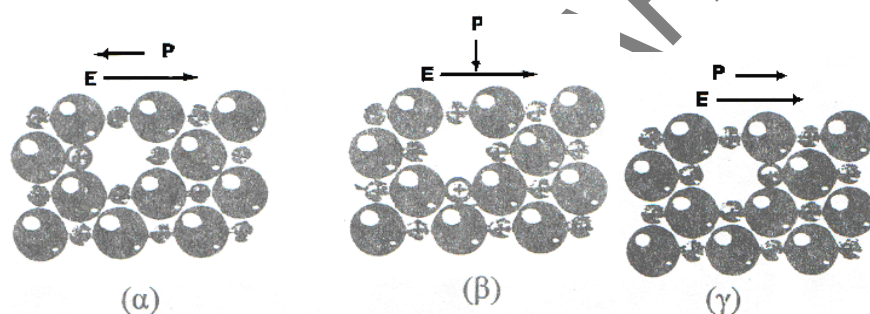
**Σχήμα 7.5.** Σχηματική παράσταση των διάφορων τύπων/μηχανισμών πόλωσης: α) ηλεκτρονική πόλωση, β) ιοντική πόλωση, γ) πόλωση προσανατολισμού

Η **ιοντική πόλωση** οφείλεται στη μετατόπιση γειτονικών ιόντων αντιθέτου φορτίου και υπάρχει μόνο σε διηλεκτρικά με ιοντικούς δεσμούς (σχήμα 7.5β). Η θερμική κίνηση των ατόμων και μορίων έχει μικρή επίδραση πάνω στον

προσανατολισμό αυτών των επαγωγικών διπόλων και επομένως ο βαθμός της ιοντικής και ηλεκτρονικής πόλωσης είναι σχεδόν ανεξάρτητος από τη θερμοκρασία.

**Πόλωση προσανατολισμού** υπάρχει σε υγρά και στερεά που έχουν ασύμμετρα μόρια, των οποίων οι μόνιμες ροπές διπόλων μπορούν να ευθυγραμμιστούν από το ηλεκτρικό πεδίο, με τον ίδιο τρόπο που ευθυγραμμίζονται οι μαγνητικές ροπές διπόλων από ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (σχήμα 7.5γ). Επειδή όμως η θερμική κίνηση των μορίων τείνει να δημιουργήσει τυχαίο προσανατολισμό των διπόλων, ο βαθμός της πόλωσης μειώνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Ο συντελεστής δυνατότητας πόλωσης από προσανατολισμό α υπολογίζεται με τον ίδιο ακριβώς τρόπο που υπολογίζεται η παραμαγνητική επιδεκτικότητα.

Η πόλωση προσανατολισμού όπως περιγράφηκε παραπάνω δεν ισχύει στους ιοντικούς κρυστάλλους και στο γυαλί. Στα υλικά αυτά υπάρχει όμως ένας διαφορετικός μηχανισμός προσανατολισμού, που λειτουργεί όταν υπάρχουν δύο ή περισσότερες ισοδύναμες θέσεις για ένα ιόν πρόσμιξης που βρίσκεται κοντά σε μία οπή πλέγματος. Το δίπολο ιόντος-οπής μπορεί να αλλάξει θέσεις στο πεδίο με τον τρόπο που δείχνει το σχήμα 7.6.



**Σχήμα 7.6.** Σχηματική παράσταση της πόλωσης από απότομη μετάταξη ιόντος. Μία πρόσμιξη κατιόντος με μεγαλύτερο φορτίο και μία οπή σε θέση ανιόντος σχηματίζουν ένα δίπολο και επαναπροσανατολίζονται με την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου.

Τέλος ένας άλλος τύπος πόλωσης η **διεπιφανειακή πόλωση** παρουσιάζεται σε φερριτες, ημιαγωγούς και σύνθετους μονωτές σε υψηλές θερμοκρασίες. Οφείλεται στη **συσσώρευση φορτίων** στις **διεπιφάνειες μεταξύ φάσεων σε πολυφασικά** διηλεκτρικά υλικά λόγω της μεγάλης διαφοράς των ειδικών ηλεκτρικών αγωγιμοτήτων των διαφορετικών φάσεων.

## 7.5. Διηλεκτρικά σε εναλλασσόμενα πεδία

### Εξάρτηση της πολωσιμότητας από τη συχνότητα

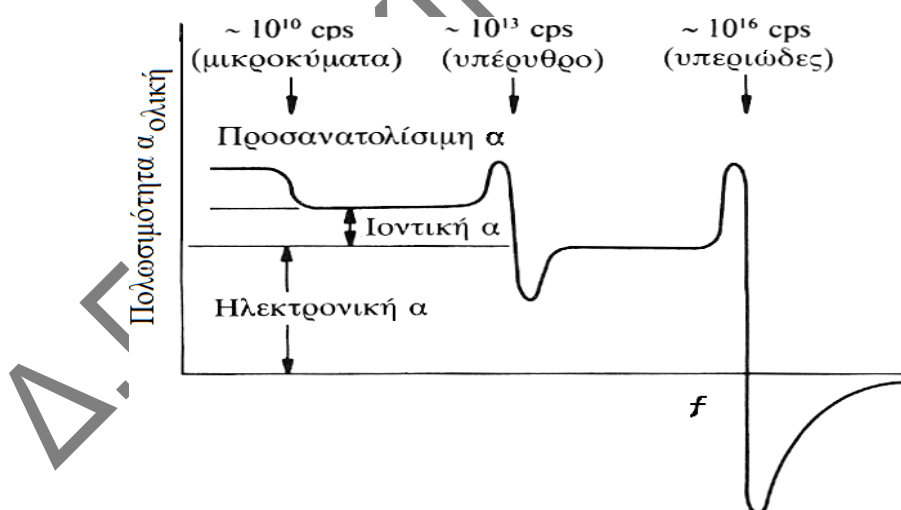
Οι μηχανισμοί (τύποι) πόλωσης που περιγράφηκαν παραπάνω μπορεί να αναπτυχθούν σ' ένα διηλεκτρικό. Για να προσδιορίσουμε ποιό από τους μηχανισμούς αυτούς επηρεάζουν σημαντικά τη διηλεκτρική σταθερά πρέπει να αναλύσουμε την εξάρτησή τους από τη συχνότητα του εναλλασσόμενου πεδίου. Στο



Σχήμα 7.7 βλέπουμε τη μεταβολή της πολωσιμότητας  $\alpha$  από την συχνότητα σε όλες τις περιοχές συχνοτήτων του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος για υποθετικό διηλεκτρικό που παρουσιάζει τρεις τύπους πόλωσης. Εμφανίζονται τρία διαφορετικά είδη συμπεριφοράς που αντιστοιχούν στους τρεις μηχανισμούς πόλωσης: πόλωση προσανατολισμού, ιοντική πόλωση και ηλεκτρονική πόλωση. Ο κάθε μηχανισμός παρατηρείται σε διαφορετική περιοχή συχνότητας του φάσματος.

Όταν ένα διηλεκτρικό υποβάλλεται σε εναλλασσόμενο πεδίο η πόλωσή του τείνει να ακολουθεί τις εναλλαγές της πολικότητας του πεδίου. Σε πολύ χαμηλές συχνότητες ( $<10^6$  Hz) η πόλωση θα είναι ανεξάρτητη γιατί τα δίπολα του υλικού θα ακολουθούν τις εναλλαγές του πεδίου.

Καθώς η συχνότητα του πεδίου αυξάνεται, τα δίπολα δεν ακολουθούν τον προσανατολισμό του πεδίου λόγω αδράνειας, με αποτέλεσμα την ελάττωση της πόλωσης του υλικού και συνεπώς ελάττωση της διηλεκτρικής σταθεράς. Πάνω από μία χαρακτηριστική συχνότητα το πεδίο δεν προκαλεί πόλωση του διηλεκτρικού επειδή τα δίπολα λόγω αδράνειας, δεν παρουσιάζουν καμία τάση προσανατολισμού και επομένως δε συνεισφέρουν και η πολωσιμότητα (όρα και η διηλεκτρική σταθερά) μειώνεται απότομα. Η κατάσταση αυτή χαρακτηρίζεται ως **κατάσταση ηρεμίας και η συχνότητα πάνω από την οποία τα δίπολα δεν επηρεάζονται από το πεδίο, ονομάζεται συχνότητα ηρεμίας**.



**Σχήμα. 7.7.** Διηλεκτρική συμπεριφορά υλικού που παρουσιάζει και τους τρεις τύπους πολωσιμότητας σαν συνάρτηση της συχνότητας (Δεν έχουν όλα τα υλικά και τις τρεις συνεισφορές).

**Τρεις τύπου πολωσιμότητας και η εξάρτησή της από τη συχνότητα:**

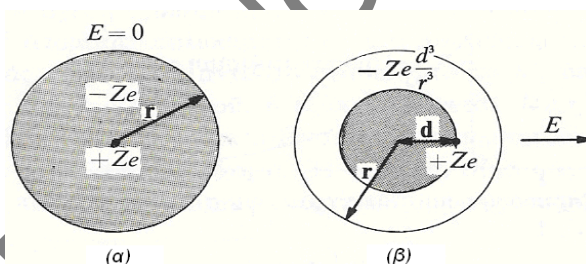
**1.Επαγόμενη πόλωση σε όλα τα υλικά: Ηλεκτρονική Πολωσιμότητα**

Η ηλεκτρονική πόλωση υπάρχει σε όλα τα υλικά κάτω από την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και είναι η μικρότερη σε μέγεθος από τους υπόλοιπους τύπους πόλωσης. Όταν δεν εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο η κατανομή του ηλεκτρονικού νέφους γύρω από τον θετικό πυρήνα σε κάθε άτομο είναι συμμετρική (σχήμα 7.8α). Όταν στο υλικό εφαρμοστεί ένα ηλεκτρικό πεδίο το ηλεκτρονικό νέφος των ηλεκτρονίων σθένους κάθε ατόμου μετατοπίζεται πολύ εύκολα σε σχέση με τον θετικό πυρήνα σε μία απόσταση  $d$ , όπως φαίνεται στο σχήμα. 7.8β. Ένα στερεό με ομοιοπολικό δεσμό, π.χ. κρύσταλλος πυριτίου, πολώνεται λόγω της συνολικής μετατόπισης της κατανομής του αρνητικού φορτίου των ηλεκτρονίων σθένους σε σχέση με τα θετικά φορτία των ιοντικών πυρήνων.

Η ηλεκτρονική πόλωση για σταθερό  $E$  δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha = P/E = 4\pi\epsilon_0 r^3 \quad 7.20$$

όπου  $P = 4\pi\epsilon_0 r^3 E$ . Σ σημειωθεί ότι το  $\alpha$  δεν εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό  $Z$ , εξαρτάται μόνο από το  $r$ , το οποίο παριστάνει ουσιαστικά την ακτίνα του ατόμου. Για το υδρογόνο η ατομική ακτίνα Bohr είναι  $1/2 \cdot 10^{-8}$  cm, έτσι  $\alpha \sim 10^{-25}$  cm<sup>3</sup> (CGS), σε ποιοτική συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα.



**Σχήμα 7.8.** (α) όταν δεν εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο η κατανομή του ηλεκτρονικού νέφους κάθε ατόμου είναι συμμετρική. (β) Παρουσία ενός πεδίου το ηλεκτρονικό νέφος μετατοπίζεται πολύ εύκολα σε σχέση με τον θετικό πυρήνα σε μία απόσταση  $d$ .

Επειδή η ηλεκτρονική δομή ενός ατόμου είναι σχετικά ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία η μεταβολή του  $\alpha$  με τη θερμοκρασία αναμένεται, με βάση τη θεωρία, να είναι ουσιαστικά μηδέν. Τα πειράματα δείχνουν ότι αυτό πράγματι ισχύει.

Η εξάρτηση της ηλεκτρονικής πολωσιμότητας  $\alpha$  από τη συχνότητα ερμηνεύεται θεωρώντας ότι όταν το ηλεκτρόνιο μετατοπίζεται σε απόσταση  $x$  από τη θέση ισορροπίας υφίσταται μία δύναμη επαναφοράς που είναι μία δύναμη του Νόμου του Hooke με σταθερά  $\beta = (Ze)^2/r^3$ . Έτσι το σύστημα είναι ένας αρμονικός ταλαντωτής ιδιοσυχνότητας  $\omega_0$ . Η πολωσιμότητα  $\alpha$  σχετίζεται με την  $\omega_0$  σύμφωνα με τη σχέση:

$$\alpha = \frac{p}{E} = \frac{ex}{E} = \frac{e^2}{m\omega_0^2} \quad 7.21$$

Όταν το E είναι σταθερό ( $\omega_0=0$ ) τότε έχουμε τη σταθερή (d-c) τιμή για την πολωσιμότητα α.

Εάν το  $E_{\text{τοπ}}$  μεταβάλλεται ημιτονοειδώς,  $E_{\text{τοπ}}=E_0e^{j\omega t}$ , τότε

$$p = \frac{e^2 E_0}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad 7.22$$

Όταν η συχνότητα  $\omega$  του E είναι ίση με το  $\omega_0$ ,  $\omega = \omega_0$ , τότε **το ηλεκτρονικό σύστημα απορροφά την μέγιστη ποσότητα ενέργειας από το εφαρμοζόμενο πεδίο και η κατάσταση αυτή ονομάζεται συντονισμός (resonance)**. Εάν  $\omega \ll \omega_0$ , τότε η έκφραση 7.22 καταλήγει στη σταθερή (d-c) τιμή και το υλικό παρουσιάζει πολωσιμότητα (d-c) που δίνεται από την εξ.(7.21). Εάν  $\omega \gg \omega_0$ , η πολωσιμότητα τείνει στο μηδέν, επειδή ένας ταλαντωτής δεν μπορεί να ανταποκριθεί σε συχνότητες πολύ μεγαλύτερες από τη φυσική του συχνότητα. Αυτή η εξάρτηση από τη συχνότητα βρίσκεται σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, η εφαρμογή του μοντέλου με βάση το Νόμο του Hooke, είναι πολύ επιτυχημένη.

**Οι χαρακτηριστικές συχνότητες συντονισμού της ταλάντωσης του ηλεκτρονικού νέφους του ατόμου είναι πολύ μεγάλες, βρίσκονται στην ορατή ή υπεριώδη περιοχή του φάσματος.** Επειδή τα ηλεκτρόνια έχουν πολύ μικρή μάζα, παρουσιάζουν μικρή αδράνεια και ακολουθούν τις εναλλαγές του πεδίου μέχρι πολύ μεγάλες συχνότητες. Η μάζα του ηλεκτρονίου είναι τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερη από τη μάζα ενός ιόντος, είναι λογικό ότι **συντονισμός της πολωσιμότητας από ηλεκτρονικές συνεισφορές να συμβαίνει στο ορατό μέχρι το υπεριώδες ( $10^{16}$  cps) τμήμα του φάσματος.**

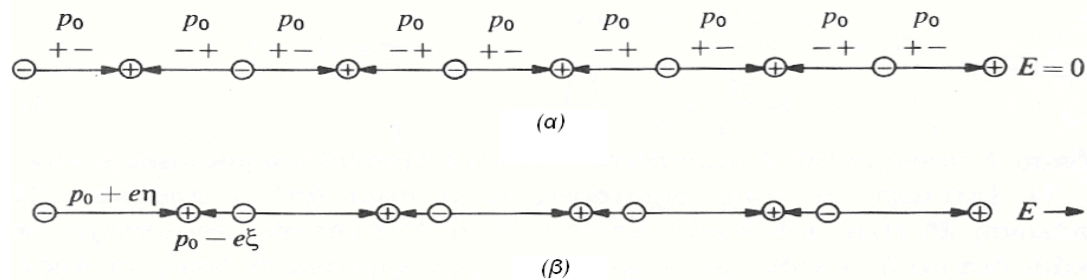


## 2. Ιοντική ή Μοριακή Πολωσιμότητα

Εμφανίζεται στους ιοντικούς κρυστάλλους, όπως το NaCl κ.α. Στην ιοντική πόλωση έχουμε εναλλαγή αποστάσεων μεταξύ των ατόμων. Λόγω της θερμικής ενέργειας τα άτομα δονούνται (ταλαντώσεις πλέγματος) σε συχνότητες που βρίσκονται στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος. **Συνεπώς, η ηρεμία της πόλωσης παρατηρείται σε συχνότητες της υπέρυθρης περιοχής του φάσματος.**

Απουσία ηλεκτρικού πεδίου ο κρύσταλλος δεν έχει συνολική ηλεκτρική πόλωση (συνεισφορά από όλα τα ηλεκτρικά δίπολα που οφείλονται στα ζεύγη αντίθετα φορτισμένων ιόντων), επειδή οι διπολικές ροπές είναι ίσες και αντίθετου προσανατολισμού και έτσι εξουδετερώνονται ανά δύο. Δηλαδή η μέση διπολική ανά ιόν είναι μηδέν. (σχήμα 7.9α). Παρουσία ηλεκτρικού πεδίου στον ιοντικό κρύσταλλο, τα ανιόντα μετατοπίζονται από τις θέσεις ισορροπίας τους προς την κατεύθυνση +x (κατά  $\xi$ ) και τα κατιόντα προς την -x (κατά  $\eta > \xi$ ). Έτσι εμφανίζεται μία συνολική

διπολική ροπή εξαιτίας της δύναμης του ηλεκτρικού πεδίου, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 7.9β.



**Σχήμα. 7.9.** α)  $E=0$ , και β) Μετατόπιση των ατόμων σε ιοντικό κρύσταλλο παρουσία πεδίου.

Ας θεωρήσουμε τη δομή του ιοντικού κρυστάλλου NaCl. Ο εδροκεντρωμένος κυβικός κρύσταλλος έχει τέσσερα πλεγματικά σημεία σε κάθε κυψελίδα (μη θεμελιώδη κυψελίδα) ή τέσσερα μόρια, ή τέσσερα ζεύγη ιόντων. Η σταθερά πλέγματος είναι  $2a$ , όπου  $a$  είναι η απόσταση μεταξύ των ατόμων, έτσι ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας είναι  $8a^3$ . Ο όγκος ανά μόριο είναι επομένως  $2a^3$ , και η πόλωση θα είναι:

$$\mathbf{P} = \frac{e\mathbf{x}}{2a^3} = \frac{e^2\mathbf{E}}{2\omega_0^2 a^3} \left( \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)$$

Από την παραπάνω εξίσωση προκύπτει προκύπτει η πολωσιμότητα α:

$$a = \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{E}_0} = \frac{e^2}{\omega_0^2} \left( \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \quad 7.23$$

Χρησιμοποιώντας την συχνότητα συντονισμού  $\omega_0$  κατευθείαν από το μέγιστο της υπέρυθρης απορροφήσεως (που είναι και πιο ακριβής τιμή) μπορούμε να υπολογίσουμε το  $a$ . Για την περίπτωση του NaCl έχουμε  $\omega_0 = 3,2 \times 10^{13} / \text{sec}$  από τα δεδομένα υπέρυθρου  $M_1(\text{Na}) = 23 \times 1,66 \times 10^{-24} \text{g}$ ,  $M_2(\text{Cl}) = 35,5 \times 10^{-24} \text{g}$ , οπότε η  $a$  ιοντική θα είναι:

$$a_{\text{ιοντική}} = \frac{(4,8 \times 10^{-10})^2}{(3,2 \times 10^{13})^2} \cdot \frac{(23 + 35,5)}{(23) \cdot (35,5) \cdot (1,66 \times 10^{-24})}$$

$$a_{\text{ιοντική}} = 9,75 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad (\text{CGS})$$

Για να ελέγξουμε το αποτέλεσμα αυτό, το συγκρίνουμε με δεδομένα από πείραμα χρησιμοποιώντας την σχέση του Clausius-Mossotti. Μπορούμε να γράψουμε τις εκφράσεις για την συνεχή (d-c) και την οπτική πολωσιμότητα (CGS):

Ηλεκτρονική

Ιοντική

d-c Περιοχή

Οπτική Περιοχή

$$a_{ολικη}^{(ηλεκτρονικη+ιοντικη)} = \frac{3M}{4\pi N_A \rho} \left( \frac{\epsilon_{d-c} - 1}{\epsilon_{d-c} + 2} \right)$$

$$a_{ηλεκτρονικη} = \frac{3M}{4\pi N_A \rho} \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)$$

$$a_{ιοντικη} = \alpha_{ολικη} - \alpha_{ηλεκτρονικη} = \frac{3\epsilon_0 M}{N_A \rho} \left[ \frac{\epsilon_{d-c} - 1}{\epsilon_{d-c} + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right]$$

$$\epsilon_{d-c} = 5,62 \quad \text{και} \quad \epsilon_{οπτικη} = n^2 = (1,5)^2 = 2,25$$

$$a_{ιοντικη} = \frac{3(58,5)}{4\pi(6 \times 10^{23})(2,17)} \left[ \frac{5,62 - 1}{5,62 + 2} - \frac{2,25 - 1}{2,25 + 1} \right] = 3,3 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Από τις παραπάνω τιμές του  $\alpha$  οι οποίες διαφοροποιούνται αρκετά, προκύπτει ότι δεν είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε με ακρίβεια το  $\alpha$  από την εξ(7.23). Να αναφέρουμε ότι η ιοντική πόλωση είναι μεγαλύτερη από την ηλεκτρονική πόλωση λόγω της μεγαλύτερης μάζας των ιόντων.

Οι συχνότητες συντονισμού των ιοντικών κρυστάλλων με το εξωτερικό πεδίο είναι περίπου  $10^{14} \text{ rad/sec}$  που αντιστοιχούν σε μήκος κύματος στο υπέρυθρο ( $\lambda \approx 10^3 \text{ cm}$  όπως απεικονίζεται στο σχήμα 7.7). Η εξάρτηση της ιοντικής πόλωσης ( $\alpha$ ) γύρω από τη συχνότητα συντονισμού  $\omega_{\text{iont}} = \omega_0$  ερμηνεύεται παρόμοια με την ηλεκτρονική πολωσιμότητα με βάση τη φυσική συχνότητα συντονισμού των ιοντικών διπόλων.

### 3. Πόλωση προσανατολισμού-Μόνιμα Ηλεκτρικά Δίπολα

Πολλά μόρια έχουν μόνιμες διπολικές ροπές που οφείλονται σε κάποιο είδος ασυμμετρίας στη δομή τους. Αυτά τα μόρια, παραδείγματα των οποίων είναι HCl, CO και H<sub>2</sub>O, ονομάζονται πολικά μόρια και δίνουν φάσμα στην περιοχή του υπέρυθρου. Ας σημειωθεί ότι η αλληλεπίδραση ενός άτομου ή μορίου με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, γίνεται με την ηλεκτρική διπολική ροπή και όταν δεν υπάρχει διπολική ροπή, δεν μπορεί να υπάρχει μοριακή απορρόφηση ακτινοβολίας.

Πολλά από αυτά τα πολικά μόρια συμπυκνώνονται στη στερεά κατάσταση, με τη μορφή χαλαρά δεμένων μοριακών κρυστάλλων. Διατηρούν τη μοριακή δομική τους κατάσταση και το σπουδαιότερο τις ηλεκτρικές τους διπολικές ροπές. Τα διπολικά μόρια παρουσία του πεδίου τείνουν να παραλλαστούν με αυτό παρά τη θερμική διέγερσή τους. Οι συγκρούσεις μεταξύ τους και με τα τοιχώματα του δοχείου τείνουν να καταστρέψουν την ευθυγράμμιση των διπόλων.

Υπάρχει όμως μία κατά μέσο όρο μερική ευθυγράμμιση (Σχ. 7.5γ) και άρα μια μέση διπολική ροπή ανά μόριο  $\bar{p}$ , η οποία δεν είναι μηδενική και είναι προσανατολισμένη παράλληλα με το πεδίο. Συνεπώς, το υλικό είναι συνολικά πολωμένο, γεγονός που σημαίνει ότι έχει διηλεκτρική σταθερά που καθορίζεται από

την πόλωση προσανατολισμού. Η μέση διπολική ροπή ανά μόριο  $\bar{p}$  δίνεται από τη σχέση:

$$\bar{p} = \frac{p_0^2 E}{3kT} \quad 7.24$$

όπου  $p_0$  είναι η πολωσιμότητα του μορίου,  $k$  είναι η σταθερά του Boltzmann. Από την παραπάνω εξίσωση προκύπτει η πολωσιμότητα προσανατολισμού  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{\bar{p}}{E} = \frac{P_0^2}{3\varepsilon_0 kT} \quad 7.25$$

Η σχέση αυτή ονομάζεται **τύπος Curie-Langevin για την πολωσιμότητα**, και όπως θα δούμε ένας παρόμοιος τύπος ισχύει και στον παραμαγνητισμό. Η εξ(7.25) δεν είναι πλήρως εφαρμόσιμη στα στερώ διπολικά όπως τα θερμοπλαστικά πολυμερή επειδή παρεμποδίζεται η περιστροφή των διπόλων. Η ολική πολωσιμότητα μπορεί να γραφεί ως:

$$\alpha = \alpha_0 + p^2/3\varepsilon_0 kT \quad 7.26$$

όπου  $\alpha_0$  είναι η συνεισφορά εξαιτίας της παραμορφώσεως (ηλεκτρονική και ιοντική). Η μόνιμη διπολική ροπή  $p$  ενός μορίου μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά κάνοντας τη γραφική παράσταση του  $\alpha$  σαν συνάρτηση του  $1/T$ , οπότε η κλίση της καμπύλης είναι  $p^2/3\varepsilon_0 k$ .

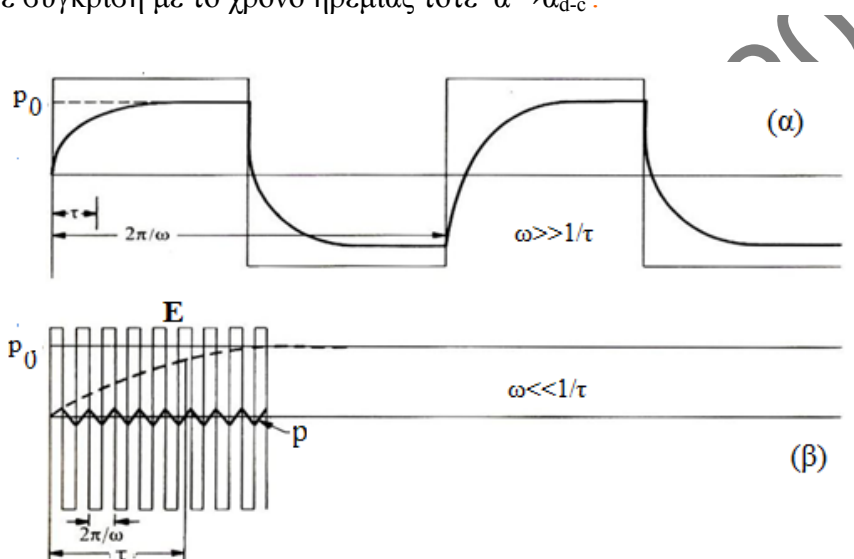
Τα διπολικά μόρια έχουν επιπλέον ηλεκτρονική πολωσιμότητα που οφείλεται σε παραμόρφωση των ατόμων από ένα ηλεκτρικό πεδίο. Έχουν επίσης ιοντική πολωσιμότητα που προκύπτει είτε από τη συμπίεση, είτε από την επιμήκυνση του μορίου μέσα σ' ένα ηλεκτρικό πεδίο.

Στην περίπτωση συνεισφορών στο  $\alpha$  από ηλεκτρονική και ιοντική πόλωση, είχαμε τυπικά φαινόμενα συντονισμού όταν  $\omega = \omega_0$ . Η επίδραση της θερμοκρασίας είναι μικρή ή ανύπαρκτη εξαιτίας της αρχής της επαλληλίας οι παραμορφώσεις που παράγονται από τα ηλεκτρικά πεδία είναι ανεξάρτητες από τη θερμική κίνηση.

Τα μόνιμα δίπολα δεν έχουν χαρακτηριστικά αρμονικών ταλαντωτών. Σ' ότι αφορά τη συμπεριφορά τους σ' ένα εναλλασσόμενο πεδίο, δεν διαφέρει από αυτή σ' ένα συνεχές πεδίο. Όταν  $\mathbf{E}=0$ , οι προσανατολισμοί των δίπολων είναι τυχαίοι και αλλάζουν συνέχεια· η αλλαγή αυτή είναι αποτέλεσμα συγκρούσεων (κυρίως συγκρούσεις φωτονίων). Όταν εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο, τα δίπολα προσανατολίζονται στο πεδίο. Ο προσανατολισμός όμως αυτός απαιτεί κάποιο χρόνο, ο χρόνος δε αυτός που χρειάζεται για να φτάσει το σύστημα στην ισορροπία

πολώσεως λέγεται χρόνος ηρεμίας (*relaxation time*)  $\tau$ · συνήθως ορίζεται σαν ο χρόνος που χρειάζεται για να φτάσει το σύστημα στο  $1/e$  της τιμής ισορροπίας, όπως φαίνεται στο σχήμα 7.10.

Επειδή χρειάζεται κάποιος χρόνος  $\tau$  για να φτάσουν τα δίπολα στην κατάσταση ισορροπίας, είναι φανερό ότι εάν το εφαρμοζόμενο πεδίο αλλάζει σε χρόνο μικρότερο του  $\tau$ , το σύστημα των δίπολων δεν μπορεί να ακολουθήσει την αλλαγή. Π.χ. εάν το  $\tau$  ήταν 2 sec και εφαρμοζόταν ένα πεδίο στιγμιαία για 0.1 sec, τα δίπολα θα έδειχναν πολύ μικρή ανταπόκριση. Συνεπώς, η πολωσιμότητα σβήνει στις υψηλές συχνότητες. Στην περίπτωση που  $E = E_0 e^{i\omega t}$ , τότε  $\alpha \rightarrow 0$  όταν  $\omega \gg 1/\tau$  (βλ. Σχ. 7.10). Εάν όμως  $\omega \ll 1/\tau$ , δηλ. εάν οι ταλαντώσεις του πλέγματος των ιόντων είναι αργές σε σύγκριση με το χρόνο ηρεμίας τότε  $\alpha \rightarrow \alpha_{d-c}$ .



Σχ. 7.10. Επίδραση της συχνότητας στην πόλωση σε μία διαδικασία πολώσεως. α)  $\omega \gg 1/\tau$  και β) Αν  $\omega \ll 1/\tau$ , τα δίπολα δεν μπορούν να ακολουθήσουν τις εναλλαγές του  $E$ .

## 7.6 Εξάρτηση από τη συχνότητα : Διηλεκτρική σταθερά και διηλεκτρικές απώλειες

Στον πίνακα 7.3 δίνονται οι τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς ορισμένων μονωτικών υλικών για συχνότητα 60Hz και 1MHz. Η διαφορετική συμπεριφορά των διηλεκτρικών υλικών σε σχέση με τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου εναλλασσόμενου πεδίου εξηγείται ως εξής:

Ας εξετάσουμε έναν πυκνωτή με διηλεκτρικό ανάμεσα στους οπλισμούς, στον οποίο τα μόρια έχουν μόνιμη διπολική ροπή (Σχ.7.11α). Έστω ότι το περιοδικό αυτό πεδίο δίνεται από τη σχέση:  $E = E_1 e^{i\omega t}$ . Το υλικό θα είναι πολωμένο και η διηλεκτρική του σταθερά καθορίζεται από την πόλωση προσανατολισμού. Η διηλεκτρική μετατόπιση  $D$  ακολουθεί το πεδίο  $E$ , αλλά δεν είναι απαραίτητα συμφασική με το  $E$ . Κατά συνέπεια η χωρητική ικανότητα μπορεί να έχει μία

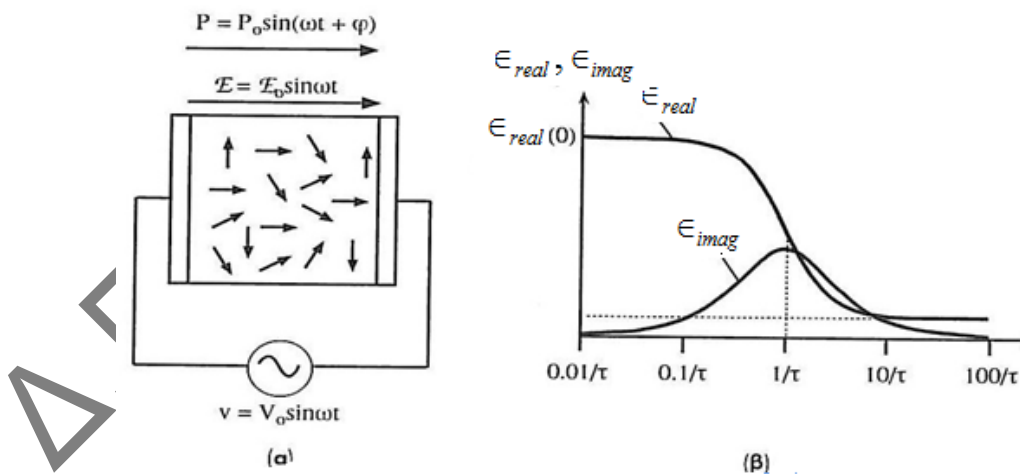
συμφασική συνιστώσα και μία μη-φασική συνιστώσα και παριστάνεται γενικά με ένα μιγαδικό αριθμό:

$$\mathbf{D} = \epsilon^* \mathbf{E}$$

όπου η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon^*$  είναι ένας μιγαδικός αριθμός:

$$\epsilon^* = \epsilon_{real} - i \epsilon_{imag} \quad 7.27$$

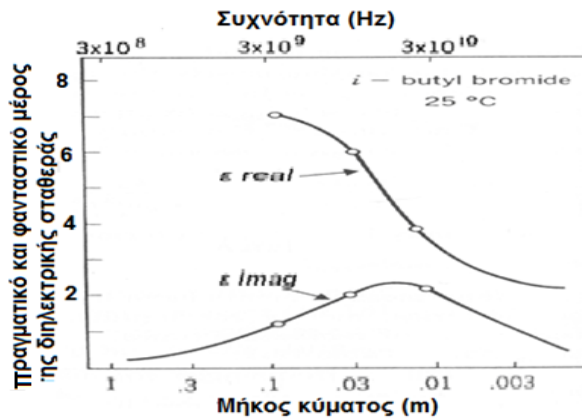
Ο πρώτος όρος  $\epsilon_{real}$  είναι ένας πραγματικός αριθμός και εκφράζει, όταν πολλαπλασιαστεί με το  $\mathbf{E}$ , το μέγεθος του  $\mathbf{D}$  που είναι σε φάση με το  $\mathbf{E}$ . Ο δεύτερος όρος είναι ένας φανταστικός αριθμός και εκφράζει, όταν πολλαπλασιαστεί με το  $\mathbf{E}$ , το μέγεθος του  $\mathbf{D}$  που έχει διαφορά φάσης  $90^\circ$  με το  $\mathbf{E}$ . Το πραγματικό μέρος της  $\epsilon_{real}$ , αντιστοιχεί στη σχετική διαπερατότητα ή διηλεκτρική σταθερά,  $\epsilon_{real} = \epsilon_r$  που χρησιμοποιούμε για να υπολογίσουμε τη χωρητικότητα, π.χ.  $C = \epsilon_r \epsilon_0 A/d$ . Η γραφική παράσταση της  $\epsilon_{real}$  είναι η συνεχής γραμμή στο Σχήμα 7.11β ως συνάρτηση της μεταβλητής  $\log(1/\tau)$ . Σε πολύ χαμηλές συχνότητες, για τις οποίες ο ρυθμός αποκατάστασης  $1/\tau$  είναι  $1/\tau \gg \omega$ , το  $\epsilon_{real}$  είναι σχεδόν ίδιο με  $\epsilon_{static}$  και η  $p$  είναι σε συμφωνία φάσης με το  $\mathbf{E}$ . Σε υψηλές συχνότητες ( $\omega \gg 1/\tau$ ) η  $p$  δεν μπορεί να ακολουθήσει τις μεταβολές του πεδίου. Το φανταστικό μέρος,  $\epsilon_{imag}$ , έχει μέγιστο κοντά στην τιμή  $\omega = 1/\tau$  (βλέπε διακεκομμένη γραμμή Σχ. 7.11β).



**Σχήμα 7.11.** α) Εφαρμογή ενός ac πεδίου στο διηλεκτρικό μέσο. Η πόλωση δεν είναι σε συμφωνία φάσης με το ac πεδίο. β) Εξάρτηση του  $\epsilon_{real}$  και του  $\epsilon_{imag}$  της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς  $\epsilon$  από τη συχνότητα.

Στο Σχήμα 7.12 απεικονίζεται πειραματικά δεδομένα για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς για το i-Βουτυλοβρωμίδιο.





Σχήμα 7.12. Εξάρτηση του  $\epsilon_{real}$  και του  $\epsilon_{imag}$  της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς  $\epsilon$  από τη συχνότητα για το i-Βουτυλοβρωμίδιο.

Το φανταστικό μέρος  $\epsilon_{imag}$ , αντιστοιχεί στην ενέργεια που χάνεται στο διηλεκτρικό μέσο όταν τα δίπολα προσανατολίζονται, ενάντια στις τυχαίες συγκρούσεις, προς τη μία ή την άλλη μεριά από το πεδίο. Ας θεωρήσουμε τον πυκνωτή με διηλεκτρικό ανάμεσα στους οπλισμούς όπως απεικονίζεται στο σχήμα 7.11α. Η σύνθετη αγωγιμότητα  $Y$  του πυκνωτή (είναι το αντίστροφο της σύνθετης αντίστασης  $R$ ) δίνεται από τη σχέση:

$$Y = j\omega C + G_p \quad 7.28$$

$$\text{όπου } C = \frac{A\epsilon_0\epsilon_{real}}{d} \quad \text{και} \quad G_p = \frac{\omega A\epsilon_0\epsilon_{imag}}{d}$$

Σύμφωνα με την εξ(7.28) η σύνθετη αγωγιμότητα του διηλεκτρικού μέσου, είναι ένας ιδανικός πυκνωτής  $C$  με σχετική διαπερατότητα  $\epsilon_{real}$  συνδεδεμένος παράλληλα με μία ατίσταση  $R_p = 1/G_p$ . Δεν υπάρχει πραγματική κατανάλωση ηλεκτρικής ισχύος στον  $C$ , αλλά θα υπάρχει πραγματική κατανάλωση ισχύος στην  $R_p$ . Επομένως, η ισχύς που καταναλώνεται στο διηλεκτρικό μέσο θα σχετίζεται με την  $\epsilon_{imag}$  και θα μεγιστοποιείται όταν  $\omega = 1/\tau$ . Ο ρυθμός αποθήκευσης ενέργειας από το πεδίο καθορίζεται από την  $\omega$ , ενώ ο ρυθμός της μεταφοράς ενέργειας στις μοριακές συγκρούσεις καθορίζεται από την ποσότητα  $1/\tau$ . Ορίζουμε το σχετικό μέγεθος της  $\epsilon_{imag}$  σε σχέση με την  $\epsilon_{real}$ , μέσω μιας ποσότητας,  $\epsilon\phi\delta$  (tan $\delta$ ) που ονομάζεται **εφαπτομένη απωλειών ή παράγοντας απωλειών**:

$$\epsilon\phi\delta = \frac{\epsilon_{imag}}{\epsilon_{real}} \quad 7.29$$

η οποία εξαρτάται από τη συχνότητα και μεγιστοποιείται πέρα από τη συχνότητα  $\omega = 1/\tau$ . Μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε την ενέργεια που καταναλώνεται σε διηλεκτρικές απώλειες του μέσου στη μονάδα του χρόνου, δηλαδή την ισχύ  $W_{\text{όγκου}} = \text{απώλειες ισχύος} / \text{όγκος}$ , από τη σχέση:

$$\text{Απώλειες διηλεκτρικού ανά μονάδα όγκου: } W = \omega \cdot E^2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_{imag} \quad \text{και από την εξ(7.29)}$$

έχουμε:

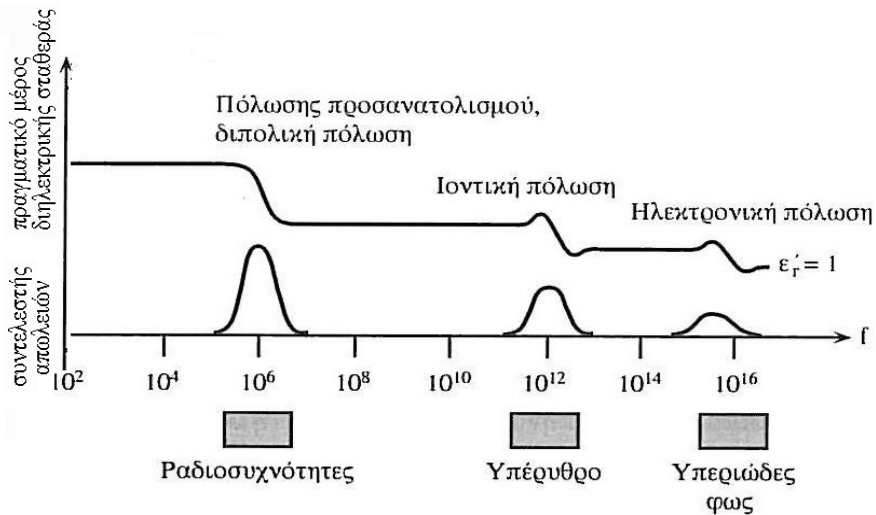
$$\text{Απώλειες διηλεκτρικού ανά μονάδα όγκου } W = \omega \cdot E^2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_{real} \cdot \epsilon\phi\delta$$

7.30

Η εξίσωση (7.30) αναπαριστά την ισχύ που καταναλώνεται ανά μονάδα όγκου λόγω του εκάστοτε μηχανισμού πόλωσης. Οι διηλεκτρικές απώλειες εξαρτώνται από τρεις παραμέτρους : τη συχνότητα  $\omega$ , το πεδίο  $E$  και την εφδ. **Το γινόμενο  $\epsilon_{real} \tan \delta$  λέγεται συντελεστής απωλειών** και χαρακτηρίζει τη χρησιμότητα του υλικού σαν διηλεκτρικό ή μονωτικό. Και στις δύο περιπτώσεις είναι επιθυμητή η μικρή εφαπτόμενη απωλειών σαν ιδιότητα του υλικού. **Η μέγιστη απώλεια διηλεκτρικού συμβαίνει όταν ο χρόνος ηρεμίας των ηλεκτρικών διπόλων είναι ίδιος με την περίοδο του εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου, δηλαδή όταν υπάρχει συντονισμός.**

Εκτός από την πόλωση προσανατολισμού εμφανίζονται και άλλοι μηχανισμοί, η ηλεκτρονική πόλωση που υπάρχει πάντα και η ιοντική πόλωση. Αν εξετάζαμε την ιοντική πόλωση θα βρίσκαμε μια παρόμοια εξάρτηση από τη συχνότητα του ac σήματος για το πραγματικό και φανταστικό μέρος της μιγαδικής σχετικής διαπερατότητας. Στην περίπτωση αυτή της ιοντικής πόλωσης **η μέγιστη απώλεια διηλεκτρικού συμβαίνει όταν η συχνότητα ταλάντωσης των ατόμων του πλέγματος (ιδιοσυχνότητα) είναι ίση με τη συχνότητα του σήματος, δηλαδή έχουμε συντονισμό.**

Μπορούμε να απεικονίσουμε τα γενικά χαρακτηριστικά της εξάρτησης από τη συχνότητα του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς και του συντελεστή απωλειών για τους τρεις μηχανισμούς πόλωσης με τη μορφή που φαίνεται στο σχήμα 7.13. Υπενθυμίζουμε ότι ο συντελεστής απωλειών ενός διηλεκτρικού υλικού αποτελεί ένδειξη του μεγέθους των ενεργειακών απωλειών σε μορφή θερμότητας. Σε κάθε συχνότητα όπου η διηλεκτρική σταθερά μεταβάλλεται απότομα, εμφανίζονται μέγιστα στην καμπύλη του συντελεστή απωλειών. Για οπτικές και υπέρυθρες συχνότητες, η εμφάνιση μέγιστων δηλώνει οπτικές και υπέρυθρες απορροφήσεις.



**Σχήμα 7.13.** Γενικά χαρακτηριστικά της μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς,  $\epsilon_r$ , και του συντελεστή απωλειών σαν συνάρτηση της συχνότητας για τους τρεις τύπους μηχανισμών πόλωσης.

Να σημειωθεί ότι οι τρεις κορυφές στο διάγραμμα του συντελεστή απωλειών ως προς τη συχνότητα αντιστοιχούν στις τρεις κορυφές του φανταστικού μέρους  $\epsilon_{imag}$ , όπου επιτυγχάνεται μέγιστη κατανάλωση ισχύος από το κύκλωμα. Οι ενεργειακές απώλειες μειώνονται και στις δύο πλευρές του μέγιστου, επειδή τότε ο χρόνος ηρεμίας των διπόλων (για την πόλωση προσανατολισμού) ή οι ιδιοσυχνότητες  $\omega$  των ταλαντώσεων των ατόμων στο πλέγμα ή του ηλεκτρονικού νέφους των ηλεκτρονίων σθένους (για ιοντική ή ηλεκτρονική πόλωση, αντίστοιχα) είναι είτε μικρότερες είτε μεγαλύτερες σε σύγκριση με την περίοδο του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

Κατά το συντονισμό σ' ένα συντονισμένο κύκλωμα: τα μόρια ή άτομα έχουν μία φυσική συχνότητα συντονισμού εξαιτίας της δέσμευσής τους στον κρύσταλλο και θα μεταφέρουν τη μέγιστη ενέργεια ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος σ' αυτή τη συχνότητα. Η συνέπεια είναι ότι τα υλικά που τα διαπερνά το φως συχνά απορροφούν μεγάλα ποσά στις περιοχές υπεριώδους και υπέρυθρης ακτινοβολίας π.χ. τα πιο πολλά είδη γυαλιού. Η λήψη ραδιοφωνικών κυμάτων σε εσωτερικούς χώρους είναι συγκριτικά ευκολότερη καθώς τα (στεγνά) τούβλα μεταδίδουν τα ασύρματα κύματα, αλλά απορροφούν το φως. Η ατμόσφαιρα της γης είναι από τα πιο σπουδαία διηλεκτρικά. Από το ηλιακό φάσμα που ακτινοβολείται δε φτάνουν πολλές φασματικές ζώνες στη Γή.

Σε ισχυρά ομοιοπολικά στερεά όπως είναι το διαμάντι, υπάρχει μόνο η ηλεκτρονική συνιστώσα η οποία αποκρίνεται στο ηλεκτρικό πεδίο μόνο στις υψηλές συχνότητες (οπτικά κύματα). Έτσι η  $\epsilon_r$  μπορεί να μετρηθεί οπτικά από το δείκτη διάθλασης. Τα ιοντικά υλικά παύουν να συμβάλλουν στην ολική πόλωση σε υπέρυθρες συχνότητες. Με τα υλικά αυτά είναι δυνατόν να μετρηθεί χωριστά η ιοντική και ηλεκτρονική συμβολή στην πόλωση με οπτικές και ηλεκτρικές μετρήσεις

της διηλεκτρικής σταθεράς. Οι πολώσεις που προέρχονται από προσανατολισμό και από φορτία χώρου υπάρχουν μόνο σε χαμηλότερες συχνότητες.

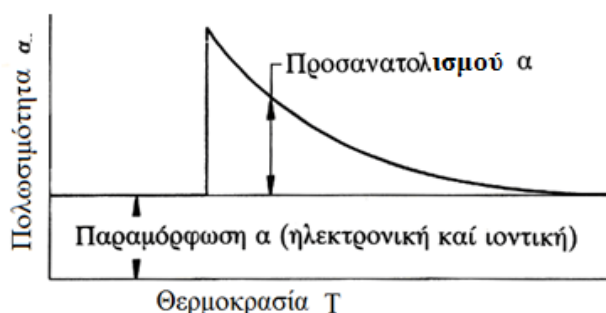
Η εξάρτηση του συντελεστή απωλειών από τη συχνότητα για ορισμένα ευρέως χρησιμοποιούμενα διηλεκτρικά φαίνεται στον πίνακα 7.4, όπου δίνεται ο συντελεστής απωλειών σε συχνότητες 60Hz και 1MHz.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.4.** Συντελεστής απωλειών διαφόρων διηλεκτρικών υλικών.

Υλικό	Συντελεστής απωλειών	
	60Hz	10 <sup>6</sup> Hz
Ηλεκτρική πορσελάνη	0,010	-
Μονωτές στεατίτη	0,005	0,003
Μονωτές ζirkονίτη (ZrO <sub>2</sub> )	0,035	0,001
Μονωτές αλουμίνας	-	<0,0005
Γυαλιά νατρίου-ασβεστίου	0,1	0,01
Γυαλιά-E (οπτικές ίνες)	-	0,0006
Γυαλιά πυριτίας (SiO <sub>2</sub> )	0,001	0,0001

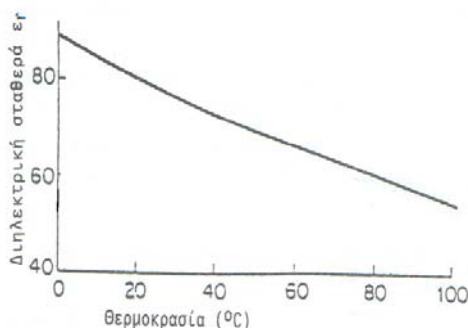
\*(Σε μερικούς κρυστάλλους με μειωμένη συμμετρία, οι δυνάμεις μεταξύ μερικών ιόντων είναι μεγαλύτερες από ότι μεταξύ άλλων ιόντων, με αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας μόνιμης διπολικής ροπής γνωστής ως σιδηροηλεκτρισμός, την οποία θα μελετήσουμε αργότερα)

*Εξάρτηση της πολωσιμότητας και της διηλεκτρικής σταθεράς από τη θερμοκρασία.* Στα περισσότερα υλικά δεν υπάρχει εξάρτηση του  $\alpha$  από τη θερμοκρασία (βλέπε σχήμα 7.14). Αλλά σε μερικά το  $\alpha$  αυξάνει καθώς το T μικραίνει.



**Σχήμα.7.14.** Πολωσιμότητα  $\alpha$  σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας..

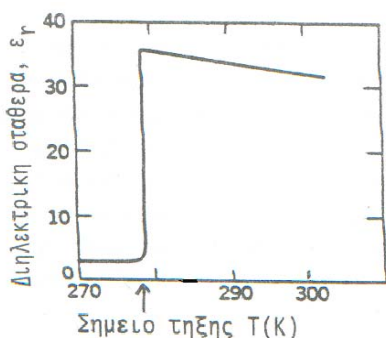
Τα υγρά έχουν μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά από τα στερεά επειδή η πόλωση ή ο προσανατολισμός των ηλεκτρικών διπόλων είναι ευκολότερος. Δεδομένου ότι η πυκνότητα δεν αλλάζει σημαντικά με τη θερμοκρασία, η διηλεκτρική σταθερά ενός διπολικού ρευστού θα μειωθεί με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται στο σχήμα 7.15, που αντιστοιχεί στο νερό.



**Σχήμα 7.15.** Μεταβολή διηλεκτρικής σταθεράς  $\epsilon_r$  του  $H_2O$  με τη θερμοκρασία.

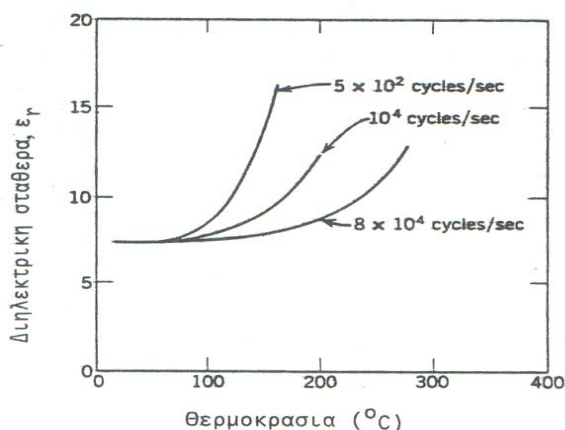
Η επίδραση της θερμοκρασίας στη διηλεκτρική σταθερά των υλικών με ηλεκτρονική και ιοντική πόλωση είναι μικρή σε μικρές θερμοκρασίες, αλλά αυξάνει απότομα κοντά στις θερμοκρασίες τήξης του υλικού, όπως φαίνεται στο σχήμα 7.16 που αντιστοιχεί σε διπολικό πολυμερές. Σε υψηλές θερμοκρασίες, η κινητικότητα των ιόντων είναι σημαντική, ενώ η θερμοκρασιακή εξάρτηση της πόλωσης από προσανατολισμό είναι μεγάλη. Μετά την απότομη αύξηση που οφείλεται στην τήξη, η βαθμιαία μείωση της  $\epsilon_r$  με την αύξηση της θερμοκρασίας του υγρού οφείλεται στη μεγαλύτερη ατομική ή μοριακή κινητικότητα, η οποία μειώνει την πόλωση.

Τα άμορφα πολυμερή δεν είναι τόσο συμπαγή όσο τα κρυσταλλικά πολυμερή. Συνεπώς τα άμορφα διπολικά πολυμερή ευθυγραμμίζονται πιο εύκολα, δίνοντας μεγαλύτερες διηλεκτρικές σταθερές. Τα κρυσταλλικά πολυμερή παρουσιάζουν μεγαλύτερη αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς στο σημείο τήξης.



**Σχήμα 7.16.** Διηλεκτρική σταθερά διπολικού πολυμερούς σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Η επίδραση της θερμοκρασίας για ορισμένες συχνότητες είναι αρκετά σημαντική στα ιοντικά υλικά όπως φαίνεται στο σχήμα 7.17. Η επίδραση αυτή προκαλεί μία ισχυρή αύξηση στην τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς  $\epsilon_r$  στα γυαλιά νατρίου-ασβεστίου σε μία θερμοκρασία  $\approx 90^\circ C$ . Η αύξηση στην  $\epsilon_r$  αυξανόμενης της θερμοκρασίας είναι πολύ πιο έντονη, όσο πιο χαμηλή είναι η συχνότητα. Ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα κεραμικά υλικά με βάση την αλουμίνα. Η αύξηση αυτή της διηλεκτρικής σταθεράς μπορεί να αποδοθεί και στην αύξηση των απότομων προσανατολισμών των ιόντων και στην πόλωση από τα φορτία χώρου.

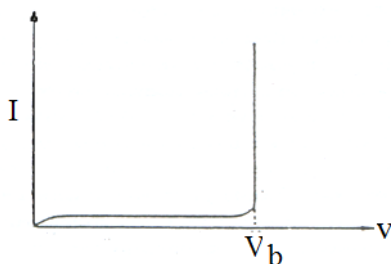


**Σχήμα 7.17.** Η επίδραση της συχνότητας και της θερμοκρασίας στη διηλεκτρική σταθερά πυριτικού γυαλιού νατρίου-ασβεστίου.

Τα διηλεκτρικά χωρίζονται ανάλογα με το μέγεθος του συντελεστή απωλειών σε διηλεκτρικά μικρών και μεγάλων απωλειών. Τυπικά υλικά μεγάλων απωλειών είναι τα διπολικά οργανικά υλικά. Κεραμικά υλικά με μεγάλη διηλεκτρική σταθερά όπως το τιτανικό βάριο ( $\text{BaTiO}_3$ ), παρουσιάζουν επίσης μεγάλες απώλειες. Στους ιοντικούς κρυστάλλους και στα γυαλιά οι μεγαλύτερες ενεργειακές απώλειες παρουσιάζονται για συχνότητες μικρότερες των 1000Hz και αποδίδονται στο χρόνο ηρεμίας που απαιτεί μία μεταστροφή ιόντος. Απώλειες που οφείλονται σε δονήσεις και παραμορφώσεις ιόντων σπάνια είναι σημαντικές για συχνότητες που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικές εφαρμογές ή εφαρμογές ισχύος. Οι απώλειες όμως που οφείλονται στην αγωγιμότητα είναι αρκετά σημαντικές σε χαμηλές συχνότητες και αυξάνονται με τη μείωση της συχνότητας.

### 7.7. Διηλεκτρική αντοχή

Το δεύτερο σημαντικό κριτήριο για την αξιολόγηση ενός διηλεκτρικού είναι η διηλεκτρική αντοχή ή αντοχή διάρτησης. Η ποσότητα αυτή ορίζεται ως η μέγιστη βαθμίδα δυναμικού που μπορεί να παραλάβει το διηλεκτρικό πριν διατρηθεί (διασπαστεί) από το ρεύμα. Γενικά η διάτρηση εκδηλώνεται με μία απότομη αύξηση του ρεύματος όταν η τάση ξεπεράσει μία κρίσιμη τιμή  $V_b$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 7.18. Πριν από την  $V_b$  το διηλεκτρικό διαρρέεται από ρεύμα μικρής έντασης που οφείλεται στους ελάχιστους ελεύθερους φορείς στην ζώνη αγωγιμότητας. Η διάτρηση διαρκεί πολύ λίγο, συνήθως  $10^{-8}$ s για ένα στερεό διηλεκτρικό. Η πειραματική τιμή της διηλεκτρικής αντοχής εξαρτάται από τη γεωμετρία του δείγματος, τα ηλεκτρόδια καθώς και την ταχύτητα και τη διάρκεια εφαρμογής του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η διάτρηση του διηλεκτρικού αρχίζει με την εμφάνιση ενός μεγάλου αριθμού ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας. Τα ηλεκτρόνια αυτά επιταχύνονται γρήγορα από το ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο που επικρατεί στο διηλεκτρικό και αποκτούν μεγάλη κινητική ενέργεια. Ένα ποσό από την κινητική αυτή ενέργεια μεταφέρεται, με μηχανισμούς συγκρούσεων, στα ηλεκτρόνια σθένους που περνούν στη ζώνη αγωγιμότητας.

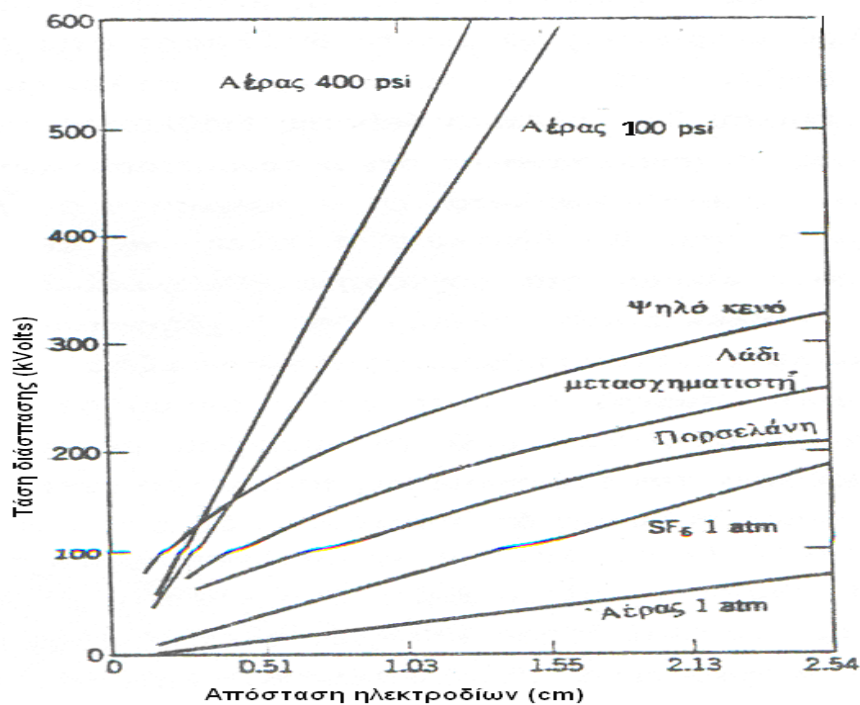


**Σχήμα 7.18.** Χαρακτηριστικά ρεύματος-τάσης ενός μονωτή. Το ρεύμα αυξάνει πολύ απότομα στην τάση διάσπασης  $V_b$ .

Αν ένας αρκετά μεγάλος αριθμός ηλεκτρονίων αρχίσουν αυτή τη διεργασία, πολλαπλασιάζονται στο δρόμο και έτσι ελευθερώνεται ένας χείμαρρος ηλεκτρονίων που φθάνει τελικά στη ζώνη αγωγιμότητας. Το ρεύμα μέσα από το διηλεκτρικό, στην περίπτωση αυτή, αυξάνεται πολύ γρήγορα και έτσι το υλικό θερμαίνεται, λειώνει τοπικά, καίγεται ή και εξατμίζεται.

Ο μηχανισμός διάτρησης του διηλεκτρικού είναι ίδιος με τη διάτρηση διόδων εξαιτίας του φαινομένου της χιονοστιβάδας. Για να αρχίσει αυτή η διαδικασία απαιτείται να υπάρχουν διαθέσιμα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Τα ηλεκτρόνια αυτά μπορούν να προκύψουν με διάφορους τρόπους. Ένας πολύ κοινός τρόπος είναι το βραχυκύκλωμα μεταξύ του ηλεκτροδίου με υψηλό δυναμικό και της ακάθαρτης επιφάνειας του μονωτή. Επίσης άτομα προσμίξεων μπορούν να προσφέρουν ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας. Πόροι που βρίσκονται στο διηλεκτρικό υλικό και συγκοινωνούν μεταξύ τους, δίνουν έτοιμα κανάλια για απευθείας δημιουργία βραχυκυκλώματος, σαν αποτέλεσμα ηλεκτρικής αποφόρτισης του αερίου που βρίσκεται μέσα στους πόρους αυτούς. Αν ένα διηλεκτρικό βρίσκεται μέσα σε ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο για μεγάλο χρονικό διάστημα, η διάτρηση ακολουθεί συνήθως μία τοπική τήξη του διηλεκτρικού υλικού. Σε παλαιούς πυκνωτές τέτοιο βραχυκύκλωμα μπορεί να συμβεί και σε πεδία με σχετικά χαμηλή πίεση, αν το διηλεκτρικό έχει υποβληθεί σε χημική ή μηχανική προσβολή. Στον πίνακα 7.3 δίνεται η μέση τιμή διηλεκτρικής αντοχής για διάφορα διηλεκτρικά κεραμικά και πλαστικά υλικά. Το σχήμα 7.19 δείχνει τάσεις διάσπασης για διάφορα διηλεκτρικά υλικά σε συνάρτηση με την απόσταση των ηλεκτροδίων.

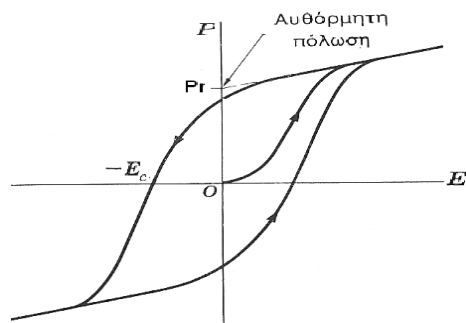
Η μονωτική ικανότητα του αέρα μπορεί να περιοριστεί από την επίδραση ιονισμένων προσμίξεων, όπως π.χ. υγρασία μαζί με ανθρακικό οξύ ή από το σχηματισμό ιόντων από ακτινοβολίες, κυρίως υπεριώδεις και ακτίνες X. Κάτω από την επίδραση ισχυρών ηλεκτρικών πεδίων μπορούν να σχηματιστούν εξαιτίας του **ιονισμού κρούσης** (διαχωρισμός των μορίων σε θετικά και αρνητικά φορτία εξαιτίας της κρούσης με επιταχυνόμενα σωματίδια) αγωγή κανάλια με υψηλή πυκνότητα ρεύματος, όπως στην αστραπή και σε άλλα φαινόμενα σπινθηρισμού σε υψηλές τάσεις. Η διηλεκτρική αντοχή του αέρα αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης (σχήμα 7.19), επειδή μεγάλες πιέσεις εμποδίζουν την κίνηση των σωματιδίων, οπότε απαιτούνται μεγαλύτερες εντάσεις για τη δημιουργία ιονισμού κρούσης. Επομένως, είναι καλύτερα, τους πυκνωτές αέρα (για υψηλές τάσεις) να τους γεμίζουμε με αέρα υψηλής πίεσης. Προτιμότερη όμως είναι η χρησιμοποίηση του εξαφθοριούχου θείου ( $\text{SF}_6$ ), που εξαιτίας του ηλεκτροαρνητικού του χαρακτήρα έχει την τάση να συσσωρεύει ηλεκτρόνια, τα οποία αφαιρεί από το κανάλι εκκένωσης, έτσι ώστε κάτω από τις ίδιες συνθήκες να αυξάνουν οι οριακές τάσεις σπινθηρισμού. Παρόμοιες ιδιότητες παρουσιάζουν όλα σχεδόν τα αέρια που περιέχουν φθόριο.



**Σχήμα 7.19.** Τάση διάσπασης σε συνάρτηση με το πάχος του διηλεκτρικού με συνεχές ρεύμα διαφόρων στερεών, υγρών, και αερίων όπως και κενού με ομοιόμορφα πεδία.

### 7.8. Σιδηροηλεκτρικά υλικά

Μερικά κρυσταλλικά διηλεκτρικά υλικά λέγονται σιδηροηλεκτρικά (φερροηλεκτρικά) επειδή παρουσιάζουν καμπύλες πόλωσης  $P$  σε συνάρτηση με το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο  $E$  ( $P$ - $E$ ) ανάλογες με τις καμπύλες  $B$ - $H$  των σιδηρομαγνητικών υλικών. Στο σχήμα 7.20 φαίνεται ένας βρόχος σιδηροηλεκτρικής υστέρησης με παραμένουσα πόλωση  $P_r$  και συνεκτικό πεδίο  $E_c$ . Ο σιδηροηλεκτρισμός πρωτοανακαλύφθηκε κατά τη διάρκεια ερευνών των πιεζοηλεκτρικών ιδιοτήτων του άλατος Rochelle (ένυδρο τρυγικό καλιονάτριο,  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Το υλικό αυτό εμφανίζει φαινόμενα διηλεκτρικής υστέρησης ανάλογα με τη μαγνητική υστέρηση των σιδηρομαγνητικών υλικών. Η διηλεκτρική υστέρηση οφείλεται στην αυθόρμητη πόλωση, δηλαδή την πόλωση δίχως την παρουσία ηλεκτρικού πεδίου εξαιτίας της παρουσίας μονίμων ηλεκτρικών διπόλων, την προέλευση των οποίων θα δούμε στη συνέχεια.



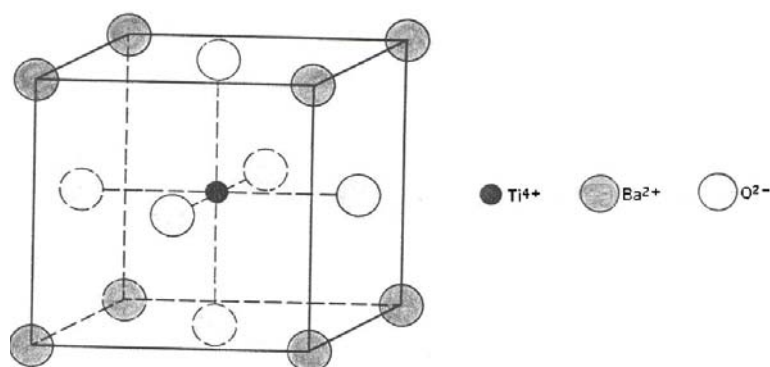
**Σχήμα 7.20.** Καμπύλη υστέρησης για σιδηροηλεκτρικό υλικό, όπου φαίνονται το συνεκτικό πεδίο  $E_c$  και η παραμένουσα πόλωση  $P_r$ .



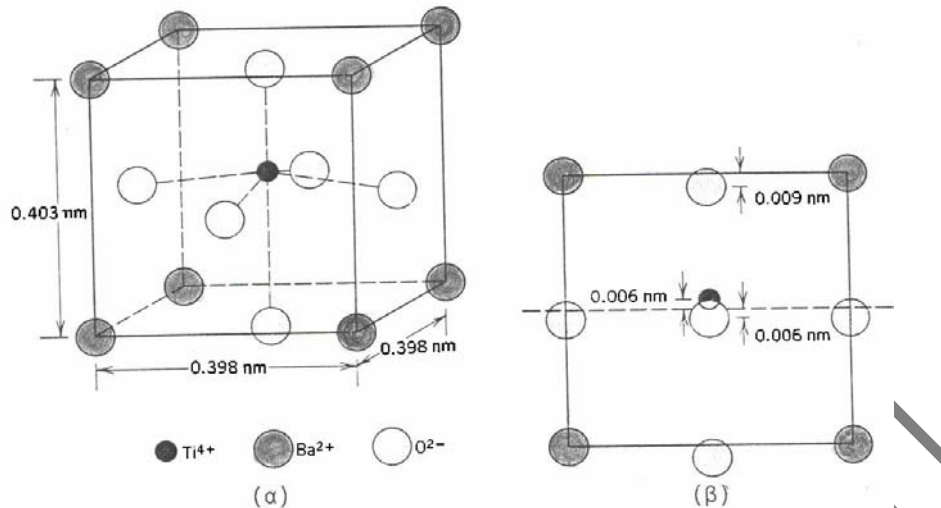
Στην προσπάθεια κατασκευής TV-τσέπης και άλλων μικροκατασκευών απαιτήθηκαν υλικά, μεγάλης διηλεκτρικής σταθεράς  $\epsilon_r$  για να περιοριστεί το μέγεθος των πυκνωτών. Επειδή όπως ήταν γνωστό το ορυκτό ρουτίλη  $\text{TiO}_2$  έχει διηλεκτρική σταθερά 10, έγινε έρευνα στις ενώσεις του Ti και βρέθηκε ότι το τιτανικό βάριο  $\text{BaTiO}_3$  παρουσιάζει  $\epsilon_r$  πάνω από 1000 (μέχρι περίπου 6000). Επιπλέον, το υλικό αυτό είναι από τα πλέον συνήθη σιδηροηλεκτρικά υλικά. Δομή περιοχών ανάλογες με τις δομές των μαγνητικών περιοχών παρατηρήθηκε στο τιτανικό βάριο χρησιμοποιώντας πολωμένο φως. Ο βρόχος υστέρησης στα υλικά αυτά, μπορεί να εξηγηθεί με τρόπο ανάλογο μ' αυτόν που χρησιμοποιήθηκε στα μαγνητικά υλικά, αν και ο μηχανισμός ανάπτυξης των περιοχών αυτών είναι λίγο διαφορετικός.

Η αυθόρμητη πόλωση στα σιδηροηλεκτρικά υλικά εξαφανίζεται σε μία κρίσιμη θερμοκρασία που λέγεται σιδηροηλεκτρική θερμοκρασία Curie. Πάνω απ' αυτή τη θερμοκρασία το διηλεκτρικό δεν παρουσιάζει σιδηροηλεκτρική συμπεριφορά και η σχετική διηλεκτρική σταθερά μεταβάλλεται σύμφωνα με το νόμο Curie-Weiss. Κάτω από τη θερμοκρασία Curie, οι ποσότητες D και P δεν είναι γραμμικές συναρτήσεις του E. Πάνω από τη θερμοκρασία Curie το τιτανικό βάριο έχει δομή περοβσκίτη που περιγράφεται στο σχήμα 7.21. Τα ιόντα τετρασθενούς τιτανίου βρίσκονται στο κέντρο της μοναδιαίας κυβικής κυψελίδας, τα ιόντα οξυγόνου στα κέντρα των εδρών και τα ιόντα βαρίου στις κορυφές της κυψελίδας. Στη δομή αυτή η κατανομή των θετικών και αρνητικών φορτίων είναι συμμετρική ως προς το κέντρο της κυψελίδας και επομένως δεν υπάρχουν ηλεκτρικά δίπολα.

Κάτω από τη θερμοκρασία Curie ( $\approx 160^\circ\text{C}$ ), η κατανομή των θετικών και αρνητικών φορτίων δεν είναι συμμετρική όπως φαίνεται στο σχήμα 7.22. Τα ιόντα βαρίου είναι τοποθετημένα στις κορυφές της μοναδιαίας κυψελίδας, η οποία έχει τώρα τετραγωνική συμμετρία (δηλαδή ένας κύβος με επιμήκυνση σε μία κατεύθυνση, όπως φαίνεται στο σχήμα 7.22). Η ροπή του ηλεκτρικού διπόλου προκύπτει από τις μετατοπίσεις των ιόντων οξυγόνου  $\text{O}^{2-}$  και τιτανίου  $\text{Ti}^{4+}$  από τις συμμετρικές τους θέσεις, όπως φαίνεται στην πλάγια όψη της μοναδιαίας κυψελίδας (σχήμα 7.22β). Τα ιόντα  $\text{O}^{2-}$  στα κέντρα των έξι εδρών έχουν μετατοπιστεί ελαφρά προς τα κάτω, ενώ η θέση των ιόντων  $\text{Ba}^{2+}$  παραμένουν ίδιες, όπως δείχνει ο παρακάτω πίνακας.



**Σχήμα 7.21.** Κυβική μοναδιαία κυψελίδα του  $\text{BaTiO}_3$  (δομή του περοβσκίτη)



**Σχήμα 7.22.** α) Τετραγωνική μοναδιαία κυψελίδα του BaTiO<sub>3</sub> και β) κάτοψη της μοναδιαίας κυψελίδας που δείχνει την μετατόπιση των ιόντων Ti<sup>4+</sup> και O<sup>2-</sup>.

Ιόν	q <sub>i</sub>	d <sub>i</sub> (nm)
Ba <sup>2+</sup>	+2e	0
Ti <sup>4+</sup>	+4e	+0,006x10 <sup>-9</sup>
2O <sup>2-</sup> (στο πλάι)	-4e	+0,006x10 <sup>-9</sup>
O <sup>2-</sup> (πάνω και κάτω)	-2e	-0,009x10 <sup>-9</sup>

Έτσι, μία μόνιμη ροπή ηλεκτρικού διπόλου εμφανίζει κάθε μοναδιαία κυψελίδα, η οποία υπολογίζεται ως εξής:

$$P = \frac{\sum q_i d_i}{V}$$

7.31

όπου q<sub>i</sub>d<sub>i</sub> είναι η ηλεκτρική ροπή κάθε ιόντος και V ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας. Οπότε η πόλωση P είναι:

$$P = \frac{10,24 \times 10^{-30} \text{ Cb.m}}{0,403 \times 0,398^2 \times 10^{-27} \text{ m}} = 0,16 \text{ Cb / m}^2$$

Στον πίνακα 7.5 δίνονται οι σιδηροηλεκτρικοί κρύσταλλοι με τις θερμοκρασίες Curie και την παραμένουσα πόλωση.

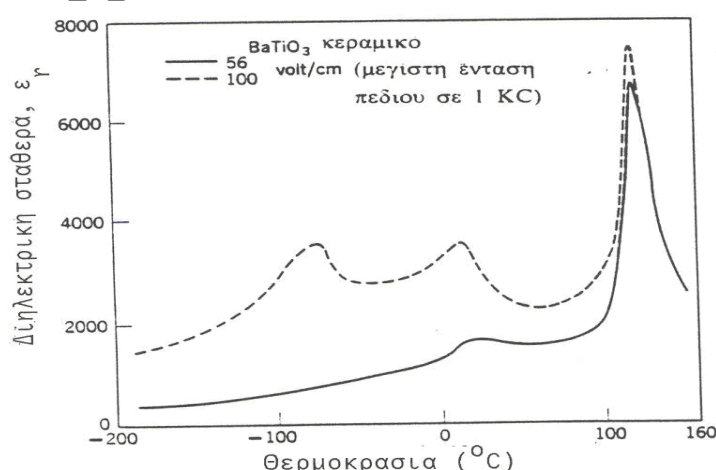
**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.5\*\***

	Υλικό	Θερμοκρ. Curie T <sub>c</sub> σε K	Παραμένουσα πόλωση P <sub>r</sub> σε esu cm <sup>-2</sup>
KPD τύπος	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	123	16,000
	KD <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	213	13,500
	RbH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	147	16,800
	RbH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	111	-
	KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	96	15,000

	GeTe	670	-
TGS τύπος	Tri-glycine sulfate	322	8,400
	Tri-glycine selenate	295	9,600
Περοβσκίτες	BaTiO <sub>3</sub>	396	78,000
	SrTiO <sub>3</sub>	~0	(9,000)
	KNbO <sub>3</sub>	712	90,000
	PbTiO <sub>3</sub>	763	150,000
	LiTaO <sub>3</sub>	890	70,000
	LiNbO <sub>3</sub>	1470	900,000

\*\*Για να πάρουμε το  $P_r$  σε μονάδες  $\text{Cm}^{-2}$  του SI, διαιρούμε την τιμή που παίρνουμε στο CGS με  $3 \cdot 10^5$ . Για να άρουμε το  $P$  σε μονάδες  $\text{mCoul/cm}^2$ , διαιρούμε την τιμή του CGS με  $3 \cdot 10^3$

Η διηλεκτρική σταθερά του τιτανικού βαρίου μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, όπως φαίνεται στο σχήμα 7.23. Τα δύο μέγιστα που εμφανίζονται στις θερμοκρασίες 5 και  $-80^\circ\text{C}$  οφείλονται σε αλλαγές φάσεων (συγκεκριμένα στους  $-80^\circ\text{C}$  η ρομβοεδρική κυψελίδα αλλάζει σε μονοκλινή και στους  $5^\circ\text{C}$  σε τετραγωνική, οπότε διαφοροποιείται η διπολική ροπή της κυψελίδας και άρα η διηλεκτρική σταθερά). Το πιο συνηθισμένο σιδηροηλεκτρικό που χρησιμοποιείται προς το παρόν σε πυκνωτές μικρού μεγέθους είναι το PZT (κράμα  $\text{PbZnO}_3$  και  $\text{PbTiO}_3$ ). θερμοκρασίες 5 και  $-80^\circ\text{C}$  οφείλονται σε αλλαγές φάσεων (συγκεκριμένα στους  $-80^\circ\text{C}$  η ρομβοεδρική κυψελίδα αλλάζει σε μονοκλινή και στους  $5^\circ\text{C}$  σε τετραγωνική, οπότε διαφοροποιείται η διπολική ροπή της κυψελίδας και άρα η διηλεκτρική σταθερά). Το πιο συνηθισμένο σιδηροηλεκτρικό που χρησιμοποιείται προς το παρόν σε πυκνωτές μικρού μεγέθους είναι το PZT (κράμα  $\text{PbZnO}_3$  και  $\text{PbTiO}_3$ ).



Σχήμα 7.23. Διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon_r$  του τιτανικού βαρίου σε συνάρτηση της θερμοκρασίας.

## 7.9. Πιεζοηλεκτρικότητα

Μηχανικές παραμορφώσεις μπορούν να πολώσουν έναν κρύσταλλο, προκαλώντας μη συμμετρική μετατόπιση των ιόντων τους, με την προϋπόθεση ότι ο κρύσταλλος δεν παρουσιάζει κέντρο συμμετρίας\* (π.χ. το τιτανικό βάριο, BaTiO<sub>3</sub>). Τέτοια υλικά μεταβάλλουν τις φυσικές διαστάσεις τους, όταν εκτεθούν σε ηλεκτρικό πεδίο εξαιτίας της μεταβολής του μήκους της διπολικής απόστασης d, με αποτέλεσμα την παραγωγή μηχανικής τάσης. Έτσι, η ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε μηχανική και αντίστροφα. Η ευθυγράμμιση των εσωτερικών διπόλων δημιουργεί στην μια επιφάνεια θετικό φορτίο και στην άλλη αρνητικό (σχήμα 7.24). Το ποσό του φορτίου που συσσωρεύεται στα ηλεκτρόδια εξαρτάται από την πόλωση P, η οποία σχετίζεται με τη διπολική απόσταση d.

1. Η μηχανική πίεση (συμπίεση ή εφελκυσμός) με τάση σ επιφέρει μεταβολή της διπολικής ροπής με αποτέλεσμα τη ροή ρεύματος όπως φαίνεται στο σχήμα 7.24β (πιεζοηλεκτρισμός). Η διπολική απόσταση d μειώνεται οπότε μειώνεται το φορτίο στα ηλεκτρόδια, εφόσον υπάρχει αγωγίμη σύνδεση μεταξύ τους. Αν δεν υπάρχει σύνδεση δημιουργείται διαφορά δυναμικού.

2. Αντίστροφα, με την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου στα δύο ηλεκτρόδια, τα δίπολα για να αντισταθμίσουν τη δύναμη του πεδίου αυξάνουν την απόστασή τους d, με αποτέλεσμα τη μεταβολή των διαστάσεων του κεραμικού (σχήμα 7.24γ) και έτσι έχουμε ηλεκτρομηχανικές παραμορφώσεις (αντίστροφο φαινόμενο του πιεζοηλεκτρισμού). Οι πιεζοηλεκτρικές εξισώσεις είναι:

Ένταση ηλεκτρικού πεδίου E που παράγεται από την μηχανική τάση

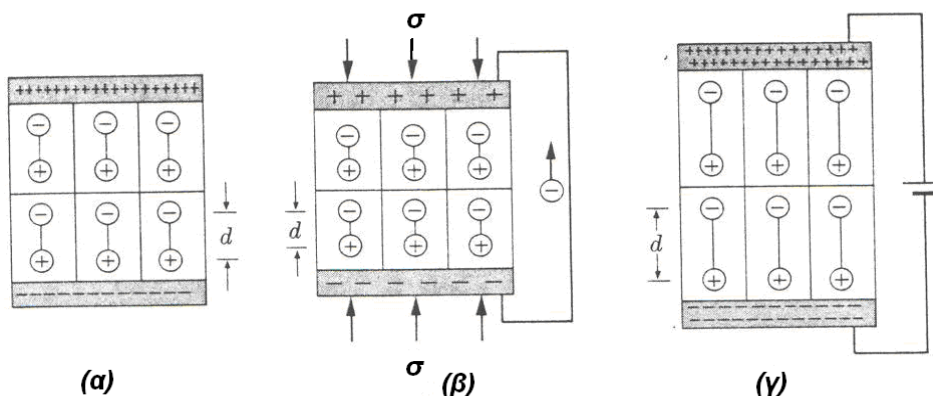
$$E = g \sigma \quad 7.32$$

Παραμόρφωση που παράγεται από το ηλεκτρικό πεδίο

$$\varepsilon = b E \quad 7.33$$

όπου σ είναι η μηχανική τάση (Pa), b και g σταθερές, και ε η ελαστική παραμόρφωση (αδιάστατο μέγεθος). Η τάξη μεγέθους της σταθεράς b (πιεζοηλεκτρική σταθερά) στο χαλαζία είναι  $2.25 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ . Οι σταθερές g, b σχετίζονται με το μέτρο ελαστικότητας με τη σχέση:

$$\text{Μέτρο ελαστικότητας} = 1/g.b$$



**Σχήμα 7.24.** Σχηματική παράσταση του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου και του αντίστροφου φαινομένου. α) το κρυσταλλικό κεραμικό παρουσιάζει ηλεκτρική διπολική ροπή. β) μεταβολή της διπολικής ροπής με αποτέλεσμα τη ροή ρεύματος. γ) αντίστροφα, εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου επιφέρει μεταβολή των φυσικών διαστάσεων του κρυσταλλικού κεραμικού.

Τα υλικά που έχουν τα παραπάνω χαρακτηριστικά ονομάζονται πιεζοηλεκτρικά (δηλαδή αλληλεπίδραση πίεσης και ηλεκτρισμού). Οι κρύσταλλοι στους οποίους υπάρχουν προσανατολισμένα δίπολα είναι επίσης πιεζοηλεκτρικά υλικά. Πιεζοηλεκτρικοί κρύσταλλοι χρησιμοποιούνται στους μετατροπείς (transducers) που μετατρέπουν τη μηχανική ενέργεια σε ηλεκτρική και βρίσκουν εφαρμογή σε μικρόφωνα, κεφαλές φωνογράφων, sonars, μετρητές πίεσης και ανιχνευτές υπερήχων (ultrasonic detectors), οι οποίοι στην ιατρική αντικαθιστούν τις ακτίνες X.

Το άλας του Rochelle ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) που είναι σιδηροηλεκτρικό υλικό χρησιμοποιείται επίσης στις παραπάνω εφαρμογές. Προσβάλλεται όμως πολύ εύκολα από την υγρασία και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε θερμοκρασίες μόνο μεταξύ  $-18^\circ\text{C}$  και  $24^\circ\text{C}$ , επειδή έξω από αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή παρουσιάζει αλλαγές φάσεων. Το τιτανικό βάριο έχει μικρότερη πιεζοηλεκτρική ευαισθησία από το άλας Rochelle, αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ευρύτερη περιοχή θερμοκρασιών και επιπλέον παρουσιάζει αντίσταση στις ατμοσφαιρικές επιδράσεις. Πιεζοηλεκτρικά υλικά με βάση το τιτανικό βάριο, κατασκευάζονται σε διάφορες μορφές, με διεργασίες που συνήθως χρησιμοποιούνται για να μορφοποιηθεί ένα κεραμικό υλικό. Η πόλωση στα υλικά αυτά προκαλείται με ψύξη κάτω από τη θερμοκρασία Curie, ενώ το υλικό βρίσκεται μέσα σ' ένα πολύ ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο. Στη μορφή αυτή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε θερμοκρασίες μέχρι  $70^\circ\text{C}$ . Για υψηλότερες θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται κεραμικά υλικά τιτανικού μολύβδου.

Ο χαλαζίας είναι επίσης πιεζοηλεκτρικό, όχι όμως σιδηροηλεκτρικό υλικό, χρησιμοποιείται στις παραπάνω συσκευές αλλά έχει μικρή ευαισθησία και απαιτεί μεγάλη ενίσχυση. Χρησιμοποιείται σε ειδικές εφαρμογές, σε κυκλώματα όπου απαιτείται έλεγχος συχνότητας. Κυκλώματα ρολογιών και κυκλώματα ελέγχου για

ραδιοφωνικές εκπομπές είναι άλλες δύο σημαντικές εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνται κρύσταλλοι χαλαζία.

### 7.10. Χρήση διηλεκτρικών υλικών

Ένα διηλεκτρικό υλικό που χρησιμοποιείται κυρίως για μονωτικούς σκοπούς, πρέπει να έχει μικρή διηλεκτρική σταθερά για να διατηρεί τη χωρητικότητα μεταξύ των αγωγών χαμηλή και μικρό συντελεστή απωλειών για τη μείωση των φαινομένων θέρμανσης, αλλά υψηλή αντίσταση μόνωσης και υψηλή διηλεκτρική ισχύ.

Όταν όμως τα διηλεκτρικά χρησιμοποιούνται σε πυκνωτές, τότε είναι συνήθως επιθυμητή η μεγάλη διηλεκτρική σταθερά προκειμένου η χωρητικότητα να είναι μεγάλη για σταθερό όγκο.

Τα χρήσιμα διηλεκτρικά υλικά διαιρούνται σε τρεις κύριες κατηγορίες:

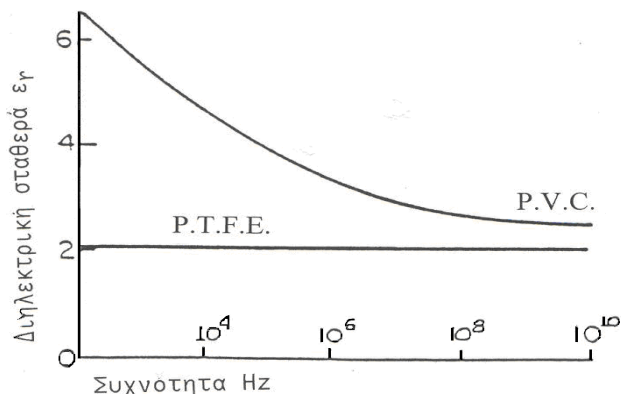
α) Αυτά που έχουν διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon_r < 12$ , β) Αυτά που έχουν διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon_r > 12$ , και γ) τα σιδηροηλεκτρικά και σιδηρομαγνητικά υλικά. Η πρώτη κατηγορία μπορεί να υποδιαιρεθεί σε υποκατηγορίες με βάση τη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί το υλικό. Το βαμβάκι, μετάξι, χαρτί και πολλά άλλα πολυμερή και υγρά, χρησιμοποιούνται όταν οι θερμοκρασίες δεν υπερβαίνουν τους  $90^\circ\text{C}$ . Ανόργανοι πληρωτές, όπως η μίκα, η αλουμίνα, ο αμιάντος και διάφορα άλλα υλικά χρησιμοποιούνται για θερμοκρασίες μέχρι  $130^\circ\text{C}$ . Για θερμοκρασίες που φθάνουν τους  $180^\circ\text{C}$  χρησιμοποιούνται τα υλικά αυτά σε μήτρες-συνδετικά τύπου σιλκόνης. Για εφαρμογές σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, απαιτούνται μονωτές που αποτελούνται εξ ολοκλήρου από μίκα, πορσελάνη, γυαλί ή άλλα ανάλογα ανόργανα υλικά. Τέτοια υλικά απαιτούνται επίσης σε εφαρμογές υψηλών τάσεων, για να αποφευχθούν βραχυκυκλώματα από διατρήσεις. Στις περιπτώσεις αυτές είναι απαραίτητο το διηλεκτρικό υλικό να μην απορροφά υγρασία, ώστε να διατηρείται η μεγάλη του διηλεκτρική αντοχή.

Σε εφαρμογές όπου η θερμοκρασία είναι πολύ μεγάλη, όπως π.χ. στους φούρνους, εξίσου σημαντικές ιδιότητες για το υλικό είναι η μηχανική αντοχή και η μικρή ηλεκτρική αντίσταση. Σε εφαρμογές όπου χρησιμοποιούνται μεγάλες συχνότητες και απαιτούνται επιπλέον μηχανική αντοχή και μικρός συντελεστής ενεργειακής απώλειας χρησιμοποιούνται μόνον ειδικά κεραμικά υλικά, όπως ο φορστερίτης  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ .

Η ρουτίλη  $\text{TiO}_2$  και τα τιτανικά κεραμικά, όπως το  $\text{BaTiO}_3$  παρουσιάζουν υψηλή διηλεκτρική σταθερά μεταξύ 15 και 10.000. Η μεγάλη όμως ευαισθησία της διηλεκτρικότητας των υλικών αυτών στις μεταβολές της θερμοκρασίας και η μικρή αντοχή τους στη διάτρηση, περιορίζει τις χρήσεις τους σε εφαρμογές συνεχών ρευμάτων ή εναλλασσομένων ρευμάτων μικρής συχνότητας.

Τα περισσότερα διπολικά πολυμερή (π.χ. το πολυβινυλοχλωρίδιο, PVC) έχουν μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά από τα μη διπολικά (π.χ. πολυαιθυλένιο, πολυτετραφθοροαιθυλένιο, PTFE) στα οποία η πόλωση είναι εξολοκλήρου

ηλεκτρονική), που συνήθως όμως μεταβάλλεται με τη συχνότητα και συγκεκριμένα μειώνεται απότομα για υψηλές συχνότητες, ενώ στα μη πολικά πολυμερή παραμένει σταθερή για μία μεγάλη περιοχή συχνοτήτων (βλέπε σχήμα 7.25). Οι



**Σχήμα 7.25.** Μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς,  $\epsilon_r$  με τη συχνότητα σε διπολικό και μη διπολικό θερμοπλαστικό πολυμερές.

θερμορυθμιστικές ρητίνες που σχηματίζουν ένα τρισδιάστατο δίκτυο ομοιοπολικών δεσμών έχουν ενδιάμεσες τιμές διηλεκτρικής σταθεράς, δηλαδή της τάξης 4-5.

Ο συντελεστής διηλεκτρικής απώλειας που είναι ιδιαίτερα σημαντικός σε υψηλές συχνότητες, είναι πολύ μικρότερος στα μη-πολικά πολυμερή από ότι στα πολικά. Έτσι, σε συχνότητες 1MHz, η μείωση στο πολυαιθυλένιο ή στο P.T.F.E. είναι περίπου 1% από ότι στο P.V.C.

Όταν οι καλές μονωτικές ιδιότητες είναι οι μόνες ηλεκτρικές απαιτήσεις και η ευκαμψία δεν είναι αναγκαία, τότε τα υλικά που μπορεί να χρησιμοποιηθούν περιλαμβάνουν σκληρά ελαστικά, σκληρά θερμοπλαστικά υλικά, (όπως ο πολυεστέρας, οι θερμοπλαστικές ρητίνες), το γυαλί και τα κεραμικά. Τα οργανικά υλικά έχουν το πλεονέκτημα σε σχέση με τα ανόργανα υλικά ότι είναι λιγότερο εύθραυστα, αλλά δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Εξάλλου μερικά από αυτά όπως τα σκληρά ελαστικά και η φαινολοφορμαλδεϊδικές ρητίνες επηρεάζονται από την έκθεση στο υπεριώδες φως.

Για τη μόνωση των καλωδίων και συρμάτων η ευκαμψία είναι απαραίτητη. Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν αποκλειστικά και μόνο ελαστικά, αλλά τώρα αυτά έχουν αντικατασταθεί από το πολυαιθυλένιο και το πλαστικοποιημένο P.V.C, τα οποία έχουν εφάμιλλη διηλεκτρική ισχύ και αντίσταση μόνωσης παρουσιάζουν όμως μεγαλύτερη μηχανική αντοχή.

Σε εφαρμογές εναλλασσόμενου ρεύματος είναι επιθυμητή μικρή διηλεκτρική σταθερά και μικρός συντελεστής απωλειών και κατά συνέπεια τα πολυμερή θεωρούνται πιο κατάλληλα από τα κεραμικά. Στις υπερύψηλες συχνότητες, η διηλεκτρική απώλεια είναι τόσο σημαντική ώστε μόνο υλικά με πολύ μικρό συντελεστή απωλειών, όπως το καθαρό πολυαιθυλένιο και το P.T.F.E., μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

## Ερωτήσεις

1. Με βάση ποιά μεγέθη (συντελεστές) μπορούμε να χαρακτηρίσουμε τα διηλεκτρικά;
2. Περιγράψτε συνοπτικά τους μηχανισμούς πόλωσης που εκδηλώνονται στα υλικά και σε ποια κατηγορά υλικών συμβαίνει ο κάθε μηχανισμός;
3. Πώς επιδρά η αύξηση της θερμοκρασίας σε κάθε μηχανισμό πόλωσης;
4. Από ποια χαρακτηριστικά του υλικού εξαρτάται η τάση διάτρησης (διάσπασης);

## Παραδείγματα

1 Ένα φιλμ μήκους 0,01cm με διατομή 1cm<sup>2</sup> πολυαιθυλενίου (PE ) χρησιμοποιείται σε διηλεκτρικό ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια στα 110V. Η ειδική αντίστασή του είναι 10<sup>16</sup> ohm.cm Ποιά θα είναι η ροή ηλεκτρονίων δια μέσου του φιλμ;

Λύση

$$R = \frac{(10^{16} \text{ ohm.cm})(0,01\text{cm})}{(1\text{cm}^2)} = 10^{14} \text{ Ohm}$$

$$I = \frac{110V}{10^{14} \text{ ohm}} = 1,1 \times 10^{-12} \text{ A}$$

$$\frac{(1,1 \times 10^{-12} \text{ A})}{(1,6 \times 10^{-19} \text{ A.1sec/ηλεκτ.})} = 7 \times 10^6 \text{ ηλεκτρόνια/sec}$$

Το ρεύμα που διαρρέει το μονωτικό είναι πολύ μικρό της τάξης των picoampere, αλλά μετρήσιμο. Ωστόσο αν υπάρχουν προσμίξεις, τρύπες (πόροι), επιφανειακές διαρροές θα αυξηθεί η ροή ηλεκτρονίων διαμέσου του φιλμ και για αυτό θα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι παράγοντες αυτοί.

2. Να υπολογίσετε τη θερμότητα που παράγεται ανά cm<sup>3</sup> λόγω διηλεκτρικών απωλειών στο πολυαιθυλένιο, PE στα 60Hz και 1 MHz παρουσία ηλεκτρικού πεδίου 100KV/cm. Η εφαιπτομένη δ των απωλειών είναι 3x10<sup>-4</sup> και 4x10<sup>-4</sup> αντίστοιχα Η διαλεκτική σταθερά είναι 2,3. Να σημειωθεί ότι το PE συχνά χρησιμοποιείται για την κατασκευή μονωτικών περιβλημάτων σε καλώδια ισχύος.

Λύση

Οι διηλεκτρικές απώλειες δίνονται από τη σχέση:  $\mathcal{P} = \omega E^2 \epsilon_{real} \tan \delta$

Με αντικατάσταση των δεδομένων έχουμε:

$$P = (2\pi 60\text{Hz})(100 \times 10^3 \times 10^2 \text{Vm}^{-1})(8,85 \times 10^{-12} \text{Fm}^{-1})(2,3)(3 \times 10^{-4}) = 230 \text{Wm}^{-3}$$

$$P = (2\pi 10^6 \text{Hz})(100 \times 10^3 \times 10^2 \text{Vm}^{-1})(8,85 \times 10^{-12} \text{Fm}^{-1})(2,3)(4 \times 10^{-4}) = 512 \times 10^3 \text{Wm}^{-3}$$

Η θερμότητα που παράγεται στα 60Hz είναι μικρή και η θερμική αγωγιμότητα του στερεού μπορεί να την απομακρύνει και να αποτραπεί η αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού. Ωστόσο στα 1MHz δεν είναι αμελητέα. Το PE έχει μικρή θερμική αγωγιμότητα 0,005Wcm<sup>-3</sup>K<sup>-1</sup>, γι' αυτό η θερμότητα δεν μπορεί να



απομακρυνθεί εύκολα. Έτσι, θα αυξηθεί η θερμοκρασία του διηλεκτρικού και κάποια στιγμή θα επέλθει η διάτρηση (κατάρρευση). Η διηλεκτρική θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιείται σε βιομηχανικές εφαρμογές, όπως στη θέρμανση πλαστικών και στην αποξήρανση της ξυλείας.

#### Ασκήσεις

1. Να υπολογίσετε τη γραμμομοριακή ιοντική πολωσιμότητα ανα μονάδα όγκου και την ηλεκτρονική πολωσιμότητα κρυστάλλου LiF που έχει δείκτη διάθλασης 1,4 και πυκνότητα  $2,6 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$  (κυψελίδα: 8 άτομα ανά κυψελίδα και σταθερά πλέγματος  $4,03 \times 10^{-10} \text{ m}$ ).
2. Να υπολογίσετε τη γραμμομοριακή ιοντική πολωσιμότητα και την ηλεκτρονική πολωσιμότητα κρυστάλλου NaCl που έχει δείκτη διάθλασης 1,54 και διηλεκτρική σταθερά 5,90 σε συχνότητα  $10^3 \text{ Hz}$ , πυκνότητα  $2,6 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$ , 8 άτομα ανά κυψελίδα και σταθερά πλέγματος  $4,03 \times 10^{-10} \text{ m}$ .
3. Να υπολογίσετε τους αντίστοιχους συντελεστές διάθλασης από τις διηλεκτρικές σταθερές για μη πολικά διηλεκτρικά: υγρή παραφίνη  $\epsilon_r=2,20$ , γυαλί  $\epsilon_r=3,9$ , κρυσταλλικό πυρίτιο 3,20, διαμάντι  $\epsilon_r=5,68$ .
4. Ένα διηλεκτρικό υποβάλλεται σε ένα εναλλασσόμενο πεδίο συχνότητας 4GHz. Το πραγματικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς είναι 2,57, η εφαιπτομένη απωλειών είναι 0,0032 όπως προκύπτει από μετρήσεις. Να υπολογίσετε α) το φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς και β) την απώλεια ισχύος στο διηλεκτρικό ανά μονάδα όγκου όταν εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο των  $100 \cos 2\pi f t \text{ V/m}$ .
5. Να συγκρίνετε τα ηλεκτρικά πεδία που παράγονται όταν δύναμη 100Kg εφαρμόζεται σε πιεζοηλεκτρικούς κρυστάλλους χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ) και ( $\text{BaTiO}_3$ ) διαστάσεων  $0,5 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm}$ . (πιεζοηλεκτρικές σταθερές :χαλαζίας  $b=2,25 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ ,  $\text{BaTiO}_3$   $b=100 \times 10^{-12} \text{ m/V}$  . Μέτρα ελαστικότητας:χαλαζίας 71,72GPa,  $\text{BaTiO}_3$  68,96 GPa.

#### Γενική Βιβλιογραφία

1. S. O. Kasap, “Αρχές ηλεκτροτεχνικών και ηλεκτρονικών υλικών”, 2<sup>η</sup> έκδοση, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, 2004.
2. L. Solymar and D. Walsh, “Electrical properties of materials ”, eighth edition, Oxford university press, 2010.

3. J. William, D.Callister, “Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών”, 5<sup>η</sup> έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2008.
4. James F. Shackelford, “Introduction to Materials Science for Engineers”, Third Edition, Macmillan, New York, 1992.
5. Van Vlack, “Elements of Materials Science and Engineering”, Third Edition, Addison – Wesley, California, 1975.
6. C.A.Wert, R.M.Thomson, “Physics of Solids”, Second Edition, McGraw – Hill, Inc. USA, 1970.
7. Robert A. Levy, “Αρχές της Φυσικής Στερεάς Κατάστασης”, Επιμέλεια Μετάφραση Χ. Παπαγεωργοπούλου, Γ. Α. Πνευματικού, Αθήνα, 1978.

Δ. Γ. ΚΙΡΤΓΚΙΝΟΥ ΔΔΗ-2011

ΠΙΝΑΚΑΣ 11.10. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ

ΚΕΡΑΜΙΚΟ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ	ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΘΑΨΗ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΚΑΜΨΗ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΘΡΑΨΗ	ΣΗΜΕΙΟ ΤΗ-ΕΠΕΞ (ΜΑΛΛΑ-ΚΥΝΗΣΗΣ)	ΕΙΔΙΚΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ	ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΔΙΑΣΤΟΛΗΣ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΘΕΡΜΙΚΟΥΣ ΑΙΦΝΑΔΙΑ-ΣΜΟΥΣ (K)
	(g cm <sup>-3</sup> )	(GPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa m <sup>1/2</sup> )	(K)	(J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	(W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	(K <sup>-1</sup> )	
<b>ΓΥΑΛΙΑ</b>										
Νατρίου	2,48	74	1000	50	0,7	(1000)	990	1	8,5	84
Βοριοσυρτικό	2,23	65	1200	55	0,8	(1100)	800	1	4,0	280
<b>ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ</b>										
Πορσελάνη	2,3-2,5	70	350	45	1,0	(1400)	800	1	3,0	220
<b>ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ</b>										
Διοξείδιο	3,52	1050	5000	-	-	-	510	70	1,2	1000
Συμπαγής Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9	380	3000	300-400	3-5	2323 (1470)	795	25,6	8,5	150
SiC	3,2	410	2000	200-500	-	3110 (-)	1422	84	4,3	300
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,2	310	1200	300-850	4	2173 (-)	627	17	3,2	500
ZrO <sub>2</sub>	5,6	200	2000	200-500	4-12	2843 (-)	670	1,5	8,0	500
SiAlON	3,2	300	2000	500-830	5	- (-)	710	20-25	3,2	510
<b>ΔΟΜΙΚΑ ΚΕΡΑΜΙΚΑ</b>										
Τοιχέυτο	2,4-2,5	20-30	50	7	0,2	-	-	1,8	10-14	≤ 50
Σκυρόδεμα	2,4	30-50	50	7	0,2	-	-	2	10-14	
<b>ΟΡΥΚΤΑ ΚΑΙ ΠΑΓΟΣ</b>										
Ασβεστόλιθος	2,7	63	30-80	20	0,9	-	-	-	8,0	
Γρανίτης	2,6	60-80	65-150	23	-	-	-	-	8,0	≈ 100
Πάγος	0,92	9,1	6	1,7	0,12	273 (250)	-	-	-	

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΣΤΑΘΕΡΩΝ

Σύμβολο	Περιγραφή	Τιμή και Μονάδες
e	Φορτίο του ηλεκτρονίου	$1,602 \times 10^{-19}$ Cb
m (ή $m_0$ )	Μάζα του ελεύθερου ηλεκτρονίου	$9,109 \times 10^{-31}$ Kg
$\mu_B$	Μαγνητόνη του Bohr	$9,273 \times 10^{-24}$ J.T <sup>-1</sup>
eV	Ηλεκτρονιοβόλτ	$1,602 \times 10^{-19}$ J
$N_A$	Σταθερά του Avogadro	$6,025 \times 10^{23}$ mol <sup>-1</sup>
R	Σταθερά των αερίων	$8,317$ J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
k	Σταθερά του Boltzmann	$1,380 \times 10^{-23}$ J.K <sup>-1</sup> (ή $8,614 \times 10^{-12}$ eV.K <sup>-1</sup> )
$T_0$	Απόλυτη θερμοκρασία τήξης του πάγου	273,15 K
---	Ενέργεια ιονισμού του ατόμου του υδρογόνου	13,6 eV
$\epsilon_0$	Ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού	$8,854 \times 10^{-12}$ F.m <sup>-1</sup>
$\mu_0$	Μαγνητική διαπερατότητα του κενού	$1,257 \times 10^{-6}$ H.m <sup>-1</sup>
A	Μονάδα Angstrom	$1,000 \times 10^{-10}$ m
$a_0$	Ακτίνα του Bohr	$5,292 \times 10^{-11}$ m
c	Ταχύτητα του φωτός στο κενό	$2,998 \times 10^8$ m.s <sup>-1</sup>
h	Σταθερά του Planck	$6,625 \times 10^{-34}$ J.s
F	Σταθερά του Faraday	$9,65 \times 10^7$ Cb.Kg <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>
---	Συχνότητα για $h\nu = \lambda$ eV	$2,418 \cdot 10^{14}$ Hz
---	Μήκος κύματος για $hc/\lambda = 1$ eV	$1,240 \times 10^{-6}$ m



## ΜΕΤΑΤΡΟΠΕΣ ΜΟΝΑΔΩΝ

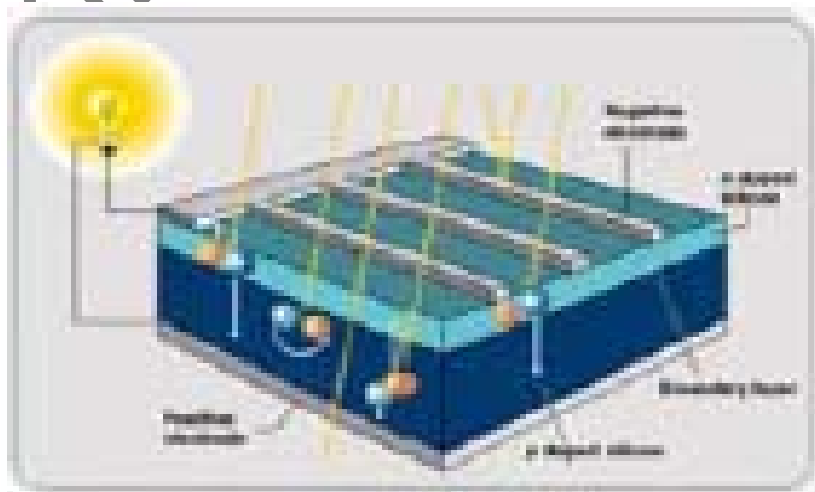
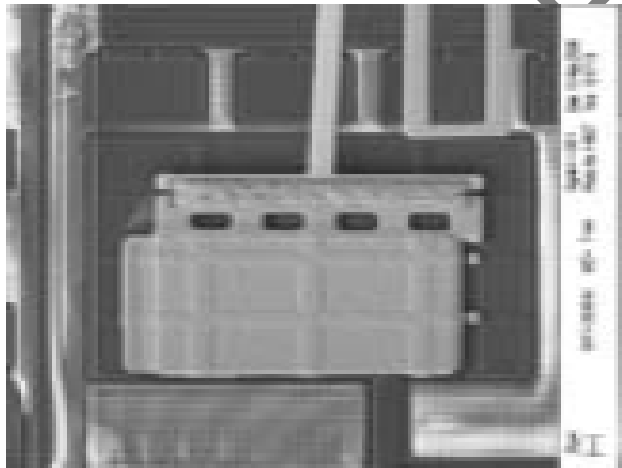
1 ampere	= 1 C/s
1 angstrom	= $10^{-8}$ cm = $3.937... \times 10^{-9}$ in. = $10^{-10}$ m
1 amu	= $1.66... \times 10^{-24}$ g
1 Btu	= $1.055... \times 10^3$ J
1 Btu/°F	= $1.899... \times 10^3$ J/°C
1 Btu·in./ft <sup>2</sup> ·sec·°F	= $0.519... \times 10^3$ J·m/(m <sup>2</sup> ·s·°C)
1 Btu·ft <sup>2</sup>	= $11.3... \times 10^3$ J/m <sup>2</sup>
1 calorie, gram	= 4.18... J
1 centimeter	= $10^{-2}$ m = 0.3937... in.
1 coulomb	= 1 A·s
1 cubic centimeter	= 0.0610... in <sup>3</sup> .
1 cubic inch	= $16.3... \times 10^{-6}$ m <sup>3</sup>
1°C difference	= 1.8 °F
1 electron volt	= $0.160... \times 10^{-18}$ J
1°F difference	= 0.555... °C
1 foot	= 0.3048... m
1 foot·pound <sub>f</sub>	= 1.355... J
1 gallon (U S. liq.)	= $3.78... \times 10^{-3}$ m <sup>3</sup>
1 gram	= $0.602... \times 10^{24}$ amu = $2.20... \times 10^{-3}$ lb <sub>m</sub>
1 gram/cm <sup>3</sup>	= 62.4... lb <sub>m</sub> /ft <sup>3</sup>
1 inch	= 0.0254... m
1 joule	= $0.947... \times 10^{-3}$ Btu = 0.239... cal, gram = $6.24... \times 10^{18}$ eV = 0.737... ft·lb <sub>f</sub>
1 joule/meter <sup>2</sup>	= $8.80... \times 10^{-5}$ Btu/ft <sup>2</sup>
1 joule·m/(m <sup>2</sup> ·s·°C)	= $1.92... \times 10^{-3}$ Btu·in./(ft <sup>2</sup> ·s·°F)
1 kilogram	= 2.20... lb <sub>m</sub>
1 meter	= $10^{10}$ Å = 3.28... ft = 39.37... in.
1 ohm·meter	= 39.37... Ω·in.
1 newton	= 0.224... lb <sub>f</sub>
1 ohm·inch	= 0.0254... Ω·m
1 pascal	= $0.145... \times 10^{-3}$ lb <sub>f</sub> /in. <sup>2</sup>
1 pound (force)	= 4.44... newtons
1 pound (mass)	= 0.453... kg
1 pound/foot <sup>3</sup>	= 16.0... kg/m <sup>3</sup>
1 pound/inch <sup>2</sup>	= $6.89... \times 10^{-3}$ MPa
1 watt	= 1 J/s



Φυσικός Χαλκός (Cu)



Χαλκός σε ολοκληρωμένο κύκλωμα, IBM



[www.solar-is-future.com](http://www.solar-is-future.com)

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### 44 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

όπου  $\psi$  είναι η χρονικά ανεξάρτητη κυματοσυνάρτηση και  $E$  είναι η συνολική ενέργεια του σωματιδίου.

#### 2.1.1.1 Πηγάδι δυναμικού

Είναι αρκετά δύσκολο να βρεθούν οι λύσεις της εξίσωσης Schrödinger για τις περισσότερες ρεαλιστικές πιθανές κατανομές. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετές φυσικές καταστάσεις, όπως παραδείγματος χάριν ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο που παγιδεύεται σ' ένα μέταλλο ή οι φορείς φορτίων που παγιδεύονται από το φράγμα δυναμικού μιας διπλής ετεροεπαφής (ενότητα 5.10.2.3), οι οποίες μπορούν να προσεγγιστούν από ένα ηλεκτρόνιο σ' ένα, μονοδιάστατο, ορθογώνιο, απειρόβαθο πηγάδι δυναμικού. Η κατάσταση αυτή απεικονίζεται στην Εικ. 2.2, όπου για ευκολία έχουμε πάρει το  $V(x)=0$ , εκτός από τα όρια όπου το  $V(x)$  είναι απείρως μεγάλο. Δηλαδή οι συνοριακές συνθήκες είναι:

$$V(x)=0 \quad 0 < x < L \quad (2.5)$$

και

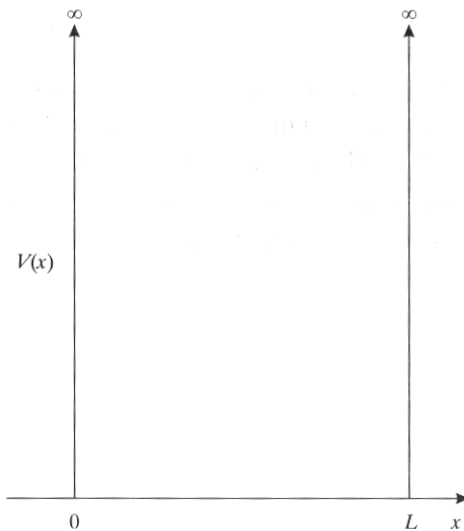
$$V(x)=\infty \quad x \leq 0, x \geq L \quad (2.5a)$$

Μέσα στο πηγάδι δυναμικού η εξ. (2.4α) γίνεται:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi(x) = 0 \quad (2.6)$$

η οποία είναι η κυματική εξίσωση για ένα ελεύθερο σωματίδιο σε μια περιοχή όπου  $V(x)=0$ .

Μια πιθανή λύση της εξ. (2.6) είναι:



ΕΙΚ. 2.2 Ορθογώνιο, απειρόβαθο πηγάδι δυναμικού μιας διάστασης.

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx \quad (2.7)$$

όπου το  $A$  και  $B$  είναι σταθερές και:

$$k^2 = 2mE/\hbar^2 \quad (2.8)$$

Εφαρμόζοντας τις συνοριακές συνθήκες που δίνονται από τις εξ. (2.5) βλέπουμε ότι το  $\psi(x)$  πρέπει να είναι μηδέν στα όρια του πηγαδιού. Διαφορετικά, θα υπήρχε μια μη μηδενική τιμή του  $|\psi|^2$  εξωτερικά του πηγαδιού, το οποίο είναι αδύνατο, επειδή ένα σωματίδιο δεν μπορεί να διαπεράσει ένα απείρως υψηλό φράγμα δυναμικού. Κατά συνέπεια, αφού  $\psi(x)=0$  στο  $x=0$ , το  $B$  πρέπει να είναι μηδέν, και αφού  $\psi(x)=0$  στο  $x=L$ , το  $k$  πρέπει να προσδιοριστεί έτσι ώστε το  $\sin kx$  να είναι μηδέν στο  $x=L$ . Έτσι, το  $kL$  πρέπει να είναι άρτιο πολλαπλάσιο του  $\pi$ . Άρα, μπορούμε να γράψουμε:

$$\psi(x) = A \sin kx \quad (2.9)$$

όπου:

$$k = n\pi/l \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.10)$$

Αντικαθιστώντας το  $k$  από την εξ. (2.8) έχουμε:

$$\left( \frac{2mE_n}{\hbar^2} \right)^{1/2} = \frac{n\pi}{L}$$

ή

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad (2.11)$$

Κατά συνέπεια για κάθε τιμή του  $n$ , η ενέργεια των σωματιδίων περιγράφεται από την εξ. (2.11). Σημειώνουμε ότι η συνολική ενέργεια είναι *κβαντισμένη* και το  $n$  είναι ένας *κβαντικός αριθμός*.

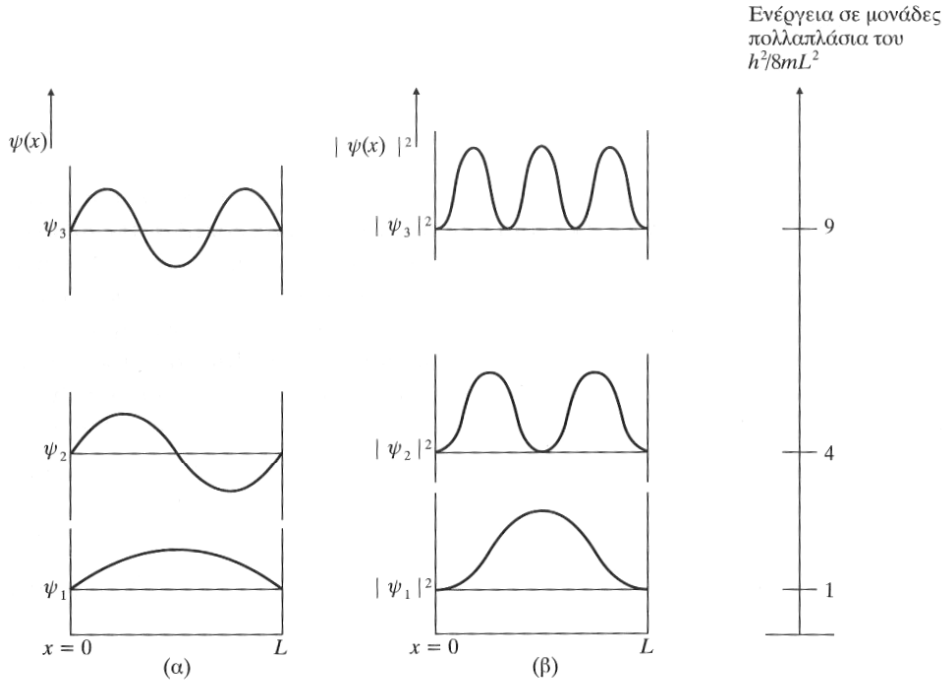
Η τιμή του  $A$  στην εξ. (2.9) μπορεί να εξαχθεί με τη χρήση της *συνθήκης κανονικοποίησης* που εκφράζεται στην εξ. (2.2). Διαπιστώνουμε ότι  $A = \sqrt{2/L}$  και ως εκ τούτου:

$$\Psi_n = \left( \frac{2}{L} \right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (2.12)$$

Οι κυματοσυναρτήσεις  $\psi_n$  και οι αντίστοιχες ενέργειες  $E_n$ , που συχνά ονομάζονται *ιδιοσυναρτήσεις* και *ενεργειακές ιδιοτιμές* αντίστοιχα, περιγράφουν την κβαντική κατάσταση του σωματιδίου. Οι μορφές της  $\psi_n$  και της πυκνότητας πιθανότητας  $|\psi_n|^2$  παρουσιάζονται στις Εικ. 2.3(α) και (β) αντίστοιχα για τις πρώτες τρεις κβαντικές καταστάσεις ( $n = 1, 2, 3$ ).

Αυτή η λύση για το μονοδιάστατο πηγάδι δυναμικού μπορεί να επεκταθεί σχετικά εύκολα στη ρεαλιστικότερη περίπτωση των τριών διαστάσεων, όπου υποθέτουμε ότι οι πλευρές του πηγαδιού δυναμικού είναι του ίδιου μήκους, οι ιδιοσυναρτήσεις δίνονται από:





**ΕΙΚ. 2.3** Η θεμελιώδης κατάσταση και οι πρώτες δύο διεγερμένες καταστάσεις ενός ηλεκτρονίου σ' ένα πηγάδι δυναμικού: α) η κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων και (β) η αντίστοιχη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας. Οι ενέργειες αυτών των τριών καταστάσεων παρουσιάζονται στα δεξιά.

$$\psi_n = (8/L)^{1/2} \sin k_1 x \sin k_2 y \sin k_3 z$$

όπου:

$$k_1 = n_1 \pi / L \quad k_2 = n_2 \pi / L \quad k_3 = n_3 \pi / L$$

Οι ενεργειακές ιδιοτιμές δίνονται ακόμα από τις εξ. (2.11), όπου είναι:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

αλλά τώρα έχουμε:

$$n^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 \tag{2.13}$$

Βλέπουμε ότι κάθε ενεργειακή κατάσταση καθορίζεται από ένα σύνολο τριών κβαντικών αριθμών, κάθε ένας από τους οποίους παράγει μια διαφορετική κυματοσυνάρτηση  $\psi$ . Από άλλα στοιχεία, διαπιστώνεται ότι κάθε ιδιοσυνάρτηση ηλεκτρονίων έχει μια από τις δύο καταστάσεις αντίθετου σπιν. Αυτές οι δύο καταστάσεις περιγράφονται με τον κβαντικό αριθμό  $m_s$ , ο οποίος μπορεί να πάρει μια εκ των δύο τιμών  $+1/2$  ή  $-1/2$ . Κατά συνέπεια απαιτούνται τέσσερις κβαντικοί αριθμοί (δηλαδή  $n_1, n_2, n_3, m_s$ ) για να καθορισθεί πλήρως μια κβαντική κατάσταση. Στην πραγματικότητα η ανάγκη για τέσσερις κβαντικούς αριθμούς είναι γενική σε

οποιοδήποτε τρισδιάστατο δυναμικό, αν και κάθε δυναμικό θα δημιουργήσει το μοναδικό σύνολο κβαντικών αριθμών του, οι οποίοι μπορούν να περιγράψουν καλά την κβάντωση των αρκετά διαφορετικών φυσικών παραμέτρων. Παραδείγματος χάριν, στο άτομο του υδρογόνου ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να θεωρηθεί ότι κινείται υπό την επίδραση ενός θετικού σημειακού φορτίου. Η κβαντική του κατάσταση χαρακτηρίζεται από ένα σύνολο τεσσάρων αριθμών  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  και  $m_s$ . Εδώ,  $n$  είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός, που αναφέρθηκε στην ενότητα 1.4, που καθορίζει την ενέργεια των ηλεκτρονίων,  $l$  είναι ο κβαντικός αριθμός της τροχιακής στροφορμής ο οποίος καθορίζει τη στροφορμή του ηλεκτρονίου, ενώ  $m_l$  είναι ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός, ο οποίος καθορίζει τον προσανατολισμό του διανύσματος της στροφορμής. Μόνο ο κβαντικός αριθμός σπιν είναι ο ίδιος σε αυτές τις δύο περιπτώσεις.

Ενώ οι λύσεις της εξίσωσης Schrödinger μας λένε ποιες καταστάσεις είναι διαθέσιμες σ' ένα ηλεκτρόνιο, πρέπει ακόμα να ξέρουμε ποιες από τις καταστάσεις είναι κατειλημμένες, ειδικά εάν έχουμε μια περίπτωση όπου περιλαμβάνονται αρκετά ηλεκτρόνια. Εκ πρώτης όψεως αναμένουμε ότι όλα τα ηλεκτρόνια θα καταλάμβαναν τις χαμηλότερες δυνατές ενεργειακές καταστάσεις. Οι επιπτώσεις αυτού είναι ότι σ' ένα άτομο με πολλά ηλεκτρόνια, για παράδειγμα, τα ηλεκτρόνια θα έτειναν να καταλάβουν όλα το ίδιο ενεργειακό επίπεδο. Δεδομένου ότι οι χημικές ιδιότητες ενός ατόμου καθορίζονται από τους τύπους επιπέδων που καταλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια, αυτή η υπόθεση θα οδηγούσε τα άτομα των διάφορων στοιχείων στο να έχουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες. Προφανώς αυτό δεν συμβαίνει! Στην πραγματικότητα τα ηλεκτρόνια υπακούουν στην απαγορευτική αρχή του Pauli. Αυτό απαγορεύει σε δύο ηλεκτρόνια να έχουν το ίδιο σύνολο κβαντικών αριθμών. Κατά συνέπεια εάν έχουμε αρκετά ηλεκτρόνια (υποθέτουμε χάριν απλότητας ότι δεν αλληλεπιδρούν) μέσα σ' ένα τρισδιάστατο πηγάδι δυναμικού, δεν μπορούν περισσότερα από δύο να έχουν τις ίδιες τιμές των  $n_1$ ,  $n_2$  και  $n_3$  και τότε σε αυτήν την περίπτωση πρέπει να έχουν τις διαφορετικές τιμές του  $m_s$ .

