

Dr Andrzej HENNEL

Jaka wielkość fizyczna zmienia się w największym zakresie wielkości?

Odpowiedź na tak postawione pytanie wydaje się być prosta. Jeżeli obliczymy bowiem stosunek przypuszczalnej masy Wszechświata (ok.  $10^{50}$  kg) do masy elektronu (ok.  $10^{-30}$  kg), otrzymamy 80 rzędów wielkości. Dalej stosunek promienia Wszechświata (ok.  $10^{26}$  m) do promienia nukleonu (ok.  $10^{-15}$  m), czy też stosunek czasu życia Wszechświata (ok.  $10^{18}$  s) do czasu życia niektórych cząstek elementarnych (ok.  $10^{-23}$  s) dają nam po 41 rzędów wielkości.

We wszystkich tych przypadkach porównujemy jednak własności największego znanego obiektu fizycznego (Wszechświata) z własnościami najmniejszych znanych obiektów (cząstek elementarnych).

Niewielu ludzi zdaje sobie natomiast sprawę z faktu, że istnieje makroskopowa wielkość fizyczna, którą można mierzyć w laboratorium, zmieniająca się o ponad 50 rzędów wielkości. Jest nią przewodnictwo właściwe ciał stałych.

W chwili obecnej uważamy, że zakres zmian przewodnictwa właściwego rozciąga się co najmniej od  $10^{24} (\Omega\text{cm})^{-1}$  do  $10^{-30} (\Omega\text{cm})^{-1}$ , jednakże w miarę rozwoju badań granice te mogą ulec dalszemu poszerzeniu.

## Definicja przewodnictwa właściwego

Przypomnijmy, co rozumiemy przez przewodnictwo właściwe. Wielkość tę wprowadziła już fizyka XIX wieku ustalając, że opór przewodnika można wyrazić wzorem

$$R = \frac{l}{\sigma S},$$

gdzie  $l$  jest długością, a  $S$  przekrojem poprzecznym przewodnika, natomiast  $\sigma$  — stałą materiałową nazywaną przewodnictwem właściwym i wyrażaną w  $(\Omega\text{cm})^{-1}$  (jest to odwrotność tzw. oporu właściwego  $\rho$ ).

Korzystając z mikroskopowego wzoru na natężenie prądu elektrycznego

$$I = nqvS,$$

gdzie  $n$  jest koncentracją nośników prądu,  $q$  ich ładunkiem, a  $v$  średnią prędkością ruchu wywołanego przez przyłożone pole elektryczne, możemy znaleźć

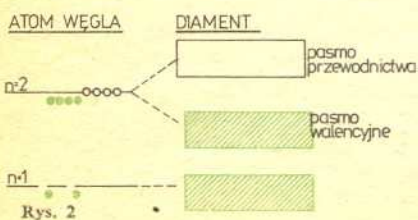
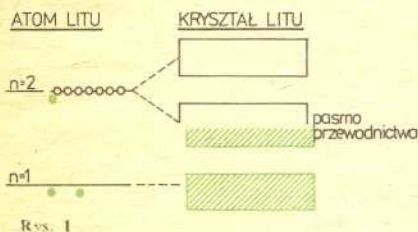
$$\sigma = nq\mu,$$

gdzie  $\mu$  jest tzw. ruchliwością nośników, czyli średnią prędkością uzyskaną w jednostkowym polu elektrycznym. W wielu ciałach stałych ruchliwość  $\mu$  jest wprost proporcjonalna do średniej drogi swobodnej jaką przebywają nośniki między zderzeniami.

## Struktura energetyczna ciał stałych

Podobnie jak w przypadku atomów, zrozumienie własności ciał stałych wymaga poznania ich struktury energetycznej. Istnieją dwa zasadniczo różne rodzaje ciał stałych. Są to substancje, które można dobrze charakteryzować tzw. modelem pasmowym, oraz substancje, które należy traktować jak zbiór izolowanych atomów, jonów czy cząsteczek. W przypadku pierwszym należy sobie wyobrazić, że elektrony walencyjne atomów wchodzących w skład kryształu należą nie tyle do pojedynczych atomów, ile raczej do wszystkich atomów całego kryształu. W przypadku drugim zewnętrzne elektrony atomu czy jonu są z nim ściśle związane.

Zajmijmy się obecnie bliżej modelem pasmowym i ciałami stałymi wykazującymi tzw. przewodnictwo pasmowe. Poziomy energetyczne atomów tworzących kryształ zostają zastąpione przez pasma energetyczne złożone z takiej samej ilości poziomów, jaka jest ilość atomów w kryształach (około  $10^{23}$  w  $1 \text{ cm}^3$ ). Przy czym obowiązuje reguła, że parzysta liczba elektronów na danej powłoce atomowej prowadzi na ogół do pasm całkowicie wypełnionych elektronami, natomiast nieparzysta liczba elektronów do pasm częściowo wypełnionych. Rozważmy dwa proste przykłady ciał stałych wykazujących istnienie pasm energetycznych. Są nimi: przedstawiciel pierwszej kolumny układu okresowego — atom litu oraz przedstawiciel czwartej kolumny tego układu — atom węgla. Obydwa te atomy mają zapełnioną pierwszą powłokę elektronową, natomiast na drugiej powłoce lit ma jeden, a węgiel cztery elektrony. Prowadzi to do struktury pasmowej przedstawionej na rysunkach 1 i 2. Elektrony z pasm całkowicie zapełnionych są to elektrony skupione wokół jąder atomowych lub tworzące wiązania w ciele stałym. Nie mogą one przewodzić prądu elektrycznego. Pasma zapełnione można więc sobie wyobrazić jak zamknięty plac zakorkowany samochodami. Samochody na placu mogą się wprawdzie poruszać, ale liczba jadących w jedną stronę musi być równa liczbie jadących w przeciwnym kierunku. Z kolei pasma częściowo zapełnione są utworzone przez elektrony, które mogą swobodnie poruszać się po kryształach, a więc mogą przewodzić prąd elektryczny. Średnia droga swobodna takich elektronów jest setki a nawet i tysiące razy



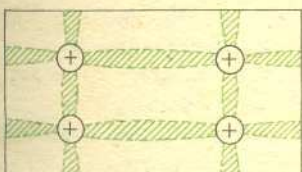


Rys. 3

większa od odległości między dodatnimi jonami, wynoszącej  $10^{-1}$  nm ( $2 \div 3 \text{ \AA}$ ). Pasma takie nazywamy w związku z tym pasmami przewodnictwa. Na podstawie powyższego modelu spróbujemy omówić własności metali i półprzewodników.

## Metale

W metalu każdy atom dostarcza do pasma przewodnictwa co najmniej jeden elektron. W związku z tym koncentracja tych elektronów jest bardzo duża (ok.  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ ) i można mówić o gazie elektronowym wypełniającym metal (rys. 3). Ruchliwość elektronów w metalu jest mniejsza od  $100 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  w temperaturze pokojowej, co w najlepszych przewodnikach takich jak Cu, Ag czy Al daje przewodnictwo rzędu  $10^6 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . Jak wiadomo opór metalu rośnie z temperaturą. Ponieważ koncentracja elektronów w pasmie przewodnictwa jest stała, efekt ten tłumaczymy zmniejszeniem ruchliwości. Należy wyobrazić sobie, że drgania dodatnich jonów utrudniają ruch elektronów. Drugim czynnikiem hamującym ruch elektronów są defekty struktury krystalicznej. Eliminacja obydwóch efektów (możliwie najczystsze przewodniki i niskie temperatury) pozwala osiągnąć w przypadku miedzi rekordową wartość  $\sigma = 10^{10} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ , co odpowiada drodze swobodnej elektronu  $l = 1 \text{ mm}$ .



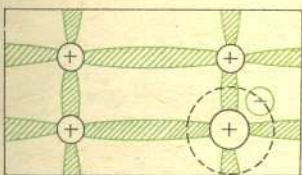
Rys. 4

## Półprzewodniki samoistne

Ciała stałe, których struktura pasmowa jest analogiczna do przedstawionej na rysunku 2 struktury energetycznej diamentu, nazywamy półprzewodnikami. W materiałach tych w niskich temperaturach brak elektronów swobodnych (rys. 4). Podwyższenie temperatury umożliwia przeskok elektronów z najwyższego pasma zapełnionego (walencyjnego) do pierwszego pasma pustego (przewodnictwa). Odległość między tymi pasmami nazywamy przerwą energetyczną  $\Delta E$ . Wynosi ona dla typowych półprzewodników (Ge, Si) ok. 1 eV. Niezwykle interesującą własnością półprzewodników jest fakt, że po przejściu elektronów do pasma przewodnictwa w pasmie walencyjnym pozostają wolne miejsca, które również biorą udział w przewodnictwie. Nazywamy je dziurami. Dziurze przypisuje się dodatni ładunek i można ją sobie wyobrazić jako „pęcherzyk” w „cieczy” elektronowej poruszający się pod wpływem pola elektrycznego w kierunku przeciwnym niż elektrony. W czystym półprzewodniku (tzw. samoistnym) mamy oczywiście jednakową liczbę elektronów w pasmie przewodnictwa i dziur w pasmie walencyjnym. Energia termiczna drgań atomów w ciele stałym jest w temperaturze pokojowej bardzo mała (około 0,04 eV), więc liczba swobodnych elektronów i dziur jest również niewielka (około  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ). Nawet stosunkowo duże wartości ruchliwości  $\mu = 1000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  prowadzą do przewodnictwa miliard razy mniejszego niż przewodnictwo metali,  $\sigma = 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . Przewodnictwo to bardzo silnie (wykładniczo) wzrasta z temperaturą.

Należy w tym miejscu wspomnieć jeszcze o tzw. półprzewodnikach z wąską przerwą energetyczną, które czasem nazywane są półmetalami. Są to m.in. związki rtęci HgTe i HgSe. Kryształy te są w ostatnich latach bardzo intensywnie badane w Polsce. Charakteryzują się one bardzo niewielką przerwą energetyczną oraz niezwykle wysokimi ruchliwościami nośników (ponad  $1\,000\,000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ). Powoduje to, że ich przewodnictwo dochodzi do  $\sigma = 10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ .

## Półprzewodniki domieszkowe



Rys. 5

Przyczyną, dla której półprzewodniki zrobiły w ostatnim dwudziestolecu oszałamiającą karierę, jest przede wszystkim fakt, że można zmieniać w sposób istotny ich własności za pomocą domieszek. Rozważmy sytuację przedstawioną na rysunku 5. Jeżeli do kryształu czterowartościowego germanu wprowadzimy domieszkę pięciowartościowego fosforu, wówczas piąty elektron walencyjny fosforu nie wchodzi do wiązań i pozostaje „bezrobotny”. Okazuje się, że niezwykle mała energia (ok. 0,01 eV) wystarczy, aby oderwał się on od swojego atomu macierzystego i stał się elektronem przewodnictwa. Atom taki nazywamy donorem, a oderwanie elektronu — jonizacją donoru. W temperaturze pokojowej wszystkie donory są zjonizowane — oznacza to, że już wprowadzenie jednego atomu domieszki na miliard atomów kryształu macierzystego daje nam  $10^{23}/10^9 = 10^{14}$  nośników w  $1 \text{ cm}^3$ . Powoduje to wzrost przewodnictwa kryształu 10 000 razy (!) do wartości  $\sigma = 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . Poza domieszkami donorowymi, można jeszcze wprowadzać do kryształu tzw. domieszki akceptorowe. Są to np. w przypadku krzemu atomy trójwartościowe B, Al itd. Domieszki te wychwytyują elektrony z pasma walencyjnego wywołując pojawienie się swobodnych dziur. W chwili obecnej potrafimy zmieniać koncentracje domieszek, a więc i przewodnictwo półprzewodników, w zakresie około 10 rzędów wielkości zarówno w przypadku donorów, jak i akceptorów.

Warto wiedzieć, że czystość materiałów wykorzystywanych w przemyśle elektronicznym do produkcji obwodów scalonych jest tak doskonała, że osiąga się mniej niż  $N = 10^{10}$  zanieczyszczeń na  $1 \text{ cm}^{-3}$ , co odpowiada jednemu atomowi obcemu na  $10^{13}$  atomów półprzewodnika. Są to zdecydowanie najczystsze materiały, jakimi dysponuje obecnie ludzkość.



## Nadprzewodnictwo

Zjawisko nadprzewodnictwa wymaga szerszego omówienia. Obecnie przytoczymy tylko najważniejsze fakty. Otóż szereg metali i związków poniżej pewnej temperatury, zwanej temperaturą krytyczną  $T_k$ , wykazuje gwałtowny spadek oporu elektrycznego. Co ciekawe, nadprzewodnictwo występuje w metalach, które są dosyć kiepskimi przewodnikami (olów, cyna czy rtęć). Temperatura krytyczna jest na ogół rzędu kilku kelwinów, najwyższą jak dotąd  $T_k = 23$  K wykazuje związek  $Nb_3Ge$ . Przez wiele lat uważano, że opór nadprzewodnika jest równy zeru. W latach sześćdziesiątych przeprowadzono eksperymenty, w których przez ponad rok obserwowano prąd płynący w nadprzewodniku z odłączonym źródłem i oszacowano jego możliwe trwanie na kilkadziesiąt tysięcy lat. Pozwoliło to na oszacowanie przewodnictwa właściwego na  $\sigma \approx 10^{24} (\Omega\text{cm})^{-1}$ . Przed kilku laty przyznano nagrodę Nobla z fizyki za stworzenie teorii wyjaśniającej zjawisko nadprzewodnictwa. Jednym z ciekawych wniosków wpływających z tej teorii jest fakt, że prąd nadprzewodzący wywołany jest nie przez elektrony, ale przez pary elektronowe. Energia wiązania tych par jest niezwykle mała i podwyższenie temperatury powyżej  $T_k$  powoduje ich rozerwanie. Okazuje się, że pary elektronowe mogą poruszać się w sieci krystalicznej nie napotyając praktycznie na żaden opór.

### Kryształy jonowe

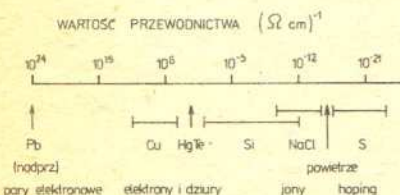
Jak już wspomniano poprzednio, istnieją ciała stałe, których własności nie mogą być scharakteryzowane modelem przewodnictwa pasmowego. Do takich kryształów zaliczamy kryształy jonowe (np.  $\text{NaCl}$ , czy  $\text{KJ}$ ). Kryształy te wykazują pewne przewodnictwo  $\sigma = 10^{-7} \div 10^{-12} (\Omega\text{cm})^{-1}$  związane z ruchem jonów czyli z transportem substancji w kryształach. Efekt ten jest identyczny ze zjawiskiem elektrolizy i może być opisywany ilościowo za pomocą znanych praw Faradaya. Przewodnictwo kryształów jonowych wzrasta wykładniczo z temperaturą, aż do punktu topnienia kryształu.

### Przewodnictwo przeskokowe

W kryształach niejonowych (kowalencyjnych) nie wykazujących przewodnictwa pasmowego, takich jak siarka, fosfor biały, jod czy kryształy gazów szlachetnych, zaobserwowano istnienie bardzo niewielkiego przewodnictwa  $\sigma = 10^{-10} \div 10^{-20} (\Omega\text{cm})^{-1}$  (dla porównania: powietrze w warunkach normalnych wykazuje przewodnictwo  $\sigma \approx 10^{-15} (\Omega\text{cm})^{-1}$ ). Przewodnictwo w tych kryształach nazywamy przeskokowym (lub z angielskiego hoppingowym). Wyobrażamy sobie, że elektrony lub dziury znajdujące się w kryształach mogą pod wpływem dodatkowej energii (drgan termicznych, oświetlenia) przeskakiwać pomiędzy sąsiednimi atomami, domieszkami lub defektami. Przypomina to dziecięcą zabawę w komórki do wynajęcia — czas przebywania nośnika na centrum jest o wiele dłuższy niż czas przeskoku. Przewodnictwo to oczywiście silnie zależy od temperatury i koncentracji domieszek.

### Zakończenie

Na koniec, warto popatrzeć na schematyczne zestawienie wartości przewodnictwa  $\sigma$  w niektórych substancjach oraz rodzajów nośników prądu w ciałach stałych (rys. 6). Widać, że ogromna zmienność wartości przewodnictwa ciał stałych związana jest z czterema zasadniczo różnymi mechanizmami przewodnictwa — nadprzewodnictwem, przewodnictwem pasmowym elektronowo-dziurkowym, przewodnictwem jonowym i przeskokowym.



Rys. 6



## Zadania

Redaguje mgr Andrzej MAKOWSKI

**M 169.** Przez wierzchołek  $A$  równoległoboku  $ABCD$  poprowadzono prostą przecinającą przekątną  $BD$  w punkcie  $E$ , a proste  $CB$  i  $CD$  w punktach  $F$  i  $G$ . Udowodnić, że  $AE$  jest średnią geometryczną  $EF$  i  $EG$ .

Rozwiązanie na str. 10

**M 170.** Udowodnić, że równanie  $14^x + 19^y = 29^z$  nie ma rozwiązań w liczbach całkowitych nieujemnych  $x, y, z$ .

Rozwiązanie na str. 9

**M 171.** Przez wierzchołek  $C$  kąta prostego trójkąta  $ABC$  poprowadzono prostą nie rozcinającą tego trójkąta. Rzutami prostokątnymi wierzchołków  $A$  i  $B$  na tę prostą są punkty  $A'$  i  $B'$ . Przy jakim położeniu prostej suma  $AA' + BB'$  przyjmuje wartość największą?

Rozwiązanie na str. 15

Redaguje dr Waldemar GORZKOWSKI

**F 57.** Do przeciwległych krawędzi sześcianu utworzonego z 12 jednakowych przewodników dołączono źródło prądu stałego. Wyznacz natężenie pola magnetycznego w środku sześcianu (punkt  $O$ ).

Pole magnetyczne pochodzące od przewodów doprowadzających prąd należy pominąć.

Rozwiązanie na str. 11

