

Uwaga 2. J. Olędzki i S. Spież udowodnili ostatnio mocniejsze twierdzenie, które głosi, że E^n jest wewnętrznie izometryczna z podzbiorem E^{n+1} o dowolnie małej średnicy. Główna idea dowodu jest podobna do opisanej powyżej, ale dowód wymaga bardziej skomplikowanych uzasadnień.

Uwaga 3. Podana powyżej izometria wewnętrzna f , która przekształca E^n na podzbiór E^{2n} o dowolnie małej średnicy, składa się z przekształceń nie będących dyfeomorfizmami. Jednakże przez drobną modyfikację konstrukcji można otrzymać tu izometrię wewnętrzną używającą jedynie funkcji, które mają pochodne wszystkich rzędów.

Uwaga 4. W geometrii wewnętrznej jest jeszcze wiele otwartych problemów. W szczególności nie wiadomo, czy znane „Einbettungssatz” Mengersa i Nöbelinga można przenieść do geometrii wewnętrznej w postaci twierdzenia orzekającego, że każda n -wymiarowa GA -przestrzeń jest wewnętrznie izomorficzna z podzbiorem E^{2n+1} .



Ponad 50 rzędów wielkości, czyli przewodnictwo ciał stałych

Dr Andrzej HENNEL

Jaka wielkość fizyczna zmienia się w największym zakresie wielkości? Odpowiedź na to 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. 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.

W obu przypadkach porównujemy jednak własności największego znanego obiektu fizycznego (Wszechświata) z własnościami najmniejszych znanych obiektów (cząstek elementarnych). Istnieje jednak makroskopowa wielkość, którą można mierzyć w laboratorium, zmieniająca się o ponad 50 rzędów wielkości. Jest nią przewodnictwo właściwe ciał stałych. Obecnie uważamy, że zakres zmian przewodnictwa właściwego rozciąga się co najmniej od $10^{24} (\Omega\text{cm})^{-1}$ do $10^{-20} (\Omega\text{cm})^{-1}$, jednakże w miarę rozwoju badań granice te mogą ulec dalszemu poszerzeniu.

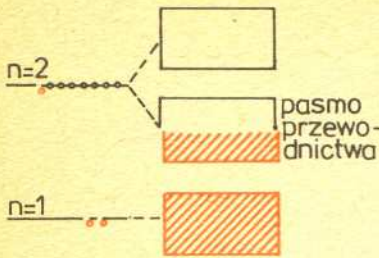
Definicja przewodnictwa właściwego

Przewodnictwo właściwe wprowadziła już fizyka XIX wieku ustalając, że opór przewodnika można wyrazić wzorem

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

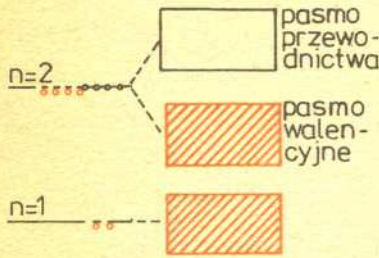
gdzie l jest długością, a S przekrojem poprzecznym przewodnika, natomiast σ — stałą materiałową nazywaną przewodnictwem właściwym i wyrażaną w $(\Omega\text{cm})^{-1}$.

ATOM LITU KRYZTAŁ LITU



Rys. 1

ATOM WĘGLA DIAMENT



Rys. 2

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

Struktura energetyczna ciał stałych

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 pierwszym przypadku należy sobie wyobrazić, że elektrony walencyjne atomów wchodzących w skład kryształu należą do wszystkich atomów kryształu. Poziomy energetyczne atomów zostają przy tym zastąpione przez pasma energetyczne złożone z takiej samej ilości poziomów, jaką jest ilość atomów w kryształach (około 10^{23} w 1 cm^3). 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 przykłady ciał stałych wykazujących istnienie pasm energetycznych: atom litu oraz atom węgla. Mają one 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. 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 większa od odległości między dodatnimi jonami, wynoszącej ok. 10^{-1} nm ($2 \div 3 \text{ \AA}$). Pasma takie nazywamy w związku z tym pasmami przewodnictwa.

Metale

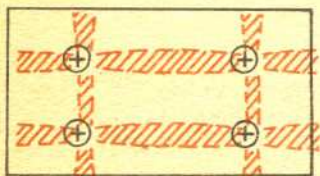
W metalu każdy atom dostarcza do pasma przewodnictwa co najmniej jeden elektron. W związku z tym koncentracja tych elektronów jest bardzo duża (ok. 10^{23} cm^{-3}) i można mówić o gazie elektronowym wypełniającym metal (rys. 3). Ruchliwość elektronów w metalu jest mniejsza od $100 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 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 tych 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 $l = 1 \text{ mm}$.

Półprzewodniki samoistne

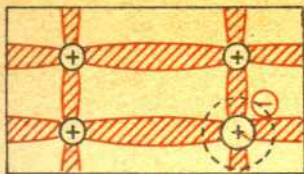
Ciała stałe o strukturze analogicznej do struktury energetycznej diamentu nazywamy półprzewodnikami. W materiałach tych w niskich temperaturach brak elektronów swobodnych (rys. 4). Podwyższenie temperatury umożliwia przeskok elektronów z najwyższego pasma zapełnionego (walencyjnego) do pierwszego pasma pustego (przewodnictwa). Odległość między tymi pasmami nazywamy przerwą energetyczną. 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 mamy 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} 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 szybko rośnie z temperaturą.



Rys. 3



Rys. 4



Rys. 5

Półprzewodniki domieszkowe

Przyczyną, dla której półprzewodniki zrobiły w ostatnim dwudziestolecu oszałamiającą karierę, jest przede wszystkim fakt, że można zmieniać ich własności za pomocą domieszek. Jeżeli do kryształu czterowartościowego germanu wprowadzimy domieszkę pięciowartościowego fosforu (rys. 5), 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 cm^3 . Powoduje to wzrost przewodnictwa kryształu 10 000 razy (!) do wartości $\sigma = 10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Poza domieszkami donorowymi można jeszcze wprowadzić 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.



Nadprzewodnictwo

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 (ołów, cyna czy rtęć). Temperatura krytyczna jest na ogół rzędu kilku kelwinów, najwyższą jak dotąd $T_k = 23 \text{ K}$ 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 $\sigma \approx 10^{24} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Jednym z ciekawych wniosków wypływających z teorii nadprzewodnictwa 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 napotykając praktycznie żadnego oporu.

Kryształy jonowe

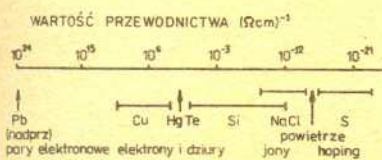
Jak już wspomniano poprzednio, istnieją ciała stałe, których własności nie mogą być scharakteryzowane modelem przewodnictwa pasmowego. Do takich kryształów zaliczamy kryształy jonowe (np. NaCl czy KJ). Kryształy te wykazują pewne przewodnictwo $\sigma = 10^{-7} \div 10^{-12} (\Omega\text{cm})^{-1}$ związane z ruchem jonów, czyli z transportem substancji w kryształ. 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. Wyobrażamy sobie, że elektrony lub dziury znajdujące się w kryształach mogą pod wpływem dodatkowej energii (drgań 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 σ w niektórych substancjach oraz rodzajach 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-dziurowym, przewodnictwem jonowym i przeskokowym.



Rys. 6