



ΦΥΣΙΚΗ ΙΙ (Θ)

Χασάπης Δημήτριος
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΕ



Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο ΤΕΙ Κεντρικής Μακεδονίας» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



3.6 Μηχανισμοί αγωγιμότητας

Ένα υλικό επιτρέπει προφανώς την διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος, μόνο όταν υπάρχουν ευκίνητοι φορείς φορτίου στο εσωτερικό του. Το είδος των φορέων εξαρτάται από την δομή του συγκεκριμένου υλικού, όπως δε αποδεικνύουν τα πειραματικά δεδομένα, πρόκειται συνήθως για ηλεκτρόνια, «οπές», θετικά ή αρνητικά ιόντα.

Στις επόμενες παραγράφους θα προσπαθήσουμε να δώσουμε μια κατά το δυνατόν πληρέστερη, καθαρά ποιοτική όμως, εικόνα των διαφόρων μηχανισμών αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος.

3.6.1 Αγωγιμότητα στερεών σωμάτων: αγωγοί, μονωτές, ημιαγωγοί.

Με βάση την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα τα στερεά σώματα διακρίνονται σε

- ✓ **Αγωγούς (μέταλλα):** είναι ωμικοί αγωγοί, έχουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία ελαττώνεται με αυξανόμενη θερμοκρασία, η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος δεν συνοδεύεται από μεταφορά μάζας.
- ✓ **Μονωτές:** έχουν μηδενική πρακτικά αγωγιμότητα, η οποία δεν εξαρτάται ουσιαστικά από την θερμοκρασία.
- ✓ **Ημιαγωγούς:** είναι συνήθως (όχι όμως πάντα!) ωμικοί αγωγοί, έχουν μικρή έως μέση ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία αυξάνεται αισθητά με αυξανόμενη θερμοκρασία, η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος δεν συνοδεύεται από μεταφορά μάζας.

Οι παραπάνω, πειραματικά κατοχυρωμένες, ιδιότητες εξηγούνται με την βοήθεια των ακολούθων μοντέλων:

Μοντέλο των ελευθέρων ηλεκτρονίων:

Ο P.Drude και ο H.A. Lorentz, στην προσπάθειά τους να εξηγήσουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα των μετάλλων, υπέθεσαν ότι τα ηλεκτρόνια σθένους δεν ανήκουν σε κάποιο συγκεκριμένο άτομο, αλλά μπορούν και κινούνται ελεύθερα μέσα σε όλο τον όγκο του κρυσταλλικού πλέγματος σχηματίζοντας ένα «**νέφος ελευθέρων ηλεκτρονίων**». Η κίνηση αυτή των ελευθέρων ηλεκτρονίων είναι καθαρά στατιστική και δεν αποτελεί ηλεκτρικό ρεύμα. Γίνεται όμως κατευθυνόμενη, όταν τα **ελεύθερα ηλεκτρόνια** δεχθούν την επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Το ρεύμα λοιπόν μέσω ενός μεταλλικού αγωγού είναι **ηλεκτρονικό**, γεγονός το οποίο εξηγεί και την έλλειψη μεταφοράς μάζας, μια και η μάζα των ηλεκτρονίων είναι αμελητέα.

Η συμπεριφορά του νέφους των ελευθέρων ηλεκτρονίων διαφέρει από εκείνη ενός ιδανικού αερίου εξ αιτίας του γεγονότος, ότι τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται σύμφωνα με τους νόμους της Κβαντομηχανικής. Πιο συγκεκριμένα τα ηλεκτρόνια υπακούουν στην **απαγορευτική αρχή του Pauli**, σύμφωνα με την οποία είναι αδύνατο δύο ηλεκτρόνια να βρίσκονται στην ίδια ακριβώς (κβαντική) κατάσταση, να έχουν δηλαδή όλους τους κβαντικούς αριθμούς κοινούς. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα κάθε ενεργειακή στάθμη (κάθε επιτρεπόμενη τιμή της κινητικής ενέργειας των ελευθέρων ηλεκτρονίων) να μπορεί να παραλάβει δύο μόνο ηλεκτρόνια: έχοντα αντίθετο spin. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι πολύ μεγάλη (όση εκείνη των μορίων ενός ιδανικού αερίου σε θερμοκρασία 50000 K περίπου), ακόμη και σε θερμοκρασίες που αγγίζουν το απόλυτο μηδέν, θέρμαν-

ση ενός μετάλλου σε φυσιολογικές θερμοκρασίες ελάχιστα μόνο αυξάνει την κινητική ενέργεια των ελευθέρων του ηλεκτρονίων, πράγμα το οποίο επεξηγεί και την πολύ μικρή συνεισφορά του ηλεκτρονικού νέφους στην ειδική θερμοχωρητικότητα του μετάλλου.

Η αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης των μετάλλων με αυξανόμενη θερμοκρασία εξηγείται ως εξής:

Η ηλεκτρική αντίσταση οφείλεται προφανώς σε συγκρούσεις των ελευθέρων ηλεκτρονίων μεταξύ τους καθώς και με το κρυσταλλικό πλέγμα. Όπως όμως αποδεικνύει η Κβαντομηχανική, τόσο οι συγκρούσεις μεταξύ των ελευθέρων ηλεκτρονίων, όσο και εκείνες μεταξύ των ελευθέρων ηλεκτρονίων και των ιόντων κρυσταλλικού πλέγματος είναι εξαιρετικά σπάνιες, με την προϋπόθεση ότι το κρυσταλλικό πλέγμα έχει τέλεια περιοδικότητα (Πειραματικές μετρήσεις, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες και πολύ καθαρούς κρυστάλλους, αποδεικνύουν, ότι ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο διανύει κατά μέσο όρο 1 cm χωρίς να συγκρουσθεί. Η απόσταση αυτή είναι φανταστική μια και κατά μήκος της είναι τοποθετημένα περίπου 10^8 ιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος!). Επομένως

καθοριστικό ρόλο για το μέγεθος της ειδικής αντίστασης ενός μεταλλικού αγωγού παίζουν οι συγκρούσεις μεταξύ των ελευθέρων ηλεκτρονίων και διαταραχών (ανωμαλιών) της κρυσταλλικής δομής.

Τέτοιες διαταραχές οφείλονται σε

1. ξένα άτομα, ενσωματωμένα στο κρυσταλλικό πλέγμα
2. εξωτερικές επιφάνειες (όρια) του κρυστάλλου, ανωμαλίες της περιοδικότητας λόγω μηχανικής παραμόρφωσης κ.λ.π.
3. **θερμικές ταλαντώσεις του κρυσταλλικού πλέγματος**, οι οποίες αποτελούν εκ των πραγμάτων στιγμιαίες διαταραχές της περιοδικότητας. Οι θερμικές ταλαντώσεις αυξάνονται με αυξανόμενη θερμοκρασία, γεγονός το οποίο εξηγεί και την αντίστοιχη αύξηση της ειδικής αντίστασης.

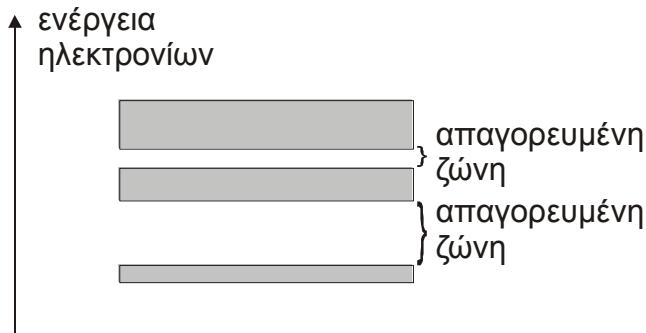
Παρά τις σημαντικές του επιτυχίες το μοντέλο των ελευθέρων ηλεκτρονίων δεν μπορεί να εξηγήσει την διαφορά μεταξύ μετάλλων, μονωτών και ημιαγωγών. Τούτο επιτυγχάνεται μόνο αν ληφθεί υπόψη η αλληλεπίδραση του ηλεκτρονικού νέφους με τα ιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος, οπότε τα «ελεύθερα» μέχρι τώρα ηλεκτρόνια αποκτούν πέραν της κινητικής και δυναμική ενέργεια, δεν είναι επομένως και τόσο ελεύθερα και γι' αυτό θα τα χαρακτηρίσουμε πλέον σαν **ηλεκτρόνια αγωγιμότητας**. Η ποσοτική μελέτη της ως άνω αλληλεπίδρασης ξεφεύγει σαφώς των στόχων του παρόντος συγγράμματος, μια και απαιτεί ικανές γνώσεις της Κβαντομηχανικής. Για τον λόγο αυτό περιοριζόμαστε στην επισήμανση των σπουδαιότερων συμπερασμάτων της ποσοτικής αυτής μελέτης, τα οποία διαμορφώνουν το λεγόμενο

Μοντέλο των ενεργειακών ταινιών:

Η (κινητική) ενέργεια ενός ελευθέρου ηλεκτρονίου μπορεί να έχει οποιαδήποτε τιμή. Το ίδιο ισχύει και για τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας των μετάλλων στα πλαίσια του μοντέλου των ελευθέρων ηλεκτρονίων. Αντιθέτως η (ολική) ενέργεια ενός *μη ελευθέρου* ηλεκτρονίου μπορεί να έχει ορισμένες μόνο τιμές, όπως προκύπτει από τους νόμους της Κβαντομηχανικής Ιδιαίτερα για τα ηλεκτρόνια ενός στερεού σώματος προκύπτει, ότι

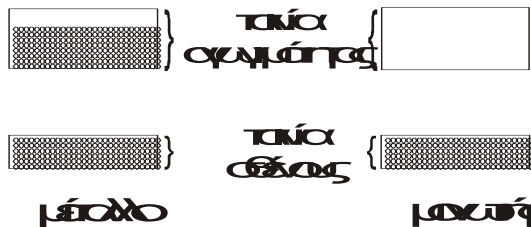
είναι διατεταγμένα (ενεργειακά εννοείται) σε ενεργειακές ταινίες, οι οποίες χωρίζονται, μεταξύ τους μέσω περιοχών στις οποίες απαγορεύεται να βρίσκεται η ενέργεια ενός ηλεκτρο-

νίου («*απαγορευμένες ζώνες*» ή «*ενεργειακά χάσματα*») (βλ. σχ. 3.14). Σημειωτέον ότι οι επιτρεπόμενες ταινίες γίνονται τόσο ευρύτερες όσο υψηλότερα βρίσκονται ενεργειακά, είναι δε δυνατόν να αλληλεπικαλύπτονται, ενώ οι απαγορευμένες ζώνες στενεύουν όσο αυξάνεται το ενεργειακό τους επίπεδο.



Σχήμα 3.14: Ενεργειακές ταινίες.

Η τοποθέτηση των ηλεκτρονίων στο ως άνω ενεργειακό σχήμα γίνεται από κάτω προς τα πάνω, κάθε δε ενεργειακή στάθμη μπορεί να παραλάβει δύο το πολύ ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλο spin (στα πλαίσια της απαγορευτικής αρχής του Pauli). Η ανώτερη εντελώς πλήρης ταινία καλείται *ταινία* (ή και *ζώνη*) *σθένους*, ενώ η αμέσως από πάνω ευρισκόμενη *ταινία/ζώνη αγωγιμότητας* (βλ. σχ. 3.15).



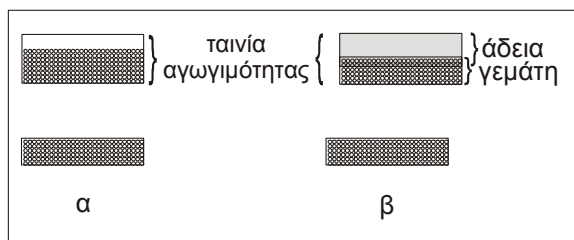
Σχήμα 3.15: Ταινία σθένους και αγωγιμότητας.

Όταν η ταινία αγωγιμότητας είναι άδεια, το υλικό συμπεριφέρεται σαν μονωτής: προκειμένου να έχουμε ηλεκτρικό ρεύμα, πρέπει τα ηλεκτρόνια να αποκτήσουν μια (προς το εξωτερικό πεδίο) παράλληλη συνιστώσα ταχύτητας. Αυτό σημαίνει, ότι η κινητική και κατά συνέπεια και η ολική τους ενέργεια πρέπει να μεταβληθεί. Τούτο όμως είναι αδύνατο, μια και όλες οι στάθμες ενέργειας της συγκεκριμένης ταινίας

ενέργειας είναι κατειλημμένες, οπότε το εξωτερικό πεδίο δεν προκαλεί ρεύμα. Ένα ηλεκτρόνιο θα μπορούσε βέβαια να παραλάβει από το πεδίο τόση κινητική ενέργεια, όσο είναι το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ταινίας σθένους και αγωγιμότητας (*φαινόμενο Zener*). Η εν λόγω ανύψωση απαιτεί όμως εντάσεις πεδίου υψηλότερες από τις επικρατούσες στις συνήθεις εφαρμογές.

Στα πλαίσια τώρα του μοντέλου των ενεργειακών ταινιών και με κριτήριο την ηλεκτρική αγωγιμότητα, διακρίνουμε τις ακόλουθες τρεις κατηγορίες στερεών:

1. **Μεταλλικοί αγωγοί:** Η αγωγιμότητα των μετάλλων οφείλεται στο γεγονός, ότι η ανώτατη κατειλημμένη ταινία είτε δεν είναι



Σχήμα 3.16: Μοντέλο ενεργειακών ταινιών ενός μονοσθενούς (α) και ενός δισθενούς (β) μετάλλου.

πλήρης - οπότε λειτουργεί ως ταινία αγωγιμότητας - (βλ. σχ. 3.16α), είτε αλληλεπικαλύπτεται με την αμέσως ανώτερη, οπότε αποτελούν από κοινού ταινία αγωγιμότητας (βλ. σχ. 3.16β).

Τα εντός της ταινίας αγωγιμότητας ευρισκόμενα ηλεκτρόνια είναι τα γνωστά ελεύθερα και άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα.

2. **Μονωτές:** Στους μονωτές (βλ. σχ. 3.15) η ανώτατη κατειλημμένη ταινία είναι πλήρης το δε ενεργειακό χάσμα που την χωρίζει από την αμέσως ανώτερη είναι μεγαλύτερο από την δυνατή αύξηση της κινητικής ενέργειας

των ηλεκτρονίων μέσω θέρμανσης. Μόνο πολύ ισχυρά πεδία μπορούν να προσδώσουν στα δέσμια ηλεκτρόνια την απαραίτητη για την υπερπήδηση του ενεργειακού χάσματος ενέργεια, οπότε έχουμε βίαιη αγωγή του ηλεκτρισμού μέσω ηλεκτρικού σπινθήρα.

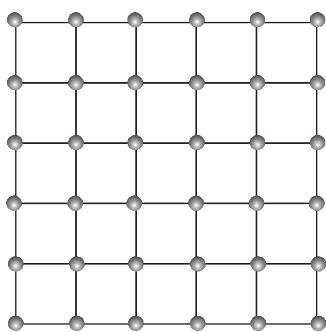
3. Ημιαγωγοί: Όπως προαναφέραμε ήδη σε προηγούμενα κεφάλαια, ως ημιαγωγοί χαρακτηρίζονται τα υλικά εκείνα, τα οποία σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες είναι μονωτές, η αγωγιμότητα τους αυξάνεται όμως σημαντικά με αυξανόμενη θερμοκρασία. Στους τεχνικούς πλέον ενδιαφέροντες ημιαγωγούς κατατάσσονται το πυρίτιο (Si), το γερμάνιο (Ge), το αντιμονίδιο του ινδίου (InSb), το αρσενίδιο του γαλλίου (GaAs), το οξείδιο του χαλκού (Cu_2O), το σελήνιο (Se), κ.λ.π.

Η επανάσταση των ηλεκτρονικών υπολογιστών και όχι μόνο (transistors, ολοκληρωμένα κυκλώματα, ανορθωτές, ανιχνευτές, φωτοκύτταρα κ.λ.π.) στηρίχθηκε στις ιδιότητες των ημιαγωγών, γεγονός το οποίο επιβάλλει την κάπως εκτενέστερη τους μελέτη. Χάριν δε απλότητας και συντομίας θα περιοριστούμε στην περίπτωση των σπουδαιότερων ίσως αντιπροσώπων της κατηγορίας αυτής, γερμανίου και πυριτίου, υποδεικνύοντας απλώς ότι ο μηχανισμός αγωγιμότητας είναι ουσιαστικά για όλους τους ημιαγωγούς ο ίδιος.

3.6.1.1 Αυτοτελείς ημιαγωγοί - ιδιοαγωγιμότητα

Σαν «αυτοτελείς» χαρακτηρίζονται οι πολύ καθαροί **ημιαγωγοί**, σε αντιπαράθεση προς τους ημιαγωγούς *προσμείξεων*, για λόγους οι οποίοι θα γίνουν απόλυτα κατανοητοί στην συνέχεια.

Το γερμάνιο και το πυρίτιο έχουν - σαν στοιχεία της τέταρτης ομάδας του Περιοδικού Συστήματος - τέσσερα εξωτερικά ηλεκτρόνια. Κρυσταλλούνται λοιπόν κατά το λεγόμενο κρυσταλλικό πλέγμα του διαμαντιού, όπου κάθε άτομο περιβάλλεται από τέσσερα γειτονικά, ευρισκόμενα στις κορυφές ενός κανονικού τετραέδρου με κέντρο το εν λόγω άτομο. Με τον τρόπο αυτό κάθε άτομο έχει τέσσερις ισάπεχοντες γείτονες, με τους οποίους και σχηματίζει *ομοιοπολικό* δεσμό, συμπληρώνοντας έτσι την επιθυμητή οκτάδα ηλεκτρονίων, όπως φαίνεται -χάριν απλότητας- και στο σχήμα 3.17.

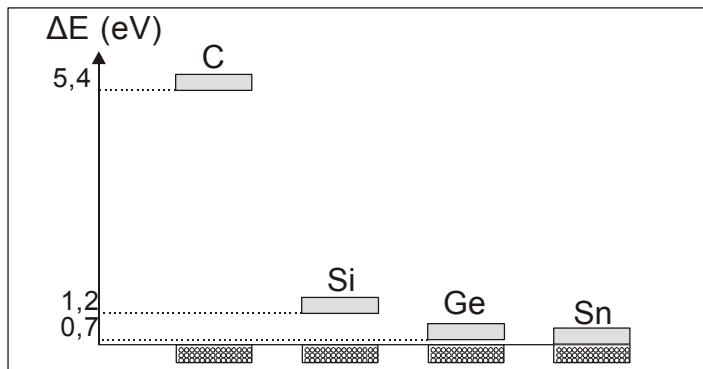


Σχήμα 3.17: Δισδιάστατο μοντέλο του πλέγματος του διαμαντιού.

Ο ζυγός αριθμός ηλεκτρονίων, τα οποία διαθέτει κάθε άτομο, έχει σαν αποτέλεσμα την πληρότητα των αντιστοίχων ενεργειακών ταινιών. (Κάθε ταινία μπορεί να παραλάβει $2N$ ηλεκτρόνια, όπου N ο αριθμός ατόμων του κρυστάλλου. Δηλαδή κάθε ατομική *στάθμη* ενός μεμονωμένου ατόμου, η οποία μπορεί να παραλάβει δύο ηλεκτρόνια αντιθέτου spin, σχηματίζει με τις αντίστοιχες στάθμες των $(N - 1)$ υπολοίπων ατόμων του πλέγματος μια ενεργειακή *ταινία*. Η ταινία αυτή διαθέτει N στάθμες - έκαστη των οποίων μπορεί να παραλάβει δύο ηλεκτρόνια αντιθέτου spin -, οι οποίες έχουν προκύψει από την μετατόπιση των N ατομικών σταθμών λόγω αμοιβαίας αλληλεπίδρασης των ατόμων.)

Λόγω της πληρότητας των ενεργειακών ταινιών θα έπρεπε τα υλικά αυτά να είναι μονωτές, πράγμα το οποίο και αληθεύει σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Ενώ όμως το διαμάντι (C) παραμένει μονωτής ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου, το γερμάνιο και το πυρίτιο εμφανίζουν πλέον μια έστω και μικρή αγωγιμότητα, συμπεριφέρονται δηλαδή ως ημιαγωγοί. Η δια-

φορά αυτή έγκειται στο γεγονός, ότι τα ηλεκτρόνια σθένους συγκρατούνται ισχυρά από τα μικρά άτομα άνθρακα (4^η ομάδα, 2^η όμως περίοδος του Περιοδικού Συστήματος) του διαμαντιού, ενώ δεν συμβαίνει το ίδιο και με τα μεγαλύτερα άτομα του πυριτίου και του γερμανίου (3^η και 4^η περίοδος αντίστοιχα). Έτσι στην περίπτωση των δύο τελευταίων αρκεί η θερμική κίνηση του πλέγματος για να ελευθερώσει κάποια ηλεκτρόνια, πράγμα το οποίο δεν ισχύει για το πρώτο.

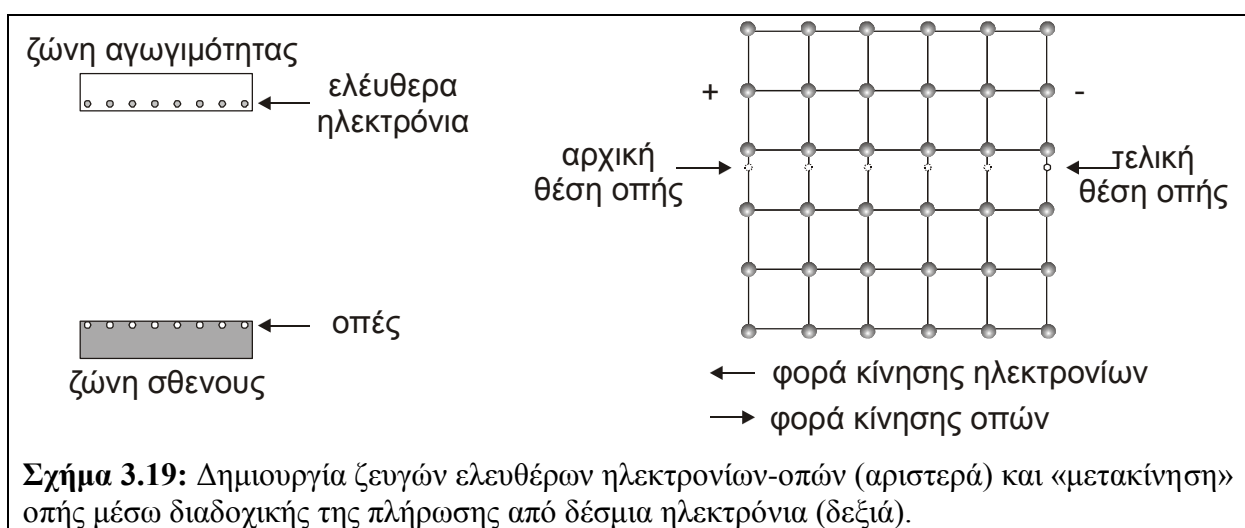


Σχήμα 3.18: Ενεργειακά χάσματα μεταξύ ταινίας σθένους και αγωγιμότητας διαφόρων κρυστάλλων (στους $T=0K$).

σθένους στην ταινία αγωγιμότητας. Μάλιστα στην περίπτωση του κασσιτέρου ο αριθμός αυτός είναι τόσο μεγάλος, ώστε να έχουμε σχεδόν μεταλλική αγωγιμότητα.

Ένα ηλεκτρόνιο, το οποίο εγκαταλείπει τον συγκεκριμένο του δεσμό, αφήνει εκεί ένα πλεονάζον θετικό φορτίο λόγω της απουσίας του, το οποίο χαρακτηρίζεται σαν **ηλεκτρονιακή κενή θέση** ή (σύντομα και παραστατικά) **(θετική) οπή** (βλ. σχ. 3.19). Όπως τα ελεύθερα ηλεκτρόνια της ταινίας αγωγιμότητας, έτσι και οι θετικές οπές της ταινίας σθένους μπορούν να «κινούνται» μέσα στον όγκο του κρυστάλλου:

Μια οπή αποτελεί πόλο έλξης για τα δέσμια ηλεκτρόνια των γειτονικών της ομοιοπολικών δεσμών και δεν αργεί να συμπληρωθεί με ένα απ' αυτά. Η συμπλήρωση της όμως ισοδυναμεί ουσιαστικά με την μετακίνηση της στην θέση του εν λόγω ηλεκτρονίου.



Σχήμα 3.19: Δημιουργία ζευγών ελευθέρων ηλεκτρονίων-οπών (αριστερά) και «μετακίνηση» οπής μέσω διαδοχικής της πλήρωσης από δέσμια ηλεκτρόνια (δεξιά).

Μέσω λοιπόν διαδοχικής συμπλήρωσης μιας οπής με (δέσμια) ηλεκτρόνια, έχουμε την μετακίνηση της, η οποία ελλείψει εξωτερικού πεδίου είναι, στατιστική, γίνεται όμως κατευθυνό-

μενη, όταν στα άκρα του κρυστάλλου εφαρμόσουμε ηλεκτρική τάση. Τότε τα μεν ελεύθερα ηλεκτρόνια κινούνται προς τον θετικό, οι δε οπές προς τον αρνητικό πόλο (βλ. σχ. 3.19). (Θα μπορούσε βέβαια να ισχυριστεί κανείς -πράγμα το οποίο και αληθεύει-, ότι η μετακίνηση μιας θετικής οπής είναι στην ουσία μετακίνηση πολλών αρνητικών ηλεκτρονίων προς την αντίθετη κατεύθυνση. Είναι όμως πολύ πιο άνετο να πάρουμε υπόψη μας την κίνηση των λίγων σχετικά οπών, παρά εκείνη των δυσανάλογα πολλών ηλεκτρονίων.) Επομένως

η ιδιοαγωγιμότητα (ή αυτοτελής αγωγιμότητα) των ημιαγωγών οφείλεται, στην μετακίνηση ελευθέρων ηλεκτρονίων (στην ζώνη αγωγιμότητας) και, (ίσου αριθμού) θετικών οπών (στην ζώνη σθένους).

Κλείνοντας σημειώνουμε, ότι ο αριθμός των ελευθέρων ηλεκτρονίων (άρα και των οπών, μια και δημιουργούνται κατά ζεύγη) αυξάνεται *εκθετικά* με την θερμοκρασία, γεγονός το οποίο εξηγεί και την αντίστοιχη **ελάττωση της ειδικής τους αντίστασης** (βλ. κεφ.3.4.2) **με αυξανόμενη θερμοκρασία.**

Εξάλλου μέσω ακτινοβολίας με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας (που σημαίνει -βλ. Ατομική Φυσική- με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατάλληλης συχνότητας) μπορούμε να ανυψώσουμε ηλεκτρόνια από την ταινία σθένους στην ταινία αγωγιμότητας. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούμε ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών, τα οποία αυξάνουν την αγωγιμότητα του κρυστάλλου. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως **εσωτερικό φωτοηλεκτρικό φαινόμενο** (βλ. και κεφ. 3.4.3). **Οι φωτοηλεκτρικές** λεγόμενες **αντιστάσεις** επιτρέπουν μέσω του εν λόγω φαινομένου τον έλεγχο ηλεκτρικών ρευμάτων.

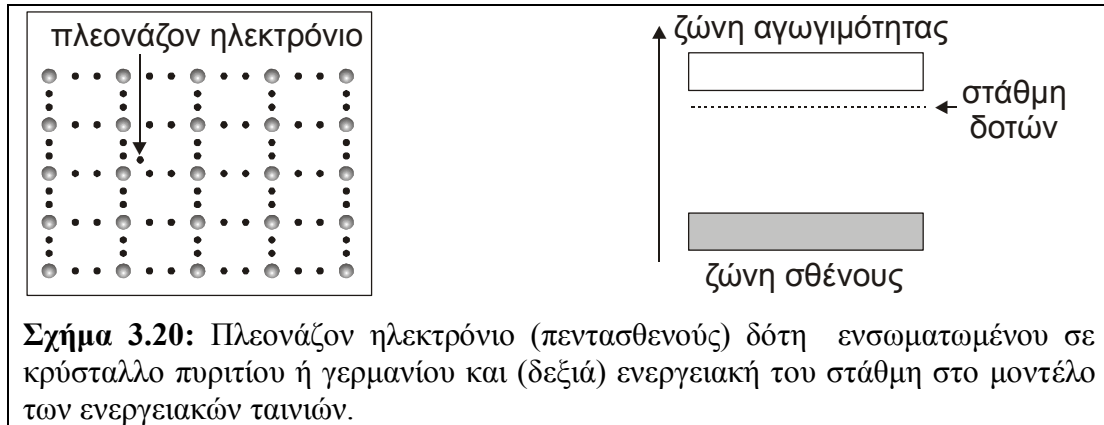
3.6.1.2 Ημιαγωγοί προσμίξεων τύπου n και p

Κάθε διαταραχή της κρυσταλλικής δομής ενός καθαρού (ιδιοαγώγιμου) ημιαγωγού μεταβάλλει την (ίδιο-) αγωγιμότητα του, η οποία χαρακτηρίζεται πλέον ως **διαταραγμένη αγωγιμότητα**. Από όλες τις δυνατές διαταραχές (π.χ. όρια κρυσταλλιτών, όρια του μακροκρυστάλλου, μηχανικές - πλαστικές ή μη - παραμορφώσεις, μεσοπλεγματικά -ξένα ή μη- άτομα, κενές θέσεις του πλέγματος) ιδιαίτερο τεχνικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η **ελεγχόμενη ενσωμάτωση** («πρόσμιξη») ξένων ατόμων σε κανονικές θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος. Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση του πυριτίου και του γερμανίου ενδιαφέρει η ενσωμάτωση στοιχείων της τρίτης και πέμπτης ομάδας του Περιοδικού Συστήματος.

Η μέσω ελεγχόμενης ενσωμάτωσης διαταραγμένοι ημιαγωγοί χαρακτηρίζονται ως **ημιαγωγοί προσμίξεων (τύπου n ή p)**:

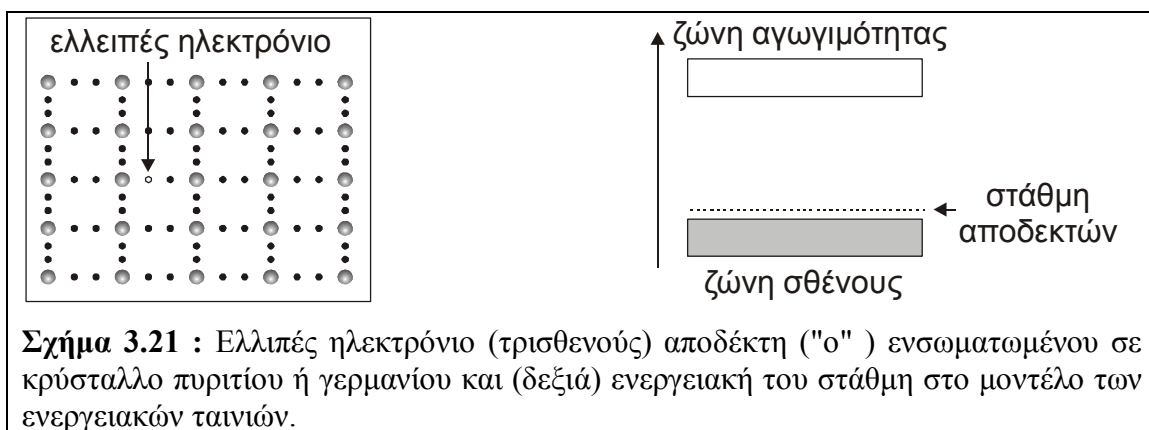
Άτομα της **πέμπτης** ομάδας του Περιοδικού Συστήματος (φωσφόρος/P, αρσενικό/As, αντιμόνιο/Sb) έχουν ως γνωστόν **πέντε** εξωτερικά ηλεκτρόνια. Όταν λοιπόν ενσωματωθούν σε κανονικές θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος του γερμανίου ή του πυριτίου, εμφανίζουν ένα «πλεονασματικό» ηλεκτρόνιο, μια και η επιθυμητή οκτάδα σχηματίζεται με την βοήθεια τεσσάρων γειτόνων, έκαστος των οποίων συνεισφέρει από ένα ηλεκτρόνιο (βλ. σχ. 3.20). Το πλεονάζον αυτό ηλεκτρόνιο συνδέεται πλέον τόσο χαλαρά στο αρχικό του άτομο, ώστε αρκεί η θερμική ενέργεια του πλέγματος για να ελευθερωθεί. Κάθε ενσωματωμένο άτομο της πέμπτης ομάδας προσφέρει πρακτικά ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο και καλείται ως εκ τούτου **δότης**. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια των δοτών αυξάνουν σημαντικά την αγωγιμότητα των ημιαγωγών. Στην πράξη η ενσωμάτωση γίνεται συνήθως σε αναλογία 1 (άτομο δότη) προς 10^5 ως 10^6 (άτομα του κρυσταλλικού πλέγματος) και αυξάνει τόσο την αγωγιμότητα, ώστε η ιδιοαγωγιμότητα του καθαρού κρυστάλλου να θεωρείται σχεδόν αμελητέα. Για τον λόγο αυτό η

αγωγιμότητα ενός ημιαγωγού με προσμίξεις τύπου n (δηλαδή με ενσωματωμένους δότες) χαρακτηρίζεται ως **αγωγιμότητα τύπου n**, μια και οφείλεται πρακτικά σε *ελεύθερα ηλεκτρόνια*, δηλαδή αρνητικώς (negative) φορτισμένα σωματίδια.



Στο σχήμα 3.20 (δεξιά) βλέπουμε την κατάσταση στα πλαίσια του μοντέλου των ενεργειακών ταινιών: η ενεργειακή στάθμη (των «πλεοναζόντων» ηλεκτρονίων) των δοτών βρίσκεται τόσο κοντά στην ταινία αγωγιμότητας, ώστε όλα της σχεδόν τα ηλεκτρόνια να έχουν πηδήσει - μέσω θερμικής διέγερσης - στην ταινία αγωγιμότητας.

Ακριβώς αντίστροφη είναι η κατάσταση κατά την ενσωμάτωση ατόμων της *τρίτης* ομάδας του Περιοδικού Συστήματος (βόριο/B, αλουμίνιο/Al, γάλλιο/Ga και ίνδιο/In), τα οποία διαθέτουν *τρία* μόνον εξωτερικά ηλεκτρόνια. Τα άτομα λοιπόν αυτά έχουν ένα «ελλιπές» ηλεκτρόνιο, μια και μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς μόνο με τα τρία εκ των τεσσάρων γειτονικών τους ατόμων (βλ. σχ.3.21). Η θέση του «ελλιπούς» αυτού ηλεκτρονίου είναι αρκετά ελκυστική για τα ηλεκτρόνια της γύρω περιοχής, μια και οδηγεί στην συμπλήρωση της επιθυμητής οκτάδας ηλεκτρονίων. Έτσι η θερμική ενέργεια είναι -ήδη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος - αρκετή, ώστε να αποσπασθεί κάποιο από τα γειτονικά ηλεκτρόνια, το οποίο καταλαμβάνει την εν λόγω θέση. Το ηλεκτρόνιο αυτό αφήνει στο μητρικό του άτομο μια (θετική) οπή. Κάθε ενσωματωμένο άτομο γίνεται πρακτικά **αποδέκτης** ενός γειτονικού ηλεκτρονίου και κατά συνέπεια «δημιουργός» μιας θετικής οπής, αυξάνοντας έτσι την αγωγιμότητα του κρυστάλλου. Στην πράξη επιλέγονται συνήθως τέτοιες αναλογίες ενσωμάτωσης ($1 \text{ προς } 10^5 \sim 10^6$), ώστε η αυτοτελής αγωγιμότητα του κρυστάλλου να είναι σχεδόν αμελητέα. Για τον λόγο αυτό η αγωγιμότητα ενός ημιαγωγού με προσμίξεις τύπου p (δηλαδή ενσωματωμένους αποδέκτες) χαρακτηρίζεται ως **αγωγιμότητα τύπου p**, μια και οφείλεται πρακτικά σε θετικές (positive) οπές.

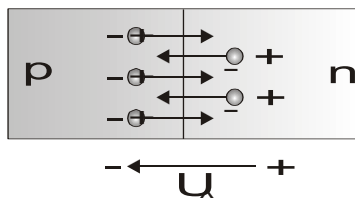


Στο σχήμα 3.21 (δεξιά) βλέπουμε την κατάσταση στα πλαίσια του μοντέλου των ενεργειακών ταινιών: η ενεργειακή στάθμη (των «πλεοναζόντων» ηλεκτρονίων) των δοτών βρίσκεται τόσο κοντά στην ταινία σθένους, ώστε να έχει καταληφθεί σχεδόν εξ ολοκλήρου από θερμικώς διεγερμένα ηλεκτρόνια της ταινίας αυτής. Με τον τρόπο αυτό η ταινία σθένους παύει να είναι πλήρης και λειτουργεί ως ταινία αγωγιμότητας.

Παρατήρηση: Αγωγιμότητα προσμίξεων έχουμε και σε ιοντικούς κρυστάλλους: Αν επί παραδείγματι ενσωματώσουμε τρισθενή άτομα αλουμινίου σαν δότες στην θέση μεμονωμένων δισθενών ατόμων ψευδαργύρου (Zn) ενός κρυστάλλου οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), προκύπτει αγωγιμότητα τύπου n. Αντιθέτως, ενσωμάτωση μονοσθενών ατόμων λιθίου (Li) σαν αποδέκτες οδηγεί σε αγωγιμότητα τύπου p. (Σημειωτέον ότι λεπτά στρώματα ZnO είναι διαφανή και χρησιμοποιούνται για την μετατροπή γυαλιού σε «αγώγιμο Γυαλί».)

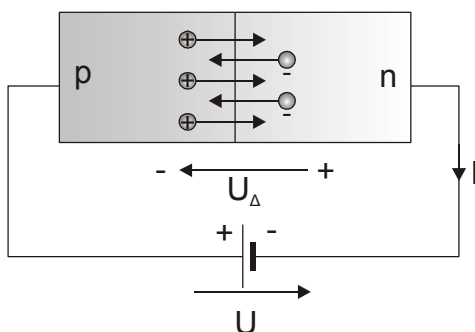
3.6.1.3 Εφαρμογές της μη αυτοτελούς (διαταραγμένης) αγωγιμότητας

1. *Ανορθωτικές διόδους με επαφή pn:* Όταν σε έναν μονοκρυστάλλο συνορεύουν μια περιοχή τύπου p και μια τύπου n, έτσι ώστε η μετάβαση από την μια στην άλλη να πραγματοποιείται μέσα σε μια ζώνη πάχους μερικών μόνο σταθερών πλέγματος (σταθερά πλέγματος = απόσταση δύο γειτονικών ατόμων του κρυστάλλου), τότε έχουμε επαφή τύπου pn.



Σχήμα 3.22: Δημιουργία της τάσεως διαχύσεως κατά μήκος επαφής pn.

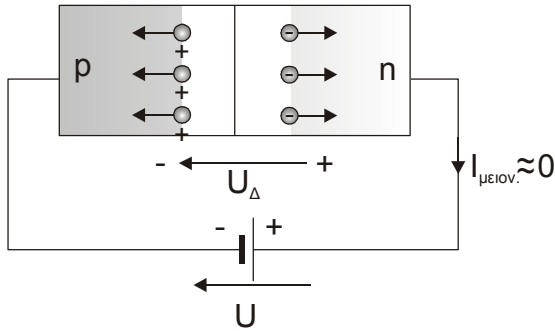
Εξ αιτίας της διαφορετικής τους περιεκτικότητας (και με κινητήριο μηχανισμό την θερμική τους κίνηση) έχουμε διάχυση ηλεκτρονίων από την ζώνη n προς την ζώνη p και οπών κατά την αντίστροφη κατεύθυνση (βλ. σχ. 3.22). Το εν λόγω **ρεύμα διαχύσεως** έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση των ηλεκτρονίων στην (αρχικά ουδέτερη) ζώνη n και τον εμπλουτισμό της σε θετικά φορτία, οφειλόμενα σε θετικά ιόντα του πλέγματος. Ακριβώς ανάλογα έχουμε πλεόνασμα αρνητικών φορτίων στην ζώνη p λόγω ελάττωσης των θετικών οπών. Ο διαχωρισμός αυτός των φορτίων έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία της λεγόμενης **τάσης διαχύσεως** U_A και κατ' επέκταση ενός πεδίου, το οποίο προκαλεί το λεγόμενο **ρεύμα πεδίου**, φοράς αντίθετης προς εκείνη του ρεύματος διαχύσεως. Το ρεύμα πεδίου αυξάνεται όσο μεγαλώνει η τάση διαχύσεως, όταν δε γίνει ίσο με το ρεύμα διαχύσεως, σταματάει ο παραπέρα διαχωρισμός των φορτίων και αποκαθίσταται κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.



Σχήμα 3.23: Ορθά πολωμένη επαφή pn. Η επαφή, έχουμε δηλαδή ηλεκτρικό ρεύμα (το οποίο μάλιστα αυξάνεται εκθετικά με την εξωτερική τάση U).

Τα παραπάνω ισχύουν προφανώς για την μη πολωμένη επαφή pn. Ιδιαίτερο πρακτικό ενδιαφέρον παρουσιάζει όμως η συμπεριφορά της επαφής, όταν μεταξύ των άκρων της εφαρμοσθεί ηλεκτρική τάση. Διακρίνουμε δε δύο περιπτώσεις: **ορθά πολωμένη επαφή pn:** ο θετικός πόλος συνδέεται με την περιοχή p και ο αρνητικός με την n. Η εξωτερική τάση έχει επομένως αντίθετη πόλωση από την τάση διαχύσεως (βλ. σχ. 3.23), οπότε και την εξουδετερώνει (ή τουλάχιστον την εξασθενίζει). Έτσι οι οπές και τα ηλεκτρόνια μπορούν και διέρχονται πλέον ευκολότερα

Αντιθέτως, αν το άκρο p της επαφής συνδέεται με τον αρνητικό και το άκρο n με τον θετικό (ανάστροφα πολωμένη επαφή p n) πόλο, η εξωτερική τάση ενισχύει την τάση διαχύσεως (βλ. σχ. 3.24). Κατά μήκος της επαφής έχουμε ελάττωση των ελευθέρων φορέων φορτίου και την δημιουργία μιας πλατιάς ζώνης απογύμνωσης. Η επαφή διαρρέεται μόνον από το λεγόμενο **ρεύμα μειονότητας**, το οποίο οφείλεται σε ελεύθερα ηλεκτρόνια της περιοχής p και οπές της περιοχής n, σε φορείς δηλαδή οι οποίοι αποτελούν **μειονότητες** στις εν λόγω περιοχές

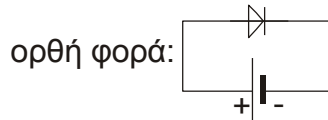


Σχήμα 3.24: Ανάστροφα πολωμένη επαφή pn.

και δημιουργούνται στα πλαίσια της αυτοτελούς αγωγιμότητας (βλ. 3.6.1.1). Το ρεύμα μειονότητας είναι λοιπόν πολύ μικρό και ισχυρά εξαρτώμενο από την θερμοκρασία.

Βλέπουμε λοιπόν, ότι **μια** - εντός ενός ημιαγωγικού κρυστάλλου ευρισκόμενη - **επαφή pn** λειτουργεί σαν μια βαλβίδα, η οποία **επιτρέπει την διέλευση του ρεύματος μόνο κατά την μία φορά**. Ένας τέτοιος κρύσταλλος λειτουργεί επομένως **ανορθωτικά** και καλείται **κρυσταλλοδίοδος** (βλ. και σχ. 3.25)

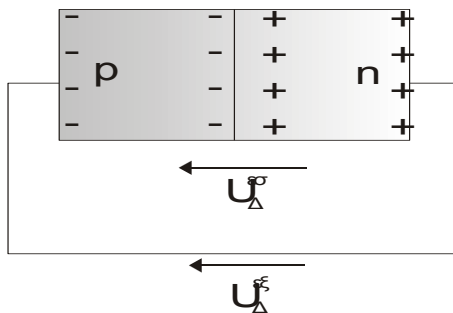
άνοδος (p)  κάθοδος (n)



1. **Φωτοдиодοι** - **φωτοστοιχεία**: Όπως είδαμε παραπάνω, μια ανάστροφα πολωμένη pn - επαφή διαρρέεται μόνο από το ανεπαίσθητο ρεύμα μειονότητας,

Σχήμα 3.25: Συμβολισμός επαφής pn ως (ανορθωτικής) δίοδου και συνδεσμολογία κατά την (επιτρέπουσα την ροή ρεύματος) ορθή φορά.

φορείς του οποίου είναι ηλεκτρόνια της περιοχής p και οπές της περιοχής n. Οι φορείς αυτοί δημιουργούνται στα πλαίσια της αυτοτελούς αγωγιμότητας μέσω θερμικής ανύψωσης ηλεκτρονίων από την ταινία σθένους στην ταινία αγωγιμότητας. Η εν λόγω ανύψωση μπορεί να πραγματοποιηθεί και μέσω απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας («φωτός») καταλλήλου μήκους κύματος, γεγονός το οποίο χαρακτηρίζεται (βλ. κεφ. 3.4.3) και ως εσωτερικό φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Η ένταση του ρεύματος, το οποίο διαρρέει τότε την επαφή, είναι ανάλογη προς την **ένταση του φωτός** (= ισχύς την οποία παραλαμβάνει η κάθετη προς την διεύθυνση του φωτός μοναδιαία επιφάνεια).



Σχήμα 3.25: Σχηματική παράσταση φωτοστοιχείου.

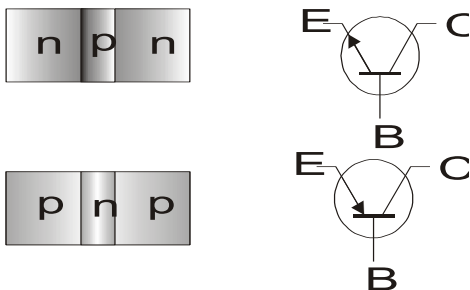
Ο λόγος για τον οποίο δεν συμβαίνει αυτό είναι ο ακόλουθος:

Το παραπάνω φαινόμενο είναι στις συνήθεις δίοδους τύπου pn ανεπιθύμητο (θα μπορούσε π.χ. να επηρεάσει τις ανορθωτικές ικανότητές τους), λόγος για τον οποίο και περιβάλλονται με αδιαφανές περιβλήμα. Υπάρχουν όμως και οι λεγόμενες **φωτοдиодοι**, οι οποίες είναι ειδικά σχεδιασμένες προκειμένου να το αξιοποιούν. Τέτοιες δίοδοι χρησιμοποιούνται κυρίως ως **φωτοδιακόπτες** και ως **φωτοστοιχεία**: Αν βραχυκυκλώσουμε τα άκρα μιας φωτοδίοδου μέσω ενός σύρματος δεν θα έχουμε **χωρίς** την επίδραση φωτός ρεύμα, όσο και αν αυτό φαίνεται παράξενο: κατά μή-

Το σύρμα αποτελεί - όπως προαναφέραμε - βραχυκύκλωμα. Μέσω αυτού έρχονται λοιπόν σε «επαφή» και τα εξωτερικά άκρα των περιοχών p και n. Με άλλα λόγια το σύρμα αποτελεί ένα είδος «εξωτερικής επαφής» τύπου pn, μέσω της οποίας πραγματοποιείται διάχυση ηλεκτρονίων από την ζώνη n προς την ζώνη p. Έτσι δημιουργείται και μεταξύ των εξωτερικών άκρων μια τάση διαχύσεως $U_{\Delta}^{εξ}$, η οποία εξουδετερώνει την ίση προς αυτήν «εσωτερική» τάση διαχύσεως $U_{\Delta}^{εσ}$ (Σημειωτέον ότι στον χώρο μεταξύ των δύο «επαφών», δηλαδή στο εσωτερικό της ζώνης p και της ζώνης n, οι δύο τάσεις τείνουν να προκαλέσουν ρεύμα προς την αντίθετη κατεύθυνση.).

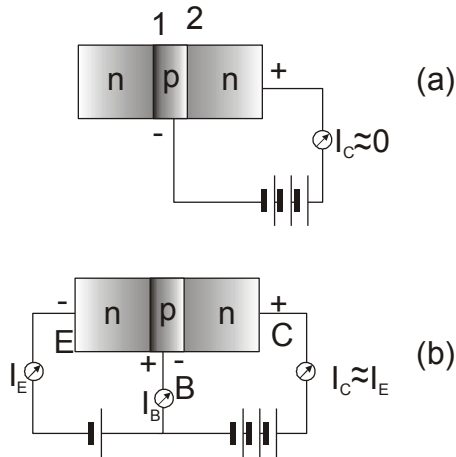
Τα πράγματα όμως αλλάζουν, όταν επιδρά φως επί της εσωτερικής επαφής, οπότε έχουμε ανύψωση ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας και επομένως δημιουργία οπών στην ζώνη σθένους. Τα μεν ηλεκτρόνια κατευθύνονται (κάτω από την επίδραση της $U_{\Delta}^{εσ}$) προς την ζώνη n, οι δε οπές προς την ζώνη p. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την (εν μέρει ή και εξ ολοκλήρου) εξουδετέρωση των δημιουργούντων την $U_{\Delta}^{εσ}$ φορτίων και επομένως την εξασθένηση της. Έτσι υπερισχύει η $U_{\Delta}^{εξ}$, η οποία παραμένει σταθερή, και το κύκλωμα του σχήματος 3.25 διαρρέεται από ρεύμα.

Η ΗΕΔ ενός φωτοστοιχείου μπορεί λοιπόν να φθάσει και την τιμή της τάσης διαχύσεως, η οποία εξαρτάται από το είδος του κρυστάλλου, καθώς και τον βαθμό ενσωμάτωσης. Φωτοστοιχεία χρησιμοποιούνται ως **φωτομετρητές** και φυσικά ως **ηλεκτρικές πηγές**. Για τις τελευταίες χρησιμοποιούνται συνήθως φωτοστοιχεία πυριτίου, με τα οποία επιτυγχάνονται βαθμοί απόδοσης μέχρι 10% περίπου. Σημειωτέον ότι στην πράξη (π.χ. δορυφόροι) χρησιμοποιούνται συνήθως συστοιχίες αποτελούμενες από πολλά φωτοστοιχεία συνδεδεμένα μεταξύ τους.



Σχήμα 3.26: Σχηματική παράσταση και συμβολισμός μιας NPN - και μιας PNP - κρυσταλλοτριόδου.

2. **Κρυσταλλοτριόδοι (transistors) επαφής:** Η κρυσταλλοτριόδος επαφής είναι ένα από τα σπουδαιότερα δομικά στοιχεία της Ηλεκτρονικής. Αποτελείται από έναν ημιαγώγιμο μονοκρύσταλλο, στον οποίο γειτονεύουν (απόσταση $\approx 1 \mu\text{m}$) δύο επαφές pn. Ανάλογα δε με την διάταξη των ζωνών διακρίνουμε **NPN** - και **PNP** - **κρυσταλλοτριόδους (τρανζίστορς)** (βλ. σχ. 3.26). Εμείς θα περιορισθούμε στην περίπτωση μιας NPN - κρυσταλλοτριόδου επισημαίνοντας, ότι ακριβώς αντίστοιχη είναι και η λειτουργία μιας PNP - κρυσταλλοτριόδου.



Σχήμα 3.27: Εξήγηση της λειτουργίας μιας (NPN-) κρυσταλλοτριόδου.

Έστω ότι η επαφή 2 (βλ. σχ. 3.27a) είναι πολωμένη ανάστροφα. Τότε η εν λόγω επαφή διαρρέεται από το σχεδόν μηδενικό ρεύμα μειονότητας (βλ. παραπάνω).

Αν τώρα πολωθεί και η επαφή 1 και μάλιστα ορθά, τότε συμβαίνει το εξής: κατ' αρχήν διαρρέεται από ρεύμα η επαφή 1, φορείς του οποίου είναι οπές, οι οποίες εισέρχονται στην περιοχή n και ηλεκτρόνια, οποία εισέρχονται στην περιοχή p. Επειδή όμως η ζώνη p είναι πολύ λεπτή (πάχος $\approx 1\mu\text{m}$, όπως προαναφέραμε), τα περισσότερα από τα εισερχόμενα εις αυτήν ηλεκτρόνια φθάνουν - λόγω κεκτημένης ταχύτητας - μέχρι την επαφή 2, την οποία και διαρρέουν εξ αιτίας της επ' αυτής εφαρμοζόμενης τάσης.

Βλέπουμε λοιπόν, ότι κατά την ως άνω συνδεσμολογία η επαφή 1 εκπέμπει ηλεκτρόνια, τα οποία συλλέγει η επαφή 2. Ένεκα τούτου

η ορθά πολωμένη επαφή pn καλείται **εκπομπός E**,
 η ανάστροφα πολωμένη επαφή pn καλείται **συλλέκτης C**,
 η περιοχή μεταξύ των δύο επαφών καλείται (για ιστορικούς - κατασκευαστικούς λόγους **βάση B**.

(Την ίδια ονομασία έχουν και οι αντίστοιχοι ακροδέκτες).

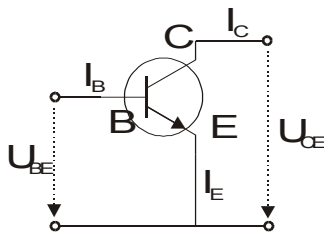
Βλέπουμε λοιπόν, ότι το διαρρέον του συλλέκτη ρεύμα I_C εξαρτάται (πρακτικά) εξ ολόκληρου από το διαρρέον τον εκπομπό ρεύμα I_E . Άρα

το διαρρέον το κύκλωμα εκπομπού - (βάσης ρεύμα ελέγχει εκείνο του κυκλώματος συλλέκτη - βάσης.

Σημειωτέον ότι τα διερχόμενα μέσω του εκπομπού ηλεκτρόνια φθάνουν σχεδόν εξ ολόκληρου (ποσοστό 90 ~ 99,5%) στον συλλέκτη. Ένεκα τούτου το ρεύμα συλλέκτη I_C είναι σχεδόν ίσο με εκείνο (I_E) του εκπομπού. Μόνο ένα 0,5 έως 10% του ρεύματος εκπομπού ρέει μέσω του ακροδέκτη της βάσης ως ρεύμα βάσεως I_B . (Η ζώνη p είναι τόσο φτωχή σε προσμίξεις, ώστε η αγωγιμότητα των οπών να παίζει δευτερεύοντα ρόλο). Έχουμε λοιπόν $I_C \approx 0,9 \dots 0,995 I_E$.

Η «ανάστροφη» τάση U_{CB} μεταξύ συλλέκτη και βάσης μπορεί να επιλεγεί πολύ μεγαλύτερη από εκείνη (U_{EB}) μεταξύ εκπομπού και βάσης (Στην πράξη: $U_{EB} < 4V$, $U_{CB} \approx 2V \dots \dots 400V$, ανάλογα με το είδος της κρυσταλλοτριόδου). Επομένως η ισχύς $U_{EB} I_E$ του κυκλώματος εκπομπού - βάσης ελέγχει την πολύ μεγαλύτερη ισχύ $U_{CB} I_C \approx U_{CB} I_E$. Η διαφορετικά, μεταβολές της μικρής ισχύος στο κύκλωμα εισόδου ενισχύονται σε μεγάλες μεταβολές του κυκλώματος εξόδου:

Η κρυσταλλοδίοδος (transistor) επαφής μπορεί να λειτουργήσει ως **ενισχυτής ισχύος**.



Σχήμα 3.28: Συνδεσμολογία κοινού εκπομπού.

Η παραπάνω συνδεσμολογία (σχ. 3.27), κατά την οποία η βάση αποτελεί τον κοινό ακροδέκτη, είναι γνωστή ως **συνδεσμολογία κοινής βάσης**. Η συνδεσμολογία αυτή προτιμάται συνήθως, όταν θέλουμε να εξηγήσουμε την λειτουργία μιας κρυσταλλοτρίοδος, ενώ στην πράξη επιλέγεται συνήθως η **συνδεσμολογία κοινού εκπομπού** (σχ. 3.28). Στην εν λόγω συνδεσμολογία μέσω του κυκλώματος εισόδου (= κύκλωμα βάσης - εκπομπού) ρέει το πολύ μικρό ρεύμα βάσεως $I_B = I_E - I_C$. Αυτό σημαίνει, ότι η συνδεσμολογία κοινού εκπομπού επιτρέπει τον έλεγχο του μεγάλου ρεύματος συλλέκτη I_C μέσω του μικρού ρεύματος βάσεως I_B . Ή διαφορετικά, μεταβολές του ρεύματος I_B ενισχύονται σε πολύ μεγαλύτερες μεταβολές του ρεύματος εξόδου I_C :

Κατά την συνδεσμολογία κοινού εκπομπού η κρυσταλλοτρίοδος λειτουργεί ως **ενισχυτής ρεύματος**.¹

Και κατά την συνδεσμολογία κοινού εκπομπού μπορούμε να επιλέξουμε την τάση εξόδου U_{CE} πολύ μεγαλύτερη της τάσης εισόδου U_{BE} . Με τον τρόπο αυτό πετυχαίνουμε **ενίσχυση της ισχύος εισόδου** $P_{BE} = I_B U_{BE}$ σε $P_{CE} = I_C U_{CE}$. Η ενίσχυση αυτή είναι μάλιστα - λόγω της προαναφερθείσης ενίσχυσης ρεύματος - σημαντικά μεγαλύτερη από εκείνη της συνδεσμολογίας κοινής βάσης.

Ο κατάλογος με τα ηλεκτρονικά στοιχεία, τα οποία είναι κατασκευασμένα από ημιαγωγικούς κρυστάλλους μέσω ελεγχόμενης ενσωμάτωσης, είναι φυσικά μακρύς. Εμείς όμως - λόγω ελλείψεως χώρου - θα αρκεσθούμε στα λίγα παραπάνω παραδείγματα. Κλείνοντας όμως θα θέλαμε να υποδείξουμε το ουσιαστικό πλεονέκτημα των ημιαγωγικών υλικών: **τα ολοκληρωμένα κυκλώματα**. Πρόκειται για κυκλώματα, τα οποία αποτελούνται από χιλιάδες ηλεκτρονικά στοιχεία (transistors, διόδους, πυκνωτές κ.λ.π.), κατασκευασμένα μέσω ελεγχόμενης ενσωμάτωσης από ένα και μοναδικό πλακίδιο πυριτίου (πρόκειται για τα περιβόητα chips) εμβαδού της τάξεως του τετραγωνικού χιλιοστού (mm^2).

3.6.2 Υπεραγωγιμότητα

Η ηλεκτρική αντίσταση ορισμένων μετάλλων, κραμάτων και ημιαγωγών (σχεδόν) μηδενίζεται, όταν αυτά ψυχθούν κάτωθεν μιας, χαρακτηριστικής για το συγκεκριμένο υλικό, **κρίσιμης θερμοκρασίας**. Το φαινόμενο αυτό, γνωστό ως **υπεραγωγιμότητα**, ανακαλύφτηκε το 1911 από τον Kammerling Onnes, τρία χρόνια μετά την υγροποίηση του ηλίου (He) από τον ίδιο.

¹ Βλ. και αμέσως επόμενη παράγραφο!

Πίνακας 3.6.2.1: Κρίσιμη θερμοκρασία ορισμένων υπεραγωγών σε βαθμούς K

Zn	0,9	NbN	16
In	3,4	V ₃ Si	17,1
Sn	3,7	Nb ₃ Al	17,5
Pb	7,2	Nb ₃ Sn	18,5
Nb	9,2	Nb ₃ Ge	23,2
NbC	10	Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	110
La ₃ Li	10,4	Te ₂ Ca ₂ Ba ₂ Cu ₃ O _x	135

Πιο συγκεκριμένα, σε υπεραγωγίμη κατάσταση η αντίσταση στην διέλευση συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος πλησιάζει τόσο πολύ το μηδέν, ώστε να έχουν παρατηρηθεί σε υπεραγωγίμους δακτυλίους ρεύματα, τα οποία παρέμεναν αμετάβλητα για διάστημα μεγαλύτερο του ενός έτους από την δημιουργία τους, οπότε και διεκόπτοντο τα αντίστοιχα πειράματα.

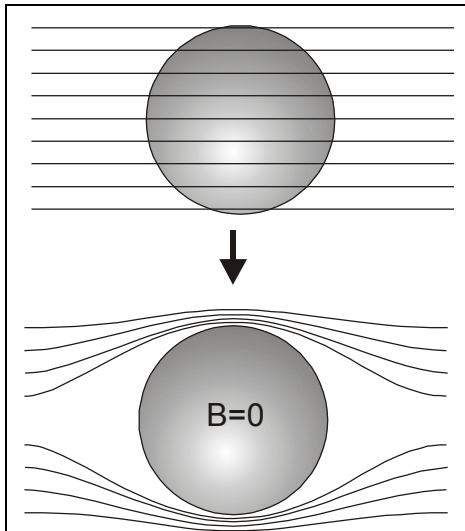
Η κρίσιμη θερμοκρασία των μέχρι σήμερα γνωστών υπεραγωγών κυμαίνεται μεταξύ των 0,01 K – τιμή η οποία ισχύει για ορισμένους ημιαγωγούς – και 135

(Te₂Ca₂Ba₂Cu₃O_x). Οι τιμές της κρίσιμης θερμοκρασίας ορισμένων από τους σπουδαιότερους ημιαγωγούς περιέχονται στον Πίνακα 3.6.2.1. Σημειωτέον ότι η κρίσιμη θερμοκρασία ενός υλικού επηρεάζεται σημαντικότερα από την ύπαρξη παραμαγνητικών ατόμων ως προσμίξεων στο εν λόγω υλικό. Για παράδειγμα ήδη ίχνη σιδήρου (Fe) ή καδμίου (Gd) της τάξεως μερικών ppm (σωματιδίων ανά εκατομμύριο) καταστρέφουν την υπεραγωγιμότητα του μολυβδαινίου (Mo), το οποίο σε καθαρή κατάσταση έχει κρίσιμη θερμοκρασία ίση με 0,92K.

3.6.2.1 Μαγνητική συμπεριφορά των υπεραγωγών

Οι υπεραγωγοί κατατάσσονται, ανάλογα με την μαγνητική τους συμπεριφορά, στις ακόλουθες δύο κατηγορίες:

α) Υπεραγωγοί 1^{ου} είδους («μαλακοί» υπεραγωγοί): Εάν θέσουμε έναν υπεραγωγό 1^{ου} είδους (του οποίου η θερμοκρασία είναι φυσικά μικρότερη της κρίσιμης θερμοκρασίας του, έτσι ώστε να έχουμε πράγματι υπεραγωγό) εντός ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και αυξάνουμε σιγά-σιγά την ένταση του B, θα παρατηρήσουμε ότι σε μία συγκεκριμένη **κρίσιμη ένταση** (κατ' άλλους «κρίσιμο πεδίο») B_c έχουμε ακαριαία μετάβαση στην κανονικά αγωγιμη κατάσταση. Η τιμή της B_c εξαρτάται τόσο από το υλικό όσο και από την θερμοκρασία. Το τελευταίο ισχύει και αντίστροφα: Η κρίσιμη θερμοκρασία T_c εξαρτάται από την ένταση B του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Έχει την μέγιστη της τιμή (αυτή περιέχεται στον Πίνακα 3.6.2.1!) για $B = 0$, ενώ ελαττώνεται με αυξανόμενη ένταση.

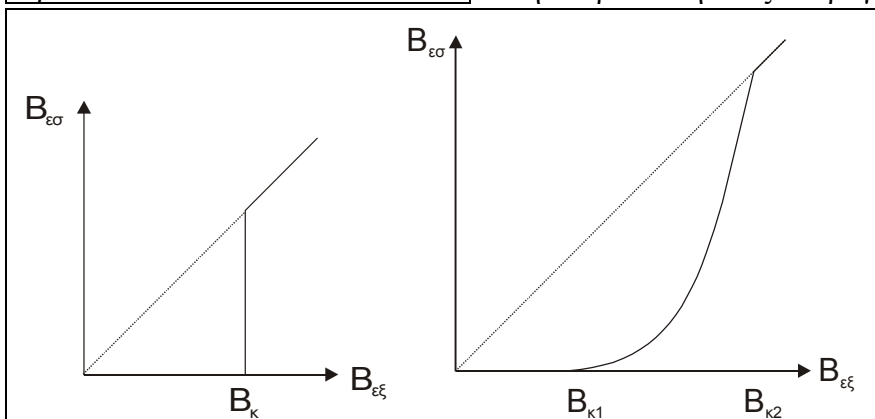


Σχήμα 3.29: Φαινόμενο Meißner - Ochsenfeld. Κατά την ψύξη ενός υπεραγωγού $1^{\text{ου}}$ είδους εντός σταθερού εξωτερικού πεδίου έχουμε εκτοπισμό του πεδίου από το εσωτερικό του αγωγού, μόλις υποσκελισθεί η κρίσιμη θερμοκρασία.

Ο Meissner και ο Ochsenfeld βρήκαν εξάλλου, ότι κατά την ψύξη ενός υπεραγωγού $1^{\text{ου}}$ είδους, ευρισκόμενου εντός μαγνητικού πεδίου, κάτωθεν της κρίσιμης θερμοκρασίας η οποία αντιστοιχεί στην συγκεκριμένη τιμή του πεδίου, έχουμε εκτοπισμό του πεδίου από το εσωτερικό του αγωγού (βλ. σχ. 3.29). Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως *φαινόμενο Meissner - Ochsenfeld*. Επομένως ένας υπεραγωγός $1^{\text{ου}}$ είδους συμπεριφέρεται εντός μαγνητικών πεδίων έντασης μικρότερης της κρίσιμης έντασης B_k , ως ένα ιδανικό διαμαγνητικό (βλ. κεφ. Μαγνητισμού) υλικό, μαγνητικής διαπερατότητας $\mu=0$ και μαγνητικής επιδεκτικότητας $\chi = -1$.

Ο μηδενισμός του μαγνητικού πεδίου οφείλεται στην εμφάνιση επιφανειακών ρευμάτων, το μαγνητικό πεδίο των οποίων εξουδετερώνει το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο στο εσωτερικό του αγωγού.

β) Υπεραγωγοί $2^{\text{ου}}$ είδους («σκληροί» υπεραγωγοί): Στους εν λόγω υπεραγωγούς δεν έχουμε ακαριαία μετάβαση στην κανονικά αγωγή κατάσταση, όταν το εξωτερικό πεδίο πάρει μια κρίσιμη ένταση, όπως συμβαίνει στην περίπτωση ενός υπεραγωγού πρώτου είδους. Αλλά



Σχήμα 3.30: Ένταση του μαγνητικού πεδίου στο εσωτερικό ενός υπεραγωγού $1^{\text{ου}}$ (αριστερά) και $2^{\text{ου}}$ (δεξιά) είδους σε συνάρτηση από την τιμή του εξωτερικού πεδίου.

όταν η ένταση του μαγνητικού πεδίου ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή B_{k2} , αρχίζει το πεδίο να διεισδύει σιγά-σιγά στο εσωτερικό του αγωγού, τον οποίο όμως διαρρέει εντελώς, μόνον όταν η ένταση του ξεπεράσει μια (σε μερικές περιπτώσεις σημαντικά μεγαλύτερη) κρίσιμη τιμή B_{k2} , οπότε και εξαφανίζεται η υπεραγωγιμότητα (βλ. σχ. 3.30).

Το γεγονός δε, ότι η κρίσιμη ένταση B_{k2} μερικών υπεραγωγών $2^{\text{ου}}$ είδους είναι πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή B_k των υπεραγωγών $1^{\text{ου}}$ είδους έχει ιδιαίτερο τεχνικό ενδιαφέρον, μια και επιτρέπει την κατασκευή *υπεραγωγίμων μαγνητών*. Τέτοιοι υπερμαγνήτες χρησιμοποιούνται επί παραδείγματι στα πειράματα για την επίτευξη της θερμοπυρηνικής σύντηξης.

Σημειωτέον ότι εξαφάνιση της υπεραγωγιμότητας έχουμε και όταν η πυκνότητα ρεύματος, που διαρρέει έναν υπεραγωγό, ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή, γεγονός το οποίο οφείλεται στο αντίστοιχο μαγνητικό πεδίο.

3.6.2.2 Η θεωρία BCS της υπεραγωγιμότητας

Η θεωρητική εξήγηση του φαινομένου της υπεραγωγιμότητας είναι σημαντικά δύσκολη και εντάσσεται στο γενικό πλαίσιο της Κβαντομηχανικής. Στηρίζεται ουσιαστικά στην (από τους Bardeen, Cooper και Schrieffer (J. Bardeen , L.N. Cooper και J.R. Schrieffer , Phys. Rev. 106, 162, (1957) και 108, 1175(1957)) διατυπωμένη **BCS - θεωρία**. Εμείς θα αρκεστούμε στην σημαντικά απλοποιημένη περιγραφή του μοντέλου, επί του στηρίζεται η θεωρία αυτή:

Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της κρίσιμης θερμοκρασίας τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας σχηματίζουν ανά δύο τα λεγόμενα **ζεύγη Cooper**, μέσω έμμεσης αλληλεπίδρασης η οποία πραγματοποιείται ως εξής: Το ένα εκ των δύο ηλεκτρονίων αλληλεπιδρά με το θετικά φορτισμένο κρυσταλλικό πλέγμα και το «παραμορφώνει». Το δεύτερο ηλεκτρόνιο «αισθάνεται» την εν λόγω παραμόρφωση του πλέγματος ως έλξη Coulomb, οπότε η κίνηση του καθορίζεται έμμεσα από εκείνη του πρώτου ηλεκτρονίου. Τα δύο ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται πλέον ως ένα σωματίδιο, παρά το γεγονός ότι η απόστασή τους μπορεί να ανέρχεται σε μερικές εκατοντάδες (!) σταθερές πλέγματος. Επειδή δε τα συμμετέχοντα ηλεκτρόνια πρέπει να έχουν (ίσα και) αντίθετα spins, τα ζεύγη Cooper είναι σωματίδια με spin ίσο με μηδέν. Σωματίδια με ακέραιο spin («**Μποζόνια**») δεν υπακούουν στην απαγορευτική αρχή του Pauli (βλ. 3.6.1), η οποία ισχύει μόνο για σωματίδια με ημιακέραιο ($\pm 1/2, \pm 3/2, \dots$) spin («**Φερμιόνια**»). Τα ζεύγη Cooper, σαν μποζόνια που είναι, δεν κατανέμονται σε ενεργειακές ταινίες, όπως τα ελεύθερα ηλεκτρόνια τα οποία είναι φερμιόνια, αλλά μπορούν να βρίσκονται όλα ταυτόχρονα στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας. Στην κατάσταση αυτή, όπως αποδεικνύει η ακριβής θεωρητική μελέτη, επέρχεται σύζευξη όλων των ζευγών, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την κίνηση του κέντρου φορτίου τους μέσω του θετικού κρυσταλλικού πλέγματος, ως ενός μοναδικού, μεγάλου, αρνητικού φορτίου. Είναι δε προφανές, ότι οι όποιες ανωμαλίες του πλέγματος -ενώ επηρεάζουν αποφασιστικά την κίνηση ενός μεμονωμένου ηλεκτρονίου - ελάχιστα μπορούν να επηρεάσουν εκείνη του κέντρου φορτίου αυτού του τεράστιου αριθμού συζευγμένων ηλεκτρονίων. (Σημειωτέον ότι οι θερμικές ταλαντώσεις του πλέγματος έχουν περιορισμένο πλάτος λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας, στην οποία και εμφανίζεται η υπεραγωγιμότητα.)

3.6.3 Εφαρμογές

Αν βραχυκυκλώσουμε τα άκρα ενός υπεραγωγίου σωληνοειδούς και επάγουμε ηλεκτρομαγνητικά (δηλ. μέσω μεταβολής της μαγνητικής ροής που το διαρρέει) ένα ρεύμα, τότε το ρεύμα αυτό θα ρέει χωρίς ενεργειακές απώλειες θεωρητικά επ' άπειρον. Φυσικά θα πρέπει να διαθέτουμε την απαραίτητη ψυκτική ισχύ προκειμένου να διατηρούμε χαμηλή την θερμοκρασία. Εάν όμως εκμεταλλευτούμε όλες τις σύγχρονες μορφές θερμομόνωσης, η εν λόγω ψυκτική ισχύς είναι πολύ μικρότερη από τις απώλειες ισχύος μέσω του φαινομένου Joule σε ένα κανονικά αγωγίμο σωληνοειδές. Ένα τέτοιο υπεραγωγίμο σωληνοειδές μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την δημιουργία πανίσχυρων μαγνητικών πεδίων (Στο εμπόριο κυκλοφορούν ήδη υπεραγωγίμα σωληνοειδή, με τα οποία μπορούν να επιτευχθούν μαγνητικά πεδία έντασης μεγαλύτερης των 10 Tesla, ενώ σε εργαστηριακές συνθήκες έχουν δημιουργηθεί πεδία μέχρι και 51 T. Σημειωτέον ότι η ένταση του γήινου μαγνητικού πεδίου δεν ξεπερνάει τα 0,000031 T στον μαγνητικό ισημερινό και τα 0,000062 T στους πόλους.).

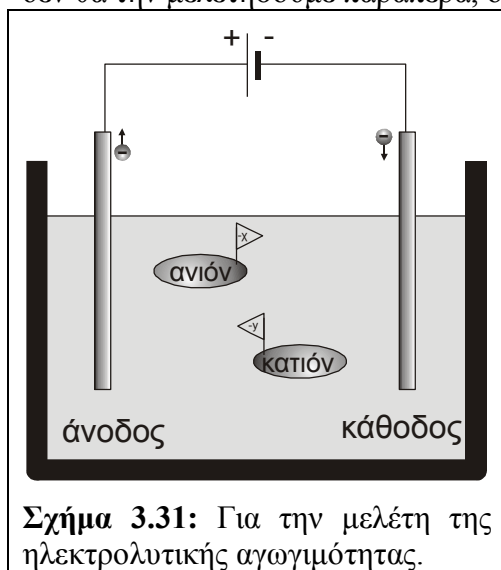
Υπεραγωγίμα σωληνοειδή χρησιμοποιούνται ως υπερμαγνήτες σε **επιταχυντές σωματιδίων**, για την **μαγνητική θωράκιση διαστημοπλοίων** καθώς και για την συγκράτηση του πλάσματος σε πειράματα που επιδιώκουν την **ελεγχόμενη θερμοπυρηνική σύντηξη**. Τέλος η

κατάρρευση της υπεραγωγιμότητας μέσω ενός μαγνητικού πεδίου ένταση μεγαλύτερης από την κρίσιμη ένταση χρησιμοποιείται για την κατασκευή διακοπών και στοιχείων μνήμης (πρόκειται για τα ονομαζόμενα «*κρύοτρα*») σε υπερυπολογιστές.

3.6.4 Αγωγιμότητα υγρών

Υγροί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος είναι τα (υδατικά κυρίως) **διαλύματα των οξέων, βάσεων και αλάτων** καθώς και τα **τήγματα βάσεων, αλάτων** και μετάλλων.

Φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος στα υγρά είναι συνήθως θετικά και αρνητικά ιόντα. Εξαιρέση αποτελούν τα **τήγματα μετάλλων**, των οποίων η αγωγιμότητα οφείλεται στο γνωστό μας ηλεκτρονικό νέφος και δεν παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Για τον λόγο αυτό δεν θα την μελετήσουμε παραπέρα, οπότε όλα τα υπόλοιπα δεν αφορούν τα **τήγματα μετάλλων**.



Σχήμα 3.31: Για την μελέτη της ηλεκτρολυτικής αγωγιμότητας.

Για την μελέτη της αγωγιμότητας των υγρών θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί η διάταξη του σχήματος 3.31, η οποία αποτελεί και την πιο απλή μορφή **βολταμέτρου**. Ένα γυάλινο δοχείο περιέχει το υπό μελέτη υγρό. Το ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο προκαλεί την κίνηση των ιόντων, δημιουργείται με την βοήθεια των **ηλεκτροδίων**, δύο μεταλλικών αγωγών συνδεδεμένων με τους πόλους πηγής συνεχούς ρεύματος και βυθισμένων εντός του υγρού.

Το θετικό ηλεκτρόδιο καλείται **άνοδος**.

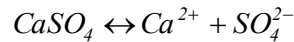
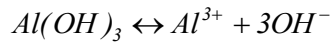
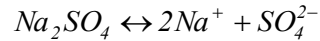
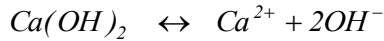
Το αρνητικό ηλεκτρόδιο καλείται **κάθοδος**.

(Οι ονομασίες αυτές βρίσκουν την φυσική τους εξήγηση, αν παρατηρήσουμε την φορά κίνησης των ηλεκτρονίων εντός των ηλεκτροδίων του σχήματος 3.31).

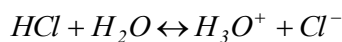
Οι φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος προκύπτουν μέσω της διάσπασης των μορίων σε ιόντα, η οποία χαρακτηρίζεται ως **ηλεκτρολυτική διάσταση**. Η ηλεκτρολυτική διάσταση είναι αποτέλεσμα:

- ✓ στα **τήγματα των βάσεων και των αλάτων** της διάσπασης του κρυσταλλικού πλέγματος στα αυτό αποτελούντα ιόντα μέσω αύξησης της θερμικής τους κίνησης. Έτσι για παράδειγμα το γνωστό μας κοινώς ως «αλάτι» χλωριούχο νάτριο (NaCl) διασπάται μέσω τήξης) στα ιόντα Na^+ και Cl^- .
- ✓ στα **υδατικά διαλύματα** (στα οποία και περιοριζόμαστε) **των βάσεων και των αλάτων** της παρεμβολής των ισχυρώς πολικών μορίων του νερού μεταξύ των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την εξασθένηση των δυνάμεων Coulomb μεταξύ των ιόντων του πλέγματος. Η εξασθένηση αυτή είναι ίση προς τον διηλεκτρικό αριθμό του διαλύτη, δηλαδή στην περίπτωση ενός **υδατικού** διαλύματος ίση προς τον παράγοντα 81. Η εξασθένηση αυτή είναι λοιπόν τόσο μεγάλη, ώστε η θερμική κίνηση των ιόντων του πλέγματος είναι, ακόμη και σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, ικανή να το καταστρέψει. Φυσικά με αυξανόμενη θερμοκρασία έχουμε αύξηση του **βαθμού διάστασης**, δηλαδή του λόγου των moles που δίστανται προς τα moles που έχουν συνολικά διαλυθεί. Έτσι για παράδειγμα σε υδατικά διαλύματα των βάσεων NaOH (υδροξείδιο του νατρίου), Ca(OH)_2 - (υδροξείδιο του

ασβεστίου) και $Al(OH)_3$ (υδροξείδιο του αργιλίου) και των αλάτων $NaNO_3$ (νιτρικό νάτριο), Na_2SO_4 (θεικό νάτριο) και $CaSO_4$ (θεικό ασβέστιο) έχουμε ηλεκτρολυτική διάσταση σύμφωνα με τις ακόλουθες αμφίδρομες εξισώσεις:

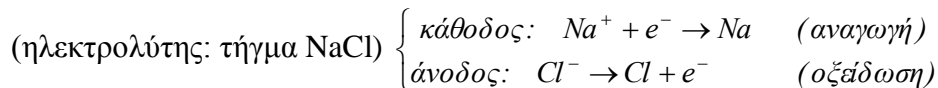


- ✓ στα **υδατικά διαλύματα των οξέων** (σημειωτέον ότι τα οξέα είναι *ομοιοπολικές ενώσεις*) της απόσπασης πρωτονίων (H^+) από τα μόρια του νερού, οπότε σχηματίζονται οξόνια (H_3O^+) (πρόκειται ουσιαστικά για *ενυδατωμένα* πρωτόνια). Έτσι για παράδειγμα κατά την διάλυση υδροχλωρίου (HCl) σε νερό έχουμε διάσπαση των μορίων σύμφωνα με την ακόλουθη χημική εξίσωση:



Συνήθως, χάριν συντομίας, παραλείπεται το νερό και η διάσπαση περιγράφεται ως $HCl \leftrightarrow H^+ + Cl^-$.

Κάτω από την επίδραση του μεταξύ των ηλεκτροδίων επικρατούντος ηλεκτρικού πεδίου έχουμε μετακίνηση των ιόντων και συγκεκριμένα των μεν θετικών (ιόντα μετάλλων και υδρογόνου) προς την αρνητική κάθοδο (εξ ου και **κατιόντα**) των δε αρνητικών (υπολείμματα οξέων ή ομάδες υδροξυλίου) προς την θετική άνοδο (εξ ου και **ανιόντα**). Αν επί παραδείγματι στο βολτάμετρο του σχήματος 3.31 περιέχεται τήγμα χλωριούχου νατρίου, τα μεν κατιόντα Na^+ οδεύουν προς την κάθοδο, όπου (με την προϋπόθεση ότι τα χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια είναι χημικώς αδρανή, π.χ. ηλεκτρόδια από λευκόχρυσο / Pt) παραλαμβάνουν ηλεκτρόνια και μετατρέπονται σε ουδέτερα άτομα, τα δε ανιόντα Cl^- οδεύουν προς την άνοδο, όπου και αποφορτίζονται αποδίδοντας τα πλεονάζοντα ηλεκτρόνια τους:



Βλέπουμε λοιπόν ότι στο μεν εξωτερικό κύκλωμα του βολταμέτρου, έχουμε ροή ηλεκτρονίων (πράγμα λογικό αφού έχουμε *μεταλλικό αγωγό*) στο δε αγωγίμο υγρό ροή *ιόντων*. Επιπλέον, η ροή του ρεύματος συνοδεύεται από το **φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης**: της έκλυσης ή εναπόθεσης συστατικών του υγρού ή προϊόντων δευτερευουσών αντιδράσεων (βλ. παρακάτω) παρά των ηλεκτροδίων. Για τον λόγο αυτό και οι ουσίες (οξέα, βάσεις και άλατα), των οποίων τα διαλύματα ή τήγματα άγουν τον ηλεκτρισμό, χαρακτηρίζονται ως **ηλεκτρολύτες**: μέσω ηλεκτρικού ρεύματος λυόμενες (διασπόμενες) ουσίες.

Σημειωτέον ότι τα προϊόντα της ηλεκτρόλυσης δεν είναι πάντα τα αναμενόμενα από την ηλεκτρολυτική διάσταση. Πολλές φορές παρά των ηλεκτροδίων έχουμε **δευτερεύουσες αντιδράσεις** μεταξύ των ιόντων, των ηλεκτροδίων ή/και του διαλύτη. Οι αντιδράσεις αυτές καθορίζονται από την συγκέντρωση των επιμέρους ιόντων, την φύση των ηλεκτροδίων καθώς και του διαλύτη, αποτελούν δε αντικείμενο μελέτης ενός ξεχωριστού επιστημονικού κλάδου, της *Ηλεκτροχημείας*, στα εξειδικευμένα εγχειρίδια της οποίας και παραπέμπουμε κάθε ενδιαφερόμενο αναγνώστη.

3.6.4.1 Νόμοι της ηλεκτρόλυσης (Faraday)

Ο Faraday ανακάλυψε, πειραματικά, πρώτος τους ακόλουθους νόμους της ηλεκτρόλυσης:

1^{ος} νόμος του Faraday: η μάζα m της παρά των ηλεκτροδίων ηλεκτρολυτικά ελευθερούμενης ουσίας είναι ανάλογη του φορτίου Q , το οποίο μετακινείται μέσω του ηλεκτρολύτου:

$$m = AQ = AIt \quad [3.32]$$

όπου I = ένταση του (συνεχούς εννοείται) ρεύματος

t = χρόνος ροής του ρεύματος

Η σταθερή αναλογίας A καλείται **ηλεκτροχημικό ισοδύναμο** της αντίστοιχης ουσίας και ισούται (όπως προκύπτει άμεσα από την σχέση [3.32]) με την ανά μονάδα φορτίου ελευθερούμενη μάζα. Προκειμένου να εκφράσουμε το ηλεκτροχημικό ισοδύναμο συναρτήσει θεμελιωδέστερων παραμέτρων ξαναθυμίζουμε τους ακόλουθους ορισμούς:

Γραμμοάτομο/μόριο (mol) = ποσότητα σε γραμμάρια ίση αριθμητικά προς το ατομικό/μοριακό βάρος.

Γραμμοϊσοδύναμο = ποσότητα σε γραμμάρια ίση αριθμητικά προς το πηλίκο του ατομικού/μοριακού βάρους δια του σθένους.

Από τους δύο αυτούς ορισμούς συνάγεται, ότι σε ένα γραμμοϊσοδύναμο ενός Σ -σθένους ιόντος περιέχονται N_A/Σ ιόντα, έκαστο των οποίων μεταφέρει Σ στοιχειώδη ηλεκτρικά φορτία e (N_A - αριθμός του Avogadro= αριθμός σωματιδίων σε ένα mol σωματιδίων). Άρα σε γραμμοϊσοδύναμο ενός ιόντος περιέχονται πάντα $(N_A/\Sigma) \cdot \Sigma$ στοιχειώδη ηλεκτρικά φορτία e . Οπότε η ελευθέρωση ηλεκτρολυτικής ποσότητας ίσης με ένα γραμμοϊσοδύναμο συνεπάγεται πάντα την μετακίνηση φορτίου

$$F = N_A e = 96485 C / mol \quad (\text{σταθερή Faraday})$$

είδος της ουσίας. (**2^{ος} νόμος του Faraday**) ανεξάρτητα από το

Εάν λοιπόν στην σχέση [3.32] θέσουμε την μάζα m ίση προς ένα γραμμοϊσοδύναμο τότε το φορτίο θα ισούται με την σταθερή F του Faraday, οπότε για το ηλεκτροχημικό ισοδύναμο θα προκύψει:

$$[3.32] \rightarrow \frac{\text{ατομική μάζα}}{\Sigma} = A \cdot F \Rightarrow A = \frac{\text{ατομική μάζα}}{\Sigma \cdot F} \quad [3.33]$$

(A = ηλεκτροχημικό ισοδύναμο)

Αντικαθιστώντας την σχέση αυτή (η οποία -σημειωτέον- έχει προκύψει από τον συνδυασμό των δυο νόμων του Faraday) στην εξίσωση [3.32] παίρνουμε την ακόλουθη σχέση, η οποία αποτελεί την ποσοτική διατύπωση του **γενικευμένου νόμου του Faraday**:

$$m = \frac{\text{ατομική μάζα}}{\Sigma \cdot F} Q = \frac{\text{ατομική μάζα}}{\Sigma \cdot F} I \cdot t \quad [3.34]$$

όπου m = μάζα της παρά των ηλεκτροδίων ηλεκτρολυτικά ελευθερούμενης ουσίας

Σ = σθένος του ιόντος της ουσίας πριν την αποφόρτιση του παρά των ηλεκτροδίων

F = σταθερή του Faraday

Κλείνοντας την ενότητα των νόμων της ηλεκτρόλυσης σημειώνουμε, ότι από τον πρώτο νόμο ([3.32]) του Faraday προκύπτει άμεσα η ακόλουθη πρόταση, η οποία αναφέρεται πολλαπλώς (και στην διεθνή βιβλιογραφία) ως ξεχωριστός νόμος:

Οι μάζες m_1 και m_2 των ουσιών, οι οποίες ελευθερώνονται κατά την ηλεκτρόλυση δύο διαφορετικών ηλεκτρολυτών μέσω της διέλευσης του *ίδιου* ηλεκτρικού φορτίου συμπεριφέρονται όπως τα ηλεκτροχημικά τους ισοδύναμα:

$$\boxed{m_1 / m_2 = A_1 / A_2} \quad [3.35]$$

3.6.4.2 Ηλεκτρολυτική αγωγιμότητα

Χωρίς να υπεισέλθουμε σε αυστηρές ποσοτικές σχέσεις, οι οποίες θα μας απομάκρυναν αποφασιστικά από τους στόχους του παρόντος συγγράμματος, θα θέλαμε να κάνουμε κάποιες ποιοτικές επισημάνσεις, όσον αφορά στην εξάρτηση της ηλεκτρολυτικής αγωγιμότητας από διάφορους παράγοντες.

Προς τον σκοπό αυτό υποθέτουμε, ότι μέσα σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα επικρατεί ένα ομογενές ηλεκτροστατικό πεδίο. (Ένα τέτοιο πεδίο θα μπορούσε να δημιουργηθεί μεταξύ – και μακριά από τα άκρα τους- δύο αρκούντως εκτεταμένων, επιπέδων και παραλλήλων ηλεκτροδίων). Τότε κάθε ιόν δέχεται την επίδραση μιας σταθερής δύναμης $F = Q_{\text{ιον}} E$, όπου E είναι η ένταση του πεδίου και $Q_{\text{ιον}}$ το φορτίο του ιόντος. Κάτω από την επίδραση της σταθερής αυτής δύναμης το ιόν δεν διαγράφει επιταχυνόμενη κίνηση, αλλά αποκτά μια σταθερή οριακή ταχύτητα u . Το γεγονός αυτό οφείλεται στην δύναμη τριβής, η οποία αναπτύσσεται μεταξύ ιόντος και υγρού και η οποία είναι (Stokes) ανάλογη προς την ταχύτητα του ιόντος. Έτσι η δύναμη τριβής αυξάνει αρχικά με αυξανόμενη ταχύτητα, έως ότου γίνει ίση και αντίθετη προς την υπό του πεδίου ασκούμενη δύναμη F , οπότε επέρχεται κατάσταση δυναμικής ισορροπίας και η ταχύτητα του ιόντος αποκτά την οριακή της τιμή. Επειδή τώρα η δύναμη F είναι ανάλογη προς την ένταση E του πεδίου (βλ. παραπάνω), ανάλογη προς αυτήν θα είναι και η **οριακή ταχύτητα u** :

$$u = \kappa E \quad [3.36]$$

όπου $\kappa = \eta$ **ευκινησία του ιόντος**.

Βέβαια στην περίπτωση ενός ηλεκτρολύτου έχουμε δύο είδη ιόντων, τα οποία συμμετέχουν στην μεταφορά φορτίου, οπότε στην θέση της [3.36] θα έχουμε τις ακόλουθες δύο εξισώσεις:

$$u_+ = \kappa_+ E \quad [3.36\alpha]$$

$$u_- = \kappa_- E \quad [3.36\beta]$$

Σημειωτέον ότι οι ευκινησίες κ_+ και κ_- είναι γενικά διαφορετικές μεταξύ τους. Εξάλλου στις παραπάνω σχέσεις αναφερόμαστε στις *μέσες* τιμές των οριακών ταχυτήτων, οι οποίες δεν συμπίπτουν κατ' ανάγκη με τις στιγμιαίες ταχύτητες των ιόντων.

Εάν τώρα συμβολίσουμε με n_+ και n_- τις **αριθμητικές πυκνότητες**, και με Σ_+ και Σ_- τα **σθένη των κατιόντων και ανιόντων** αντίστοιχα, τότε παίρνουμε τις ακόλουθες πυκνότητες ρεύματος (βλ. κεφ. 3.1.1).

$$j_+ = e \Sigma_+ n_+ u_+ \stackrel{[3.36\alpha]}{=} e \Sigma_+ n_+ \kappa_+ E =: \gamma_+ E \quad [3.37]$$

$$j_- = -e \sum n_- u_- \stackrel{[3.36\beta]}{=} -e \sum n_- \kappa_- E =: \gamma_- E$$

όπου γ_+ και γ_- οι *ειδικές αγωγιμότητες των κατιόντων και ανιόντων*, αντίστοιχα.

Για την ολική επομένως πυκνότητα ρεύματος παίρνουμε:

$$j = j_+ + j_- = e(\sum_+ n_+ \kappa_+ - \sum_- n_- \kappa_-) E =: \gamma E \quad [3.38]$$

Βλέπουμε λοιπόν ότι η (ειδική) αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολύτου είναι ανάλογη προς τα σθένη, τις αριθμητικές πυκνότητες και τις ευκινησίες των κατιόντων και ανιόντων.

Για τον λόγο αυτό η αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών εξαρτάται επιπλέον από την συγκέντρωση του συγκεκριμένου ηλεκτρολυτικού διαλύματος καθώς και τον βαθμό διάστασης, μια και οι δύο αυτοί παράγοντες επωάζουν τόσο τις αριθμητικές πυκνότητες n_+ και n_- , όσο και τις ευκινησίες κ_+ και κ_- . Μάλιστα η ακριβής εξάρτηση είναι αρκετά πολύπλοκη. Εκείνο, το οποίο ισχύει γενικά, είναι, ότι

η ηλεκτρική αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών *αυξάνει* με αυξανόμενη θερμοκρασία.

Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στην αύξηση της ευκινησίας των ιόντων λόγω αύξησης της κινητικότητάς τους (μια και η θερμική κίνηση γίνεται εντονότερη) καθώς και λόγω ελάττωσης του συντελεστού ιξώδους του διαλύτη.

3.6.4.3 Εφαρμογές της ηλεκτρόλυσης

α) Βιομηχανική παραγωγή διαφόρων ουσιών, όπως **μετάλλων** (π.χ. Αλουμίνιο/Al, μαγνήσιο/Mg, νάτριο / Na), **αμετάλλων** (π.χ. υδρογόνο/H₂, οξυγόνο/O₂, χλώριο/Cl₂), ακόμη και διαφόρων **ανόργανων και οργανικών ενώσεων** (π.χ. υδροξείδιο του νατρίου/NaOH, υδροξείδιο του καλίου / KOH).

β) Βιομηχανικός καθαρισμός διαφόρων **μετάλλων από προσμίξεις**. Έτσι για παράδειγμα μέσω ηλεκτρόλυσης διαλύματος θεικού χαλκού ($CuSO_4 \leftrightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$) με άνοδο ηλεκτρόδιο από χημικώς παρασκευασμένο «μαύρο χαλκό», καθαρότητας 94-97%, και κάθοδο από λεπτή χάλκινη λαμαρίνα, παρασκευάζεται «καθαρός χαλκός» με ποσοστό καθαρότητας 99,95%. Συγκεκριμένα στην άνοδο τα άτομα του χαλκού αποβάλλουν δύο ηλεκτρόνια και εισέρχονται στο διάλυμα με την μορφή ιόντων Cu²⁺. Στην κάθοδο ιόντα Cu²⁺ παραλαμβάνουν δύο ηλεκτρόνια και καθιζάνουν ως κόκκινο, πυκνό ίζημα.

γ) Επιμετάλλωση αντικειμένων με σκοπό την προστασία τους ή την καλαισθητοποίηση τους. Το προς επικάλυψη αντικείμενο παίζει τον ρόλο της καθόδου του βολταμέτρου. Η άνοδος αποτελείται από το επικαλύπτων μέταλλο, ενώ ο ηλεκτρολύτης από διάλυμα άλατος του μετάλλου. Ως υλικά ανόδου χρησιμοποιούνται συνήθως τα μέταλλα νικέλιο / Ni, χαλκός / Cu, χρώμιο / Cr, ψευδάργυρος / Zn, χρυσός / Au και άργυρος / Ag, οπότε η διαδικασία επιμετάλλωσης χαρακτηρίζεται αντίστοιχα ως *επινικέλωση, επιχάλκωση, επιχρωμίωση, επιψευδαργύρωση, επιχρύσωση και επαργύρωση*.

γ) Γαλβανοπλαστική (από τον L. Galvani) ονομάζεται η αναπαραγωγή αντιγράφων διαφόρων αντικειμένων, όπως μεταλλίων, νομισμάτων, τυπογραφικών πλακών, δίσκων γραμμοφώνου, με τον ακόλουθο τρόπο: το κέρινο ομοίωμα του προς αντιγραφή αντικειμένου, αφού επικαλυφθεί με λεπτό στρώμα γραφίτη προκειμένου να καταστεί αγωγίμο, χρησιμοποιείται ως κάθοδος ενός βολταμέτρου. Η άνοδος αποτελείται από κάποιο μέταλλο (π.χ. χαλκό) και ο

ηλεκτρολύτης από το διάλυμα του αντιστοίχου άλατος, όπως και κατά την επιμετάλλωση. Αφού ηλεκτρολύσουμε, έως ότου το ομοίωμα (κάθοδος) επικαλυφθεί με στρώμα επιθυμητού πάχους, απομακρύνουμε το ομοίωμα μέσω θέρμανσης και παίρνουμε το αντίγραφο.

δ) Ηλεκτρολυτική στίλβωση επιφανειών εγγυάται πολύ λείες επιφάνειες. Το προς λείανση μεταλλικό αντικείμενο χρησιμοποιείται ως άνοδος γαλβανομέτρου. Οι ανωμαλίες της επιφάνειας απομακρύνονται (με την μορφή κατιόντων τα οποία διαλύονται στον ηλεκτρολύτη) κατά προτίμηση, λόγω του αυξημένου πεδίου, το οποίο συνεπάγονται. Σημειωτέον, ότι με τον τρόπο αυτό καθαρίζονται και οι **δυσπρόσιτες οπές μεταλλικών εξαρτημάτων** από τα υπολείμματα διάνοιξής τους.

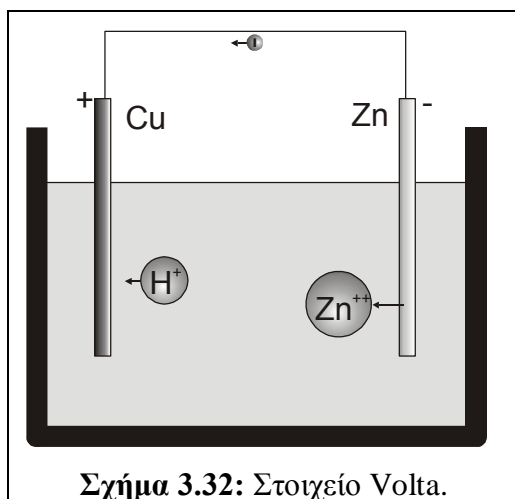
ε) Ανοδική οξείδωση ονομάζεται η επικάλυψη της επιφάνειας ενός μεταλλικού αντικείμενου, το οποίο παίζει τον ρόλο της ανόδου του βολταμέτρου, μέσω στρώματος οξειδίου, με την βοήθεια του παρά της ανόδου εκλυόμενου οξυγόνου. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται, επί παραδείγματι, στην περίπτωση του αλουμινίου, το οποίο, αφού επικαλυφθεί με στρώμα οξειδίου πάχους 0,02 mm, καθίσταται άκρως ανθεκτικό έναντι των καιρικών συνθηκών, του θαλασσινού ύδατος, πολλών οξέων και βάσεων. Μέσω ανοδικής οξείδωσης επιτυγχάνεται εξάλλου η ηλεκτρική μόνωση καλωδίων εξ αλουμινίου.

3.6.4.4 Ηλεκτροχημικά στοιχεία – τάση επαφής μεταξύ μετάλλου και ηλεκτρολύτη

Όταν βυθίσουμε ένα μέταλλο μέσα σ' έναν ηλεκτρολύτη, τότε ορισμένα από τα θετικά ιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος του μετάλλου μεταβαίνουν (π.χ. λόγω θερμικής κίνησης) στο διάλυμα, αφήνοντας πίσω τους τόσα ελεύθερα ηλεκτρόνια, όσα και το σθένος τους. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ο μεν ηλεκτρολύτης να φορτίζεται θετικά το δε μέταλλο αρνητικά. Έτσι μεταξύ μετάλλου και διαλύματος αρχίζει να δημιουργείται μια τάση, η οποία αντιτίθεται στην παραπέρα μετάβαση θετικών ιόντων από το μέταλλο στο διάλυμα. Το μέγεθος της (**ηλεκτρολυτικής**, όπως - ανεπιτυχώς κατά την γνώμη μας - συνήθως ονομάζεται στην ελληνική βιβλιογραφία) **τάσεως** αυτής εξαρτάται από το είδος του μετάλλου και του ηλεκτρολύτη, την συγκέντρωση ιόντων (λόγω ηλεκτρολυτικής διάστασης) στον ηλεκτρολύτη και την θερμοκρασία. Σε όσες περιπτώσεις δεν έχουμε αποφόρτιση του μετάλλου μέσω κάποιας αναγωγικής αντίδρασης, η τάση αυτή λαμβάνει πολύ σύντομα μια μέγιστη τιμή, η οποία επιφέρει κατάσταση δυναμικής ισορροπίας: ο αριθμός των εισερχομένων στο διάλυμα ιόντων ισούται με τον αριθμό των ιόντων, τα οποία επιστρέφουν εις αυτό, οπότε η παραπέρα διάλυση σταματάει. Αυτός είναι π.χ. ο λόγος, για τον οποίο τα μεν μέταλλα είναι ουσιαστικά αδιάλυτα στο νερό τα δε άλατα τους διαλυτά: στην περίπτωση των αλάτων, τα οποία είναι ιοντικές ενώσεις, διαλύονται ταυτόχρονα τόσο τα θετικά όσο και τα αρνητικά ιόντα, εκ των οποίων αποτελούνται, οπότε δεν δημιουργείται η παραπάνω **τάση επαφής**.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, αν βυθίσουμε δύο διαφορετικά μεταλλικά ηλεκτρόδια σ' ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, τότε μεταξύ έκαστου ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη αναπτύσσεται η αντίστοιχη τάση επαφής. Συνδέοντας τα δύο ηλεκτρόδια με ένα βολτάμετρο μπορούμε να μετρήσουμε την διαφορά των δύο τάσεων επαφής. Η τάση αυτή μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων έχει σαν αποτέλεσμα την διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσω ενός αγωγού, ο οποίος συνδέει τα δύο ηλεκτρόδια μεταξύ τους. Επομένως

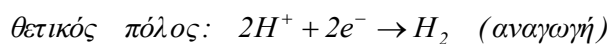
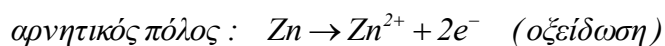
μια διάταξη αποτελούμενη από δύο διαφορετικά μέταλλα («μεταλλικά ηλεκτρόδια») βυθισμένα εντός ενός ηλεκτρολύτη λειτουργεί ως ηλεκτρική πηγή και ονομάζεται **βολταϊκό στοιχείο** (κοινώς **μπαταρία**).



Σχήμα 3.32: Στοιχείο Volta.

Η παραπάνω ονομασία καθιερώθηκε προς τιμήν του ιταλού φυσικού Volta, ο οποίος κατασκεύασε περί το 1800 τις πρώτες ισχυρές ηλεκτρικές πηγές, χρησιμοποιώντας πλάκες χαλκού/Cu και ψευδαργύρου/Zn βυθισμένες εντός αραιού διαλύματος θειικού οξέως/ H_2SO_4 . Πρόκειται για το λεγόμενο **στοιχείο Volta** : Ο ψευδάργυρος είναι ευδιαλυτότερος του χαλκού με αποτέλεσμα την δημιουργία τάσεως μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, οποία ανέρχεται σε ένα περίπου Volt. Όταν συνδέσουμε μέσω ενός αγωγού τα δύο ηλεκτρόδια η τάση αυτή οδηγεί τα επί της πλακός του ψευδαργύρου συγκεντρωμένα ηλεκτρόνια προς εκείνη του χαλκού. Έχουμε λοιπόν τότε μια ηλεκτρική πηγή ηλεκτρεγερτικής δύναμης ενός περίπου Volt, αρνητικός πόλος της οποίας είναι ο ψευδάργυρος και θετικός ο χαλκός.

Η κατά τη λειτουργία του στοιχείου αποδιδόμενη ηλεκτρική ενέργεια, προέρχεται από τη χημική αντίσταση, η οποία ελευθερώνεται κατά τις παρά των ηλεκτροδίων εξελισσόμενες χημικές (οξειδοαναγωγικές ακριβέστερα) αντιδράσεις:



Στα βολταϊκά λοιπόν **στοιχεία έχουμε μετατροπή χημικής σε ηλεκτρική ενέργεια** εξ ου και ο χαρακτηρισμός τους και ως **ηλεκτροχημικά στοιχεία**

Η ανωτέρω επιδράσεις έχουν σαν αποτέλεσμα την σταδιακή φθορά του ηλεκτροδίου εκ ψευδαργύρου και τη μετατροπή του αρχικού διαλύματος του θειικού οξέως ($2H^{+}$, SO_4^{2-}) σε διάλυμα θειικού ψευδαργύρου (Zn^{2+} , SO_4^{2-}).

3.6.4.5 Πόλωση των ηλεκτροδίων

Στο στοιχείο του Volta μέρος του ελευθερουμένου υδρογόνου προσφυάται επί του χάλκινου ηλεκτροδίου, το οποίο επικαλύπτεται κατ' αυτό τον τρόπο με ένα πολύ λεπτό στρώμα αερίου υδρογόνου. Το *μονωτικό* αυτό στρώμα εμποδίζει την αποφόρτιση των ιόντων υδρογόνου τα οποία συσσωρευόμενα ελαττώνουν την ΗΕΔ του στοιχείου, μια και δημιουργούν εντός του ηλεκτρολύτου ένα πεδίο, φοράς αντίθετης προς την αρχικώς επικρατούσα. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την σταδιακή μείωση του ρεύματος, το οποίο και μηδενίζεται μέσα σε λίγο χρόνο. Σημειωτέον ότι το ρεύμα επανέρχεται στην αρχική του τιμή, αν αναταράξουμε καλά το στοιχείο, για να ξαναμειωθεί στην συνέχεια, οπότε το φαινόμενο επαναλαμβάνεται εκ νέου.

Η παραπάνω αλλοίωση της φύσεως της επιφάνειας επαφής μεταξύ ηλεκτροδίων και ηλεκτρολύτη καλείται **πόλωση των ηλεκτροδίων** (και δεν πρέπει να συγχέεται επ' ουδενί με την *πόλωση των διηλεκτρικών*).

Η πόλωση των ηλεκτροδίων έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή της αρχικώς μεταξύ των ηλεκτροδίων επικρατούσας τάσης. Στην περίπτωση δε ενός βολταϊκού στοιχείου μέσω της πολώσεως των ηλεκτροδίων δημιουργείται αντιηλεκτρεγερτική δύναμη, η οποία τείνει να μη-

δενίσει την αρχικώς μεταξύ των ηλεκτροδίων επικρατούσα τάση. Ως εκ τούτου η πόλωση των ηλεκτροδίων ενός βολταϊκού στοιχείου είναι ανεπιθύμητη και εμποδίζεται με **αντιπολωτικά μέσα**: Επειδή συνήθως έχουμε έκλυση υδρογόνου παρά της ανόδου, εμποδίζουμε την πόλωση περιβάλλοντας την άνοδο με κάποιο ισχυρό οξειδωτικό μέσο (π.χ. MnO_2), το οποίο δεσμεύει το υδρογόνο. Με τον τρόπο αυτό μεταβάλλουμε ένα αρχικά **ασταθές ηλεκτροχημικό στοιχείο** σε **σταθερό**.

Πόλωση των ηλεκτροδίων έχουμε και **κατά την ηλεκτρόλυση**, όπου τα αρχικώς συνήθως όμοια ηλεκτρόδια πολώνονται μετά από λίγο, οπότε καθίστανται ανόμοια. Δημιουργείται έτσι ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, του οποίου η ΗΕΔ έχει φορά αντίθετη προς την ΗΕΔ της πηγής, η οποία παρέχει την για την ηλεκτρόλυση απαιτούμενη ηλεκτρική ισχύ. Η εν λόγω πόλωση των ηλεκτροδίων του βολταμέτρου έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του ρεύματος και είναι ως εκ τούτου επίσης ανεπιθύμητη.

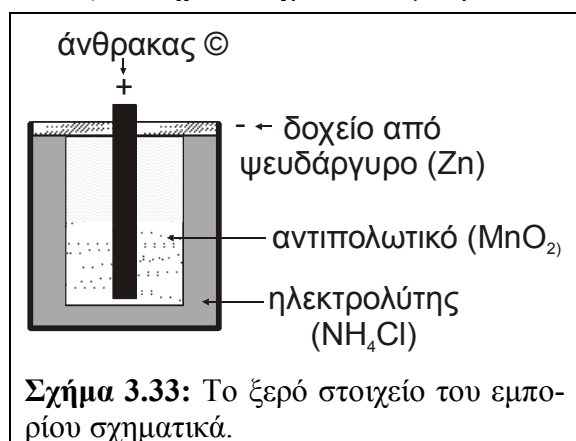
Το ανεπιθύμητο - στην περίπτωση ενός βολταϊκού στοιχείου ή ενός βολταμέτρου- φαινόμενο της πόλωσης των ηλεκτροδίων, επιτρέπει από την άλλη την δημιουργία πολύ χρήσιμων, επαναφορτιζομένων ηλεκτρικών πηγών, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως **συσσωρευτές**: Δύο αρχικώς όμοια ηλεκτρόδια καθίστανται εκ των υστέρων ανόμοια, μέσω του φαινομένου της πολώσεως το οποίο προκαλείται από προϊόντα της ηλεκτρόλυσης του ηλεκτρολύτη, μέσα στον οποίο είναι βυθισμένα τα δύο ηλεκτρόδια. Η εν λόγω ηλεκτρόλυση πραγματοποιείται **κατά την φόρτιση του συσσωρευτή** μέσω σύνδεσής του με εξωτερική ηλεκτρική πηγή, οπότε μέσω των συγκεκριμένων (οξειδοαναγωγικών) χημικών αντιδράσεων, οι οποίες προκαλούν την πόλωση, έχουμε μετατροπή ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική. Η παραπάνω πόλωση των ηλεκτροδίων έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός συστήματος δύο **ανόμοιων** ηλεκτροδίων βυθισμένων εντός του ίδιου ηλεκτρολύτη, δηλαδή μιας ηλεκτροχημικής πηγής. **Κατά την εκφόρτιση του συσσωρευτή** μέσω σύνδεσης με εξωτερικό κύκλωμα έχουμε μετατροπή της αποταμειωθείσας χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, μέσω αντίστροφων χημικών αντιδράσεων, οι οποίες τείνουν να εξομοιώσουν εκ νέου τα ηλεκτρόδια. Η αναστρεψιμότητα αυτή των (ηλεκτρο-)χημικών αντιδράσεων είναι και η κύρια διαφορά μεταξύ ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου και ενός συσσωρευτή.

Τα παραπάνω θα γίνουν περισσότερο κατανοητά στην επόμενη παράγραφο, όπου παραθέτουμε μερικά αντιπροσωπευτικά

Παραδείγματα ηλεκτροχημικών στοιχείων και συσσωρευτών:

συσσωρευτών:

α) Το ξηρό στοιχείο του εμπορίου αποτελεί παραλλαγή του στοιχείου του Leclanche. Ως



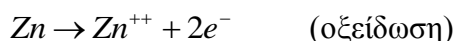
Σχήμα 3.33: Το ξηρό στοιχείο του εμπορίου σχηματικά.

ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl), το οποίο αναμιγνύεται με ρινίσματα ξύλου προκειμένου να καταστεί παχύρρευστο («ξηρό»), ώστε η χρήση του στοιχείου να μην συνοδεύεται από διαρροές. Μέσα στον ηλεκτρολύτη είναι βυθισμένο το θετικό ηλεκτρόδιο (βλ. σχ. 3.33), το οποίο αποτελείται από άνθρακα (C), και περιβάλλεται από αντιπολωτικό υπεροξείδιο του μαγγανίου (MnO_2). Το αρνητικό ηλεκτρόδιο αποτελείται από ψευδάργυρο (Zn) και είναι διαμορφωμένο έτσι, ώστε να αποτελεί συγχρό-

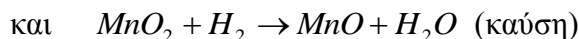
νως και το περίβλημα του στοιχείου.

Παρά των ηλεκτροδίων λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες χημικές αντιδράσεις:

αρνητικό ηλεκτρόδιο:



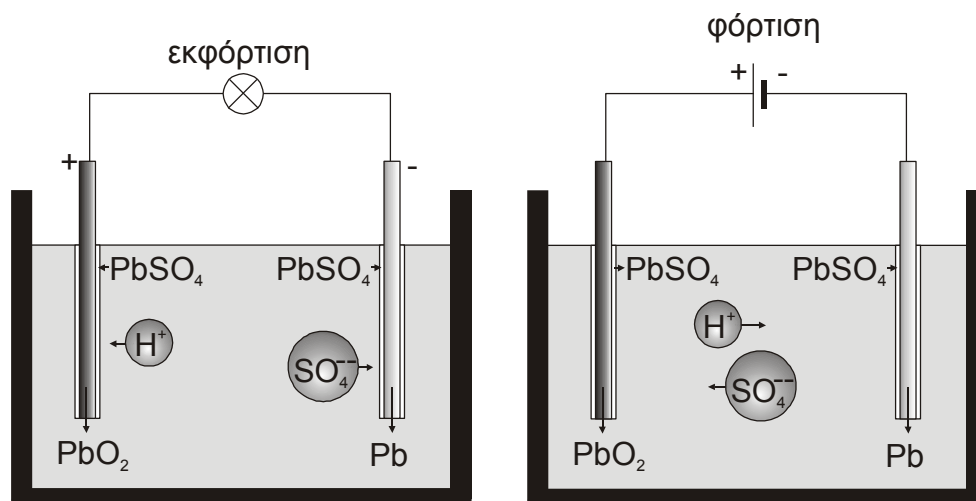
θετικό ηλεκτρόδιο:



Οι παραπάνω αντιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα την σταδιακή μετατροπή του διαλύματος του χλωριούχου αμμωνίου (NH_4^{+} , Cl^{-}) σε διάλυμα χλωριούχου ψευδαργύρου (Zn^{++} , 2Cl^{-}).

Η ΗΕΔ του στοιχείου ανέρχεται σε 1,5 Volts.

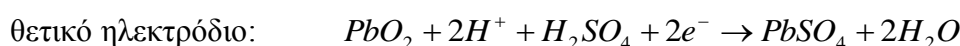
β) Ο συσσωρευτής μολύβδου αποτελεί την πιο διαδεδομένη μορφή συσσωρευτή. Αποτελείται από κατάλληλο δοχείο, το οποίο περιέχει διάλυμα θεικού οξέος (H_2SO_4), εντός του οποίου είναι βυθισμένα δύο συστήματα πλακών, από μολύβδο (Pb) και διοξείδιο του μολύβδου (PbO_2), τα οποία αποτελούν το αρνητικό και θετικό ηλεκτρόδιο αντίστοιχα.



Σχήμα 3.34: Εκφόρτιση και φόρτιση συσσωρευτού μολύβδου σχηματικά. Το στρώμα του θεικού μολύβδου (PbSO_4) σχηματίζεται κατά την εκφόρτιση και απομακρύνεται κατά την φόρτιση.

Όταν τα δύο ανόμοια ηλεκτρόδια (πόλοι) του συσσωρευτή συνδεθούν με εξωτερικό κύκλωμα (βλ. σχ.3.34), ο συσσωρευτής λειτουργεί ως πηγή ηλεκτρικού ρεύματος, κατά την διάρκεια του οποίου πραγματοποιούνται οι ακόλουθες χημικές αντιδράσεις παρά των ηλεκτροδίων:

εκφόρτιση:



Βλέπουμε λοιπόν, ότι τα δύο αρχικώς ανόμοια ηλεκτρόδια τείνουν να εξομοιωθούν κατά την εκφόρτιση, ενώ συγχρόνως δαπανάται θεικό οξύ με αποτέλεσμα την αραιώση του διαλύματος.

Αν συνδέσουμε τον συσσωρευτή με εξωτερική πηγή (βλ. σχ. 3.34), οι παραπάνω χημικές αντιδράσεις αντιστρέφονται, με αποτέλεσμα την αποθήκευση μέρους της προσφερόμενης από την πηγή ηλεκτρικής ενέργειας υπό μορφή χημικής:

φόρτιση:



Λόγω των παραπάνω αντιδράσεων, τα ηλεκτρόδια καθίστανται εκ νέου ανόμοια, ενώ παράγεται θεϊκό οξύ, οπότε το διάλυμα ξανααπυκνώνει.

Ένα από τα βασικότερα χαρακτηριστικά ενός συσσωρευτή είναι η **χωρητικότητα** του, το συνολικό δηλαδή ηλεκτρικό φορτίο το οποίο μπορεί να αποδώσει ένας πλήρως φορτισμένος συσσωρευτής. Η χωρητικότητα μετράται σε **αμπερώρια** ($1\text{Ah} = 1\text{A} \cdot 3600\text{s} = 3600\text{C}$). Προκειμένου να αποφεύγονται βλάβες, οι οποίες μειώνουν την διάρκεια ζωής ενός συσσωρευτή, δεν πρέπει να εκμεταλλευόμαστε πέραν του 10 ~ 12% της χωρητικότητας του.

3.6.5 Θερμοηλεκτρικό φαινόμενο

Προκειμένου να απομακρύνουμε ένα «ελεύθερο» ηλεκτρόνιο **από ένα μέταλλο πρέπει** να του προσφέρουμε το λεγόμενο **έργο εξόδου**

Το έργο εξόδου εξαρτάται από την φύση του μετάλλου (βλ. Πίνακα 3.6.4α) και μπορεί να προσφερθεί με διάφορους τρόπους:

α) με μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, οπότε το φαινόμενο της εξόδου χαρακτηρίζεται ως **φωτοεκπομπή**.

β) με θέρμανση → **θερμιονική εκπομπή**.

γ) με επίδραση ηλεκτρικού πεδίου → **εκπομπή πεδίου**

δ) με βομβαρδισμό σωματιδίων → **εκπομπή κρούσεως**.

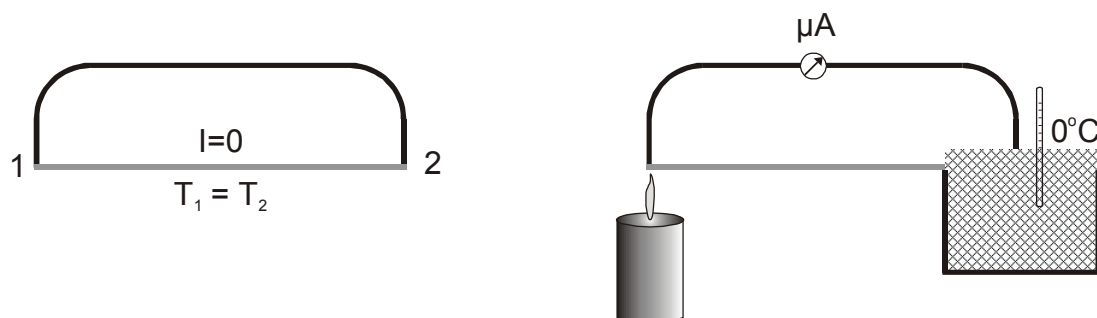
Πίνακας 3.6.4α: Έργο εξόδου διαφόρων μετάλλων	
Άργυρος (Ag)	4,05 eV
Μολυβδαίνιο (Mo)	4,16 eV
Χαλκός (Cu)	4,39 eV
Βολφράμιο (W)	4,54 eV

Εκτός από τους παραπάνω «άμεσους» υπάρχει και ένας «έμμεσος» τρόπος να απομακρύνουμε ελεύθερα ηλεκτρόνια από ένα μέταλλο ή μεταλλικό κράμα: να το φέρουμε σε επαφή με ένα άλλο μέταλλο ή μεταλλικό κράμα. Συγκεκριμένα όταν δύο μέταλλα ή μεταλλικά κράματα

έλθουν σε επαφή, τότε πολλά από ελεύθερα ηλεκτρόνια, τα οποία μεταπηδούν - λόγω στατιστικώς αυξημένης θερμικής ενέργειας από το μέταλλο με το μικρότερο σ' εκείνο με το μεγαλύτερο έργο εξόδου, «παγιδεύονται σ' αυτό: πολύ πιο δύσκολα αποκτούν τόση κινητική ενέργεια, όση απαιτείται για την υπερνίκηση του αυξημένου έργου εξόδου. Εξαιτίας του γεγονότος τούτου, το μέταλλο φορτίζεται θετικά και το άλλο αρνητικά. Έτσι μεταξύ των δύο μετάλλων εμφανίζεται διαφορά δυναμικού, η λεγόμενη **τάση επαφής**. Παρ' όλα ταύτα, αν συνδέσουμε τα δύο μέταλλα σε ένα κλειστό κύκλωμα (→ δύο επαφές / βλ. σχ.3.35) δεν έχουμε ηλεκτρικό ρεύμα επειδή οι δύο τάσεις επαφής είναι ίσες και αντίθετες.

Γενικεύοντας παίρνουμε το **νόμο του Volta**:

Σε κάθε κλειστό κύκλωμα αποτελούμενο από διάφορα μέταλλα ή κράματα μετάλλων το άθροισμα των τάσεων επαφής ισούται με μηδέν, όταν όλες οι επαφές έχουν την ίδια θερμοκρασία.



Σχήμα 3.35: Όταν οι δύο επαφές έχουν την ίδια θερμοκρασία (αριστερά) δεν έχουμε ρεύμα, αν όμως οι δύο επαφές έχουν διαφορετική θερμοκρασία (δεξιά), τότε έχουμε ρεύμα εξαιτίας της θερμοηλεκτρικής τάσης.

Σημειωτέον, ότι η παραπάνω πρόταση συμφωνεί και με την αρχή διατηρήσεως της ενέργειας μια και το κύκλωμα δεν περιλαμβάνει πηγή ενέργειας οποιασδήποτε μορφής, οπότε - αν διαρρέετο από ρεύμα- θα αποτελούσε αεικίνητο πρώτου είδους.

Αν οι επαφές έχουν διαφορετικές θερμοκρασίες (βλ. σχ.3.35), τότε η τάση της θερμότερης επαφής είναι μεγαλύτερη: στην εν λόγω περιοχή τα ελεύθερα ηλεκτρόνια έχουν αυξημένη κινητική ενέργεια, έτσι αυξάνει ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων, τα οποία μεταπηδούν και παγιδεύονται στο μέταλλο με το μεγαλύτερο έργο εξόδου. Μεταξύ των δύο επαφών επικρατεί διαφορά δυναμικού, η οποία καλείται **θερμοηλεκτρική τάση** και ισούται με την διαφορά των δύο τάσεων επαφής. Λόγω της θερμοηλεκτρικής αυτής τάσης το κύκλωμα των δύο μετάλλων διαρρέεται από ρεύμα και καλείται **θερμοστοιχείο**.

Το φαινόμενο της εμφάνισης της θερμοηλεκτρικής τάσης μεταξύ των επαφών δύο διαφορετικών μετάλλων, όταν οι επαφές έχουν διαφορετική θερμοκρασία, καλείται **θερμοηλεκτρικό φαινόμενο** ή **φαινόμενο Seebeck**.

Η θερμοηλεκτρική τάση U_g εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία των δύο επαφών και το ζεύγος των μετάλλων. Για πολλά δε πρακτικά ενδιαφέροντα ζεύγη μετάλλων και θερμοκρασιακές περιοχές (βλ. Πίνακα 3.6.4β) η εξάρτηση της θερμοηλεκτρικής τάσης από την θερμοκρασία είναι (σχεδόν) γραμμική

$$U_g = \kappa \Delta T \quad [3.39]$$

Ο συντελεστής κ (το πηλίκο δηλαδή της θερμοηλεκτρικής τάσης προς την διαφορά θερμοκρασίας ΔT μεταξύ των δυο επαφών) καλείται **θερμοδύναμη**.

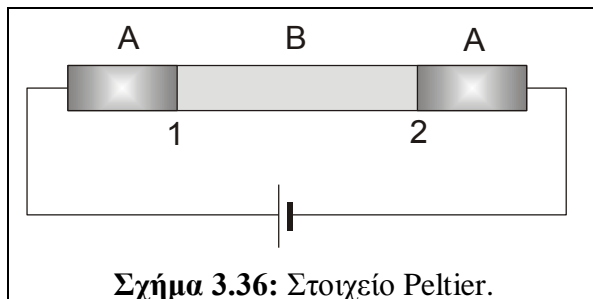
Πίνακας 3.6.4β: Τιμές θερμοδύναμης διαφόρων θερμοστοιχείων			
Θερμοστοιχείο	κ ($\mu\text{V/K}$)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	μέγιστη θερμοκρασία επαφής
Χαλκός/Κωνσταντάνη	42,5	0 ~ 100	+400 $^{\circ}\text{C}$
Σίδηρος/Κωνσταντάνη	53,7	0 ~ 200	+700 $^{\circ}\text{C}$

Νίκελιο/Χρωμιονικέλιο	41,3	0 ~ 1000	+1000 °C
Πλάτινα/Πλατίνα-Ρόδιο	9,6	0 ~ 1000	+1300 °C
Ιρίδιο/Ιρίδιο - Ρήνιο	17	0 ~ 2000	+2000 °C

Εφαρμογές: Τα θερμοστοιχεία χρησιμοποιούνται για την μέτρηση θερμοκρασιών μεταξύ - 200 °C και +2000 °C (Για υψηλότερες θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται θερμοστοιχεία από Ιρίδιο, Βολφράμιο και Ρήνιο). Προς τον σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται θερμοστοιχεία με την μορφή δύο λεπτών, κολλημένων στα άκρα τους συρμάτων. Το ένα άκρο κρατείται σε σταθερή, γνωστή θερμοκρασία (π.χ. εντός τηκομένου πάγου), ενώ το άλλο φέρεται σε επαφή με το αντικείμενο, του οποίου την θερμοκρασία θέλουμε να μετρήσουμε. Πλεονέκτημα τέτοιων θερμομέτρων είναι η μεγάλη τους ευαισθησία και η μικρή αδράνεια ένδειξης, η οποία οφείλεται στην μικρή τους θερμοχωρητικότητα. Ιδιαίτερα υψηλή θερμοδύναμη παρουσιάζουν *ημιαγωγίμα* θερμοστοιχεία. Επί παραδείγματι θερμοστοιχεία από τελλουρίδιο του μολύβδου και αντιμονίδιο του ψευδαργύρου έχουν θερμοδύναμη 180μV/K και μπορούν να χρησιμοποιηθούν μέχρι και τους 600 °C. Τα θερμοστοιχεία αυτά χρησιμοποιούνται και ως **πηγές τάσης** σε δορυφόρους και καλούνται **θερμογεννήτριες**. Ο βαθμός απόδοσής τους είναι περίπου 8%.

3.6.5.1 Φαινόμενο Peltier

Το φαινόμενο Peltier είναι η αντιστροφή του θερμοηλεκτρικού φαινομένου: Όταν το κύκλωμα του σχήματος 3.36 («στοιχείο Peltier») διαρρέεται από ρεύμα, τότε μεταξύ των δύο επαφών των μετάλλων A και B αναπτύσσεται διαφορά θερμοκρασίας. Ποια εκ των δύο επαφών θερμαίνεται και ποια ψύχεται, εξαρτάται από την φορά του ρεύματος. Συγκεκριμένα ψύχεται, εκείνη η επαφή, η οποία θα έπρεπε να θερμαίνεται, προκείμενου να έχουμε ρεύμα ίδιας φοράς, αν απομακρύνουμε την πηγή και χρησιμοποιούσαμε την διάταξη ως θερμοστοιχείο.



Σχήμα 3.36: Στοιχείο Peltier.

Η θεωρητική ερμηνεία του φαινομένου είναι εξαιρετικά πολύπλοκη και ως εκ τούτου έξω από όρια του παρόντος συγγράμματος. Όπως όμως προκύπτει από το πείραμα, η απαγόμενη στην ψυχόμενη και (πέραν της θερμότητας Joule) εκλυόμενη στην θερμαινόμενη επαφή θερμότητα Q δίδεται από την σχέση:

$$Q = \Pi \cdot I \cdot t \quad [3.40]$$

όπου Π = «**συντελεστής Peltier**». Η τιμή του κυμαίνεται μεταξύ 0,5 και 5 mJ/(As), είναι δε μια χαρακτηριστική για τα δύο μέταλλα συνάρτηση της θερμοκρασίας.

I = ένταση του ρεύματος,

t = χρόνος.

Εφαρμογές: Κατάλληλα διαμορφωμένα στοιχεία Peltier χρησιμοποιούνται για την ψύξη μικρών αντικειμένων μέχρι και τους 50 K. Η ψυκτική τους ισχύς μπορεί να ρυθμίζεται αδιαβάθμητα, δεν χρειάζονται συντήρηση, έχουν μακρά διάρκεια ζωής και δεν χρησιμοποιούν ψυκτικό ρευστό.