

# MATERIAŁY PRZEWODZĄCE

## Klasyczna teoria przewodnictwa elektrycznego metali

- ruchu elektronów swobodnych w metalu lub stopie
- rdzenie atomowe i „gaz elektronowy”
- elektrony - cząstki o określonej masie i objętości, obdarzone ładunkiem elektrycznym ujemnym,
- prosty opis zachowania elektronów w polu elektrycznym spowodowanym napięciem między końcami przewodnika
- siła pola  $F$  powoduje ruch jednostajnie przyspieszony elektronów
- wartość siły  $F$  zależy od wartości ładunku  $e$  elektronu i natężenia pola elektrycznego  $E$ , zgodnie z zależnością:

$$F = eE$$

- elektrony zderzają się z rdzeniami atomowymi
- tracą swój pęd
- częstość zderzeń:  $\nu$  razy na sekundę
- siła  $T$  hamująca ruch elektronu zależy od średniej prędkości elektronu  $v$  i jego masy  $m$
- siła  $T$  jest równa średniemu pędowi traconemu przez elektron w czasie jednej sekundy:

$$T = mv\nu$$

- w stanie ustalonym siły  $F$  i  $T$  równoważą się:

$$eE = mv\nu$$

- średnia prędkość elektronu :

$$v = \frac{e}{m\nu} E$$

- znając ładunek  $e$  elektronu oraz liczbę  $n$  swobodnych elektronów w jednostce objętości przewodnika, a także ich średnią prędkość  $v$ , można obliczyć gęstość prądu płynącego przez ten przewodnik:

$$j = nev$$

- po podstawieniu zależności na  $v$ :

$$j = \frac{ne^2}{m\nu} E$$

- zamiast częstością zderzeń elektronów  $\nu$  można posługiwać się jej odwrotnością - średnim czasem między zderzeniami  $\tau$ , stąd:

$$j = \frac{ne^2\tau}{m} E$$

- po podzieleniu obu stron przez  $E$ :

$$\gamma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

- jednostka konduktywności;

$$1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}, \text{ gdzie } 1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$$

- dla przewodów o długości w metrach i powierzchni przekroju poprzecznego w milimetrach:

$$1 \frac{\text{m}}{\Omega \text{mm}^2} = 10^6 \frac{\text{S}}{\text{m}} = 1 \frac{\text{MS}}{\text{m}}$$

- odwrotnością konduktywności jest rezystywność:

$$\rho = \frac{1}{\gamma} = \frac{m}{ne^2\tau}$$

- jednostka rezystywności:

$$1 \Omega \text{m}$$

- dla przewodów o długości w metrach i powierzchni przekroju poprzecznego w milimetrach:

$$1 \frac{\Omega \text{mm}^2}{\text{m}} = 10^{-6} \Omega \text{m} = 1 \mu\Omega \text{m}$$

- dla miedzi stosowanej na przewody elektryczne:

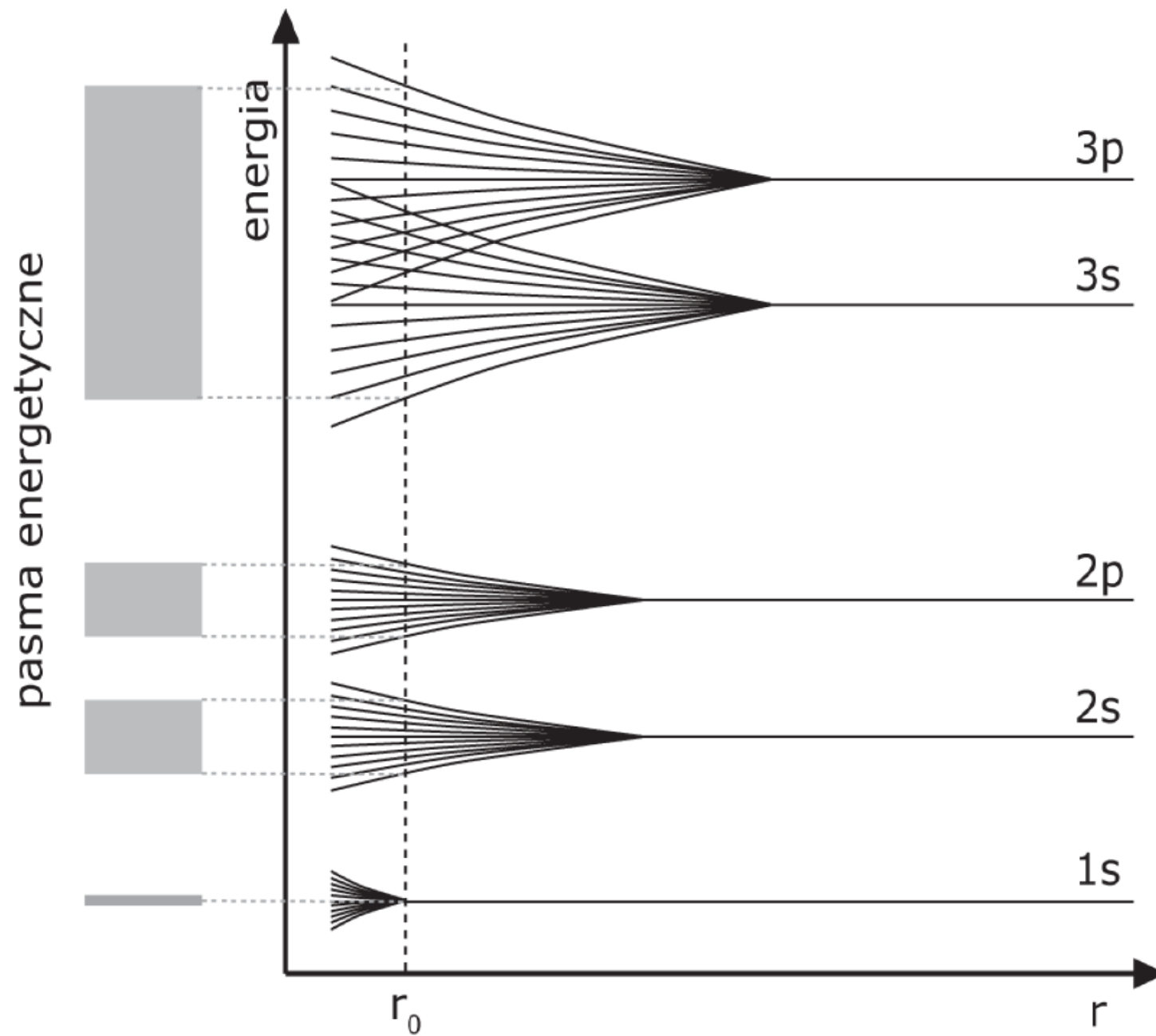
$$\gamma_{\text{Cu}} = 58 \frac{\text{MS}}{\text{m}} = 58 \frac{\text{m}}{\Omega \text{ mm}^2}$$

$$\rho_{\text{Cu}} = 0,01724 \mu\Omega \text{ m} = 0,01724 \frac{\Omega \text{ mm}^2}{\text{m}}$$

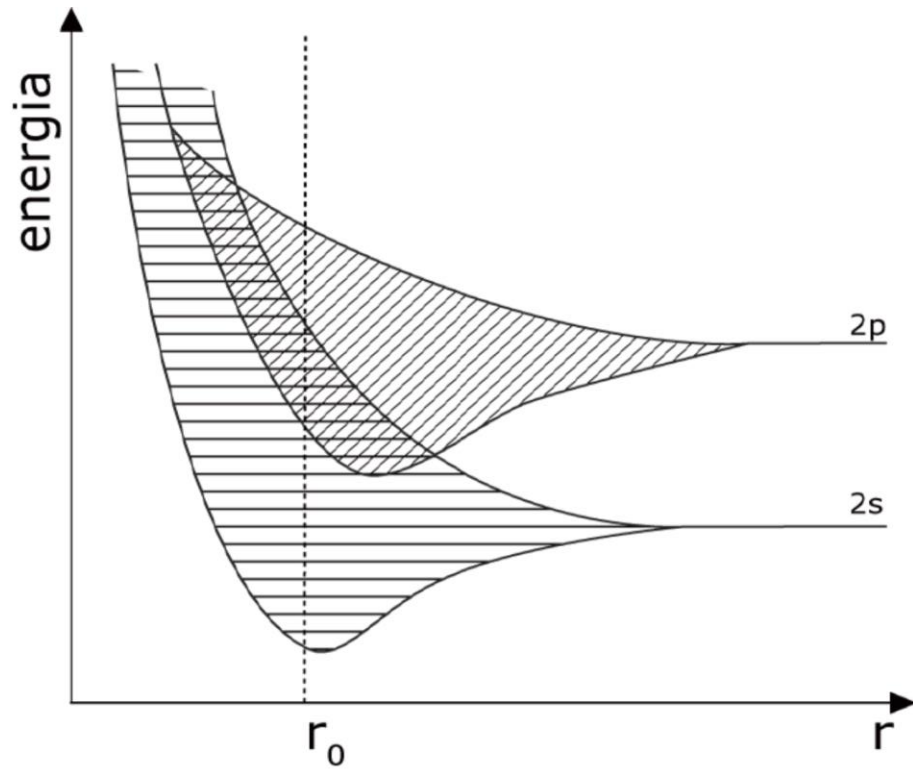
## Pasmowa teoria przewodnictwa elektrycznego

### kwantowa teoria ciała stałego:

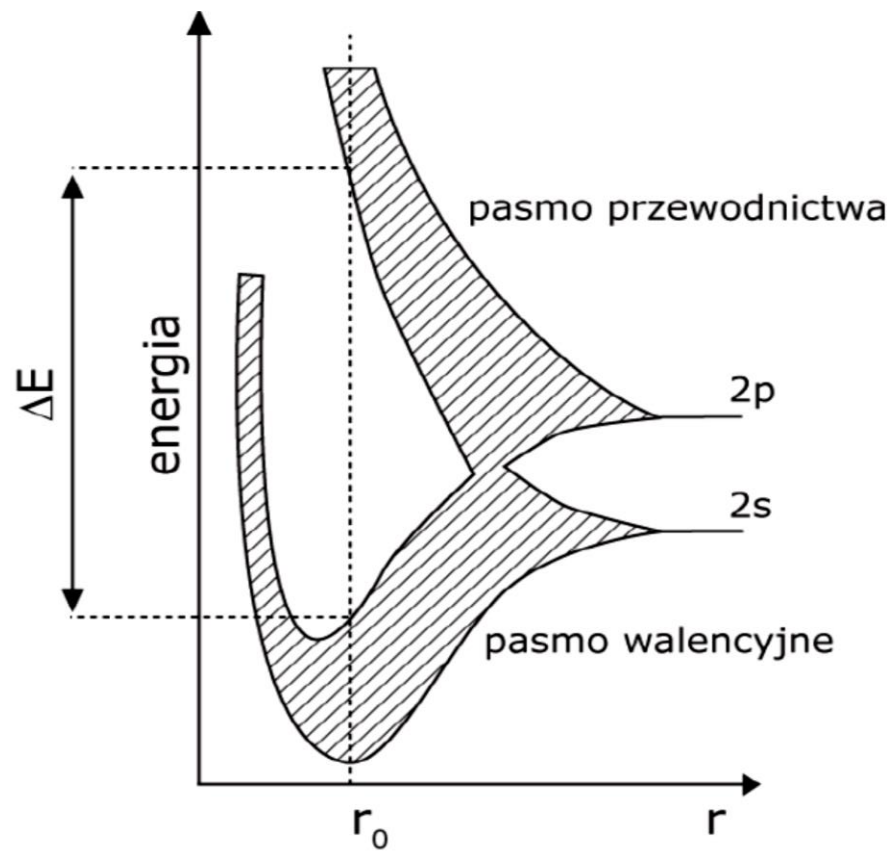
- krążące wokół jądra elektrony mogą zajmować dyskretne poziomy energetyczne, z których składają się pasma energetyczne
- pasmo walencyjne i pasmo przewodnictwa
- rozdzielone pasmem zabronionym w przypadku dielektryków i półprzewodników
- szerokość energetyczna pasma jest rzędu kilku elektronowoltów
- dyskretne poziomy energetyczne generowane przez atomy
- liczba poziomów dozwolonych równa liczbie atomów w materiale
- w  $1 \text{ cm}^3$  materiału:  $10^{22} \dots 10^{23}$  atomów
- wolne elektrony należą do całej próbki materiału
- zasada Pauliego



Rozszczepienie poziomów energetycznych w pasma

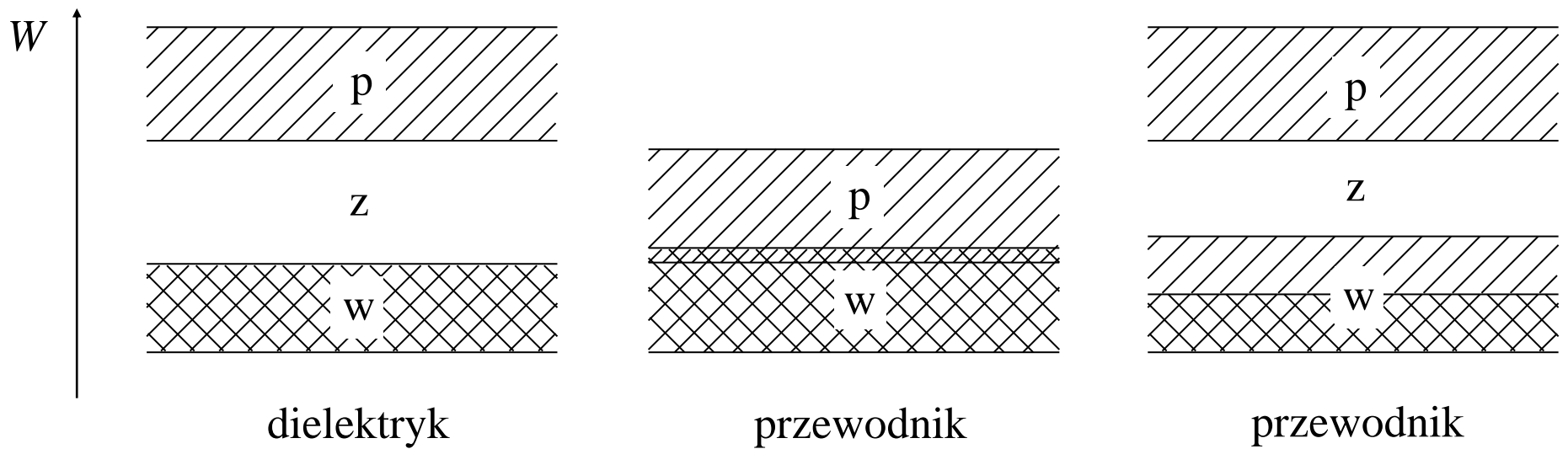


przewodnik



izolator





Pasma energetyczne:

w – walencyjne

z – zabronione

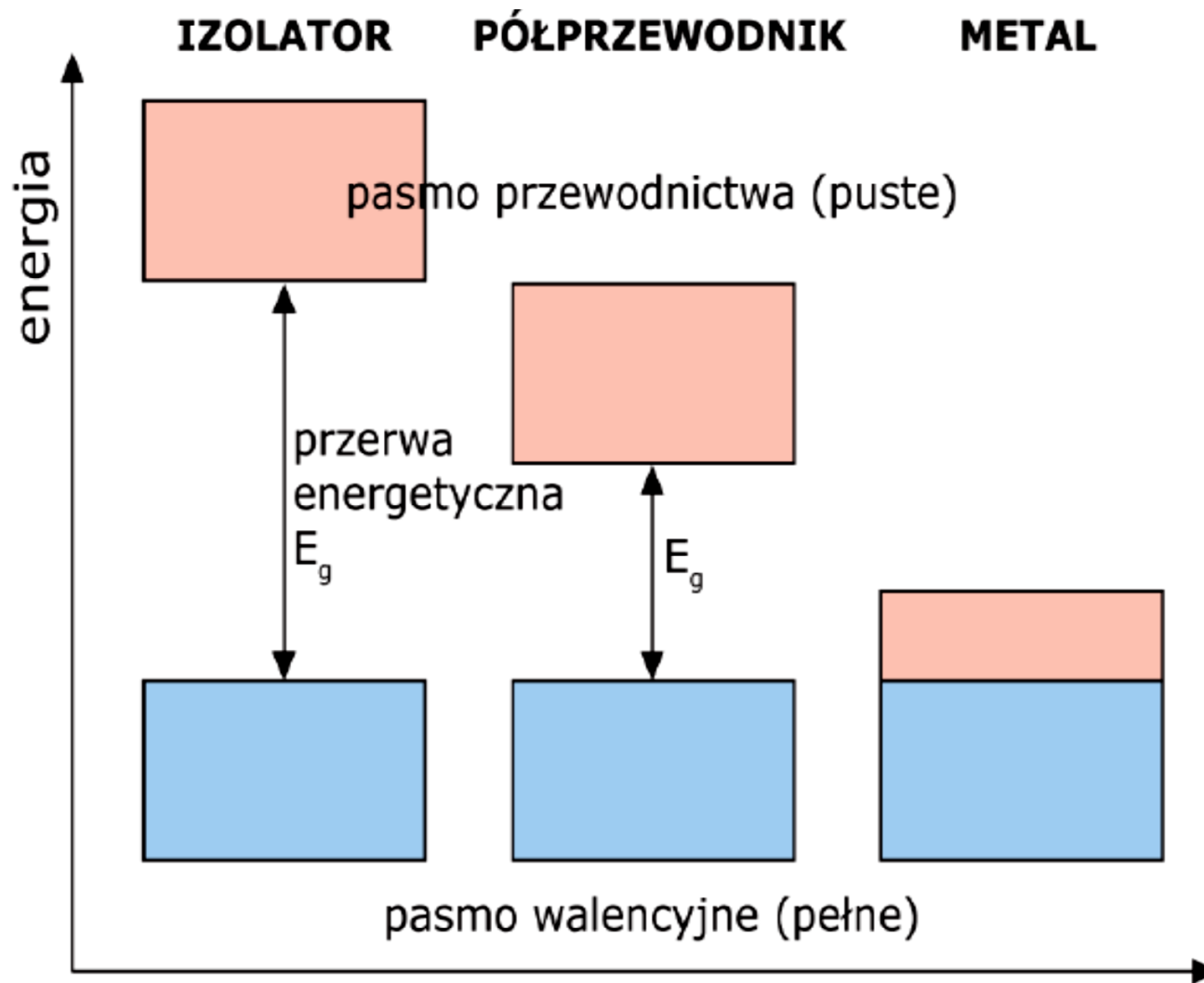
p – przewodnictwa

typowe dla materiałów izolacyjnych i przewodzących  
w temperaturze 0 K

kreskowanie podwójne – poziomy energetyczne zajęte

kreskowanie pojedyncze – poziomy energetyczne wolne

W – energia



Pasma energetyczne dielektryków, półprzewodników i przewodników

## Zależność rezystywności metali od temperatury

- klasyczna teoria przewodnictwa elektrycznego metali
- zderzenia elektronów z jonami średnio co 40 nm
- dotyczy to metali przewodowych w temperaturze 293 K
- wzrost temperatury - większa amplituda drgań jonów w węzłach
- wzrost prawdopodobieństwa zderzeń elektronów z jonami
- droga między kolejnymi zderzeniami skraca się
- rośnie rezystywność metalu

### dwie składowe rezystywności metali $\rho$ :

- rezystywność idealna  $\rho_i$  zależna tylko od drgań cieplnych jonów
- rezystywność resztkowa  $\rho_r$  zależna od defektów sieci krystalicznej i zanieczyszczeń

**rezystywność idealna:**

- jest w przybliżeniu liniową funkcją temperatury w zakresie kilkudziesiąt kelwinów w pobliżu temperatury 293 K

$$\rho_i = f(T)$$

- w zakresie temperatur poniżej 100...50 K:

$$\rho_i = f(T^5)$$

**rezystywność resztkowa:**

- liczba defektów i zanieczyszczeń struktury krystalicznej nie zależy od temperatury poniżej temperatury mięknięcia metali
- rezystywność resztkowa  $\rho_r$  praktycznie nie zależy od temperatury

**rezystywność całkowita:**

$$\rho = \rho_i + \rho_r$$

- zależy od temperatury

## praktyczna zależność rezystywności metali od temperatury

- w pobliżu 293 K  $\rho$  aproksymuje się zależnością:

$$\frac{d\rho}{dT} = \alpha \cdot \rho$$

$\alpha$  - współczynnik temperaturowy rezystancji (*TWR*)

- uporządkowanie zmiennych:

$$\frac{1}{\rho} d\rho = \alpha \cdot dT$$

- po scałkowaniu:

$$\ln \rho + C_1 = \alpha T + C_2$$

$C_1$  i  $C_2$  - stałe całkowania

- przyjmując  $C_2 - C_1 = C_3$  można przekształcić:

$$\ln \rho = \alpha T + C_3$$

$$\rho = e^{\alpha T + C_3}$$

$$\rho = e^{\alpha T} \cdot e^{C_3}$$

- przyjmując  $e^{C_3} = C_4$  otrzymujemy:

$$\rho = C_4 \cdot e^{\alpha T}$$

- bezwzględną wartość temperatury można zastąpić jej przyrostem w stosunku do temperatury odniesienia, dla której rezystywność metalu jest znana, np.:

$$T = 293 + \Delta T$$

- stąd:

$$\rho = C_4 \cdot e^{\alpha \cdot 293} \cdot e^{\alpha \cdot \Delta T}$$

- przyjmując z kolei

$$C_4 \cdot e^{\alpha \cdot 293} = C$$

- otrzymujemy:

$$\rho = C \cdot e^{\alpha \cdot \Delta T}$$

- dla wyznaczenia stałej  $C$  należy przyjąć  $\Delta T = 0$ , wtedy:

$$\rho = C = \rho_{293}$$

$\rho_{293}$  - znana rezystywność metalu w temperaturze 293 K

- ostatecznie otrzymujemy:

$$\rho = \rho_{293} \cdot e^{\alpha \cdot \Delta T}$$

- rozwinięcie w szereg potęgowy w otoczeniu punktu  $\Delta T = 0$ :

$$\rho = \rho_{293} + \rho_{293} \cdot \alpha \cdot \Delta T + \rho_{293} \frac{\alpha^2}{2} (\Delta T)^2 + \dots$$

- dla celów technicznych, tj. od  $-30$  °C do  $+200$  °C (243...473 K) powyższą zależność można wystarczająco dokładnie aproksymować jej dwoma pierwszymi wyrazami:

$$\rho = \rho_{293}(1 + \alpha \cdot \Delta T)$$

- wartości rezystywności dla określonej temperatury, np. 293 K, można znaleźć w tablicach materiałowych
- wartości temperaturowego współczynnika rezystancji  $\alpha$  ( $TWR$ ) dla określonych zakresów temperatury można także znaleźć w tablicach materiałowych
- **dla metali współczynnik  $\alpha$  ( $TWR$ ) jest dodatni – wraz ze wzrostem temperatury metalu jego rezystywność rośnie**
- $\alpha$  ( $TWR$ ) srebra Ag, miedzi Cu, aluminium Al, jest zbliżony i wynosi prawie dokładnie  $0,004 \text{ K}^{-1}$



## Kriorezystywność

- rezystywność idealna metali maleje bardzo szybko wraz z obniżaniem się ich temperatury poniżej 100 K
- zakres temperatur poniżej temperatury skraplania tlenu, tj. 90,2 K, nazywa się temperaturami kriogenicznymi
- otrzymywanie niskich temperatur nie jest łatwe
- zajmuje się tym specjalna dziedzina zwana kriotechniką
- krioelktrotechnika - zajmuje się wykorzystaniem własności materiałów w niskich temperaturach dla potrzeb elektrotechniki
- ciecz kriogeniczna - skroplony gaz (He, H<sub>2</sub>, Ne, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)

Uzyskiwanie cieczy kriogenicznej:

- adiabatyczne rozprężanie gazów z jednoczesnym wykonywaniem pracy zewnętrznej
- dalsze obniżanie temperatury cieczy kriogenicznej – wymuszenie jej parowania przez obniżenie ciśnienia nad jej powierzchnią

- temperatury skraplania najczęściej stosowanych gazów wynoszą:

azot N<sub>2</sub>      77,4 K

neon Ne        27,0 K

wodór H<sub>2</sub>     20,4 K

hel He         4,2 K

- sprawność procesu skraplania (w przybliżeniu):

azot            15 %

neon            5 %

wodór          3 %

hel             0,1 %

- rezystywność resztkowa nie zależy praktycznie od temperatury

- w temperaturach kriogenicznych jest składnikiem dominującym

## Zależność rezystywności aluminium i miedzi od temperatury

Metal o czystości w [%]	$\rho$ [ $\mu\Omega\cdot\text{m}$ ] w temperaturze:			
	293 K	78 K	20 K	5 K
aluminium 99,9	0,02739	0,00349	0.00055	0,00040
aluminium 99,999	0,02717	0,00300	0,00003	0,00001
miedź 99,999	0,01695	0,00200	0,00002	0,00001

**zastosowania krioelektrotechniki:**

- elektromagnesy wytwarzające silne pola magnetyczne
- na uzwojenia stosowano Al o czystości 99,999 %
- przy 20 K (temperatura wodorowa) rezystancja uzwojeń jest prawie 1000 razy mniejsza od rezystancji przy 293 K

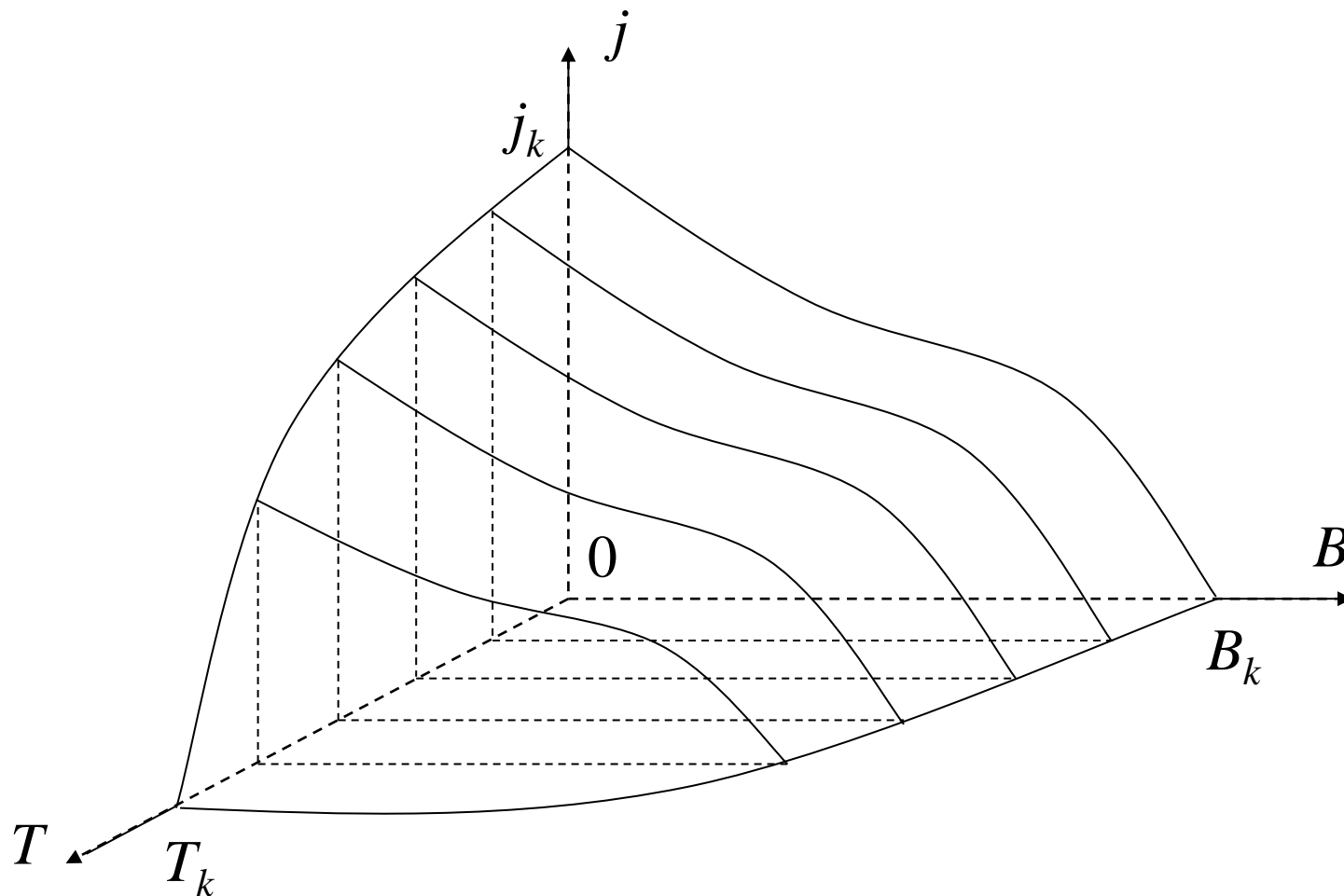
## Nadprzewodnictwo

- przewodzenie prądu przy zerowej rezystancji przewodnika
- odkrył duński fizyk Kamerlingh-Onnes w 1911 roku
- badał rezystancję rtęci w temperaturze ok. 4 K
- zanik oporu przewodnika potwierdzono doświadczalnie
- raz wzbudzony prąd w pierścieniu ołowianym w temperaturze nie przekraczającej 4 K nie zmienił się przez 3 lata
- kwantową teorię nadprzewodnictwa przedstawiono w 1957 r.
- teoria BCS - Bardeen, Cooper i Schrieffer

### **mechanizm nadprzewodnictwa:**

- energia wiążąca elektrony swobodne w pary (pary Coopera)
- antyrównoległe spiny i przeciwnie skierowane pędy
- wiązania te istnieją poniżej tzw. temperatury krytycznej  $T_k$
- energia wiązań większa od energii termicznej elektronów

- ruch par elektronowych odbywa się bez strat energii
- zanik nadprzewodnictwa następuje po przekroczeniu:
  - temperatury krytycznej  $T_k$  (główny parametr)
  - krytycznej wartości gęstości prądu  $j_k$
  - krytycznej wartości indukcji magnetycznej  $B_k$  ( $H_k$ )



Powierzchnia krytyczna w układzie współrzędnych  $T, j, B$ , ograniczająca nadprzewodnictwo

## **pierwiastki wykazujące nadprzewodnictwo**

- ponad 30 czystych pierwiastków

Pierwiastki o najwyższych temperaturach krytycznych

Metal	Nb	Ga	Tc	Pb	La	V	Ta	Hg	Sn	In	Tl
$T_k$ [K]	9,2	7,8	7,7	7,3	6,1	5,3	4,5	4,1	3,7	3,4	2,4

### **wykorzystanie czystych pierwiastków jako nadprzewodników:**

- niemożliwe ze względu na niskie wartości  $B_k$  i  $J_k$
- nadprzewodniki miękkie (I rodzaju) z wyjątkiem Nb, Tc i V

### **nadprzewodniki twarde (II rodzaju):**

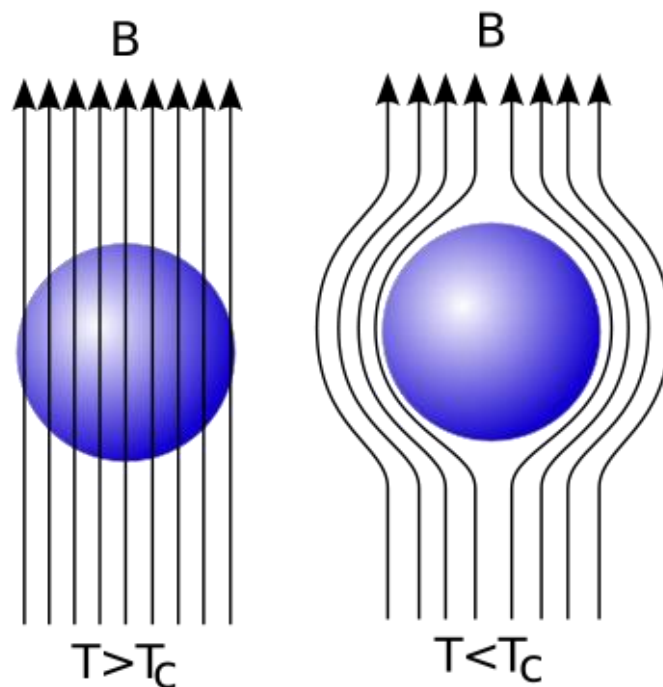
- stopy i związki niektórych metali oraz tlenki wielu metali
- znacznie wyższe wartości parametrów krytycznych
- odkrycie w czasie badania mechanizmu przewodzenia nadprzewodników miękkich

w stanie nadprzewodnictwa

- prąd płynie w warstwie powierzchniowej o grubości ok.  $1 \mu\text{m}$
- pole magnetyczne ( $B < B_k$ ) maleje do zera w tej warstwie
- warstwa przypowierzchniowa jest ekranem magnetycznym
- przeniknięcie ekranu = utrata nadprzewodnictwa

- wniosek:

- mniejsza grubość nadprzewodnika - większa wartość  $B_k$



Zjawisko Meissnera, 1933 r.

Wypieranie pola  
magnetycznego  
z nadprzewodnika

**włókna nadprzewodzące:**

- charakterystyczne zjawisko w nadprzewodnikach twardych
- cienkie włókna - na skutek przesunięć w strukturze materiału
- przesunięcia spowodowane deformowaniem sieci krystalicznej w czasie obróbki mechanicznej i termicznej
- silne pole magnetyczne w materiale otaczającym włókna

Parametry krytyczne wybranych stopów i związków metali

Nadprzewodnik	$T_k$ [K]	$j_k$ [A·mm <sup>-2</sup> ]	$B_k$ [T]
Nb-Zr	10,8	3000	12,0
Nb-Ti	10,0	6000	13,0
Nb <sub>3</sub> Sn	18,0	30000	24,5
Nb <sub>3</sub> Ge	23,2		36,0



### **nadprzewodniki o znacznie wyższych $T_k$ (przykłady):**

- tlenek itrowo-barowo-miedziowy ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ )  $T_k = 92 \text{ K}$
- tlenek talowo-barowo-wapniowo-miedziowy  
( $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_7$ )  $T_k = 127 \text{ K}$

### **zastosowanie nadprzewodników:**

- wykonywanie cewek elektromagnesów w laboratoriach gdzie są potrzebne jednorodne pola magnetyczne o dużej indukcji, m.in. do badania cząstek elementarnych,
- elektromagnesy nadprzewodzące magnetoplanów, czyli pociągów poruszających się na poduszkach magnetycznych
- SQUID (superconducting quantum interference device) - jedno z najczulszych urządzeń do pomiaru natężenia pola magnetycznego, dokładność wynosi  $\sim 5 \text{ aT}$  ( $5 \times 10^{-18} \text{ T}$ ),
- SMES (superconducting magnet energy storage) - magazynowanie energii w postaci pola magnetycznego wytworzonego przez przepływ prądu stałego przez uzwojenie nadprzewodnikowe.