

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: η 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:

$$T = mv\eta$$

- w stanie ustalonym siły F i T równoważą się:

$$eE = mv\eta$$

- średnia prędkość elektronu :

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

- 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 :

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

- zamiast częstością zderzeń elektronów η można posługiwać się jej odwrotnością - średnim czasem między zderzeniami τ , stąd:

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

- po podzieleniu obu stron przez E :

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

- jednostka konduktywności:

$$1 \frac{\text{S}}{\text{m}} \quad \text{gdzie} \quad 1\text{S} = \frac{1}{\Omega}$$

- 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:

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

- 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:

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

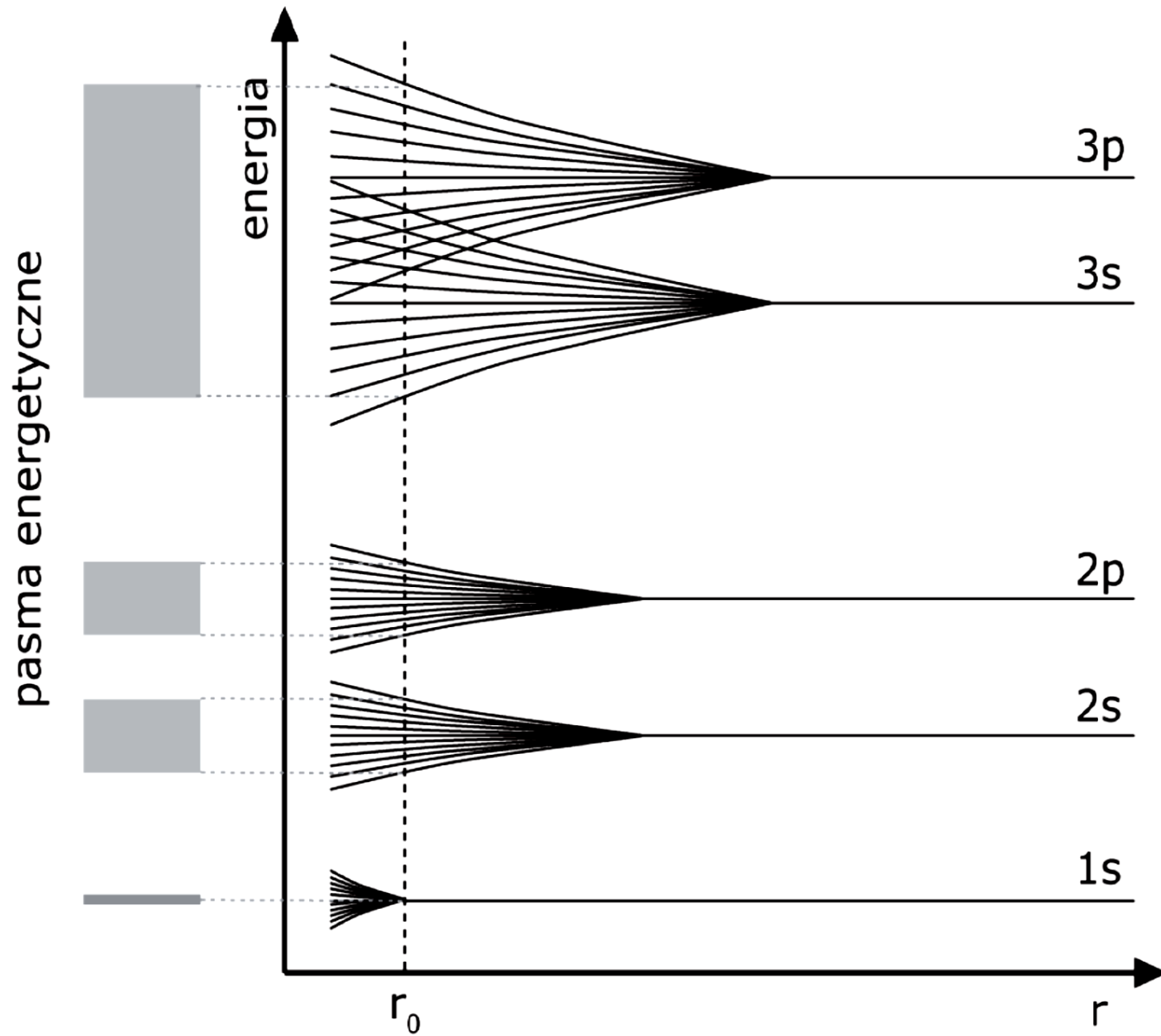
$$\rho_{\text{Cu}} = 0,01724 \mu\Omega \text{m} = 0,01724 \frac{\Omega \text{mm}^2}{\text{m}}$$

	γ [S/m]
srebro	$61,39 \cdot 10^6$
miedź	$58,00 \cdot 10^6$
złoto	$44,00 \cdot 10^6$
glin	$36,59 \cdot 10^6$
wolfram	$18,38 \cdot 10^6$
żelazo	$10,02 \cdot 10^6$
cyna	$9,17 \cdot 10^6$
chrom	$8,74 \cdot 10^6$
ołów	$4,69 \cdot 10^6$
tytan	$2,56 \cdot 10^6$
german	2,17
krzem	$2,52 \cdot 10^{-4}$

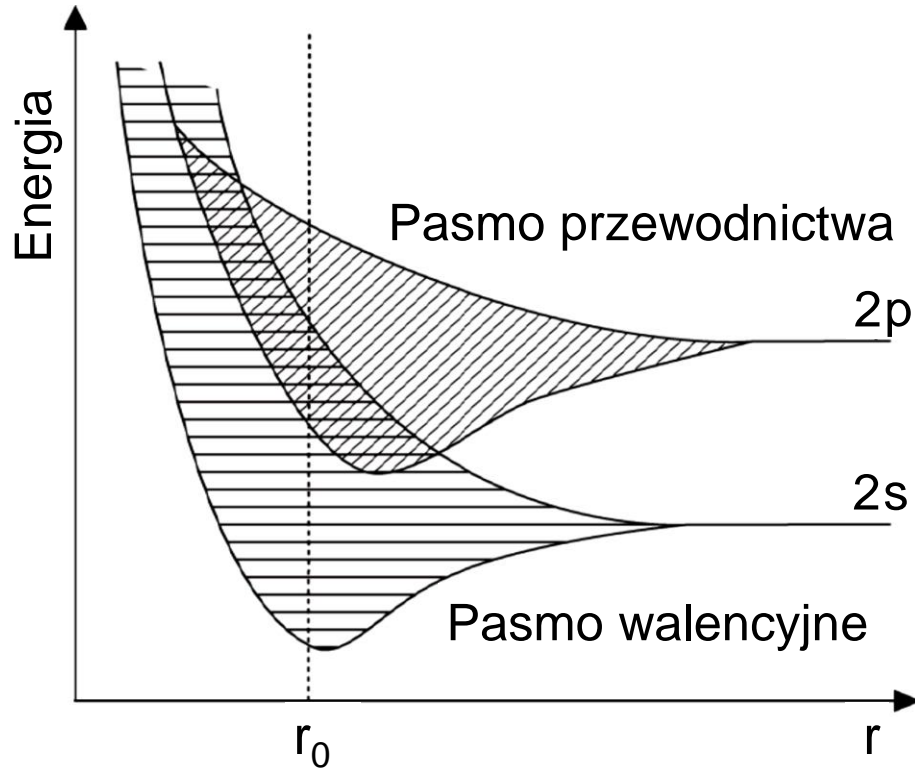
Pasmowa teoria przewodnictwa elektrycznego

Kwantowa teoria ciała stałego:

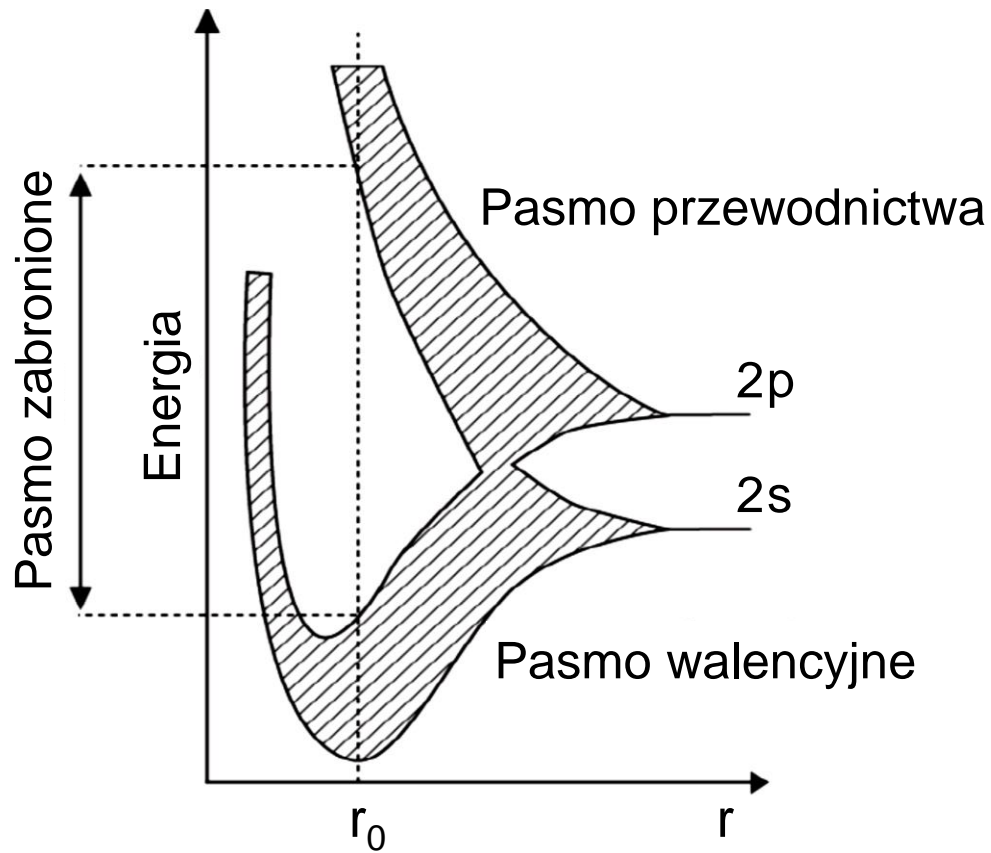
- krążące wokół jądra elektrony mogą zajmować dyskretne poziomy energetyczne, z których składają się pasma energetyczne,
- pasmo walencyjne i pasmo przewodnictwa, w przypadku dielektryków i półprzewodników, jest rozdzielone pasmem zabronionym,
- szerokość energetyczna pasm jest rzędu kilku elektronowoltów,
- dyskretne poziomy energetyczne w pasmach są generowane przez jądra atomów,
- liczba poziomów energetycznych dozwolonych dla elektronów jest równa liczbie atomów w objętości danego materiału,
- w 1 cm^3 materiału jest $10^{22} \dots 10^{23}$ atomów,
- wolne elektrony należą do całej próbki materiału,
- zasada Pauliego: dany poziom energetyczny może być zajęty najwyżej przez dwa elektrony pod warunkiem, że różnią się wartościami momentów magnetycznych.



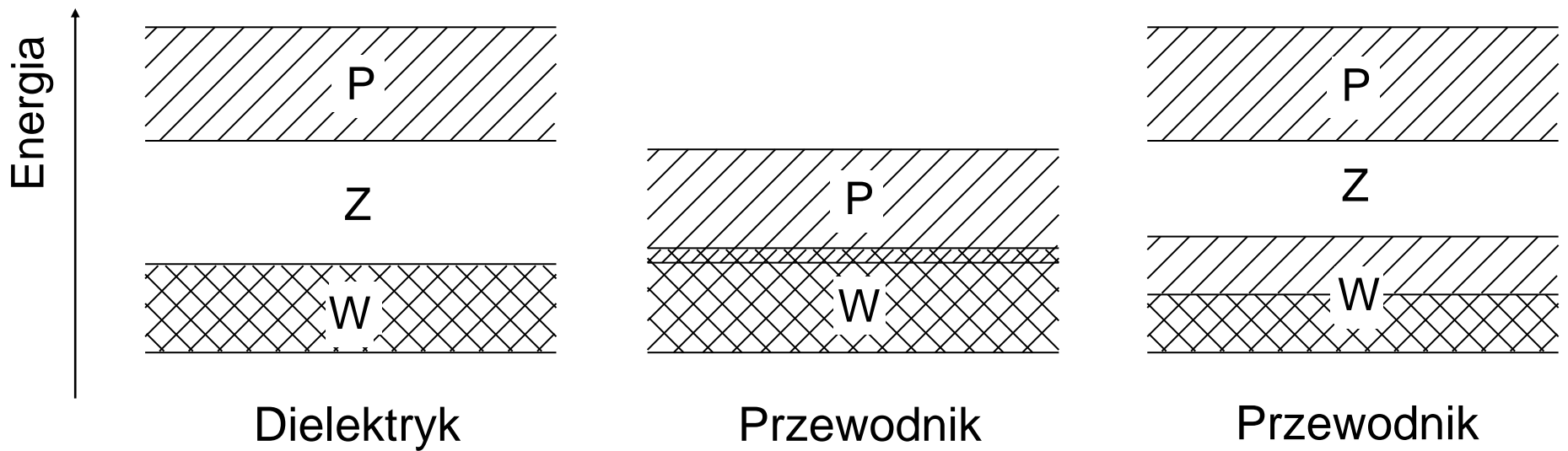
Rozszczepienie poziomów energetycznych w pasma



Przewodnik



Izolator



Pasma energetyczne:

W - walencyjne,

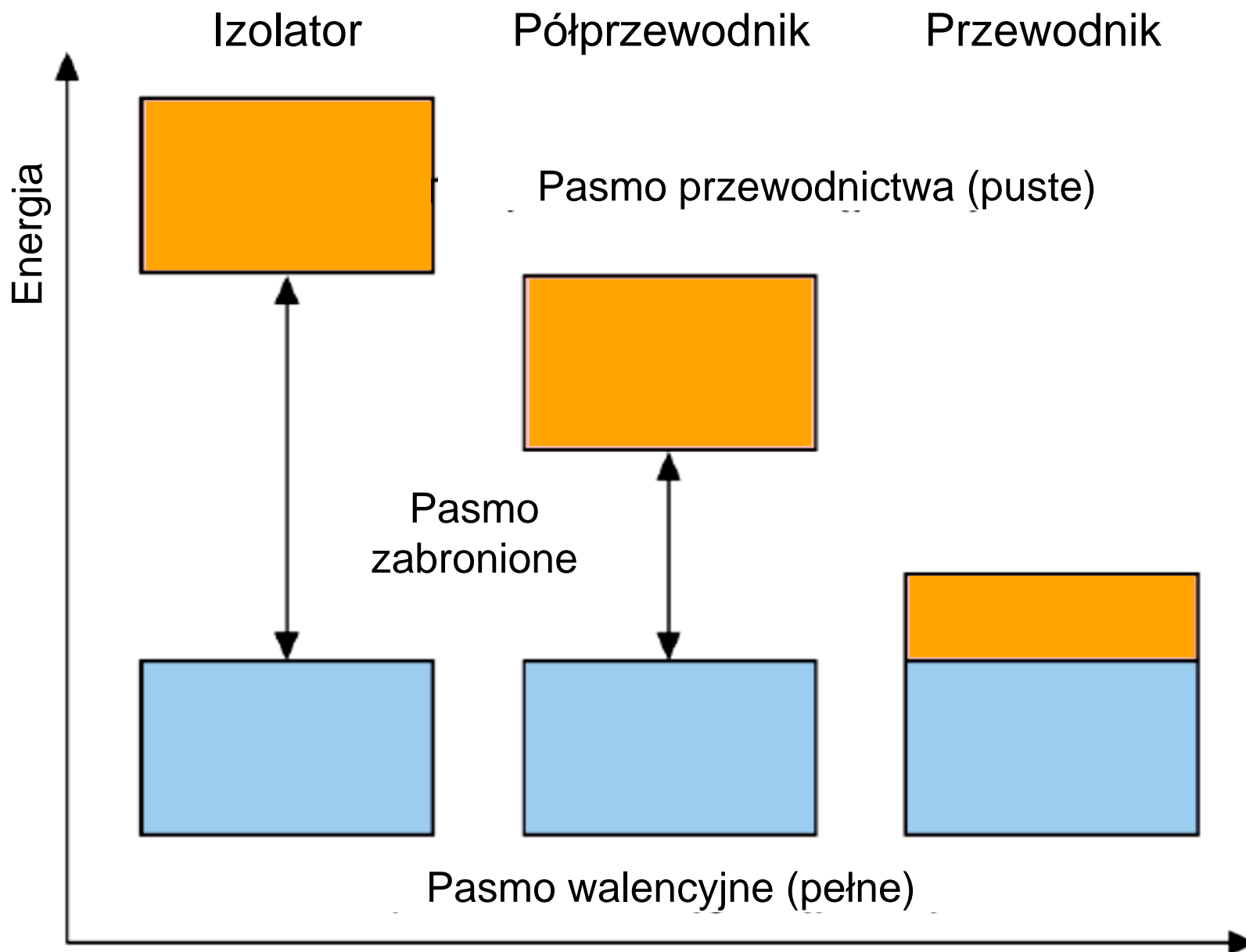
Z - zabronione,

P - przewodnictwa,

(typowe dla materiałów izolacyjnych i przewodzących w temperaturze 0 K)

Kreskowanie podwójne - poziomy energetyczne zajęte.

Kreskowanie pojedyncze - poziomy energetyczne wolne.



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 ρ :

- rezystywność idealna ρ_i zależna tylko od drgań cieplnych jonów,
- rezystywność resztkowa ρ_r zależna od defektów sieci krystalicznej i zanieczyszczeń.

Rezystywność idealna:

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

$$\rho_i = f(T)$$

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

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

Rezystywność reszkowa:

- liczba defektów i zanieczyszczeń struktury krystalicznej nie zależy od temperatury poniżej temperatury mięknięcia metali,
- rezystywność reszkowa ρ_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 ρ aproksymuje się zależnością:

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

α - 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:

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

ρ_{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 $+200^\circ\text{C}$ (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 α (TWR) dla określonych zakresów temperatury można także znaleźć w tablicach materiałowych,
- **dla metali współczynnik α (TWR) jest dodatni - wraz ze wzrostem temperatury metalu jego rezystywność rośnie,**
- α (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,
- krioелектrotechnika - zajmuje się wykorzystaniem własności materiałów w niskich temperaturach dla potrzeb elektrotechniki,
- ciecz kriogeniczna: skroplony gaz (He, H₂, Ne, O₂, N₂).

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 N₂ 77,4 K

neon Ne 27,0 K

wodór H₂ 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 rezystywność resztkowa jest składnikiem dominującym.

Zależność rezystywności aluminium i miedzi od temperatury

Metal o czystości w [%]	ρ [$\mu\Omega\cdot m$] 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 w temperaturze 293 K.

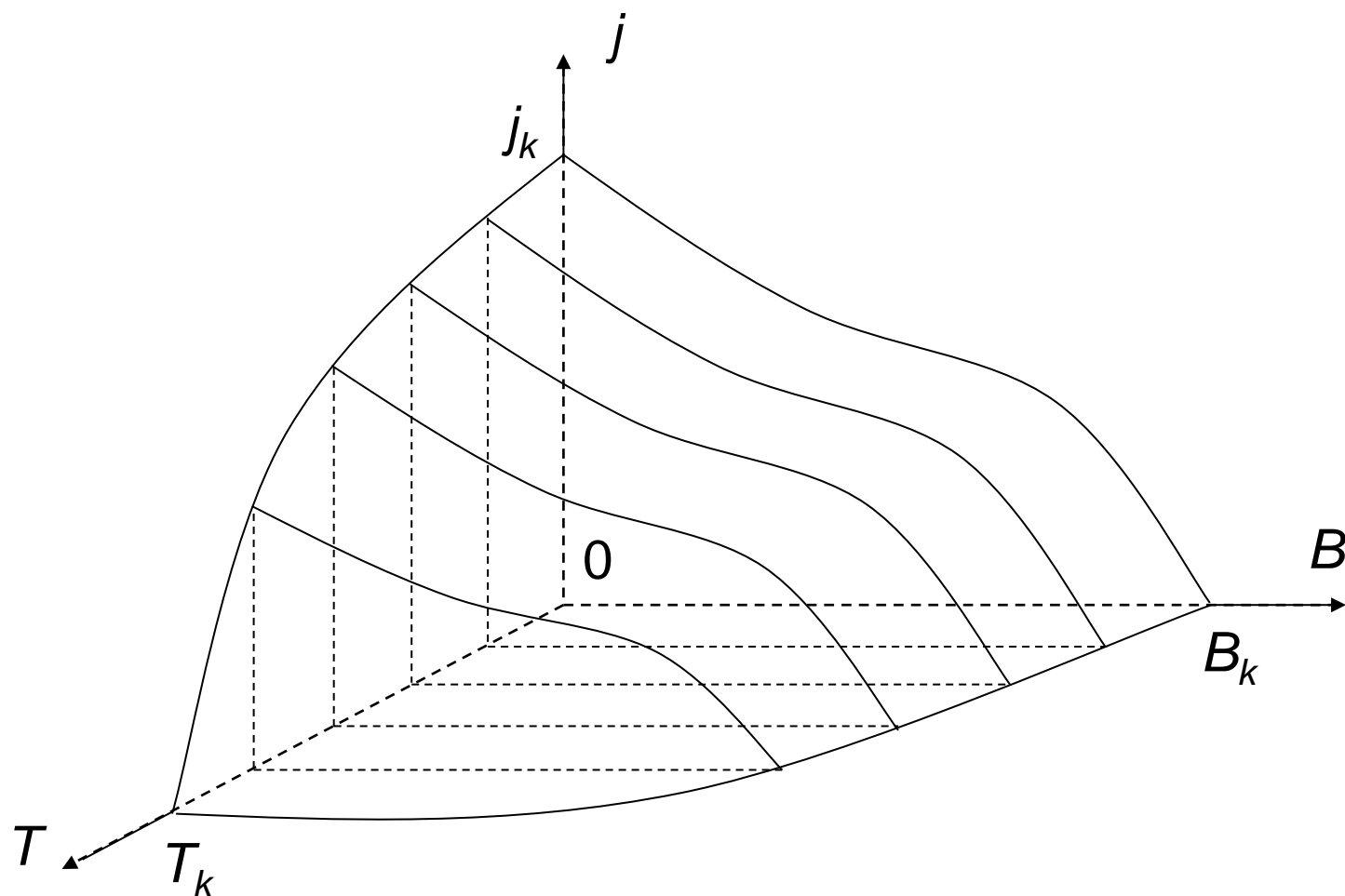
Nadprzewodnictwo

- 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):

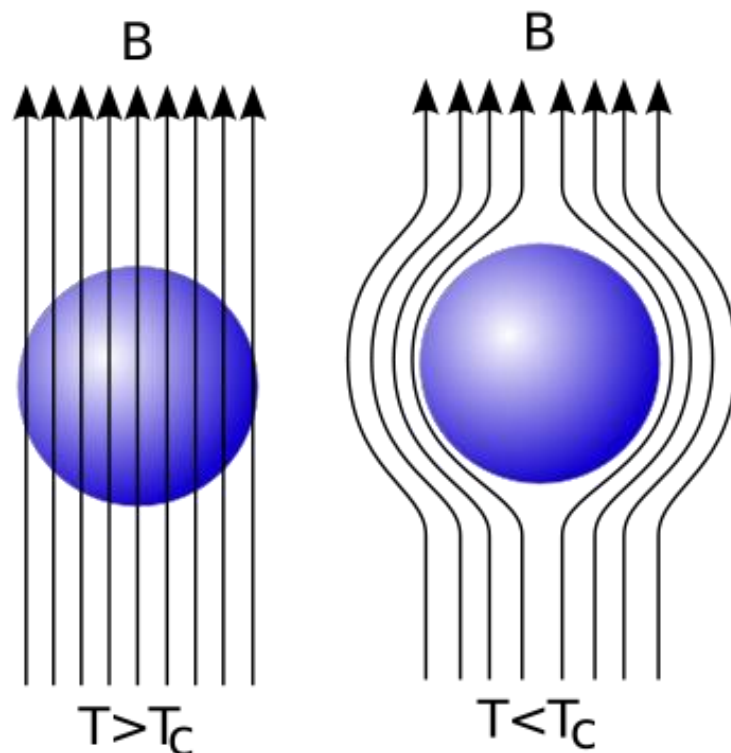
- stopy i związki niektórych metali oraz tlenki wielu metali,
- znacznie wyższe wartości parametrów krytycznych,
- odkrycie w czasie badania mechanizmu przewodzenia nadprzewodników miękkich.

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 nie wnika do włókien.

Parametry krytyczne wybranych stopów i związków metali:

Nadprzewodnik	T_k [K]	j_k [A·mm ⁻²]	B_k [T]
Nb-Zr	10,8	3000	12,0
Nb-Ti	10,0	6000	13,0
Nb ₃ Sn	18,0	30000	24,5
Nb ₃ 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 np. 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.