MATERIAŁY PRZEWODZĄCE

Klasyczna teoria przewodnictwa elektrycznego metali

Przewodnictwo elektryczne metali i stopów metalicznych opiera się na ruchu elektronów swobodnych w ich strukturze.

W strukturze tych materiałów można wyróżnić rdzenie atomowe w węzłach sieci krystalicznej oraz „gaz elektronowy”.

Z punktu widzenia fizyki klasycznej, elektrony to cząstki o określonej masie i objętości, obdarzone ładunkiem elektrycznym ujemnym.

Prosty opis zachowania elektronów w polu elektrycznym spowodowanym napięciem między końcami przewodnika:

- siła *F pola elektrycznego* powoduje ruch jednostajnie przyspieszony elektronów w kierunku wyższego potencjału,
- wartość siły *F* zależy od wartości ładunku *e* elektronu i natężenia pola elektrycznego *E*, zgodnie z zależnością:

$$F = eE$$

Napędzane polem elektrycznym elektrony „zderzają się” z rdzeniami atomowymi tracąc swój pęd równy iloczynowi ich masy (m) i prędkości (v).

Częstość zderzeń elektronów z rdzeniami atomowymi (η) określa się ich liczbą w ciągu sekundy.

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, co można zapisać jako:

$$eE = mv\eta$$

Z tej równości można określić zależność na średnią 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 natężenie pola elektrycznego *E*, które wymusza przepływ tego prądu elektronowego:

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

Konduktywność γ (przewodność elektryczna względna materiału przewodnika).

Jednostką konduktywności jest simens przez metr:

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

Dla przewodów o długości w metrach i powierzchni przekroju poprzecznego w milimetrach kwadratowych:

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

Odwrotnością konduktywności jest rezystywność:

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

Jednostką rezystywności jest omometr:

$$1\ \Omega\mathrm{m}$$

Dla przewodów o długości w metrach i powierzchni przekroju poprzecznego w milimetrach kwadratowych:

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

Dla miedzi stosowanej na przewody elektryczne:

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

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

	γ [S/m]
srebro	$61{,}39\cdot10^6$
miedź	$58{,}00\cdot10^6$
złoto	$44{,}00\cdot10^6$
glin	$36{,}59\cdot10^6$
wolfram	$18{,}38\cdot10^6$
żelazo	$10{,}02\cdot10^6$
cyna	$9{,}17\cdot10^6$
chrom	$8{,}74\cdot10^6$
ołów	$4{,}69\cdot10^6$
tytan	$2{,}56\cdot10^6$
german	2,17
krzem	$2{,}52\cdot10^{-4}$

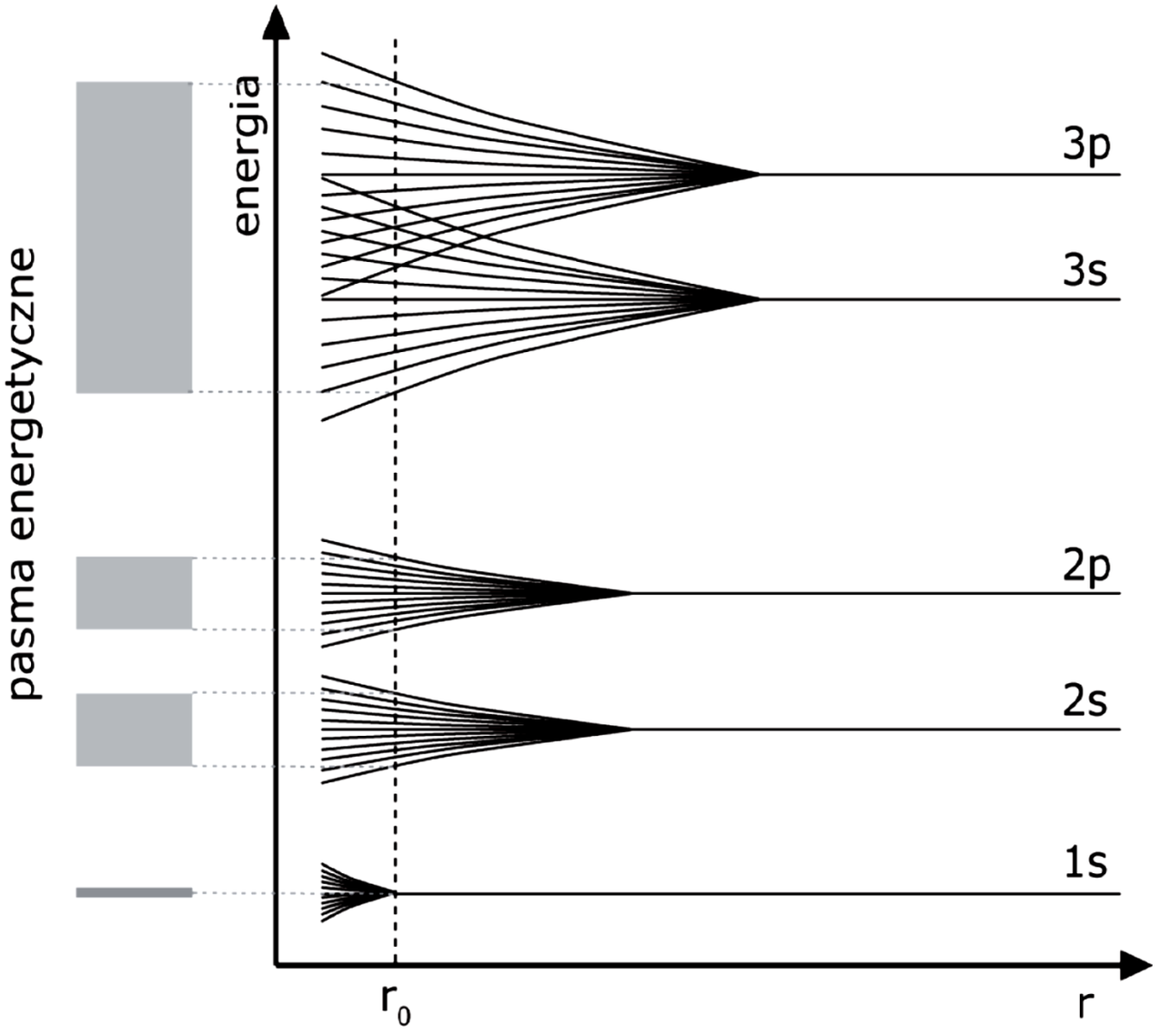
Wartości konduktywności wybranych metali i pierwiastków częściowo metalicznych

Pasmowa teoria przewodnictwa elektrycznego

Podstawowe elementy kwantowej teorii 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 $10^{22}...10^{23}$ 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.

Elektrony w pojedynczych („samotnych”) atomach mają ściśle określone dyskretne wartości energii w swoim ruchu wokół jądra. Przy zbliżaniu samotnego atomu do zbioru atomów (ciała stałego) następuje rozszczepienie dozwolonych dla elektronów poziomów energetycznych w pasma tworzące powłoki i podpowłoki elektronowe w ciele stałym.

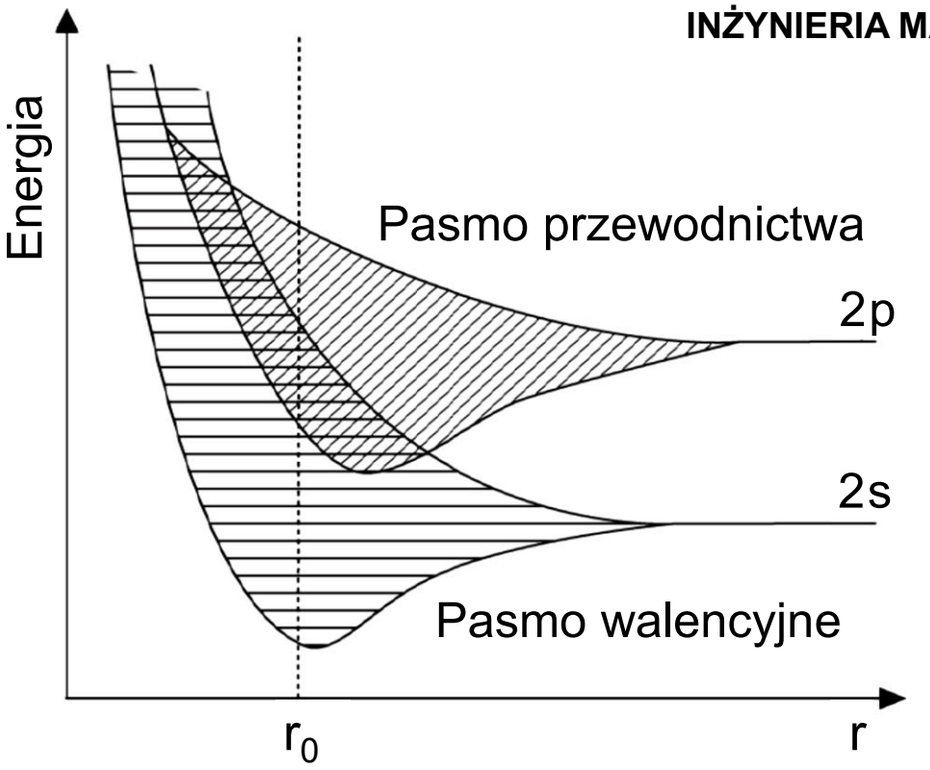


r_0 - odstęp między sąsiednimi atomami w ciele stałym,

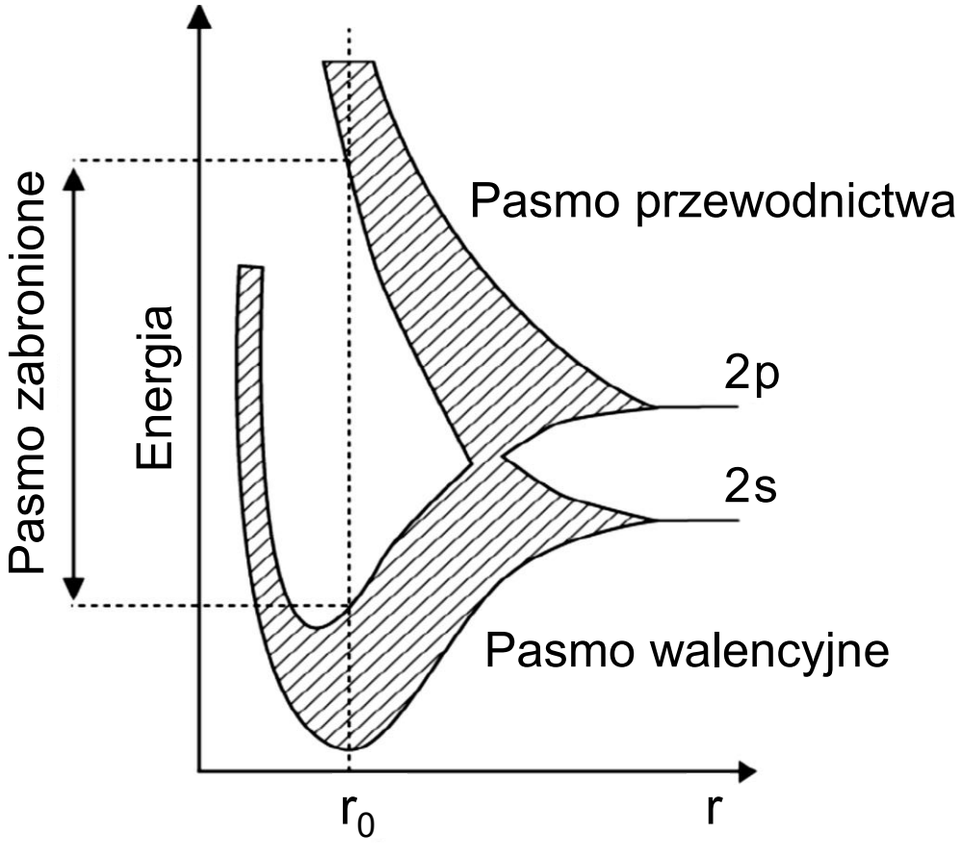
1, 2, 3 - numery powłok,

s, p - nazwy podpowłok elektro-nowych

Rozszczepienie poziomów energetycznych w pasma

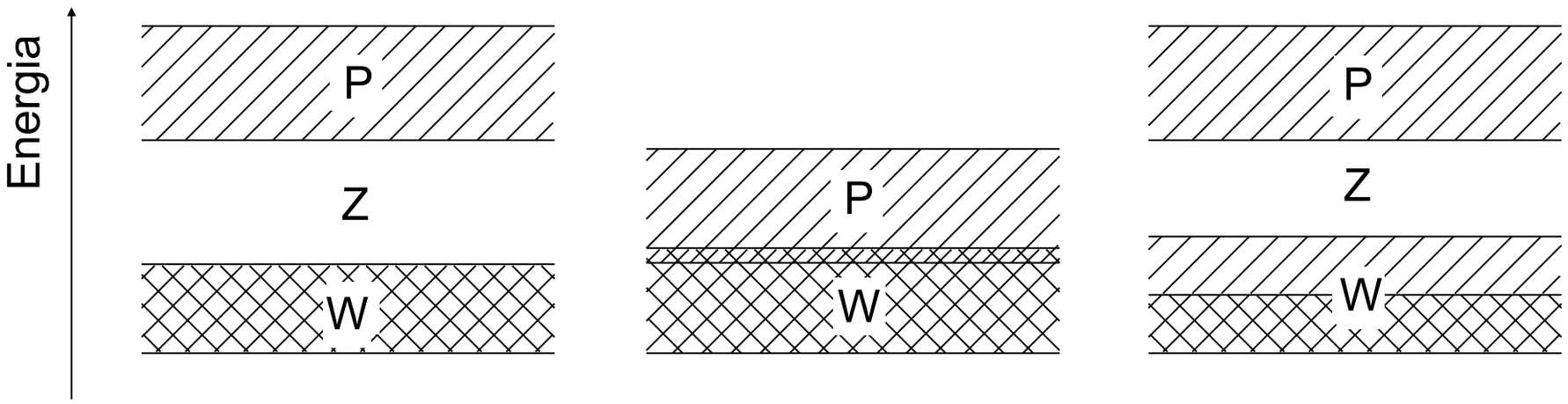


Przewodnik



Izolator

Szkice pasm energetycznych elektronów w materiałach przewodzących i izolacyjnych



Typowe modele pasmowe materiałów izolacyjnych i przewodzących w temperaturze 0 K

Oznaczenie pasma energetycznych:

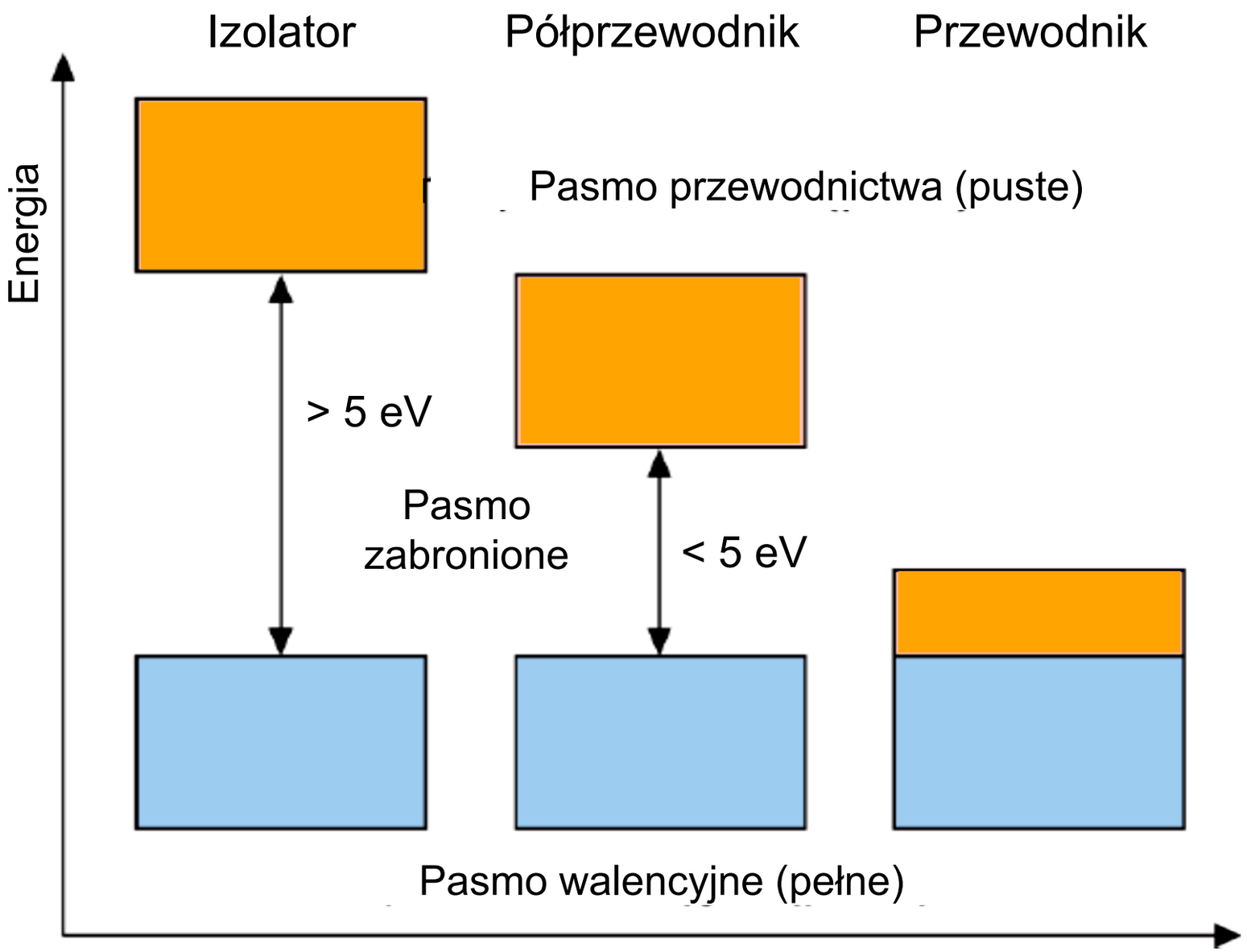
W - walencyjne,

Z - zabronione,

P - przewodnictwa.

Kreskowanie podwójne - wszystkie dozwolone poziomy energetyczne są zajęte.

Kreskowanie pojedyncze - poziomy energetyczne dozwolone dla elektronów są nieobsadzone.



Przykładowe modele pasmowe dielektryków, półprzewodników i przewodników (w temperaturze 0 K)

Zależność rezystywności metali od temperatury

Zgodnie z klasyczną teorią przewodnictwa elektrycznego metali, opartej na mechanice Newtona, rozpędzone w polu elektrycznym elektrony „zderzają” się z jonami w węzłach sieci krystalicznej średnio co 40 nm. Dotyczy to metali stosowanych na przewody w temperaturze 293 K.

Podwyższenie temperatury powoduje wzrost amplitudy drgań jonów w węzłach, co z kolei powoduje wzrost prawdopodobieństwa „zderzeń” elektronów z jonami. Droga między kolejnymi zderzeniami skraca się, co przekłada się bezpośrednio na wzrost rezystywność metalu.

Dwie składowe rezystywności metali ρ

Rezystywność metali jest sumą dwóch jej składowych:

- rezystywność idealna ρ_i zależna tylko od „zderzeń” z drgającymi jonami, zależnie od wartości temperatury,
- rezystywność resztkowa ρ_r zależna od defektów sieci krystalicznej i jej zanieczyszczeń.

Rezystywność idealna:

- jest w przybliżeniu liniową funkcją temperatury w zakresie kilkudziesięciu kelwinów poniżej i powyżej 293 K:

$$\rho_i = f(T)$$

- zależy od piątej potęgi temperatury w zakresie jej wartości poniżej 100...50 K:

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

Rezystywność resztkowa

Liczba defektów i zanieczyszczeń struktury krystalicznej nie zależy od temperatury poniżej temperatury mięknienia metali.

W związku z tym rezystywność resztkowa ρ_r nie zależy od temperatury.

Rezystywność całkowita jest sumą rezystywności idealnej i resztkowej**:**

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

Rezystywność całkowita materiałów przewodzących zależy od temperatury.

Praktyczna zależność rezystywności ρ metali od temperatury

Wyprowadzenie zależności na $\rho = f(T)$

- w pobliżu 293 K ρ można aproksymować 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 funkcji wykładniczej w szereg potęgowy w otoczeniu punktu $\Delta T = 0$:

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

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

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

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 i stopów metalicznych współczynnik α (*TWR*) jest <u>dodatni</u> - wraz ze wzrostem temperatury metalu jego rezystywność rośnie.

Współczynnik α (*TWR*) srebra Ag, miedzi Cu, aluminium Al, jest zbliżony i wynosi prawie dokładnie 0,004 K^{-1}.

Kriorezystywność

Odkrycie silnego wpływu niskich temperatur na rezystywność materiałów przewodzących stało się inspiracją do wykorzystania tego faktu w elektrotechnice.

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.

Krioelektrotechnika zajmuje się wykorzystaniem własności materiałów w niskich temperaturach dla potrzeb elektrotechniki.

Środowiskiem, w którym uzyskuje się niskie temperatury są ciecze kriogeniczne, uzyskiwane przez skroplenie gazów, takich jak He, H_2, Ne, O_2, N_2.

Podstawowym procesem uzyskiwania cieczy kriogenicznych jest adiabatyczne rozprężanie gazów z jednoczesnym wykonywaniem pracy zewnętrznej.

Dalsze obniżanie temperatury cieczy kriogenicznej polega na wymuszenie jej parowania przez obniżenie ciśnienia nad jej powierzchnią.

Temperatury skraplania najczęściej stosowanych gazów na ciecze kriogeniczne wynoszą:

azot N_2	77,4 K
neon Ne	27,0 K
wodór H_2	20,4 K
hel He	4,2 K

Sprawność procesu skraplania wynosi w przybliżeniu:

azot	15 %
neon	5 %
wodór	3 %
hel	0,1 %

Rezystywność resztkowa metali nie zależy praktycznie od temperatury. Z tego powodu w temperaturach kriogenicznych staje się składnikiem dominującym w całkowitej rezystywności metali.

Zależność rezystywności aluminium i miedzi od temperatury

Metal o czystości w [%]	ρ [$\mu\Omega$·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

W okresie poprzedzającym zastosowanie nadprzewodnictwa stosowano krioprzewodnictwo w budowie elektromagnesów wytwarzających silne pola magnetyczne.

Na uzwojenia elektromagnesów stosowano aluminium o czystości 99,999%,

W temperaturze 20 K (temperatura wodorowa) rezystancja uzwojeń była prawie 1000 razy mniejsza od rezystancji w temperaturze pokojowej (293 K).

Nadprzewodnictwo

Nadprzewodnictwo (przewodzenie prądu przy zerowej rezystancji przewodnika) zostało odkryte w 1911 roku. Odkrył je duński fizyk Kamerlingh-Onnes w 1911 roku, badając rezystancję rtęci w temperaturze ok. 4 K.

Nadprzewodnictwo potwierdzono doświadczalnie. Raz wzbudzony prąd w pierścieniu ołowianym w temperaturze nie przekraczającej 4 K nie zmienił się przez 3 lata.

Kwantową teorię nadprzewodnictwa przedstawili w 1957 roku trzej badacze: Bardeen, Cooper i Schrieffer (teoria BCS).

Mechanizm nadprzewodnictwa

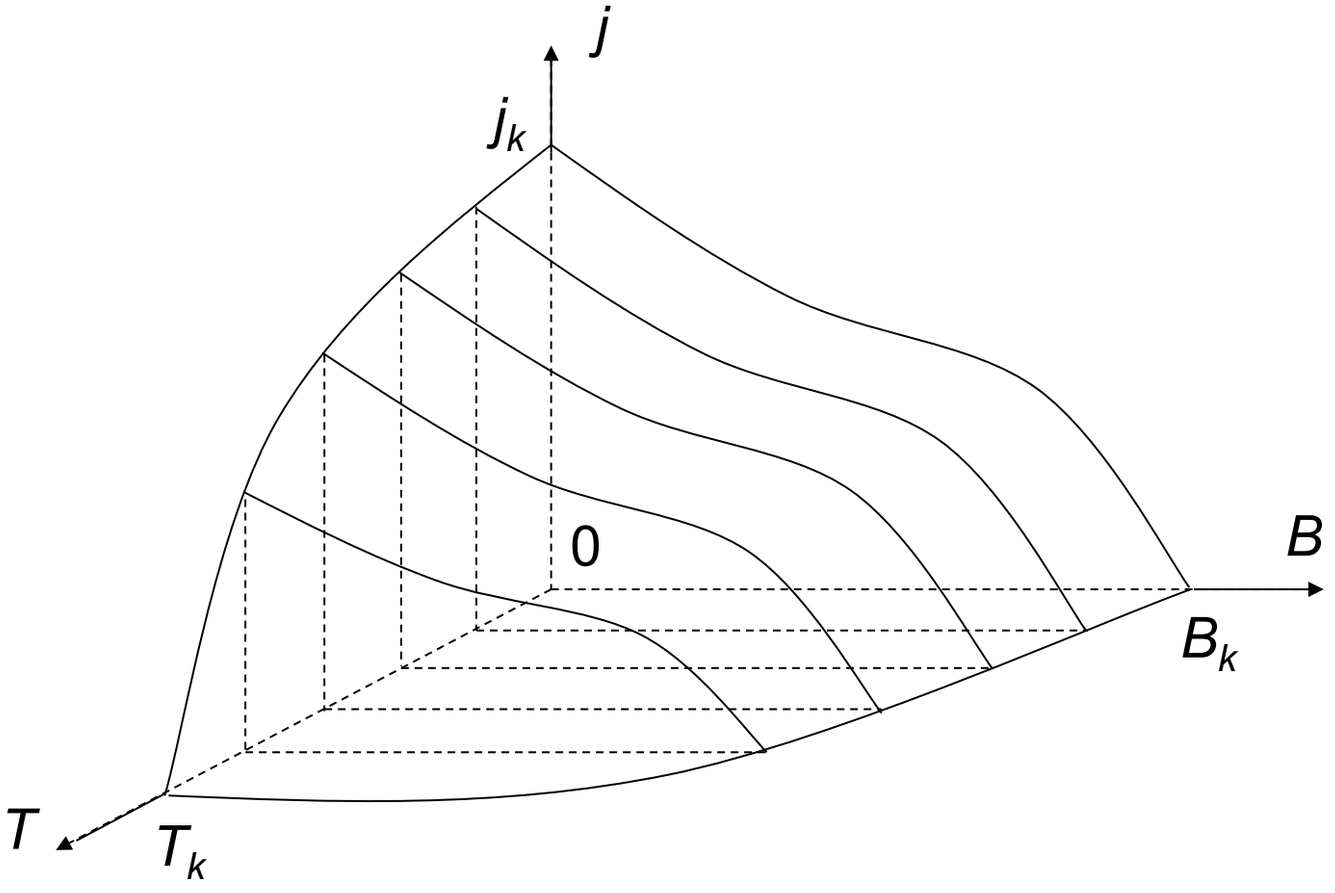
Energia wiążąca elektrony swobodne w pary (elektrony mające antyrównoległe spiny i przeciwnie skierowane pędy) ujawnia się, gdy jest większa od ich energii w ruchu cieplnym.

Inaczej mówiąc, wiązania elektronów w pary istnieją poniżej tzw. temperatury krytycznej T_k nadprzewodnika. Obok energii wiążącej elektrony w pary występuje także energia wiązań między ich parami.

Ruch par elektronowych w nadprzewodniku odbywa się bez strat energii. Elektrony nie oddają swojej energii jonom w węzłach sieci krystalicznej nadprzewodnika.

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 jest niemożliwe ze względu na niskie wartości B_k i j_k. Są to nadprzewodniki miękkie (I rodzaju) z wyjątkiem Nb, Tc i V.

Nadprzewodniki twarde (II rodzaju)

Znacznie wyższe wartości parametrów krytycznych mają stopy i związki niektórych metali oraz tlenki wielu metali. Zostały odkryte w czasie badania mechanizmu przewodzenia nadprzewodników miękkich.

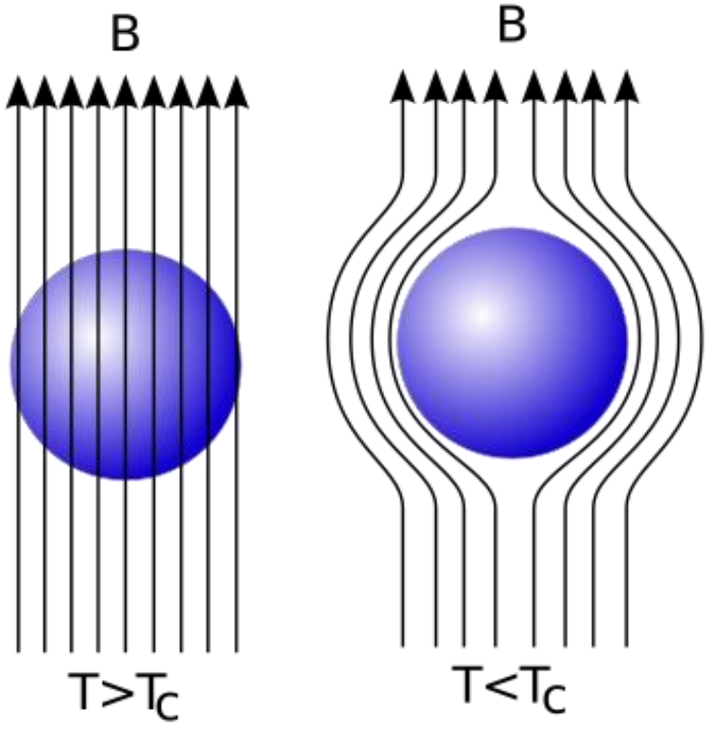
Są to nadprzewodniki twarde przydatne do budowy urządzeń elektrycznych z obwodami o zerowej rezystancji.

W stanie nadprzewodnictwa:

- prąd płynie w warstwie powierzchniowej o grubości ok. 1 μm,
- zewnętrzne pole magnetyczne ($B < B_k$) maleje do zera w tej warstwie,
- warstwa przypowierzchniowa jest ekranem magnetycznym,
- przeniknięcie ekranu przez zewnętrzne pole magnetyczne powoduje utratę nadprzewodnictwa.

<u>Wniosek</u>:

- mniejsza grubość nadprzewodnika - większa wartość B_k .



Zjawisko Meissnera, 1933 r.

Wypieranie pola magnetycznego z nadprzewodnika

Włókna nadprzewodzące

W czasie badań udało się skonstruować nadprzewodniki, w których nadprzewodnictwo występuje tylko w cienkich włóknach.

Silne pole magnetyczne w materiale otaczającym włókna nie wnika do nich.

Cienkie włókna nadprzewodzące powstają na skutek przesunięć w strukturze materiału, spowodowanych deformowaniem sieci krystalicznej w czasie obróbki mechanicznej i termicznej.

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_3Sn	18,0	30000	24,5
Nb_3Ge	23,2		36,0

Nadprzewodniki o znacznie wyższych T_k (przykłady):

- tlenek itrowo-barowo-miedziowy ($YBa_2Cu_3O_7$) T_k = 92 K,
- tlenek talowo-barowo-wapniowo-miedziowy ($Tl_2Ba_2Ca_2Cu_{10}O_7$) T_k = 127 K.

Przykładowe 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 ~5 aT (5×10^{-18} T),
- SMES (superconducting magnet energy storage) - magazynowanie energii w postaci pola magnetycznego wytworzonego przez prąd stały w uzwojeniu nadprzewodnikowym.