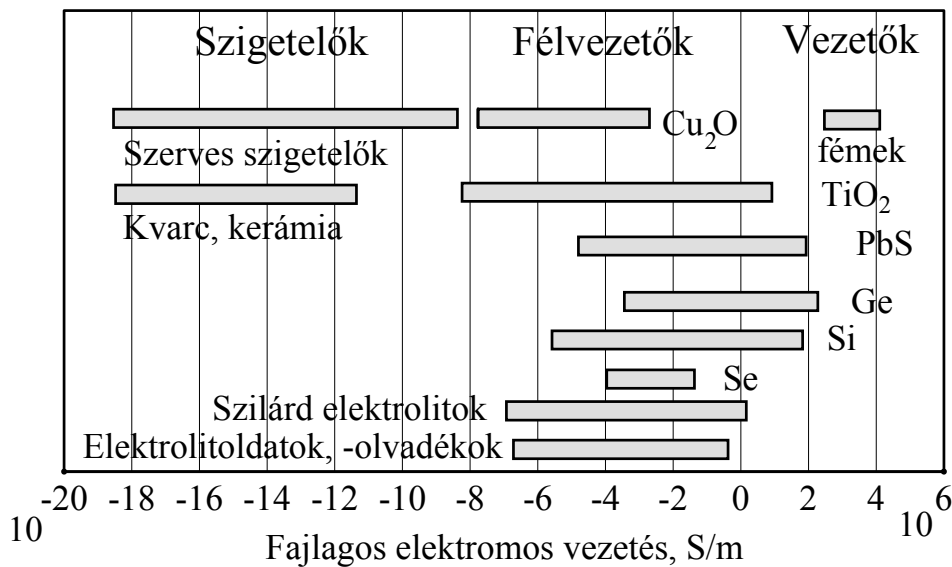


AZ ELEKTROMOS VEZETŐK

Az anyagokat elektromos erőterben tapasztalt viselkedésük alapján két alapvető csoportba soroljuk: *szigetelők* (vagy *dielektrikumok*) és *vezetők* (vagy *konduktorok*). Gyakorlati szempontokat szem előtt tartva, a vezetők a fajlagos elektromos vezetőségük *mértéke* és *módja* szerint tovább csoportosíthatjuk, mint *elektronvezetők*: fémes vezetők és félvezetők; *ionvezetők*: folyékony és szilárd elektrolitok; gázhalmazállapotú vezetők: iongázok és plazmák.

Az 1. ábra bemutatja a különféle anyagok fajlagos elektromos vezetőségének a nagyságrendi viszonyait.



1. ábra: Különböző anyagok fajlagos elektromos vezetési tartománya

A vezetési határok - különösen a szigetelők és a félvezetők esetében - nem adhatók meg pontosan, hiszen ezek több tényezőtől is függenek, többek között a hőmérséklettől, az anyag tisztasági fokától, vagy éppen a szennyezés minőségétől és mértékétől.

A szilárd testben egy i részecske mozgási sebessége a részecske mozgékonyasága és a "hajtóerő" szorzataként adható meg. Egy *semleges* részecske (atom, molekula) diffúzió útján történő mozgásakor a hajtóerő a *kémiai potenciál gradiense*. Az elmozdulás következtében kialakuló részecske-, vagy *komponensáramsűrűség*:

$$j_i = -c_i v_i \text{grad} \mu_i,$$

ahol

c_i a komponens koncentrációja,

v_i a komponens mozgékonyasága (sebessége egységnyi hajtóerő hatására),

$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln c_i$ a kémiai potenciál.

A kémiai potenciál gradiense (csak x irányú hajtóerőt feltételezve):

$$\text{grad}\mu_i = \frac{d\mu_i}{dx} = RT \frac{d\ln c_i}{dx},$$

és

$$c_i d\ln c_i = dc_i.$$

Behelyettesítve, a komponens áramsűrűsége adódik, hogy:

$$j_i = -c_i v_i RT \frac{d\ln c_i}{dx} = -v_i RT \frac{dc_i}{dx}.$$

Ha ezt a kifejezést Fick I. törvényével összehasonlítjuk, a

$$j_i = -D_i \frac{dc_i}{dx}, \quad \text{és} \quad D_i = v_i RT$$

kifejezéseket kapjuk, amelyben D_i a *diffúziós együttható*.

Az ionkristályokban, elektrolitokban szabad töltéshordozók (ionok) vannak jelen, ezért anyagtranszport nemcsak a kémiai, hanem az elektromos potenciál különbség miatt is felléphet. A kettő együttes hatását az ún. *elektrokémiai potenciál* bevezetésével vesszük figyelembe.

Ilyen rendszerekben a "hajtóerő" az *elektrokémiai potenciál* gradiense:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi, \quad \text{és} \quad \text{grad} \tilde{\mu}_i = RT \frac{d\ln c_i}{dx} + z_i F \frac{d\varphi}{dx}.$$

A kifejezésben $\tilde{\mu}_i$ az elektrokémiai potenciál, J·mol⁻¹

Faraday-féle szám, 96 487 A·s·mol⁻¹

φ a Galvani-potenciál, V.

z_i az ion töltése.

A tiszta ionkristályos anyagokban, a kémiai potenciál gradiens zérus, ezért

$$\text{grad} \tilde{\mu}_i = z_i F \frac{d\varphi}{dx},$$

és az i ion által létrehozott töltés áramsűrűség:

$$j_i = -c_i U_i z_i F \frac{d\varphi}{dx},$$

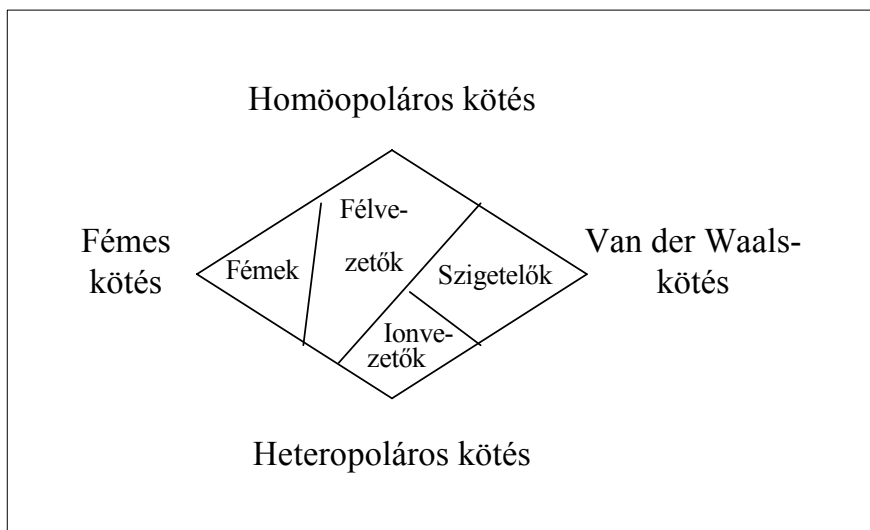
amelyben U_i az i ion abszolút ionmozgékonytsága, azaz sebessége egységnyi térerő esetén, m²·s⁻¹·V⁻¹. A kifejezésben $c_i U_i z_i F = \kappa_i$ az ion *fajlagos elektromos vezetése*, (S·m⁻¹).

Bevezetve e fizikai mennyiséget, a töltés áramsűrűség:

$$j_i = -\kappa_i \text{grad} \varphi = -\frac{\kappa_i}{z_i F} \text{grad} \tilde{\mu}_i.$$

Ez a kifejezés megadja az áramsűrűség és az elektrokémiai potenciál közötti kapcsolatot.

A szilárd anyagok vezetési mechanizmusa szoros kapcsolatban áll az anyag szerkezetével, a benne található kémiai kötőerők minőségével. A 2. *ábra* szematikusan, de a lényegét jól kiemelve mutatja az elektromos vezetés és a szilárd anyag részecskéi között meglévő kötőerők kapcsolatát.



2. ábra: A kötéstípus és a vezetési sajátosság kapcsolata

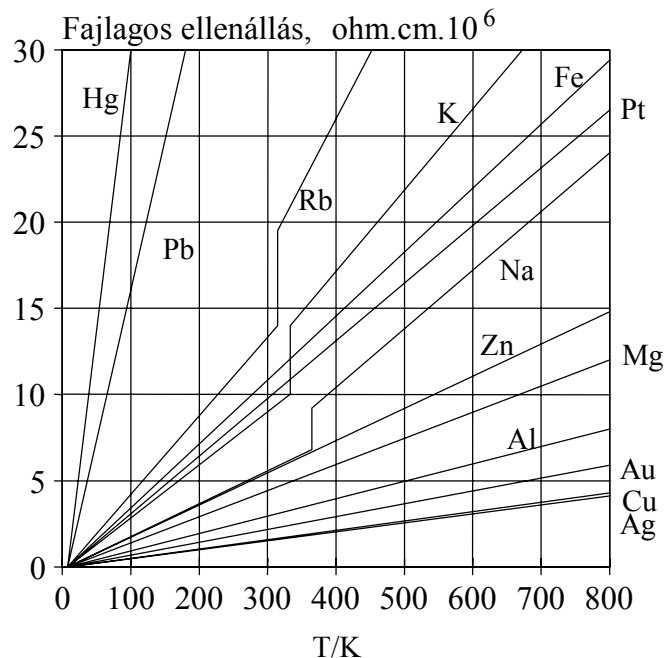
A fémes kötés természetesen fémes (*elektron*) vezetést, a molekulák, atomok közötti kötést kialakító van der Waals kötés *szigetelő* tulajdonságú összefüggő anyagi rendszert eredményez. A heteropoláris ionos kötés *ionvezetőket*, a homöopoláris kovalens kötés *félvezető* tulajdonságokat alakít ki.

Fémek elektromos vezetése

A fémes vezetőben (elsőfajú vezetés) az elektromos áramot az elektromos potenciálkülönbség hatására elmozduló *elektronok* idézik elő anélkül, hogy a fémbe kémiai változás következne be.

A fémekben a szabad elektronok száma - az atom vegyértékelektronjainak a számától függően - igen nagy, térfogat-egységenként 10^{22} cm^{-3} nagyságrendű. Ugyanakkor a szigetelőknél és a rácshibáktól mentes félvezető kristályoknál valamennyi elektron részt vesz a rácskötésben, tehát nincsenek szabad elektronok.

A fémek vezetése jó közelítéssel lineárisan *nő a hőmérséklet csökkenésével*, azaz - mint azt a 3. ábra mutatja -, a fajlagos ellenállás hőmérsékleti tényezője *pozitív*. Ennek az a magyarázata, hogy a rácspontok rezgőmozgása a hőmérséklet csökkenésével csökken, és az elektronok tovahaladásával szemben kisebb az ellenállás (a hullámmozgást végző elektronoknak a rácspontokon történő szóródása kisebb). A szóródást okozó és az ellenállás mértékét befolyásoló tényezők között döntő az idegen atomok, mint szennyeződések szerepe, valamint a kristály geometriai felépítéséből adódó rácshiba lehetősége.



3. ábra: Néhány fém fajlagos ellenállásának a hőmérsékletfüggése

Ez az oka annak is, hogy az ötvözetek fajlagos ellenállása nagyobb, mint a tiszta komponenseké; viszont az ötvözetben csökken a fajlagos ellenállás, ha rendezettebb struktúra, pl. intermetallikus vegyület képződik. Ugyanakkor az ötvözetek olvadáspontján, ahol a rendezetlenség a hőmérséklet növelésével nagy mértékben nő, a fajlagos ellenállás is ugrásszerűen megnő.

A 3. ábrán is látható, hogy az abszolút hőmérséklet 0 pontja közelében a fémek fajlagos ellenállása zérussá válik. A fémek és bizonyos ötvözetek esetében a gyakorlatban már néhány K-nel az abszolút 0 fok felett az ún. *kritikus hőmérsékleten* az elektromos vezetéssel szembeni ellenállás *nullára csökken*, a fémek *szupravezetővé* válnak. Az 1. táblázat néhány tiszta fém és ötvözet szupravezetővé válásának kritikus hőmérsékletét adja meg.

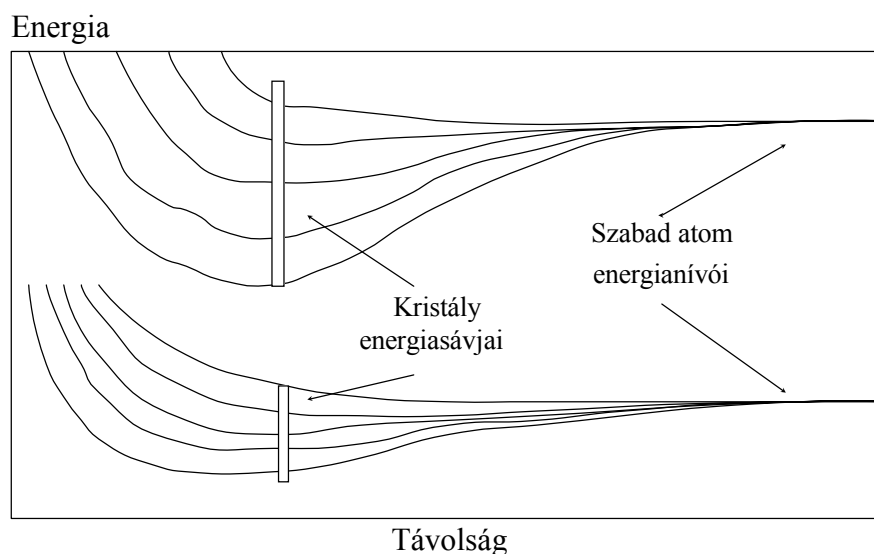
Az anyagok elektromos vezetése, vagy éppen szigetelő képessége a szilárd testek ún. *sávelemélete* alapján értelmezhető. A szabad fématomok elektronjai adott diszkrét energiaszintekkel rendelkeznek, azaz a *megengedett energianívók* közé *tiltott energiasávok* ékelődnek be.

1. táblázat: Néhány fém és ötvözet kritikus hőmérséklete

Fém	T/K	Fém	T/K	Fém	T/K
Al	1,14	Zr	0,7	Tl	2,38
V	5,1	Hf	0,53	Ca	1,07
Nb	9,22	Hg	0,35	Pb ₂ Au	7,0
Ta	4,38	Sn	3,69	NbB	6,0
Ti	0,53	Pb	7,26	MoN	12,0

Ha az atomokat közelítjük egymáshoz, az atomok közötti kölcsönhatások következtében minden vegyértékelektron energianívója több - N atom esetén ugyanannyi - energiaszintre hasad. Ezt szemléletesen mutatja a 4. ábra. Sok

atom esetén, kristályban az energiaszintek energiasávvá szélesednek. A sávok közötti energiaértékekkel nem rendelkezhet egyetlen elektron sem, ezek a tartományok a *tiltott sávok*.



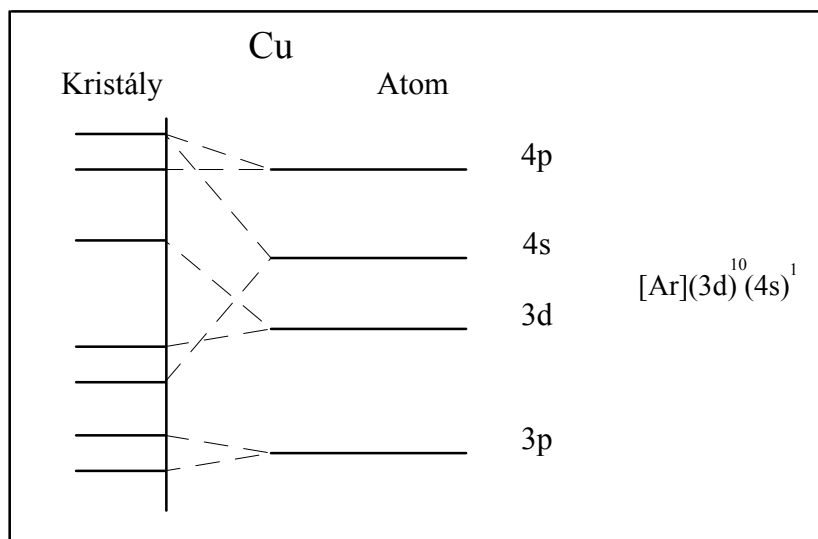
4. ábra: Az energiaszintek felhasadása öt atom egymáshoz közeledése esetén

A megengedett, vegyértékelektronokat tartalmazó ún. valenciasávok (vegyértéksávok) teljesen, vagy részben *betöltöttek*, vagy üresek lehetnek az elem rendszámától és vegyértékelektronjainak számától függően. A *legfelső*, csak részben betöltött sávot *vezetési sávnak* nevezzük.

Elektromos térben az elektronok a térből energiát vesznek fel, így tudnak nagyobb energiaszintre kerülni, a vezetési sávba jutni. Ez azonban csak akkor lehetséges, ha a legfelső sáv nem teljesen betöltött, vagy ha az energiasávok úgy lapolódnak át, hogy tiltott sáv nem ékelődik be. Ilyen sáv szerkezetek jellemzik a fémeket. A viszonyokat szemlélteti az 5. ábra, amely a réz elektron energia szintjeinek a felhasadását és átlapolódását mutatja be.

Az eddig mondottak alapján *vezető* azok a szilárd anyagok, amelyeknél a legfelső, elektronokat tartalmazó *vezetési sáv nincs teljesen elektronokkal betöltve*.

A 4. és az 5. ábrából az is látható, hogy az energiaszintek felhasadása és átlapolódása - ezzel együtt a szilárd testek vezető, vagy szigetelő sajátága - a kristályrácsot alkotó atomok egymástól való távolságának is függvénye. Ez a távolság külső mechanikai behatással is megváltoztatható, ami az elektromos vezetés és a mechanikai feszültségi állapot közötti kapcsolatra utal.



5. ábra: A réz elektron energianívóinak felhasadása és átlapolódása

Félvezetők elektromos vezetése

A félvezetők fajlagos ellenállása a fémes vezetők és a szigetelők közé esik. A fémekhez viszonyítva szembevetendő különbség, hogy a *fajlagos ellenállásuk hőmérsékleti tényezője negatív*, vagyis a hőmérséklet növelésével - szemben a fémes vezetőknel tapasztaltakkal - csökken az ellenállásuk.

A szigetelőkre jellemző sáv szerkezetű anyagok egyik különös esete, amikor a legfelső vegyértéksáv ugyan teljesen betöltött, de csak egy viszonylag *kis energiatartományú tiltott sáv* választja el az üres, vezetési sávtól. Kellően nagy energiájú gerjesztés hatására az elektronok képesek energiát felvenni és a vezetési sávba átjutni, de az ilyen elektronszerkezetű fémek - mint pl. a Ge és a Si - fajlagos ellenállása több nagyságrenddel nagyobb a fémekénél. (*l. az 1. ábrát*). A vezetés mértékét növelni lehet, ha a tiltott sáv nagyságát lecsökkentjük.

Ha egy kristály - pl. a Si-, vagy a Ge-kristály - szigetelő, akkor a vegyértékelektron sávja *betöltött*, vezetési sávja pedig *üres*. A szilícium atomnak 14 elektronja van, ezek közül 4 vegyértékelektron. A Si-ionok mind a négy szomszédjukhoz egy-egy elektronpár segítségével kötődnek, nincs elektron, amelyik a vezetési sávba juthatna, ezért a Si szigetelő sajátosságú.

Ha a kristályrácsba olyan atomok épülnek be, amelyeknek a vegyértékelektron sávja éppen a Si betöltött sávja és a vezetési sávja között lévő tiltott sávba esik, akkor ezen az energiaszinten lévő elektron már a hőmozgás következtében is átugorhat a vezető sávba, és vezetést hozhat létre. A gyakorlatban ez úgy valósítható meg, hogy a szilícium kristályrács pontjait 3, vagy 5 - tehát nem 4 - vegyértékelektront tartalmazó atomokkal helyettesítjük, szennyezzük. Pl. a P, Sb, As 5 vegyértékelektront tartalmaz, a periódusos rendszer 3. oszlopának elemei: B, Al, Ga, In pedig hármat. Öt vegyértékelektront tartalmazó szennyezés esetén a többletelektron vesz részt a vezetésben, három vegyérték elektronos elemmel történő szennyezés esetén pedig *elektronlyuk* képződés segíti elő a kötésben lévő elektronok mozgását. Az

első esetben *n-típusú*, a második esetben *p-típusú* kristály képződik, ennek megfelelően a vezetés is *n-*, ill. *p-típusú* lesz.

A félvezető sajátosság kialakításához szükséges szennyezés mértéke igen kicsi. A szennyező atomok számának nagyságrendjét jellemezze a következő adat: 1 cm³ germániumkristály kb. 5·10²² db atomot tartalmaz, a kristályrácsban 5·10¹⁴ szennyező atom elegendő a megfelelő vezetés kialakításához. Az atomok aránya: ~ 1 : 10⁸. Ebből az arányszámból következtetni lehet arra, hogy milyen szigorú követelményeket kell támasztani a félvezető alapanyagának tisztaságával szemben. A fentiekből az is látható, hogy fontos szerepet játszanak az anyagi tulajdonságok kialakításában az ötvözők, vagy éppen a szennyező anyagok, a kristályrács torzulása, vagy annak hibái.

A gyakorlatban nemcsak az említett Si és Ge használható félvezetőként. Különböző félvezető elemek (Se, B, Te) és főként vegyületek (CuO, ZnO, ZnSiO₃, MgWO₃, PbTe, Bi₂Te₃, GaAs stb.) igen fontos gyakorlati szerepet játszanak a tranzisztorok, egyenirányítók, fotocellák és hőérzékeny ellenállások termisztorok kialakításában.

A fémeket és a félvezetőket közös néven elsőrendű vezetőknek nevezzük, mert elektromos erőterben a töltésszállítás az elektronoknak az elektromos tér irányában történő mozgásával valósul meg. A fémekben az elektronok mozgékonyasága igen nagy, még félvezetőekben is 1 000 - 50 000 cm²·V⁻¹·s⁻¹, ami viszonylag kicsi - 1 V·m⁻¹ - térerő esetén is néhány m/s-nak felel meg.

Ionos rendszerek elektromos vezetése

Kis hőmérsékleten ionosan vezető rendszerek a heteropoláris molekuláknak poláros oldószerben történő oldódásakor jönnek létre. Az oldódó anyag és az oldószer molekuláinak kölcsönhatása eredményeként képződő, víz esetén hidratált ionok, más oldószer esetén szolvatált ionok külső elektromos erőterben a töltésüknek megfelelő irányba mozogva mind a kationok, mind pedig az anionok részt vesznek a töltés szállításában.

Nagy hőmérsékleten - a heteropoláris (ionos) kötésű anyagok olvadáspontja felett - képződő olvadékok *termikus disszociáció* révén alakulnak elektrolittá. A kis- és a nagyhőmérsékletű elektrolitok között elektromos erőterben mutatott viselkedésükben nincs lényeges különbség.

Elsősorban az ionos kötéstípusú vegyületek már jóval az olvadáspontjuk alatti hőmérsékleten - szilárd állapotban - is ionos vezetéssel rendelkeznek. Ezeket az anyagokat - miután ezekben is a szabadon mozgó ionok képesek a töltést szállítani - *szilárd elektrolitoknak* nevezzük.

Az *elektrokémiai rendszerek* képződésének közös jellemzője tehát, hogy heteropoláris molekulájú anyagok disszociációja révén szabad mozgásra képes ionok jönnek létre. Az oldószerrel való kölcsönhatásban - a hidratáció miatt -, vagy hőhatás következtében a molekulák által felvett energia nagysága meghaladja a molekulán belüli kötési energiát, ami által szabad mozgású ionok jöhetnek létre.

Az *elsőrendű vezetők* esetében az elektronok, mint töltéssel rendelkező részecskék, a *másodrendű elektromos vezetők* (ionos vezetők, vagy elektrolitok) esetén pedig a folyékony, vagy szilárd közegben mozgékony ionok és a térerő kölcsönhatása a vezetőben elektromos áramot, ill. ha ezt a vezető keresztmetszetére vonatkoztatjuk adott *elektromos áramsűrűséget* alakít ki.

Az elektrolitos vezetéskor általában mind a kationok, mind pedig az anionok részt vesznek a töltés szállításában (*bipoláris vezetés*), de a szilárd halmazállapotú vezetők között található sok olyan *szilárd elektrolit*, amelynél csak a kationok, vagy csak az anionok mozgékonyak (*unipoláris vezetők*).

Ha a c_i koncentrációjú elektrolitban teljes disszociációt feltételezünk, abban z_K és z_A a kationok és az anionok töltése és U_K , ill. U_A abszolút ionmozgékonyosságú ionok találhatóak, akkor a közeg *fajlagos elektromos vezetése*:

$$\kappa = Fc_i(|z_K|U_K + |z_A|U_A),$$

a *moláris fajlagos elektromos vezetése* pedig:

$$\Lambda = \kappa/c_i = F(|z_K|U_K + |z_A|U_A).$$

Az elektrolitokban az ionok mozgékonyága több nagyságrenddel kisebb a fémekben tapasztalható elektron mozgékonyasághoz viszonyítva. A vizes oldatokban létező ionok között a különleges - nem hidrodinamikai jellegű - mozgási mechanizmusuk miatt a hidratált H^+ -ionok, az ún. hidroxónium-ionok rendelkeznek a legnagyobb ionmozgékonyasággal, ami szobahőmérsékleten kb. $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ennek kb. a fele a OH^- -ionoké, az összes többi egyszerű, vagy összetett ion mozgékonyága $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ nagyságrendű.

Mint már szó volt róla, az elektrolitok vezetése nő a hőmérséklet növekedésével; ez a függés exponenciális jellegű, aminek következményeként érthetővé válik, hogy a nagy hőmérsékletű olvadék elektrolitok elektromos vezetése felülmúlja a vizes elektrolitok vezetését.

Az elektronvezetők és az ionvezetők között a leglényegesebb különbség abban nyilvánul meg, hogy ionos vezetés esetén az áram elektronvezetőből való ki- és belépési helyén mindig kémiai változás, *redukció és oxidáció* játszódik le, amit rendszerint másodlagos kémiai folyamatok is kísérnek. Ahhoz, hogy a térerő kialakulhasson és a töltésszállítás megvalósulhasson az áram be- és kilépési pontján fémes elektronvezetők - *elektródok* - szükségesek.