

Глава X

КОНТАКТНАЯ РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭМИССИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

§ 10.1 Работа выхода электрона из металла. Контактная разность потенциалов

1. Электроны проводимости в металле находятся в беспорядочном тепловом движении. Наиболее быстро движущиеся электроны, обладающие достаточно большой кинетической энергией, могут вырваться из металла в окружающее пространство. При этом они совершают работу как против сил притяжения со стороны избыточного положительного заряда, возникающего в металле в результате их вылета, так и против сил отталкивания со стороны ранее вылетевших электронов, образующих вблизи поверхности проводника электронное «облако». Между электронным газом в металле и электронным «облаком» устанавливается динамическое равновесие.

Работу, которую нужно совершить для удаления электрона из металла в вакуум, называют **работой выхода**. Работа выхода производится электронами за счет уменьшения их кинетической энергии. Поэтому понятно, что медленно движущиеся электроны вырваться из металла не могут.

Работа выхода зависит от химической природы металла и состояния его поверхности; загрязнения, следы влаги и пр. изменяют ее величину. Для чистых металлов работа выхода колеблется в пределах нескольких электронвольт.

2. Недостаток электронов в металлическом проводнике и их избыток в окружающем пространстве, образовавшиеся в результате вылета части электронов из металла, проявляются только в очень тонком слое по обе стороны от поверхности проводника. Толщина этого слоя равна нескольким межатомным расстояниям в металле. В первом приближении можно считать, что поверхность металла представляет собой двойной электрический слой, подобный весьма тонкому конденсатору. Разность потенциалов $\Delta\phi$ между обкладками такого конденсатора зависит от работы A выхода электрона из металла:

$$\Delta\phi = A/e, \quad (10.1)$$

где e — абсолютное значение заряда электрона.

Электрон, вылетая за пределы металла, должен преодолеть задерживающее его электрическое поле двойного слоя. Характеризующую это поле разность потенциалов $\Delta\phi$ принято называть **поверхностным скачком потенциала** или **контактной разностью потенциалов** между металлом и окружающей средой.

Вне двойного слоя электрического поля нет, и потенциал среды равен нулю. Следовательно, внутри металла потенциал положителен и равен $\Delta\phi$, а потенциальная энергия электронов проводимости отри-

цательна и равна $-e\Delta\varphi = -A$. Иными словами, можно считать, что весь объем металла представляет для электронов проводимости «потенциальную яму», «глубина» которой равна работе выхода A (см. рис. 13.1).

3. Рассмотрим два разнородных металла 1 и 2 с работами выхода A_1 и A_2 . Ради определенности предположим, что $A_1 > A_2$. Если эти металлы привести в контакт, то электроны проводимости преимущественно переходят из второго металла в первый. При этом оба металла заряжаются разноименно (их заряды численно равны друг другу) и создают в окружающем пространстве электрическое поле. Казалось бы, переход электронов прекращается и достигается состояние равновесия тогда, когда потенциалы обоих металлов становятся равными. На самом деле, как показывает опыт, в состоянии термодинамического равновесия между двумя контактирующими разнородными металлами имеется некоторая разность потенциалов $\Delta\varphi_{12} = \varphi_1 - \varphi_2$, называемая **внутренней контактной разностью потенциалов**.

Разность потенциалов $\Delta\varphi_{12} = \varphi_1 - \varphi_2$ между двумя точками, находящимися в непосредственной близости от поверхностей первого (φ_1) и второго (φ_2) контактирующих металлов в h и x , называется **внешней контактной разностью потенциалов**. Она характеризует электростатическое поле, создаваемое контактирующими металлами в окружающем их пространстве.

4. Возникновение контактной разности потенциалов между соприкасающимися металлическими проводниками было открыто в конце XVIII в. итальянским физиком А. Вольтой. Он экспериментально установил следующие два закона (**законы Вольты**):

I. При соединении двух проводников, изготовленных из различных металлов, между ними возникает контактная разность потенциалов, которая зависит только от их химического состава и температуры.

II. Разность потенциалов между концами цепи, состоящей из последовательно соединенных металлических проводников, находящихся при одинаковой температуре, не зависит от химического состава промежуточных проводников. Она равна контактной разности потенциалов, возникающей при непосредственном соединении крайних проводников.

5. Классическая электронная теория проводимости металлов позволила объяснить законы Вольты и найти выражение для внешней и внутренней контактных разностей потенциалов.

Найдем прежде внешнюю контактную разность потенциалов. Для этого рассмотрим замкнутый контур $abcd$ (рис. 10.1), точки c и d которого находятся вблизи поверхностей соответственно первого и второго металлов. Из потенциальности электростатического поля следует, что работа, совершаемая силами поля при перемещении электрона вдоль этого контура, равна нулю:

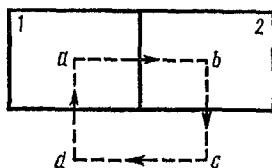


Рис. 10.1

$$-e(\varphi_a - \varphi_b) - A_2 - e(\varphi_c - \varphi_d) + A_1 = 0.$$

Так как $\varphi_a - \varphi_b = \Delta\varphi_{12}$, а $\varphi_d - \varphi_c = \Delta\varphi'_{12}$, то

$$\Delta\varphi'_{12} = [-(A_1 - A_2)/e] + \Delta\varphi_{12}. \quad (10.2)$$

Ниже будет показано, что при обычных температурах $\Delta\varphi_{12} \ll \Delta\varphi'_{12}$. Поэтому можно считать, что внешняя контактная разность потенциалов обусловлена различием в значениях работы выхода электронов из контактирующих металлов:

$$\Delta\varphi'_{12} = -(A_1 - A_2)/e. \quad (10.3)$$

В квантовой теории доказывается, что для $\Delta\varphi'_{12}$ справедлива именно эта формула, а не (10.2).

6. Причина появления внутренней контактной разности потенциалов между металлами 1 и 2 связана с представлением об электронном газе в металлах как об идеальном газе. Давление идеального газа, как известно (см. т. I, § 9.2), равно $p = n_0 kT$, где n_0 — концентрация молекул (в нашем случае — число электронов), k — постоянная Больцмана. Таким образом, если даже температуры обоих металлов одинаковы, но $n_{01} \neq n_{02}$, то давление электронного газа в этих металлах различны. Если, например, $p_1 > p_2$, то под действием перепада давлений $p_1 - p_2$ электроны будут переходить из первого металла во второй в большем количестве, чем из второго в первый. Это будет происходить до тех пор, пока электрическое поле, возникающее вследствие преимущественного диффузионного перехода электронов, не компенсирует своим противодействием влияния перепада давления. Контактная разность потенциалов $\Delta\varphi_{12}$, которая возникает на границе двух металлов в результате диффузионного перехода электронов, выражается формулой

$$\Delta\varphi_{12} = \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{01}}{n_{02}}. \quad (10.4)$$

Концентрация n_0 и давление p электронного газа не претерпевают скачкообразного изменения на границе раздела металлов, а изменяются, хотя и очень быстро, но все же непрерывно в пределах сравнительно небольшой переходной области, расположенной по обе стороны от поверхности раздела металлов. Поэтому для вывода формулы (10.4) необходимо рассмотреть действие сил электрического поля и перепада давления на электроны переходной области между двумя металлами. Если ось X перпендикулярна поверхности раздела A (рис. 10.2), которую для простоты будем считать плоской, то в пределах переходной области

$$n_0 = n_0(x).$$

Рассмотрим электроны, заключенные внутри изображенного на рис. 10.2 бесконечно малого цилиндра с образующими dx , перпендикулярными плоскости раздела металлов, и основаниями dS , параллельными ей. Обозначим концентрацию электронов вблизи левого основания через n_0 , а вблизи правого — через $n_0 + dn_0$. Давления электронного газа вблизи левого и правого оснований соответственно равны p и $p + dp$, причем

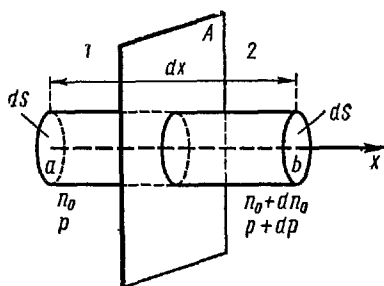


Рис. 10.2

$$dp = kTdn_0.$$

Под действием силы $dF = dpdS$ электроны, заключенные в рассматриваемом цилиндре, будут перемещаться справа налево. Вследствие этого правая половина цилиндра будет заряжаться положительно, а левая — отрицательно, так что между основаниями a и b возникает разность потенциалов $d\varphi$. Электрическое поле будет действовать на все электроны, заключенные внутри цилиндра, с силой $dF_e = -n_0edSdx E$, направленной противоположно силе dF . При равенстве числовых значений сил dF и dF_e установится состояние динамического равновесия, которое нас и интересует. Оно определяется уравнением

$$kTdn_0 = -n_0eE_x dx. \quad (10.5)$$

Знак минус в правой части уравнения поставлен потому, что при $(dn_0/dx) > 0$ проекция напряженности электрического поля $E_x < 0$ — поле направлено от металла 2 к металлу 1. Если учесть, что $E_x dx = -d\varphi$, то уравнение (10.5) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{dn_0}{n_0} = -\frac{e}{kT} E_x dx = \frac{e}{kT} d\varphi.$$

Приняв интегрирование этого уравнения по n_0 от n_{02} до n_{01} и по φ от φ_2 до φ_1 , получим формулу (10.4).

Формула (10.4) является математическим выражением первого закона Вольты, так как она показывает, что $\varphi_1 - \varphi_2$ зависит только от температуры и химической природы контактирующих металлов.

7. Для доказательства второго закона Вольты рассмотрим, например, цепь, состоящую из четырех последовательно соединенных металлических проводников I—IV (рис. 10.3). Предположим, что температура во всех проводниках одинакова. Разность потенциалов $\varphi_1 - \varphi_4$ между концами цепи равна алгебраической сумме скачков потенциала во всех контактах:

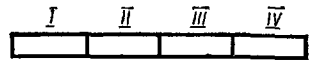


Рис. 10.3

$$\varphi_1 - \varphi_4 = (\varphi_1 - \varphi_2) + (\varphi_2 - \varphi_3) + (\varphi_3 - \varphi_4).$$

Пользуясь уравнением (10.4), найдем

$$\varphi_1 - \varphi_4 = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{01}}{n_{02}} + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{02}}{n_{03}} + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{03}}{n_{04}} = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{01}}{n_{04}},$$

т.е. $\varphi_1 - \varphi_4$ действительно не зависит от природы промежуточных проводников.

8. Оценим величины внешней и внутренней контактных разностей потенциалов. Работа выхода A_1 и A_2 у различных металлов лежит в пределах нескольких электронвольт, т.е. $\Delta\varphi'_{12} \approx 1$ В. Если считать, что n_0 приблизительно равно концентрации атомов металла, то отношение n_{01}/n_{02} лежит в пределах единиц и $\ln(n_{01}/n_{02}) \approx 1$. Поэтому внутренняя контактная разность потенциалов по порядку величины равна (в вольтах)

$$\Delta\varphi_{12} \approx \frac{kT}{e} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23}}{1,6 \cdot 10^{-19}} \cdot T \approx \frac{T}{10^4}.$$

Следовательно, при комнатной температуре $\Delta\varphi_{12} \approx 0,03$ В, т.е. $\Delta\varphi_{12} \ll \Delta\varphi_{12}$.

Опыт показывает, что $\Delta\varphi_{12}$ практически не зависит от температуры, в то время как $\Delta\varphi_{12}$ возрастает пропорционально абсолютной температуре [если пренебречь более слабой зависимостью $\ln(n_{01}/n_{02})$ от температуры].

§ 10.2. Термоэлектрические явления и их применения

1. Рассмотрим замкнутую цепь, состоящую из двух металлических проводников 1 и 2 (рис. 10.4). По закону Ома (9.11) электродвижущая сила \mathcal{E} , приложенная в этой цепи, равна сумме падений напряжений U_1 и U_2 соответственно на участках $a1b$ и $b2a$, т.е. в первом и втором проводниках (направление обхода контура показано на рис. 10.4 стрелками):

$$\mathcal{E} = U_1 + U_2.$$

Значения U_1 и U_2 можно определить с помощью закона Ома для участка цепи (9.9), если учесть, что на участках $a1b$ и $b2a$ нет приложенных э.д.с.: $U_1 = \varphi_{1a} - \varphi_{1b}$ и $U_2 = \varphi_{2b} - \varphi_{2a}$, так что

$$\mathcal{E} = (\varphi_{1a} - \varphi_{2a}) + (\varphi_{2b} - \varphi_{1b}).$$

Таким образом, в рассматриваемой цепи действует электродвижущая сила, равная алгебраической сумме всех внутренних контактных разностей потенциалов.

Если температуры обоих спаев одинаковы, т.е. $T_a = T_b = T$, то на основании уравнения (10.4) имеем

$$\mathcal{E} = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{01}}{n_{02}} + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{02}}{n_{01}} = 0.$$

В замкнутой цепи, образованной из нескольких металлических проводников, все спаи которой находятся при одинаковых температурах, невозможно возникновение электродвижущей силы за счет одних только контактных скачков потенциала.

2. Иначе обстоит дело, если температуры спаев T_a и T_b различны, например $T_a > T_b$. В этом случае в замкнутой цепи появляется так называемая **термоэлектродвижущая сила** (термо-э.д.с.), которая, как видно из (10.4), пропорциональна разности температур спаев:

$$\mathcal{E} = \frac{k}{e} (T_a - T_b) \ln \frac{n_{01}}{n_{02}} = \alpha (T_a - T_b), \quad (10.6)$$

где $\alpha = (k/e) \ln(n_{01}/n_{02})$ — величина, характеризующая свойства кон-