

фин, парафинированное дерево, целлулоид, церезин (искусственный воск). Наибольшее удельное сопротивление порядка 10^{16} — 10^{18} ом·см (при 18°C) имеют эбонит, церезин, слюда и парафин.

Имеется немало жидкостей, которые служат отличными изоляторами. Об этом свидетельствует приводимая здесь таблица удельных сопротивлений некоторых жидкостей-изоляторов.

Жидкость	Удельное сопротивление в ом·см
Этиловый спирт	$5 \cdot 10^3$
Дистиллированная вода	10^5 — 10^8
Чистейшая, перегнанная вода в вакууме	10^9
Трансформаторное масло	10^{12} — 10^{14}
Керосин	10^{16}
Жидкий воздух	10^{18}

При повышении температуры сопротивление изоляторов сначала медленно, затем все более резко уменьшается. Иногда нагревание на 10° ведет к уменьшению сопротивления изолятора во много раз.

Таким образом, только у металлов удельное сопротивление возрастает при повышении температуры. У электролитов, у полупроводников и изоляторов при повышении температуры удельное сопротивление уменьшается. Даже уголь, который, подобно металлам, является проводником первого рода, отличается от металлов тем, что его удельное сопротивление при повышении температуры несколько убывает.

§ 30. Закон Видемана — Франца. Теория электропроводности металлов

Не подлежит сомнению, что при прохождении электрического тока через металлический проводник носителями заряда являются электроны. Но как происходит движение электронов в металле в отсутствие электрического поля — на этот вопрос нелегко ответить.

Основатели классической электронной теории проводимости Друде и Лорентц считали, что внутри пространственной решетки, образованной ионами металла, имеется значительное количество свободных электронов, которые, участвуя в тепловом движении, составляют как бы электронный газ, заполняющий пространство между ионами.

Друде показал, что, исходя из представления об электронном газе и пользуясь основными закономерностями кинетической

теории, можно объяснить качественно, а в некоторых случаях и количественно некоторые важные свойства металлических проводников. Электрическое поле несколько упорядочивает движение электронов: на хаотическое движение электронов в электронном газе налагается перемещение электронов в направлении электрического поля. Действие электрического поля на свободные электроны в металле можно в некоторой мере уподобить явлению ветра, когда воздух, состоящий из беспорядочно движущихся молекул, перемещается в направлении падения давления.

Руководствуясь представлением об электронном газе в металлах, нетрудно было понять, почему все металлы обладают большой теплопроводностью. Участвуя в тепловом движении, свободные электроны в металле благодаря своей большой подвижности должны облегчать выравнивание теплового состояния тела. Теплопроводность металла, так же как и электропроводность, должна определяться свойствами электронного газа.

Поэтому следует ожидать существования зависимости между коэффициентом теплопроводности и удельной электропроводностью одного и того же металла. Такая зависимость действительно существует и носит название *закона Видемана и Франца*, открытого ими в 1853 г.:

$$\frac{\text{коэффициент теплопроводности}}{\text{удельная электропроводность}} = a \cdot T, \quad (1)$$

т. е. отношение коэффициента теплопроводности к удельной электропроводности пропорционально абсолютной температуре. При этом коэффициент пропорциональности примерно одинаков для большинства металлов. Это видно из помещенной здесь таблицы, где a — отношение коэффициента теплопроводности в *эрг/град·см·сек* к температуре и к удельной электропроводности в *1/ом·см*.

Константа Видемана — Франца

Металл	a	Металл	a
Алюминий	$2,1 \cdot 10^6$	Свинец	$2,5 \cdot 10^6$
Медь	$2,25 \cdot 10^6$	Олово	$2,5 \cdot 10^6$
Серебро	$2,35 \cdot 10^6$	Платина	$2,6 \cdot 10^6$
Цинк :	$2,45 \cdot 10^6$	Железо	$2,9 \cdot 10^6$

Рассмотрим, как по теории Друде и Лорентца объясняется электрическое сопротивление металла. Свободные электроны в металле под действием электрического поля начинают двигаться ускоренно. Если бы не было пространственной решетки металла, происходило бы непрерывное возрастание тока. Однако столкновения электронов

с положительными ионами металла (расположенными в узлах кристаллической решетки) коренным образом меняют картину. В промежутке между двумя столкновениями электрон движется ускоренно, причем его ускорение пропорционально напряженности электрического поля и величине его заряда и обратно пропорционально массе:

$$j = \frac{eE}{m}.$$

Если обозначить через τ среднее (для всех электронов) время свободного пробега (от молекулы до молекулы), то скорость к концу пробега будет $j\tau$, а средняя скорость в течение промежутка времени τ будет равна

$$\bar{u} = \frac{1}{2} \cdot j\tau = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{eE}{m}\right) \tau.$$

Таким образом, средняя скорость упорядоченного движения зарядов в проводнике пропорциональна напряженности электрического поля.

Если n есть число электронов в 1 см^3 электронного газа, то очевидно, что плотность тока i будет выражаться произведением заряда n электронов на среднюю скорость их перемещения в направлении тока:

$$i = \bar{u}ne.$$

Подставляя сюда полученное выше выражение для средней скорости \bar{u} , находим:

$$i = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{eE}{m}\right) \tau ne.$$

Сравнивая эту формулу с законом Ома:

$$i = \gamma E,$$

где γ — электропроводность металла, мы видим, что

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

Но среднее время свободного пробега $\tau \frac{\lambda}{v}$, где λ — длина свободного пробега электрона и v — средняя скорость теплового движения электронов. Таким образом,

$$\gamma = \frac{e^2 n \lambda}{2m v}. \quad (2)$$

Для вычисления коэффициента теплопроводности металлов К Друде применил к электронному газу в металле известную формулу

кинетической теории газов (т. I, § 93):

$$K = \frac{1}{3} v \lambda \cdot c_v \rho.$$

Здесь v — средняя скорость теплового движения, λ — средняя длина свободного пробега.

Произведение удельной теплоемкости газа при постоянном объеме c_v на плотность газа ρ представляет собой теплоемкость единицы объема газа. Число электронов в единице объема (в 1 см^3) выше было обозначено через n ; каждый свободный электрон должен иметь три степени свободы, поэтому теплоемкость единицы объема электронного газа должна быть равна $\frac{3}{2} kn$, где k — постоянная Больцмана.

Стало быть, если теплопроводность металла создается главным образом теплопроводностью электронного газа, то коэффициент теплопроводности металлов должен выражаться формулой

$$K = \frac{1}{2} k v n \lambda. \quad (3)$$

Как в формулу для электропроводности, так и в формулу для теплопроводности входят число свободных электронов n в единице объема металла и средняя длина свободного пробега электрона в металле λ . Это — величины неизвестные, и поэтому непосредственная проверка формул (2) и (3) невозможна. Но в обе формулы величины n и λ входят в виде произведения, поэтому они сокращаются для отношения коэффициента теплопроводности к удельной электропроводности металла:

$$\frac{K}{\gamma} = \frac{k m v^2}{e^2}.$$

Если свободные электроны участвуют в тепловом движении, то средняя квадратичная скорость должна быть связана с абсолютной температурой соотношением

$$\frac{m c^2}{2} = \frac{3}{2} k T.$$

Друде не учитывал различия тепловых скоростей электронов и поэтому должен был отождествить скорости v и c . Тогда получается нижеследующее теоретическое выражение закона Видемана — Франца:

$$\frac{K}{\gamma} = 3 \left(\frac{k}{e} \right)^2 \cdot T. \quad (4)$$

Стало быть, константа a в законе Видемана — Франца, по теории Друде, должна быть равна

$$a = 3 \left(\frac{k}{e} \right)^2.$$

Здесь k — постоянная Больцмана' ($k=1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град) и e — заряд электрона, выраженный в кулонах. Таким образом,

$$a = 3 \left(\frac{k}{e} \right)^2 = 3 \left(\frac{1,38 \cdot 10^{-16}}{1,60 \cdot 10^{-19}} \right)^2 = 2,23 \cdot 10^6.$$

Это теоретическое значение константы закона Видемана — Франца удовлетворительно согласуется с экспериментальными значениями, что видно из вышеприведенной таблицы.

Следует отметить, что закон Видемана — Франца верен только в области нормальных и высоких температур и не подтверждается в области низких температур. На рис. 95 представлены значения константы закона Видемана — Франца, вычисленные по экспериментальным данным. Мы видим, что при низких температурах у разных металлов обнаруживается неодинаковое отклонение от закона Видемана — Франца. При всем том теоретическое предвычисление константы закона Видемана — Франца, хотя бы только и для достаточно высоких температур, несомненно представляет выдающееся достижение классической теории электропроводности металлов.

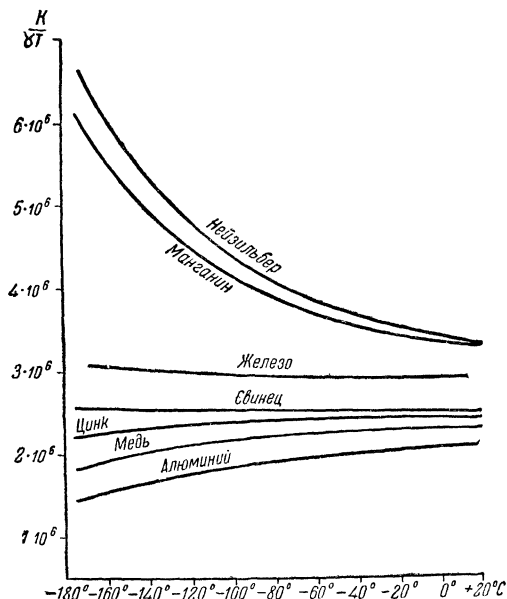


Рис. 95. При низких температурах значения константы закона Видемана — Франца для разных металлов оказываются неодинаковыми.

Однако теория Друде — Лорентца, как пояснено ниже, не свободна от внутренних противоречий, и в последующие годы сложились иные представления о состоянии электронов в металлах и о природе электропроводности металлов.

При построении теории электропроводности металлов Друде исходил из упрощающего предположения, что все свободные электроны, участвуя в тепловом движении, имеют одинаковую скорость u . Из соотношения $\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT$ эта скорость получается значительно

большей, чем скорости газовых молекул (при 0°C она составляет примерно 60 км/сек).

Лорентц, развивая теорию Друде, предположил, что скорости электронов распределены, как скорости газовых молекул, по закону Максвелла (т. I, § 82). Это привело к некоторому изменению численного коэффициента в формуле (4), но вместо уточнения теории неожиданно обнаружилось расхождение с данными опыта.

Указанная неудача в развитии теории связана с основным недостатком теории Друде — Лорентца: в этой теории *неверным является представление о роли электронов в тепловом движении*, и поэтому теория приводит к *неправильному выводу о теплоемкости металлов*.

Действительно, чтобы формулы (2) и (3) объясняли большую электропроводность и большую теплопроводность металлов, необходимо предположить, что число свободных электронов n в каждой единице объема металла велико, например по одному электрону на каждый атом металла. Но в таком случае весьма значительной должна быть также теплоемкость электронного газа — примерно 3 калории на грамм-атом, как теплоемкость любого одноатомного газа. Но тогда общая грамм-атомная теплоемкость металла была бы равна не 6 калориям, как это установлено опытами Дюлонга и Пти, а 9 калориям, чего на самом деле нет.

Теплоемкость металла полностью объясняется колебательным движением ионов металла, каждый из которых имеет шесть степеней свободы (три соответствуют кинетической и три потенциальной энергии колебаний).

Чтобы примирить теорию Друде — Лорентца с фактическим значением теплоемкости металлов, необходимо предположить, что число свободных электронов в металле, участвующих в тепловом движении, мало и что поэтому электроны не вносят заметной доли в энергию теплового движения. Но тогда остались бы необъясненными большие величины коэффициентов электропроводности и теплопроводности металлов.

Выход из этого противоречия был указан в 1924 г. советским физиком Яковом Ильичом Френкелем и в 1927 г. немецким физиком Зоммерфельдом. Работы Френкеля, Зоммерфельда и вслед за ними Блоха, Кронига и др. положили начало развитию квантовой теории электропроводности металлов.

Представление об электронном газе в металлах подверглось серьезному пересмотру. Я. И. Френкель первый указал, что электроны в металле нельзя считать «свободными» и участвующими самостоятельно в тепловом движении. Электроны, увлекаемые электрическим полем при прохождении электрического тока, правильнее считать *с в я з а н н ы м и* с ионами металла, но так, что каждый из этих электронов принадлежит не одному какому-либо иону, как

в парах металла, но одновременно или же последовательно принадлежит ряду смежных ионов. Те электроны, которые в отдельном изолированном атоме наиболее удалены от ядра атома и при химических процессах легко отщепляются от атома (периферические, или так называемые «валентные», электроны), в кристалле металла составляют *общую собственность всех смежных атомов металла*. Движение этих электронов, сделавшихся общей принадлежностью ряда атомов, остается подчиненным тем же законам (квантовым законам), как и движение внутриатомных электронов. Но «обобществленные» электроны «странствуют» по кристаллу, сохраняя свою весьма большую скорость орбитального движения, которая не зависит от температуры. Под действием электрического поля указанные электроны перемещаются преимущественно в направлении поля, обеспечивая большую электропроводность. Это представление об «электронах проводимости» позволяет понять черты сходства и различия хороших и плохих проводников и непроводников.

Электронной проводимостью обладают не только металлы, графит, уголь, но и многие полупроводники, например закись меди (Cu_2O), окись цинка (ZnO), сернистый свинец (PbS) и некоторые другие минералы. При низких температурах, например при температуре жидкого воздуха, они практически совершенно не проводят электричества, являются изоляторами. С повышением температуры полупроводники обнаруживают все возрастающую электропроводность, и при комнатной или более высокой температуре некоторые из них оказываются хорошими проводниками.

В одной из своих статей Я. И. Френкель, поясняя новое представление об электронах проводимости, писал:

«В твердых электронных проводниках и полупроводниках *энергия ионизации*, т. е. энергия, необходимая для отрыва электрона из отдельного атома, гораздо меньше, чем в случае газов. Оно и понятно. В газе атомы находятся в среднем на больших расстояниях друг от друга. Когда газ конденсируется в твердое тело, атомы его сближаются на малые расстояния. При таких условиях для освобождения электрона из атома достаточно сообщить электрону энергию, значительно меньшую той, которая необходима для удаления его из изолированного атома.

Представим себе, что мы сообщаем изолированному атому энергию, соответствующую его *возбуждению*, т. е. переходу электрона с нормальной орбиты на орбиту увеличенных размеров (без отрыва от атома). Если этот возбужденный атом ввести в кристалл, то может оказаться, что размеры возбужденной орбиты будут больше, нежели расстояния между двумя соседними атомами; в этом случае рассматриваемый электрон окажется в равной мере связанным как с исходным атомом, так и с соседними; он начнет переходить от одного „хозяина“ к другому и окажется, если можно так выразиться, „коллективизированным“...

У полупроводников мы имеем дело с небольшой степенью коллективизации, возрастающей с повышением температуры. У металлов уже при абсолютном нуле температуры имеется практически сплошная коллективизация наружных, или «валентных», электронов.

Размеры наружных электронных орбит у металла значительно больше, чем в случае атомов металлоида. При сближении атомов металла друг с другом эти орбиты наружных электронов начинают проникать в область соседних атомов так далеко, что вращение какого-либо электрона вокруг одного и того же атома становится невозможным и электрон оказывается коллективизированным.

У полупроводников коллективизация электронов быстро возрастает с повышением температуры. Это изменение превалирует над изменением всех других факторов, вследствие чего электропроводность у полупроводников повышается с повышением температуры.

У металлов коллективизация электронов от температуры не зависит, так как является полной уже при абсолютном нуле. Поэтому в этом случае на первый план выступает зависимость электропроводности от других факторов, а именно, от длины свободного пробега электронов λ и от скорости v . Оказывается, что длина свободного пробега электронов в металлах обратно пропорциональна абсолютной температуре. Опыт показывает, что электропроводность металлов также обратно пропорциональна абсолютной температуре. Отсюда следует, что скорость электронов v не должна зависеть от температуры. Это обстоятельство легко обосновать и теоретически.

Движение коллективизированных электронов вовсе не является тепловым движением в обычном смысле этого слова. Оно представляет собой н а с л е д и е того движения, которое совершается электронами в отдельных атомах газа. Когда атомы металлического пара сочленяются друг с другом в твердое металлическое тело, то орбиты электронов перекрываются и электроны начинают перемещаться по всему металлу; скорость, которую они при этом имеют, должна сохранить примерно такую же величину, как и в изолированном атоме, т. е. величину, которая не зависит от температуры и которая составляет около 1000 км/сек».

Зоммерфельд показал, что энергии электронов, обеспечивающих проводимость, распределены не по классической статистике, т. е. не по закону Максвелла — Больцмана, а по квантовой статистике — по з а к о н у Ф е р м и (т. I, § 85), причем при нормальных температурах состояние электронов проводимости является «вырожденным»; это означает, что энергия электронов не зависит от температуры. В случае газа это могло бы быть только при температуре, близкой к абсолютному нулю (т. I, стр. 341, рис. 189, верхняя кривая, участок около оси ординат). В металлах вследствие связи электронов с ионами и большой концентрации электронов состояние вырождения сохраняется для огромного большинства электронов

даже при температурах в тысячи градусов. Только у незначительной части электронов при достаточно высоких температурах энергии оказываются распределенными по закону, близкому к закону Максвелла — Больцмана, что проявляется при «испарении» электронов из металлов (§ 50).

Вследствие того, что энергия подавляющего большинства электронов в металле не зависит от температуры, их доля в теплоемкости, очевидно, равна нулю, так как теплоемкость является не чем иным, как приращением внутренней энергии при повышении температуры на один градус.

Вычисление по принципам квантовой статистики средней длины свободного пробега λ электронов в металле обнаружило, что $\frac{1}{\lambda}$ изменяется для разных металлов так, как показано на рис. 96. Поэтому электрическое сопротивление, пропорциональное величине $\frac{1}{\lambda}$, при

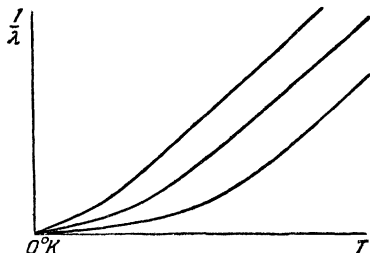


Рис. 96. Зависимость между длиной λ свободного пробега электронов в металле и абсолютной температурой (по выводам квантовой статистики)

высоких температурах растет примерно пропорционально абсолютной температуре, а при низких — несколько медленнее. Для константы закона Видемана — Франца Зоммерфельд получил вместо коэффициента 3 коэффициент $\frac{\pi^2}{3}$, что лучше соответствует данным опыта.

Последующее развитие квантовой теории электропроводности позволило с единой точки зрения (на основе представления об энергетических зонах) объяснить разнообразные электрические свойства проводников, изоляторов и полупроводников. Об этом рассказано в § 35.

§ 31. Сверхпроводимость

В 1911 г. голландский ученый Камерлинг-Оннес, изучая электропроводность ртути при весьма низких температурах, открыл интереснейшее явление — *сверхпроводимость*. Явление сверхпроводимости заключается в том, что ртуть, свинец, цинк, алюминий и некоторые другие металлы при глубоком охлаждении до весьма низкой температуры внезапно при 2—8° К полностью утрачивают свое сопротивление электрическому току.

Электрическое сопротивление при понижении температуры уменьшается плавно и в области весьма низких температур обычно