

Таким образом, современная теория металлов, учитывающая волновые свойства электрона, разъясняет противоречия, возникающие в классической электронной теории, и правильно предсказывает целый ряд новых фактов.

§ 22. Контактные явления и термоэлектродвижущая сила

Электроны в металле свободно перемещаются через весь кристалл, но не покидают его. Как только электрон выходит наружу, весь кусок металла заряжается положительно и втягивает этот электрон обратно. Между тем, обладая кинетической энергией, электроны непрерывно «выскаивают» из металла на расстояния, не превышающие атомных размеров, и втягиваются обратно. В результате решетка из положительных ионов будет снаружи обволакиваться тонким слоем отрицательных электронов, и на всей поверхности металла образуется *двойной электрический слой*, как показано на рис. 2.31, а.

Этот двойной слой является своеобразным конденсатором, препятствующим новым электронам выходить изнутри металла наружу.

Обозначим разность потенциалов на обкладках этого

конденсатора через φ . Работа, необходимая для вырываания из металла неподвижного, т. е. не обладающего кинетической энергией, электрона, равна $e\varphi$. На эту величину потенциальная энергия электрона, вышедшего из металла, будет превышать его потенциальную энергию внутри металла (рис. 2.31, б).

Но в металле неподвижных электронов нет, и подавляющая их часть обладает большой кинетической энергией. Обозначим через ε_{\max} наибольшую кинетическую энергию электрона в металле и отложим эту величину на графике рис. 2.31, б. Для выхода из металла электронов с кинетической энергией ε_{\max} должна быть произведена работа

$$A = e\varphi - \varepsilon_{\max}, \quad (22.1)$$

где A — наименьшая работа, необходимая для выхода электрона из металла, — называется работой выхода электрона. Вели-

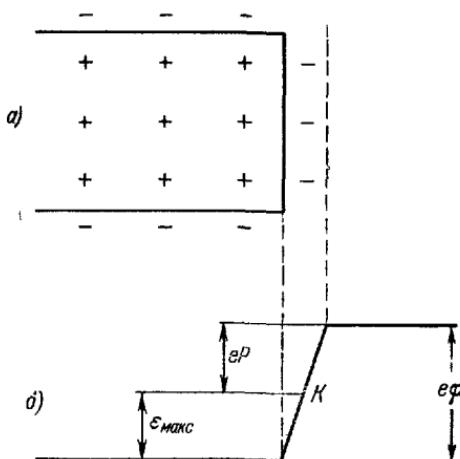


Рис. 2.31

чина A меньше $e\varphi$, так как наиболее быстрые электроны за счет своей кинетической энергии могут частично проникать в двойной слой и для их выхода из металла достаточно преодолеть лишь часть общей разности потенциалов φ (от точки K на рис. 2.31, б до точек, находящихся снаружи металла), равную P .

Величина P определяется из соотношения

$$A = eP, \text{ или } P = \frac{A}{e}, \quad (22.2)$$

и носит название контактного потенциала данного металла. Для различных металлов контактный потенциал меняется в пределах от 1 до 10 вольт. Для практических целей весьма важно иметь в виду, что контактный потенциал и работа выхода существенно зависят от чистоты металла и обработки его поверхности.

Приведем в соприкосновение два различных металла. До их контакта потенциал в воздухе между металлами будет одинаков, как это показано на рис. 2.32, а. При этом полная энергия электронов верхнего заполненного уровня в первом металле: $e\varphi_1 - \varepsilon_{1,\max} = eP_1$, отличается от полной энергии соответствующих электронов во втором металле: $e\varphi_2 - \varepsilon_{2,\max} = eP_2$. При соприкосновении метал-

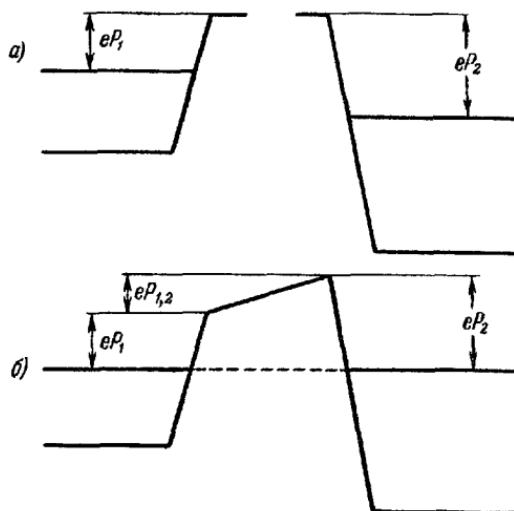


Рис. 2.32.

лов электроны получат возможность переходить из одного металла в другой. Немедленно начнется переход электронов из того металла, где энергия верхнего заполненного уровня более высока, во второй металл. Этот переход будет продолжаться до тех пор, пока верхние уровни в обоих металлах не сравняются. При этом установится динамическое, подвижное равновесие.

В случае рис. 2.32, а видно, что часть электронов из первого металла перейдет во второй ($eP_1 < eP_2$). В результате потери части электронов первый металл зарядится положительно, значит, потенциальная энергия электронов в нем уменьшится. Наоборот, второй металл, приобретший эти электроны, зарядится отрицательно, и потенциальная энергия его электронов возрастет. Возникшая

в результате контакта металлов добавочная разность потенциалов обозначена через $P_{1,2}$, а добавочная разность энергий — через $eP_{1,2}$; из рис. 2.32, б видно, что

$$eP_1 + eP_{1,2} = eP_2,$$

т. е.

$$P_{1,2} = P_2 - P_1. \quad (22.3)$$

Разность потенциалов, возникающая между двумя кусками металла при их соприкосновении, $P_{1,2}$, носит название контактной разности потенциалов, которая, как следует из (22.3), равна разности контактных потенциалов этих металлов.

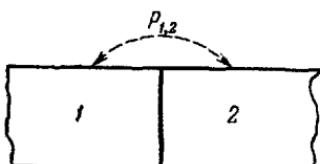


Рис. 2.33.

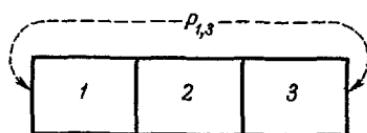


Рис. 2.34

Контактная разность потенциалов не создает электрического тока, так как потенциалы электронов, способных менять свое состояние (электронов верхней занятой зоны, рядом с которой имеются свободные зоны), в точности равны. Как показано на рис. 2.33, величина $P_{1,2}$ есть разность потенциалов между поверхностями обоих металлов в окружающем их пространстве, в котором при этом создается электрическое поле. Поле это может быть весьма заметным, поскольку величина $P_{1,2}$ может достигать нескольких вольт. Это обстоятельство необходимо всегда учитывать при создании электроизмерительных приборов, электронных приборов и т. п.

Если соединены последовательно три металла (рис. 2.34), то контактная разность потенциалов между концами цепи находится по правилу

$$P_{1,3} = P_{1,2} + P_{2,3} = P_2 - P_1 + P_3 - P_2 = P_3 - P_1, \quad (22.4)$$

т. е. равна разности контактных потенциалов крайних металлов и не зависит от прочих металлов, находящихся между ними.

Если составить из нескольких металлов замкнутую цепь, как показано на рис. 2.35, то

$$\sum P_i = P_1 - P_1 = 0, \quad (22.5)$$

т. е. контактная разность потенциалов в замкнутой цепи равна нулю и не вызывает тока.

Строго говоря, простая картина распределения потенциалов и энергий электронов в металлах, изображенная на рис. 2.31 и

рис. 2.32, является точной лишь при абсолютном нуле температуры. Как указывалось в § 21, при повышении температуры в металле появляется небольшое количество электронов,

$$n' \sim T,$$

с энергиями, несколько превышающими величину ε_{\max} . Это приводит к небольшому уменьшению работы выхода электрона eP_1 и контактного потенциала P_1 металла. Вследствие различной структуры электронных уровней указанные величины у различных металлов изменяются по-разному, а значит, контактная разность потенциалов $P_{1,2} = P_1 - P_2$ будет также несколько меняться с температурой.

При $T > 0^\circ\text{K}$ становится возможным целый ряд других так называемых термоэлектрических явлений в металлах. Остановимся здесь на имеющих важное практическое значение явлении Пельтье и термоэлектродвижущей силе (термоэдс).

Как мы видели в §§ 20 и 21, электронный газ в металле во многом схож с идеальным газом, свойства которого мы рассматривали в томе I, хотя и отличается от него закономерностями движения составляющих его частиц (волновые свойства электрона, принцип Паули). В частности, высокая подвижность частиц должна обусловливать существование в электронном газе различных кинетических процессов переноса, вызываемых наличием градиентов концентрации, температуры или электрического потенциала.

Одним из таких процессов является рассмотренная выше электропроводность металлов, т. е. перенос заряда электронами, движущимися под действием электрического поля $E = -d\phi/dx$, приложенного к металлу.

При наличии электрического тока в металле поток направлено движущихся электронов переносит с собой определенную энергию, т. е. электрический ток сопровождается пропорциональным ему потоком энергии.

Составим замкнутую цепь из двух металлов 1 и 2, спаянных в сечениях A и B, и будем пропускать через эту цепь постоянный ток I от внешнего источника (рис. 2.36). Тогда при равенстве токов в каждом из металлов потоки энергии в обоих металлах будут несколько различными. Точная теория показывает, что это различие обусловлено

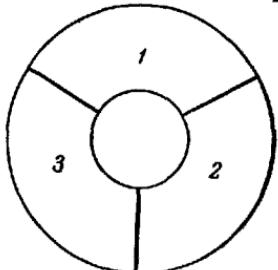


Рис. 2.35.

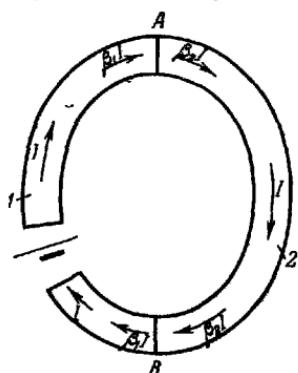


Рис. 2.36.

различным соотношением между энергией и скоростью у электронов, переброшенных тепловым движением на более высокие уровни (n'_1 электронов в первом металле и n'_2 во втором).

Если за время t через спай A пройдет количество электричества $q = It$, то за то же время к спаю A из первого металла пойдет поток энергии $\beta_1 q$ и уйдет во второй металл $\beta_2 q$, где β_1 и β_2 — соответствующие коэффициенты пропорциональности между током и энергией в обоих металлах. Если $\beta_1 > \beta_2$, то разность этих потоков

$$Q_{1,2} = (\beta_1 - \beta_2) q = \Pi_{1,2} q = \Pi_{1,2} I t \quad (22.6)$$

останется в месте спая и выделится в виде тепла.

В спае B будет иметь место противоположная ситуация: приходящий из второго металла поток энергии будет меньше потока, уходящего в первый металл, и в этом спае будет поглощаться такое же количество тепла, т. е.

$$Q_{2,1} = -Q_{1,2}. \quad (22.7)$$

Наблюдающееся, таким образом, при прохождении тока в цепи, составленной из разнородных металлов, охлаждение одних спаев и нагревание других носит название явления Пельтье. Коэффициент пропорциональности $\Pi_{1,2}$, характеризующий количество тепла, выделяемое или поглощаемое при прохождении через спай единицы заряда ($q=1$), называется коэффициентом Пельтье для данной пары металлов.

Кроме тепла Пельтье, в цепи выделяется и тепло по закону Джоуля—Ленца, зависящее от сопротивления участков цепи. В результате на участке, содержащем спай A , будет выделяться мощность

$$\frac{Q_A}{t} = R_A I^2 + \frac{Q_{1,2}}{t} = R_A I^2 + \Pi_{1,2} I, \quad (22.8)$$

а на участке, содержащем спай B , — мощность

$$\frac{Q_B}{t} = R_B I^2 + \frac{Q_{2,1}}{t} = R_B I^2 - \Pi_{1,2} I. \quad (22.8')$$

Тепло, выделенное в единицу времени во всем контуре с полным сопротивлением $R = R_A + R_B$, будет равно

$$\begin{aligned} \frac{Q}{t} &= \frac{Q_A + Q_B}{t} = \\ &= R_A I^2 + \Pi_{1,2} I + R_B I^2 - \Pi_{1,2} I = (R_A + R_B) I^2 = RI^2 \end{aligned} \quad (22.9)$$

и подчиняется закону Джоуля—Ленца. Однако, сверх того, происходит добавочный перенос тепла $Q_{1,2}$ от одного из спаев контура к другому, причем при перемене направления тока на обрат-

ное тепло будет выделяться в спае *B* и поглощаться в спае *A*. Это явление нашло себе различные технические применения.

Так, в качестве электрического нагревателя выгоднее использовать вместо обычного омического сопротивления контур, схематически изображенный на рис. 2.36, вынося охлаждающийся спай во внешнюю среду. При этом нагреваемый объем получит не только количество тепла по закону Джоуля—Ленца, но и добавочное тепло Пельтье, которое будет отнято от внешней среды наружным охлаждающимся спаем и выделится на втором спае внутри объема. Заметим, однако, что такой добавочный поток тепла не означает возможности «отапливания помещения только за счет дальнейшего охлаждения наружного морозного воздуха», как об этом иногда писали. В согласии со вторым началом термодинамики в данном случае процесс переноса тепла от более холодного тела к более горячему возможен лишь за счет необратимого превращения электрической энергии тока (упорядоченного движения электронов) в тепловую на омическом сопротивлении. Охлаждение соответствующих спаев при прохождении через них тока представляется, в свою очередь, перспективным для создания удобных электроходильных устройств, не содержащих движущихся элементов (мотор, компрессор). Эта идея уже начинает реализоваться, но при замене металлов полупроводниками, о которых будет идти речь ниже.

Из (22.8) видно, что джоулево тепло пропорционально I^2 , а тепло Пельтье пропорционально I . Поэтому охлаждение одного из спаев за счет явления Пельтье может стать заметным на фоне общего разогрева лишь при сравнительно малых токах, когда $\Pi_{1,2}I > R_B I^2$, или

$$I < \frac{\Pi_{1,2}}{R_B}. \quad (22.10)$$

Однако чем меньше ток I , тем меньше и абсолютная величина поглощаемого спаем тепла. Для увеличения эффекта следует подбирать пары металлов с наибольшими значениями коэффициента Пельтье $\Pi_{1,2}$. Для металлов при обычных температурах $\Pi_{1,2} \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ дж/к}$; для полупроводников же значение $\Pi_{1,2}$ может быть на несколько порядков выше.

Эффект Пельтье можно обратить. Если прохождение тока в замкнутой цепи вызывает нагревание одних и охлаждение других спаев, то, наоборот, нагревание одних и охлаждение других контактов приводит к появлению тока в цепи (эффект Зеебека, или термоэлектрический эффект) в отсутствие внешнего источника.

Пусть температура T_0 во всех точках однородного металлического стержня (рис. 2.37) одинакова; значит, повсюду одинаковы концентрации, средние энергии и скорости свободных электронов.

При этом через любое сечение $I-I$ стержня за единицу времени проходит одинаковый поток электронов слева направо и справа налево.

Нагреем один конец стержня и будем его поддерживать при постоянной температуре $T > T_0$. Противоположный же конец будем непрерывно охлаждать так, чтобы его температура T_0 оставалась неизменной. Тогда в стержне установится градиент температуры, и через него будет идти постоянный поток тепла. Перенос тепла в металлах осуществляется в основном движением свободных электронов. При этом электроны, проходящие через сечение $I-I$ из области с более высокой температурой, переносят с собой больше

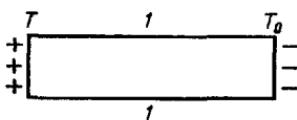


Рис. 2.37.

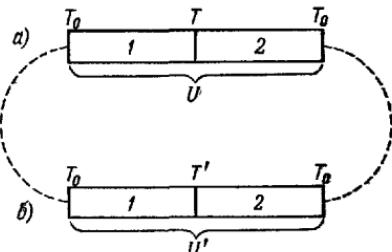


Рис. 2.38.

энергии, чем электроны, проходящие через то же сечение в противоположном направлении. Вследствие различия скоростей электронов, находящихся в областях с различными температурами, окажется различным и число электронов, проходящих через сечение $I-I$ в противоположных направлениях, и на концах стержня начнут скапливаться заряды противоположного знака. Внутри стержня возникает электрическое поле, препятствующее дальнейшему разделению зарядов и выравнивающее потоки электронов в противоположных направлениях. Таким образом, в равновесном состоянии наличие градиента температуры вдоль стержня создает постоянную разность потенциалов на его концах, величина которой пропорциональна градиенту температуры.

Если спаять в одном месте два разнородных металла 1 и 2 и нагреть спай до некоторой температуры T , превышающей температуру обоих концов T_0 (рис. 2.38, a), то из-за различного падения потенциала вдоль обоих металлов и их электронных концентраций потенциалы свободных концов будут различны, и между металлами возникнет постоянная разность потенциалов U . Если нагреть такой спай до другой температуры T' (рис. 2.38, b), то между свободными концами установится другое значение разности потенциалов U' . Соединяя свободные концы одинаковых металлов (как показано на рис. 2.38 пунктиром), мы видим, что в замкнутой цепи из двух разнородных металлов возникает электродвижущая сила

$$\mathcal{E}_{1,2} = U - U', \quad (22.11)$$

если между спаями поддерживается постоянный перепад температур

$\Delta T = T - T'$. Эта величина называется термоэлектродвижущей силой (термоэдс) и создает в замкнутой цепи (рис. 2.39) постоянный электрический ток. Производная

$$e_{1,2} = \frac{d\mathcal{E}_{1,2}}{dT} \quad (22.12)$$

характеризует возрастание термоэдс для данной пары металлов при нагревании одного из спаев на 1° и обычно весьма мала. Для пар железо—медь, железо—константан, широко применяемых в технике при измерениях температур, $e_{1,2}$ имеет порядок 50 мкв/град . Для высокотемпературной пары платина—платинородиевый сплав этот коэффициент примерно в 10 раз меньше.

Термодинамический расчет приводит к весьма простому соотношению между коэффициентами Пельтье и термоэдс:

$$\Pi_{1,2} = Te_{1,2} = T \frac{d\mathcal{E}_{1,2}}{dT}. \quad (22.13)$$

Из (22.13) следует, что на данном участке коэффициент Пельтье $\Pi_{1,2}$ прямо пропорционален абсолютной температуре. При абсолютном нуле термоэдс и коэффициент Пельтье обращаются в нуль.

Измеряя величину термоэдс, можно определить разность температур между спаями, помещенными в различные резервуары. Для таких практических применений подбирают термопары, у которых коэффициент $e_{1,2}$ в широком интервале температур остается практически постоянным. В этом случае э. д. с. прямо пропорциональна разности температур горячего и холодного спаев:

$$e_{1,2} = \text{const} \text{ и } \mathcal{E}_{1,2} = e_{1,2}(T - T_0). \quad (22.14)$$

Необходимо подчеркнуть принципиальную разницу между контактной разностью потенциалов и термоэлектрическими явлениями. Контактные потенциалы имеют сравнительно большую величину (порядка нескольких вольт) и характеризуют электрическое поле в не проводниках между наружными поверхностями последних. Контактная разность потенциалов есть статический эффект, не исчезающий и при абсолютном нуле температуры. В противоположность этому термоэлектрические явления представляют собой чисто кинетические эффекты, наблюдаемые при наличии потоков тепла или заряда (т. е. тока). Возникающие при этом разности потенциалов по абсолютной величине малы (доли милливольта). При абсолютном нуле количества электронов n^* , обуславливающих эти эффекты, равно нулю и все термоэлектрические явления исчезают.

Постоянство $e_{1,2}$ и линейная зависимость (22.14) соблюдаются далеко не всегда и не во всем интервале температур. Для ряда

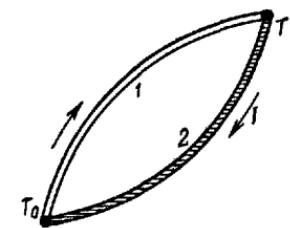


Рис. 2.39.

систем с повышением температуры горячего спая термоэдс изменяется не монотонно, сначала возрастает, а затем убывает и даже переходит через нуль (точка инверсии). Кроме того, величина термоэдс (и коэффициента Пельтье) чувствительна к внешним механическим воздействиям, искажающим структуру металла и энергетические уровни электронов.

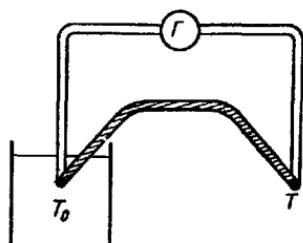


Рис. 240.

Поэтому применяемые в технике и для научных исследований термопары всегда нуждаются в тщательной индивидуальной градуировке.

В электрических схемах и приборах всегда имеются спаи или контакты различных по своему составу и обработке проводников. При колебаниях температуры окружающей среды в этих местах контактов возникают неконтролируемые буждающие термоэдс. Вследствие малости этих термоэдс они обычно неказываются на работе приборов, но при очень точных и тонких измерениях необходимо учитывать и предотвращать возможность подобных влияний.

С другой стороны, термоэдс имеет широкое полезное практическое применение, как простой электрический метод измерения температур. При подобных измерениях с помощью термопар или термоэлементов один из спаев поддерживается при вполне определенной постоянной температуре T_0 (например, помещается в тающий лед) и измеряется идущий в замкнутой цепи термоток

$$I = \frac{\mathcal{E}_{1,2}}{R} = \frac{e_{1,2}}{R} (T - T_0) \quad (22.15)$$

с помощью гальванометра, как это изображено на рис. 2.40. В более грубых технических термопарах один

из спаев имеет просто температуру окружающей среды. Для повышения чувствительности термоэлементов их соединяют последовательно в термобатарею (рис. 2.41). При прецизионных измерениях предпочтительнее измерять не термоток (22.15), а непосредственно термоэдс, компенсируя ее известной электродвижущей силой.

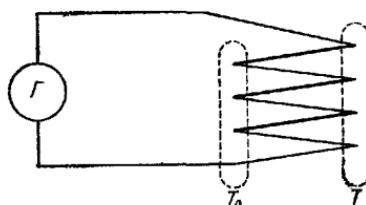


Рис. 241.

§ 23. Термоэлектроинная эмиссия. Электронные лампы

Вследствие хаотичности теплового движения отдельные электроны металла время от времени приобретают избыток кинетической энергии, превышающий работу их выхода eP , и вылетают из металла. Происходит своеобразное «испарение» электронов из ме-