

Лекция 14

Контактные явления в металлах и полупроводниках

Вопросы. Работа выхода электронов из металла. Контактная разность потенциалов. Законы Вольта. Термоэлектрические явления.

14.1. Работа выхода электронов из металла

Согласно классической теории электропроводности свободные электроны в металлах находятся в состоянии непрекращающегося беспорядочного движения. Однако при нормальных температурах металл они не покидают, что говорит о существовании в поверхностном слое металла задерживающего электрического поля. Чтобы покинуть металл, электрон должен совершить работу по преодолению этого поля, которую называют *работой выхода*.

Причины возникновения поля таковы:

- Электроны, участвуя в тепловом движении, могут отрываться от поверхности металла и даже удаляться на небольшие расстояния (порядка нескольких межатомных). Над поверхностью металла возникает тонкое облако из электронов, концентрация которых убывает по мере удаления от поверхности.
- Под слоем электронов на поверхности металла согласно закону сохранения заряда в местах, которые покинули электроны, появляются избыточные положительные заряды. Эти заряды в силу кулоновского взаимодействия заставляют электроны возвращаться обратно. В результате у поверхности металла возникает *двойной электрический слой*, состоящий из приповерхностных электронов и положительных ионов на поверхности (рис. 14.1).

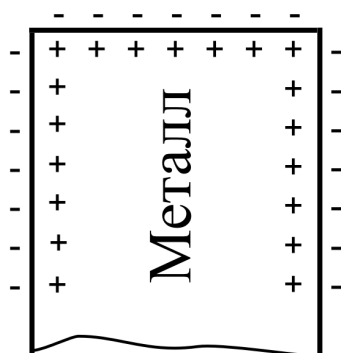


Рис. 14.1

Работа выхода электрона из металла определяется выражением $A = eU$, где e – заряд электрона, U – разность потенциалов между точками внутри металла и за пределами двойного электрического слоя, т. е. в вакууме. За пределами двойного электрического слоя (в вакууме) поле отсутствует, и его потенциал полагаем равным нулю. В таком случае

$$A = e\varphi, \quad (14.1)$$

где φ – потенциал поля внутри металла, называемый *потенциалом выхода*. А потенциальная энергия свободного электрона внутри металла $W = -e\varphi$, так как она меньше его потенциальной энергии за пределами, где она согласно приведенным рассуждениям равна нулю.

Работа выхода электронов из металла, как правило, выражается в электрон-вольтах (эВ). Вспомним, что электронвольт – внесистемная единица измерения энергии, равная энергии, которую приобретает частица с элементарным электрическим зарядом при перемещении в электрическом поле между двумя точками с разностью потенциалов 1 В ($1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$). Для большинства металлов работа выхода электронов составляет несколько электронвольт (4,5 эВ – для вольфрама; 4,4 эВ – для железа; 1,9 эВ – для цезия и т. д.).

14.2. Контактная разность потенциалов

При контакте двух разных металлов между ними возникает разность потенциалов, которую называют *контактной разностью потенциалов*. Явление открыто в 1797 г. итальянским ученым Алессандро Вольта (1745–1827), который установил и два закона, носящие его имя:

1. При контакте двух разных металлов между ними возникает разность потенциалов, зависящая от их химического состава и температуры;

2. Разность потенциалов между концами разомкнутой цепи, составленной из нескольких, последовательно соединенных металлических проводников, которые находятся при одинаковой температуре, не зависит от промежуточных проводников и полностью определяется контактной разностью потенциалов крайних проводников.

Вольта расположил металлы в следующем порядке: Al, Zn, Sn, Pb, Sb, Bi, Hg, Fe, Cu, Ag, Au, Pt, Pd и установил, что при их контакте металл, стоящий впереди в этом ряду заряжается положительно, а второй – отрицательно (так называемый ряд Вольты).

Возникновение контактной разности потенциалов удовлетворительно объясняет классическая теория электропроводности, согласно которой существуют две причины ее возникновения:

- 1) различная работа выхода электронов из металлов;
- 2) различная концентрация в проводниках свободных электронов.

На рис. 14.2 схематично представлен контакт двух металлов. Для определенности: работа выхода электронов из металла 1 больше работы выхода электронов из металла 2 ($A_1 > A_2$), а концентрация свободных электронов в металле 1 больше их концентрации в металле 2 ($n_1 > n_2$). В результате:

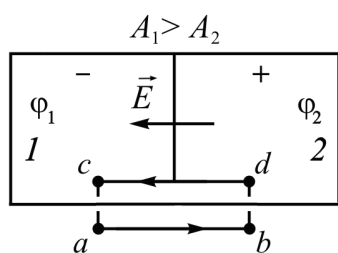


Рис. 14.2

1) возникает разность потенциалов между любыми двумя точками (на рис. 14.2 точки *a* и *b*), которые находятся в непосредственной близости от поверхности проводников, однако вне их. Разность потенциалов между любыми двумя пунктами *a* и *b*, которые находятся

в непосредственной близости к поверхности проводников, называется *внешней контактной разностью потенциалов*:

$$\Delta\varphi'_{12} = \varphi_a - \varphi_b. \quad (14.2)$$

Под словами «в непосредственной близости» следует понимать расстояния в несколько атомных слоев, которые измеряются от поверхности металлов до выбранной точки. Причем, эти расстояния чуть больше толщины двойного электрического слоя. В силу эквипотенциальности поверхностей разность (14.2) не зависит от положения точек a и b , лишь бы они находились в непосредственной близости от поверхностей своих металлов;

2. Начинается диффузия электронов из одного металла в другой. Так как диффундирующий поток из металла 1 в металл 2 будет больше, чем наоборот ($n_1 > n_2$), то металл 1 зарядится положительно, а металл 2 – отрицательно. Между металлами возникает разность потенциалов, которая называется *внутренней контактной разностью потенциалов*:

$$\Delta\varphi''_{12} = \varphi_c - \varphi_d. \quad (14.3)$$

При окончательно установившейся разности потенциалов потоки электронов из одного металла в другой придут в состояние динамического равновесия. Это значит, что поток из металла 1 в металл 2 равен потоку из металла 2 в металл 1. Концентрация свободных электронов в металлах очень большая, и их переход из одного металла в другой исходные концентрации n_1 и n_2 практически не изменит.

Связь между внутренней и внешней разностями потенциалов можно установить следующим образом. Работа по перемещению заряда по замкнутому контуру в потенциальном поле равна нулю. В случае контура $abcd$ (рис. 14.2) эта работа равна

$$e(\varphi_a - \varphi_b) - A_2 + e(\varphi_d - \varphi_c) + A_1 = 0. \quad (14.4)$$

Однако согласно (14.2) и (14.3)

$$\varphi_a - \varphi_b = \Delta\varphi'_{12},$$

а

$$\varphi_d - \varphi_c = \Delta\varphi''_{12}.$$

Тогда

$$e\Delta\varphi'_{12} - A_2 - e\Delta\varphi''_{12} + A_1 = 0.$$

Откуда

$$\Delta\varphi'_{12} = -\frac{A_1 - A_2}{e} + \Delta\varphi''_{12}. \quad (14.5)$$

Внутреннюю контактную разность потенциалов найдем исходя из классической теории проводимости металлов. Эта разность обусловлена разностью концентраций свободных электронов в металлах. В таком случае

к распределению электронов в системе из двух металлов можно применить классическое распределение частиц по энергиям в потенциальном поле Больцмана:

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(-\frac{w_1 - w_2}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{e(\varphi_1 - \varphi_2)}{kT}\right), \quad (14.6)$$

где $w_1 = e\varphi_1$ и $w_2 = e\varphi_2$ – потенциальная энергия электрона в металлах 1 и 2 соответственно. Прологарифмируем выражение (14.6):

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = -\frac{e(\varphi_1 - \varphi_2)}{kT}.$$

Откуда

$$\varphi_1 - \varphi_2 = -\frac{kT}{e} \ln \frac{n_1}{n_2}. \quad (14.7)$$

Сравнив (14.7) с (14.3), получим выражение для расчета внутренней контактной разности потенциалов:

$$\Delta\varphi''_{12} = -\frac{kT}{e} \ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_2}{n_1}. \quad (14.8)$$

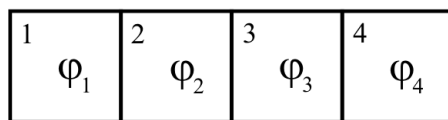
Формула (14.8) не является строгой, однако, ею вполне можно пользоваться при расчетах. Для начала оценим численное значение внутренней контактной разности потенциалов, которая может возникать между двумя металлами. Концентрация свободных электронов в разных металлах может отличаться друг от друга не более чем в три раза. В таком случае максимальное значение логарифма в (14.8) чуть больше единицы. При комнатной температуре ($T = 300$ К):

$$(\Delta\varphi''_{12})_{\max} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{1,6 \cdot 10^{-19}} \cdot 1 \approx 0,03 \text{ В}.$$

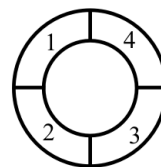
Оценим численное значение внешней контактной разности потенциалов. Работа выхода электронов из разных металлов лежит в интервале 2–5 эВ. Тогда согласно первому слагаемому в выражении (14.5) внешняя контактная разность потенциалов для большинства пар металлов не менее 1 эВ и вторым слагаемым в можно пренебречь: $\Delta\varphi'_{12} \gg \Delta\varphi''_{12}$. Полная контактная разность потенциалов определяется выражением:

$$\Delta\varphi_{12} = \Delta\varphi'_{12} + \Delta\varphi''_{12} = -\frac{A_1 - A_2}{e} + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_2}{n_1}. \quad (14.9)$$

С помощью (14.9) можно доказать второй закон А. Вольты. Для этого рассмотрим разомкнутую цепь, которая состоит из четырех, последовательно соединенных, проводников. Ясно, что доказательство будет справедливым для любого количества проводников. В состоянии динамического равновесия



a



б

Рис. 14.3

в металлах возникнут потенциалы $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ (рис. 14.3, *a*). Разность потенциалов на концах участка будет равна

$$\begin{aligned} \varphi_1 - \varphi_4 &= (\varphi_1 - \varphi_2) + (\varphi_2 - \varphi_3) + (\varphi_3 - \varphi_4) = -\frac{A_1 - A_2}{e} + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_2}{n_1} - \frac{A_2 - A_3}{e} + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_3}{n_2} - \\ & - \frac{A_3 - A_4}{e} + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_4}{n_3} = -\frac{A_1}{e} + \frac{A_4}{e} + \frac{kT}{e} \left(\ln \frac{n_2}{n_1} + \ln \frac{n_3}{n_2} + \ln \frac{n_4}{n_3} \right) = -\frac{A_1 - A_4}{e} + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_4}{n_1}. \end{aligned}$$

Закон доказан. Очевидно, что если цепь замкнуть, то контактная разность потенциалов будет равна нулю (рис. 14.3, *б*).

14.3. Термоэлектрические явления

Термоэлектрическими явлениями называют явления, в которых проявляется связь между электрической и молекулярно-тепловой формами движения материи.

К таким явлениям принадлежат эффект Зеебека, эффект Пельтье и эффект Томсона.

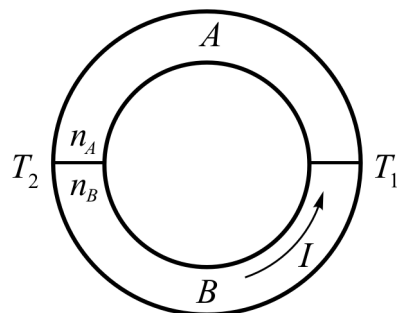


Рис. 14.4

Эффект Зеебека открыт в 1827 г. немецким ученым Томасом Зеебеком (1770–1831). Рассмотрим замкнутую цепь, состоящую из двух металлов: *A* и *B*. Контакты этих металлов поддерживаются при разных температурах, причем $T_1 > T_2$ (рис. 14.4). Концентрация свободных электронов в металлах $n_A > n_B$. Такую цепь называют термопарой или термоэлементом. Согласно

выражению (14.9) для контакта 1:

$$\Delta\varphi_{AB} = -\frac{A_A - A_B}{e} + \frac{kT_1}{e} \ln \frac{n_B}{n_A},$$

а для контакта 2

$$\Delta\varphi_{BA} = -\frac{A_B - A_A}{e} + \frac{kT_2}{e} \ln \frac{n_A}{n_B}.$$

Очевидно, что $\Delta\varphi_{AB} \neq \Delta\varphi_{BA}$. В цепи, состоящей из двух металлов, возникает ЭДС, которую называют *термоэлектродвижущей силой*:

$$\mathcal{E}_T = \Delta\varphi_{AB} + \Delta\varphi_{BA} = -\frac{A_A - A_B}{e} + \frac{kT_1}{e} \ln \frac{n_B}{n_A} - \frac{A_B - A_A}{e} + \frac{kT_2}{e} \ln \frac{n_A}{n_B} = \frac{k}{e} \ln \frac{n_B}{n_A} (T_1 - T_2).$$

Обозначим $\alpha = \frac{k}{e} \ln \frac{n_B}{n_A}$. В таком случае выражение для термоэлектродвижущей силы имеет вид:

$$\mathcal{E}_T = \alpha \Delta T. \quad (14.10)$$

Коэффициент пропорциональности α называют *постоянной термопары* или *удельной термоЭДС*. Численно он равен термоЭДС, которая возникает в цепи при разности температур контактов в 1 К.

На практике для увеличения термоЭДС пары металлов или полупроводников подбираются соответствующим образом. Например, для медь-константановой термопары $\alpha = 36 \frac{\mu\text{В}}{^\circ\text{C}}$. Применяются термопары в первую очередь для измерения температур. Измерительные термопары бывают простые и дифференциальные. Простая термопара представляет собой один спай (контакт) двух металлов, концы которых подсоединены к гальванометру (рис. 14.5, а). Зная постоянную α для выбранной пары металлов и замерив термоЭДС, всегда можно определить температуру контакта. Такие термопары нашли достаточно широкое применение в различных технологических процессах. Несколько сложнее выглядит дифференциальная термопара (рис. 14.5, б). По сути своей она представляет две соединенные последовательно и навстречу друг другу абсолютно одинаковые термоЭДС. Поэтому, если температура спаев 1 и 2 одинаковая, суммарная термоЭДС равна нулю. Такой термопарой удобно пользоваться, если поместить один из спаев в сосуд, где поддерживается температура таяния льда (0°C), а второй – в место измерения температуры. В таком случае

$$\mathcal{E}_T = \alpha t,$$

где t – измеряемая температура в градусах по шкале Цельсия. Такая замена возможна потому, что $T_2 - T_1 = t_2 - t_1$. Здесь T_1, T_2 – температуры, выраженные в градусах Кельвина, а t_1, t_2 – те же температуры – в градусах Цельсия. Для

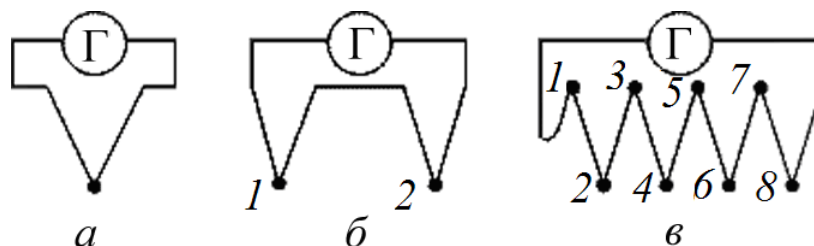


Рис. 14.5

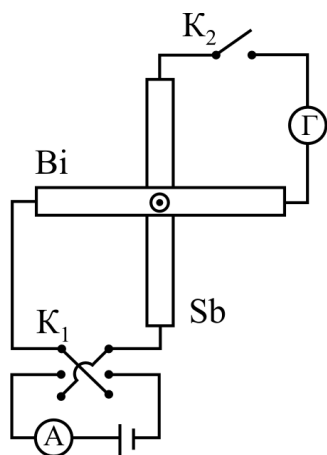


Рис. 14.6

увеличения чувствительности термопары объединяют в батареи (рис. 14.5, в). Нечетные контакты в таком случае помещаются в среду, где измеряется температура, а четные – в нуль.

Применяют термоэлементы и для прямого преобразования молекулярно-тепловой энергии в электрическую. Современные полупроводниковые термогенераторы имеют КПД до 10 % и применяются на космических кораблях в качестве бортовых источников электроэнергии.

Эффект Пельтье – эффект обратный эффекту Зеебека. Впервые его наблюдал французский физик Жан Шарль Атаназ Пельтье в 1834 г. При протекании тока через контакт (спай) двух металлов или полупроводников выделяется или поглощается энергия. Пельтье наблюдал явление следующим образом. Два линейных проводника, изготовленные из сурьмы (Sb) и висмута (Bi), спаивались в виде креста (так называемый крест Пельтье) (рис. 14.6). Когда через контакт ток протекал в направлении от сурьмы к висмуту, он нагревался. После размыкания ключа $\hat{E}_1$ и замыкания ключа $\hat{E}_2$ в гальванометре наблюдался ток, который в спае протекал от висмута к сурьме. В 1838 г. Э. Ленц усовершенствовал опыт. В углубление на контакте он помещал каплю воды, которая замерзала при протекании тока от сурьмы к висмуту и плавилась при обратном направлении тока. Измерить теплоту Пельтье можно, собрав схему, представленную на рис. 14.7. Через термопару пропускается электрический ток от постороннего источника. В таком случае в одном из спаев выделяется тепло, а в другом поглощается. При изменении направления тока все происходит наоборот. Количество теплоты поглощенное или выделенное в спае пропорционально величине заряда, протекающему через спай:

$$Q = \Pi q = \Pi It, \quad (14.11)$$

где I – сила тока протекающего через спай; t – время протекания тока; Π – коэффициент Пельтье, зависящий от свойств контактирующих проводников и их температуры. В системе СИ коэффициент Пельтье измеряется в вольтах, и для большинства пар металлов он лежит в пределах 10^{-2} – 10^{-3} В. В полупроводниках с различным типом проводимости значения коэффициента Пельтье значительно выше, что позволяет использовать эффект для создания термобатарей. А на их базе созданы холодильники, термостаты, установки микроклимата и т. д.

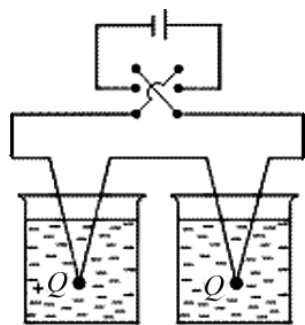


Рис. 14.7

Эффект Томсона предсказан в 1856 г. У. Томсоном на основании термодинамических соображений. В однородном проводнике, если он нагрет неравномерно, при протекании

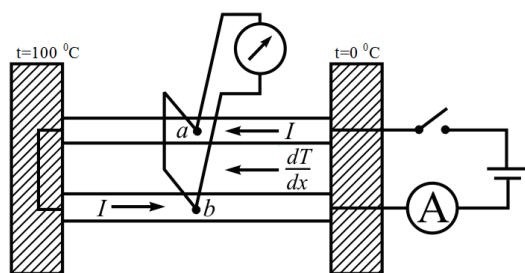


Рис. 14.8

тока происходит дополнительное выделение или поглощение тепла, помимо выделения тепла согласно закону Джоуля–Ленца. Схема опыта, подтверждающего это явление, представлена на рис. 14.8. В двух одинаковых стержнях создан градиент температуры. Через эти стержни протекает ток и в одном из них направление тока совпадает с направлением градиента температуры, а в другом ток на-

правлен навстречу градиенту. Два спая дифференциальной термопары размещены в точках a и b соответственно. При отсутствии тока в цепи температура точек одинакова. При наличии в цепи тока гальванометр фиксирует разницу температур в этих точках. В одном из стержней выделяется дополнительно некоторое количество теплоты, а в другом поглощается. При изменении направления тока в проводниках точки a и b меняются значениями температуры.

Знак явления Томсона различен для разных проводников. Если при совпадении направления тока и градиента температуры в проводнике выделяется тепло, то эффект считается положительным (железо, платина, сурьма). А вот в висмуте и цинке при таких условиях тепло поглощается. В них наблюдается отрицательный эффект Томсона. Явление Томсона объясняется диффузией электронов из мест с более высокой температурой в места с более низкой. В результате по длине проводника возникает неоднородность концентрации электронов, и в химически однородном проводнике наблюдается по сути своей эффект Пельтье.

Количество теплоты, выделившееся в проводнике в элементе проводника длиной dl пропорционально градиенту температуры и силе тока, протекающего через проводник:

$$dQ = \sigma_T I \frac{dT}{dl} dl, \text{ или } \Delta Q = \sigma_T I \Delta T, \quad (14.12)$$

где I – сила тока в проводнике; ΔT – разность температур на концах проводника; σ_T – коэффициент Томсона, который зависит от свойств проводника и температуры. Измеряется коэффициент Томсона в В/К и имеет порядок $\approx 10^{-5}$ В/К для большинства металлов.