



З Д Р А В С Т В У Й Т Е !

Сегодня: *

Лекция 13

Тема: Классическая теория электропроводности металлов

Содержание лекции:

- 13.1. Классическое представление об электропроводности металлов. Экспериментальные данные**
- 13.2. Вывод законов Ома и Джоуля – Ленца в классической теории электронной проводимости металлов**
- 13.3. Сверхпроводимость**

13.1 Классическое представление об электропроводности металлов. Экспериментальные данные

Кристаллическая решетка металлов состоит из остовов положительно заряженных ионов, расположенных в узлах решетки, и «свободных» электронов, беспорядочно движущихся в промежутках между ионами, образуя особого рода электронный газ.

В отсутствие внешнего электрического поля электроны движутся хаотически.

Появление поля вызывает направленное движение электронов вдоль силовых линий поля. Появляется электрический ток.

Сталкиваясь при своем движении с дефектами решетки или рассеиваясь на ионах электроны передают избыток энергии, приобретенный под действием поля.

Рассеяние электронов на примесях, дефектах, ионах является причиной возникновения сопротивления и теплового действия электрического тока.

Ионы в металлах не участвуют в переносе электричества. Рикке (1845–1915) в течение года пропускал ток через три поставленных друг на друга цилиндра: медный, алюминиевый и снова медный (рис. 13.1). За год через цилиндры прошло $3,5 \cdot 10^6$ Кл электричества, но проникновения металлов друг в друга и изменения их массы с точностью до $\pm 0,03$ мг не было обнаружено.

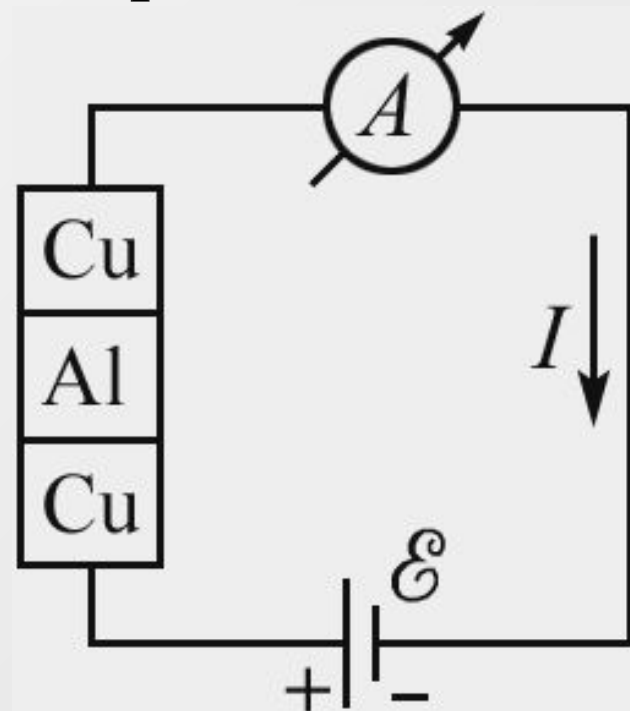


Рис. 13.1

Прямое указание на природу «свободных» носителей заряда в металлах дали опыты Мандельштама и Папалекси в 1913 г. Катушка, содержащая большое число витков проволоки, раскручивалась и быстро тормозилась, а электроны после торможения продолжали двигаться, что приводило к появлению тока в замкнутой цепи.

По отклонению баллистического гальванометра измерялся полный заряд, прошедший через гальванометр.

Количественный результат был получен Толменом

и Стюартом в 1916 г.

Величина силы инерции при торможении равна ma , она уравновешивается полем кулоновских сил eE при инерционном смещении электронов.

$$F = m \frac{v_{\text{н}} - v_{\text{к}}}{\Delta t} = eE = e \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{l}$$

Здесь m , e – масса и заряд частиц, ответственных за прохождение тока в проводнике; l – длина проводника; $v_{\text{н}}$, $v_{\text{к}}$ – начальная и конечная линейная скорости обода вращающейся катушки ($v_{\text{к}} = 0$); Δt – время торможения.

Согласно закону Ома, имеем

$$\phi_1 - \phi_2 = IR = \frac{\Delta q}{\Delta t} R \quad ,$$

где Δq – заряд, прошедший по цепи и измеренный баллистическим гальванометром.

В результате из равенства

$$m \frac{v_H}{\Delta t} = e \frac{\Delta q R}{l \Delta t}$$

была определена величина удельного заряда частицы, ответственной за прохождение тока в металлах, выраженная через экспериментально определяемые параметры:

$$\frac{e}{m} = \frac{v l}{\Delta q R}$$

Удельный заряд (e/m) в пределах ошибок измерений оказался равным удельному заряду электрона $1,76 \cdot 10^{-11}$ Кл/кг.

Таким образом, свободными носителями заряда, ответственными за появление тока в металлах, являются электроны.

С точки зрения классического подхода считается, что электроны представляют в металлах идеальный газ.

В газе «свободных» электронов силы отталкивания между электронами компенсируются силами притяжения электронов к регулярно расположенным остовам кристаллической решетки.

13.2. Вывод законов Ома и Джоуля – Ленца в классической теории электронной проводимости металлов

Исходя из того, что электроны представляют в металлах идеальный газ, попытаемся получить закон Ома и выражение для электропроводности металла.

Воспользуемся определением величины плотности тока

$$\mathbf{j} = en\mathbf{v}.$$

Согласно классической теории проводимости электроны представляют точки, движущиеся под действием внешнего поля \mathbf{E} .

В отсутствие поля средняя скорость направленного движения электронов u равна нулю, а средняя скорость хаотического движения v определяется согласно молекулярно-кинетической теории следующим выражением:

$$v = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m_e}} \approx 10^5 \text{ — } \frac{\text{м}}{\text{с}}$$

Под действием поля E электроны приобретают добавочную скорость u (рис. 13.2). Величина этой скорости много меньше средней скорости хаотического движения практически для всех реально достижимых токов

$$u = \frac{j}{en} = \frac{(I/S)}{en} = \frac{10^7 \text{ (А/м)}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 8,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}} \approx 10^{-3} \frac{\text{м}}{\text{с}}$$

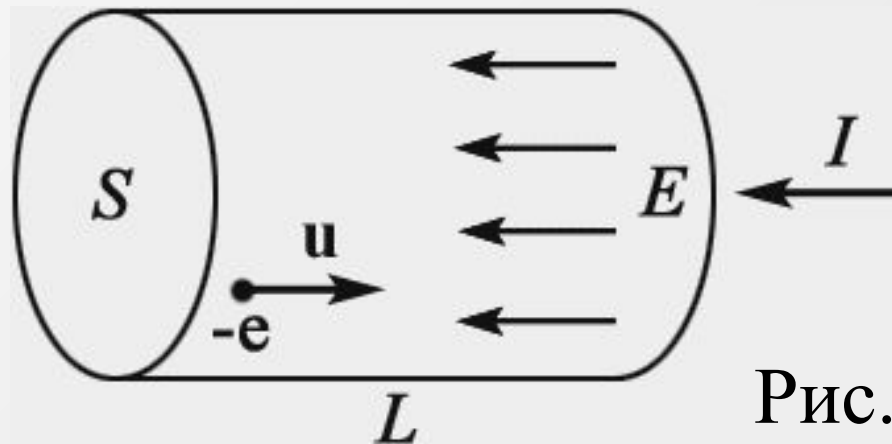


Рис.13.2

Здесь концентрация электронов подсчитана для меди, $n = NA \cdot \rho / A \approx 8,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Поэтому столкновения электронов с дефектами, примесями и ионами решетки связаны главным образом с тепловым движением электронов и происходят в среднем через промежуток времени

$$\tau = \frac{l}{v}$$

где l – длина свободного пробега электрона.

За время τ электрон может приобрести среднюю скорость направленного движения:

$$\mathbf{u} = \mathbf{a}\tau = \frac{\mathbf{F}}{m}\tau = \frac{e\mathbf{E}}{m}\tau,$$

где $\mathbf{a} = \mathbf{F}/m = e\mathbf{E}/m$ – ускорение, сообщаемое электрону силой $\mathbf{F} = e\mathbf{E}$.

Среднее значение скорости \mathbf{u}

$$\mathbf{u}_{\text{ср}} = \frac{0 + \mathbf{u}}{2} = \frac{1}{2} \frac{e\mathbf{E}}{m} \tau$$

Подставив величину $u_{\text{ср}}$ в выражение для плотности тока получим

$$j = \frac{e^2 n l}{2m\nu} E$$

Плотность тока пропорциональна напряженности поля, что соответствует закону Ома

$$j = \sigma E,$$

σ -величина электропроводности, равная

$$\sigma = \frac{e^2 n l}{2m\nu}$$

Металлы оказываются хорошими проводниками не только электрического тока, но и тепла. Это связано с тем, что переносчиками тепла и электричества в металлах являются свободные электроны, а роль ионов в передаче тепла пренебрежимо мала.

Коэффициент теплопроводности для металлов, как ранее было показано, равен

$$\lambda = \frac{1}{3} n v C_V l,$$

где $C_V = (3/2)k$ – теплоемкость при постоянном объеме.

Разделив λ на σ , имеем ($mv^2 \approx 3kT$).

$$\frac{\lambda}{\sigma} = \frac{2}{3} m v^2 \frac{C_V}{e^2} = 3 \left(\frac{k}{e} \right)^2 T$$

– закон Видемана – Франца, утверждающий, что отношение коэффициента теплопроводности λ для металлов к удельной электропроводности σ пропорционально температуре и не зависит от рода металла.

Этот закон был установлен в 1853 г. экспериментально немецкими физиками Г. Видеманом и Р. Францем. Теоретически закон был обоснован в 1902 г. немецким физиком Друде

Совпадение результатов теории П. Друде с экспериментом считалось долгое время веским доказательством справедливости классической теории электропроводности и теплопроводности металлов.

Но реально классическая теория дает неверные значения для v^2 и C_V . Случайно эти ошибки компенсируют друг друга, и фактически $C_V v^2$ получается верной. Последовательный вывод закона Видемана – Франца может быть выполнен только в рамках квантовой механики.

Классическая теория электропроводности дает правильное объяснение закону Джоуля – Ленца, т.е. тепловому действию тока.

Поскольку при каждом столкновении частицей рассеивается дополнительно приобретенная энергия $mu^2/2$, а число таких столкновений в единице объема равно n/τ , то полное тепловыделение в единице объема

$$w = \frac{mu^2}{2} \frac{n}{\tau} = \frac{e^2 nl}{2m\nu} E^2 = \sigma E^2$$

Удельная мощность тока w пропорциональна квадрату электрического поля и удельной

электропроводности $\sigma = \frac{e^2 n l}{2 m v}$

что соответствует эксперименту.

Сопротивление однородного проводника

$$R = \rho l / S,$$

где l и S – его длина и поперечное сечение; ρ – удельное сопротивление вещества проводника, определяемое удельной электропроводностью

$$\rho = 1 / \sigma.$$

Из всех металлов наибольшую удельную электропроводность имеет серебро.

Электропроводность меди только на 10% меньше электропроводности серебра, притом медь во много раз дешевле, поэтому применяемые в электротехнике высококачественные проводники чаще всего изготавливаются из меди, очищенной от всех примесей.

Для изготовления проводов применяют также алюминий, удельное сопротивление которого в 1,5 раза превышает сопротивление меди.

Сопротивление химически чистых металлов с повышением температуры возрастает, увеличиваясь с каждым градусом примерно на 0,4% от сопротивления при 0 °С.

Для многих химически чистых металлов даже при значительном нагревании сохраняется пропорциональность между увеличением сопротивления и приростом температуры. Это позволяет вычислить сопротивление при температуре t °С по формуле

$$R = R_0(1 + \alpha t),$$

где R_0 – сопротивление при 0 °С и α – температурный коэффициент сопротивления.

Зависимостью электропроводности от

температуры пользуются для измерения температуры приборами, называемыми термометрами сопротивления.

Разновидность термометров сопротивления –

боллометры используются для измерения теплового излучения. Чувствительность боллометров

чрезвычайно велика: они реагируют на поток энергии $10^{-8} \div 10^{-9}$ Вт.

Удельное сопротивление металлов зависит не только от температуры, но и от механических воздействий. При растяжении удельное сопротивление большинства металлов возрастает.

Зависимостью сопротивления проволоки от степени ее растяжения пользуются для измерения деформаций и механических напряжений в приборах, называемых тензометрами сопротивления.

- Таким образом, классическая электронная теория объясняет существование электрического сопротивления металлов, законы Ома и Джоуля–Ленца.
- Однако в ряде вопросов классическая электронная теория приводит к выводам, находящимся в противоречии с опытом.

1. Эта теория не может, например, объяснить, почему молярная теплоемкость металлов, также как и молярная теплоемкость диэлектрических кристаллов, равна $3R$ (закон Дюлонга и Пти.)

2. Классическая электронная теория не может также объяснить температурную зависимость удельного сопротивления металлов:

Теория дает $\rho \sim \sqrt{T}$ в то время как из

эксперимента получается зависимость $\rho \sim T$.

3. Однако наиболее ярким примером расхождения теории и опытов является *сверхпроводимость*.

13.3. Сверхпроводимость

С очевидными успехами классическая теория электропроводности столкнулась с принципиальными трудностями в объяснении сверхпроводимости, теплоемкости металлов, зависимости удельного сопротивления от температуры и в количественном описании явлений электропроводности и теплопроводности металлов.

Несоответствие поведения электронов в металле предсказаниям классической теории электропроводности обусловлено тем, что в металле электрон ведет себя как квантовый объект.

Поэтому для описания поведения электронов в металлах необходимо использовать уравнение Шрёдингера, а не уравнение Ньютона.

В рамках квантовой механики удаётся объяснить одно из интереснейших явлений: явление сверхпроводимости металлов.

Изучая поведение сопротивления ртути, охлаждаемой до гелиевых температур, Камерлинг-Оннес в 1911 г. впервые в мире наблюдал исчезновение сопротивления ртути практически до нуля.

Это явление было названо сверхпроводимостью. Между открытием этого явления и его объяснением прошло полвека.

В 1957 г. Дж. Бардином, Л. Купером, Дж. Шриффером дано квантово-механическое объяснение природы сверхпроводимости (теория БКШ).

Было показано, что хотя между электронами действуют силы кулоновского отталкивания, тем не менее в твердых телах при температуре перехода в сверхпроводящее состояние T_c – критической температуре, между электронами начинают действовать силы притяжения, обусловленные обменом фононами между электронами.

Фононы – кванты упругих колебаний кристаллической решетки.

Это притяжение приводит к образованию связанных электронных пар – куперовских пар.

Пары электронов уже не являются фермионами, и для них уже не действует принцип запрета Паули.

Спаренные электроны являются бозонами — частицами с нулевым спином, и стремятся сконденсироваться. В результате такой конденсации образуется электрически заряженная, сверхтекучая электронная жидкость, обладающая свойствами сверхпроводимости.

Сверхпроводящее состояние является макроскопическим квантовым состоянием металла.

Лекция 14. ЭМИССИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ ПРОВОДНИКОВ.

КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦАХ ПРОВОДНИКОВ

14.1. Эмиссия электронов из проводников

14.1.1. Термоэлектронная эмиссия

14.1.2. Холодная и взрывная эмиссия

14.1.3. Фотоэлектронная эмиссия

14.2. Контактные явления на границе 14.2.

Контактные явления на границе 14.2.

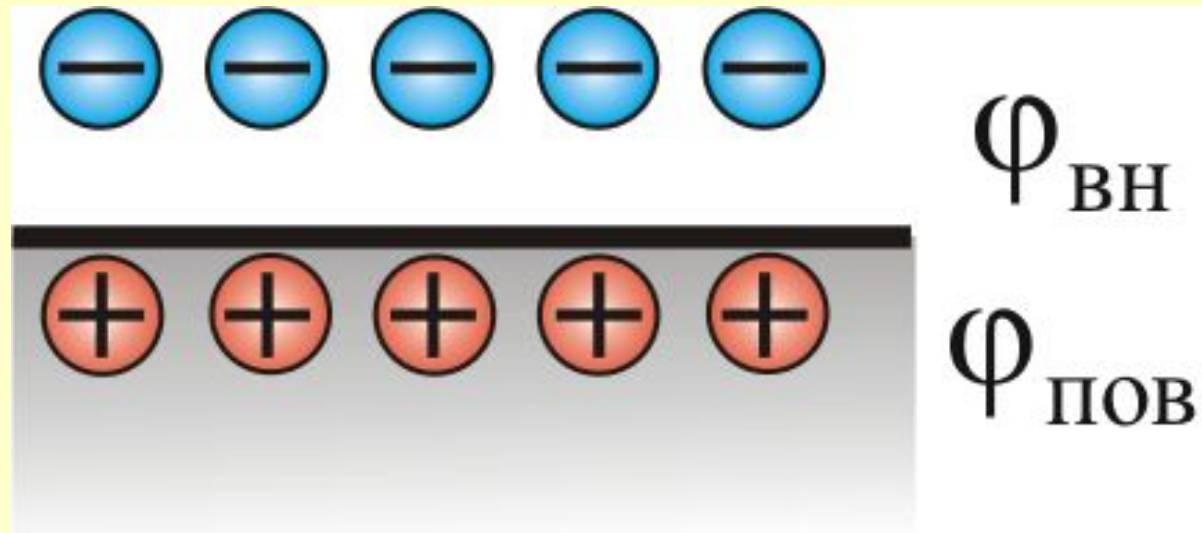
Контактные явления на границе раздела

ДВУХ ПРОВОДНИКОВ

14.1. Эмиссия электронов из

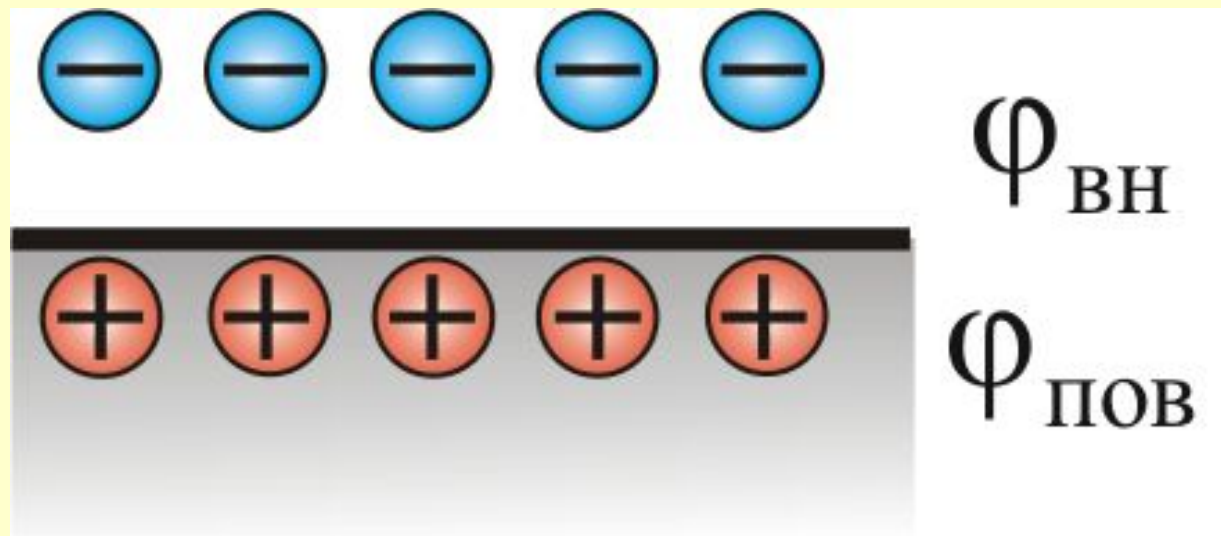
проводников

- Электрон свободен только в границах металла. Как только он пытается перейти границу «металл – вакуум», возникает кулоновская сила притяжения между электроном и образовавшимся на поверхности избыточным положительным зарядом

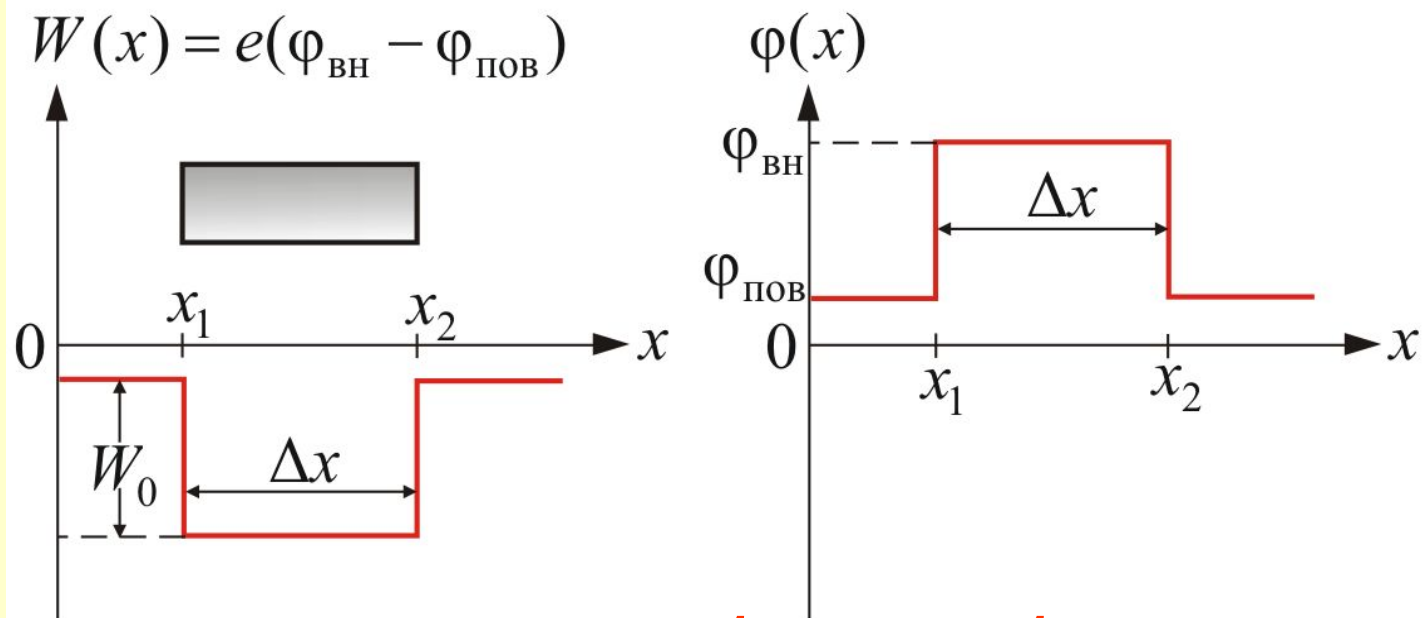


Вблизи от поверхности образуется электронное облако, и на границе раздела формируется двойной электрический слой с **разностью потенциалов**

$$\varphi_{\text{вн.}} - \varphi_{\text{пов.}}$$



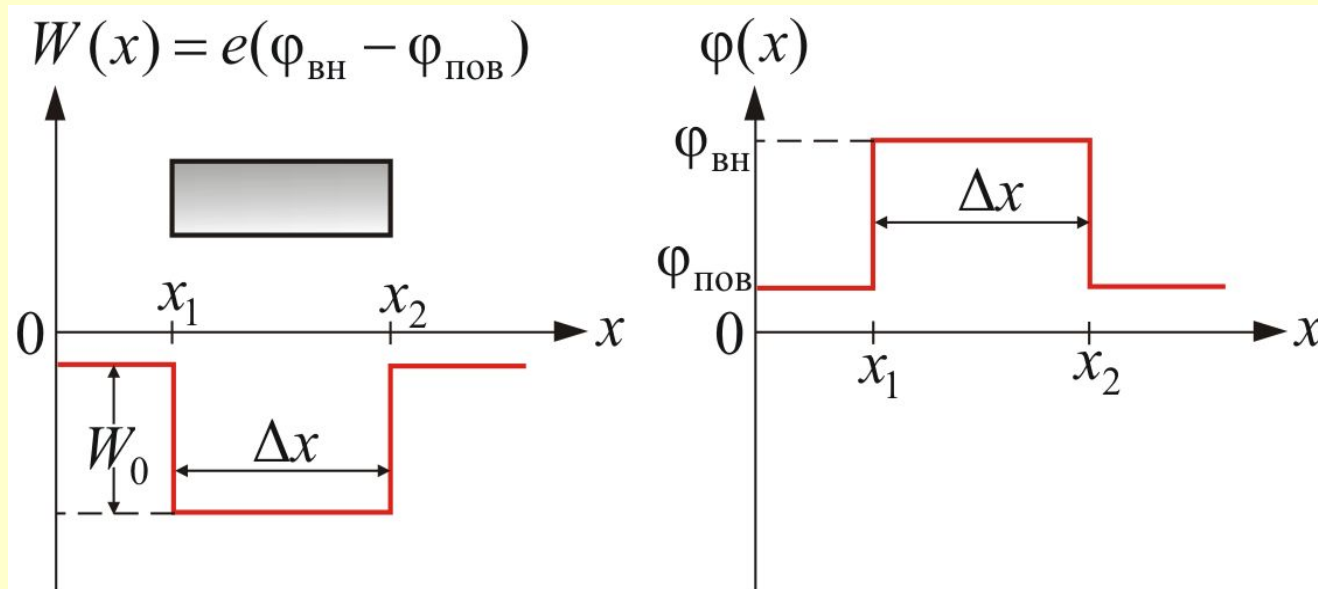
- **Скачки потенциала** на границе металла показаны на рисунке



- **В занятом металлом объеме образуется потенциальная энергетическая яма**
- Так как в пределах металла электроны свободны, и их энергия взаимодействия с узлами решетки равна нулю.
- За пределами металла электрон приобретает энергию W_0 . Это энергия притяжения, поэтому $W_0 < 0$.

- Для того, чтобы покинуть металл, электрон должен преодолеть потенциальный барьер и совершить работу

$$A_{\text{ВЫХ}} = e(\varphi_{\text{ВН}} - \varphi_{\text{ПОВ}}). \quad (14.1.1)$$



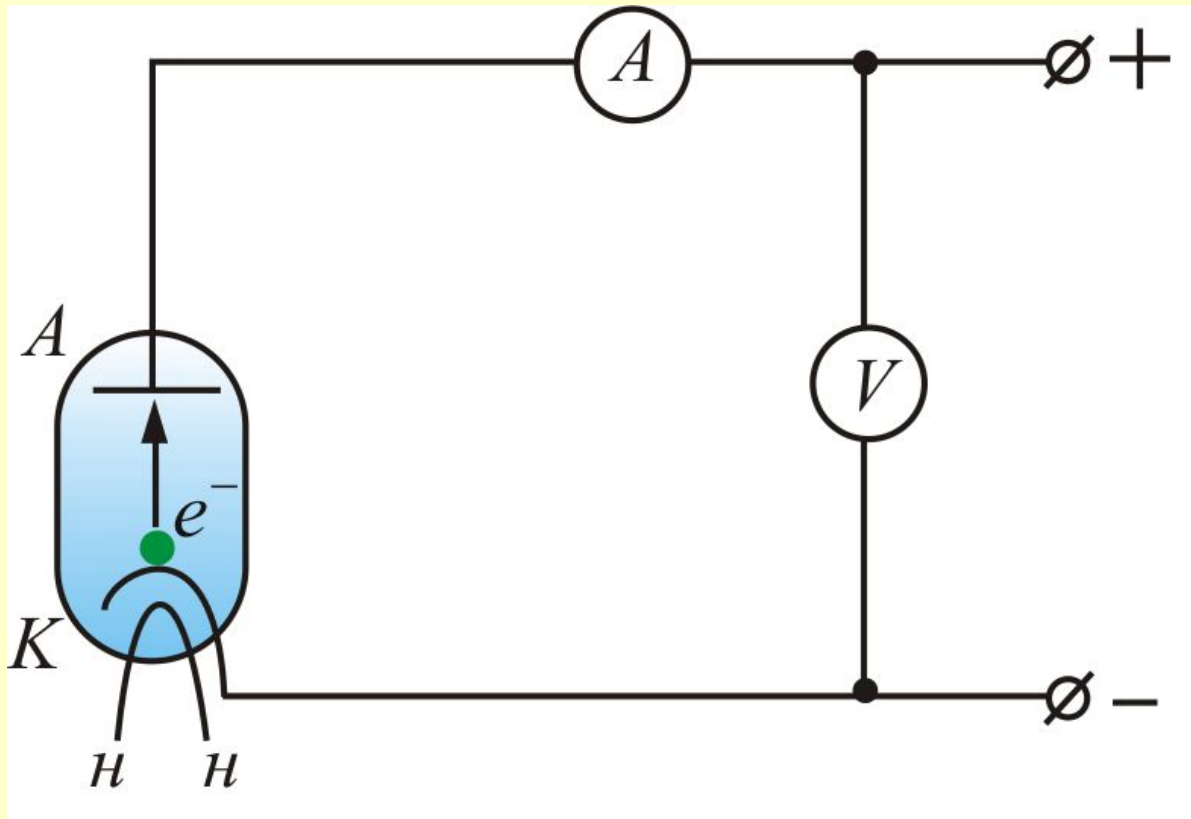
- Эту работу называют *работой выхода электрона из металла*.
- Для ее совершения электрону необходимо сообщить достаточную энергию

$$W \geq A_{\text{ВЫХ}}.$$

14.1.1. Термоэлектронная ЭМИССИЯ

- Величина работы выхода зависит от химической природы вещества, от его термодинамического состояния и от состояния поверхности раздела.
- *Если энергия, достаточная для совершения работы выхода, сообщается электронам путем нагревания, то процесс выхода электронов из металла называют термоэлектронной эмиссией.*

- Явление испускания электронов нагретыми телами (эмиттерами) в вакуум называется **термоэлектронной эмиссией**.



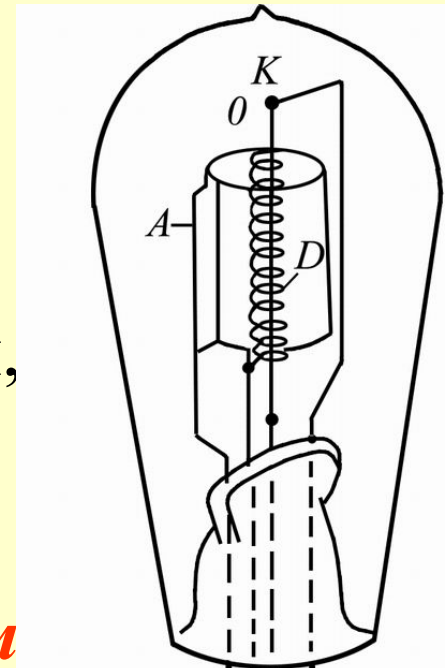
- Нагрев необходим для того, чтобы энергии теплового движения электрона было достаточно для преодоления сил кулоновского притяжения между отрицательно заряженным электроном и индуцируемым им на поверхности металла положительным зарядом при удалении с поверхности. Кроме того, при достаточно высокой температуре над поверхностью металла создается отрицательно заряженное электронное облако, препятствующее выходу электрона с поверхности металла в вакуум.

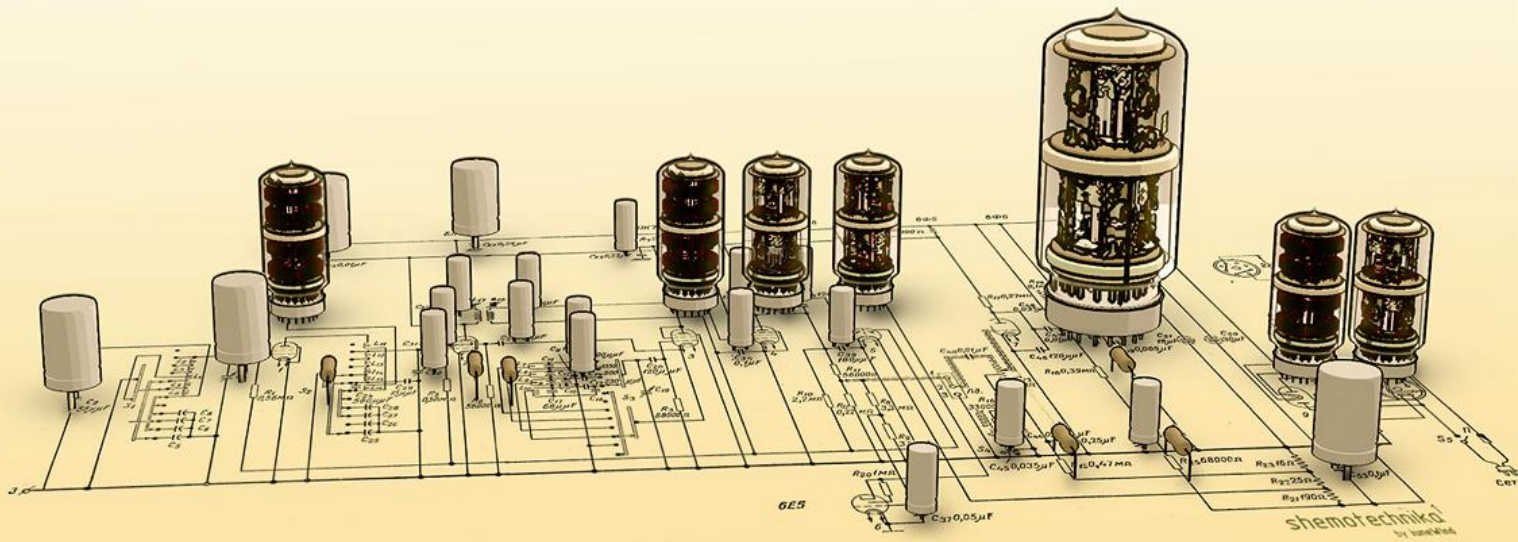
- **Явление термоэлектронной эмиссии открыто в 1883 г.** знаменитым американским изобретателем **Эдисоном**.

- Это явление наблюдалось им в вакуумной лампе с двумя электродами – анодом, имеющим положительный потенциал, и катодом с отрицательным потенциалом.

- Катодом лампы может служить нить из тугоплавкого металла (вольфрам, молибден, тантал и др.), нагреваемая электрическим током.

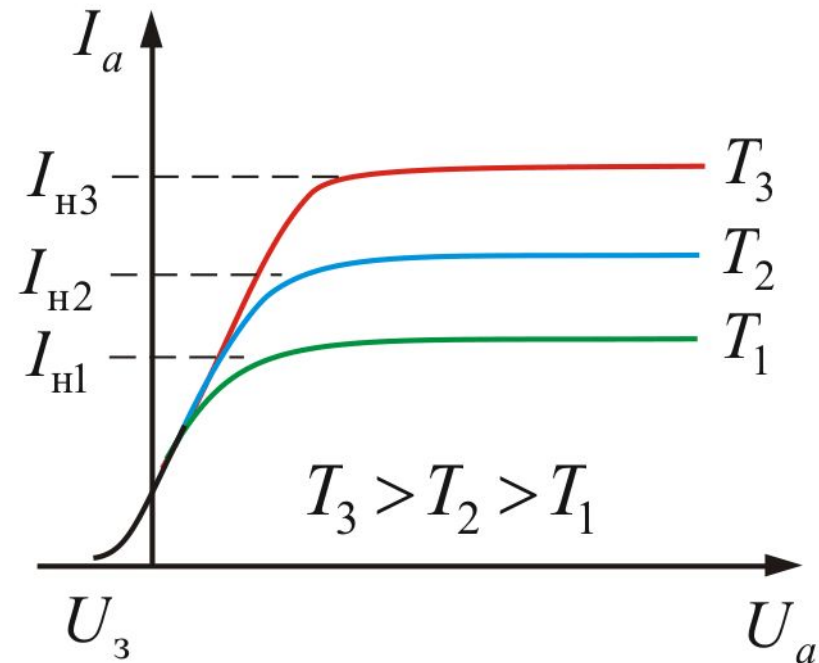
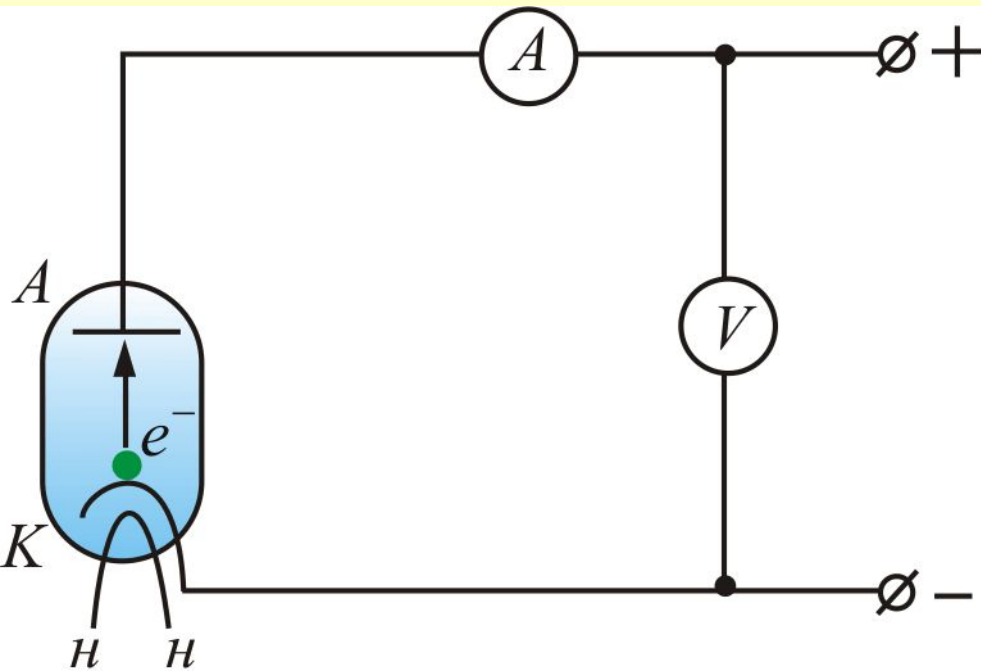
- Такая лампа называется **вакуумным диодом**





- Если катод холодный, то ток в цепи катод – анод практически отсутствует.
- При повышении температуры катода в цепи катод – анод появляется электрический ток, который тем больше, чем выше температура катода.
- При постоянной температуре катода ток в цепи катод – анод возрастает с повышением разности потенциалов U между катодом и анодом и выходит к некоторому стационарному значению, называемому **током насыщения** $I_{\text{н}}$.
- При этом **все термоэлектроны, испускаемые катодом, достигают анода.**
- Величина тока анода не пропорциональна U , и поэтому для вакуумного диода закон Ома не выполняется.

- На рисунке показаны *схема вакуумного диода и вольт-амперные характеристики (ВАХ) $I_a(U_a)$*
- U_3 – *задерживающее напряжение* при котором $I = 0$



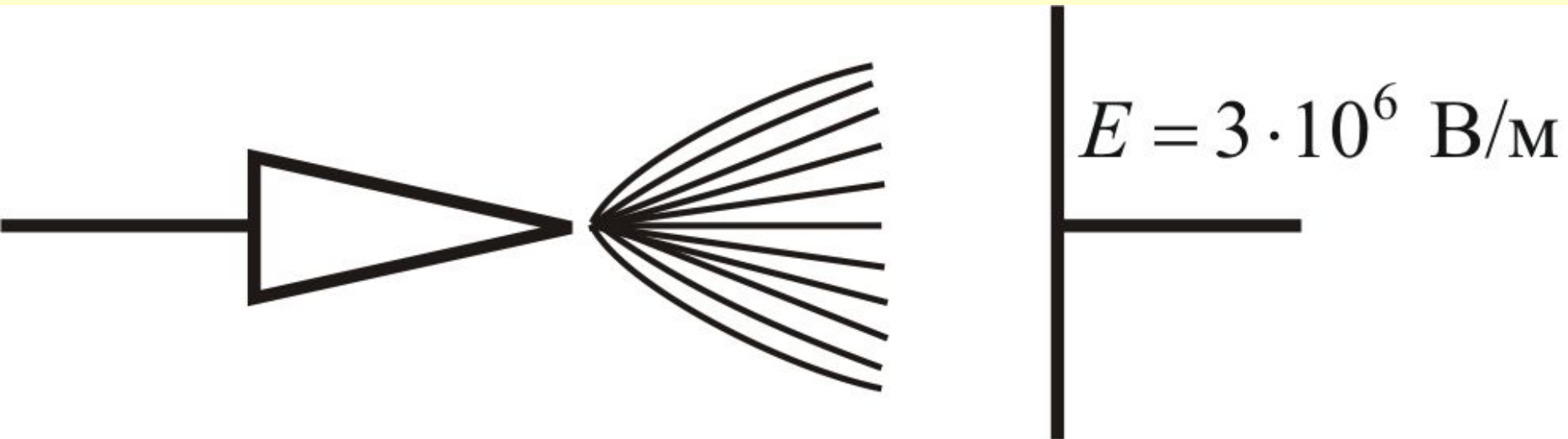
- I_H – *ток насыщения*, при котором **ВСЕ** электроны, испускаемые катодом достигают анода

14.1.2. Холодная и взрывная

ЭМИССИЯ

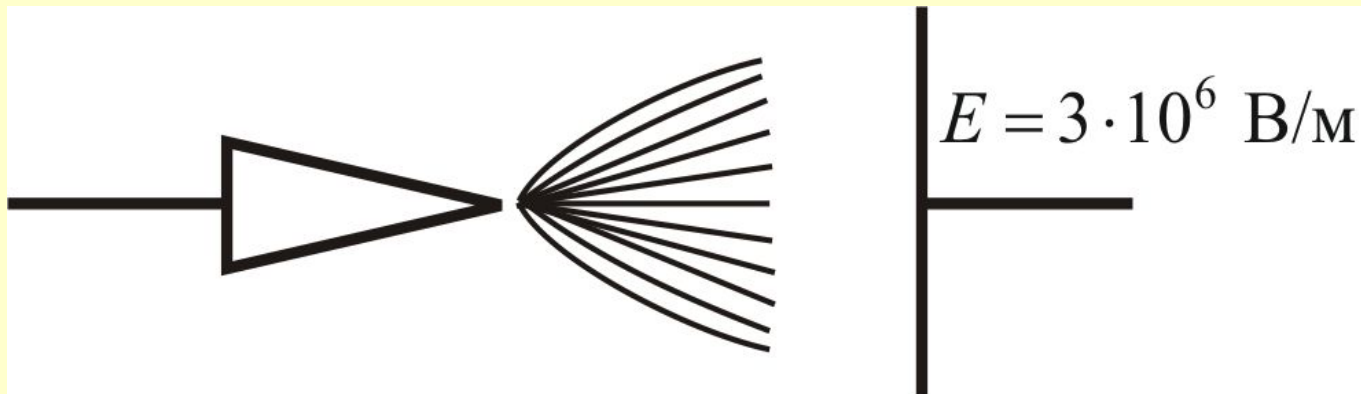
- *Электронную эмиссию, вызываемую действием сил электрического поля на свободные электроны в металле, называют холодной или автоэлектронной эмиссией.*
- Для этого должна быть достаточной **напряженность** поля и должно выполняться **условие**
- $$A_{\text{ВЫХ}} = e(\varphi_{\text{ВН}} - \varphi_{\text{ПОВ}}) \leq eEd, \quad (6.1.2)$$
- здесь d – толщина двойного электрического слоя, на границе раздела сред.

- Автоэлектронную эмиссию можно наблюдать в **хорошо откачанной вакуумной трубке**, катодом которой служит **острие**, а анодом – обычный электрод с плоской или мало изогнутой поверхностью.



- Напряженность электрического поля на поверхности острия с радиусом кривизны r и потенциалом U относительно анода равна

$$E = \frac{U}{r}.$$



- При $r \sim 10^{-2}$ мми $U \sim 10^3$ В $E \sim 10^6$ В/см, что приводит к появлению слабого тока, обусловленного автоэлектронной эмиссией с поверхности катода.
- Сила эмиссионного тока быстро нарастает с повышением разности потенциалов U .
- Катод специально не разогревается, поэтому эмиссия и называется холодной.
- *Закон Чайльда - Ленгмюра*

$$j = A E^{3/2}$$

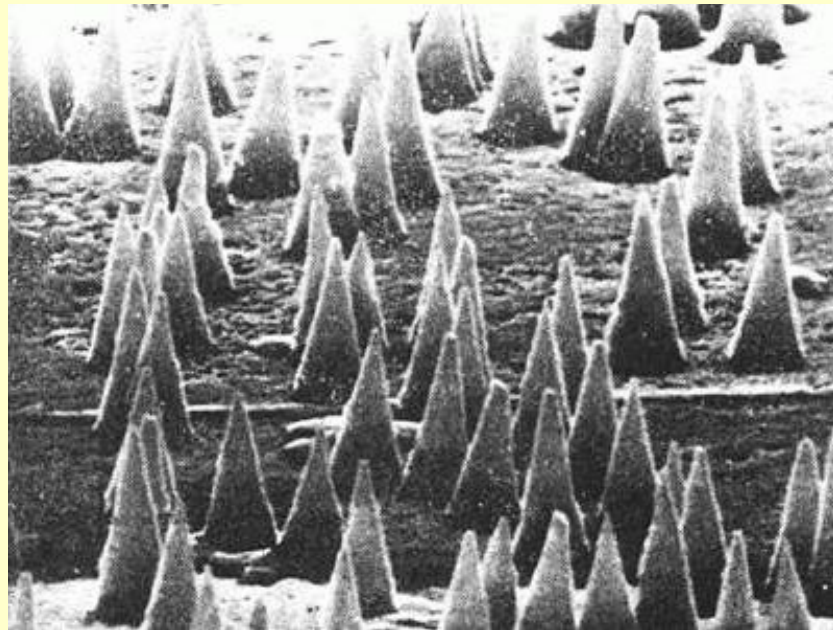
- Плотность тока АЭЭ равна

$$j = A E^{3/2} \leq 10^8 \text{ А/см}^{-2},$$

где $A = \frac{4}{9} \varepsilon_0 \left(\frac{2e}{m} \right) r^{-1/2}$ – коэффициент

- пропорциональности, определяемый геометрией и материалом катода.
- Проще говоря, **закон Чайльда-Ленгмюра показывает, что плотность тока пропорциональна $E^{3/2}$ (закон трех вторых).**

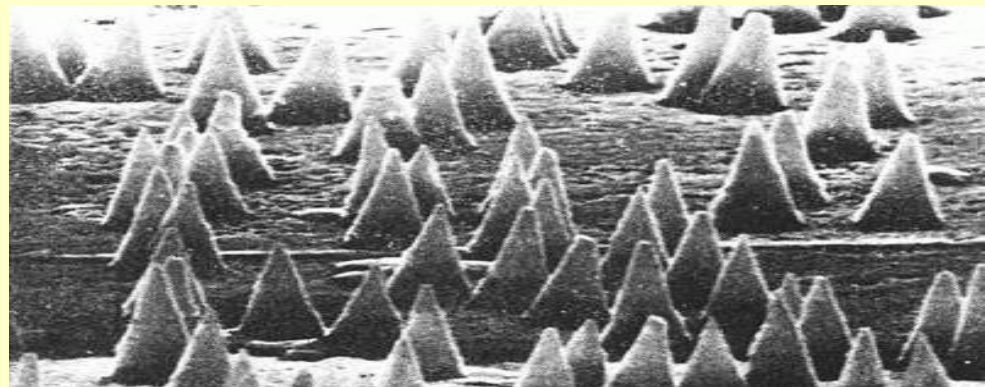
• Электронная микрофотография эмиттера с острой поверхностью, полученного в г. Дубне с использованием современных трековых методик. Острия – конусы высотой 6,6 мкм, диаметром 1,5 мкм. Радиус кривизны вершины 0,1 мкм. Концентрация 10^7 см^{-2}



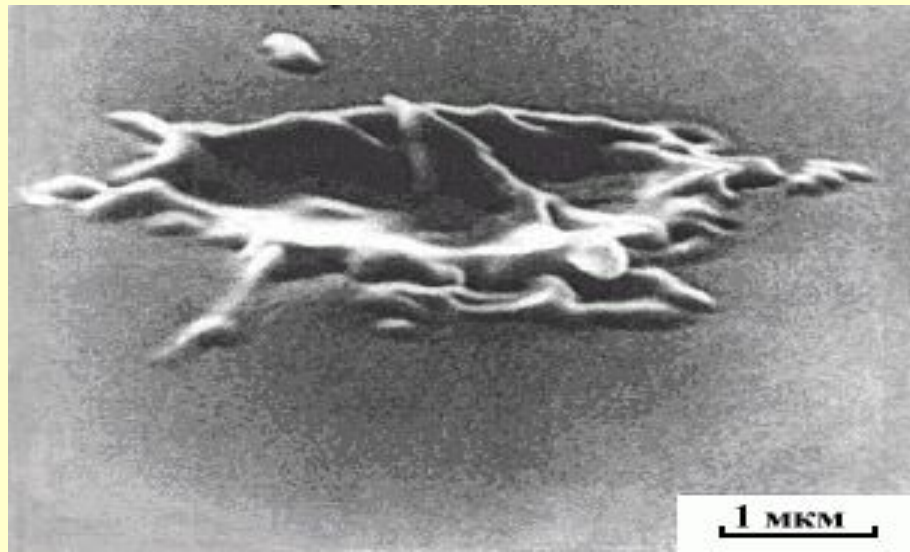
Взрывная электронная эмиссия (ВЭЭ).

При плотности тока 10^8 А/см² и большой концентрации энергии 10^4 Дж · м⁻¹ микроострия начинают взрываться и разрушаться.

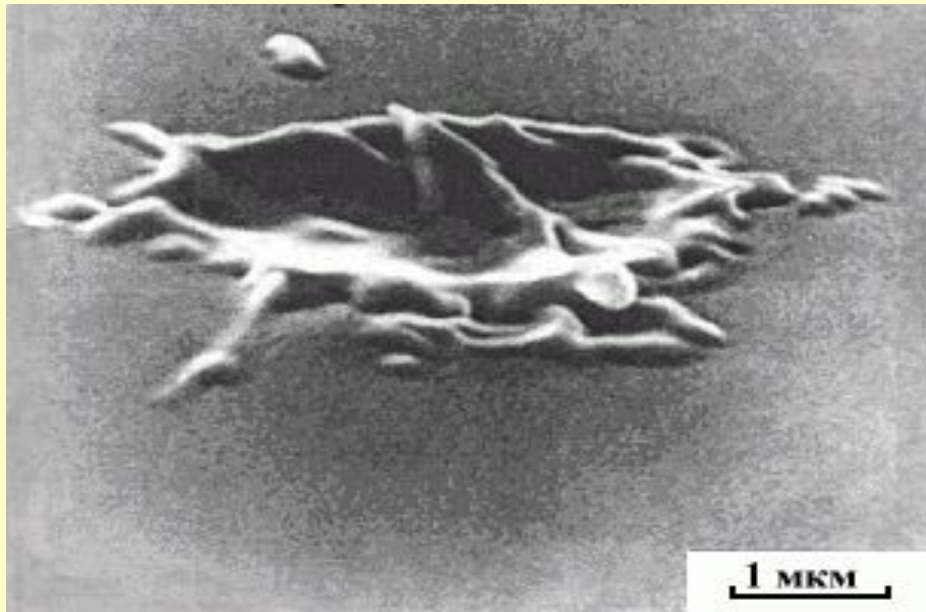
- Иницируется качественно иной вид эмиссии, обусловленный *взрывом микроострий на катоде.*
- Ток электронов, на порядки превосходит начальный ток ААЭ – *наблюдается взрывная электронная эмиссия (ВЭЭ).*
- ВЭЭ была открыта и изучена в Томском политехническом институте в 1966 г. коллективом сотрудников под руководством Г. А. Месяца.



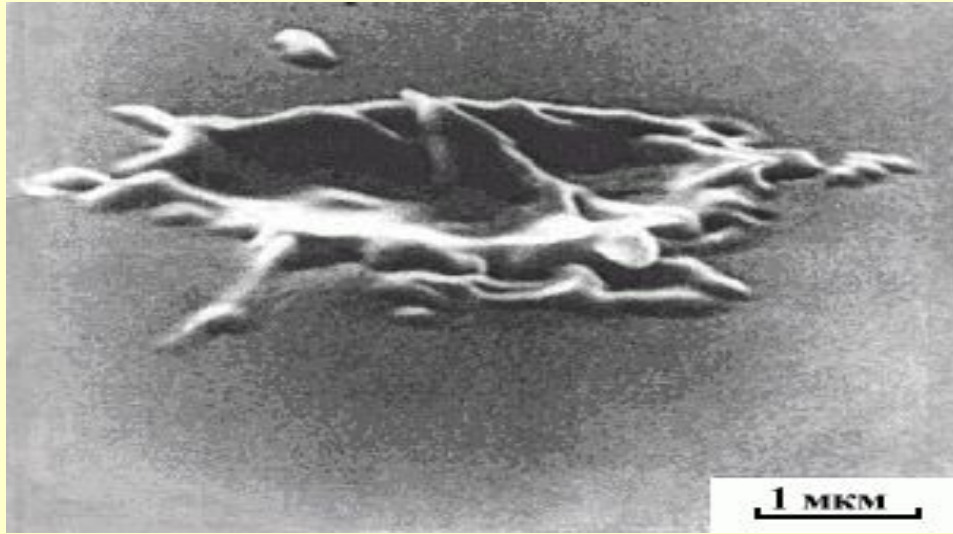
- **ВЭЭ** – это единственный вид электронной эмиссии, позволяющий получить потоки электронов **мощностью до 10^{13} Вт** с **плотностью тока до 10^9 А/см²**.
- Ток ВЭЭ необычен по структуре. Он состоит из отдельных порций электронов $10^{11} \div 10^{12}$ штук, имеющих характер электронных лавин, получивших название **эктонов** (начальные буквы «*explosive centre*»).
- **Время образования лавин $10^{-9} \div 10^{-8}$ с.**



- Появление электронов в эктоне вызвано быстрым перегревом микроучастков катода и является, по существу, разновидностью термоэлектронной эмиссии.
- Прекращение эмиссии электронов в эктоне обусловлено охлаждением зоны эмиссии за счет теплопроводности, уменьшения плотности тока, испарения атомов.



- Существование эктона проявляется в образовании кратера на поверхности катода.

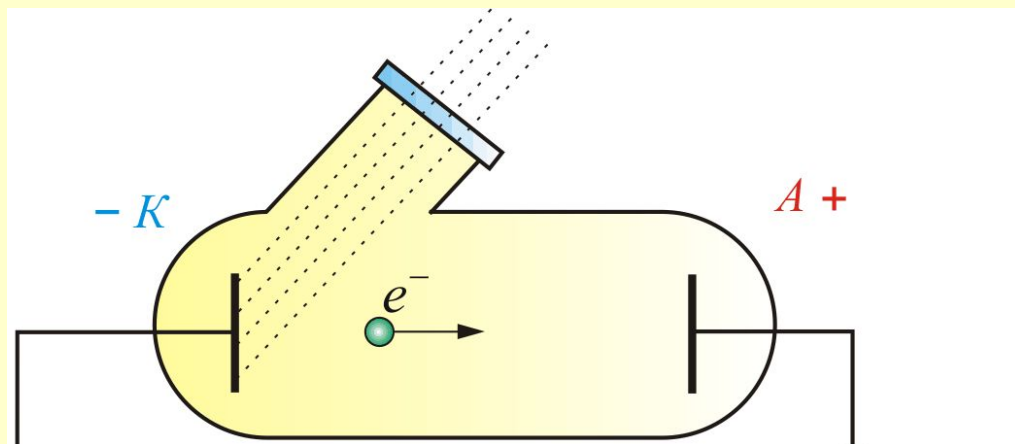


- Взрывная эмиссия электронов и эктоны играют фундаментальную роль в вакуумных искрах и дугах, в разрядах низкого давления, в сжатых и высокопрочных газах, в микропромежутках, т.е. там, где в наличии есть электрическое поле высокой напряженности на поверхности катода.

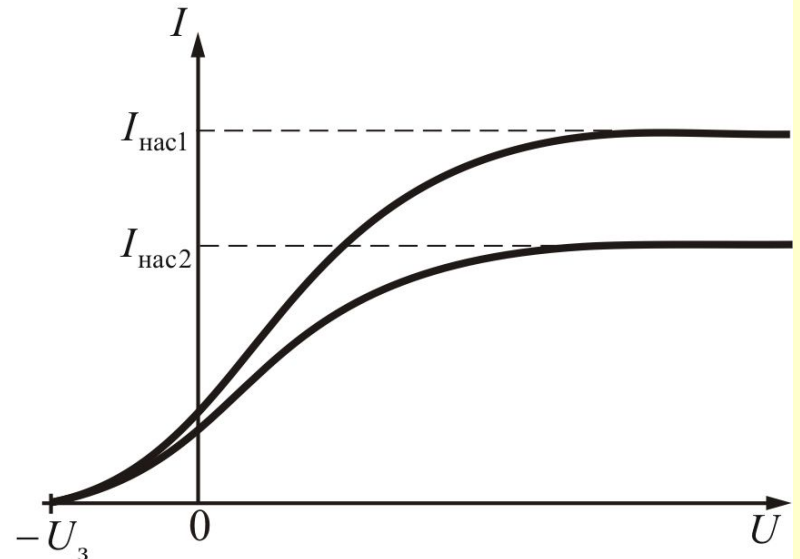
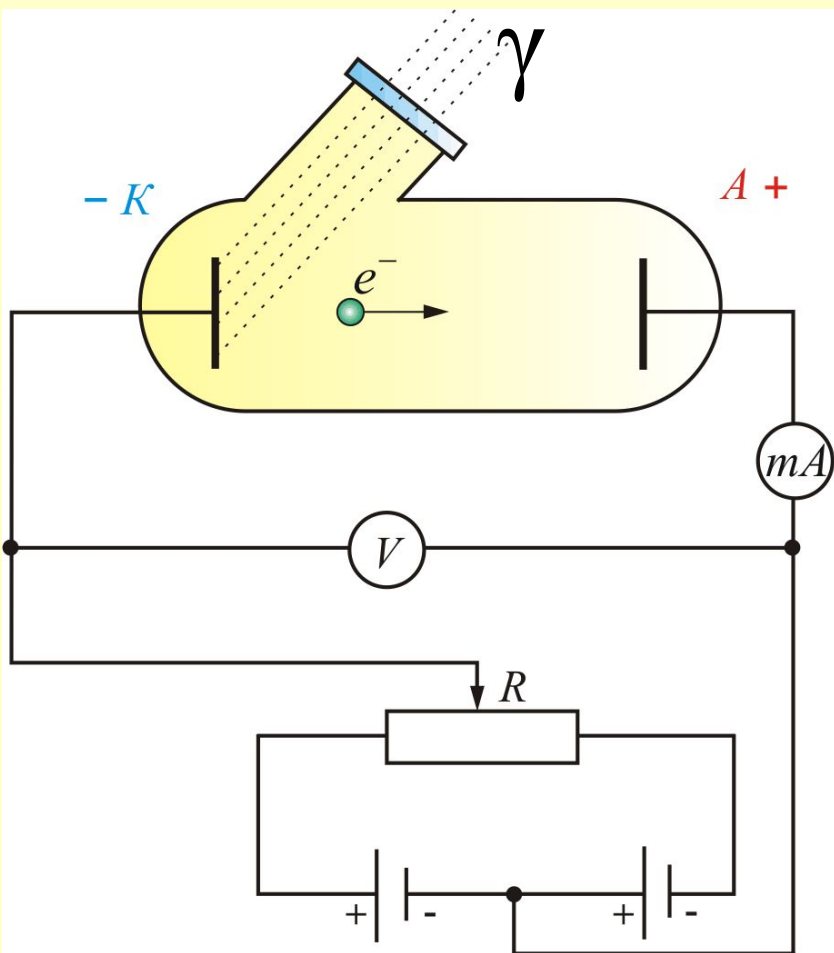
- Явление взрывной электронной эмиссии послужило основой для создания импульсных электрофизических установок, таких как ***сильноточные ускорители электронов***, мощные импульсные и рентгеновские устройства, мощные релятивистские сверхвысокочастотные генераторы.
- Например, ***импульсные ускорители электронов*** имеют мощность 10^{13} Вт и более при длительности импульсов $10^{-10} \div 10^{-6}$ с, токе электронов 10^6 А и энергии электронов $10^4 \div 10^7$ эВ.
- Такие пучки широко используются для исследований в физике плазмы, радиационной физике и химии, для накачки газовых лазеров и пр.

14.1.3. Фотоэлектронная ЭМИССИЯ

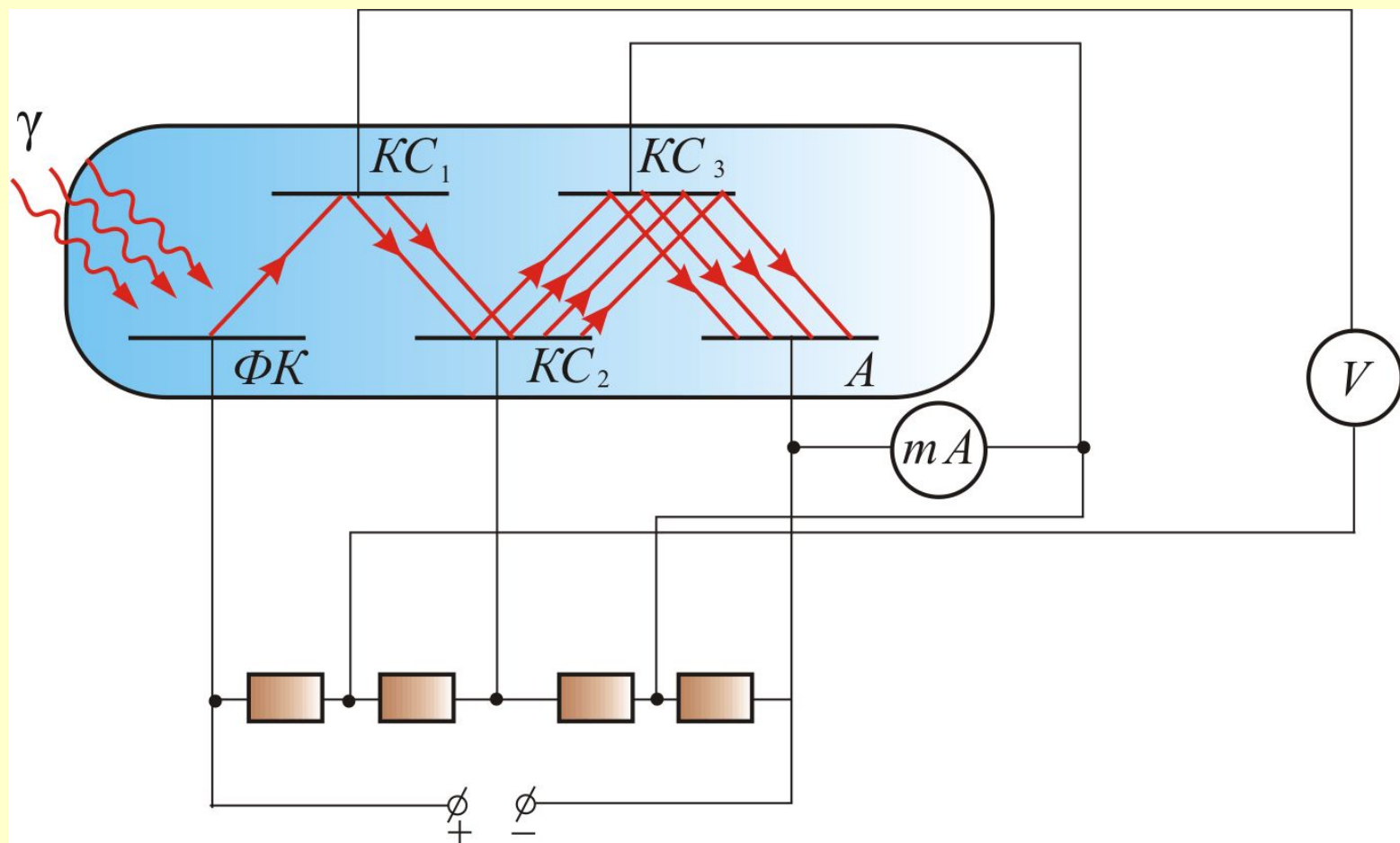
- *Фотоэлектронная эмиссия (фотоэффект) заключается в «выбивании» электронов из металла при действии на него электромагнитного излучения.*



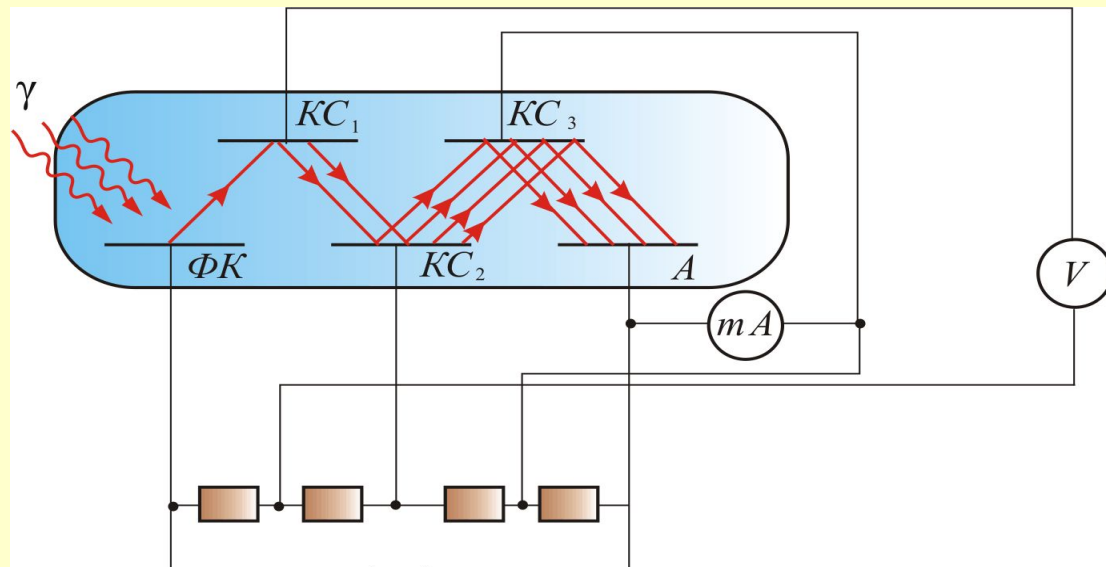
- **Схема установки** для исследования фотоэффекта и **ВАХ** аналогичны термоэмиссии. Здесь, вместо разогрева катода, на него направляют поток фотонов или -



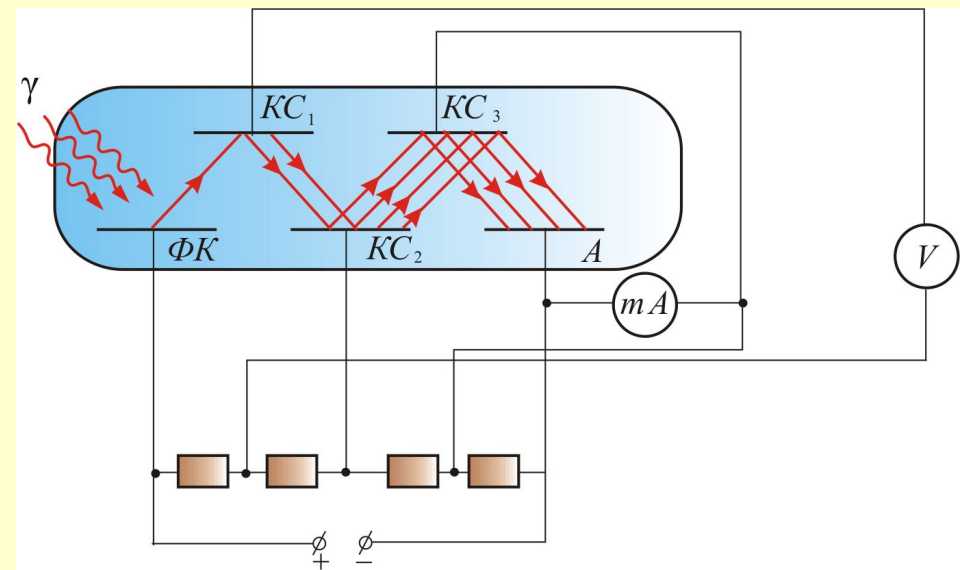
- В физических приборах, регистрирующих излучение, используют **фотоэлектронные умножители (ФЭУ)**. Схема прибора приведена на рисунке.



- В ФЭУ используют **два эмиссионных эффекта: фотоэффект и вторичную электронную эмиссию**, которая заключается в выбивании электронов из металла при бомбардировке последнего другими электронами.
- Электроны выбиваются светом из фотокатода (ΦK).
- Ускоряясь между ΦK и первым эмиттером (KC_1), они приобретают энергию, достаточную, чтобы выбить большее число электронов из следующего эмиттера.

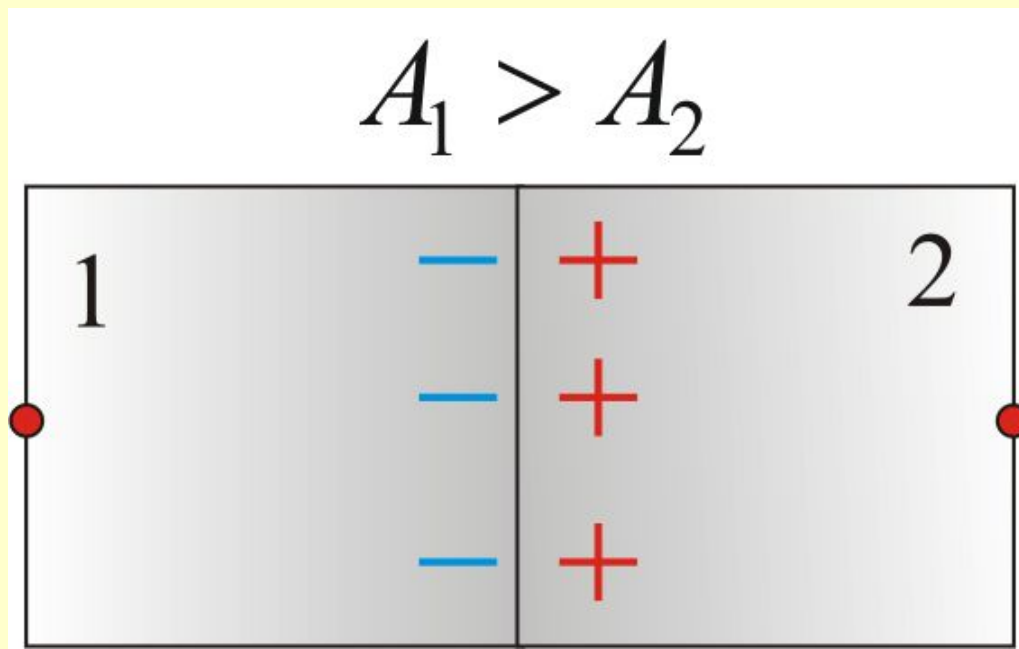


- Умножение электронов происходит за счет увеличения их числа при последовательном прохождении разности потенциалов между соседними эмиттерами.
- Последний электрод называют коллектором.
- Регистрируют ток между последним эмиттером и коллектором.
- Таким образом, $\Phi Э У$ служит усилителем тока, а последний пропорционален излучению, попадающему на фотокатод, что и используют для оценки радиоактивности.

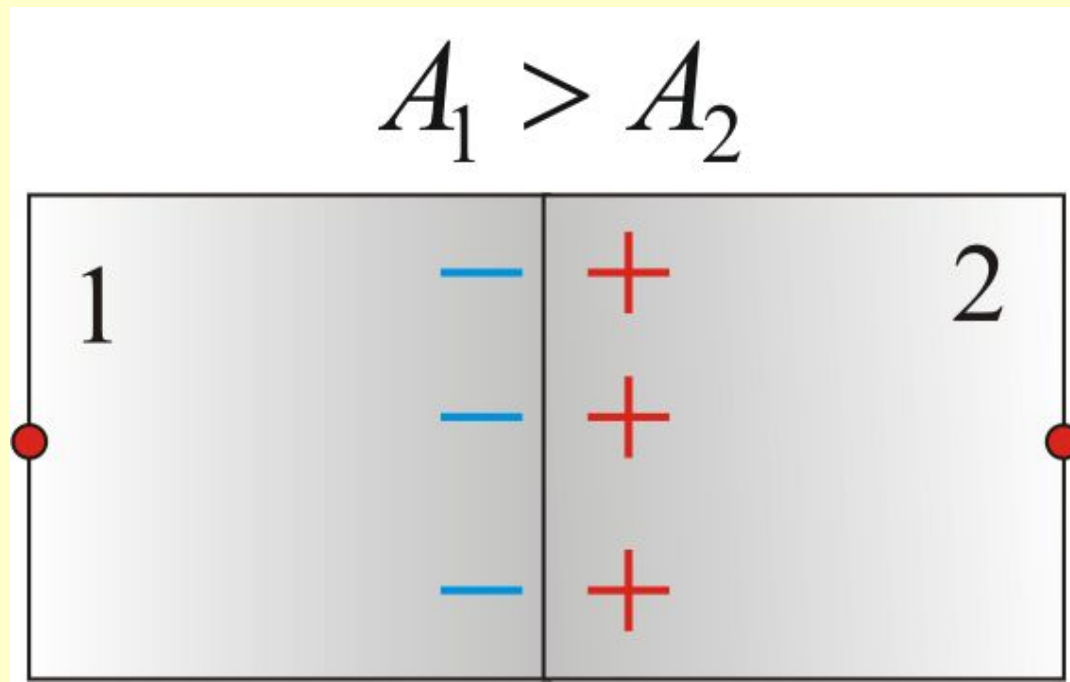


14.2. Контактные явления на границе раздела двух проводников

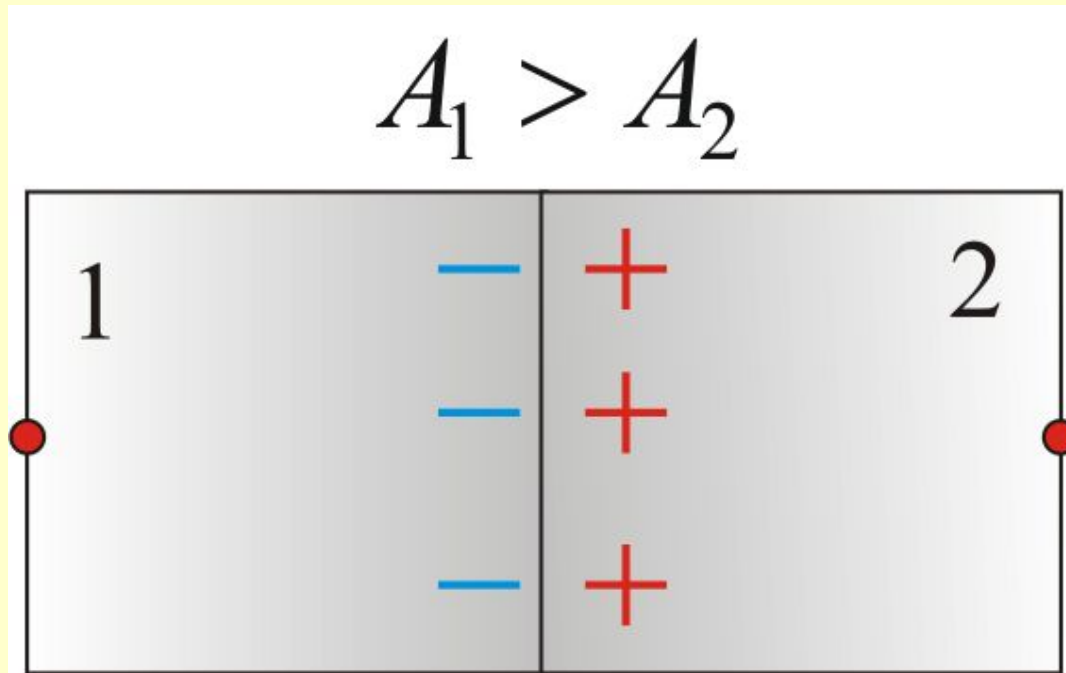
- Как показывает опыт, *на контакте двух различных металлов образуется двойной электрический слой* и соответствующая разность потенциалов:



- Появление двойного электрического слоя обусловлено *различием работ выхода электронов из металлов.*
- Чем она больше, тем меньше вероятность перехода электронами границы раздела.
- Поэтому со стороны металла с большей работой выхода накапливается отрицательный заряд, а с противоположной – положительный.

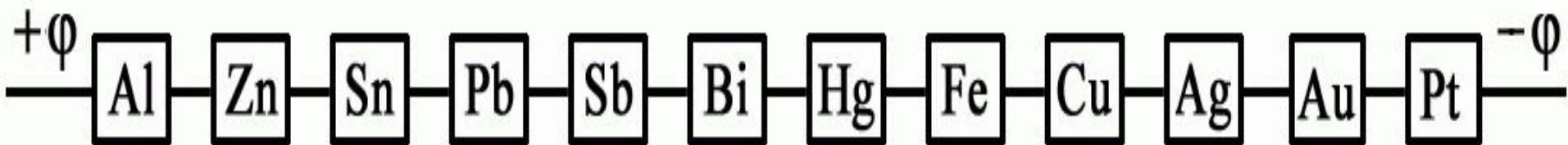


■ Это явление наблюдалось итальянским физиком **Алессандро Вольта (1745 – 1827)**, который сформулировал два экспериментальных закона, известных как законы Вольта



Законы Вольты

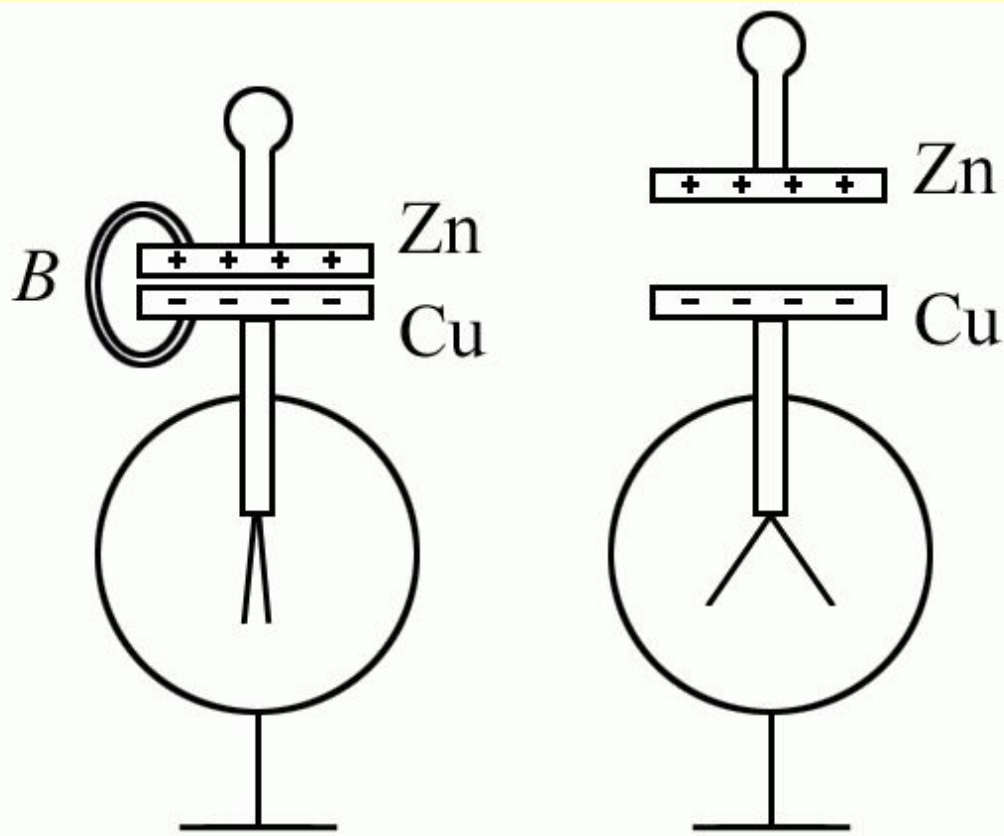
- 1. *На контакте двух разных металлов возникает разность потенциалов, которая зависит от химической природы и от температуры спаяев.*
- 2. *Разность потенциалов на концах последовательно соединенных проводников не зависит от промежуточных проводников и равна разности потенциалов, возникающей при соединении крайних проводников при той же температуре (закон последовательных контактов Вольта).*



Ряд Вольты.

Потенциал каждого последующего металла в этом ряду ниже потенциала предыдущего

Опыт Вольты по доказательству существования контактной разности потенциалов



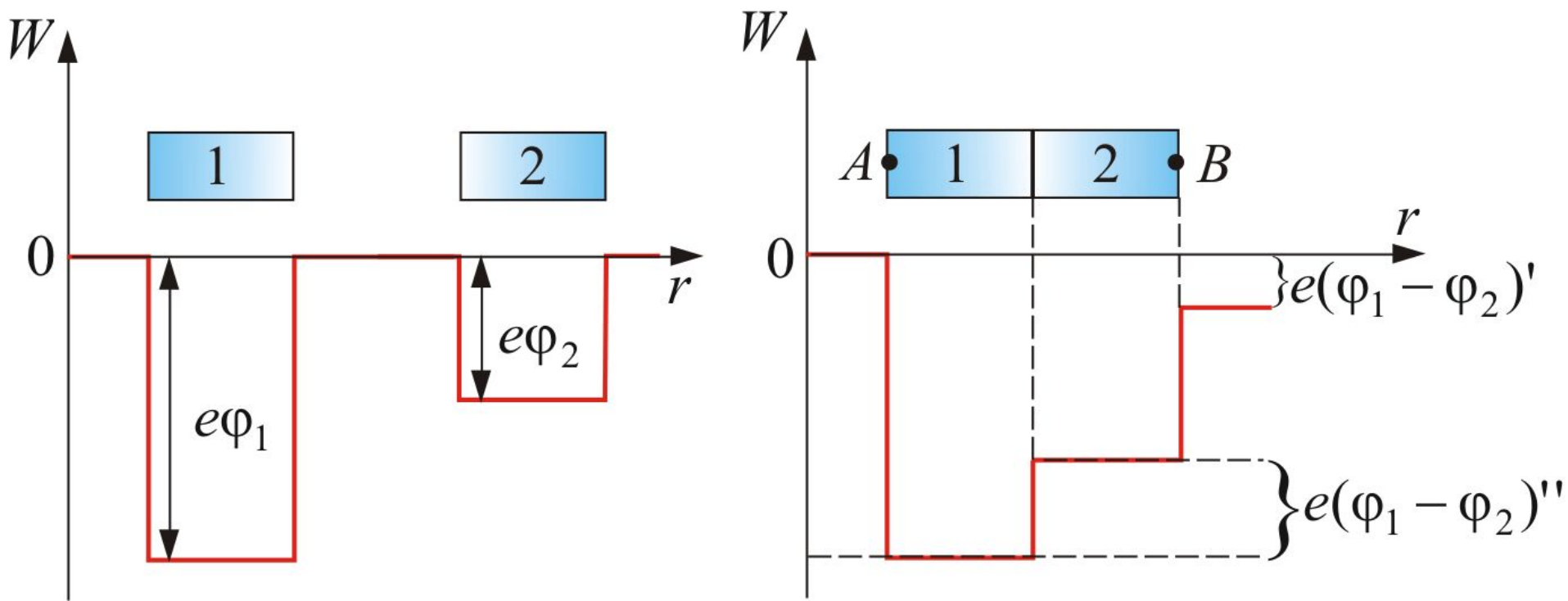
- Результаты эксперимента можно объяснить с позиции **классической электронной теории**.
- Если принять, что потенциал за пределами металла равен нулю, то **энергия электрона внутри металла с потенциалом φ_i определится выражением**

(14.2.1)

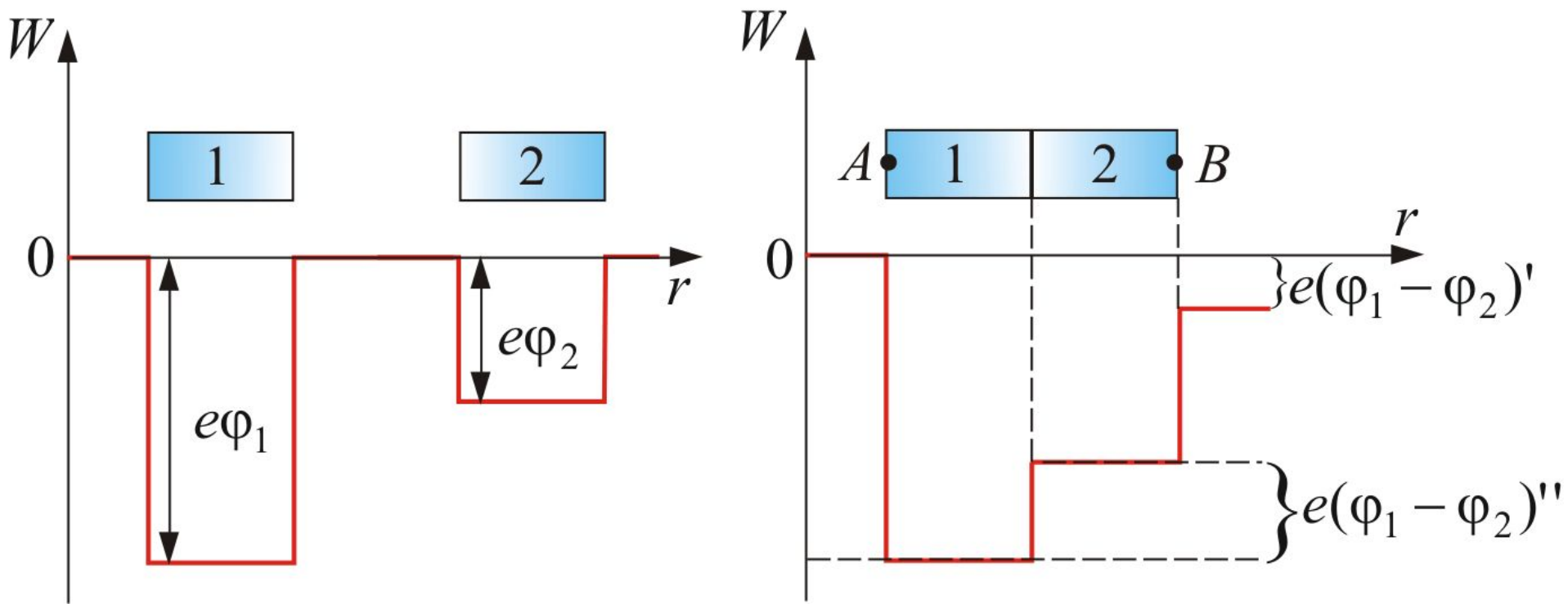
$$W_i = e\varphi_i.$$

- При соединении двух разных металлов с работами выхода $A_2 = e\varphi_2$ и $A_1 = e\varphi_1$ возникает избыточный переход электронов из второго металла в первый, так как

$$A_2 < A_1.$$



- В результате концентрация электронов n_1 в металле 1 увеличивается, по сравнению с n_2 , что порождает обратный избыточный поток электронного газа за счет диффузии, противоположный потоку, обусловленному разностью работ выхода.



- Установившуюся разность потенциалов можно найти из выражения:

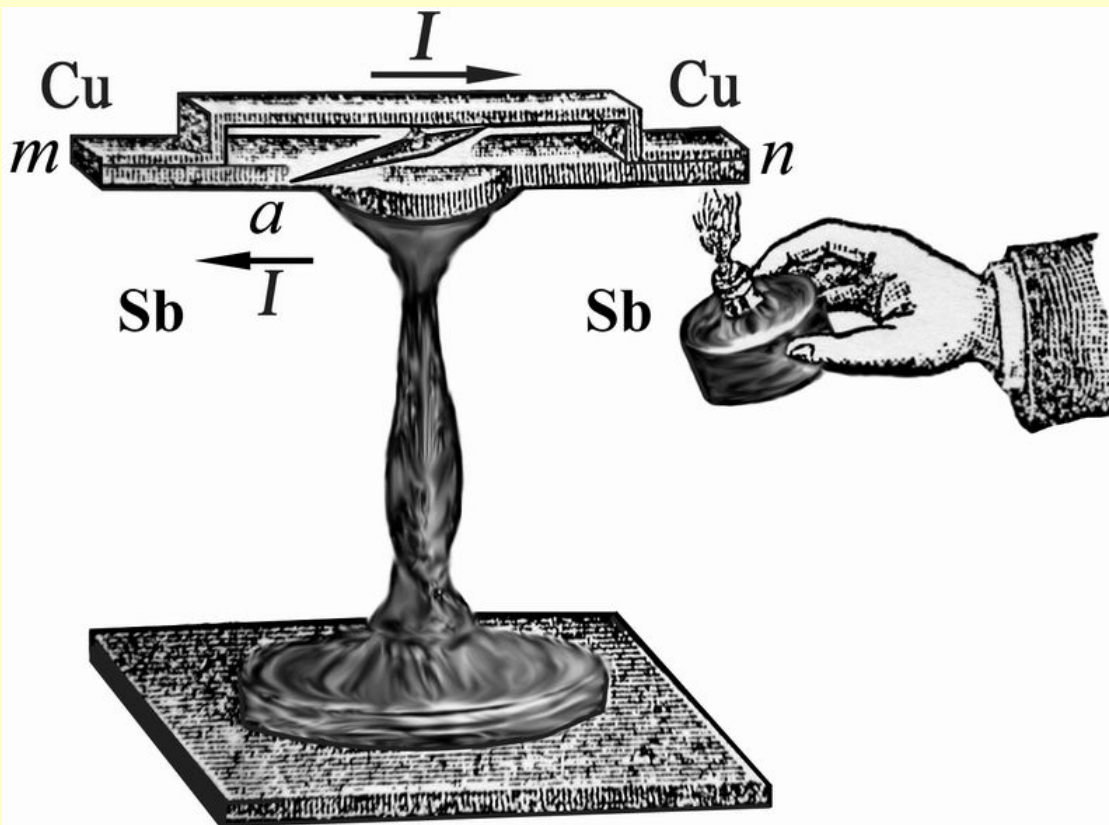
$$(\varphi_1 - \varphi_2) = -\frac{A_1 - A_2}{e} + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_1}{n_2}.$$

- Явление возникновения контактной разности потенциалов и ее зависимость от температуры называют **прямым термоэлектрическим эффектом** или **эффектом Зеебека**.

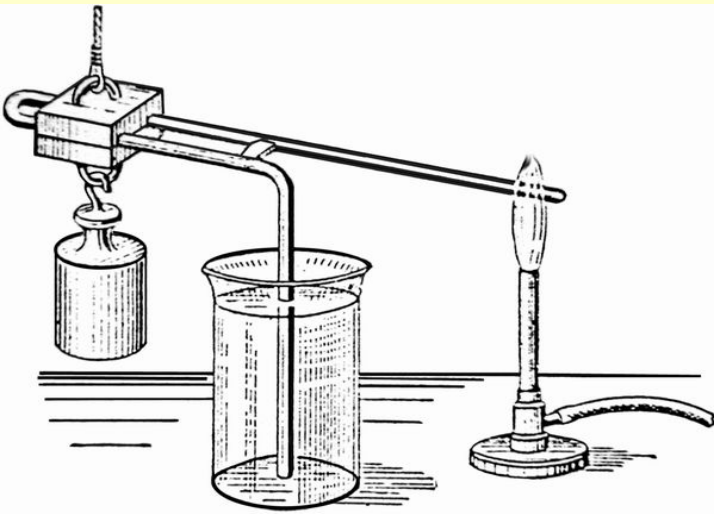
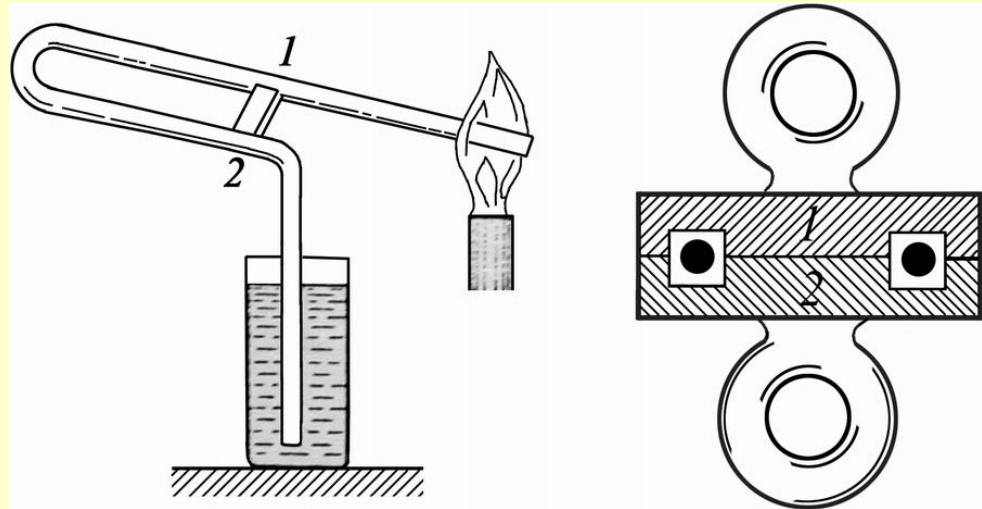
Эффект Зеебека

(*прямой термоэлектрический эффект*)

заключается в появлении разности потенциалов в термопарах.

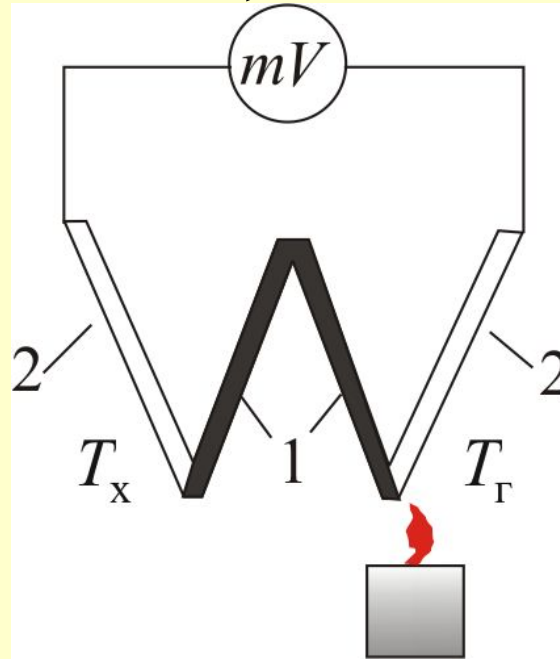


- Эффективная демонстрация термоэлектрического тока может быть осуществлена в опыте, приведенном на рис.
- Толстая U-образная медная дуга перекрывается коротким мостиком 1–2 из константана или железа. Место спая 1 разогревается



Электромагнит, питаемый током термоэлемента, способен удерживать гирю весом в несколько килограммов

- **Схема термопары** состоящей из спая двух разных металлов 1 и 2, показана на рисунке.



- На концах термопары возникает термоЭДС :

- $$E = \frac{k}{e} \ln \frac{n_1}{n_2} (T_x - T_r) = \alpha (T_r - T_x), \quad (14.2.2)$$

- где T_r – температура горячего спая и T_x – температура холодного спая.

- Таким образом – *термоЭДС термопары:*

$$E = \alpha(T_{\Gamma} - T_{\text{X}})$$

- – *постоянная термопары:*

$$\alpha = \frac{k}{e} \ln \frac{n_1}{n_2}$$

Эффектом Пельтье

обратный термоэлектрический эффект.

- Он заключается в том, что *при пропускании тока через термопару, ее спай поглощает или выделяет тепло в зависимости от направления тока.*
- Количество поглощенного тепла пропорционально плотности тока.

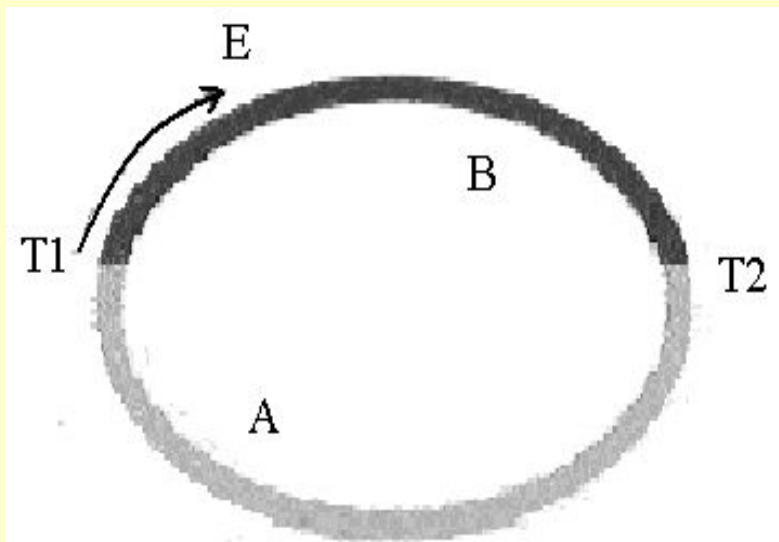
(6.2.4)

- где Π_{12} – *коэффициент Пельтье*, зависящий от материала контактирующих металлов.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОПАР

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

- Термопары относятся к классу термоэлектрических преобразователей, принцип действия которых основан на явлении Зеебека:
- если спаи двух разнородных металлов, образующих замкнутую электрическую цепь, имеют неодинаковую температуру ($T_1 \neq T_2$), то в цепи протекает электрический ток.



- Таким образом, термопара может образовывать устройство, использующее термоэлектрический эффект для измерения температуры.
- В сочетании с электроизмерительным прибором термопара образует термоэлектрический термометр.
- Измерительный прибор или электронную измерительную систему подключают либо к концам термоэлектродов (рис. 2,а), либо в разрыв одного из них (рис. 2,б).

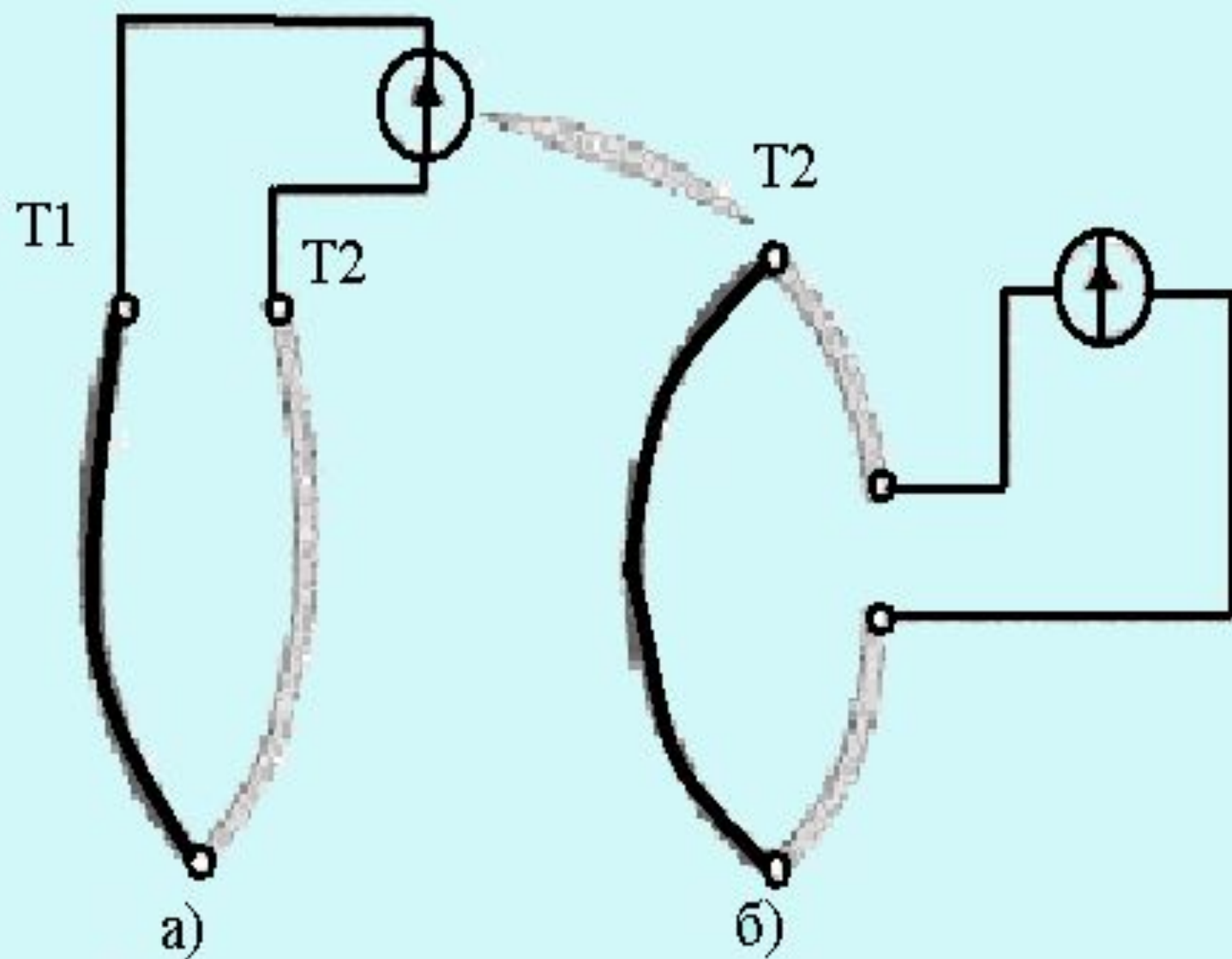
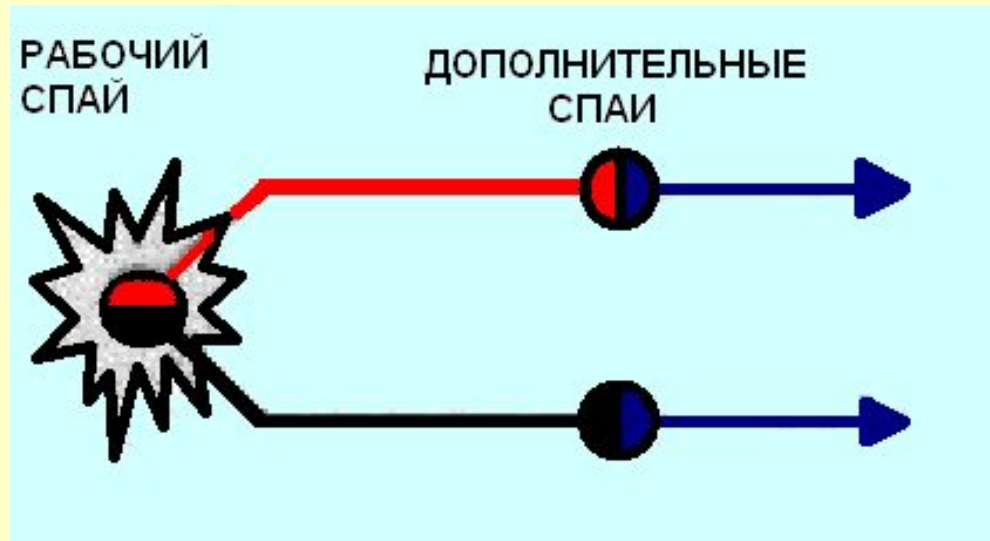


Рис.2 (а,б) Подключение термопар к измерительному прибору

- В местах подключения проводников термопары к измерительной системе возникают дополнительные термоЭДС.
- В результате их действия на вход измерительной системы фактически поступает сумма сигналов от рабочей термопары и от «термопар», возникших в местах подключения.
- Существуют различные способы избежать этого эффекта. Самым очевидным из них является поддержание температуры холодного спая постоянной.

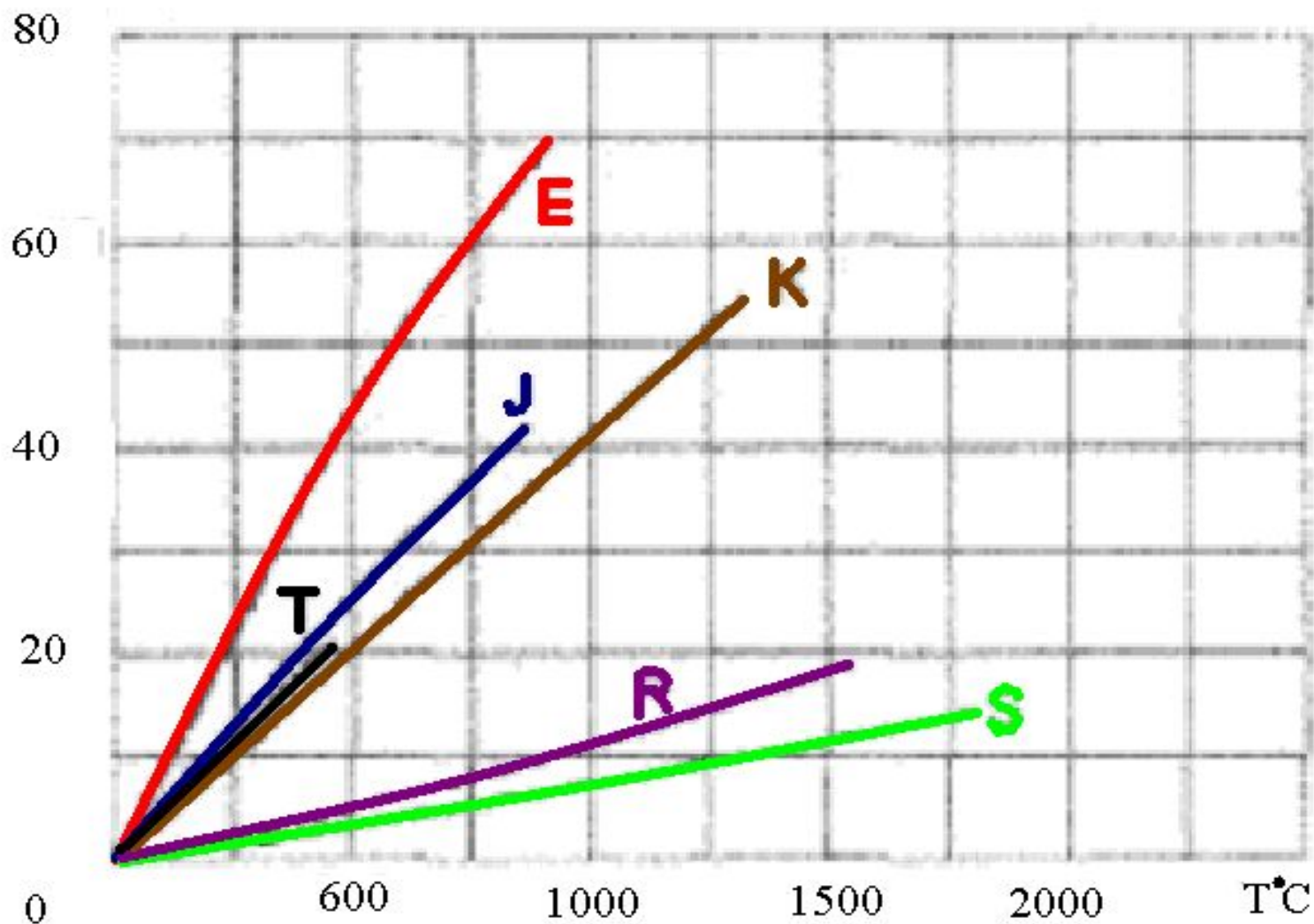


Основные параметры термопар промышленного типа

Обоз. Термо-электродов	Материалы	Пределы измерения при длительном применении	Верхний предел измерений при кратковременном применении
ПП-1	Платинородий (10% родия)	От -20 до 1300°С	1600°С
ПР-30	Платинородий (30% родия)	300-1600°С	1800°С
ХА	Хромель-алюмель	-50-1000°С	1300°С
ХК	Хромель-копель	-50-600°С	800°С

ЗАВИСИМОСТЬ ЭДС

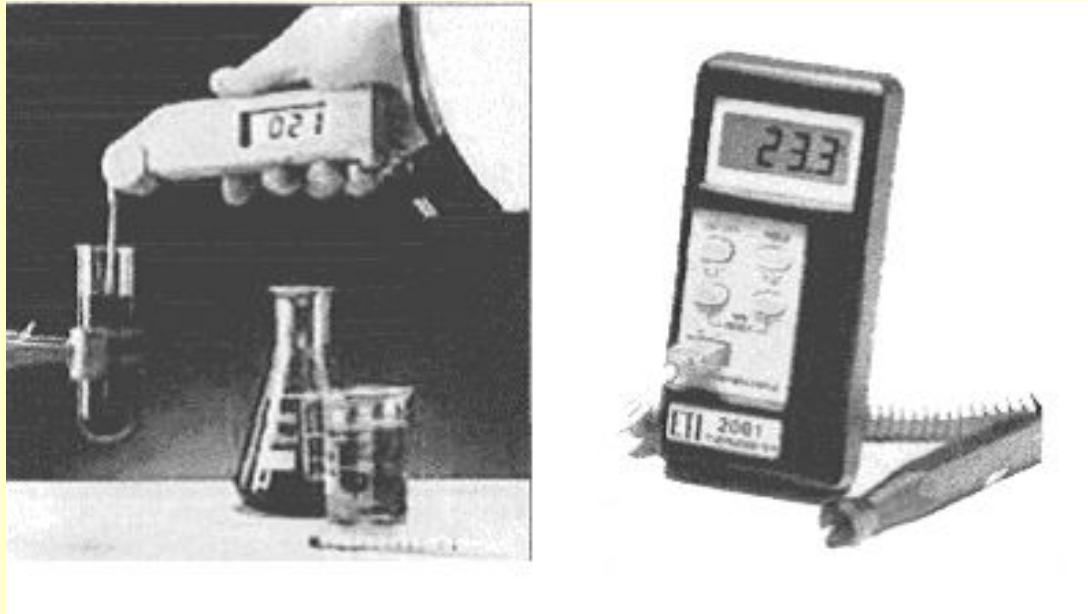
Термо ЭДС, мВ



ЭЛЕКТРОННЫЕ ТЕРМОМЕТРЫ

- Отечественная промышленность выпускает электронные термометры для измерения температуры контактным способом.
- Так, например, одно из отечественных предприятий наладило производство серии измерителей температуры, каждый из которых состоит из электронного блока и набора сменных датчиков температуры, представляющих собой стандартные хромель-алюмелевые

ВНЕШНИЙ ВИД



Миниатюрный и контактный термометр

ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ

- **Надежность конструкции датчика, возможность работы в широком диапазоне температур, дешевизна, простота, удобство монтажа, возможность измерения локальной температуры, малая инерционность.**
- **Необходимость поддержания температуры холодного спая постоянной и нелинейность на некоторых участках.**

ПРИМЕНЕНИЕ

Измерение температур с помощью термопар получило широкое распространение для измерения температуры различных объектов, а также в автоматизированных системах управления и контроля.

Электрический ток в полупроводниках

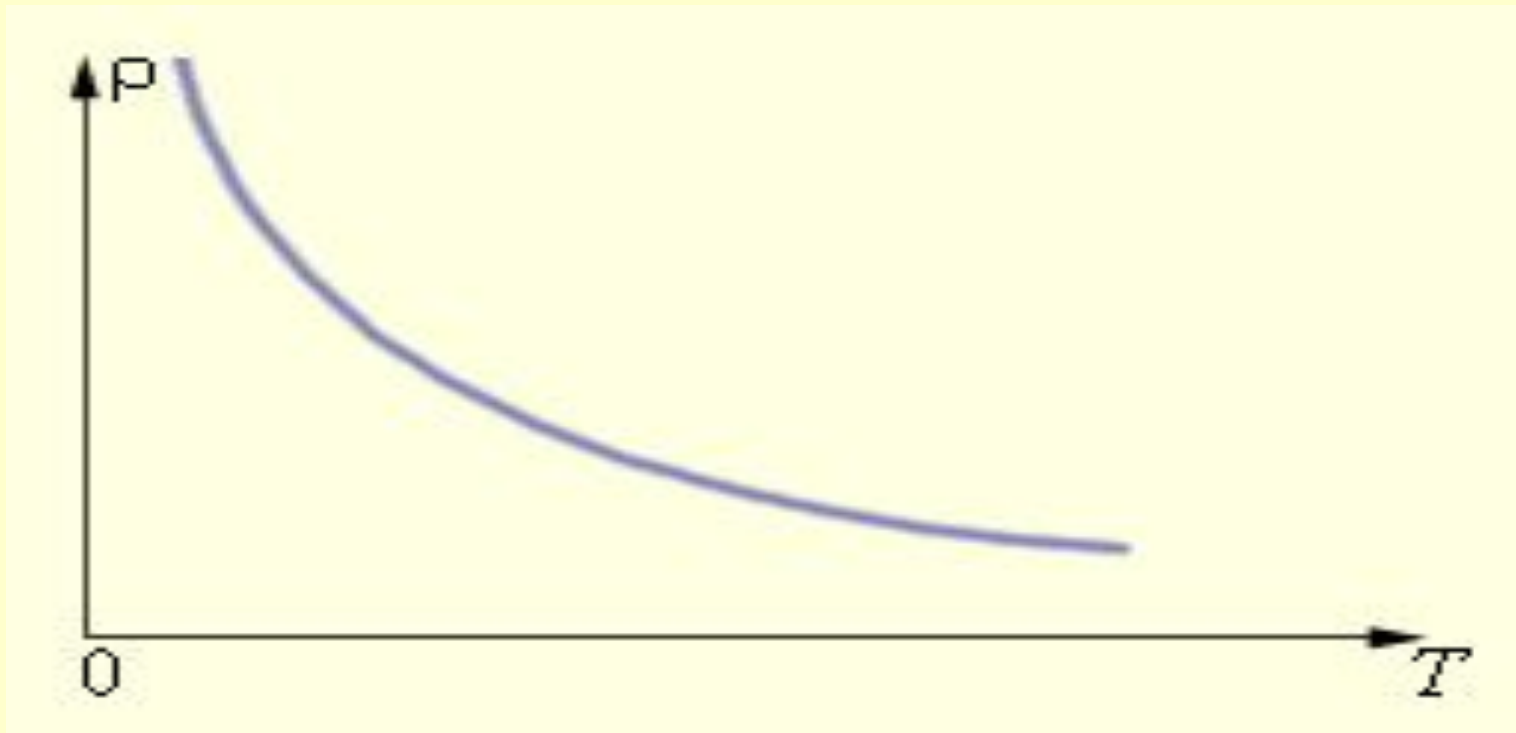
- 1. Качественное отличие полупроводников от металлов.**
- 2. Электронно-дырочный механизм проводимости чистых беспримесных полупроводников.**
- 3. Электронная и дырочная проводимость примесных полупроводников.**

Донорные и акцепторные примеси.

- 1. Электронно-дырочный переход.
Полупроводниковый диод. Транзистор.**

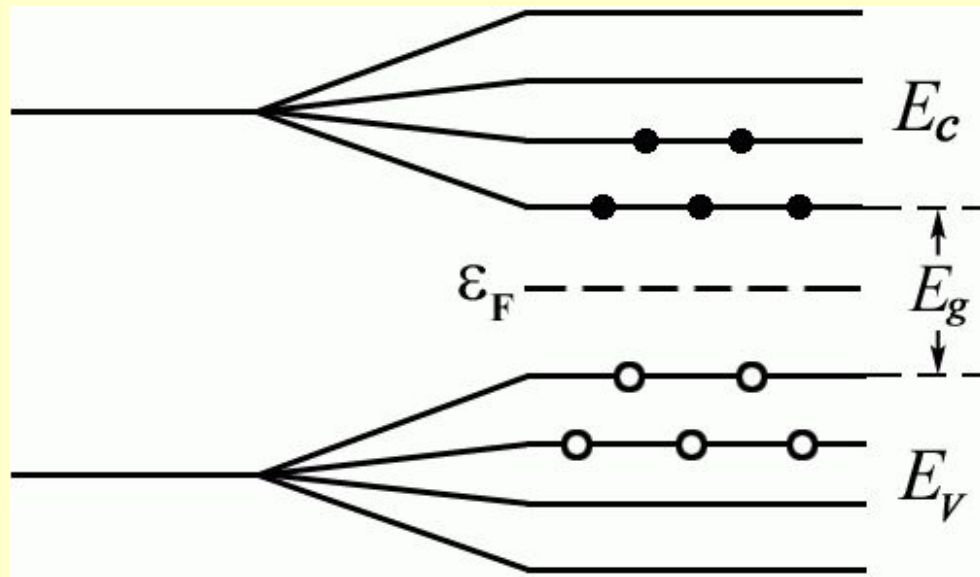
- К числу полупроводников относятся многие химические элементы (германий, кремний, селен, теллур, мышьяк и др.), огромное количество сплавов и химических соединений.
- Почти все неорганические вещества окружающего нас мира – полупроводники.
- Самым распространенным в природе полупроводником является кремний, составляющий около 30 % земной коры.

- **Качественное отличие полупроводников от металлов проявляется прежде всего в зависимости удельного сопротивления от температуры.**

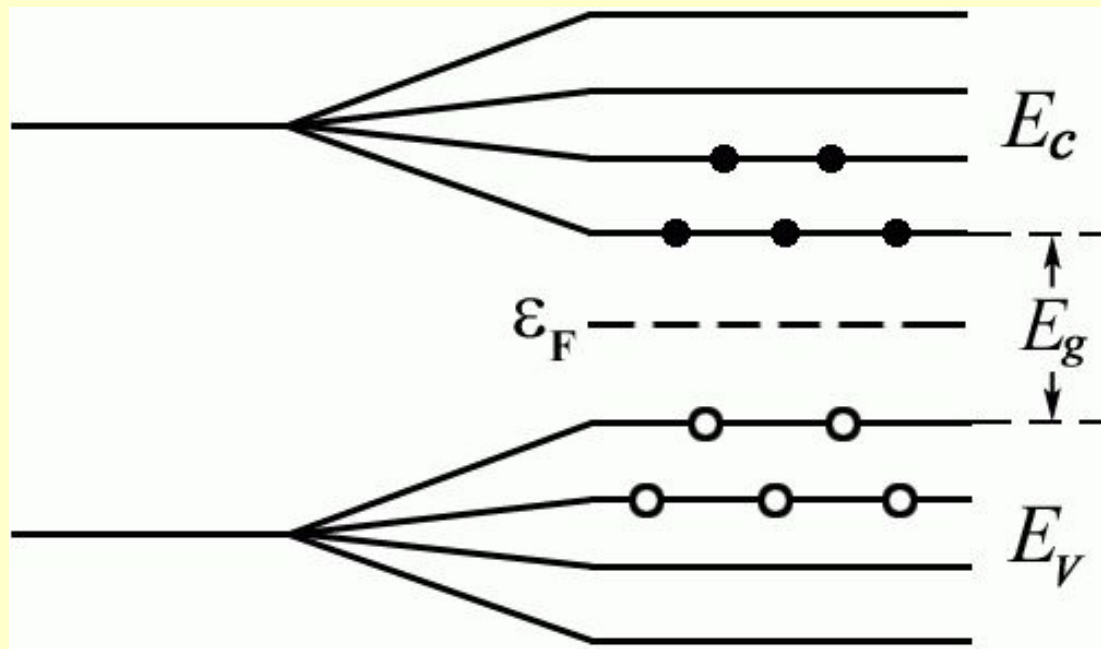


Зонная модель электроно-дырочной проводимости полупроводников

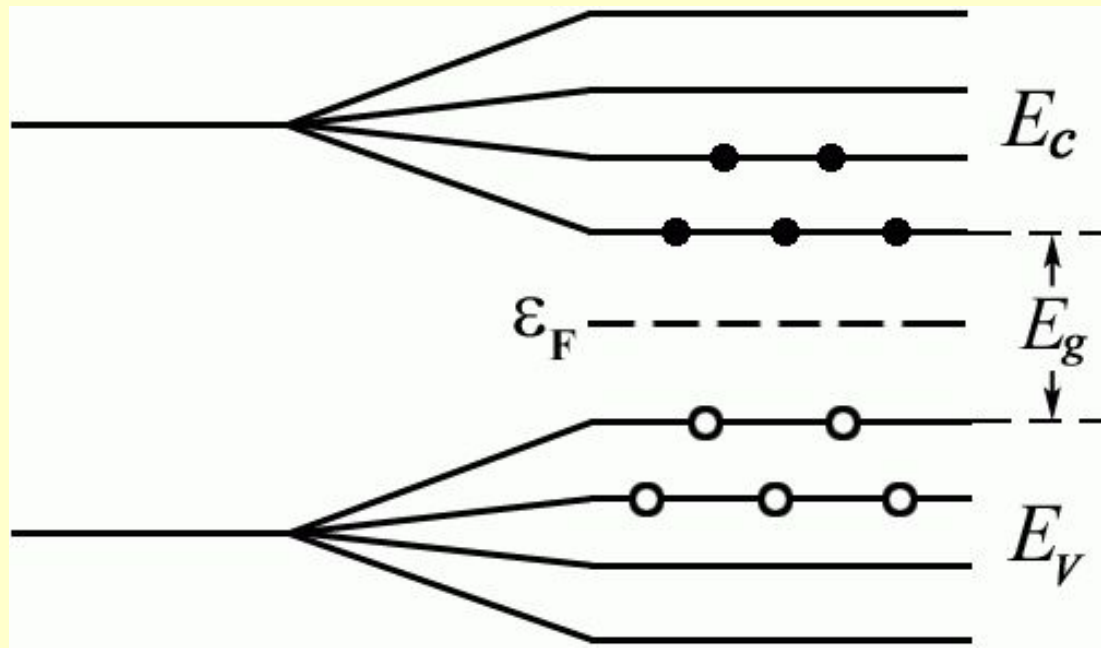
- При образовании твердых тел возможна ситуация, когда энергетическая зона, возникшая из энергетических уровней валентных электронов исходных атомов, оказывается полностью заполненной электронами, а ближайшие, доступные для заполнения электронами энергетические уровни отделены от **валентной зоны** промежутком неразрешенных энергетических состояний – так называемой **запрещенной зоной**.



- Выше запрещенной зоны расположена зона разрешенных для электронов энергетических состояний – зона проводимости.
- Зона проводимости при 0 К полностью свободна, а валентная зона полностью занята.
- Подобные зонные структуры характерны для кремния, германия, арсенида галлия (GaAs), фосфида индия (InP) и многих других твердых тел, являющихся полупроводниками (см. рис.).

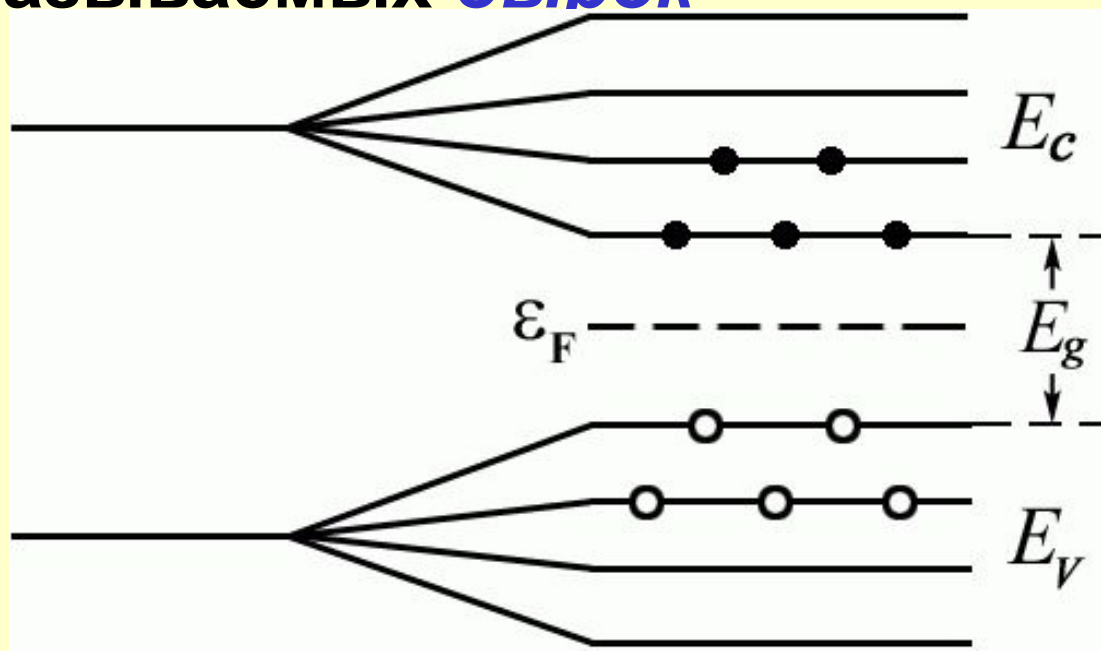


- При повышении температуры полупроводников и диэлектриков электроны способны получать дополнительную энергию, связанную с тепловым движением kT .
- У части электронов энергии теплового движения оказывается достаточно для перехода *из валентной зоны в зону проводимости*, где электроны под действием внешнего электрического поля могут перемещаться практически свободно



- В этом случае, в цепи с полупроводниковым материалом по мере повышения температуры полупроводника будет нарастать электрический ток.

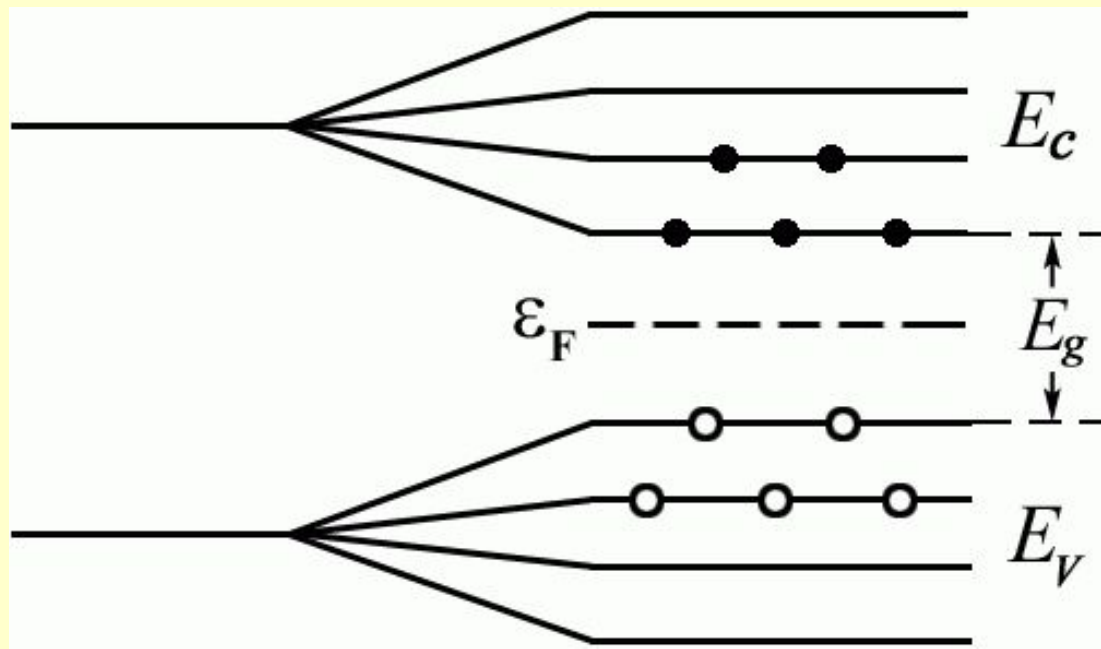
- Этот ток связан не только с движением электронов в зоне проводимости, но и с появлением *вакантных мест от ушедших в зону проводимости электронов* в валентной зоне, так называемых *дырок*



- **Вакантное место может быть занято валентным электроном из соседней пары, тогда дырка переместится на новое место в кристалле.**
- **Если полупроводник помещается в электрическое поле, то в упорядоченное движение вовлекаются не только свободные электроны, но и дырки, которые ведут себя как положительно заряженные частицы.**

- Поэтому ток I в полупроводнике складывается из электронного I_n и дырочного I_p токов: $I = I_n + I_p$.
- Электронно-дырочный механизм проводимости проявляется только у чистых (т. е. без примесей) полупроводников.
- Он называется *собственной электрической проводимостью* полупроводников.

- Электроны забрасываются в зону проводимости с **уровня Ферми**, который оказывается в собственно полупроводнике расположенным **посередине запрещенной зоны**.



Существенно изменить проводимость полупроводников можно, введя в них очень небольшие количества примесей.

В металлах примесь всегда уменьшает проводимость.

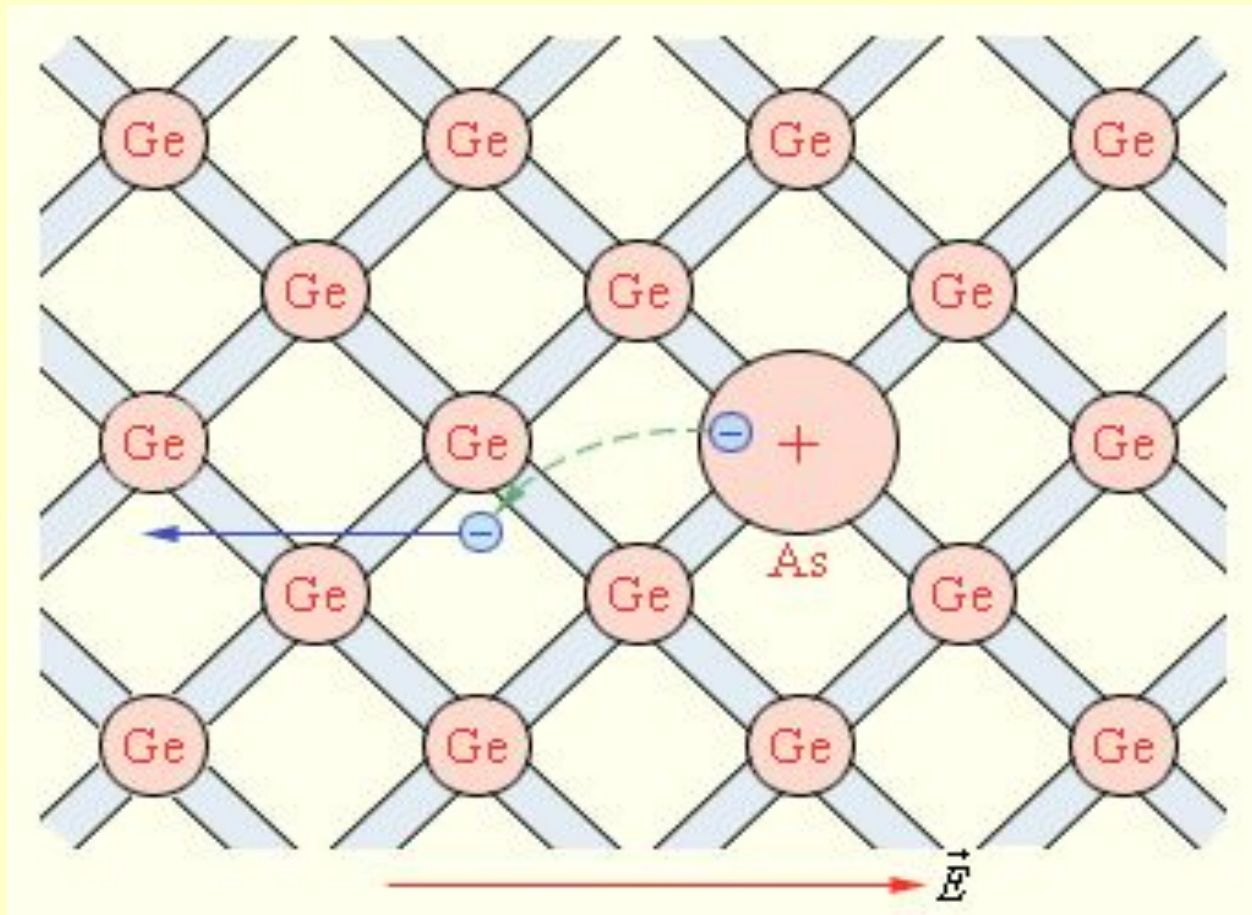
Так, добавление в чистый кремний 10^{-3} % атомов фосфора увеличивает электропроводность кристалла в 10^5 раз.

Небольшое добавление примеси к полупроводнику называется легированием.

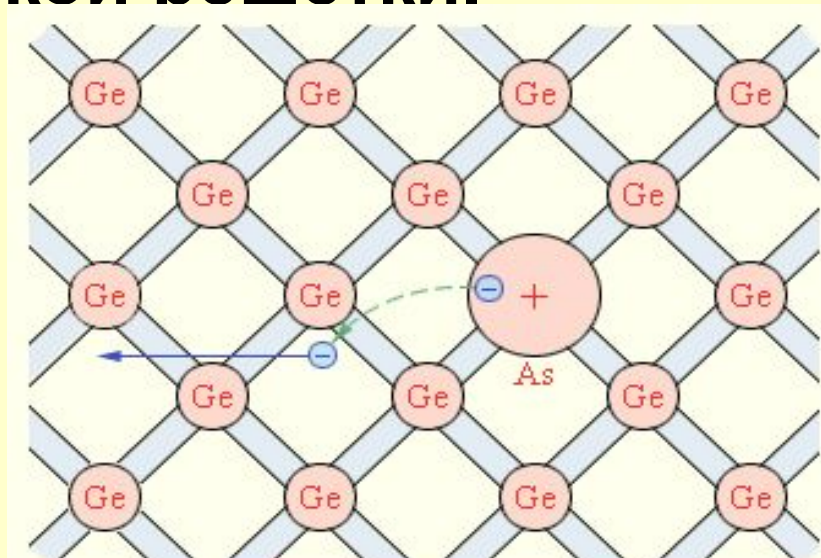
Если добавить пятивалентный атом фосфора в решетку кремния, то четыре валентных электрона фосфора вступят в связь с четырьмя соседними атомами кремния, у которого во внешней оболочке четыре электрона, а пятый электрон атома P может достаточно легко отщепиться в результате теплового движения и перейти в зону проводимости (рис. 6.11).

- Необходимым условием резкого уменьшения удельного сопротивления полупроводника при введении примесей является отличие валентности атомов примеси от валентности основных атомов кристалла.
- Проводимость полупроводников при наличии примесей называется *примесной проводимостью*.

- Различают два типа примесной проводимости – **электронную** и **дырочную проводимости**.
- ***Электронная проводимость*** возникает, когда в кристалл германия с четырехвалентными атомами введены пентивалентные атомы (например, атомы мышьяка, As).



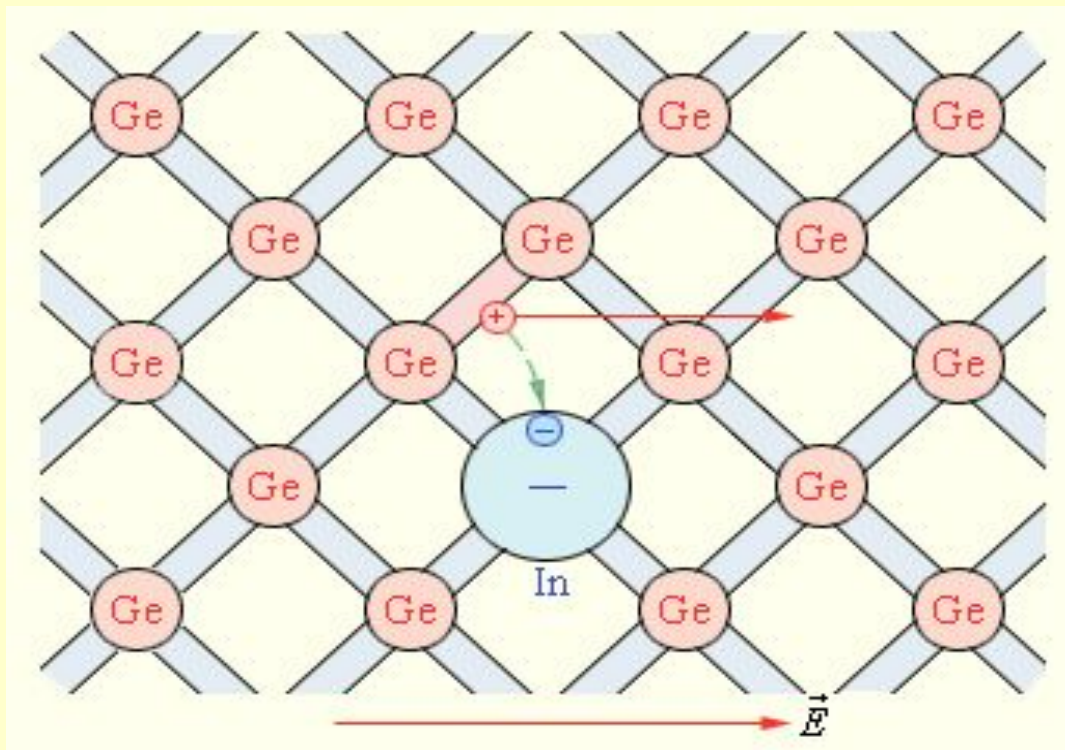
- Четыре валентных электрона атома мышьяка включены в образование ковалентных связей с четырьмя соседними атомами германия.
- Пятый валентный электрон оказался излишним.
- Он легко отрывается от атома мышьяка и становится свободным.
- Атом, потерявший электрон, превращается в положительный ион, расположенный в узле кристаллической решетки.



- **Примесь из атомов с валентностью, превышающей валентность основных атомов полупроводникового кристалла, называется *донорской примесью*.**
- **В результате ее введения в кристалле появляется значительное число свободных электронов.**
- **Это приводит к резкому уменьшению удельного сопротивления полупроводника – в тысячи и даже миллионы раз.**
- **Удельное сопротивление проводника с большим содержанием примесей может приближаться к удельному сопротивлению металлического проводника.**

- Такая проводимость, обусловленная свободными электронами, называется **электронной**, а полупроводник, обладающий электронной проводимостью, называется **полупроводником n-типа**.

- *Дырочная проводимость* возникает, когда в кристалл германия введены трехвалентные атомы (например, атомы индия, In).



На рис. показан атом индия, который создал с помощью своих валентных электронов ковалентные связи лишь с тремя соседними атомами германия.

На образование связи с четвертым атомом германия у атома индия нет электрона.

Этот недостающий электрон может быть захвачен атомом индия из ковалентной связи соседних атомов германия.

В этом случае атом индия превращается в отрицательный ион, расположенный в узле кристаллической решетки, а в ковалентной связи соседних атомов образуется вакансия.

- Примесь атомов, способных захватывать электроны, называется *акцепторной примесью*.
- В результате введения акцепторной примеси в кристалле разрывается множество ковалентных связей и образуются вакантные места (дырки).
- На эти места могут перескакивать электроны из соседних ковалентных связей, что приводит к хаотическому блужданию дырок по кристаллу.

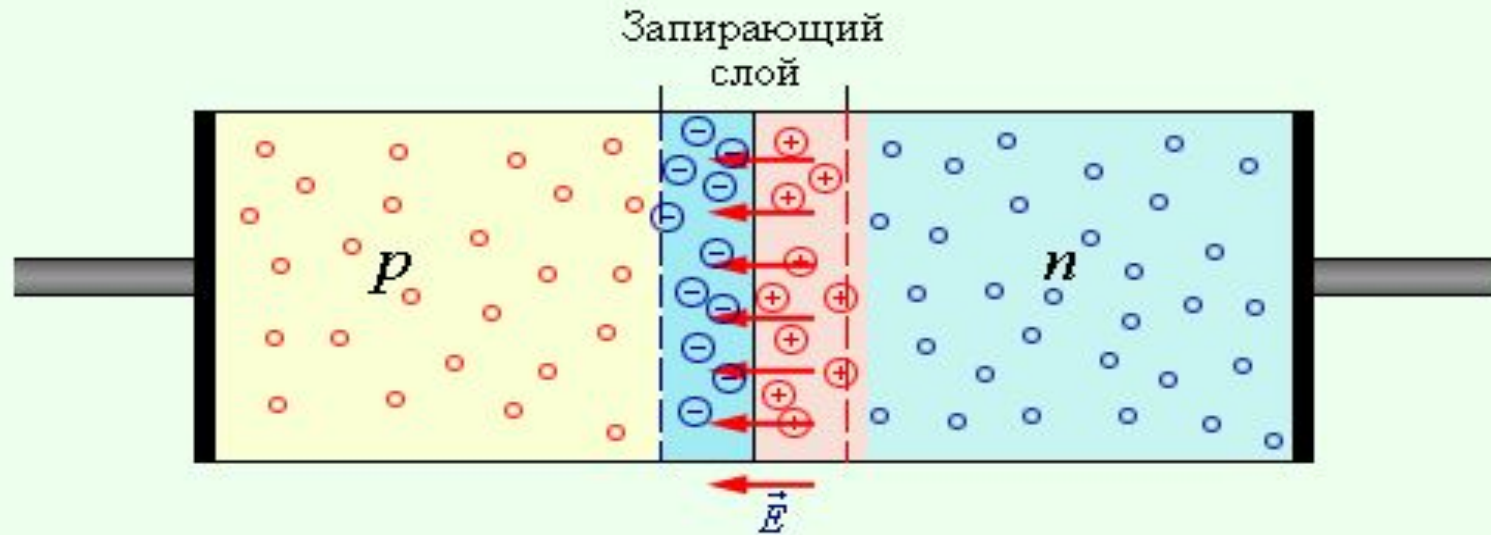
- Концентрация дырок в полупроводнике с акцепторной примесью значительно превышает концентрацию электронов, которые возникли из-за механизма собственной электропроводности полупроводника: $p \gg n$.
- Проводимость такого типа называется **дырочной проводимостью**.
- Примесный полупроводник с дырочной проводимостью называется **полупроводником p-типа**.
- Основными носителями свободного заряда в полупроводниках p-типа являются дырки.

Электронно-дырочный переход.

- В современной электронной технике полупроводниковые приборы играют исключительную роль.
- За последние три десятилетия они почти полностью вытеснили электровакуумные приборы.
- В любом полупроводниковом приборе имеется один или несколько электронно-дырочных переходов.
- *Электронно-дырочный переход* (или *n–p-переход*) – это область контакта двух полупроводников с разными типами проводимости.

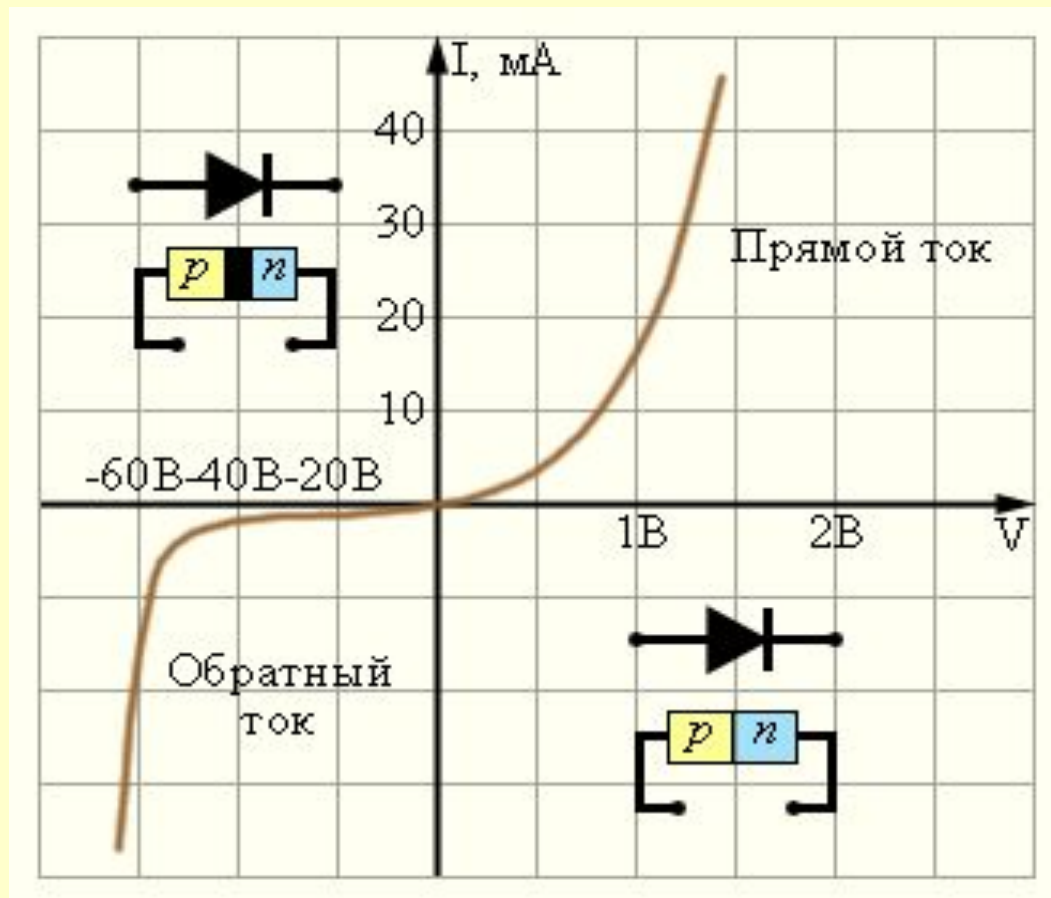
Электронно-дырочный переход.

- Таким образом, на границе полупроводников образуется двойной электрический слой, электрическое поле которого препятствует процессу диффузии электронов и дырок навстречу друг другу



- **Способность n – p -перехода пропускать ток практически только в одном направлении используется в приборах, которые называются *полупроводниковыми диодами*.**
- **Полупроводниковые диоды изготавливаются из кристаллов кремния или германия.**
- **При их изготовлении в кристалл с каким-либо типом проводимости вплавляют примесь, обеспечивающую другой тип проводимости.**

- Типичная вольт - амперная характеристика кремниевого диода

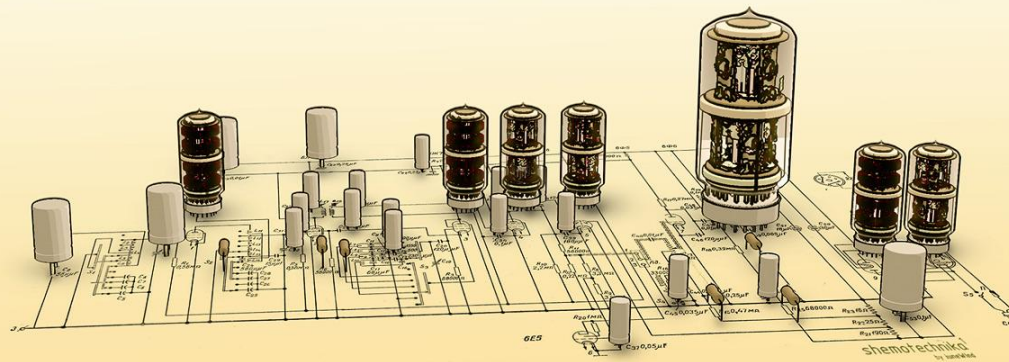


Электронно-дырочный переход. Транзистор

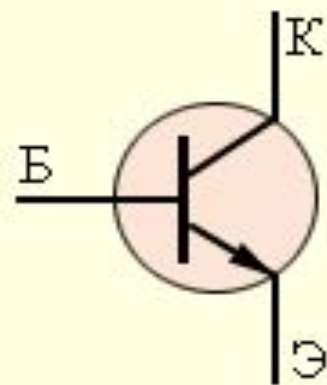
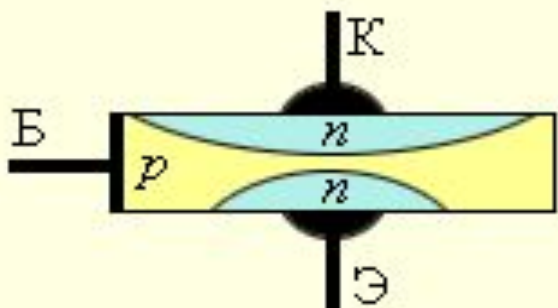
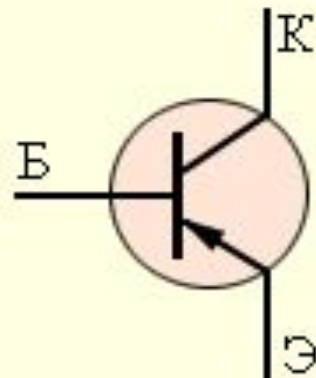
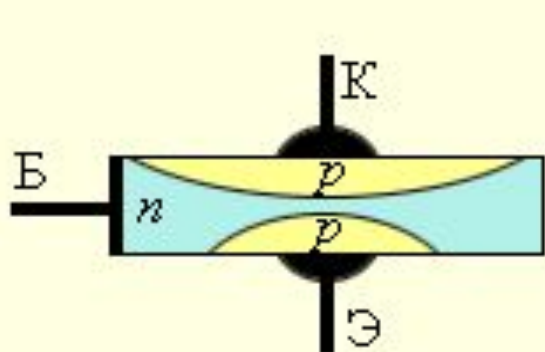
- Полупроводниковые приборы не с одним, а с двумя n – p -переходами называются *транзисторами*.
- Транзисторы бывают двух типов: p – n – p -транзисторы и n – p – n -транзисторы.

Электронно-дырочный переход. Транзистор

- В транзисторе $n-p-n$ -типа основная германиевая пластинка обладает проводимостью p -типа, а созданные на ней две области – проводимостью n -типа.
- В транзисторе $p-n-p$ -типа всё наоборот.
- Пластинку транзистора называют *базой (Б)*, одну из областей с противоположным типом проводимости – *коллектором (К)*, а вторую – *эмиттером (Э)*.



Электронно-дырочный переход. Транзистор



Сверхпроводимость

- Существует одно явление, механизм которого оказалось возможным объяснить лишь в рамках квантовой теории.

При некоторой определенной температуре $T_{кр}$, различной для разных веществ, удельное сопротивление скачком уменьшается до нуля.

- В 1908 г. голландскому физика Г. Камерлинг-Оннесу удалось получить жидкий гелий с температурой кипения 4,44 К. Метод получения жидкого гелия оказался очень сложным и малоэффективным, и в течение долгого времени лишь лаборатория Камерлинг-Оннеса в Лейдине производила жидкий гелий.

- Изучая поведение сопротивления ртути, охлаждаемой до гелиевых температур, Камерлинг-Оннес в 1911 г. впервые в мире **наблюдал исчезновение сопротивления ртути практически до нуля.**
- Это явление было названо ***сверхпроводимостью.***
- Камерлинг-Оннес писал: «При 4,3 К сопротивление ртути уменьшается до 0,084 Ом, что составляет 0,0021 от значения сопротивления которое имела бы твердая ртуть при 0 °С (39,7 Ом).
- Обнаружено, что при 3 К сопротивление падает ниже $3 \cdot 10^{-6}$ Ом, что составляет 10^{-7} от значения при 0 °С». Отметим, что температурный интервал, в котором сопротивление уменьшалось до нуля, очень узок, и для некоторых металлов он составляет лишь 10^{-3} К.

- В 1957 г. Дж. Бардином, Л. Купером, Дж. Шриффером дано квантово-механическое объяснение природы сверхпроводимости (теория БКШ).
- Было показано, что хотя между электронами действуют силы кулоновского отталкивания, тем не менее в твердых телах при температуре перехода в сверхпроводящее состояние T_c – критической температуре, между электронами начинают действовать силы притяжения, обусловленные обменом *фононами* между электронами.

- **Фононы – кванты упругих колебаний кристаллической решетки.**
- **Это притяжение приводит к образованию связанных электронных пар – *куперовских пар*.**
- **Пары электронов уже не являются фермионами, и для них уже не действует принцип запрета Паули.**
- **Спаренные электроны являются бозонами – частицами с нулевым спином, и стремятся сконденсироваться.**
- **В результате такой конденсации образуется электрически заряженная, сверхтекучая электронная жидкость, обладающая свойствами сверхпроводимости.**

- **Сверхпроводящее состояние является макроскопическим квантовым состоянием металла**
- **Электрон, движущийся среди положительно заряженных ионов, поляризует решетку т.е. электростатическими силами притягивает к себе ближайшие ионы.**
- **Благодаря такому смещению ионов в окрестности траектории электрона локально возрастает плотность положительного заряда.**
- **Второй электрон, движущийся вслед за первым будет притягиваться областью с избыточным положительным зарядом.**
- **В результате косвенным образом за счет взаимодействия с решеткой между электронами 1 и 2 возникают силы притяжения (связанная куперовская пара).**

- **Вещества в сверхпроводящем состоянии обладают исключительными свойствами.**
- **Практически наиболее важным их них является способность длительное время (многие годы) поддерживать без затухания электрический ток, возбужденный в сверхпроводящей цепи.**
- **Научный интерес к сверхпроводимости возрастал по мере открытия новых материалов с более высокими критическими температурами.**

- **Значительный шаг в этом направлении произошел в 1986 году, когда было обнаружено, что у одного сложного керамического соединения $T_{кр} = 35 \text{ K}$.**
- **Уже в следующем 1987 году физики сумели создать новую керамику с критической температурой 98 K, превышающей температуру жидкого азота (77 K).**
- **Явление перехода веществ в сверхпроводящее состояние при температурах, превышающих температуру кипения жидкого азота, было названо *высокотемпературной сверхпроводимостью*.**
- **В 1988 году было создано керамическое соединение на основе элементов Tl–Ca–Ba–Cu–O с критической температурой 125 K.**

- **Следует отметить, что до настоящего времени механизм высокотемпературной сверхпроводимости керамических материалов до конца не выяснен.**

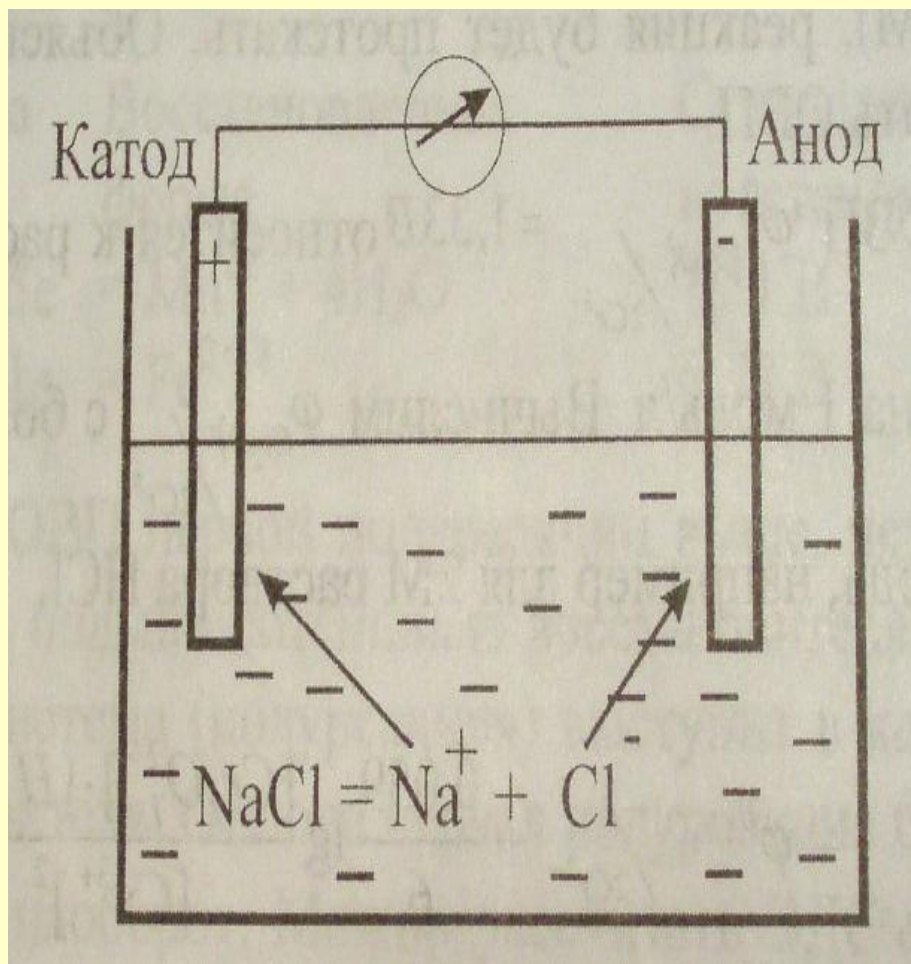
Электрический ток в электролитах

- 1. Электролиты. Носители зарядов в электролитах.**
- 2. Электролиз. Электролитическая диссоциация.**
- 3. Закон Фарадея для электролиза.**
- 4. Объединенный закон Фарадея для электролиза.**

- ***Электролитами*** принято называть проводящие среды, в которых протекание электрического тока сопровождается переносом вещества.
- **Носителями свободных зарядов в электролитах являются положительно и отрицательно заряженные ионы.**

- Основными представителями электролитов, широко используемыми в технике, являются водные **растворы неорганических кислот, солей и оснований.**
- Прохождение электрического тока через электролит сопровождается выделением веществ на электродах.
- Это явление получило название *электролиза.*

Электролиз



- Это совокупность процессов, протекающих в растворе или расплаве электролита, при пропускании через него электрического тока. Электролиз является одним из важнейших направлений в электрохимии

- **Электрический ток в электролитах представляет собой перемещение ионов обоих знаков в противоположных направлениях.**
- **Положительные ионы движутся к отрицательному электроду (*катоду*), отрицательные ионы – к положительному электроду (*аноду*).**
- **Ионы обоих знаков появляются в водных растворах солей, кислот и щелочей в результате расщепления части нейтральных молекул.**
- **Это явление называется *электролитической диссоциацией*.**

- Закон электролиза был экспериментально установлен английским физиком М. Фарадеем в 1833 году.
- *Закон Фарадея* определяет количества первичных продуктов, выделяющихся на электродах при электролизе:
- Масса m вещества, выделившегося на электроде, прямо пропорциональна заряду Q , прошедшему через электролит:
$$m = kQ = kIt.$$
- Величину k называют *электрохимическим эквивалентом*.

- Так как заряд иона равен произведению валентности вещества n на элементарный заряд e ($q_0 = ne$), то выражение для электрохимического эквивалента k можно записать в виде :

$$k = \frac{m_0}{q_0} = \frac{m_0 N_A}{ne N_A} = \frac{1}{F} \frac{M}{n}$$

- $F = eN_A$ – *постоянная Фарадея.*
- $F = eN_A = 96485$ Кл / моль.

- *Постоянная Фарадея численно равна заряду, который необходимо пропустить через электролит для выделения на электроде одного моля одновалентного вещества.*
- **Объединенный закон Фарадея для электролиза приобретает вид:**

$$m = \frac{1}{F} \frac{M}{z} It.$$

*** Электролитические процессы** *классифицируются следующим образом:

- получение неорганических веществ(водорода, кислорода, хлора, щелочей и т.д.)
- получение металлов(литий, натрий, калий, бериллий, магний, цинк, алюминий, медь и т.д.)
- очистка металлов(медь, серебро,...)
- получение металлических сплавов
- получение гальванических покрытий
- обработка поверхностей металлов(азотирование, борирование, электрополировка, очистка)
- получение органических веществ
- электродиализ и обессоливание воды
- нанесение пленок при помощи электрофореза

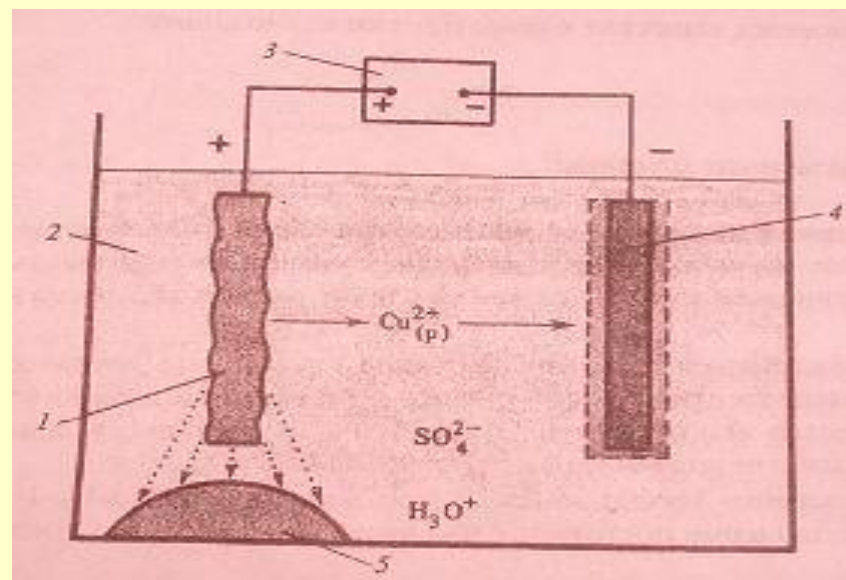
Практическое применение электролиза

- Электрохимические процессы широко применяются в различных областях современной техники, в **аналитической химии, биохимии** и т. д. В **химической промышленности** электролизом получают хлор и фтор, щелочи, хлораты и перхлораты, надсерную кислоту и персульфаты, химически чистые [водород](#) и кислород и т. д. При этом одни вещества получают путем восстановления на катоде (альдегиды, парааминофенол и др.), другие электроокислением на аноде (хлораты, перхлораты, перманганат калия и др.).
- Электролиз в **гидрометаллургии** является одной из стадий переработки металлосодержащего сырья, обеспечивающей получение товарных металлов.
Электролиз может осуществляться с растворимыми анодами - процесс электрорафинирования или с нерастворимыми - процесс электроэкстракции.
Главной задачей при электрорафинировании металлов является обеспечения необходимой чистоты катодного металла при приемлемых энергетических расходах.

- В цветной металлургии электролиз используется для **извлечения металлов** из руд и их **очистки**. Электролизом расплавленных сред получают алюминий, магний, титан, цирконий, уран, бериллий и др.

Для **рафинирования (очистки)** металла электролизом из него отливают пластины и помещают их в качестве анодов в электролизер. При пропускании тока металл, подлежащий очистке, подвергается анодному растворению, т. е. переходит в раствор в виде катионов. Затем эти катионы металла разряжаются на катоде, благодаря чему образуется компактный осадок уже чистого металла. Примеси, находящиеся в аноде, либо остаются нерастворимыми, либо переходят в электролит и удаляются.

Схема электролитического рафинирования меди

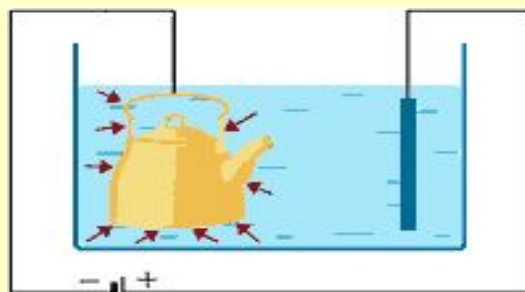


- **Гальванотехника** – область прикладной электрохимии, занимающаяся процессами нанесения металлических покрытий на поверхность как металлических, так и неметаллических изделий при прохождении постоянного электрического тока через растворы их солей. Гальванотехника подразделяется на гальваностегию и гальванопластику.
- **Гальваностегия** (от греч. покрывать) – это электроосаждение на поверхность металла другого металла, который прочно связывается (сцепляется) с покрываемым металлом (предметом), служащим катодом электролизера.
- Перед покрытием изделия необходимо его поверхность тщательно очистить (обезжирить и протравить), в противном случае металл будет осаждаться неравномерно, а кроме того, сцепление (связь) металла покрытия с поверхностью изделия будет непрочной. Способом гальваностегии можно покрыть деталь тонким слоем золота или серебра, хрома или никеля. С помощью электролиза можно наносить тончайшие металлические покрытия на различных металлических поверхностях. При таком способе нанесения покрытий, деталь используют в качестве катода, помещенного в раствор соли того металла, покрытие из которого необходимо получить. В качестве анода используется пластинка из того же металла.

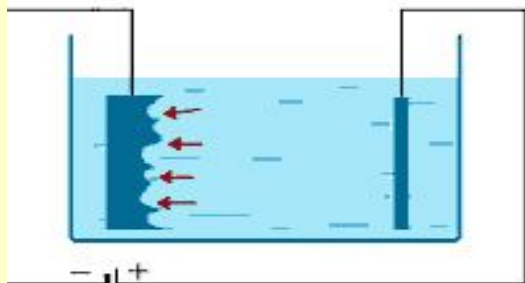
- **Гальванопластика** – получение путем электролиза точных, легко отделяемых металлических копий относительно значительной толщины с различных как неметаллических, так и металлических предметов, называемых матрицами.

С помощью гальванопластики изготавливают бюсты, статуи и т. д.

Гальванопластика используется для нанесения сравнительно толстых металлических покрытий на другие металлы (например, образование "накладного" слоя никеля, серебра, золота и т. д.).



гальваностегия



гальванопластика

- Кроме указанных выше, электролиз нашел применение и в других областях:
- получение **оксидных защитных пленок** на металлах (анодирование);
- электрохимическая обработка поверхности металлического изделия (**полировка**);
- электрохимическое **окрашивание** металлов (например, меди, латуни, цинка, хрома и др.);
- **очистка воды** – удаление из нее растворимых примесей. В результате получается так называемая мягкая вода (по своим свойствам приближающаяся к дистиллированной);
- электрохимическая **заточка** режущих инструментов (например, хирургических ножей, бритв и т.д.).

Сегодня: *

Лекция окончена.

До свидания!

УРА! УРА! УРА!

