

Física Estadística

Tercer curso del Grado en Física

J. Largo & J.R. Solana

[largoju at unican.es](mailto:largoju@unican.es)

[solanajr at unican.es](mailto:solanajr@unican.es)

Departamento de Física Aplicada
Universidad de Cantabria

Física Estadística

Largo-Solana

Gas de electrones en un metal

Emisión termoiónica

Efecto Schottky

Efecto fotoeléctrico

Gas de electrones en un metal

Emisión termoiónica

Efecto Schottky

Efecto fotoeléctrico

En el caso de un sólido metálico,

además de las vibraciones cristalinas, es preciso tener en cuenta la contribución del gas de electrones libres. La conductividad térmica y eléctrica son consecuencia de la existencia de dicho gas.

El hecho de que dichas magnitudes sean elevadas en los metales es debido a que los electrones libres, se mueven a gran velocidad por el interior del metal y existe una relación lineal entre dichas propiedades de transporte y la velocidad media de los electrones.

La ley de Wiedemann-Franz

establece que en el caso de metales a temperaturas no demasiado bajas el cociente entre la conductividad térmica y la eléctrica es directamente proporcional a la temperatura, siendo el valor de la constante de proporcionalidad independiente del metal (la constante de Lorentz).

$$\frac{K}{\sigma} = LT$$

confirmada mediante la Física Estadística aplicada al gas de electrones, lo que evidencia la existencia del mismo.

Consideraciones

- A pesar que la densidad de e^- en un metal es elevada, veremos que podemos considerar que no interaccionan (ni con e^- ni con cationes).
- Los electrones se mantienen en el metal debido a la barrera de potencial que los separa del exterior.
- Es un gas ideal de Fermi-Dirac, como la densidad de electrones es elevada, $T_F \gg T \rightarrow$ el gas está fuertemente degenerado.

El número de electrones

$$N = \frac{4}{3} \pi g V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mu_0^{\frac{3}{2}}$$

- m masa del electrón
 - $\mu_0 = \varepsilon_F$ y $g = 2$
 - $T_F = \varepsilon_F/k \sim 10^5 K$.
- A T ambiente el gas será fuertemente degenerado.

Experimentalmente $C_V|_{T \rightarrow 0} = AT + BT^3$

$$C_V^{electrones} = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{T}{T_F}$$

en las proximidades del cero absoluto, la contribución de las vibraciones cristalinas a la capacidad calorífica es

$$C_V^{Debye} = \frac{12\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

donde $T_F = \varepsilon_F/k \approx 10^5$ y $\Theta_D = h\nu_m/k$

$$\text{Experimentalmente } C_V|_{T \rightarrow 0} = AT + BT^3$$

- Correcto solo cualitativamente, debido a que la aproximación de gas ideal cuántico impide una predicción ajustada del coeficiente A .
- Para $T \ll T_F$ su comportamiento es más Ideal cuanto mayor es su densidad!!!.

Para que el gas se comporte como un gas ideal cuántico es necesario que la energía potencial de interacción sea despreciable frente a la energía cinética de los electrones.

¿Realmente podemos considerarlo ideal?

Comparamos la $E_{potencial}$ de interacción con la ϵ_F
Energía potencial de interacción e-ión, siendo n_e número
de e^- libres por átomo.

$$E_p \approx K \frac{n_e e^2}{d}$$

La distancia media entre e-iones $d \approx \left(\frac{n_e V}{N}\right)^{1/3}$

Gas ideal si $E_p \ll \epsilon_F$

$$K n_e^{2/3} e^2 \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \ll \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$$

¿Realmente podemos considerarlo ideal?

Cuanto mayor es la densidad de electrones mejor se cumple.

$$\frac{N}{V} \gg \left(\frac{8\pi m e^2 K}{3h^2} \right)^3 n_e^2$$

Para la interacción $e^- - e^-$ se cumple mejor (ya que $n_e = 1$).

Física Estadística

Largo-Solana

Gas de electrones
en un metal

Emisión termoiónica

Efecto Schottky

Efecto fotoeléctrico

El gas de e^- de un sólido metálico:

- Es un gas ideal cuántico de Fermi-Dirac fuertemente degenerado.
- Tanto más ideal cuanto mayor sea la densidad de e^- .
- La Física Estadística explica la ley empírica que relaciona las conductividades eléctrica y térmica, así como el comportamiento de C_V a bajas T
- Los e^- no escapan del metal debido a la barrera de potencial.

¿qué ocurre si los e^- escapan del metal?

A pesar de la barrera de potencial que tiende a mantener los electrones en el interior del metal, a cualquier temperatura existen electrones que tienen energía suficiente como para vencer la barrera de potencial y escapar (la probabilidad aumenta con la temperatura). Cuando los electrones escapan dejan en el metal un exceso de carga positiva que dificulta el escape de nuevos electrones y tiende a hacer que los escapados regresen. Se establece un estado estacionario.

Física Estadística

Largo-Solana

Gas de electrones
en un metal

Emisión termoiónica

Efecto Schottky

Efecto fotoeléctrico

Si los electrones que escapan se recogen mediante un electrodo con potencial positivo (ánodo) con respecto al emisor (cátodo) y se cierra el circuito de manera que los electrones capturados por el ánodo regresen por el circuito hacia el cátodo, la emisión de electrones se mantiene indefinidamente y por el circuito circula una corriente i_p .

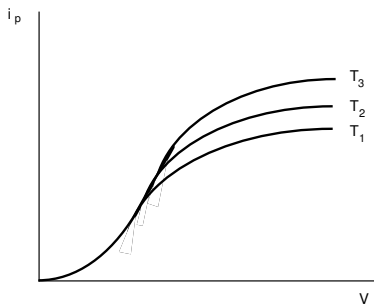


Figura: Curvas características de la emisión termoiónica a distintas temperaturas.

Intensidad o corriente de saturación J_s

La intensidad aumenta al aumentar la diferencia de potencial aplicada (**no porque salgan más electrones sino porque se recogen más**) hasta alcanzar un valor saturante J_s , que aumenta al aumentar la temperatura.

Vamos a obtener una expresión para J_s

Física Estadística

Largo-Solana

Gas de electrones
en un metal

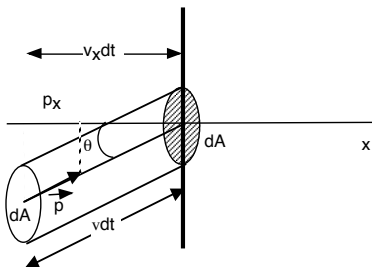
Emisión termoiónica

Efecto Schottky

Efecto fotoeléctrico

Consideremos una superficie del metal perpendicular al eje x . Un electrón que se mueva hacia dicha superficie con momento \vec{p} en una dirección que forme un ángulo θ con la dirección del eje x , tendrá una componente en dicha dirección $p_x = p \cos \theta$. La distancia que recorrerá en un tiempo dt será $v dt = p dt / m$ y la distancia que recorrerá en la dirección del eje x será:

$$dx = v_x dt = \frac{p_x}{m} dt = \frac{p \cos \theta}{m} dt = \left(\frac{2\varepsilon}{m} \right)^{1/2} \cos \theta dt$$



Todos los electrones que se muevan en una dirección que forme un ángulo θ con el eje x y se encuentren dentro del volumen del cilindro indicado en la figura alcanzarán el elemento de superficie dA de la pared en el tiempo dt .

El número de e^- con energía $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$ y que se mueven con dirección $(\theta, \theta + d\theta)$

$$d^2 N(\epsilon, \theta) = n(\epsilon) d^2 D(\epsilon, \theta)$$

- $n(\epsilon)$ nº de ocupación de un estado cuántico de energía ϵ .

$$n(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} + 1}$$

- $d^2 D(\epsilon, \theta)$ nº de estados cuánticos de energía $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$ y correspondientes a una dirección de movimiento que forme un ángulo $(\theta, \theta + d\theta)$.

$$g \frac{dV_q dV_p}{h^3} = g \frac{1}{h^3} V p^2 \sin\theta d\theta d\varphi dp$$

$$\text{con } \epsilon = \frac{p^2}{2m}$$

$$d^2 D(\epsilon, \theta) = \pi g V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon \sin\theta d\theta$$

$$d^2 N(\varepsilon, \theta) = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \text{sen}\theta d\theta$$

El número de partículas que inciden en el elemento de superficie dA en el tiempo dt con dirección $(\theta, \theta + d\theta)$ es:

$$\begin{aligned} d^4 N_i(\varepsilon, \theta) &= d^2 N(\varepsilon, \theta) \frac{dx dA}{V} = \\ &= \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2\pi \varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \text{sen}\theta d\theta \left(\frac{2\varepsilon}{m} \right)^{1/2} \cos\theta dt dA \end{aligned}$$

donde hemos tenido en cuenta que

$$dx = v_x dt = \frac{p_x}{m} dt = \frac{p \cos \theta}{m} dt = \left(\frac{2\varepsilon}{m} \right)^{1/2} \cos \theta dt$$

Resumen del procedimiento

1. Queremos “contar” los e^- que van a llegar a una superficie del sólido.
2. El número de e^- con energía ε y con dirección θ es $dN(\varepsilon, \theta)$
 - $d^2D(\varepsilon, \theta)$ número de estados cuánticos de energía ε y que forma un ángulo θ .
 - $n(\varepsilon)$ número de ocupación de un estado cuántico de energía ε .
3. El número de e^- que llegan en un tiempo dt al elemento de superficie dA es $\frac{dx dA}{V}$
4. Solo los que tengan energía suficiente van a salir.

El flujo incidente $(\theta, \theta + d\theta)$ es

$$d^2\Phi_i(\varepsilon, \theta) = \frac{d^4N_i(\varepsilon, \theta)}{dA dt} =$$

$$= \frac{8\pi m}{h^3} \frac{\varepsilon d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} \text{sen}\theta \text{cos}\theta d\theta$$

Los e^- que escapen deben tener una componente del momento en esa dirección que supere la barrera

$$\frac{p_x^2}{2m} = \frac{p^2 \text{cos}^2\theta}{2m} = \varepsilon \text{cos}^2\theta > W$$

Introduce una restricción sobre el ángulo de incidencia.

El flujo de electrones que escapan:

$$\Phi_e = \frac{8\pi m}{h^3} \int_W^\infty \frac{\epsilon d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} + 1} \int_0^{\arccos(W/\epsilon)^{1/2}} \sin\theta \cos\theta d\theta$$

$$= \frac{4\pi m}{h^3} \int_W^\infty \frac{\epsilon d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} + 1} \left(1 - \frac{W}{\epsilon}\right)$$

La densidad de corriente de saturación

$$J_s = \Phi_e e = \frac{4\pi m}{h^3} \int_W^\infty \frac{\epsilon - W d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} + 1}$$

Experimentalmente $e^{(W-\mu)/kT} \gg 1$, y en todo el rango de integración será $e^{(\epsilon-\mu)/kT} \gg 1$.

Física Estadística

Largo-Solana

Gas de electrones
en un metal

Emisión termoiónica

Efecto Schottky

Efecto fotoeléctrico

$$J_s \approx \frac{4\pi m e}{h^3} \int_W^\infty (\varepsilon - W) e^{-(\varepsilon - \mu)/kT} d\varepsilon$$

cuya integración conduce a:

$$J_s = \frac{4\pi m e k^2}{h^3} T^2 e^{-\phi/kT}$$

ecuación de Dushman

$\phi = W - \mu$ es la **función de trabajo del metal**.

Física Estadística

Largo-Solana

Gas de electrones
en un metal

Emisión termoiónica

Efecto Schottky

Efecto fotoeléctrico

La emisión termoiónica hace disminuir la energía interna del metal

Cuestión: ¿Cuál es la energía de los electrones que escapan?

La emisión termoiónica hace disminuir la energía interna del metal

Si N electrones escapan hacia el exterior del metal, la energía requerida para ello será:

$$\Delta U = N \left[\phi + \langle \varepsilon \rangle - \int_0^T c_V dT \right]$$

donde $\langle \varepsilon \rangle$ es la energía cinética media de un electrón en el exterior del metal.

El número de electrones de retorno con componente x de la velocidad comprendida entre v_x y $v_x + dv_x$ que chocan contra el elemento de superficie dA en el tiempo dt es:

$$d^3 N (v_x) = \frac{N}{V} \rho (v_x) v_x dv_x dA dt =$$

$$= \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x dA dt$$

La contribución a la energía cinética media será

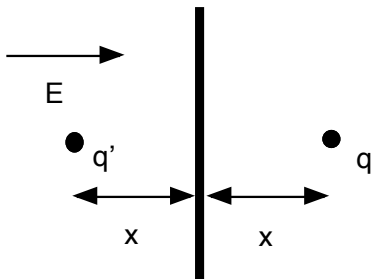
$$\langle \varepsilon_x \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} m \frac{\int_0^\infty v_x^3 e^{-mv_x^2/2kT} dv_x}{\int_0^\infty v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x} = kT$$

mientras que la contribución de cada uno de los otros dos grados de libertad es $(1/2)kT$

$$\Delta U = N \left[\phi + 2kT - \int_0^T c_V dT \right]$$

Efecto Schottky

Si el campo eléctrico aplicado es moderadamente fuerte puede influir en el escape de los electrones y por tanto en la corriente de saturación.



Para determinar la densidad de corriente de saturación consideramos, un e^- que escapa una distancia x de la superficie del metal deja un **hueco** de carga e^+ en el interior del metal a distancia x . La fuerza atractiva entre el e^- y el hueco:

$$F = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{(2x)^2}$$

El potencial del e^- a distancia x debida a la interacción con el hueco

$$\varphi = - \int_{\infty}^x \frac{F}{-e} dx = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{4x}$$

La energía potencial del e^- en el exterior del metal debida al campo creado por el hueco

$$E'_p = \varphi q' = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{4x}$$

La energía potencial del e^- debida al campo externo aplicado

$$E_p = q' E x = -e E x$$

Los e^- en el interior del metal se encuentran en un pozo de potencial de energía $-W$. La diferencia de energía potencial entre un e^- en el exterior del metal y otro en el interior.

$$\Delta E_p(x) = W - eEx - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{4x}, \quad x > 0$$

hace que la barrera de potencial varíe con la distancia. La máxima altura se obtiene para

$$x_{max} = [e/(16\pi\epsilon_0 E)]^{1/2}$$

$$\Delta E_p(max) = W - \frac{e^{3/2} E^{1/2}}{(4\pi\epsilon_0)^{1/2}}$$

El campo eléctrico reduce la altura efectiva de la barrera de potencial.

La función de trabajo ϕ del metal se reducirá en la misma cuantía. Por tanto, la densidad de corriente termoiónica en presencia del campo será:

$$J_s(E) = J_s(0) e^{\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^{1/2}} e^{3/2} E^{1/2} / kT}$$

Esta expresión es aplicable hasta intensidades de campo de 10^8 volt/m.

Para intensidades de campo superiores se produce la denominada *emisión fría*, debido a que la barrera de potencial es despreciable frente al efecto del campo aplicado, por lo que la emisión se produce de forma intensa incluso a bajas temperaturas, al ser el propio campo el que provoca el escape de los electrones.

El efecto fotoeléctrico

consiste en la emisión de electrones de un metal al ser iluminado por una radiación de determinada frecuencia ν .

La energía de los fotones ayuda a los electrones a escapar del metal

$$\frac{p_x^2}{2m} + h\nu > W$$

lo que equivale a reducir la barrera de potencial.

$$J_s = \frac{4\pi m e}{h^3} \int_{W-h\nu}^{\infty} \frac{(\varepsilon - W + h\nu) d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1}$$

Definimos la **frecuencia umbral** ν_0 , de modo que $h\nu_0 = W - \mu = \phi$.

$$J_s = \frac{4\pi m e}{h^3} \int_{W-h\nu}^{\infty} \frac{(\varepsilon - W + h\nu) d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1}$$

En el extremo inferior de integración tendríamos en el denominador $e^{h(\nu_0 - \nu)/kT}$.

Si $\nu \ll \nu_0$, será $e^{h(\nu_0 - \nu)/kT} \gg 1$ y por tanto, en todo el intervalo de integración se cumplirá $e^{(\varepsilon - \mu)/kT} \gg 1$

$$J_s \approx \frac{4\pi m e k^2}{h^3} T^2 e^{-(\phi - h\nu)/kT}$$

Si $\nu \gg \nu_0$, será $e^{h(\nu_0 - \nu)/kT} \ll 1$

$$J_s \approx \frac{2\pi m e}{h} (\nu - \nu_0)^2$$

expresión que no depende de la temperatura.

Finalmente, haciendo el cambio de variable $x = (\varepsilon - W + h\nu)/kT$

$$J_s = \frac{4\pi m e}{h^3} k^2 T^2 \int_0^\infty \frac{x dx}{e^{h(\nu_0 - \nu)/kT} e^x + 1}$$

y en el caso de que sea $\nu = \nu_0$, la densidad de corriente de saturación es:

$$J_s = \frac{4\pi m e}{h^3} k^2 T^2 \int_0^\infty \frac{x dx}{e^x + 1}$$

$$J_s = \frac{\pi^3 m e k^2}{3h^3} T^2$$