

TD 5 Physique Statistique

Effet thermoïonique

L'effet thermoïonique décrit l'émission d'électrons par un métal. Les électrons peuvent s'extraire hors du métal pour peu qu'ils possèdent une énergie (cinétique) suffisante leur permettant de franchir la barrière de potentiel que représente l'interface entre le volume du métal et l'environnement extérieur. Dans ce TD, nous allons, comme d'habitude :

- Définir les états d'énergie accessibles des électrons (énergie cinétique et confinement 3D dans une boîte de volume L^3),
- Calculer la densité de ces états (à partir d'un calcul dans l'espace des phases),
- Calculer le remplissage de ces différents niveaux d'énergie à l'aide de la statistique de Fermi-Dirac et d'un calcul du potentiel chimique,
- Et finalement dénombrer les électrons pouvant participer à l'effet thermoïonique.

Question 1) Statistique des électrons.

Rappeler la statistique suivie par les électrons. Que représente le potentiel chimique des électrons à 0 K? Calculer la densité d'états en énergie.

Les électrons suivent la statistique de Fermi-Dirac :

$$\bar{N}(E) = \frac{1}{1 + \exp[\beta(E - \mu)]}$$

μ est le potentiel chimique des électrons. À 0 K, les électrons "s'empilent" depuis le niveau d'énergie le plus bas jusqu'à atteindre $\mu(T = 0)$ (à raison d'un électron par état : principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent occuper le même état). On appelle énergie de Fermi μ_F la valeur du potentiel chimique des électrons à 0 K. μ_F représente donc l'énergie du dernier niveau rempli à $T = 0$ K.

La densité d'états en énergie d'un système de particules dans une boîte de côté L a déjà été calculée plusieurs fois (cf. TD 1 par exemple). On montre facilement que les niveaux d'énergie de translation sont très proches les uns des autres et que l'écart entre deux niveaux d'énergie consécutifs est très petit devant l'énergie typique d'un électron (dès que l'on a passé les premiers niveaux). On peut donc appliquer l'approximation classique : a) on écrit l'énergie à l'aide du formalisme de la physique classique faisant appel aux positions et impulsions des particules b) tout calcul de type "somme sur les états r " est effectuée non pas à l'aide d'une somme discrète, mais à l'aide d'une intégrale dans l'espace des phases.

La densité $g(E)$ est définie en dénombrant le nombre $g(E)dE$ d'états d'énergie comprise entre E et $E + dE$.

Ici, l'énergie du système est uniquement l'énergie cinétique des électrons : $E = \frac{p^2}{2m}$. Les états d'énergie comprise entre E et $E + dE$ sont compris dans une bande d'impulsion comprise entre p à $p + dp$. Le volume élémentaire de l'espace des phases associé à ces états est :

$$d\Gamma = 4\pi V p^2 dp \tag{1}$$

(voir le TD1 pour comprendre d'où vient la forme de cette expression).

Avec $p = \sqrt{2mE}$ et $dp = \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{dE}{\sqrt{E}}$, on obtient :

$$d\Gamma = 4\sqrt{2\pi}Vm^{3/2}\sqrt{E}dE \quad (2)$$

Le nombre d'états dans cette bande est obtenu en considérant que le volume d'un état individuel est h^3 :

$$dN = 2 \times 4\sqrt{2\pi}Vm^{3/2}\sqrt{E}dE \quad (3)$$

où le premier facteur apparaît pour prendre en compte la dégénérescence de spin (on rappelle que pour un électron dans un état d'énergie donné, il y a deux spins possibles pour la particule). On identifie donc la densité $g(E)$:

$$g(E)dE = 4\pi (2m)^{3/2} \frac{L^3}{h^3} \sqrt{E}dE$$

Question 2) Calcul du niveau de Fermi des électrons dans le métal.

Le niveau de Fermi est donné par la relation implicite :

$$N = \int_0^{+\infty} \frac{1}{\exp(\beta(E - \mu) + 1)g(E)dE} = 4\pi (2m)^{3/2} \frac{L^3}{h^3} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{E}}{\exp(\beta(E - \mu) + 1)} dE \quad (4)$$

où on a écrit le nombre de particules dans le système comme la somme, sur tous les états (dans l'espace des phases pondéré par la densité d'états), des nombres moyens d'occupation des états donné par la densité de Fermi-Dirac. On trouve le potentiel chimique en se plaçant à $T = 0K$:

$$N = 4\pi (2m)^{3/2} \frac{L^3}{h^3} \int_0^{\mu_F} \sqrt{E}dE = 4\pi (2m)^{3/2} \frac{L^3}{h^3} \frac{2}{3} \mu_F^{3/2} \quad (5)$$

Ce qui donne :

$$\mu_F = \frac{1}{2m} \frac{3}{2} \left(\frac{N}{4\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{L^2} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} \quad (6)$$

Quel est l'ordre de grandeur pour μ_F ? On suppose que chaque atome du cristal a cédé un électron au métal. Le principal problème est d'évaluer le nombre d'atomes par unité de volume dans un métal. Un bon ordre de grandeur peut être calculé en considérant des données macroscopiques. Pour de l'argent typiquement on a une masse volumique de l'ordre de $10g.cm^{-3}$ et pour un métal une masse molaire de l'ordre de $100g.mol^{-1}$ (environ $107g.mol^{-1}$ pour l'argent), soit un nombre d'atomes par unité de volume d'environ $6.10^{28}m^{-3}$. Il vient :

$$\mu_F \approx \frac{40.10^{-68}}{8.10^{-30}} (60.10^{27})^{2/3} \approx 5eV \quad (7)$$

Question 3) Quels sont les électrons qui peuvent participer à l'effet thermoïonique ?

On sait déjà que les électrons qui peuvent participer à l'effet thermoïonique sont ceux pour lesquels l'énergie cinétique est plus grande que U . Ils correspondent aux électrons situés dans la queue de distribution de la statistique de Fermi-Dirac. On doit donc s'attendre à une variation en $\exp(-E/kT)$ (voir Figure 1).

Mais cette condition, nécessaire, n'est pas suffisante selon ce que l'on cherche à calculer. En effet, si l'on s'intéresse au courant émis par une face spécifique, il faut que l'énergie cinétique associée au mouvement dans la direction normale à la face soit suffisante pour vaincre la barrière

potentielle selon cette direction. Autrement dit, pour une face de normale z , on veut $\frac{p_z^2}{2m} > U$.

Enfin, si l'on s'intéresse aux électrons émis par une face pendant un intervalle de temps dt , seuls les électrons suffisamment proches de la face considérée, et se dirigeant de l'intérieur vers l'extérieur du métal vont pouvoir être émis dans le vide. Si l'on considère l'ensemble des électrons de vitesse $v_z = p_z/m$ avec $\frac{p_z^2}{2m} > U$, seuls ceux situés à une distance inférieure ou égale à $v_z dt$ de la surface pourront participer au courant thermoïonique. Pour calculer ce qui est émis par un élément de surface dS du métal, on considère, pour une classe d'électrons de vitesse v_z donnée, ceux situés dans un volume $dS v_z dt = dx dy v_z dt$.

Question 4) Calculer du courant thermoïonique

On traitera les électrons comme des particules classiques dont l'énergie est purement cinétique (le potentiel électrostatique est considéré nul dans le métal). Calculer le courant thermoïonique j_S émis par unité de surface en fonction de la température.

Calculer le courant émis par unité de surface revient à calculer le nombre d'électrons émis par unité de surface sur un petit intervalle de temps dt . Ainsi, au travers de la surface dS , on a

$$j_S dS = \frac{dq}{dt} = -e \frac{dn}{dt} \quad (8)$$

On appelle z la direction portant dS , x et y étant donc les directions parallèles à la surface. Les électrons qui peuvent franchir la barrière de potentiel doivent avoir une vitesse suivant z suffisante, autrement dit une énergie cinétique qui doit être supérieure à U : $\frac{p_z^2}{2m} > U$.

Par ailleurs, il faut remarquer qu'il n'y a AUCUNE contrainte sur l'énergie cinétique selon x ou y . Comme expliqué précédemment, l'énergie totale de l'état occupé par l'électron n'est pas le bon critère pour déterminer si l'électron va participer à l'effet thermoïonique ou non.

De plus, si l'on veut compter le nombre d'électrons quittant le système entre t et $t + dt$, il ne faut considérer que les électrons à une position suffisamment proche de l'interface à la date t , de telle sorte que leur vitesse leur permette d'atteindre l'interface dans le laps de temps dt (cf. question précédente).

Combien a-t-on d'électrons remplissant la condition vérifiant ces conditions à la température T ? Pour répondre à cette question, nous allons sommer, *sur l'ensemble des états vérifiant ces conditions*, le nombre moyen d'occupation des états. On a alors besoin de deux choses :

- Le nombre d'états qui nous intéressent (i.e. qui vérifient les bonnes conditions en terme d'énergie cinétique et de position dans l'espace). **Attention, le dénombrement de ces états est différente de celle liée au calcul de la densité d'états en énergie calculée plus haut !** Comme noté précédemment, la donnée de l'énergie d'un état ne permet pas de dire si les électrons de ce niveau participent à l'effet thermoïonique.
- Le nombre moyen d'électrons par état, donné par la statistique de Fermi-Dirac.

Pour la donnée d'un point de l'espace des phases (de coordonnées quelconques (x, y, z, p_x, p_y, p_z)), le volume élémentaire de l'espace des phases autour de ce point est déterminé par $dx dy dz \times dp_x dp_y dp_z$.

On s'intéresse aux électrons qui sont susceptibles de sortir du métal entre t et $t + dt$ par la surface dS . Ces électrons sont situés dans un volume élémentaire de l'espace réel égal à $dx dy \times v_z dt = dS \times v_z dt$. Le nombre d'états pour un électron du volume élémentaire de l'espace des phases correspondant à cette zone de l'espace est donné par :

$$dN = 2 \frac{d\Gamma}{h^3} = 2 \frac{\frac{p_z}{m} dS dt dp_x dp_y dp_z}{h^3} \quad (9)$$

où le facteur 2 a été introduit pour la dégénérescence de spin.

Le nombre moyen d'électrons pour une énergie E est donné par la statistique de Fermi-Dirac. Dans notre cas, les électrons qui peuvent sortir du métal ont une énergie cinétique plus grande que U . On a donc $E - \mu_F > U - \mu_F >> k_B T$. En effet, d'après l'énoncé, on a $U - \mu_F \approx 5 \text{ eV}$ et à température ambiante $k_B T \approx 25 \text{ meV}$. Dans ce cadre d'approximation, la statistique de FD se ramène alors à la statistique de Maxwell-Boltzmann :

$$\bar{N} = \exp[-\beta(E - \mu_F)] = \exp \left[-\beta \left(\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} - \mu_F \right) \right] \quad (10)$$

Le calcul est presque posé. Pour finir de dénombrer correctement les électrons, il faut sommer le nombre d'états du volume élémentaire, pondéré par le nombre d'occupation, sur l'ensemble des coordonnées qui vérifient les conditions posées de notre problème, soit mener un calcul du type : $dn = \int dN \bar{N}$.

Dans notre cas, la somme s'effectue sur toutes les valeurs de p_x, p_y, p_z qui nous intéressent, les coordonnées d'espace étant limitées à un volume élémentaire défini dans sa totalité par la donnée de dS et dt . Selon x et y , l'impulsion peut prendre n'importe quelle valeur entre $-\infty$ et $+\infty$. Selon la normale à la surface z , l'impulsion peut prendre n'importe quelle valeur entre $+\sqrt{2mU}$ et $+\infty$, ce qui impose une énergie cinétique minimum ET la bonne orientation du vecteur vitesse vers l'extérieur du matériau.

Finalement le nombre d'électrons sortant du métal à la température T est donné par :

$$\begin{aligned} dn &= \frac{2dSdt}{mh^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{\sqrt{2mU}}^{+\infty} dp_z p_z \exp \left[-\beta \left(\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} - \mu_F \right) \right] \\ &= \frac{2dSdt}{mh^3} \exp(\beta\mu_F) \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \exp \left(-\beta \frac{p_x^2}{2m} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \exp \left(-\beta \frac{p_y^2}{2m} \right) \int_{\sqrt{2mU}}^{+\infty} dp_z p_z \exp \left(-\beta \frac{p_z^2}{2m} \right) \end{aligned}$$

Soit :

$$\begin{aligned} dn &= \frac{2dSdt}{mh^3} \exp(\beta\mu_F) \frac{2m\pi}{\beta} \frac{m}{\beta} \exp(-\beta U) \\ &= \frac{4m\pi dSdt}{\beta^2 h^3} \exp[-\beta(U - \mu_F)] \end{aligned}$$

Le courant thermoïonique émis par unité de surface est donc donné par :

$$j_S = \frac{4\pi emk_B^2}{h^3} T^2 \exp \left(-\frac{U - \mu_F}{k_B T} \right) \quad (11)$$

La grandeur $U - \mu_F$ s'appelle le travail d'extraction et est généralement notée W . On retrouve donc la loi de Richardson :

$$j_S = AT^2 \exp \left(-\frac{W}{k_B T} \right) \quad (12)$$

Richardson avait remarqué que A est une grandeur universelle. Seul le travail d'extraction W dépend du matériau dans cette formulation. Un ordre de grandeur de A est donné par :

$$A = \frac{4\pi emk_B^2}{h^3} \approx \frac{20 \cdot 10^{-19} \times 10^{-30} \times 10^{-46}}{200 \cdot 10^{-102}} = \frac{10^{-94}}{10^{-100}} \approx 10^6 \text{ A.m}^{-2} = 1000 \text{ mA.mm}^{-2} \quad (13)$$

(La valeur réelle de A est $A = 1201\text{mA.mm}^{-2}$).

Le travail d'extraction W qui apparaît dans la loi de Richardson est aussi la grandeur qui pilote l'effet photoélectrique : Les photons qui éclairent la matière doivent avoir une énergie au moins égale à W pour pouvoir arracher des électrons à la cathode. C'est sur ce principe que fonctionnent les photomultiplicateurs.