

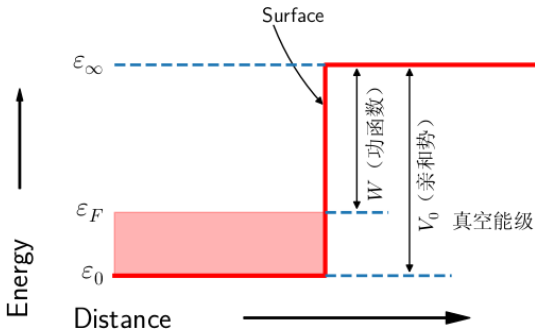
4.3 金属表面的热电子发射和接触电势

在前面的讨论中，由于使用了周期性边界条件，我们所推导的金属性质仅适合于无限大的金属，故没有关注金属表面势场的影响。

正常材料的界面对体的热力学性质没有影响，但是在表面上会有一些新的现象。其中有一些现象可以在自由电子框架下理解，例如电子脱离表面、不同金属接触在一起之后会形成接触电势。

金属表面

电子受到离子实的吸引。在金属内部，它的四周都有离子，因此不同离子之间的吸引力互相抵消，电子受到的总力为零。但是在表面附近，只有一侧有离子，因此电子会受到净吸引力，阻止其逸出金属表面。



这个吸引力可以当作金属表面存在一个势垒。假设势垒高度为 V_0 ，那么金属里的电子可以看成是处于深度为 V_0 的势阱中运动。 V_0 可以看成是金属内部电子势能和无穷远处电子势能之差，因此也被称为真空能级。有些人称之为电子亲和势。

金属表面势垒的形状：最简单的模型是假设势垒是方形的，在金属内部势能为 $-V_0$ ，外部为零，这是 Richardson 引入的。

功函数

Table 1 Electron work functions^a

(Values obtained by photoemission, except tungsten obtained by field emission.)

Element	Surface plane	Work function, in eV
Ag	(100)	4.64
	(110)	4.52
	(111)	4.74
Cs	polycrystal	2.14
Cu	(100)	4.59
	(110)	4.48
	(111)	4.98
Ge	(111)	4.80
Ni	(100)	5.22
	(110)	5.04
	(111)	5.35
W	(100)	4.63
	(110)	5.25
	(111)	4.47

^aAfter H. D. Hagstrum.

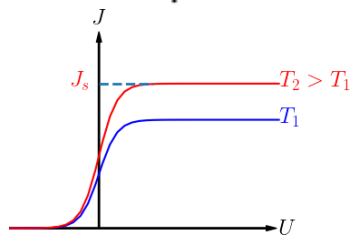
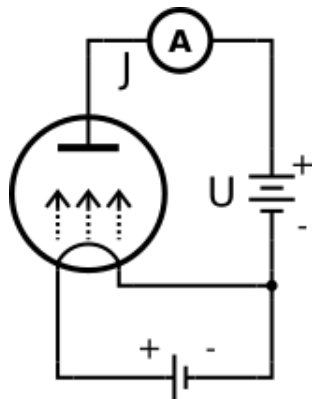
金属表面

电子可以克服势垒的束缚逸出金属，从获得能量的方式大体上有如下几种方式

- 电子热运动导致的热电子发射
- 外加电场导致的场致发射(历史上又称冷发射, cold emission)
- 光照导致的光致发射 ☞ 光电效应
1905 年 Einstein, $h\nu \geq W$
- 高能入射电子撞击产生的次级电子发射
- 表面上的放热反应导致的外激发射, 或更一般地说, 表面上的力学作用(如摩擦或范性形变)或化学反应所导致的电子发射

热电子发射

- 电热丝通电，温度升高，有热电子发射。
- 发射出来热电子方向任意，外加电压比较小时，只有一部分电子到达电极，因此电流不大。电压加大后，电子被拉到电极，电流变大。直到所有发射电子全部到达电极，电流饱和。
- 早在 1853 年 Becquerel 就发现，发热的金属会失去负电荷。
- 1880 年时，Edison 在研究白炽灯灯丝寿命时，重新发现这个效应。因此后来又被称为 Edison 效应。
- Richardson 系统研究了热电子发射。



Ibach, Fig. 6.12

热电子发射

$$\varepsilon_F < V_0 < \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} \Rightarrow k_0 = \sqrt{2mV_0}/\hbar$$

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu)/k_B T}} \simeq e^{-\frac{\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu}{k_B T}}$$

$$J_s = \frac{1}{(2\pi)^3} \iint_{-\infty}^{\infty} dk_x dk_y \int_{k_0}^{\infty} dk_z (ev_z) \times f(\mathbf{k})$$

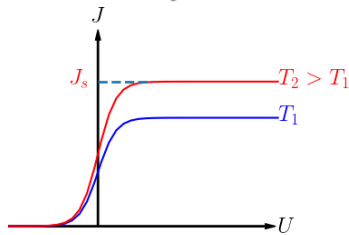
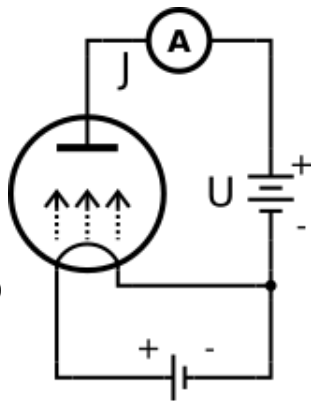
$$= \frac{e\pi}{h^3 m} (2mk_B T)^2 e^{\mu/(k_B T)} \int_{V_0/k_B T}^{\infty} e^{-\varepsilon_z} d\varepsilon_z$$

$$= \frac{4e\pi m (k_B T)^2}{h^3} e^{-\frac{V_0 - \mu}{k_B T}}$$

$$= A_0 T^2 e^{-\frac{W}{k_B T}}$$

Richardson-Dushman 公式

A_0 是一个普适常数，和材料无关。实际发现饱和电流大体上 $J_s = AT^2 e^{-W/k_B T}$ ，但是 $A = \lambda A_0$ ，不同的材料 λ 稍有差别，大体上 $\sim 0.5 - 1$ 。



Ibach, Fig. 6.12

热电子发射

$$J_S = A_0 T^2 e^{-\frac{W}{k_B T}}$$

热电子发射电流对温度依赖非常显著：假设功函数 $W = 1 \text{ eV}$, $W/k_B = 1.16 \times 10^4 \text{ K}$, 室温下 $e^{-W/k_B T} \sim 10^{-17}$ 。接通的灯丝上 $T \simeq 900 \text{ }^\circ\text{C}$, $e^{-W/k_B T} \sim 5 \times 10^{-5}$ 。

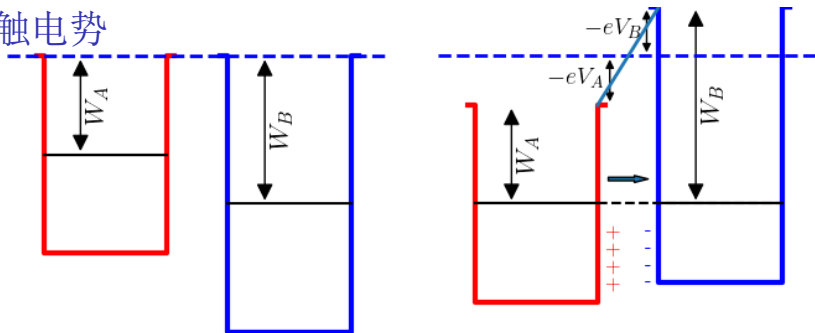
Richardson 的实验结果表明从金属表面溢出的电子服从 Boltzmann 统计。曾被当作金属内部电子也服从 Boltzmann 统计的证据。

更精密的测量表明饱和电流 J_S 实际上和电压有关：场致发射：Schottky 效应

$$J_S = AT^2 \exp\left\{-\frac{W}{k_B T}\right\} \exp\left\{\frac{e\sqrt{eE/4\pi\epsilon_0}}{k_B T}\right\}$$

其中 E 是垂直金属表面的电场。

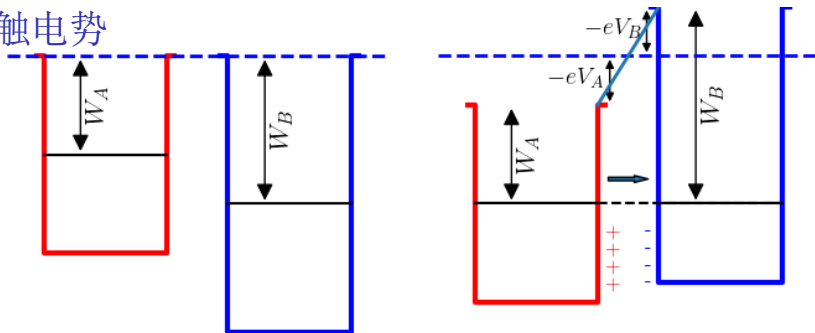
接触电势



当两块不同金属 A 和 B 相接触或用导线相连接时，这两块金属就会同时带电，而具有不同的电势 V_A 和 V_B ，这种电势称为接触电势。这种现象早在 1800 年左右就被 Volta 发现，但过了一百多年才被解释。我们可以在自由电子论的框架里很好地理解这个现象。

两个金属的功函数不同，意味着 Fermi 能（或者化学势）不同。因此当两金属接触后，电子将从化学势高的金属（A）流向化学势低的金属（B），从而导致金属 A 带正电，金属 B 带负电。于是在两金属的界面处附加了一个静电场，以阻止电子继续从 A 流向 B，直到二者的化学势相同了为止。

接触电势



电子在金属 A 中的静电势能为 $-eV_A < 0$ ，使其能级图下降；电子在金属 B 中的电势能 $-eV_B > 0$ ，能级图上升。当两金属的费米能相等时，电子停止从 A 流向 B。金属 A 的能级图下降 eV_A ，而金属 B 的能级图上升 $-eV_B$ ，使得两金属的化学势相等，电子停止流动。这时两金属的接触电势差为：

$$V_{AB} = V_A - V_B = (W_A - W_B)/e$$

功函数不同的材料连在一起就会产生表面电荷积累和接触势。在半导体 $p-n$ 结中，这种现象会对输运性质产生重要影响。