

Räumliche Verallgemeinerung der Zenerschen Formel für die innere Feldemission*

Von J. HOMILIUS und W. FRANZ

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Münster (Westfalen)

(Z. Naturforsch. 9a, 5—14 [1954]; eingegangen am 11. August 1953)

Mittels der Houstonschen Methode werden die Formeln für die innere Feldemission hergeleitet. Für das Gitterpotential wird dabei ein Modell zugrunde gelegt, welches durch die Fourier-Koeffizienten v_{100} , v_{110} und v_{111} beschrieben werden kann. Die Formeln für die mittlere Durchlässigkeit einer Netzebene [Gln. (15), (23), (37), (38) und (49)] unterscheiden sich nicht wesentlich von der Zener-Formel für das eindimensionale Modell. An Stelle der konstanten Ionisierungsenergie tritt die kleinste Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband und an Stelle des Betrages des angelegten Feldes die Komponente parallel zur Netzebenenormalen; ein zusätzlich auftretender Faktor von der Größenordnung 1 ist feldabhängig, falls außer v_{100} höhere Koeffizienten eine Rolle spielen. In den Formeln der zeitlichen Emissionswahrscheinlichkeit [Gln. (25), (39) und (50)] treten weitere Faktoren auf, die von der Lage der Brillouin-Ebenen zur Feldrichtung abhängen.

Clarence Zener hat im Jahre 1934 festgestellt¹, daß isolierende Kristalle in sehr hohen Feldern dadurch leitend werden müssen, daß Elektronen aus dem Valenzband durch eine Art wellenmechanischen Tunneleffektes ins Leitungsband herausgezogen werden. Die zeitliche Austrittswahrscheinlichkeit eines Elektrons infolge dieser „inneren Feldemission“ wurde von Zener an einem eindimensionalen Gittermodell zu

$$w = \frac{a |eF|}{h} \exp \left\{ \frac{I^2}{|eF|} \frac{ma}{4\hbar^2} \right\} \quad (1)$$

bestimmt. Hierin ist F der Betrag des angelegten Feldes \mathfrak{F} , a die Gitterkonstante, I die Ionisierungsenergie, also die Energielücke zwischen Valenzband und Leitungsband, m die Masse, e die Ladung des Elektrons und \hbar die Plancksche Konstante, \hbar wie üblich gleich $h/2\pi$. Diese Formel wurde von verschiedenen Seiten neu berechnet^{2,3} und von Shockley und Mitarbb.⁴ in einer Weise verbessert, auf die wir in einer späteren Arbeit zurückkommen wollen. Da jedoch alle diese Rechnungen effektiv am eindimensionalen Kristallgitter durchgeführt wurden, blieb die Frage offen, ob und inwieweit sich die Zenersche Formel auf dreidimensionale Kristalle anwenden läßt, insbesondere auch, inwiefern kristallographische Richtungseffekte bei der inneren Feldemission eine Rolle spielen. Eine Methode zur Behandlung des dreidimensionalen Kristalls wurde zwar in der

zitierten Arbeit von Houston angegeben, jedoch steht eine wirklich dreidimensionale Anwendung dieser Methode bis jetzt noch aus. Diese Lücke zu füllen, ist das Ziel der folgenden Untersuchung, und zwar wollen wir speziell für das rein kubische Flächen- und Raumgitter die Durchlässigkeiten untersuchen für den Fall, daß die äußere Feldstärke in den kristallographischen Richtungen [100], [110] oder [111] angelegt ist. Die Berechnung der Durchschlagsfestigkeit für die in der Natur auftretenden flächen- und raumzentrierten kubischen Kristalle soll einer folgenden Arbeit vorbehalten bleiben.

1. Der Houstonsche Ansatz

Im folgenden werden wir das Valenzband des Isolators durch die erste Brillouin-Zone (abgek. B.-Zone) quasifreier Elektronen darstellen, an deren Grenzen die Elektronen durch Braggsche Reflexionen zurückgehalten werden. Nach Einschalten eines sehr starken Feldes wird die Wirksamkeit der Bragg-Reflexionen zum Teil aufgehoben, und die Elektronen sickern beim Auftreffen auf die Zonengrenze jedesmal zu einem gewissen Teil in das Leitungsband durch. Die Aufgabe der Theorie besteht darin, einmal die Durchlässigkeit an den verschiedenen Stellen der Zonenberandung festzustellen und so dann durch Integration über die gesamte Zonen-

* Zweiter Teilauszug aus der Dissertation von J. Homilius, Münster i. Westf.

¹ Cl. Zener, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **145**, 523 [1934].

² W. Franz, Z. Physik **113**, 607 [1939].

³ W. V. Houston, Physic. Rev. **57**, 184 [1940].

⁴ K. B. Mc Afee, E. J. Ryder, W. Shockley u. M. Sparks, Physic. Rev. **83**, 650 [1951].



grenzfläche die zeitliche Austrittswahrscheinlichkeit des Elektrons zu berechnen.

Die Grundlagen der Houstonschen Theorie ergeben sich folgendermaßen. Ein Elektron in einem periodischen Gitterpotential $V(\mathbf{r})$ und einem zusätzlichen, homogenen elektrischen Feld \mathcal{F} genügt der Schrödinger-Gleichung

$$\left\{ \Delta + \frac{2m}{\hbar^2} \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - V(\mathbf{r}) + e\mathcal{F} \cdot \mathbf{r} \right) \right\} \psi = 0. \quad (2)$$

Für verschwindendes Feld wird sie gelöst durch den Blochschen Ansatz

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \frac{i}{\hbar} E_n(\mathbf{k}) t}. \quad (3)$$

ψ_n besitzt darin hinsichtlich des Wellenzahlvektors \mathbf{k} die Periodizität des reziproken Gitters, ebenso die Energie $E_n(\mathbf{k})$. u_n besitzt die räumliche Periodizität des Kristallgitters; n numeriert die verschiedenen Energiebänder des Kristalls. Die Wellengleichung (2) mit Feld läßt sich, solange die Abhängigkeit der Funktion u_n von \mathbf{k} vernachlässigt werden darf, lösen durch

$$\chi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = u_n(\mathbf{k} + \mathbf{f}t, \mathbf{r}) \cdot \exp \left\{ i(\mathbf{k} + \mathbf{f}t) \cdot \mathbf{r} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t E_n(\mathbf{k} + \mathbf{f}\tau) d\tau \right\} \quad (\mathbf{f} \equiv e\mathcal{F}/\hbar). \quad (4)$$

Eine exakte Lösung von (2) erhält man durch Linearkombination dieser Funktionen:

$$\chi(\mathbf{r}, t) = \sum_n \sum_{\mathbf{k}'} c_n(\mathbf{k}', t) \chi_n(\mathbf{k}', \mathbf{r}, t). \quad (5)$$

Einsetzen in (2) ergibt

$$\sum_n \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\partial c_n(\mathbf{k}', t)}{\partial t} u_n(\mathbf{k}' + \mathbf{f}t, \mathbf{r}) \cdot \exp \left\{ i(\mathbf{k}' + \mathbf{f}t) \cdot \mathbf{r} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t E_n(\mathbf{k}' + \mathbf{f}\tau) d\tau \right\} = 0. \quad (6)$$

Multipliziert man diese Gleichung mit $\chi_m^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ und integriert über den Raum, dann verschwinden alle Summenglieder, für welche sich \mathbf{k}' von \mathbf{k} nicht gerade durch einen Vektor des reziproken Gitters unterscheidet. Wegen der Periodizität der Funktion ψ_n im Wellenzahlraum genügt es, $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ zu setzen, und man erhält dann wegen der Orthogonalität der verschiedenen u_n :

$$c_m(\mathbf{k}, t) = - \sum_n c_n(\mathbf{k}, t) \cdot \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \{ [E_n(\mathbf{k} + \mathbf{f}\tau)] - E_m(\mathbf{k} + \mathbf{f}\tau) \} d\tau \right\} \cdot \int u_m^*(\mathbf{k} + \mathbf{f}t, \mathbf{r}) \mathbf{f} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} u_n(\mathbf{k} + \mathbf{f}t, \mathbf{r}) dV. \quad (7)$$

Vor Anlegen des Feldes war in dem Isolator nur c_1 von Null verschieden (Valenzband). Bei kleinem Feld werden die anderen c_m klein gehalten, nicht nur wegen des in (7) unter dem Integral enthaltenen Faktors \mathbf{f} , sondern vor allem durch die nahezu periodischen Schwankungen des Exponentialfaktors. Bei größeren Feldstärken verlieren diese Schwankungen ihren rein periodischen Charakter; an den Stellen stärkster Annäherung der beiden Bänder verlangsamen sie sich, und deswegen wächst c_m gerade beim Durchgang des Vektors $\mathbf{k} + \mathbf{f}t$ durch diese Gebiete (d. h. also, gerade an den Stellen der Bragg-schen Reflexion) an. Hieraus wird sich die Berechnung der Austrittswahrscheinlichkeit aus dem Valenzband ergeben.

Zur Vereinfachung der folgenden Rechnungen für kubische Kristallgitter führen wir als *Einheit der Länge* die Größe a/π ein, wo a die Gitterkonstante ist. Die Grundvektoren des reziproken Gitters erhalten dann die Länge 2. An Stelle der Zeit werden wir als bequeme, dimensionslose Integrationsvariable einführen

$$\xi = \frac{a}{\pi} \frac{e}{\hbar} F t. \quad (8)$$

ξ bedeutet die in der Zeit t durch das Feld bewirkte Vergrößerung der Wellenzahl, gemessen in der verabredeten Einheit. Wir interessieren uns zunächst für die Durchlässigkeit einer bestimmten Stelle der Zonengrenzfläche, welche durch die sog. Brillouin-

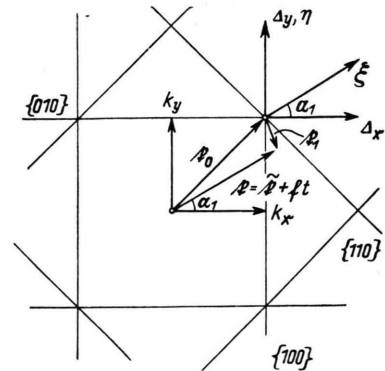


Abb. 1. \mathbf{k} -Raum mit den Brillouin-Ebenen des kubischen Gitters T_c in der Ebene $k_z = 0$ und einem dem Feld \mathcal{F} angepaßten Koordinatensystem ξ, η, ζ .

Ebenen vorgegeben wird und führen im \mathbf{k} -Raum ein Koordinatensystem ein, welches für diesen Zweck bequem ist. Die eine Achse soll in Feldrichtung liegen und in der Zonengrenzfläche ihren Nullpunkt haben, so daß wir — bei geeigneter Verfügung

über den Zeitnullpunkt — gerade ξ als erste Komponente des Vektors $\tilde{\mathbf{k}} = \tilde{\mathbf{k}} + \tilde{\mathbf{j}}t$ ansprechen können (Abb. 1). Die beiden anderen, im allgemeinen affinen Komponenten dieses Vektors sollen in der B.-Ebene liegen und η und ζ heißen. Dann ergibt sich aus (7) als erste Näherung der Störungsrechnung

$$\frac{dc_r}{d\xi} = -M_1^r \exp \Psi_1^r, \quad (r \geq 2)$$

$$M_1^r(\xi, \eta, \zeta) = \left(\chi_r, \frac{\partial \chi_1}{\partial \xi} \right), \quad (9)$$

$$\Psi_1^r(\xi, \eta, \zeta) = i \alpha \int_{\xi}^{\infty} (E_r - E_1) d\xi \quad \left(\alpha = \frac{\pi}{a|eF|} \right).$$

Wir können darin M_1^r als Amplitudenfunktion bezeichnen, Ψ_1^r als Phasenfunktion. Um die gesamte Durchlässigkeit der betrachteten Stelle der Zonengrenzfläche zu erhalten, müssen wir ξ über einen hinreichend großen, diese Grenze einschließenden Bereich laufen lassen, der aber stets auf das Intervall $[-1, 1]$ beschränkt werden darf. In dieser Weise erhält man für die verschiedenen, durch die Parameter η und ζ gekennzeichneten Stellen der Zonengrenzfläche das Anwachsen der Koeffizienten $c_r(\eta, \zeta)$, deren Quadrat die Durchlässigkeit der Netzebene angibt. Die Gesamtdurchlässigkeit erhält man durch Summation

$$D(\eta, \zeta) = \sum_{r \geq 2} |c_r(\eta, \zeta)|^2. \quad (10)$$

Greifen wir eine einzelne, die B.-Zone begrenzende Netzebene des reziproken Gitters mit den kristallographischen Indizes $m = \{m^1 m^2 m^3\}$ heraus, dann ergibt sich die mittlere Durchlässigkeit dieser B.-Ebene für ein in Richtung $[xyz]$ angelegtes Feld zu

$$D_{m_k}^{[xyz]} = \sum_{r \geq 2} |c_r|^2_{m_k}, \quad (11)$$

wobei rechts über den ganzen Bereich der Ebene gemittelt werden soll. Um zu berechnen, mit welcher zeitlichen Wahrscheinlichkeit ein Elektron des Valenzbandes durch diese Netzebene austritt, müssen wir D multiplizieren mit demjenigen Bruchteil v_m der Elektronen des Valenzbandes, welche pro Sekunde diese Netzebene erreichen. Die gesamte Austrittswahrscheinlichkeit ergibt sich durch Summation zu

$$w_{[xyz]} = \sum_m v_m D_{m_k}^{[xyz]}. \quad (12)$$

Die Größen v_m ergeben sich einfach geometrisch aus dem Flächeninhalt des Netzebenenausschnitts, dem Volumeninhalt der B.-Zone und dem Winkel zwischen Feld und Netzebenenormalen.

Die Feldemission läßt sich leicht durchrechnen, wenn das Elektron in Richtung $[\cos \alpha_1, \cos \alpha_2, \cos \alpha_3]$ nur an einer einzigen, etwa der durch den Vektor $m = \{m^1 0 0\}$ charakterisierten Netzebene eine Braggsche Reflexion erleidet. Wir können dann die Eigenfunktionen bzw. deren Matrixelemente aus einer früheren Arbeit von Homilius⁵ entnehmen. Setzen wir die dortigen Formeln (I. 8) und (I. 10) in unsere jetzige Gl. (9) ein, dann ergibt sich

$$\frac{dc_2}{d\xi} = \frac{1}{2} \frac{v_m}{|m|^2 \Delta_x^2 + v_m^2} \frac{d(|m| \Delta_x)}{d\xi} \cdot \exp \left[i \frac{2\alpha}{|m|} \int_0^{|m| \Delta_x} \sqrt{|m|^2 \Delta_x^2 + v_m^2} d(|m| \Delta_x) \right]. \quad (13)$$

Da die Feldemission nur bei kleinen Energielücken in Betracht gezogen werden muß, werten wir (13) unter der Voraussetzung $v_m \ll 1$ (das bedeutet Ionisierungsenergie klein gegen 17 eV bei einer Gitterkonstanten von rund 3 Å) aus. Dann trägt zu der Änderung von c_2 nach Gl. (13) nur die nächste Umgebung der Stelle $\xi = 0$ bei, und wir können die gesamte Änderung von c_2 dadurch berechnen, daß wir (13) über ξ von $-\infty$ bis $+\infty$ integrieren. Mit der Substitution $|m| \Delta_x = v_m \sin z$ erhalten wir dann ein Integral vom Typ

$$J_n(k, l, m) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dz}{\cos^2 z} e^{i[k(\sin z \cos z + z) + l \sin z + mz]}. \quad (14)$$

Mit der Auswertung dieser vierparametrischen Integrale werden wir uns im Anhang beschäftigen. Für unseren Fall ergibt sich

$$c_2 = \frac{1}{2} J_1 \left(\frac{\alpha}{|m|} v_m^2, 0, 0 \right),$$

und hieraus folgt für die Durchlässigkeit der Netzebene m (beachte, daß $2V_m = I_m$ die Ionisierungsenergie ist, welche bei Durchsetzen der Netzebene zugeführt werden muß)

$$D_m = \left(\frac{\pi}{3} \right)^2 \exp \left\{ \frac{I_m^2}{|eF_x|} \frac{ma}{4|m|\hbar^2} \right\}. \quad (15)$$

net, die Fourier-Koeff. V_m des Potentials in neg. Einheiten P , also $V_m = -v_m P$. Dies wird in der vorliegenden Arbeit übernommen, falls nicht anders ersichtlich.

⁵ J. Homilius, Z. Naturforschg. 8a, 432 [1953], im folgenden als I zitiert. In dieser Arbeit wird die Energie in Einheiten $P = (\hbar^2/m)(\pi/a)^2$, — Gl. (I. 1) — gerech-

In diesem Ergebnis ist bis auf einen Korrekturfaktor $(\pi/3)^2$ das früher von Zener¹ und Franz² berechnete enthalten. Houston³ selbst gibt als Resultat seiner Methode eine um den Faktor 36 größere Formel an, ohne die Rechnung im einzelnen mitzuteilen. Ein Faktor 9 ließe sich dadurch erklären, daß in dem Ausdruck für c_2 statt $J_1(k, 0, 0)$ näherungsweise $J_1(0, 0, k)$ gesetzt, bzw. was auf dasselbe hinausläuft, der Integrationsweg in unzulässiger Weise über das Unendliche geschlossen wird.

2. Reines cos-Potential beim Gitter I_c

Die Eigenfunktionen für das rein kubische Gitter I_c entnehmen wir aus (I. 34), wobei wir zunächst nur den Fourier-Koeffizienten v_{100} als von Null verschieden annehmen. Für die Amplitudenfunktionen der Houstonschen Theorie benötigen wir die folgenden Matrixelemente:

$$\left(\chi_j, \frac{\delta \chi_k}{\delta \xi} \right) = \begin{pmatrix} 0 & X_1 Y_1 & 0 & Z_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Y_1 & 0 & Z_1 & 0 & 0 \\ 0 & X_1 & 0 & 0 & Z_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Z_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & Z_1 & 0 \\ 0 & X_1 Y_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Y_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & X_1 & Y_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & Y_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & X_1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Darin ist

$$X_1 = \frac{1}{2} \frac{v_{100}}{\varepsilon_x^2} \frac{\partial \Delta_x}{\partial \xi}, \quad Y_1 = \frac{1}{2} \frac{v_{100}}{\varepsilon_y^2} \frac{\partial \Delta_y}{\partial \xi}, \quad (17)$$

$$Z_1 = \frac{1}{2} \frac{v_{100}}{\varepsilon_z^2} \frac{\partial \Delta_z}{\partial \xi},$$

mit

$$\varepsilon_{x_k} = \sqrt{\Delta_x^2 + v_{100}^2}. \quad (18)$$

Die Amplitudenfunktionen aus (9) erhalten dann die Gestalt

$$M_1^2 = -X_1, \quad M_1^3 = -Y_1, \quad M_1^5 = -Z_1; \\ \text{alle anderen } M_1^l = 0. \quad (19)$$

Zur Berechnung der für Gl. (9) benötigten Energiedifferenzen aus (I. 34) führen wir Integrationsvariable ξ, η, ζ durch die folgenden Beziehungen ein:

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}_0 + \mathbf{f}_1, \quad \mathbf{f}_0 = (111), \quad \mathbf{f}_1 = (\Delta_x, \Delta_y, \Delta_z); \\ \Delta_x = \xi \cos \alpha_1, \quad \Delta_y = \eta + \xi \cos \alpha_2, \quad \Delta_z = \zeta + \xi \cos \alpha_3. \quad (20)$$

* Die Indices bei c_2, c_3 und c_5 geben im Falle des cos-Potentials nicht notwendig die Zonenzuordnung an, vielmehr gehören die 2., 3. und 5. Eigenfunktion

Die ξ -Achse liegt in Richtung des Feldes, η und ζ sind Parameter auf der B.-Ebene $\{100\}$ (vgl. Abb. 1). Für die Phasenfunktionen ergibt sich

$$\Psi_1^2 = \frac{2i\alpha}{\cos \alpha_1} \int_0^{\Delta_x} \sqrt{\Delta_x^2 + v_{100}^2} d\Delta_x, \\ \Psi_1^3 = \frac{2i\alpha}{\cos \alpha_2} \int_0^{\Delta_y} \sqrt{\Delta_y^2 + v_{100}^2} d\Delta_y + i\Phi_3(\eta), \quad (21) \\ \Psi_1^5 = \frac{2i\alpha}{\cos \alpha_3} \int_0^{\Delta_z} \sqrt{\Delta_z^2 + v_{100}^2} d\Delta_z + i\Phi_5(\zeta).$$

Darin sind Φ_3 und Φ_5 Phasenverschiebungen, welche nur von den Parametern η und ζ abhängen. Setzen wir (19) und (21) in (9) ein, dann erhalten wir durch Integration über Δ_{x_k} von $-\infty$ bis $+\infty$ (mit der Substitution $\Delta_{x_k} = v_{100} \sin z$)

$$c_2 = \frac{1}{2} J_1 \left(\frac{\alpha v_{100}^2}{\cos \alpha_1}, 0, 0 \right), \quad c_3 = \frac{e^{i\Phi_3}}{2} J_1 \left(\frac{\alpha v_{100}^2}{\cos \alpha_2}, 0, 0 \right) \\ c_5 = \frac{e^{i\Phi_5}}{2} J_1 \left(\frac{\alpha v_{100}^2}{\cos \alpha_3}, 0, 0 \right). * \quad (22)$$

Bilden wir hieraus die Durchlässigkeiten gemäß (10), dann fallen die Phasenfunktionen Φ_3 und Φ_5 und damit die η - und ζ -Abhängigkeiten heraus. Mit $I = 2V_{100}$ als der konstanten Ionisierungsenergie auf den Flächen vom Typ $\{100\}$ wird dann:

$$D_{\{100\}} = \left(\frac{\pi}{3} \right)^2 e^{-\frac{I^2 m a}{|e F_x| \hbar^2}}, \\ D_{\{010\}} = \left(\frac{\pi}{3} \right)^2 e^{-\frac{I^2 m a}{|e F_y| \hbar^2}}, \quad (23) \\ D_{\{001\}} = \left(\frac{\pi}{3} \right)^2 e^{-\frac{I^2 m a}{|e F_z| \hbar^2}}.$$

Die zur Berechnung der Austrittswahrscheinlichkeit w nach Gl. (12) benötigten Koeffizienten (Frequenzen) ν ergeben sich als Verhältnis des Wellenzahlvolumens, welches pro Sek. die drei Reflexionsflächen erreicht $[(eF/\hbar) \cos \alpha_k (2\pi/a)^2]$, zu dem gesamten Inhalt der B.-Zone $(2\pi/a)^3$:

$$\nu_{\{100\}} = \frac{eFa}{h} \cos \alpha_1 \\ \begin{matrix} \{010\} & 2 \\ \{001\} & 3 \end{matrix} \quad (24)$$

Damit ergibt sich für die zeitliche Wahrscheinlichkeit der Feldemission eines Elektrons, welches

in (I. 34) jeweils zum zweiten Energieband an der $\{100\}$ -, $\{010\}$ - und $\{001\}$ -Ebene.

sich innerhalb der durch B.-Ebenen vom Typ {100} begrenzten B.-Zone bewegt

$$w_{[\cos \alpha_1, \cos \alpha_2, \cos \alpha_3]} = \frac{e F a}{h} [\cos \alpha_1 D_{\{100\}} + \cos \alpha_2 D_{\{010\}} + \cos \alpha_3 D_{\{001\}}]. \quad (25)$$

Auch diese Formel entspricht, mit der durch Einführung der Winkel α_k gegebenen Verallgemeinerung, der Zenerschen Theorie; sie wurde schon früher (Franz²) auf andere Weise abgeleitet.

3. Zweifache Störung beim Gitter Γ_c in ebener Betrachtung

Berücksichtigen wir außer dem Koeffizienten v_{100} des Potentials auch noch weitere, so müssen wir nach I, Ziff. 2 eine Linearkombination der Eigenfunktionen χ_1 bis χ_8 ansetzen

$$\bar{\chi}_l = \sum_{r=1}^8 \alpha_r^l \chi_r. \quad (26)$$

Die Koeffizienten α_r^l sind von der Wellenzahl abhängig und müssen bei der Bildung der Amplitudenfunktionen mit differenziert werden. Daher wird

$$M_1^l(\xi, \eta, \zeta) = \left(\bar{\chi}_l, \frac{\partial \chi_1}{\partial \xi} \right) = \sum_{j,k} \alpha_l^j \frac{\partial \alpha_1^k}{\partial \xi} (\chi_j, \chi_k) + \sum_{j,k} \alpha_l^j \alpha_1^k \left(\chi_j, \frac{\partial \chi_k}{\partial \xi} \right),$$

oder, wegen Gl. (16) und wegen der normierten Orthogonalität der Funktionen χ_l

$$M_1^l = \sum_l X_l + T_l^l Y_l + R_l^l Z_l + \sum_l \alpha_l^l \frac{\partial \alpha_1^k}{\partial \xi} \quad (27)$$

mit $\sum_l^l = A(1, 2) + A(3, 4) + A(5, 6) + A(7, 8)$,
 $T_l^l = A(1, 3) + A(2, 4) + A(5, 7) + A(6, 8)$,
 $R_l^l = A(1, 5) + A(2, 6) + A(3, 7) + A(4, 8)$,

$$A(p, q) = \left| \frac{\alpha_p^p \alpha_q^q}{\alpha_1^p \alpha_1^q} \right|.$$

Wir beschränken uns zunächst auf den ebenen Fall, indem wir in (20) $\Delta_z = \zeta = -1$ setzen, und berücksichtigen neben der Störung H^1 von (I. 13) noch die Störung H^2 von (I. 16). Ferner nehmen wir an, daß der Fourier-Koeffizient v_{110} so viel kleiner ist als v_{100} , daß wir nur lineare Glieder in v_{110}/v_{100} berücksichtigen müssen⁶. — Die Funktionen χ_5 bis χ_8 liegen bei unserer Wahl von ζ so hoch über den vier ersten Niveaus, daß wir die

Feldemission in diese Zustände nicht zu berücksichtigen brauchen. Im übrigen können wir Koeffizienten und Energiewerte aus I, Ziff. 1 entnehmen. Die Rechnung wollen wir für die Feldrichtungen [100] und [110] durchführen.

Liegt das Feld in Richtung [100], dann ist nach (20) $\Delta_x = \xi$ und $\Delta_y = \eta$ (wegen $\cos \alpha_2 = 0$). η läuft innerhalb der ersten B.-Zone von -2 bis 0 . Wegen der Symmetrie bezüglich des Mittelpunktes der Fläche bei $\eta_0 = -1$ können wir uns auf den Bereich von -1 bis 0 beschränken (vgl. Abb. 1). Die Energiedifferenzen ergeben sich aus (I. 23) zu

$$\begin{aligned} (a) \quad E_2 - E_1 &= 2 \left(\varepsilon_x + \frac{v_{110} v_{100}^2}{\varepsilon_x \varepsilon_y} \right) + o(v_{110}^2), \\ (b) \quad E_3 - E_1 &= 2 \left(\varepsilon_y + \frac{v_{110} v_{100}^2}{\varepsilon_x \varepsilon_y} \right) + o(v_{110}^2), \\ (c) \quad E_4 - E_1 &= 2(\varepsilon_x + \varepsilon_y) + o(v_{110}^2), \end{aligned} \quad (28)$$

woraus sich nach (9) die Phasenfunktionen Ψ_1^r bestimmen. Für die Amplitudenfunktionen erhält man aus (I. 30) unter Benützung der Gl. (27)

$$\begin{aligned} (a) \quad M_1^2 &= -\frac{\varepsilon_y - \varepsilon_x v_{100}}{N} \left(1 + \frac{v_{110}}{\varepsilon_y} - 2 \frac{v_{110} v_{100}^2}{\varepsilon_y \varepsilon_x} \right) + o(v_{110}^2), \\ (b) \quad M_1^3 &= \frac{v_{110} v_{100} \eta \xi}{2 N \varepsilon_y^2 (\varepsilon_x + \varepsilon_y) \varepsilon_x} + o(v_{110}^2), \\ N &= \sqrt{(\varepsilon_y - \varepsilon_x)^2 + \frac{v_{110}^2 \xi^2 \eta^2}{4 \varepsilon_x^2 \varepsilon_y^2}}, \\ (c) \quad M_1^4 &= \frac{v_{110} \eta}{2 \varepsilon_y (\varepsilon_x + \varepsilon_y) \varepsilon_x^2} \left(\frac{v_{100}^2}{\varepsilon_x} - \frac{\xi^2}{\varepsilon_x + \varepsilon_y} \right) + o(v_{110}^2). \end{aligned} \quad (29)$$

Aus (28) und (29) werden nach (9) die Koeffizienten c_l ($l = 2, 3, 4$) berechnet. Bei der Integration über ξ kommt es wesentlich auf das Verhalten um $\xi = 0$, bei der anschließenden Mittelung der Koeffizientenquadrate auf das Verhalten bei kleinen Energielücken an. Die letzte Bedingung ist bei den Übergängen in die zweite Zone bei großen $|\eta|$ ($\gg v_{100}$), bei den Übergängen in die dritte und vierte Zone bei kleinen $|\eta|$ erfüllt. Wir ersetzen daher in (29a) N durch $\varepsilon_y - \varepsilon_x$ und in (29b) und (29c) durch $w/2 = v_{110} \xi \eta / 2 \varepsilon_x \varepsilon_y$. Weiter nähern wir in (29b) und (29c) $\varepsilon_x + \varepsilon_y$ durch $2 \varepsilon_x$ an. Mit der Substitution $\xi = v_{100} \sin z$ lassen sich dann alle Integrale auf den Typ (14) zurückführen, und man erhält die Gln. (30):

$$c_2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{v_{110}}{\varepsilon_y} \right) J_1 \left(\alpha v_{100}^2, 0, 2\alpha v_{100}^2 \frac{v_{110}}{\varepsilon_y} \right) - \frac{v_{110}}{\varepsilon_y} J_3,$$

⁶ In der Dissertation von J. Homilius ist die Rechnung bis zu Gliedern $(v_{110}/v_{100})^2$ durchgeführt.

$$c_3 = -\frac{v_{100}}{2\varepsilon_y} J_0 \left(0, 2\alpha v_{100} \varepsilon_y, 2\alpha v_{100}^2 \frac{v_{110}}{\varepsilon_y} \right), \quad (30)$$

$$c_4 = \frac{v_{100} \eta}{8v_{100} \varepsilon_y} [J_1 (\alpha v_{100}^2, 2\alpha v_{100} \varepsilon_y, 0) - 3 J_3].$$

Für die Berechnung der mittleren Durchlässigkeit der Fläche $\{100\}$ genügt es, dasjenige Koeffizientenquadrat aus (30) allein beizubehalten, welches bei der asymptotischen Darstellung für große α (d. h. kleine Feldstärken F) den kleinsten Exponenten hat. Dies ist nach der Rechnung im Anhang c_2 , abgesehen von einem vernachlässigbar kleinen Gebiet kleiner η -Werte. Die Durchlässigkeit als Funktion von η wird damit, wenn wir im Koeffizienten v_{110} gegen ε_y vernachlässigen,

$$D(\eta) = \left(\frac{\pi}{3} \right)^2 e^{-\frac{I^2(\eta) m a}{|e F| 4 \hbar^2}};$$

$$I(\eta) = 2V_{100} \left(1 + \frac{v_{110}}{\sqrt{\eta^2 + v_{100}^2}} + o(v_{110}^2) \right) \quad (31)$$

und die mittlere Durchlässigkeit mithin

$$\overline{D} = \frac{1}{|\eta_0|} \int_0^{|\eta_0|} (D(\eta) d\eta) = \left(\frac{\pi}{3} \right)^2 e^{-\alpha v_{100}^2 \pi y_0} \int_{y_0}^{\infty} \frac{e^{-y}}{y^2} dy \quad (32)$$

mit $\eta_0 = -1$ als Symmetriepunkt der Fläche $\{100\}$ und mit

$$y = 2\alpha v_{100}^2 \pi \frac{v_{110}}{\sqrt{\eta^2 + v_{100}^2}} + o(v_{110}). \quad (33)$$

Bei der Variabelntransformation in (32) haben wir außerhalb des Exponenten η proportional $1/y$ gesetzt, da der Hauptbeitrag zu dem Integral von der oberen Grenze η_0 herrührt und das Ergebnis der Integration hauptsächlich von der rasch veränderlichen Exponentialfunktion bestimmt wird. Aus demselben Grunde dürfen wir ohne großen Fehler die obere Grenze der y -Integration nach ∞ verschieben. — (32) läßt sich durch den Integral-Logarithmus $\text{Ei}(-y_0)$ darstellen

$$\overline{D} = \left(\frac{\pi}{3} \right)^2 e^{-\alpha v_{100}^2 \pi} [e^{-y_0} + y_0 \text{Ei}(-y_0)],$$

$$\text{Ei}(-y_0) = - \int_{y_0}^{\infty} \frac{e^{-y}}{y} dy. \quad (34)$$

Falls v_{110} sehr klein ist, dann ist y_0 nahezu gleich Null, die eckige Klammer wird daher fast 1, da $\lim_{y_0 \rightarrow 0} [y_0 \text{Ei}(-y_0)] = 0$ ist. Damit geht Gl. (34) in die bereits früher für das einfache cos-Potential abgeleitete Gl. (23) über. Falls jedoch $y_0 \gg 1$ ist, läßt

sich die eckige Klammer von (34) zweckmäßig folgendermaßen darstellen:

$$e^{-y} + y \text{Ei}(-y) = \frac{h(y)}{y} e^{-y} \quad (35)$$

mit der semikonvergenten Reihe

$$h(y) = 1 - \frac{2!}{y} + \frac{3!}{y^2} - \frac{4!}{y^3} + \dots \quad (36)$$

Die Durchlässigkeit nimmt dann folgende Gestalt an:

$$D_{\{100\}}^{[100]} = d_{\{100\}}^{[100]} \left(\frac{I^2(\infty) m a}{|e F| 4 \hbar^2} \right)^{-2} e^{-\frac{I^2(\eta_0) m a}{|e F| 4 \hbar^2}};$$

$$d_{\{100\}}^{[100]} = \pi^2 \frac{\sqrt{1 + v_{100}^2}}{18 v_{100}} h(y_{00}) \quad (37)$$

$$(y_{00} \equiv y_0 \text{ für } \alpha_1 = 0, \text{ also } F_x = F).$$

$I(\eta_0)$ stellt hierin nach (31) die minimale Ionisierungsenergie auf der $\{100\}$ -Grenzfläche dar, $I(\infty)$ eine ebenfalls aus (31) abgeleitete Rechengröße, die aus $I(\eta)$ durch den Limes $\eta \rightarrow \infty$ gewonnen wird.

Um auch für ein in $[110]$ -Richtung angelegtes Feld die Durchlässigkeit zu ermitteln, müssen wir ganz analog zu dem eben behandelten Fall vorgehen. Der Hauptunterschied besteht darin, daß neben $\Delta_x = \xi/\sqrt{2}$ nach Gl. (20) auch $\Delta_y = \eta + \xi/\sqrt{2}$ eine Funktion von ξ ist. Die Formeln verändern sich dadurch in einigen Punkten. Gehen wir jedoch schließlich zu derjenigen Durchlässigkeit über, welche die kleinste Exponentialfunktion besitzt und mitteln in derselben Weise wie in Gl. (32), dann erhalten wir Formeln, welche genau (34) und (37) gleichen, wenn wir nur an Stelle der Feldstärke F deren Komponente in der x -Richtung einführen. Das bedeutet, daß wir für verschwindende v_{110} die alte Gl. (23) erhalten, für große y_0 dagegen

$$D_{\{100\}}^{[110]} = d_{\{110\}}^{[110]} \left(\frac{I^2(\infty) m a \sqrt{2}}{|e F| 4 \hbar^2} \right)^{-1} e^{-\frac{I^2(\eta_0) m a}{|e F| 4 \hbar^2}};$$

$$d_{\{110\}}^{[110]} = d_{\{100\}}^{[100]} \frac{h(y_{00} \sqrt{2})}{h(y_{00})}. \quad (38)$$

Die so berechnete Durchlässigkeit ist sowohl die der Fläche $\{100\}$ wie auch der Fläche $\{010\}$, denn beide werden in gleicher Weise unter dem Winkel $\alpha_1 = \alpha_2 = \pi/4$ angelaufen. Damit erhalten wir gemäß Gl. (25) die zeitlichen Feldemissions-Wahrscheinlichkeiten:

$$w_{[100]} = \frac{e F a}{\hbar} D_{\{100\}}^{[100]},$$

$$w_{[110]} = \frac{e F a}{\hbar} \sqrt{2} D_{\{100\}}^{[110]}. \quad (39)$$

Im praktischen Fall wird v_{110} keineswegs so klein gegen v_{100} sein, daß man die quadratischen Glieder in v_{110} völlig vernachlässigen kann, wie wir dies getan haben. Doch wird dadurch das allgemeine Bild der Richtungsabhängigkeit wie auch die Größe der zur Feldemission benötigten Feldstärken nicht wesentlich beeinflußt werden. Insbesondere wird der Einfluß der Übergänge in die höheren Zonen, also in die dritte und vierte, auch dann vernachlässigbar klein bleiben gegen die Übergänge in die zweite, wenn v_{110} nicht kleiner als etwa $v_{100}/2$ ist. Diese Übergänge kommen, wie die Formeln (30) zeigen, nur für kleine η in Betracht, d. h. gerade in den Ecken der ersten B.-Zone, wo außer der zweiten auch noch die dritte und vierte Zone in einem Punkt mit der ersten zusammenhängen. Dies bedeutet natürlich eine Erleichterung der Feldemission in den Ecken der Zonen, insbesondere, wenn das Feld die Richtung [110] besitzt. Die quantitative Durchrechnung zeigt jedoch, daß diese Erleichterung vernachlässigbar klein bleibt.

4. Dreifache Störung beim Gitter F_c

Zur Behandlung des dreidimensionalen, rein kubischen Gitters legen wir die Energie-Eigenwerte und Lösungen aus (I. 39) und (I. 40) zugrunde. Wie im zweidimensionalen Fall sind es die Übergänge von der ersten in die zweite B.-Zone, welche für die Feldemission fast ausschließlich verantwortlich sind, und wir wollen daher nur diese berechnen. Der Energiesprung zwischen der ersten und zweiten Zone ist nach (I. 39)

$$E_2 - E_1 = 2\varepsilon_x + 2\frac{v_{100}^2}{\varepsilon_x} \left(\frac{v_{110}}{\varepsilon_y} + \frac{v_{110}}{\varepsilon_z} + \frac{v_{111}v_{100}}{\varepsilon_y\varepsilon_z} \right) + o(v_{110}^2, v_{111}^2). \quad (40)$$

Die Phasenfunktion folgt hieraus in üblicher Weise nach Gl. (9). Die Amplitudenfunktion ergibt sich aus Gl. (27) unter Vernachlässigung linearer Glieder in v_{110} und v_{111} zu $-X_1$. Hat das Feld die Richtung [100], dann ist nach Gl. (20) lediglich Δ_x von ξ abhängig, und wir erhalten mit der Substitution $\xi = v_{100} \sin z$

$$c_2(\eta, \zeta) = \frac{1}{2} J_1 \left[\alpha v_{100}^2, 0, 2\alpha v_{100}^2 \left(\frac{v_{110}}{\varepsilon_y} + \frac{v_{110}}{\varepsilon_z} + \frac{v_{111}v_{100}}{\varepsilon_y\varepsilon_z} \right) \right]. \quad (41)$$

Die asymptotische Auswertung nach den Formeln des Anhangs liefert

$$D(\eta, \zeta) = \left(\frac{\pi}{3} \right)^2 e^{-\frac{I^2(\eta, \zeta)}{|eF_x|^4} \frac{ma}{\hbar^2}}, \quad (42)$$

$$I(\eta, \zeta) = 2V_{100} \left[1 + \frac{v_{110}}{\varepsilon_y} + \frac{v_{110}}{\varepsilon_z} + \frac{v_{111}v_{100}}{\varepsilon_y\varepsilon_z} + o\left(v_{110}^2, v_{111}^2\right) \right].$$

Für die Feldrichtungen [110] und [111] ergeben sich nach Gl. (20) Δ_y und Δ_z von ξ abhängig, jedoch wird das Integral (41) durch diese zusätzliche ξ -Abhängigkeit nur unwesentlich geändert, da der Hauptbeitrag von der Stelle $\xi = 0$, also von der {100}-Ebene herrührt. Deshalb ergeben sich auch für die [110]- und [111]-Richtungen des Feldes Formeln analog zu (41) und (42), wenn wir nur in den Koeffizienten α an Stelle des Feldes F die Komponenten des Feldes parallel zu [100]-Richtung, also F_x einführen. ε_y und ε_z sind dabei an der Stelle $\xi = 0$ zu nehmen.

Die Durchlässigkeit D nach Gl. (42) haben wir nun über die {100}-Grenzfläche der ersten B.-Zone zu mitteln. Es genügt, wenn wir bei dieser Mittelung die Parameter η und ζ von 0 bis -1 laufen lassen. Wir erhalten analog zum vorigen Abschnitt bei der ersten Mittelung ($\eta_0 = -1$)

$$\begin{aligned} \bar{D}(\zeta) &= \frac{1}{|\eta_0|} \int_0^{|\eta_0|} D(\eta, \zeta) d\eta \\ &= \left(\frac{\pi}{3} \right)^2 e^{-\alpha v_{100}^2 \left(1 + 2 \frac{v_{110}}{\varepsilon_z} \right) \pi} \cdot y_0 \int_{y_0}^{\infty} \frac{e^{-y}}{y^2} dy \end{aligned} \quad (43)$$

mit der Substitution

$$y = 2\alpha v_{100}^2 \pi \frac{\gamma'}{\sqrt{\eta^2 + v_{100}^2}}, \quad \gamma' = v_{110}^2 + v_{111}^2 \frac{v_{100}}{\varepsilon_z} \quad (44)$$

das Ergebnis $[(y_0 = y(\eta_0), \varepsilon_y^0 = (\varepsilon_y)_{\eta=\eta_0})]$

$$\begin{aligned} \bar{D}(\zeta) &= \left(\frac{\pi}{3} \right)^2 \frac{h(y_0)}{y_0} \\ &\cdot \exp \left\{ \alpha v_{100}^2 \pi \left(1 + 2 \frac{v_{110}}{\varepsilon_z} + 2 \frac{v_{110}}{\varepsilon_y^0} + 2 \frac{v_{111}v_{100}}{\varepsilon_y^0\varepsilon_z} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (45)$$

Die Funktion $h(y_0)$ ist in (35) definiert. Bei der Mittelung über ζ vernachlässigen wir die verhältnismäßig geringfügige Abhängigkeit des Faktors $h(y_0)/y_0$ von ζ , indem wir für ζ den Wert $\zeta_0 = -1$ einsetzen, von dem der Hauptbeitrag zu dem Mittelwert herrührt. Wir können dann bilden:

$$\begin{aligned} \bar{\bar{D}} &= \frac{1}{|\zeta_0|} \int_0^{|\zeta_0|} D(\zeta) d\zeta \\ &= \left(\frac{\pi}{3} \right)^2 \frac{h(y_0)}{y_0} e^{-\alpha v_{100}^2 \left(1 + 2 \frac{v_{100}}{\varepsilon_y} \right) \pi} \cdot z_0 \int_{z_0}^{\infty} \frac{e^{-z}}{z^2} dz \end{aligned} \quad (46)$$

mit

$$z = 2\alpha v_{100}^2 \pi \frac{\gamma}{\sqrt{\zeta^2 + v_{100}^2}}, \quad \gamma = v_{110} + v_{111} \frac{v_{100}}{\varepsilon_y^0}. \quad (47)$$

Dies liefert wie oben $[z_0 = z(\zeta_0) = y_0, \varepsilon_z^0 = (\varepsilon_z)\zeta = \zeta_0 = \varepsilon_y^0]$:

$$\bar{D} = \left(\frac{\pi h (z_0)^2}{3 z_0} \right) e^{-\alpha v_{100}^2 \left(1 + 4 \frac{v_{110}}{\varepsilon_z^0} + 2 \frac{v_{111} v_{100}}{(\varepsilon_z^0)^2} \right) \pi} \quad (48)$$

oder schließlich, wenn $z_0 \gg 1$:

$$D_{\{100\}}^{[xyz]} = g^{[xyz]} \left(\frac{I_\infty^2 m a}{e F_x 4 \hbar^2} \right)^2 e^{-\frac{I_\infty^2 m a}{|e F|_x \hbar^2}},$$

$$g^{[xyz]} = (1 + v_{100}^2) \left(\frac{\pi h (z_0)^2}{6 \gamma} \right)^2. \quad (49)$$

$I_0 = I(\eta_0, \zeta_0)$ ist die Ionisierungsenergie, Gl. (42), in der Mitte der $\{100\}$ -Grenzfläche der B.-Zonen; I_∞ stellt eine aus $I(\eta, \zeta)$ durch den Limes $\eta \rightarrow \infty$, $\zeta \rightarrow \infty$ abgeleitete Rechengröße dar. Als Formeln für die zeitliche Emissionswahrscheinlichkeit bei den drei speziellen Feldrichtungen ergeben sich mit (49) schließlich:

$$w_{[100]} = \frac{e F a}{h} D_{\{100\}}^{[100]}, \quad w_{[110]} = \frac{e F a}{h} \sqrt{2} D_{\{100\}}^{[111]},$$

$$w_{[111]} = \frac{e F a}{h} \sqrt{3} D_{\{100\}}^{[111]}. \quad (50)$$

5. Folgerungen

Die zur Feldemission erforderliche kritische Feldstärke wird in erster Linie durch den Exponenten in (49) bestimmt. Unterschreitet nämlich der Betrag des Exponenten einen kritischen Wert, so setzt Feldemission ein. Da der Exponent nur von der Komponente des Feldes senkrecht zur $\{100\}$ -Würfel- fläche abhängt, wird man, um mit einer in $[111]$ gerichteten Feldstärke Emission zu erzielen, ein um den Faktor $\sqrt{3}$ größeres Feld anzulegen haben, als wenn dieses die Richtung $[100]$ hat; für die Richtung $[110]$ ist ein um den Faktor $\sqrt{2}$ größeres Feld als für $[100]$ erforderlich. Als Polardiagramm der kritischen Feldstärke erhält man so, wie dies schon früher von Franz² aus dem eindimensionalen Modell erschlossen wurde, einen Würfel, und man darf ebenso wie dort weiter folgern, daß bei einem nicht rein kubischen Kristall das Polardiagramm der kritischen Feldstärke aus dem Bild der B.-Zone des Kristallgitters dadurch hervorgeht, daß man die Begrenzungsflächen unter Wahrung der Symmetrieverhältnisse verschiebt. Die feldabhängigen Koeffizienten der e -Funktion in (49) stellen eine Korrektur gegenüber (23) dar, die bei einer genauen quantitativen

Diskussion eine Abrundung des Polardiagramms an den Kanten und Ecken zur Folge hat, die allerdings nur einige Prozent beträgt. Solange keine höhere Meßgenauigkeit erzielt werden kann, ist man damit berechtigt, einfach die Zenersche Formel mit der etwa in (23) und (25) angegebenen räumlichen Modifikation zu verwenden.

Die Berechnung der Durchschlagsfestigkeit nach der Feldemissionstheorie für die verschiedenen kubischen Gittertypen wird in einer folgenden Arbeit durchgeführt werden. Dort werden auch den Übergang von den Formeln der Zenerschen Art zu den praktisch richtigeren Formeln der von Shockley⁴ angegebenen Art durchführen.

Mathematischer Anhang

Die in der Arbeit vorkommenden Integrale sind vom Typ

$$J_n(k, l, m) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{\mathfrak{C}0^n z} e^{i[k(\mathfrak{C}0 z \mathfrak{C}0 z + z) + l \mathfrak{C}0 z + m z]}. \quad (1)$$

Hinreichend für ihre Konvergenz ist, daß bei nicht negativem, ganzen n die Parameter k, l, m reell sind; $J_0(0, 0, m)$ sei ausgenommen. In einigen Spezialfällen lassen sich die Integrale durch bekannte Funktionen ausdrücken; so ist z. B.

$$(a) \quad J_0(k, 0, m) = i \frac{\pi}{2} H_{-i \frac{k+m}{2}}^{(1)}(ik),$$

$$(b) \quad J_0(0, l, m) = i \pi H_{-i m}^{(1)}(il),$$

$$(c) \quad J_1(0, l, 0) = \pi e^{-l}, \quad (2)$$

$$(d) \quad J_1(0, 0, m) = \frac{2 \pi e^{-\frac{m}{2}}}{1 + e^{-m \pi}}.$$

Mit Hilfe der Identität $1 = \mathfrak{C}0^2 z - \mathfrak{C}0 z^2$ und partieller Integration erhalten wir für (1) bezüglich n eine Rekursion, die es erlaubt, jedes Integral J_n durch J_0 bis J_6 auszudrücken. Es ist

$$(n-1) J_n(k, l, m) = \frac{(n-2)^2 + m^2}{n-2} J_{n-2}$$

$$+ \frac{l m (2n-5)}{(n-2)(n-3)} J_{n-3}$$

$$+ \frac{4 k m (n-3)^2 + l^2 (n-2)(n-4)}{(n-4)(n-3)(n-2)} J_{n-4}$$

$$+ \frac{2 k l (2n-7)}{(n-3)(n-4)} J_{n-5} + \frac{4 k^2}{n-4} J_{n-6}. \quad (3)$$

Dabei ist das Argument der Integrale auf der rechten Seite gleich demjenigen des Integrals auf der linken Seite.

Da für unsere Zwecke k oder l stets groß ($\gg 1$) angenommen werden kann, so genügt es, sich auf asymptotische Darstellungen zu beschränken. Für große k oder l liegt die Stelle stationärer Phase bei

$$z = i \left(\frac{\pi}{2} - \left(\frac{n}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \text{ bzw. bei } z = i \left(\frac{\pi}{2} - \left(\frac{n}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \right);$$

der Hauptbeitrag des Integrals (1) wird somit durch die Umgebung von $z_0 = i \frac{\pi}{2}$ bestimmt. Gehen wir mit der Substitution

$$z = i \frac{\pi}{2} + w \quad (4)$$

in (1) ein, so erhalten wir

$$J_n(k, l, m) = \frac{e^{-(k+m) \frac{\pi}{2}}}{i^n} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-l \Im w} w - i (k \Im w \Im w - kw - mw)}{\Im w^n} dw. \quad (5)$$

Für großes k folgt hieraus

$$J_n(k, l, m) = \frac{e^{-(k+m) \frac{\pi}{2} - l}}{i^n} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i \frac{2k}{3} w^3}}{w^n} \tilde{f}_n(w; k, l, m) dw \quad (6)$$

mit dem Faktor

$$\tilde{f}_n(w; k, l, m) = \frac{e^{-S_k}}{(1+P)^n} \text{ mit } P = \frac{w^2}{3!} + \frac{w^4}{5!} + \dots, \quad (7)$$

$$S_k = i 4k w^4 \left\{ \frac{(2w)^2}{5!} + \frac{(2w)^4}{7!} + \dots \right\} - i m w + l \left\{ \frac{w^2}{2!} + \frac{w^4}{4!} + \dots \right\}.$$

Durch die Substitution

$$w = \varepsilon i^{-\frac{1}{3}} \tau^{\frac{1}{3}}, \quad \varepsilon = \left(\frac{3}{2k} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (8)$$

wird in (6) der Integrationsweg in der w -Ebene so verlegt, daß er in der τ -Ebene, von $+\infty$ kommend, den Nullpunkt im mathematisch positiven Sinne umläuft und nach $+\infty$ zurückkehrt (Abb. 2.)

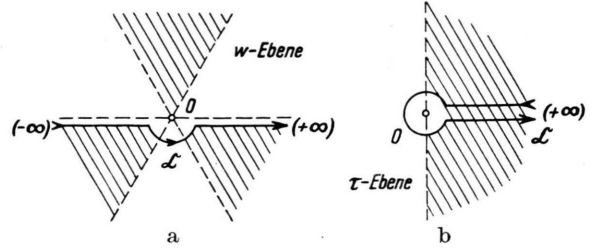


Abb. 2. Integrationsweg \mathcal{C} in der w -Ebene (a) und in der τ -Ebene (b). Konvergenzgebiete der Integrale $J_n(k, l, m)$ sind durch Schraffierung gekennzeichnet.

Aus (6) wird dann

$$J_n(k, l, m) = \frac{e^{-(k+m) \frac{\pi}{2} - l}}{3i^{\frac{2n+1}{3}}} \left(\frac{2k}{3} \right)^{\frac{n-1}{3}} \cdot \int_{+\infty}^{(0+)} \frac{e^{-\tau}}{\tau^{\frac{n+2}{3}}} \tilde{f}_n(\tau; k, l, m) d\tau, \quad (9)$$

wenn wir unter \tilde{f}_n die aus (7) und (8) folgende Entwicklung von \tilde{f}_n verstehen. Mit der Integraldarstellung der reziproken Γ -Funktion

$$\int_{+\infty}^{(0+)} \frac{e^{-\tau}}{\tau^{s+1}} d\tau = \frac{2\pi i (-1)^s}{\Gamma(s+1)} \quad (10)$$

erhalten wir als Ergebnis:

$$J_n(k, l, m) = A_n k^{\frac{n-1}{3}} f_n(k, l, m) e^{-k+m \frac{\pi}{2} - l}, \quad (k \gg 1; \quad l, m \ll k); \quad A_n = \left(\frac{2}{3} \right)^{\frac{n+2}{3}} \frac{\pi}{\Gamma\left(\frac{n+2}{3}\right)}; \quad (11)$$

$$f_n(k, l, m) = 1 + \varepsilon m \frac{\Gamma\left(\frac{n+2}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+1}{3}\right)} + \frac{\varepsilon^2}{2!} \left(\frac{n+2}{5} + l + m^2 \right) \frac{\Gamma\left(\frac{n+2}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{3}\right)} + \frac{\varepsilon^3}{3!} m \left(\frac{3n+8}{5} + 3l + m^2 \right) \frac{n-1}{3} + o(\varepsilon^2).$$

Die Werte für A_n und das Viertel ihrer Quadrate sind Tab. 1 zu entnehmen.

n	A_n	$a_n = A_n^2/4$	B_n	$b_n = B_n^2/4$
1	2,0944	1,0966	3,1416	2,4674
2	2,0489	1,0495	2,5066	1,5708
3	1,7705	0,7837	1,5708	0,6169
4	1,3963	0,4874	0,8355	0,1745
5	1,0245	0,2624	0,3927	0,0385 ⁴
6	0,7082	0,1254	0,1671	0,0069 ⁸¹
7	0,4654	0,0541 ⁵	0,0654 ⁵	0,0010 ⁷⁰⁹

Tab. 1.

Für große l folgt aus (5) die Darstellung

$$J_n(k, l, m) = \frac{e^{-(k+m) \frac{\pi}{3} - l}}{i^n} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-\frac{l}{2} w^2}}{w^n} \tilde{g}_n(w; k, l, m) dw \quad (12)$$

mit dem Faktor

$$\tilde{g}_n(w; k, l, m) = \frac{e^{-S_l}}{(1+P)^n}, \quad (13)$$

$$S_l = i \frac{k}{2} \left\{ \frac{(2w)^3}{3!} + \frac{(2w)^5}{5!} + \dots \right\} - imw + lw^2 \left\{ \frac{w^2}{4!} + \frac{w^4}{6!} + \dots \right\}.$$

und P wie in (7). Durch die Substitution

$$w = \delta \tau^{1/2}, \quad \delta = \left(\frac{2}{l} \right)^{1/2} \quad (14)$$

wird auch hier der Integrationsweg im Sinne von Abb. 2b in die τ -Ebene verlegt. Das neue Integral

$$J_n(k, l, m) = \frac{e^{-(k+m)\frac{\pi}{2}-l}}{2i^n} \left(\frac{l}{2} \right)^{\frac{n-1}{2}} \int_{-\infty}^{(0+)} \frac{e^{-\tau}}{\tau^{\frac{n+1}{2}}} g_n(\tau; k, l, m) d\tau \quad (15)$$

mit der aus (13) durch die Substitution (14) folgenden Funktion \tilde{g}_n wird dann bei Benutzung von (10)

$$J_n(k, l, m) = B_n l^{\frac{n-1}{2}} g_n(k, l, m) e^{-(k+m)\frac{\pi}{2}-l}, \quad (l \gg 1; k, m \ll k); \quad B_n = \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{n+1}{2}} \frac{2\pi}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}; \quad (16)$$

$$g_n(k, l, m) = 1 + \delta m \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} + \frac{\delta^2}{2!} \left(\frac{n+1}{4} + m^2 \right) \frac{n-1}{2} + \left[\frac{\delta^3}{3!} 4k + m \left(\frac{3}{4} n + 1 + m^2 \right) \right] \frac{n-2}{2} \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} + o(\delta^4).$$

Die B_n sind nebst den Vierteln ihrer Quadrate ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt. Die Γ -Funktionen in der Entwicklung von f_n und g_n lassen sich mit Hilfe von

$$z\Gamma(z) = \Gamma(z+1) \text{ mit } \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} = 1,772454, \\ \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) = 2,678938 \text{ und } \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) = 1,354118 \text{ leicht be-}$$

rechnen. Man überzeugt sich mühelos, daß die Entwicklung des Integrals (2b), die als Spezialfall mit $n = k = 0$ aus (16) gewonnen wird, mit der bekannten asymptotischen Darstellung der Hankel-Funktion übereinstimmt.

Lichtelektrische Untersuchungen über die elektronische Wechselwirkung zwischen einer Platinoberfläche und adsorbierten Wasserstoff- bzw. Sauerstoffatomen und -molekeln sowie N_2O -Molekeln*

Von R. SUHRMANN und W. SACTLER**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforsch. 9a, 14—27 [1954]; eingegangen am 7. September 1953)

Die Veränderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit einer Platinfolie bei Elektronenbombardement und Adsorption von Wasserstoff, Sauerstoff und Distickstoffmonoxyd wird untersucht unter Ermittlung des Elektronenaustrittspotentials Φ und der Mengenkonzstante M . Aus der Veränderung von Φ und M wird auf den Adsorptionszustand der Fremdmolekeln und die Art der elektronischen Wechselwirkung zwischen ihnen und der Metalloberfläche geschlossen.

I. Problemstellung

Während die Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat bei der durch van der Waalsche Kräfte bewirkten Adsorption nur geringfügig ist, treten bei der *Chemosorption* Adsorptions-

wärmen auf, die in der Größenordnung der bei der chemischen Bindung beobachteten Energiebeträge liegen, die also durch eine elektronische Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat erklärt werden müssen, ähnlich der beim Zustandekommen

* Auszugsweise wurde über die Ergebnisse dieser Arbeit berichtet auf der Diskussionstagung der Deutschen Bunsengesellschaft, Berlin 1952, und auf dem

International Symposium on the Reactivity of Solids, Gothenburg 1952.

** Jetzt Koninklijke Shell Laboratorium, Amsterdam.