

Zur Theorie der inneren Feldemission

Von JOSEF KAMPHUSMANN

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Münster
(Z. Naturforschg. **14a**, 165—171 [1959]; eingegangen am 20. September 1958)

Bei der quantenmechanischen Behandlung der inneren Feldemission stört der Potentialanteil $e \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r}$ des elektrischen Feldes $\vec{\mathcal{E}}$ die Periodizität der SCHRÖDINGER-Gleichung. Deswegen muß man, um sie durch eine Entwicklung nach Houstonschen Funktionen lösen zu können, ein unendliches Grundgebiet wählen. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, wie man diese Bedingung vermeiden kann. Nimmt man nämlich statt der Houstonschen Funktionen Wellenpakete aus Blochschen Funktionen zu einem endlichen Grundgebiet, die sich als Ganzes nach der klassischen Beschleunigungsgleichung für den Impuls durch den Wellenzahlraum bewegen, so ist es möglich, hiermit den nichtperiodischen Potentialanteil $e \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r}$ zu eliminieren. Es werden Determinantenwellenfunktionen für das Vielelektronenproblem angesetzt. Dabei ergibt sich, daß in dieser Näherung die innere Feldemission ein Eielektronenvorgang ist. Geht man in den Ergebnissen wieder zu einem unendlichen Grundgebiet über, so erhält man genau die Houstonsche Theorie.

In der Theorie der inneren Feldemission geht man gewöhnlich aus von der Eielektronen-SCHRÖDINGER-Gleichung¹,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) + e \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r} + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \right\} \varphi(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (1)$$

in welcher $V(\mathbf{r})$ das gitterperiodische Potential eines Elektrons im Kristall, e der Betrag der Elektronenladung und $\vec{\mathcal{E}}$ die von außen angelegte elektrische Feldstärke bedeutet, die als räumlich und zeitlich konstant angenommen wird. Gl. (1) wird näherungsweise von den Houstonschen Funktionen²

$$\varphi^H = \chi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \exp \left\{ i \mathbf{R} \cdot \vec{r} - \frac{i}{\hbar} \int^t \varepsilon(\mathbf{R}(t')) dt' \right\} \quad (2)$$

gelöst, und zwar um so besser, je weniger die Bloch-Faktoren $\chi(\mathbf{f}, \mathbf{r})$ von der Wellenzahl \mathbf{f} abhängen. Der zeitabhängige Wellenzahlvektor \mathbf{R} ist definiert durch

$$\mathbf{R}(t) = \mathbf{f} - \frac{e \vec{\mathcal{E}}}{\hbar} t = \mathbf{f} - \dot{\mathbf{f}} t. \quad (3)$$

Die exakte Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung (1) entwickelt man nun nach Houstonschen Funktionen

$$\varphi = \sum_{\lambda, \mathbf{f}'} a_{\lambda}(\mathbf{f}', t) \varphi_{\lambda}^H(\mathbf{f}', \mathbf{r}, t), \quad (4)$$

wobei der Index λ die Bänder numeriert, setzt in (1) ein und bestimmt auf die übliche Weise die zeitliche Ableitung der Entwicklungskoeffizienten mit der Anfangsbedingung, daß zur Zeit $t=0$ nur das Valenzband ($\lambda=0$) besetzt ist, zu

$$\dot{a}_{\lambda}(\mathbf{f}, t) = \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int^t [\varepsilon_{\lambda}(\mathbf{R}(t')) - \varepsilon_0(\mathbf{R}(t'))] dt' \right\} \cdot \int \chi_{\lambda}^*(\mathbf{R}(t), \mathbf{r}) \hat{\mathbf{f}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \chi_0(\mathbf{R}(t), \mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}. \quad (5)$$

Die Auswertung dieser Gleichung interessiert uns hier nicht (vgl. dazu Anm.¹), vielmehr soll auf einen möglichen Einwand gegen die vorliegende Theorie eingegangen werden, der die Wahl der Houstonschen Funktionen zur Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung (1) betrifft. Bekanntlich erhält man die Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung für ein Kristallelektron ohne äußeres Feld in der Blochschen Form, wenn man das Problem in einem gewissen Periodizitätskubus betrachtet und verlangt, daß die Lösungen periodisch sind mit diesem Kubus als Grundgebiet. Es ergibt sich dann ein diskretes Spektrum von erlaubten \mathbf{f} -Werten. Dieses Vorgehen ist bei der Behandlung der inneren Feldemission nicht möglich, da das Potential des äußeren elektrischen Feldes im Gegensatz zum Kristallpotential nicht periodisch ist. Die Schwierigkeit äußert sich auch darin, daß die Beschleunigungsgleichung (3) nicht mit einem diskreten \mathbf{f} -Spektrum verträglich ist. Man kann nun zwar den Periodizitätskubus sehr groß wählen und damit das \mathbf{f} -Spektrum praktisch kontinuierlich machen, dies ist jedoch kein Ausweg aus der Frage, ob eine SCHRÖDINGER-Gleichung mit äußerem Feld überhaupt Lösungen vom Blochschen Typus zuläßt.

Hält man an einer diskreten Verteilung der erlaubten \mathbf{f} -Werte fest, so kann Volz³ zwar zeigen, daß die Wellenfunktion der Gesamtheit der Valenzelektronen beim Einschalten des elektrischen Feldes einen Faktor $e^{i \mathbf{R} \cdot \vec{r}}$ annimmt, wo \mathbf{R} sich gemäß

¹ Vgl. W. FRANZ, Handb. d. Physik, herausgeg. v. S. FLÜGGE, Berlin 1956, Bd. 27, S. 209 ff.

² W. V. HOUSTON, Phys. Rev. **57**, 184 [1940].

³ H. VOLZ, Z. Phys. **138**, 330 [1954].



(3) zeitlich ändert und \mathfrak{R} die Schwerpunktskoordinate ist, für die Gesamtenergie des Valenzbandes erhält er jedoch das merkwürdige Resultat, daß diese sich zeitlich periodisch ändert mit einer Schwingungsdauer, die gleich ist der Zeit, die ein Elektron braucht, um nach (3) von einem erlaubten \mathfrak{k} -Wert zum nächsten weiterzurücken. Diese Zeit ist aber wegen der willkürlichen Wahl des Grundgebietes völlig zufällig.

Es erscheint daher angebracht, zu untersuchen, ob es möglich ist, die geschilderten Schwierigkeiten zu umgehen.

1. Vielelektronenansatz und Lösung mit Hilfe von Wellenpaketen

Der HAMILTON-Operator einer Gesamtheit von N Elektronen in einem Kristall, dem das periodische Gitterpotential $V(\mathbf{r})$ zukommt, unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes \mathfrak{F} lautet

$$H = H_0 + \sum_{i=1}^N e \mathfrak{F} \cdot \mathbf{r}_i \quad (6)$$

mit

$$H_0 = \sum_{v=1}^N \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_v} \right)^2 + V(\mathbf{r}_v) \right] + \sum_{\mu < \nu}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|} \quad (7)$$

Die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\left\{ H_0 + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \right\} \Phi = 0 \quad (8)$$

wird nach der Eielektronenapproximation gelöst durch eine Determinante aus Eielektronenwellenfunktionen, welche Lösungen der Fock'schen Gleichungen

$$H_F \psi_n^B = \varepsilon_n \psi_n^B \quad (9)$$

sind⁴.

Wir wählen für die ψ_n^B Funktionen vom BLOCH'schen Typus

$$\psi_n^B = \chi_n(\mathfrak{k}, \mathbf{r}) e^{i\mathfrak{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (10)$$

Dem Valenzband ordnen wir die N Eigenlösungen von (9) mit den tiefsten Eigenwerten zu; die zugehörigen BLOCH-Faktoren nennen wir $v(\mathfrak{k}, \mathbf{r})$. Das Valenzband besitzt also N Zustände. Ferner benötigen wir noch die Eigenlösungen des Fock-Operators mit den höheren Eigenwerten, um die Zustände des Leitungsbandes darzustellen. Da wir BLOCH'sche Funktionen verwenden, die in jeder Elementarzelle eine kleine Amplitude haben, begehen wir keinen großen Fehler, wenn wir für alle Eigenfunktionen denselben Fock-Operator, der die Dichteverteilung der Valenz-

elektronen enthält, nehmen (vgl. dazu Anm.⁴, S. 314).

Die Wellenzahl \mathfrak{k} kann N verschiedene Werte annehmen; wir wollen mit reduzierten Wellenzahlvektoren rechnen, dann liegen diese N -Werte in der ersten BRILLOUIN-Zone des reziproken Gitters. Jedem \mathfrak{k} -Wert kommt das Volumen $(2\pi)^3/V^*$ zu, wenn V^* das Volumen des Grundgebietes im räumlichen Gitter bedeutet. Die Energie $\varepsilon(\mathfrak{k})$ der Eielektronenwellenfunktionen ist als mehrwertige Funktion von \mathfrak{k} erklärt, deren Wertevorrat in Bändern angeordnet werden kann. Die Funktionen $\chi(\mathfrak{k}, \mathbf{r})$ besitzen die Periodizität des räumlichen Gitters, die Funktionen $\psi^B = \chi(\mathfrak{k}, \mathbf{r}) e^{i\mathfrak{k} \cdot \mathbf{r}}$ die des reziproken Gitters. Ferner sind die ψ^B als Lösungen eines hermiteschen Operators orthogonal zueinander, wenn sie zu verschiedenen Eigenwerten, d. h. zu verschiedenen Bändern oder Wellenzahlvektoren gehören. Sie sollen auf eins normiert sein:

$$\int_{V^*} \psi_l^{*B} \psi_n^B d^3\mathbf{r} = \delta_{ln} \quad (11)$$

Um nun die SCHRÖDINGER-Gleichung mit Feld zu behandeln, bilden wir aus den BLOCH'schen Funktionen (10) Wellenpakete, die sich gemäß der Beschleunigungsgleichung (3) als Ganzes mit gleichförmiger Geschwindigkeit durch den Wellenzahlraum bewegen⁵

$$\psi_n(\mathfrak{k}_m, \mathbf{r}, t) = \sum_{\nu} G(\mathfrak{k}_\nu - \mathfrak{k}_m + \mathfrak{k} t) \chi_n(\mathfrak{k}_\nu, \mathbf{r}) \exp(i\mathfrak{k}_\nu \cdot \mathbf{r}) \quad (12)$$

Die Summation erstreckt sich über alle \mathfrak{k}_ν -Werte, die in der ersten BRILLOUIN-Zone liegen. Gl. (12) beschreibt ein Elektron, welches ohne elektrisches Feld, bzw. zur Zeit $t = 0$ im Band Nr. n mit einer Wellenzahl \mathfrak{k}_m angetroffen wird. Die Funktion $G(\mathfrak{k})$ soll die Periodizität des reziproken Gitters besitzen.

Wir untersuchen zunächst Orthogonalität und Normierung der Funktionen (12). Wellenpakete, die zu Funktionen verschiedener Bänder gehören, sind orthogonal zueinander, wie man sofort sieht:

$$\int_{V^*} \psi_1^* \psi_2 d^3\mathbf{r} = \sum_{\mu, \nu} G^*(\mathfrak{k}_\mu - \mathfrak{k}_{m_1} + \mathfrak{k} t) G(\mathfrak{k}_\nu - \mathfrak{k}_{m_2} + \mathfrak{k} t) \cdot \int \chi_1^*(\mathfrak{k}_\mu, \mathbf{r}) \chi_2(\mathfrak{k}_\nu, \mathbf{r}) \exp[i(\mathfrak{k}_\nu - \mathfrak{k}_\mu) \cdot \mathbf{r}] d^3\mathbf{r} = 0 \quad (13)$$

Anders ist es, wenn wir zwei Wellenpakete betrachten, die beide aus den Funktionen desselben Bandes zusammengesetzt sind, sich aber in den Ausgangs-

⁴ siehe F. SEITZ, The Modern Theory of Solids, McGraw-Hill, New York 1940, S. 243 ff.

⁵ Vgl. dazu H. JONES u. C. ZENER, Proc. Roy. Soc., Lond. **144**, 101 [1934].

wellenzahlen unterscheiden. Wir erhalten dann

$$\int_{V^*} \psi^*(\mathbf{f}_1, \mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{f}_2, \mathbf{r}, t) = \sum_{\mu} G^*(\mathbf{f}_{\mu} - \mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_2) G(\mathbf{f}_{\mu} - \mathbf{f}_2 + \mathbf{f}_1). \quad (14)$$

Dies braucht nicht zu verschwinden und auch nicht zeitunabhängig zu sein, da wir über die Funktion $G(\mathbf{f})$ außer ihrer Periodizität nichts vorausgesetzt haben.

Zunächst ist zu verlangen, daß das Ergebnis (14) von der Wahl des Grundgebietes unabhängig ist; wir erreichen dies, indem wir durch die Beziehung

$$G(\mathbf{f}) = \sqrt{\frac{(2\pi)^3}{V^*}} g(\mathbf{f}) \quad (15)$$

eine neue Funktion $g(\mathbf{f})$ einführen, die für alle Grundgebiete dieselbe sein soll. Nun können wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit für $g(\mathbf{f})$ die in Abb. 1 skizzierte Form annehmen. Zu (14) trägt dann nur der in Abb. 2 schraffierte Bereich bei, in welchem sich die Funktionen überlappen. Der Wert von (14) ist auch nur „im Mittel“ zeitlich konstant, wie man aus Abb. 3 sieht, in der die erlaubten \mathbf{f} -Werte, über die summiert wird, durch äquidistante senkrechte Striche angedeutet werden. Der die rechte Seite von (14) darstellende Umriß bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit über die \mathbf{f} -Werte hinweg; die Länge der Striche ist dann unmittelbar ein Maß für die Beiträge, welche man von den einzelnen Wellenzahlen bei der Summation erhält. Die Schwankung ist nun um so geringer, je dichter die erlaubten \mathbf{f} -Werte liegen, m. a. W. je größer das Grundgebiet ist. Wir wählen dieses in Zukunft so groß, daß (14) als zeitlich konstant angesehen werden darf. Dann kürzen wir folgendermaßen ab:

$$\frac{(2\pi)^3}{V^*} \sum_{\mu} g^*(\mathbf{f}_{\mu} - \mathbf{f}_i) g(\mathbf{f}_{\mu} - \mathbf{f}_j) = K(\mathbf{f}_i - \mathbf{f}_j). \quad (16)$$

Dies ist äquivalent mit der Definition

$$\int_{BZ} g^*(\mathbf{f} - \mathbf{f}_i) g(\mathbf{f} - \mathbf{f}_j) d^3\mathbf{f} = K(\mathbf{f}_i - \mathbf{f}_j), \quad (17)$$

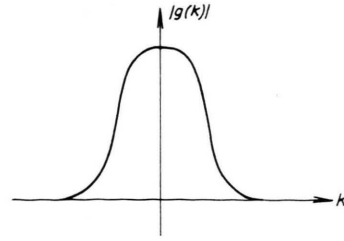


Abb. 1.

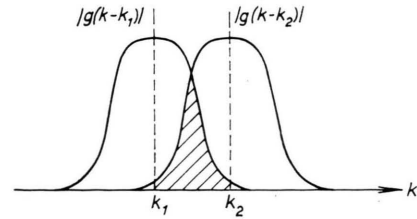


Abb. 2.

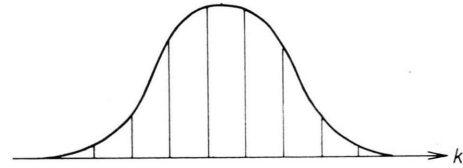


Abb. 3.

in die (16) bei unendlich großem Grundgebiet übergeht. Integriert wird dabei über die erste BRILLOUIN-Zone.

Die Funktion $K(\mathbf{f})$ hat qualitativ den gleichen Verlauf wie $g(\mathbf{f})$. Setzt man

$$K(0) = 1$$

fest, so sind die Funktionen (12) auf eins normiert.

Für die volle Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion setzen wir in Analogie zu HOUSTON

$$\varphi_n(\mathbf{f}, \mathbf{r}, t) = \psi_n(\mathbf{f}, \mathbf{r}, t) \cdot \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \sum_{\nu} \varepsilon_n(\mathbf{f}_{\nu}) \int_0^t |G(\mathbf{f}_{\nu} - \mathbf{f} + \mathbf{f}_t')|^2 dt' \right\}. \quad (18)$$

Schließlich bauen wir in der üblichen Weise Determinantenwellenfunktionen auf:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\mathbf{f}_{m_1}, \mathbf{r}_1, t) & \psi_{n_1}(\mathbf{f}_{m_1}, \mathbf{r}_2, t) & \dots & \psi_{n_1}(\mathbf{f}_{m_1}, \mathbf{r}_N, t) \\ \psi_{n_2}(\mathbf{f}_{m_2}, \mathbf{r}_1, t) & \psi_{n_2}(\mathbf{f}_{m_2}, \mathbf{r}_2, t) & \dots & \psi_{n_2}(\mathbf{f}_{m_2}, \mathbf{r}_N, t) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{n_N}(\mathbf{f}_{m_N}, \mathbf{r}_1, t) & \psi_{n_N}(\mathbf{f}_{m_N}, \mathbf{r}_2, t) & \dots & \psi_{n_N}(\mathbf{f}_{m_N}, \mathbf{r}_N, t) \end{vmatrix}. \quad (19)$$

Diese Determinante beschreibt einen Zustand, bei dem zur Zeit $t=0$ der Platz mit der Wellenzahl \mathbf{k}_{m1} im Bande n_1 , der mit \mathbf{k}_{m2} im Bande n_2 usw. besetzt ist. Insgesamt sind N Elektronen vorhanden.

Die Determinante aus den Funktionen (18), welche die volle Zeitabhängigkeit enthält, nennen wir Φ , sie hat folgende Gestalt:

$$\Phi = \Psi \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \sum_j \sum_r \varepsilon_{nj}(\mathbf{k}_r) \cdot \int_0^t |G(\mathbf{k}_r - \mathbf{k}_{mj} + \mathbf{k} \mathbf{k}')|^2 dt' \right]. \quad (20)$$

Fragen wir nun nach der Orthogonalität und Normierung der Determinantenwellenfunktionen, so sehen wir sofort, daß zwei Determinanten, die sich in der Verteilung der Einelektronenwellenfunktionen auf die Bänder unterscheiden, zueinander orthogonal sind. Nehmen wir etwa an, die zweite sei aus der ersten dadurch hervorgegangen, daß in dieser die Funktion einer Zeile durch eine Funktion ersetzt

wurde, die aus einem anderen Band stammt. Ob dabei der Wellenzahlvektor derselbe bleibt, spielt keine Rolle. Jeder Summand der Entwicklung einer Determinante enthält nämlich genau ein Element aus jeder Zeile, so daß die beiden Funktionen, in denen sich die Determinanten unterscheiden, in jedem Glied einmal auftreten. Es tritt also immer ein Faktor von der Form

$$\int_{V^*} \psi_l^* \psi_n d^3r$$

auf, in welchem $l \neq n$ ist und der daher verschwindet.

Den Fall, daß die beiden Determinanten zwar die gleiche Verteilung der Einelektronenwellenfunktionen aufweisen, sich aber in den zugehörigen Wellenzahlen unterscheiden, brauchen wir nicht zu untersuchen, da er in den folgenden Überlegungen nicht gebraucht wird. Es bleibt noch das Normierungintegral zu berechnen. Wir erhalten mit (16), wenn wir beide Determinanten nach Spalten entwickeln:

$$\int \Psi^* \Psi d^3r_1 \dots d^3r_N = \frac{1}{N!} \sum_{\substack{i_1 \dots i_N \\ j_1 \dots j_N}} \text{sign}(i_1 \dots i_N) \text{sign}(j_1 \dots j_N) \delta_{n_{i_1}, n_{j_1}} \dots \delta_{n_{i_N}, n_{j_N}} \quad (21)$$

$$\cdot K(\mathbf{k}_{m_{i_1}} - \mathbf{k}_{m_{j_1}}) \dots K(\mathbf{k}_{m_{i_N}} - \mathbf{k}_{m_{j_N}}) = K(\Psi).$$

Hier ist eine Konstante $K(\Psi)$ eingeführt, die noch von der Wahl der Funktion $g(\mathbf{k})$ abhängt.

Das vollbesetzte Valenzband wird durch die Determinante

$$\Psi_0 = \frac{1}{V^{N!}} \begin{vmatrix} \sum_{v_1} G(\mathbf{k}_{v_1} - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k} \mathbf{k}') v(\mathbf{k}_{v_1}, \mathbf{r}_1) \exp(i \mathbf{k}_{v_1} \cdot \mathbf{r}_1) & \dots & \sum_{v_1} G(\mathbf{k}_{v_1} - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k} \mathbf{k}') v(\mathbf{k}_{v_1}, \mathbf{r}_N) \exp(i \mathbf{k}_{v_1} \cdot \mathbf{r}_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \sum_{v_N} G(\mathbf{k}_{v_N} - \mathbf{k}_N + \mathbf{k} \mathbf{k}') v(\mathbf{k}_{v_N}, \mathbf{r}_1) \exp(i \mathbf{k}_{v_N} \cdot \mathbf{r}_1) & \dots & \sum_{v_N} G(\mathbf{k}_{v_N} - \mathbf{k}_N + \mathbf{k} \mathbf{k}') v(\mathbf{k}_{v_N}, \mathbf{r}_N) \exp(i \mathbf{k}_{v_N} \cdot \mathbf{r}_N) \end{vmatrix}$$

beschrieben. Ψ_0 ist aus denselben Gründen wie (14) zeitlich konstant und unterscheidet sich von der Determinante aus den BLOCHSchen Wellenfunktionen des Valenzbandes

$$\Psi_0^B = \frac{1}{V^{N!}} \det |v(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}_j) \exp(i \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_j)|$$

nur um einen physikalisch nicht bedeutsamen konstanten Faktor, weil Ψ_0 durch Linearkombination der Zeilen aus Ψ_0^B entsteht. Wir haben somit in Ψ_0 eine Wellenfunktion des Valenzbandes vor uns, die durch das Einschalten des elektrischen Feldes nicht beeinflusst wird, obwohl sich die sie aufbauenden Einelektronenwellenfunktionen mit dem Feld ändern. Insbesondere bleiben die Besetzungszahlen der ein-

zelnen Zustände des Valenzbandes konstant. Das ist die genaue Beschreibung der Tatsache, daß ein elektrisches Feld bei einem vollbesetzten Band keinen Strom erzeugt.

Nun ist allerdings zu beachten, daß Φ_0 [gemäß (20) aus Ψ_0 gebildet] keine exakte Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung mit Feld

$$\left\{ H + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \right\} \Phi = 0 \quad (22)$$

ist. Darum kann dieser Zustand nicht stationär sein; Übergänge in andere, höhere Bänder sind die Folge. Wir interessieren uns für solche Übergänge, bei denen ein oder mehrere Elektronen aus dem Valenzins Leitungsband gelangen. Daher entwickeln wir

die wirkliche Lösung Φ nach Determinantenwellenfunktionen, in welchen ausgehend von Φ_0 eine, zwei, drei usw. Funktionen des Valenzbandes durch solche aus dem Leitungsband ersetzt sind. Dies entspricht Zuständen, in denen das Valenzband ein-, zwei-, drei- usw. -fach angeregt ist. Die so entstehenden Determinanten, welche wir (ohne die volle Zeitabhängigkeit) mit Ψ_1 usw. bezeichnen wollen, sind nicht mehr zeitlich konstant; die Lücke, d. h. die fehlende Valenzbandfunktion wandert im Laufe der Zeit durch das Valenzband, während die Leitungsbandfunktion die Zustände des Leitungsbandes durchläuft. Auf diese Weise wird bei der Auswahl der Funktionen, nach denen entwickelt wird, dem Umstand Rechnung getragen, daß das elektrische Feld sich in erster Linie durch eine Beschleunigung von Elektron und Loch äußert. Die Besetzungszahlen der einzelnen Bänder bleiben auch unter diesen Funktionen wegen

des Ansatzes (12), in welchem nur BLOCH-Funktionen jeweils eines Bandes genommen werden, zeitlich konstant.

Wir setzen also die Entwicklung

$$\Phi = \sum_n c_n(t) \Phi_n \quad (23)$$

an und gehen damit in die SCHRÖDINGER-Gleichung (22) ein. Es ergibt sich

$$\sum_n c_n \left[H_0 + \hbar \tilde{f} \cdot \sum_{\lambda} \mathbf{r}_{\lambda} + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \right] \Phi_n + \frac{\hbar}{i} \sum_n \dot{c}_n \Phi_n = 0.$$

Multiplizieren wir nun von links mit Φ_l^* und integrieren über den Raum aller Elektronen, wobei wir die Schreibweise einführen

$$\int d^3\mathbf{r}_1 \dots \int d^3\mathbf{r}_N = \int d\tau,$$

so kommt

$$\begin{aligned} & \sum_n c_n \left[\int \Phi_l^* H_0 \Phi_n d\tau - \sum_{in} \sum_{\nu} \varepsilon_{in}(\mathbf{f}_{\nu}) |G(\mathbf{f}_{\nu} - \mathbf{f}_{in} + \tilde{f}t)|^2 \int \Phi_l^* \Phi_n d\tau \right] \\ & + \sum_n c_n \left[\hbar \tilde{f} \cdot \sum_{\lambda} \int \Psi_l^* \mathbf{r}_{\lambda} \Psi_n d\tau + \frac{\hbar}{i} \int \Psi_l^* \frac{\partial}{\partial t} \Psi_n d\tau \right] \\ & \cdot \exp \left[\frac{i}{\hbar} \sum_{il, \nu} \varepsilon_{il}(\mathbf{f}_{\nu}) \int |G(\mathbf{f}_{\nu} - \mathbf{f}_{il} + \tilde{f}t')|^2 dt' - \frac{i}{\hbar} \sum_{in, \mu} \varepsilon_{in}(\mathbf{f}_{\mu}) \int |G(\mathbf{f}_{\mu} - \mathbf{f}_{in} + \tilde{f}t')|^2 dt' \right] \\ & + \sum_n \frac{\hbar}{i} \dot{c}_n \int \Phi_l^* \Phi_n d\tau = 0. \end{aligned} \quad (24)$$

Hier liefert die erste eckige Klammer keinen Beitrag; denn in ihr werden die Matrixelemente von H_0 , die in der Diagonale stehen, durch den zweiten Term kompensiert, während die Nichtdiagonalglieder entweder verschwinden oder die Stoßionisationswahrscheinlichkeit ergeben, wie dies TEWORDT⁶ gezeigt hat. Stoßionisation wird aber durch unsere spä-

ter noch einzuführenden Anfangsbedingungen ausgeschlossen. (Zur Zeit $t=0$ soll das Leitungsband leer sein.)

Um die zweite Klammer zu berechnen, betrachten wir $\partial \Psi_n / \partial t$. Bei der Differentiation entsteht eine Summe von N Determinanten, in denen jeweils eine Spalte differenziert ist. Der erste Term dieser Summe hat folgende Gestalt:

$$\begin{vmatrix} \sum_{r_1} \frac{\partial G(\mathbf{f}_{r_1} - \mathbf{f}_{m_1} + \tilde{f}t)}{\partial t} \chi_{n_1}(\mathbf{f}_{r_1}, \mathbf{r}_1) \exp(i \mathbf{f}_{r_1} \cdot \mathbf{r}_1) & \psi_{n_1}(\mathbf{f}_{m_1}, \mathbf{r}_2, t) & \dots \\ \vdots & \vdots & \\ \sum_{r_N} \frac{\partial G(\mathbf{f}_{r_N} - \mathbf{f}_{m_N} + \tilde{f}t)}{\partial t} \chi_{n_N}(\mathbf{f}_{r_N}, \mathbf{r}_1) \exp(i \mathbf{f}_{r_N} \cdot \mathbf{r}_1) & \psi_{n_N}(\mathbf{f}_{m_N}, \mathbf{r}_2, t) & \dots \end{vmatrix}. \quad (25)$$

Im zweiten ist die zweite Spalte differenziert usw.

Nun ist

$$\frac{\partial}{\partial t} G(\mathbf{f} + \tilde{f}t) = \tilde{f} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{f}} G(\mathbf{f} + \tilde{f}t) \quad (26a)$$

und weiter gilt⁷ folgende Gl. (26b):

⁶ L. TEWORDT, Z. Phys. **138**, 499 [1954].

⁷ Hier wird vorausgesetzt, daß die zunächst nur für diskrete Werte von \mathbf{f} erklärten Funktionen χ bei genügend großem Grundgebiet durch differenzierbare Funktionen interpoliert werden können. Diese sind im folgenden immer gemeint, wenn eine Funktion χ differenziert wird.

$$\frac{\partial G(\mathbf{f}_v - \mathbf{f} + \mathbf{f}t)}{\partial \mathbf{f}_v} \chi(\mathbf{f}_v, \mathbf{r}) \exp(i \mathbf{f}_v \cdot \mathbf{r}) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{f}_v} G(\mathbf{f}_v - \mathbf{f} + \mathbf{f}t) \chi(\mathbf{f}_v, \mathbf{r}) \exp(i \mathbf{f}_v \cdot \mathbf{r}) - G(\mathbf{f}_v - \mathbf{f} + \mathbf{f}t) \frac{\partial \chi(\mathbf{f}_v, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{f}_v} \exp(i \mathbf{f}_v \cdot \mathbf{r}) - i \mathbf{r} G(\mathbf{f}_v - \mathbf{f} + \mathbf{f}t) \chi(\mathbf{f}_v, \mathbf{r}) \exp(i \mathbf{f}_v \cdot \mathbf{r}). \quad (26b)$$

Wir setzen diese Ausdrücke in die Determinanten ein und zerlegen sie nach dem Summensatz. Betrachten wir zunächst diejenigen, in welchen bei der Umformung (26b) eine Spalte einen Faktor r_i erhalten hat. Nachdem wir ihn vor die Determinante gezogen haben, sind genau die Matrixelemente der Summe

$$\int \hbar \mathbf{f} \cdot \sum_{\lambda} \Psi_{\lambda}^* \mathbf{r}_{\lambda} \Psi_{\lambda} d\mathbf{r}$$

mit negativem Vorzeichen entstanden; sie hebt sich also aus (24) heraus.

Dadurch ist es gelungen, das nichtperiodische Potential zu eliminieren, ohne von einem kontinuierlichen \mathbf{f} -Spektrum Gebrauch zu machen.

Zu behandeln bleiben Matrixelemente der Gestalt

$$\frac{1}{N!} \int d\tau \Psi_{\lambda}^* \begin{vmatrix} D\psi_{n_1}(\mathbf{f}_{m_1}, \mathbf{r}_1, t) & \psi_{n_1}(\mathbf{f}_{m_1}, \mathbf{r}_2, t) & \cdots & \psi_{n_1}(\mathbf{f}_{m_1}, \mathbf{r}_N, t) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ D\psi_{n_N}(\mathbf{f}_{m_N}, \mathbf{r}_1, t) & \psi_{n_N}(\mathbf{f}_{m_N}, \mathbf{r}_2, t) & \cdots & \psi_{n_N}(\mathbf{f}_{m_N}, \mathbf{r}_N, t) \end{vmatrix}, \quad (27)$$

worin $D\psi_{\lambda}(\mathbf{f}, \mathbf{r}, t)$ entweder die Bedeutung

$$D\psi(\mathbf{f}, \mathbf{r}, t) = \sum_v \frac{\partial}{\partial \mathbf{f}_v} G(\mathbf{f}_v - \mathbf{f} + \mathbf{f}t) \chi(\mathbf{f}_v, \mathbf{r}) \exp(i \mathbf{f}_v \cdot \mathbf{r}) \quad (28a)$$

$$\text{oder} \quad D\psi(\mathbf{f}, \mathbf{r}, t) = \sum_v G(\mathbf{f}_v - \mathbf{f} + \mathbf{f}t) \frac{\partial \chi(\mathbf{f}_v, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{f}_v} \exp(i \mathbf{f}_v \cdot \mathbf{r}) \quad (28b)$$

hat. Im ersten Falle werden wir zeigen, daß diese Matrixelemente für genügend dichte Verteilung der erlaubten \mathbf{f} -Werte keinen Beitrag liefern. Im zweiten Fall führen die betreffenden Matrixelemente zur HOUSTONSCHEN Theorie, wie an ihrer Form bereits zu erkennen ist.

Wir entwickeln nun die Determinanten in (27) nach Spalten:

$$\frac{1}{N!} \sum_{\substack{l_{i_1} \dots l_{i_N} \\ n_{j_1} \dots n_{j_N}}} \text{sign}(i_1 \dots i_N) \text{sign}(j_1 \dots j_N) \int \psi_{l_{i_1}}^* D\psi_{n_{j_1}} d^3 \mathbf{r}_1 \int \psi_{l_{i_2}}^* \psi_{n_{j_2}} d^3 \mathbf{r}_2 \cdots \int \psi_{l_{i_N}}^* \psi_{n_{j_N}} d^3 \mathbf{r}_N.$$

Die Integrale $\int d^3 \mathbf{r}_2$ bis $\int d^3 \mathbf{r}_N$ lassen sich sofort ausführen; nach (13) und (14) ff. erhalten wir

$$\frac{1}{N!} \sum_{\substack{l_{i_1} \dots l_{i_N} \\ n_{j_1} \dots n_{j_N}}} \text{sign}(i_1 \dots i_N) \text{sign}(j_1 \dots j_N) \int \psi_{l_{i_1}}^* D\psi_{n_{j_1}} d^3 \mathbf{r}_1 \delta_{l_{i_2}, n_{j_2}} K(\mathbf{f}_{l_{i_2}} - \mathbf{f}_{n_{j_2}}) \cdots \delta_{l_{i_N}, n_{j_N}} K(\mathbf{f}_{l_{i_N}} - \mathbf{f}_{n_{j_N}}). \quad (29)$$

Damit das Matrixelement nicht verschwindet, müssen die $(N-1)$ Gleichungen

$$l_{i_2} = n_{j_2}, \dots, l_{i_N} = n_{j_N}$$

erfüllt sein. Das ist nur möglich, wenn Ψ_{λ} und $\Psi_{\lambda'}$ in mindestens $(N-1)$ Einelektronenwellenfunktionen übereinstimmen in dem Sinne, daß diese jeweils gleichen Bändern entnommen sein müssen. Mit anderen Worten bedeutet dies, daß nur Übergänge vorkommen, bei denen genau ein Elektron in ein anderes Band geht. Die innere Feldemission ist in der betrachteten Näherung (Determinante aus Einelektronenwellenfunktionen) ein Einelektronenvorgang;

dies rechtfertigt die bisherige Behandlung mit der SCHRÖDINGER-Gleichung (1).

Wir können nunmehr annehmen, daß sich Ψ_{λ} und $\Psi_{\lambda'}$ in genau einer Funktion unterscheiden (daß sie sich überhaupt nicht unterscheiden, brauchen wir wegen der Anfangsbedingungen nicht zu berücksichtigen); sagen wir, Ψ_{λ} ist aus $\Psi_{\lambda'}$ hervorgegangen, indem $\psi_{n_{j_1}}$ in $\Psi_{\lambda'}$ durch $\psi_{l_{i_1}}$ ersetzt wurde. Dann sind in (29) nur die Glieder der Doppelsomme von null verschieden, in denen $\psi_{n_{j_1}}$ und $\psi_{l_{i_1}}$ gerade unter $\int d^3 \mathbf{r}_1$ stehen. Die Summation über l_{i_1} und n_{j_1} fällt dadurch fort.

Dieses Ergebnis wenden wir zunächst auf den Fall (28 a) an. Hier erhält jeder nichtverschwindende Term der Entwicklung einen Faktor

$$\int_{V^*} d^3r \psi_l^* \sum_{\nu} \frac{\partial}{\partial \mathbf{f}_{\nu}} G(\mathbf{f}_{\nu} - \mathbf{f}_n + \mathbf{f} t) \chi_n(\mathbf{f}_{\nu}, \mathbf{r}) \exp(i \mathbf{f}_{\nu} \cdot \mathbf{r}).$$

Wählen wir das Grundgebiet so groß, daß die Summe durch eine Integration ersetzt werden darf, also:

$$\int_{BZ} d^3\mathbf{f} \frac{\partial}{\partial \mathbf{f}} G(\mathbf{f} - \mathbf{f}_n + \mathbf{f} t) \chi_n(\mathbf{f}, \mathbf{r}) \exp(i \mathbf{f} \cdot \mathbf{r}),$$

so läßt sich das Integral in ein Oberflächenintegral verwandeln, welches wegen der Periodizität von

$$G(\mathbf{f} - \mathbf{f}_n + \mathbf{f} t) \chi_n(\mathbf{f}, \mathbf{r}) \exp(i \mathbf{f} \cdot \mathbf{r})$$

verschwindet.

$$\frac{1}{N} \int_{BZ} d^3\mathbf{f}' g^*(\mathbf{f}' - \mathbf{f}_l + \mathbf{f} t) g(\mathbf{f}' - \mathbf{f}_n + \mathbf{f} t) \int_{V^*} d^3r \chi_l^*(\mathbf{f}', \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{f}'} \chi_n(\mathbf{f}', \mathbf{r}). \quad (31)$$

Nachdem wir das \mathbf{f} -Spektrum haben kontinuierlich werden lassen, dürfen wir den Bereich, in dem $g(\mathbf{f})$ wesentlich von null verschieden ist, sehr klein machen, so daß $g(\mathbf{f})$ gegenüber $\chi(\mathbf{f}, \mathbf{r})$ rasch veränderlich wird, wobei allerdings die Funktion $g(\mathbf{f})$ differenzierbar bleiben soll. Dann verschwindet aber

$$g^*(\mathbf{f} - \mathbf{f}_l) g(\mathbf{f} - \mathbf{f}_n),$$

wenn \mathbf{f}_l von \mathbf{f}_n merklich verschieden ist. Für (31) bedeutet dies, daß wir

$$\mathbf{f}_l = \mathbf{f}_n = \mathbf{f}$$

setzen dürfen.

Durch die Substitution

$$\mathbf{r} = \mathbf{f}' - \mathbf{f} + \mathbf{f} t; \quad d^3\mathbf{f}' = d^3\mathbf{r},$$

die z. B. das Integral

$$\int_{BZ} d^3\mathbf{f}' |g(\mathbf{f}' - \mathbf{f} + \mathbf{f} t)|^2 \chi_l^*(\mathbf{f}', \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{f}'} \chi_n(\mathbf{f}', \mathbf{r})$$

überführt in – wegen der Periodizität der Funktionen bleibt das Integrationsgebiet die BRILLOUIN-Zone –

$$\int_{BZ} d^3\mathbf{r} |g(\mathbf{r})|^2 \chi_l^*(\mathbf{r} + \mathbf{f} - \mathbf{f} t, \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{f}} \chi_n(\mathbf{r} + \mathbf{f} - \mathbf{f} t, \mathbf{r}) \quad (32)$$

gelingt es, die Zeitabhängigkeit von der Funktion g in die Funktionen χ zu verlagern. In derselben Weise formen wir den Exponenten

$$\int d^3\mathbf{f}' \varepsilon(\mathbf{f}') \int_0^t |g(\mathbf{f}' - \mathbf{f} + \mathbf{f} t')|^2 dt' \quad \text{um.}$$

Lassen wir schließlich den Bereich, in welchem $g(\mathbf{f})$ von null verschieden ist, unendlich klein werden, so daß für $|g(\mathbf{f})|^2$ die DIRACSche Deltafunktion

2. Übergang zum kontinuierlichen \mathbf{f} -Spektrum

Auch für den zweiten Fall soll jetzt der Übergang zu unendlichem Grundgebiet durchgeführt werden. Zuvor merken wir noch an, daß für die BLOCHSchen Funktionen gilt:

$$\int_{V^*} d^3r \chi^*(\mathbf{f}_i, \mathbf{r}) \chi(\mathbf{f}_j, \mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{f}_j - \mathbf{f}_i) \cdot \mathbf{r}] = 0, \quad (30)$$

wenn $i \neq j$.

Die Summation über \mathbf{f}_ν ist nach der Formel

$$\sum_{\nu} \rightarrow \frac{V^*}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{f}$$

durch eine Integration über die BRILLOUIN-Zone zu ersetzen. Wir erhalten dann aus (27) unter Berücksichtigung von (28 b), (29) und (30)

gesetzt werden kann, dann wird auch die Integration über \mathbf{r} noch ausführbar, und wir erhalten für (32)

$$\chi_l^*(\mathbf{f} - \mathbf{f} t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{f}} \chi_n(\mathbf{f} - \mathbf{f} t).$$

Auch die Normierungs- und Orthogonalitätsintegrale vereinfachen sich durch den Übergang zur δ -Funktion ganz erheblich. Man sieht aus der Definition (17) sofort, daß nun für $K(\mathbf{f}_i - \mathbf{f}_j)$ gilt:

$$K(\mathbf{f}_i - \mathbf{f}_j) = 0 \quad \text{für} \quad \mathbf{f}_i \neq \mathbf{f}_j.$$

(14) hat also den Wert null oder zwei Funktionen (12) sind auch dann orthogonal zueinander, wenn sie sich nur in den Ausgangswellenzahlen unterscheiden. Dasselbe gilt für die Determinantenwellenfunktionen. Das Normierungsintegral (21) ergibt eins, wie man leicht nachrechnet.

Mit diesen Ergebnissen und den schon erwähnten Anfangsbedingungen

$$c_n = 0 \quad \text{für} \quad n \neq 0; \quad c_0 = 1$$

wird aus (24) endgültig

$$\dot{c}_l = \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_0^t [\varepsilon_l(\mathbf{f} - \mathbf{f} t') - \varepsilon_0(\mathbf{f} - \mathbf{f} t')] dt' \right\} \cdot \int_{V^*} d^3r \chi_l^*(\mathbf{f} - \mathbf{f} t) \mathbf{f} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{f}} \chi_n(\mathbf{f} - \mathbf{f} t).$$

Wir haben so genau Gl. (5) erhalten, auf die auch die Houstonsche Theorie führt.

Herrn Prof. Dr. W. FRANZ möchte ich auch an dieser Stelle aufrichtig danken für die Anregung und ständige Förderung bei der Durchführung dieser Arbeit.