

Zur Theorie der inneren Feldemission aus dem Valenzband

VON WALTER FRANZ

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Münster
(Z. Naturforschg. 14 a, 415—418 [1959]; eingegangen am 4. Februar 1959)

KELDYSH ist es gelungen, das Matricelement der HOUSTONSchen Theorie in der Umgebung des Verzweigungspunktes der Energiefläche allgemein anzugeben. Die von KELDYSH durchgeführte Neuberechnung der ZENERSchen Emissionswahrscheinlichkeit ist jedoch fehlerhaft und wird in der vorliegenden Note berichtigt. Es ergibt sich genau die Formel, welche von HOMILIUS 1954 für den Spezialfall kubischer Kristalle hergeleitet wurde. — Weiter wird auch die COULOMB-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch in die Theorie einbezogen und mit Hilfe des KELDYSHschen Matricelements die Emissionswahrscheinlichkeit neu berechnet.

KELDYSH¹ hat entdeckt, daß sich das Matricelement der HOUSTONSchen Theorie² in der Umgebung des Verzweigungspunktes der Energiefläche allgemein auswerten läßt; man hat dort (in der komplexen Wellenzahl-Ebene) in erster Näherung einen Pol vom Residuum $1/4 i$. Die Konsequenzen dieser Feststellung für die Theorie der inneren Feldemission sollen in der vorliegenden Note gezogen werden. KELDYSH selbst hat — ohne Berücksichtigung der COULOMB-Wechselwirkung Elektron–Loch — die Auswertung versucht, jedoch infolge eines Fehlers bei der Durchführung der komplexen Integration eine um den Faktor 9 zu große Durchlässigkeit erhalten. — Bei der Darstellung schließe ich mich vollkommen meinem Handbuchartikel³ an, aus welchem die Ausgangsgleichungen sowie die Bedeutung der Bezeichnungen zu entnehmen sind.

1. Verbesserung der Houstonschen Funktionen nach Keldysh

Interessant ist die Verbesserung der HOUSTONSchen Theorie, welche KELDYSH dadurch erhält, daß er in den HOUSTONSchen Wellenfunktionen

$$\psi_1(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = u_1(\mathbf{K}(t), \mathbf{r}) \cdot \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int^t [E_1(\mathbf{K}(\tau)) + e F \gamma_1(\mathbf{K}(\tau))] d\tau \right\} \quad (1)$$

in die Energie einen Zusatz $e F \gamma$ aufnimmt, wo

$$\gamma_1(\mathbf{K}) \equiv i \int u_1^*(\mathbf{K}, \mathbf{r}) \frac{F}{F} \frac{\partial}{\partial \mathbf{K}} u_1(\mathbf{K}, \mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}. \quad (2)$$

Diese Korrektur bewirkt, daß die HOUSTONSchen

Funktionen bis auf Übergänge zwischen verschiedenen Bändern exakt sind, während bisher noch eine Phasenänderung als Störung behandelt wurde. Der Zusatz hat zwar für die innere Feldemission (ZENER-Emission) keine Bedeutung, da er nur Energie-Änderungen von etwa 10^{-2} eV bringt; doch bewirkt er eine Änderung der Determinanten-Eigenfunktionen des vollbesetzten Valenzbandes gegenüber dem feldfreien Zustand — er entspricht also der potentiellen Energie der Elektronen-Polarisation. Wir wollen den Einfluß des durch KELDYSH hinzugefügten Glieder im folgenden berücksichtigen, ihn aber in den Endresultaten unterdrücken. Die Formel für die Durchlässigkeit des verbotenen Bandes wird entsprechend (I.29.11)

$$D = \left| \int d\xi M \exp \left\{ \frac{i}{e F} \int_{\xi}^{\xi} (E_1 + e F \gamma_1 - E_v - e F \gamma_v) d\xi \right\} \right|^2 \quad (3)$$

Darin ist

$$\mathbf{K} = \bar{\mathbf{K}} - \frac{F}{F} \xi; \quad (\bar{\mathbf{K}} \text{ konstant, reell}) \quad (4)$$

die Parameterdarstellung der Geraden, auf welcher der Wellenzahlvektor \mathbf{K} durch das angelegte Feld verschoben wird, und M ist das HOUSTONSche Matricelement

$$M = \int u_1^*(\mathbf{K}, \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \xi} u_v(\mathbf{K}, \mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}. \quad (5)$$

2. Verhalten am Sattelpunkt

Die Auswertung des Integrals (3) nimmt man in der komplexen ξ -Ebene vor⁴, indem man den Weg in die Umgebung des Sattelpunktes ξ_s des Energie-

buch d. Physik, Bd. 27, Springer Verlag, Berlin 1957; zitiert als (I).

⁴ Irrtümlich glaubt KELDYSH, u^* könne nicht unmittelbar analytisch in die komplexe ξ -Ebene fortgesetzt werden; natürlich ist dabei $u^*(\xi) = [u(\xi^*)]^* \neq [u(\xi)]^*$!

¹ L. V. KELDYSH, Sov. Phys. J. Exp. Theor. Phys. USSR 6, 763 [1958].

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

³ W. FRANZ, Dielektrischer Durchschlag, Ziff. 29 u. 30, Hand-



Exponenten verlegt; dieser Sattel ist der Punkt, an welchem $E_l = E_v$ ist, also der Verzweigungspunkt der Energiefläche in der komplexen ξ -Ebene. Durch Umlauf um ξ_s kann man sowohl die Energie als auch die BLOCH-Faktoren analytisch vom Valenzband in das Leitungsband überführen. Da bei ξ_s Valenz- und Leitungsband identisch sind, führt dort die Orthogonalität der BLOCH-Faktoren von Valenz- und Leitungsband zu einem Widerspruch mit der Normierungsforderung:

$$\int u_l^* u_v d^3 \mathbf{r} = 0; \quad \int u_l^* u_l d^3 \mathbf{r} = 1. \quad (6)$$

Man kann diesen Widerspruch umgehen, indem man unnormierte BLOCH-Faktoren v einführt, welche als Funktionen der Energie auch am Sattelpunkt regulär sind. Die normierten Funktionen erhält man dann zu

$$u = \frac{v}{\sqrt{\int v^* v d^3 \mathbf{r}}}. \quad (7)$$

Wegen des verschwindenden Nenners ist u am Sattelpunkt singulär.

Die Orthogonalität liefert für die Funktionen v und ihre Ableitungen nach der Energie (durch Striche angedeutet) im Sattelpunkt die Relationen

$$\begin{aligned} \int v_s^* v_s d^3 \mathbf{r} &= 0; \\ \int v_s^* v_s' d^3 \mathbf{r} &= \int v_s^{*'} v_s d^3 \mathbf{r} = \frac{1}{2} \int (v^* v)_s' d^3 \mathbf{r}. \end{aligned} \quad (8)$$

Hieraus folgt für die Umgebung des Sattelpunkts

$$\begin{aligned} \int v^* v d^3 \mathbf{r} &\approx (E - E_s) \int (v^* v)_s' d^3 \mathbf{r}; \\ \int v_l^* v_v' d^3 \mathbf{r} &\approx \frac{1}{2} \int (v^* v)_s' d^3 \mathbf{r}. \end{aligned} \quad (9)$$

Der Sattelpunkt ist dadurch charakterisiert, daß dort zu gegebenem ξ zwei Werte von E zusammenfallen; deshalb verschwindet $d\xi/dE$, und es gilt

$$\xi = \xi_s + \frac{1}{2} (E - E_s)^2 \xi_s'' + \dots \quad (10)$$

Führt man (9) und (10) in (5) ein, so ergibt sich

$$M \approx \frac{1}{4 i (\xi - \xi_s)}. \quad (11)$$

Analog erhält man durch Einsetzen in Gl. (2)

$$\begin{aligned} \gamma &\approx \frac{i \alpha}{4} \frac{E - E_s}{\xi - \xi_s}; \quad \gamma_l \approx -\gamma_v; \\ \alpha &\equiv \frac{\int (v_s^* v_s'' - v_s^{*'} v_s) d^3 \mathbf{r}}{\int (v^* v)_s' d^3 \mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (12)$$

3. Auswertung des Durchlässigkeits-Integrals

Zieht man in (3) den Wert der Exponentialfunktion am Sattelpunkt als konstanten Faktor heraus,

so bleibt das folgende Integral auszuwerten:

$$A = \int d\xi M \exp \left\{ \frac{i}{e F} \int_{\xi_s}^{\xi} (E_l - E_v + e F \gamma_l - e F \gamma_v) d\xi \right\}. \quad (13)$$

Nach Gln. (10), (11), (12) wird dies

$$A = \frac{1}{4 i} \int \frac{d\xi}{\xi - \xi_s} \cdot \exp \left\{ \frac{4 i}{3 e F} \sqrt{\frac{i}{\xi_s''}} (\xi - \xi_s)^{3/2} - \alpha \sqrt{\frac{2}{\xi_s''}} (\xi - \xi_s)^{1/2} \right\}. \quad (14)$$

Wir müssen jetzt den Verlauf des Integrationsweges diskutieren. Damit der Exponentialfaktor von Gl. (3) klein wird, muß ξ_s in der positiv imaginären Halbebene liegen. Die Abhängigkeit der Energie von ξ ist gegeben durch einen Ausdruck der Art

$$E = E_s \pm \frac{J}{2} \sqrt{1 - \xi^2/\xi_s^2}. \quad (15)$$

ξ_s ist positiv imaginär, ξ_s'' wird negativ imaginär. Der Integrationsweg, welcher ursprünglich von $\xi = -\infty$ nach $\xi = +\infty$ führte, muß so ins Komplexe verlegt werden, daß der Exponent von (14) negativen Realteil erhält. Den günstigsten Verlauf des Weges zeigt Abb. 1; der Winkel gegen die reelle Achse ist dabei im Unendlichen $\pi/6$. Schraffiert

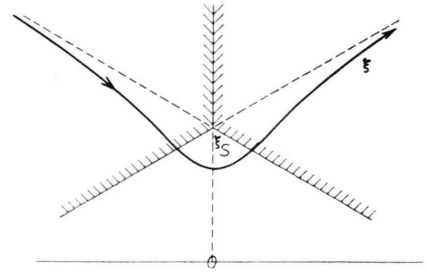


Abb. 1. Integrationsweg in der ξ -Ebene.

sind die Grenzen eingezeichnet, welche der Weg im Unendlichen nicht überschreiten darf. KELDYSH führt hier nun

$$y = \sqrt{i(\xi_s - \xi)} \quad (16)$$

als neue Integrationsvariable ein. Dabei erhält man einen Weg wie in Abb. 2, welcher innerhalb der eingezeichneten Winkelbereiche nach dem Unendlichen verläuft; er kann nicht über den Pol weg ins Unendliche gezogen werden, wie dies KELDYSH tut — aus diesem Grunde ist das Ergebnis von KELDYSH unrichtig. — Führt man als Integrationsvariable ein

$$t = \frac{4 i}{3 e F} \sqrt{\frac{2}{\xi_s''}} (\xi - \xi_s)^{3/2}, \quad (17)$$

dann ergibt sich

$$A = \frac{1}{6i} \int_{-\infty}^{(0+)} \frac{dt}{t} e^t \cdot \exp \left\{ -\alpha \left(\frac{3eF}{2i\xi_s''} t \right)^{1/3} \right\}. \quad (18)$$

Entwickelt man die zweite Exponentialfunktion in die TAYLOR-Reihe, dann erhält man die konvergente Entwicklung

$$A = \frac{\pi}{3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\alpha)^n}{n! \Gamma[1-(n/3)]} \left(\frac{3eF}{2i\xi_s''} \right)^{n/3}. \quad (19)$$

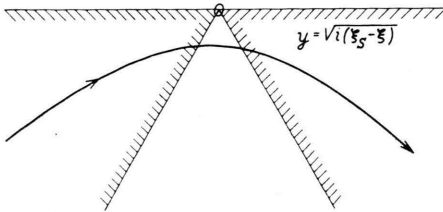


Abb. 2. Integrationsweg in der y -Ebene.

Wegen der Kleinheit von α ist es konsequent, nur das erste Glied beizubehalten

$$A \approx \pi/3. \quad (20)$$

Für die Durchlässigkeit ergibt sich an Stelle von (I.29.19)

$$D = \left(\frac{\pi}{3} \right)^2 \exp \left\{ -\frac{\pi \sqrt{2m^*}}{4\hbar eF} F^{1/2} \right\}. \quad (21)$$

Dies unterscheidet sich von dem Ergebnis von KELDYSH um einen Faktor $1/9$, und stimmt genau überein mit der Formel, welche HOMILIUS⁵ mittels der expliziten Wellenfunktionen kubischer Kristalle erhalten hat. — Die Emissionswahrscheinlichkeit pro Elektron ergibt sich an Stelle (I.29.26) zu

$$w = \frac{V_0}{18\pi \sqrt{2m_0^*} |\eta_{\perp}|} \frac{(eF)^2}{I_0^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{\pi \sqrt{2m_0^*}}{4\hbar eF} I_0^{1/2} \right\} \quad (22)$$

oder numerisch

$$w = 5,2 \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{m}{m_0^*}} \frac{V_0}{|\eta_{\perp}|} \cdot \frac{F^2}{I_0^{3/2}} 10^{-1,75} \cdot 10^7 \sqrt{m_0^*/m} J_0^{3/2}/F. \quad (23)$$

Zu den angegebenen Formeln tritt der Beitrag des Faktors von KELDYSH im Sattelpunkt

$$\left| \exp \left\{ i \int_{\xi}^{\xi_s} (\gamma_1 - \gamma_v) d\xi \right\} \right|^2. \quad (24)$$

Er kann das Ergebnis um 1 bis 2 e -Potenzen vergrößern oder verkleinern; denselben Einfluß hat aber auch eine Unsicherheit von 1 bis 2% im Wert der Bandlücke I . Es hat daher nur dann Sinn, den Faktor (24) mitzunehmen, wenn die Bandstruktur sehr genau berücksichtigt wird.

4. Berücksichtigung der Coulomb-Kraft

Durch die COULOMBSche Wechselwirkung zwischen emittiertem Elektron und zurückbleibendem Loch wird nach (I. Ziff. 30) das Integral A in folgender Weise verändert:

$$A = \int d\xi M \exp \left\{ \frac{i}{eF} \int_{\xi_1}^{\xi} \sqrt{(E_1 - E_v)^2 - e^3 F / \pi \varepsilon} d\xi \right\}. \quad (25)$$

Der KELDYSH-Faktor ist unterdrückt, kann jedoch wie früher berücksichtigt werden. ξ_1 ist die Nullstelle der Wurzel, welche an Stelle von ξ_s Sattelpunkt der Exponentialfunktion wird, sich aber von ξ_s nie mehr als etwa 30% unterscheidet. Man kann deshalb das Matricelement M in guter Näherung durch den in der Umgebung von ξ_s gültigen Näherungsausdruck (11) ersetzen, und hat dann mit (15):

$$A = \frac{1}{4i} \int_{\xi - \xi_s}^{\xi} \frac{d\xi}{\xi - \xi_s} \exp \left\{ \frac{4i}{3eF} \sqrt{\frac{2\xi_1}{\xi_s'' \xi_s}} (\xi - \xi_1)^{3/2} \right\}. \quad (26)$$

Wir nennen den Exponenten wieder t , und führen ihn als neue Integrationsvariable ein mittels

$$t = \left(\beta \frac{\xi - \xi_1}{\xi_1 - \xi_s} \right)^{2/3}. \quad (27)$$

Der Koeffizient β ist darin

$$\beta = I \left(\frac{2\sqrt{m^*}}{3\hbar eF} \right)^{2/3} \left(1 - \frac{e^3 F}{\pi \varepsilon I^2} \right)^{1/6} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{e^3 F}{\pi \varepsilon I^2}} \right). \quad (28)$$

Nur für kleine Felder ist β kleiner als 1 (F muß dazu wenigstens eine Zehnerpotenz kleiner sein als die Feldstärke, bei welcher ZENER-Emission stark einsetzt), im interessanten Feldstärkebereich dagegen ist es von der Größenordnung 2 bis 4. — Für A haben wir jetzt

$$A = \frac{1}{6i} \int_{-\infty}^{(0+)} \frac{dt}{t} e^t \frac{\xi - \xi_1}{\xi - \xi_s}. \quad (29)$$

Entwickelt man den Bruch nach fallenden Potenzen von $(\xi - \xi_1)/(\xi_s - \xi_1)$, dann ergibt sich die konver-

⁵ J. HOMILIUS u. W. FRANZ, Z. Naturforschg. **9a**, 205 [1954]; s. Gl. (1).

gente Potenzreihe

$$A = \frac{\pi}{3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\Gamma(1 + \frac{2}{3}n)} (-\beta)^n. \quad (30)$$

Wegen der Größe von β ist sie aber nur für kleine Felder brauchbar. Für den interessanteren Bereich $\beta > 1$ entwickelt man den Bruch besser nach steigenden Potenzen, und erhält die asymptotische Entwicklung

$$A \sim \frac{\pi}{3\beta} \sum_{n=0}^N \frac{(-\beta)^{-n}}{\Gamma(\frac{1}{3} - \frac{2}{3}n)} \sim \frac{\Gamma(2/3)}{2\sqrt[3]{\beta}}. \quad (31)$$

Damit erhält man für die Durchlässigkeit in erster Näherung Gl. (I.30.6)⁶, mit dem Wert von KELDYSH (11) für das Matricelement:

$$D = I^2 \left(\frac{2}{3}\right) \frac{1}{12 I^2} \left(\frac{3 \hbar e F}{2 \sqrt{m^*}}\right)^{1/3} \left(1 - \frac{e^3 F}{\pi \varepsilon I^2}\right)^{-1/3} \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \frac{e^3 F}{\pi \varepsilon I^2}}\right)^{-2} \cdot \exp \left\{ \frac{e^2}{4 \varepsilon} \frac{\sqrt{2 m^*}}{\hbar} I^{-1/2} - \frac{\pi \sqrt{2 m^*}}{4 \hbar e F} I^{3/2} \right\}. \quad (32)$$

Für die Emissionswahrscheinlichkeit ergibt sich entsprechend

$$w = I^2 \left(\frac{2}{3}\right) 6^{1/3} \frac{V_0}{16 \pi^3} \frac{\hbar^{1/3} (e F)^{10/3}}{(2 m_0^*)^{7/6} \sqrt{|\eta_{1\perp}|} I_0^{7/2}} \cdot \left(1 - \frac{e^3 F}{\pi \varepsilon I^2}\right)^{-1/3} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{e^3 F}{\pi \varepsilon I^2}}\right)^{-2} \cdot \exp \left\{ \frac{e^2}{4 \varepsilon} \frac{\sqrt{2 m_0^*}}{\hbar} I^{-1/2} - \frac{\pi \sqrt{2 m_0^*}}{4 \hbar e F} I^{3/2} \right\} \quad (33)$$

oder numerisch

$$w = 1,05 \cdot 10^{-13} s^{-1} \left(\frac{m}{m_0^*}\right)^{7/6} \frac{V_0}{\sqrt{|\eta_{1\perp}|}} \frac{F^{10/3}}{I_0^{7/2}} (1 - \varphi)^{-1/3} \cdot (1 - \sqrt{1 - \varphi})^{-2} \cdot 10^{-1,75 \sqrt{m_0^*/m} J_0^{2/3}/F + 10 \sqrt{m_0^*/m} J_0 \varepsilon_0 / \varepsilon}; \quad (34)$$

$$\varphi \equiv \frac{0,58 \cdot 10^{-6} F \varepsilon_0}{I_0^2}.$$

Gegenüber Gl. (22) ist in Gl. (33) der Koeffizient um etwa vier Zehnerpotenzen kleiner, während der Zusatz im Exponenten eine Vergrößerung um mehrere Zehnerpotenzen bringt; man kann daher nicht allgemein sagen, ob die Emission durch die COULOMBSche Wechselwirkung begünstigt oder gehemmt wird.

⁶ Ein Faktor $4/3$ muß in dieser Gleichung weggelassen werden.

Molekulare Relaxation im μ - und r -Raum

Von ÉI ITI TAKIZAWA und JOSEF MEIXNER

Aus dem Institut für angewandte Physik der Universität Nagoya, Japan
und aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Aachen
(Z. Naturforschg. 14 a, 418—424 [1959]; eingegangen am 16. Januar 1959)

Die Übergänge zwischen den inneren Zuständen eines einzelnen Moleküls werden als MARKOFF-Prozeß beschrieben. Aus ihm wird der MARKOFF-Prozeß für die Besetzungszahlen als Funktionen der Zeit eines Gases mit N gleichen Molekülen hergeleitet und seine Eigenschaften werden untersucht, wobei verschiedene Bedingungen (isothermer Prozeß, Prozeß bei konstanter Energie usw.) zugrunde gelegt werden. Die inneren Variablen des Systems werden zu den makroskopischen Variablen in Beziehung gesetzt und es wird gezeigt, daß wegen der Persistenz der GAUSS-Verteilung alle inneren Variablen mit Ausnahme der den makroskopischen Variablen zugeordneten latent sind. Die Verallgemeinerungsfähigkeit der Ergebnisse wird begründet.

Unter molekularer Relaxation versteht man die Einstellung der Besetzungszahlen der Molekülzustände auf die BOLTZMANN-Verteilung. Dieser Einstellvorgang wird beispielsweise in der Schallabsorption beobachtet. Besonders einfach und durchsichtig sind die Verhältnisse bei Gasen. Sie sind sowohl kinetisch als auch thermodynamisch untersucht worden und es liegt auch eine Fülle von experimentellen Ergebnissen vor¹.

¹ Siehe z. B. H. O. KNESER, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **22**, 121 [1949] und J. J. MARKHAM, R. T. BEYER u. R. B. LINDSAY, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 353 [1951].

Unsere Absicht ist es, die molekulare Relaxation im Gas aus dem Verhalten des Einzelmoleküls herzuleiten. Sofern die Übergänge der Moleküle als voneinander unabhängig angenommen werden dürfen — dies ist der Fall bei isothermer Relaxation —, hat man eine ähnliche Situation wie in der statistischen Mechanik: Das Verhalten des ganzen Gases wird im r -Raum beschrieben; es läßt sich auf die Übergänge des einzelnen Moleküls in dem ihm zugeordneten μ -Raum zurückführen.

Die Gleichung für die Änderung der Verteilung im r -Raum ist ein charakteristisches Beispiel für