

# 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 Matrixelement 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 Matrixelements die Emissionswahrscheinlichkeit neu berechnet.

KELDYSH<sup>1</sup> hat entdeckt, daß sich das Matrixelement der Houstonschen Theorie<sup>2</sup> in der Umgebung des Verzweigungspunkts 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 Handbuchartikel<sup>3</sup> an, aus welchem die Ausgangsgleichungen sowie die Bedeutung der Bezeichnungen zu entnehmen sind.

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)

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

Darin ist

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

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

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

## 2. Verhalten am Sattelpunkt

Die Auswertung des Integrals (3) nimmt man in der komplexen  $\xi$ -Ebene vor<sup>4</sup>, indem man den Weg in die Umgebung des Sattelpunkts  $\xi_s$  des Energie-

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

<sup>1</sup> L. V. KELDYSH, Sov. Phys. J. Exp. Theor. Phys. USSR 6, 763 [1958].  
<sup>2</sup> W. V. HOUSTON, Phys. Rev. 57, 184 [1940].  
<sup>3</sup> W. FRANZ, Dielektrischer Durchschlag, Ziff. 29 u. 30, Hand-

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

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



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Exponenten verlegt; dieser Sattel ist der Punkt, an welchem  $E_1 = E_v$  ist, also der Verzweigungspunkt der Energiefäche in der komplexen  $\xi$ -Ebene. Durch Umlauf um  $\xi_s$  kann man sowohl die Energie als auch die BLOCH-Faktoren analytisch vom Valenzband in das Leitungsband überführen. Da bei  $\xi_s$  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  $\xi$  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)

$$\begin{aligned} \gamma &\approx \frac{i \alpha}{4} \frac{E - E_s}{\xi - \xi_s}; \quad \gamma_1 \approx -\gamma_v; \\ \alpha &\equiv \frac{\int (v_s^* v_s'' - v_s^{*''} v_s) d^3 \mathbf{r}}{\int (v^* v)_s' d^3 \mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (12)$$

### 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:

$$A = \int d\xi M \exp \left\{ \frac{i}{e F} \int_{\xi_s}^{\xi} (E_l - E_v + e F \gamma_1 - e F \gamma_v) d\xi \right\}. \quad (13)$$

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

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

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

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

$\xi_s$  ist positiv imaginär,  $\xi_s''$  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

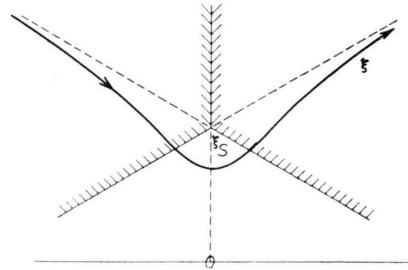


Abb. 1. Integrationsweg in der  $\xi$ -Ebene.

sind die Grenzen eingezeichnet, welche der Weg im Unendlichen nicht überschreiten darf. KELDYSCH 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 KELDYSCH tut — aus diesem Grunde ist das Ergebnis von KELDYSCH unrichtig. — Führt man als Integrationsvariable ein

$$t = \frac{4 i}{3 e F} \sqrt{\frac{2}{\xi_s''}} (\xi - \xi_s)^{1/2}, \quad (17)$$

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

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

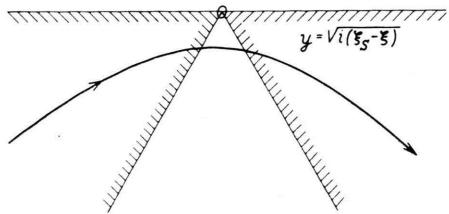


Abb. 2. Integrationsweg in der  $y$ -Ebene.

Wegen der Kleinheit von  $\alpha$  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)

$$D = \left( \frac{\pi}{3} \right)^2 \exp \left\{ -\frac{\pi \sqrt{2} m^*}{4 \hbar e F} I_0^{1/2} \right\}. \quad (21)$$

Dies unterscheidet sich von dem Ergebnis von KELDYSCH um einen Faktor 1/9, und stimmt genau überein mit der Formel, welche HOMILIUS<sup>5</sup> mittels der expliziten Wellenfunktionen kubischer Kristalle erhalten hat. — Die Emissionswahrscheinlichkeit pro Elektron ergibt sich an Stelle (I.29.26) zu

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

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 KELDYSCH 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:

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

Der KELDYSH-Faktor ist unterdrückt, kann jedoch wie früher berücksichtigt werden.  $\xi_1$  ist die Nullstelle der Wurzel, welche an Stelle von  $\xi_s$  Sattelpunkt der Exponentialfunktion wird, sich aber von  $\xi_s$  nie mehr als etwa 30% unterscheidet. Man kann deshalb das Matrixelement  $M$  in guter Näherung durch den in der Umgebung von  $\xi_s$  gültigen Näherungsausdruck (11) ersetzen, und hat dann mit (15):

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

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

$$t = \left( \beta \frac{\xi - \xi_1}{\xi_1 - \xi_s} \right)^{1/2}. \quad (27)$$

Der Koeffizient  $\beta$  ist darin

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

Nur für kleine Felder ist  $\beta$  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-

<sup>5</sup> J. HOMILIUS u. W. FRANZ, Z. Naturforsch. 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  $\beta$  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)<sup>6</sup>, mit dem Wert von KELDYSH (11) für das Matrixelement:

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

Für die Emissionswahrscheinlichkeit ergibt sich entsprechend

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

oder numerisch

$$\begin{aligned} w = 1,05 \cdot 10^{-13} s^{-1} & \left(\frac{m}{m_0^*}\right)^{7/6} \frac{V_0}{V |\eta_{1\perp}|} \frac{F^{10/3}}{I_0^{7/2}} (1-\varphi)^{-4/3} \\ & \cdot (1 - \sqrt{1-\varphi})^{-2} \cdot \\ & \cdot 10^{-1,75} \sqrt{m_0^*/m} J_0^{2/3}/F + 10 \sqrt{m_0^*/m} J_0 \varepsilon_0/\varepsilon; \\ \varphi \equiv & \frac{0,58 \cdot 10^{-6} F \varepsilon_0}{I_0^2}. \end{aligned} \quad (34)$$

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 COLOMBSche Wechselwirkung begünstigt oder gehemmt wird.

<sup>6</sup> Ein Faktor 4/3 muß in dieser Gleichung weggelassen werden.

## Molekulare Relaxation im $\mu$ - und $\Gamma$ -Raum

Von EI 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 Moleküzzustände 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 vor<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Siehe z. B. H. O. KNESER, Ergeb. 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  $\Gamma$ -Raum beschrieben; es läßt sich auf die Übergänge des einzelnen Moleküls in dem ihm zugeordneten  $\mu$ -Raum zurückführen.

Die Gleichung für die Änderung der Verteilung im  $\Gamma$ -Raum ist ein charakteristisches Beispiel für