

Instytut Fizyki UMCS
Zakład Fizyki Teoretycznej
Kierownik: prof. dr hab. Stanisław Szpikowski

Ryszard TARANKO

Emisja polowa elektronów z pasm „d” metali przejściowych

Автоэлектронная эмиссия из „d” зон переходных металлов

The Field Emission of the Electrons from "d"-Band of the Transition Metals

WSTĘP

Problemowi emisji elektronów z metali pod wpływem przyłożonego silnego pola elektrycznego poświęcono do chwili obecnej wiele prac [1, 2, 3]. Zdecydowana większość z nich rozpatruje metal (emiter) w przybliżeniu swobodnoelektronowym, tzn. przyjmuje dla wnętrza kryształu stały potencjał. Następstwem takiego modelu potencjału jest paraboliczny kształt pasm energetycznych elektronów w metalu. Przewodzi to w konsekwencji do bardzo słabej zależności teoretycznych rozkładów energetycznych emitowanych elektronów od rodzaju materiału, z którego wykonany jest emiter. Teoretyczne rozkłady energetyczne emitowanych elektronów przy powyższym modelu potencjału kryształicznego nie zależały także od wskaźników krystalograficznych ściany emitującej. Z powodu trudności technicznych przy tego typu doświadczeniach, emitery wykonywane są zazwyczaj z wolframu lub

molibdenu. Metale te posiadają elektronową strukturę energetyczną, odbiegającą w zdecydowany sposób od charakteru parabolicznego. Eksperymentalne stwierdzenie dosyć dużych odstępstw w przebiegu mierzonych rozkładów energetycznych emitowanych elektronów (TED - total energy distribution) od krzywych swobodnoelektronowych spowodowało pojawienie się prac teoretycznych, usiłujących rozwiązać ten problem [4, 5].

W pracach tych wystąpienie pewnych anomalii w obserwowanych TED-ach emitowanych elektronów tłumaczono w różny sposób. Wskazywano na fakt, że powierzchnie stałej energii elektronów w kryształach wolframu lub molibdenu w otoczeniu poziomu Fermiego - obszar ten daje najważniejszy wkład do prądu emisyjnego - wykazują charakter anizotropowy. Anizotropowość ta powinna, przynajmniej w pewnym stopniu, tłumaczyć obserwowane zróżnicowanie eksperymentalnych rozkładów z różnych płaszczyzn krystalograficznych. Badania teoretyczne utrudnia dodatkowo fakt, że w otoczeniu poziomu Fermiego w metalach przejściowych istnieją dwie grupy elektronów - elektrony "s" i elektrony "d". Sugeruje to, że mierzone odchylenia w rozkładach energetycznych emitowanych elektronów od wyników podawanych przez teorie swobodnych elektronów mogą być wyjaśnione po dokładnym zbadaniu emisji z pasm "d" tych metali. Do badań tego typu, zarówno eksperymentalnych, jak i teoretycznych szczególnie przydatne są metale grupy platynowców, takie jak pallad, iryd, platyna [6]. Metale te tworzą naturalny szereg, w którym udział elektronów "d" w strukturze energetycznej jest coraz większy.

Ważny problem stanowi obliczenie stosunku współczynników przejścia elektronów przez powierzchniową barierę potencjału ze stanów "d" i stanów swobodnoelektronowych. Stosunek ten gra ważną rolę w dotychczasowych teoriach emisji elektronowej. P o l i t z e r i C u t l e r podali jego oszacowanie na 10^{-2} - 10^4 [5].

W pracach wspomnianych obliczenia przeprowadzone były za pomocą metody zsyzywania funkcji falowych i ich pochodnych po obu stronach powierzchni kryształu. Problem emisji elektronów "s" i "d" rozważano także w pracy [7], jednakże rachunek ten jest w swojej zasadniczej części niepoprawny.

W niniejszej pracy obliczymy stosunek współczynników przejścia elektronów przez przypowierzchniową barierę potencjału ze stanów "d" i "s" metalu za pomocą metody hamiltonianu tunelowania (transfer hamiltonian). Formalizm ten jest szeroko wykorzystywany przy

badaniach tunelowania elektronów zarówno w złączach metal-izolator-metal, jak i w złączach złożonych z nadprzewodników. Zastosowanie tej metody w zagadnieniach tunelowania elektronów jest względnie proste, gdy problem daje się sprowadzić do zagadnienia jednowymiarowego. W tym przypadku wykorzystuje się również metody przybliżone WKB lub metodę masy efektywnej [8]. Zastosowanie formalizmu hamiltonianu tunelowania do zagadnień emisji elektronów było również przedmiotem krytyki [9]. Zwracano uwagę, że potencjał przypowierzchniowy, grający rolę sprzężenia między stanami metalu i próżni, jest zbyt duży, aby można było stosować rachunek zaburzeń. Jednakże w przypadku emisji połowej błąd wnoszony przez zastosowanie tej metody jest znikomy [10].

Istniejące oszacowania wielkości stosunku współczynników przejścia ze stanów "d" i stanów "s" wskazują na liczbę rzędu 10^{-2} - 10^{-4} . Wydaje się, że tak małego udziału elektronów "d" w prądzie emisyjnym nie można pogodzić z wielkością współczynnika wzmoczenia emisji z metalu przejściowych. Współczynnik wzmoczenia emisji, tzn. stosunek wielkości mierzonego rozkładu energetycznego emitowanych elektronów do obliczonego w oparciu o model elektronów swobodnych, jest co najmniej równy jedności. Przy pewnych wielkościach energii elektronów współczynnik ten osiąga liczbę rzędu dziesięciu. Jeżeli weźmiemy pod uwagę fakt, że np. w molibdenie udział elektronowych stanów "d" w budowie pasm energetycznych w otoczeniu poziomu Fermiego jest rzędu 85%, to przy dotychczasowych oszacowaniach wkładu elektronów "d" do prądu emisyjnego wielkość współczynnika wzmoczenia emisji jest zastanawiająco duża [11]. Dlatego też dokładne wyliczenie stosunku współczynników tunelowania elektronów z pasm "d" i pasm swobodnoelektronowych pozwoliłoby realnie ocenić wkład elektronów "d" do prądu elektronowej emisji z metalu.

EMISJA Z ELEKTRONOWYCH PASM "d" METALU

Niech metal zajmuje półprzestrzeń $z < 0$. Do powierzchni metalu przykładamy silne pole elektryczne F o natężeniu rzędu 10^6 - 10^8 V/cm. Hamiltonian naszego układu przyjmuje postać:

$$H = \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{KRYSZTAŁ}}, & z < 0 \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + (E_F + \varphi - eFz), & z > 0 \end{cases} \quad (1)$$

gdzie: φ - praca wyjścia elektronu z metalu,
 E_F - energia Fermiego elektronu.

$$H_L = \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{KRYSZTAŁ}}, & z < 0 \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + (\varphi + E_F), & z > 0 \end{cases} \quad (2)$$

$$H_P = \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + (\varphi + E_F - eFz), & z < 0 \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - (\varphi + E_F - eFz), & z > 0 \end{cases} \quad (3)$$

Emisję elektronów z metalu do próżni rozumiemy w tym modelu jako przejście ze stanów własnych hamiltonianu H_L do stanów własnych hamiltonianu H_P . Prawdopodobieństwo takiego przejścia wyraża się wzorem [12]:

$$P_{L \rightarrow P} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_P | H - H_L | \Psi_L \rangle|^2 \delta(E_L - E_P) \quad (4)$$

gdzie: Ψ_L, Ψ_P - funkcje falowe rozwiązujące równanie Schrödingera odpowiednio dla hamiltonianów H_L, H_P .

Zauważmy, że operator $H - H_L$ zeruje się tożsamościowo dla obszaru $z < 0$. Dlatego też w celu policzenia elementu macierzowego, występującego we wzorze na prawdopodobieństwo tunelowania, należy przeprowadzić całkowanie tylko po obszarze $z > 0$.

Przystąpimy do wyliczenia prawdopodobieństwa tunelowania elektronów z metalu, w którym pasma "d" mogą być opisane przez funkcje mocnego wiązania. W tym przypadku unormowana funkcja Blocha dana jest wyrażeniem:

$$\Psi_L(\vec{r}) = N^{-1/2} \sum_{\vec{R}_i} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} a(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (5)$$

gdzie: sumowanie przeprowadzone jest po wszystkich węzłach sieci (jeden atom na komórkę elementarną),

N - liczba atomów w kryształach.

Dla stanów "d" funkcja $a(r)$ może być wyrażona jako:

$$a(\vec{r}) = R_{n,2}(r) Y_{2m}(\theta, \phi) \quad (6)$$

gdzie: $R_{n,2}(r)$ - funkcja radialna orbitalu atomowego o liczbie kwantowej $l = 2$,

$Y_{lm}(\theta, \phi)$ - funkcja kulista,

Funkcję radialną $R_{n,2}(r)$ przyjmiemy w postaci zaproponowanej przez Slatera [13]

$$R_{n,2}(r) = C_A r^{n-1} \exp[-(Z-\delta)/n^* r a_0] \quad (7)$$

gdzie: C_A - współczynnik normalizacyjny,

n^* - efektywna główna liczba kwantowa,

δ - efektywna stała ekranowania,

a_0 - promień Bohra,

I tak np. wg reguł podanych przez Slatera dla $n = 3$, efektywna główna liczba kwantowa n^* przyjmuje wartość równą 3. Parametr $s = ((Z-\delta)/n^* a_0 h)$ odzwierciedla, na ile dany orbital jest zlokalizowany wokół jądra. Jeżeli s przyjmuje wartości coraz większe, funkcja falowa jest coraz bardziej skoncentrowana w pobliżu jądra atomowego.

Sytuacja ta odpowiada elektronowi coraz bardziej zlokalizowanemu w danym węźle sieci krystalicznej. Jak widać ze wzoru (4), element macierzowy tunelowania zależy głównie od przekrycia się funkcji falowych ψ_L i ψ_P . Maksima funkcji radialnych orbitali atomowych zawarte są w omawianym przypadku w przedziale 0,6-1,5 Å. Przy wartości stałej sieci rzędu 3 Å, przekrycie się funkcji falowych elektronu, centrowanych na węzłach sieci kryształu, leżących pod powierzchnią (poza pierwszą warstwą atomów), z funkcją falową ψ_P , rozwiązującą równanie Schrödingera dla $z > 0$, będzie snikomo małe. Dlatego też w sumowaniu występującym we wzorze (5) możemy pozostawić tylko wyrazy odpowiadające atomom leżącym na powierzchni [7]. Ze wszystkich stanów atomowych "d", dla stanu o liczbie kwantowej $m = 0$ funkcja falowa jest najbardziej "wyciągnięta" w kierunku osi "z". Stan ten będzie dawał największy wkład do elementu macierzowego (4) z powodu znacznego przekrywania się funkcji ψ_L i ψ_P . Ograniczając się tylko do tego typu funkcji falowych i przyjmując

wektor falowy elektronu za prostopadły do powierzchni emulsji, mamy:

$$\langle \Psi | H - H_L | \Psi_p \rangle = \frac{N_p}{\sqrt{N}} \int R_{n,2}^*(r) Y_{20}(\theta) (-eFz) \Psi_p(\vec{r}) \vec{r} \quad (8)$$

gdzie: N_p - liczba atomów powierzchniowych.

Funkcja Ψ_p , będąca rozwiązaniem równania Schrödingera dla elektronu w potencjale $E_F + \Psi - eFz$ (dla $z > 0$), wyraża się wzorem:

$$\Psi(r) = e^{ik_z r_z} C \left(\frac{3}{2} - \frac{2m}{\hbar^2} eF \right)^{1/2} \mu^{1/2} \left[J_{-1/2}(\mu) e^{-i\pi/4} - J_{1/2}(\mu) e^{i\pi/4} \right] \quad (9)$$

$$\mu = \frac{2}{3} \left(\frac{2m}{\hbar^2} F \right)^{1/2} (E_F - z)^{3/2}$$

gdzie: C - stała,

$J(x)$ - funkcja Bessela pierwszego rodzaju.

Począwszy od energii rzędu 2 eV i pól elektrycznych o natężeniu $3 \cdot 10^7$ V/cm, parametr μ jest wystarczająco duży, aby można było użyć wyrażeń asymptotycznych dla funkcji Bessela. Zauważmy, że interesuje nas rozwiązanie Ψ_p głównie w obszarze $0-4 \text{ \AA}$. W dalszych obliczeniach możemy więc przyjąć z dobrym przybliżeniem następującą postać funkcji:

$$\Psi_p(\vec{r}) = C e^{ik_z r_z} \left(\frac{3}{2} \right)^{1/2} e^{-i\pi/4} \left(\frac{2meF}{\hbar^2} \right)^{-1/4} (E/eF - z)^{-3/4} (e^{-\mu} - i e^{\mu}) \quad (10)$$

Aby policzyć element macierzy, musimy jeszcze rozwinąć w szereg wyrazy $(E/eF - z)^{-3/4}$ i μ . Wykonamy to w następujący sposób:

Funkcja radialna $R_{n,2}(r)$ po osiągnięciu maksimum szybko zanika, np. dla parametru $s = 1,4$ jej wartość przy $r = 5 \text{ \AA}$ maleje do $\sim 1/160$ swojej maksymalnej wartości. Dlatego też, aby otrzymać wynik obarczony jak najmniejszym błędem, rozwinieśmy funkcje $(E/eF - z)^{-3/4}$ i μ w punkcie Z_p , w którym funkcja radialna osiąga maksymalną wartość. Oczywiście, Z_p będzie zależał od parametru s . Tak więc, funkcja Ψ_p w otoczeniu Z_p wyraża się wzorem:

$$\Psi_p(\vec{r}) = C e^{ik_z r_z} \left(\frac{3}{2} \right)^{1/2} e^{-i\pi/4} \left(\frac{2meF}{\hbar^2} \right)^{-1/4} \left[\left(\frac{E}{eF} - Z_p \right)^{-3/4} + 0,25 \left(\frac{E}{eF} - Z_p \right)^{-5/4} Z_p - 0,25 z \left(\frac{E}{eF} - Z_p \right)^{-5/4} \right] (e^{-e^{\mu}} e^{-H_1} - i e^{\mu} e^{-H_2}); \quad (11)$$

$$G = \frac{2}{3} \left(\frac{2meF}{\hbar^2} \right)^{1/2} \left[\left(\frac{E}{eF} - Z_r \right)^{3/2} + 1,5 \left(\frac{E}{eF} - Z_r \right)^{1/2} Z_r \right],$$

$$H = \left(\frac{2meF}{\hbar^2} \right)^{1/2} \left(\frac{E}{eF} - Z_r \right)^{1/2}.$$

Dalszy tok postępowania uzależniony jest głównie od wartości efektywnej liczby kwantowej n^* . Jeżeli rozważalibyśmy funkcję falową skonstruowaną z orbitali atomowych, odpowiadających głównym liczbom kwantowym $n = 5, 6$, to n^* przyjmowałoby wartości 3,7 i 4,2. W tym przypadku całkowanie elementu macierzowego (8) jest bardzo utrudnione. Gdy $n = 3$ lub 4, to $n^* = 3$ lub 4 i obliczenie elementu macierzowego (8) jest o wiele prostsze.

Przy liczeniu tego elementu pojawiają się wyrazy:

$$\left\langle e^{\pm iHx} \left| z \left| r^{n^*-1} e^{-sr} Y_{20} \right. \right. \right\rangle \quad (12)$$

Kładąc $z = r \cos \theta$, przechodzimy do wyrażeń typu:

$$\left\langle e^{\pm iHr \cos \theta} \left| r \cos \theta \left| r^{n^*-1} e^{-sr} Y_{20} \right. \right. \right\rangle \quad (13)$$

Skorzystajmy ze wzorów [14]:

$$e^{z \cos \theta} = 2^\nu \Gamma(\nu) \sum_{l=0}^{\infty} (\nu+l) I_{\nu+l}(z) z^{-\nu} C_l^\nu(\cos \theta) \quad (14)$$

$$e^{-z \cos \theta} = 2^\nu \Gamma(\nu) \sum_{l=0}^{\infty} (-)^l (\nu+l) I_{\nu+l}(z) z^{-\nu} C_l^\nu(\cos \theta)$$

gdzie: $\Gamma(x)$ - funkcja gamma,

$C(x)$ - wielomiany Gegenbauera.

Kładąc $\nu = 1/2$, otrzymujemy (w tym przypadku wielomiany Gegenbauera przechodzą w wielomiany Legendre'a):

$$e^{z \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{\pi}{2z} \right)^{1/2} I_{l+1/2}(z) P_l(\cos \theta) (2l+1) \quad (15)$$

$$e^{-z \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{\pi}{2z} \right)^{1/2} (-)^l I_{l+1/2}(z) P_l(\cos \theta) (2l+1)$$

Ostatecznie otrzymujemy następujące wyrażenia na element macierzo-
wy tunelowania elektronów ze stanów "d" metalu do próżni:

$$I_{\alpha} = \sum_{l=1}^{\infty} A_l I_l \quad (16)$$

$$\text{gdzie: } I_{I_3} = Q_1 \sum_{m=0}^{\infty} (z_1)^m (2m+1) \int_0^{\infty} r^{n^2+1/2} e^{-sr} J_{m+1/2}(iHr) dr \int_0^1 x(3x^2-1) P_m(x) dx,$$

$$I_{I_4} = Q_1 \sum_{m=0}^{\infty} (z_1)^m (2m+1) \int_0^{\infty} r^{n^2+1/2} e^{-sr} J_{m+1/2}(iHr) dr \int_0^1 x^2(3x^2-1) P_m(x) dx$$

$$A_1 = -\left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} e^{i\pi/4} \left(\frac{2mgF}{\hbar^2}\right)^{1/2} \left(\frac{gF}{E}\right)^{1/2} e^{-g},$$

$$A_2 = \frac{1}{4} \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} e^{i\pi/4} \left(\frac{2mgF}{\hbar^2}\right)^{1/2} \left(\frac{gF}{E}\right)^{1/2} e^{-g},$$

$$A_3 = i e^{2g} A_1,$$

$$A_4 = e^{2g} A_2/4,$$

$$Q_1 = eFC_A \left(\frac{H}{4}\right) \left(\frac{E}{\hbar}\right)^{1/2} (1-i).$$

Mimo że w powyższych wzorach występują sumy o nieskończonej licz-
bie wyrazów, wyrażenia te są stosunkowo szybko zbieżne. Całkowa-
nie ułatwiają dodatkowe związki:

$$\int_0^1 (3x^3-x) P_m(x) dx = 0 \quad \text{dla } m \text{ nieparzystych } \geq 5$$

$$\int_0^1 (3x^3-x^2) P_m(x) dx = 0 \quad \text{dla } m \text{ parzystych } \geq 4$$

Pozostałe całki są dla kolejnych wartości wskaźnika sumacyjnego m
szybko zbieżne do zera. Przykładowo, dla początkowych wartości
wskaźnika m przyjmują wartości ($n^2 = 3, E = 7,5, F = 2_{10}^7$):
0,25, 0,20, 0,25, 0,17, 0,067, 0,0, -0,012, 0,0, 0,005, ... 33, 0,25,
0,13, 0,015, 0,0, -0,005, 0,0, ... Wzory pomocne przy obliczaniu tego
typu całek podane są w dodatku A.

Przy obliczaniu całek radialnych skorzystamy ze wzoru [15]:

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x} J_p(\beta x) x^{q-1} dx = \frac{\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^p \Gamma(\rho+q)}{\alpha^p \Gamma(\rho+1)} \left(1 + \frac{\beta^2}{\alpha^2}\right)^{\frac{1}{2}-q} \times \quad (17)$$

$$2F_1\left(\frac{\rho-q+1}{2}, \frac{\rho-q}{2}+1; \rho+1; -\frac{\beta^2}{\alpha^2}\right),$$

$$\operatorname{Re}(\rho+q) > 0, \operatorname{Re}(\rho+i\beta) > 0, \operatorname{Re}(\rho-i\beta) > 0$$

gdzie: ${}_2F_1(\alpha, \beta, \gamma, x)$ - funkcja hipergeometryczna.

Gdy n^2 jest liczbą całkowitą, niektóre z całek, występu-
jące we wzorach na I_1, I_2, I_3, I_4 , dadzą się wyrazić przez funkcje

gamma Eulera. W przypadku wzorów na I_1, I_3 są to całki, w których $l < n^2$, a w przypadku I_2, I_4 , w których $l < n^2 + 1$.

EMISJA ELEKTRONÓW Z PASM SWOBODNOELEKTRONOWYCH

Obecnie policzymy element macierzowy (4) w przypadku tunelowania elektronów z metalu opisanego modelem swobodnoelektronowym. Element ten, tak jak poprzednio, wyraża się wzorem:

$$\langle \phi_L | H' - H_L | \phi_R \rangle \quad (18)$$

gdzie:
$$H = \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2, & z < 0 \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E_F + \varphi - eFz, & z > 0, \end{cases}$$

$$H_L = \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2, & z < 0 \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E_F + \varphi, & z > 0, \end{cases}$$

ϕ_L - funkcja własna hamiltonianu H' ,

ϕ_R - rozwiązanie równania Schrödingera dla potencjału $E_F +$

$\varphi - eFz$.

Funkcja ϕ_R dana jest wyrażeniem (11), w którym $z_R = 0 \text{ \AA}$.

Przybliżenie to, z powodu szybkiego zanikania funkcji falowej elektronu na zewnątrz metalu, jest wystarczająco dobre. Funkcja ϕ_L wyrażona jest wzorem:

$$\phi_L = \begin{cases} \sqrt{\frac{1}{2}} e^{ik_x z} (e^{ik_z z} + A e^{-ik_z z}), & z < 0 \\ \sqrt{\frac{1}{2}} e^{ik_x z} B e^{-\lambda z}, & z > 0, \end{cases} \quad (19)$$

gdzie: $\lambda = (E_F + \varphi - E + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m})^{1/2}$,

$$k_z = \left(\frac{2m}{\hbar^2} (E - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}) \right)^{1/2},$$

$$A = (ik_z - \lambda) / (ik_z + \lambda),$$

$$B = 2ik_z / (ik_z - \lambda).$$

Element macierzowy (18) można obliczyć bez większych trudności.

Ma on postać:

$$I_s = V^{-1/2} eFS2\psi k_z / (\psi k_z - \lambda) (A_1 e^{-\psi} I_5 + A_2 e^{-\psi} I_6 + A_3 e^{-\psi} I_7 + A_4 e^{-\psi} I_8) \quad (16)$$

gdzie: S - powierzchnia emitera,

A_1, A_2, A_3, A_4 - dane wzorami (16),

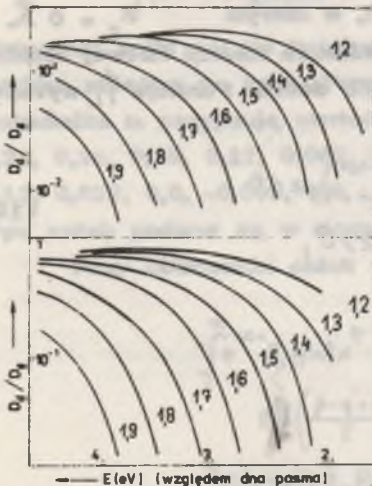
G - dane wzorem (11) dla $z_r = 0 \text{ \AA}$,

I_5, I_6, I_7, I_8 - całki typu $\int_0^n x^n e^{-ax} dx$.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Znając elementy macierzowe tunelowania I_d, I_s , możemy policzyć stosunek współczynników przejścia elektronów ze stanów "d" metalu oraz stanów swobodnoelektronowych do próżni. Stosunek ten zależy, między innymi, od wielkości $(N_d/S)^2$ i $(N/V)^{-1}$. (N_d/S) przedstawia gęstość atomów na powierzchni emitującej, natomiast (N/V) gęstość atomową emitera. Do obliczeń numerycznych przyjęliśmy następujące wartości tych wielkości: $(N_d/S) = 2 \cdot 10^{15}$ atomów/cm², $(N/V) = 10^{23}$ atomów/cm³. Przyjęliśmy również: $E_F = 4,5$ eV, $\varphi = 4,0$ eV, F z zakresu $5 \cdot 10^6$ do $2 \cdot 10^7$ V/cm, s z zakresu 1,0 do 2,0 \AA^{-1} , $n = 3$.

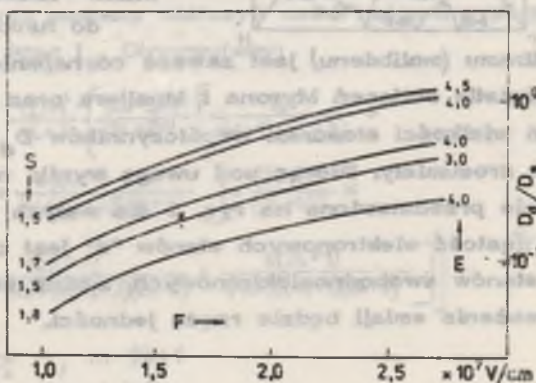
Na ryc. 1 wykreślono stosunek współczynników przejścia elek-



Ryc. 1. Stosunek współczynników tunelowania elektronów ze stanów "d" i "s" w zależności od parametru s występującego w funkcji radialnej orbitalu atomowego w przedstawieniu Słatera

tronów do próżni ze stanów "d" i stanów "s" metalu. Na osi poziomej odłożono energię elektronu liczoną względem dna pasma. Liczby stoją-

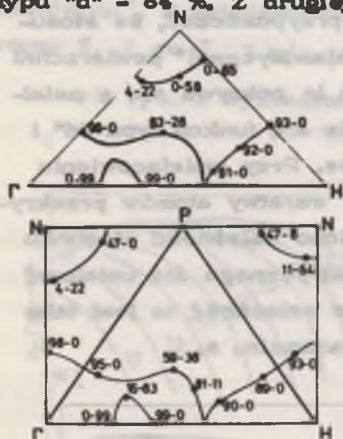
ce przy każdej krzywej oznaczają parametr s . Stosunek D_d/D_s wykreślono dla dwóch wartości natężenia pola elektrycznego: $1 \cdot 10^7$ i $2 \cdot 10^7$ V/cm. Widzimy, że stosunek ten przy ustalonym parametrze s zależy od natężenia pola elektrycznego, niemniej jednak zależność ta nie jest zbyt silna. Politz i Cutler [16], stosując do obliczenia współczynników przejścia metodę zazywania funkcji falowych, otrzymali wynik niezależny od natężenia pola elektrycznego. Wiąże się to prawdopodobnie ze zbyt niedokładną postacią przybliżeń asymptotycznych funkcji Bessela, przyjętych przez tych autorów. Jak należało oczekiwać, krzywe odpowiadające zwiększającemu się parametrowi s są ułożone coraz niżej. Pokrywa się to z następującym obrazem: wraz ze zwiększającym się parametrem s zwiększa się stopień zlokalizowania danego elektronu na rdzeniu atomowym kryształu. Zmniejszający się stosunek współczynników przejścia D_d/D_s oznacza więc, że tunelowanie elektronów ze stanów "d" w stosunku do elektronów swobodnych jest coraz bardziej utrudnione [7]. Z ryc. 1 wynika również, że stosunek ten w niektórych przypadkach osiąga wielkość rzędu 0,1-1,0. Wartość ta jest w stosunku do oszacowań innych autorów wyższa o jeden rząd wielkości. Należy przypuszczać, że stosunek współczynników zależy od położenia "matematycznej" powierzchni kryształu. W naszym przypadku powierzchnia ta pokrywa się z ostatnią warstwą atomów. Dlatego też przekrywanie się funkcji typu "d" i funkcji Bessela w obszarze bariery było duże. Przy umiejscowieniu powierzchni w pewnej odległości od ostatniej warstwy atomów przekrycie to byłoby mniejsze. Na ryc. 2 przedstawiono zależność stosunku współczynników D_d/D_s od natężenia pola elektrycznego dla ustalonej energii i wkaźnika s . Możemy stwierdzić, że zależność ta jest taka sama (dla ustalonej energii) niezależnie od parametru s .



Ryc. 2. Zależność stosunku współczynników D_d/D_s od natężenia pola elektrycznego F dla ustalonej energii i parametru s

Wynik podane w niniejszym rozdziale, w przypadku emisji elektronów z takich metali jak wolfram czy molibden, należy interpretować ostrożnie. Wiąże się to z dużą szerokością pasm "d" w wymienionych metalach. Przybliżenie mocnego wiązania jest w tym przypadku niezbyt dobre. Należy przypuszczać, że elektrony w pasmach energetycznych metali (w pobliżu E_F) są słabiej lokalizowane w stosunku do podobnych elektronów w metalach szlachetnych. Prowadziłoby to do zmniejszania się parametru s , a na podstawie ryc. 1 do wniosku, że stosunek D_d/D_s będzie się zwiększał.

Przy podsumowaniu należy zauważyć, że stosunek D_d/D_s nie jest taki mały, jak sądzono dotychczas. W tym miejscu interesująca może być fakt stwierdzony przez Myrona i Muellera [11]. Policzili oni dla molibdenu, dla punktów leżących na powierzchni Fermiego, prawdopodobieństwo posiadania przez funkcję falową, odpowiadającą tym punktom, symetrii typu "s" (Γ_1), "p" (Γ_{15}) czy też "d" (Γ_{25} , Γ_{12}) - ryc. 3. Wyniki tych obliczeń są następujące: prawdopodobieństwo, że symetria funkcji jest typu "s" - 4 %, typu "p" - 12 %, typu "d" - 84 %. Z drugiej strony, współczynnik wzmocnienia emisji dla



Ryc. 3. Przekrój powierzchni Fermiego molibdenu płaszczyznami symetrii strefy Brillouina; liczby oznaczają procentowy wkład funkcji typu "d" (Γ_{25} , Γ_{12}) do funkcji falowej elektronu

wolframu (molibdenu) jest zawsze co najmniej równy jedności. Fakt ten w świetle obliczeń Myrona i Muellera oraz dotychczasowych oszacowań wielkości stosunku współczynników D_d/D_s (rzędu 10^{-2} - 10^{-4}) nie jest zrozumiały. Biorąc pod uwagę wyniki niniejszego rozdziału, szczególnie przedstawione na ryc. 1 dla małych parametrów s , i pamiętając, że gęstość elektronowych stanów "d" jest o wiele większa od gęstości stanów swobodnoelektronowych, można sądzić, że współczynnik wzmocnienia emisji będzie rzędu jedności.

DODATEK A

Korzystając z własności wielomianów Legendre'a:

$$P_l(x) = (2l+1)^{-1} (P_{l+1}'(x) - P_l'(x))$$

A. 1

otrzymujemy:

dla l nieparzystych ≥ 3

$$\int x P_l(x) dx = 0$$

A. 2

dla l parzystych ≥ 4

$$\int x P_l(x) dx = (-1)^{l/2} \frac{(2n-3)!!}{(2n+2)!!}, \quad l=2n$$

A. 3

$$\int x^3 P_l(x) dx = (-1)^{l/2} \frac{(2n-3)!!}{(2n+2)!!} \left\{ \frac{12}{(4n-1)(4n+3)} + \frac{12}{(4n+1)(4n-1)(2n-3)} + \frac{6(2n-1)}{(4n+1)(4n+2)(2n+4)} \right\}, \quad l=2n$$

A. 4

dla l nieparzystych ≥ 5

$$\int x^3 P_l(x) dx = 0$$

A. 5

Ostatecznie, na całki kątowe występujące w wyrażeniach na I_1, I_3 otrzymujemy wzory:

$$\int (3x^2 - x) P_l(x) dx = (-1)^{l/2} \frac{(2n-3)!!}{(2n+2)!!} \left\{ \frac{36}{(4n-1)(4n+3)} + \frac{48(2n-1)}{(4n+1)(4n+3)(2n+1)} + \frac{36(n+1)}{(4n+1)(4n-1)(2n-3)} + 1 \right\}, \quad l=2n \geq 4$$

A. 6

Dla l nieparzystych ≥ 5 całka powyższa znika tożsamościowo, natomiast dla $l < 4$ wartość jej możemy otrzymać, wstawiając bezpośrednio do lewej strony A. 6 jawne wyrażenia początkowych wielomianów Legendre'a.

Postępując podobnie możemy obliczyć całki kątowe, występujące w wyrażeniach na I_2 oraz I_4 . Otrzymujemy:

$$\int (3x^3 - x^2) P_m(x) dx = \frac{12(-1)^{m/2}}{4l+3} \left[\frac{(2l-3)!!}{(2l+2)!!} \left[\frac{12}{(4l-1)(4l+3)} + \frac{12(l+1)}{(4l-1)(4l-1)(2l-3)} + \frac{6(2l-1)}{(4l+1)(4l+3)(2l+4)} \right] + \frac{(2l-1)!!}{(2l+4)!!} \times \left[\frac{12}{(4l+3)(4l+5)} + \frac{12(l+1)}{(4l+5)(4l+3)(2l-1)} + \frac{6(2l+1)}{(4l+5)(4l+7)(2l+6)} \right] \right] + (-1)^{m/2} \frac{(2l-3)!!}{(2l+2)!!} \frac{1}{l+2}; \quad m=2l+1, \quad l > 2$$

A. 7

Dla m parzystych > 4 całka powyższa znika tożsamościowo.

Dla $m = 0, 1, 2, 3$ wartości A . 7 policzymy wstawiając bezpośrednio jawne postacie wielomianów Legendre'a.

PIŚMIENNICTWO

1. Fowler R. H., Nordheim L. W.: Proc. Roy. Soc. Lond. A119, 173 (1928).
2. Stratton R.: Phys. Rev. 135, A794 (1964).
3. Nagy D., Cutler P. H.: Phys. Rev. 186, 651 (1969).
4. Ickowicz F. L.; ŽETF 50, 1425 (1966).
5. Politzer B. A., Cutler P. H.: Phys. Rev. Lett. 28, 1331 (1972).
6. Dionne N. L., Rhodin T. N.: Phys. Rev. B14, 322 (1976).
7. Gadzuk J. W.: Phys. Rev. 182, 416 (1969).
8. Bendaniel D. L., Duke C. B.: Phys. Rev. 152, 683 (1966).
9. Prange R. E.: Phys. Rev. 131, 1083 (1963).
10. Penn D. R.: Phys. Rev. B14, 849 (1976).
11. Myron A. W., Mueller F. M.: Phys. Cond. Mat. 19, 241 (1975).
12. Penn D. R., Plummer E. W.: Phys. Rev. B9, 1216 (1974).
13. Atkins P. W.: Molekularna mechanika kwantowa, PWN, Warszawa 1974.
14. Watson G. N.: A treatise on the theory of Bessel functions, University Press, Cambridge 1944.
15. Ryżyk L. M., Gradsztejn L. S.: Tablice całek, sum, szeregów i iloczynów, PWN, Warszawa 1964.
16. Politzer B. A., Cutler P. H.: Surf. Sci. 22, 277 (1970).

РЕЗЮМЕ

В работе исследовано автоэлектронную эмиссию из "d" зон переходных металлов. Волновую функцию электронов в кристалле принято в виде функции сильной связи. Получены результаты для коэффициента прохождения через поверхностных барьер электронов из "d" зон сравнено с результатами для модели свободных электронов.

SUMMARY

The problem of the field emission of the electrons from "d"-band of the transition metals was investigated. The crystal wave functions were described by tight-binding-like functions. The transmission coefficient of the electrons through the surface barrier from the "d"-band and that from free-electron band of metals were compared.

"B" is another characteristic property of the
-structure of the polymer. It is a property of the
molecular weight. It is a property of the
-type of the polymer. It is a property of the
-type of the polymer. It is a property of the

1. The first property is the molecular weight.
2. The second property is the type of the polymer.
3. The third property is the type of the polymer.
4. The fourth property is the type of the polymer.

The problem of the full analysis of the structure of
of the polymer was investigated. The experimental
were described in the literature. The properties
conditions of the analysis through the polymer
and the full structure of the polymer were compared.

1. The first property is the molecular weight.
2. The second property is the type of the polymer.
3. The third property is the type of the polymer.
4. The fourth property is the type of the polymer.
5. The fifth property is the type of the polymer.
6. The sixth property is the type of the polymer.
7. The seventh property is the type of the polymer.
8. The eighth property is the type of the polymer.
9. The ninth property is the type of the polymer.
10. The tenth property is the type of the polymer.
11. The eleventh property is the type of the polymer.
12. The twelfth property is the type of the polymer.
13. The thirteenth property is the type of the polymer.
14. The fourteenth property is the type of the polymer.
15. The fifteenth property is the type of the polymer.
16. The sixteenth property is the type of the polymer.
17. The seventeenth property is the type of the polymer.
18. The eighteenth property is the type of the polymer.
19. The nineteenth property is the type of the polymer.
20. The twentieth property is the type of the polymer.