

die Möglichkeit abzeichnet, die auf ganz verschiedenen Wegen (nämlich einmal mit dreiwertigem Koaktivator und einmal ohne Koaktivator, aber mit Sauerstoff) erzeugte Lumineszenzähigkeit der aktivatorfreien ZnS- und CdS-Phosphore auf die gleiche Art von Leuchtzentren ( $Zn^{++}$ -Fehlstellen) zurückzuführen und sogar auch noch den Sauerstoffeinfluß auf die Glow-Kurven zu deuten.

Es ist allerdings denkbar, daß die Leuchtzentren,

die in jedem Falle  $Zn^{++}$ -Fehlstellen sind, doch noch gewisse kleine energetische Unterschiede aufweisen, je nachdem, ob in der Nachbarschaft zwei 3-wertige Kationen oder ein  $O^{--}$ -Ion und ein fehlplacierte  $Zn^{++}$ -Ion, oder ganz normale ZnS-Gitterbausteine sich befinden. Dies sollte man durch sorgfältige spektrale Untersuchung der Emission verschieden hergestellter aktivatorfreier ZnS- und CdS-Phosphore klären.

## Ein Phosphormodell auf quantenmechanischer Grundlage

### V. Wahrscheinlichkeit thermischer Elektronenprozesse am Löschzentrum

VON HARALD STUMPF

Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Z. Naturforschg. 14 a, 403—414 [1959]; eingegangen am 11. Dezember 1958)

In II wurden die Matrizen für Elektron—Gitter-Prozesse an einem Löschzentrum abgeleitet. Als einfaches Löschzentrum wird eine Anionenlücke angesehen. Für Übergänge vom Leitungsband bzw. Valenzband in den Grundzustand des Zentrums, und umgekehrt, verschwinden die optischen Matrixelemente. Es sind also nur thermische Übergänge zwischen diesen Zuständen möglich. Für sie wird in diesem Teil nach III die Übergangswahrscheinlichkeit berechnet. Dazu wird als Vorbemerkung diskutiert (§§ 37, 38), welchen Einfluß lokalisierte Elektronenanregungen auf den nachfolgenden Einfangprozeß eines Leitungsbandelektrons in ein Löschzentrum haben können. Dann werden die Einfangmatrizen und Ionisationsmatrizen nach II angegeben (§ 39). Da thermische Übergänge unter Energieerhaltung verlaufen, und die Energiedifferenzen zwischen Anfangs- und Endzustand wesentlich die Übergangswahrscheinlichkeit bestimmen, werden diese Differenzen berechnet (§ 40). Für spätere Rechnungen werden einfache Näherungen der bei allen Übergängen auftretenden FRANCK—CONDON-Integrale begründet (§ 41), und schließlich die Einfangwahrscheinlichkeit für Leitungsband—Grundzustand-Übergänge (§ 42), sowie die Ionisationswahrscheinlichkeit vom Grundzustand ins Leitungs- bzw. Valenzband abgeleitet (§ 43). Die Elektronenpolarisation ist hier noch nicht einbezogen. Eine ausführliche numerische Diskussion der Übergänge mit den reaktionskinetischen Gleichungen nach I unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit, der Störstellenkonzentration und der Elektronenpolarisation geben wir im nächsten Teil.

### § 37. Lokalisierte Anregungen

In II (§ 10)<sup>1</sup> wurde gezeigt, daß an jedem Störzentrum elektrische und thermische Elektronen—Gitter-Prozesse stattfinden können. Ferner wurden in II die Matrizen des gekoppelten Systems der Elektronen und Oszillatoren für Übergänge an einem Löschzentrum angegeben. Die Übergänge wurden dabei auf den Einfang eines Elektrons aus dem Valenz- bzw. Leitungsband in den Grundzustand des Zentrums, sowie die Umkehrprozesse beschränkt. Für diese verschwinden die elektrischen (optischen) Übergangsmatrizen, und es sind nur thermische Übergänge möglich. Es handelt sich also um strahlungslosen Einfang bzw. Ionisation von Elektronen

am Löschzentrum. Die zugehörigen Matrizen findet man in II (69), (70), (76), (77). Mit II und III zusammen berechnen wir nun in diesem Teil die Übergangswahrscheinlichkeiten.

Bevor wir jedoch zur direkten Rechnung übergehen, ist noch eine zusätzliche Bemerkung über die in II verwendeten Wellenfunktionen und das Löschzentrum notwendig.

Als Löschzentrum sehen wir nach II eine Anionenlücke an, d. h. eine Stelle im Gitter, an der ein negatives Ion des regulären Gitters entfernt wurde. Dies ist das einfachste Modell eines Löschzentrums<sup>2</sup>, da hier das Zentrum durch die Entfernung eines Gitterbausteins definiert wird, was uns, anders als beim Einbau von Fremdmetallen, der Untersuchung der

<sup>1</sup> I: H. STUMPF, Z. Naturforschg. 12 a, 153 [1957].  
II: H. STUMPF, Z. Naturforschg. 12 a, 465 [1957].  
III: H. STUMPF, Z. Naturforschg. 13 a, 171 [1958].  
IV: H. STUMPF, Z. Naturforschg. 13 a, 621 [1958].

<sup>2</sup> Die Frage, unter welchen Umständen eine solche Anionenlücke ein F-Zentrum wird usw., wird uns in der nächsten Arbeit beschäftigen.



chemischen Struktur des Fremdstoffes enthebt. Es genügt, den stationären Elektron – Gitter-Grundzustand dieses Zentrums zu berechnen, und die Kopplung der Elektronenwellenfunktionen an das Grundgitter abzuleiten. Das wurde ausführlich abgehandelt, so daß wir im weiteren die Wellenfunktionen des Zentrums als bekannt voraussetzen können.

Anders steht es um die Wellenfunktion des fast freien Teilchens, von welcher z. B. der Einfangprozeß ausgeht. Da auch diese Funktion für die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten gebraucht wird, müssen wir detaillierte Angaben über sie machen. Die kurzen Bemerkungen in § 16 genügen uns dabei nicht. Dort hatten wir in Formel (65) eine über dem Volumen des Mikroblocks normierte konstante Amplitude  $\psi = V^{-1/2}$  als Ausgangsfunktion angegeben. Eine solche Funktion bedarf jedoch einer tieferen Rechtfertigung, weil man eigentlich annehmen muß, daß die Anregungsprozesse lokalisiert verlaufen. Am anschaulichsten wird die Lokalisation solcher Anregungen durch Teilchenstoß bewiesen, wo sich fotografisch die Ionisation längs der Spur festhalten läßt. Aber auch an der Lokalisation der Lichtabsorption läßt sich, wie ebenfalls die Fotografie beweist, nicht zweifeln. Verengern wir unsere Hypothese zur Aussage, daß die Anregungen im Bereich eines Atomvolumens im Kristall erfolgen, so sind die Elementarprozesse näherungsweise auf ein Gebiet von  $10^{-23} \text{ cm}^3$  beschränkt, und die frei werdenden Elektronen, um die es uns gerade geht, müssen sich also in einem ebenso großen Raumgebiet unmittelbar nach der Anregung finden lassen. Das Elektron beginnt dann im Leitungsband seine quantenmechanische, fast freie Bewegung, und es fragt sich, ob mit einer Wellenfunktion vom Typus  $\psi = V^{-1/2}$  in den Übergangswahrscheinlichkeiten ein unelastischer Stoßprozeß, wie der Einfang eines Elektrons ins Löschzentrum, richtig beschrieben wird.

Um dieses Problem zu erörtern, erinnern wir an die Beschreibung des ganz freien, aber zu einem Zeitpunkt  $t=0$  lokalisierten Elektrons. Dieses wird in seiner Bewegung durch eine Superposition ebener Wellen beschrieben. Die Lokalisation ist also eine Anfangsbedingung, die auf ein Gemisch von stationären Wellenfunktionen führt.

Analog behandeln wir auch das Kristallproblem. Die Lokalisation wird nach den Eigenfunktionen des Mikroblocks entwickelt. Um diese Eigenfunktionen angeben zu können, müssen wir die Eigenschaf-

ten des Mikroblocks genauer definieren. Wir legen fest: Beim gegenwärtigen Stand der Untersuchung vernachlässigen wir die Randeffekte eines allseits freien Mikroblocks. Uns interessiert allein die Konzentrationsabhängigkeit der Übergänge. Dazu können wir einen großen Kristall annehmen, in dem eine, der makroskopischen Konzentrationsangabe entsprechende Anzahl von Störstellen, gleichverteilt, eingebaut ist. Im Grenzfall können wir das Volumen des Kristalls als unendlich ansehen, während die Konzentrationsdichte endlich bleibt. Damit sind wir, wie schon in IV, beim periodisch sich wiederholenden Mikroblock angelangt. Die Eigenfunktionen der Mikroblock-Elektronen sind dann BLOCH-Wellen, mit der Periodizitätsbedingung des Mikroblocks, d. h. auf das Volumen des Mikroblocks normiert. Nach ihnen können wir die lokalisierte Elektronen-Anregung in einem homogenen erregten Kristall entwickeln. Die Lokalisation führt also auf ein Gemisch von ausgedehnten Wellenfunktionen und wir müssen die Übergangswahrscheinlichkeit von diesem Gemisch in einen bestimmten Zustand angeben.

Ohne auf die Raumfrage einzugehen, werden wir zunächst die Übergangswahrscheinlichkeit, die von einem nichtstationären Gemisch in einen eindeutig festgelegten Zustand führt, bestimmen, und danach die allgemeinen Ergebnisse auf den speziellen Fall einer räumlich instationären Anfangsbedingung übertragen. Vorgegeben ist also eine Wellenfunktion  $\psi(x, t)$ , welche infolge der nichtstationären Anfangsbedingung von der Zeit  $t$  abhängt, und gesucht ist die Übergangswahrscheinlichkeit in einen stationären Zustand  $\psi_s(x) \exp(-i E_s t)$ , welche als Folge einer Störung vorhanden ist. Da die Übergangswahrscheinlichkeiten an das statistische Ensemble definitorisch gebunden sind, müssen wir also im Ensemble die Wirkungen der nichtstationären Anfangsbedingungen verfolgen. Seien  $\psi_k(x)$  die stationären Zustände des Systems, so lautet die Definition der ensemble Besetzungswahrscheinlichkeit

$$P_k(t) = \sum_{h=1}^M \frac{C_k^{(h)*}(t) C_k^{(h)}(t)}{M}, \quad (1)$$

wobei die  $C_k(t)$  die Entwicklungskoeffizienten der zeitabhängigen Wellenfunktion nach den stationären Zuständen sind, und der Index  $h$  die Nummer des Systems im Ensemble angibt.

Denken wir uns jetzt die Störung zunächst ausgeschaltet, und die Wellenfunktion des Systems nur der nichtstationären Anfangs-(bzw. Anregungs-)be-

dingung unterworfen, so hat die Entwicklung nach den stationären Zuständen die spezielle Gestalt

$$\psi(x, t) = \sum_k c_k e^{-iE_k t} \psi_k(x), \quad (2)$$

wenn  $x$  die allgemeine Konfigurationskoordinate des Systems symbolisiert. Die  $c_k$  sind Konstante mit der Normierung  $\sum_k c_k^* c_k = 1$ . Eingesetzt in (1) erhält man damit

$$P_k(t) = P_k(0) = \sum_{k=1}^M \frac{c_k^{(k)*} c_k^{(k)}}{M}. \quad (3)$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeiten des Gemisches sind demnach für das ensemble *zeitunabhängig*.

Daraus folgt: Bei nichtstationären Anregungsvorgängen gibt es nicht einen eindeutig bestimmten Ausgangszustand, sondern es sind sämtliche Zustände des Systems mit Wahrscheinlichkeitsgewichten  $P_k(0)$  gewichtet als mögliche Ausgangszustände zu betrachten. Denken wir uns jetzt die Übergänge erzwingende Störung eingeführt, und ist  $W_{sk}$  die Übergangswahrscheinlichkeit von einem eindeutig bestimmten Zustand  $k$  in den Zielzustand  $s$  zufolge dieser Störung, d. h. wird dieser Übergang durch  $P_k(0) = 1$  definiert, so erhält man für den nichtstationären Fall durch Superposition der Übergangswahrscheinlichkeiten

$$W_{sa} = \sum_k W_{sk} P_k(0) \quad (4)$$

oder die Übergangswahrscheinlichkeit von einem instationären Anregungsprozeß in den definierten Zustand  $s$  entsteht durch Superposition der gewichteten Übergangswahrscheinlichkeiten für die Zustände  $k$  nach  $s$ .

Damit haben wir eine exakte Definition der Übergangswahrscheinlichkeiten für den Fall einer beliebig gearteten Ausgangskonfiguration. Insbesondere bei einer räumlichen Anregung wird man die lokalisierte Anfangsbedingung nach den stationären Wellenfunktionen des Mikroblocks entwickeln, und von diesem Gemisch aus die Übergangswahrscheinlichkeit nach (4) bestimmen.

Die Frage der Lokalisation bzw. Nichtlokalisierung läßt sich also beim ensemble durch Superposition lösen: Lokalisierte Zustände, welche im allgemeinen instationär sind, lassen sich durch nichtlokalierte Funktionen darstellen, und deren Gewichte bestimmen den Übergang.

### § 38. Reduktion des Gemisches

In § 37 wurde gezeigt, daß die lokalisierte Anregung bei der statistischen Behandlung auf ein Gemisch von exakten Lösungen der Elektronengleichung zurückgeführt werden kann, von welchem die Übergänge in den Zielzustand stattfinden. Näherungsweise können wir für den Einfang die Funktionen dieses Gemisches als die bekannten Leitungsbandfunktionen der Einelektronentheorie ansehen. Mit ihnen erhält man zufolge (4) die totale Übergangswahrscheinlichkeit aus dem angeregten Leitungsbandzustand in das Löschzentrum. Für die strenge Theorie müßte man zunächst die Gewichte  $P_k(0)$  berechnen. Wie wir im folgenden aber sehen werden, ergibt sich die Möglichkeit einer Reduktion der Formel (4) auf eine einfache Gestalt. Sind nämlich nur solche  $P_k(0) \neq 0$ , für welche die Übergangswahrscheinlichkeiten nicht wesentlich verschieden sind, d. h. für welche gilt

$$W_{so} \approx W_{sk}, \quad (5)$$

so kann man in (4)  $W_{sk}$  vor die Summe ziehen, und für alle  $W_{sk}$  näherungsweise zufolge (5)  $W_{so}$  setzen, so daß aus (4) entsteht

$$W_{sa} \approx W_{so} \sum_k P_k(0) = W_{so}, \quad (6)$$

wegen der bekannten Normierungsbedingung für die  $P_k(0)$ .

Auf unseren Fall angewendet kann man also eine lokalisierte Anregung nach den Leitungsbandfunktionen entwickeln, und prüfen, ob die wesentlich beteiligten Leitungsbandfunktionen zu näherungsweise gleichen Übergangswahrscheinlichkeiten führen. Die Gleichheit der Übergangswahrscheinlichkeiten kann wiederum an den Übergangsmatrixelementen nachgeprüft werden<sup>3</sup>. Setzen wir für die Leitungsbandfunktionen ebene Wellen an, so führt die Entwicklung einer lokalisierten Anregung auf die Gewichte  $\exp(-a_i^2 \cdot k_i^2)$ , wenn der mittlere Impuls des Elektrons nach der Anregung verschwindet, d. h. das Elektron gerade an die untere Bandkante gebracht wurde. Die  $k_i$  sind dabei die Komponenten des Wellenvektors  $\vec{k}$  und die  $a_i$  die mittleren Werte der Ausdehnung der Elektronenwellenfunktion zum Zeitpunkt der Anregung. Da die Anregung in einem Elementarakt an einem wohldefinierten Ion des Gitters vor sich gehen soll, so muß sie also auf den Bereich einer Ele-

<sup>3</sup> Im allgemeinen nicht, aber in diesem Fall näherungsweise!

mentarzelle beschränkt sein, die wir durch die Linear-dimension von  $3 \cdot 10^{-8}$  cm im Mittel charakterisieren. Unsere  $a_i$  haben demnach die ungefähre Größe von  $a_i \approx 3 \cdot 10^{-8}$  cm. Als wesentlich beteiligt können wir jene Wellenvektoren ansehen, die einen Gewichtsfaktor  $\geq e^{-1}$  aufweisen. (Die Absolutnormierung wurde hier weggelassen.) Beschränken wir uns auf die Betrachtung in einer Dimension, so wird der Wellenvektor auf die Werte  $-1/|a| \leq k \leq 1/|a|$  eingeengt, was auf  $k \leq 1/3 \cdot 10^8$  führt. Die zugehörige Wellenlänge wird durch  $k\lambda = 2\pi$  definiert mit dem kleinsten Wert von  $\lambda = 18 \cdot 10^{-8}$  cm. Die Wellenlängen aller anderen wesentlich beteiligten Elektronenwellen sind länger. Da aber das Matrixelement für den thermischen Einfang (wie auch für den elektrischen Einfang) von der Überlappung der Wellenfunktionen abhängt, und die Wellenfunktion des Zentrums, in das der Einfang stattfinden soll, auf die Größe einer Elementarzelle beschränkt ist, so wird für alle Wellenlängen, welche das Volumen der Elementarzelle überschreiten, näherungsweise dasselbe Matrixelement herauskommen. Erst wenn die Schwankungen der Welle auf kleinstem Raum sich gegenseitig annullieren, wird man einen Einfluß der Wellenlänge auf das Matrixelement erwarten können. Da nun die für die Darstellung der Lokalisierung notwendigen Funktionen eine bedeutend größere Wellenlänge aufweisen, als die Elementarzelle an Ausdehnung besitzt, so werden wir für alle diese Wellen die Matrixelemente als näherungsweise konstant, d. h. unabhängig vom Ausbreitungsvektor ansetzen dürfen. Damit können wir die Formel (6) verwenden. Welchem Übergang entspricht nun  $W_{so}$ ? Hat das Elektron einen verschwindenden mittleren Anfangsimpuls, so hat der Wellenvektor mit dem maximalen Gewicht den Wert  $f=0$ . Der Übergang vom unteren Bandrand in die Störstelle entspricht daher  $W_{so}$ , da alle Wahrscheinlichkeiten näherungsweise jener mit maximalem Gewicht gleichgesetzt werden. Der untere Bandrand aber wird näherungsweise durch  $\psi = V^{-1/2}$  beschrieben. Damit sind wir am Ziel angelangt: Der experimentell nahegelegten Annahme einer lokalisierten Anregung in dem Volumen einer Elementarzelle widerspricht die Verwendung einer ausgebreiteten Wellenfunktion für die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit eines nachfolgenden Einfangs in ein Zentrum nicht. Dies wurde hier rechnerisch nachgewiesen.

Anschaulich kann man den Standpunkt beziehen: Nach der Anregung breitet sich das Elektron infolge

seiner quantenmechanischen Bewegung so rasch im Kristall aus, daß der viel später erfolgende Einfang von einer vollständig nichtlokalisierten Wellenfunktion beginnt. Es bleibt noch etwas über den Einfluß des Relativabstandes der Anregung vom Einfangzentrum zu sagen. Bei einem statistischen ensemble kann man eine Gleichverteilung für die Wahrscheinlichkeit der Anregung im Ortsraum, d. h. an einem beliebig herausgegriffenen Ion im Mikroblock annehmen. Diese Annahme bewirkt, daß bei der ensemble Bildung der Einfluß des Ortes wegfällt, solange man die Leitungsbandzustände durch die Bewegung eines Elektrons mit einer effektiven Masse beschreibt. Auf nähere Einzelheiten dieser Frage einzugehen, verzichten wir in dieser Arbeit.

### § 39. Einfangmatrizen

Für die weitere Rechnung ist eine kurze Rekapitulation des Inhalts von II erforderlich. Dort hatten wir das quantenmechanische System der Elektronen und Kerne in einem Mikroblock mit einer Störstelle betrachtet, und uns auf den Standpunkt gestellt, daß die Wirkung der stärker gebundenen Elektronen kollektiv mit den Kernen verknüpft, durch klassische Ersatzpotentiale beschrieben werden könne. Nur jene Elektronen, welche schwach gebunden für Reaktionen an Störstellen in Frage kamen, wurden explizit quantenmechanisch beschrieben.

Im einfachsten Fall blieben also ein Elektron und  $N$  Gitterteilchen, welche durch die eben erwähnten Ersatzpotentiale mathematisch definiert waren, zurück. Die SCHRÖDINGER-Gleichung dieses Problems wurde durch den adiabatischen Ansatz in zwei Gleichungen, nämlich für das Elektron und das Gitter, zerlegt, und die Annahme gemacht, daß die angegebenen Lösungen der beiden Gleichungen diese streng erfüllten. In diesem Fall wurde die zeitliche Weiterentwicklung nur durch jene Störglieder bestimmt, die als Differenz der adiabatischen Gleichungen und der Gesamt-SCHRÖDINGER-Gleichung notwendig auftreten. Da diese Störglieder wesentlich von der Gitterbewegung abhängen, so kann man sie als Einfluß der thermischen Bewegung des Gitters auf die gekoppelten Elektron-Gitter-Zustände ansehen. Die thermische Bewegung des Gitters ist also für die Übergänge verantwortlich. Die Übergänge finden dabei zwischen Funktionen der Art  $\psi_n(x, X_k) \cdot \varphi_m^n(X_k)$  statt, wo  $x$  bzw.  $X_k$  der Repräsentant der Elektronen-

freiheitsgrade, bzw. Kernfreiheitsgrade sei, und die Gitterwellenfunktionen noch vom Elektronenzustand  $n$  abhängen. Nach Einführung der Normalschwingungen des Gitters läßt sich diese Wellenfunktionsdarstellung sehr vereinfachen. In einem Ionenkristall steht das Elektron im wesentlichen nur mit den longitudinalen optischen Schwingungen in Wechselwirkung. Der akustische und transversale Teil kann, da bei Übergängen ungeändert, abgespalten werden. Da weiter der longitudinale optische Zweig fast entartet ist, wurde von uns zur weiteren theoretischen Vereinfachung die totale Entartung eingeführt, d. h. postuliert, daß das Elektron nur mit optischen Wellen einer einheitlichen Frequenz  $\omega$  in Wechselwirkung steht. Diese Annahme erlaubt die Superposition der ebenen Wellen zu neuen Eigenschwingungen, welche dem Problem angepaßt gewählt werden. Zum Beispiel wird beim Einfang eines Elektrons in ein Löschzentrum das Gitter zentral auf das Zentrum gerichtet umpolariert, d. h. die Gitterionen verschieben sich in radialer Richtung. Diese Verschiebung ist selbstverständlich ein dynamischer Prozeß und wird in Eigenschwingungen ausgeführt. Zufolge der Superpositionsfähigkeit der ebenen Wellen läßt sich aber nun eine solche Eigenschwingung superponieren, daß sie die gesamte Polarisationsenergie in sich allein aufnehmen kann. Daraufhin läßt sich auch der Rest der longitudinalen Schwingungen, die zu dieser besonderen Eigenschwingung orthogonal superponiert werden, abspalten, und der gesamte Prozeß beschränkt sich auf die Veränderung der Elektronenwellenfunktion und dieser ausgewählten Eigenschwingung. Benennen wir die ausgewählte Eigenschwingung mit dem Freiheitsgrad  $q$ , so gehen also die Übergänge zwischen den Funktionen  $\psi_n(x, q) \cdot \Phi_m^n(q)$  vor sich. Daß auch die Wellenfunktion des Elektrons nur von diesem einen speziellen Freiheitsgrad abhängt, läßt sich zeigen. Die Einfangmatrizen lauten dann

$$H_{nm, jl}^1 = -\frac{\hbar^2}{M} \int \psi_n^* \frac{\partial}{\partial q} \psi_j \Phi_m^{n*} \frac{\partial}{\partial q} \Phi_l^j dx dq. \quad (7)$$

und

$$H_{nm, jl}^2 = -\frac{\hbar^2}{2M} \int \psi_n^* \frac{\partial^2}{\partial q^2} \psi_j \Phi_m^{n*} \Phi_l^j dx dq. \quad (8)$$

Zu bestimmen sind nun die  $\psi_n$  und  $\Phi_m^n$ , zwischen denen die Übergänge stattfinden. Nach den vorangehenden Paragraphen und nach II ergeben sich folgende Funktionen:

Leitungsband, Ausgangszustand

$$\psi_L = V^{-1/2}, \quad (9)$$

Störstelle, Grundzustand

$$\psi_S = \pi^{-1/2} \left( \alpha - \frac{m}{\hbar^2} \frac{dy}{dx} q \right)^{3/2} \exp \left[ - \left( \alpha - \frac{m}{\hbar^2} \frac{dy}{dx} q \right) r \right] \quad (10)$$

( $m$  = Elektronenmasse) und für die Oszillatorenfunktionen

$$\Phi_m^L(q) = \Phi_m^S(q + a). \quad (11)$$

In diesen Funktionen sind die Parameter  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $a$  zu bestimmen. Man erhält nach II (58)

$$a = \frac{\gamma}{M \omega^2}, \quad (12)$$

wobei  $\omega$  die longitudinale Eigenfrequenz ist, und  $M = M_1 \cdot M_2 / (M_1 + M_2)$  die reduzierte Masse für die longitudinale optische Schwingung.  $M_1$  und  $M_2$  sind die Ionenmassen der Gitterionen.

Nach WAGNER wird weiter<sup>4</sup>

$$\gamma = e^2 \left( \frac{5}{2} \pi \frac{\alpha}{\tau} \right)^{1/2} \quad (13)$$

mit  $\tau$  als Volumen der Elementarzelle.

$\alpha$  kann mit einer streng atomistischen Theorie<sup>5</sup> oder einer Kontinuumstheorie<sup>6</sup> des Gitters in Kopplung mit dem Elektron berechnet werden. Wir wählen hier der Einfachheit halber den Wert der Kontinuumstheorie

$$\alpha = \frac{m}{\hbar^2} e^2 \left[ \frac{1}{\epsilon} + \frac{5}{16} c \right] \quad (14)$$

mit  $c = (1/n^2 - 1/\epsilon)$ . Zum Vergleich erinnern wir, daß das  $\alpha$  eines reinen Wasserstoffproblems den Wert  $e^2 \cdot m / \hbar^2$  annimmt, dagegen eine total abgeschirmte Störladung den Wert  $e^2 \cdot m / \hbar^2 \epsilon$  von  $\alpha$  ergibt. (14) liegt also zwischen diesen beiden Werten. Das beruht offensichtlich darauf, daß das gebundene Elektron einen Teil der Abschirmung der Störladung rückgängig macht. (14) gilt für die Bindung eines Elektrons in einer Gitterlücke eines einwertigen Ionengitters. Eine genauere Untersuchung der Matrixelemente zeigt ferner, daß  $H_{LSLls}^1$  gegenüber  $H_{LSLls}^2$  für große Werte von  $a$  vernachlässigt werden kann<sup>7</sup>. Dies ist hier weitgehend erfüllt, da in polaren Kristallen starke Umpolarisationen beim Einfang auftreten, was große  $a$  zur Folge hat. Wir

<sup>4</sup> M. WAGNER, Diplomarbeit, TH Stuttgart 1958.

<sup>5</sup> E. FUES u. H. STUMPF, Z. Naturforsch. 14a, 142 [1959].

<sup>6</sup> M. WAGNER<sup>4</sup>.

<sup>7</sup> M. WAGNER, Dissertation, T.H. Stuttgart 1959.

brauchen also nur  $H_{LSLlS}^2$  anzugeben. Es wird

$$H_{LSLlS}^2 = C \cdot F_{l^L l^S} \quad (15)$$

mit

$$C = \frac{1}{\hbar^2} \frac{m^2}{M} 15 \pi^{1/2} V^{-1/2} \alpha^{-7/2} \left( \frac{d\gamma}{d\alpha} \right)^2. \quad (16)$$

$F_{l^L l^S}$  sind die FRANCK–CONDON-Integrale. Sie sind von der Nullpunktsverschiebung  $\alpha$  des Störstellenoszillators abhängig.

Sämtliche Ableitungen in II wurden unter der Voraussetzung starrer Ionenhüllen, d. h. fehlender Elektronenpolarisation vorgenommen. Diese Voraussetzungen behalten auch wir zunächst aus Gründen der Einfachheit bei. Später wird die Elektronenpolarisation ebenfalls einbezogen.

#### § 40. Energieniveaus

Bevor wir an die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten gehen können, muß das Spektrum bekannt sein, in dem sich die Übergänge abspielen. In unserem Fall handelt es sich um die Kopplung eines Elektrons mit *einem* Gitteroszillator im Mikroblock. Die übrigen Gitteroszillatoren sind vom Elektron unabhängig. Die Bewegung des Gesamtsystems wird in der adiabatischen Näherung beschrieben, und man erhält die Energiewerte<sup>8</sup>

$$E_{l^n}^n = U_n(\alpha_k^n) + \hbar \omega_n(l^n + \frac{1}{2}). \quad (17)$$

Der Rest der an das Elektron nicht gekoppelten Oszillatoren wird weder in der Indizierung noch in der Formel mitgeführt, da er bei allen Rechnungen herausfällt (s. hierzu auch § 16!).  $U_n$  bedeutet den Energiewert der Elektronengleichung für das Elektron im  $n$ -ten Zustand, in dem sich zufolge der energetischen Wechselwirkung des Elektrons mit dem Gitter, die Gitterkoordinaten  $X_k = \alpha_k^n$  als Ruhelagen ergeben. Die diesen Ruhelagen überlagerten Gitterschwingungen sind durch den zweiten Term energetisch erfaßt. Zufolge der Annahme verschwindender Dispersion im longitudinalen optischen Zweig wird für alle Zustände  $\omega_n = \omega$  der longitudinalen optischen Grenzfrequenz. Die Werte  $U_n(\alpha_k^n)$  bilden wegen der endlichen Ausdehnung des Mikroblocks ein diskretes Spektrum, so daß auch die Gesamtenergie (17) nur eine diskrete Folge von Werten  $E_{l^n}^n$  annehmen kann. Da das Elektronen–Gitter-Spektrum  $U_n(\alpha_k^n)$  nur wegen der endlichen Ausdehnung des Mikroblocks diskret wird, und diese

andererseits durch die Konzentration der Störstellen bedingt ist, so kann man feststellen: Die Einführung der Konzentrationsabhängigkeit bedingt ein diskretes Spektrum.

Die Übergänge finden hier also in einem diskreten Spektrum statt. Infolgedessen müssen wir die in III für diesen Fall abgeleiteten Übergangswahrscheinlichkeiten benutzen. In ihre Berechnung gehen aber nicht die absoluten Energieniveaus (17), sondern die Differenzen

$$E_{l^n}^n - E_{l^m}^m \quad (18)$$

ein. Daß nicht die Absolutwerte (17), sondern die Differenzen (18) der Energien des Ausgangs- und Zielzustandes eingehen, läßt sich leicht verstehen, da die Übergangswahrscheinlichkeiten den Energieerhaltungssatz mitliefern müssen, und dieser durch eine Differenz formuliert werden muß.

Für den Einfangprozeß kommen zwei Zustände in Betracht: der Leitungsbandzustand  $n = L$ , und der Störstellengrundzustand  $m = S$ . Bezeichnen wir die zugehörigen Gitterruhelagen mit  $\alpha_k^L$  bzw.  $\alpha_k^S$ , so lautet die Energiedifferenz

$$E_L^L - E_S^S = U_L(\alpha_k^L) - U_S(\alpha_k^S) + \hbar \omega (l^L - l^S). \quad (19)$$

Wir setzen vorläufig, um die anschauliche Interpretation zu erleichtern  $l^L = 0$ . Das heißt, die Temperatur des Ausgangszustandes verschwindet. (19) wollen wir nun berechnen. Wir wiederholen dazu noch einmal in vertiefter Form die Rechnungen von II § 15. Zuerst aber machen wir uns anschaulich klar, was geschehen muß. Gehen wir vom Leitungsbandzustand aus! Die Gesamtenergie beträgt für  $T = 0$  (abgesehen von der hier uninteressanten Nullpunktsenergie)  $U_L(\alpha_k^L)$ . Das Elektron springt nun so schnell in den neuen Zustand, daß die Kerne noch nicht der veränderten Ladungsverteilung folgen können, d. h. zunächst die Energie  $U_S(\alpha_k^L)$  des Störstellengrundzustandes eingenommen wird, wobei aber die Gitterkoordinaten noch die Werte der Ruhelagen des Gitters vor dem Sprung besitzen. Dann schwingt das Gitter auf die neuen Ruhelagen ein, und es entsteht der Energieausdruck  $U_S(\alpha_k^S) + \hbar \omega l^S$  (abzüglich der Nullpunktsenergie). Der Weg von  $U_S(\alpha_k^L)$  nach  $U_S(\alpha_k^S)$  ist aber nichts weiter als der Umsatz von potentieller Energie in Schwingungsenergie des Gitters, da  $U_n(X_k)$  ja das Oszillatorenpotential ist. Dieser zweite Teil ist also in Schwingungsenergie gebunden, und nur der erste steht zur Ausstrahlung

<sup>8</sup> H. STUMPF, Z. Naturforschg. **10 a**, 971 [1955]; §§ 1–6.

als freiwerdende Energie zur Verfügung, *oder*: muß bei geforderter Energieerhaltung durch eine statistische Energieschwankung der Teilsysteme gedeckt werden<sup>9</sup>.

In diesem Sinne formen wir (19) mit  $I^L = 0$  um in

$$E_0^L - E_{ls}^S = U_L(\alpha_k^L) - U_S(\alpha_k^L) + [U_S(\alpha_k^L) - U_S(\alpha_k^S) - \hbar \omega I^S]. \quad (20)$$

Nach unseren Überlegungen muß sich der Klammerausdruck gerade wegheben, weil die zur Verfügung stehende potentielle Energie in Kristallschwingungsenergie umgesetzt wird, und nur der erste Teil gibt die freiwerdende Energie an. Sie ist die Differenz der Elektronenbindungszustände bei *starrem* Gitter. Das interpretieren wir noch genauer. Zunächst berechnen wir (19). Dazu müssen wir Normalkoordinatentransformationen ausführen. In § 15 hatten wir die beiden Sätze von Normalkoordinaten  $q_j^L$  und  $q_j^S$  aufgestellt, welche durch die Beziehung

$$q_1^S = q_1^S + a; \quad q_j^S = q_j^L \quad (j=2, \dots, N) \quad (21)$$

verknüpft sind.  $q_j^L$  sind die Normalkoordinaten, die dem Leitungsbandzustand zugeordnet sind, die  $q_j^S$  sind dem Störstellenzustand zugeordnet.  $q_1^S$  ist die im vorangehenden Paragraphen mit  $q$  bezeichnete ausgewählte Störschwingung. Daß nur bei ihr eine Nullpunktsverschiebung  $a$  auftritt, ist ein Ausdruck der Tatsache, daß man eine Darstellung finden kann, in der nur ein einziger Oszillator mit dem Elektron gekoppelt werden muß.

In diesen Normalkoordinaten kann man Aussagen über die  $U_n(X_k)$  machen. Da diese Energiewerte als Gitterpotentiale auftreten und in der Normalkoordinatendarstellung entkoppelte Oszillatoren beschrieben, so muß gelten<sup>10</sup>

$$U_S(q_j^S) = U_0^S + \frac{1}{2} M \omega^2 \sum_j q_j^{S2}. \quad (22)$$

Dabei wurde nur der für uns wichtige optische Zweig explizit angeschrieben. Der Rest der transversalen optischen und der akustischen Schwingungen spielt bei allen Betrachtungen keine Rolle, und wird weder hier noch in den andern Formeln mitgeführt.

Ebenfalls muß sein

$$U_L(q_j^L) = U_0^L + \frac{1}{2} M \omega^2 \sum_j q_j^{L2}, \quad (23)$$

<sup>9</sup> Der Begriff der statistischen Energieschwankung wurde in IV, § 32, ausführlich diskutiert.

wenn man die Normalkoordinatentransformationen ( $n = L, S$ )

$$X_k = \alpha_k^n + \sum_j A_{kj} q_j^n \quad (24)$$

in  $U_n(X_k)$  einführt. Beachtet man, daß  $q_j^L = 0$  den Werten  $X_k = \alpha_k^L$  zufolge (24) entspricht, und verwendet man weiter (21), so sieht man, daß eben diese  $\alpha_k^L$  in den  $q_j^S$  durch die Werte  $q_1^S = a$ ,  $q_j^S = 0$  ( $j = 2, \dots, N$ ) beschrieben werden.

Damit wird

$$U_S(q_k^L) - U_S(\alpha_k^S) = \frac{1}{2} M \omega^2 a^2, \quad (25)$$

was wir im zweiten Teil von (20) benutzen können. Aus der Rechnung, die auf II (55) führt, wissen wir, daß

$$U_S = - \frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 + \gamma^1 q_1^S + V(X_k) \quad (26)$$

ist. Mit Absicht haben wir  $V(X_k)$  nicht in der  $q$ -Darstellung geschrieben. Es ist jener Teil der Gitterenergie, der vom Elektron unabhängig ist.  $\gamma^1 q_1^S$  ist die Kopplung des Elektrons an das Gitter bei Auslenkungen der Gitterbausteine aus den Ruhelagen  $X_k = \alpha_k^S$  bei besetztem Grundzustand. Der erste Term enthält die kinetische Energie des Elektrons und seine Bindungsenergie an das Gitter in den Ruhelagen  $\alpha_k^S$ . Also die Energie des in II sogenannten Grundzustandes. Im Leitungsbandzustand wird

$$U_L = E_L + V(X_k). \quad (27)$$

Wieder haben wir in  $V(X_k)$  die Energie des ungestörten Gitters. Der Einfluß des ausgebreiteten Leitungsbandzustandes auf das Gitter sei aber so gering, daß wir die Kopplung bei Auslenkung aus den Ruhelagen  $\alpha_k^L$  vernachlässigen können, und nur eine allgemeine kinetische Energie des Elektrons, sowie seine Bindungsenergie an das Gitter in den zugehörigen Ruhelagen  $\alpha_k^L$  als  $E_L$  angeben.

Transformiert man  $V(X_k)$  auf die  $q_j^S$  Normalkoordinaten, so muß es durch Vergleich von (22) und (26) die Gestalt annehmen

$$V(X_k) \equiv V_0^S - \gamma^1 q_1^S + \frac{1}{2} M \omega^2 \sum_j q_j^{S2}. \quad (28)$$

Wird die Transformation auf die  $q_j^L$  durchgeführt,

<sup>10</sup> Diese Form der Normalkoordinatendarstellung entsteht dann, wenn — wie bei uns — die Transformation auf 1 normiert ist.

so liefert Vergleich von (27) und (23)

$$V(X_k) \equiv V_0^L + \frac{1}{2} M \omega^2 \sum_j q_j^{L2}. \quad (29)$$

Wegen der Identität von (28) und (29) folgt daraus mit Hilfe der Transformationsformeln (21) die Beziehung

$$V_0^S + \frac{1}{2} M \omega^2 a^2 - \gamma^1 a = V_0^L \quad (30)$$

sowie der Wert für  $a$ , den wir schon in Gl. (12) angegeben haben. Damit wird

$$U_S = -\frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 + V_0^S + \frac{1}{2} M \omega^2 \sum_j q_j^{S2} \quad (31)$$

und

$$U_L = E_L + V_0^L + \frac{1}{2} M \omega^2 \sum_j q_j^{L2}. \quad (32)$$

Erinnert man sich an die Werte von  $q_j^S$ , welche den Ruhelagen  $\alpha_k^L$  entsprechen, so entsteht weiter aus (31)

$$U_S(\alpha_k^L) = V_0^S - \frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 + \frac{1}{2} M \omega^2 a^2. \quad (33)$$

Geht man damit in (20) ein, und beachtet die Formeln (25) und (30), so erhält man für  $l^L=0$

$$\begin{aligned} E_0^L - E_{ls}^S &= E_L - \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 + \gamma^1 a \right] \\ &\quad + \left[ \frac{1}{2} M \omega^2 a^2 - \hbar \omega l^S \right]. \end{aligned} \quad (34)$$

Der Ausdruck  $(-\hbar^2/2m \alpha^2 + \gamma^1 a)$  ist nun die kinetische Energie des Elektrons und seine Bindungsenergie an das Gitter für die Lagen  $q_1^S = a$ ,  $q_j^S = 0$  ( $j = 2, \dots, N$ ), d. h.  $q_j^L = 0$ , oder  $X_k = \alpha_k^L$ . Diese Lagen sind aber für den Leitungsbandzustand charakteristisch. Befindet sich nun eine einfach geladene Störstelle im Gitter, so wird ihr Potential auf  $e/r\varepsilon$  durch die Gitterpolarisation abgeschirmt, wenn kein Störelektron vorhanden ist, bzw. dieses sich im Leitungsband befindet. Die Ruhelagen für einen elektronenfreien, bzw. für einen Elektronen-Leitungsbandzustand sind also so eingerichtet, daß sie die Störstelle abschirmen. Sie sind unsere  $\alpha_k^L$ . Das Elektron muß also beim Sprung in die Wellenfunktion des abgeschirmten Zentrums übergehen. Der Energiewert einer solchen Wellenfunktion ist für den Grundzustand  $m e^4/2 \hbar^2 \varepsilon^2$  mit  $\varepsilon$  als statischer Dielektrizitätskonstante. Jedoch ist dieser Wert auf das Nullniveau des unteren Leitungsbandrandes bezogen. Die Berechnung des gebundenen Grund-

zustandes aber erfolgt in den auf das Unendliche normierte Energienullniveau. Man muß demnach zu dem obigen Wert noch  $E_L$  hinzuaddieren, um das gleiche Nullniveau zu erreichen. Es wird dann

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 + \gamma^1 a \approx -\frac{m e^4}{2 \hbar^2 \varepsilon^2} - |E_L|, \quad (35)$$

und die Energieformel geht über in

$$E_{lL}^L - E_{ls}^S = \frac{m e^4}{2 \hbar^2 \varepsilon^2} + \left[ \frac{1}{2} M \omega^2 a^2 + \hbar \omega (l^L - l^S) \right], \quad (36)$$

wenn wir jetzt nichtverschwindende  $l^L$  einführen. Damit haben wir die Energiedifferenzen für die Rechnung hinreichend ausgearbeitet.

#### § 41. Summensatz und Korrespondenzprinzip für Oszillatorübergänge

In die Übergangswahrscheinlichkeiten gehen die Quadrate der Matrixelemente ein. Nach (15) reduziert sich ein solches Quadrat auf den Term  $|H_{LSL}^L|^2$ . Neben der darin auftretenden Konstanten  $C^2$ , bleibt nur noch der Kernanteil  $|F_{lL}^L|^2$  zu berechnen.

Die exakten Formeln für  $F_{lL}^L$  wurden in II (15) angegeben. Jedoch sind diese Formeln viel zu kompliziert, als daß man sie explizit auswerten könnte. Es müssen immer Näherungsausdrücke gesucht werden. Anstatt aber die exakten Funktionen zu vereinfachen, stellen wir hier zum Auffinden der Näherungsfunktionen physikalische Forderungen, welche diese mit den exakten Funktionen unbedingt gemeinsam haben müssen. Die erste dieser Forderungen ist eine integrale Forderung: Die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit von einem Zustand  $l^L$  in alle möglichen Zustände  $l^S$  muß bei der Näherung erhalten bleiben. Um diese Forderung anwenden zu können, muß der Summenwert der Wahrscheinlichkeit für die exakten Funktionen aufgefunden werden. Ihn finden wir leicht, wenn wir das FRANCK-CONDON-Integral als ein Integral einer Funktionsentwicklung deuten.

Seien nämlich  $\Phi_{lL}^L$  und  $\Phi_{ls}^S$  die beiden Oszillatorenfunktionen, welche in unserem Fall durch (11) verknüpft sind, so wird

$$F_{lL}^L(a) = \int \Phi_{lL}^L(q) \Phi_{ls}^S(q+a) dq. \quad (37)$$

Da es sich bei  $\Phi_{ls}^S(q+a)$  um ein vollständiges Funktionensystem zur Entwicklung von Kerneigenschwingungen handelt, so können wir (37) auch deuten als eine Fourierzerlegung von  $\Phi_{lL}^L(q)$  nach

dem System  $\Phi_{ls}^S(q+a)$  ( $l^S = 0, 1, \dots$ ). Wir können also setzen

$$\Phi_{l^L}^L(q) = \sum_{ls} F_{ll^S}(a) \Phi_{ls}^S(q+a) \quad (38)$$

und wegen der Orthogonalität und Normierung der  $\Phi_{l^L}^L(q)$  und  $\Phi_{ls}^S(q+a)$  folgt daraus mit (38)

$$\int \Phi_{l^L}^L \cdot \Phi_{l^L}^L dq = 1 = \sum_{ls} |F_{ll^S}(a)|^2 \quad (39)$$

bei beliebigem aber festem  $l^L$ . Die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit ist also 1.

Neben dem Summensatz kann man noch eine weitere Forderung stellen, die in jeder Näherung enthalten sein muß: Im Grenzfall großer Quantenzahlen muß die quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeit mit der klassischen übereinstimmen.

In etwas abgeschwächter Form fordern wir: Das Maximum der quantenmechanischen Übergangswahrscheinlichkeit und der klassischen Übergangswahrscheinlichkeit muß aus Korrespondenzgründen übereinstimmen.

Da im klassischen Fall das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Umkehrpunkt liegt (wegen der dort verschwindenden kinetischen Energie), wird sich der Übergang eines klassischen Oszillators bei Verschiebung seines Ursprungs um  $a$  nur zu einer solchen neuen Schwingung vollziehen, deren Umkehrpunkte mit jenen der alten Schwingung zusammenfallen, d. h. dorthin, wo sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten maximal überdecken. Das ergibt bei einem klassischen Oszillator mit der maximalen Amplitude  $q_0$  bei der Verschiebung des Ursprungs um  $a$  die neuen maximalen Amplituden  $a+q_0$  und  $a-q_0$ . Für diese beiden Amplitudewerte der neuen Schwingung besteht nämlich gerade maximale Überdeckung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit mit der ursprünglichen Schwingung.

Übersetzt in die Quantenmechanik müssen dann die Übergänge von einer Quantenzahl  $l^L$  des ursprünglichen Oszillators zu den Quantenzahlen

$$l^S = x + l^L + 2(x l^L)^{1/2} \equiv y_1 \quad (40)$$

und

$$l^S = x + l^L - 2(x l^L)^{1/2} \equiv y_2 \quad (41)$$

des neuen Oszillators mit maximaler Wahrscheinlichkeit erfolgen.  $x$  hat dabei den Wert

$$x = a^2(M\omega/2\hbar). \quad (42)$$

Man ersieht aus (40), daß die Energie quadratisch mit der Amplitude steigt, da für den Fall  $l^L=x$ , d. h.  $q_0=a$  und  $q_0+a=2a$  der Wert von  $l^S$  auf  $4x=4 \cdot l^L$  steigt. Oder einer Verdopplung der Amplitude entspricht eine Vervierfachung der Energie.

Von diesen beiden Sätzen machen wir bei der Annäherung der FRANCK-CONDON-Integrale Gebrauch. Die einfachste Näherung bilden die Funktionen

$$|F_{0,s}(a)|^2 = \delta_{0,l^S-x} \quad (43)$$

und

$$|F_{l^L l^S}(a)|^2 = \frac{1}{2} [\delta_{0,l^S-y_1} + \delta_{0,l^S-y_2}]. \quad (44)$$

(43) und (44) erfüllen sowohl den Summensatz, als auch den Korrespondenzsatz, jedoch sind die Übergänge auf die wahrscheinlichsten beschränkt. In Wirklichkeit streut die Übergangswahrscheinlichkeit um die maximalen Werte etwas. Das ersieht man aus den Näherungsfunktionen von WAGNER<sup>11</sup>.

Da es uns im folgenden mehr auf die klare Darstellung der Methode, als auf eine Detailrechnung ankommt, beschränken wir uns auf diese Näherung, die die Streuungen nicht enthält. Es ist jedenfalls gewiß, daß alle genaueren Näherungsfunktionen im Summensatz und im Korrespondenzsatz mit (43) und (44) übereinstimmen müssen.

In (43) ist die Übergangswahrscheinlichkeit für den Wert  $l^S=x$  maximal. Wir können unsere Energieformel darauf umschreiben, indem wir den Wert (42) für  $x$  einsetzen. Dann wird (36) für  $l^L=0$

$$E_0^L - E_x^S = \frac{m e^4}{2 \hbar^2 \varepsilon^2}. \quad (45)$$

Es hebt sich also der mittlere Energiewert der Schwingung gegen die potentielle Energiedifferenz heraus, und es bleibt nur die freie Energie stehen. Das heißt jene Energiedifferenz, die den tatsächlichen Energieunterschied der Niveaus des *Gesamtsystems* angibt. Das hatten wir schon in § 40 bemerkt.

## § 42. Wahrscheinlichkeiten für den Einfang

Zufolge des diskreten Energiespektrums müssen wir die Formeln aus III benutzen. Die für uns wichtigen lauten (§ 24, (69), (70))

$$W_{jj}^1 + \sum_{l \neq j} W_{lj}^1 = 0 \quad (46)$$

<sup>11</sup> M. WAGNER, Z. Naturforschg. **14a**, 81 [1959].

und

$$W_{lj}^1 = |H_{lj}|^2 \frac{4}{\hbar} \frac{-W_{jj}^1 \hbar}{(W_{jj}^1 \hbar)^2 + 4(E_l - E_j)^2}. \quad (47)$$

Der obere Index 1 sagt aus, daß es sich um differentielle Übergangswahrscheinlichkeiten handelt, also um solche, die in den Differentialgleichungen der Reaktionskinetik auftreten. Das wurde in III ausführlich dargelegt. Den oberen Index lassen wir, weil keine Verwechslungen vorkommen können, im folgenden weg.

(46) ist ein *Erhaltungssatz* der Wahrscheinlichkeit. Eingesetzt in die Reaktionsgleichungen besagt er: Der Minderung der Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustandes  $j$  durch Übergänge in Zustände  $l$  entspricht die Vermehrung der Besetzungswahrscheinlichkeit in diesen Zuständen. Das werden wir bei der Diskussion der Reaktionsgleichungen noch besser erkennen.

In (47) kommt die Unbekannte  $W_{jj}$  auf der rechten Seite vor. (47) ist also noch nicht die endgültige Lösung, sondern muß mit Hilfe von (46) in eine explizite Form gebracht werden. Das System (46) und (47) ist also nach den  $W_{jl}$  aufzulösen. Um diesen Auflösungsprozeß durchzuführen, müssen sämtliche  $W_{jl}$  berechnet werden. Angewendet auf unseren Fall, entspricht der Ausgangszustand  $j$  dem Zustand L,  $l^L$  und die Übergangswahrscheinlichkeiten in sämtlichen anderen Zuständen sind zu berechnen. Es muß also das ganze Elektron-Gitterspektrum berücksichtigt werden. Dieses zerfällt in die Leitungsbandezte mit beliebigem Elektronenausbreitungsvektor  $f$ , und beliebigen Gitteranregungen, dann den Störstellengrundzustand, und die höheren Störstellenzustände mit den zugeordneten Oszillatorenquantenzahlen, die Valenzbandzustände mit allen  $f$  Vektoren, und energetisch noch tiefer liegende Zustände. Die Übergangswahrscheinlichkeiten in alle diese Zustände sind zu berechnen.

Wir schätzen das Ergebnis ab, indem wir nur Übergänge von größerer Wahrscheinlichkeit berücksichtigen und unwichtige Nebenprozesse vernachlässigen.

Als Ausgangszustand werde immer der Zustand L,  $l^L$  betrachtet, in dem das Elektron den Ausbreitungsvektor  $f=0$  besitzt, und  $l^L$  die mittlere Gitterquantenzahl des thermischen Gleichgewichtswertes sei. Der Ausgangszustand ist also ein Zustand thermischen Gleichgewichts. Daraus folgt: Übergänge in andere Leitungsbandezte sind zu vernachlässigen, da im thermischen Gleichgewicht die Rückpro-

esse gleichwahrscheinlich sind und am mittleren Zustand nichts ändern.

Von den Übergängen in die Störstelle nehmen wir nur beim Übergang in den Grundzustand an, daß er mit einer merklichen Wahrscheinlichkeit behaftet ist. Die anderen Übergänge vernachlässigen wir dagegen, weil ihre Matrixelemente bedeutend kleiner ausfallen, wie man sich bei einer ausführlicheren Rechnung überzeugen kann. Der Übergang nach dem 2s-Zustand ist z. B. um den Faktor  $(1/2)^7$  kleiner, als jener in den 1s-, d. h. den Grundzustand. Ebenso sind direkte Übergänge zwischen Leitungs- und Valenzband wegen viel kleinerer Übergangswahrscheinlichkeit und der Nichterfüllung des Energiesatzes unmöglich. Solche Übergänge können nur über die Zwischenstufe des Störstellengrundzustandes ablaufen.

Insgesamt bleiben daher nur die Übergänge L,  $l^L \rightarrow S, l^S$  zurück, d. h. der Elektroneneinfang vom Leitungsband in den Störstellengrundzustand. Für  $T=0$ , d. h.  $l^L=0$  reduziert sich Gl. (46) damit auf

$$W_{L0,L0} + \sum_{l^S} W_{Sl^S, L0} = 0, \quad (48)$$

wobei über alle Werte von  $l^S$  ( $0, 1, \dots$ ) summiert wird, und (47) auf

$$W_{Sl^S, L0} = C^2 |F_{0l^S}|^2 \frac{4}{\hbar} \frac{-W_{L0, L0} \hbar}{(W_{L0, L0} \hbar)^2 + 4(E_0^L - E_{l^S}^S)^2}. \quad (49)$$

Da in  $W_{Sl^S, L0}$  das FRANCK-CONDON-Integral (43) auftritt, reduzieren sich die Übergänge auf den einzigen Übergang L,  $0 \rightarrow S, x$ , und (48) geht über in

$$W_{L0, L0} = -W_{Sx, L0}. \quad (50)$$

Gln. (49), (50) lassen sich exakt nach  $W_{Sx, L0}$  auflösen. Da wir aber bei der Ionisation komplizierteren Gleichungssystemen begegnen, führen wir so gleich hier ein Iterationsverfahren ein. Dieses besteht darin, daß in der nullten Näherung im allgemeinen System (46), (47) der Term  $(E_l - E_j)^2$  in (47) vernachlässigt wird, um die  $W_{ij}$  zu berechnen. Speziell auf (49), (50) angewendet, erhalten wir

$$W_{Sx, L0}^{(0)} = \frac{2}{\hbar} |C|. \quad (51)$$

In erster Näherung setzen wir in (49) mit Hilfe von (51) auf der rechten Seite  $W_{L0, L0}$  ein, wobei entsteht

$$W_{Sl^S, L0}^{(1)} = |C| \frac{2}{\hbar} \frac{\delta_{0(l^S-x)}}{1 + \frac{1}{C^2} (E_0^L - E_{l^S}^S)^2}. \quad (52)$$

Mit dieser Näherung begnügen wir uns. Sie gibt die differentielle Wahrscheinlichkeit für den Einfang eines Leitungsbandelektrons ins Zentrum bei verschwindender Temperatur in Abhängigkeit von der Energiedifferenz  $E_0^L - E_x^S$ . Man erkennt, daß mit steigender Energiedifferenz die Übergangswahrscheinlichkeit gegen Null geht. Die Formel (52) läßt sich leicht auf nichtverschwindende Temperaturen  $T$  verallgemeinern.

### § 43. Thermische Ionisation des Zentrums

Wir wenden uns nun dem zweiten Teil der thermischen Prozesse am Löschzentrum zu: Der Ionisation des Zentrums. Das Elektron ist in ihm eingefangen, und springt in einen unbesetzten Zustand ins Valenzband oder Leitungsband. Diese Sprünge werden mit genau dem gleichen Verfahren mathematisch beschrieben, wie der Einfang ins Löschzentrum. Insbesondere also wird sich ergeben, daß nur unter gewissen Umständen nämlich bei Energieerhaltung, dieser Sprung durchführbar ist. Aber dies folgt später zwangsläufig aus der Diskussion der Wahrscheinlichkeit für den Sprung.

Zur Berechnung der thermischen Störung müssen die Wellenfunktionen der gekoppelten Elektron-Gitter-Zustände bekannt sein. Es handelt sich hier um die Übergänge  $S, l^S \rightarrow V, l^V$  und  $S, l^S \rightarrow L, l^L$ , wobei wir unter V den oberen Rand des Valenzbandes verstehen. Die Wellenfunktion des  $S, l^S$ -Zustandes ist nach (10), (11) bekannt. Ebenso die des L-Zustandes nach (9). Es geht nur noch um den V-Zustand.

Entsprechend der Annahme eines aus Mikroblöcken periodisch aufgebauten Kristalls setzen wir genau wie im Leitungsband die Wellenfunktion des Valenzbandes für den oberen Rand im besetzten Zustand mit<sup>12</sup>

$$\psi_V = V^{-1/2} \quad (53)$$

an, und vernachlässigen wegen der Ausbreitung der Funktion die Abhängigkeit von den Normalkoordinaten, d. h. den Auslenkungen aus den Ruhelagen. Da die Valenzbandfunktion wie die Leitungsbandfunktion ausgebreitet ist, und nur energetisch etwas tiefer liegt als jene, so nehmen wir ferner an, daß im besetzten Zustand ungefähr dieselben Gitterruhelagen wie im Leitungsbandzustand eingenommen werden, d. h. daß gilt

$$\alpha_K^L \approx \alpha_K^V. \quad (54)$$

Unter diesen Annahmen muß notwendigerweise auch der Normalkoordinatensatz des Leitungsbandes mit jenem des Valenzbandes übereinstimmen, d. h. es muß  $q_j^L \equiv q_j^V$  sein. Damit wird die Gesamtenergie in voller Analogie zu (27)

$$U_V = E_V + V(X_k) \equiv E_V + V_0^L + \frac{1}{2} M \omega^2 \sum_j q_j^V, \quad (55)$$

wobei wir für  $V(X_k)$  die Leitungsbanddarstellung benutzt, und von der Gleichheit der Koordinaten Gebrauch gemacht haben.  $E_V$  ist die Energie des Elektrons im Valenzbandzustand.

Bildet man nun die Differenz der Gesamtenergien mit Schwingung, so erhält man analog unter Verwendung der Ableitungen in § 40 den Ausdruck

$$E_{l^V}^V - E_{l^S}^S = E_V + \frac{m e^4}{2 \hbar^2 \varepsilon^2} + |E_L| + \left[ \frac{1}{2} M \omega^2 a^2 - \hbar \omega l^S \right] + \hbar \omega l^V. \quad (56)$$

Der einzige Unterschied besteht darin, daß an Stelle von  $E_0^L$  bzw.  $E_0^V$  eine nichtverschwindende Anzahl von Gitterquanten  $l^V$  eingeführt wurde, die in der Energiebilanz (56) als letztes Glied auftauchen. Da  $E_V + |E_L| = -h \nu_0$  der Bandabstand ist, der bei optischen Absorptionen der ultravioletten Absorptionsgrenze entspricht, so können wir unsere Energiebilanz auch so anschreiben

$$E_{l^V}^V - E_{l^S}^S = -h \nu_0 + \frac{m e^4}{2 \hbar^2 \varepsilon^2} - \hbar \omega \xi + \hbar \omega l^V. \quad (57)$$

Dabei wurde  $l^S = x + \xi$  gesetzt. Ein strahlungloser Übergang liegt dann vor, wenn (57) verschwindet. Setzen wir  $T = 0$ , und nehmen an, daß nach dem Einfang ins Zentrum keinerlei Dissipation der Gitterenergie stattgefunden hat, so bleibt  $l^S = x$ , d. h. es ist  $\xi = 0$ , und die Bedingung für den strahlunglosen Übergang wird durch

$$\hbar \omega l^V = h \nu_0 - \frac{m e^4}{2 \hbar^2 \varepsilon^2} \quad (58)$$

gegeben. Der gesamte Sprung des Elektrons über den Bandabstand ist also hier in Gitterschwingungsenergie umzusetzen. Das Ergebnis (58) entspricht der anschaulichen Forderung.

Ob (58) erfüllbar ist oder nicht, folgt aus den Übergangswahrscheinlichkeiten. Für sie brauchen wir die allgemeine Bilanz (57), sowie die Matrixelemente. Es gilt

$$H_{LSl^Sl^L}^2 = H_{SLl^Sl^L}^2, \quad (59)$$

d. h. die Matrixelemente sind hermitesch. Dies wurde

teilweise schon in II gezeigt. Den Rest des Beweises übergehen wir, weil man ihn sich leicht klar machen kann. Da die Valenzbandfunktionen gleich den Leitungsbandfunktionen in unserer Annäherung gesetzt werden, so wird weiter

$$H_{SLS^L}^2 = H_{SVLS^V}^2 = H_{LS^L L^V}^2. \quad (60)$$

wenn man  $L^L$  und  $L^V$  identifiziert. Damit sind die Matrixelemente grundsätzlich bekannt. Man braucht zusammen mit (60) nur die Formeln (15), (16), (43) und (44) benützen.

Jetzt sind alle Elemente für die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten zusammengestellt. Wir müssen wieder sämtliche Übergänge aus dem Löschzentrum mit den Quantenzahlen  $S, l^S$  in andere Zustände in Betracht ziehen. Die Übergänge in angeregte Störstellenzustände vernachlässigen wir, ebenso Übergänge in die beiden Bänder, wenn die Elektronenfunktionen nichtverschwindenden Ausbreitungsvektor besitzen. Nicht zu vernachlässigen sind dagegen die  $S, l^S \rightarrow V, l^V$ - und die  $S, l^S \rightarrow L, l^L$ -Übergänge. Das heißt Übergänge in die beiden Bänder mit verschwindendem Ausbreitungsvektor. Neben dem Sprung ins Valenzband ist also auch der Rückprozeß, die Ionisation ins Leitungsband möglich. Die Formeln (46) reduzieren sich diesmal auf

$$W_{SLS^S, SLS^S} + \sum_L W_{L^L S^S, SLS^S} + \sum_V W_{VL^V, SLS^S} = 0 \quad (61)$$

und (47) lautet

$$W_{VL^V, SLS^S} = C^2 |F_{l^S l^V}|^2 \frac{4}{\hbar} \frac{-W_{SLS^S, SLS^S}}{(W_{SLS^S, SLS^S} \hbar)^2 + 4(E_{l^S}^S - E_{l^V}^V)^2} \quad (62)$$

sowie die analogen Formeln für  $W_{L^L S^S}$ .

Wieder treten die FRANCK-CONDON-Integrale (44) in Aktion, und reduzieren die Zahl der Übergänge auf vier. Nämlich  $S, l^S \rightarrow V, y_1$ ,  $S, l^S \rightarrow V, y_2$ ,  $S, l^S \rightarrow L, y_1$  und  $S, l^S \rightarrow L, y_2$ . Für  $y_1$  und  $y_2$  sind die Formeln (40), (41) zu verwenden, wobei für die  $S \rightarrow V$ -Übergänge dort  $l^V$  einzusetzen ist an Stelle von  $l^L$ .

Für  $S, l^S \rightarrow V, y_1$  und  $S, l^S \rightarrow L, y_2$  ( $l^L = 0$  ist bei  $y_2$  auszuschließen!) werden die Energiedifferenzen im Nenner von (62) so groß, daß wir diese Übergänge vernachlässigen können. Es bleiben also nur die Übergänge  $S, l^S \rightarrow V, y_2$  und  $S, l^S \rightarrow L, y_1$ . Sie besagen: das Elektron springt ins Valenzband nur bei Vergrößerung der Gitterenergie, und es springt ins Leitungsband nur bei Verkleinerung der Gitterenergie. Das ist anschaulich klar. Da der thermische

Übergang strahlungslos erfolgt, so muß beim Übergang ins Valenzband die freiwerdende Elektronenenergie vom Gitter aufgenommen werden, beim Übergang ins Leitungsband aber Gitterenergie abgegeben werden, die vom Elektron zur Energieerhöhung gebraucht wird, wenn in beiden Fällen der Vorgang unter Energieerhaltung erfolgen soll.

Die Bilanz (61) geht damit über in

$$W_{SLS^S, SLS^S} + W_{L^L S^S, SLS^S} + W_{VL^V S^S, SLS^S} = 0. \quad (63)$$

Wie in § 42 führen wir die Iteration durch. In der nullten Näherung vernachlässigen wir die Energiedifferenzen, und erhalten dann mit Hilfe von (63)

$$W_{SLS^S, SLS^S}^{(0)} = -\sqrt{8} \frac{C}{\hbar}. \quad (64)$$

In erster Näherung setzen wir (64) in die rechten Seiten von (62) ein. Es wird

$$W_{VL^V, SLS^S}^{(1)} = \sqrt{2} \frac{C}{\hbar} \frac{\delta_0(l^S - y_2)}{1 + \frac{1}{C^2} (E_{l^S}^S - E_{l^V}^V)^2}. \quad (65)$$

Ganz analog lauten die Formeln für  $W_{L^L S^S}$ . Mit dieser Näherung begnügen wir uns auch hier.

Man erkennt, wenn  $l^S$  von dem ursprünglichen Wert beim Einfang  $l^S = x$  zufolge einer Dissipation der Gitterschwingungsenergie auf einen Wert der Quantenzahl  $l^S < x$  absinkt, daß die Energiedifferenz im Nenner der Übergangswahrscheinlichkeit in allen Fällen zunimmt. Die Ionisation ins Leitungsband und Valenzband wird dadurch schwieriger.

Alle Wahrscheinlichkeiten der §§ 42, 43 geben ein Maß des Übergangs für den Einzelprozeß. Da sich jedoch mehrere Prozesse überlagern, kann man aus ihnen allein noch keine Schlüsse ziehen, sondern muß sich der Reaktionskinetik bedienen, die das Ergebnis der Überlagerung von mehreren Übergangsmöglichkeiten beschreibt. Das werden wir im folgenden durchführen. Erst dann haben numerische Aussagen einen Sinn, der experimentell nachgeprüft werden kann. Ebenfalls in die Rechnungen der Reaktionskinetik soll dann die Wirkung der Elektronenpolarisation eingeführt werden.

Herrn M. WAGNER danke ich für mehrere Diskussionen herzlich.

<sup>12</sup> Die Valenzbandfunktionen sind stärker auf die Kerne konzentriert als die Leitungsbandfunktionen. Auf diese Verfeinerung verzichten wir hier und berücksichtigen nur die Translationsinvarianz in den periodisch aneinandergereihten Mikroblöcken. Das entspricht der Beschreibung eines Defektelektrons am oberen Rand des Valenzbandes durch eine ebene Welle mit effektiver Masse!