

Ein Phosphormodell auf quantenmechanischer Grundlage

VI. Strahlungslose Exzitonenvernichtung

Von HARALD STUMPF

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforsch. 14 a, 659—678 [1959]; eingegangen am 25. März 1959)

Die in I—V entwickelten Methoden werden auf ein spezielles Beispiel angewendet: Die strahlungslose Rekombination eines Elektron—Loch-Paares an einem Löschzentrum. Der Rekombinationsmechanismus besteht aus dem schon früher beschriebenen Doppelten FRANCK—CONDON-Prozeß (§ 44). Da mehrere Übergangsmöglichkeiten bei diesem Prozeß miteinander in Konkurrenz treten, müssen die reaktionskinetischen Gleichungen dieses Prozesses benutzt werden. Sie werden gegenüber I vereinfacht (§ 45), und die in ihnen auftretenden differentiellen Übergangswahrscheinlichkeiten, welche aus V stammen, diskutiert (§ 46). Danach wird der Übergang zu den reaktionskinetischen Gleichungen der mittleren Elektronenbesetzungszahlen und der zugeordneten mittleren Schallquantenzahlen vollzogen (§ 47). Das System dieser Gleichungen wird integriert (§ 48) und aus der Lösung die mittlere Lebensdauer des Exzitons gegenüber strahlungsloser Vernichtung am Löschzentrum abgeleitet. Die Variation der Temperatur wird in die Lösung aufgenommen (§ 49) und die bisher noch nicht behandelte Elektronenpolarisation in die Theorie, und damit die Lösung eingeführt (§ 50). Die Lösung wird vom ionisierten Fall des Exzitons, d. h. von einem unabhängigen Elektron—Loch-Paar, auf die Bindungszustände $n=1, 2, \dots$ ausgedehnt (§ 51). Es folgen numerische Werte für typische Beispiele: NaCl, KCl, SrS und MgO mit verschiedenartigen Störungen als Löschzentren, und eine Tabelle der in I—VI abgeleiteten Formeln (§ 52). Schließlich wird noch die Form der Gleichungen im Mehrzentrenfall diskutiert, und auf den Unterschied des F-Zentrums und Löschzentrums hingewiesen (§§ 53, 54). Im Anhang folgt die ausführliche mathematische Ableitung der Quantenzahldarstellung aus den allgemeinen reaktionskinetischen Gleichungen.

§ 44. Strahlungslose Übergänge

Mit den in II und III entwickelten Methoden wurde in V der Einfang und die Ionisation eines Elektrons am Löschzentrum untersucht¹. Wir konnten dabei zeigen, daß sich der größte Teil aller Prozesse zwischen dem Grundzustand des Zentrums und dem Leitungs- bzw. Valenzband abspielen muß, und zwar durch thermische Übergänge, bei denen die Gesamtenergie des Kristalls unverändert bleibt. Optische Übergänge zwischen diesen Niveaus sind direkt verboten, und zwischen anderen Niveaus weit weniger wahrscheinlich, so daß sie im Vergleich mit den thermischen Übergängen vernachlässigt werden können². Für die wichtigsten thermischen Übergänge wurden in V die Übergangswahrscheinlichkeiten angegeben. Um jedoch ihre Wirkungen zu verfolgen, genügt es nicht, die angegebenen Formeln numerisch explizit auszuwerten. Da mehrere Übergänge möglich sind, kommt erst durch die Konkurrenz sämtlicher untereinander das beobachtbare Ergebnis zu stande.

Eine solche Konkurrenz mehrerer Prozesse wird

mit der Reaktionskinetik nach I mathematisch beschrieben. Physikalisch wird dabei ein ensemble vorausgesetzt, d. h. eine große Anzahl unabhängiger Systeme von gleicher Beschaffenheit und gleichen Ausgangszuständen, dessen summarisches Verhalten eben durch die in I abgeleitete Kinetik wiedergegeben wird. Die Wahl des unabhängigen Einzelsystems bestimmt nun die Reaktionskinetik wesentlich. In II hatten wir einen Kristallwürfel, den Mikroblock, eingeführt, in dessen Mittelpunkt sich genau eine Störstelle befindet, und nach V uns aus einer periodischen Wiederholung dieser Mikroblöcke den Kristall aufgebaut gedacht. Damit ist zugleich das ensemble definiert. Wegen der periodischen Anordnung der Mikroblöcke sind direkte Wechselwirkungen zwischen ihnen ausgeschlossen, und der Mikroblock bildet daher das unabhängige Einzelsystem des ensembles. Die Voraussetzung gleichverteilter und unabhängiger Störstellen im Kristall ergibt den einfachsten Fall, der zunächst untersucht werden soll. Auf die Einbeziehung von Störstellenwechselwirkungen und deren Konsequenzen für die Reaktionskinetik gehen wir am Schluß der Untersuchung ein.

¹ I. H. STUMPF, Z. Naturforsch. 12 a, 153 [1957],
II. H. STUMPF, Z. Naturforsch. 12 a, 465 [1957],
III. H. STUMPF, Z. Naturforsch. 13 a, 171 [1958],
IV. H. STUMPF, Z. Naturforsch. 13 a, 621 [1958],
V. H. STUMPF, Z. Naturforsch. 14 a, 403 [1959].

² Innere Anregungen des Zentrums, wie z. B. die s-p-Übergänge eines F-Zentren-Elektrons werden hier nicht betrachtet!



Nach II und V stellen wir uns als Löschzentrum eine Anionenlücke vor. Ihre periodische Wiederholung im Mikroblock-ensemble liefert einen Kristall mit einer periodischen Anordnung von Anionenlücken, wobei die Konzentration durch die Größe des Mikroblocks festgelegt wird. Nach Definition enthält der Kristall also keinerlei andere Störstellen als Anionenlücken. Hier sieht man die Grenzen der Untersuchung: Bei jedem Realphosphor entstehen bei der Erzeugung unbesetzter Anionenlücken zufolge der Neutralitätsbedingung automatisch entgegengesetzt geladene andere Störstellen (s. z. B. den in II angegebenen Einbauprozess von Cu!). Ihre Wirkung wird hier nicht berücksichtigt. Wir studieren hier mit der Reaktionskinetik nur die Prozesse an einem einzelnen unabhängigen Zentrum. Insbesondere also, ob die dem Zentrum von vornherein zugeschriebene Funktion erfüllt wird oder nicht. Dies wird die Rechnung der folgenden Paragraphen entscheiden. Aus Gründen der anschaulichkeit nehmen wir aber das Ergebnis voraus: Das von uns gegebene Modell eines Löschzentrums bewirkt bei gewissen Ionenkristallen die strahlungslose Rekombination eines Elektrons vom Leitungsband in den Grundzustand des Kristalls. Da es sich ursprünglich um einen Mikroblock mit einer leeren Anionenlücke, einem vollbesetzten Valenzband und einem leeren Leitungsband handeln soll, der durch optische Anregung eines Elektrons ins Leitungsband in den für uns interessanten Ausgangszustand versetzt wird, so steht wegen der Art der Anregung und der Periodizitätsbedingung neben dem Elektron auch immer ein Defektelektron zur Verfügung, und wir können unser Zentrum auch als *strahlunglosen Exzitonenvernichter* bezeichnen.

Wir verwenden dabei den Begriff des Exzitons auch für den ionisierten Elektron-Defektelektron-Zustand. Die Rechnung ist sowohl für den gebundenen als auch für den ionisierten Zustand durchführbar. Wegen des stets gleichzeitig mit dem Elektron vorhandenen Defektelektrons muß die Exzitonenvernichtung exakt monomolekulare Reaktionsgleichungen liefern. Bimolekulare Gleichungen können nur entstehen, wenn das Defektelektron an einer anderen Stelle angelagert werden könnte, was in unserem einfachen Modell nicht zugelassen ist.

Aus energetischen Gründen kann die strahlungslose Rekombination nur als Doppelter FRANCK-CONDON-Prozeß stattfinden. Das bemerkenswerte an diesem Prozeß ist, daß er über Nichtgleichgewichtszustände von Gitterschwingungen abläuft. In die

Kinetik der konkurrierenden Übergänge muß demnach auch die Dissipation der angeregten Gitterschwingungen aufgenommen werden, und die Übergangswahrscheinlichkeiten müssen selbst davon abhängen. Wir verwenden dazu die Rechnungen aus IV, in denen Relaxationszeiten für angeregte Stör schwingungen angegeben wurden.

Der Doppelte FRANCK-CONDON-Prozeß wurde früher schon ausführlich beschrieben³. Ein Elektron (bzw. Exziton) geht aus dem Leitungsband in den s-artigen Grundzustand des Zentrums strahlungslos über, wobei infolge elektrischer Wechselwirkung eine Gitterdeformation hervorgerufen wird, die sich dynamisch in einer Anregung von Gitterschwingungen auswirkt. Nach dieser ersten Phase bleibt das Elektron aber nur kurze Zeit in der Störstelle und geht dann in das Valenzband über. Während der Verweilzeit sind die Gitterschwingungen noch nicht abgeklungen, und die mit der Rückkehr erneut verbundene Gitterdeformation bzw. Gitterschwingungsanregung überlagert sich der noch nicht abgeklungenen Anregung vom ersten Sprung. Genau dies ermöglicht die strahlungslose Rekombination des Störstellen elektrons mit einem Loch im Valenzband. Weitere Einzelheiten sind nicht notwendig, denn die jetzt folgende Theorie stellt ja die strenge quantenmechanische Behandlung der damals gegebenen Hypothese dar. Der Wert der Rekombinationswahrscheinlichkeit, seine Abhängigkeit von den Energieverhältnissen des Kristalls, der Störstellenkonzentration, der Temperatur usw. wird *deduktiv* gefolgt.

In der numerischen Auswertung bringen wir zwei ungünstige Beispiele, NaCl und KCl, und zwei günstige, MgO und SrS. Bei den ersten beiden Kristallen ist die Bandlücke derart groß, daß man keinen nennenswerten Rekombinationseffekt erwarten kann, was auch dem Experiment entspricht. Bei MgO und SrS wirken die Lücken vollständig im postulierten Sinne. Zum Vergleich bauen wir aber in MgO und SrS auch Fremdionen durch bloße Berücksichtigung der Überschußladung ein (d. h. unter Vernachlässigung der inneren Elektronen), um eine näherungsweise Auskunft auf die Frage zu erhalten, ob Fremdionen als *Killer* wirken können.

Mit der vorliegenden Untersuchung können wir für ein seit vielen Jahren diskutiertes Problem erstmals eine quantitativ begründete Lösung vorlegen. Jedoch ist damit nur ein erster Schritt getan. In weiteren Untersuchungen müssen mehrere Zentren in

³ H. STUMPF, Z. Naturforsch. **10 a**, 971 [1955].

reaktionskinetischer Konkurrenz beschrieben werden, womit man endgültig zum experimentell prüfbaren Verhalten eines Phosphors aus ersten Prinzipien gelangt.

§ 45. Reaktionskinetische Gleichungen

Die Kinetik der Übergänge wird durch die zeitabhängige Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten von Quantenzuständen beschrieben. Seien $P_k(t)$ diese Besetzungswahrscheinlichkeiten für ein mit dem Index k einfach durchindiziertes Spektrum, so ergibt sich unmittelbar aus der zeitabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung nach einer Phasenmittlung über sämtliche ensemble-Mitglieder die Beziehung

$$P_k(t) = \sum_j W_{kj}(t) P_j(0), \quad (1)$$

wobei die rechte Seite die Ausgangsbesetzung zur Zeit $t=0$ enthält. Diese integrale Beziehung muß jedoch aus Gründen, die in I, § 2, angegeben wurden, in ein System von Differentialgleichungen übergeführt werden. Um dies durchzuführen, hatten wir uns in I dem Vorgehen von BECKER angeschlossen⁴. Eine genauere Prüfung zeigt jedoch, daß diese Ableitung falsch ist, und die Differentialgleichungen eine wesentlich einfachere Form annehmen. Mit den in III angewandten Betrachtungen ist es leicht, die korrekte Ableitung zu geben. Dazu verwenden wir aus III die Formeln (66) und (44)

$$\sum_k W_{kj}(t) = 1 \quad (2)$$

sowie

$$W_{kj}^0 = \delta_{kj}, \quad (3)$$

wobei W_{kj}^0 das nullte Glied einer TAYLOR-Entwicklung von $W_{kj}(t)$ nach t darstellt. Setzt man diese TAYLOR-Entwicklung in (1) ein, und subtrahiert auf beiden Seiten $P_k(0)$, so erhält man

$$P_k(t) - P_k(0) = \sum_j [W_{kj}^0 + W_{kj}^1 t + \dots] P_j(0) - P_k(0). \quad (4)$$

Beim Grenzübergang $t \rightarrow 0$ entsteht dabei

$$dP_k/dt = \sum_j W_{kj}^1 P_j, \quad (5)$$

wenn man Formel (3) beachtet. Die eben für $t=0$ gegebene Ableitung läßt sich dann auf beliebige Zei-

ten ausdehnen, so daß man in (5) ein Differentialgleichungssystem besitzt, welches die Veränderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten zufolge einer Störung beschreibt. Die W_{kj}^1 sind die differentiellen Übergangswahrscheinlichkeiten, die in den vorangegenden Teilen für spezielle Prozesse bestimmt wurden. Man sieht, daß die Gln. (5) eine erheblich einfachere Form als die BECKERSchen bzw. die Gleichungen in I, (7), (36) und III, (45) besitzen. Die übrigen Überlegungen werden durch die neue Form der Gleichungen nicht berührt, und können einfach auf (5) übertragen werden.

Wie schon in I betont, müssen die Gln. (5) noch vereinfacht werden, indem sie durch Mittelwertsbildungen usw. auf anschauliche Größen reduziert werden. Diese sind durch die mittleren Elektronenbesetzungszahlen und die mittleren Oszillatorenquantenzahlen gegeben. Außerdem erreicht man mit diesen Umformungen den Anschluß an die phänomenologische Theorie, wie sie zusammengefaßt z. B. von SCHÖN dargestellt wurde⁵. Wie ebenfalls schon bemerkt wurde, stellen aber die phänomenologischen Gleichungen nur einen sehr spezialisierten Fall unserer allgemeinen Reaktionskinetik dar. Die theoretische Ableitung der Reaktionskinetik aus ersten quantenmechanischen Prinzipien beansprucht daher ein prinzipielles Interesse, und wir werden sie für das Löschen explizit vornehmen.

Auch dabei können wir gegenüber der allgemeinen in I gegebenen Methode noch eine Verbesserung anbringen. Sie betrifft die Definition der Besetzungswahrscheinlichkeiten. Allgemein wird der zeitabhängige Zustand in der adiabatischen Näherung durch die Wellenfunktion

$$\Psi = \sum_{n,m} C_{nm}(t) \psi_n(x, X_k) \varphi_m^n(X_k) \quad (6)$$

beschrieben, wobei n den Elektronenzustand und m die zugeordneten Gitterschwingungszustände charakterisiere. Zufolge der Normierungsbedingung gilt für alle t

$$\sum_{n,m} C_{nm}^*(t) C_{nm}(t) = 1. \quad (7)$$

Setzen wir nun für $C_{nm}(t)$ die Zerlegung $A_n(t) B_m^n(t)$ ein, wobei $A_n(t)$ die Besetzungsamplitude des Elektronenzustands sei, und $B_m^n(t)$ die Besetzungsamplituden der zugehörigen Gitterzustände, so können wir

⁴ R. BECKER, Theorie der Wärme, Springer-Verlag, Berlin 1955, Kap. III.

⁵ M. SCHÖN, Ref. 7, Halbleiterprobleme IV, Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1958.

für den Fall, daß der n -te Elektronenzustand mit Sicherheit angenommen wird, schließen, daß

$$\sum_m B_m^{n*}(t) B_m^n(t) = 1 \quad (8)$$

gelten muß. Da der allgemeinste Fall einer Wellenfunktion durch Superposition der Elektronenzustände gebildet wird, was auf

$$\sum_n A_n^*(t) A_n(t) = 1 \quad (9)$$

führt, so ergibt die Kombination von (8) und (9) gerade wieder (7), d. h. die Zerlegung führt auf keinen Widerspruch. Damit können wir nun aber die hier (zunächst) zweifach indizierte Besetzungswahrscheinlichkeit $P_{nm}(t)$ zerlegen in

$$P_{nm}(t) = C_{nm}^* C_{nm} = A_n^* A_n B_m^{n*} B_m^n = p_n(t) p_m^n(t) \quad (10)$$

mit $\sum_n p_n(t) = \sum_m p_m^n(t) = 1$. (11)

Diese Zerlegung wird die Umwandlung der Gln. (5) in die Quantenzahlendarstellung erheblich erleichtern.

§ 46. Auswahlregeln

Von den Gln. (5) gehen wir nun zur Quantenzahlendarstellung, und damit zur eigentlich physikalisch sinnvollen Reaktionskinetik über. Da aber in der Quantenzahlendarstellung Summationen und Mittelwertsbildungen über die Übergangswahrscheinlichkeiten auftreten, ist es notwendig zur einfacheren Darstellung dieser Summen die Auswahlregeln zu studieren. Dazu geben wir zuerst die Übergangswahrscheinlichkeiten nach V an. Nach V, (52), (65) wird

$$\begin{aligned} W_{nsls n_L l^L} &= f(X) \delta_{0(l^S-y_1)}, \\ W_{n_L l^L n_S l^S} &= F(X) \delta_{0(l^L-y_2)}, \\ W_{n_V l^V n_S l^S} &= F(Y) \delta_{0(l^V-y_1)}, \end{aligned} \quad (12)$$

wobei wir sogleich in der Besetzungszahlendarstellung indiziert haben. Diese hat nur für den Fall eines Mehrelektronensystems wirkliche Bedeutung, wo eine Anzahl von Elektronen auf eine davon verschiedene Zahl von Einelektronenfunktionen verteilt werden muß. Für den Einelektronenfall ist sie trivial, da stets nur ein einziges $n_i = 1$ wird, und alle andern n_i gleich Null sein müssen. Trotzdem haben wir um-indiziert, um den Anschluß an die allgemeinen reaktionskinetischen Betrachtungen in I zu behalten. Der Einfachheit halber wurden allerdings die jeweils verschwindenden n_i weggelassen, so daß als Index allein

das jeweilige $n_i = 1$ erscheint. Im nächsten Paragraphen folgen weitere Erläuterungen.

Die Funktionen $f(X)$, $F(X)$ bzw. $F(Y)$ werden definiert durch

$$f(X) = 2C \left[\hbar \left(1 + \frac{\hbar^2 \omega^2}{C^2} X^2 \right) \right]^{-1}, \quad (13)$$

$$F(X) = \sqrt{2} C \left[\hbar \left(2 + \frac{\hbar^2 \omega^2}{C^2} X^2 \right) \right]^{-1} \quad (14)$$

mit $E_{l^L}^L - E_{l^S}^S = \hbar \omega [A + x - l^S + l^L] = \hbar \omega X$ (15)

und $A > 0$ nach V, (36), unter Benutzung von (42), sowie

$$E_{l^V}^V - E_{l^S}^S = \hbar \omega [B + x - l^S + l^V] = \hbar \omega Y \quad (16)$$

mit $B < 0$ nach V, (57), unter Benutzung von (42). Aus III, § 24, (69) bzw. V, (46), folgt ferner

$$W_{n_L l^L n_L l^L} = - \sum_{l^S} W_{n_S l^S n_L l^L} \quad (17)$$

und die analogen Formeln für

$$W_{n_S l^S n_S l^S} \text{ und } W_{n_V l^V n_V l^V}.$$

Die Beziehungen (17) bewirken die Erhaltung der Wahrscheinlichkeit. Sie besagen: Was aus einem Niveau an Wahrscheinlichkeit abfließt, tritt in einem andern Niveau als neue Wahrscheinlichkeit wieder auf. Dabei wurden, wie schon in V, nur jene Übergänge mitgeführt, die eine wesentliche Übergangswahrscheinlichkeit aufweisen. Streng müßten also in (17) Übergangswahrscheinlichkeiten in sämtliche Niveaus auftreten. Jedoch sind diese gegenüber der Größe der angeschriebenen Summe vernachlässigbar.

Die Form der Übergangswahrscheinlichkeiten (12) hat nun eine ganz erhebliche Reduktion der tatsächlich stattfindenden Übergänge zur Folge. Zum Beispiel ist von einer Ausgangskonfiguration $n_L l^L$ nach (12) nur ein einziger Übergang zugelassen. Dies hängt mit dem FRANCK–CONDON-Anteil zusammen. $\delta_{0(l^S-y_1)}$ ist nur von Null verschieden und gleich 1, wenn

$$l^S = y_1 \equiv x + l^L + 2(x l^L)^{1/2} \quad (18)$$

ist.

Die nächste Auswahlregel lautet: $\delta_{0(l^L-y_2)}$ ist nur gleich 1, wenn

$$l^L = y_2 \equiv x + l^S - 2(x l^S)^{1/2} \quad (19)$$

ist. Siehe V, (40), (41), wobei gegenüber diesen Formeln die Rollen von l^S und l^L vertauscht sind.

(18) und (19) sind also zwei reziproke Beziehungen, wobei die eine durch Umkehrung der andern entsteht. Sie besagen, daß in jeder Richtung nur ein Übergang möglich ist, der dieselbe Beziehung zwi-

schen Ausgangswert und Endwert bewirkt. Analoge Regeln lassen sich für die $l^S \rightarrow l^V$ und die $l^V \rightarrow l^S$ Übergänge angeben.

Die mit (12) verknüpften Auswahlregeln wären zur Ableitung der Quantenzahlendarstellung außerordentlich einfach, jedoch sind sie physikalisch nicht ausreichend. Bei der Anregung von Elektronen im Festkörper ergeben sich nämlich Bandenspektren. Die bekannteste Bande ist die Absorptionsbande des *F*-Zentrums. Sie wird dadurch verursacht, daß bei einem Elektronenübergang die Zahl der aufgenommenen Gitterquanten streut. Das gleiche tritt bei einem strahlungslosen Übergang auf. Wir müssen also die Streuung der Oszillatorenübergänge mit einbeziehen. Ihre Vernachlässigung würde zu einer sehr scharfen Resonanzkurve der Rekombinationswahrscheinlichkeit bei Energieerhaltung führen, die dem tatsächlichen Befund widerspricht.

Wie in V, § 41, gehen wir auch hier weitgehend heuristisch vor. Wir nähern die exakten FRANCK–CONDON-Integrale bzw. deren Quadratwerte durch einfache Funktionen an. Nahezu exakt erhält man nach WAGNER⁶ die Streuung von l^S bei einem Übergang von $n_L l^L$ nach $n_S l^S$ durch die Formel

$$F_{ll}^2 \approx (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp \frac{1}{2\sigma^2} (l^S - y_1)^2 \equiv g(\sigma, l^S - y_1), \quad (20)$$

wenn l^L sehr kleine Werte aufweist. Der Streuparameter σ hat dabei den Wert

$$\sigma = a \left(\frac{1}{2} \frac{M\omega}{\hbar} \right)^{1/2}. \quad (21)$$

Für Übergänge von dem angeregten Zustand $n_S l^S$ nach $n_L l^L$ bzw. $n_V l^V$ nehmen wir näherungsweise die doppelte Streuung 2σ an. Die FRANCK–CONDON-Integrale werden dann ganz analog zu V, (43), (44) gebildet, indem an Stelle der δ -Funktionen die normierten GAUSS-Kurven (22) mit den entsprechenden Streuparametern σ bzw. 2σ eingesetzt werden. Führt man dies alles analog zu V aus, so entsteht

$$\begin{aligned} W_{n_S l^S n_L l^L} &= f(X) g(\sigma, l^S - y_1), \\ W_{n_L l^L n_S l^S} &= F(X) g(2\sigma, l^L - y_2), \\ W_{n_V l^V n_S l^S} &= F(Y) g(2\sigma, l^V - y_1). \end{aligned} \quad (22)$$

Auch hier weisen die Übergänge von l^L nach $l^S = y_1$ usw. maximale Wahrscheinlichkeit auf. Jedoch sind sie nicht wie in (12) die einzigen möglichen, sondern in ihrer Nachbarschaft streut die Übergangswahrscheinlichkeit mit einer GAUSS-Kurve. (22) setzen

wir nunmehr in (5) ein. Bei der Summation müssen wir beachten, daß X und Y noch von l^L bzw. l^S und l^V abhängig sind.

§ 47. Die Quantenzahlen-Darstellung

Nachdem wir in § 45 die allgemeine Form der Reaktionsgleichungen abgeleitet haben, gehen wir entsprechend I zur Quantenzahlendarstellung über. Die Gln. (5) werden jetzt also in Differentialgleichungen für die mittleren Elektronenbesetzungszahlen und die mittleren Schallquantenzahlen umgeformt. Dabei spielt die Art des Spektrums eine große Rolle. Die in § 45 verwendete einfache Indizierung muß nun genauer festgelegt werden. Die Quantenindizes müssen durch die Einelektronenindizes und die Schallquantenzahlen ausgedrückt werden. Dies wurde in I, § 4, in voller Allgemeinheit, d. h. für beliebig viele Elektronen und beliebig viele Gitteroszillatoren durchgeführt. Da wir uns hier nur mit der Reaktionskinetik am Löschzentrum beschäftigen, so soll diese Indizierung sogleich auf ein für das spezielle Problem notwendiges Maß reduziert werden. Wir erinnern dazu an die Diskussion in § 44. Es wurde dort eine periodische Anordnung von Mikroblöcken mit je einem im Mittelpunkt befindlichen Löschzentrum vorausgesetzt. Durch optische Grundgitterabsorption wird dann ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband gehoben. Gleichzeitig entsteht dabei ein Defektelektron. Das Elektron–Loch-Paar soll am unbesetzten Löschzentrum rekombinieren. Die Tatsache, daß im Realgitter außer dem Löschzentrum noch andersartige Störstellen zur Ladungskompensation vorhanden sind, ignoriert in unserem einfachen Modell sowohl das Elektron als auch das Loch.

Obwohl das Problem also offensichtlich ein Einelektronenproblem ist, muß eine exakte Theorie zunächst von der Mehrelektronenbeschreibung des Mikroblocks ausgehen. Dies wurde in II ausgeführt. Es ergab sich – wie anschaulich zu erwarten war – die Möglichkeit der Reduktion des Vielelektronenproblems auf ein Einelektronenproblem. Ebenfalls konnte gezeigt werden, daß pro Elektronenzustand ein einziger Gitteroszillator zur mathematischen Beschreibung der Reaktionen ausreicht. Die Quantenzustände können damit durch die Einelektronenbesetzungszahl n_i des Zustands i und die zugehörige Oszillatorenquantenzahl l^i eindeutig gekennzeichnet werden.

⁶ M. WAGNER, Z. Naturforschg. 14a, 81 [1959].

Von allen Quantenzuständen des gekoppelten Systems Elektron – Oszillator sind nur drei von Bedeutung: Ein Leitungsbandzustand, welcher in der Besetzungszahlendarstellung durch $n_L l^L$ gegeben wird, n_L Elektronenbesetzungszahl, l^L Schallquantenzahl des zugeordneten Gitteroszillators, der Störstellengrundzustand $n_S l^S$ und ein Valenzbandzustand $n_V l^V$ mit den analogen Bedeutungen. l^L, l^S, l^V laufen über die Werte 0, 1, 2,

Die Übergangswahrscheinlichkeiten in § 46 wurden bereits in dieser Indizierung angegeben. Indiziert man auch die Besetzungswahrscheinlichkeiten um, so zerfallen die Gln. (5) bei Übertragung auf das vorliegende Spektrum in drei Gruppen von Gleichungen. Diese folgen aus dem Umstand, daß jedem Elektronenniveau viele Oszillatordanregungszustände zugeordnet sind.

Die erste Gruppe lautet

$$\frac{d}{dt} P_{n_S l^S} = W_{n_S l^S n_S l^S} P_{n_S l^S} + \sum_{l^L} W_{n_S l^S n_L l^L} P_{n_L l^L} + \sum_{l^V} W_{n_S l^S n_V l^V} P_{n_V l^V}. \quad (23)$$

Hier läuft l^S ebenfalls über 0, 1, 2, Nach der ausführlichen Erörterung von (23) können wir uns hier kürzer fassen. Der erste Term rechts in (24) beschreibt die Verlustprozesse, d. h. die Abnahme der Besetzungswahrscheinlichkeit durch Sprünge ins Leitungsband und Valenzband. Die zwei weiteren Glieder sind die Gewinne durch Sprünge vom Leitungsband und vom Valenzband in die Störstelle.

Die dritte Gleichungsgruppe lautet schließlich

$$\frac{d}{dt} P_{n_V l^V} = W_{n_V l^V n_V l^V} P_{n_V l^V} + \sum_{l^S} W_{n_V l^V n_S l^S} P_{n_S l^S} \quad (25)$$

mit $l^V = 0, 1, 2, \dots$ und den analogen Bedeutungen zu (23), (24) für die Terme auf den rechten Seiten.

Man erkennt hieraus, daß der Übergang zu den mittleren Quantenzahlen keine triviale Angelegenheit ist. Das System (23), (24), (25) hat 3-fach unendlich viele Gleichungen. Diese Gleichungen wären nicht erforderlich, sofern es sich um ein thermisches

$$\frac{d}{dt} P_{n_L l^L} = W_{n_L l^L n_L l^L} P_{n_L l^L} + \sum_{l^S} W_{n_L l^L n_S l^S} P_{n_S l^S}, \quad (23)$$

wobei l^L über 0, 1, 2, ... läuft. Den Index 1 an den Übergangswahrscheinlichkeiten W_{kj} lassen wir hier weg, weil keine Verwechslungen vorkommen können.

Die Gln. (23) sind nach den Betrachtungen aus V schon reduziert, d. h. es sind nicht mehr alle denkbaren Übergänge aufgenommen. Leitungsband – Leitungsband-Übergänge fehlen, ebenso Übergänge in und aus angeregten Störstellenzuständen und aus dem Valenzband. Berücksichtigt werden nur Übergänge in den Störstellengrundzustand: erstes Glied auf der rechten Seite von (23), und Rückprozesse, d. h. Sprünge aus dem Störstellengrundzustand ins Leitungsband zurück: zweites Glied auf der rechten Seite von (23).

Als zweite Gleichungsgruppe erhält man

$$\frac{d}{dt} P_{n_S l^S} = W_{n_S l^S n_S l^S} P_{n_S l^S} + \sum_{l^L} W_{n_S l^S n_L l^L} P_{n_L l^L} + \sum_{l^V} W_{n_S l^S n_V l^V} P_{n_V l^V}. \quad (24)$$

Gleichgewicht handeln würde. Da aber in *allen Prozessen Übergänge in Nichtgleichgewichtszustände die wesentliche Rolle spielen*, so sind sämtliche Gleichungen notwendig.

Wir haben nunmehr alle Formeln für die Mittelwertbildung beieinander. Man beachte noch, daß die Sprung- und Rücksprungwahrscheinlichkeit von $n_L l^L$ nach $n_S l^S$ verschieden ist. Der Rücksprung hat noch Konkurrenten! Dies bewirkt eine irreversible Dissipation der Wahrscheinlichkeit.

Versteht man unter

$$f^*[A - 2(x l^L)^{1/2}] = \sum_{l^S} f(X) g(\sigma, l^S - y_1) \quad (26)$$

und analog unter F^* die mit den GAUSS-Streuungen gewichteten Funktionen $f(X)$ bzw. $F(X)$ und $F(Y)$, so erhält man in der Quantenzahlendarstellung für die zeitliche Veränderung der mittleren Elektronenbesetzungszahlen die Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} n_L &= -f^*[A - 2(x l^L)^{1/2}] n_L + F^*[A + 2x - 2(x l^S)^{1/2}] n_S, \\ \frac{d}{dt} n_S &= -\{F^*[A + 2x - 2(x l^S)^{1/2}] + F^*[B + 2x + 2(x l^S)^{1/2}]\} n_S \\ &\quad + F^*[B + 2(x l^V)^{1/2}] n_V + f^*[A - 2(x l^L)^{1/2}] n_L, \\ \frac{d}{dt} n_V &= -F^*[B + 2(x l^V)^{1/2}] n_V + F^*[B + 2x + 2(x l^S)^{1/2}] n_S, \end{aligned} \quad (I)$$

sowie daran gekoppelt die Gleichungen für die mittleren Schallquantenzahlen

$$\begin{aligned} n_L \frac{d}{dt} l^L &= F^* [A + 2x - 2(xl^S)^{1/2}] n_S [x + l^S - 2(xl^S)^{1/2} - l^L] - \frac{1}{\tau_0} l^L n_L, \\ n_S \frac{d}{dt} l^S &= F^* [B + 2(xl^V)^{1/2}] n_V [x + l^V - 2(xl^V)^{1/2} - l^S] \\ &\quad + f^* [A - 2(xl^L)^{1/2}] n_L [x + l^L + 2(xl^L)^{1/2} - l^S] - \frac{1}{\tau_0} l^S n_S, \\ n_V \frac{d}{dt} l^V &= F^* [B + 2x + 2(xl^S)^{1/2}] n_S [x + l^S + 2(xl^S)^{1/2} - l^V] - \frac{1}{\tau_0} l^V n_V. \end{aligned} \quad (\text{II})$$

Da hier der Übergang zur Quantenzahlendarstellung erstmalig an einem speziellen Modell durchgeführt wird, bringen wir im Anhang die Ableitung, die vollständig nach dem in I angegebenen Verfahren verläuft. Der Einfachheit halber haben wir in (I) und (II) die Mittelwertsstriche an den n_i und l^i weggelassen. Man beachte jedoch den Unterschied zur Quantenzahlenindizierung in den vorangehenden Paragraphen. Dort können die n_i und l^i nur ganzzahlige Werte annehmen. In den vorliegenden Gleichungen handelt es sich aber um *mittlere* Besetzungszahlen des ensembles. Diese sind selbstverständlich nicht mehr notwendig ganzzahlig und können kontinuierliche Variationen erleiden, was in den Differentialgleichungen zum Ausdruck kommt.

Mit dem System (I) und (II) haben wir den Anschluß an die phänomenologische Theorie erreicht. Wie gefordert, ergeben für das vorliegende Modell die Gleichungen einen exakt monomolekularen Prozeß. Unter welchen Umständen bimolekulare Gleichungen auftreten, wird in § 53 diskutiert. Man erkennt jedenfalls, daß die aus ersten Prinzipien abgeleitete Reaktionskinetik umfangreicher ist. Das System (II), das die Veränderung der Oszillatorenquantenzahlen angibt, ist in der phänomenologischen Darstellung unbekannt. Die Theorie gibt also eine detailliertere Beschreibung als die heuristisch abgeleiteten phänomenologischen Gleichungen.

§ 48. Wahrscheinlichkeit strahlungloser Rekombination (Doppelter Franck-Condon-Prozeß)

Mit dem Übergang von (5) zur Quantenzahlendarstellung (I), (II) ist das System der Reaktionsgleichungen derart reduziert, daß wir nunmehr mit seiner praktischen Auswertung beginnen können. Diese hängt von den Anfangsbedingungen ab, die jetzt in den Quantenzahlen ausgedrückt werden müssen. Die für uns interessante Anfangsbedingung lau-

tet $n_L(0) = 1$, alle übrigen Größen gleich Null. Das heißt, es befindet sich ein Elektron im Leitungsband bei der Gittertemperatur $T = 0$. Die weitere Entwicklung wird durch (I), (II) regiert. Die beiden Systeme sind untereinander verkoppelt, können also streng nicht unabhängig voneinander gelöst werden. Um zum Ziel zu kommen, schlagen wir ein Näherungsverfahren ein, wobei wir zunächst näherungsweise Lösungen von (II) betrachten, und diese dann in (I) einsetzen. (II) ist das System für die bei den Sprüngen entstehenden mittleren Oszillatorenquantenzahlen. Eine näherungsweise Lösung von (II) für $T = 0$ stellt der Ansatz

$$l^L = 0, \quad l^S = x e^{-t/\tau_0}, \quad l^V = 4x e^{-t/\tau_0} \quad (27)$$

dar. Dieser Ansatz erfüllt zwar unsere Anfangsbedingung nicht, aber da in die Besetzungswahrscheinlichkeit multiplikativ n_S und n_V eingeht, die wir dann mit Sicherheit Null setzen werden, so ist zurückgegriffen auf die Wellenfunktionsdarstellung auch ein solcher Ansatz physikalisch sinnvoll, d. h. zur Charakterisierung des Anfangszustandes genügt es $n_L(0) = 1$, $n_S(0) = n_V(0) = 0$ zu setzen, wobei die Werte von l^S und l^V nicht unbedingt verschwinden müssen.

Für kleine Zeiten t erfüllt (27) (II) immer besser, und im Grenzübergang $t \rightarrow 0$ ist das System streng befriedigt. Für große t ist die Lösung dann annähernd richtig, wenn der Rücksprung aus dem Valenzband in die Störstelle unwahrscheinlich ist. Dies ist bei allen Beispielen der Fall. Aus Raummangel unterdrücken wir aber eine genauere Diskussion. (27) ist also eine für kleine und große t asymptotisch richtige Lösung. Diese Lösung enthält das Wesentliche eines Doppelten FRANCK–CONDON-Prozesses, d. h. eines Sprunges über Gitter-Nichtgleichgewichtszustände. Nehmen wir nämlich an, der Doppelsprung finde in einer Zeit $t \ll \tau_0$ statt, so erhalten wir aus (27) den Wert $l^V = 4x$. Dieser Wert ergibt die am Ende des Prozesses aufgenommene Gitter-

energie und entspricht der vierfachen Gitterpolarisationsenergie beim gewöhnlichen Einfang. Auf diese Weise kann das Elektron also hohe Energiebeträge an das Gitter abgeben. Der Zwischensprung verläuft über $t^S = x$, d. h. einen angeregten Oszillatorenzustand. Im Fall $t \gg \tau_0$ werden alle $t^i = 0$, und die Sprünge verlaufen über thermisches Gleichgewicht. Die hier gegebene Deutung ist nur eine Vorwegnahme der vollständigen Integration von (I) und (II), die wir jetzt durchführen.

Um (I) zu integrieren, machen wir uns den Vorgang anschaulich klar: (I) beschreibt die Veränderung von n_i als eine Summe von Hin- und Rücksprüngen, wobei die Rücksprünge weniger wahrscheinlich als die Hinsprünge sind, und damit im *Mittel* ein langsames Abklingen des anfänglich besetzten Zustandes bewirken. Die Lösung von (I) entsteht also durch eine Überlagerung von Oszillationen. Diese Oszillationen werden zusätzlich durch die Zeitabhängigkeit der in den Übergangswahrscheinlichkeiten auftretenden Oszillatorquantenzahlen beeinflußt. Hier erkennt man die Wirkung des thermodynamisch nicht im Gleichgewicht befindlichen Systems. Das Einsetzen von (27) in (I) würde dieser Wirkung Rechnung tragen. Jedoch führt es bei unseren grundsätzlichen Betrachtungen auf ein viel zu kompliziertes System. Wir werden daher diesen Nichtgleichgewichtszuständen nur näherungsweise Rechnung tragen. Dies geschieht durch den Übergang zu mittleren Verweilzeiten. Diese kann man sich dadurch entstanden denken, daß ein einzelnes Elektron keinesfalls alle jenen infinitesimalen Oszillationen von Hin- und Rücksprüngen ausführt, die das ganze ensemble charakterisieren. Betrachten wir nämlich nur ein Elektron, so wird dieses im Mittel höchstens einige diskrete Sprünge ausführen, und erst durch die Überlagerung der zu etwas verschiedenen Zeiten stattfindenden Sprünge der einzelnen Elektronen kommt die geglättete ensemble-Kurve der Besetzung heraus. Wollen wir also die Wirkung der zeitabhängigen Gitterquantenzahlen näherungsweise berücksichtigen, so werden wir vom einzelnen ensemble-Mitglied ausgehen, und erst danach zum ensemble aufsummieren. Die mittlere Verweilzeit in der Störstelle für ein einzelnes Elektron ist durch

$$t^S = \{F^*[A + 2x - 2(x t^S)^{1/2}] + F^*[B + 2x + 2(x t^S)^{1/2}]\}^{-1} \quad (28)$$

definiert. Der nachfolgende Sprung geht ins Le-

tungsband oder Valenzband. Desgleichen ist die mittlere Verweilzeit im Valenzband bis zu einem Rücksprung in die Störstelle

$$t^V = F^*[B + 2(x t^V)^{1/2}]^{-1}. \quad (29)$$

Dabei setzen wir

$$t^S = x e^{-t^S/\tau_0} \quad (30)$$

$$\text{und} \quad t^V = 2x e^{-t^V/\tau_0} [1 + e^{-t^S/\tau_0}]. \quad (31)$$

(30) und (31) geben ein mittleres Vergleichsmaß für die Konkurrenz der Abklingprozesse der Gitteranregung und den zwei über die Gitteranregung ablaufenden Elektronensprüngen. Durch die Verweilzeiten des Elektrons wird der Betrag des Abklingverlustes bestimmt, beide Prozesse sind durch die energetischen Beziehungen in den Übergangswahrscheinlichkeiten rückgekoppelt. Die beiden Grenzfälle $t^S \ll \tau_0$ und $t^S \gg \tau_0$ hatten wir zu Beginn schon diskutiert. t^V spielt nur eine Rolle für den Rücksprung vom Valenzband in die Störstelle, ist also im eigentlichen Sinn des Doppelten FRANCK–CONDON-Prozesses nicht mehr notwendig, wohl aber für die Reaktionskinetik, aus der die Sprünge berechnet werden.

In (31) ist berücksichtigt, daß nicht nur t^V abklingt, sondern seinen Maximalwert $4x$ wegen des Abklingens von t^S gegebenenfalls nicht erreichen kann. In (28) und (29) kommen t^V und t^S auf beiden Seiten vor. Der richtige Wert, der diese Beziehung erfüllt, wird durch Iteration gefunden. Diese für ein einzelnes Elektron im Mittel geltenden Verweilzeiten werden für das Abklingen der Störstellenoszillatoren als maßgebend betrachtet, und in die Übergangswahrscheinlichkeiten eingesetzt. Sodann geht man wieder zur ensemble-Beschreibung über. Das bedeutet, daß wir (30) und (31) nur in (I) einzusetzen brauchen. (I) ist dann ein System mit konstanten Koeffizienten. Es läßt sich leicht lösen. Wir schreiben zunächst an Stelle der Zeitdifferentiation nur einen Punkt.

Man stellt fest, daß aus (I) folgt

$$\dot{n}_L + \dot{n}_S + \dot{n}_V = 0. \quad (32)$$

Das führt auf den Elektronenzahlerhaltungssatz:

$$n_L + n_S + n_V = 1. \quad (33)$$

Eliminiert man n_V aus (I), so entsteht

$$\dot{n}_L = -a n_L + \varepsilon_1 a n_S, \quad (34)$$

$$\dot{n}_S = -(\varepsilon_1 a + b) n_S + a n_L + \varepsilon_2 b (1 - n_S - n_L).$$

Dabei haben wir abkürzend gesetzt

$$\begin{aligned} a &= f^*[A - 2(xl^L)^{1/2}] , \\ \varepsilon_1 &= F^*[A + 2x - 2(xl^S)^{1/2}] a^{-1} , \\ b &= F^*[B + 2x + 2(xl^S)^{1/2}] , \\ \varepsilon_2 &= F^*[B + 2(xl^V)^{1/2}] b^{-1} . \end{aligned} \quad (35)$$

Wie man leicht feststellt, sind ε_1 und ε_2 stets < 1 . Setzen wir voraus, daß die Differenz von a und b dem Betrag nach immer größer als 1 ist, was ohne weiteres wegen der großen Werte von a und b angenommen werden kann, so läßt sich die Integration mit Störungsrechnung durchführen. Wir fassen uns hier kurz und geben nur die für uns notwendigen Größen an. Für die Anfangsbedingung $n_i = \delta_{L,i}$ ($i = L, S, V$) ergibt sich

$$n_V(t) = n_L^C - (1 - n_L^C) e^{\omega_1 t} - n_S^C e^{\omega_2 t} \quad (36)$$

mit $n_L^C = \varepsilon_1 \varepsilon_2 n_V^C$, $n_S^C = \varepsilon_2 n_V^C$,

$$n_V^C = 1/(1 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2) \quad (37)$$

und $\omega_1 = -a \left[1 + \varepsilon_1 \frac{a}{a-b} \right]$,

$$\omega_2 = -b \left[1 - \varepsilon_1 \frac{a}{a-b} + \varepsilon_2 \right]. \quad (38)$$

n_L^C , n_S^C und n_V^C sind die asymptotischen Werte der Elektronenbesetzungszahlen für $t \rightarrow \infty$. Aus ihnen ergeben sich sehr anschauliche Folgerungen. Setzen wir nämlich $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 1$, was bedeutet, daß der Hin- und Rücksprung gleich wahrscheinlich ist, so führt das auf $n_L^C = n_S^C = n_V^C = 1/3$. Bei gleicher Sprungwahrscheinlichkeit in jeder Richtung geht also ein Nichtgleichgewichtszustand $n_i = \delta_{L,i}$ in eine Gleichverteilung über. Das ist der Gleichverteilungssatz im abgeschlossenen System.

Nun ist wegen der Gitterdissipation und der *ungleichen* Anzahl von Sprungmöglichkeiten aber der Rücksprung immer weniger wahrscheinlich als der Hinsprung, d. h. $\varepsilon_1, \varepsilon_2 < 1$, und außerdem werden noch nicht beachtete Sekundärprozesse den Rücksprung erschweren. Deshalb wird man im allgemeinen $n_V^C \approx 1$, $n_S^C \approx n_L^C \approx 0$ erhalten.

Mit den vorangehenden Rechnungen läßt sich sehr einfach die Wahrscheinlichkeit für die strahlungslose Rekombination von einem Elektron-Loch-Paar am Löschzentrum, d. h. für eine Exzitonenvernichtung angeben. Diese Wahrscheinlichkeit ist nämlich gleich der reziproken mittleren Lebensdauer des Loches im Valenzband, bis die Verteilung ihren Gleichgewichtswert erreicht hat.

Die Besetzungszahl für das Loch im Valenzband ist

$$n_V^+(t) = 1 - n_V(t). \quad (39)$$

Um eine mittlere Lebensdauer des Loches definieren zu können, braucht man eine Wahrscheinlichkeitsverteilung auf der Zeitachse für die Existenz des Loches von $t=0$ bis ∞ . (39) liefert eine solche Verteilungsfunktion. Diese ist jedoch noch nicht normiert. Zufolge (33) ist nämlich die Normierung bezogen auf die Feststellung: mit Sicherheit ist an einem bestimmten Zeitpunkt das Elektron in einem Zustand von allen betrachteten Quantenzuständen anzutreffen.

Wir dagegen wollen die Normierung auf die Feststellung beziehen: mit Sicherheit ist in einem bestimmten Niveau (hier das Valenzband) das Elektron bzw. Loch einmal innerhalb der Zeitspanne von $t=0$ bis ∞ anzutreffen.

Die beiden Feststellungen beinhalten den Unterschied der zeitlichen und räumlichen Normierung. Das wurde in III ausführlich dargestellt. Führt man die Umnormierung aus, so entsteht

$$N_V^+(t) = \frac{1}{(1 - n_L^C) \frac{1}{\omega_1} - n_S^C \frac{1}{\omega_2}} \cdot [- (1 - n_L^C) e^{\omega_1 t} + n_S^C e^{\omega_2 t}]. \quad (40)$$

Die mittlere Lebensdauer des Loches beträgt dann⁷

$$t^+ = \int_0^\infty N_V^+(t) t dt = \frac{1}{(1 - n_L^C) \frac{1}{\omega_1} - n_S^C \frac{1}{\omega_2}} \cdot [- (1 - n_L^C) \frac{1}{\omega_1^2} + n_S^C \frac{1}{\omega_2^2}]. \quad (41)$$

Dabei wurde die Lebensdauer des Loches nur bis zum Erreichen des Gleichgewichtswertes definiert. (41) ergibt also die Rekombinationszeit und damit die Wahrscheinlichkeit $1/t^+$. Nach t^+ sec hat im Mittel eine strahlungslose Rekombination stattgefunden, oder die Lebensdauer eines angeregten Elektrons beträgt in bezug auf die strahlungslose Rekombination mit einem Defektelektron über ein Löschzentrum t^+ sec. Aus den vorangehenden Überlegungen sieht man ferner, daß die Anwesenheit eines Löschzentrums für den strahlungslosen Prozeß notwendig ist. Ohne Vermittlung des Zentrums wären die Energie aufnehmenden Gitterumpolarisationen nicht möglich. Bevor wir numerische Werte angeben, bringen wir noch einige Ergänzungen.

⁷ Diese Formel ist nur dann sinnvoll, wenn die Voraussetzung $a \neq b$ für die Ableitung erfüllt ist. Dies muß bei speziellen Rechnungen beachtet werden!

§ 49. Temperaturabhängigkeit

Die Formel (41) für die Rekombination eines Elektron-Loch-Paares an einem Löschzentrum gilt nur für $T=0$. Es ist aber bekannt, daß diese Rekombinationszeit einen starken Temperaturgang aufweist. Wir müssen daher (41) auch auf nichtverschwindende Temperaturen ausweiten. Diese sind im wesentlichen durch zwei zusätzliche Effekte gekennzeichnet: Einmal steigt der mittlere Energieinhalt des betrachteten Kristalls, was bei uns auf eine Anregung der Gitteroszillatoren führt (die Elektronenanregung können wir hier vernachlässigen), zum andern ändern sich die Materialkonstanten mit der Temperatur. Als Materialkonstanten verwenden wir in unserer Theorie nur ε bzw. ε_∞ . In der folgenden überschlagsmäßigen Rechnung verzichten wir auf die Einführung der ε -Temperaturabhängigkeit und beschäftigen uns nur mit der Oszillatoranregung. Diese ist viel wichtiger, da mit ihr der Energiesatz verknüpft ist. Die Übergangswahrscheinlichkeiten in (I) und (II) werden nämlich dann am größten, wenn ihr Argument verschwindet. Dieses ist aber die Abweichung von der Energieerhaltung der Teilsysteme. Betrachtet man z. B. das Argument für den Einfang, so liest man in (I) in der ersten Gleichung

$$A - 2(x l^L)^{1/2} \quad (42)$$

mit $A > 0$. Man erkennt, daß für $l^L \neq 0$ das Argument immer kleiner wird, bis es schließlich zu Null wird, um danach negative Werte anzunehmen. Man kann also aussagen, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten zunächst steigen bis zu einer Temperatur, für die das Argument verschwindet, um von da ab wieder zu fallen. Es gibt also einen günstigsten Wert von T , bei dem mit der größtmöglichen Wahrscheinlichkeit ein Einfang stattfindet. In ähnlicher Weise hängen die andern Übergangswahrscheinlichkeiten von T ab.

Der nicht verschwindenden Gittertemperatur müßte nun durch eine Wichtung der Oszillatorquantenzahlen des Ausgangszustandes Rechnung getragen werden. Um auch hier nicht zu ausführlich zu werden, verwenden wir nur die Tatsache, daß bei einer Temperatur T der mittlere Wert der Oszillatorquantenzahl ist

$$l^L = \frac{1}{2} \frac{k T}{\hbar \omega}. \quad (43)$$

An Stelle von (27) folgen dann aus den Auswahlregeln, kombiniert mit dem Abklinggesetz, die Ansätze

$$l^S = l^L + [x + 2(x l^L)^{1/2}] e^{-t/\tau_0} \quad (44)$$

$$\text{und } l^V = l^L + [4x + 2l^L + 2(x l^L)^{1/2}] e^{-t/\tau_0}. \quad (45)$$

Das erste Glied unterliegt dabei keiner Dissipation, weil es den thermischen Gleichgewichtswert darstellt.

Die Bestimmung der mittleren Abklingwerte erfolgt ganz analog und liefert

$$l^S = l^L + [x + 2(x l^L)^{1/2}] e^{-t^S/\tau_0} \quad (46)$$

sowie

$$l^V = l^L + [2x + 2l^L + (x l^L)^{1/2}] e^{-t^V/\tau_0} (1 + e^{-t^S/\tau_0}). \quad (47)$$

Diese Größen setzt man dann in die Übergangswahrscheinlichkeiten ein und kann die Rechnung mit demselben Ergebnis wie in § 48 ausführen.

§ 50. Elektronenpolarisation

Damit unsere Rechnungen mit dem Experiment verglichen werden können, müssen wir noch die Elektronenpolarisation einbeziehen. Diese hat an den Umpolarisationen bei Elektronensprüngen beträchtlichen Anteil und darf keinesfalls vernachlässigt werden. In den bisherigen Teilen hatten wir immer mit starren Ionenrumpfen, d. h. vom Elektronenzustand des Störelektrons und der Gitterbewegung unabhängigen Ionenzuständen gerechnet. Da die Ionen aber selbst aus Elektronen und Kernen kombinierte Gebilde sind, reicht es nicht aus, die Bewegung eines Ions durch ein an den Schwerpunkt fixiertes Potential als Ganzes zu beschreiben, sondern man muß sozusagen die innere Bewegung des ein Ion konstituierenden Elektronen- und Kernsystems zusätzlich berücksichtigen, um die Wechselwirkung eines Ions mit seiner Umgebung theoretisch korrekt zu erfassen. Dies führt auf eine direkte Korrelation der Störelektronenbewegung mit der Bewegung der übrigen Kristallelektronen. Da auf diese Weise die Zuordnung der übrigen Kristallelektronen zu ihren Gitterkernen nicht vollständig zerstört wird, kann man bei klassischen Rechnungen diese Korrelation durch das Entstehen von Dipolmomenten an den Ionen selbst ersetzen und insofern von einer Elektronenpolarisation sprechen, als die Dipole von den angelegten äußeren und inneren Störfeldern abhängig sind. In der quantenmechanischen Rechnung aber ist man gezwungen, von nun ab ein Vielelektronenproblem zu behandeln und zu lösen. Auch hier hilft die Vorstellung weiter, daß die Kristallelektronen, die den Ionenkernen eines Gitters im Idealzustand zugeordnet sind, diesen Ionen zugeordnet bleiben, wenn das

Gitter in Bewegung gerät oder Störelektronen mit ihren Feldern eingeführt werden. Von HAKEN und SCHOTTKY stammt der Vorschlag⁸, der Elektronenpolarisation quantenmechanisch durch lokalisierte Exzitonen Rechnung zu tragen. Ein lokalisiertes Exziton wird dabei aus WANNIER-Funktionen aufgebaut und stellt nichts weiter dar, als einen energetisch angeregten Zustand eines Ions, bei dem ein angeregtes Elektron am Ion verbleibt. Von der self consistenten Neueinstellung des gesamten Funktionensystems wird dabei abgesehen, und nur ein Satz von Einelektronenfunktionen zur Beschreibung aller Zustände des Kristalls verwendet. Da auch wir, wie in I ausgeführt, einen solchen Satz von starren Einelektronenfunktionen anwenden (der bei expliziter Berücksichtigung aller Elektronen auch ausreichend ist zur vollständigen Beschreibung), so läßt sich der HAKEN-SCHOTTKYSche Ansatz leicht in unsere Darstellung einbauen. Ebenso läßt sich auch mit ihm der Übergang zur klassischen Beschreibung mit Dipolmomenten durchführen. Das alles wollen wir in dieser Arbeit nicht benutzen, um den Rechenaufwand klein und die Ableitungen durchsichtig zu gestalten. Vielmehr werden wir hier die Elektronenpolarisation nur phänomenologisch behandeln. Eine solche Behandlung geht über Abschirmungszahlen. An Stelle der Erzeugung von Exzitonen im Gefolge eines angelegten Feldes und der damit zum angelegten Feld (eines Störelektrons, eines vom regulären Gitterplatz weggerückten Ions usw.) entstehenden Gegenpolarisation, die einen Teil dieses Feldes in seiner Wirkung aufhebt, werden wir summarisch dielektrische Konstanten usw. verwenden. Die zugehörige Theorie wurde von WAGNER gegeben⁹. In ihr wird die Elektronen-Gitter-Kopplung unter Annahme polarisierbarer Ionenrumpfe, die zu einer Feldabschirmung führen, neu berechnet. Wir brauchen davon nur zwei Werte. Ausgedrückt in den ursprünglichen Konstanten und der Abschirmungszahl erhalten wir

$$a' = \varrho a \quad (48)$$

als Nullpunktsverschiebung des Störstellenoszillators mit Elektronenpolarisation, und

$$C' = \varrho^2 C \quad (49)$$

als Übergangsmatrixelement mit der Abschirmungszahl

$$\varrho = \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{4\pi} \frac{M\tau}{e^2} \right)^{1/2} \frac{\omega_0}{\varepsilon_0}, \quad (50)$$

wenn man für ω_0 die optische transversale Grenz-

frequenz benutzt. Es bleiben noch die Energiewerte, die für strahlungslose Prozesse wichtig sind. Sie wurden von WAGNER nicht abgeleitet, und wir müssen uns daher ausführlich mit ihnen beschäftigen.

Es ist notwendig, jetzt die Elektronendipolmomente der Ionen explizit einzuführen. Da sich in der Quantenmechanik gegenüber der klassischen Mechanik bei den folgenden Argumenten nichts ändert, führen wir die Dipolmomente klassisch ein. Der HAMILTON-Operator H des Störelektrons und des Gitters hängt jetzt also nicht mehr nur von den Koordinaten des Störelektrons x und den Kernkoordinaten X_k ab, sondern auch von den Komponenten der elektronischen Dipolmomente M_j . Die Energie des ruhenden Gitters ist demnach von den Kernlagen, der gewählten Elektronenfunktion und der Elektronenpolarisation abhängig. Wir schreiben für sie

$$U(\psi, M_j, X_k), \quad (51)$$

wobei wir durch das explizit eingeführte ψ die Abhängigkeit von der zur Variation eingesetzten Wellenfunktion andeuten.

Für einen Leitungsbandzustand hat man jetzt nicht nur die Kernruhelagen α_k^L , sondern auch die Elektronenpolarisation μ_j^L . Gehen wir von einer Wellenfunktion ψ_L aus, so ist die zugehörige Kristallenergie für $T=0$, wenn man annimmt, daß sich Elektronenpolarisation und Gitter auf diese Funktion eingestellt haben:

$$U(\psi_L, \mu_j^L, \alpha_k^L). \quad (52)$$

Beim Einfang in die Störstelle kann man nun gedanklich folgende Trennung vornehmen: Das Elektron geht bei festgehaltenem μ_j^L und α_k^L in die zugehörige Störstellenwellenfunktion ψ_E über. Diese Funktion ergibt sich aus der Minimalforderung an die Energie bei *festgehaltener* Elektronen- und Gitterpolarisation. Das ergibt

$$U(\psi_E, \mu_j^L, \alpha_k^L). \quad (53)$$

Danach läßt man zuerst die Elektronenpolarisation los. Diese setzt sich mit ψ_E ins Gleichgewicht. Dabei wird keine Energie von außen dem Kristall zugeführt. Es muß also der Energiewert konstant bleiben. Die mit der Elektronenpolarisation ins Gleichgewicht gesetzte Funktion sei ψ_P und die zugehörige Elektronenpolarisation μ_j^P , wobei der Index P andeuten

⁸ H. HAKEN, Fortschritte d. Phys. 6, 271 [1958].

⁹ M. WAGNER, Diplomarbeit, Stuttgart 1958, erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

soll, daß nur eine Elektronenpolarisation, aber keine Gitterverschiebung stattgefunden hat. Bei dieser elektronischen Umpolarisierung unter Energieerhaltung hat sich selbstverständlich auch die Wellenfunktion ändern müssen, da auch sie wiederum von der sich auf sie einspielenden Elektronenpolarisation beeinflußt wird. Es gilt also

$$U(\psi_P, \mu_j^P, \alpha_k^L) = U(\psi_E, \mu_j^L, \alpha_k^L) \quad (54)$$

als Zeichen der Kristallenergieerhaltung bei diesem

$$E_{l^L}^L - E_{l^S}^S = U(\psi_L, \mu_j^L, \alpha_k^L) - U(\psi_S, \mu_j^S, \alpha_k^S) + \hbar \omega (l^L - l^S). \quad (56)$$

Wie in V, (20), formen wir um auf

$$E_{l^L}^L - E_{l^S}^S = U(\psi_L, \mu_j^L, \alpha_k^L) - U(\psi_E, \mu_j^L, \alpha_k^L) + [U(\psi_E, \mu_j^L, \alpha_k^L) - U(\psi_S, \mu_j^S, \alpha_k^S) - \hbar \omega l^S] + \hbar \omega l^L. \quad (57)$$

Beachtet man nun noch (54), so entsteht

$$U(\psi_E, \mu_j^L, \alpha_k^L) - U(\psi_S, \mu_j^S, \alpha_k^S) = U(\psi_P, \mu_j^P, \alpha_k^L) - U(\psi_S, \mu_j^S, \alpha_k^S). \quad (58)$$

Die rechte Seite ist aber äquivalent der potentiellen Energiedifferenz bei Auslenkung der Ionen von den Lagen α_k^S nach α_k^L , wenn sich das Elektron in der Störstelle befindet und die Elektronenpolarisation darauf eingespielt ist. In der Normalkoordinatendarstellung ergibt dies den Wert $\frac{1}{2} M \omega^2 a^2$, so daß wir

$$U(\psi_P, \mu_j^P, \alpha_k^L) - U(\psi_S, \mu_j^S, \alpha_k^S) = \frac{1}{2} M \omega^2 a^2 \quad (59)$$

erhalten.

Da die erste Differenz auf der rechten Seite von (56) genau wie in V, (35), die Bindungsenergie des Elektrons an die Störstelle darstellt, bevor die Gitterumgebung die Elektronenanlagerung zur Kenntnis genommen hat, erhält man analog zu V, (36)

$$E_{l^L}^L - E_{l^S}^S = \frac{m e^4}{2 \hbar^2 \epsilon^2} + [\frac{1}{2} M \omega^2 a^2 + \hbar \omega (l^L - l^S)]. \quad (60)$$

Der einzige Unterschied besteht darin, daß a nicht mehr nach V, (12), sondern nach (48) zu bestimmen ist. Die Elektronenpolarisation nimmt der Gitterbewegung einen Teil ihrer Energie weg.

Die gleichen Überlegungen kann man beim Übergang zum Valenzband anstellen und erhält

$$E_{l^V}^V - E_{l^S}^S = -h \nu_0 + \frac{m e^4}{2 \hbar^2 \epsilon^2} + [\frac{1}{2} M \omega^2 a^2 + \hbar \omega (l^V - l^S)], \quad (61)$$

wobei der einzige Unterschied wiederum nur in der Bestimmung von a liegt.

Damit haben wir den Einfluß der Elektronenpolarisation vollständig aufgenommen.

§ 51. Exzitonen-Vernichtung

Wie bereits bemerkt, können wir das Elektron-Loch-Paar auch als ein Exziton auffassen. In dieser Terminologie bezogen sich die bisherigen Rechnungen auf ein Exziton im ionisierten Zustand. Elektron und Loch wurden als unabhängig existierend angesehen und ihre einzige Funktion im Rekombinationsmechanismus bestand darin, dem PAULI-Prinzip Genüge zu leisten, d. h. die Reaktion monomolekular ablaufen zu lassen. Wie von verschiedensten Autoren

Prozeß. Jetzt beginnt die Gitterbewegung. Sie führt auf den Grundzustand ψ_S mit der Elektronenpolarisation μ_j^S und den Gitterruhelagen α_k^S . Man sieht, daß im allgemeinen auch hier noch eine Veränderung der Elektronenpolarisation eintritt. Zugleich mit der Bewegung der Kerne gewinnt das Gitter kinetische Energie. Es wird also

$$E_{l^S}^S = U(\psi_S, \mu_j^S, \alpha_k^S) + \hbar \omega l^S. \quad (55)$$

Für uns sind wieder die Differenzen interessant.

gezeigt wurde, ist aber neben dem vollionisierten Zustand, bei dem Elektron und Loch sich als unabhängige Teilchen bewegen, auch eine Korrelation der beiden Bewegungen denkbar, die dann auf ein Exziton im eigentlichen Sinne führt. Um den thermischen Zusammenstoß eines Exzitons mit einem Löschzentrum und die dabei erfolgende strahlungslose Rekombination zu schildern, müssen wir das Exziton quantenmechanisch als ein Mehrelektronenproblem beschreiben. Wir erinnern an II, wo zu Beginn der Rechnung sämtliche Valenz- und Leitungsbandelek-

tronen explizit eingeführt wurden, und erst in den Übergangsmatrizen die Darstellung auf ein Elektron reduziert wurde. In genau der gleichen Weise gehen wir hier vor: Wir verwenden einen Satz von Ein-elektronenfunktionen, welcher neben den Störstellenzuständen auch die Wellenfunktionen des Leitungs- und Valenzbandes enthält, die in den letzteren Zuständen durch einen Ausbreitungsvektor \mathbf{f}^L bzw. \mathbf{f}^V charakterisiert werden sollen. Ist ψ_0 dann die SLATER-Determinante des Grundzustandes, so wird ein gebundenes Exziton nach HAKEN und SCHOTTKY durch¹⁰

$$\sum c_{kLkV} F_{kL}^{\text{el}} F_{kV}^{\text{def}} \psi_0 \quad (62)$$

gegeben. Unter F_{kL}^{el} versteht man einen Operator, der aus ψ_0 eine Wellenfunktion erzeugt, die einem frei fliegenden Elektron mit dem Ausbreitungsvektor \mathbf{f}^L entspricht und einer dieses Elektron umgebenden elektronischen Polarisationswolke, unter F_{kV}^{def} den analogen Operator, der die Wellenfunktion für ein Defektelektron mit dem Ausbreitungsvektor \mathbf{f}^V herstellt. Das Exziton entsteht aus einer Korrelation dieser beiden freien Teilchen, was die c_{kLkV} andeuten. Die Einelektronenwellenfunktionen sind noch von den Kernkoordinaten abhängig. Wir betrachten sie hier nur für den statischen Gleichgewichtszustand, d. h. in den Ruhelagen α_k^{Exz} , wobei hier der Index Exz darauf hinweisen soll, daß die Ruhelagen durch den elektronischen Energiezustand des Exzitons bestimmt werden.

Um eine näherungsweise Vorstellung vom Aufbau der Wellenfunktion (62) zu geben, lassen wir die Polarisationswirkung der freien Teilchen zunächst beiseite. Dann bewirken die Operatoren nur das Einsetzen eines Leitungsbandelektrons bzw. eines Valenzbanddefektelektrons, d. h. sie beschreiben den freien Zustand, den wir vorher betrachtet hatten. Dieser Grundkonfiguration überlagern die Operatoren weitere Determinanten, die der Elektronenpolarisation des Elektrons und Defektelektrons entsprechen (die Gitterpolarisation wird durch die Freiheitsgrade X_k berücksichtigt). In der Kombination (62) kann man jedenfalls als Basis sämtlicher Determinanten jene Determinante finden, bei der ein Elektron mit dem Ausbreitungsvektor \mathbf{f}^L und ein Defektelektron mit dem Ausbreitungsvektor \mathbf{f}^V eingesetzt ist. Nehmen wir an, daß ein ruhendes Exziton vorliegt, also $\mathbf{f}^L = \mathbf{f}^V = 0$ ist, so führt diese erste Determinante auf den ionisierten Fall zurück. Die weiteren Determinan-

ten in der Summe können einmal mehrere Elektron-Loch-Paare aufweisen, zum andern Ausbreitungsvektoren, die von Null verschieden sind. Wie in V, § 37, § 38, nehmen wir nun an, daß diese für die auftretenden Exzitonen-Bindungszustände so benachbart an $\mathbf{f}^L = \mathbf{f}^V = 0$ liegen, daß sie auf nahezu die gleichen Matrixelemente führen und in ihrer Wirkung daher der ersten Determinante gleichgesetzt werden können. Da die Summe aller Entwicklungskoeffizienten gleich 1 ist, gelangen wir für das Exziton näherungsweise zu dem gleichen Matrixelement wie für den vollionisierten Fall.

Worin liegt nun die Wirkung des Exzitons, wenn wir eine Näherung verwenden, deren Matrixelemente dem Ionisationszustand gleichen? Offenbar in zwei Größen, den Ruhelagen α_k^{Exz} und der Energie. An dieser Stelle müssen wir uns für einen speziellen Bindungszustand entscheiden. Wir wählen den Grundzustand des Exzitons, weil bei ihm die Energieabsenkung am größten und der Einfluß auf die Übergangswahrscheinlichkeit daher ebenfalls am stärksten ausfällt. Für den Grundzustand wird die Rechnung besonders einfach. Nach HAKEN¹¹ verschwindet die Gitterpolarisation nahezu vollständig, was auf Gitterruhelagen führt, die den gewöhnlichen Ruhelagen für Leitungsband- bzw. Valenzbandzuständen entsprechen, d. h. es wird $\alpha_k^{\text{Exz}} = \alpha_k^L = \alpha_k^V$. Analog gilt dies auch noch für den ersten Anregungszustand.

Die Energien werden, ebenfalls nach HAKEN¹²,

$$h\nu = h\nu_0 - \frac{M' e^4}{2 \hbar^2 \varepsilon_0^2} \frac{1}{n^2}, \quad (63)$$

wobei $h\nu_0$ die Bandlücke des Kristalls sei und M' die reduzierte Masse des Exzitons. n sei die Quantenzahl und kann die Werte 1, 2, ... annehmen. Näherungsweise setzen wir die effektiven Massen von Elektron und Defektelektron der freien Elektronenmasse gleich. Dann erhalten wir

$$h\nu = h\nu_0 - \frac{m e^4}{4 \hbar^2 \varepsilon_0^2} \frac{1}{n^2}. \quad (64)$$

Da alle anderen Größen unverändert bleiben, so brauchen wir nur die Energie auf den Wert (64) umzustellen, um die veränderte Übergangswahrscheinlichkeit für das Exziton zu erhalten. (64) ist aber nicht der direkt benötigte Wert, sondern es geht der energetische Abstand vom Nullniveau ein. Diesen kann man leicht berechnen, wir gehen deshalb nicht näher darauf ein.

¹⁰ H. HAKEN⁸, s. Formel (8, 5).

¹¹ H. HAKEN⁸, S. 320, Absatz d.

¹² H. HAKEN, Ref. 1, Halbleiterprobleme IV, Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1958.

§ 52. Numerische Ergebnisse

Die Formel (41) wird nun unter Berücksichtigung der Ergänzungen, die in den vorangehenden Paragraphen vorgenommen wurden, für einige Stoffe ausgewertet. Wir wählen dabei typische Beispiele: NaCl, KCl, MgO und SrS. Wie von den Alkalihalogeniden bekannt ist, tritt dort fast eine vollständige Quantenausbeute auf, dagegen bilden sowohl MgO als auch SrS Phosphore, bei denen durch geeignete Zugaben die Phosphoreszenz unterdrückt werden kann, und damit eine Quantenausbeute kleiner als 1 entsteht. Wir werden in NaCl und KCl also lange Lebensdauern in bezug auf eine strahlungslose Rekombination, in MgO und SrS dagegen kurze Lebensdauern in bezug auf diesen Prozeß erwarten müssen.

Selbstverständlich hängt die Möglichkeit einer strahlungslosen Rekombination noch von der Art der eingebauten Zentren ab. Um hierüber einen Aufschluß zu erhalten, setzen wir in MgO und SrS neben den zweiwertigen Lücken noch einwertige und dreiwertige Fremdionen ein. Diese Ionen werden theoretisch nur durch die Überschußladung charakterisiert, und auf die Wechselwirkung innerer Elektronenhüllen mit den Außenelektronen gehen wir dabei nicht ein. Das verwendete Modell soll nur überschlagsmäßig einen Vergleich mit der Wirkung der Lücken ermöglichen.

Die integrale Rekombinationswahrscheinlichkeit $1/\tau^*$ wird in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration für die Exzitonenzustände $n = \infty$, d. h. ionisiertes Exziton, und $n = 1,2$, also die tiefsten Bindungszustände, bestimmt.

Da die für die Berechnung verwendeten Formeln über die Teile I – V verstreut sind (zusätzlich der Ergänzungen nach WAGNER), geben wir hier noch einmal eine vollständige Tabelle der Formeln und Konstanten an, die in den Rechnungen auftreten.

Konstanten

- \hbar = PLANCKSche Konstante,
- e = Elementarladung,
- m = Elektronenmasse,
- $h\nu_0$ = Bandabstand Valenzband–Leitungsband
- ω_0 = transversale optische Gitterfrequenz,
- τ = Volumen der Elementarzelle,
- M_1, M_2 = Ionenmassen des Grundgitters,
- ϵ = statische Dielektrizitätskonstante,
- ϵ_0 = dynamische Dielektrizitätskonstante,
- V = Mikroblockvolumen,

τ_0 = Relaxationszeit der Gitterschwingungen,
 σ = Streukonstante bei Oszillatorenübergängen,
 k = BOLTZMANN-Konstante.

Unter den Konstanten kann man zwei Arten unterscheiden: Primäre und sekundäre Konstanten. Dabei verstehen wir unter primären Konstanten solche, die als Grundkonstanten in die Quantenmechanik eingesetzt werden müssen, und unter sekundären jene, die sich quantenmechanisch berechnen lassen. Das sind $h\nu_0, \omega_0, \epsilon, \epsilon_0, \tau_0, \sigma$. Die Konstanten τ_0 und σ entnehmen wir unseren Theorien. Die Relaxationszeit folgt aus IV, und die Streukonstante wurde von WAGNER abgeleitet. Auch die übrigen sekundären Konstanten könnten quantenmechanisch berechnet werden, jedoch verwenden wir der Einfachheit halber experimentelle Werte.

Formeln für einwertige Ionenkristalle

Übergangsmatrixelement nach II mit Elektronenpolarisationsfaktor nach WAGNER¹³

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

Elektronenpolarisationsfaktor nach WAGNER

$$\rho = \left(\frac{\epsilon - \epsilon_0}{4\pi} \frac{M\tau}{e^2} \right)^{1/2} \frac{\omega_0}{\epsilon_0};$$

Longitudinale optische Grenzfrequenz

$$\omega_1 = (\epsilon/\epsilon_0)^{1/2} \omega_0;$$

Reduzierte Gittermasse bei optischen Schwingungen

$$M = M_1 M_2 (M_1 + M_2)^{-1};$$

Parameter der Elektronenwellenfunktion nach II, berechnet nach der Methode von WAGNER

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

Polarisationskoeffizient

$$c = \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon} \right).$$

Normierungskonstante der durch Umpolarisation entstehenden Gitterverschiebung nach II, berechnet von WAGNER

$$\gamma = 4 e^2 \left(\frac{\pi}{\tau d} \right)^{1/2} \left[1 - e^{-\alpha d} \left(\frac{\alpha d}{2} + 1 \right) \right].$$

¹³ In den folgenden Angaben werden die Arbeiten aus Anm.⁶ und Anm.⁹ zitiert. Gegenüber den Formeln in I–V sind einige Formeln richtiggestellt, die dort mit Fehlern behaf tet waren.

Nullpunktsverschiebung des Gitteroszillators nach II mit Elektronenpolarisationsfaktor nach WAGNER

$$a' = \varrho(\gamma/M \omega^2) .$$

Auf Quantenzahlen umgerechnete Gitterpolarisationsenergie

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

Energiedifferenz für den Einfang von Exzitonen in den Zuständen $n=1, 2$ und ∞ nach VI, auf Quantenzahlen bezogen

$$A = \left| -\frac{m e^4}{2 \hbar^2 \varepsilon^2} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon_0^2 n^2} \right) \right| \frac{1}{\hbar \omega} .$$

In Gitterenergie umzusetzende Energiedifferenz nach V, VI

$$B = \left(-h v_0 + \frac{m e^4}{2 \hbar^2 \varepsilon^2} \right) \frac{1}{\hbar \omega} .$$

Streukoeffizient der Oszillatorenübergänge nach WAGNER

$$\sigma = a \left(\frac{1}{2} \frac{M \omega}{\hbar} \right)^{1/2} .$$

Streufunktion nach WAGNER

$$g(\sigma, \xi) = (2 \pi \sigma^2)^{1/2} \exp \frac{1}{2} \left(\frac{\xi}{\sigma} \right)^2 .$$

In den Übergangswahrscheinlichkeiten auftretende Funktionen

$$f(X) = 2 C \left[\hbar \left(1 + \frac{\hbar^2 \omega^2}{C^2} X^2 \right) \right]^{-1},$$

$$F(X) = \sqrt{2} C \left[\hbar \left(2 + \frac{\hbar^2 \omega^2}{C^2} X^2 \right) \right]^{-1} .$$

Gemittelte Übergangswahrscheinlichkeit

$$f^* [A - 2(x l^L)^{1/2}] = \sum_{l^S} f(X) g(\sigma, l^S - y_1) .$$

Mittlerer thermischer Wert der Ausgangsgitterschwingung

$$l^L = \frac{1}{2}(k T / \hbar \omega) .$$

Mittlere Quantenzahl des Störstellenoszillators bei besetzter Störstelle

$$l^S = l^L + [x + 2(x l^L)^{1/2}] e^{-(1/\tau_0) t^S} .$$

Mittlere Quantenzahl des Störstellenoszillators für das Elektron im Valenzbandzustand nach VI

$$l^V = l^L + [2x + 2l^L + (x l^L)] e^{-(1/\tau_0) t^V} (1 + e^{-(1/\tau_0) t^S}) .$$

Mittlere Verweilzeit in der Störstelle zwischen zwei Sprüngen nach VI

$$t^S = \{ F^* [A + 2x - 2(x l^S)^{1/2}] + F^* [B + 2x + 2(x l^S)^{1/2}] \}^{-1} .$$

Mittlere Verweilzeit im Valenzband zwischen zwei Sprüngen nach VI

$$t^V = F^* [B + 2(x l^V)^{1/2}] .$$

Koeffizienten der Reaktionsgleichungen nach VI

$$a = f^* [A - 2(x l^L)^{1/2}],$$

$$b = F^* [B + 2x + 2(x l^S)^{1/2}],$$

$$\varepsilon_1 = F^* [A + 2x - 2(x l^S)^{1/2}] a^{-1},$$

$$\varepsilon_2 = F^* [B + 2(x l^V)^{1/2}] b^{-1} .$$

Asymptotische Besetzungszahlen für $t \rightarrow \infty$ nach VI

$$n_L^C = \varepsilon_1 \varepsilon_2 n_V^C, \quad n_S^C = \varepsilon_2 n_V^C, \quad n_V^C = \frac{1}{(1 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2)} .$$

Eigenfrequenzen der Lösungen der Reaktionsgleichungen nach VI

$$\omega_1 = -a \left[1 + \varepsilon_1 \frac{a}{a-b} \right],$$

$$\omega_2 = -b \left[1 - \varepsilon_1 \frac{a}{a-b} + \varepsilon_2 \right].$$

Integrale Lebensdauer nach VI

$$t^* = \frac{1}{(1 - n_L^C) \frac{1}{\omega_1} - n_S^C \frac{1}{\omega_2}} \cdot \left[-(1 - n_L^C) \frac{1}{\omega_1^2} + n_S^C \frac{1}{\omega_2^2} \right] .$$

Die Formeln lassen sich analog bei zweiwertigen Ionenkristallen angeben. Dies führen wir hier aber nicht explizit aus.

Für die betreffenden Stoffe verwenden wir folgende Werte¹⁴ (Tab. 1):

	NaCl	KCl	MgO	SrS
$h\nu_0$	9,6	9,4	7,5	4,1 (eV)
ω_0	$3 \cdot 10^{13}$	$2,6 \cdot 10^{13}$	$10,9 \cdot 10^{13}$	$3,3 \cdot 10^{13}$
M_1	23	39	24,3	87,6
M_2	35,4	35,4	16	32
d	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$
ε	5,6	4,7	9,8	11,3
ε_0	2,25	2,2	2,95	4,4
Wertigkeit	1	1	2	2

Tab. 1.

¹⁴ Die Werte stammen aus: a) N. F. MOTT u. R. W. GURNEY, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford, Clarendon Press; b) M. BORN u. K. HUANG, Dynamical theory of crystal lattices, Oxford Press, London 1954; c) P. BRAUER, Z. Naturforsch. 12a, 231 [1957], sowie einer persönlichen Mitteilung von Herrn Prof. Dr. BRAUER.

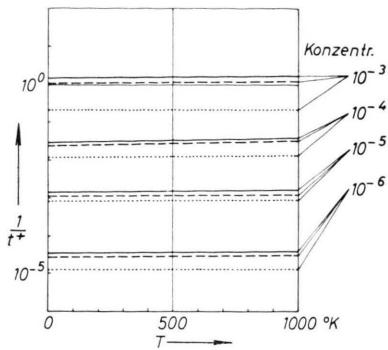


Abb. 1.

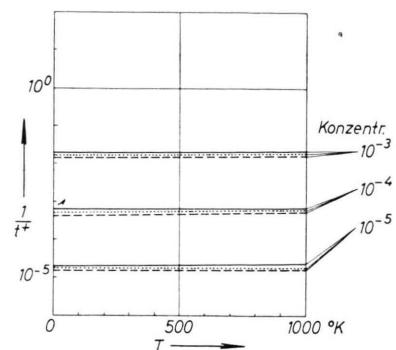


Abb. 2.

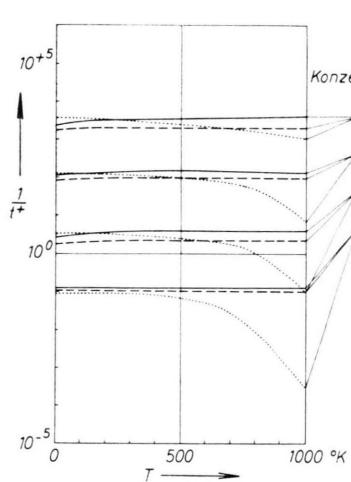


Abb. 3.

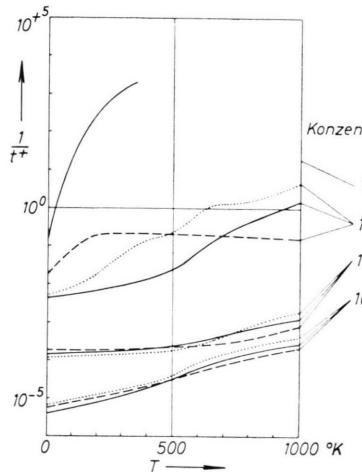


Abb. 4.

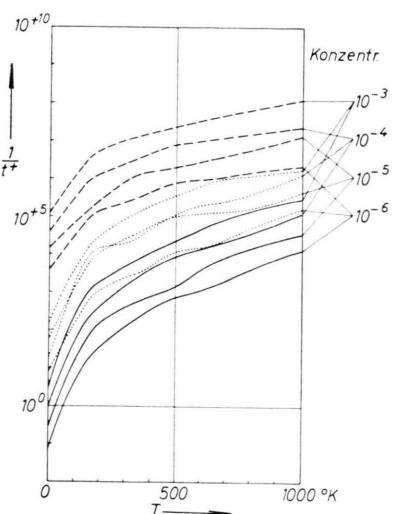


Abb. 5.

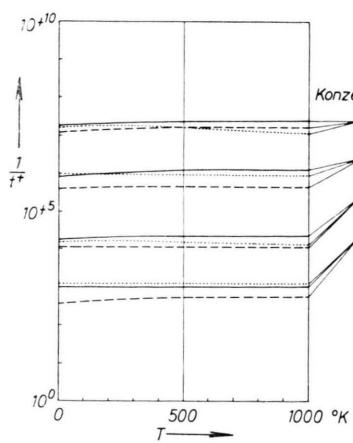


Abb. 6.

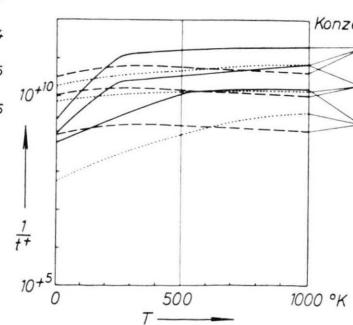


Abb. 7.

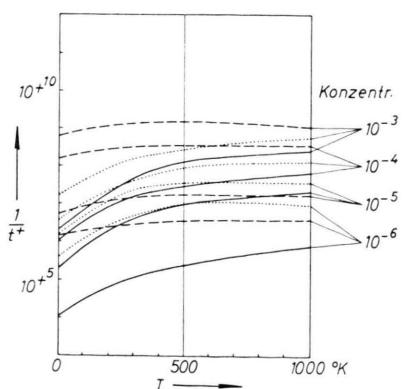


Abb. 8.

Abb. 1. Integrale Wahrscheinlichkeit für eine strahlungslose Exzitonenrekombination an einer Anionenlücke in NaCl, in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration. Die Konzentration wird in Störteilchen pro reguläres Gitteratom angegeben. Ausgezogene Kurven gelten für die Rekombination eines freien Elektron–Loch-Paars, d. h. Quantenzahl $n=\infty$, gestrichelte Kurven für den Exzitonenzustand $n=1$, punktierte für den Exzitonenzustand $n=2$. NaCl stellt einen Fall dar, bei dem die strahlungslose Rekombination sehr unwahrscheinlich ist. Die Bandlücke des Kristalls ist derart groß, daß die Gitterpolarisationsenergien beim zweifachen Elektronensprung nicht ausreichen, um die frei werdende Elektronenenergie aufzunehmen. Bei wachsender Gittertemperatur steigt auch die Gitterpolarisationsenergie, dieser Effekt ist jedoch gegenüber dem Fehlbeitrag so gering, daß man kein Ansteigen der Wahrscheinlichkeit mit der Temperatur bemerkt. Je geringer die Störstellenkonzentration, um so geringer auch die Rekombinationswahrscheinlichkeit. Da bereits für extrem hohe Konzentrationen die mittlere Rekombinationszeit 1 sec beträgt, werden gegenüber optischen Konkurrenzprozessen die strahlungslosen Rekombinationen nicht ins Gewicht fallen.

Abb. 2. Integrale Wahrscheinlichkeit für eine strahlungslose Exzitonenrekombination an einer Anionenlücke in KCl, in Abhängigkeit von der Temperatur und Konzentration. Die Konzentration wird in Störteilchen pro reguläres Gitteratom angegeben. Ausgezogene Kurven gelten für die Rekombination eines freien Elektron–Loch-Paars, d. h. Quantenzahl $n=\infty$, gestrichelte Kurven für den gebundenen Exzitonenzustand $n=1$, punktierte für den Exzitonenzustand $n=2$. Diese Kurven geben noch ein Beispiel von den Alkalihalogeniden. Es gilt das gleiche wie bei NaCl.

Abb. 3. Integrale Wahrscheinlichkeit für eine strahlungslose Exzitonenrekombination an einer einwertigen positiv geladenen Störstelle auf einem regulären Kationengitterplatz, in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration. Die Konzentration wird in Störteilchen pro reguläres Gitteratom angegeben. Ausgezogene Kurven gelten für die Rekombination eines freien Elektron–Loch-Paars, d. h. Quantenzahl $n=\infty$, gestrichelte Kurven für den gebundenen Exzitonenzustand $n=1$, punktierte für den Exzitonenzustand $n=2$. Die Wirkung des Ionenrumpfes wurde vernachlässigt. Das Störion wird nur durch seine Ladung charakterisiert. – Es handelt sich hier um eine sehr flache Haftstelle. Jedoch sind die energetischen Verhältnisse günstiger, die Bandlücke ist kleiner. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit wird wesentlich durch den zweiten Sprung des Elektrons aus der Störstelle ins Valenzband bestimmt. Interessant ist das Absinken der Rekombinationswahrscheinlichkeit für den Exzitonenzustand $n=2$. Für diesen ist der Energieumsatz am günstigsten bei $T=0$. Steigende Temperatur verringert die Einfangwahrscheinlichkeit in die Störstelle. Ein Beispiel, daß steigende Temperatur nicht immer zu einer Begünstigung strahlungloser Prozesse führen muß.

Abb. 4. Integrale Wahrscheinlichkeit für eine strahlungslose Exzitonenrekombination an einer Anionenlücke in SrS, in Abhängigkeit von der Temperatur und Konzentration. Die Konzentration wird in Störteilchen pro reguläres Gitteratom angegeben. Ausgezogene Kurven gelten für die Rekombination eines freien Elektron–Loch-Paars, d. h. Quantenzahl $n=\infty$, gestrichelte Kurven für den gebundenen Exzitonenzustand $n=1$, punktierte für den Exzitonenzustand $n=2$. – Allein den energetischen Verhältnissen entsprechend, müßte die etwas tiefer liegende Anionenlücke der strahlungslosen Rekombination entgegenkommen. Die Rechnung zeigt, daß dies nicht der Fall ist. Ein Hinweis auf andere Faktoren, die die strahlungslose Rekombination mitbestimmen. Diese sind unter anderen die Rücksprungswahrscheinlichkeit für Sprünge, die das Elektron wieder ins Leitungsband befördern, bzw. vom Valenzband in die Störstelle zurück, dann die Veränderung der Matrixelemente in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Störstelle. Die mehrfachen Maxima und Minima sind keine Rechenfehler, sondern deuten auf die Tatsache hin, daß in die integrale Rekombinationswahrscheinlichkeit die Konkurrenz mehrerer Einzelprozesse eingeht, die ihrerseits verschiedene Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit usw. aufweisen. Am Ende der nicht ganz ausgezogenen Kurve mußte die Rechnung wegen Überschreitung der Näherungsannahme abgebrochen werden.

Abb. 5. Integrale Wahrscheinlichkeit für eine strahlungslose Exzitonenrekombination an einer dreiwertigen Samarium-Störstelle auf einem regulären Kationengitterplatz in SrS, in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration. Die Konzentration wird in Störteilchen pro reguläres Gitteratom angegeben. Ausgezogene Kurven gelten für die Rekombination eines freien Elektron–Loch-Paars, d. h. Quantenzahl $n=\infty$, gestrichelte Kurven für den gebundenen Exzitonenzustand $n=1$, punktierte für den Exzitonenzustand $n=2$. Die Wirkung des Ionenrumpfes wurde vernachlässigt. Das Störion wird nur durch seine Ladung charakterisiert. – In SrS wird Sm^{3+} für strahlungslose Rekombinationen verantwortlich gemacht. Die Kurven zeigen, daß dies zu Recht geschieht. Zum erstenmal tritt eine große Temperaturempfindlichkeit auf. Dies ist immer dann der Fall, wenn die Verhältnisse zur Rekombination schon günstig sind. Kleine energetische Veränderungen haben dann starke Änderungen der Wahrscheinlichkeit zur Folge, im Gegensatz zu den Wahrscheinlichkeiten im asymptotischen Teil, wo der Prozeß fast unmöglich ist. Dort ändern ein paar Gitterquanten mehr oder weniger die Sache nicht. Die Schwankungen der Kurven haben die in Abb. 4 besprochenen Ursachen.

Abb. 6. Integrale Wahrscheinlichkeit für eine strahlungslose Exzitonenrekombination an einer einwertigen positiv geladenen Störstelle auf einem regulären Kationengitterplatz in MgO, in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration. Die Konzentration wird in Störteilchen pro reguläres Gitteratom angegeben. Ausgezogene Kurven gelten für die Rekombination eines freien Elektron–Loch-Paars, d. h. Quantenzahl $n=\infty$, gestrichelte Kurven für den gebundenen Exzitonenzustand $n=1$, punktierte für den Exzitonenzustand $n=2$. Die Wirkung des Ionenrumpfes wurde vernachlässigt. Das Störion wird nur durch seine Ladung charakterisiert. – Ein für den betrachteten Prozeß äußerst günstiger Stoff. Bei der flachen Haftstelle befinden wir uns noch im asymptotischen Teil der Rekombinationswahrscheinlichkeit, wo der Prozeß „fast“ unmöglich ist. Die Kurven sind gegenüber Temperaturerhöhungen unempfindlich. Man vergleiche mit NaCl und KCl! Der Einfluß des Grundgitters verändert selbst dort, wo der Prozeß zufolge der Struktur der Störstelle nicht begünstigt wird, die asymptotische Rekombinationswahrscheinlichkeit um Zehnerpotenzen.

Abb. 7. Integrale Wahrscheinlichkeit für eine strahlungslose Exzitonenrekombination an einer Anionenlücke in MgO, in Abhängigkeit von der Temperatur und Konzentration. Die Konzentration wird in Störteilchen pro reguläres Gitteratom angegeben. Ausgezogene Kurven gelten für die Rekombination eines freien Elektron–Loch-Paars, d. h. Quantenzahl $n=\infty$, gestrichelte Kurven für den gebundenen Exzitonenzustand $n=1$, punktierte für den Exzitonenzustand $n=2$. – Die ideale Konfiguration für strahlungslose Rekombinationen. Die Doppelsprünge finden als Doppelte FRANCK–CONDON-Prozesse ohne jede Gitterdissipation statt. Wegen der besonders günstigen Verhältnisse kommt ein unerwarteter Effekt heraus: Die Rekombinationswahrscheinlichkeit steigt bei sinkender Konzentration. Dies ist eine Folge der Rücksprungswahrscheinlichkeit ins Leitungsband usw. Bei hoher Konzentration ist der Rücksprung in den Ausgangszustand so wahrscheinlich, daß er die Rekombinationswahrscheinlichkeit merklich vermindert. Wird die Konzentration erniedrigt, so tritt dieser Einfluß zurück und die Rekombinationswahrscheinlichkeit steigt.

Abb. 8. Integrale Wahrscheinlichkeit für eine strahlungslose Exzitonenrekombination an einer dreiwertigen Europium-Störstelle auf einem regulären Kationengitterplatz in MgO, in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration. Die Konzentration wird in Störteilchen pro reguläres Gitteratom angegeben. Ausgezogene Kurven gelten für die Rekombination eines freien Elektron–Loch-Paars, d. h. Quantenzahl $n=\infty$, gestrichelte Kurven für den gebundenen Exzitonenzustand $n=1$, punktierte für den Exzitonenzustand $n=2$. Die Wirkung des Ionenrumpfes wurde vernachlässigt. Das Störion wird nur durch seine Ladung charakterisiert. – In MgO wird Eu^{3+} als Killer angesehen. Die Kurven bestätigen dies, obwohl Eu^{3+} weitaus nicht so günstig wirkt wie die Anionenlücke. Der Grund ist in der zu tiefen energetischen Lage des Störstellen niveaus zu suchen.

Man sieht, daß NaCl und KCl keine strahlungsfreien Rekombinationen im Vergleich mit optischen Übergängen zulassen. Dies liegt an der großen Bandlücke. Jedoch ist der Bandabstand nicht das einzige Kriterium. Vielmehr spielt die Größe der Elektronenpolarisation usw. eine beträchtliche Rolle.

Zusammenfassend kann man sagen, daß strahlungsfreie Übergänge zwar durch den Bandabstand beeinflußt werden, daß sich aber keine einfache Regel, in der nur phänomenologische Konstanten enthalten sind, für das Auftreten von strahlungsfreien Übergängen angeben läßt. Man muß für eine sichere Information die hier gegebene Theorie exakt auswerten.

Es ist noch von Interesse, die zugehörige Bindungsenergie der einzelnen Störstellenelektronen anzugeben. Der Begriff der Bindungsenergie ist dabei nicht einfach zu definieren. Wir wollen aber jene Energie als Bindungsenergie ansprechen, die bei einem optischen Übergang ins Ionisationsniveau des Elektrons absorbiert würde, gleichgültig, ob der optische Übergang dann erlaubt oder nicht erlaubt ist. Eine Formel wurde dafür noch nicht angegeben. Man erhält sie aber leicht, wenn man die allgemeinen Energieformeln aus V verwendet und unter Berücksichtigung der Elektronenpolarisation umformt. Es wird dabei ein Übergang von dem in der Störstelle gebundenen Elektron ins Leitungsband gefordert. Im Gegensatz zum Einfang oder dem Weitersprung im Doppelten FRANCK–CONDON-Prozeß nehmen wir hier an, daß die Störstellenschwingung auf den Wert $l^S = 0$ abgeklungen sei. Dann wird für den Sprung ins Leitungsband im Mittel $l^L = x$ und man erhält

$$E_L^x - E_S^0 = \frac{m e^4}{2 \hbar^2 \varepsilon^2} + M \omega^2 a^2$$

mit folgenden numerischen Werten (Tab. 2) :

	NaCl	KCl	MgO	SrS
einwertige St.	2,65	3,1	1,3	0,58 (eV)
zweiwertige St.	—	—	3,7	1,75
dreiwertige St.	—	—	6,1	2,95

Tab. 2.

§ 53. Mehrelektronentheorie, bimolekulare Gleichungen

In I wurde als Ziel der Phosphortheorie auch die Rechtfertigung und Ergänzung der phänomenologischen Reaktionsgleichungen aus ersten quanten-

mechanischen Prinzipien angegeben. Die phänomenologischen Gleichungen sind aber meistens bimolekular. Im Gegensatz dazu sind unsere Gln. (I), (II) streng monomolekular, d. h. die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Niveau in ein anderes hängt nur von der Besetzung des Ausgangszustandes ab. Diese Form der Gleichungen wird durch die Einfachheit des Modells bestimmt, und es entsteht abschließend die Frage, unter welchen Umständen die allgemeineren bimolekularen Gleichungen auftreten. Dazu vergegenwärtigen wir uns nochmals die in dem hier behandelten Modell enthaltenen Grundvoraussetzungen: In einem Mikroblock befindet sich ein Löschzentrum. Die Störstelle ist zunächst unbesetzt, und der Mikroblock sei mit vollbesetztem Valenzband und freiem Leitungsband in seinem Grundzustand. Dann wird im Mikroblock durch Einstrahlung ein Exziton erzeugt, und das Exziton rekombiniert an der Störstelle. Durch die Festsetzung der periodischen Wiederholung des Mikroblocks und des in ihm ablaufenden Geschehens wird ein statistisches Ensemble erzeugt, dessen Mitglieder voneinander *unabhängig* sind. Ein Vorgang nämlich, bei dem ein Exziton dissoziieren und einer der Dissoziationspartner, d. h. ein Elektron oder ein Loch, aus seinem ursprünglichen Mikroblock herausdiffundieren und in einem andern Mikroblock mit dem dort vorhandenen Exziton in Konkurrenz treten würde, würde der Periodizitätsannahme widersprechen. Deshalb muß jedes Exziton in seinem Mikroblock bleiben, und es ist stets ein Elektron und ein Defektelektron gleichzeitig vorhanden. Für das Elektron steht daher immer ein zugehöriges Defektelektron zur Rekombination zur Verfügung. Dies muß auf einen monomolekularen Prozeß führen.

Der Charakter des monomolekularen Prozesses geht jedoch sofort verloren, wenn man in einem Mikroblock mehrere Störstellen einbaut. Das zunächst erzeugte Exziton kann dann dissoziieren, und die beiden befreiten Partner können sich an verschiedenen Störzentren anlagern. Zum Beispiel kann das Defektelektron von einem Aktivator verschluckt werden. Dem Elektron steht dann zu einer strahlungsfreien Rekombination in den Grundzustand kein Defektelektron als Reaktionspartner zur Verfügung, und der Übergang ist verboten. Dies ist ein typisch bimolekularer Fall. In derselben Weise wird der Prozeß bimolekular, wenn nicht nur ein Exziton, sondern mehrere Exzitonen in einem mit mehreren Störstellen besetzten Mikroblock erzeugt werden. In

allen Fällen werden die Reaktionen bimolekular. Mathematisch beginnt der Unterschied der monomolekularen und der bimolekularen Prozesse in der Reduktion der Mehrelektronenübergangsmatrixelemente auf Einelektronenmatrizen. Sie ist bei komplizierteren Verhältnissen mit mehreren Störstellen und mehreren Exzitonen nicht mehr durchführbar.

Man erkennt somit, daß es zur allgemeinsten Darstellung der Reaktionsgleichungen notwendig ist, in der mikroskopischen Theorie von einem mit mehreren Störstellen besetzten Mikroblock auszugehen. Am prinzipiellen mathematischen Vorgehen ändert sich dabei nichts. Die Entwicklung der Reaktionskinetik des Mehrzentrenmodells aus ersten Prinzipien verläuft in analogen Bahnen zum Einzentrenmodell.

§ 54. F-Zentren und Löschzentren

Es bleibt noch eine kurze Bemerkung über die Funktion von Lücken als Löschzentren. Tab. 1 und 2 zeigen, daß die Rekombination eines Exzitons in NaCl und KCl zwar mit mikroskopischen Maßstäben gemessen nicht gerade wahrscheinlich ist, aber immerhin selbst in ungünstigen Fällen nur mehrere Sekunden auf sich warten läßt. In Abwesenheit von weiteren mikroskopischen Konkurrenzprozessen würde also die strahlungslose Rekombination schließlich doch erfolgen und das Elektron seinen Grundzustand erreichen. Da im NaCl- und KCl-Kristall die Lücken unter dem Modellnamen des F-Zentrums bekannt sind, müßte man also eine Instabilität des F-Zentrums erwarten. Dem ist jedoch nicht so, wenn man die Frage des Einbaus von Lücken erörtert. Im Fall eines Löschzentrums nämlich muß man sich vorstellen, daß zur Ladungskompensation an einem andern Ort im Kristall ein Fremdion eingebaut ist. Die unbesetzte Lücke und das Fremdion zusammen ergeben dann die Neutralität des Kristalls. Bei der Anregung des Grundzustandes entsteht ein Exziton, und wenn das Elektron im Löschzentrum eingefangen ist, wartet bereits ein Defektelektron auf die Rekombination.

Anders bei den F-Zentren. Ihr Einbau wird so vollzogen, daß die Ladungskompensation der Lücke von einem Elektron übernommen wird, welches sich sogleich in der Lücke anlagert. Der Grundzustand des Kristalls enthält dann bei vollständig besetztem Valenzband und freiem Leitungsband nicht ein Fremdion und eine leere Lücke, sondern eine Lücke, die mit einem Elektron besetzt ist. Bei einer An-

regung des Kristalls, d. h. der Bildung eines Exzitons, findet dieses bereits eine besetzte Lücke vor und kann möglicherweise über die Bildung eines F' -Zentrums strahlungslos rekombinieren. Das Elektron in der Lücke bleibt aber davon unberührt, da ihm der Rekombinationspartner im Valenzband fehlt. Das F -Zentrum wird also nicht zerstört.

Die Frage, ob eine Lücke ein stabiles F -Zentrum oder ein strahlungslose Rekombination begünstigendes Löschzentrum bildet, ist also eine Frage nach der Art der Störstellenerzeugung und liefert je nach der Methode der Neutralisation des Gesamtkristalls die verschiedenartigen Funktionen als F - oder Löschzentrum.

Anhang

Es folgt hier die Ableitung der Quantenzahlendarstellung (I), (II) aus den Gl. VI, (23), (24) und (25). Wir greifen dazu nur eine Gleichungsgruppe heraus, nämlich

$$\frac{d}{dt} P_{n_L l^L} = W_{n_L l^L n_L l^L} P_{n_L l^L} + \sum W_{n_L l^L n_S l^S} P_{n_S l^S}. \quad (1)$$

Die Ableitungen verlaufen bei den übrigen Gleichungsgruppen ganz analog.

Für die in (1) auftretenden Übergangswahrscheinlichkeiten erhalten wir nach VI, (22), (17)

$$W_{n_L l^L n_S l^S} = F(X) g(2\sigma, l^L - y_2) \quad (2)$$

$$\text{und } W_{n_L l^L n_L l^L} = - \sum_{l^S} f(X) g(\sigma, l^S - y_1) \quad (3)$$

$$\text{mit } X = A + x - l^S + l^L. \quad (4)$$

Zufolge der Produktzerlegung VI, (10) zerfällt die Besetzungswahrscheinlichkeit in

$$P_{n_L l^L} = p_{n_L} p_{l^L} \quad (5)$$

$$\text{mit } \sum_{n_L} p_{n_L} = \sum_{l^L} p_{l^L} = 1. \quad (6)$$

Wir erinnern noch an die mittlere Elektronenbesetzungszahl

$$\bar{n}_L = \sum_{n_L l^L} n_L p_{n_L l^L} = \sum_{n_L} n_L p_{n_L} \sum_{l^L} p_{l^L}. \quad (7)$$

Da die Summe nur über $n_L = 0, 1$ verläuft, wird daraus zusammen mit (6)

$$\bar{n}_L = p_{n_L} \quad (8)$$

und analog für die anderen Werte \bar{n}_S , \bar{n}_V . Weiter wird

$$\bar{n}_L \bar{l}^L = \sum_{n_L} l^L P_{n_L l^L} = \sum_{n_L} p_{n_L} \sum_{l^L} l^L p_{l^L}. \quad (9)$$

Man vergleiche diese Mittelwertsbildungen mit I, § 5!

Summation von (1) über $n_L l^L$, wobei n_L nur den Wert 0 und 1 annehmen kann, liefert mit (2), (3)

$$\frac{d}{dt} \bar{n}_L = - \sum_{l^S l^L} f(X) g(\sigma, l^S - y_1) P_{n_L l^L} + \sum_{l^S l^L} F(X) g(2\sigma, l^L - y_2) P_{n_S l^S}. \quad (10)$$

Setzt man $l^S = y_1 + \xi$ bzw. $l^L = y_2 + \xi$, so wird mit

$$y_1 = x + l^L + 2(x l^L)^{1/2} \quad \text{und} \quad y_2 = x + l^S - 2(x l^S)^{1/2} \quad (11, 12)$$

die Gl. (10) zu

$$\frac{d}{dt} \bar{n}_L = - \sum_{\bar{l}^L \bar{\xi}} f[A - 2(x l^L)^{1/2} - \xi] g(\sigma, \xi) P_{n_L l^L} + \sum_{\bar{l}^S \bar{\xi}} F[A + 2x - 2(x l^S)^{1/2} + \xi] g(2\sigma, \xi) P_{n_S l^S}, \quad (13)$$

wenn man die Summation auf ξ umschreibt und (4) einsetzt. Unter Verwendung der Produktzerlegung von $P_{n_L l^L}$ bzw. $P_{n_S l^S}$ folgt weiter

$$\frac{d}{dt} \bar{n}_L = - \sum_{\bar{\xi}} f[A - 2(x l^L)^{1/2} - \xi] g(\sigma, \xi) \bar{n}_L + \sum_{\bar{\xi}} F[A + 2x - 2(x l^S)^{1/2} + \xi] g(2\sigma, \xi) \bar{n}_S, \quad (14)$$

wenn man die Mittelung über l^L bzw. l^S ausgeführt denkt. Mit der Definition VI, (26) wird (8) zu

$$\frac{d}{dt} \bar{n}_L = f^*[A - 2(x l^L)^{1/2}] \bar{n}_L + F^*[A + 2x - 2(x l^S)^{1/2}] \bar{n}_S \quad (15)$$

oder endgültig die erste Gleichung des Systems (I).

Nun zum System (II)! Wir gehen wieder von (1) aus. Mit (2) und (3) wird bei Multiplikation mit l^L und Summation über l^L aus der Gleichungsgruppe (1)

$$\frac{d}{dt} (\bar{n}_L l^L) = - \sum_{l^S l^L} f(X) g(\sigma, l^S - y_1) l^L P_{n_L l^L} + \sum_{l^S l^L} F(X) g(2\sigma, l^L - y_2) l^L P_{n_S l^S} \quad (16)$$

und mit der Produktzerlegung von $P_{n_L l^L}$ bzw. $P_{n_S l^S}$ sowie Einführung der ξ wie oben, entsteht bei Mittelung

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (\bar{n}_L l^L) = & - \sum_{\bar{\xi}} f[A - 2(x l^L)^{1/2} - \xi] l^L g(\sigma, \xi) \bar{n}_L + \\ & + \sum_{\bar{\xi}} F[A + 2x - 2(x l^S)^{1/2} + \xi] (x + l^S - 2(x l^S)^{1/2} + \xi) \bar{n}_S g(2\sigma, \xi) \end{aligned} \quad (17)$$

und weiter

$$\frac{d}{dt} (\bar{n}_L l^L) = f^*[A - 2(x l^L)^{1/2}] l^L \bar{n}_L + F^*[A + 2x - 2(x l^S)^{1/2}] [x + l^S - 2(x l^S)^{1/2}] \bar{n}_S, \quad (18)$$

wenn man näherungsweise

$$\begin{aligned} \sum_{\bar{\xi}} F[A + 2x - 2(x l^S)^{1/2} + \xi] [x + l^S - 2(x l^S)^{1/2} + \xi] g(2\sigma, \xi) \\ \approx \sum_{\bar{\xi}} F[A + 2x - 2(x l^S)^{1/2} + \xi] [x + l^S - 2(x l^S)^{1/2}] g(2\sigma, \xi) \end{aligned} \quad (19)$$

setzt.

Die Differentiation der rechten Seite von (18) muß an \bar{n}_L und l^L erfolgen. Setzt man für \bar{n}_L die Gl. (15) ein, so reduziert sich (18) auf

$$\bar{n}_L \frac{d}{dt} l^L = F^*[A + 2x - 2(x l^S)^{1/2}] \bar{n}_S [x + l^S - 2(x l^S)^{1/2} - l^L]. \quad (20)$$

Dies ist aber die erste Schallquantenzahlengleichung der Gruppe (II), wenn man noch mit dem Glied $-1/\tau_0 l^L \bar{n}_L$ die Dissipation der angeregten Gitterschwingung ins Grundgitter berücksichtigt.

Analog geht man bei den anderen Gleichungen vor.

Herr Prof. Dr. BRAUER bemühte sich trotz starker Arbeitsüberlastung um die Angaben über Stoffkonstanten, Herr Prof. Dr. KULP ermöglichte die Durchrechnung der Endformel im Stuttgarter Recheninstitut, Herr Dipl.-Phys. GEIGER programmierte und überwachte die Rechnung, und Herr Dipl.-Phys. WAGNER kontrollierte und korrigierte einige der Formeln.

Allen Herren danke ich für ihre Hilfe auf das herzlichste.

Ebenso danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Ermöglichung der Arbeiten I–VI.