

# Zur Darstellung der Elektronen-Gitter-Wechselwirkung

K.-P. CHARLÉ und A. HAUG

II. Institut für Theoretische Physik der Technischen Universität Berlin

Herrn Professor Dr. Ing. H. GOBRECHT zum 60. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. 24 a, 1291—1296 [1969]; eingegangen am 6. Juni 1969)

Im Gegensatz zu bisherigen Formulierungen, die spezielle Modelle und erhebliche Vereinfachungen enthalten, wird der Kopplungsfaktor der Elektronen-Gitter-Wechselwirkung für langwellige Gitterschwingungen durch eine Taylor-Entwicklung gewonnen. Es wird gezeigt, daß dabei kein Unterschied zwischen Normal- und Umklappprozessen besteht und daß der Kopplungsfaktor auch bei letzteren außer vom Elektronenanzustand nur vom Ausbreitungsvektor der Gitterschwingungen abhängt. Der Vergleich mit anderen Kopplungsfaktoren gibt Aufschluß über deren Güte.

Als Maß für die Stärke der Elektronen-Gitter-Wechselwirkung wurden im Laufe der Zeit verschiedenartige Kopplungsfaktoren  $I$  entwickelt<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup>, die jedoch im Grenzfall langer Gitterschwingungen alle in den bekannten Ausdruck  $|I| = Cq$  übergehen, wobei  $C$  die Kopplungskonstante und  $q$  der Betrag des Ausbreitungsvektors  $q$  der Gitterschwingungen ist. Bei genauerem Zusehen zeigt sich jedoch, daß diese Übereinstimmung nur für das Absolutquadrat, nicht aber für das Vorzeichen von  $I$  gilt; außerdem sind natürlich auch die Ausdrücke für die Kopplungskonstante  $C$  recht verschieden. Dies weist auf tieferliegende Unterschiede in den Kopplungsfaktoren hin und wirft die Frage nach deren Güte auf. Diese Frage ist auch schon deshalb berechtigt, weil zur Ableitung der Kopplungsfaktoren zum Teil spezielle Modelle und undurchsichtige Vereinfachungen benützt werden.

Im folgenden soll daher der Kopplungsfaktor ohne derartige Annahmen berechnet werden. Dabei gehen wir von einem allgemeinen Ausdruck für die Elektronen-Gitter-Wechselwirkung aus und führen von vornherein die Beschränkung auf lange Gitterschwingungen ein, die im Gegensatz zu den bisherigen Verfahren konsequent durch eine Entwicklung nach kleinen  $|q|$  erfaßt wird. Die Ergebnisse, die man dabei erhält, können als Kriterien für die bisherigen Kopplungsfaktoren benützt werden. Dar-

über hinaus wird gezeigt, daß sie nicht nur für Normalprozesse, sondern auch für Umklappprozesse gültig sind.

## 1. Allgemeine Formen des Kopplungsfaktors

Der Kopplungsfaktor entspringt aus dem Matrixelement

$$\langle \mathbf{k}' s'_{qj} | H' | \mathbf{k} s_{qj} \rangle \quad (1)$$

der Elektronen-Gitter-Wechselwirkung; dabei sind  $\mathbf{k}$  die Ausbreitungsvektoren der Bloch-Funktionen der Elektronen,  $s_{qj} = 0, 1, 2, \dots$  die Quantenzahlen der Normalschwingungen des Gitters ( $q$  = Ausbreitungsvektor,  $j$  = Polarisationsrichtung).  $H'$  ist der Operator, der die Elektronen-Gitter-Wechselwirkung beschreibt. In der statischen Näherung<sup>6</sup> erhält man dafür den Ausdruck

$$H' = V(\mathbf{r}, \mathfrak{R}) - V(\mathbf{r}, \mathfrak{A}) \\ = \sum_{n=1}^N \mathfrak{U}_n [\text{grad}_{\mathfrak{R}_n} V(\mathbf{r}, \mathfrak{R})]_{\mathfrak{U}=0}; \quad (2)$$

er stellt die Änderung der potentiellen Energie  $V$  eines Elektrons (Ortsvektor  $\mathbf{r}$ ) infolge der Auslenkungen  $\mathfrak{U}_n = \mathfrak{R}_n - \mathfrak{A}_n$  der Gitterteilchen (Ortsvektor  $\mathfrak{R}_n$ , Anzahl  $N$ , Masse  $M$ ) aus ihren Gleichgewichtslagen  $\mathfrak{A}_n$  dar<sup>7</sup> und ist in der letzten Form durch das erste Glied seiner Entwicklung nach

Sonderdruckanforderungen erbeten an Prof. Dr. A. HAUG, II. Institut für Theoretische Physik der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135.

<sup>1</sup> L. NORDHEIM, Ann. Phys. (5) 9, 607, 641 [1931].

<sup>2</sup> A. SOMMERFELD u. H. BETHE, Elektronentheorie der Metalle. Handbuch der Physik (Geiger-Scheel), Band 24/2 [1933] und Heidelberg Taschenbücher, Band 19, Springer-Verlag, Heidelberg 1967.

<sup>3</sup> J. BARDEEN, Phys. Rev. 52, 688 [1937].

<sup>4</sup> H. JONES, Theory of Electrical and Thermal Conductivity in Metals. Handbuch der Physik (S. Flügge), Band 19 [1956].

<sup>5</sup> G. D. WHITFIELD, Phys. Rev. 121, 720 [1961].

<sup>6</sup> A. HAUG, Z. Phys. 175, 166 [1963].

<sup>7</sup> Da wir nur einfache Gitter betrachten, stimmen die Gleichgewichtslagen mit den Gitterpunkten, die  $\mathfrak{A}_n$  also mit den Gittervektoren überein.



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

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

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

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

diesen Auslenkungen ersetzt. Wie früher gezeigt wurde<sup>8</sup>, enthält diese Form alle üblichen Ansätze für die Elektronen-Gitter-Wechselwirkung.

Die Auslenkungen stellt man gewöhnlich durch komplexe Normalkoordinaten  $b, b^*$  dar<sup>9</sup>:

$$u_n = N^{-1/2} \sum_{qj} c_{qj} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{qj}}} (b_{qj} \exp\{i q \mathfrak{U}_n\} + b_{qj}^* \exp\{-i q \mathfrak{U}_n\}). \quad (3)$$

Dann ergibt sich:

$$H' = H^+ + H^-, \\ H^{(\pm)} = N^{-1/2} \sum_n \sum_{qj} c_{qj} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{qj}}} b_{qj}^{(*)} \exp\{\pm i q \mathfrak{U}_n\} \text{grad}_{\mathfrak{R}_n} V(\mathbf{r}, \mathfrak{R})|_0. \quad (4)$$

Außerdem darf man annehmen, daß das Wechselwirkungspotential nur von den Relativkoordinaten  $\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n$  abhängt:

$$V(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_n) = V(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n). \quad (5)$$

Dies führt zu den Beziehungen:

$$\sum_n \text{grad}_{\mathfrak{R}_n} V(\mathbf{r}, \mathfrak{R})|_0 = - \text{grad}_{\mathbf{r}} V(\mathbf{r}, \mathfrak{U}) \\ = - \text{grad}_{\mathbf{r}} V_0 \quad (6)$$

( $V(\mathbf{r}, \mathfrak{U}) = V_0$  = periodisches Kristallpotential),

$$\text{grad}_{\mathfrak{R}_n} V(\mathbf{r}, \mathfrak{R})|_0 = \text{grad}_{\mathfrak{R}_{n+m}} V(\mathbf{r} + \mathfrak{U}_m, \mathfrak{R})|_0. \quad (7)$$

Wegen (5) kann man nämlich einerseits die Differentiation von den Gitterkoordinaten auf die Elektronenkoordinate verlagern und dann die Gleichgewichtslagen einsetzen. Andererseits macht es nichts aus, wenn das Elektron und die Gitterteilchen gemeinsam um einen Gittervektor  $\mathfrak{U}_m$  verschoben werden; eine anschließende Umnummerierung der Gitterteilchen ergibt dann (7). Betrachtet man nun die in (4) auftretende Gittersumme

$$\mathfrak{F}^\pm(\mathbf{r}) = \sum_n \exp\{\pm i q \mathfrak{U}_n\} \text{grad}_{\mathfrak{R}_n} V(\mathbf{r}, \mathfrak{R})|_0, \quad (8)$$

so zeigt sich mit (7), daß sie genau wie die Bloch-Funktionen die Eigenschaft

$$\mathfrak{F}^\pm(\mathbf{r} + \mathfrak{U}_n) = \exp\{\pm i q \mathfrak{U}_n\} \mathfrak{F}^\pm(\mathbf{r}) \quad (9)$$

besitzt und daher in der Blochschen Form dargestellt werden kann:

$$\mathfrak{F}^\pm(\mathbf{r}) = \exp\{\pm i q \mathbf{r}\} \tilde{\mathfrak{F}}^\pm(\mathbf{r}), \\ \tilde{\mathfrak{F}}^\pm(\mathbf{r}) = \tilde{\mathfrak{F}}^\pm(\mathbf{r} + \mathfrak{U}_n). \quad (10)$$

Nach (8) ist

$$\tilde{\mathfrak{F}}^\pm(\mathbf{r}) = \sum_n \exp\{\pm i q (\mathfrak{U}_n - \mathbf{r})\} \text{grad}_{\mathfrak{R}_n} V(\mathbf{r}, \mathfrak{R})|_0. \quad (11)$$

<sup>8</sup> A. HAUG, Z. Phys. **146**, 75 [1956]; **148**, 504 [1957].

Mit (8) und (10) erhält man für die Anteile des Wechselwirkungsoperators (4):

$$H_{(-)}^\pm = N^{-1/2} \sum_n c_{qj} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{qj}}} b_{qj}^{(*)} \exp\{\pm i q \mathbf{r}\} \tilde{\mathfrak{F}}_{(-)}^\pm(\mathbf{r}). \quad (12)$$

Berechnet man damit die Matrixelemente (1), indem man für die Elektronen Bloch-Funktionen

$$\varphi_{\mathbf{t}}(\mathbf{r}) = N^{-1/2} \exp\{i \mathbf{t} \mathbf{r}\} u_{\mathbf{t}}(\mathbf{r}), \\ u_{\mathbf{t}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{t}}(\mathbf{r} + \mathfrak{U}_n), \quad (13)$$

für die Gitterschwingungen Oszillatorfunktionen einsetzt, so ergibt sich in üblicher Weise (vgl.<sup>2</sup>):

$$\langle \mathbf{t}' s'_{qj} | H^\pm | \mathbf{t} s_{qj} \rangle \quad (14)$$

$$= N^{-1/2} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{qj}}} \sqrt{s_{qj} + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}} I \delta_{s'_{qj}, s_{qj} \mp 1} \delta_{\mathbf{t}', \mathbf{t} \pm \mathbf{q}},$$

$$I = c_{qj} \int_{\Omega_0} \exp\{-i \mathbf{g} \mathbf{r}\} u_{\mathbf{t}}^*(\mathbf{r}) \tilde{\mathfrak{F}}^\pm(\mathbf{r}) u_{\mathbf{t}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (15)$$

( $\Omega_0$  = Elementarzelle).

Die  $\delta$ -Funktionen enthalten die Auswahlregeln, daß nur Einkanzenübergänge (Einquantenprozesse) möglich sind und daß dabei der Erhaltungssatz der Ausbreitungsvektoren

$$\mathbf{t}' = \mathbf{t} \pm \mathbf{q} + \mathbf{g} \quad (16)$$

erfüllt sein muß. Die beiden Vorzeichen unterscheiden die Prozesse mit Absorption bzw. Emission eines Phonons.  $\mathbf{g}$  ist ein Gittervektor des reziproken Gitters, der so einzurichten ist, daß  $\mathbf{t}'$  im reduzierten Bereich liegt; je nachdem, ob  $\mathbf{g} = 0$  oder  $\mathbf{g} \neq 0$  ist, spricht man von Normalprozessen (N-Prozessen) oder Umklappprozessen (U-Prozessen). Mit (15) hat man eine allgemeine Form des Kopplungsfaktors, ohne daß irgendwelche speziellen Modelle für die Elektronen-Gitter-Wechselwirkung benutzt sind.

<sup>9</sup> A. HAUG, Theoretische Festkörperphysik Band I, Deuticke, Wien 1964.

Daraus läßt sich eine weitere Form gewinnen<sup>10</sup>, die auch schon von BRAUER<sup>11</sup> angegeben wurde:

$$I = N e_{qj} \int_{\Omega} \varphi_{\mathbf{r}}^*(\mathbf{r}) \operatorname{grad}_{\mathbf{R}_0} V(\mathbf{r}, \mathbf{R})|_0 \varphi_{\mathbf{t}}(\mathbf{r}) d\tau. \quad (17)$$

Im Gegensatz zu (15) wird hier über das Grundgebiet  $\Omega = N \Omega_0$  integriert, das den Kristall repräsentiert.

## 2. Linearisierung des Kopplungsfaktors

Der Kopplungsfaktor (15) soll nun für N-Prozesse ( $q=0$ ) und langwellige Gitterschwingungen (kleine  $|q|$ ) berechnet werden. In Komponentenschreibweise lautet er:

$$I = \sum_{\alpha=1}^3 e_{\alpha} J_{\alpha}, \quad e_{\alpha} = (e_{qj})_{\alpha},$$

$$J_{\alpha} = \int_{\Omega_0} u_{\mathbf{t} \pm q}^* f_{\alpha}^{\pm} u_{\mathbf{t}} d\tau. \quad (18)$$

Nunmehr entwickeln wir die Integrale  $J_{\alpha}$  um  $q=0$ . Dabei ist zu berücksichtigen, daß nach (11) auch  $f_{\alpha}^{\pm}$  von  $q$  abhängt und wegen (6)

$$(f_{\alpha}^{\pm})_{q=0} = - \frac{\partial V_0}{\partial x_{\alpha}} \quad (19)$$

ist. Bricht man die Entwicklung nach den linearen Gliedern ab, so ergibt sich<sup>12</sup>:

$$I = \sum_{\alpha=1}^3 e_{\alpha} \left\{ - \int_{\Omega_0} u_{\mathbf{t}}^* \frac{\partial V_0}{\partial x_{\alpha}} u_{\mathbf{t}} d\tau \right. \\ \left. + \int_{\Omega_0} u_{\mathbf{t}}^* q (\operatorname{grad}_q f_{\alpha}^{\pm})_{q=0} u_{\mathbf{t}} d\tau \right. \\ \left. - \int_{\Omega_0} q (\operatorname{grad}_q u_{\mathbf{t} \pm q}^*)_{q=0} \frac{\partial V_0}{\partial x_{\alpha}} u_{\mathbf{t}} d\tau \right\}. \quad (20)$$

Das erste Integral, das  $q$  nicht enthält, ist der Mittelwert der Ableitung des periodischen Potentials, der natürlich verschwindet. Es bleiben also nur die in  $q$  linearen Glieder übrig. Dabei kann man das letzte Integral mittels der Gleichung

$$\left( - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{\hbar^2}{im} \mathbf{f} \operatorname{grad}_{\mathbf{r}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0 \right) u_{\mathbf{t}} = E_{\mathbf{t}} u_{\mathbf{t}}, \quad (21)$$

die die Funktion  $u_{\mathbf{t}}$  mit der Elektronenenergie  $E_{\mathbf{t}}$  verbindet, umformen. Dann ergibt sich:

$$I = \sum_{\alpha=1}^3 e_{\alpha} \left\{ \int_{\Omega_0} u_{\mathbf{t}}^* q (\operatorname{grad}_q f_{\alpha}^{\pm})_0 u_{\mathbf{t}} d\tau \right. \\ \left. \pm \frac{\hbar^2}{im} \int_{\Omega_0} q \operatorname{grad}_{\mathbf{r}} u_{\mathbf{t}}^* \frac{\partial u_{\mathbf{t}}}{\partial x_{\alpha}} d\tau \right. \\ \left. \pm q \left( \operatorname{grad}_{\mathbf{t}} E - \frac{\hbar^2 \mathbf{f}}{m} \right) \int_{\Omega_0} u_{\mathbf{t}}^* \frac{\partial u_{\mathbf{t}}}{\partial x_{\alpha}} d\tau \right\}. \quad (22)$$

Führt man hier den Impulsoperator  $\mathbf{p} = -i\hbar \operatorname{grad}_{\mathbf{r}}$  ein, ersetzt die  $u$  gemäß (13) durch die Bloch-Funktionen  $\varphi$  und geht zum Grundgebiet  $\Omega$  als Integrationsgebiet über, so erhält man in Komponentenschreibweise die weitere Form<sup>10</sup>:

$$I = \sum_{\alpha, \beta} e_{\alpha} q_{\beta} \left\{ \left\langle \mathbf{f} \left| \left( \frac{\partial f_{\alpha}^{\pm}}{\partial q_{\beta}} \right)_0 \right| \mathbf{f} \right\rangle \right. \\ \left. \pm \frac{i}{m} [\langle \mathbf{f} | p_{\alpha} | \mathbf{f} \rangle \langle \mathbf{f} | p_{\beta} | \mathbf{f} \rangle - \langle \mathbf{f} | p_{\alpha} p_{\beta} | \mathbf{f} \rangle] \right\} \\ \langle \mathbf{f} | A | \mathbf{f} \rangle = \int_{\Omega} \varphi_{\mathbf{t}}^* A \varphi_{\mathbf{t}} d\tau. \quad (23)$$

Wenn man im ersten Gliede in (23)  $f_{\alpha}^{\pm}$  aus (11) einsetzt, so liefert die Ableitung einen Faktor  $\pm i$ , während sonst der Ausdruck reell ist; ebenso sind die weiteren Glieder bis auf den Faktor  $\pm i$  reell. Der Kopplungsfaktor hat also die Gestalt

$$I = \pm i \sum_{\alpha, \beta} e_{\alpha} q_{\beta} C_{\alpha\beta}, \quad (24)$$

wobei die Größen  $C_{\alpha\beta}$  reell und von  $q$  unabhängig sind. Dies ist die allgemeine Form des linearisierten Kopplungsfaktors, die sich ohne weitere Annahmen nicht mehr vereinfachen läßt.

Hier ist es naheliegend, den Übergang zu einem *isotropen Medium* zu studieren, da die Voraussetzung langwelliger Gitterschwingungen eine erste Stufe dafür bildet und die Vereinfachungen in vielen Kopplungsfaktoren in dieser Richtung liegen. Dann geht einerseits der Tensor  $C_{\alpha\beta} = C \delta_{\alpha\beta}$  in einen Skalar  $C$  über. Andererseits kann hier  $e_{qj}$  nur longitudinal oder transversal, d.h. parallel oder senkrecht zu  $q$  sein; im ersteren Falle ist  $e_{qj} q = q$ , im letzteren  $e_{qj} q = 0$ . Daher ergibt sich aus (24):

$$I = \pm i C q. \quad (25)$$

Damit hat man die bekannte Form des Kopplungsfaktors, bei der nur longitudinale Gitterschwingungen einen Beitrag liefern. In der Darstellung (22) ist in diesem Fall nur das erste Integral von Null

<sup>10</sup> K.-P. CHARLÉ, Diplom-Arbeit, Technische Universität Berlin 1968.

<sup>11</sup> W. BRAUER, Einführung in die Elektronentheorie der Metalle, Vieweg, Braunschweig 1966.

<sup>12</sup>  $q$  und  $\mathbf{f}$  werden hier natürlich als kontinuierliche Variable betrachtet.

verschieden, weil bei einem isotropen Medium die Bloch-Funktionen durch ebene Wellen zu ersetzen sind, also  $u_{\mathbf{f}} = \text{const.}$  wird. Man kann daraus schließen, daß dieses Glied zumindest bei den monovalenten Metallen ausschlaggebend ist, und dasselbe gilt für das zweite Glied in (20). Allgemein sieht man, daß die einfache Form (25) keineswegs allein aus der Voraussetzung kleiner  $|q|$  folgt, sondern zusätzliche Vereinfachungen erfordert, die in Strenge wohl nur beim isotropen Medium erfüllt sind.

### 3. Erweiterung auf U-Prozesse

Bei U-Prozessen lautet der Kopplungsfaktor nach (15) und (16):

$$I = e_{qj} \int_{\Omega_0} \exp\{-i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}\} u_{\mathbf{f} \pm \mathbf{q} + \mathbf{g}}^* \mathbf{f}^{\pm} u_{\mathbf{f}} d\tau. \quad (26)$$

Hier reicht der Vektor  $\mathbf{f} \pm \mathbf{q}$  über den reduzierten Bereich hinaus. Es ist daher notwendig, den Definitionsbereich der Ausbreitungsvektoren zu erweitern. Dies leistet das *wiederholte Zonenschema*. Auf Grund der Gleichwertigkeit von  $\mathbf{f}$  und  $\mathbf{f} + \mathbf{g}$  setzt man in diesem Schema die Energie periodisch fort:

$$E_{\mathbf{f}} = E_{\mathbf{f} + \mathbf{g}}. \quad (27)$$

Mittels Gl. (21) findet man dann, daß

$$u_{\mathbf{f} + \mathbf{g}} = \exp\{-i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}\} u_{\mathbf{f}}, \quad \varphi_{\mathbf{f} + \mathbf{g}} = \varphi_{\mathbf{f}} \quad (28)$$

ist<sup>13</sup>. Einsetzen in (26) ergibt:

$$I = e_{qj} \int_{\Omega_0} u_{\mathbf{f} \pm \mathbf{q}}^* \mathbf{f}^{\pm} u_{\mathbf{f}} d\tau. \quad (29)$$

Der Vergleich mit (18) zeigt, daß für den Kopplungsfaktor bei U-Prozessen genau derselbe Ausdruck wie bei N-Prozessen gilt. Allerdings ist hier  $\mathbf{f} \pm \mathbf{q}$  kein reduzierter Ausbreitungsvektor mehr, was jedoch im wiederholten Zonenschema belanglos ist. Man kann daher die Linearisierung wie bei N-Prozessen durchführen und erhält genau dieselben Ergebnisse.

Mit (22), (23), (24) hat man also korrekte Formen des Kopplungsfaktors für langwellige Gitterschwingungen, die sich durch eine konsequente Entwicklung ergeben und sowohl für N- wie auch für U-Prozesse gelten; diese Formen zeigen, daß der Kopplungsfaktor stets, d.h. auch für U-Prozesse,

nur vom Ausbreitungsvektor  $q$  der Gitterschwingungen abhängt, nicht aber von  $\mathbf{f}' - \mathbf{f} = \pm \mathbf{q} + \mathbf{g}$ , also nicht mehr von  $\mathbf{g}$ , im Gegensatz zu<sup>1,3,4</sup>. Die Stärke der Elektronen-Gitter-Wechselwirkung steckt in den Größen  $C_{\alpha\beta}$  in (24) bzw. den entsprechenden Integralen in (22) und (23). Um hierfür handliche Ausdrücke zu erhalten, muß man Annahmen über das Wechselwirkungspotential  $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  einführen, das in  $\mathbf{f}^{\pm}$  steckt; darauf werden wir beim Vergleich mit anderen Kopplungsfaktoren im nächsten Abschnitt zu sprechen kommen.

### 4. Vergleich mit anderen Kopplungsfaktoren

Die üblichen Kopplungsfaktoren beruhen auf speziellen Modellen und enthalten darüber hinaus vielfach noch einschneidende Vereinfachungen. Für kleine  $|q|$  gehen sie gewöhnlich unmittelbar in die Form (25) über, wenn man mit der Voraussetzung kleiner  $|q|$  die Bedingung verbindet, daß  $e_{qj}$  longitudinal oder transversal ist; dies soll im folgenden stillschweigend der Fall sein. Die Annahme spezieller Modelle hat den Vorteil, daß man relativ einfache Ausdrücke für die Kopplungskonstante  $C$  erhält. Dagegen führen die zusätzlichen Vereinfachungen dazu, daß einige Kopplungsfaktoren höchst fragwürdig sind.

SOMMERFELD und BETHE<sup>2</sup> gehen von dem Bloch-schen Konzept der deformierbaren Gitterteilchen aus, machen sodann die Annahme, daß die Funktion  $u_{\mathbf{f}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{f}}(|\mathbf{r}|)$  kugelsymmetrisch ist und nehmen am Schluß eine Linearisierung vor, indem sie  $u_{\mathbf{f} \pm \mathbf{q}}^* = u_{\mathbf{f}}^*$  setzen. Dies führt zu folgendem Ansatz und Ergebnis für den Kopplungsfaktor<sup>14</sup>:

$$I_1 = -e_{qj} \int_{\Omega_0} u_{\mathbf{f} \pm \mathbf{q}}^* \text{grad}_{\mathbf{r}} V_0 u_{\mathbf{f}} d\tau = \mp i C q, \\ C = (\hbar^2/m) \int_{\Omega_0} |e_{qj} \text{grad}_{\mathbf{r}} u_{\mathbf{f}}|^2 d\tau. \quad (30)$$

Linearisiert man dagegen von Anfang an, so gilt:

$$I_1 = -e_{qj} \int_{\Omega_0} u_{\mathbf{f}}^* \text{grad}_{\mathbf{r}} V_0 u_{\mathbf{f}} d\tau \\ - e_{qj} \int_{\Omega_0} \text{grad}_{\mathbf{r}} V_0 [q (\text{grad}_{\mathbf{q}} u_{\mathbf{f} \pm \mathbf{q}}^*)_0] u_{\mathbf{f}} d\tau. \quad (31)$$

Der Vergleich mit (20) zeigt, daß dieser Ausdruck nicht alle Glieder des linearisierten Kopplungsfaktors  $I$  enthält, und zwar gerade nicht das zweite Glied, das für dessen Wert ausschlaggebend ist. Aus

<sup>13</sup> Dies gilt bis auf einen belanglosen Phasenfaktor, sofern keine Entartung vorliegt.

<sup>14</sup> Man beachte, daß der Ausdruck  $(e_{qj} \mathbf{R})$  bei Sommerfeld und Bethe  $-I$  entspricht.

diesem Grunde ist  $I_1$  schon im Ansatz unzulänglich. Dazu kommt die Annahme der Kugelsymmetrie von  $u_{\mathbf{t}}$  und ihre Folgen. Schreibt man nämlich (21) einmal für  $\mathbf{r}$  und einmal für  $-\mathbf{r}$  an und subtrahiert die beiden Gleichungen, so ergibt sich bei Kristallen mit Inversionssymmetrie, bei denen  $V_0(\mathbf{r}) = V_0(-\mathbf{r})$  ist,

$$\mathbf{f} \operatorname{grad}_{\mathbf{t}} u_{\mathbf{r}} = 0$$

und hieraus  $\operatorname{grad}_{\mathbf{r}} u_{\mathbf{t}} = 0$ , weil im allgemeinen weder  $\mathbf{f} = 0$  ist noch auf dem Gradienten senkrecht steht. Da Inversionssymmetrie bei allen einfachen Gittern vorliegt und daher kaum eine Einschränkung darstellt, führt also die konsequente Durchführung der Annahme der Kugelsymmetrie von  $u_{\mathbf{t}}$  zu  $u_{\mathbf{t}} = \text{const}$  und damit nach (30) zu  $C=0$  und  $I_1=0$ . Der Kopplungsfaktor von Sommerfeld und Bethe stellt also nur ein Scheinergebnis dar. Damit erübrigt sich eine Diskussion über den Vorzeichenunterschied zwischen (30) und (25).

JONES<sup>4</sup> benützt wie NORDHEIM<sup>1</sup> das Konzept der starren Gitterteilchen, bei dem das Wechselwirkungspotential durch eine Summe von Atompotentialen dargestellt wird:

$$V(\mathbf{r}, \mathfrak{R}) = \sum_n v(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n). \quad (32)$$

Aus diesem Ansatz, der ein Spezialfall von (5) ist, folgt

$$\operatorname{grad}_{\mathfrak{R}_0} V(\mathbf{r}, \mathfrak{R})|_0 = -\operatorname{grad}_{\mathbf{r}} v(\mathbf{r}), \quad (33)$$

wenn zu  $\mathfrak{R}_0$  die Gleichgewichtslage  $\mathfrak{R}_0 = 0$  gehört. Für N-Prozesse hat man dann nach (17) und (16) den Kopplungsfaktor

$$I_{2,3} = -N e_{qj} \int_{\Omega} \varphi_{\mathbf{t} \pm \mathbf{q}}^* \operatorname{grad}_{\mathbf{r}} v \varphi_{\mathbf{t}} d\tau, \quad (34)$$

der bei Jones und Nordheim den Ausgangspunkt bildet.

Zur Auswertung verwendet JONES die Zellarmethode (vgl. <sup>9,11</sup>), die Annahme, daß  $u_{\mathbf{t}} = u$  von  $\mathbf{f}$  unabhängig und kugelsymmetrisch ist, und die Approximation, daß das Atompotential in der zum Atom gehörigen Zelle gleich dem Kristallpotential  $V_0$  und sonst gleich Null ist. Der Ausdruck, den er dabei erhält, lautet für kleine  $|\mathbf{q}|$  und N-Prozesse:

$$I_2 = \pm i C q, \quad C = \frac{2\pi r_s^3 \hbar^2}{3m} \left( u \frac{d^2 u}{dr^2} \right)_{r=r_s} \quad (35)$$

( $r_s$  = Radius der Wigner-Seitz-Kugel).

Wie bereits gezeigt wurde, führt jedoch die Kugelsymmetrie von  $u$  zu  $u = \text{const}$ . Bei konsequenter Durchführung der Näherungen verschwindet also auch der Jones'sche Kopplungsfaktor. Dies gilt auch für die allgemeine Form, die Jones ohne Beschränkung auf kleine  $|\mathbf{q}|$  und N-Prozesse angibt.

NORDHEIM<sup>1</sup> ersetzt die Bloch-Funktionen durch ebene Wellen und benützt als Atompotential ein abgeschirmtes Coulomb-Potential

$$v(\mathbf{r}) = -(e^2/r) e^{-\beta r}. \quad (36)$$

Aus (34) ergibt sich dann allgemein

$$I_3 = \pm i e_{qj} q \frac{4\pi e^2}{\Omega_0} \frac{1}{\beta^2 + q^2} \quad (37)$$

und für kleine  $|\mathbf{q}|$

$$I_3 = \pm i C q, \quad C = 4\pi e^2 / (\Omega_0 \beta^2). \quad (38)$$

$C$  ist damit auf den Abschirmparameter  $\beta$  zurückgeführt, der bei Nordheim unbestimmt bleibt.

Auch BARDEEN<sup>3</sup> geht vom Konzept der starren Gitterteilchen aus, berücksichtigt aber gleichzeitig die Rückwirkung der Verschiebung der Gitterteilchen auf die Leitungselektronen, die wieder durch ebene Wellen beschrieben werden. Der Kopplungsfaktor, der daraus folgt, geht für kleine  $|\mathbf{q}|$  in die Form

$$I_4 = \pm i C q, \quad C = \frac{2}{3} \zeta_0. \quad (39)$$

über<sup>15</sup>, wobei  $\zeta_0$  die Fermi-Energie ist. Diesen Ausdruck erhält man auch aus (38), wenn man den Abschirmparameter  $\beta$  aus dem Mehrelektronenproblem berechnet<sup>16</sup>. Dies ist nicht verwunderlich, weil es sich auch bei Bardeen im Prinzip um eine Berechnung der Abschirmung handelt<sup>17</sup>.

WHITFIELD<sup>5</sup> leitet aus dem Konzept des Deformationspotentials durch eine umständliche Rechnung eine neue Form des Kopplungsfaktors ab, die man viel einfacher aus dem linearisierten Kopplungsfaktor (23) erhält. Dazu benötigt man die Änderung der Energie eines Leitungselektrons bei einer homogenen Deformation des Kristalls, die sich als Mittelwert des Deformationspotentialoperators  $D_{\alpha\beta}$  ergibt. Nach Whitfield gilt dafür mit  $|\mathbf{f}^{\pm}$  aus (11):

$$\langle \mathbf{f} | D_{\alpha\beta} | \mathbf{f} \rangle = \left\langle \mathbf{f} \left| \frac{1}{m} (\hbar k_{\alpha} p_{\beta} - p_{\alpha} p_{\beta}) \mp i \left( \frac{\partial f_{\alpha}}{\partial q_{\beta}} \right)_0 \right| \mathbf{f} \right\rangle. \quad (40)$$

<sup>16</sup> D. J. THOULESS, Quantenmechanik der Vielteilchensysteme, Hochschultaschenbücher, Bibliographisches Institut, Mannheim 1964.

<sup>17</sup> L. J. SHAM u. J. M. ZIMAN, The Electron-Phonon-Interaction, Solid State Phys. Bd. 15, S. 221.

<sup>15</sup> Dabei ist die Elektronendichte  $n$  gleich  $\Omega_0^{-1}$  gesetzt, wie es für die Alkalimetalle zutrifft.

Einsetzen in (23) liefert:

$$I = \pm i \sum_{\alpha, \beta} e_{\alpha} q_{\beta} \left\{ \langle f | D_{\alpha\beta} | f \rangle + \frac{1}{m} \langle f | p_{\beta} | f \rangle [\langle f | p_{\alpha} | f \rangle - \hbar k_{\alpha}] \right\}. \quad (41)$$

Der Whitfieldsche Kopplungsfaktor enthält nur das erste Glied mit  $D_{\alpha\beta}$ ; im Sinne einer korrekten Linearisierung kommt dazu, wie man sieht, noch ein weiteres Glied. Allerdings wird dieses Glied, das für freie Elektronen verschwindet, meistens von untergeordneter Bedeutung sein. Es zeigt sich also, daß die Methode des Deformationspotentials im wesentlichen auf eine Linearisierung hinausläuft.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Formulierungen von Sommerfeld und Bethe sowie

von Jones höchst fragwürdig sind. Dagegen sind die Kopplungsfaktoren von Nordheim, Bardeen und Whitfield günstige Näherungen, wobei die beiden ersteren auf Metalle zugeschnitten sind, letzterer dagegen vornehmlich für Halbleiter gedacht ist. Die Ausdrücke von Nordheim und Bardeen führen für kleine  $|q|$  unmittelbar zur „isotropen“ Form (25), nicht aber zur allgemeinen Form (24); schuld daran ist, daß dabei die Elektronen durch ebene Wellen beschrieben werden, die an sich für freie Teilchen in einem isotropen Medium gelten. Andererseits gelten die Ausdrücke von Nordheim und Bardeen in ihrer allgemeinen Form nicht nur für kleine  $q$ . Dagegen stehen die Folgerungen, die diese Autoren für U-Prozesse ziehen, im Gegensatz zu unseren Ergebnissen (vgl. Abschn. 3); auch dies liegt an der vereinfachenden Annahme ebener Wellen.

## Flache Elektronen-Traps und IR-Stimulation bei ZnS-Phosphoren

N. RIEHL, G. BAUR und L. MADER

Physik-Department der Technischen Hochschule München

*Herrn Professor Dr.-Ing. H. GOBRECHT zum 60. Geburtstag gewidmet*

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1296—1302 [1969]; eingegangen am 6. Juni 1969)

Aus Glowkurvenmessungen an ZnS-Phosphoren im Temperaturgebiet unterhalb 100°K ergibt sich eine „effektive Haftstellenverteilung“, die sehr stark von den Präparationsbedingungen abhängt. Neben sehr breiten, quasikontinuierlichen Glowmaxima beobachtet man auch scharfe, diskrete Glowpeaks zwischen 60°K und 80°K.

Die Existenz flacher Haftstellen ( $< 0,1$  eV) ist notwendig für die Stimulierbarkeit von ZnS mit langwelligem IR (bis über 25  $\mu$ ). Die wichtigste experimentelle Voraussetzung für die Untersuchung solcher Stimulationseffekte ist die Fernhaltung von unerwünschtem Infrarot von wärmeren, ungekühlten Teilen der Apparatur und der Umgebung. Unter diesen Bedingungen gelingt es, die IR-Stimulation bis zu Wellenlänge über 25  $\mu$  quantitativ zu untersuchen und mit ihrer Hilfe optische Traptiefen zu bestimmen.

Flache Haftstellen, die thermisch bei Temperaturen unterhalb 100°K entleert werden können, bestimmen weitgehend das Lumineszenzverhalten von ZnS-Phosphoren bei tiefen Temperaturen. Diese Haftstellen sind nicht nur für die Form der Glowkurve (Thermolumineszenz), sondern auch für das Nachleuchten bei konstant gehaltener tiefer Temperatur, etwa bei 4,2°K („Tunnelnachleuchten“) verantwortlich<sup>1</sup> und für die IR-Stimulation<sup>2</sup>.

Die Existenz flacher Traps ist eine notwendige Voraussetzung für die Stimulierbarkeit von ZnS-Phosphoren mit langwelligem IR, und je nach der Art der Trapverteilung lassen sich die verschiedenen Phosphore gut, schlecht oder überhaupt nicht mit langwelligem IR stimulieren. — Über unsere neueren Ergebnisse auf diesem Gebiet, insbesondere hinsichtlich der IR-Stimulation, soll im folgenden berichtet werden.

Sonderdruckanforderungen erbeten an Prof. Dr. N. RIEHL, Physik Department der Technischen Hochschule, D-8000 München 2, Arcisstr. 21.

<sup>1</sup> N. RIEHL, Intern. Conf. on Luminescence, Budapest 1966. — L. MADER u. N. RIEHL, Z. Phys. **206**, 319 (1967). — N. RIEHL, G. BAUR, L. MADER u. P. THOMA, Intern. Conf. on II-VI Semiconducting Compounds, Providence 1967.

<sup>2</sup> G. BAUR, J. KNOBLOCH, N. RIEHL u. P. THOMA, Z. Naturforsch. **21a**, 851 (1966). — G. BAUR, J. KNOBLOCH, N. RIEHL u. P. THOMA, Intern. Conf. on Luminescence, Budapest 1966. — G. BAUR, N. RIEHL u. P. THOMA, Z. Phys. **206**, 229 [1967].