

J. Voigt

Exzitonen - Wechselwirkungsprozesse in II-VI-Verbindungen

Acta Universitatis Carolinae. Mathematica et Physica, Vol. 14 (1973), No. 1, 73--88

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/142295>

Terms of use:

© Univerzita Karlova v Praze, 1973

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Exzitonen-Wechselwirkungsprozesse in II-VI-Verbindungen

J. VOIGT

Bereich Halbleiteroptik der Sektion Physik der Humboldt-Universität zu Berlin

1. Einleitung

Untersuchungen der optischen Eigenschaften (Absorption, Reflexion, Emission) von II-VI-Verbindungen im Energiebereich der Grundgitterabsorptionskante, ausgedehnt auf den Temperaturbereich von 4,2 °K bis Raumtemperatur, ergeben nicht nur Aussagen über das Energiespektrum von Exzitonen und daraus abgeleitet über Bandstrukturparameter, sondern vor allem auch wertvolle Informationen über Wechselwirkungsprozesse von Exzitonen mit anderen Elementaranregungen des Kristalls, lokalisierten sowie nichtlokalisierten, sowie schließlich über Wechselwirkungen innerhalb des Viel-Exzitonensystems. Im folgenden sollen auf der Grundlage experimenteller Untersuchungen am CdS und CdSe, die in unserem Bereich im Verlauf der letzten zwei Jahre gewonnen wurden und bisher unpubliziert sind,

1. die Exziton-Phonon-Wechselwirkung
2. die Exziton-Photon-Wechselwirkung
3. Exziton-Exziton Wechselwirkungsprozesse

diskutiert werden. Die Ergebnisse sind auch für andere breitbandige II-VI-Verbindungen charakteristisch.

2. Experimentelles

Für die Untersuchungen wurden Proben extrem geringer Dicke ($d \approx 2$ bis $4 \cdot 10^{-5}$ cm) guter optischer Qualität sowie besonderer Perfektion benutzt. Sie wurden so auf einem Kristallhalter montiert, daß auch beim Abkühlen auf 1,8 °K keine Verspannungen innerhalb der Proben auftraten. Gemessen wurden die Transmission, Reflexion sowie die spontane Emission im Temperaturbereich von 1,8 °K bis Raumtemperatur. (Bei 1,8; 4,2 sowie 77 °K befanden sich die Proben direkt in der Kühlflüssigkeit.) Die Untersuchungen erfolgten im Energiebereich der Exzitonübergänge mit einer Auflösung von $2 \cdot 10^{-4}$ eV. Die Anregung der Emission erfolgte mit einer Wellenlänge von 365 nm mit einer maximalen Intensität von $\approx 10^{18}$ Quanten/cm² s.

3. Ergebnisse

3.1. Exziton-Phonon-Wechselwirkung im CdSe

Zur Untersuchung der Exziton-Phonon-Wechselwirkung im CdSe wurden Messungen zur Linienform, Linienlage, Halbwertsbreite und Oszillatorstärke von Exzitonabsorptionslinien (Fig. 1 bis 3) im Temperaturbereich von 4,2 °K bis Raumtemperatur durchgeführt. Besonders intensiv wurde die Linie $B n = 1, E \parallel c$ untersucht, da sie hinreichend gut von anderen Linien getrennt und somit für einen Vergleich mit der Theorie besonders geeignet ist.

Fig. 1 zeigt diese Absorptionslinie bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich mit symmetrischen Lorentzkurven. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung bei tiefen Temperaturen*), die bei hohen Temperaturen nur noch langwellig vom Maximum zu beobachten ist, da die kurzwellige Linienflanke durch verbreiterte höhere Exzitonübergänge überlagert ist.

In Fig. 2 sind die Halbwertsbreiten der Absorptionslinie $B n = 1, E \parallel c$ als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Meßwerte (Punkte) lassen sich sehr gut durch den Ausdruck

$$\hbar\Gamma = A(e^{\Theta/T} - 1)^{-1} + B \quad (1)$$

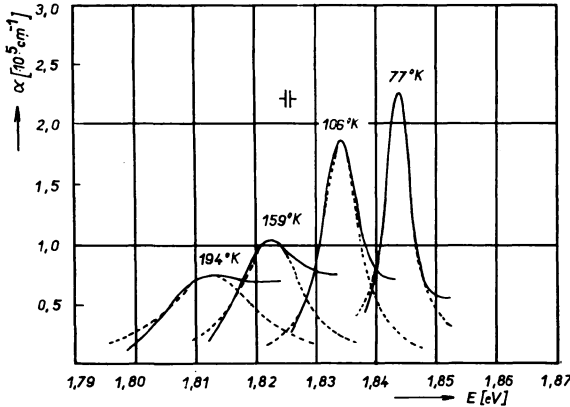


Fig. 1. Exzitonabsorptionslinie $B n = 1, E \parallel c$ (CdSe) bei verschiedenen Temperaturen. — Experiment; — — — Lorentzkurve

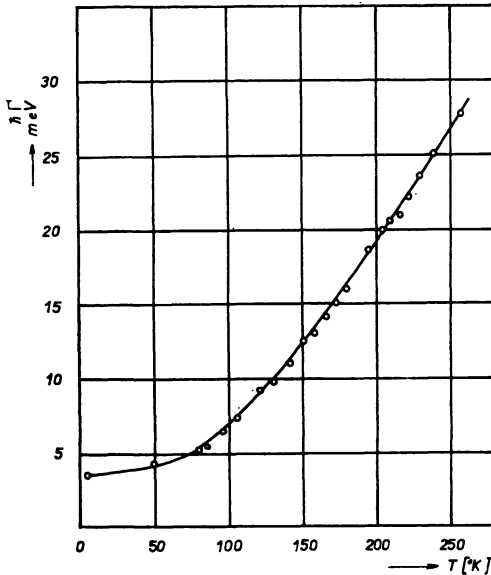


Fig. 2. Halbwertsbreite der Absorptionslinie $B n = 1, E \parallel c$ (CdSe), als Funktion der Temperatur. — Berechnet nach Gleichung (1)

*) Bei 4,2°K treten Abweichungen von der Lorentzform auf, die in 3.2 für den Fall des CdS ausführlicher diskutiert werden.

approximieren mit den Werten

$$A = 52,8 \text{ meV}, \quad B = 4,13 \text{ meV}, \quad \Theta = 301,7 \text{ }^\circ\text{K}.$$

Θ ist die Debye-Temperatur für LO-Phononen im CdSe mit einer Energie $\hbar\omega_e = 26 \text{ meV}$.

Fig. 3 gibt die energetischen Lagen der Absorptionslinie $B \ n = 1, E \parallel c$ bei verschiedenen Temperaturen. Bei höheren Temperaturen läßt sich die Linienverschiebung approximieren durch einen linearen Ausdruck mit dem Anstieg

$$\frac{\Delta E}{\Delta T} = -2,8 \cdot 10^{-4} \text{ eV/grad.} \quad (2)$$

Schließlich wurde der Zusammenhang zwischen den Werten der Maxima der Absorptionslinie $B \ n = 1, E \parallel c$ bei verschiedenen Temperaturen und den Werten der entsprechenden Halbwertsbreiten untersucht. Wie man es für eine Lorentzkurve erwartet, ergab sich eine Gerade (ausgenommen der Wert bei $4,2 \text{ }^\circ\text{K}$) durch den Nullpunkt. Aus dem Anstieg wurde die Oszillatorstärke für den Übergang Kristallgrundzustand – Exzitonengrundzustand $B \ n = 1, E \parallel c$ bestimmt zu:

$$f_B^\parallel = 5,2 \cdot 10^{-3}.$$

Weitere Oszillatorstärken wurden durch Integration der Flächen unter den Absorptionslinien gewonnen:

$$f_A^\perp = 4,5 \cdot 10^{-3}, \quad f_B^\perp = 1,7 \cdot 10^{-3}.$$

Die erhaltenen experimentellen Ergebnisse lassen sich quantitativ auf Grundlage der Theorie von Toyozawa [1] verstehen, die eine beliebige Stärke der Wechselwirkung zwischen Exzitonen und Phononen zuläßt, die Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld jedoch nur störungstheoretisch berücksichtigt. In der Formulierung von Segall und Mahan [2] erhält man für die Absorptionswahrscheinlichkeit den Ausdruck

$$\omega W_{\text{abs}}(\omega) = -2 \sum_{nn'} M_n M_{n'} \text{Im} \{G_{nn'}^{\text{ret}}(0, \omega)\}. \quad (3)$$

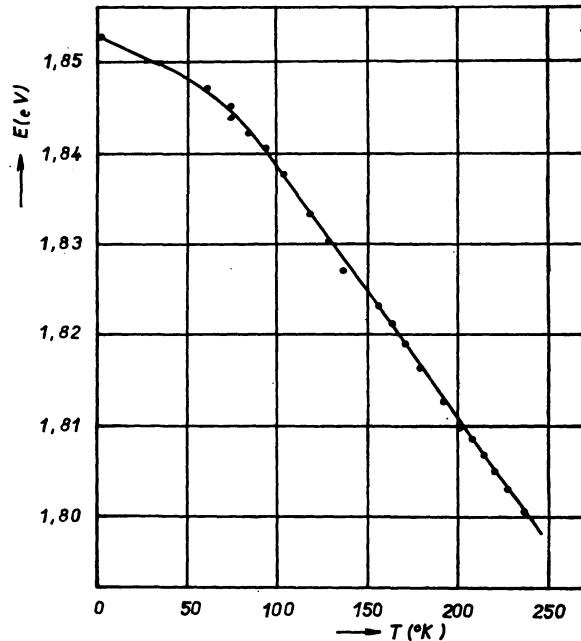


Fig. 3. Temperaturverschiebung der Absorptionslinie $B \ n = 1, E \parallel C$ (CdSe)

M_n ist das Matrixelement für den direkten optischen Übergang in den Exzitonenzustand n , G_{nn}^{ret} eine verallgemeinerte retardierte Green'sche Funktion, die die gesamte Exziton-Phonon-Wechselwirkung enthält.

Mit Hilfe der Dyson-Gleichung und Einführung der Selbstenergie für den Wechselwirkungsprozeß läßt sich (3) in Form einer Summe symmetrischer und asymmetrischer Lorentzkurven darstellen, die sich für den Fall eines einzelnen isolierten Exzitonenzustandes (1 s-Zustand) auf den Ausdruck reduziert

$$\omega W_{\text{abs}}(\omega) \sim |M_{1s}|^2 \frac{\Gamma(\omega)/2}{(\omega - \omega_0 - \Delta(\omega))^2 + (\Gamma(\omega)/2)^2} \quad (4)$$

mit
$$\hbar\Gamma(\omega) = -4\text{Im} \Sigma_{1s}(\omega), \quad \Delta(\omega) = \text{Re} \Sigma_{1s}(\omega). \quad (5)$$

$\Sigma_{1s}(\omega)$ ist die komplexe Selbstenergie der Exziton-Phonon-Wechselwirkung, die Wechselwirkungen beliebiger Ordnungen enthält.

Für den Fall schwacher Exziton-Phonon-Wechselwirkung lassen sich $\Gamma(\omega)$ und $\Delta(\omega)$ leicht störungstheoretisch berechnen [3]. Variiert die Photonenenergie $\hbar\omega$ in der Umgebung der Exzitonenergie $\hbar\omega_0$, kann die Energieabhängigkeit von Γ und Δ vernachlässigt werden und aus (4) erhält man für die Form der Exzitonensorptionslinie, wie im Experiment beobachtet, eine symmetrische Lorentzkurve mit der Halbwertsbreite $\hbar\Gamma$ und der Energieverschiebung Δ .

Die beobachteten Temperaturabhängigkeiten der Halbwertsbreite und energetischen Lage der Exzitonensorptionslinie $B_{n=1, E} || c$ lassen sich auf Grundlage der skizzierten Theorie quantitativ verstehen, wenn man von einer dominierenden Wechselwirkung zwischen Exzitonen und LO-Phononen (mit einer Energie von 26 meV) ausgeht. Die Kopplung der Exzitonen an die Phononen ist schwach. Ein durch die optische Anregung bei $\vec{K} \approx 0$ erzeugtes Exziton wird nach Absorption eines LO-Phonons in Zustände $\vec{K} \neq 0$ desselben Exzitonensbandes (Intrabandstreuung) oder auch in Zustände anderer Exzitonensbänder (Interbandstreuung) gestreut. Die auf Grund der optischen Auswahlregel für direkte Übergänge $\vec{K} = \vec{k}_{\text{photon}}$ diskrete Absorptionslinie erfährt eine Lebensdauererweiterung, die durch die Gesamtheit der nach Energie- und Impulssatz im Exzitonenschema möglichen Übergänge von einem festen Ausgangszustand bestimmt ist. Die Halbwertsbreite der Absorptionslinie läßt sich nach der Störungstheorie 1. Ordnung berechnen [4]. Die Übertragung der von Segall für CdS [4] durchgeführten Rechnungen auf das CdSe ergab für die Konstante A der Beziehung (1) den Wert

$$A_{\text{theor}} = 48,5 \text{ meV},$$

der gut mit dem experimentell ermittelten übereinstimmt.

Entsprechend läßt sich die Energieverschiebung der Absorptionslinie mit der Temperatur $\Delta(T)$ mit der Störungstheorie 2. Ordnung berechnen.

Die Konstante B der Beziehung (1) kann man nicht durch den beschriebenen Wechselwirkungsprozeß interpretieren. Ihr Wert ist durch andere Wechselwirkun-

genbestimmt (vgl. 3.2), hierunter auch Beiträge von Streuprozessen von Exzitonen an akustischen Phononen (Deformationspotential, piezoelektrische Moden), die jedoch so gering sind, daß eine eindeutige experimentelle Bestimmung (Zerlegung: $B = B'T + C$) nicht möglich war.

Die experimentell ermittelten Oszillatorstärken für die optischen Übergänge lassen sich nicht direkt mit theoretischen Werten vergleichen, da die Exzitonenwellenfunktionen nicht bekannt sind. Aus der Gruppentheorie erhält man jedoch auf Grundlage des sogenannten quasikubischen Modells [5, 6] Aussagen über Verhältnisse von Oszillatorstärken, die sich mit experimentellen Werten vergleichen lassen:

$$\begin{aligned} (f_A^\perp | f_B^\perp)_{\text{theor}} &= 0,80 & (f_A^\perp | f_B^\perp)_{\text{exp}} &= 0,86 \\ (f_A^\perp | f_B^\perp)_{\text{thcor}} &= 2,69 & (f_A^\perp | f_A^\perp)_{\text{exp}} &= 2,65 \end{aligned}$$

Diese sehr gute Übereinstimmung von experimentellen und theoretischen Werten ist für $T = 4,2 \text{ }^\circ\text{K}$ nicht mehr erfüllt (vgl. 3.2).

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, daß bei Vorhandensein einer hinreichenden Zahl von LO-Phononen die Modellvorstellung des Wannier-Mottischen Exzitons, das schwach an die Photonen und schwach an die LO-Phononen gekoppelt ist, zu einer quantitativen Beschreibung der Meßergebnisse führt. Diese Aussage ist in Übereinstimmung mit entsprechenden früheren Untersuchungen am CdS [7] so wie Rechnungen von Segall [4] die auch für CdTe, ZnSe und ZnTe durchgeführt wurden.

Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment erfolgte für die drei zuletzt genannten Substanzen auf der Grundlage experimenteller Werte, die, im Unterschied zu den Untersuchungen am CdS und den vorliegenden Untersuchungen, durch eine Kramers-Kronig Inversion von Reflexionsdaten gewonnen wurden.

3.2. Exziton-Photon-Wechselwirkung im CdS

Entsprechend den Untersuchungen zur Exziton-Phonon-Wechselwirkung basierten auch die Untersuchungen zur Exziton-Photon-Wechselwirkung auf Messungen zur Linienform, Halbwertsbreite sowie Oszillatorstärke von Exzitonabsorptionslinien. Die entscheidenden Informationen wurden dabei aus Transmissionsmessungen gewonnen. Da sich Effekte der starken Exziton-Photon-Wechselwirkung besonders stark am tiefsten Zustand des Exzitonensystems bemerkbar machen sollten, stand die Absorptionslinie $A n = 1, E \perp c$ im Mittelpunkt der

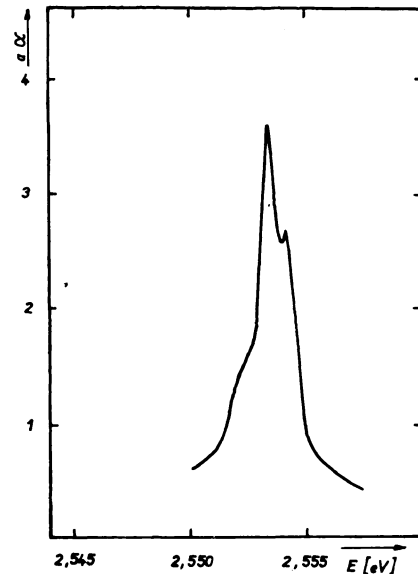


Fig. 4. Absorptionslinie $A n = 1, E \perp c$ (CdS) bei $4,2 \text{ }^\circ\text{K}$. $d = 4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$

Untersuchungen. Zum Vergleich wurden die Linien $B n = 1, E \parallel c$ sowie $C n = 1, E \parallel c$ untersucht. Da weiterhin, wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde [7], oberhalb $77 \text{ }^\circ\text{K}$ die oben genannten Eigenschaften der Absorptionslinien durch Effekte der Exziton-Phonon-Wechselwirkung bestimmt sind, wurden die vorliegenden Messungen unterhalb $77 \text{ }^\circ\text{K}$, im besonderen bei $4,2 \text{ }^\circ\text{K}$ durchgeführt.

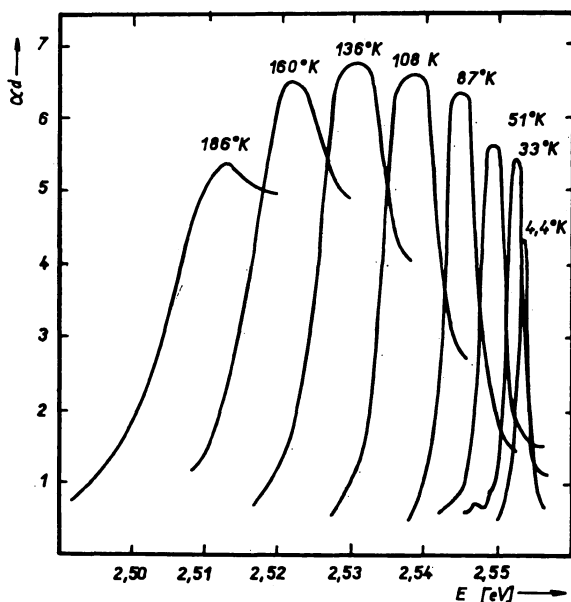


Fig. 5. Absorptionslinie $A n = 1, E \perp c$ (CdS) bei verschiedenen Temperaturen. $d = 4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$

$n = 1, E \parallel c$ bei Temperaturerniedrigung von 77 auf $4,2 \text{ }^\circ\text{K}$ nicht veränderten.

In Fig. 5 ist die Absorptionslinie $A n = 1, E \perp c$ bei verschiedenen Temperaturen in einem ausgedehnten Temperaturbereich dargestellt. Bei hohen Temperaturen erkennt man ein Verhalten, wie es für Lorentzkurven charakteristisch ist. Mit wachsender Temperatur nimmt das Maximum der Absorption ab und gleichzeitig die Halbwertsbreite der Linie zu, so daß die Oszillatorstärke des Übergangs als Fläche unter der Absorptionskurve konstant bleibt (die Überlagerung mit der Linie $B n = 1, E \perp c$ muß entsprechend berücksichtigt werden). Bei mittleren Temperaturen sind die Messungen verfälscht, da die Transmission im Linienmaximum bei der gewählten Probe zu gering war. Bei tiefen Temperaturen tritt deutlich sichtbar und weit außerhalb der Fehlergrenzen der Effekt auf, daß bei weiterer Verringerung der Halbwertsbreite die Absorption im Linienmaximum stark abnimmt, so daß es zu einer starken Abnahme der Fläche unter der Absorptionslinie kommt.

Dieser Effekt ist bei der Linie $B n = 1, E \parallel c$ wesentlich geringer ausgeprägt.

Fig. 4 zeigt die Absorptionslinie $A n = 1, E \perp c$ bei $4,2 \text{ }^\circ\text{K}$ mit hoher Auflösung. Man sieht eine strukturierte Kurve (mit einem Hauptmaximum auf der niederenergetischen Seite), die sich nicht mehr durch eine einzelne Lorentzkurve approximieren läßt. Die Angabe einer Halbwertsbreite ist daher problematisch. Als mittlere Breite der Linie entnimmt man einen Wert von $\approx 2 \text{ meV}$.

Eine entsprechende feinere Struktur wurde für die Linien $B n = 1, E \parallel c$ und $C n = 1, E \parallel c$ nicht beobachtet. Bemerkenswert ist, daß sich Linienform, Halbwertsbreite und Fläche unter der Absorptionslinie der Linie C

Bei der Linie C $n = 1$, $E \parallel c$ äußert sich der Temperatureinfluß unterhalb 77 °K lediglich in einer Linienverschiebung.

Fig. 6 enthält Transmissions- $\left(\alpha d = \ln \frac{I_0}{I_d}\right)$ und Reflexionsspektren von drei CdS-Kristallen verschiedener Dicke bei der Temperatur des flüssigen Heliums. Wir sehen ein anomales Verhalten im Gebiet der A $n = 1$, $E \perp c$ -Linie, die darin besteht, daß die αd -Werte verschiedener Kristalle nahezu zusammenfallen (der dickste Kristall besitzt sogar den kleinsten αd -Wert), obwohl die Dicke der Kristalle

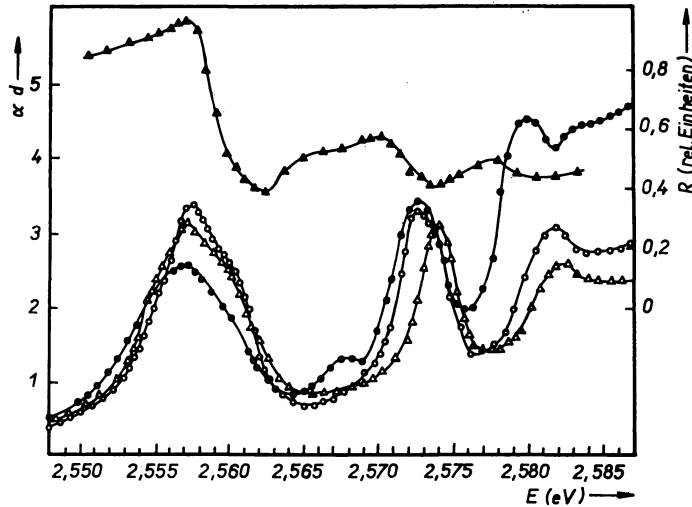


Fig. 6. Transmission und Reflexion verschieden dicker CdS-Einkristalle bei 4,2 °K; $E \perp c$ $\blacktriangle \blacktriangle \blacktriangle$ Reflexion, $d = 6,4 \cdot 10^{-5}$ cm; $\bullet \bullet \bullet$ Transmission, $d = 6,4 \cdot 10^{-5}$ cm; $\circ \circ \circ$ $d = 3,5 \cdot 10^{-5}$ cm; $\triangle \triangle \triangle$ $d = 3,0 \cdot 10^{-5}$ cm

unterschiedlich ist. Das bedeutet, daß im Bereich der A-Linie die Absorptionskonstante α von der Dicke abhängt, und zwar in der Weise, daß die Durchlässigkeit verschieden dicker Kristalle gleich ist.

Dieser Effekt ist weniger stark ausgeprägt für die Linie B $n = 1$ und verschwindet vollständig im Bereich höherer Exzitonenübergänge, ähnlich dem Effekt der Abhängigkeit der Fläche unter den Absorptionskurven von der Temperatur.

Die in den Figuren 4 bis 6 zusammengefaßten experimentellen Ergebnisse lassen sich nicht mehr mit der in 3.1 am Beispiel des CdSe dargestellten Modellvorstellung des Wannier- Mott'schen Exzitons mit schwacher Photon- und schwacher Phononkopplung verstehen.

Im folgenden sollen die Ergebnisse auf der Grundlage des sogenannten Polaritonmodells diskutiert werden, das von einer starken Exziton-Photon-Wechselwirkung ausgeht. Da eine quantitative Analyse der Meßergebnisse im Polaritonmodell

analog zum Modell des Wannier-Mott'schen Exzitons außerordentlich kompliziert ist und zudem zur Zeit noch prinzipielle Schwierigkeiten enthält, beschränkt sich die Diskussion im wesentlichen auf qualitative Aussagen.

Die Polariton-Vorstellung geht auf Pekar zurück (Theorie des „Lichtexzitons“ [8]) und wurde in der Folgezeit vor allem von Hopfield [9] weiterentwickelt. Der Grundgedanke besteht darin, daß die Wechselwirkung zwischen Exzitonen als

Zweiteilchenanregungen des Viel-elektronensystems und den Photonen so stark ist, daß bereits bei der Bestimmung des Energiespektrums das elektromagnetische Strahlungsfeld berücksichtigt werden muß. Es ist notwendig, „gemischte“ Anregungen zu suchen, die sowohl der Schrödingergleichung als auch den Maxwell'schen Gleichungen genügen.

In letzter Zeit untersuchte Stolz [10] das Exzitonproblem mit Vielteilchen-Methoden. Er fand, daß tatsächlich die Polaritonen die wahren exzitonischen Elementaranregungen des Kristalls sind, die sich jedoch in der die optischen Kristalleigenschaften bestimmenden Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(\omega)$ nicht bemerkbar machen, dagegen als Pole von $1/\epsilon(\omega)$ in Erscheinung treten. Die Pole von $\epsilon(\omega)$ sind durch die Energie-Eigenwerte des Wannier-Mott'schen Exzitons bestimmt. Der Schluß, daß damit Polaritoneneffekte durch die Untersuchung optischer Kristalleigenschaften nicht fest-

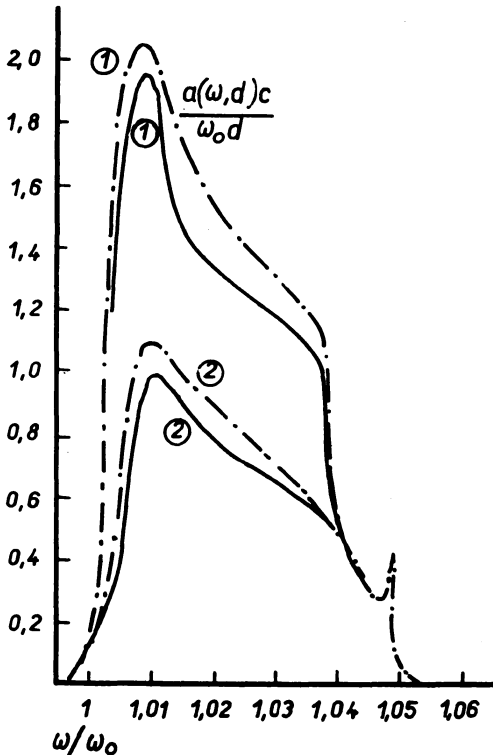


Fig. 7. Berechnete Transmissionskurven [11] einer planparallelen Platte der Dicke d zwischen ω_0 und ω_1 .
 ① $x = d\omega_0/c = 87,5$; ② $x = 35,0$ - - - - - spiegelnde Randbedingung, ——— Pekar'sche Randbedingung

gestellt werden können, ist jedoch falsch, da sich die Aussage von Stolz auf ein unendlich ausgedehntes Medium bezieht, die Messungen jedoch immer an Proben definierter geometrischer Verhältnisse (Halbraum, planparallele Platte u. a.) durchgeführt werden. Die Optik begrenzter Media, die üblicherweise mit Hilfe der Fresnell'schen Gleichungen auf den Fall unendlicher Media zurückgeführt wird, erhält im Polaritonmodell eine besondere Bedeutung, da diese Reduktion allgemein nicht mehr möglich ist. Durch das Auftreten zusätzlicher Wellen sind zusätzliche Randbedingungen notwendig, um die Felder im Innern der Kristalle eindeutig festzulegen.

In Figur 7 sind Transmissionskurven angegeben, die von Osaka et al. [11] auf der Grundlage des Polaritonmodells für eine planparallele Platte berechnet wurden. Obwohl die benutzten Parameter sich stark von den entsprechenden Parametern für CdS unterscheiden, erkennt man eine qualitative Übereinstimmung mit der in Figur 4 angegebenen Meßkurve: ein Hauptmaximum auf der niederenergetischen und eine Schulter auf der hochenergetischen Seite der Linie. Eine „Halbwertsbreite“ ist durch den Abstand $\Delta = \hbar\omega_1 - \hbar\omega_0$ ($\hbar\omega_1, \hbar\omega_0$ – Energien des longitudinalen bzw. transversalen Exzitons) bestimmt.

Mit Hilfe der bei höheren Temperaturen bestimmten Oszillatorstärke für diese Linie läßt sich Δ berechnen zu $\approx 2,5$ meV, ein Wert, der mit dem experimentellen Wert von ≈ 2 meV (vgl. Fig. 4) recht gut übereinstimmt.

Andererseits ist es nicht möglich, die gemessene Breite von ≈ 2 meV durch Exziton-Phonon-Wechselwirkung zu erklären. Rechnungen von Segall und Mahan [2] ergaben für den Fall akustischer Phononen (die bei 4,2 °K nur noch in Frage kommen) die Größenordnung $\hbar\Gamma \approx 10^{-4}$ eV.

Die in Fig. 5 sehr deutlich dargelegte Abnahme der Flächen unter den Absorptionskurven bei sehr tiefen Temperaturen, formal eine Temperaturabhängigkeit der Oszillatorstärken und somit im Modell des Wannier-Mott'schen Exzitons völlig unverständlich, findet im Polaritonmodell eine sehr plausible qualitative Erklärung. Um eine Absorption des Photons im Kristall zu bekommen (im Sinne einer Dissipation der Photonenenergie) ist es notwendig, daß das Polariton, das durch das äußere Lichtquant angeregt wurde, aus dem primären „photonenhaften“ Zustand in einen „exzitonenhaften“ Zustand gestreut wird, da allein die letzteren mit Phononen-Zuständen koppeln, die für die Energiedissipation verantwortlich sind. Wird das Polariton im tiefsten Zweig ($A n = 1, E \perp c$) erzeugt, ist dieser Prozeß nur unter Absorption von Phononen möglich. Da bei sehr tiefen Temperaturen für diesen Prozeß nur akustische Phononen sehr geringer Energie in Frage kommen, nimmt die Streuwahrscheinlichkeit bei tiefen Temperaturen ab und somit die Lebensdauer der Polaritonen zu, so daß Polaritoneneffekte bei tieferen Temperaturen immer ausgeprägter werden.

Diese Vorstellung erklärt auch zwanglos den experimentellen Tatbestand, daß der Effekt der temperaturabhängigen „Oszillatorstärken“ geringer wird, je hochenergetischer der untersuchte Exzitonenzustand liegt. In diesen Fällen sind Übergänge in „exzitonenhafte“ Zustände möglich, ohne daß eine Mindest-Phononenenergie aufgebracht werden muß. Diese Übergänge sind somit auch bei hinreichend tiefen Temperaturen möglich. Speziell ist das C-Exziton durch die Entartung mit den Kontinuumszuständen des A- und B-Exzitons so instabil, daß keine Polariton-Effekte zu bemerken sind.

Der Effekt der Dickenabhängigkeit der Absorptionskonstante (Fig. 6) zeigt deutlich, daß die üblicherweise definierten optischen Konstanten im Polariton-Modell ihren Sinn verlieren. Es ist notwendig, direkt auf die Meßgrößen Transmission, Reflexion zurückzugehen. Daß unterschiedlich dicke Kristalle dieselbe Transmission

zeigen, ist dann offenbar ein Effekt, der durch die große Lebensdauer, d. h. geringere Dämpfung der Polaritonen bei tiefen Temperaturen zu verstehen ist. Für die Annahme spricht auch, daß bei Verringerung der Polaritonenlebensdauer (durch Temperaturerhöhung, aber auch durch Anregung höherer Zustände) der Effekt der Dickenabhängigkeit verschwindet.

Die Aussage, daß bei hinreichend tiefen Temperaturen in den optischen Eigenschaften von CdS Polariton-Effekte wesentlich werden, die in der vorliegenden Arbeit vor allem durch Transmissionsmessungen gewonnen wurde, ist in guter Übereinstimmung mit neuen Ergebnissen von Permogorov et al. [12] zur Resonanz-Emission des A-Exzitons im CdS.

3.3. Exziton-Exziton-Wechselwirkung

Bei den in 3.1 und 3.2 diskutierten Wechselwirkungsprozessen erfolgte die Beschreibung des Exzitonensystems in der Ein-Exzitonen-Näherung. Wechselwirkungsprozesse der Exzitonen untereinander wurden also völlig vernachlässigt. Diese bei geringen Exzitonenkonzentrationen durchaus erfüllte Annahme ist bei hohen Konzentrationen, wie sie durch Laser oder Elektronenstrahlanregung der Halbleiter ohne Schwierigkeiten erreichbar sind, nicht mehr erfüllt. Die Wechselwirkungsprozesse im Viel-Exzitonensystem, die zu neuen Quasiteilchen (Exzitonmolekülen) oder auch Phasenübergängen (Elektron-Loch-Tropfen) führen können, verändern auch die optischen Kristalleigenschaften in charakteristischer Weise. Im besonderen werden im Emissionsspektrum der Proben neue Emissionslinien beobachtet, die mit dem strahlenden Zerfall bei hohen Exzitonendichten entstandener kurzlebiger Elementaranregungen im Zusammenhang stehen.

Bei der weitaus größten Zahl der experimentellen Untersuchungen von Exzitoneneffekten bei hohen Anregungsdichten erfolgte die Erzeugung der Exzitonen durch Laser bzw. Elektronenstrahlen, d. h. durch eine sehr intensive Anregung, die, um Kristallzerstörungen zu vermeiden, in Form sehr kurzer Impulse auf die Meßproben gegeben wurde. Der Nachteil dieser Anregungsart besteht darin, daß sich im allgemeinen keine stationären Verhältnisse ausbilden. Im zeitlichen Verlauf während und nach Ende des Anregungsimpulses spielen sich zahlreiche Reaktionsprozesse zwischen neu entstehenden und zerfallenden Elementaranregungen ab, die nur durch zeitaufgelöste Spektren genauer analysiert werden können.

In der vorliegenden Arbeit wird über experimentelle Ergebnisse zur Emission von CdS-Einkristallen bei hohen Anregungsdichten und tiefen Temperaturen im Gebiet der Grundgitterabsorptionskante berichtet, die stationär mit einer Quecksilberhöchstdrucklampe angeregt wurde. Das Problem, die für Exziton-Exziton-Wechselwirkungsprozesse notwendigen hohen Exzitonendichten zu schaffen, wurde durch Benutzung von Proben extrem geringer Dicke (der Größenordnung der Eindringtiefe des Lichtes) sowie sehr großer Reinheit (keine Bound-Exzitonenemission bei tiefen Temperaturen) realisiert.

In Fig. 8 sind die Emissionsspektren eines CdS-Kristalls bei 77 °K für die

Polarisation $E \perp c$ und $E \parallel c$ dargestellt. Man sieht das bekannte Bild der Exzitonenemission: die Resonanzlinien $A n = 1$ und $B n = 1$ sowie den Ein- und Zwei-Phonon-Satelliten des A-Exzitons. (Die Kurven sind nicht bezüglich der Reabsorption korrigiert.) Emissionen in anderen Spektralbereichen wurden nicht beobachtet. Dieses Verhalten ist für alle untersuchten Proben charakteristisch.

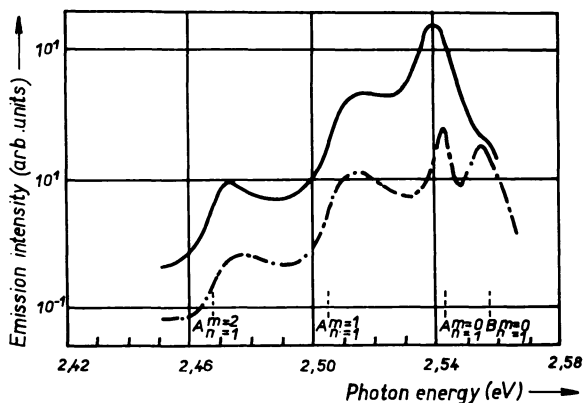


Fig. 8. Spektrale Verteilung der Emission bei 77 °K, — $E \perp c$; - - - $E \parallel c$

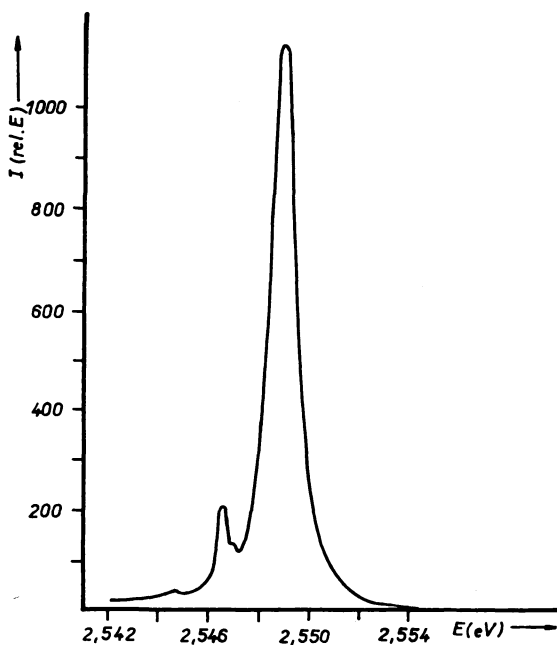


Fig. 9. Spektrale Verteilung der Emission bei 4,2 °K, $E \perp c$

Bei Abkühlung auf 4,2 bzw. 1,6 °K verändert sich die spektrale Verteilung der Emission zu einer Form, wie sie in Fig. 9 dargestellt ist. Man beobachtet eine ausgeprägte schmale Emissionslinie (Halbwertsbreite $\approx 1,5$ meV) mit einem Maximum bei 2,5490 eV, ein schwaches Zusatz-Maximum bei 2,5469 eV und einen wenig strukturierten monotonen Abfall (in Fig. 10 hervorgehoben dargestellt) zum langwelligigen Teil des Spektrums. Kurzwellig vom Maximum konnten bei einigen Proben die bekannten Linien der Emission freier Exzitonen nachgewiesen werden. Bei Proben, die gut planparallele Flächen besaßen, erhielt die Emission eine zusätzliche Strukturierung (vgl. Fig. 10), die sich jedoch nur auf die Hauptlinie erstreckte.

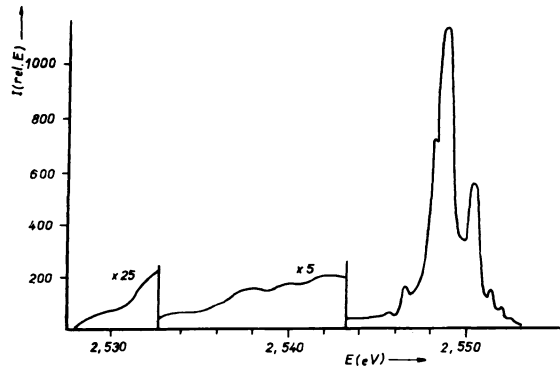


Fig. 10. Spektrale Verteilung der Emission einer gut planparallelen Probe bei 4,2 °K, $E \perp c$

Die in Fig. 9 (bzw. Fig. 10) dargestellte spektrale Verteilung der Emission wurde an *allen* untersuchten extrem dünnen Proben (15 Proben) beobachtet. Bei dickeren Proben trat unter denselben Anregungsbedingungen das Hauptmaximum nicht in Erscheinung. Demgegenüber wurden die bekannten Banden freier und gebundener Exzitonen beobachtet.

Untersuchungen zur Abhängigkeit der Linienform der Hauptlinie von der Anregungsintensität (Fig. 11) ergaben keine Veränderungen der Linienform. Fig. 12 zeigt die Abhängigkeit der Gesamtemission von der Anregungsintensität. Bei kleineren Intensitäten ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang, bei hohen Intensitäten ein quadratischer.

Bei Erhöhung der Temperatur der Proben über 4,2 °K tritt eine starke Abnahme der Intensität der Hauptlinie auf. Demgegenüber steigt die Emission im Gebiet der Emission freier Exzitonen an. Die letzte Tatsache wird besonders deutlich an der Fig. 13, die Emissionskurven bei verschiedenen Temperaturen zeigt, normiert auf das Maximum der Hauptlinie.

Bei der Diskussion der Hauptlinie müssen wir davon ausgehen, daß das Maximum dieser Linie deutlich (3,4 meV) unterhalb der Energie freier Exzitonen $[A(T_0)]$, die sowohl durch Absorptions- als auch Emissionsmessungen an ein und

denselben Proben bestimmt wurden, liegt. Das bedeutet, diese Linie als Emissionslinie eines Bound-Exzitons zu interpretieren oder Exziton-Exziton-Wechselwirkungsprozesse dafür verantwortlich zu machen.

Die erste Deutungsmöglichkeit erscheint unwahrscheinlich: 1. Alle 15 untersuchten extrem dünnen Proben zeigen dasselbe Spektrum. 2. Aus der Literatur ist

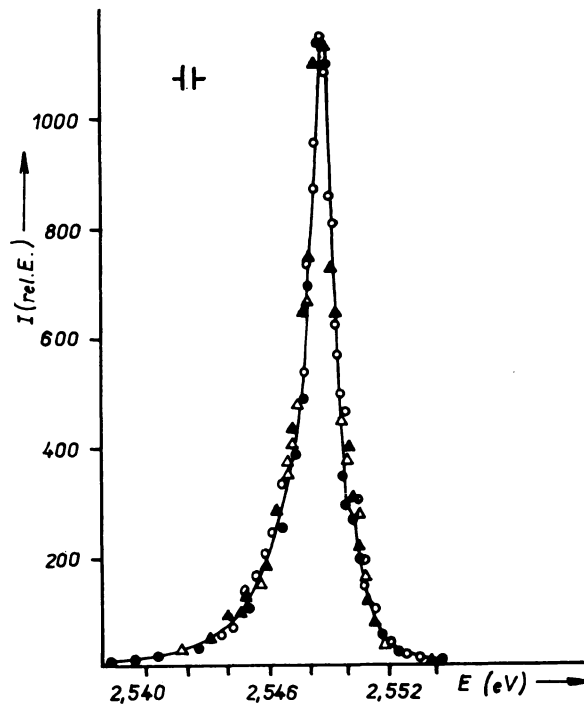


Fig. 11. Spektrale Verteilung der Emission bei verschiedenen Anregungsintensitäten (normiert), $T = 4,2 \text{ }^\circ\text{K}$, $E \perp c$. ● ● ● 100 % J_0 , ○ ○ ○ 54,3 % J_0 , ▲ ▲ ▲ 17,3 % J_0 , △ △ △ 5,1 % J_0

bisher kein Bound-Exziton mit einer Energie von 2,5490 eV bekannt, obwohl für diesen Energiebereich schon zahlreiche Messungen vorliegen. 3. Bekannte Bound-Exzitonlinien wurden überhaupt nicht oder nur mit geringer Intensität (wenn man das Maximum bei 2,5469 eV der I_2 -Linie zuschreibt) nachgewiesen. 4. Dickere Proben, die offenbar wesentlich geringere Exzitonkonzentrationen, dagegen aber eine größere Zahl von Verunreinigungen besaßen, zeigten die Hauptlinie nicht.

Geht man bei der Interpretation der Hauptlinie von Exziton-Exziton-Wechselwirkungsprozessen aus, so bestehen prinzipiell verschiedene Möglichkeiten der Wechselwirkung, die letztlich die Emission verursachen können. Die für II-VI-Verbindungen von verschiedenen Autoren [13, 14] eindeutig nachgewiesenen unelastischen Stoßprozesse von Exzitonen bei hohen Anregungsdichten kommen sehr wahrscheinlich als Interpretationsmöglichkeit nicht in Frage, da, abgesehen von

der unterschiedlichen energetischen Lage sowie der geringen Halbwertsbreite der Hauptlinie, die Emission freier Exzitonen nur mit sehr geringer Intensität beobachtet wurde.

Als wahrscheinlichste Deutungsmöglichkeit nehmen wir an, daß die Linie durch

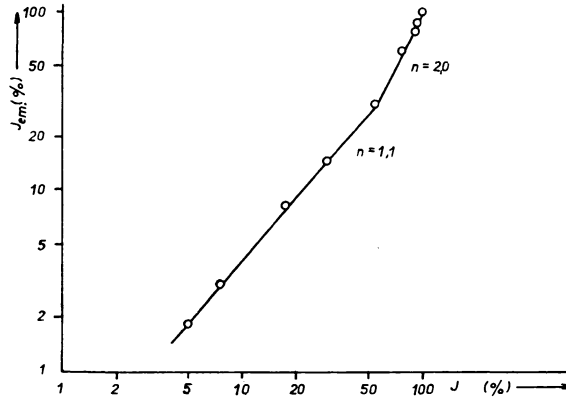


Fig. 12. Gesamtemission als Funktion der Anregungsintensität; $T = 4,2^\circ\text{K}$, $E \perp c$

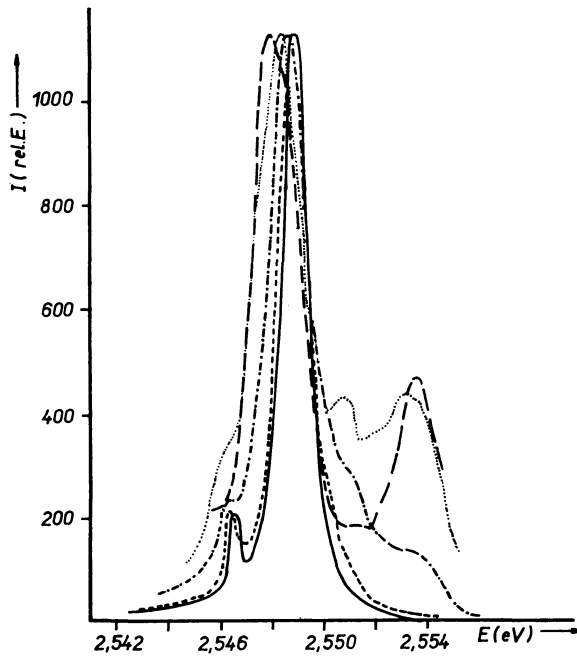


Fig. 13. Temperaturabhängigkeit der Emission (auf die Hauptlinie normiert); $E \perp c$. ——— $4,2^\circ\text{K}$,
 - - - $\approx 12^\circ\text{K}$, - - $\approx 25^\circ\text{K}$, $\approx 37^\circ\text{K}$, - · - $\approx 50^\circ\text{K}$

den strahlenden Zerfall von Exzitonenmolekülen verursacht ist, die sich bei tiefen Temperaturen und hohen Anregungsdichten aus Exzitonen bilden. Der Zerfall des Moleküls erfolgt in der Weise, daß ein konstituierendes Exziton in den $1s$ -Zustand übergeht, das zweite unter Aussendung eines Lichtquants annihiliert. Das bedeutet, daß die durch diesen Emissionsprozeß entstehende Emissionsbande um den Wert der Bindungsenergie des Exzitonenmoleküls niederenergetischer liegt als die Emissionsbande des freien Exzitons. Als experimentellen Wert erhält man aus der vorliegenden Arbeit $E_b = 3,4$ meV (bezogen auf das $A(\Gamma_6)$ Exziton). Der nach Rechnungen von Akimoto und Hanamura [15] bestimmte theoretische Wert ergibt sich für eine gemittelte Löchermasse zu $E_b = 2,4$ meV. Die Übereinstimmung beider Werte ist durchaus befriedigend, wenn man berücksichtigt, daß bei den Rechnungen Anisotropieeffekte nicht berücksichtigt wurden.

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen zur Intensitäts- und Temperaturabhängigkeit der Emission lassen sich auf der Grundlage der Molekülvorstellung gut verstehen, wenn man annimmt, daß die Bildung von Exzitonenmolekülen sowohl aus Exzitonen in gebundenen ($1s$ -Exzitonen) als auch Kontinuumszuständen (Elektron-Loch-Paaren) erfolgt [16]. Im besonderen zeigt die beobachtete Temperaturabhängigkeit den engen wechselseitigen Zusammenhang Exziton-Exzitonenmolekül.

Die an gut planparallelen Proben beobachteten zusätzlichen Strukturen der Hauptlinie konnten unter Berücksichtigung der starken Dispersion des Brechungsindex in der Nähe der Exzitonenresonanz quantitativ als Interferenzstrukturen (Modenstrukturen) interpretiert werden. Diese Tatsache sowie die typische Form der Emissionsbande – schmale ausgeprägte Hauptlinie und ausgedehnte unstrukturierte Seitenbande im langwelligen Teil des Spektrums – legt die Vermutung nahe, daß bei sehr tiefen Temperaturen unter Umständen eine beträchtliche Zahl der Exzitonenmoleküle im kondensierten Zustand vorliegt. Beide Effekte wurden kürzlich in einer theoretischen Arbeit von Hanamura und Akimoto [17] theoretisch für ein wechselwirkendes Exzitonenmolekül-System berechnet.

Der Nachweis von Exzitonenmolekülen im CdS und SdSe wurde in jüngster Zeit von Saito und Shionoya erbracht [18]. Die beobachtete Emissionsbande liegt allerdings 2 meV langwelliger als die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Bande. Dieser Unterschied ist unter Umständen auf die unterschiedlichen Anregungsbedingungen in beiden Untersuchungen zurückzuführen.

Herrn Prof. Dr. E. Gutsche danke ich für anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise bei der Abfassung des Vortrages.

Literatur

- [1] Y. TOYOZAWA, Progr. Theor. Phys. **20**, 53 (1958); Y. Toyozawa, J. Phys. Chem. Solids **25**, 59 (1964).
- [2] B. SEGALL und G. D. MAHAN, Phys. Rev. **171**, 935 (1968).
- [3] D. PINES, in: Polarons and Excitons, Oliver and Boyd 1962 (S. 155).
- [4] B. SEGALL, in: Proceedings Internat. Conf. Phys. Semicond., Moskau 1968, Nauka, Leningrad 1968 (S. 425).

- [5] J. J. HOPFIELD, J. Phys. Chem. Solids **15**, 97 (1960).
- [6] E. GUTSCHE und E. JAHNE, phys. stat. sol. **19**, 823 (1967).
- [7] E. GUTSCHE und J. VOIGT, Internat. Conf. II-VI-Semiconducting Compounds, Benjamin, Inc., New York 1967 (S. 337). (J. Voigt und F. Spiegelberg, phys. stat. sol. **30**, 659 (1968).
- [8] S. I. PEKAR, Zh. eksp. teor. Fiz. **33**, 1022 (1957).
S. I. PEKAR, J. Phys. Chem. Solids **5**, 11 (1958).
- [9] J. J. HOPFIELD, Phys. Rev. **112**, 1555 (1958).
- [10] H. STOLZ, phys. stat. sol. **32**, 631 (1969):
H. STOLZ, phys. stat. sol. **35**, 755 (1969).
- [11] Y. OSAKA, Y. Imai und Y. Takeuti, J. Phys. Soc. Japan **24**, 236 (1968).
- [12] E. F. GROSS, S. A. PERMOGOROV, V. V. TRAVNIKOV und A. V. SELKIN, FTT **13**, 699 (1971).
- [13] C. BENOIT a la Guillaume, J. M. Dever und F. Salvan, Phys. Rev. **177**, 567 (1969).
- [14] D. MAGDE und H. MAHR, Phys. Rev. Letters **24**, 890 (1970).
- [15] O. AKIMOTO und E. HANAMURA, Solid State Comm. **10**, 253 (1972).
- [16] J. VOIGT, in Vorbereitung.
- [17] E. HANAMURA und O. AKIMOTO, Vortrag auf der Internat. Lumineszenztagung, Leningrad 1972.
- [18] H. SAITO und S. SHIONOYA, Vortrag auf der Internat. Lumineszenztagung, Leningrad 1972.