Die freie Weglänge des Exzitons im polaren Kristall

Von H. Haken

Institut für Theoretische Physik der Universität Erlangen

(Z. Naturforschg. **11 a**, 875—876 [1956]; eingegangen am 18. August 1956)

Nachdem neben den schon seit längerem von Hilsch und Pohl [1] gefundenen Exzitonenbanden bei Alkalihalogeniden vor kurzem von Hayashi [2], Gross [3] und Nikitine [4] und deren Mitarbeitern Absorptions- und neuerdings [4a] auch Emissionsspektren an weiteren Festkörpern gefunden worden sind, die optischen Übergängen des Exzitons (Elektron-Defektelektron-Paares) zugeschrieben werden können, hat die theoretische Untersuchung der Eigenschaften des Exzitons wieder ein erhöhtes Interesse gewonnen. Die bei $T = 0°$ K vorliegenden stationären Zustände des Exzitons wurden bereits in mehreren Arbeiten [5–8] untersucht. Wie sich dabei [8] zeigt, wird durch die *Wechselwirkung* von Elektron und Defektelektron mit dem optischen Zweig der *Gitterschwingungen* eine direkte Wechselwirkung zwischen den beiden Teilchen geschaffen, die in guter Näherung von der Form [9]

$$H_{\mathrm{W}}^{(2)} = (1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon)\ \{(e^2/y)\,[1 - (1/2)\ (e^{-u_1 y} + e^{-u_2 y})] - (e^2/2)\,(u_1 + u_2)\} \tag{1}$$

ist und die zu dem schon im ruhenden Gitter vorhandenen Wechselwirkungspotential $H_{\mathrm{W}}^{(1)} \approx - e^2/(\varepsilon_\infty\, y)$ hinzutritt. (ε statische Dielektrizitätskonstante, $\varepsilon_\infty^{1/2}$ Brechungsindex, y Teilchenabstand, $u_i = (2\, m_i\, \omega/\hbar)^{1/2}$, ω Frequenz der optischen, longitudinalen Gitterschwingungen, m_i scheinbare Masse von Elektron bzw. Defektelektron im ruhenden Gitter.)

Bei von $T = 0°$ K verschiedenen Temperaturen sind noch „freie" Quanten der Gitterschwingungen vorhanden, die eine Streuung des Exzitons und somit seine *endliche* freie Weglänge hervorrufen. Zu deren Berechnung [10] gehen wir von der folgenden Schrödinger-Gleichung des Exzitons aus, die wir in der Schwerpunktskoordinate $\mathfrak{R}$ und der Relativkoordinate $\mathfrak{y}$ des Exzitons schreiben:

$$i\,\hbar\,\dot{\psi} = \Big(- \frac{\hbar^2}{2\,M}\,\Delta_{\mathfrak{y}} - \frac{\hbar^2}{2\,M'}\,\Delta_{\mathfrak{R}} + \hbar\,\omega\,\Sigma\, b_{\mathfrak{w}}^{+}\, b_{\mathfrak{w}} + \Sigma (V_{\mathfrak{w}}\,(\mathfrak{y})\ b_{\mathfrak{w}}\, e^{i\mathfrak{w}\mathfrak{R}} + V_{\mathfrak{w}}^{*}\,(\mathfrak{y})\ b_{\mathfrak{w}}^{+}\, e^{-i\,\mathfrak{w}\,\mathfrak{R}}) \Big)\,\psi . \tag{2}$$

Darin bedeuten:

$$M = m_1 + m_2\,, \quad 1/M' = 1/m_1 + 1/m_2\,,$$

$$V_{\mathfrak{w}} = \gamma_{\mathfrak{w}}\ (e^{i\,\mathfrak{w}\,\mu_2\,\mathfrak{y}} - e^{-i\,\mathfrak{w}\,\mu_1\,\mathfrak{y}}),$$

$$\gamma_{\mathfrak{w}} = - \frac{\hbar\,\omega\, i}{w}\ \frac{1}{(2\,M\,\omega/\hbar)^{1/4}}\ (4\,\pi\,\alpha)^{1/2},$$

$$\mu_i = \frac{m_i}{M}\,, \qquad \alpha = \left(\frac{M\,e^4}{2\,\omega}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) \hbar^{-3/2},$$

Grundgebiet $V = 1$ gewählt.

Wir beschränken uns im folgenden auf *kleine* Exzitonenradien ($r_0 < u_i^{-1}$). In diesem Falle stellt der von Meyer [7] benutzte Ansatz

$$(\pi\, r_0^3)^{-1/2}\, e^{-y/r_0}\, f(\mathfrak{R}, b^+), \tag{3}$$

bei dem also die Relativkoordinate $\mathfrak{y}$ absepariert wird, für die Wellenfunktion des Exzitonengrundzustandes eine gute Näherung dar. Da für $r_0 < u_i^{-1}$ das zusätzliche Wechselwirkungspotential $H_{\mathrm{W}}^{(2)}$ näherungsweise verschwindet und daher nur das Anziehungspotential $H_{\mathrm{W}}^{(1)}$ wirksam ist, dürfen wir in (3) $r_0 = \varepsilon_\infty\, \hbar^2/M'\, e^2$ wählen. Den Ansatz (3) können wir auch zur Behandlung der Streuung des Exzitons an angeregten Gitterschwingungen heranziehen, wenn wir von einer inneren Anregung des Exzitons infolge der Zusammenstöße mit den Gitterwellen absehen, was bei kleinen Exzitonenradien und der damit verbundenen großen Bindungsenergie des Exzitons eine brauchbare Näherung darstellt (siehe hierzu auch [10]). Gehen wir mit diesem Ansatz in die Schrödinger-Gleichung (2) ein, multiplizieren von links mit $(\pi\, r_0^3)^{-1/2}\, e^{-y/r_0}$ und integrieren über die Relativkoordinate $\mathfrak{y}$, so erhalten wir für $f(\mathfrak{R}, b^+)$ eine ganz ähnliche Gleichung wie (2), bei der an die Stelle des Operators $(-\hbar^2/2\,M')\,\Delta_{\mathfrak{y}}$ eine Konstante tritt, während die Ausdrücke $V_{\mathfrak{w}}\,(\mathfrak{y})$ in (2) durch

$$V_{\mathfrak{w}} = \gamma_{\mathfrak{w}}\ ([1 + (r_0\, w\, \mu_2/2)^2]^{-2} - [1 + (r_0\, w\, \mu_1/2)^2]^{-2})$$

ersetzt sind. Diese neue Gleichung unterscheidet sich von der bekannten Gleichung des Polarons [11] lediglich in der $\mathfrak{w}$-Abhängigkeit von $V_{\mathfrak{w}}$.

Bei *tiefen* Temperaturen ($T < \Theta$, Θ Debye-Temperatur), wie sie in der vorliegenden Note behandelt

[1] R. Hilsch u. R. W. Pohl, Z. Phys. **59**, 812 [1930].

[2] Masakazu Hayashi, J. Fac. Sc. Hokkaido Univ. **II**, 4 [1952]; Masakazu Hayashi u. Kiichiro Katsuki, J. Phys. Soc. Japan **7**, 599 [1952].

[3] E. F. Gross u. N. A. Karryeff, Dokl. Akad. Nauk USSR **84**, 471 [1952] und weitere Arbeiten.

[4] S. Nikitine, G. Penny u. M. Sieskind, C. R. Acad. Sci., Paris **238**, 67 [1954] und weitere zahlreiche Veröffentlichungen.

[4a] S. Nikitine, private Mitteilung.

[5] J. Frenkel, Phys. Rev. **37**, 17, 1276 [1931]; G. H. Wannier, Phys. Rev. **52**, 191 [1937]; N. F. Mott u. R. W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals (Oxford); R. Peierls, Ann. Phys. **13**, 905 [1932].

[6] I. M. Dykman u. S. J. Pekar, Dokl. Akad. Nauk USSR **83**, 825 [1952].

[7] H. J. G. Meyer, Physica **22**, 109 [1956].

[8] H. Haken, Nuovo Cim. **X**, **3**, 1230 [1956]; Z. Phys., im Druck.

[9] Bei schwacher bis mittelstarker Kopplung zwischen den Teilchen und den optischen Gitterschwingungen. In (1) ist die Selbstenergie der Teilchen mit erfaßt.

[10] Eine Berechnung der freien Weglänge des Exzitons im *nichtpolaren* („Atom"-) Kristall geben A. I. Anselm u. J. A. Firsov, J. exp. theor. Phys. **28**, 151 [1955]. (Englische Übersetzung in Soviet Physics **1**, 139 [1955].)

[11] Siehe hierzu die zusammenfassenden Berichte von H. Fröhlich, Adv. Physics **3**, 325 [1954]; H. Haken, Bericht in Halbleiterprobleme **II**, herausgegeben von W. Schottky, Vieweg, Braunschweig 1955.

werden sollen, genügt es bekanntlich nicht[11], die Streuung des Polarons (und hier die des Exzitons) mit der Störungstheorie 1. Ordnung zu berechnen (wie dies etwa in der Leitfähigkeitstheorie der Metalle üblich ist), da wegen der endlichen Anregungsenergie $\hbar\,\omega$ der optischen Gitterquanten beim Einzelstoß Energie- und Impulssatz nicht gleichzeitig erfüllbar sind. (Ferner macht die starke Kopplung zwischen Gitterschwingungen und Teilchen die Anwendbarkeit der Störungstheorie überhaupt fraglich.) Wir benutzten daher den für die Berechnung der Polaronenbeweglichkeit von Low und Pines[12] entwickelten Formalismus. Die Übertragung auf den vorliegenden Fall bereitet keine Schwierigkeiten und ergibt zunächst für die freie Flugzeit τ des Exzitons

$$\frac{1}{\tau}=e^{-\hbar\,\omega/k\,T}\left(\frac{M^*}{M}\right)^2\frac{2\,\alpha\,\omega}{g(\alpha,\mu_i,r_0)}\left\{[1+(r_0\,w_0\,\mu_2/2)^2]^{-2}-[1+(r_0\,w_0\,\mu_1/2)^2]^{-2}\right\}^2.$$

Darin ist M die effektive Gesamtmasse des Exzitons im *ruhenden*, M^* die im *schwingenden* Gitter. $g(\alpha,\mu_i,r_0)$ ist gleich 1 für $\alpha=0$ und hängt nur sehr schwach von α ab. w_0 ist näherungsweise durch $(2\,M\,\omega/\hbar)^{1/2}$ gegeben. — Die freie Weglänge erhalten wir dann sofort aus der Beziehung $l=v\,\tau$, wo v die Geschwindigkeit des Exzitons ist.

Bei gleichen scheinbaren Massen von Elektron und Defektelektron wird die freie Weglänge unendlich, da das Exziton für die Polarisationswellen, wie schon Meyer[7] hervorhob, dann als elektrisch neutral erscheint (wenigstens bei den hier betrachteten kleinen Bahnradien). Vor allem in diesem Grenzfall wird es notwendig sein, auch die Streuung des Exzitons an den akustischen Gitterschwingungen zu berücksichtigen, was ohne weiteres (s. z. B. Anm. [10]) mit Hilfe der Störungstheorie 1. Ordnung durchgeführt werden kann.

[12] F. E. Low u. D. Pines, Phys. Rev. **98**, 414 [1955].

Anomaly of Carrier Lifetime in Germanium Bicrystals

By H. F. Mataré and B. Reed

Research Laboratory, Tung-Sol Electric, Inc.
Bloomfield, New Jersey, USA

(Z. Naturforschg. **11 a**, 876—878 [1956]; eingeg. am 10. September 1956)

Lifetime of minority carriers is known to be strongly structure-sensitive. Especially dislocations in or near the edge orientation may act as recombination centers when the acceptor levels of the dangling bonds are filled.

Recombination at lineage boundaries where the angle of misfit between the grains is about a minute of an arc has been measured already by the ΔX-method (Morton-Haynes Method[1]). The change in slope of the potential versus X-Curve indicated a higher recombination rate at the lineage boundary. A very different behavior is found for medium angle grain boundaries where the angle of misfit lies between 1° and 25°. Such bicrystals have been grown in this laboratory using the double seed method and their electrical effects have been described by one of us[2]. The crystals were grown from normal N-type zone purified, antimony-doped germanium (1 to 5 Ohm · cm). Both bicrystal sides showed normal to high lifetime values and a rather perfect structure (etch pit density 10^4 to $10^5\,cm^{-2}$). A microphotograph of a typical bicrystal surface, preferentially etched, is shown in Fig. 1 * (Bicrystal 20° tilt-angle, twist and rotation zero, 1600×).

A special lifetime measurement set based on the Morton-Haynes method allowed taking a lifetime topography of a total crystal surface. The sample could be moved in all dimensions with micrometer drive (1/10 of a mil.). Also, the collector-whisker could be set at any point of the crystal surface. The light is injected from the top such that the observer can see light spot and collector probe and their relative position using a binocular microscope.

The measurements are sub-divided into three major groups:

A) Measurements with light line source on the monocrystal sides (line width 4 mils).

B) Measurements with a light line source moving perpendicularly across the grain-boundary interface.

C) Measurements with a point light source (diameter $\phi=10$ mils) moving perpendicularly and parallel to and in the grain-boundary line.

In addition, the influences of collector forming and collector-bias as well as grain-boundary to collector spacing were studied.

Fig. 2 shows typical results of such measurements. As is to be expected, the light intensity has a strong effect on the actual value of τ since a considerable number of shallow traps can be filled and the apparent lifetime increased by either background illumination or higher intensity of the migrating light beam. (See upper curve in Fig. 2 which shows same change in slope at the grain-boundary as found by Vogel, Read, et al.[1]). Details of the structural influence on τ are brought out, however, with a moderate light intensity. The lower curve in Fig. 2 shows a new effect which is an *increase* in the number of holes collected when the light beam crosses the grain-boundary region.

The grain-boundary tilt angle in this case is $25°\pm1/4°$. The twist and rotational angles are $0°\pm1/4°$.

Fig. 3 shows the result for a grain-boundary with a 20° tilt angle, where the effect is more striking. The maximum at the grain-boundary was also measured

[1] F. L. Vogel, W. T. Read, and L. C. Lovell, Phys. Rev. **94**, 1791 [1954].

[2] H. F. Mataré, Phys. Rev. **98**, 1179 [1955]. — Z. Naturforschg. **10 a**, 640 [1955]. — Z. Phys. **145**, 206 [1956].

* Fig. 1 on p. 878 a.