

# Observation de la recombinaison radiative dans CuCl aux basses températures et aux excitations très intenses : tentative d'interprétation faisant intervenir la décomposition de biexcitons

Autor(en): **Nikitine, S. / Mysyrowicz, A. / Grun, J.B.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **41 (1968)**

Heft 6-7

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113973>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

**Observation de la recombinaison radiative dans CuCl aux basses températures et aux excitations très intenses.  
Tentative d'interprétation faisant intervenir la décomposition de biexcitons**

par **S. Nikitine, A. Mysyrowicz et J. B. Grun**

Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide (associé au C.N.R.S.)  
Institut de Physique, Université de Strasbourg

(2 V 68)

*Résumé.* Le spectre de luminescence de CuCl aux basses températures excité avec un laser U.V. déclenché, présente un certain nombre de bandes d'émission qui n'existent pas lorsque l'excitation se fait avec une source U.V. conventionnelle. L'intensité de l'une d'entre elles, de beaucoup la plus forte, ( $\nu_B$ ) varie proportionnellement au carré de l'intensité de la lumière excitatrice. L'interprétation de cette bande est discutée. Des arguments sont avancés en faveur de l'attribution de  $\nu_B$  à la décomposition d'une molécule biexcitonique en exciton libre et photon.

### I. Introduction

Nous avons rendu compte dans plusieurs publications [1] des propriétés de la luminescence excitonique aux basses températures de plusieurs composés quand la lumière excitatrice est très intense, provenant d'un laser U.V. déclenché, de grande puissance. Nous nous proposons de décrire dans ce mémoire les propriétés de l'une des bandes d'émission observée dans ces conditions. Ces propriétés sont particulières et leur discussion nous conduit à avancer des arguments en faveur d'une interprétation faisant intervenir la formation de molécules biexcitoniques.

### II. Dispositif expérimental

Nos mesures ont porté particulièrement sur des échantillons de CuCl fondu. Ces échantillons sont très purs (10 ppm) et parfaitement transparents. Ils sont plongés dans le liquide réfrigérant, He ou N<sub>2</sub> liquides contenu dans un cryostat en silice fondu.

Le montage optique a été décrit brièvement [2] et sera décrit ailleurs en détail [3]. Il permet de concentrer sur l'échantillon la lumière des éclairs d'un laser à rubis de 50 MW, dont la fréquence est doublée par un cristal de KDP. Le laser envoie un éclair toutes les deux minutes et la luminescence est observée soit au moyen d'un spectromètre soit au moyen d'un spectrographe. Aux basses températures, quelques éclairs laser suffisent pour obtenir un spectrogramme. Il a été montré [1] que les spectres de luminescence de CuCl restent inchangés après les éclairs laser, si ceux-ci sont peu nombreux. Le montage permet de substituer à l'éclairement laser, un éclairement conventionnel (lampe SP 500 + filtre). Cette excitation et celle obtenue avec la fréquence doublée du laser, produit une excitation dans l'absorption continue, c'est-à-dire correspond à des transitions de bande à bande ( $\simeq 28800 \text{ cm}^{-1}$ ).

### III. Luminescence conventionnelle

Les propriétés de l'absorption et de la luminescence de CuCl excité par une source conventionnelle (SP 500 + filtre) ont été décrites précédemment [4]. Elle présente une structure de «raies» ou bandes étroites. Aux très basses températures le spectre d'émission est composé d'un assez grand nombre de raies dont certaines ne sont pas toujours reproductibles. Le spectre est dominé toutefois par quelques bandes intenses. Un premier groupe de raies n'apparaît pas dans tous les échantillons et est caractérisé par une raie  $\nu_1$  qui est fortement stimulée par le champ magnétique. Elle a été attribuée à des transitions excitoniques défendues. Un deuxième groupe de raies est caractérisé par les raies  $\nu_2$  et  $\nu'_2$  qui sont accompagnées par des raies plus faibles. On admet que ces raies sont dues à l'émission simultanée d'un photon et d'un phonon :

$$h\nu_2 = E_0 - E_{LO}; \quad h\nu'_2 = E_0 - E_{TO}$$

où  $E_0$  est le niveau excitonique  $n = 1$  de la série fine (le plus bas),  $E_{LO}$  l'énergie du phonon longitudinal optique, et  $E_{TO}$  l'énergie du phonon transversal optique.

Toutefois à  $\nu_2$  se superpose une raie d'émission observable également par absorption dans des cristaux épais. Elle est attribuée à la formation d'un complexe accepteur-exciton [5].

La raie de résonance  $\nu_0$  est faible aux très basses températures. Mais elle devient prédominante à 77°K. Elle est renversée à cause de la réabsorption de la raie excitonique (Fig. 2a).

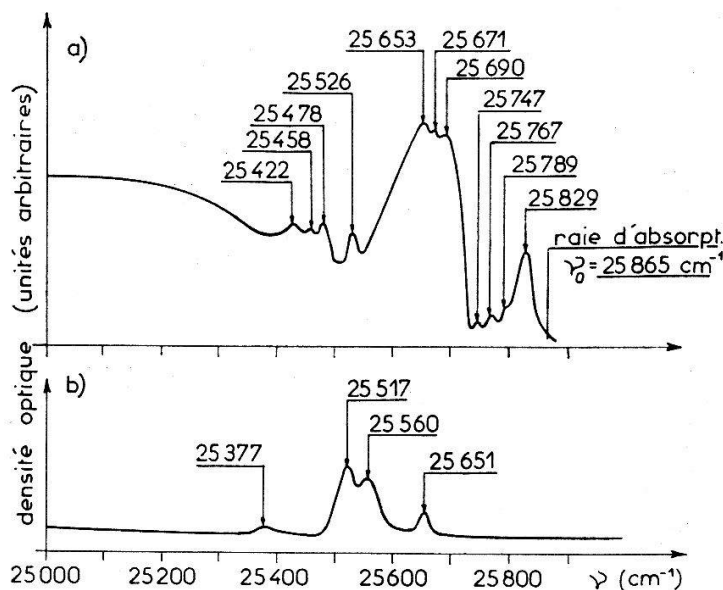


Figure 1

Spectre d'émission de CuCl à 4,2°K.

a) excitation par une faible intensité lumineuse, b) excitation par une très forte intensité lumineuse.

La position des raies spectrales varie avec la température parallèlement à la variation de la position de  $\nu_0$ . La position des raies les plus importantes en fonction de la température est donnée dans le tableau suivant. Nous y avons ajouté la raie  $\nu_B$ , étudiée plus loin, qui apparaît aux très fortes intensités d'éclairement. En plus de ces

Tableau

	$\nu_0$	$\nu_2$	$\nu_B$	$\nu_0 - \nu_B$
4,2 °K	25865 cm <sup>-1</sup>	25650 cm <sup>-1</sup>	25517 cm <sup>-1</sup>	348 cm <sup>-1</sup>
63 °K	25970	25750	25615	355
77 °K	26008	25790	25642	366
				$\Delta\bar{\nu} = 356 \text{ cm}^{-1}$

raies, on observe un autre groupe peu reproductible qui est désigné sous la dénomination  $\nu_3$ , raie caractéristique de ce groupe. Ces raies sont généralement faibles.

Enfin notons que l'excitation étant faite dans le domaine des transitions de bande à bande, on observe toujours le même spectre. Tous les porteurs libres, chauds, créés, sont thermalisés et ensuite une grande proportion d'entre eux forme des excitons, lesquels donnent lieu aux raies de recombinaison décrites ci-dessus.

#### IV. Luminescence à forte excitation

Cette luminescence est très différente de la luminescence conventionnelle. Elle se compose à 77 °K de la raie  $\nu_0$  et d'une nouvelle bande  $\nu_B$ . A 4,2 °K, le spectre présente une structure se séparant en un doublet,  $\nu_B$  et  $\nu'_B$  et deux raies faibles:  $\nu_2$  et une autre raie de plus faible énergie. La raie  $\nu_B$  n'est jamais observée lors d'excitations à faible intensité. Elle apparaît seulement quand l'intensité de la lumière excitatrice est très forte (Fig. 1b et 2b).

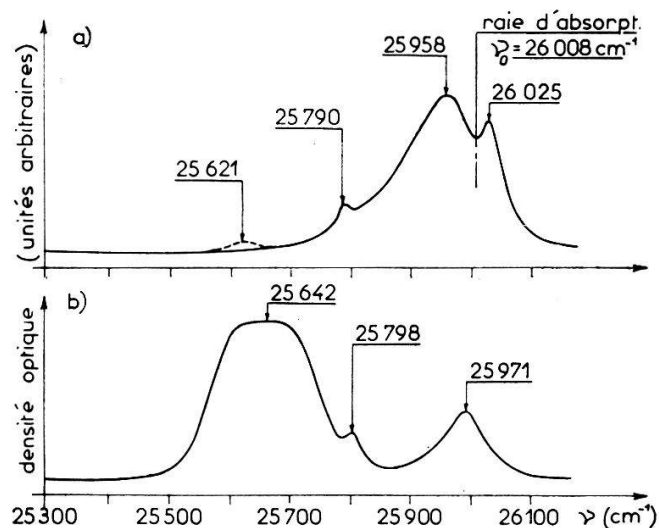


Figure 2

Spectre d'émission de CuCl à 77 °K.

a) excitation par une faible intensité lumineuse, b) excitation par une très forte intensité lumineuse.

Nous avons étudié la variation de l'intensité de  $\nu_B$  en fonction de l'intensité de la lumière excitatrice et l'avons comparée à la variation de l'intensité de la bande  $\nu_0$  avec l'intensité de la lumière excitatrice. A cet effet, nous avons réduit l'intensité des

éclairs laser avec des filtres neutres appropriés. L'intensité des bandes de luminescence est observée au moyen du dispositif spectrométrique. Les valeurs trouvées sont portées sur la Figure 3. La courbe portée en échelles logarithmiques est une droite de pente  $\alpha = 1$  pour  $\nu_0$ . Pour  $\nu_B$ , la variation donne deux droites, l'une avec une pente  $\alpha = 2$ , l'autre pour les plus fortes intensités d'excitations avec une pente  $\alpha = 1$ . Cette étude a été effectuée à 77°K de façon à pouvoir comparer la variation de l'intensité des deux bandes  $\nu_B$  et  $\nu_0$  avec l'intensité de la lumière excitatrice.

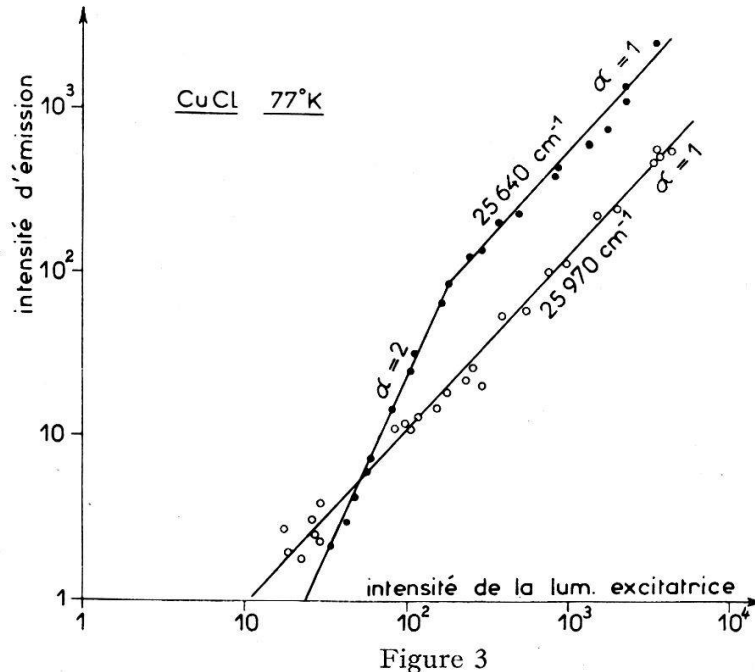


Figure 3  
Variation de l'intensité d'émission de  $\nu_0$  (25970 cm<sup>-1</sup>) et  $\nu_B$  (25640 cm<sup>-1</sup>) en fonction de l'intensité d'excitation dans CuCl à 77°K.

Une étude a été faite également à 4,2°K, pour  $\nu_B$  et  $\nu_0$ , et donne des résultats analogues [6].

### V. Tentative d'interprétation

A chaque éclair laser, avec le doubleur de fréquence, on envoie sur le cristal une densité d'énergie équivalente à 10<sup>30</sup> photons/sec cm<sup>3</sup> (en focalisant 10<sup>6</sup> watts sur 1 mm<sup>2</sup> de surface et en admettant qu'ils sont absorbés dans une couche de 10<sup>-6</sup> cm). Cet ordre de grandeur, peut-être exagéré, montre toutefois qu'un grand nombre de porteurs libres est formé dans la partie superficielle de l'échantillon. La recombinaison radiative prouve par ailleurs qu'une grande quantité de ces photoporteurs libres se recombinent en formant des excitons. Nous sommes donc amenés à admettre qu'il peut y avoir formation d'une très grande densité d'excitons dans une couche superficielle du cristal.

LAMPERT [7] a suggéré que des excitons pouvaient former des molécules excitoniques ou biexcitons. HAYNES [8] a attribué une bande de recombinaison radiative du Si, qu'il a observée, à la décomposition d'une molécule biexcitonique en porteurs libres, photon et phonon optique.

La grande concentration d'excitons qui correspond à l'apparition de la raie  $\nu_B$  rendrait plausible une interprétation faisant intervenir la formation de biexcitons. Une telle interprétation ne peut qu'être semi-quantitative. En effet, la théorie rigoureuse de la molécule biexcitonique reste à faire. Elle est assez complexe car elle doit faire intervenir deux trous et deux électrons dont le rapport des masses est quelconque et faire intervenir des constantes diélectriques corrigées dans le sens de Haken. En absence d'une telle théorie, nous sommes obligés de nous contenter d'une évaluation grossière de l'énergie de liaison de la molécule biexcitonique.

Nous allons admettre à titre de tentative, que  $\nu_B$  est émise suivant le processus suivant: Deux excitons ayant été formés à partir de porteurs libres créés par l'excitation bande à bande se combinent en formant un biexciton. Celui-ci se décompose en donnant un exciton libre et un photon  $h\nu_B$ . Ce processus est décrit par l'équation:

$$h\nu_B = E_0 - E_B - E_1 + E_2.$$

Ici,  $E_B$  est l'énergie de liaison de la molécule biexcitonique,  $E_1$  et  $E_2$  les énergies cinétiques de l'exciton libre resté, et de la molécule biexcitonique.

On peut effectuer l'évaluation de  $E_B$  de deux façons différentes:

a) soit  $E_{H_2}/E_H$  le rapport de l'énergie de liaison de la molécule d'hydrogène à l'énergie de liaison de l'atome d'hydrogène. Il est assez plausible d'admettre qu'un tel rapport transposé à l'exciton et la molécule biexcitonique reste du même ordre (pour CuCl, le rapport  $m_e^*/m_i^* \simeq 0,02$ ). Dans ces hypothèses, on trouve que  $E_B \leq 500 \text{ cm}^{-1}$ . Ce calcul est naturellement très grossier et admet en plus, que la constante diélectrique intervenant dans les deux énergies de liaison est la même, ce qui pourrait être inexacte (correction de Haken).

b) On sait que pour CuCl, le rapport des masses  $m_e^*/m_i^* \simeq 0,02$  [9]. L'énergie de liaison de la molécule biexcitonique pourrait dans ce cas particulier, être voisine de l'énergie de liaison d'un complexe donneur + exciton. Cette énergie a été calculée par MUNSCHY [10] dans différents cas et en particulier en posant  $m_e^*/m_i^*$  petit. On en déduit des valeurs de  $E_B$  variant de  $450 \text{ cm}^{-1}$  à  $220 \text{ cm}^{-1}$  suivant la valeur de la constante diélectrique que l'on fait intervenir [11]. Une valeur comprise entre  $250$  et  $380 \text{ cm}^{-1}$  paraît être raisonnable.

Or, nous avons vu que la valeur expérimentale est  $E_B = 350 \text{ cm}^{-1}$ . Notons que les valeurs trouvées dans les deux évaluations précédentes ne sont pas en désaccord avec la valeur expérimentale, compte tenu de la nature grossière des approximations faites.

La variation de l'intensité de la raie  $\nu_B$ ,  $I_B$  avec l'intensité de la lumière excitatrice  $i$  obéit à une loi:  $I_B = c^{\text{te}} i^2$  alors que l'intensité de la raie de résonance  $\nu_0$  obéit à une loi  $I_0 = c^{\text{te}} i$ . Ceci peut être compris dans notre modèle.

En effet, le nombre de photons émis est proportionnel au nombre d'excitons  $n_e$  qui lui-même est proportionnel au nombre de photons absorbés.  $I_B$  est proportionnel au nombre de biexcitons  $n_B$ , qui est proportionnel à  $n_e^2$ .

Ce mécanisme est donc en accord avec le modèle suggéré. Mais nous avons vu que pour les très grandes intensités d'excitation (Fig. 3) la droite de la variation de l'intensité de  $\nu_B$  en fonction de l'intensité excitatrice, a une pente égale à 1. Ce fait est remarquable. On peut, à première vue, suggérer plusieurs mécanismes permettant d'entrevoir une explication de ce fait, et ne pouvant intervenir qu'aux très fortes



intensités d'excitation, mais il semble difficile de se prononcer avant d'avoir évalué les ordres de grandeurs des phénomènes correspondant aux divers mécanismes suggérés<sup>1)</sup>. Les observations étant récentes, ces évaluations n'ont pas encore été faites.

## VI. Conclusion

Nous avons observé une raie de luminescence  $\nu_B$  de CuCl qui n'apparaît qu'aux très fortes intensités d'excitation. A ces intensités, une grande densité d'excitons est probable dans le cristal. Il est suggéré que  $\nu_B$  correspond à la destruction radiative d'une molécule biexcitonique se décomposant en photon et en exciton libre. La comparaison entre les propriétés observées et prévues, par des évaluations grossières dans ces hypothèses, conduit à un accord très raisonnable. Toutefois, nos évaluations sont grossières et le mécanisme d'émission de  $\nu_B$  est suggéré à titre de tentative. Si nos suggestions sont confirmées ultérieurement par des calculs plus rigoureux, la formation de biexcitons dans CuCl serait établie.

Notons que dans l'état actuel de nos connaissances, notre interprétation paraît très plausible. Elle est consistante avec la suggestion de Haynes, qui toutefois admet un autre mécanisme que le nôtre.

## Références

- [1] J. B. GRUN, A. MYSYROWICZ et S. NIKITINE, Suppl. J. Phys. 27, C2-100 (1966); A. MYSYROWICZ, R. HEIMBURGER, J. B. GRUN et S. NIKITINE, C. R. Acad. Sc. 263, 1116 (1966); J. B. GRUN, R. LEVY, A. MYSYROWICZ et S. NIKITINE, Phys. Lett. 24, 50 (1967); A. MYSYROWICZ, J. B. GRUN, F. RAGA et S. NIKITINE, Phys. Lett. 24A, 335 (1967); A. MYSYROWICZ, J. B. GRUN, A. BIVAS, R. LEVY et S. NIKITINE, Phys. Lett. 25A, 286 (1967); J. B. GRUN, A. MYSYROWICZ, F. RAGA, A. BIVAS, R. LEVY et S. NIKITINE, Phys. Stat. Sol. 22, K155 (1967); K. VACEK, A. MYSYROWICZ, R. LEVY, A. BIVAS et S. NIKITINE, Phys. Stat. Sol. (à paraître); S. NIKITINE, J. Chim. Phys. 55, 661 (1958).
- [2] A. MYSYROWICZ, J. B. GRUN, A. BIVAS et R. LEVY, J. Phys. 28, C3-174 (1967).
- [3] A. MYSYROWICZ, Thèse Université de Strasbourg, 1968.
- [4] S. NIKITINE et J. RINGEISSEN, J. Phys. Rad. 26, 171 (1965).
- [5] M. CERTIER, C. WECKER et S. NIKITINE, C. R. Acad. Sci. (à paraître).
- [6] A. MYSYROWICZ, J. B. GRUN, R. LEVY, A. BIVAS et S. NIKITINE, Phys. Lett. (sous presse).
- [7] M. A. LAMPERT, Phys. Rev. Lett. 1, 450 (1958).
- [8] J. R. HAYNES, Phys. Rev. Lett. 17, 860 (1966).
- [9] K. SONG, Thèse, Université de Strasbourg (1967); J. Phys. 28 C3-43 (1967).
- [10] G. MUNSCHY, J. Phys. 28, 307 (1967).
- [11] S. NIKITINE, G. MUNSCHY, J. RINGEISSEN, M. KIRCH, J. Phys. 28, C3-120 (1967).
- [12] R. S. KNOX, A. MYSYROWICZ et S. NIKITINE (à paraître).

<sup>1)</sup> Note ajoutée à la correction: L'étude théorique de la cinétique de la luminescence du processus suggéré a été faite et sera publiée sous peu [12]. Elle est en accord avec l'expérience.