

Etude des spectres excitoniques de CuCl et CuI : influence du champ magnétique et des pressions

Tony Sauder

▶ **To cite this version:**

Tony Sauder. Etude des spectres excitoniques de CuCl et CuI : influence du champ magnétique et des pressions. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1985. Français. NNT : 1985METZ008S . tel-01775684

HAL Id: tel-01775684
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775684

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Très cordialement

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE DE METZ

pour obtenir

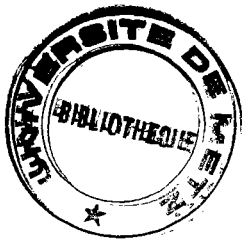
LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Tony SAUDER

Maître-Assistant à l'Université de Metz

"Etude des spectres excitoniques de CuCl et CuI.
Influence du champ magnétique et des pressions."



Soutenue le 19 avril 1985 devant la Commission d'Examen

Président : M. GROSMANN

Examinateurs : MM. M. CERTIER
R. KLEIM
C. KLINGSHIRN
J. RINGEISSEN
B. STEBE

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ
N° inv. 1985016 S
Cote S/M3 85/8
Loc Magasin

"Etude des spectres excitoniques de CuCl et CuI.
Influence du champ magnétique et des pressions."

par

Tony SAUDER

UNIVERSITE DE METZ

Président : M. DAVID Jean

U.E.R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES "

Directeur : M. BONN Michel

PROFESSEURS :

Mathématiques

M. CHIPOT	Michel
M. DAX	Jean-Michel
M. RHIN	Georges
M. ROGER	Claude
M. ROUX	André
M. SCHMITT	Bruno

Informatique

M. COUSOT	Patrick
M. GARDAN	Yvon
M. GOVAERT	Gérard (IUT)

Mécanique

M. BERVEILLER	Marcel
M. MOLINARI	Alain
M. PLUVINAGE	Guy
M. POTIER-FERRY	Michel
M. WEBER	Jean-Daniel

Physique-Electronique

M. BARO	Raymond (IUT)
M. CARABATOS	Constantin (IUT)
M. CERTIER	Michel (IUT)
M. CHARLIER	Alphonse
M. DURAND	Dominique
M. HEIZMANN	Jean-Julien (IUT)
M. HOCQUART	Roger
M. KLEIM	Roland (IUT)
M. LEPLEY	Bernard
M. LONCHAMP	Jean-Pierre

Physique-Electronique (suite)

M. MUTEL	Bernard (IUT)
M. TAVARD	Claude
M. STEBE	Bernard
M. UZAN	Edmond

Chimie

Mme CAGNIANT	Denise
M. FALLER	Pierre
M. MULLER	Jean-François
M. PAQUER	Daniel
M. WENDLING	Edgar

Ecologie

M. NOURISSON	Michel
M. PIHAN	Jean-Claude

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Semi-Conducteurs de l'Université de Metz sous la direction de Monsieur le Professeur M. CERTIER. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il m'a conseillé et guidé au cours de mes recherches.

Monsieur M. GROSMANN, Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg m'a fait le grand honneur de bien vouloir accepter de présider le jury de cette thèse. Je le prie d'accepter l'expression de ma profonde reconnaissance.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur R. KLEIM, Professeur à l'Université de Metz et Monsieur C. KLINGSHIRN, Professeur à l'Université J.W. GOETHE de Francfort pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.

Je remercie tout particulièrement Monsieur J. RINGEISSEN, Maître de Recherche au C.N.R.S pour les années de travail passées ensemble au cours desquelles j'ai fait les premières recherches qui trouvent un aboutissement dans ce mémoire et pour le plaisir qu'il me fait en acceptant de siéger dans le jury de cette thèse.

Monsieur B. STEBE, Professeur à l'Université de Metz, a participé à l'interprétation d'une partie des résultats expérimentaux exposés dans cet ouvrage et m'a fait l'honneur de participer à la commission d'examen. Je le remercie chaleureusement de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et des nombreuses discussion stimulantes que nous avons eues.

Je veux également exprimer ma profonde gratitude à Messieurs A. DAUNOIS, J.L. DEISS, J.C. MERLE et C. WECKER du Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide de Strasbourg pour l'intérêt qu'ils ont témoigné pour ce travail en me permettant d'utiliser leurs montages expérimentaux.

Je les remercie pour les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eues. Ils m'ont fait profiter de leur grande expérience pour l'élaboration d'une partie essentielle de ce travail.

Je remercie également tous mes collègues du Laboratoire de Physique des Semi-Conducteurs ainsi que ceux du Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide de Strasbourg pour l'atmosphère de sympathie et de soutien cordial que j'ai trouvé auprès d'eux.

Je remercie encore Messieurs CEZARD et KRETZ à qui je dois la plupart des pièces équipant les montages et plus particulièrement Monsieur KRETZ pour avoir assuré l'approvisionnement en liquides cryogéniques et la maintenance du service de récupération et purification de l'hélium.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur DESNOT, compagon des longues veilles expérimentales, pour l'aide qu'il m'a apporté dans les problèmes quotidiens et sa contribution à la forme finale de ce mémoire.

Enfin je remercie Madame BOULEGUE qui a assuré la mise en forme du texte de ce mémoire.

S O M M A I R E

page

INTRODUCTION. 1

PARTIE I. - Préparation des échantillons et dispositifs expérimentaux

A. - Préparation des échantillons

A.1. - Structure et propriétés physiques des CuX 4

A.2. - Elaboration des couches minces 4

A.3. - Elaboration des polycristaux massifs 5

A.4. - Elaboration des monocristaux 6

A.5. - Dopage à l'azote de CuCl 6

A.6. - Stoechiométrie de CuI. 6

B. - Dispositifs expérimentaux

B.1. - Montage optique 7

B.2. - Cryostats 9

B.3. - Production de champs magnétiques forts 9

B.4. - Pression uniaxiale. 10

PARTIE II. - Rappels des propriétés excitoniques de CuCl et CuI

1. - Structure de bandes et spectres excitoniques de CuCl et CuI 11

2. - Les excitons Γ_7 et Γ_8 de CuCl 12

3. - Les excitons Γ_7 et Γ_8 de CuI 14

4. - Evaluation de l'énergie d'échange et de la séparation spin-orbite dans les CuX à partir des données expérimentales des spectres d'absorption et de réflexion. 15

PARTIE III. - Les spectres excitoniques perturbés de CuI associés à la bande de valence Γ_8

A. - Etude théorique : CHO (1976)

A.1. - Position du problème 19

A.2. - Cas d'une contrainte uniaxiale (pression) 21

A.3. - Cas du champ magnétique. 36

page

B. - Résultats expérimentaux et Discussion

B.1. - Effets des pressions uniaxes 40

B.1.1. - Raie 1s Γ_8 40

B.1.2. - Raies 2s et 3s 41

B.2. - Effets du champ magnétique (raie 1s Γ_8) 43

B.2.1. - Configuration de FARADAY 43

B.2.2. - Configuration de VOIGT $k//[1,\bar{1},0]$; $H//[1,1,0]$ 44

B.2.3. - Configuration de VOIGT $k//[1,\bar{1},0]$; $H//[0,0,1]$ 44

B.2.4. - Conclusion 44

B.3. - Spectre d'absorption des couches minces
Interprétation du dédoublement des raies excitoniques. 45

PARTIE IV. - CuCl - Luminescence et absorption dans la région du bord d'absorption fondamental 49

A. - Résultats expérimentaux

A.1. - Spectres d'absorption

A.1.1. - Echantillons FZ 50

A.1.2. - Echantillons FZ recuits sous vide 50

A.1.3. - Echantillons FZ recuits sous atmosphère d'azote 50

A.2. - Spectres de luminescence 51

A.3. - Effet de la température sur le spectre de luminescence (absorption) 51

A.4. - Effet d'un champ magnétique sur les raies du spectre d'absorption et de luminescence. 52

B. - Interprétation

B.1. - Excitons chargés positivement : la raie ν_2 56

B.2. - Centres D_0 et complexes (D°,X) : la raie ν_3 et les raies intenses du groupe ν_3 58

B.3. - Centre accepteurs neutres et complexes (A°,X) : les raies ν_2^n 62

B.4. - Existence de paires donneur-accepteurs ionisées 65

B.5. - Les états D°,h - (D^+,X) : raie large ν'_{2L} et raie ν_2^3 68

B.6. - Les processus d'émission avec participation de phonons: les raies larges de luminescence 71

page

C. - Conclusion. 72

PARTIE V. - CuI - Absorption et luminescence dans la région du bord d'absorption fondamental de l'exciton Γ_8

A. - Résultats expérimentaux 73

A.1. - Les spectres d'émission et d'absorption aux très basses températures

A.1.1. - Cas des monocristaux 73

A.1.2. - Cas des couches minces 76

A.2. - Influence de la température sur les spectres d'émission 77

A.3. - Action d'une contrainte uniaxiale sur l'émission à 2 K

A.3.1. - Cas de la raie L et du groupe L 78

A.3.2. - Le groupe 24194 cm^{-1} (L - 1 LO) 79

A.4. - Effets d'un champ magnétique sur les spectres de luminescence

A.4.1. - Raie L et le groupe de raies L 80

A.4.2. - Effet ZEEMAN de la raie 24239 cm^{-1} 81

A.4.3. - Le groupe 24194 cm^{-1} 82

A.4.4. - Effet ZEEMAN des raies du groupe 24536 cm^{-1} 82

A.4.5. - Effet ZEEMAN de la raie 24572 cm^{-1} 83

A.5. - Effet de la non stoechiométrie du cristal sur le spectre de luminescence

A.5.1. - Echantillon iodé 83

A.5.2. - Echantillon 'pompé" ou cuivré 83

A.5.3. - Echantillon clivé "in situ" 83

B. - Interprétation

B.1. - Les excitons piégés par des centres accepteurs neutres

B.1.1. - La raie L - les centres profonds 84

B.1.2. - La raie L' - les états de surface 88

B.1.3. - La raie 24536 cm^{-1} - les centres "peu profonds" dus à des impuretés accidentelles 89

B.2. - Les excitons piégés par des centres donneurs. La raie 24572 cm^{-1}. 91

page

B.3. - Les répliques des raies L et L'. Processus d'absorption de phonons optiques longitudinaux par le réseau

B.3.1. - Les répliques L et L' 92

B.3.2. - Structure des répliques L et L' 92

B.4. - Les raies R_1 et R_2. Effet magnéto-optique : la raie H_L

B.4.1. - Considérations générales 94

B.4.2. - Action d'une contrainte uniaxiale sur R_1 et R_2 95

B.4.3. - Action du champ magnétique 96

B.4.4. - Conclusion. 96

B.5. - L'émission et l'absorption des couches minces. Influence de la contrainte du support en silice fondue

B.5.1. - Cas des luminescences L et L' - Absorption correspondante 97

B.5.2. - Cas des raies 24572 et 24536 cm^{-1} 98

C. - Conclusion. 99

PARTIE VI. - Conclusion et comparaison CuCl - CuI. 100

INTRODUCTION

Dans les semi-conducteurs purs ou dopés, les excitations optiques d'énergie comparable à la largeur de la bande interdite, peuvent donner lieu à la création de paires électron-trou ou excitons X, abondamment étudiés pour des raisons aussi bien expérimentales que théoriques.

Ces excitons dont la durée de vie est limitée peuvent également fournir des structures variées par suite de leurs liaisons avec d'autres quasi-particules (électrons, trous, excitons...) ainsi qu'avec les impuretés résiduelles toujours présentes dans les semi-conducteurs. Cette "chimie" des excitons est d'une grande importance pratique car elle permet la caractérisation du cristal - nature et type de l'impureté - et éventuellement la compréhension des mécanismes gouvernant le fonctionnement de certains dispositifs électro-optiques.

L'essentiel de cette thèse est consacré à l'étude expérimentale des interactions excitons-impuretés dans deux semi-conducteurs ioniques à grands gaps : CuCl et CuI. Nous avons choisi ces matériaux en raison de leur applications potentielles nombreuses - modulateurs optiques à effet POCKEL, convertisseurs électro-optiques, luminescence - et parce qu'ils sont actuellement disponibles à l'état massif avec un haut degré de pureté .

En pratique nous avons étudié les spectres optiques perturbés de CuCl et CuI - champ magnétique, pression uniaxiale - dans le gamme de température 1,5 - 300 K en fonction des conditions de préparation des échantillons et des traitements thermiques subis par eux.

La première partie de ce mémoire est consacrée à la description des dispositifs expérimentaux :

- Ensemble pour l'étude, dans le domaine optique, des spectres d'absorption, d'émission et de réflexion aux très basses températures (TBT) sous champs magnétiques forts (max 5 teslas)

- Montages de cristallogénèse pour la fabrication d'échantillons

polycristallins épais par fusion de zone et de lames minces par évaporation sous vide.

La deuxième partie est consacrée à l'étude des propriétés excitoniques de CuCl et CuI.

La troisième partie étudie l'effet de perturbations externes sur l'exciton Z_{12} de CuI. En effet, si les propriétés excitoniques - les spectres perturbés - de CuCl et CuBr sont connues par de nombreux travaux , l'effet de perturbations externes sur les excitons libres de CuI demeurait inconnu. Ainsi, nous avons en particulier, mis en évidence l'influence des tensions induites par le support sur les spectres d'absorption et d'émission des couches minces recristallisées déposées sur un support de silice fondue. Par ailleurs, nous avons étudié l'effet ZEEMAN de la raie d'absorption fondamentale Z_{12}.

La quatrième partie est consacrée à l'étude des raies principales "sensibles" de CuCl et à l'identification de différents complexes excitoniques. Nous avons ainsi mis en évidence, outre un nouveau complexe excitonique chargé et mobile - l'ion excitonique - X_2^+ -, la présence de centres donneurs neutres D° dus à l'adsorption d'azote par le cristal et de centres accepteurs neutres A° dus à la non stoechiométrie du cristal.

Dans la cinquième partie, nous étudions les spectres d'émission du CuI. Nous montrons que la raie principale de luminescence est due à la recombinaison radiative d'excitons captés par des centres accepteurs neutres profonds, corrélés à la non stoechiométrie du cristal. Nous mettons également en évidence la présence d'autres centres accepteurs neutres capables de piéger des excitons et dont les propriétés s'interprètent bien dans le cadre de l'approximation de la masse effective. En outre nous décrivons les caractéristiques d'une nouvelle émission située dans la partie rouge du spectre.

Enfin dans une dernière partie nous comparons les propriétés des mêmes complexes dans CuCl et dans CuI et nous expliquons les différences observées à partir de leur structure de bandes.

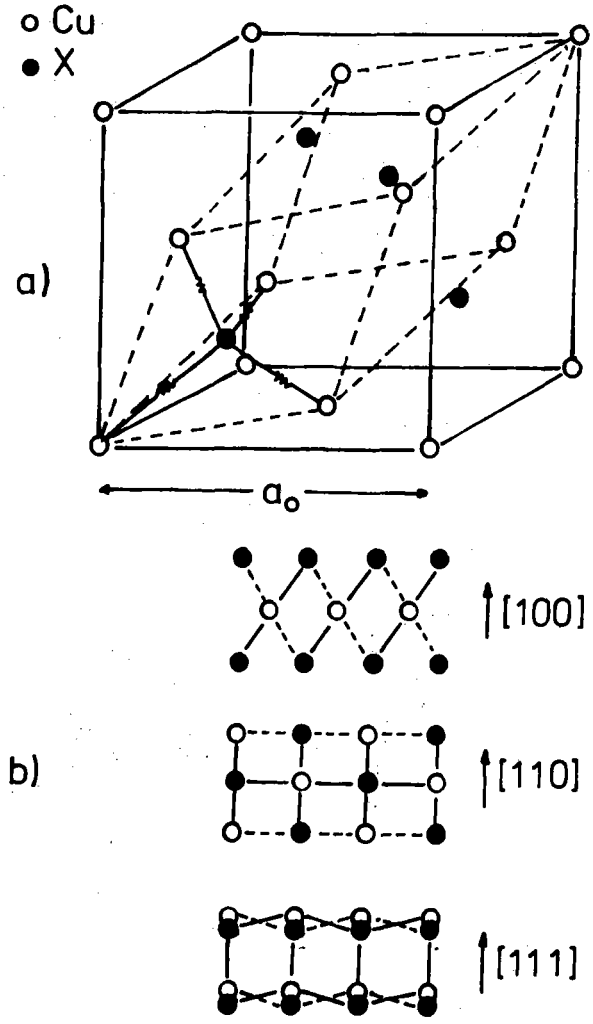


Fig. I.1.

a) Structure des CuX (X = Cl,Br ou I)

b) Agencement des atomes suivant les directions cristallographiques.

PARTIE I

Préparation des échantillons et dispositifs expérimentaux

A - Préparation des échantillons

1 - Structure et propriétés physiques des CuX (X = Cl, Br ou I)

Les halogénures de cuivre, purs et anhydres, se présentent sous la forme d'une poudre blanche. Ils appartiennent au groupe des composés semi-conducteurs I-VII et cristallisent à basse température dans le système cubique. Leur structure du type blende appartient au groupe spatial T_d^2 - $\overline{4}$ 3 m. Un atome halogène se trouve au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes de cuivre et inversement (fig. I-1). Le paramètre de la maille élémentaire est de l'ordre de 5,42 Å pour CuCl et 6,05 Å pour CuI. Il existe pour les CuX une variété allotropique stable qui cristallise suivant le type wurtzite au dessus de 400°C environ. La variété cubique présente un clivage suivant $(1\bar{1}0)$ qui, s'il est faiblement prononcé dans le cas de CuCl, permet dans le cas de CuI une bonne taille du cristal et donc l'obtention d'excellentes surfaces réfléchissantes. CuCl fond vers 420°C et CuI vers 600°C mais dès 200°C les deux corps présentent une tension de vapeur qui entraînent leur sublimation.

La cristallogénèse des halogénures de cuivre est réalisée à partir de poudres commerciales (PROLABO) ayant subi une purification chimique et des sublimations sous vide suivant une méthode mise au point par C. SCHWAB (1).

2 - Elaboration des couches minces (fig. I-2)

La méthode décrite ci-dessous a été mise au point dans le cas de CuCl par J. RINGEISSEN (2) et étendue dans son principe à CuI (et CuBr).

Le CuX est sublimé sous vide de 10^{-5} à 10^{-6} torrs dans un tube en pyrex de 13 mm de diamètre, la pompe à diffusion d'huile étant protégée

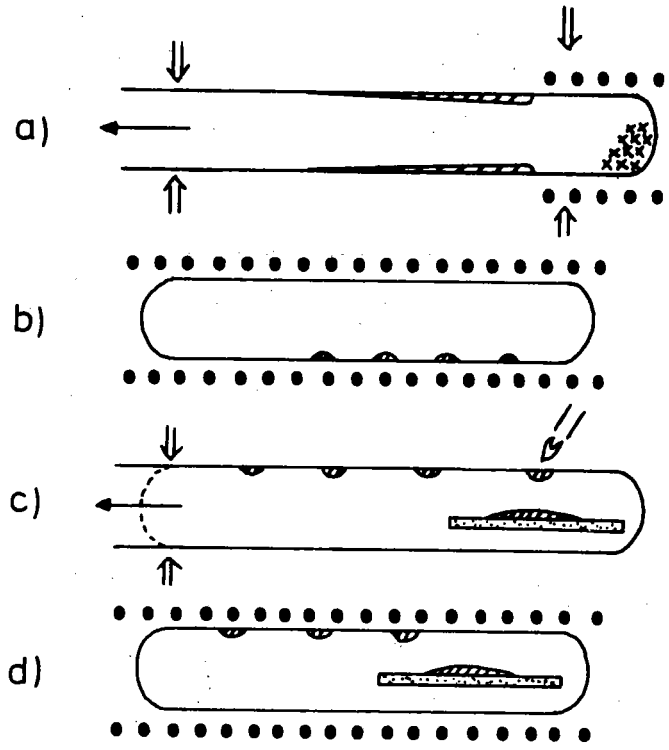


Fig. I.2. - Elaboration des couches minces.

a) purification par sublimation du CuX sous un vide de 10^{-6} Torr

b) fusion du CuX sublimé

c) élaboration de la couche mince par sublimation

d) recuit de la couche mince en présence de CuX.

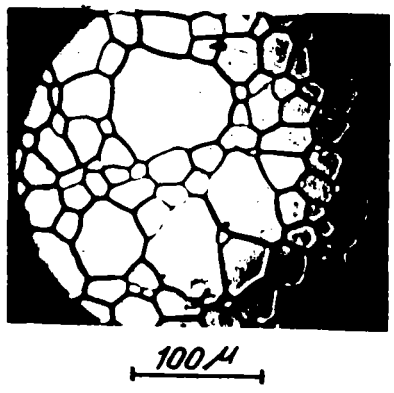


Fig. I.3. - Couche mince recristallisée du CuX.

par un piège refroidi à l'azote liquide. L'opération terminée la partie du tube ayant contenu le CuX sublimé est éliminée et le tube lui-même est scellé sous vide. Le tube est alors introduit dans un four, le CuX est fondu et ramassé en petites gouttelettes sur les parois du tube. Après refroidissement le tube est ouvert pour l'introduction des lames support. Le tube est alors à nouveau soumis à un vide de 10^{-5} à 10^{-6} torrs et scellé sous vide. A l'aide d'un petit chalumeau, en amenant le support en face d'une gouttelette de CuX nous sublimons le CuX et contrôlons l'épaisseur à l'aide des anneaux de Newton en lumière monochromatique (raies du sodium). Le support communément utilisé est la silice fondue du fait de ses bonnes qualité de transparence dans le domaine des radiations ultra-violettes.

Les couches, ainsi obtenues, présentent des domaines monocristallins trop petits. L'expérience montre qu'un recuit de quelques minutes à des températures de 150 à 250°C pour CuCl et de 200 à 300°C pour CuI permet d'obtenir des couches formées de cristallites jointifs dont le diamètre moyen est de l'ordre de 100 µm. Ce recuit est accompagné d'un refroidissement lent pour le passage d'une température de l'ordre de 200°C à la température ambiante (environ 24 heures). Cette dernière opération permet d'éliminer partiellement les tensions apparues lors de l'élaboration des couches comme nous avons pu le prouver dans le cas particulier de CuI (3). La figure I-3 montre une couche mince obtenue par ce procédé.

3 - Elaboration de polycristaux massifs

La poudre d'halogénures cuivreux sublimée est fondue en lingot dans des tubes scellés sous vide. Ces lingots subissent alors plusieurs purifications par fusion de zone (de 2 à 5). Pour obtenir des cristaux d'épaisseur connue, nous introduisons dans le tube lors de la dernière fusion de zone deux lames de silice fondue séparées par des cales de l'épaisseur désirée (de 0,3 à 2 mm).

L'élaboration faite nous procédons à un recuit des échantillons in-situ ou après avoir séparé les échantillons des lames calibreuses. Ce recuit, identique à celui des couches minces, est destiné à éliminer les tensions internes apparues pendant la cristallisation lors du passage de la phase wurtzite à la phase cubique vers 400°C.

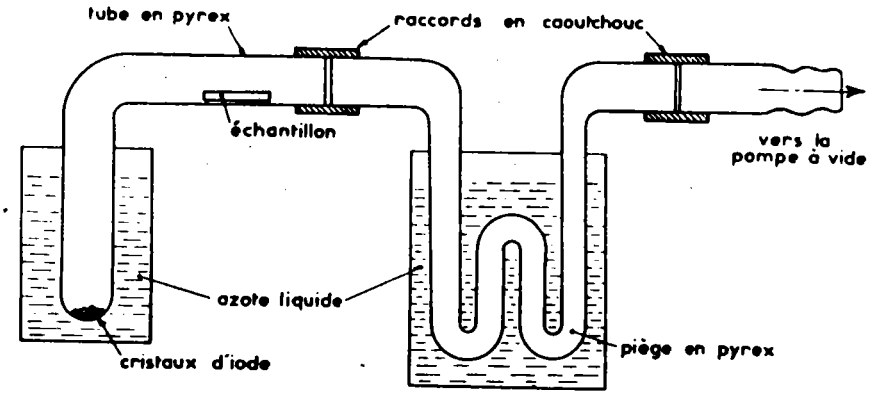


Fig. I.4. - Montage utilisé pour l'ioduration des échantillons de CuI.

4 - Elaboration des monocristaux (4)

Le procédé de fabrication est dans ses grandes lignes identique à celui de l'élaboration des polycristaux massifs. Il consiste à ajouter un fondant adéquat aux halogénures cuivreux afin d'abaisser la température de fusion de la solution au dessous du seuil de passage de la phase cubique à la phase wurtzite. Le fondant de CuCl est le chlorure de baryum (10 à 15 % molaire) et celui de CuI est l'iodure de potassium (15 % molaire). Ces cristaux nous ont été fournis par le laboratoire de spectroscopie et d'optique du corps solide (Université L. Pasteur - STRASBOURG).

5 - Dopage à l'azote de CuCl

L'existence d'une raie de luminescence (ν_3) de CuCl a été supposée en rapport avec les méthodes de préparation du cristal par une équipe japonaise (5), les cristaux étant obtenus par transport en phase gazeuse (azote).

Pour vérifier, l'action de l'azote comme agent dopant de CuCl nous avons entrepris des recuits de CuCl en présence d'azote. Les échantillons polycristallins épais étaient enfermés dans des tubes de recuit sous des pressions d'azote de 10^{-4} à 10^{-2} Torr et subissaient alors un recuit de 3 à 10 jours à une température de 170°C. Des échantillons témoins subissaient le même traitement thermique mais sous un vide de 10^{-6} Torr. Tous ces échantillons subissaient ensuite un refroidissement lent jusqu'à la température ordinaire et étaient parfaitement transparents.

6 - Stoechiométrie de CuI

Un cristal de CuI chauffé dans le vide (200°C $\sim$) perd facilement de l'iode. L'effet du dopage en iode de CuI a été étudié au moins pour les propriétés de surface par Madame CROCHON-ROTH (6). Nous avons repris les mêmes processus avec des faces clivées de monocristaux, c'est à dire :

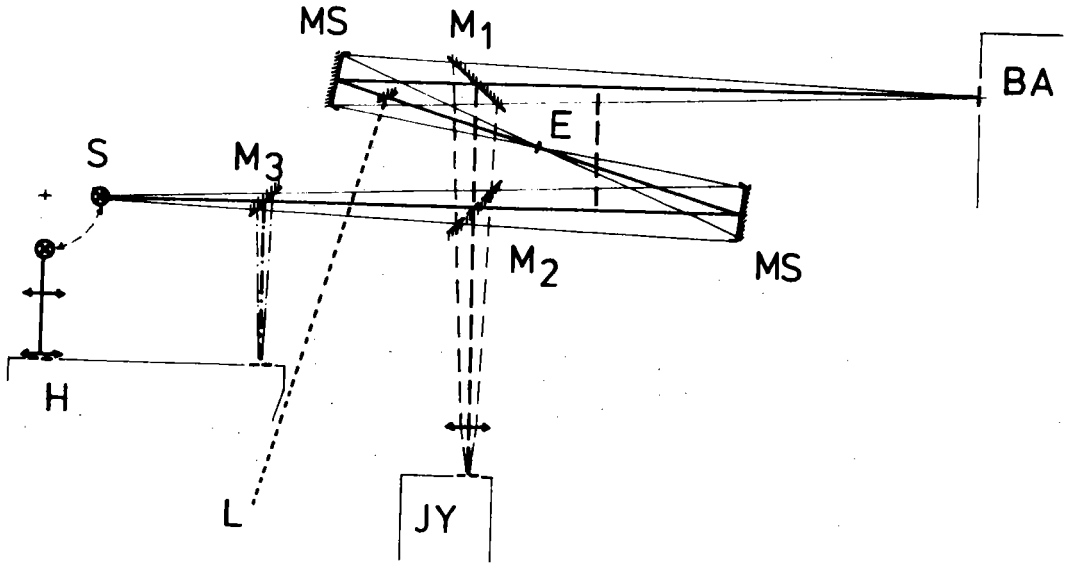


Fig. I.5. - Montage optique :

BA = Spectrographe BAIRD ATOMIC
JY = Monochromateur JOBIN-YVON
H = Monochromateur double à prismes
L = Laser Ar^+ SPECTRA - PHYSICS

S = Source lumineuse
M_i = Miroir plan
M_s = Miroir sphérique
E = Echantillon

- recuits en présence de vapeur d'iode, ou sous vide dynamique (respectivement [+ I_2] ou [- I_2]). (fig. 1-4).

B - Dispositifs expérimentaux

1 - Montage optique

1.1 La figure I-5 représente le montage optique de base adopté pour l'étude de l'absorption. Il comprend deux miroirs sphériques MS - de 20 cm de diamètre et de 60 cm de distance focale, ouvert à f/3 disposés symétriquement par rapport à l'échantillon et assurant la focalisation de la source sur l'échantillon (E) et celle de la lumière transmise par l'échantillon sur la fente d'entrée de l'appareil d'analyse.

Un jeu de miroirs plan ou semi transparent M_1 et M_2 ainsi qu'une lentille annexe L permettent en cours de manipulation de changer aisément d'analyseurs (on utilise à la place du spectographe BA, le monochromateur J.Y.) ou d'étudier à la place de l'absorption la réflexion ou encore la luminescence de l'échantillon. Quant au faisceau laser (L), il est focalisé sur l'échantillon par un petit miroir plan multi-couches placé devant l'un des miroirs sphériques (son diamètre est de 2 cm).

1.2 Sources lumineuses :

Nous utilisons une lampe à arc au Xénon XBO 900W pour l'étude des spectres d'absorption et de réflexion. La luminescence des cristaux est excitée soit par la lumière issue de la XBO filtrée par des filtres interférentiels ou un double - monochromateur à prismes de silice fondue, soit par les raies 351,1 et 363,8 nm d'un laser Ar^+ SPECTRA-PHYSICS 164 délivrant une puissance maximum de 150 mW dans ces raies.

1.3 Appareils d'analyse

La lumière est analysée par un spectrographe à réseau (1200 traits/mm)

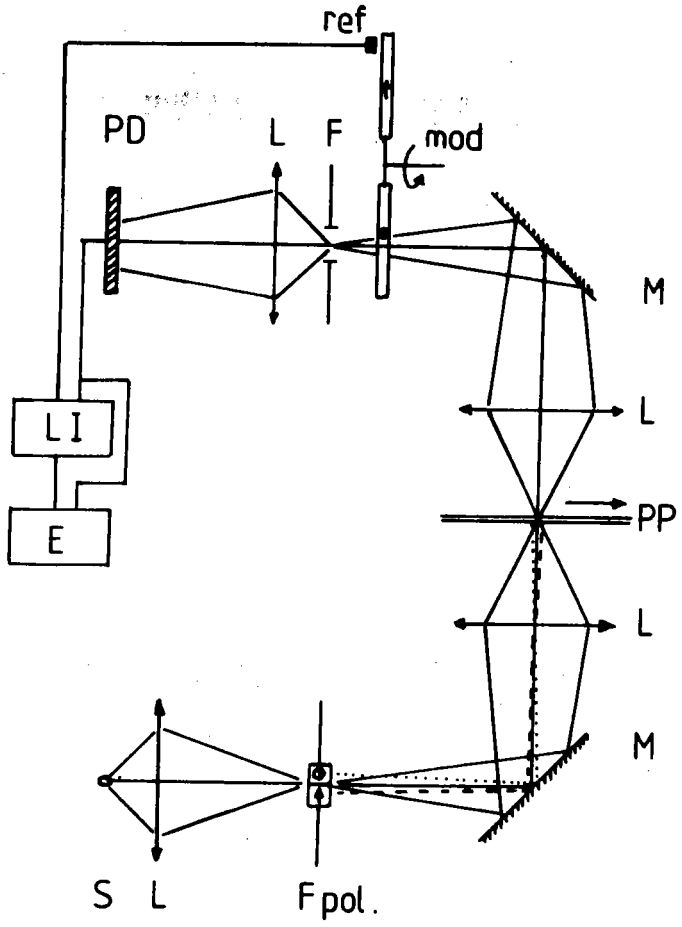


Fig. I.6. - Schéma du système d'analyse différentielle de la densité optique d'une plaque photographique.

BAIRD-ATOMIC de distance focale 2 m et dont la dispersion est de 2 $\mathring{A}\ mm^{-1}$ dans le premier ordre. Les spectres sont enregistrés sur plaques photographiques AGFA-GEWAERT 34B50 ou encore à l'aide d'un tube photomultiplicateur mobile dans le plan de focalisation du spectrographe (7). Pour l'étude de grandes plages spectrales nous utilisons un monochromateur à réseau (2400 traits/mm) JOBIN-YVON de distance focale 3/4 m d'une résolution de 12 $\mathring{A}\ mm^{-1}$.

Comme photomultiplicateurs nous avons utilisé des tubes du type IP 21, IP 28 RCA et R666 HAMAMATSU.

Les polariseurs rectilignes étaient du type polaroïd de la marque POLAROID,HNP'B pour l'ultra violet et HN38 pour le visible.

1.4 Analyse du signal

Les enregistrements photographiques sont analysés avec un densitomètre ZEISS que nous avons modifié par adjonction d'un moteur assurant le déplacement de la plaque photographique et d'un système d'analyse différentielle du signal destiné à obtenir la densité optique de la plaque en fonction de la longueur d'onde et sa variation spatiale (fig.I-6).

Ce dernier système d'analyse consiste à substituer à la fente d'éclairage une fente double à polarisation linéaire croisée et à adopter sur le trajet mesure un disque hacheur de lumière à fenêtres en polariseurs linéaires croisées. A l'aide d'une détection synchrone KEITHLEY 840 nous pouvons alors amplifier le signal correspondant à une variation de la densité optique de la plaque photographique. La séparation des fentes étant constante, ce signal correspond à la dérivée de la densité optique en fonction de la longueur d'onde. Le procédé est particulièrement interessant dans la détection des changements de pente des spectres d'absorption, réflexion ou luminescence et la détermination des points d'inflexion des anomalies de réflexion.

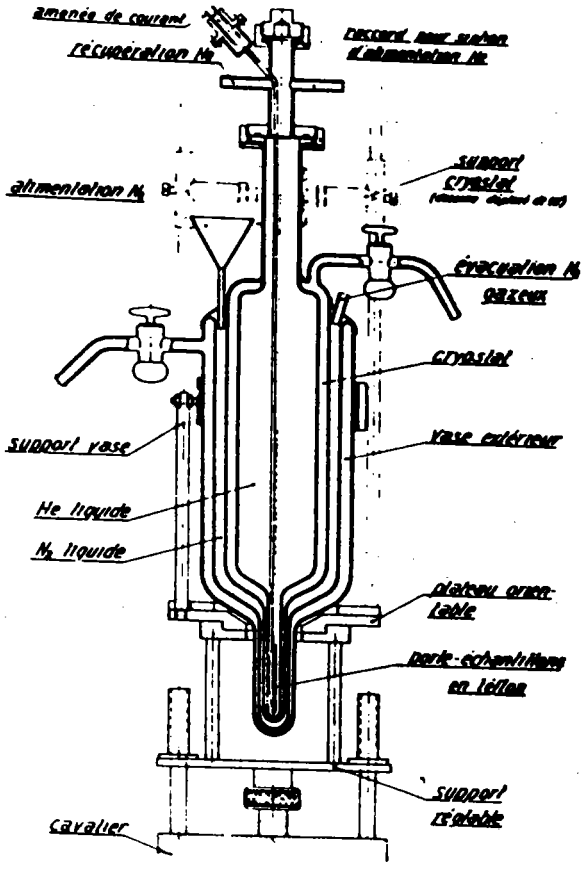


Fig. I.7. - Cryostat en verre pour l'étude aux T B T.

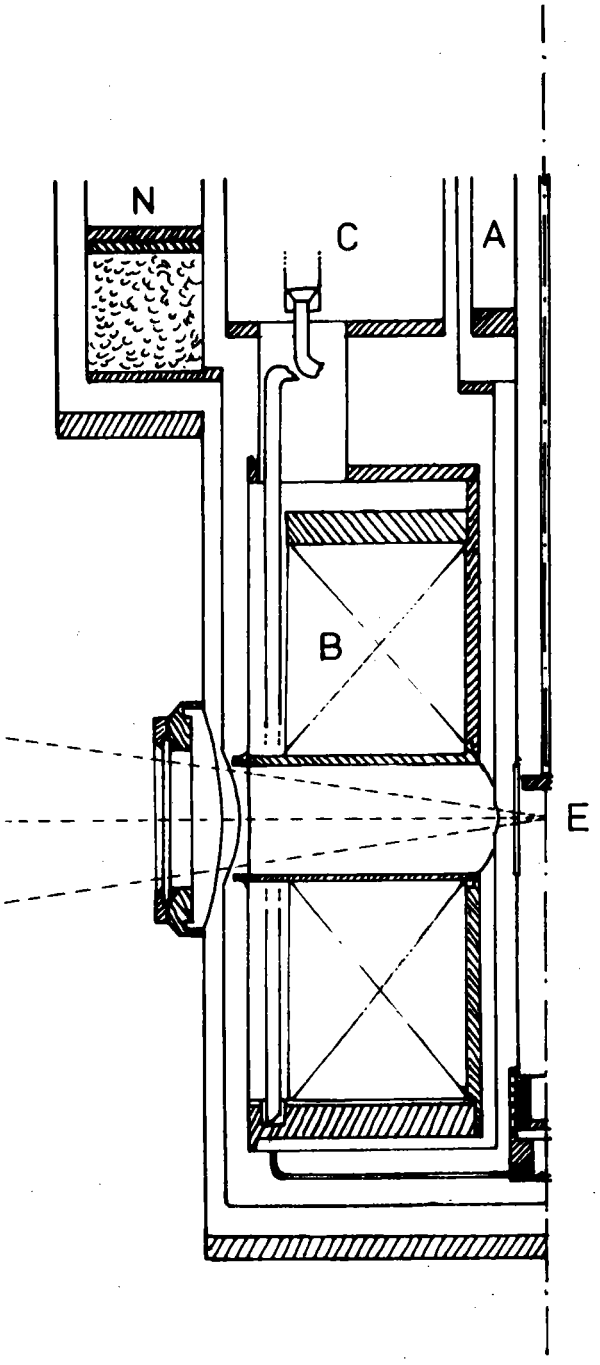


Fig. I.8. - Coupe du cryostat double MERIC

E : position de l'échantillon

B : Bobines supra-conductrices

C : Cryostat principal à He-liquide

A : Cryostat "échantillon"

N : Garde d'azote liquide.

2 - Cryostats

Nous disposons de deux cryostats pour l'étude des spectres des échantillons non perturbés.

Un cryostat à double enveloppe en verre et queue de silice fondue permet l'étude des échantillons à basse température (bain N_2 - liquide : 77 K) ou très basse température (bain He - liquide : 4,2 K ; He - pompé environ 1,5 K) (fig. I-7).

Un cryostat super isolé MERIC pour le travail à l'hélium liquide. L'échantillon est refroidi par conduction, sa température d'équilibre étant alors de l'ordre de 8 K. Par pompage sur le bain d'hélium liquide, cette température peut être amenée à 4 K.

3 - Production de champs magnétiques forts

Une bobine supraconductrice THOMSON délivrant un champ magnétique maximum constant de 5 Teslas (montage bobines de Helmholtz) est montée dans un cryostat double MERIC (fig. I-8). Le champ est dirigé suivant l'axe du cryostat, ce dernier comportant quatre fenêtres à 90° placé perpendiculairement à son axe. La configuration normale champs-magnétique - lumière est donc celle de VOIGT. Un porte échantillon spécial comportant 2 miroirs (Absorption) ou 1 seul miroir (luminescence et réflexion) permet le travail en configuration de FARADAY.

Le cryostat-échantillon est muni d'un système de régulation de température contrôlée par une sonde GaAs.

Le prélèvement d'hélium liquide (ou gazeux) sur le bain principal du cryostat-bobine avec ou sans passage sur un four contrôlé par la régulation de température permet de maintenir constante la température au niveau de l'échantillon dans la gamme 300 - 5K ou 5 - 1,5K (échantillon dans un bain d'hélium liquide).

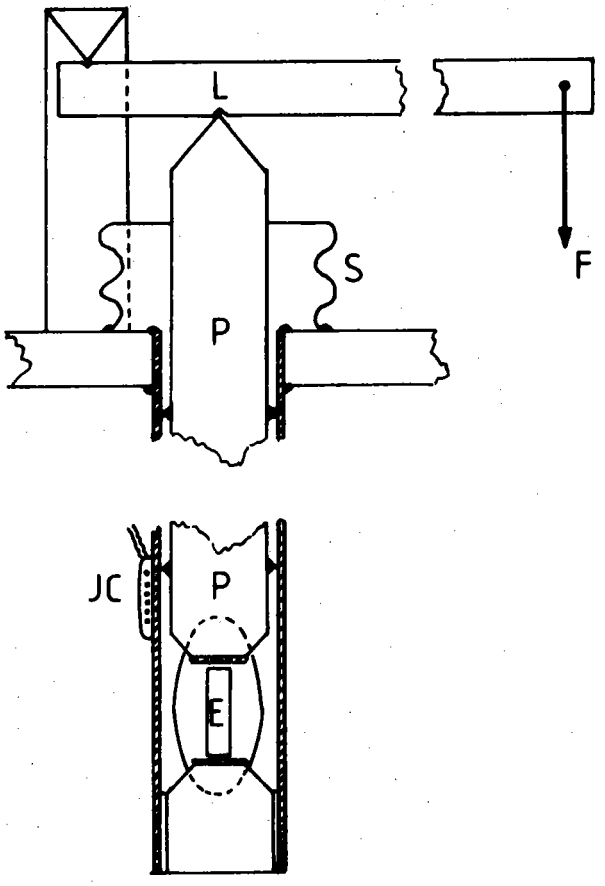


Fig. I.9. - Schéma du montage appliquant une pression uniaxiale

P : Piston mobile

JC: Jauge de contrainte

S : Soufflet d'étanchèité

L : Levier multiplicateur de la force F

E : Echantillon.

4 - Pression uniaxiale (fig. I-9)

Ce montage a été réalisée par l'équipe J.L. DEISS au Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide (U.L.P. STRASBOURG). Le cryostat contenant le système est un cryostat double en verre (voir (2)). La pression est appliquée à l'échantillon par l'intermédiaire d'un piston soumis à un système de bras de levier que l'on charge avec des poids. Des jauges de contrainte placées sur la tige de guidage du piston, qui fait également office de porte échantillon, permettent le contrôle des contraintes appliquées à l'échantillon.

Bibliographie - PARTIE I

1. - C. SCHWAB, J. RINGEISSEN, R. HEIMBURGER et S. NIKITINE
J. Chimie Phys. 65, 1035,(1968).

2. - J. RINGEISSEN
Thèse 1967 - Université de STRASBOURG.

3. - T. SAUDER
Thèse 3e Cycle 1975 - Université de STRASBOURG.

4. - C. SCHWAB et A. GOLTZENE
Prog. Crystal Growth Charact. 5, 233,(1982).

5. - T. GOTO, T. TAKAHASHI et M. UETA
J. Phys. Soc. Japan 24, 314,(1968).

6. - Mme CROCHON-ROTH
Thèse 3e Cycle 1968 - Université de STRASBOURG.

7. - J.C. MERLE
Thèse 1974 - Université de STRASBOURG.

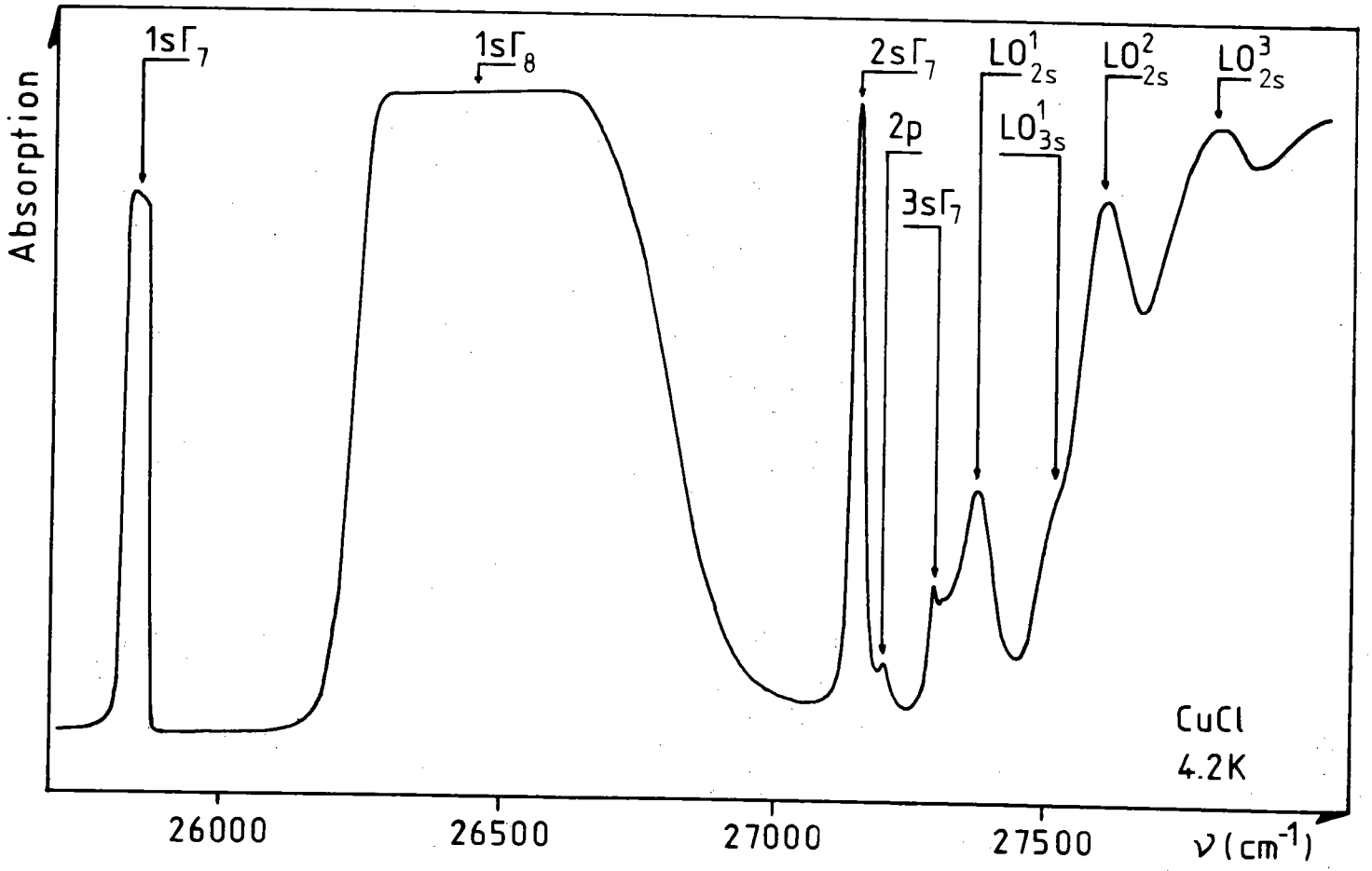


Fig. II.1. - Spectre type d'absorption à 4,2°K de CuCl.

PARTIE II

Rappels des propriétés excitoniques de CuCl et CuI

1. Structures de bandes et spectres excitoniques de CuCl et CuI

La structure de bandes de ces composés a été étudiée théoriquement par plusieurs auteurs (K.S. SONG 1967, M.A. KHAN 1972, L. KLEIMAN and K. MEDNICK 1979, H. OVERHOF 1980).

A k = 0 centre de la 1ère zone de Brillouin. La bande de conduction la plus basse présente un minimum. Elle est formée d'un mélange d'orbitales d'électron ns de l'halogène et 4 s du Cu^+ de symétrie s et appartenant à la représentation irréductible Γ_1 (KOSTER et all (1963)). La bande de valence la plus élevée présente un maximum. Elle est formée d'un mélange d'orbitales des électrons de valence 3 d de Cu^+ et des électrons np de l'halogène. La symétrie globale est de caractère p et elle appartient à la représentation Γ_{15}. Le couplage spin-orbite modifie la symétrie de la bande de conduction Γ_1 en Γ_6 et sépare la bande de valence en 2 bandes Γ_7 (2x) et Γ_8 (4x).

CARDONA (1963) a montré que la bande de valence Γ_8 est la plus profonde dans le cas de CuCl contrairement à ce qui est observé dans CuI et dans la plupart des semi-conducteurs à structure zinc-blende.

Les excitons associés aux bandes $\Gamma_7(j=1/2)$; $\Gamma_6(j=1/2$ et $\Gamma_8(j=3/2)$; $\Gamma_6(j=1/2)$ que nous désignerons dans la suite par la symétrie de leurs bandes de valence Γ_7 ou Γ_8 (pour des raisons de simplification de la notation), sont à l'origine des spectres excitoniques de première classe appelés respectivement séries fine et diffuse par REISS & NIKITINE (1960) ou excitons Z_3 et Z_{12} par CARDONA (1963). Le couplage j-j d'un électron de la bande de conduction de moment angulaire 1/2 avec un trou de la bande de valence de moment angulaire 1/2 (pour Γ_7) ou 3/2 (pour Γ_8) permet de prévoir pour des excitons s deux niveaux de moment angulaire total J=1 et 0 pour l'exciton Γ_7 et J=1 et 2 pour l'exciton Γ_8

A l'approximation dipolaire électrique, seules les transitions vers l'état de moment angulaire total J=1 sont permises.

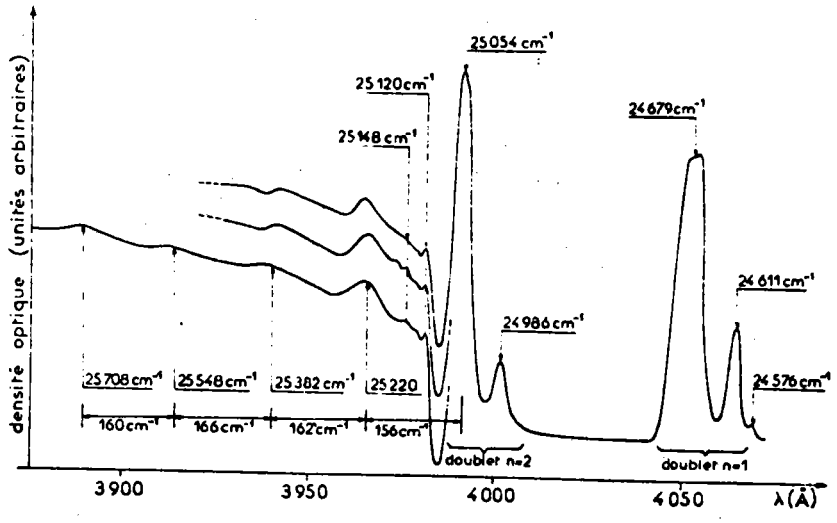


Fig. II.2 - Spectre type d'absorption dans la région des petites énergies à 4,2°K de CuI. Exciton Γ_8.

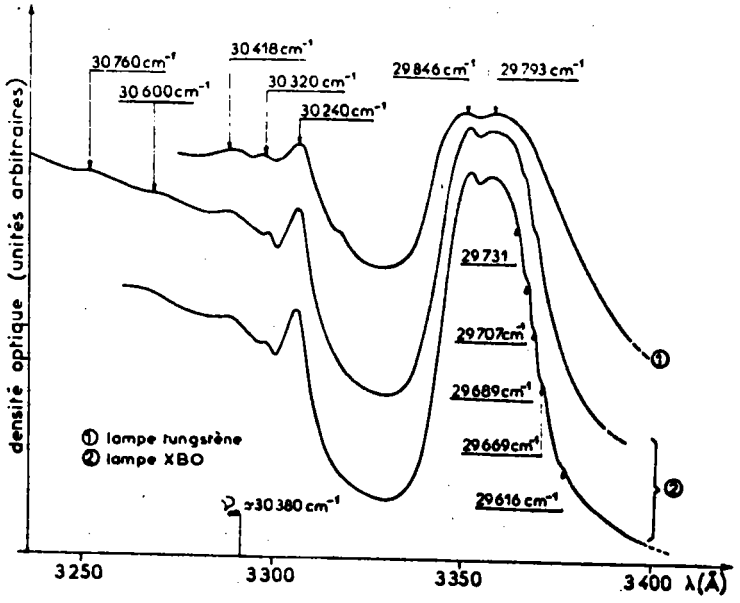


Fig. II.3. - Spectre type d'absorption dans la région des grandes énergies, à 4,2°K de CuI. Exciton Γ_7.

1) lampe à filament de tungstène

2) lampe XBO 450 W.

Nous pouvons également traduire ces résultats du point de vue des symétries par les expression ci-dessous

$$\Gamma_6 \times \Gamma_7 \times \Gamma_1 = \Gamma_5 + \Gamma_2 \quad \begin{cases} \Gamma_5 \longleftrightarrow 1(1/2,1/2) \\ \Gamma_2 \longleftrightarrow 0(1/2,1/2) \end{cases}$$

$$\Gamma_6 \times \Gamma_8 \times \Gamma_1 = \Gamma_5 + \Gamma_3 + \Gamma_4 \quad \begin{cases} \Gamma_5 \longleftrightarrow 1(1/2,3/2) \\ \Gamma_3 + \Gamma_4 \longleftrightarrow 2(1/2,3/2) \end{cases}$$

On remarque que le champ cristallin décompose le niveau J = 2 en deux niveaux de symétrie Γ_3, Γ_4.

Les figures II.1, II.2, et II.3 montrent respectivement les spectres d'absorption type de couches minces sur support de silice fondue à 4,2K de CuCl et CuI, et la figure II.4 le spectre de réflexion à 1,5K de l'exciton Γ_8 de CuI.

2. Les excitons Γ_7 et Γ_8 de CuCl (RINGEISSEN et NIKITINE (1967) T. SAUDER (1968))

L'étude approfondie des spectres d'absorption de lames minces recristallisées à permis de dégager les caractéristiques des excitons Γ_7.

niveau ns	$\nu_n(cm^{-1})$	R_n	ε_n	$a_n(\mathring{A})$
1	25865	1490	5,4	8
2	27151	816	7,1	60
3	27298	513	7,5	135
4	27323	512	7,5	240
∞	27355		7,5	∞

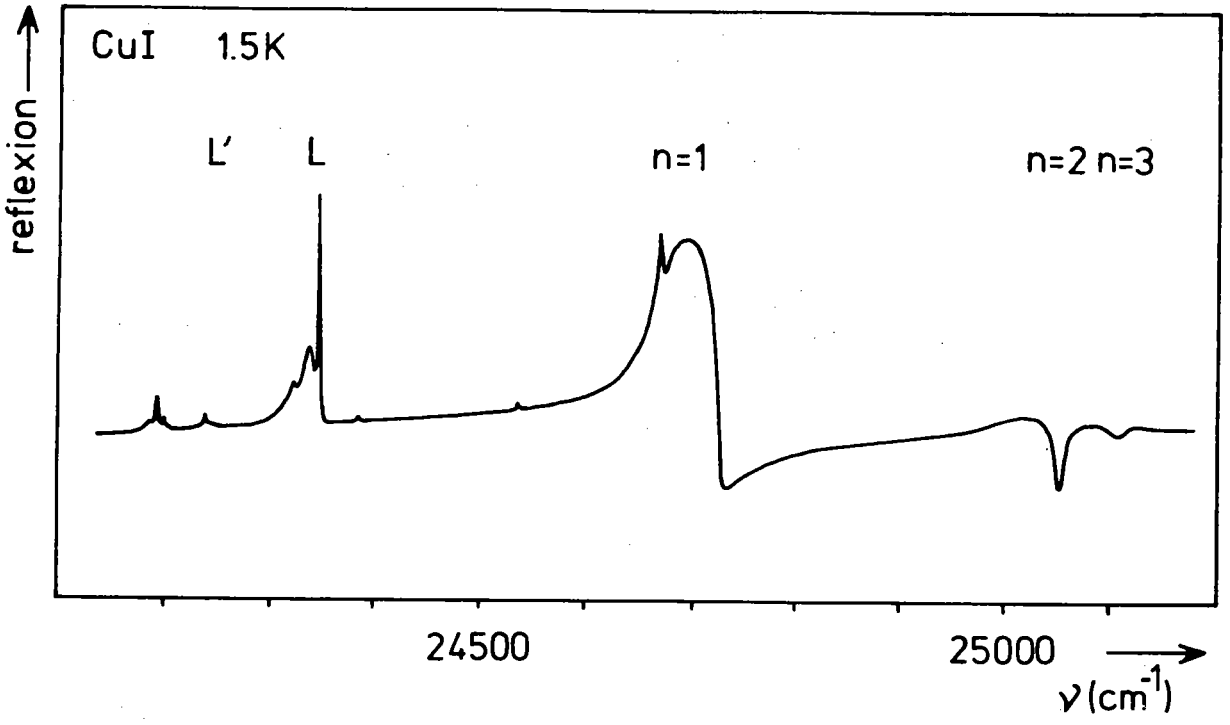


Fig. II.4. - Spectre type de réflexion de l'exciton Γ_8 d'un monocristal de CuI (le spectre de luminescence se superpose au spectre de réflexion dans la région des faibles énergies).

Les raies excitoniques ne forment pas une série hydrogénoïde.

Chaque raie excitonique ns, de nombre d'onde ν_n, est caractérisée par une constante de RYDBERG R_n à laquelle correspond une valeur particulière ε_n de la constante diélectrique :

$$\nu_n = \nu_\infty - \frac{R_n}{n} \qquad (n = 1,2,3 \ldots.)$$

ou ν_∞ est l'énergie de la transition bande à bande. Cette dépendance de la constante de RYBERG s'explique par l'existence d'un fort couplage électron-phonon qui se traduit par un potentiel non-coulombien de type HAKEN (1958) - MEYER (1956) :

$$V(r) = - \frac{e^2}{\varepsilon_o r} + \frac{e^2}{r} \times \left(\frac{1}{\varepsilon_o} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \times (1 - A)$$

$$A = \frac{\exp - u_1 r + \exp - u_2 r}{2}$$

$$u_i = \sqrt{2\, m_i\, \omega / h}$$

où ε_o et ε_s sont respectivement les constantes diélectiques optique et statique et ω la pulsation de la vibration longitudinale du réseau.

La masse réduite de l'exciton $\mu = \frac{m_e \cdot m_h}{m_e + m_h}$ se déduit de R_n par la relation $\mu_{exc} = \varepsilon_n^2 \cdot m_o \cdot R_n / R_h$. Notre valeur $\mu_{exc} \sim 0{,}265\ m_o$ repose sur la prise en compte de 4 raies. Elle est différente de celle de RINGEISSEN et NIKITINE (1967) obtenue avec 3 raies seulement.

L'action du champ magnétique fait apparaître en absorption et en émission une raie fine ν_1 (25814 cm^{-1}) au voisinage de la raie $1s\Gamma_7$ dont l'intensité croît avec celle du champ magnétique. Elle s'interprète comme une transition interdite à H = 0 vers le niveau excitonique J = 0 de symétrie Γ_2 (CERTIER 1969 et 1970). L'écart mesuré entre cette raie et la raie $1s\Gamma_5$ est de 50 cm^{-1}. Elle traduit l'énergie d'échange électron-trou pour l'exciton $1s\Gamma_7$.

L'exciton Γ_8 est représenté dans le spectre d'absorption uniquement

par la raie large de nombre d'onde 26420 cm^{-1} et l'écart mesuré à la raie $1s\Gamma_7$ donne approximativement la séparation énergétique des bandes de valences Γ_7 et Γ_8 soit environ 555 cm^{-1}.

3. Les excitons Γ_7 et Γ_8 de CuI.

L'étude des spectres d'absorption des couches minces sur support en silice fondue montre l'existence de 2 séries hydrogénoïdes associées aux excitons Γ_7 et Γ_8.

La série associéeà l'exciton Γ_8 est dédoublée (séries I et II)

Les caractéristiques de ces séries sont résumées dans les tableaux ci-dessous

excitons Γ_8, ns^I	$\nu_n(cm^{-1})$	$R_n(cm^{-1})$	ε_n	$a_n(\mathring{A})$
1	24679	500	6,5	15
2	25054	"	"	62
3	25120	"	"	140
4	25148	"	"	248
∞	25179			
excitons Γ_7				
1	29810	570	6,5	17
2	30240	"	"	68
3	30320	"	"	153
∞	30380			

Les masses réduites des excitons se déduisent de R_n :

- $\mu_{exc}^{(\Gamma_8)} \sim 0{,}21\ m_o$

et

- $\mu_{exc}^{\Gamma_7} \sim 0{,}19\ m_o$

L'analyse KRAMERS-KRONIG des spectres de réflexion de cristaux massifs par JUNG (1971) conduit à une valeur de la constante de RYDBERG R légérement différente 554 cm^{-1} de celle que nous trouvons pour les excitons Γ_8. Cette différence est due principalement à un écart de 10 cm^{-1} entre la position spectrale de l'exciton 3s en réflexion et en absorption .

Les spectres de réflexion de monocristaux de CuI montrent (fig. II.4) également une anomalie ν_J (24672 cm^{-1}) au voisinage de l'exciton $1s\Gamma_8$. Elle correspond à la transition excitonique interdite J = 2 (JUNG et all 1971).

La séparation énergétique entre les excitons Γ_7 et Γ_8 est de l'ordre de 5165 cm^{-1}. Elle est voisine de la séparation spin-orbite des bandes de valence correspondantes.

Nous confirmerons l'attribution de JUNG et nous montrerons que le dédoublement de la série excitonique Γ_8 est le résultat de contraintes induites dans les cristallites de CuI par suite de la bonne adhérence substrat-support et du fort coefficient de dilatation de CuI par rapport à celui de la silice fondue.

4. Evaluation de l'énergie d'échange et de la séparation spin-orbite dans les CuX à partir des données expérimentales des spectres d'absorption et de réflexion.

La structure fine des raies excitoniques fondamentales dépend de l'énergie d'échange electron-trou (Δ_T) et de la séparation spin-orbite (λ) des bandes de valence.

ONODERA et TOYOZAWA (1967) ont montré dans le cas des halogénures alcalins que l'énergie d'échange electron-trou Δ_T modifie l'écart entre les raies excitoniques fondamentales $1s\Gamma_7$ et $1s\Gamma_8$ et les intensités d'oscillateurs de ces raies. En admettant que cette théorie est applicable aux halogénures de cuivre les énergies E_A et E_C des excitons Γ_7 et Γ_8 sont :

$$\left.\begin{array}{ll} \Gamma_7 : E_A \\ \\ \Gamma_8 : E_C \end{array}\right\} = \frac{1}{2} \cdot \left[\Delta_T + \frac{\lambda}{3} \pm \sqrt{\left(\Delta_T - \frac{\lambda}{3}\right)^2 + \frac{8}{9} \lambda^2} \right]$$

L'origine des énergies est prise pour $\lambda = 0$.

L'écart α entre niveaux excitoniques permis est donné par la relation :

$$\alpha = E_A - E_C = \left[\left(\Delta_T - \frac{\lambda}{3} \right)^2 + \frac{8}{9} \lambda^2 \right]^{1/2}$$

Le rapport β des intensités d'oscillateurs est défini par :

$$\beta = \frac{f(E_C)}{f(E_C) + f(E_A)}$$

et s'exprime en fonction de Δ_T et λ par la relation :

$$\beta = \frac{1}{2} \cdot \left[1 \pm \sqrt{\frac{(3\Delta_T - \lambda)^2}{(3\Delta_T - \lambda)^2 + 8\lambda^2}} \right]$$

Le signe + si $\frac{\lambda}{3\Delta_T - \lambda} < 0$ et le signe - si $\frac{\lambda}{3\Delta_T - \lambda} > 0$

Les transitions vers les niveaux E_B ($J = 2$, $\Gamma_3 + \Gamma_4$) et E_D ($J = 0$, Γ_2) sont interdites, les intensités d'oscillateurs correspondantes sont nulles où très faibles et par conséquent l'énergie de ces états est indépendante de Δ_T. L'écart $|E_B - E_D|$ mesure la séparation spin-orbite λ.

La position de ces niveaux avec l'origine des énergies choisies est

$$E_B = \frac{1}{3} \lambda$$

$$E_D = \frac{2}{3} \lambda$$

Les grandeurs α et β, sont mesurables. Elles permettent de calculer λ et Δ_T :

$$\lambda = \frac{3}{\sqrt{2}} \cdot \alpha \cdot \sqrt{\beta(1 - \beta)}$$

$$\Delta_T = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \alpha \cdot \left[\sqrt{\beta(1 - \beta)} - \sqrt{2}\,(2\beta - 1) \right]$$

A l'aide des valeurs de α et β de JUNG (1971) que nous avons utilisées nous trouvons les résultats suivants pour les halogénures de cuivre :

	Δ_T		λ	
	cm^{-1}	m e V	cm^{-1}	m e V
CuCl	196	24,3	- 476	59,0
CuBr	58	7,2	1212	150,3
CuI	21	2,6	5105	633,0

Par ailleurs, nous pouvons comparer les écarts observés $E_A - E_D$ et $E_C - E_B$ avec les écarts calculés à partir des valeurs ci dessus sachant que $\lambda >> \Delta_T$:

$$E_A - E_D \sim \frac{1}{3}\ \Delta_T \qquad \text{(exciton } \Gamma_7\text{)}$$

$$E_C - E_B \sim \frac{2}{3}\ \Delta_T \qquad \text{(exciton } \Gamma_8\text{)}$$

Ces valeurs sont en bon accord comme le montre le tableau ci- dessous :

	$E_A - E_D$ (Γ_7)		$E_C - E_B$ (Γ_8)	
	calculé	expérim.	calculé	expérim.
CuCl	65 cm^{-1}	50 cm^{-1}	130 cm^{-1}	/
CuBr	20 cm^{-1}	/	40 cm^{-1}	56 cm^{-1} (a)
CuI	7 cm^{-1}	/	14 cm^{-1}	13 cm^{-1}

a) JUNG 1971

S. NIKITINE et all 1970.

Bibliographie - PARTIE II

M. CARDONA
Phys. Review 129, 69,(1963).

M. CERTIER
Thèse 1969 - Université de STRASBOURG.

M. CERTIER, C. WECKER et S. NIKITINE
Phys. Letters A 28, 307,(1968).

H. HAKEN
Fortschr. Phys. 38, 271,(1958).

C. JUNG
Thèse 3^{e} Cycle 1971 - Université de STRASBOURG.

C. JUNG, S. LEWONCZUK, J. RINGEISSEN et S. NIKITINE
J. Phys. (Paris) 32, 941,(1971).

M.A. KHAN
Solid State Commun. 11, 587,(1972).

L. KLEINMAN et K. MEDNICK
Phys. Rev. B 20, 2487,(1979).

G.F. KOSTER, J.O. DIMMOCK, R.C. WHEELER et H. STATZ
Properties of the Thirty-two Point Groups
M.I.T. Press Cambridge (Mass) 1963.

H.J.G. MEYER
Physica 22, 109,(1956).

S.NIKITINE, J. RINGEISSEN, M. CERTIER, C. WECKER, S. LEWONCZUK, J.C. MERLE et C. JUNG
C.R. X^{e} Int. Conf. on the Phys. of Semiconductors Cambridge 196,(1970).

Y. ONODERA et Y. TOYOZAWA
J. Phys. Sco. Japan 22, 833,(1967).

H. OVERHOF
Phys. Stat. Sol. B 97, 267,(1980).

R. REISS et S. NIKITINE
C. R. Acad. Sciences (Paris) 250, 862(1960).

J. RINGEISSEN et S. NIKITINE
J. Phys. (Paris) Supp. 28 C_3-48,(1967).

K.S. SONG
J. Phys. Chem. Solids 28, 2003,(1967).
J. Phys. (Paris) 28, 195,(1967).

$\Gamma_3 + \Gamma_4$					Γ_5		
$2+\rangle$	$20\rangle$	$1+\rangle$	$1-\rangle$	$2-\rangle$	$x\rangle$	$y\rangle$	$z\rangle$
F_z	G_z	$\sqrt{3}iH_x$	$\sqrt{3}iH_y$	0	iH_x	iH_y	iH_z
0	$-F_z$	$-iH_x$	$-iH_y$	$2iH_z$	$\sqrt{3}iH_x$	$-\sqrt{3}iH_y$	0
$\sqrt{3}C'k_x$	$C'k_x$	F_x	$-\sqrt{3}H_z$	$-\sqrt{3}H_y$	G_x	$-H_z$	H_y
$\sqrt{3}C'k_y$	$C'k_y$		F_y	$-\sqrt{3}H_x$	H_z	G_y	$-H_x$
0	$-2C'k_z$	0	0	F_z	$-H_y$	H_x	G_z
$C'k_x$	$\sqrt{3}C'k_x$	$0'$	$-2iC'k_z$	$2iC'k_y$	$-F_x+\Delta_{ST}$ $+\Delta_{LT}\cos^2\alpha$	$-\sqrt{3}H_z$ $+\Delta_{LT}\cos\alpha\cos\beta$	$-\sqrt{3}H_y$ $+\Delta_{LT}\cos\alpha\cos\gamma$
$C'k_y$	$-\sqrt{3}C'k_y$	$2iC'k_z$	0	$-2iC'k_x$	0	$-F_y+\Delta_{ST}$ $+\Delta_{LT}\cos^2\beta$	$-\sqrt{3}H_x$ $+\Delta_{LT}\cos\beta\cos\gamma$
$-2C'k_z$	0	$-2iC'k_y$	$2iC'k_x$	0	0	0	$-F_z+\Delta_{ST}$ $+\Delta_{LT}\cos^2\gamma$

- Tableau III.1. -

Matrice excitonique écrite à partir des 8 états excitoniques associés à l'exciton Γ_8.

Le terme diagonal $\frac{h^2k^2}{2m_0}\frac{1}{m_e^* + \frac{m_0}{\gamma_1}}$ est omis.

En outre la matrice complète s'obtient en rajoutant les termes complexes conjugués symétriques par rapport à la diagonale en H_i, G_i, et k_i.

PARTIE III

Les spectres excitoniques perturbés de CuI associés à la bande de valence Γ_8

A. Etude théorique: CHO (1976)

1. Position du problème

Le modèle des excitons hydrogénoïdes est insuffisant pour interprêter la structure fine et les effets d'un champ magnétique ou des pressions sur les excitons issus de bandes de valence dégénérées. CHO (1976) et KANE (1975) ont montré que dans ce cas il est nécessaire de prendre en compte l'énergie d'échange électron-trou ainsi que l'aspect ondulatoire de l'exciton.

La séparation spin-orbite des bandes de valence Γ_7 et Γ_8 est 10 fois plus grande que l'énergie de liaison de l'exciton Γ_8 , aussi seule la contribution des trous de la bande de valence Γ_8 est prise en compte dans la construction de l'hamiltonien de l'exciton.

Cet hamiltonien s'écrit (indice X pour désigner l'exciton) :

$$H_X = H_C(m_e) + H_V(m_t) + V(\bar{r}) + H_{ech}$$

où

- $H_C(m_e) = \dfrac{p_e^2}{2\,m_e}$ est l'hamiltonien de l'électron Γ_6

- $$H_V(m_t) = -\frac{h^2}{2m_o}\left\{ \left(\gamma_1 + \frac{5}{2}\gamma_2\right) - 2\gamma_2\left(k_x^2 J_x^2 + p.c\right) - 4\gamma_2\left[\frac{1}{2} k_y k_z \left(J_y J_z + J_z J_y\right) + p.c\right] + \frac{4}{\sqrt{3}} C\left[k_x \frac{\left(J_y^2 - J_z^2\right)J_x + J_x\left(J_y^2 - J_z^2\right)}{2} + p.c\right]\right\}$$

l' hamiltonien du trou Γ_8 avec les notations de CHO et LUTTINGER

- $V(r)$: l'énergie potentielle coulombienne e - t
- H_{ech} : l'halmitonien d'échange e - t

La matrice excitonique écrite à partir des 8 états excitoniques associés à l'exciton Γ_8 prend la forme du tableau I avec les identifications suivantes :

$$F_z = -\frac{\hbar^2}{2m_o}\,\gamma_2\left(2k_z^2 - k_x^2 - k_y^2\right)\,\beta_h^2$$

$$G_z = -\frac{\hbar^2}{2m_o}\,\sqrt{3}\,\gamma_3\left(k_x^2 - k_y^2\right)\,\beta_h^2$$

$$H_z = -\frac{\hbar^2}{2m_o}\,\sqrt{3}\,\gamma_3\,k_x\,k_y\,\beta_h^2$$

les termes F_x, F_y, G_x, G_y, H_x, H_y se déduisant des précédents par permutations circulaires.

$$\beta_h = \frac{m_o/m_e^*}{\gamma_1 + m_o/m_e^*} = \frac{m_o}{m_o + m_e^*\,\gamma_1} = \frac{m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$$

$$C' = C\,\beta_h$$

- γ_1, γ_2, γ_3 sont les paramètres de LUTTINGER
- α, β, γ sont les coefficients directeurs de $\vec{k}$
- Δ_{ST} et Δ_{LT} représentent respectivement la séparation énergétique entre les états J = 2 interdit et J = 1 permis de l'exciton optiquement actif et celle entre cet exciton et l'exciton longitudinal optiquement inactif.

En pratique, $\vec{k}$ est généralement orienté suivant une direction cristallographique connue et on est amené à choisir une nouvelle base x', y', z' mieux adaptée que la base x, y, z du cristal. Comme le cristal de CuI se clive facilement suivant un plan (110) en

donnant des surfaces de très bonne qualité optique ; $\vec{k}$ sera dirigé suivant l'axe [110] et les directions de polarisation de la lumière seront ε// [001] et ε// [1$\bar{1}$0] par exemple.

La base naturelle sera alors :

$x' = \frac{1}{\sqrt{2}}(x + y)$ suivant $\vec{k}$

$y' = \frac{1}{\sqrt{2}}(x - y)$ } suivant les directions du

$z' = z$ } vecteur champ électrique.

La résolution de $H\psi = E\psi$ fait apparaître pour chaque polarisation, deux systémes indépendants dans la matrice générale dont l'un contient les excitons longitudinaux et l'autre les excitons transverses optiquement actifs.

Dans tous les cas, il existe un exciton actif dont la position énergétique est située à Δ_{ST} de l'origine des énergies (état J=1 ; Γ_{5T}). En raison des termes diagonaux en k et du fait que k est très petit mais non nul ses états J=2, $\Gamma_3 + \Gamma_4$ sont faiblement permis par couplage avec l'exciton Γ_{5T} et leurs positions se confondent avec l'origine des énergies . Aussi l'anomalie de réflexion de Γ_8 se compose d'une anomalie principale correspondant à l'exciton permis Γ_{5T} et d'une anomalie faible correspondant aux excitons $\Gamma_3 + \Gamma_4$ Ceci est bien observé dans le spectre de réflexion, ou la raie ν_J est cette anomalie de réflexion.

Le formalisme de CHO permet également d'étudier le cas de l'action d'une perturbation extérieure - contraintes uniaxiales (pression)-- champ magnétique-sur l'exciton.

2. Cas d'une contrainte uniaxiale (pression)

L'action d'une contrainte extérieure (pression) sur les bandes de valence et de conduction est connue depuis les travaux de BIR. Cette action se traduit par les hamiltoniens

$$H_V = \left(a + \frac{5}{4} b\right)\left(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}\right)$$

$$- b\left(J_x^2\, \varepsilon_{xx} + p.c\right)$$

$$- \frac{d}{\sqrt{3}}\left[\left\{J_y\ ;\ J_z\right\} \varepsilon_{yz} \quad + \quad p.c\right]$$

$$H_C = c\left(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}\right)$$

ou a, b, d et c sont des potentiels de déformation. La bande de conduction est simplement déplacée (termes symétriques de coefficient c) alors que la bande de valence est décomposée (termes de coefficients b et d). En comparant les hamiltoniens il apparaît une analogie formelle entre les termes en pression et les termes en k suivant les correspondances

$$\varepsilon_{ij} \longleftrightarrow k_i k_j$$

$$a \longleftrightarrow -\gamma_1$$

$$b \longleftrightarrow -\gamma_2$$

$$c \longleftrightarrow -\gamma_3$$

Aussi les termes F_z, G_z et H_z de la matrice précèdente s'écrivent :

$$F_z \longrightarrow F_z + \frac{b}{2}\left(2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}\right)$$

$$G_z \longrightarrow G_z + \frac{\sqrt{3}}{2} b\left(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}\right)$$

$$H_z \longrightarrow H_z + \frac{d}{4}\left(\varepsilon_{xy}\right)$$

on complète par le terme diagonal $(c - a)(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})$. Enfin dans la pratique les termes en k^2 sont négligeables devant les termes de pression ($k \ll 0$) et nous les considérons comme nuls.

Expérimentalement trois directions de pression sont intéressantes et ont été étudiées.

Le tableau ci-dessous donne respectivement les valeurs de ε_{ij} en fonction des constantes de déformation S_{ij} du cristal et de l'intensité de la pression appliquée P pour les 3 orientations principales.

	ε_{xx}	ε_{yy}	ε_{zz}	ε_{xy}	ε_{yz}	ε_{zx}
P//[001]	$S_{12}P$	$S_{12}P$	$S_{11}P$	0	0	0
P// [111]	$1/3(S_{11}+S_{12})P$	$=\varepsilon_{xx}$	$=\varepsilon_{xx}$	$\frac{1}{6}S_{44}P$	$\frac{1}{6}S_{44}P$	0
P// [1$\bar{1}$0]	$\frac{1}{2}(S_{11}+S_{12}P)$	$=\varepsilon_{xx}$	$S_{12}P$	$\frac{1}{4}S_{44}P$	0	0

Nous remarquons en particulier que quel que soit la direction de la pression $\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} = (S_{11} + 2S_{12})P$ et donc l'étude des effets de la pression selon les trois directions permet de déterminer la part hydrostatique des potentiels de déformation (noté a pour simplifier). Par contre les potentiels de cisaillement b et d ne sont accessibles que pour une géométrie définie (P//[001] permet la détermination de b, P//[111] celle de d, et P//[110] une combinaison de b et d permettant de vérifier les valeurs obtenues pour les géométries précédentes.

Nous allons étudier en détail le cas P//[001] en donnant les méthodes de résolutions pratiques et les conséquences sur le spectre de réflexion. Ces méthodes s'appliquent aux deux autres cas pour lesquels nous ne donnons que les résultats définitifs.

a) Exemple pratique P//[001] ; k//[110]

Pour simplifier les écritures nous utiliserons une nouvelle notation pour les bases de la matrice en rappelant également comment elles se transforment

$$
\begin{aligned}
2+> &= V \longleftrightarrow 2z^2 - x^2 - y^2 \\
1\,0> &= U \longleftrightarrow \sqrt{3}\,(x^2 - y^2) \\
1+> &= P \longleftrightarrow l_x \\
1-> &= Q \longleftrightarrow l_y \\
2-> &= R \longleftrightarrow l_z \\
x> &= X \longleftrightarrow x \\
y> &= Y \longleftrightarrow y \\
Z> &= Z \longleftrightarrow z
\end{aligned}
$$

En tenant compte des analogies des termes en k^2 avec les termes de pressions nous trouvons les équivallences suivantes

$$
\begin{aligned}
F_z &\longrightarrow b(S_{11} - S_{12})P \\
G_z &\longrightarrow 0 \\
H_z &\longrightarrow 0 \longrightarrow H_y \longrightarrow H_z \\
F_x &\longrightarrow \frac{b}{2}(S_{12} - S_{11})P \longrightarrow F_z \\
G_y &\longrightarrow \frac{\sqrt{3}}{2} b(S_{11} - S_{12})P \longrightarrow - G_z
\end{aligned}
$$

où nous remarquons la persistance du terme $b(S_{11} - S_{12})P$ que nous désignerons dans la suite par $-2\partial_4$ (l'indice 4 se réfère à l'axe d'application de la pression c'est à dire l'axe C_4). En tenant uniquement compte des termes de pression nous obtenons la matrice :

V	U	P	Q	R	X	Y	Z
$-2\partial_4$	0	0	0	0	0	0	0
	$+2\partial_4$	0	0	0	0	0	0
		$+\partial_4$	0	0	$+\sqrt{3}\,\partial_4$	0	0
			$+\partial_4$	0	0	$-\sqrt{3}\partial_4$	0
				$-2\partial_4$	0	0	0
					$-\partial_4$	0	0
					$+\Delta_{ST}$		
	C.C.				$+\Delta_{TL}$		
						$-\partial_4$	0
						$+\Delta_{ST}$	
							$-\partial_4$
							$+\Delta_{ST}$

qui se met sous une forme plus intéressante en tenant compte de la géométrie des polarisations de la lumière possible par rapport à l'axe d'application de la pression et de la direction de la lumière incidente. On pourra alors décomposer par exemple l'exciton en :

* exciton longitudinal $\frac{z+y}{\sqrt{2}}$ optiquement non actif

* exciton transversal $\frac{x-y}{\sqrt{2}}$ actif en polarisation $\perp$ à P

✱ exciton transversal z actif en polarisation // à P

et en opérant de même pour l_x, l_y, l_z.

nous obtenons alors la nouvelle forme de la matrice ci-dessous :

V	U	$\frac{P+Q}{\sqrt{2}}$	$\frac{P-Q}{\sqrt{2}}$	R	$\frac{x+y}{\sqrt{2}}$	$\frac{X-Y}{\sqrt{2}}$	Z
$-2\partial_4$	0	0	0	0	0	0	0
	$+2\partial_4$	0	0	0	0	0	0
		$+\partial_4$	0	0	0	$+\sqrt{3}\partial_4$	0
			$+\partial_4$	0	$+\sqrt{3}\partial_4$	0	0
				$-2\partial_4$	0	0	0
					$-\partial_4 + \Delta_{ST}$	0	0
					$+\Delta_{TL}$		
		C.C.				$-\partial_4$	0
						$+\Delta_{ST}$	
							$+2\partial_4$
							$+\Delta_{ST}$

On obtient alors immédiatement certaines énergies propres

V ⟶ $-2\partial_4$

U ⟶ $+2\partial_4$

R ⟶ $-2\partial_4$

Z ⟶ $\Delta_{ST} + 2\partial_4$

et l'on a d'autre part deux systèmes à résoudre qui se présentent de façon parfaitement identiques aux termes en Δ_i près.

Ces systèmes sont :

$\frac{P-Q}{\sqrt{2}}$	$\frac{x+y}{\sqrt{2}}$
$+\partial_4$	$+\sqrt{3}\partial_4$
$+\sqrt{3}\partial_4$	$\Delta_{ST} + \Delta_{TL} - \partial_4$

$\frac{P+Q}{\sqrt{2}}$	$\frac{x-y}{\sqrt{2}}$
$+\partial_4$	$+\sqrt{3}\partial_4$
$+\sqrt{3}\partial_4$	$\Delta_{ST} - \partial_4$

dont les énergies propres sont avec $\Delta_i = \Delta_{ST} + \Delta_{TL}$ pour le 1^{er} et $\Delta_i = \Delta_{ST}$ pour le second

$$E \pm = \frac{1}{2}\left[\Delta_i \pm \sqrt{\Delta_i^2 + 16\,\partial_4^2 - 4\,\partial_4\,\Delta_i} \right]$$

que nous pouvons analyser suivant la valeur de $|\partial_4|$ par rapport à $|\Delta_i|$.

* si $|\partial_4| \gg |\Delta_i|$, condition rarement obtenue pour $\Delta_i = \Delta_{ST} + \Delta_{TL}$

nous aurons

$$E_+ = 2\partial_4 + \frac{3}{4}\Delta_i$$

$$E- = -2\partial_4 + \frac{1}{4}\Delta_i$$

et les matrices ci-dessus pourraient s'écrire en représentant les fonctions d'onde par $A_1^{(i)}$ et $A_2^{(i)}$ sous la forme

A_1^i	A_2^i
$+\partial_4$	$+\sqrt{3}\,\partial_4$
$\sqrt{3}\partial_4$	$-\partial_4$

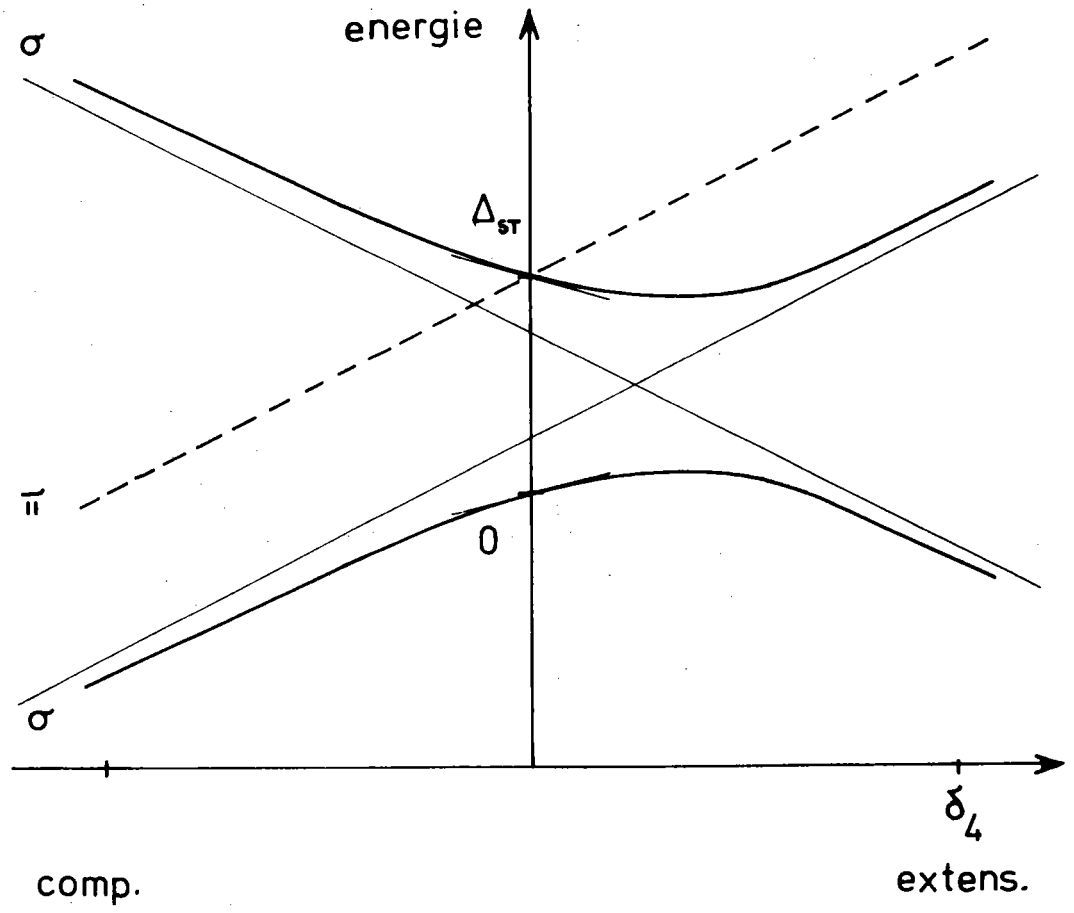


Fig. III.2. - Décomposition d'un exciton Γ_8 sous l'action d'une pression uniaxiale (P//[001] ; k//[110]). En cas où les termes de couplage en "k" sont ignorés.

σ : polarisation ⊥ à la direction de la pression

π : polarisation // à la direction de la pression.

qui seront diagonalisées par des fonctions d'ondes du type :

$$\frac{\sqrt{3}}{2} A_1^{(i)} + \frac{1}{2} A_2^{(i)} \qquad E = 2\partial_4$$

$$\text{et } \frac{1}{2} A_1^{(i)} - \frac{\sqrt{3}}{2} A_2^{(i)} \qquad E = -2\partial_4$$

* si $|\partial_4| << |\Delta_i|$ ce qui est généralement vérifié pour $\Delta_i = \Delta_{ST} + \Delta_{TL}$ nous avons

$$E_- = \Delta_i - \partial_4$$

$$E_+ = +\partial_4$$

et les fonctions d'onde diagonalisent la matrice, ∂_4 étant très petit. Nous pouvons maintenant nous intéresser aux règles de sélection pour les raies que nous pouvons effectivement observer c'est à dire les excitons transverses. Ainsi il ne reste plus qu'un cas à étudier qui est la direction de la polarisation $\perp$ à la pression. On considère que pour une pression nulle nous pouvons écrire pour "l'opérateur lumière"

$$| < 0 | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p} | \frac{x - y}{\sqrt{2}} > |^2 = 1$$

où $< 0 |$ représente l'état général du cristal et $< \frac{x - y}{\sqrt{2}} |$ représente l'exciton transverse Γ_{5T} permis dans la polarisation étudiée. Quand $|\partial_4|$ est grand nous aurons en utilisant les fonctions d'ondes les intensités $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ respectivement pour E_+ et E_- alors que pour $|\partial_4|$ très petit les intensités seront 0 et 1 et on obtiendra la représentation de la fig.(III.2) (où nous avons représenté uniquement les énergies permises). Pour peu que Δ_{ST} est très petit ce qui est le cas pour les raies excitoniques d'ordre supérieur nous aurons donc un schéma très proche de celui-ci, les asymptotes pour $|\partial_4| \gg$ représentant alors les évolutions qui deviennent linéaires et traduisent alors le comportement de la bande de valence (résultats en accord avec ceux que l'on peut obtenir directement à partir des hamiltoniens de bandes).

Or jusqu'à présent nous n'avons pas tenu compte des termes en k et connaissant les résultats expérimentaux il apparaît que ce résultat est insuffisant pour expliquer le spectre obtenu.

Nous réécrirons par conséquent la matrice en tenant compte maintenant des termes linéaires en k (on négligera ceux en k^2 << devant les autres)

	V	U	$\frac{P+Q}{\sqrt{2}}$	$\frac{P-Q}{\sqrt{2}}$	R	$\frac{x+y}{\sqrt{2}}$	$\frac{x-y}{\sqrt{2}}$	Z
//	$-2\partial_4$	0	0	$-\sqrt{6}k$	0	$\sqrt{2}k$	0	0
⊥		$2\partial_4$	$\sqrt{2}k$	0	0	0	$\sqrt{6}k$	0
⊥			∂_4	0	0	0	$\sqrt{3}\partial_4$	0
//				∂_4	0	$\sqrt{3}\partial_4$	0	$-2\sqrt{2}ik$
⊥		C.C			$-2\partial_4$	0	$-2\sqrt{2}ik$	0
//						$-\partial_4$ $+\Delta_{ST}+\Delta_{TL}$	0	0
⊥							$-\partial_4$ $+\Delta_{ST}$	0
//								$2\partial_4+\Delta_{ST}$

(remarque : on écrit simplement k à la place du coefficient total des termes linéaires en k)

Ce système peut se décomposer en 2 systèmes indépendants contenant respectivement les excitons actifs Γ_{5T} dans les deux polarisations représentées par les signes ⫽ et ⊥ en référence aux lignes. Nous reprendrons pour chacun la même étude que précédemment en distinguant les cas $|\partial_4| >>$ et $|\partial_4| <<$

* système ⫽

V	$\frac{P-Q}{\sqrt{2}}$	$\frac{x+y}{\sqrt{2}}$	Z
$-2\partial_4$	$-\sqrt{6}k$	$\sqrt{2}k$	0
$-\sqrt{6}k$	∂_4	$\sqrt{3}\partial_4$	$-2\sqrt{2}ik$
$+\sqrt{2}k$	$\sqrt{3}\partial_4$	$-\partial_4+\Delta_{ST}$ $+\Delta_{TL}$	0
0	$2\sqrt{2}ik$	0	$\Delta_{ST}+2\partial_4$

α) si $\partial_4 >>$ nous savons que nous devons travailler avec les fonctions d'onde

$$\phi_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}\,\frac{P-Q}{\sqrt{2}} + \frac{1}{2}\,\frac{x+y}{\sqrt{2}}$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2}\,\frac{P-Q}{\sqrt{2}} - \frac{\sqrt{3}}{2}\,\frac{x+y}{\sqrt{2}}$$

et on obtient le nouveau système ($\Delta = \Delta_{ST} + \Delta_{TL}$)

V	ϕ_1	ϕ_2	Z
$-2\partial_4$	$-\frac{\sqrt{2}}{4}k$	$-\sqrt{6}k$	0
	$2\partial_4+\Delta/4$	$-\frac{\sqrt{3}}{4}\Delta$	$-\sqrt{6}ik$
		$-2\partial_4+\frac{3}{4}\Delta$	$-\sqrt{2}ik$
	c.c		$\Delta_{ST}+2\partial_4$

et comme ∂_4 >> les énergies sont alors

$$V \longrightarrow -2\partial_4$$

$$\phi_1 \longrightarrow 2\partial_4 + \frac{\Delta}{4}$$

$$\phi_2 \longrightarrow -2\partial_4 + \frac{3}{4}\Delta$$

$$Z \longrightarrow \Delta_{ST} + 2\partial_4 \quad (\Gamma_{5T} \text{ polarisation } //)$$

où les niveaux les plus couplés par l'intermédiaire de k avec le niveau Γ_{5T} permis sont d'abord ϕ_1 puis ϕ_2. Le niveau V n'est pas directement couplé mais l'est par l'intermédiaire de ϕ_1 et ϕ_2 et est donc très faible.

β) si ∂_4 << nous revenons à la matrice de départ

$$V \longrightarrow -2\partial_4$$

$$\frac{P+Q}{\sqrt{2}} \longrightarrow \partial_4$$

$$\frac{x+y}{\sqrt{2}} \longrightarrow \Delta - \partial_4$$

$$Z \longrightarrow \Delta_{ST} + 2\partial_4$$

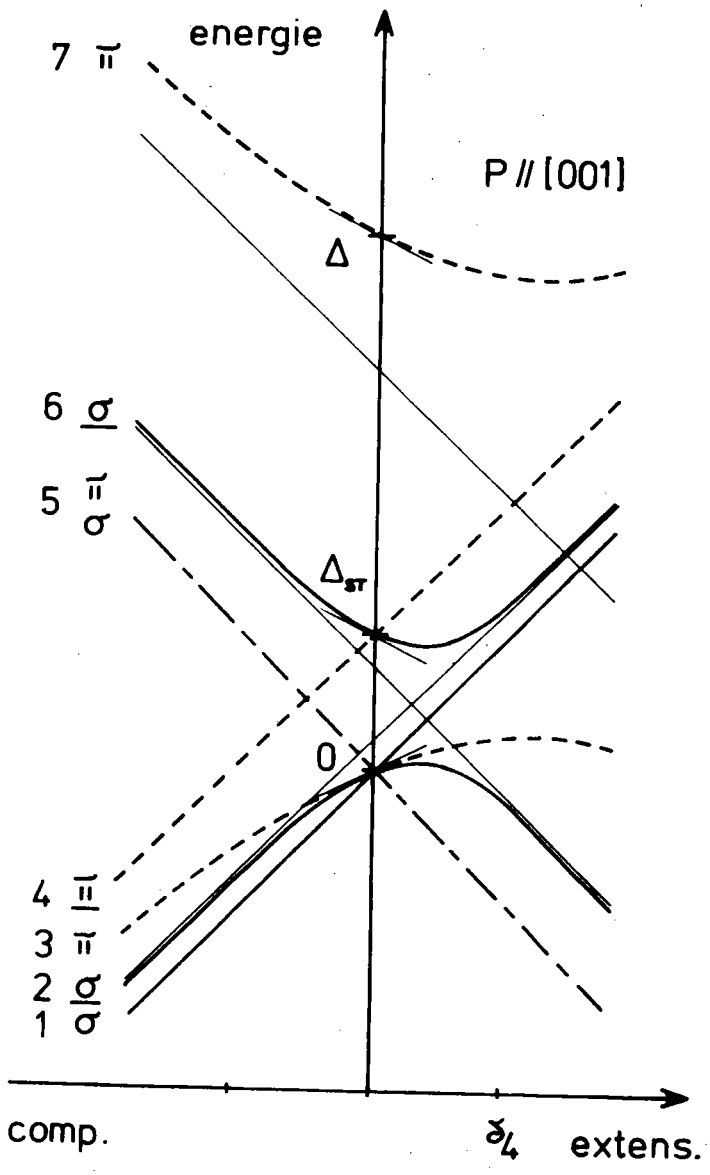


Fig. III.3. - Décomposition d'un exciton Γ_8 sous l'action d'une pression uniaxiale (P//[001]
k//[1$\bar{1}$0])
en tenant compte des termes de couplage en "k" .
Les composantes sous-lignées sont les plus intenses.

avec des conclusions identiques à ci-dessus avec la représentation de la figure (III.3).

* système ⊥

U	$\frac{P+Q}{\sqrt{2}}$	R	$\frac{x-y}{\sqrt{2}}$
$2\partial_4$	$\sqrt{2}k$	0	$\sqrt{6}k$
	∂_4	0	$\sqrt{3}\partial_4$
		$-2\partial_4$	$-2\sqrt{2}ik$
	c.c		
			$\Delta_{ST}-\partial_4$

Nous savons déjà que le système $\frac{P+Q}{\sqrt{2}}$, $\frac{x-y}{\sqrt{2}}$ donne deux raies de polarisation σ dont l'intensité varie avec l'intensité de la pression. Les états U et R sont couplés à l'état $\frac{x+y}{\sqrt{2}}$ par k, ils se traduisent par des raies faibles. D'où la représentation dans la polarisation σ (⊥) de la figure (III.3).

Remarque : Nous devons rappeler ici que pour toutes les évolutions nous avons omis le terme "hydrostatique" qui se rajoute dans tous les cas sous la forme d'un facteur proportionnel à P.

b) Cas P//[111] ; k//[1$\bar{1}$0]

Dans ce cas il faut réécrire la matrice en prenant

$$F_x = F_y = F_z = G_x = G_y = G_z = 0$$

$$H_x = H_y = H_z = \frac{d}{24} S_{44} P = - \partial_3$$

L'indice 3 du terme ∂_3 indique comme ci-dessus que P est suivant un axe C_3.

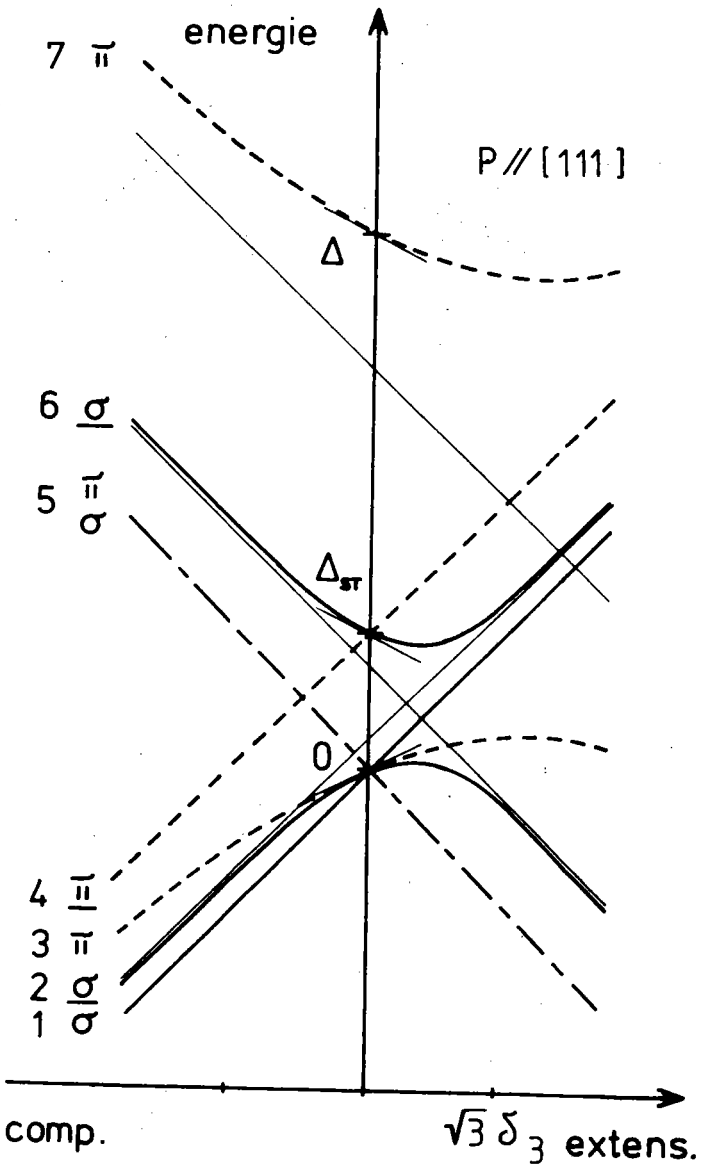


Fig. III.4. - Décomposition de l'exciton Γ_8 dans la géométrie P//[111] k//[1$\bar{1}$0].

On définit un système plus naturel de fonctions d'onde sous la forme

$$\Phi_1 = \frac{x+y+z}{\sqrt{3}} \qquad \text{polarisation // à P} \quad (\pi)$$

$$\Phi_2 = \frac{x-y}{\sqrt{2}} \qquad \text{exciton longitudinal}$$

$$\Phi_3 = \frac{x+y-2z}{\sqrt{6}} \qquad \text{polarisation} \perp \text{à P} \quad (\sigma)$$

et de même avec P, Q, R on construit ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 dont on déduit les énergies. Nous obtenons des résultats analogues pour les évolutions des raies en fonction de la pression en remplaçant dans le cas précédent (P//[001]) le facteur ∂_4 par le facteur $\sqrt{3}\partial_3$. On définit de nouvelles fonctions d'onde plus adaptées pour le cas des pressions fortes suivant :

$$\phi_{+1} = \sqrt{\frac{2}{3}} \; V + \frac{i}{\sqrt{3}} \phi_2$$

$$\phi_{-2} = \frac{i}{\sqrt{3}} \; V + \sqrt{\frac{2}{3}} \phi_2$$

et de même Φ_{+1} , Φ_{-2} à partir de U et ϕ_3

Enfin nous rajoutons les termes en k et nous obtenons la décomposition décrite par la fig.(III.4) où nous avons reporté une numérotation des raies et leurs probabilités de transition. Nous donnons ci-dessous les énergies et fonctions d'onde :

	F.O.	Energies
raie 1 (σ)	ϕ_1	$2\sqrt{3}\partial_3$
raies (2 + 6)	$\begin{cases} \phi_{+1} \\ \Phi_3 \end{cases}$	$\begin{pmatrix} \sqrt{3}\partial_3 & -3i\partial_3 \\ 3i\partial_3 & -\sqrt{3}\partial_5 + \Delta_{ST} \end{pmatrix}$
raies (3 + 7) (contient l'exciton longitudinal)	$\begin{cases} \Phi_{+1} \\ \Phi_2 \end{cases}$	$\begin{pmatrix} \sqrt{3}\partial_5 & -3\partial_3 \\ -3\partial_3 & -\sqrt{3}\partial_5 + \Delta \end{pmatrix}$

	F.O.	Energies
raie 4	Φ_{-2}	$-2\sqrt{3}\partial_3$
raie 5	Φ_1	$2\sqrt{3}\partial_3 + \Delta_{ST}$

c) cas $P // [110]$; $k // [1\bar{1}0]$

Nous avons dans ce cas

$$F_z = \frac{b}{2}(S_{12} - S_{11}) = \partial_4$$

$$F_x = F_y = -\frac{\partial_4}{2}$$

$$G_z = 0$$

$$G_x = -G_y = -\frac{\sqrt{2}}{2}\partial_4$$

$$H_z = -\frac{3}{2}\partial_3$$

que nous avons pu exprimer en fonction des quantités ∂_4 et ∂_3 déjà définies.

On définit un système plus naturel de fonctions d'onde sous la forme :

$\frac{x+y}{\sqrt{2}}$ polarisation // à P

$\frac{x-y}{\sqrt{2}}$ exciton longitudinal

la polarisation $\perp$ à P étant représentée par z et de même avec P et Q.

Nous obtenons alors un ensemble de sous-systèmes dont nous donnons ci dessous les énergies propres et la polarisation des raies. Pour

les raies interdites nous signalerons si elles deviennent actives par l'intermédiaire de k et leur polarisation.

* polarisation σ (permise pour k = 0)

$$E_{\pm}(\sigma) = \frac{1}{2}\left[\Delta_{ST} \pm \sqrt{4(\partial_4^2 + 9\partial_3^2) - 4\Delta_{ST}\partial_4 + \Delta_{ST}^2}\right]$$

et en posant $4\partial_2^2 = \partial_4^2 + 9\partial_3^2$ et pour $\partial_2 >>$

$$E_{\pm}(\sigma) \sim \frac{\Delta_{ST}}{2} \mp \frac{\Delta_{ST}}{4}\frac{\partial_4}{\partial_2} \pm 2\partial_2$$

résultat comparable à celui obtenu dans les deux autres polarisations au facteur multiplicatif de $\frac{\Delta_{ST}}{4}$ près.

En pression faible on trouvera le comportement ($\Delta_{ST} >>$) de P suivant [001] avec le coefficient ∂_4 de cette géométrie.

* polarisation π (permise pour k = 0)

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}\left[\Delta_{ST} \pm \sqrt{4(\partial_4^2 + 9\partial_3^2) + 2\Delta_{ST}(\partial_4 - 3\sqrt{3}\partial_3) + \Delta_{ST}^2}\right]$$

qui pour les pressions fortes avec les mêmes conventions d'écriture conduit à

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}\Delta_{ST} \pm \frac{1}{16}\Delta_{ST}\frac{\partial_3 - 3\sqrt{3}\partial_3}{\partial_2} \pm 2\partial_2$$

et pour les pressions faibles à un comportement en

$\pm \frac{1}{2}(\partial_4 - 3\sqrt{3}\partial_3)$

* excitons longitudinaux

pour les faibles pressions nous avons les énergies

$$+ \frac{1}{2}(-\partial_4 + 3\sqrt{3}\partial_3)$$

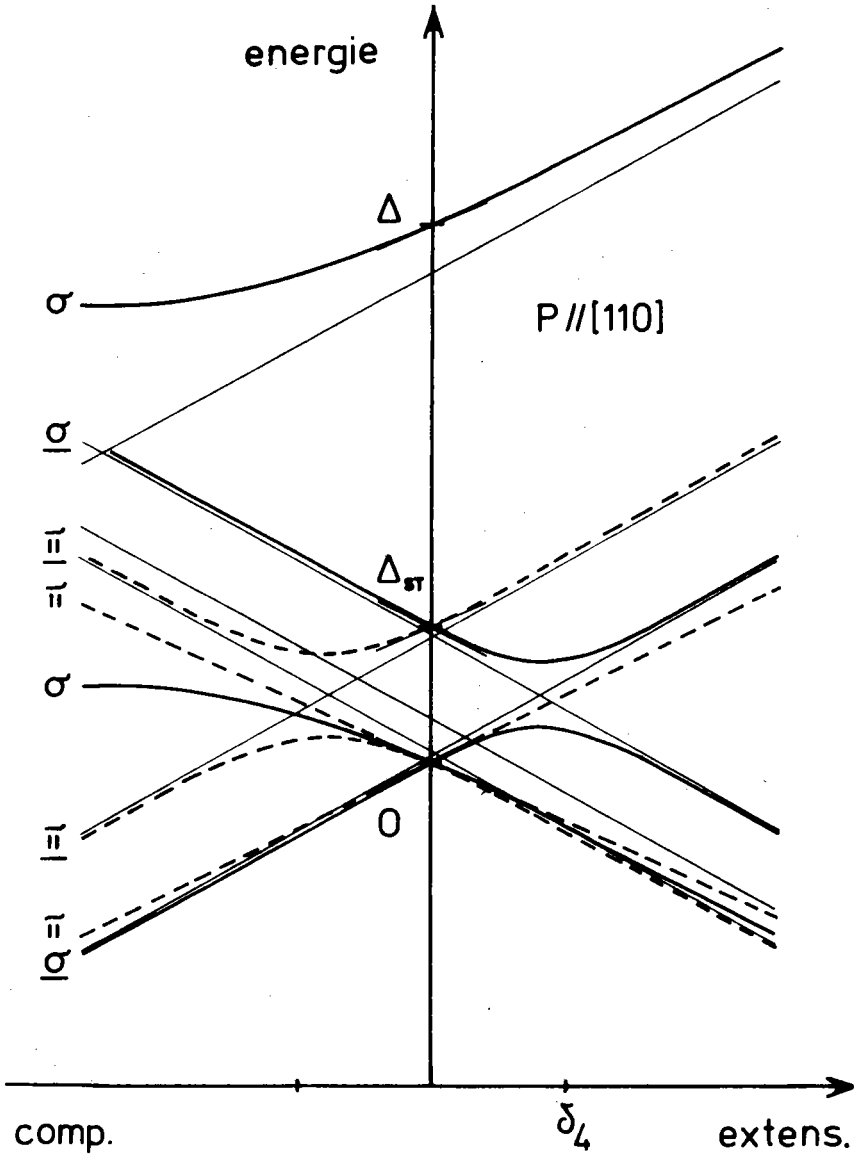


Fig. III.5. - Décomposition d'un exciton Γ_8 dans la géométrie P//[110]; k//[110].

$$+ \frac{1}{2}(\partial_4 - 3\sqrt{3}\partial_3) + \Delta_{ST} + \Delta_{TL}$$

qui sont faiblement mélangées avec l'exciton permis suivant la polarisation σ et l'on peut supposer en particulier que le niveau $\frac{1}{2}(-\partial_4 + 3\sqrt{3}\partial_3)$ verra son intensité croître avec l'intensité de la pression.

* niveaux interdits faiblement permis en π

ces énergies sont données par :

$$E_{\pm} = \pm\sqrt{\partial_4^2 + \frac{9}{4}\partial_3^2}$$

En conclusion nous remarquons que les décompositions sont encore analogues à celles obtenues dans les géométries précédentes mais les évolutions des niveaux sont plus complexes. Une représentation de cette évolution est donné à la fig.(III.5) pour un rapport ∂_4/∂_3 de 3 compatible avec les résultats expérimentaux obtenus pour CuI.

3. Cas du champ magnétique

L'action d'un champ magnétique sur les bandes de valence et de conduction s'écrit en suivant les notations adoptées par CHO et al (1980)

$$H_C = g_c \mu_B \vec{\sigma}.\vec{H}$$

et $$H_V = 2\mu_B K \vec{J}.\vec{H} + 2\mu_B q(H_x J_x^3 + H_y J_y^3 + H_z J_z^3)$$

En faisant les mêmes identifications que pour le cas précédent de l'action d'une contrainte extérieure nous pouvons écrire une matrice générale avec :

$$g_1 = \left(\frac{g_c}{4} - \frac{3}{2} K - \frac{27}{8} q \right) \mu_B$$

$$g_2 = \left(\frac{g_c}{4} - \frac{1}{2} K - \frac{9}{8} q \right) \mu_B$$

$$g_3 = \left(\frac{g_c}{4} - \frac{3}{2} K - \frac{15}{8} q \right) \mu_B$$

$$g_4 = \left(-\frac{\sqrt{3}}{4} g_c - \frac{\sqrt{3}}{2} K - \frac{\sqrt{3}}{18} q \right) \mu_B$$

$$g_5 = \left(-\frac{1}{4} g_c - \frac{5}{2} K - \frac{41}{8} q \right) \mu_B$$

sous la forme :

2 +>	2 0>	1 + >	1 - >	2 - >	x >	y >	z >
V	U	P	Q	R	X	Y	Z
0	0	$-g_1H_x$	$-g_1H_y$	$2g_1H_z$	$-\sqrt{3}g_2H_x$	$\sqrt{3}g_2H_y$	0
	0	$-\sqrt{3}g_1H_x$	$\sqrt{3}g_1H_y$	0	g_2H_x	g_2H_y	$-2g_2H_z$
		0	ig_3H_z	$-ig_3H_y$	0	ig_4H_z	ig_4H_y
			0	ig_3H_x	ig_4H_z	0	ig_4H_x
				0	ig_4H_y	ig_4H_x	0
					0	ig_5H_z	ig_5H_y
						0	$-ig_5H_x$
							0

q représente un terme d'anisotropie que nous supposerons faible ($q \simeq 0$). L'expression se simplifie et :

$$g_1 = \left(\frac{g_c}{4} - \frac{3}{2} K \right) \mu_B = g_3 \qquad g_4 = \sqrt{3}\, g_2$$

$$g_2 = \left(\frac{g_c}{4} - \frac{1}{2} K \right) \mu_B \qquad g_5 = \left(- \frac{g_c}{4} - \frac{5}{2} K \right) \mu_B$$

De plus comme les effets magnétiques sont faibles devant la valeur de l'énergie d'échange Δ_{LT} nous négligeons l'influence de l'exciton longitudinal et nous nous attachons au cas k// [110] H// [1$\bar{1}$0] , la polarisation π correspondant donc à ε// [1$\bar{1}$0] et à la base $\frac{x-y}{\sqrt{2}}$ et la polarisation σ à ε// [001] soit la base z.

a) <u>cas H//[1$\bar{1}$0] ; k//[110] configuration de VOIGT</u>

La nouvelle matrice se scinde en deux matrices indépendantes suivant les polarisations que nous donnons ci dessus avec celles équivalentes des termes linéaires en k (écriture simplifiée)

* Polarisation π

$\|2, 0>$	$\|2, +2>$	$\|2, -2>$	$\|1, 0>$	
0	0	0	$2G_2$	
c.c.	$2G_1$	0	0	pour H
		$-2G_1$	0	$G_i = g_i H$
			Δ_{ST}	

0	$\frac{i}{2\sqrt{2}} k$	$-\frac{i}{2\sqrt{2}} k$	$\frac{3\sqrt{3}}{2} k$	
	$-\frac{\sqrt{3}}{2} k$	0	$\frac{i}{2\sqrt{2}} k$	pour C'k
c.c.		$\frac{\sqrt{3}}{2} k$	$\frac{i}{2\sqrt{2}} k$	
			0	

* Polarisation σ

$\|2, -1\rangle$	$\|2, +1\rangle$	z	
$-G_1$	0	$-\frac{i}{\sqrt{2}} G_4$	pour H $G_i = g_i H$
	G_1	$\frac{i}{\sqrt{2}} G_4$	
c.c.		Δ_{ST}	

$-\sqrt{3}k$	0	$\sqrt{2}ik$	
	$\sqrt{3}k$	$-\sqrt{2}ik$	pour C'k
c.c.		0	

d'où nous pouvons tirer les conclusions suivantes

* cas de la polarisation π

L'état Γ_{5T} traduit par $|1, 0\rangle$ n'est pas déplacé

L'état $|2, 0\rangle$ est couplé à Γ_{5T} par l'intermédiaire du champ magnétique et des termes linéaires en k et sera donc le plus intense.

Les états $|2, +2\rangle$ et $|2, -2\rangle$ sont couplés par l'intermédiaire des termes linéaires en k et ont un déplacement symétrique par rapport à $|2, 0\rangle$ s'ils apparaissent.

Nous avons donc la possibilité de trois composantes π pour $\Gamma_3 + \Gamma_4$.

* cas de la polarisation σ

Nous devons observer deux niveaux se séparant symétriquement en fonction de l'intensité du champ pour $\Gamma_3 + \Gamma_4$

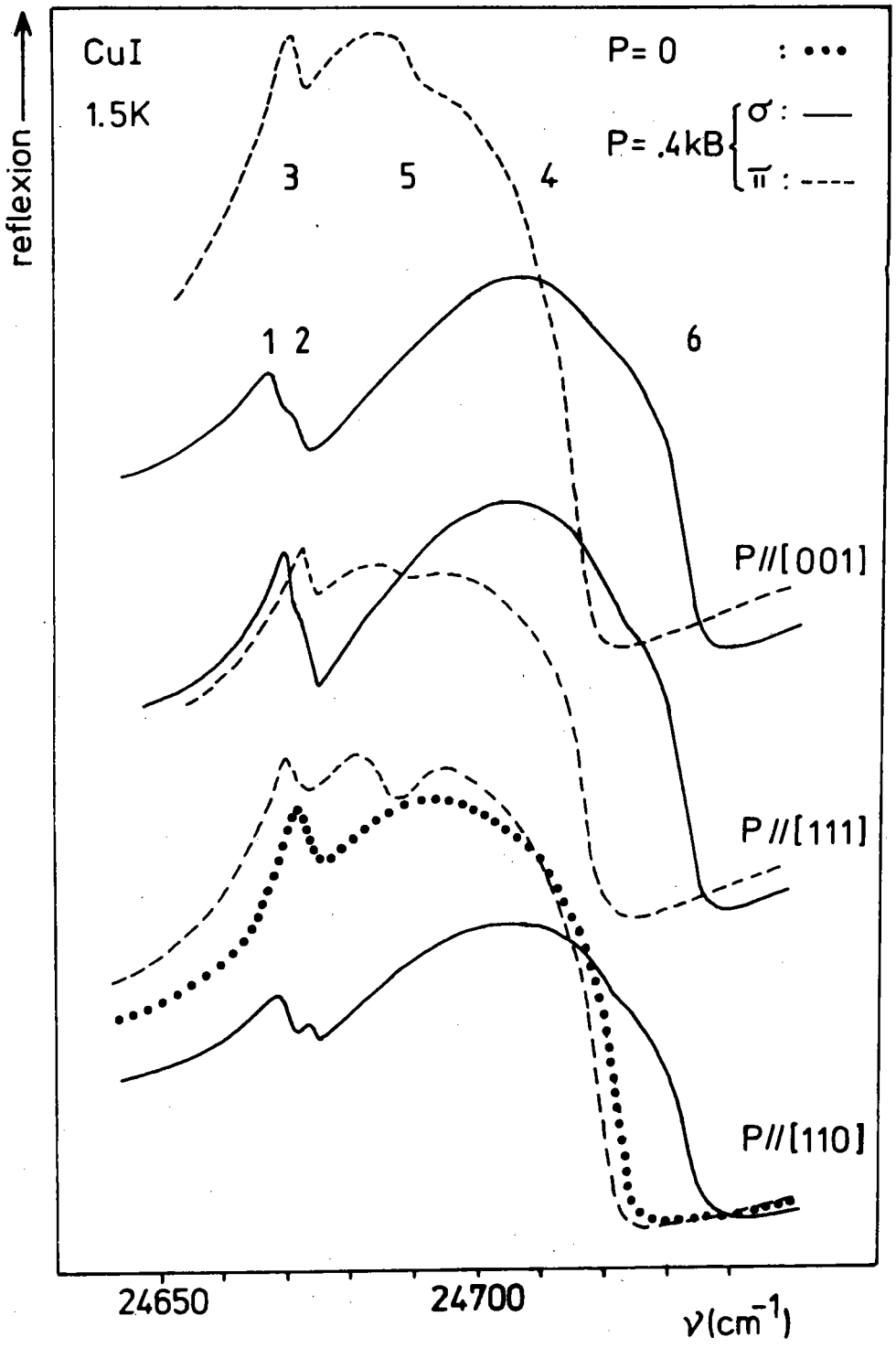


Fig. III.6. - Spectres de réflexion de l'exciton $1s\Gamma_8$ de CuI sous l'action d'une pression uniaxiale (Les chiffres font référence à la numérotation utilisée dans l'étude théorique).

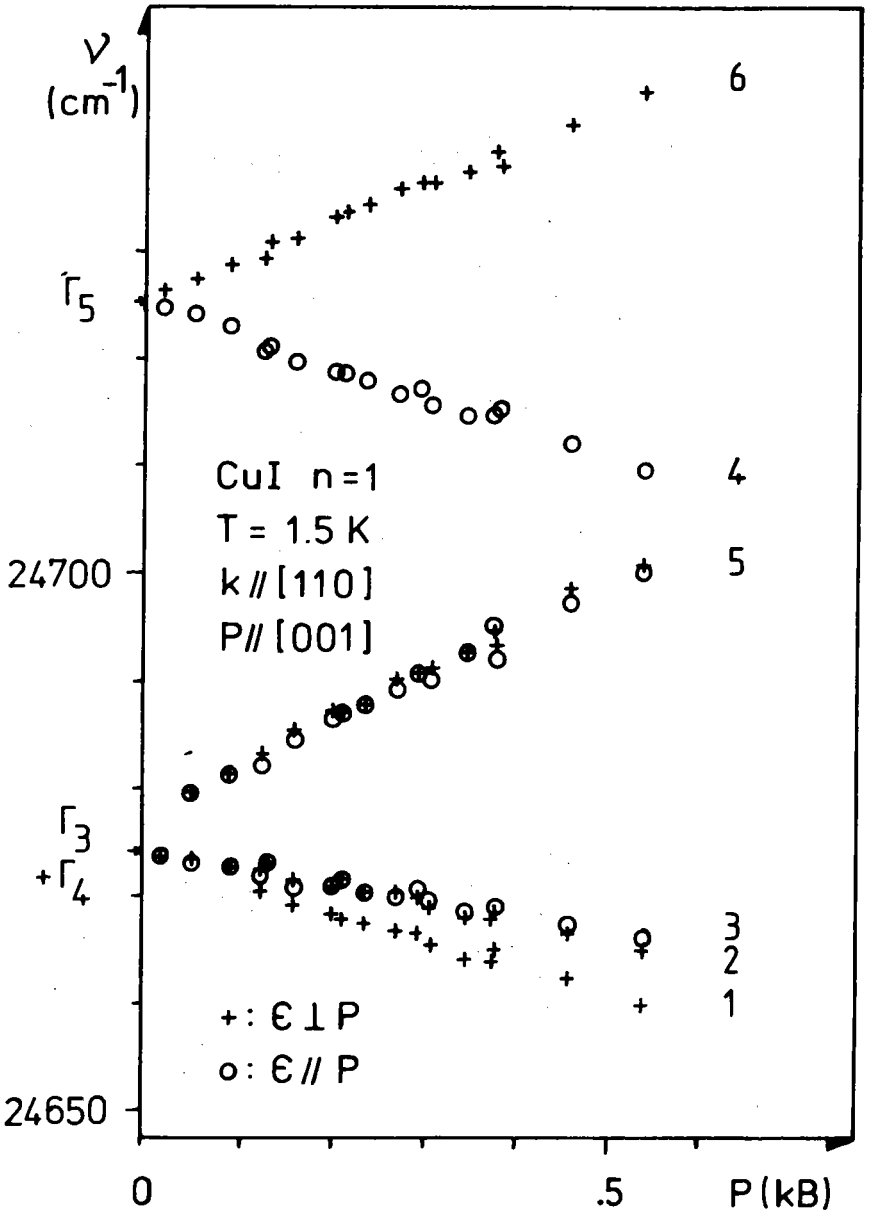


Fig. III.7. - Evolution en fonction de l'intensité de la pression appliquée des maximas de pente des anomalies de réflexion de l'exciton $1s\Gamma_8$: géométrie $P//C_4$.

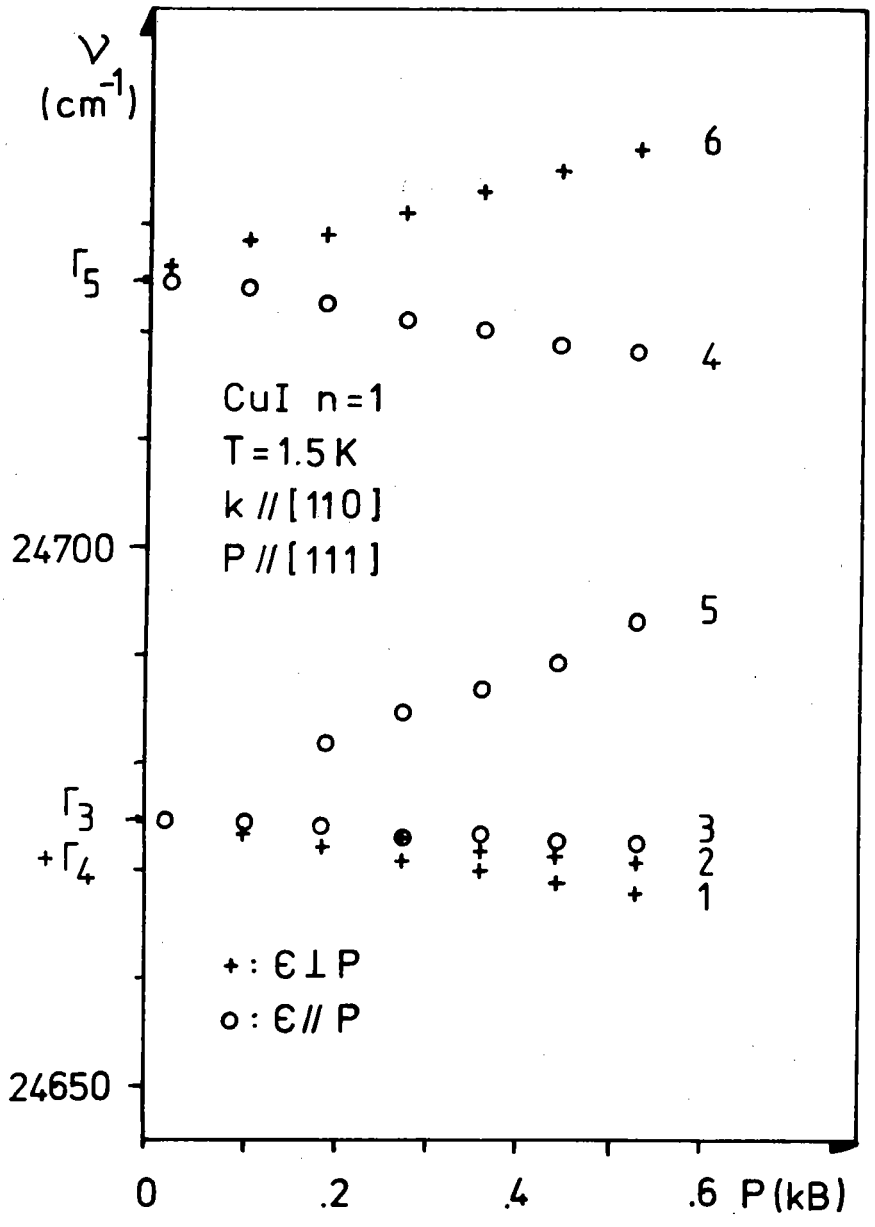


Fig. III.8. - Evolution en fonction de l'intensité de la pression appliquée des maximas de pente des anomalies de réflexion de l'exciton $1s\Gamma_8$: géométrie $P//C_3$.

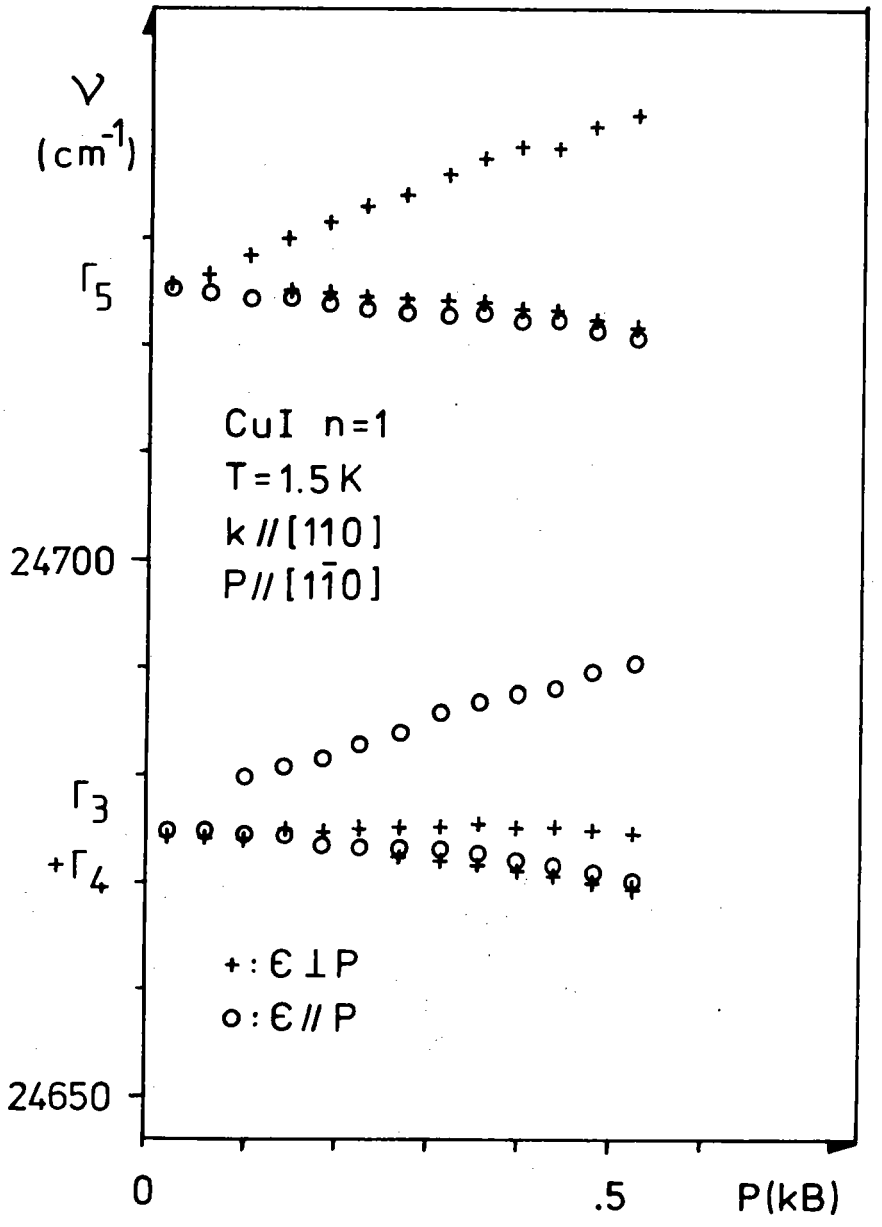


Fig. III.9. - Evolution en fonction de l'intensité de la pression appliquée des maximas de pente des anomalies de réflexion de l'exciton $1s\Gamma_8$: géométrie $P//C_2$.

b) cas H// k// [110] configuration de FARADAY

Ce cas a été étudié en collaboration avec SUGA and al et ne sera pas détaillé.

La publication traitant ce cas se trouve en Annexe I.

B. Résultats expérimentaux et Discussion

1. Effets des pressions uniaxes

1.1. Raie 1s Γ_8

La figure III.6 représente les anomalies de réflexion de l'exciton 1s Γ_8 dans les différentes géométries de pression uniaxiale pour les deux configurations de polarisation perpendiculaire et parallèle à la direction de contrainte. Les figures III.7, 8, 9 représentent l'évolution des maximums de pentes des anomalies de réflexion de la raie 1s Γ_8 pour P respectivement parallèle à des axes de symétrie C_4, C_3 et C_2. Nous remarquons que quel que soit la direction de P nous pouvons repérer 6 raies que nous numérotons de 1 à 6 suivant les énergies croîssantes. Les raies 1-4 correspondent à la raie ν_J $(\Gamma_3 + \Gamma_4)$ à P = 0 alors que 5-6 traduisent la raie $Z_{12}(\Gamma_{5T})$ repérée par une position équivalente à Γ_{5L}.
Nous avons reporté dans la partie A.2 précédente ce que nous pouvons attendre de l'étude théorique. Notre cas pratique correspondant à une compression, il faut prendre en compte les cas ∂_4 , ∂_3 , ∂_2 négatifs. Nous pouvons conclure dans tous les cas à une bonne concordance entre les observations expérimentales et les résultats théoriques.
Les cas P// C_4 ou C_3 permettent le calcul des paramètres hydrostatiques et de cisaillement à partir de l'évolution des "raies" 4 et 5 car leur évolution en fonction de l'intensité de P est linéaire. En pratique, il faudra utiliser la raie 1 à la place de la raie 5 car cette dernière ne correspond pas à Γ_{5T} mais Γ_{5L} dont l'évolution n'est pas parfaitement linéaire et dépend de $\Delta = \Delta_{TL} + \Delta_{ST}$. Pour P//$C_2$ nous constatons que la raie 5 est obtenue par mélange d'état π et σ comme le prévoit la théorie

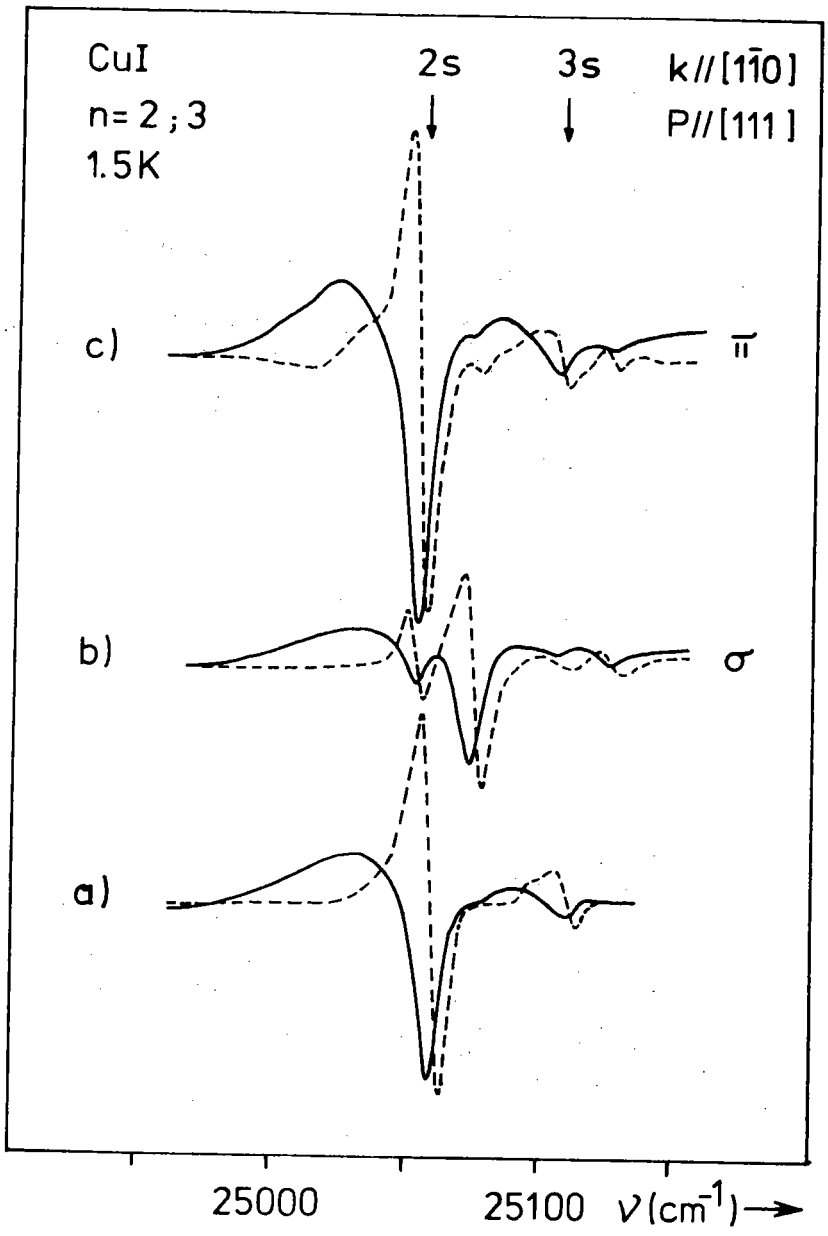


Fig. III.10. - Spectres de réflexion et spectre en modulation de longueurs d'onde des niveaux 2s et 3s de l'exciton Γ_8 de CuI

a) spectres pour P = 0

b) Spectres pour P//C_3 et $\varepsilon \perp P$

c) spectres pour P//C_3 et ε//P

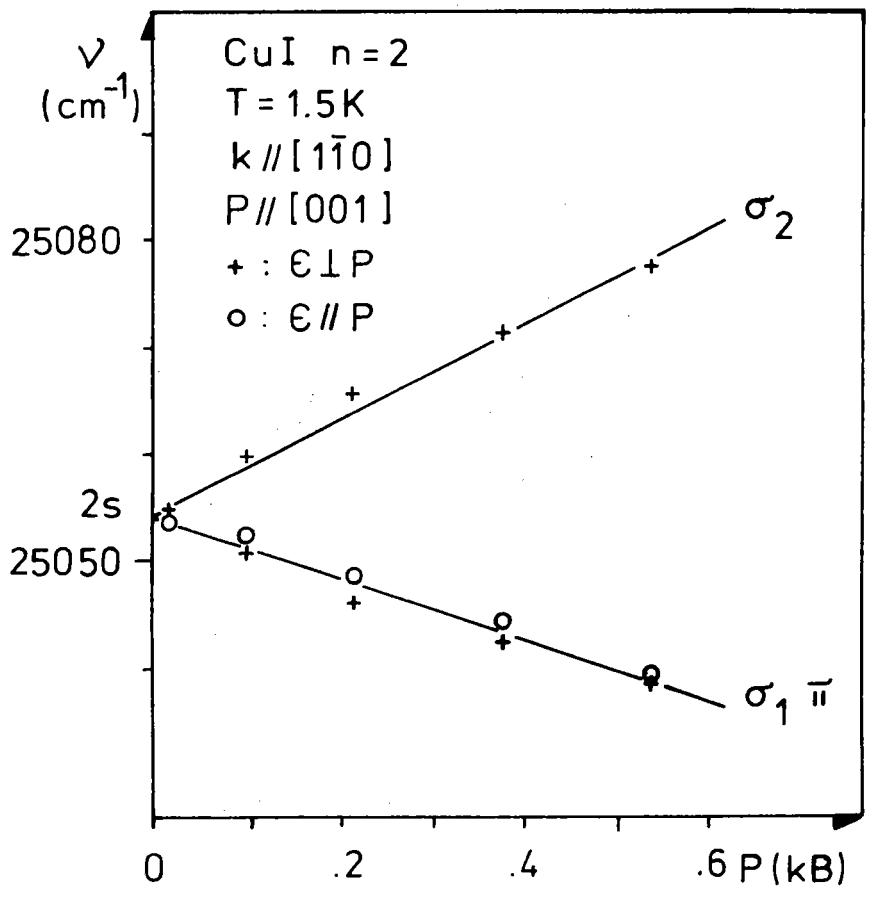


Fig. III.11. - Evolution en fonction de l'intensité de la pression uniaxiale appliquée du minimum de réflexion de la raie excitonique $2s\Gamma_8$: géométrie $P//C_4$.

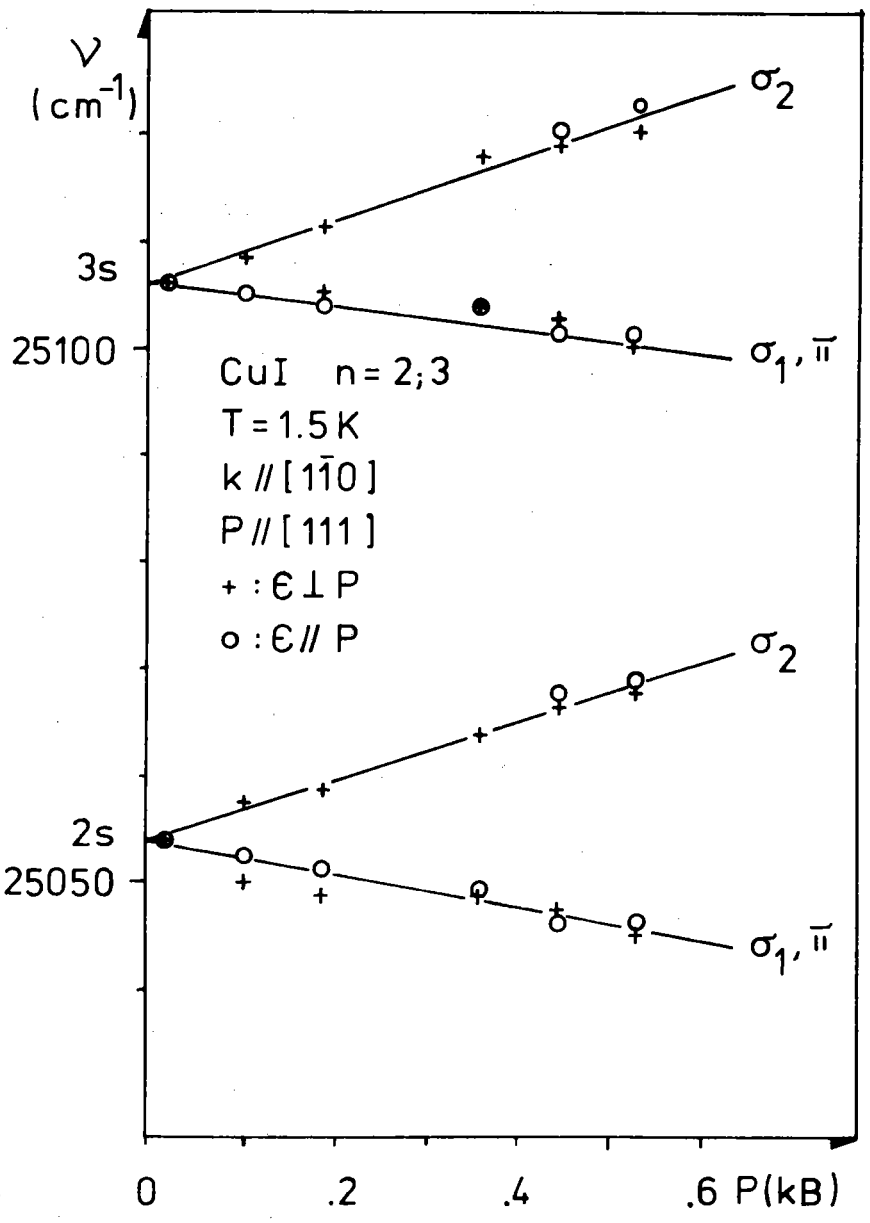


Fig. III.12. - Evolution en fonction de l'intensité de la pression uniaxiale appliquée du minimum de réflexion des raies excitoniques 2s et 3s Γ_8 : géométrie P//C_3.

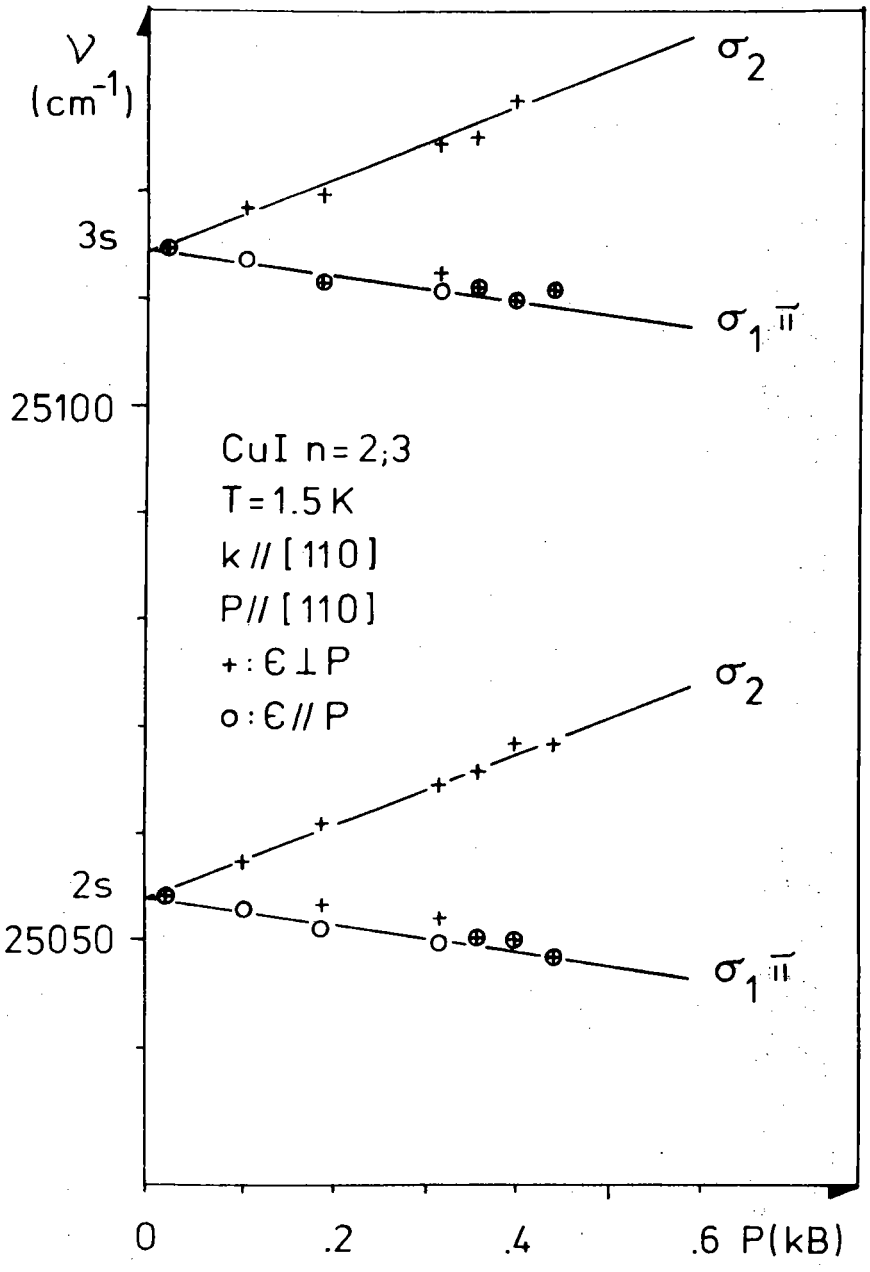


Fig. III.13. - Evolution en fonction de l'intensité de la pression uniaxiale appliquée du minimum de réflexion des raies excitoniques 2s et 3s Γ_8 : géométrie P//C_2.

et pour des valeurs suffisantes de P il y a changement dans le comportement des raies de polarisation σ de $(\Gamma_3 + \Gamma_4)$.

Notre propos n'étant pas d'étudier plus avant ce modèle nous passons à l'étude des résultats obtenus pour les raies 2s et 3s qui permettent d'obtenir les potentiels de déformation des bandes de CuI.

1.2. Raies 2s et 3s *

La figure III.10 montre un spectre de réflexion pour $P//C_3$ ainsi que le spectre différentiel en modulation de λ correspondant.
Pour les excitons de grands rayons nous pouvons négliger dans les équations les quantités Δ_{ST} et nous obtenons une séparation simple en 2 raies dont celle de basse énergie aura les polarisations σ et π et celle de haute énergie la polarisation σ. Ce résultat est en accord avec l'expérience.
Les figures III.11, 12, 13 représentent l'évolution de la position énergétique des anomalies de réflexion 2s et 3s pour les trois direction d'application de la pression. Cette évolution est linéaire dans le domaine des intensités de pression appliquée.
Quelle que soit la direction de P parallèle aux principaux axes cristallographiques C_4 [001] ; C_3 [111] ou C_2 [110] nous traduisons les évolutions de la variation d'énergie des raies en fonction de l'intensité de la pression exercée par les équations :

$$\Delta E_1(\sigma,\pi) = (\Delta_0 - \frac{1}{2}\Delta_i)\ P$$

$$\Delta E_2(\sigma) = (\Delta_0 + \frac{1}{2}\Delta_i)\ P$$

ou Δ_0 représente la part hydrostatique et Δ_i la part de cisaillement avec i pour 4, 3, 2 indice des axes cristallographiques.
Expérimentalement $\Delta_0 + 1/2\ \Delta_i$ et $\Delta_0 - 1/2\ \Delta_i$ représentent respectivement les pentes $dE_2/_{dP}$ et $dE_1/_{dP}$.

* T. SAUDER, A. DAUNOIS, J.L. DEISS and J.C. HERLE
Solid Stat Comm. 51, 323, 1984.

En liant les quantités aux potentiels de déformations et constantes de déformations nous pouvons écrire les relations :

$$\Delta_0 = a\,(S_{11} + 2S_{12}) \qquad \text{(a pour a - c)}$$

$$\Delta_4 = 2b(S_{11} - S_{12})$$

$$\Delta_3 = \frac{d}{\sqrt{3}}\,S_{44}$$

$$\Delta_2 = \frac{1}{2}\,\sqrt{\Delta_4^2 + 3\Delta_2^2}$$

avec $S_{11} = 5.10^{-3}\ kB^{-1}$; $S_{12} = -2.10^{-3}\ kB^{-1}$ et $S_{44} = 5{,}4.10^{-3}\ kB^{-1}$ d'après R.C. HANSON et al.. Nous obtenons pour les pentes les résultats résumés dans le tableau ci-dessous en cm^{-1}/kB à partir des résultats expérimentaux :

$P//C_i$	C_4	C_3	C_2
$dE_1/_{dP}$	- 29	- 14	- 12
$dE_2/_{dP}$	+ 44	+ 28	+ 32

Nous en déduisons les potentiels de déformations

$$a = -(8 \pm 1).10^3 \quad cm^{-1}$$

$$b = -(5{,}2 \pm 1)\ 10^3 \quad cm^{-1}$$

$$d = -(13{,}5 \pm 1)\ 10^3 \quad cm^{-1}$$

Ces valeurs peuvent être comparées à celles obtenues indépendamment par d'autres auteurs. Le potentiel de déformation hydrostatique

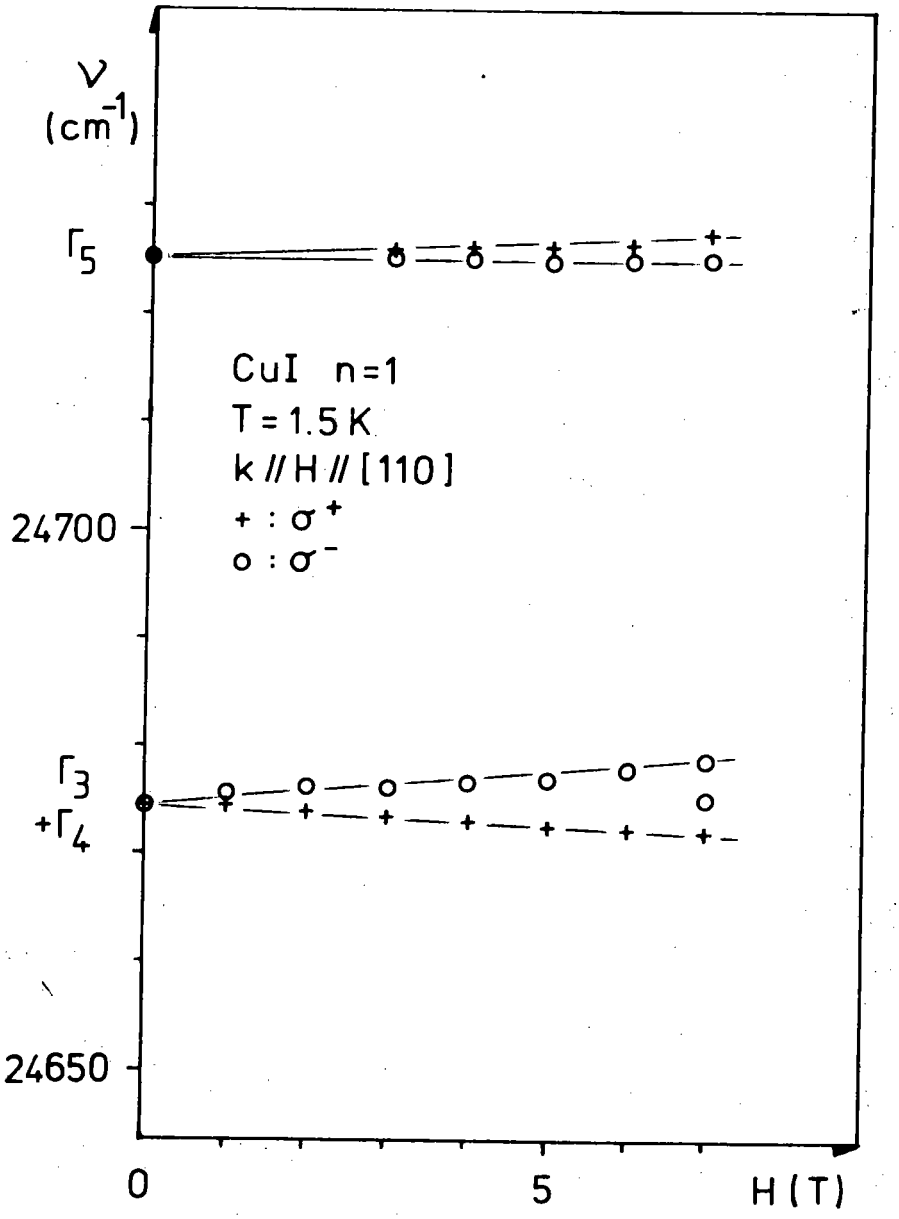


Fig. III.14. - Evolution des anomalies de réflexion de l'exciton $1s\Gamma_8$ en fonction de l'intensité du champ magnétique : configuration de FARADAY.

mesurée par J.B. ANTHONY et al pour la bande de valence Γ_8 est de - 1,0 eV en bon accord avec notre valeur. L.A. AGEEV et al utilisant la valeur de J.B. ANTHONY et al dans l'étude de couches minces déposées sur des supports différents, concluent à une valeur très proche de la nôtre -2,0 eV ($\sim -16.10^3$ cm^{-1}). Enfin S. VES et al donne une valeur expérimentale de a de -0,65 eV et F. MESEGUER et al mesurent un potentiel d de -1,1 eV dont ils situent la valeur théorique à -2,4 eV. Toutes ces valeurs sont proches de notre valeur expérimentale.

Nous pouvons vérifier la cohérence des potentiels a, b, d obtenus pour $P//C_4$ et $P//C_3$ en utilisant les résultats des valeurs obtenues pour la géométrie $P//C_2$.

Sachant que $\Delta_2 = \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_4^2 + 3\Delta_3^2}$ nous trouvons pour Δ_2 à partir de Δ_4 et Δ_3 la valeur de 50 cm^{-1}/kB en bon accord avec la valeur expérimentale de 44 cm^{-1}/kB.

A partir de ces potentiels de déformation nous pouvons représenter l'évolution théorique des états permis en P et k de l'exciton 1s Γ_8 en réflexion qui conduit à un bon accord pour les parties linéaires en P.

2. Effet du champ magnétique (raie 1s Γ_8)

Nous avons retenu les configurations de FARADAY ($H//C_2//k$) et de VOIGT ($H//C_2$ et $H//C_4$, $k//C_2$)

2.1 Configuration de FARADAY ($k//H//1\bar{1}0$)

La figure III.14 représente l'évolution des composantes ZEEMAN en fonction de l'intensité du champ magnétique. Nous remarquons dans l'ordre des énergies croissantes une composante σ^+ et deux composantes σ^- pour ν_J et une composante σ^- suivis d'une composante σ^+ pour l'anomalie de réflexion Γ_{5T}. Ces séparations peuvent être considérées comme linéaires en fonction de l'intensité du champ magnétique et conduisent respectivement pour ν_j et pour Γ_{5T} aux facteurs g effectifs de -1,91 et +0,73. En nous servant des résultats de SUGA et al (1980) ceci nous conduit aux valeurs de g_e (électron) et K (trou) :

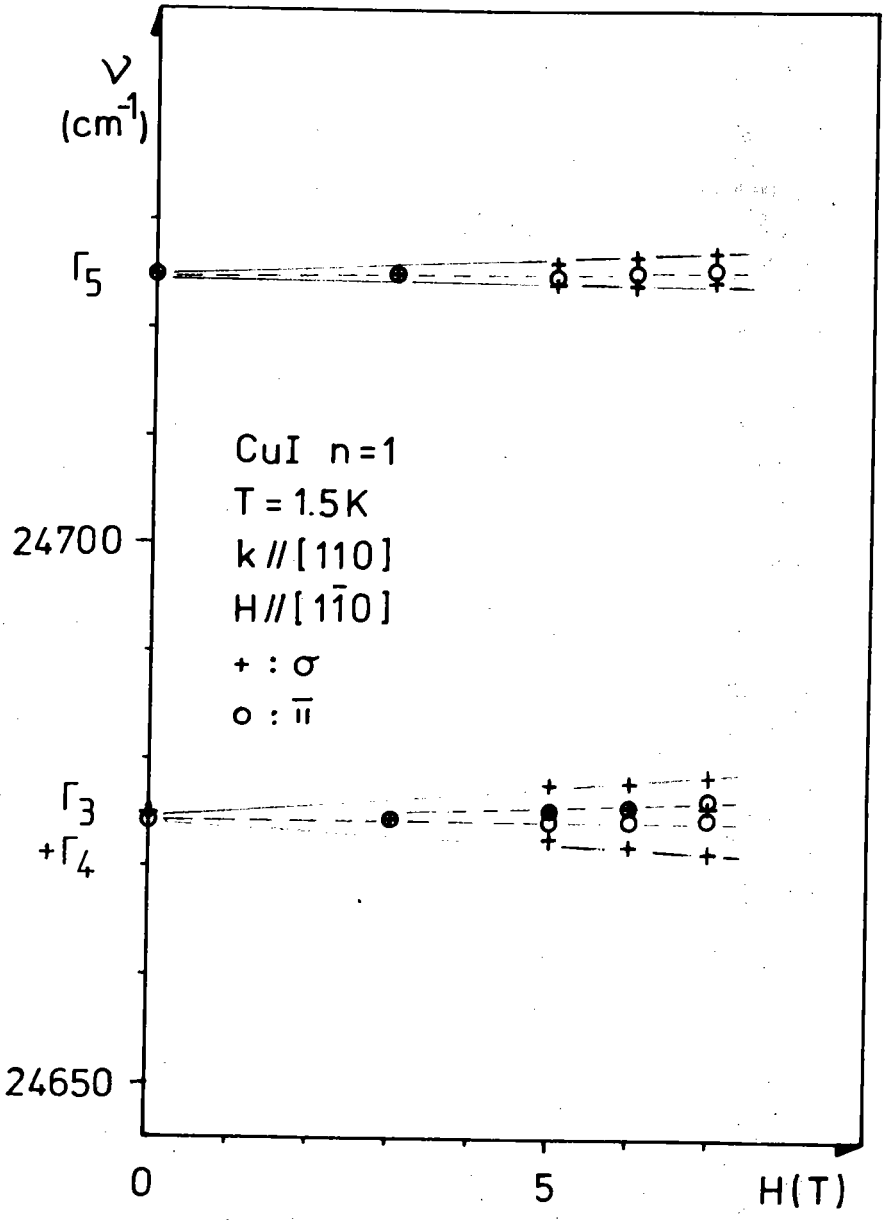


Fig. III.15. - Evolution des anomalies de réflexion de l'exciton $1s\Gamma_8$ en fonction de l'intensité du champ magnétique : configuration de VOIGT.

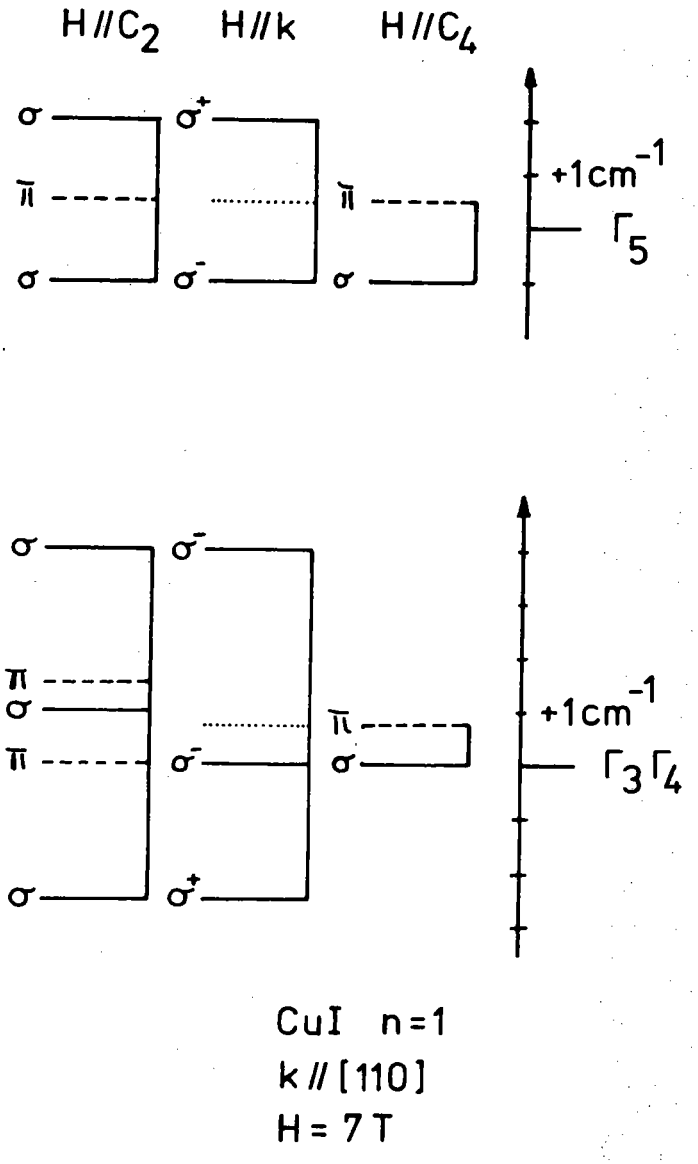


Fig. III.16. - Diagramme résumant les observations faites en champ magnétique.

$g_e \sim + 0,65$

$K \sim - 0,21$

2.2 Configuration de VOIGT $k//[1\bar{1}0]$; $H//[110]$

La figure III.15 montre l'évolution des composantes ZEEMAN en fonction de l'intensité du champ magnétique. Nous remarquons que la séparation du niveau Γ_{5T} est identique en polarisation σ à celle de la configuration de FARADAY et que la raie π suit uniquement un déplacement diamagnétique. Sa position est toujours au centre de gravité des composantes σ de Γ_{5T}.
La raie ν_J donne 3 composantes σ confondues avec celles obtenues dans la configuration de FARADAY. Ceci est en accord avec un traitement par des considérations de symétrie du problème des composantes ZEEMAN de ν_J (fig.III.16). Par ailleurs nous observons deux composantes $\overline{\Pi}$ comme le suggère les considération de symétrie alors que la résolution du problème à partir de la matrice nous conduisait à 3 composantes.

2.3. Configuration de VOIGT $k//[1\bar{1}0]$; $H//[001]$

Nous obtenons un spectre ZEEMAN particulièrement simple. Il est en parfait accord avec les considérations de symétrie reporté à la fig.III.16.

2.4. Conclusion

Si nous nous référons à la théorie de CHO les effets du champ magnétique et des termes en k sont d'importance comparables. Aussi un choix s'impose quant à la perturbation principale. Le fait que les considérations de symétrie traduisent mieux les observations expérimentales que l'analyse de la matrice de CHO suppose que pour CuI c'est les effets du champ magnétique qui l'emportent sur les effets des termes en k.

PHYSICAL REVIEW B VOLUME 22, NUMBER 10 15 NOVEMBER 1980

Magneto-optical studies of the $Z_{1,2}$ exciton-polaritons in CuI: Effects of finite exciton wave vector

S. Suga
The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Roppongi, Minato-ku, Tokyo, Japan and Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, 7000 Stuttgart 80, Federal Republic of Germany

K. Cho
Faculty of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka, Japan and Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, 7000 Stuttgart 80, Federal Republic of Germany

Y. Niji
Faculty of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka, Japan

J. C. Merle
Université Louis Pasteur, Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide, 5 Rue de l'Université, 67084 Strasbourg Cedex, France

T. Sauder
Université de Nancy-Metz, Laboratoire de Physique des Milieux Condensés, Ile du Saulcy 57000 Metz, France
(Received 24 July 1979)

Polarization-resolved magnetoreflectance spectra associated with the $Z_{1,2}$ ($\Gamma_8\times\Gamma_6$) exciton states in CuI are measured up to 12 T. The appearance and the anisotropic Zeeman splitting of the reflectance anomaly originating from the (Γ_4,Γ_3) exciton states are interpreted by means of the "k-linear term effect" on the $Z_{1,2}$ excitons in zinc-blende crystals. According to a recent theory which treats the reflectance line shape due to multicomponent polaritons, the measured results are quantitatively analyzed, providing the values of exciton parameters such as $\tilde{\kappa}$, $\tilde{g}_c$, γ_2^{ex}, $\hbar K_l$, and exchange interactions. Magnetoluminescence spectra measured in the $Z_{1,2}$ excitons region and their unusual temperature change are well understood in this model which explains the contributions of the (Γ_4,Γ_3) exciton polaritons to the normally observable Γ_5 lower and upper polariton luminescence bands.

PACS numbers: 71.36. + c, 71.70.Gm, 78.20.Ls, 78.55.Hx

I. INTRODUCTION

The internal structure of degenerate exciton states in semiconductors and insulators has been extensively investigated recently by use of external perturbations such as uniaxial stress and electric field or magnetic field, and band parameters as well as details of the electron-hole interactions have been evaluated in a wide variety of cases.[1] For example, magnetoreflectance studies on GaAs and InP (Ref. 2) enabled one to resolve six Zeeman components of the eightfold-degenerate ground exciton states, which were quantitatively analyzed according to a degenerate perturbation theory.[3] Within various zinc-blende crystals, some substances were known to show a reflectance anomaly associated with the exciton ground states even without any external perturbation. In the case of CuBr,[4] magnetic circular reflectance (MCR) as well as magnetic circular polarization of luminescence (MCP) were measured to investigate the origin of the anomalous reflectance spike of the $Z_{1,2}$ exciton states. Magnetoreflectance measurement on cleaved {110} surfaces of CdTe, which also displayed a similar reflectance anomaly, revealed all the eight Zeeman components with well-defined polarizations.[5] In both cases of CuBr and CdTe, the reflectance anomaly was well understood as due to the k-linear term effect of the Γ_8 valence band coupled with the finite exciton wave vector $\vec{K}$.

Detailed knowledge about the internal structure of degenerate exciton states is more and more required nowadays, in order to understand, for example, biexciton (excitonic molecule) and polariton states. The aim of the present work is to investigate both the reflectance and luminescence spectra due to the eightfold-degenerate $Z_{1,2}$ excitons in CuI under a high magnetic field and quantitatively estimate exciton parameters through reflectance line-shape analysis. The optical spectra of CuI are satisfactorily interpreted as resulting from the effects of the finite exciton wave vector on the $Z_{1,2}$ exciton polariton states as well as of the electron-hole exchange interactions.

II. EXPERIMENTAL

We have measured normal incidence reflectance and luminescence spectra of the $Z_{1,2}$ exciton polaritons from a {110} cleaved surface of CuI made by the traveling solvent technique.[6] A Xe discharge lamp and a 3250-Å line (5 mW) of a He-Cd laser

 © 1980 The American Physical Society

were used as light sources for reflectance and luminescence measurements, respectively. The specular reflectance from a large cleaved surface with a dimension of about 10×10 mm^2 enabled us to measure detailed structures of the reflectance spectrum with a good signal-to-noise ratio even though the sample was placed at the center of a deep bore of magneto-optical cryostat considerably away from the Xe lamp and a monochromator as shown in Fig. 1. The sample mounted at the top of the sample holder was inserted into an inner wall of a helium flow exchange gas cryostat and cooled down to about 4.5 K by convection of the helium exchange gas. The sample temperature could be changed to an arbitrary degree by regulating the flow rate of the liquid helium through the cryostat. The sample could be changed easily by extracting the whole sample holder outside, while blowing dry helium gas within the cryostat inner wall in order to protect the cold window at the top of the cryostat from gas condensation. The whole cryostat was placed in a horizontal vacuum bore surrounded by a 12.6-T Nb_3Sn superconducting solenoid.

The set up shown in Fig. 1 corresponds to the Faraday configuration with the photon wave vector parallel to the magnetic field $\vec{H}$. In order to analyze the circular polarization of the reflected or luminescent light, a quarter-wave plate in combination with a linear polarizer was placed just in front of the entrance slit of a $\frac{1}{4}$-m Spex single-grating monochromator attached with a cooled photomultiplier. As a quarter-wave plate, we employed a Morvue PEM-3 photoelastic quartz modulator driven by 50 kHz. The excitation light was mechanically chopped at 1 kHz. The output of the photomultiplier was fed into two lock-in

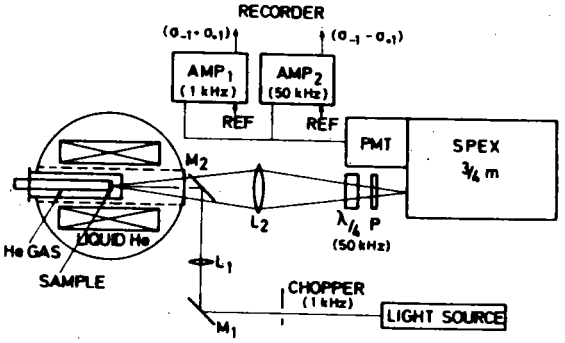


FIG. 1. Experimental arrangement for magnetoreflectance and luminescence measurements. M and L indicate mirrors and lenses, respectively. $\lambda/4$ represents a quarter-wave plate which functions as a circular analyzer in combination with a linear polarizer P. On the left side is shown a horizontal cross section of the helium flow exchange gas cryostat placed in a superconducting solenoid.

amplifiers in order to measure both the mean value and the difference of the two circularly polarized spectra. The latter, not divided by the former, corresponds to MCR and MCP spectra shown in the present paper. The notations of σ_{+1} and σ_{-1} correspond to the circularly polarized lights which excite the $M_J = +1$ and $M_J = -1$ states of the $J = 1$ exciton, respectively. Insofar as the Zeeman splitting is linear in the magnetic field, the effective g value of the exciton is defined by $[E(\sigma_{+1}) - E(\sigma_{-1})]/\mu_B H$, where E are the resonance energies of the exciton Zeeman components. The magnitude of the difference spectrum was calibrated by a steady circular polarizer set before the modulating quarter-wave plate. In order to measure the magneto-optical spectra in the Voigt configuration with the photon wave vector perpendicular to $\vec{H}$, we only required another sample holder with an aluminum mirror, 45 degrees inclined with respect to $\vec{H}$, and a sample setting table parallel to $\vec{H}$. The resolution of the monochromator was typically set to 0.3 and 1 Å for reflectance and luminescence measurements, respectively.

III. RESULTS

A. Reflectance and MCR

The reflectance spectrum of the $Z_{1,2}$ excitons in CuI is composed of a main broad reflectance band and an anomalous sharp spike on its low-energy shoulder.[7] This reflectance spike is generally observable on good crystal surfaces, such as cleaved surfaces of bulk crystals made by the Bridgman method or by the traveling-solvent technique. In order to ascertain the origin of this structure, an external magnetic field is applied. Figure 2 shows the result of MCR at several magnetic fields measured in the Faraday configuration with $\vec{K} \| \vec{H} \| [110]$. The direct reflectance spectra (solid lines) show a clear doublet splitting of the anomalous spike under the action of the magnetic field. The corresponding MCR spectra show peaks in this energy region. By comparing the MCR spectra with the polarization-resolved spectra shown in the insert at the bottom, one notices that each component of the Zeeman doublet is completely polarized. From the energy separation of the reflectance minima just on the high-energy side of each spike in the σ_{-1} and σ_{+1} spectra at 12 T, we evaluate the effective g value of the excitons responsible for the reflectance spike to be -1.8 ± 0.1. Here we have taken the energy positions of reflectance minima of the anomalous spike instead of maxima, because the exciton resonance energies are very close to the former according to line-shape analysis. The data at 6 T give a g value in close agree-

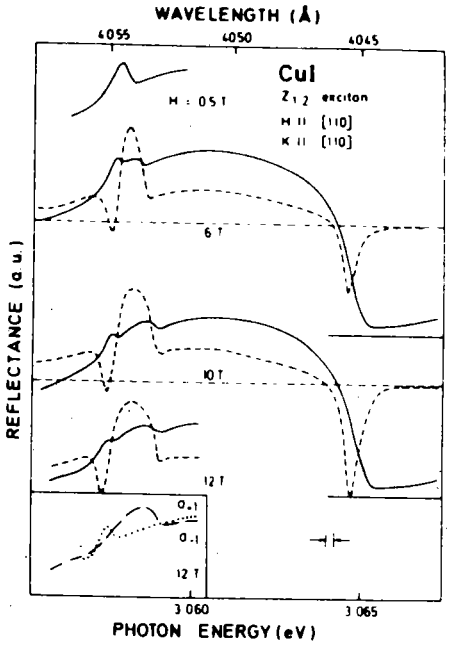


FIG. 2. Reflectance (solid lines) and MCR (dashed) spectra of the $Z_{1,2}$ exciton polaritons in CuI measured at 8 K in the Faraday configuration with $\vec{K} \| \vec{H} \| [110]$. The solid and dashed horizontal lines correspond to zero lines of reflectance and MCR, respectively. The inset at the bottom shows the individually polarized components [σ_{+1} (dotted) and σ_{-1} (dot-dashed)] of the anomalous reflectance spike measured by use of a steady circular analyzer.

ment with this value. The most remarkable feature of the spectral line shape of this Zeeman doublet is that the structure of the σ_{-1} component (dot-dashed line) becomes more prominent than that of σ_{+1} (dotted line) with increasing magnetic field. One can observe another MCR structure just around the high-energy edge of the main reflectance band. Since a direct splitting is hardly observable in this case, the effective g value is evaluated from an MCR line-shape analysis to be $+0.6 \pm 0.1$ on the basis of a rigid shift of the corresponding Zeeman components, comparing a derivative of the observed reflectance spectrum with the MCR spectrum.

A large {110} cleaved surface of the present CuI crystal enabled us to measure anisotropic magnetoreflectance spectra in the Voigt configuration with $\vec{K} \| [110]$ for $\vec{H} \| [1\bar{1}0]$, $\vec{H} \| [001]$, or $\vec{H} \| [1\bar{1}1]$. Figure 3 shows the $\sigma(\vec{E} \perp \vec{H})$ and $\pi(\vec{E} \| \vec{H})$ spectra of the $Z_{1,2}$ exciton reflectance at 12 T for $\vec{K} \| [110]$ and $\vec{H} \| [1\bar{1}0]$. The reflectance spike shows a doublet splitting in the σ spectrum and a broad hump in the π spectrum. This splitting of the σ doublet components at 12 T gives an absolute magnitude of the g value as 0.9 ± 0.1, which coincides with the value evaluated at 8 T. One notices the

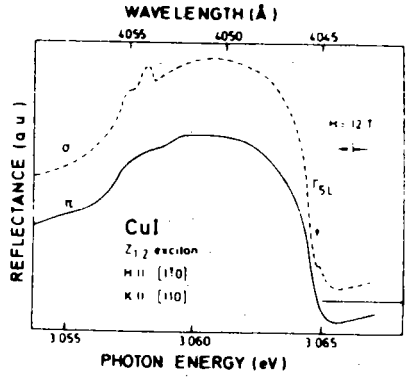


FIG. 3. Reflectance spectra of the $Z_{1,2}$ exciton polaritons in CuI at $H = 12$ T in the Voigt configuration with $\vec{K} \| [110]$ and $\vec{H} \| [1\bar{1}0]$. σ (dashed line) and π (solid) spectra correspond to the polarization with $\vec{E} \perp \vec{H}$ and $\vec{E} \| \vec{H}$, respectively.

large anisotropy of this value compared with the corresponding value (-1.8) obtained in the Faraday configuration. The other feature of this result is the appearance of an additional reflectance step in the σ spectrum at the high-energy edge of the main broad reflectance band under high magnetic fields above 8 T. This structure is assigned to the Γ_{5L} longitudinal exciton state which becomes dipole allowed due to a linear Zeeman mixing with the Γ_{5T} transverse exciton state, in a similar way as has been reported on CuCl.[8] For two other configurations with $\vec{K} \| [110]$, $\vec{H} \| [001]$ or $\vec{K} \| [110]$, $\vec{H} \| [1\bar{1}1]$, the Zeeman splitting of the anomalous reflectance spike either in σ or π spectra is so faint that one cannot quantitatively analyze the result.

B. Luminescence and MCP

Luminescence spectra of CuI are observed around the anomalous reflectance spike and at the high-energy edge of the main broad reflectance band. In Fig. 4 are shown the MCP spectra measured at 8 K in the Faraday configuration with $\vec{K} \| \vec{H} \| [110]$. Figure 5 shows the temperature change of the luminescence spectra under a magnetic field of 10 T. The luminescence band upper polariton (UP) at the highest energy provides a simple MCP spectrum under high magnetic fields, the g value of which is estimated as $+0.7 \pm 0.1$ by neglecting thermal population effect, in a similar way as described before for the MCR. In contrast, the two luminescence bands in the low-energy region display very complex MCP spectra which have unusual temperature changes as a whole. Both the luminescence spectrum and the MCP signal (composed of a pair of a maximum and a minimum) in the energy region of the B band at 3.055 eV decrease considerably with increasing temperature in comparison with the rest. In

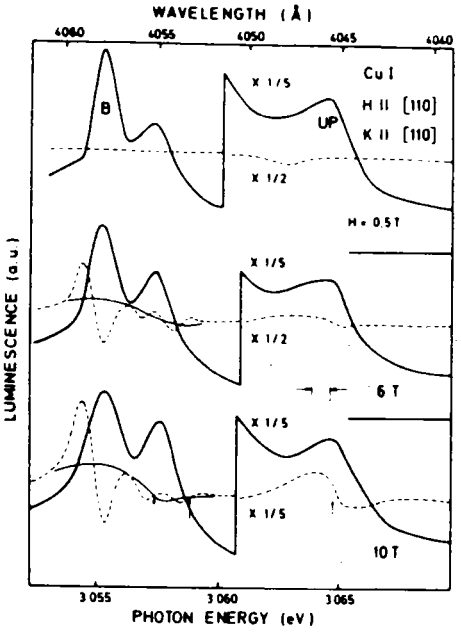


FIG. 4. Luminescence (thick solid curves) and MCP (dashed) spectra of the $Z_{1,2}$ exciton polaritons in CuI at 8 K in the Faraday configuration. B is due to a bound exciton luminescence (see text). UP is the upper polariton luminescence. The two upward arrows in the low-energy region at 10 T show the resonance energies of the polariton luminescence estimated from the MCP spectrum. The other upward arrow at 3.0648 eV indicates the energy position of the additional reflectance step shown in Fig. 3, which is assigned to the longitudinal state of the Γ_5 exciton (see text). The thin solid lines show the background MCP in the low-energy region.

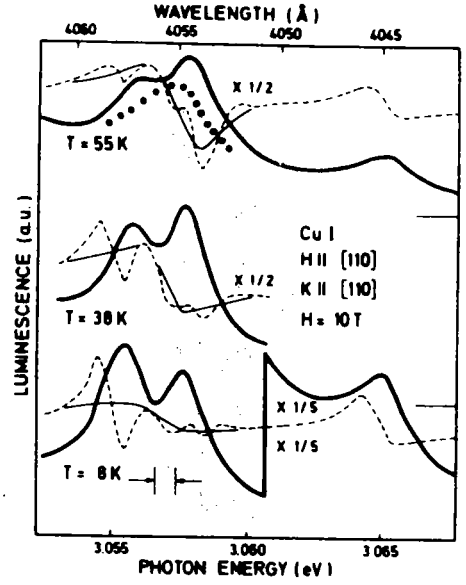


FIG. 5. Luminescence (thick solid) and MCP (dashed) spectra of the $Z_{1,2}$ exciton polaritons in CuI as a function of temperature. The multiplication factor $\times\frac{1}{2}$ only applies to the MCP spectra at 38 and 55 K. The solid thin lines show the background contribution of the Γ_5 exciton polariton to the MCP spectra in the low-energy region. The dotted line gives the contribution of the Γ_{5T} lower polariton luminescence, tentatively evaluated from the background MCP.

addition, the intensity and the line shape of the luminescence band B strongly depend upon crystals made by a different method. Therefore the band B is assigned to a bound exciton luminescence. The g value of the B band is estimated as $+0.9 \pm 0.1$ by assuming a rigid shift of two Zeeman components. In the region of the other luminescence band with a peak at 3.057 eV, two MCP structures, each composed of a negative peak on he low-energy side and a positive peak on the high-energy side providing a negative g value, are clearly resolved. The upward arrows show the resonance energies of these two MCP structures evaluated simply by assuming a rigid shift of each Zeeman component. Within this approximation, negative and positive MCP signals with roughly the same integrated intensity are expected below and above each resonance energy. The solid thin lines in Figs. 4 and 5 indicate the background MCP spectra which are obtained by subtracting these three MCP structures below 3.06 eV from experimental curves. With regard to this evaluated background MCP, one notices that the line shape, except for its amplitude, remains almost the same irrespective of temperature and the magnetic-field intensity. In addition, this line shape is very similar to that of the UP luminescence.

IV. DISCUSSIONS

A. Analysis of the reflectance spectra

For the analysis of these experimental results, we have to consider various interaction mechanisms which act among the subcomponents of the $Z_{1,2}(\Gamma_8 \times \Gamma_6)$ $1s$ excitons.[1,3] The relevant mechanisms are (a) electron-hole exchange interaction (H_{exch}), (b) Zeeman interaction (H_Z), and (c) energy terms linear (H_{K1}) and quadratic (H_{K2}) in translational wave vector $\vec{K}$. The term H_{K2} includes not only the well-known spatial (resonance) dispersion effect,[9] but also the effect of heavy- and light-mass excitons.[10] We neglect (d) the quadratic Zeeman effect and (e) the warping effect possibly included in H_{K2}. The total Hamiltonian is then written as

$$H = H_Z + H_{K1} + H_{K2} + H_{\text{exch}} .$$

The eight sublevels of the $Z_{1,2}$ $1s$ excitons are

denoted as $|J,M_J\rangle$ ($J=1$ or 2, $M_J=J,\ldots,-J$), and the quantization axis is taken along the ⟨110⟩ crystallographic axis. We consider the Faraday configuration with $\vec{K}\,||\,\vec{H}\,||\,[110]$. In this geometry, leading terms of the Hamiltonian matrix for the $\sigma_{\pm}$ polarized states are represented by the following block-diagonal forms for ($|2,\mp2\rangle$, $|2,\pm1\rangle$, $|1,\pm1\rangle$).[1,3,4]

$$H_Z+H_{K1}=\pm\begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\bar{g}_c+3\bar{\kappa}+6\bar{q} & -iT & -i\sqrt{3}\,T \\ iT & \frac{1}{4}\bar{g}_c-\frac{1}{2}\bar{\kappa}-\frac{27}{8}\bar{q} & -\frac{\sqrt{3}}{4}(\bar{g}_c+2\bar{\kappa}+\frac{7}{2}\bar{q}) \\ i\sqrt{3}\,T & -\frac{\sqrt{3}}{4}(\bar{g}_c+2\bar{\kappa}+\frac{7}{2}\bar{q}) & -\frac{1}{4}\bar{g}_c-\frac{5}{2}\bar{\kappa}-\frac{41}{8}\bar{q} \end{pmatrix}, \tag{1}$$

$$H_{K2}+H_{\rm exch}=\frac{\hbar^2K^2}{2m_0}\begin{pmatrix} \gamma_1^{\rm ex}-2\gamma_2^{\rm ex} & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_1^{\rm ex}+\gamma_2^{\rm ex} & -\sqrt{3}\gamma_2^{\rm ex} \\ 0 & -\sqrt{3}\gamma_2^{\rm ex} & \gamma_1^{\rm ex}-\gamma_2^{\rm ex}+\frac{2m_0}{\hbar^2K^2}E_{T-t} \end{pmatrix}, \tag{2}$$

where

$$\bar{g}_c=\tilde{g}_c\mu_BH,\quad \bar{\kappa}=\tilde{\kappa}\mu_BH,\quad \bar{q}=\tilde{q}\mu_BH,\quad T=9\hbar K_1Km_0/16(\gamma_1m_e^*+m_0). \tag{3}$$

The definitions of $(\tilde{g}_c,\tilde{\kappa},\tilde{q})$ and K_1 are given in Refs. 3 and 4. By using the Luttinger parameters γ_1 and γ_2 ($\gamma_3=\gamma_2$ is assumed as described before), $\gamma_1^{\rm ex}$ and $\gamma_2^{\rm ex}$ are represented by

$$\gamma_1^{\rm ex}=m_0/(m_e^*+m_0/\gamma_1),\quad \gamma_2^{\rm ex}=[m_0/(m_0+m_e^*\gamma_1)]^2\gamma_2. \tag{4}$$

We have neglected a term including $g_3(E)$ (Ref. 10) in Eq. (4), since it is evaluated to be much smaller than other terms. One may notice that $m_0/(\gamma_1^{\rm ex}-2\gamma_2^{\rm ex})$ and $m_0/(\gamma_1^{\rm ex}+2\gamma_2^{\rm ex})$ are the centers of mass of heavy and light mass excitons, respectively, when E_{T-t} (energy separation between E_T and E_t, see Fig. 6) becomes negligible in comparison with the kinetic energy.

In deriving the block-diagonal forms of (1) from a complete Hamiltonian matrix,[3] we have neglected slight mixings between differently polarized substates due to smaller off-diagonal matrix elements including T and $\bar{q}$. In addition, the anisotropic spin-exchange splitting ($\tilde{\Delta}_2$) is neglected for the reasons described in Ref. 4.

The line-shape fitting of the reflectance spectra has been done according to the newly developed method,[11] which gives a practical way to calculate refractive indices of multicomponent polaritons for a given value of light frequency ω. The polariton dispersions are given by the solution of $\det S=0$,

where

$$S=\begin{pmatrix} & & \nu_1 \\ & H\left(\frac{n\omega}{c}\right)-\hbar\omega\underline{1} & \vdots \\ & & \nu_j \\ & & \vdots \\ & & \nu_s \\ \nu_1^*\cdots\nu_j^*\cdots\nu_s^* & & (n^2-\bar{\epsilon}_b)/4\pi \end{pmatrix}. \tag{5}$$

The ν_j is the dipole matrix element from the ground state to the jth exciton basis state chosen for the matrix representation of H. n and $\bar{\epsilon}_b$ in (5) represent cK/ω and the background dielectric constant, respectively. This corresponds to taking only the positive-frequency part of the dielectric function, $\bar{\epsilon}_b$ representing the background effect of all the other (including negative-frequency) oscillators. As the additional boundary conditions, we require that the sum of the jth exciton amplitudes of all the $s+1$ polaritons vanish at the surface for any j $(1\sim s)$. This is in a sense an extension of the Pekar-Hopfield-type additional boundary condition (ABC), namely, "the resonant part of polarization should vanish at the surface." If the interaction Hamiltonian is already diagonal, our ABC reduces to Pekar-Hopfield's. The extension was made to include the contribution of spin triplet (dipole-forbidden) excitons. There could be a variety of other ABC's corresponding to different microscopic specifications of surface potential for the motion of excitons. Microscopic derivation of an ABC for multicomponent polaritons is a complex problem and is outside the scope of this paper. The lifetime effect of the exciton is introduced by

putting imaginary parts into the diagonal elements of the Hamiltonian. For the right choice of the set of n's obtained from $\det S = 0$, we allowed only the waves decaying toward the inside of the crystals, as required in usual reflectance calculations. This corresponds, for real n's, to taking the branches with positive group velocities (see the Appendix). For the present situation where the Hamiltonian is represented by (1) and (2), we have simply

$$(\nu) = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \nu_1 \end{bmatrix}. \tag{6}$$

According to this procedure, a definite line shape of the reflectance spectrum can be calculated for a given set of parameters, some of which are already experimentally evaluated. For the present fit shown below, we employed $4\pi\beta = 8\pi\nu_1^2/E_0 = 2.47 \times 10^{-2}$, $\bar{\epsilon}_b = 6.20$, and $\gamma_1^{ex} = 0.59$,[12] where E_0 is the energy of $|J=1, M_J\rangle$ at $K=0$ and $H=0$.

In the first place, the reflectance anomaly at $H=0$ can be reproduced only in the presence of the k-linear term. The polariton dispersion and hence the reflectivity are strongly influenced by the effects of the k-linear term and the heavy and light masses. As for γ_2^{ex} in the numerical calculations, it is varied from zero to $\frac{1}{2}\gamma_1^{ex}$, the limit where the heavy exciton mass becomes infinity. A unique decision of the set of parameters (T, E_{T-t}, and γ_2^{ex}) cannot, however, be made on the basis of the line-shape fitting at $H=0$ alone.

Therefore we try to fit the line shape of magnetoreflectance spectra in the Faraday configuration with $\vec{K} \| \vec{H} \| [110]$. Since the splitting of the σ_{-1} and σ_{+1} components of the reflectance anomaly has been found to be linear in the magnetic-field intensity within the high-field region, we employ a linear Zeeman regime as a starting approximation to analyze the magnetoreflectance spectra. In this regime, the g values for the $|1,\pm1\rangle$ and $|2,\mp2\rangle$ states, polarized for $\sigma_{\pm1}$, respectively, for $\vec{K} \| \vec{H} \| [110]$ are represented by

$$-\tfrac{1}{2}\tilde{g}_c - 5\tilde{\kappa} - \tfrac{41}{4}\tilde{q} \tag{7}$$

and

$$-\tilde{g}_c + 6\tilde{\kappa} + 12\tilde{q}. \tag{8}$$

Assuming $\tilde{q}=0$, as in the case of GaAs, InP (Ref. 2), and CdTe,[5] and putting the evaluated g values $+0.6 \pm 0.1$ and -1.8 ± 0.1 for (7) and (8), we get

$$\tilde{g}_c = 0.68 \pm 0.15,$$

$$\tilde{\kappa} = -0.19 \pm 0.02.$$

Figures 6(b), 6(c), and 6(d) show the polarization-resolved magnetoreflectance spectra calculated with the following parameters summarized in Table I: $\tilde{g}_c = 0.68$, $\tilde{\kappa} = -0.19$, $\hbar K_l = 0.54 \times 10^{-9}$ eV cm, $E_{T-t} = 0.4$ meV, and $\gamma_2^{ex} = 0.20$.[13] In this calculation, the presence of the surface dead layer is neglected for simplicity. The remarkable experimental feature that the anomalous spike has a much broader and stronger structure for σ_{-1} polarization than for σ_{+1} at high fields is well reproduced by this model. In Fig. 6(a) is shown the corresponding reflectance spectrum at $H=0$ calculated by using the same parameters in comparison with the experimental spectrum. The qualitative agreement of the reflectance line shape supports the present model for the reflectance anomaly. An inclusion of the surface dead layer would provide a better agreement between the experimental and calculated spectra as shown in a forthcoming paper on CdTe.[5] The longitudinal-transverse splitting of the Γ_5 exciton states is evaluated as $E_{L-T} = 6.1$ meV, from which we obtain $-2\tilde{\Delta}_1 = 2.4$ meV through the relation $E_{T-t} = -2\tilde{\Delta}_1 - \frac{1}{3}E_{L-T}$. It should, however, be mentioned that the above values of ($\hbar K_l$, E_{T-t}, γ_2^{ex}) are not unique, namely, very similar line shapes can be obtained from different sets of values. Besides, we must consider that the details of measured spectra are also sample dependent. Thus one can at most determine the region of plausible values of the parameters. A general tendency is that $\hbar K_l$ and E_{T-t} get larger for smaller γ_2^{ex}.

We discuss next the result of magnetoreflectance

TABLE I. Exciton and band parameters evaluated in the present work.

E_{L-T}	6.1 meV
E_{T-t}	0.4 meV
$-2\tilde{\Delta}_1$	2.4 meV
$\tilde{\Delta}_2$	0
$4\pi\beta$	2.47×10^{-2}
$\bar{\epsilon}_b$	6.20
γ_1^{ex}	0.59 (Ref. 12)
γ_2^{ex}	0.20 (Ref. 13)
g (broad reflectance, Faraday [a])	$+0.6 \pm 0.1$
g (reflectance spike, Faraday [a])	-1.8 ± 0.1
g (reflectance spike, σ in Voigt [a])	0.9 ± 0.1
$\tilde{g}_c$	0.68 ± 0.15
$\tilde{\kappa}$	-0.19 ± 0.02
$\tilde{q}$	0
$\hbar K_l$	0.54×10^{-9} eV cm

[a] See text for details.

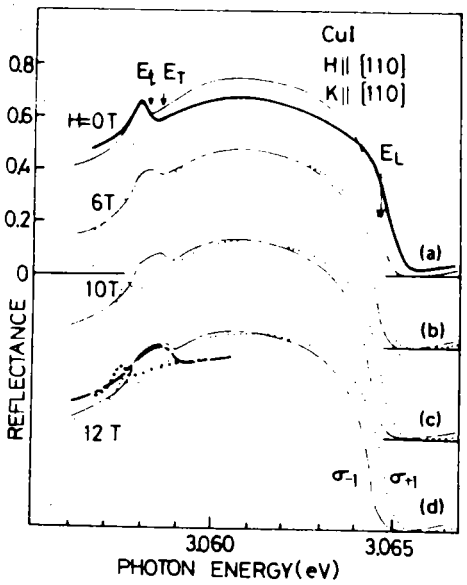


FIG. 6. Reflectance spectra of the $Z_{1,2}$ exciton polaritons in CuI calculated for $\vec{K}||\vec{H}||[110]$. The exciton resonance energies at K = 0 are given by $E_t(\Gamma_{3,4})$, $E_T(\Gamma_5$ transverse), and $E_L(\Gamma_5$ longitudinal). The parameters employed are $\varepsilon_b = 6.20$, $\Sigma_t 4\pi\beta_t = 2.47\times10^{-2}$, E_{T-t} 0.4 meV, Δ_2 0, $\tilde{g}_c = 0.68$, $\tilde{\kappa} = -0.19$, $\tilde{q} = 0$, $\hbar K_t = 0.54\times10^{-9}$ eV cm, $\gamma_1^{ex} = 0.59$, and $\gamma_2^{ex} = 0.2$. As a damping parameter, $\Gamma = 0.17$ meV is employed where 2Γ gives the full half-width. The thick curves show the corresponding experimental spectra for comparison. The absolute magnitude of the measured reflectivity is taken arbitrarily, since it is not accurately calibrated.

in the Voigt configuration with $\vec{K}||[110]$ and $\vec{H}||[1\bar{1}0]$. Though the details of the k-linear term mixing scheme in this configuration are described in the Appendix of the second paper of Ref. 3, we repeat here an important result about the selection rules in the magnetic field. Contrary to the result in the Faraday configuration with $\vec{K}||\vec{H}||[110]$, $|2,\pm1\rangle$ states are strongly coupled with $|1,\pm1\rangle$ states and become observable as a reflectance anomaly in this Voigt configuration due to the off-diagonal k-linear terms. Employing here the linear Zeeman regime again, the splitting of the two σ components is given by

$$|\tfrac{1}{2}\tilde{g}_c - 3\tilde{\kappa} - \tfrac{27}{4}\tilde{q}|. \tag{9}$$

Putting $\tilde{q}=0$, $\tilde{g}_c=0.68$, and $\tilde{\kappa}=-0.19$ evaluated from the magnetoreflectance in the Faraday configuration, we obtain a corresponding g value for this splitting of 0.91 which is consistent with the experimental value of 0.9 ± 0.1. This result gives validity to the assumption that $\tilde{q}$ is negligible in the present case. Meanwhile, the appearance of the longitudinal exciton state Γ_{5L} in the σ spectrum is attributed to a linear Zeeman mixing with the Γ_{5T} state. The corresponding off-diagonal matrix element is given by $-ig_5H$ (Ref. 3) which is represented by $-i(-\frac{1}{4}\tilde{g}_c - \frac{5}{2}\tilde{\kappa} - \frac{41}{4}\tilde{q})$. Then this Zeeman energy is evaluated as 0.21 meV at $H = 12$ T by using the above-employed values of $\tilde{g}_c$, $\tilde{\kappa}$, and $\tilde{q}$. In accordance with the appearance of the $L-T$ mixed mode, the energy position of the upper polariton edge is shifted approximately by the amount of $|-ig_5H|$ provided the original longitudinal-transverse splitting is much larger than this energy. The energy shift of the upper polariton edge as 0.18 ± 0.02 meV estimated from the spectra in Fig. 3 is in reasonable agreement with this value of $|-ig_5H| = 0.21$ meV.

B. Polariton luminescence under a magnetic field

We start from a simple picture of polaritons for the $Z_{1,2}$ exciton luminescence neglecting the effects of the k-linear term and the light and heavy masses. Then we have only two polariton branches, upper and lower polariton states, associated with the Γ_{5T} exciton state[7] at $H=0$, each of which is expected to split under a magnetic field. For $H\neq0$, the contribution of the polaritons associated with the $|2,\pm1\rangle$ excitons to the luminescence is neglected for the moment, since the off-diagonal linear Zeeman energy between $|2,\pm1\rangle$ and $|1,\pm1\rangle$ is much smaller than E_{T-t} even at $H = 10$ T, according to the preceding discussions. The luminescence band UP at 3.065 eV is considered first. The coincidences of the g value of this luminescence band $(+0.7\pm0.1)$ with that of the Γ_{5T} reflectance band $(+0.6\pm0.1)$ and the energy position of the luminescence peak with E_L enable one to assign the UP band to the upper polariton luminescence. Meanwhile, the lower polariton luminescence band associated with the Γ_{5T} exciton state is expected to be observed with the same g value as the upper polariton luminescence if the contribution of the polaritons associated with $|2,M_J\rangle$ is properly subtracted. Judging from the qualitative resemblance of the background MCP between 3.054 and 3.060 eV shown in Figs. 4 and 5 to the MCP spectra of the upper polariton luminescence, one is tempted to assign the background MCP spectra to the lower polariton luminescence band associated with the Γ_{5T} exciton state. In order to check this possibility, the background MCP spectra are inversely transformed to the luminescence spectra by assuming rigid shifts corresponding to the g value of +0.7. One of the results at $T = 55$ K and $H = 10$ T is represented in Fig. 5 by the dotted line. Most parts of the luminescence intensity between 3.054 and 3.060 eV are reproduced by the thus calculated luminescence spectrum, which provides good support to the idea that the lower polariton luminescence originating from the Γ_{5T} exciton state produces the background of the MCP spectra.

With respect to the unusual temperature change of the MCP spectra, the bound exciton is playing the leading role: In accordance with the decrease of temperature, the intensity of the bound exciton luminescence increases, and the corresponding MCP signal makes the background MCP due to lower polariton state less pronounced at low temperatures.

Now we take the effect due to the finite exciton wave vector into consideration. Both exciton and polariton dispersion curves with infinite lifetime are calculated for $\vec{K}\|[110]$ in Fig. 7 by using the exciton and band parameters estimated from the reflectance line-shape analysis (see Table I). Since the dispersion curve obtained from (1), (2), and (5) is symmetric with respect to the change of the sign of the wave vector, only the dispersion in the positive K region is shown in Fig. 7 for simplicity. One should take the portion of the polariton curves with $dE/dK>0$ or $dE/dK<0$ within the whole K region depending upon the situation under consideration (reflectance or luminescence). For excitons with a small finite lifetime, the portion of the dispersion curve with positive (negative) group velocity corresponds to the refractive index with the positive (negative) imaginary part (see the Appendix). The corresponding relative oscillator strength of each exciton state is given in Fig. 8 as a function of the wave vector $\vec{K}$ in the [110] direction. Here the six exciton states become dipole allowed at $K\neq 0$, as seen from Eqs. (1) and (2).

Each of the three exciton states given in Fig. 7(a) is twofold degenerate because of the zero Zeeman energy at $H=0$. Although four polariton branches are composed from these three exciton states, the upper polariton branch is not discussed further because it is much less influenced by the k-linear term effect. The energy splitting between the 1 and 2 exciton states is almost linear in K at small K as shown in Fig. 7(a), which is an important feature of this effect. A clamping of the 2 and 3 exciton states at around $K=1.7\times10^{6}\,\mathrm{cm}^{-1}$ is well described by Fig. 8(a) which yields characteristic dispersions of the II and III polaritons. Judging from the half-width (about 2 or 3 meV) of the corresponding luminescence band, all of the I, II, and III branch polaritons can be contributing to the observed luminescence. One notices, however, that the corresponding luminescence spectrum does not show fine structures. There may be several reasons accounting for this fact, such as finite lifetime of each polariton state, finite angular or wave-vector divergence of the luminescence light accepted by the detector, or limited resolution of the monochromator. In particular, the overlap of three polariton luminescence bands, each of which

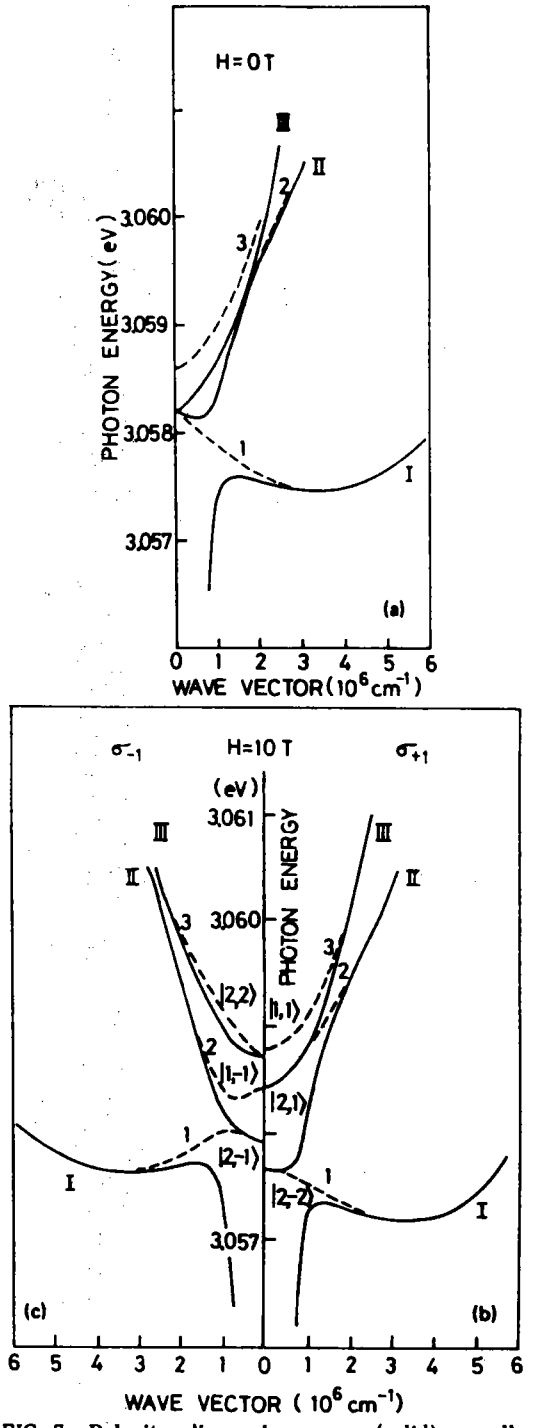


FIG. 7. Polariton dispersion curves (solid) as well as the exciton dispersion curves (dashed) at (a) $H=0$ T and (b) and (c) $H=10$ T for $\vec{K}\|\vec{H}\|[110]$ calculated for the parameters employed in Fig. 6 except that zero damping is employed for convenience. The leading exciton components at $K=0$ are given by $|J,M_J\rangle$. The polariton branches and exciton branches are named I, II, and III and 1, 2, and 3, respectively, from the low-energy side. The dispersion curve due to the upper-branch polariton (UP) is off scale in this figure.

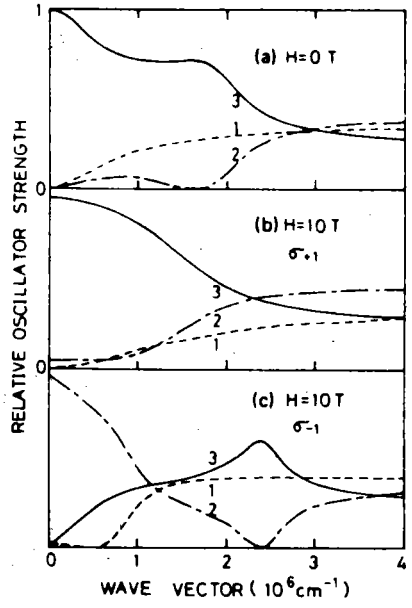


FIG. 8. Relative oscillator strength of each exciton state given in Fig. 7 as a function of wave vector.

has considerable bandwidth resulting from its distribution on the dispersion curve, may be playing an essential role. Even though the structures of the luminescence band are thus obscured, there is a chance to trace them by modulation spectroscopy. The MCP at $H \neq 0$ really enabled us to detect the fine structures of the luminescence band predicted by the polariton model described in Fig. 7.

We consider now the situation that the exciton-polaritons influenced by the effect due to a finite exciton wave vector further interact with one another under magnetic fields. The dispersion curves of excitons and polaritons are calculated in Figs. 7(b) and 7(c) for the parameters evaluated before. The leading component of each exciton branch at $K=0$ is given by $|J, M_J\rangle$ in these figures. The magnitudes of the linear Zeeman mixing between $|1, \pm 1\rangle$ and $|2, \pm 1\rangle$ states are manifested in the relative oscillator strength of the exciton 2 for σ_{+1} and of exciton 1 for σ_{-1} at $K=0$ in Fig. 8. One notices from Figs. 7(b) and 7(c) that the orderings of the Zeeman components ($|1, \pm 1\rangle$ as well as $|2, 2\rangle$, $|2, 1\rangle$, $|2, -1\rangle$, and $|2, -2\rangle$) are normal and characterized by positive g values. Therefore the negative g value experimentally observed for the reflectance anomally can be only explicable by the k-linear term effect which induces the $|2, -2\rangle$ ($|2, +2\rangle$) state allowed for σ_{+1} (σ_{-1}) polarization.

Returning to the MCP spectra, we remember that the two additional structures observed besides the background and bound exciton MCP have negative g values. On the basis of the polariton scheme shown in Fig. 7, these MCP structures are qualitatively interpreted as follows.

In the first place, the MCP structure at around 3.059 eV (Fig. 4) can be assigned as originating from the difference of these luminescence bands to the III polaritons in σ_{+1} and σ_{-1} polarization. In this polariton branch, the bottom part below the clamping energy is characterized mainly by $|2, 1\rangle$ in σ_{+1} and $|2, 2\rangle$ in σ_{-1}. Therefore a negative g value is expected for this MCP structure. In the next place, the bottom part of the II polariton branch and the bottleneck part of the I polariton branch are positioned at lower energies for σ_{+1} than for σ_{-1}. The MCP structure with a negative g value at around 3.0575 eV (Fig. 4) can be assigned to the gross difference of these luminescence bands between σ_{+1} and σ_{-1} polarization. With the present resolution, however, it is difficult to separate the contribution from the I and II polaritons. As for the background MCP structure with the positive g value, it has been assigned to the lower polaritons resulting from the $|1, \pm 1\rangle$ exciton states by neglecting the k-linear term effect. Since the oscillator strengths of the $|1, \pm 1\rangle$ excitons are really distributed within the 1, 2, and 3 exciton states to considerable extent as shown in Figs. 8(b) and 8(c), the background MCP should be more properly interpreted as originating from the superimposed contribution from the I, II, and III polaritons. Detailed study of polariton dynamics in this system will be an interesting subject for future research.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Professor M. Cardona for supporting the research. Two of us (S.S. and K.C.) would like to thank Max-Planck-Institut für Festkörperforschung for providing guest positions and hospitality during their stay.

APPENDIX

In the text we mentioned the way to choose the appropriate set of polariton wave number K from the solutions of the polynomial equation for K^2 obtained from $\det(S)=0$. The principle of choosing K with positive imaginary part is easy to understand. But the other statement that, for real K, we should take the part of the positive group velocity will need some explanation.

Suppose we have a real solution $\omega(K)$ of the equation

$$c^2K^2/\omega^2 = \epsilon(K, \omega), \tag{A1}$$

which is equivalent to $\det(S)=0$.[11] Around an arbitrary point (K_0, ω_0) on this branch, we may expand $\omega(K)$ as

$$\omega = \omega_0 + v_g(K - K_0) + \cdots, \tag{A2}$$

where

$$v_g = \left.\frac{d\omega}{dK}\right|_{K_0} \tag{A3}$$

is the group velocity of the polariton at the point. In order to find the appropriate K in the real (K,ω) plane, we add a lifetime effect to Eq. (A1) and use the principle of positive imaginary part of K. Finally we take the limit of infinitesimal lifetime broadening. Thus our problem is reduced to the following: What part of the dispersion curve in the real plane is obtained from the complex branch with the positive imaginary part by the above-mentioned limiting procedure?

The effect of infinitesimal lifetime broadening in Eq. (A1) is described by changing real ω to a complex $\omega + i0^+$. The analytic continuation of the function $\omega(K)$ has the same expansion (A2) in the complex (K,ω) plane. Hence we have

$$\mathrm{Im}(K) = \mathrm{Im}(\omega)/v_g \ , \tag{A4}$$

namely, a positive $\mathrm{Im}(K)$ for $\omega + i0^+$ can be obtained only for $v_g > 0$. Thus we get our criterion: A propagating mode, which decays in the propagation direction in the presence of lifetime effect, approaches that part of the dispersion curve with positive group velocity in the limit of infinitesimal lifetime broadening.

Applying this principle to the case of Fig. 7(a), for example, we get the allowed portions of the polariton wave numbers $K_j(\omega)$ $(j = 1,2,3,4)$, as shown in Fig. 9 by thick lines. Since there are a pair of complex roots, $k_0 \pm ik_1$, of Eq. (A1) on the lower (higher) ω side of each minimum (maximum) of the dispersion curve on the real plane, our choice is the only way to keep the continuity of $K_j(\omega)$ through the extremum points.

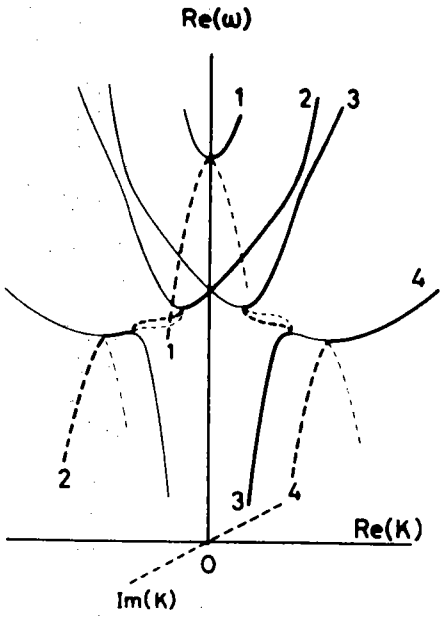


FIG. 9. Schematic representation of the allowed wave numbers $K_j(\omega)$ $(j = 1,2,3,4)$, in the case of Fig. 7(a). Thick (solid and dashed) lines are the parts to be adopted. The thick (thin) dashed lines are the solutions with finite positive (negative) imaginary parts.

We are grateful to Professor A. Yoshimori for a useful discussion about this appendix.

[1] A comprehensive review is given by K. Cho, in *Excitons*, edited by K. Cho (Springer, Heidelberg, 1979), Chap. 2.

[2] F. Willmann, S. Suga, W. Dreybrodt, and K. Cho, Solid State Commun. 14, 783 (1974).

[3] K. Cho, S. Suga, W. Dreybrodt, and F. Willmann, Phys. Rev. B 11, 1512 (1975); 12, 1608(E) (1975); K. Cho, *ibid.* 14, 4463 (1976).

[4] S. Suga, K. Cho, and M. Bettini, Phys. Rev. B 13, 943 (1976).

[5] K. Cho, W. Dreybrodt, P. Hiesinger, S. Suga, and F. Willmann, *Proceedings of the Twelfth International Conference on the Physics of Semiconductors*, edited by M. H. Pilkuhn (Teubner, Stuttgart, 1974), p. 945; W. Dreybrodt, K. Cho, S. Suga, F. Willmann, and Y. Niji, Phys. Rev. B 21, 4692 (1980).

[6] C. Schwab, J. Ringeissen, R. Heimburger, and S. Nikitine, J. Chem. Phys. 65, 1035 (1968).

[7] S. Suga, K. Cho, P. Hiesinger, and T. Koda, J. Lumin. 12/13, 109 (1976).

[8] W. Staude, Phys. Status Solidi B 43, 367 (1971).

[9] J. J. Hopfield and D. G. Thomas, Phys. Rev. 132, 42 (1963).

[10] E. O. Kane, Phys. Rev. B 11, 3850 (1975).

[11] K. Cho, Solid State Commun. 27, 305 (1978).

[12] C. I. Yu, T. Goto, and M. Ueta, J. Phys. Soc. Jpn. 34, 693 (1973). Since $m_e^* \sim 0.3$ and $m_h^* \sim 1.4$ are evaluated on the basis of hydrogenic exciton series, γ_1 can be estimated as 0.7. Thus we employed $\gamma_1^{\mathrm{eff}} = 0.59$ tentatively for the following analysis.

[13] This value corresponds to $\gamma_2 = 0.29$ according to Eq. (4). In the case of CuBr, H. J. Mattausch and Ch. Uihlein have evaluated Luttinger parameters γ_1, γ_2, and γ_3 in Solid State Commun. 25, 447 (1978).

3. Spectres d'absorption des couches minces *

Interprétation du dédoublement des raies excitoniques de la série diffuse Z_{12} pour les couches minces déposées sur silice fondue

Pendant le refroidissement à la température de l'azote ou de l'hélium liquide, les cristallites de CuI et le support en silice fondue présentent des coefficients de dilatation fort différents. Le coefficient de dilatation de la silice fondue est de l'ordre de $0{,}3.10^{-6}\ K^{-1}$ alors que celui de CuI est de $16.10^{-6}\ K^{-1}$ dans l'intervalle 77 K - 300 K.

L'analyse du paramètre de maille de CuI montre que pour l'intervalle 77 K - 4 K on n'observe plus de variation ce qui suppose que le coefficient de dilatation est alors nul (travaux de A.F. ARMINGTON and J.J. CONNORS ainsi que J.N. PENDL and J.C. MANSUR).

Il apparait que les cristallites s'orientent préférentiellement lors de l'élaboration suivant une face (111) de contact avec le support (L. WENGER-WURSTEISEN et al, et S. SUGA et al) et que pendant le refroidissement ils se trouvent soumis à une extension isotrope correspondant formellement à une compression suivant l'axe [111] comme le montre le coefficient de dilatation apparant suivant cette direction mesuré par L. GHITA et al. Ce coefficient prend la valeur $24.10^{-6}\ K^{-1}$ pour l'intervalle de température 77 - 300 K. Expérimentalement ceci se traduit pour les raies excitoniques de CuI par un dédoublement (fig.III.17) dont la séparation énergétique pour la raie 2s est de 68 cm^{-1} pour des couches dont l'épaisseur est de l'ordre du µm.

Une extension isotrope dans le plan (111) est équivallent à une extension suivant les axes [110] et [1$\bar{1}$2] :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = 2(S_{11} + 2S_{12})\ P/3$$

$$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = -S_{44}\ P/6$$

que nous pouvons comparer aux déformation résultant d'une pression unixiale suivant l'axe [111] :

* T. SAUDER et al Solid Stat. Comm. 51, 323, 1984.

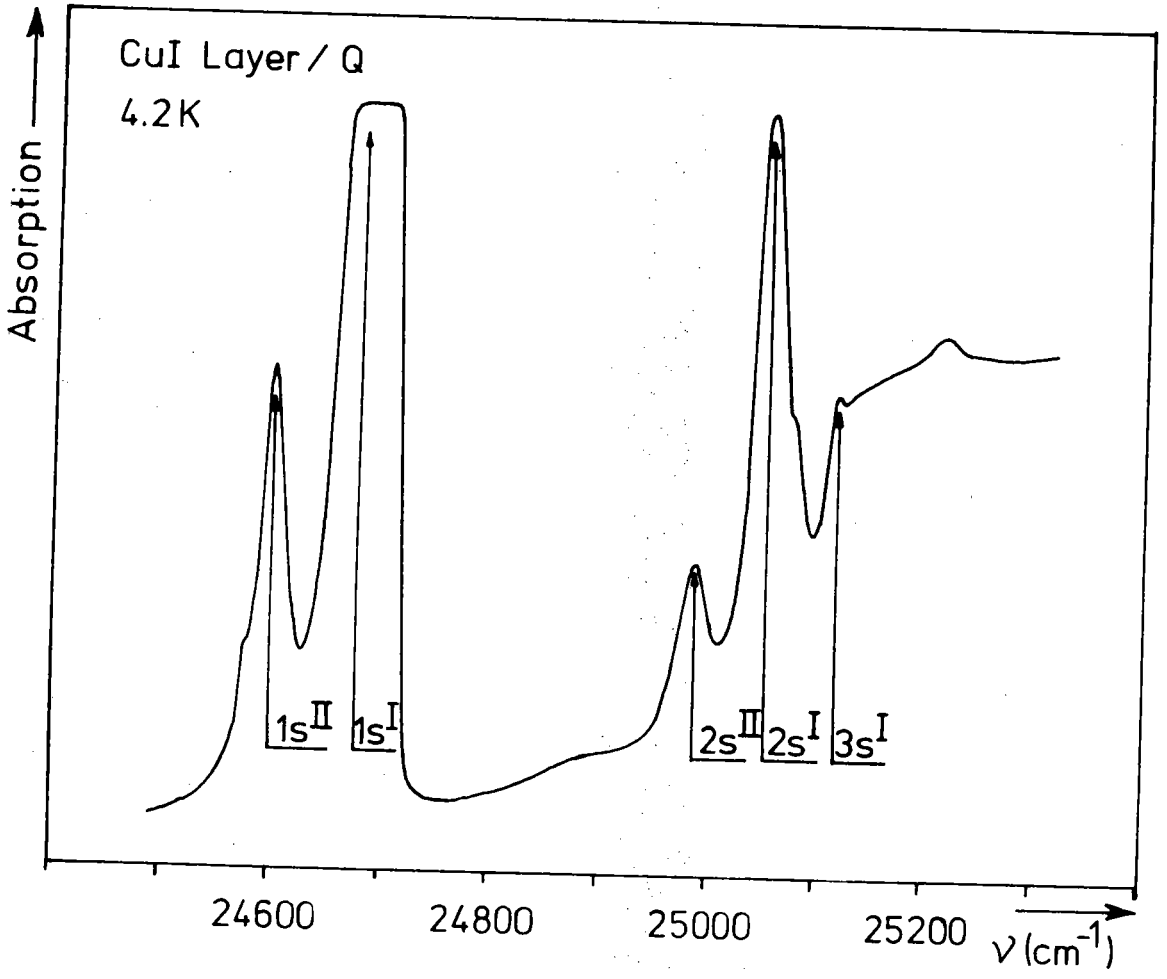


Fig. III.17. - Spectre d'absorption de l'exciton Γ_8 de CuI en couches minces sur support de silice fondue.

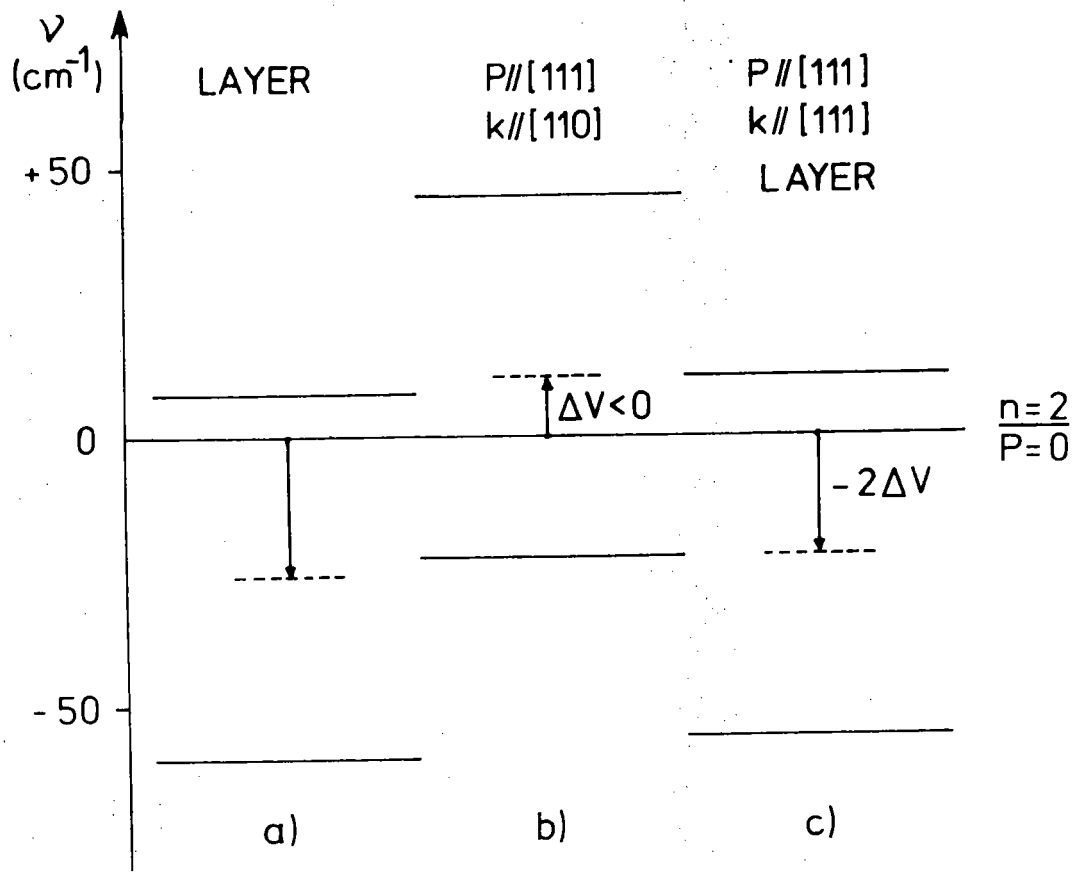


Fig. III.18. - Position des raies d'un exciton $2s\Gamma_8$ suivant la forme de la contrainte

a) observation expérimentale
b) cas d'une pression uniaxiale P//[111]
c) cas d'une extension dans le plan (111).

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = (S_{11} + 2S_{12})\ P/3$$

$$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = S_{44}\ P/6$$

En utilisant les équations traduisant les énergies des excitons en fonction d'une pression uniaxiale suivant [111] :

$$E_1(\sigma,\pi) = E_0 + (\Delta_0 - \frac{1}{2}\Delta_3)\ P$$

$$E_2(\sigma) = E_0 + (\Delta_0 - \frac{1}{2}\Delta_3)\ P$$

nous pouvons traduire l'action de l'extension dans le plan (111) en remplaçant dans ces équations Δ_3 par lui même et Δ_0 par $-2\Delta_0$. En tenant compte de cette transformation nous obtenons une pression équivalente de 1,6 kB à partir de la séparation énergétique expérimentale du doublet 2s et les positions énergétiques des raies suivant le schéma de la fig. III.18. à partir des équations de position. Un bon accord entre les positions expérimentales et calculées des raies (le schéma central correspond à l'action d'une pression uniaxiale sur le monocristal) apparaît.

Nous pouvons cependant nous demander si le schéma est valable.

En effet il suppose que la face de contact et la face libre se déforment de manière identique en première approximation. Expérimentalement, pour des couches suffisamment minces, (0,5 à 0,8 µm) il existe peu de différence entre le spectre de réflexion de la face libre et celui de la face de contact donc la proposition est vérifiée dans ce cas.

En nous basant sur les résultats de L. GHITA et al nous pouvons vérifier notre schéma et les valeurs obtenues par une autre voie. En prenant en compte une adhérence parfaite de la couche à son support de silice fondue et connaissant les coefficients de dilatation moyen de CuI et du Quartz ainsi que le coefficient de dilatation apparant mesuré $\bar{\alpha}(111)$ nous pouvons calculer la variation relative de volume :

$$\frac{\Delta V}{V} = \left[2\left(\alpha_{CuI} - \alpha_Q\right) - \left(\bar{\alpha}_{CuI}(III) - \alpha_{CuI}\right) \right] \Delta T$$

dont la valeur numérique est $4{,}8.10^{-3}$ dans les conditions de l'expérience de L. GHITA et al. Une telle variation relative de volume est liée à une pression hydrostatique par la relation :

$$P = B \frac{\Delta V}{V}$$

avec $B = 3{,}55.10^{2}$ kB nous obtenons une valeur de la pression de l'ordre de 1,7 kB en accord avec la valeur que nous avons trouvée par l'analyse du spectre excitonique.

Enfin reprenant les mêmes hypothèses quant à l'adhérence nous pouvons nous interesser à la déformation du trièdre de référence cristallographique. Nous obtenons que la variation dans le plan (111) d'une distance sera représentée par

$$(1) \qquad \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{xy}$$

alors que la variation suivant l'axe [111] sera représentée par

$$(2) \qquad \varepsilon_{xx} + 2\varepsilon_{xy}$$

quantités respectivement proportionnelles à $16.10^{-3}\ K^{-1}$ et $(24 - 16)\ 10^{-3}\ K^{-1}$ ce qui conduit à l'égalité suivante :

$$\varepsilon_{xx} \sim -\varepsilon_{xy}$$

Or dans le modèle à deux pressions nous avons les relations de proportionnalités :

$$\varepsilon_{xx} \alpha 4(S_{11} + 2S_{12})$$

$$\varepsilon_{xy} \alpha -S_{44}$$

Le rapport $\varepsilon_{xx}/\varepsilon_{xy}$ vaut environ -0,7 en bon accord avec la valeur expérimentale déduite des mesures de L. GHITA et al.

Nous pouvons donc conclure que les hypothèses retenues pour expliquer le dédoublement des raies excitoniques d'absorption conduisent à un bon accord expérience-calcul.

Bibliographie - PARTIE III

L.A. AGEEV, V.K. MILOSLAVSKII et T.I. MAKSIMENKO
Sov. Phys. Solid State 16, 1873,(1975).

J.B. ANTHONY, A.D. BROTHERS et D.W. LYNCH
Phys. Rev. B5, 3189,(1972).

A.F. ARMINGTON et J.J. O'CONNORS
J. Cryst. Growth 3,4, 367,(1968).

K. CHO
Phys. Rev. B 14, 4463,(1976).
- in "Excitons" edited by K. CHO (Springer, Heidelberg, 1979).

R.C. HANSON, J.R. HALLBERG et C. SCHWAB
Appl. Phys. Letters 21, 490,(1972).

E.O. KANE
Phys. Rev. B 11, 3850,(1975).

F. MESEGUER, J.C. MERLE et M. CARDONA
Sol. Stat. Comm. 43, 511,(1982).

S. NIKITINE, L. WENGER-WURSTEISEN et J.P. EBERHART
Phys. Kondens Materie 2, 355,(1964).

J.N. PENDL et J.C. MANSUR
Applied Optics 11, 1194,(1972).

S. SUGA, T. KODA et T. MITANI
Phys. Stat. Sol. B 48, 753,(1971).

S. VES, D. GLOTZEL et M. CARDONA
Phys. Rev. B 24, 3073,(1981).

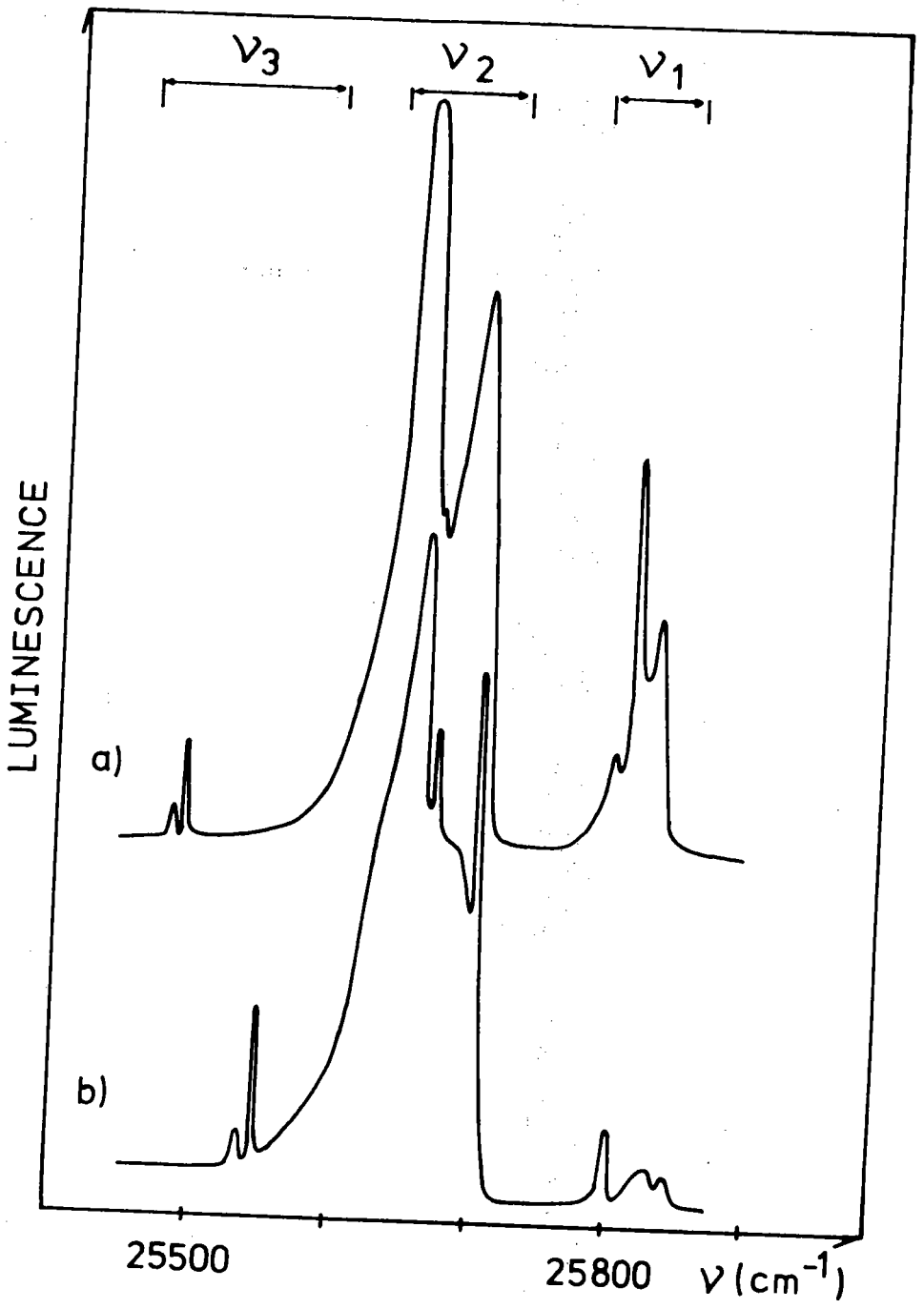


Fig. IV.1. - Spectre de luminescence de CuCl d'après NIKITINE et RINGEISSEN

PARTIE IV

CuCl

Luminescence et Absorption dans la région du bord d'absorption fondamental

Aux faibles excitations et à la température de l'hélium liquide (4,2 K) le spectre de luminescence est caractérisé par la présence de trois groupes de raies que NIKITINE et RINGEISSEN (1964) ont nommés(fig.IV.1) dans l'ordre des énergies décroîssantes :

- le groupe ν_1 caractérisée par la raie ν_1(24814 cm^{-1}) sensible au champ magnétique
- le groupe ν_2 du nom de la raie ν_2(25654 cm^{-1}) la plus intense du spectre de luminescence
- le groupe ν_3, comprenant un grand nombre de raies fines, dont la plus représentative est la raie ν_3(25533 cm^{-1})

A l'exception de la raie ν_2, ces spectres de luminescence comportent de nombreuses variantes.

Les spectres d'absorption d'échantillons polycristallins massifs (FZ) permettent d'accéder aux raies des groupes ν_2 et ν_3 mais ne sont pas reproductibles d'un échantillon à l'autre. Seule la raie ν_2 est présente pour tous les échantillons.

Aussi nous nous sommes attachés à l'obtention en absorption tout particulièrement de spectres reproductibles afin de découvrir l'origine de ces raies. L'étude de l'influence des conditions de préparation des échantillons ainsi que l'influence de perturbations extérieures sur les raies des groupes ν_2 et ν_3 (- champ magnétique - tensions) nous a permis de conclure quant à l'interprètation de ces raies.

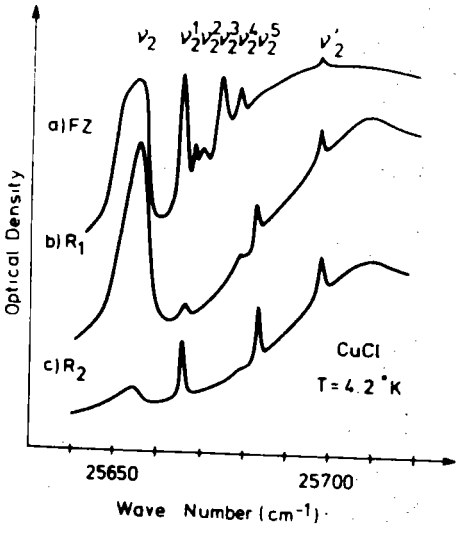


Fig. IV.2. - Spectre d'absorption d'échantillons polycristallins de CuCl (région ν_2).

a) FZ échantillon non recuit

b) R_1 échantillon recuit (200°C) et refroidi en 2 heures

c) R_2 échantillon recuit (200°C) et refroidi en 5 jours.

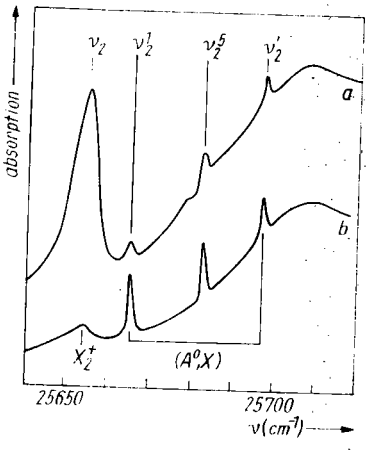


Fig.IV.3. - Absorption du groupe ν_2 d'échantillons recuits

a) raie ν_2 intense (R_1)

b) raies ν_2^1 - ν_2' intenses (R_2).

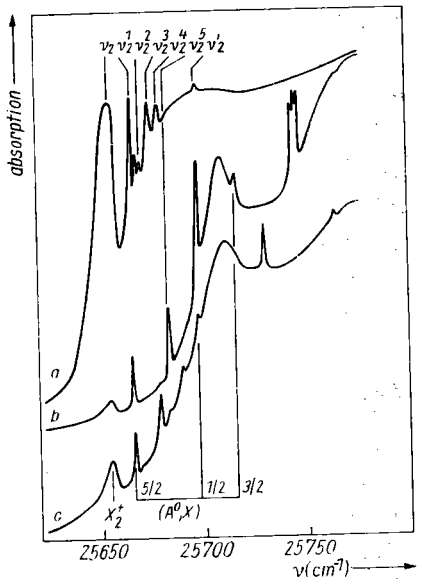


Fig. IV.4. - Spectre d'absorption d'échantillons polycristallins (région ν_2 - ν_1)

a) FZ échantillon non recuit

b) échantillon recuit R_2

c) échantillon recuit R_1.

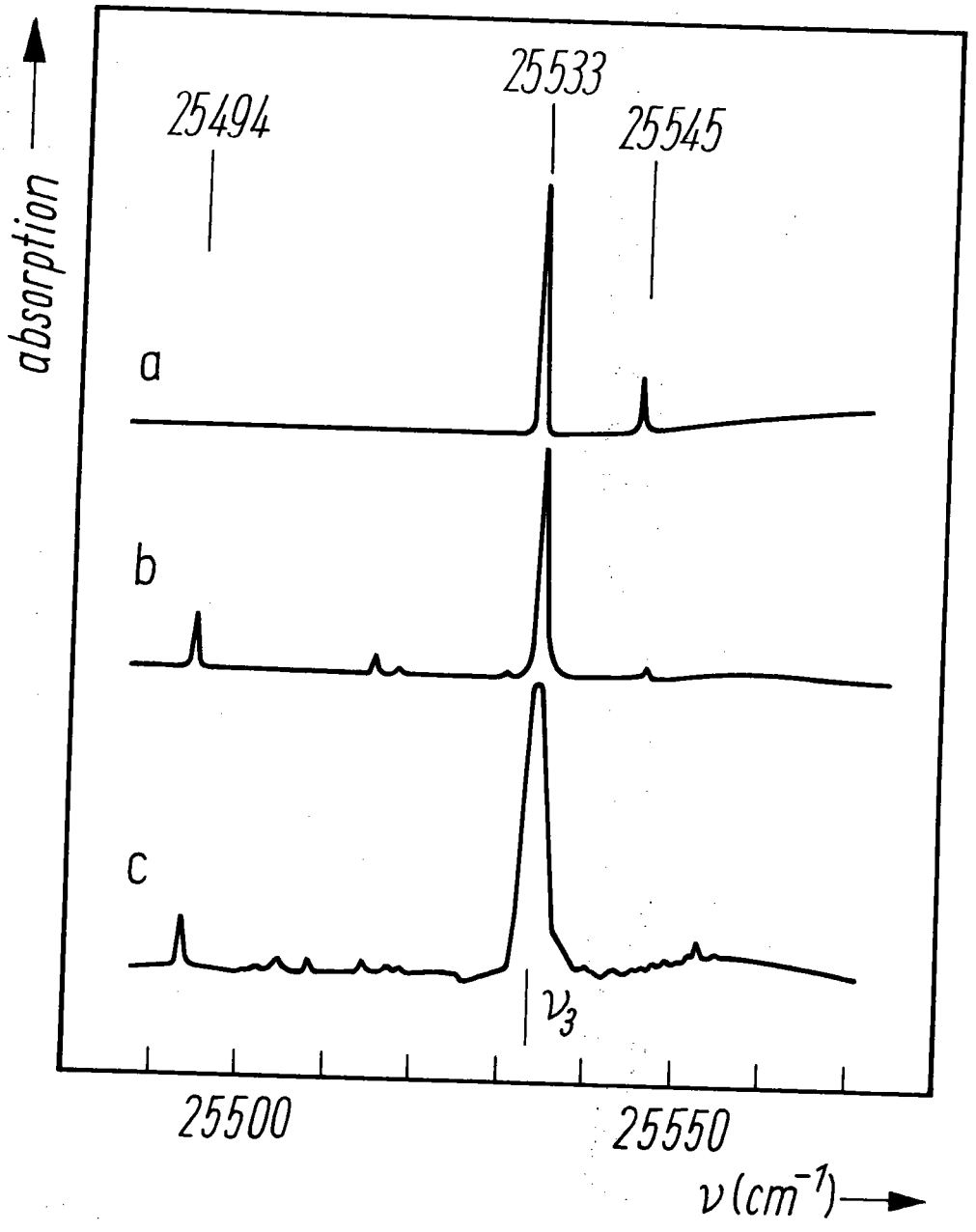


Fig. IV.5. - Spectre d'absorption dans la région ν_3

a) échantillon recuit à 170°C sous un vide d'air de 10^{-6} Torr.

b) échantillon recuit à 170°C sous un vide d'azote de 10^{-4} Torr.

c) échantillon recuit à 170°C sous un vide d'azote de 10^{-2} Torr.

A. Résultats expérimentaux

1. Spectres d'absorption

1.1 Echantillons FZ

La figure IV.2 montre le spectre d'absorption d'un échantillon FZ dans la région de la raie ν_2. Il comprend, outre la raie ν_2 large et asymétrique un ensemble de raies fines ν_2^1(25665 cm^{-1}) ν_2^2(25668 et 25669,5 cm^{-1}) ν_2^3(25674 cm^{-1}) ν_2^4(25678 cm^{-1}) et ν_2'(25697,5 cm^{-1})

Ce spectre varie avec les échantillons quant à l'intensité relative des raies ν_2^n et seules les raies ν_2^1 et ν_2^3 sont présentes pour tous les échantillons FZ.

1.2 Echantillons FZ recuits sous vide (échantillons R)

La figure IV.2 b et c montre de tels échantillons recuits et refroidis à la température ambiante suivant des temps plus ou moins longs. Nous remarquons par rapport au spectre d'absorption de l'échantillon FZ la disparition des raies ν_2^2 et ν_2^3 et l'apparition d'une raie fine et intense ν_2^5(25682,5 cm^{-1}). En outre il semble exister une corrélation entre les intensités relatives de la raie ν_2 et des raies ν_2^1, ν_2', la raie ν_2 étant moins intense quand les raies ν_2^1 et ν_2' sont plus intenses et inversement. (fig.IV.3). Enfin dans le cas des échantillons recuits le fond continu d'absorption dû à l'exciton est déplacé vers les grandes énergies mettant en évidence l'existence d'une raie large ν_{2L}' 25708 cm^{-1} ainsi qu'un ensemble de raies fines différentes suivant les échantillons (fig.IV.4. b et c) :
- 25716 cm^{-1} - 25730 cm^{-1} - groupe 25774,6 ; 25746 et 25747 cm^{-1}.

1.3. Echantillons FZ recuits sous atmosphère d'azote (échantillon R-N_2)

Le recuit des échantillons en atmosphère d'azote modifie l'absorption uniquement dans la région du groupe ν_3. La figure IV.5 montre nettement que l'intensité de la raie ν_3(25533 cm^{-1}) augmente avec la pression d'azote lors du recuit. Ce phénomène s'accompagne de l'apparition d'une raie fine dont l'intensité augmente également avec la pression d'azote au recuit dont le nombre d'onde est 25494 cm^{-1}.

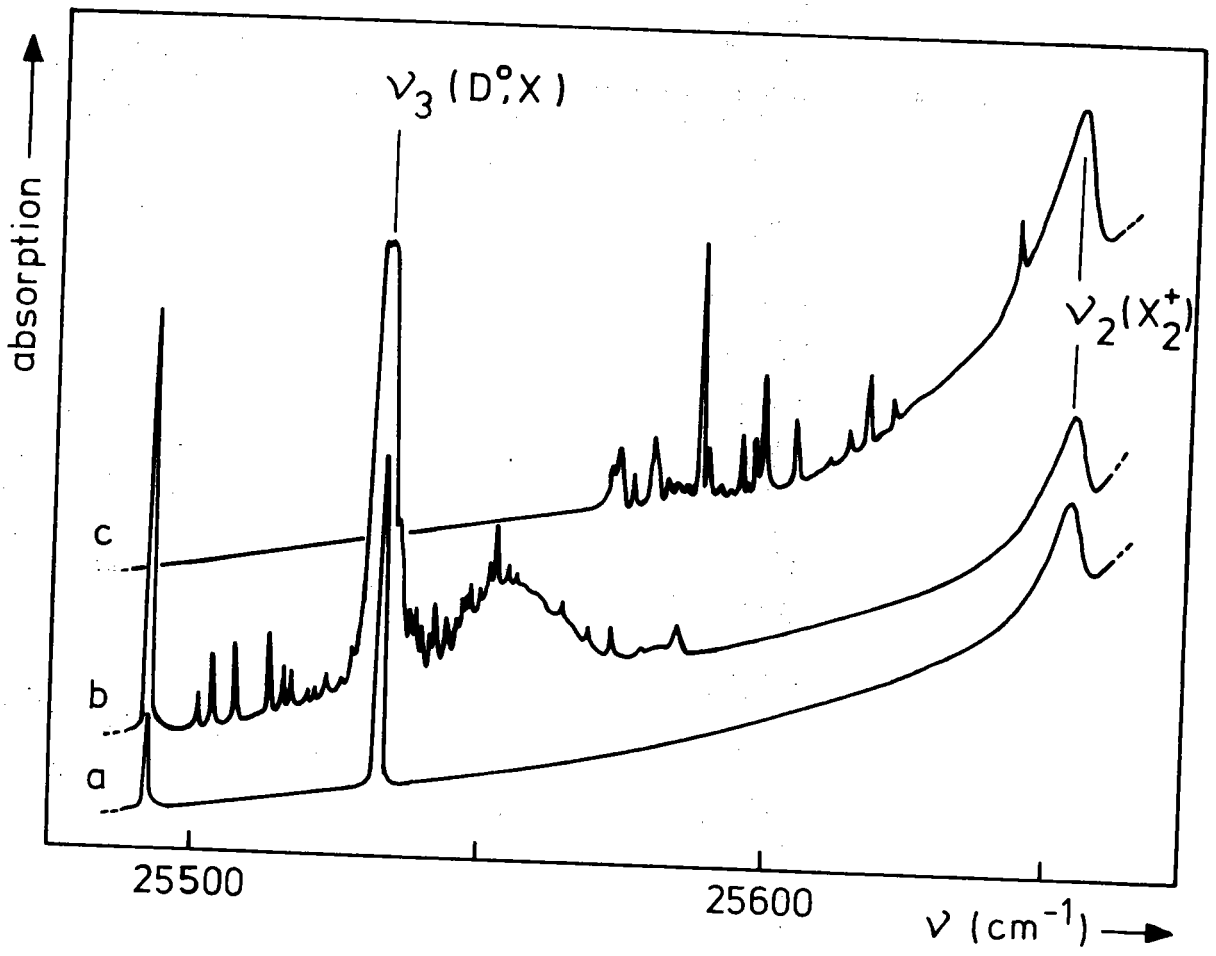


Fig. IV.6. - Spectre d'absorption de CuCl à 4,2K

a) R_1 : échantillon R_1 recuit sous un vide de 10^{-8} Torr

b) R_1 N_2 10^{-1} Torr : échantillon R_1, recuit sous un vide d'azote de 10^{-1} Torr

c) R_2 N_2 10^{-1} Torr : échantillon R_2 recuit sous un vide d'azote de 10^{-1} Torr.

D.C. REYNOLDS and all [+]	R_1N_2 - 10^{-1} Torr	R_2N_2 - 10^{-1} Torr
25476.5		
25485.2		
25496.0	25493.6	
	25502.1	
25505.7	25504.6	
	25508.2	
	25514.0	
25516.2	25516.6	
	25518.0	
25520.7	25520.8	
25524.9	25524.6	
	25526.7	
	25528.6	
	25532.8±0.5	
25563.8		
	25538.1	
25571.1	25539.3	25572.6
	25540.2	25573.6
25576.2	25542.5	25576.1
	25544.8	25580.1
25584.0	25546.1	
25588.7	25547.3	25588.1
	25548.8	
	25550.7	25589.9
	25551.9	25591.9
	25552.6	25595.1
	25555.2	25597.6
25600.0		25599.0
	25564.7	25604.5
25611.4	25565.7	25613.1
	25572.5	25617.1
	25583.5	25621.1
		25642.7

Tableau IV.1.

Les nombres d'onde des raies principales du groupe ν_3 ont été sous lignés dans le spectre de référence R_1-N_2.

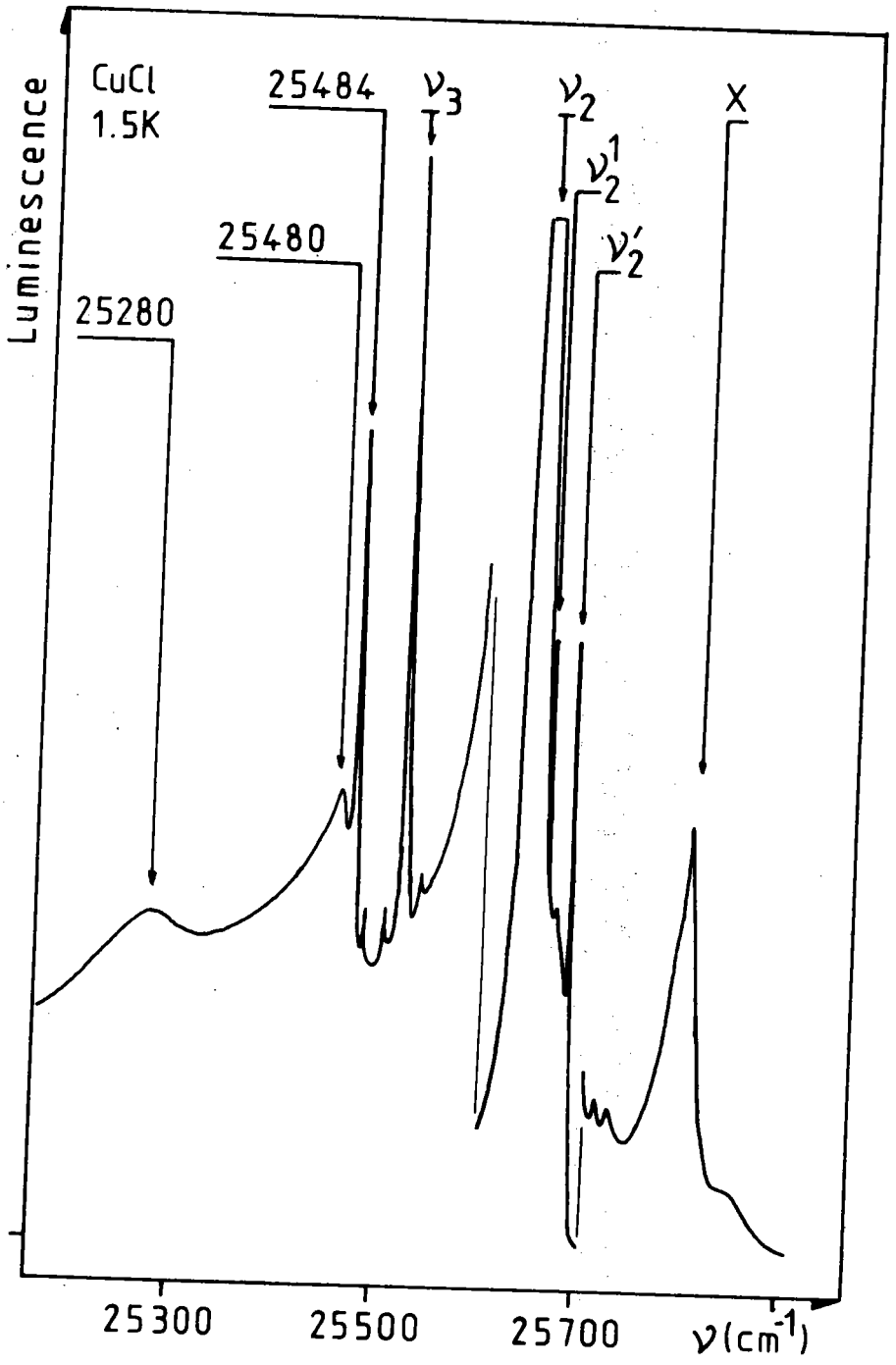


Fig. IV.7. - Spectre de luminescence type au T.B.T.

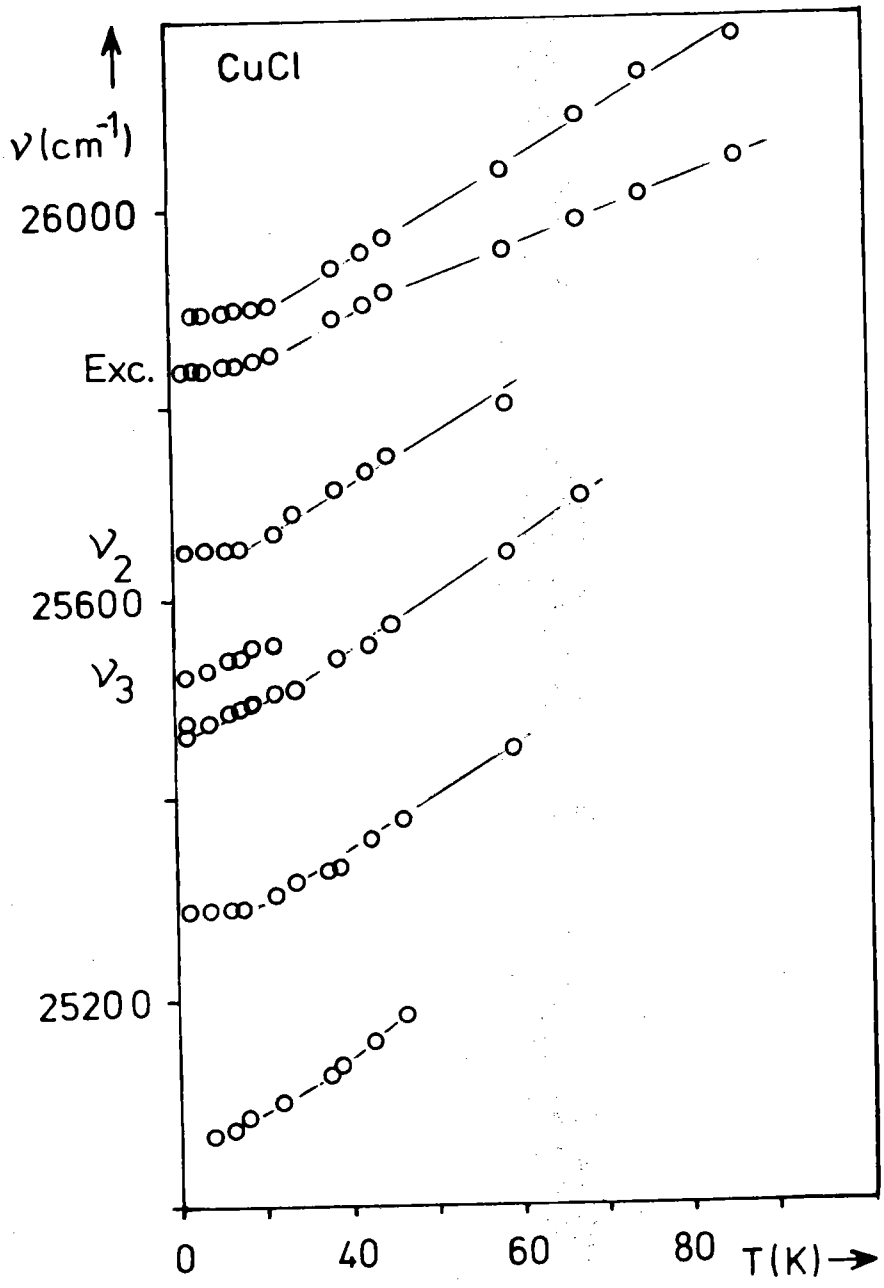


Fig. IV.8. - Evolution en fonction de la température de la position spectrale des principales raies de luminescence.

En outre un recuit sous pression d'azote ($P \geq 10^{-1}$ Torr) fait apparaître un très grand nombre de raies fines et peu intenses (fig.IV.6) dont nous avons reporté les nombres d'onde dans le tableau IV.1.

2. Spectres de luminescence

Le spectre de luminescence aux T.B.T. (1,5 ou 4,2 K) est dominé quel que soit la nature de l'excitation par la raie ν_2 (fig.IV.7). Cette raie s'accompagne d'un bossage large du côté des grandes énergies. Les raies fines ν_2^n et ν_3 apparaîssent également dans le spectre de luminescence. Du côté des faibles énergies nous observons une série de raies larges et assymétriques. Les nombres d'onde sont 25480, 25280 et 25080 cm^{-1}. Ces raies sont équidistantes, leur séparation étant de 200 cm^{-1} valeur très proche du phonon optique longitudinal mesuré en absorption (J. RINGEISSEN, S. LEWONCZUK, A. CORET et S. NIKITINE 1966) soit environ 220 cm^{-1}. L'intensité de ces trois émissions est dans le rapport 16, 4, 1.

Enfin à la température de 1,5 K nous observons une raie fine supplémentaire dont le nombre d'onde est 25480 cm^{-1} et qui disparait presque totalement à la température de 4,2 K.

3. Effet de la température sur le spectre de luminescence (absorption)

Une variation de température modifie la position et l'intensité des raies.

La figure IV.8 représente le déplacement énergétique des principales raies de luminescence en fonction de la température. Nous remarquons que toutes les raies se déplacent vers les grandes énergies lorsque la température augmente ($\Delta\nu / \Delta T > 0$). Le déplacement énergétique de l'exciton est pratiquement linéaire dans le domaine de température 10 - 90 K et a la valeur de 2,2 cm^{-1}/K. Nous trouvons le même déplacement pour la raie ν_3 et les raies larges d'émission 25480, 25280 et 25080 cm^{-1}. Par contre la raie ν_2 présente un déplacement de 1,5 à 1,7 cm^{-1}/K.

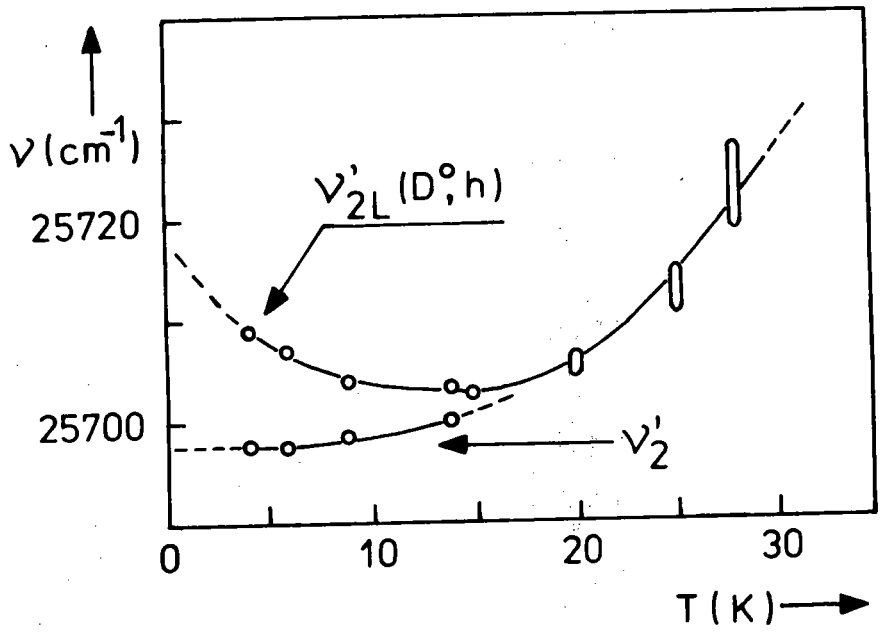


Fig. IV.9. - Evolution en fonction de la température de la position spectrale des raies ν_2' et ν_{2L}'.

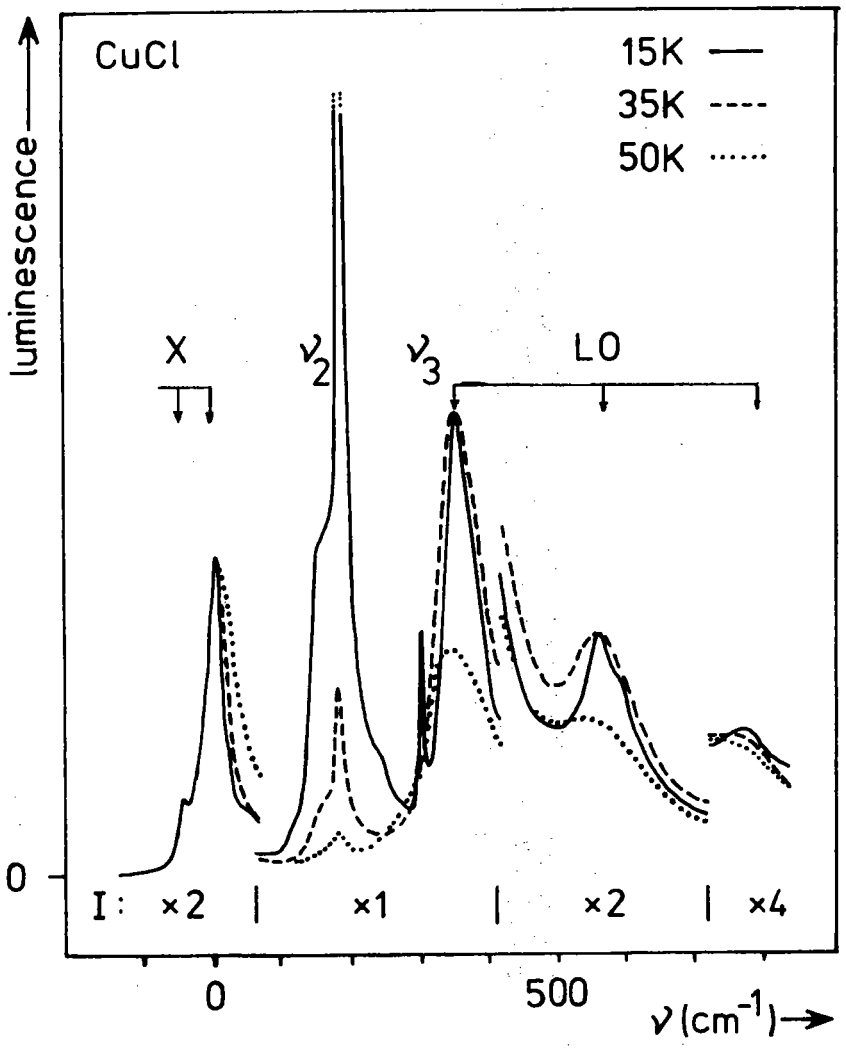


Fig. IV.10. - Spectres de luminescence de CuCl pour 3 températures différentes.

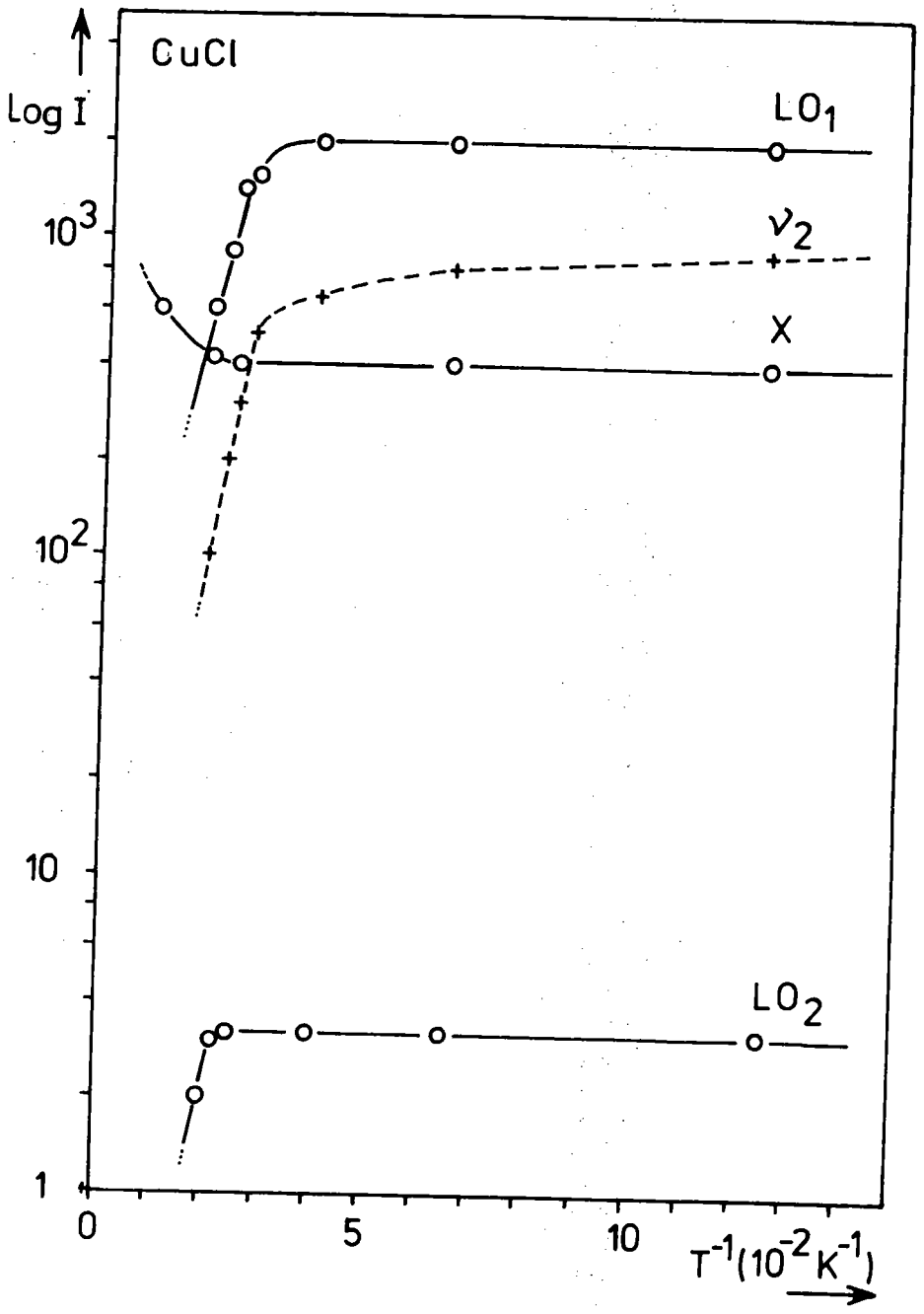


Fig. IV.11. - Intensité des raies d'émission de CuCl en fonction de l'inverse de la température (les unités d'intensité sont arbitraires).

En absorption nous avons pu mettre en évidence le comportement original de la raie ν'_{2L} (25708 cm^{-1}) qui contrairement à toutes les autres raies se déplace vers les petites énergies lorsque la température augmente dans l'intervalle de tempérautre 1,5 - 15 K puis suit pour les températures supérieures à 15 K le comportement de l'exciton (fig.IV.9).

La figure IV.10 montre que l'intensité des principales raies de luminescence décroît rapidement en fonction de la température. La raie ν_3 s'atténue rapidement pour disparaître totalement vers 30 K. La raie ν_2 disparait pour une température de l'ordre 90-100 K en subissant une atténuation rapide à partir de 35 K. A l'opposé nous constatons que les raies larges 25480, 25280 et 25080 cm^{-1} présentent une atténuation de leurs intensités très progressive.

Les énergies d'activation des différentes raies, déterminées à partir des diagrammes de la fig.IV.11,sont 21 et 257 cm^{-1} pour la raie ν_2 et 347 cm^{-1} pour les raies larges.

4. Effet d'un champ magnétique sur les raies du spectre d'absorption et de luminescence

La plupart des raies fines ainsi que la raie ν_2 se décomposent sous l'effet d'un champ magnétique en configuration de VOIGT en quatre composantes ZEEMAN notées 1, 2, 3, 4 dans le sens des énergies croîssantes, polarisées parallèlement (1 et 4) et perpendiculairement (2 et 3) à la direction du champ magnétique. L'orientation des cristaux par rapport au champ magnétique est sans effet sur la décomposition.

* raie ν_2 (25654 cm^{-1})

M. CERTIER, C. WECKER et S. NIKITINE (1969) ont déjà relaté l'effet ZEEMAN de cette raie en absorption et en luminescence. Notre étude nous a conduit à des facteurs g de l'état fondamental de 1,10 et de l'état excité de 2,05 en bon accord avec ceux des auteurs ci-dessus.

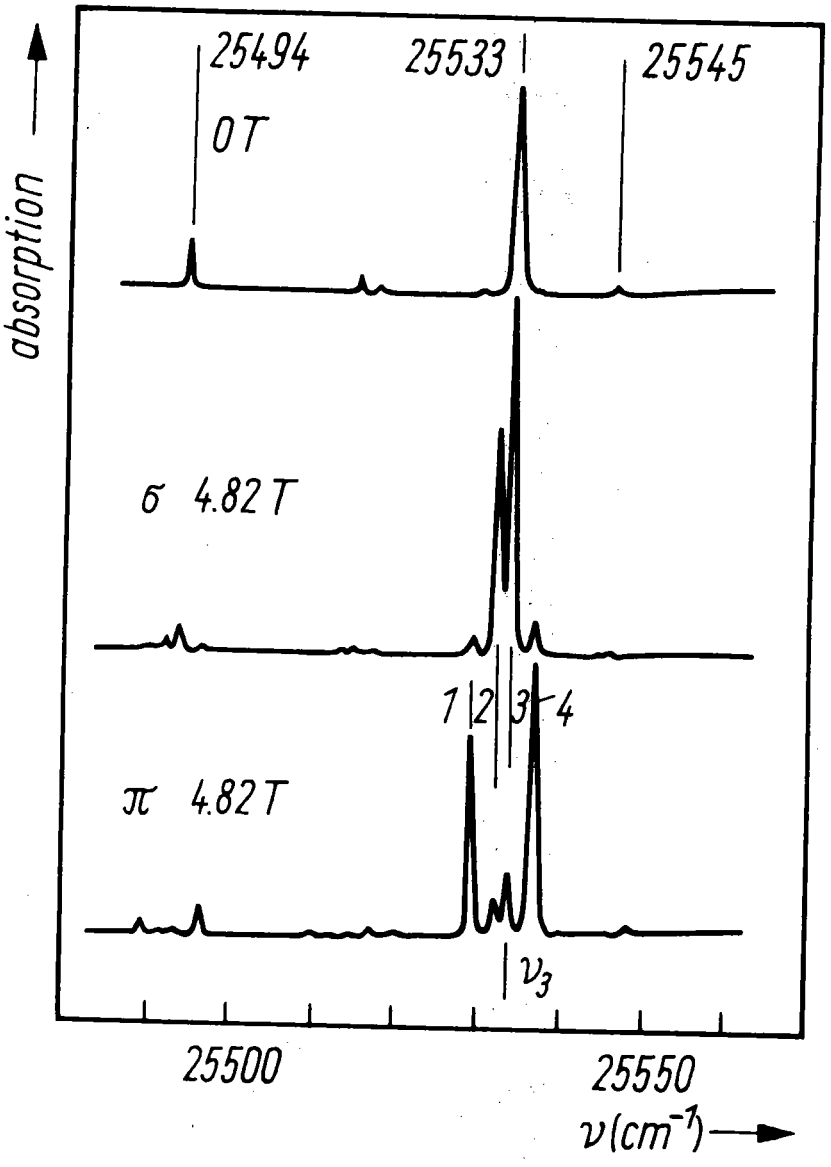


Fig. IV.12. - Décomposition dans un champ magnétique des raies ν_3. Spectre d'absorption.

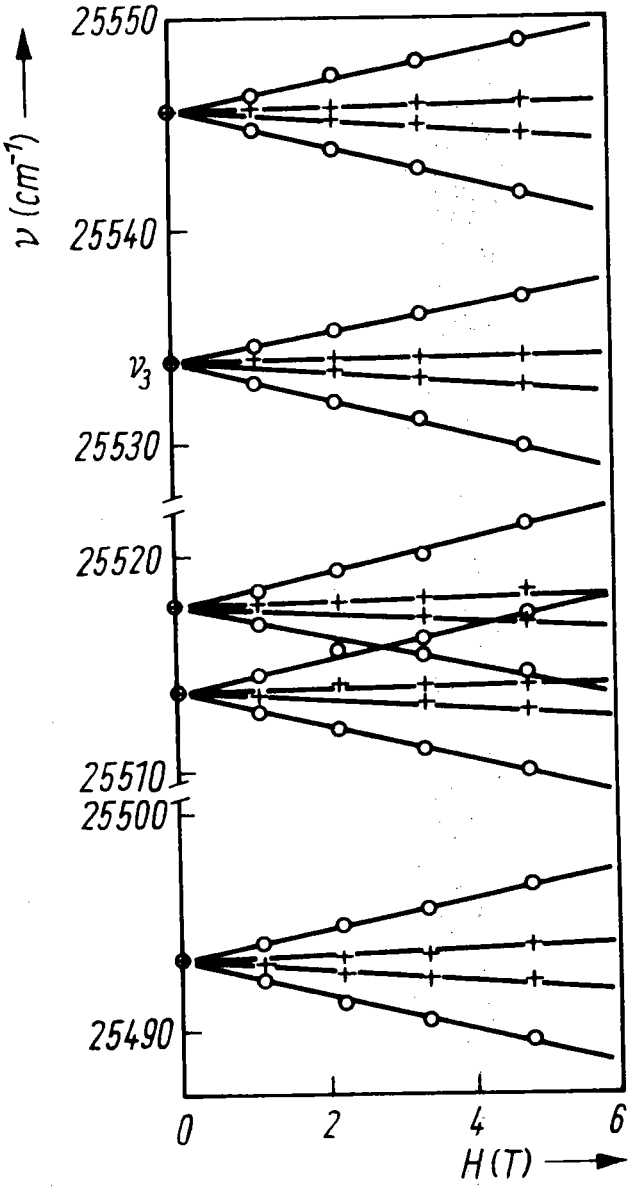


Fig. IV.13. - Evolution des composantes ZEEMAN des raies d'absorption en fonction de l'intensité du champ magnétique.

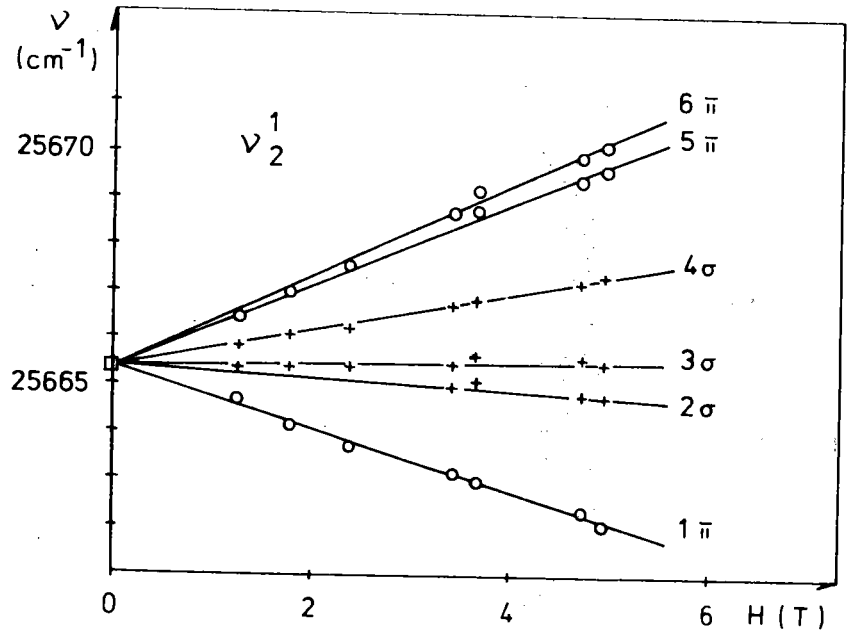


Fig. IV.14. - Evolution des composantes ZEEMAN de ν_2^1 en fonction de l'intensité champ magnétique.

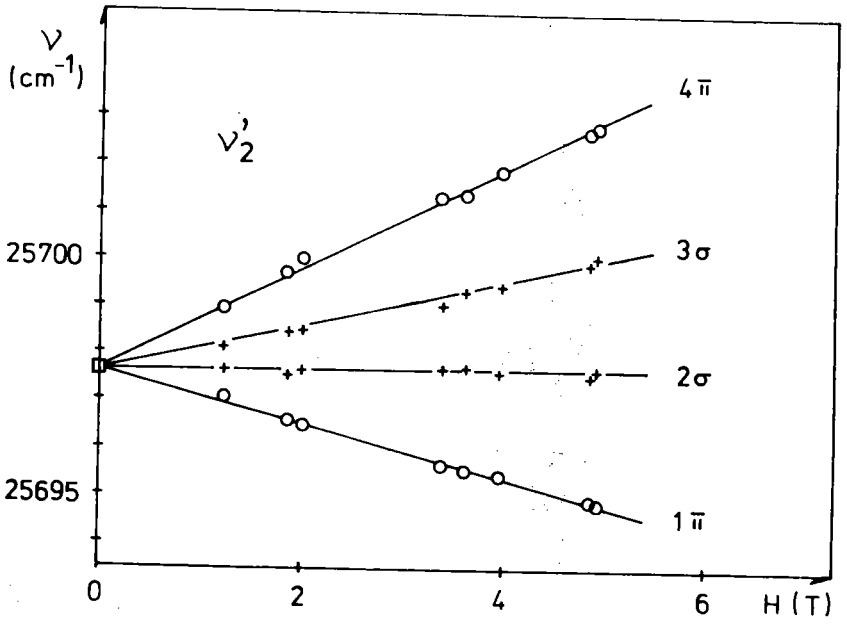


Fig. IV.15. - Evolution des composantes ZEEMAN de la raie ν_2' en fonction de l'intensité du champ magnétique.

* raies du groupe ν_3 et raie ν_3(25533 cm^{-1})

Les raies du groupe ν_3 répertoriées dans le tableau IV.1 ont toutes le même comportement ZEEMAN (fig.IV.12 et IV.13). Les facteurs g pour les niveaux fondamental et excité sont respectivement 1,96 et 1,16. En procédant en absorption à une élévation de la température à champ magnétique constant, l'intensité des différentes composantes devient comparable.

* raie ν_2^3 (25674 cm^{-1})

Cette raie apparaît uniquement dans les spectres des échantillons FZ et elle n'est pas décomposée par le champ magnétique. Toutefois il semble que sous l'effet d'un champ magnétique intense elle réapparait faiblement dans le spectre d'absorption d'échantillons recuits (R).

* raie ν_2^1 (25665 cm^{-1})

L'effet d'un champ magnétique sur cette raie a déjà été étudié par les mêmes auteurs que pour ν_2. Cependant l'analyse du spectre était fortement gênée par la proximité en absorption des raies ν_2^2 et ν_2^3 (échantillon FZ, séparation énergétique de l'ordre de 4,5 cm^{-1}). Nous avons repris l'étude sur des cristaux recuits et constaté qu'elle se décomposait en six composantes (fig.IV.14). Les composantes intenses en absorption sont 2σ, 3σ, 5π, 6π et dans le cas d'une thermalisation les composantes 2σ - 3σ et 5π - 6π se confondent alors que les composantes 1π et 4σ deviennent d'intensité comparable aux précédentes.

* raies ν_2^5 (25682,5 cm^{-1}) et ν_2' (25697,5 cm^{-1})

Nous observons encore une décomposition en quatre composantes (fig.IV.15). Cependant les composantes intenses en absorption sont maintenant les pics 2σ et 4π. En conséquence nous pouvons en déduire que les facteurs g des états fondamental et excité sont respectivement 1,34 et 2,30. Si nous augmentons la température à champ magnétique constant nous constatons que les raies de polarisation σ deviennent d'intensité comparable alors que

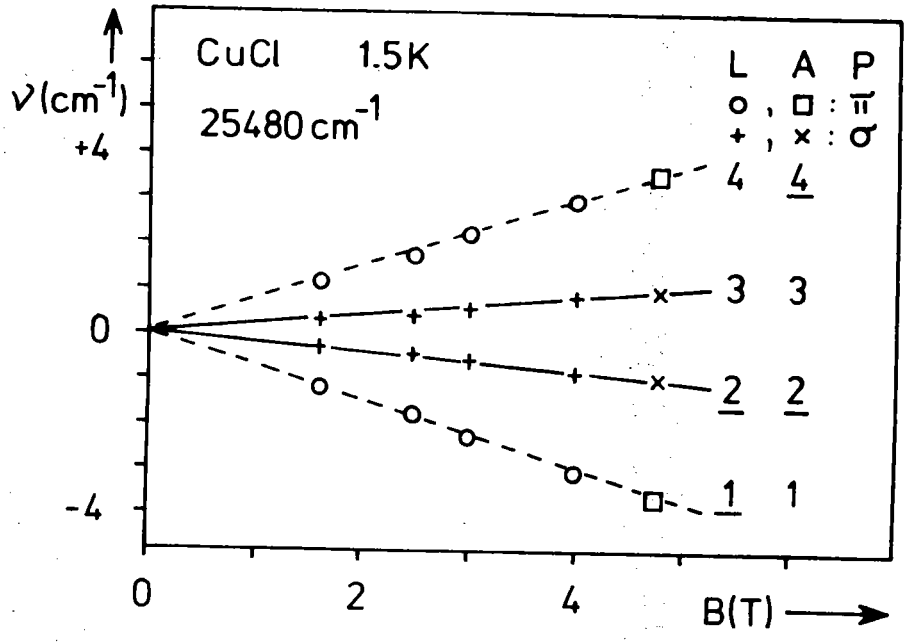


Fig.IV.16. - Evolution des composantes ZEEMAN de la raie 25480 cm^{-1} en fonction de l'intensité du champ magnétique
(L = luminescence, A = absorption, P = polarisation, les raies sous lignées sont les plus intenses).

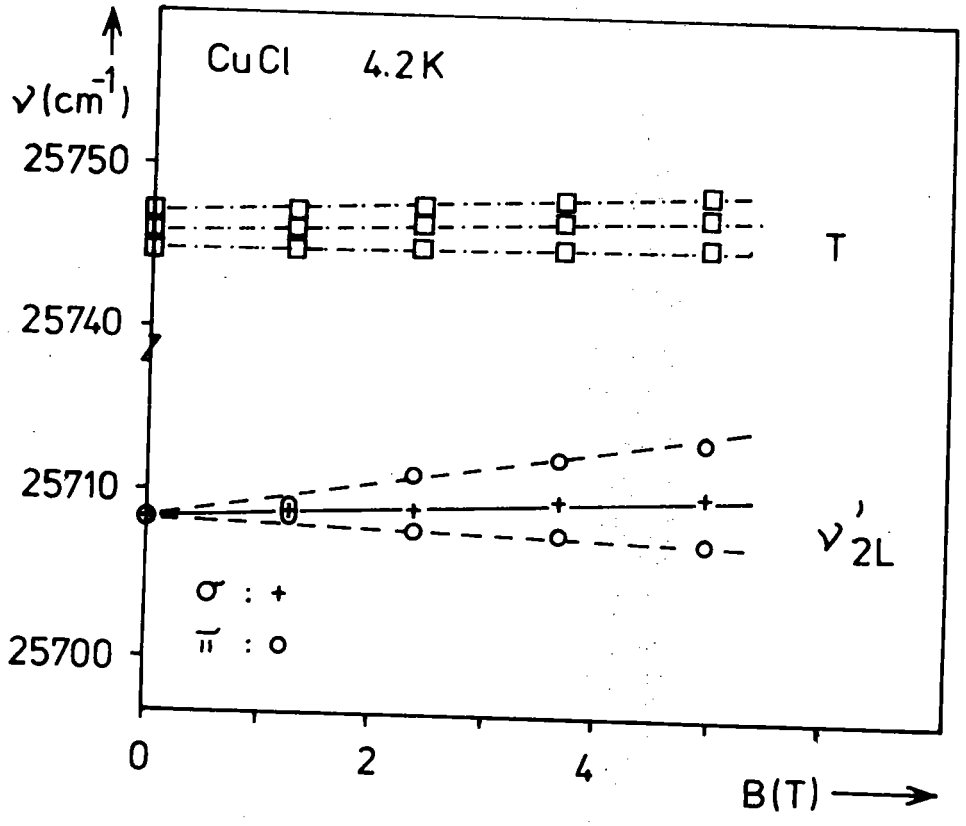


Fig. IV.17. - Comportement des raies ν'_{2L} et du "Triplet" suivant l'intensité du champ magnétique.

le rapport des intensités des raies π semble constant (remarque : pour que les spectres restent exploitables on ne peut dépasser une variation de température de 5 K).

* raies fines 25716 et 25730 cm^{-1}

En absorption, l'effet du champ magnétique sur ces raies est difficile à observer. Cependant il a été possible de montrer qu'elles se décomposent suivant le même schéma que les raies ν_2^5 et ν_2^1 . En luminescence nous avons pu observer la décomposition ZEEMAN d'une raie 25718 cm^{-1}, énergétiquement très proche de la raie 25716 cm^{-1}. Cette décomposition montre quatre composantes dont les plus intenses sont 1π et 2σ comme nous pouvons l'attentre pour une raie de luminescence analogue aux raies ν_2^1 et ν_2^5 (voir fig. IV.21).

* raie fine thermosensible 25480 cm^{-1} (fig.IV.16)

Cette raie qui disparaît pour une température légérement supérieure à 5 K présente quatre composantes ZEEMAN suivant le schéma des raies ν_2^1 et ν_2^5. Les composantes intenses sont respectivement 1π et 2σ en luminescence et 2σ et 4π en absorption ce qui conduit à un facteur g de l'état excité de 1,24 et un facteur g de l'état fondamental de 2,10. Ces facteurs g ont des valeurs très comparables à celles des facteurs g de ν_2^1 et ν_2^5 ou encore de ν_2.

* raies larges de luminescence 25480 ; 25280 ; 25080 cm^{-1}

Le champ magnétique ne provoque aucun effet sensible, sur ces raies. Cependant en raison même de la largeur des raies nous ne pouvons conclure de cette observation que le champ magnétique est sans effet.

* raie large $\nu_{2_L}^{i}$ (25708 cm^{-1})

En raison de la largeur de la raie, il est très difficile de conclure sur l'effet du champ magnétique. Il semble que trois composantes apparaissent dans un champ de 4,82 T, une composante σ ayant la même position que la raie à champ nul entre deux composantes π. La composante π de grande énergie étant semble-t-il la plus intense (fig.IV.17). Le facteur g des composantes intenses est de l'ordre de 1,5 alors que le facteur g des composantes π est environ 2,55.

* raies du Triplet 25744,6 ; 25746 et 25747 cm^{-1}

Ces raies que apparaîssent dans le spectre d'absorption (fig.IV.3) de certains échantillons recuits sont uniquement déplacées vers les grandes énergies sous l'effet d'un champ magnétique. Ce déplacement est respectivement de l'ordre de 0,26 cm^{-1}/T pour les 2 premières (25744,6 et 25746 cm^{-1}) et de 0,13 cm^{-1}/T (soit la moitié) pour la dernière (25747 cm^{-1}).

La raie 25744,6 cm^{-1} est plus intense en champ magnétique dans le spectre polarisé σ que dans le spectre polarisé π.

B. Interprétation

1. Excitons chargés positivement : la raie ν_2

(B. STEBE, T. SAUDER, M. CERTIER et C. COMTE (1978)

En émission RAGA (1967) a montré que la raie ν_2 était la superposition d'une raie large correspondant à la recombinaison de l'exciton libre avec émission d'un phonon optique longitudinal d'énergie 210 cm^{-1} et d'une raie fine supposée due à la décomposition d'un complexe excitonique. CERTIER (1968) étudiant l'effet magnétooptique de cette raie en luminescence et en absorption, interprète la raie comme étant due à un exciton lié à un accepteur neutre. Cette interprètation était parfaitement justifiée étant donnés les facteurs de LANDE-g observés comparés à ceux calculés à partir de la formule de ROTH qui nous donne pour l'électron $g_e \sim 2{,}03$ et $g_t \sim -1{,}2$ à $-1{,}3$ ou à celui $g_e \sim 2$ de KHAN (1970) mais se trouve infirmé par le calcul de l'énergie de liaison d'un tel complexe qui le situerait suivant STEBE (1980) vers 24900 cm^{-1}. De plus cette raie s'observe également dans les spectres de luminescence aux fortes excitations en même temps que la raie due au biexciton X_2 comme le montrent par exemple les spectres obtenue par BIVAS (1970) ou SUGA (1974). Or généralement les raies d'émission dues aux excitons liés à des centres d'impuretés disparaissent de ces spectres : OSTERTAG (1975).

Les expériences magnétooptiques ayant conduit à des facteurs de LANDE-g qui supposent que l'état fondamental dans le cristal était équivalent à un trou libre Γ_7 et que l'état excité se comportait comme un électron libre Γ_6 et que la forme de la raie est asymétrique avec une "traine" du côté des petites énergies, il nous parait intéressant d'étudier la possibilité que la raie soit due à un exciton chargé et plus particulièrement le complexe X_2^+.

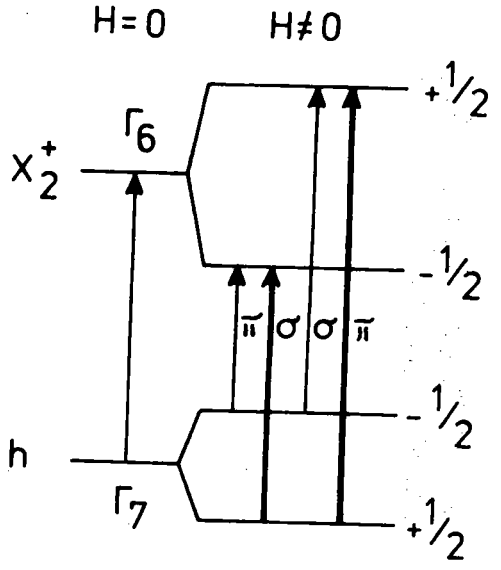


Fig. IV.18. - Représentation schématique de la transition $h \longrightarrow X_2^+$ (absorption) dans un champ magnétique (les raies intenses correspondent aux flèches grasses).

La théorie des excitons chargés de STEBE (1977) montre que dans le cas où l'exciton chargé X_2^+ est construit à partir d'un exciton et d'un trou de la bande Γ_7, il a la symétrie Γ_6. Ce résultat conduit au schéma de la fig.IV.18 en présence d'un champ magnétique en parfait accord avec les observations expérimentales.

L'énergie de transition dépend du vecteur d'onde K_0 des excitons chargés suivant la relation

$$h\nu_{X_2^+}(K_0) = h\nu_X + W_{X_2^+} - \frac{\hbar K_0^2}{2m_h^*} \frac{\sigma + 1}{\sigma + 2}$$

où $h\nu_X$ représente l'énergie de transition de l'exciton et $-W_{X_2^+}$ l'énergie de liaison de l'exciton chargé dans sa décomposition en un exciton et un trou libre. Le troisième terme de l'équation traduit la différence d'énergie cinétique entre l'exciton chargé et le trou. En conséquence il doit apparaître, pour le spectre d'absorption dû à une transition faisant intervenir un exciton chargé, une raie caractérisé par une limitation nette du côté des grandes énergies ($K_0 = 0$) et une "traine" du côté des petites énergies correspondant au cas où les trous sont le résultat d'une ionisation préalable d'impuretés. Cette description convient bien à l'aspect expérimental de la raie ν_2.

L'énergie de liaison de X_2^+ a été calculée par STEBE (1975), en négligeant l'énergie d'échange électron-trou, comme étant de l'ordre de 230 cm^{-1}. En tenant compte de cette interaction STEBE (1977) réduit cette énergie de liaison à la valeur de 184 cm^{-1}. Dans ces conditions la raie aura pour nombre d'onde 25624 cm^{-1} en bon accord avec celui observé pour la raie ν_2 (25654 cm^{-1}).

Cependant nous devons remarquez que l'énergie de liaison dépend fortement des valeurs expérimentales des masses réduites choisies suivant NIKITINE (1970),

soit un rapport $\frac{m_e^*}{m_h^*} = \sigma \sim 0{,}02$

En me basant sur mes propres résultats (SAUDER 1968) et ceux de IN YU (1973), ce rapport est plutôt d'environ $\sigma \sim 0{,}1$ comme le suppose d'ailleurs des résultats que nous évoquerons plus bas et conduit alors à une énergie de liaison d'environ 150 cm^{-1} qui se réduit à 110 cm^{-1} en tenant compte de l'énergie d'échange électron-trou utilisé par STEBE, la même énergie devient d'environ 120 cm^{-1} en tenant compte des résultats obtenus par OSTERTAG (1975) pour l'exciton. La raie se situerait alors environ au nombre d'onde 24690 cm^{-1} encore en bon accord avec la position de la raie ν_2.

STEBE (1977) calculant le facteur f de la transition montre que le rapport du facteur f de X_2^+ rapporté à celui de l'exciton X est particulièrement grand ; $fX_2^+/fX \sim 1{,}4.10^3$. Dans ces conditions la présence de très peu de centres peut donner une absorption ou une émission intense et une faible variation de la concentration des porteurs peut donner une variation sensible des spectres comme le montre l'expérience (fig. IV.2 et 4).

En conclusion, la présence de la raie ν_2 dans les spectres de luminescence de CuCl aux fortes densités d'excitation, l'effet ZEEMAN de la raie en absorption et en luminescence, l'énergie de liaison par rapport à l'exciton $1s\Gamma_7$ de 154 cm^{-1}, la sensibilité de la raie à la qualité du cristal sont en bon accord avec son interprètation comme une transition entre un trou de la bande Γ_7 et un exciton chargé X_2^+ de symétrie Γ_6.

2. Centres D_0 et complexes (D^0,X) :

la raie ν_3 (24533 cm^{-1}) et les raies intenses du groupe ν_3 : 24545, 25494 cm^{-1}

(T. SAUDER, M. CERTIER et B. STEBE 1979)

Les expériences de recuit de CuCl en présence d'une atmosphère d'azote montrent nettement la liaison entre ce dopant et l'intensité de la raie ν_3 (fig.IV.5). Ce point avait déjà été mis en lumière dans le spectre de luminescence par GOTO (1968) et se trouve conforter par nos expériences sur l'absorption optique. Par ailleurs la raie ν_3

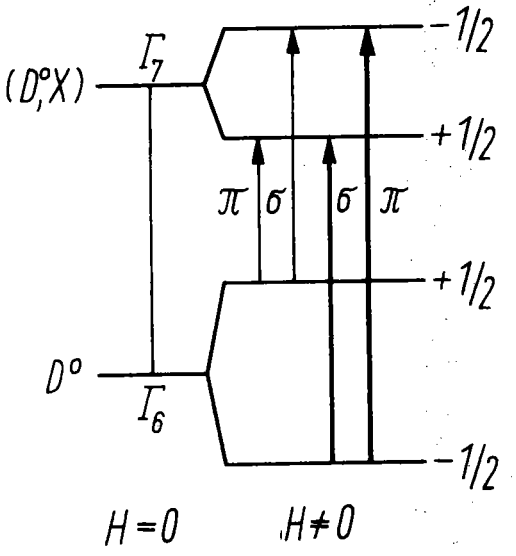


Fig. IV.19. - Schéma de la transition $D^0 \longrightarrow (D^0, X)$ (absorption) dans un champ magnétique.

apparaît également dans le spectre de luminescence des monocristaux (OSTERTAG (1975)) mais dont l'élaboration présente un stade de purification ou de croîssance sous atmosphère inerte d'azote.

L'effet ZEEMAN des raies du groupe ν_3 (fig.IV.12) montre qu'en absorption l'état fondamental peut être assimilé de la part de son facteur $g \sim 1,96$ au comportement d'un électron de la bande de conduction dont le facteur g pour CuCl est de l'ordre de 2. De même le facteur g de l'état excité étant 1,16, il se trouve être très voisin de celui d'un trou de la bande de valence Γ_7 que KHAN (1970) donne voisin de 1,4. Ce résultat, sachant que les raies sont probablement dues à des transitions entre un état fondamental d'impureté neutre et un état excité correspondant à la liaison d'un exciton à cette impureté neutre, nous conduit à envisager le cas du donneur neutre ($D^0 \Longleftrightarrow (D^+,e)$).

En supposant que l'impureté est substitutionnelle, l'exciton lié obéit à la représentation irréductible du groupe de symétrie T_d du cristal. L'état fondamental du donneur neutre (D^0) est donc de symétrie Γ_6 et aura donc un comportement magnétique identique à celui de l'électron libre de la bande de conduction de symétrie Γ_6. Dans l'approximation de la masse effective, la symétrie de l'état excité, c'est à dire de l'état lié de l'exciton, est donnée par le produit d'une fonction enveloppe sphérique Γ_1 par une fonction cristalline antisymétrique $(\Gamma_6 \times \Gamma_6)_- \times \Gamma_7^*$. Nous obtenons pour l'état lié de l'exciton à un donneur neutre (D^0,X) une symétrie Γ_7 et il a donc le comportement magnétique d'un trou de la bande Γ_7 (fig. IV.19). Nous pouvons donc conclure que le comportement ZEEMAN des raies du groupe ν_3 est en parfait accord avec les prévisions de l'effet magnétooptique d'une transition faisant intervenir un état fondamental du cristal donneur neutre D^0 et un état excité correspondant à l'état lié donneur-neutre-exciton (D^0,X). Cependant, hormis la mise en évidence à propos de ν_3 de la nature du dopant, cette analogie n'est pas suffisante car comme nous le verrons plus loin d'autres liaisons excitons-impuretés peuvent conduire au même effet magnétooptique.

Nous allons étudier maintenant l'énergie de liaison $W_{(D^0,X)}$ définie par rapport à l'exciton $1s\Gamma_7$. Expérimentalement nous obtenons respectivement pour les raies 25545, 25533 (ν_3) et 25494 cm^{-1} les valeurs -263, -275 et -314 cm^{-1}. Nous pouvons faire référence au travail de STEBE et MUNSCHY (1980) qui permet une évaluation du rapport de l'énergie de liaison $W_{(D^0,X)}$ à l'énergie d'ionisation du donneur. Dans l'hypothèse d'un rapport des masses effectives de l'électron et du trou de 0,1 (suivant IN YU 1973) nous obtenons

$$\left| \frac{W_{(D^0,X)}}{2E_D} \right| \sim 0{,}075$$

Dans l'approximation de la masse effective et en négligeant la correction de cellule centrale nous pouvons écrire l'énergie de liaison d'un donneur à partir de l'énergie de liaison de l'exciton sous la forme

$$E_D = - \frac{m_e^* . e^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2} = (1 + \sigma) E_X$$

qui donne pour E_D une valeur de 1650 cm^{-1} à partir de la valeur de E_X = 1500 cm^{-1} (S. NIKITINE et al 1970). De ces deux résultats nous tirons pour $W_{(D^0,X)}$ la valeur de 250 cm^{-1}, résultat très voisin des valeurs relevées expérimentalement. Rappellons que le rapport σ des masses effectives de CuCl est assez mal connu et varie de 0,02 à 0,4 suivant les auteurs (SONG 1967, KLEINMAN et MEDNICK 1979, RINGEISSEN et NIKITINE 1967 et KATO et al 1973). L'énergie de liaison varie alors entre une valeur maximum de l'ordre de 330 cm^{-1} et une valeur minimum de 184 cm^{-1} qui couvrent bien les valeurs expérimentales obtenues. Nous pouvons conclure que la valeur calculée de l'énergie de liaison d'un exciton lié à un donneur-neutre par rapport à l'exciton Γ_7 est en bon accord avec les énergies de liaisons mesurées expérimentalement à propos des raies ν_3.

A ce stade de l'interprétation il parait intéressant de comparer l'énergie de liaison de (D^0,X) à celle du biexciton X_2 qui apparaît dans la même région spectrale avec les nombres d'ondes $N_L = 25523\ cm^{-1}$ et $N_T = 25570\ cm^{-1}$ (OSTERTAG et al 1975). Ces raies sont interprétées comme des transitions entre le biexciton X_2 de symétrie Γ_1 et les états excitoniques longitudinal et transversal de symétrie Γ_5. En utilisant les unités atomiques $m_e^* e^4/2\varepsilon^2\hbar^2$ pour l'énergie et $\hbar^2\varepsilon/m_e^* e^2$ pour les rayons nous pouvons écrire d'après BEDNAREK et ADAMOWSKY (1972) la relation suivante :

$$W_{(D^0,X)}(\sigma) \leqslant W_{X_2}\left(\frac{\sigma}{2}\right) + \frac{\sigma^2}{(2+\sigma)(1+\sigma)}$$

Or pour $\sigma \leqslant 1$, l'énergie de liaison $W_{X_2}(\sigma)$ est une fonction croîssante de σ (ADAMOWSKY et al 1972) et par conséquent :

$$W_{(D^0,X)}(\sigma) \leqslant W_{X_2}(\sigma) + \frac{\sigma^2}{(2+\sigma)(1+\sigma)}$$

Le dernier terme de cette inégalité est petit devant $W_{X_2}(\sigma)$ aussi la transition correspondant à $(D^0,X) \rightleftharpoons D^0$ doit se situer au voisinage des raies du biexciton avec la réserve que les relations ci-dessus ne tiennent pas compte des corrections de cellule centrale qui dépendent de la nature de l'impureté.

Nous pouvons donc conclure que la valeur expérimentale de l'énergie de liaison par rapport à l'exciton Γ_7 des raies 25545, 25533 (ν_3) et 25494 cm^{-1}, le comportement magnétooptique des raies, la disparition des raies dans les spectres de luminescence aux grandes densités d'excitation sont en accord avec l'interprétation de ces raies comme une transition entre un donneur-neutre D_0 et un exciton lié à ce donneur neutre (D^0,X) en absorption et à l'annihilation de la liaison donneur-neutre-exciton en émission. Nous pouvons également reconnaitre comme dopant conduisant à des centres donneur-neutre dans CuCl l'azote, ceci pour la raie ν_3. La présence de ce dopant dans des cristaux de CuCl a d'ailleurs été prouvée par le spectre AUGER d'échantillons de CuCl (REYNOLDS et al 1980) ainsi que celle d'oxygène et de carbone.

notation*	position (cm^{-1})			identification
	FZ	R_1	R_2	
ν_2	25654,2	25654,2	25654,2	X_2^+
ν_2^1	25665,2	25665,4	25665,2	$J=\frac{5}{2}$
ν_2^2	25667,8			
	25669,5			
ν_2^3	25674,0			
ν_2^4	25678,3	25678,3	25678,3	(A°,X)
ν_2^5		25682,6	25682,6	
			25693,0	
ν_2'	25697,4	25697,6	25697,6	$J=\frac{1}{2}$
		25716,3		$J=\frac{3}{2}$
			25730,5	
		25744,6		
		25746,0		
		25747,0		

Tableau IV.2.

Raies du groupe ν_2.

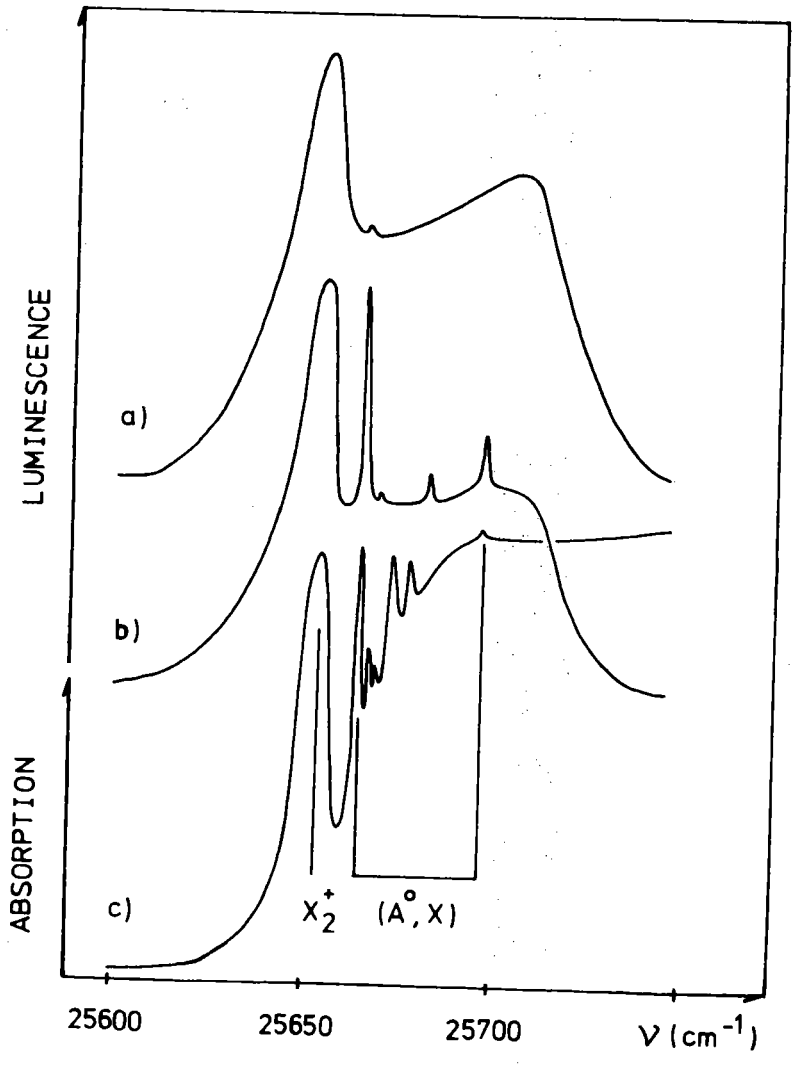


Fig. IV.20. - Luminescence du groupe de raies ν_2

a) cas de la couche mince

b) cas du polycristal

c) spectre d'absorption témoin d'un échantillon FZ.

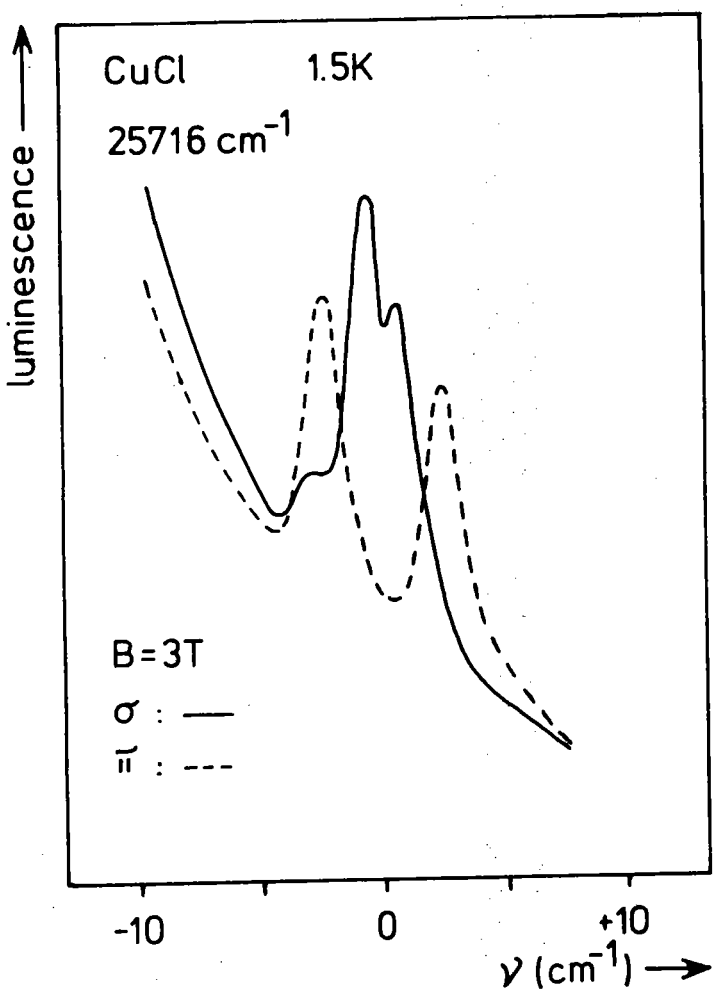


Fig. IV.21. - Spectre ZEEMAN de la raie de luminescence 24716 cm^{-1}.

3. Centres accepteurs neutres et complexes (A^0,X)

les raies ν_2^n

(T. SAUDER, B. STEBE et M. CERTIER (1981))

Le tableau IV.2 résume les positions spectrales de l'ensemble des raies observées dans cette région pour des échantillons FZ et R. Nous nous attacherons plus particulièrement aux raies subsistant dans le spectre des échantillons recuits et qui présentent une décomposition ZEEMAN (les raies ν_2^1, ν_2^5, ν_2' et 25716 et 25730 cm^{-1}). Nous remarquons que seules les 4 premières sont observées dans le spectre de luminescence (fig.IV.20 et fig. IV.21).

L'effet ZEEMAN des raies ν_2^5, ν_2', 25716 et 25730 cm^{-1} conduisant en absorption à un facteur de LANDE-g voisin de 2,30 en assez bon accord avec celui de l'électron libre de la bande de conduction Γ_6 ($g \sim 2$) a fait interpréter par le passé ces raies comme des transition mettant en jeu un complexe accepteur-neutre-exciton de la bande Γ_7 (CERTIER 1968). Or une meilleure résolution du spectre magnétooptique de la raie ν_2^1 montre 6 composantes ZEEMAN qui ne peuvent être expliquées par un niveau excité du complexe (A^0,X) de symétrie Γ_6.

De plus le calcul de l'énergie de liaison d'un tel complexe, mettant en jeu un exciton obtenu à partir de trous de la bande Γ_7, nous conduit à une valeur $W(A^0,X)_{\Gamma_7} \sim 910\ cm^{-1}$ pour un rapport des masses $\sigma \sim 0,1$ (STEBE et MUNSCHY 1980). La valeur de l'énergie de liaison suppose que la transition du complexe accepteur-neutre-exciton de la bande Γ_7 se situera vers 24898 cm^{-1}, très loin des raies ν_2^n et où nos échantillons ne présentent aucune raie d'absorption ou d'émission. Donc, tant que le comportement ZEEMAN de la raie ν_2^1, que l'énergie de liaison supposée des raies ν_2^1 et ν_2' par rapport à l'exciton Γ_7 ne peuvent se comprendre à partir d'excitons liés construits avec des trous de la bande de valence Γ_7. Aussi nous allons étudier la possibilité de l'intervention de trous de la bande de valence Γ_8.

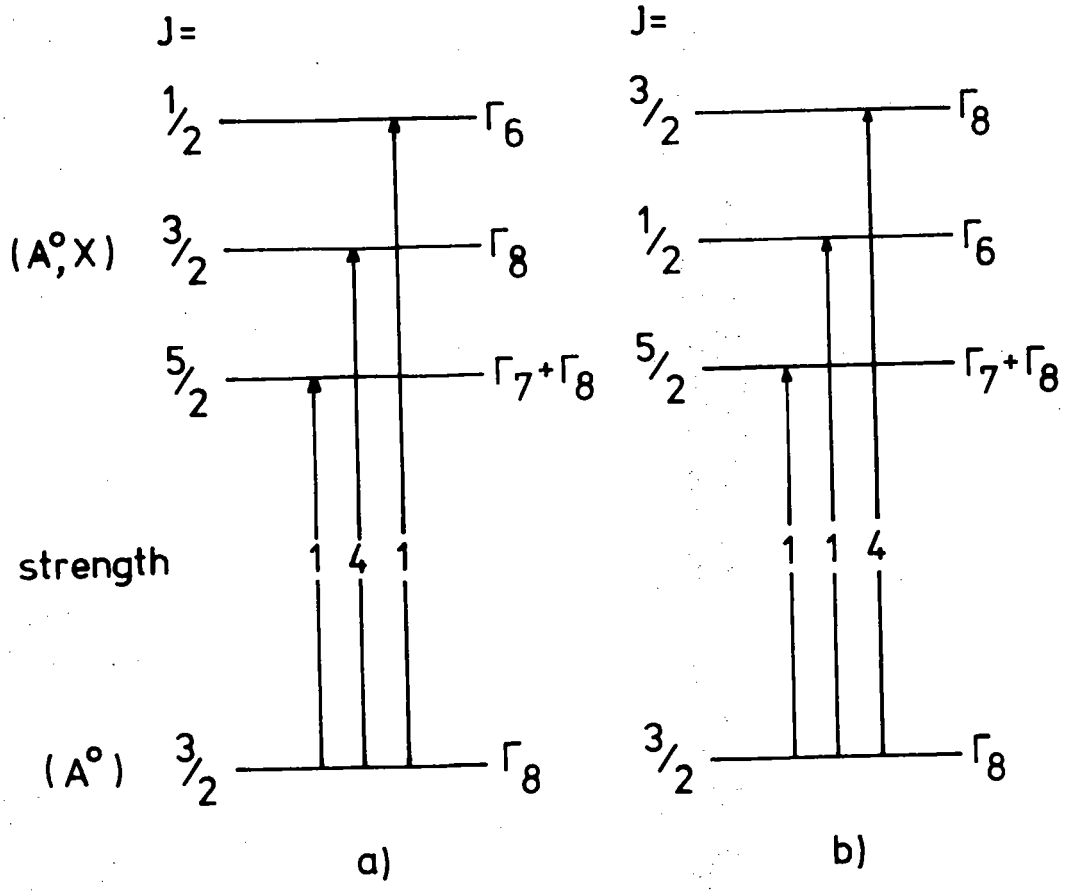


Fig. IV.22. - Schéma des transitions $A^\circ \longrightarrow (A^\circ,X)$

a) suivant WHITE

b) suivant STEBE et MUNSCHY.

Sachant que la séparation spin-orbite de CuCl est $\Delta_{SO} \sim 600\ cm^{-1}$ (CARDONA 1963) et que $\sigma \sim 0,1$ est une bonne approximation du rapport des masses effectives de l'électron et du trou pour Γ_7 comme pour Γ_8 du fait des courbures comparables des bandes de valence à $\vec{k} \simeq 0$, nous remarquons que l'énergie de liaison mesurée par la séparation de la raie ν_2^1 par rapport à l'exciton Γ_8 est de l'ordre de 750 cm^{-1}, valeur proche de la valeur calculé 910 cm^{-1} d'un complexe accepteur neutre-exciton. Un tel complexe construit à partir de trous de la bande Γ_8 conduit à partir de considérations de symétrie et de physique atomique à l'existence de trois niveaux répartis énergétiquement en fonction des énergies croîssantes : $J = 5/2\ (\Gamma_7 + \Gamma_8)$; $J = 3/2\ (\Gamma_8)$ et $J = 1/2\ (\Gamma_6)$ d'après WHITE (1973) ou J = 5/2 , 1/2, 3/2 d'après STEBE et MUNSCHY 1981 (fig.IV.22).

Considérant que dans CuCl, l'énergie d'échange joue un rôle fondamental dans l'étagement des niveaux nous retenons le schéma de STEBE et MUNSCHY (1981). Les valeurs relatives des intensités des raies traduisant les transitions entre le niveau fondamental A^0 et les niveaux du complexe (A^0, X) - J = 5/2, 1/2, 3/2 - seront proportionnelles respectivement à - 1, 1, 4 -.Or, en absorption nous observons une intensité comparable pour les raies ν_2^1 et ν_2' alors qu'en émission, ou par thermalisation le niveau le moins énergétique se trouve favorisé, la raie ν_2^1 est toujours nettement plus intense que la raie ν_2' (fig.IV.4 et IV.20). Les raies 25716 cm^{-1} ou 25730 cm^{-1}, observées en absorption et dont la dernière 25730 cm^{-1} est absente de tous nos spectres de luminescence, peuvent représenter la transition vers le niveau J = 3/2. Cependant les résultats obtenus dans les spectres magnétooptiques semblent contredire cette interprétation car nous avons observés uniquement 4 niveaux ZEEMAN dont deux de polarisation π au lieu de quatre dans le cas d'une transition entre un niveau $A^0(\Gamma_8)$ et un niveau $(A^0,X)\Gamma_8$. Nous verrons plus loin en suivant REYNOLDS et al (1980) qu'une autre interprétation de ces raies est possible.

Prenant en compte les considérations ci-dessus nous pouvons interpréter les raies ν_2^1 et ν_2' à partir de leur spectre magnétooptique et de l'énergie de liaison d'un complexe exciton-accepteur neutre comme étant le résultat des transitions $A^0 \longrightarrow (A^0,X)$ à partir de trous de la bande de valence Γ_8 avec les identifications suivantes :

$$J = 3/2\ (\Gamma_8) \longrightarrow J = 5/2\ (\Gamma_8 + \Gamma_7) \quad \text{raie } \nu_2^1$$

$$J = 3/2\ (\Gamma_8) \longrightarrow J = 1/2\ (\Gamma_6) \quad \text{raie } \nu_2'$$

$$? \quad J = 3/2\ (\Gamma_8) \longrightarrow J = 3/2\ (\Gamma_8) \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} 25716\ cm^{-1} \\ 25730\ cm^{-1} \end{matrix}$$

La dernière identification n'étant pas certaine.
Les raies ν_2^4 et ν_2^5 peuvent être dues à un autre accepteur ou au même dans une position autre que substitutionnelle.

Nous allons maintenant analyser la compatibilité de cette interprétation avec l'observation de l'ion excitonique X_2^+ dans CuCl. Nous pouvons penser que l'accepteur trouve son origine dans des vacances de cuivre. Nous n'observons aucune raie dans la région 24000 cm^{-1} correspondant à un tel accepteur bâti à partir de trous de la bande de valence Γ_8. Or dans nos expériences, l'énergie des photons incidents est supérieure à 10000 cm^{-1} et est suffisante pour ioniser l'état fondamental de l'accepteur neutre A^0 dont l'énergie de liaison est de l'ordre de 15000 à 20000 cm^{-1} $E_A \sim \frac{1+\sigma}{\sigma} E_X$. Aux très basses températures, l'électron de la bande de valence Γ_7 est excité vers les niveaux de l'accepteur neutre Γ_7 ce qui est équivalent à l'ionisation de l'accepteur neutre Γ_7 et à la création de trous libres Γ_7 dans la bande de valence Γ_7. Etant donnée la faible séparation énergétique entre les bandes de valence Γ_7 et Γ_8 $\Delta_{SO} \sim 600\ cm^{-1}$, le niveau de l'accepteur neutre Γ_8 est situé énergétiquement au dessus de la bande de valence Γ_7. Aussi les électrons de la bande de valence Γ_7 peuvent être excités optiquement aussi bien vers les niveaux accepteurs Γ_7 que Γ_8 et il devient très difficile d'exciter

des électrons de la bande de valence Γ_8 vers les états accepteurs Γ_8. Ceci peut expliquer que nous observons des transitions dues à des complexes accepteur neutre - exciton mettant en jeu des accepteurs neutres Γ_8 plutôt que des accepteurs neutres Γ_7, de même cela explique la présence de transitions mettant en jeu des trous libres de la bande Γ_7 (raie ν_2 : $h(\Gamma_7) \longrightarrow X_2^+ (\Gamma_6)$).
Ainsi nous pouvons mieux comprendre dans nos conditions expérimentales c'est à dire aux faibles densités d'excitation, l'existence en absorption de la raie ν_2 correspondant à la création d'excitons chargés X_2^+ . Cela suppose également que la concentration en trous libres Γ_7 et celle en accepteurs neutres Γ_8 s'opposent et ainsi l'intensité de la raie ν_2 doit évoluer de façon opposée à celle des raies ν_2^1 et ν_2^1. Ce phénomène se retrouve bien dans les différents spectres d'absorption que nous avons étudiés (fig.IV.4. en particulier).

4. Existence de paires donneur-accepteur ionisées

T. SAUDER, B. STEBE et M. CERTIER (1981)

Ces raies (fig.IV.6) apparaîssent en absorption au voisinage des raies ν_3 que nous avons interprétées comme étant dues à un exciton lié à un centre donneur neutre (D^0). Ce voisinage nous conduit à envisager que l'origine des raies peut être recherchée dans le fait que le complexe exciton-donneur neutre (D^0,X) est très semblable à la molécule d'hydrogène H_2 et peut donc montrer un spectre de vibration-rotation. Un tel spectre avait été mis en évidence par REYNOLDS et al (1964) dans le spectre d'émission de CdS. Cependant les propriétés d'un tel spectre (COLLINS et al 1964) ne sont pas compatibles avec nos observations principalement de par le fait que les raies observées dépendent des échantillons. Dans le cas des échantillons R_1 (fig.IV.6b) elles sont regroupées autour des raies ν_3 alors que dans le cas des échantillons R_2 (fig.IV.7b) qui ne présentent pas les raies ν_3 elles se situent au voisinage de la raie ν_2 du côté des faibles énergies. Par ailleurs si nous ne prenons en compte que les raies situées énergétiquement

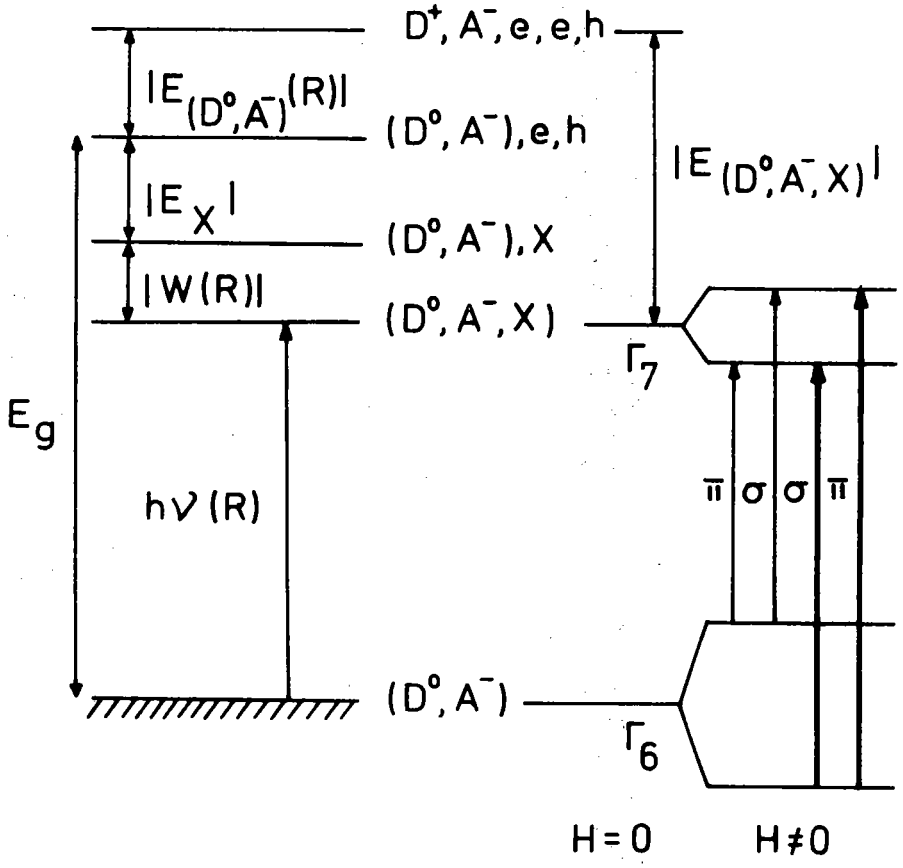


Fig. IV.23. - Diagramme énergétique des transitions $(D^0,A^-) \longrightarrow (D^0,A^-,X)$ et comportement en champ magnétique.

plus haut que la raie ν_3 dans le cas des échantillons R_1, elles ne présentent pas une séparation énergétique constante ni une variation régulière en intensité. En outre la possibilité d'un spectre de rotation est incompatible avec la disparition rapide des raies pour une faible augmentation de la température (4,2 K ⟶ 8 K) alors que la raie ν_3 (25533 cm^{-1}) reste très intense. En conséquence nous allons envisager une autre hypothèse directement déduite des observations et interprétations précédentes.

Nous savons que le cristal contient des impuretés donnant naissance à des centres accepteurs et donneurs neutres. Il peut exister des associations entre ces impuretés dans les cristaux dopés. Les excitons peuvent se lier à ces paires et donner naissance à des transitions optiques dans le domaine voisin des transitions excitoniques (WILLIAMS 1968, MERTZ et al 1973). Une raie est observée pour chaque valeur possible de la distance R séparant les impuretés dans le cristal, son intensité dépendant du nombre de positions équivalentes possibles de cette paire. Mais l'effet ZEEMAN des raies, qui est identique à celui des raies ν_3, ne peut se comprendre que dans le cas de transition entre un état fondamental de paire donneur-accepteur ionisé (D^0, A^-) et un état excité du complexe (D^0, A^-, X) suivant la fig. IV.23.

L'énergie de telles transitions est une fonction de la distance R séparant les impuretés et les raies sont situées théoriquement dans la région spectrale allant de la raie fondamentale de l'exciton située à 25850 cm^{-1} à l'infra-rouge, en effet :

$$h\nu_{(D^0,A^-,X)}(R) = E_g - \left| \left| E_{(D^0,A^-,X)}(R) \right| - \left| E_{(D^0,A^-)}(R) \right| \right|$$

Quand R ⟶ 0, le complexe (D^0,A^-,X) peut être comparé à l'ion excitonique X^-. L'énergie de liaison de X^- est plus grande que celle de l'exciton et si nous retenons le rapport de masse $\sigma \sim 0,1$ nous obtenons une différence entre ces énergies $\left| E_{X^-} - E_X \right|$ de l'ordre de 50 cm^{-1} (STEBE et MUNSCHY (1975)).

Les premières raies du spectre de paires donneur-accepteur ionisé doivent donc apparaître au voisinage de l'exciton Γ_7

$$h\nu_{(D^0,A^-,X)} \quad (R \longrightarrow 0) \quad \sim \quad 25800 \text{ cm}^{-1}$$

Ce nombre d'onde doit être considéré comme une limite, l'observation des raies dépendant des valeurs compatibles de R avec les paramètres du réseau cristallin (MUNSCHY et STEBE (1973)).

Si maintenant $R \longrightarrow \infty$, le complexe (D^0,A^-,X) peut être représenté par bien d'autres complexes tels par exemple $(D^0,X)A^-$; D^-,A^0 ; etc .... Le complexe (D^-,A^0) semble le plus probable si nous suivons les calculs de stabilité du complexe (D^0,X) en fonction du rapport de masses effectives σ d'après STEBE et MUNSCHY (1980). Dans l'hypothèse de l'approximation de la masse effective, l'énergie du complexe (D^-,A^0) est donné par :

$$E_{(D^-,A^0)} = E_{D^-} + E_A = \left(1{,}0554 + \frac{1}{\sigma} \right) E_D$$

où E_D est l'énergie d'ionisation de D^0. Avec l'énergie de liaison excitonique de l'ordre de 1500 cm^{-1}, les raies convergent pour $R \longrightarrow \infty$ vers une raie située dans l'infra-rouge dont nous pouvons évaluer la position :

$$h\nu_{(D^0,A^-,X)} \quad (R \longrightarrow \infty) \quad \simeq \quad 10500 \text{ cm}^{-1}$$

Les propriétés des raies faibles que nous avons observées dans les spectres d'échantillons dopés à l'azote obéissent bien aux prévisions théoriques que nous avons décrites ci-dessus. Nous remarquons cependant que expérimentalement ce spectre est limité à la région ν_3 et qu'aucune raie n'est visible dans la région de faible énergie par rapport à la raie 25494 cm^{-1}. Une telle situation n'est pas exceptionnelle et il n'est pas possible d'observer toutes les possibilités (HENRY, NASSAUet SHIEVER (1970)).

Rappellons qu'un spectre très semblable a été observé en luminescence avec des cristaux élaborés par croîssance en phase vapeur (REYNOLDS et al 1980). Ces auteurs ont retenu l'oxygène comme dopant sous sa forme O^{--}. Ce spectre présente en particulier deux raies intenses de nombres d'onde 25712 cm^{-1} et 25485 cm^{-1} que nous pouvons considérer comme étant les raies 25718 cm^{-1} et 25480 cm^{-1} apparaîssant dans certains de nos spectres d'absorption et d'émission. Nous pouvons penser que ces raies ont pour origine un dopage accidentel à l'oxygène et traduisent les transitions particulièrement intenses d'un complexe donneur-accepteur neutre suivant le schéma des auteurs cités plus haut.

5. Les états D_0,h - (D^+,X) : raie large ν'_{2L} (25708 cm^{-1}) et raie ν_2^3 (25674 cm^{-1})

Nous avons vu que CuCl est particulièrement sensible à l'azote comme agent dopant, l'azote se traduit dans le cristal sous forme de centre donneur neutre comme le montre l'analyse du comportement magnétooptique de la raie ν_3 (25533 cm^{-1} dont l'intensité est directement lié à la concentration en azote dopant (§.2). Nous allons envisager la possibilité de détecter dans le spectre d'absorption de CuCl des transitions entre un état fondamental donneur ionisé D^+ et des états liés exciton-donneur ionisé (D^+,X) ou encore trou libre-donneur neutre $D^0,h)$.

Dans le cas des très basses températures, une raie d'absorption large traduit en général des transitions mettant en jeu des particules libres (voir en particulier la raie ν_2 : §.1), or la raie ν'_{2L} est justement une raie large.
La position énergétique de la transition $D^+ \longrightarrow D^0,h$ peut se déterminer à $\vec{k} \sim 0$ suivant la relation : fig.IV.24

$$h\nu_{D^0,h} = E_g - (1 + \sigma) E_X$$

ou σ est le rapport de masse électron-trou et E_X l'énergie de liaison de l'exciton (Γ_7), E_g étant la séparation énergétique entre la

bande de valence Γ_7 et la bande de conduction Γ_6. Les valeurs expérimentales de ces grandeurs étant connues et ayant déjà été utilisées plus haut nous trouvons que la raie traduisant cette transition aurait pour nombre d'onde 25695 cm^{-1}, valeur très proche de celle de la raie ν'_{2L} - 25708 cm^{-1}. En outre cette raie est asymétrique et a un comportement (déplacement) thermique original par rapport aux autres raies de cette région (fig.IV.9) qui cadre bien avec la nature de la transition (ULBRICH et MORETH 1974, DEAN 1980).

Les symétries de l'état fondamental (Γ_1) et de l'état excité (Γ_2,Γ_5) d'une telle transition suppose en champ magnétique et dans la configuration de VOIGT une séparation en deux composantes ZEEMAN de polarisation σ (origine Γ_5 ; $m_J = \pm 1$) et d'une composante π (origine Γ_2 et Γ_5 ; $m_J = 0$) qui peut être dédoublé par le champ magnétique. Or expérimentalement nous avons pu constater pour la raie ν'_{2L} un effet ZEEMAN suivant 2 composantes de polarisation π et une composante de polarisation σ (fig.IV.17). Dans le cas d'une transition $D^+ \rightarrow D^0,h$, les composantes π doivent montrer une séparation de l'ordre de $(g_e - g_t)$ soit un facteur de LANDE de $g \sim 3,1$ voisin de celui 2,55 constaté expérimentalement et les composantes σ montreront une séparation de l'ordre de $(g_e + g_t)$ soit un facteur de LANDE effectif $g^{\sigma}_{eff} \sim 0,9$ difficilement mesurable dans le cas d'une raie d'absorption large. Mais la séparation des composantes de polarisations différentes doit suivre soit le facteur de LANDE de l'électron, soit celui du trou, expérimentalement nous constatons une valeur du facteur de LANDE entre les composantes σ et π de grande énergie voisin de 1,5, valeur qui est proche du facteur de LANDE du trou ($g_t \sim 1,1$ à $1,4$). Le comportement en champ magnétique de la raie ν'_{2L} peut donc être considéré comme en accord avec une transition entre D^+ et D^0,h.

Ayant mis en évidence la présence de centres donneur ionisé D^+, nous envisageons maintenant la possibilité d'observer le complexe excitonique (D^+,X). La stabilité d'un tel complexe par rapport à sa décomposition en un donneur neutre et un trou a été prouvé pour

toute valeur du rapport de masses électron-trou σ inférieur à une valeur critique : $\sigma_c \sim 0{,}43$ (SKETTRUP et al (1971) ; PIKUS et BIR (1972)). Ce complexe peut donc exister dans le cas de CuCl ou la valeur de σ est voisine de 0,1. La structure fine d'un tel complexe est due principalement à l'énergie d'échange électron-trou si la concentration en impuretés est faible. Dans le couplage j-j, nous aurons donc deux niveaux (D^+,X) de moment angulaire total $J = 0$ (Γ_2) et $J = 1$ (Γ_5) pour un niveau $D^+,J = 0$ (Γ_1). Il y aura donc une transition dipolaire interdite $\Delta J = 0$ $(\Gamma_1 \longrightarrow \Gamma_2)$ et une transition dipolaire permise $\Delta J = 1$ $(\Gamma_1 \longrightarrow \Gamma_5)$. La séparation des niveaux Γ_2 et Γ_5 de (D^+,X) sera du même ordre de grandeur que celle observée pour l'exciton soit environ 30 cm^{-1} à 50 cm^{-1} (OSTERTAG et al (1975), CERTIER et al (1968)). Connaissant la position énergétique de la transition $D^+ \longrightarrow D^0,h$ nous pouvons calculer la position de la transition $D^+_{\Gamma_1} \longrightarrow (D^+,X)$ en suivant SKETTRUP et al (1971). Pour $\sigma \sim 0{,}1$ nous trouvons que la transition correspondant à $(D^+,X)_{\Gamma_2}$ se trouverait à 135 cm^{-1} du côté des basses énergies par rapport à la transition D^0,h et aurait pour nombre d'onde 25560 cm^{-1}, c'est à dire à proximité des raies ν_3 (25533 cm^{-1}). Nous observons pour les échantillons fortement dopés à l'azote (fig.IV.6) une raie large et fortement asymétrique à environ 25555 cm^{-1} qui pourrait représenter la transition permise $D^+_{\Gamma_1} \longrightarrow (D^+,X)_{\Gamma_5}$. Cependant cette raie est également confondue du point de vue de sa position spectrale avec la composante M_T du biexciton dont le nombre d'onde est 25556 cm^{-1} (OSTERTAG et al 1975). N'ayant pu obtenir aucun renseignement supplémentaire, tel que magnétooptique, à propos de cette raie, nous ne pouvons conclure quant à son origine sinon que son apparition est fortement lié au dopage en azote.

Il parait intéressant d'évoquer également, le comportement de la raie ν_2^3 (24674 cm^{-1}) qui n'apparaît que dans les spectres des échantillons FZ et donc fortement perturbés, qui n'est pas décomposée par un champ magnétique et qui semble réapparaître faiblement dans les spectres de polarisation π pour des champs de l'ordre de 5 teslas d'échantillons recuits R. Ce comportement est semblable à celui

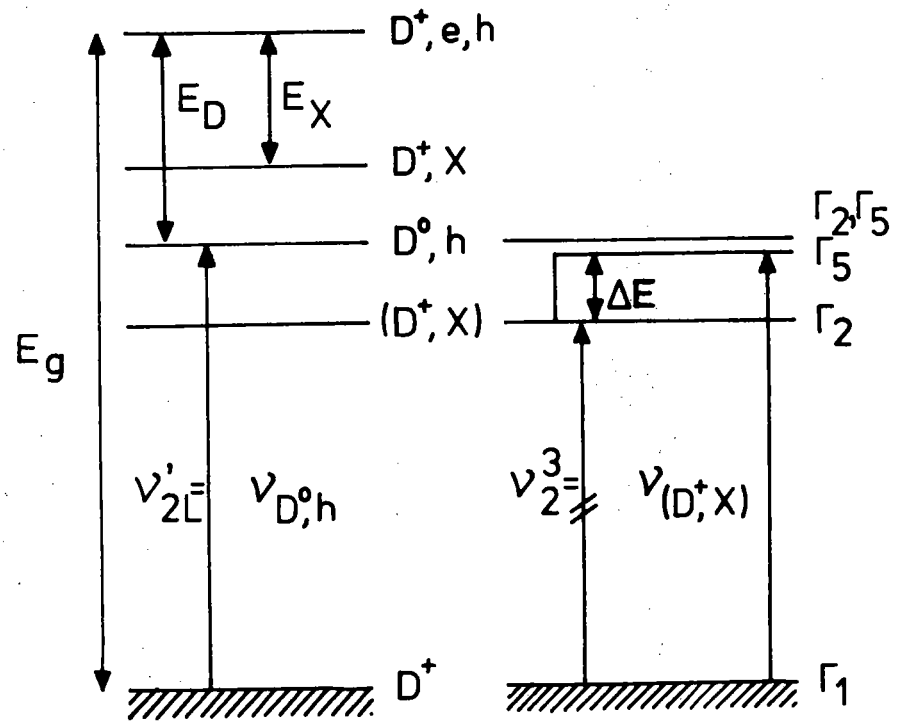


Fig. IV.24. - Diagramme énergétique des transitions $D^+ \longrightarrow D^0,h$ et $D^+ \longrightarrow (D^+,X)$.

de la composante interdite J = 0 (Γ_2) de l'exciton construit à partir de la bande de valence Γ_7. Nous pouvons évoquer la possibilité que cette raie représenterait le niveau Γ_2 du complexe (D^+,X) dont le niveau Γ_5 permis située à 30 $\sim$ 50 cm^{-1} du côté des grandes énergies se confondrait alors avec la raie ν'_{2L} (voir fig.IV.24). Cette interprétation a l'avantage d'expliquer pourquoi nous voyons la transition $D^+ \longrightarrow D^0,h$ et non la transition permise $D^+_{\Gamma_1} \longrightarrow (D^+,X)_{\Gamma_5}$, mais elle se trouve en contradiction avec la position énergétique calculée de cette transition.

6. Les processus d'émission avec participation de phonons : les raies larges de luminescence

Il s'agit des raies observées uniquement en luminescence et jamais en absorption. Le comportement thermique différent de la raie 25685 cm^{-1} par rapport aux oscillations de plus faible énergie (25480 - n • 200) nous amène à distinguer les deux cas.

La raie 25685 cm^{-1} a été interprétée précedemment comme une réplique avec émission d'un phonon optique longitudinal de l'exciton 1s de la bande de valence Γ_7 (F. RAGA et al 1967). La disparition de cette luminescence coïncide par ailleurs avec une augmentation de l'intensité de la luminescence excitonique (fig.IV.11) et une variation dans le déplacement thermique de cette luminescence (fig. IV.8) vers 90 K.

Le groupe de raies larges 25480 - 25280 et 25080 cm^{-1} a été observé précédemment par UETA et al 1965 et KAIFU et al (1967) en émission pour des monocristaux et il est également signalé par RINGEISSEN (Thèse 1967) dans le cas du dopage à l'iode de CuCl. Nous constatons que ces raies sont équidistantes, avec une séparation en nombre d'onde de 200 cm^{-1} très proche sinon égale à celle du phonon optique longitudinal de CuCl 220 cm^{-1} bien mis en évidence dans le spectre d'absorption de couches minces de CuCl par RINGEISSEN et NIKITINE (1967). L'absence de ces raies en absorption (même pour des cristaux très épais ; e $\sim$ 2 - 3 mm) nous fait penser qu'il s'agit d'un processus d'émission s'accompagnant de phonons cédés au cristal à

ν (cm^{-1})	NOT.	INTERPRETATION
25716 25697 25665	ν_2' ν_2^1	J=3/2 J=1/2 J=5/2 } $(A^\circ,X) \leftrightarrow A^\circ \Gamma_8$
25708	ν_{2L}'	$D^\circ,h \longleftarrow D^+$
25678	ν_2^3	$(D^+,X)_{\Gamma_2} \longleftarrow D^+$
25654	ν_2	$X_2^+ \longleftrightarrow h\,\Gamma_7$
25545 25533 25494	ν_3	N_2 } $(D^\circ,X) \longleftrightarrow D^\circ$
25480 25280 25080		répliques à n-phonons de X (n = 2,3,4)

Tableau IV.3.

partir de l'exciton. L'énergie d'activation du premier pic est obtenue comme voisine de 350 cm^{-1} ce qui mettrait le groupe en relation avec une transition ayant pour nombre d'onde 25830 cm^{-1} proche de l'exciton. De même en prenant en compte la valeur du phonon optique longitudinal de la structure équidistante nous obtenons pour 1 phonon le nombre d'onde 25680 cm^{-1} voisin de la raie 25685 cm^{-1} de luminescence et pour 2 phonons le nombre d'onde 25880 cm^{-1} voisin de la position énergétique de l'exciton. Nous pensons qu'il s'agit pour ce groupe de raies de processus de luminescence mettant en jeu l'exciton avec émission de phonons optiques longitudinaux absorbés par le réseau cristallin. Nous n'avons actuellement aucune justification quant au comportement différent de la raie correspondant à l'émission d'un phonon de celui des raies du groupe correspondant à l'émission de 2 et plus de phonons optiques longitudinaux.

Dans l'hypothèse di-dessus, l'intensité des raies doit suivre une distribution de POISSON, c'est à dire que nous pouvons écrire en première approximation pour le pic d'ordre n

$$I_n \propto \overline{N}^n / n!$$

N étant un paramètre de couplage phonon-transition. Ceci nous permet d'écrire que le rapport des intensités entre deux raies successives doit suivre la relation

$$\frac{I_{n+1}}{I_n} \propto \frac{\overline{N}}{n+1}$$

Malheureusement les mesures d'intensités effectuées sur le groupe de raies (25480 cm^{-1}) qui nous conduisent à des intensités proportionnelles respectivement aux nombres 16, 4 et 1 ne permettent pas de déterminer $\overline{N}$, n.

C. Conclusion

Nous résumons dans le tableau IV.3 les interprétations que nous avons retenu à propos des raies d'absorption et de luminescence.

Bibliographie - PARTIE IV

J. ADAMOWSKY, S. BEDNAREK et M. SUFFCZYNSKI
Phil. Mag. 26, 143,(1972).

S. BEDNAREK et J. ADAMOWSKY
Phys. Letters A 41, 347,(1972).

A. BIVAS, C. MARANGE, J.B. GRUN et C. SCHWAB
Opt. Comm. 6, 142,(1972).

M. CARDONA
Phys. Rev. 129, 69,(1963).

M. CERTIER, C. WECKER et S. NIKITINE
Phys. Letters A 28, 307,(1968).

M. CERTIER, C. WECKER et S. NIKITINE
Proc. 9th International Conference Phys. Semiconductors NAUKA, LENINGRAD, 466,(1968).

J.C. COLLINS, C.W. LITTON et D.C. REYNOLDS
Proc. International Conference Phys. Semiconductors PARIS, 740,(1964).

P.J. DEAN
Phys. Stat. Sol. B 98, 439,(1980).

T. GOTO, T. TAKASASHI et M. UETA
J. Phys. Soc. Japan 24, 314,(1968).

C.H. HENRY, K. NASSAU et J.W. SHLEVER
Phys. Rev. Letters 24, 820,(1970).

C. IN YU, T. GOTO et M. UETA
J. Phys. Soc. Japan 34, 693,(1973).

M.A. KAHN
J. Phys. Chem. Solids 31, 2309,(1970).

Y. KAIFU, Y. KAWATE, S. NAKANISHI, I. NIWA, K. NAKAZAWA et M. KOBA
J. Phys. Soc. Japan 22, 517,(1967).

Y. KATO, T. GOTO, T. FUJII et M. UETA
J. Phys. Soc. Japan 34, 693,(1973).

L. KLEINMAN et K. MEDNICK
Phys. Rev. B 20, 2487,(1979).

G.F. KOSTER, J.O. DIMMOCK, R.G. WHEELER et H. STATZ
Properties of the thirty-two point groups M.I.T. CAMBRIDGE, Mass (1963).

J.L. MERZ, K. NASSAU et J.M. SHIEVER
Phys. Rev. B 8, 1444,(1973).

G. MUNSCHY et B. STEBE
Phys. Stat. Sol. B 59, 525,(1973).

S. NIKITINE, J. RINGEISSEN, M. CERTIER, C. WECKER, S. LEWONCZUK, J.C. MERLE et C. JUNG
Proc. 10th International Conference Phys. Semiconductors U.S. AEC division of technical information CAMBRIDGE Mass, 196,(1970).

E. OSTERTAG, R. LEVY et J.B. GRUN
Phys. Stat. Sol. B 69, 629,(1975).

G.E. PIKUS et G.L. BIR
Sov. Phys. J E T P 35, 174,(1972).

F. RAGA, R. KLEIM, A. MYSYROWICZ, J.B. GRUN et S. NIKITINE
J. Phys. (Paris) 28, C3-116,(1967).

D.C. REYNOLDS, R.J. ALMASSY, C.W. LITTON, G.L. KOOS, A.B. KUNZ et T.C. COLLINS
Phys. Rev. Letters 44, 204,(1980).

D.C. REYNOLDS, C.W. LITTON et R.G. WHEELER
Proc. International Conference Phys. Semiconductors PARIS, 739,(1964).

J. RINGEISSEN et S. NIKITINE
J. Phys. (Paris) 28, C3-48,(1967).

L.M. ROTH
Phys. Rev. 118, 1534,(1960).

T. SAUDER
D.E.S. Université de STRASBOURG (1968) non publié.

T. SAUDER, B. STEBE et M. CERTIER
* Phys. Stat. Sol. B 92, 411,(1979).
* Phys. Stat. Sol. B 106, 279,(1981).
* Phys. Letters A 94, 188,(1983).

T. SKETTRUP, M. SUFFCZINSKY et W. GORZKOWSKI
Phys. Rev. B 4, 512,(1971).

K.S. SONG
J. Phys. Chem.Solids 28, 2003,(1967).

B. STEBE
Thèse Université de METZ (1977).

B. STEBE et C. COMTE
Phys. Rev. B 15, 3967,(1977).

B. STEBE et G. MUNSCHY
* Sol. Stat. Comm. 17, 1051,(1975)
* Sol. Stat. Comm. 35, 557,(1980)
* Sol. Stat. Comm. 40, 663,(1981).

B. STEBE, T. SAUDER, M. CERTIER et C. COMTE
Sol. Stat. Comm. 26, 637,(1978).

S. SUGA et T. KODA
Phys. Stat. Sol. B 61, 291,(1974).

M. UETA, T. GOTO et T. YASHIRO
J. Phys. Soc. Japan 20, 1024,(1965).

R. ULBRICH et B. MORETH
Sol. Stat. Comm. 14, 331,(1974).

A.M. WHITE
J. Phys. C 6, 1971,(1973).

F. WILLIAMS
Phys. Stat. Sol. 25, 495,(1968).

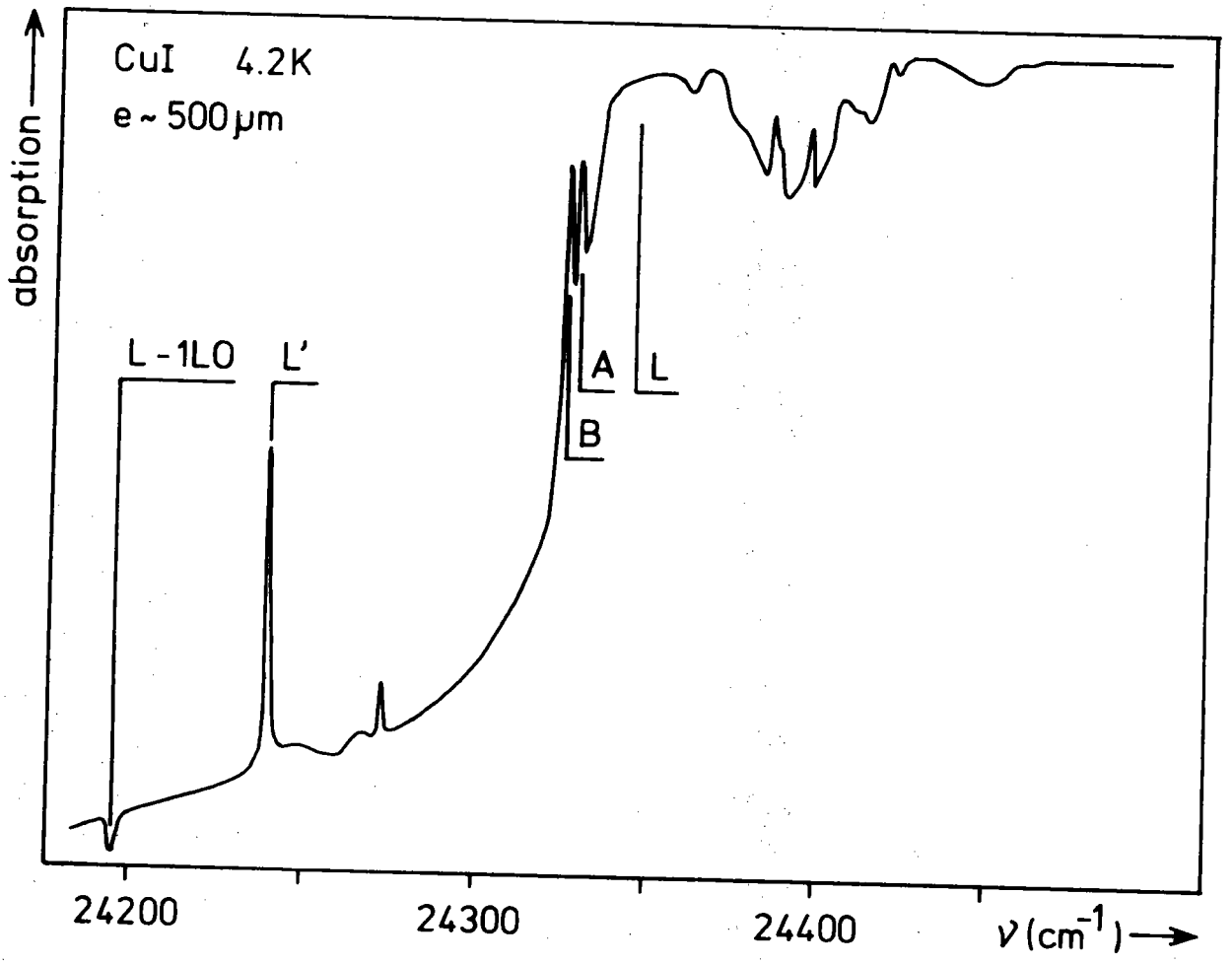


Fig. V.1. - Spectre d'absorption de monocristaux clivés de CuI à 4,2 K (L - 1LO représente une raie d'émission de la face d'entrée de la lumière non absorbée par la traversée du cristal).

PARTIE V

Cu I

Absorption et Luminescence dans la région du bord d'absorption fondamental de l'exciton Γ_8

Le spectre de luminescence de CuI dans la région du bord d'absorption fondamental de l'exciton Γ_8 est connu sous sa forme qualitative par les travaux de NIKITINE et al (1966) sur les couches minces et de GOTO et al (1968) sur des monocristaux. Ce spectre n'a été étudié que vis à vis de sa dépendance à la pression d'iode lors de la préparation des échantillons en couches minces par NIKITINE et al (1966) - Madame CROCHON-ROTH (Thèse 1968). Ces auteurs ont pu mettre en évidence la corrélation entre la pression d'iode lors de l'élaboration et l'intensité de la raie de luminescence (absorption) 24350 cm^{-1}. Cependant aucune interprétation quant aux mécanismes d'émission (d'absorption) existe dans la littérature pour cette raie, ni d'ailleurs pour d'autres raies caractéristiques de ce spectre.

La disposition de monocristaux orientés d'iodure de cuivre ainsi que le fait que l'exciton est construit à partir de trous de la bande de valence Γ_8 nous ont incité à reprendre l'étude de cette luminescence (absorption).

A. Résultats expérimentaux

1. Les spectres d'émission et d'absorption aux très basses températures

1.1. Cas des monocristaux

Le spectre d'émission peut être divisé en 3 régions par comparaison au spectre d'absorption de lamelles monocristallines de 0,3 à 0,5 mm d'épaisseur obtenues par clivage (fig.V.1) et la prise en compte des intensités relatives des raies de luminescence (fig.V.2).

Les raies de luminescence dont le nombre d'onde est inférieur à 24210 cm^{-1} ne donnent aucunes transitions dans le spectre d'absorption. La luminescence du groupe 24190 cm^{-1} (L - 1LO ; fig.V.1) se

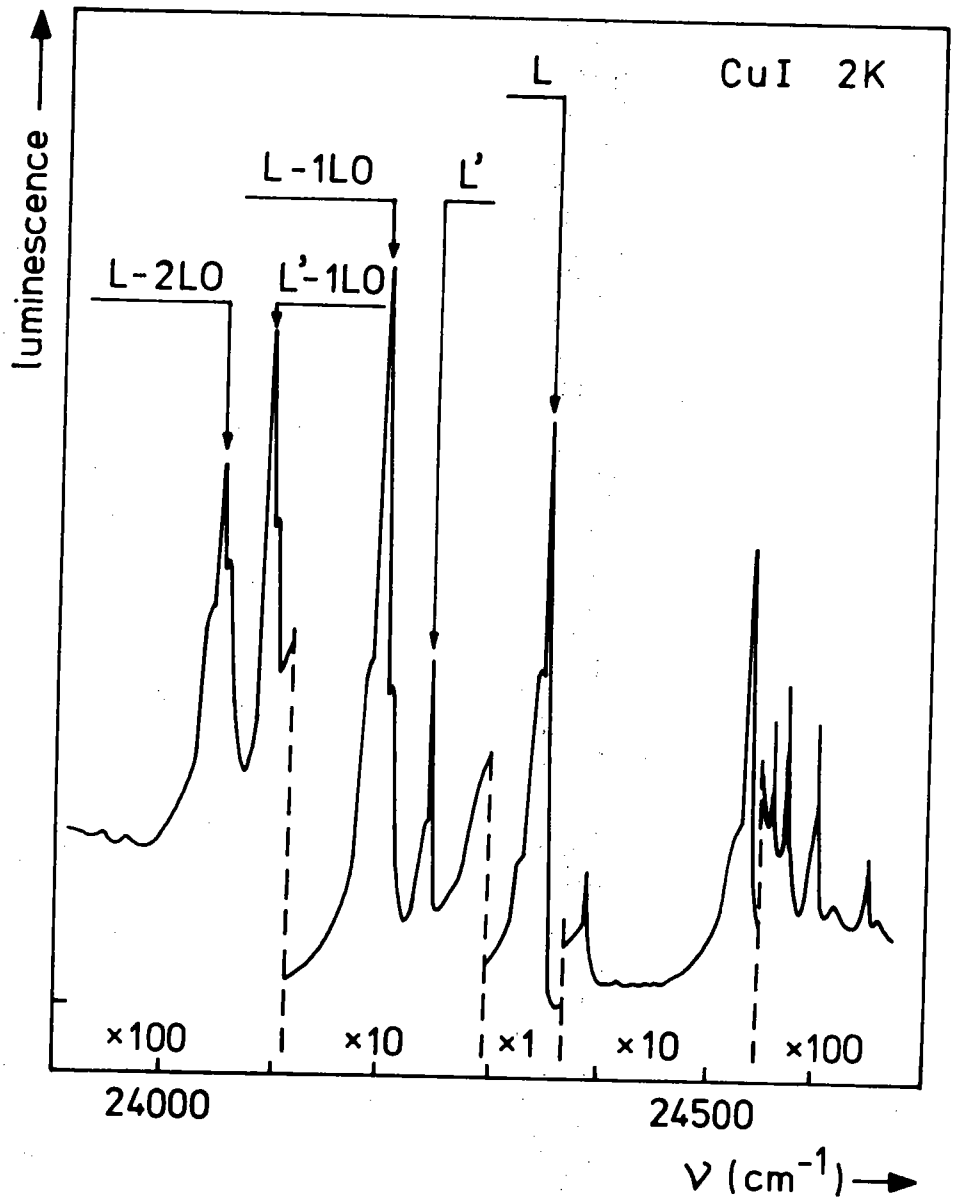


Fig. V.2. - Spectre d'émission type de faces clivées de monocristaux de CuI. Les nombres x N indiquent les sensibilités relatives de l'appareil d'enregistrement.

ν (cm^{-1})	NOTATION	GOTO et al	ν (cm^{-1})	NOTATION	GOTO et al
24572		A_o	24202		
			24194	L - 1LO	B_1
24546			24187		B'_1
24542					
24536			24094		
			24088	L' - 1LO	C_1
24384					
			24055		
24346	L	B_o	24046	L - 2LO	D_o
24337	R_1;H_L		24039		
24323	R_2	B'_o			
			23780		E_1
24273		A_2			
24239	L'	C_o	23630		E_2

- Tableau V.1. -

Raies de luminescence de CuI

*Notation de GOTO et al (1968).

superpose même au spectre d'absorption d'échantillons de 0,5 mm d'épaisseur. Cette région spectrale sera désigné sous le vocable région 3 dans la suite.

La région 1 couvre le domaine spectral allant de l'exciton 1s Γ_8 (24695 cm^{-1}) à 24390 cm^{-1}. Elle est caractérisée par des raies d'émission de faible intensité dont l'observation est en corrélation avec l'échantillon.

La région 2 est dominée par la raie de luminescence 24346 cm^{-1} (L - fig.V.2) et comprend les raies d'émission caractéristiques des échantillons monocristallins de l'iodure de cuivre. Ses limites en nombres d'onde sont 24390 et 24210 cm^{-1}.

Nous décrivons ci-dessous ces régions. Le tableau V.1 résume l'ensemble des raies de luminescence observées pour des faces clivées de monocristaux ainsi que leur désignation dans la suite. Nous rappelons également, à ce propos, la notation de GOTO et al (1968).

* Région 1

Elle est dominée par deux raies de nombres d'onde 24572 cm^{-1} et 24536 cm^{-1}. Aucune d'entre elles n'est reproductible et l'existence de l'une n'exclut pas celle de l'autre. La raie 24536 cm^{-1} est accompagnée du côté des faibles énergies d'une raie large asymétrique de nombre d'onde 24534 cm^{-1} et du côté des grandes énergies d'une raie faible et fine de nombre d'onde 24546 cm^{-1}. Nous observons également pour quelques échantillons un groupe de trois raies de très faible intensité à 24486 cm^{-1} et une raie à environ 24426 cm^{-1}.

Le spectre d'absorption présente dans cette région de très nombreuses raies fines ne donnant pas des raies de luminescence observables.

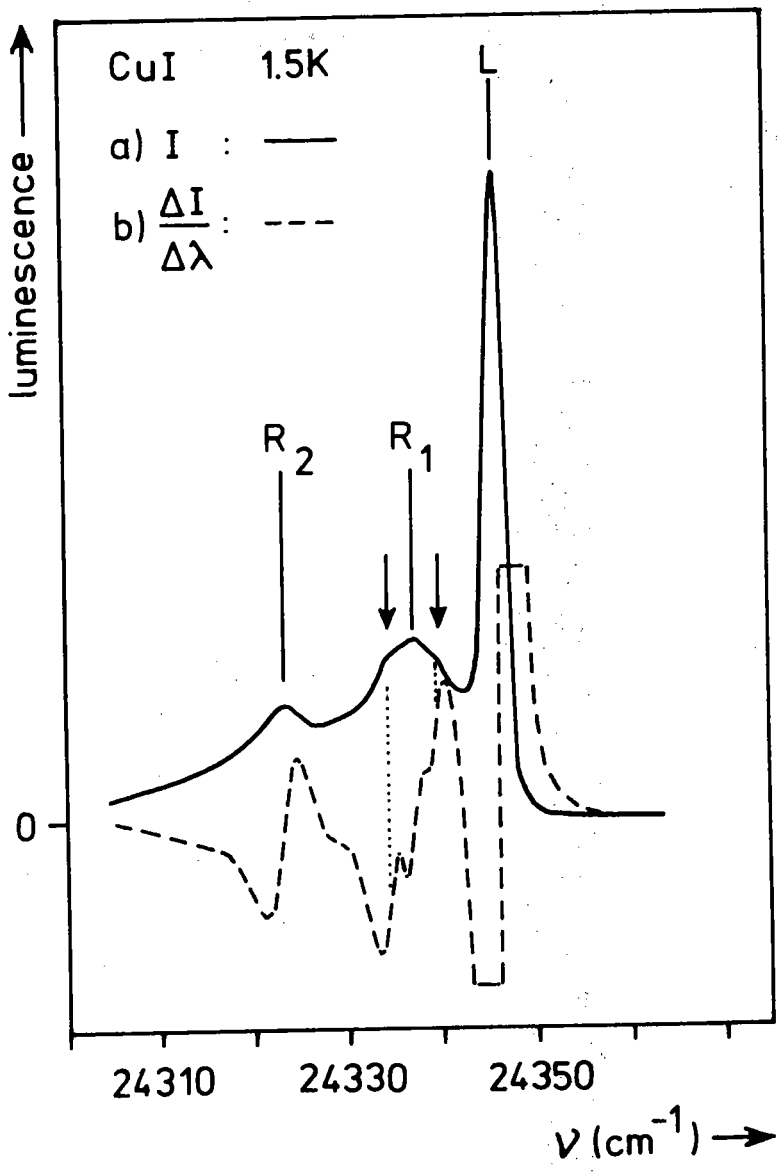


Fig. V.3. - Détail du spectre d'émission de CuI à 1,5 K dans la région de la raie L.

a) spectre direct

b) spectre en modulation de longueur d'onde.

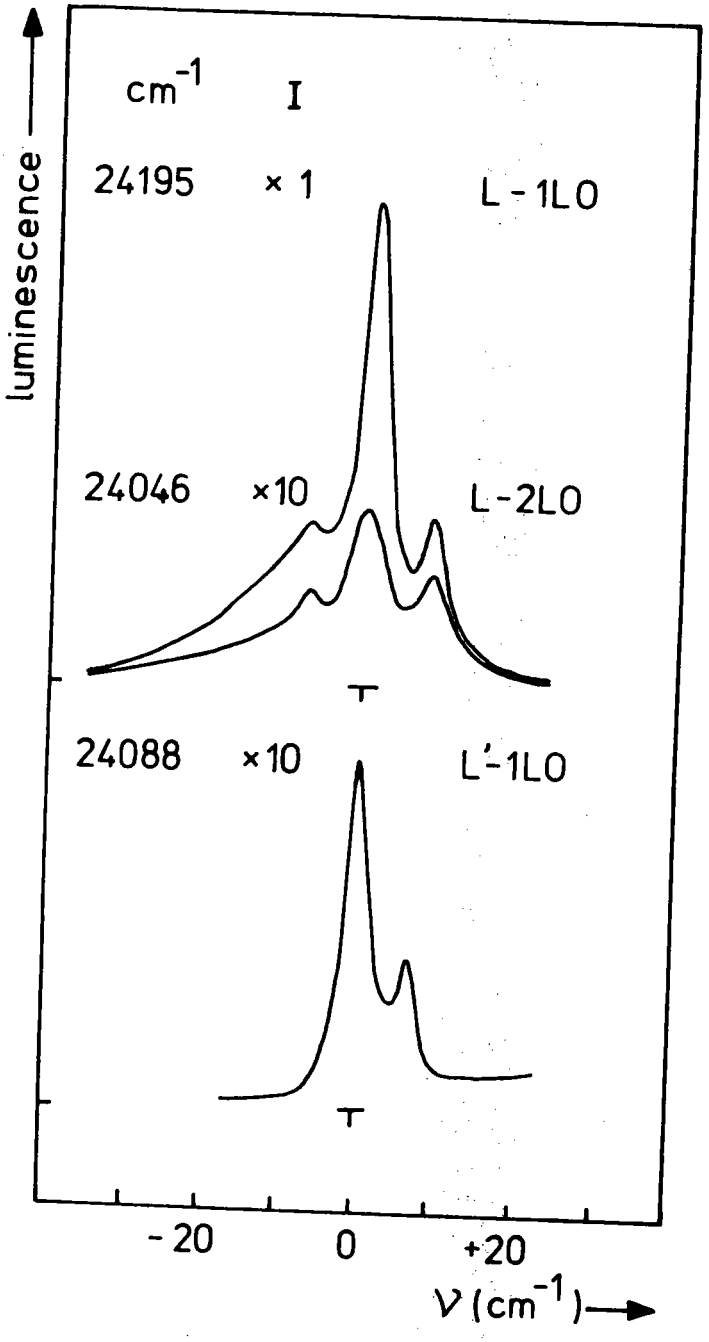


Fig. V.4. - Détail des émissions L - 1LO, L - 2LO et L' - 1LO. (les nombres x N indiquent la sensibilité de l'enregistreur).

* Région 2

Elle est dominée par la raie 24346 cm^{-1}(L) qui présente du côté des petites énergies deux raies larges et asymétriques R_1(24337,5 cm^{-1}) et R_2(24323 cm^{-1}). L'émission R_1 semble être composée de plusieurs raies comme le montre le spectre différentiel où nous reconnaissons 3 changement de pentes 24339, 24337,5 et 24335 cm^{-1}(fig.V.3). Ces raies n'apparaîssent pas en absorption.

Dans le spectre d'absorption de la région nous remarquons deux raies très fines et peu intenses ne donnant aucune luminescence visible et dont les nombres d'onde sont 24330 et 24328 cm^{-1}(A,B).

La luminescence L est accompagnée de deux raies fines présentent en absorption et de nombres d'onde 24384 cm^{-1} et 24239 cm^{-1}(L'). Cette dernière présente du côté des faibles énergies une raie asymétrique large centrée à 24234 cm^{-1} et très semblable à celle qui accompagne la raie 24536 cm^{-1} de la région 1.

* Région 3

Elle se présente sous la forme de deux "triplets" d'émission de nombres d'onde moyens 24194 cm^{-1} et 24046 cm^{-1}. Ils sont composés respectivement des raies 24202,5 ; 24194 ; 24187 cm^{-1} et 24055 ; 24046; 24039 cm^{-1}. L'écart entre ces raies est de 148 cm^{-1} et l'écart de la raie 24194 cm^{-1} à la luminescence L est de 152 cm^{-1}.

La région comporte également un "doublet" d'émission 24094 et 24088 cm^{-1} qui est séparé de la raie 24239 cm^{-1}(L') de 151 cm^{-1} (fig.V.4). Ce doublet est séparé par une énergie de 148 cm^{-1} de deux luminescences très faibles à 23966 cm^{-1} et 25940 cm^{-1}.

En outre deux raies de luminescence de faible intensité et larges vers 23832 et 23690 cm^{-1} sont observables dans tous les spectres.

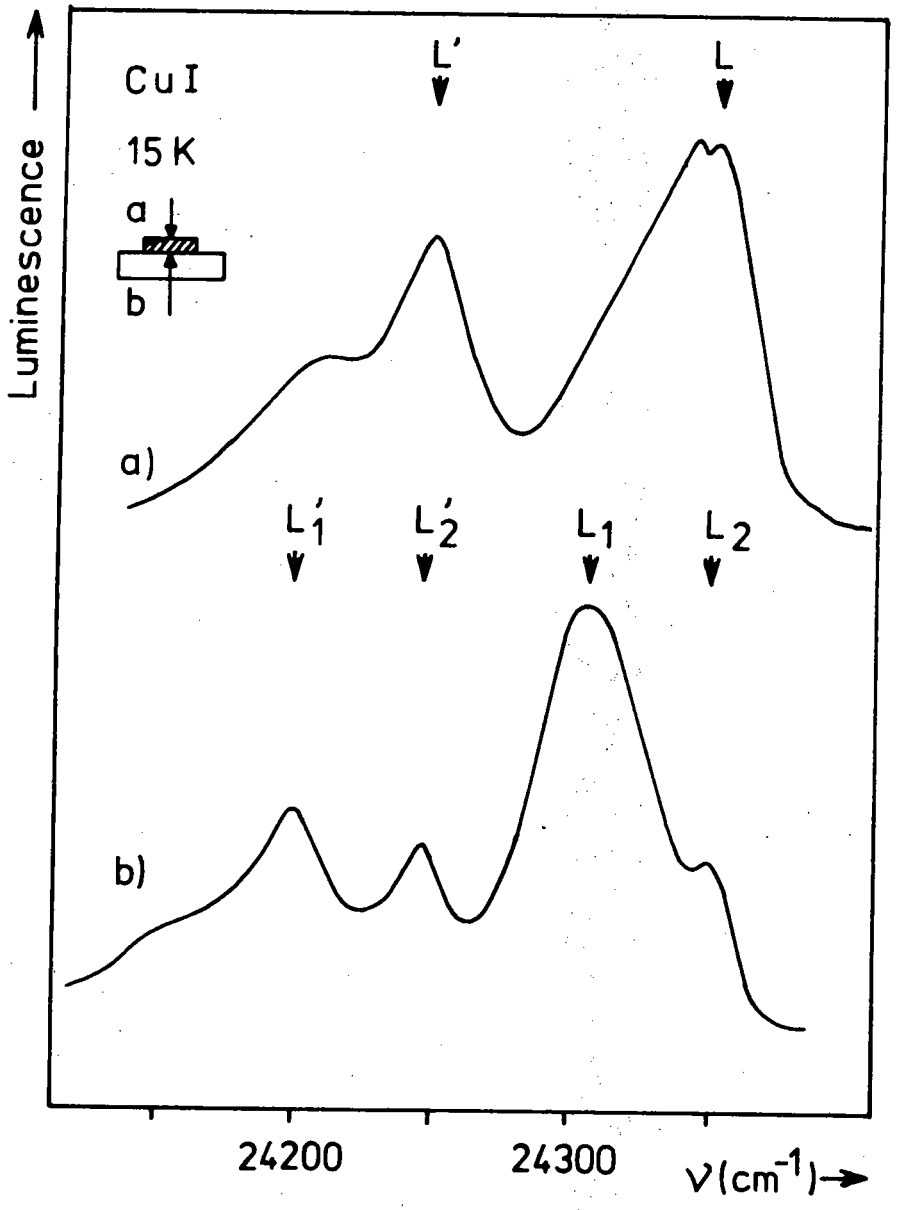


Fig. V.5. - Spectre d'émission d'une couche mince de 10 µm d'épaisseur dans la région des raies L et L'.

a) cas de la face libre

b) cas de la face de contact CuI / silice fondue.

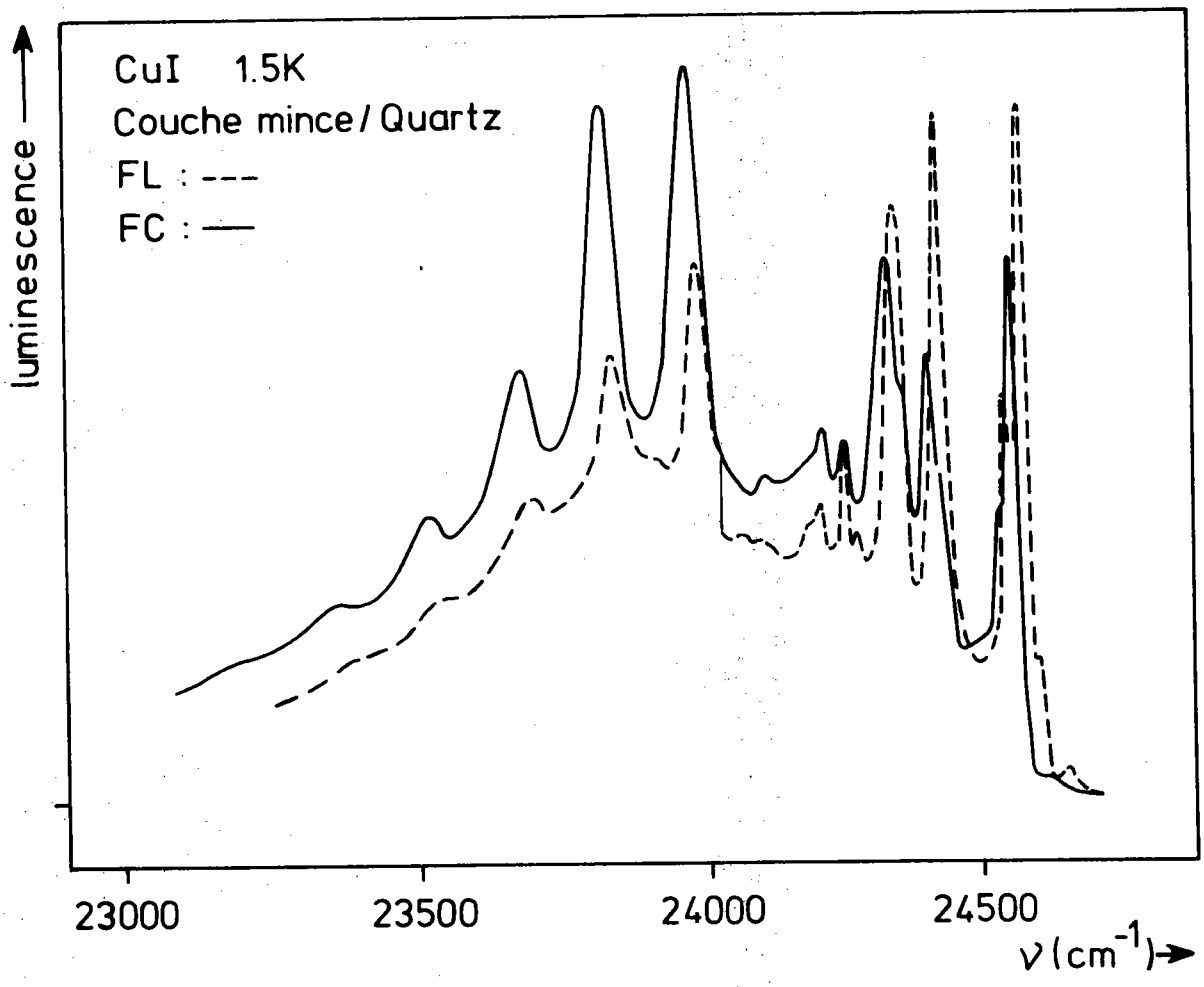


Fig. V.6. - Spectre d'émission de couches minces sur support en silice fondue d'une épaisseur supérieure à 10 µm (FL = face libre ; FC = face de contact).

1.2. Cas des couches minces

Les spectres d'émission sont différents suivant que l'on considère pour un même échantillon la face libre (FL) ou la face au contact (FC) avec le support (silice fondue) des couches minces. En outre, il est intéressant de comparer ces spectres d'émission à ceux des monocristaux car ces derniers de par leur élaboration sont dopés au potassium (voir partie I).

La fig.V.5, limitée au domaine 2, montre que les raies d'émission L et L' sont dédoublées pour la face de l'échantillon en contact avec le support. Les doublets ont une séparation énergétique de 45 cm^{-1}. Le spectre d'absorption du même échantillon ne présente par contre que deux raies correspondant aux émissions L et L' du spectre de la face libre.

La fig.V.6, donne la totalité du spectre d'émission pour les faces libre et de contact de l'échantillon.

* Région 1

Pour la face libre (FL) nous constatons que la raie la plus intense est à 24572 cm^{-1} alors que pour la face de contact la luminescence est dominée par la raie 24552 cm^{-1}. A la limite avec la région 2 nous observons dans le spectre de la face libre deux raies 24444 et 24426 cm^{-1} qui correspondent dans le spectre de la face de contact aux raies 24426 et 24396 cm^{-1}.

* Région 2

Dans cette région nous observons le dédoublement des raies L et L' pour la face de contact. Dans le spectre de la face libre nous remarquons que la raie L est large et asymétrique et que nous ne distinguons plus les raies R_1 et R_2 observées dans le spectre de luminescence des monocristaux.

Du point de vue des intensités relatives, les raies de la région 1 et de la région 2 sont comparables contrairement au cas de l'émission des monocristaux.

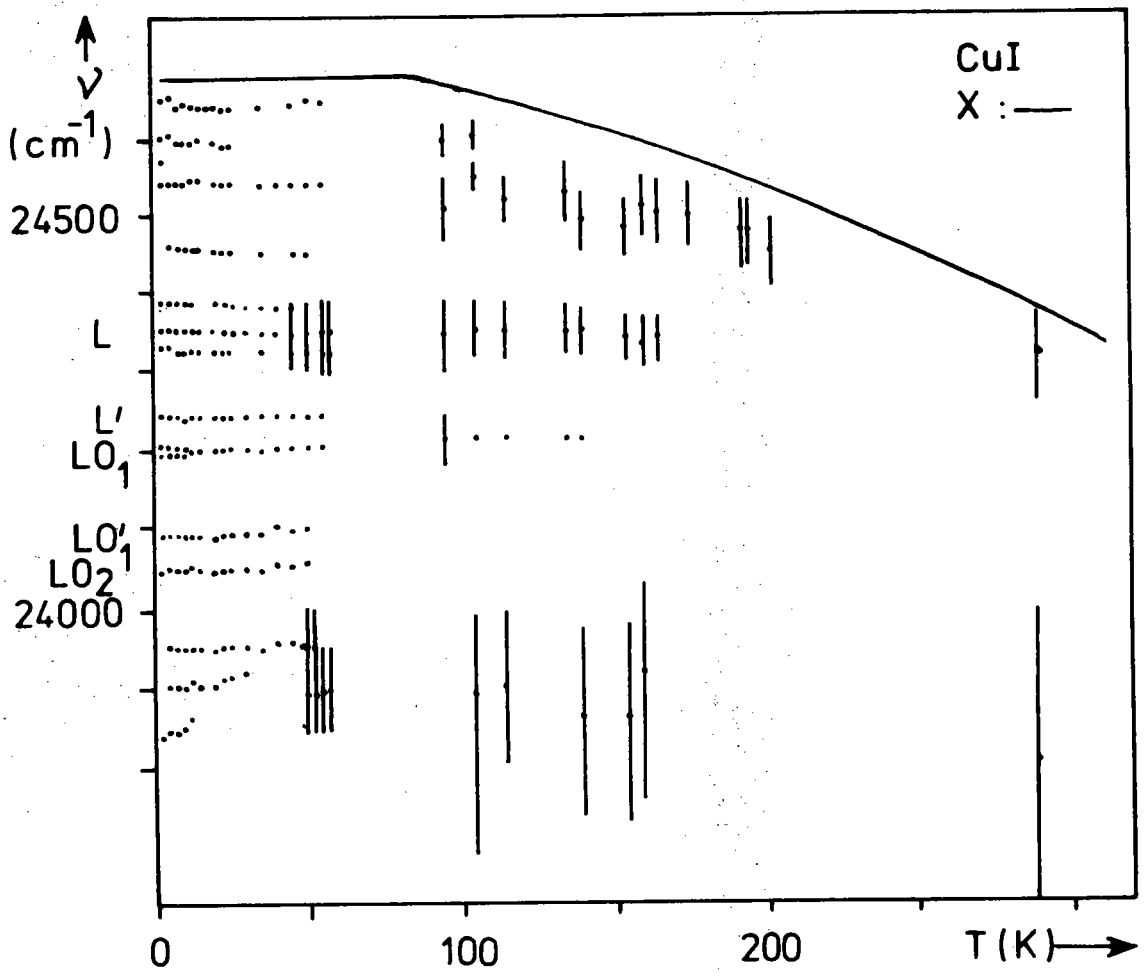


Fig. V. 7. - Position des raies de luminescence en fonction de la température. X traduit l'évolution de la position du maximum de réflexion de l'exciton Γ_8 en fonction de la température.

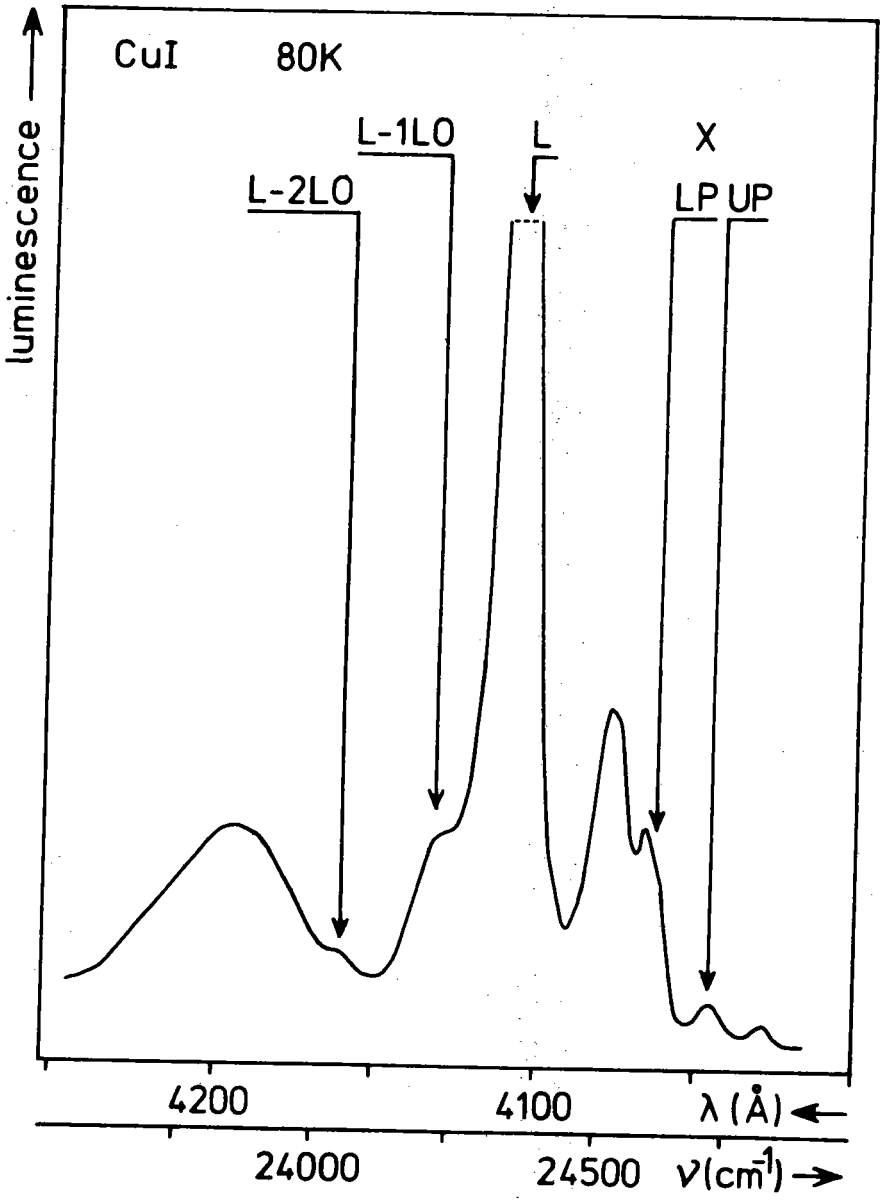


Fig. V. 8. - Emission d'un monocristal de CuI à 80 K.
La raie L très intense a été tronquée.

* Région 3

Elle est dominée par une luminescence très large centrée vers 23800 cm^{-1}. Sur ce continuum d'émission se détachent des raies larges et intenses par rapport aux raies des régions 1 et 2 : 23980, 23832, 23685, 23530 cm^{-1}. Deux de ces raies sont également observées dans le spectre des monocristaux : 23832 et 23685 cm^{-1}. GOTO et al (1968) relatent un spectre semblable à propos de la luminescence des monocristaux (raies E_n). La séparation énergétique des raies est voisine de 152 cm^{-1} et leurs intensités décroissent avec les nombres d'onde.

2. Influence de la température sur les spectres d'émission

La fig.V.7 montre le déplacement énergétique des raies du spectre d'émission de monocristaux en fonction de la température. Nous constatons que ce déplacement est analogue à celui de l'exciton Γ_8. En particulier les raies ne sont pratiquement pas déplacées dans l'intervalle de température 1,5 - 77 K.

La fig.V.8 représente le spectre d'émission d'un monocristal à 80 K. Les principales raies du spectre d'émission à 2 K sont encore présentes mais le groupe (L, R_1, R_2) n'est plus résolu. En réalité la raie fine L(24346 cm^{-1}) disparait vers 40 K. La luminescence de même énergie à 80 K disparait pour une température d'environ 130 K. Dans le domaine 3 nous observons les raies L - 1LO et L - 2LO équidistantes de la raie L ($\sim$ 150 cm^{-1}) ainsi qu'une raie large et asymétrique centrée à 23840 cm^{-1} ou 23735 cm^{-1} selon les échantillons.

A la température ordinaire le cristal présente encore une faible luminescence sous la forme d'une raie intense aux environs de 24330 cm^{-1} qui correspond au maximum de réflexion de l'exciton à cette température et d'une raie très large centrée à 23855 cm^{-1}. Nous observons également une nouvelle luminescence rouge à 14185 cm^{-1} et dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 2900 cm^{-1}. L'intensité de la luminescence rouge croît avec la température

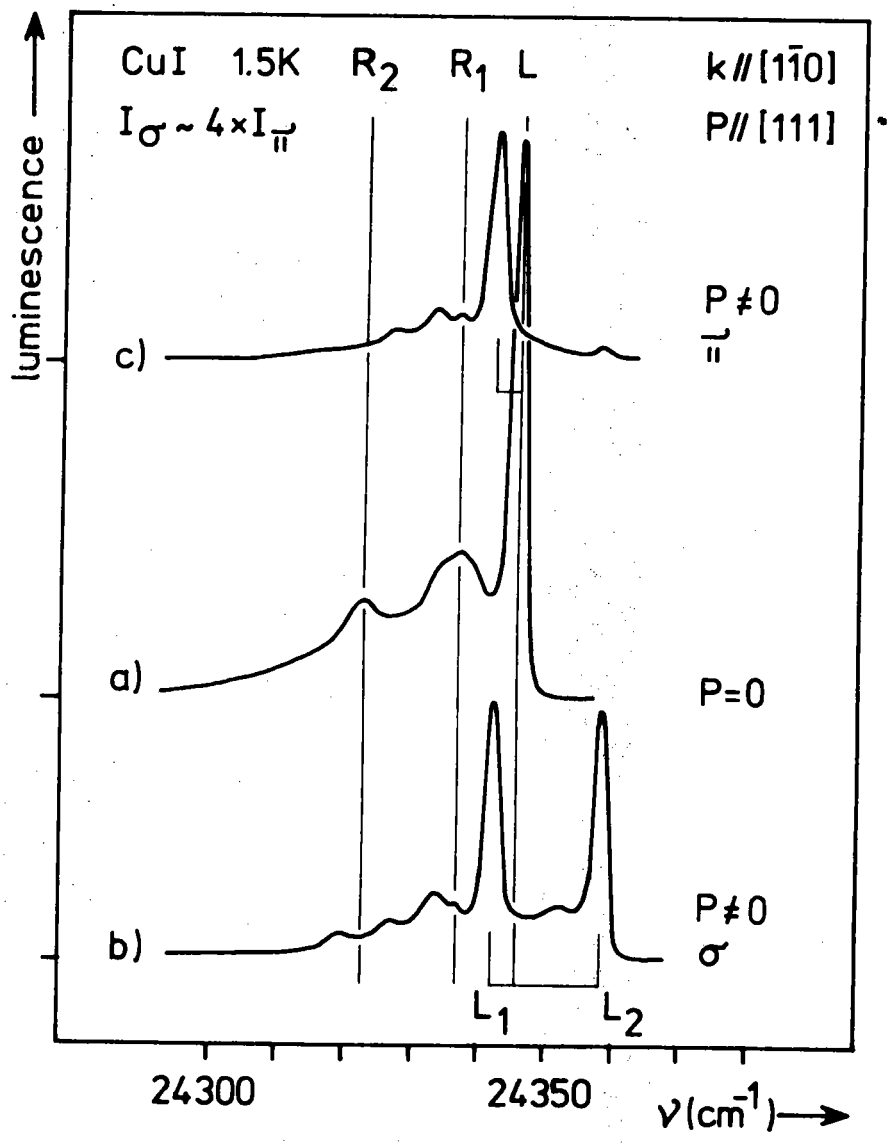


Fig. V.9. - Action d'un pression uniaxiale (P//[111]) sur le spectre de luminescence dans la région L

a) P = 0

b) et c) P = 0,5 kB.

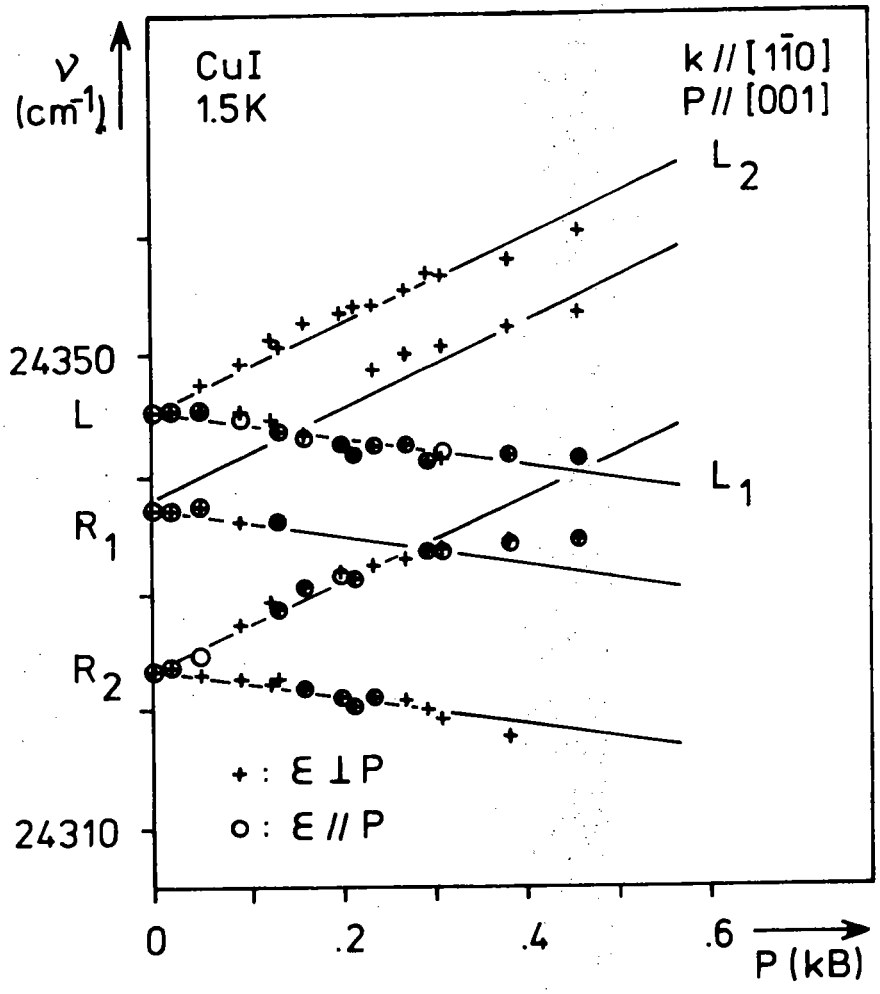


Fig. V.10. - Evolution en fonction de l'intensité de la pression uniaxiale appliquée des raies de luminescence du groupe L. Cas P//[001].

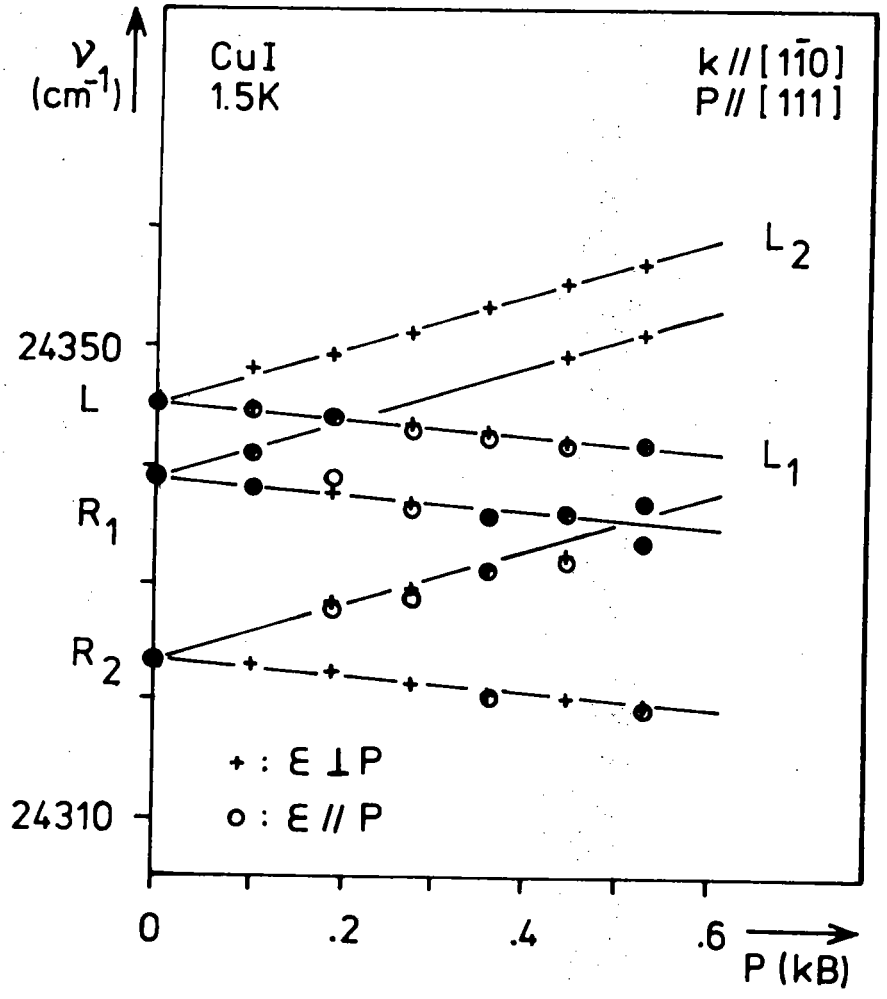


Fig. V.11. - Evolution en fonction de l'intensité de la pression uniaxiale appliquée des raies de luminescence du groupe L. Cas P//[111].

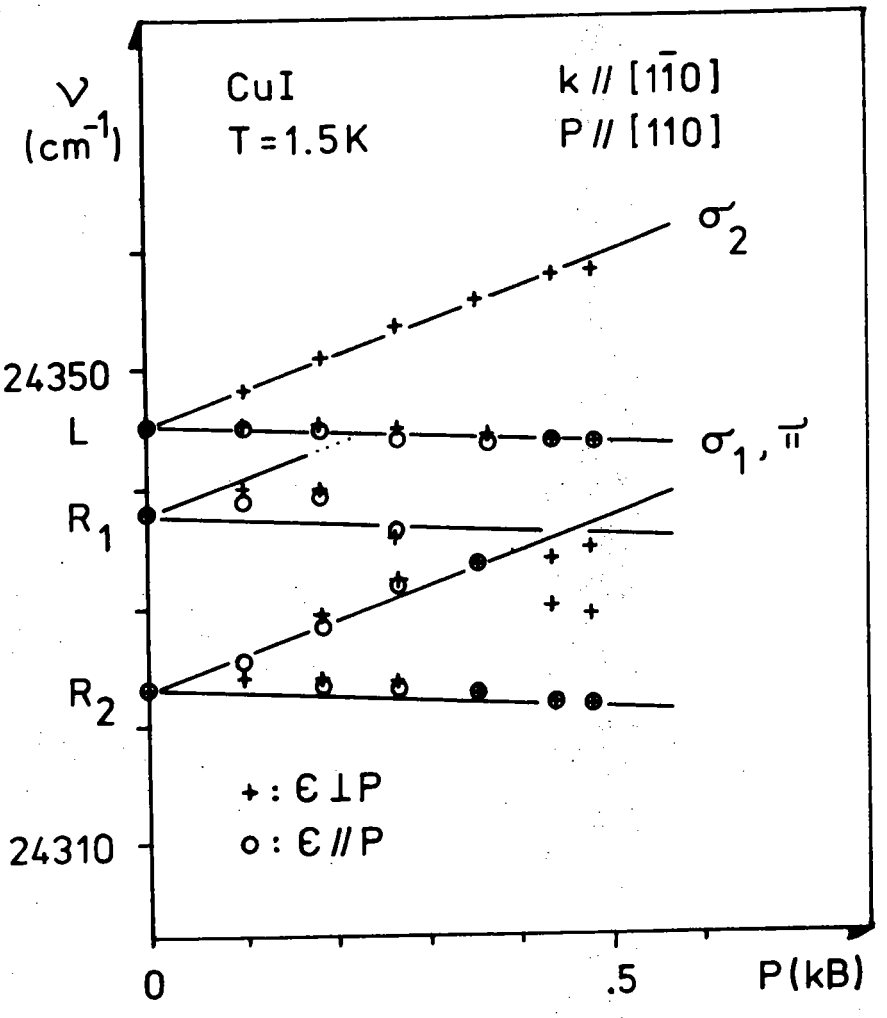


Fig. V.12. - Evolution en fonction de l'intensité de la pression uniaxiale appliquée des raies de luminescence du groupe L. Cas P//[110].

jusqu'à 360 K, température pour laquelle la luminescence de l'exciton n'est plus observable.

En outre nous avons pu mettre en évidence pour le couple de raies 24536 ; 24546 cm^{-1} de la région 1 un phénomène de thermalisation. En effet à 2 K la raie 24536 cm^{-1} est bien plus intense que la raie 24546 cm^{-1} alors que pour une température de 10 K les deux raies ont une intensité comparable (fig.V.22).

3. Action d'une contrainte uniaxiale sur l'émission à 2 K

L'effet piezo-optique n'a pu être étudié complétement que pour les raies du groupe L et du groupe 24194 cm^{-1}. La pression était dirigée suivant les trois axes cristallographiques, soit respectivement (001) = C_4 ; (111) = C_3 et (110) = C_2.

3.1. Cas de la raie L et du groupe L

La figure V.9 montre le spectre de luminescence du groupe L pour une pression nulle et pour une pression appliquée de l'ordre de 0,45 kB suivant l'axe C_3.

Nous constatons que la raie L donne une composante de polarisation parallèle à la direction de pression π déplacée vers les faibles énergies et deux composantes de polarisation perpendiculaire à la direction de pression notées σ_1 et σ_2 dans le sens des énergies croîssante, la composante σ_1 étant confondue avec la composante π et la composante σ_2 se déplaçant vers les grandes énergies. En intensité le rapport des composantes σ est égal à l'unité alors que le rapport de l'intensité de la composante π à celle de la composante σ_1 vaut 4.

Les raies larges R_1 et R_2 ont le même comportement que celui de la raie L. L'effet d'une pression dirigée suivant les axes C_2 et C_4 est le même que suivant l'axe C_3.

Les figures V.10, 11 et 12 représentent le déplacement des positions énergétiques des composantes σ et π suivant l'orientation de la pression uniaxiale par rapport aux axes cristallographiques. Ces

déplacements énergétiques sont linéaires en fonction de la pression appliquée.

Nous résumons dans le tableau ci-dessous en cm^{-1}/kB :

les pentes $\alpha_i = \frac{d\nu}{dP}$ des droites traduisant ces déplacements

$P//C_i$	C_4	C_3	C_2
$\alpha_i(\sigma_1)$	-13	-7	-5
$\alpha_i(\sigma_2)$	+37	+26	+32
$\alpha_i(\pi)$	-13	- 7	- 5
$\frac{1}{2}\left(\alpha_i(\sigma_1)+\alpha_i(\sigma_2)\right)$	12	9,5	12

Le coefficient $1/2\left(\alpha_i(\sigma_1) + \alpha_i(\sigma_2)\right)$ est constant pour les trois géométries aux erreurs expérimentales près.

3.2 Le groupe 24194 cm^{-1}(L - 1LO)

Ce groupe a le même comportement piezo-optique quant aux déplacements et polarisation des raies comme le montre la fig.V.13 pour la géométrie $P//C_3$. Toutefois les rapports des intensités des différentes composantes sont différents des rapports correspondant observés pour la luminescence L.

Le rapport $I(\pi)/I(\sigma_1)$ est égal à l'unité alors que le rapport $I(\sigma_2)/I(\sigma_1)$ est égal à 3 (fig.V.14).

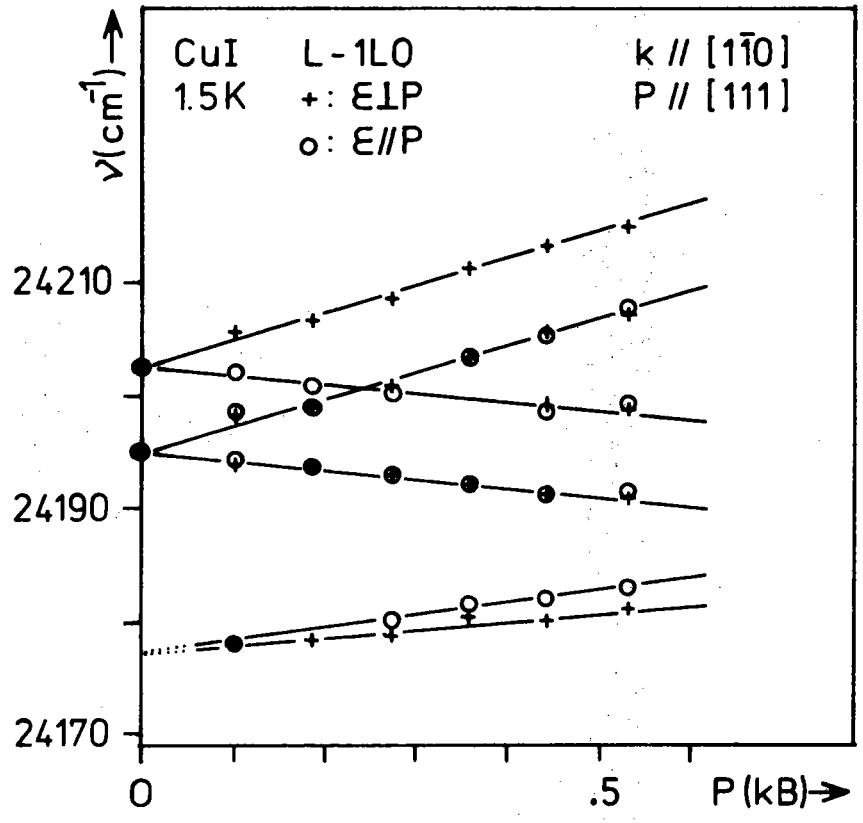


Fig. V.13. - Evolution en fonction de l'intensité de la pression uniaxiale appliquée suivant [111] des raies de luminescence du groupe L. La structure de nombre d'onde $\sim$ 24178 cm^{-1} n'est pas visible en l'absence de contrainte.

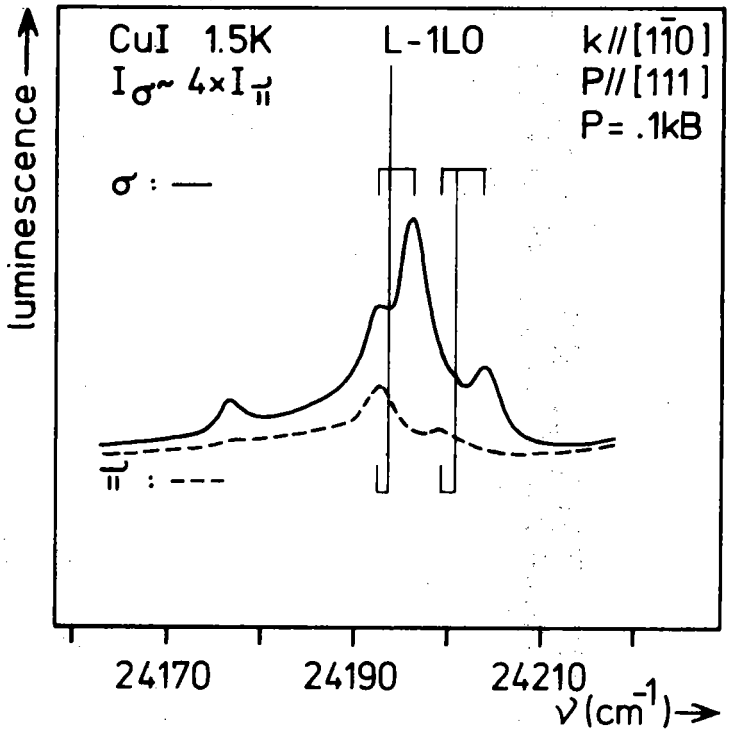


Fig. V.14. - Structure du groupe de raies L - 1LO sous l'action d'une pression uniaxiale de 0,1 kB dirigée suivant l'axe [111].

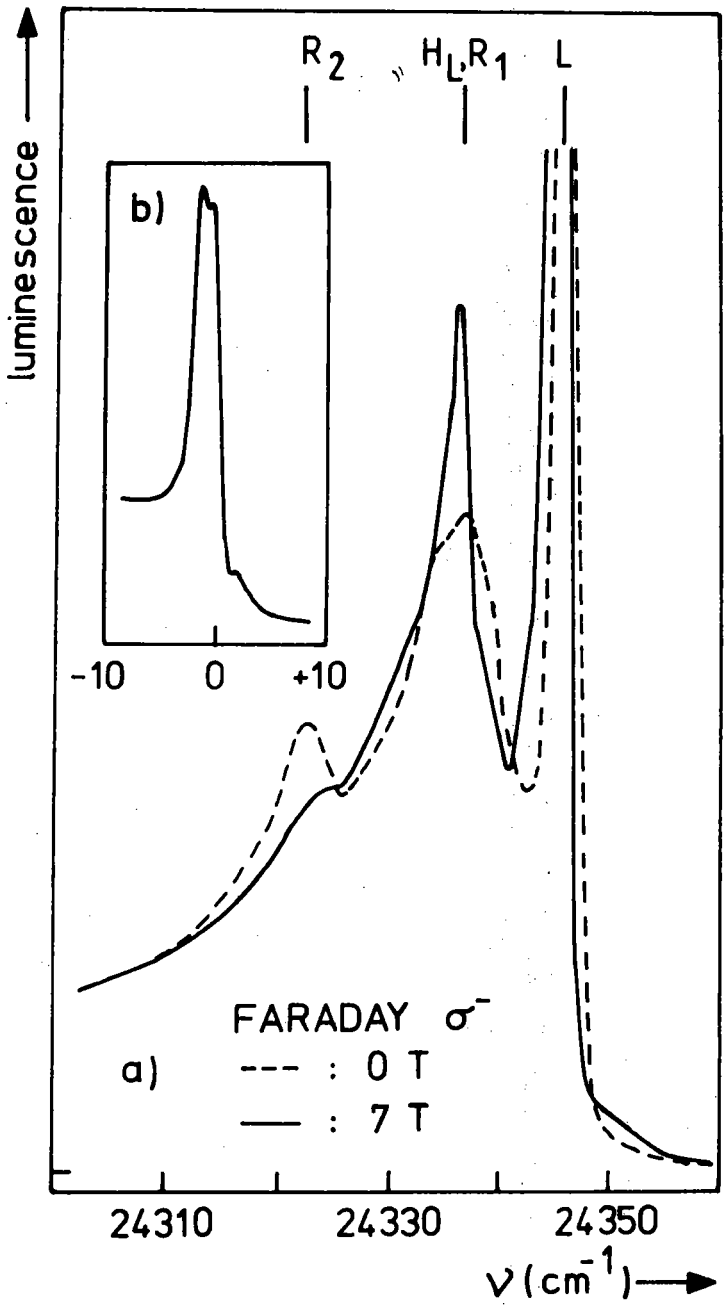


Fig. V.15. - Spectre de luminescence du groupe de raies L en configuration de FARADAY, polarisation σ^-

a) en faible résolution

b) en haute résolution pour la raie L.

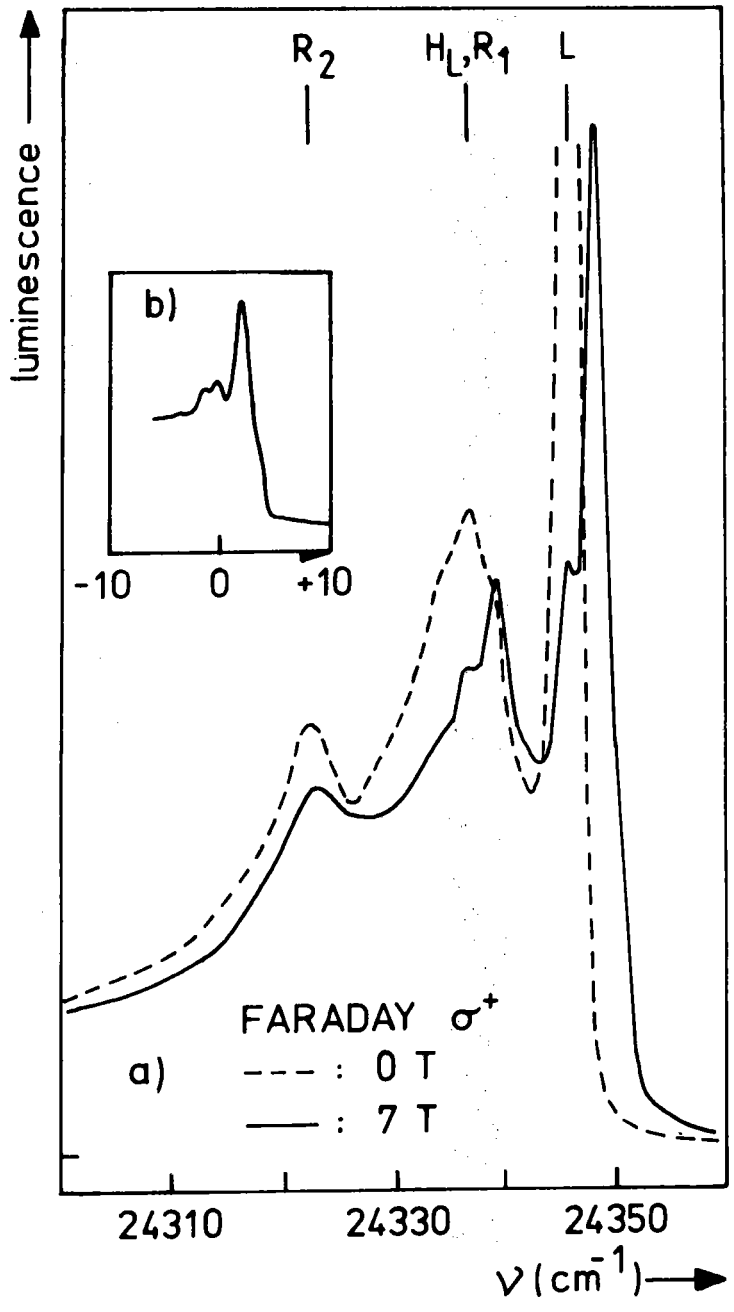


Fig. V.16. -Spectre de luminescence du groupe de raies L en configuration de FARADAY, polarisation σ^+

a) en faible résolution

b) en haute résolution pour la raie L.

4. Effets d'un champ magnétique sur les spectres de luminescence

4.1 Raie L et le groupe de raies L

4.1.1 Configuration de FARADAY (fig.V.15 et V.16)

On observe pour la raie L quatre raies ZEEMAN respectivement de polarisation σ^-, σ^-, σ^+, σ^+ suivant les énergies croîssantes. Le centre de gravité est légérement déplacé par rapport à la position de la raie à champ magnétique nul et est du même ordre de grandeur que dans le cas de l'exciton $1s\Gamma_8$. Quantitativement les facteurs de LANDE effectifs sont :

$$g_{eff}^{\sigma^-} = g_{eff}^{\sigma^+} \simeq 0,33 \pm 0,02$$

$$g_{eff}^{max} \simeq 1,39 \pm 0,01$$

Les raies R_1 et R_2 présentent un comportement original. Nous remarquons d'abord que la raie R_1 est plus intense en polarisation σ^- alors que la raie R_2 l'est en polarisation σ^+. En outre dans la raie R_1 apparait une structure "magnéto-sensible" H_L particulièrement intense dans le spectre en polarisation σ^-. Cette structure existe également dans le spectre en polarisation σ^+ mais elle est moins intense. Le facteur de LANDE de la raie H_L est de 1,03 et l'intensité de la composante σ^- est proportionnelle au carré du champ magnétique.

4.1.2 Configuration de VOIGT

La figure V.17 décrit le comportement magnétooptique du groupe L en configuration de VOIGT avec le champ magnétique suivant l'axe $[\bar{1}10]$. Nous obtenons le même résultat pour la direction $[00\bar{1}]$ du champ magnétique.

Dans ce spectre nous constatons que la raie magnéto-sensible H_L donne dans l'ordre des énergies croîssantes une composante σ et une composante π, la composante σ correspondant à la composante σ^-.

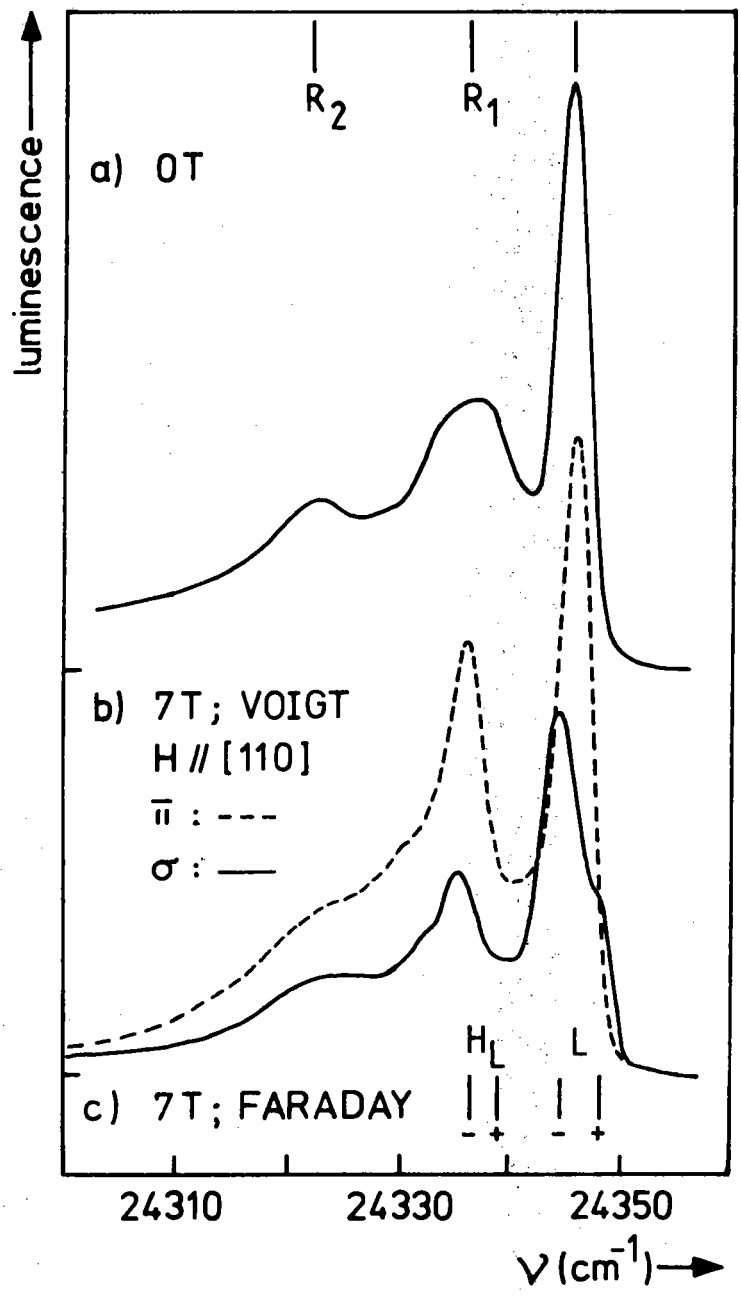


Fig. V.17. - Spectre de luminescence du groupe de raies L

a) à champ magnétique nul

b) sous l'effet d'un champ magnétique de 7 T en configuration de VOIGT

c) rappel des résultats de la configuration de FARADAY.

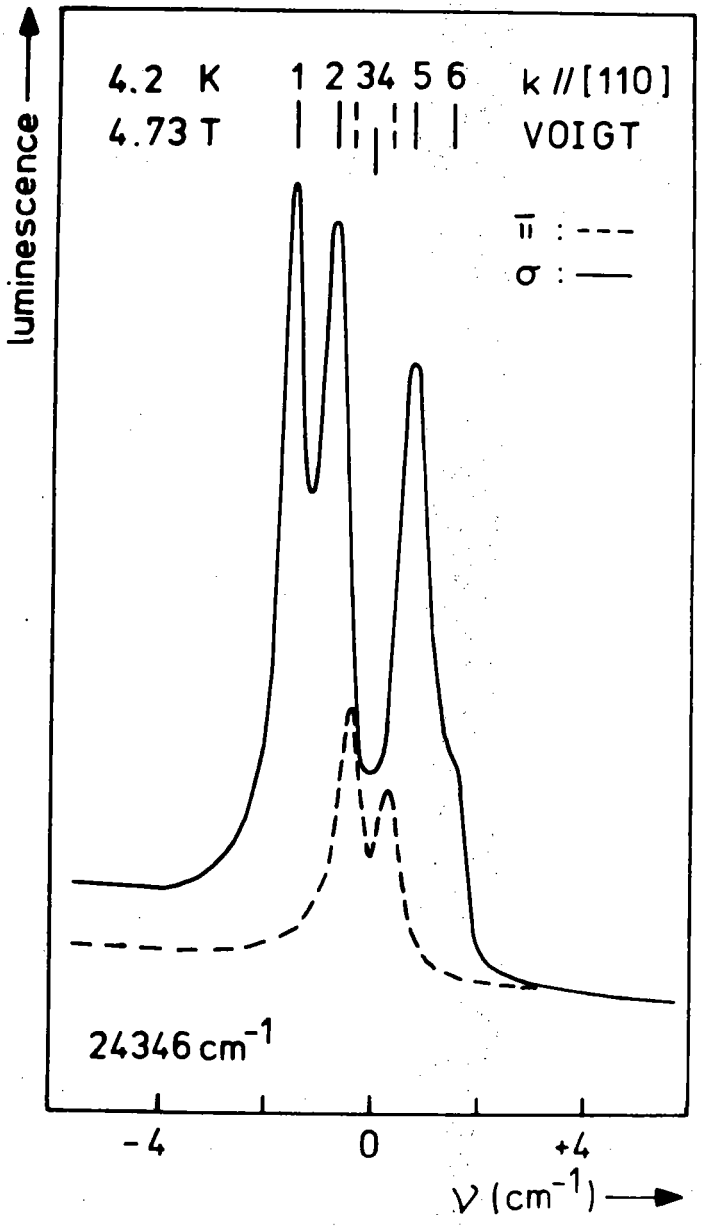


Fig. V.18. - Spectre ZEEMAN de la raie de luminescence L en haute résolution (H//[001]).

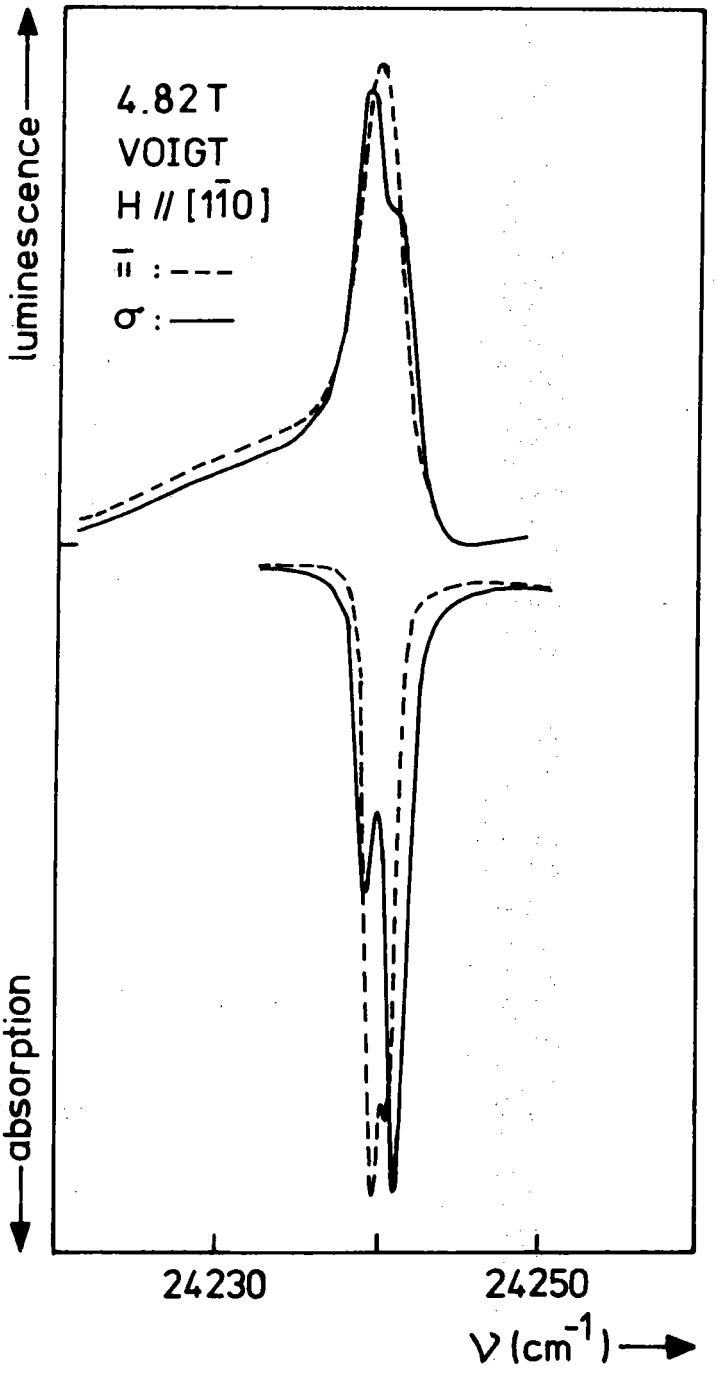


Fig. V.19. - Spectre de luminescence et d'absorption de la raie L'(24236 cm^{-1}) en champ magnétique (faible résolution).

Le facteur de LANDE effectif de ces composantes est de l'ordre de 0,96.

La fig.V.18 montre la décomposition ZEEMAN de la raie L à 4,8 teslas. Elle se compose de 6 raies notées 1, 2, 3, 4, 5 et 6 dans le sens des énergies croîssantes et de polarisations 1σ, 2σ, 3π, 4π, 5σ, 6σ. Les composantes σ du spectre VOIGT correspondant aux composantes σ du spectre FARADAY. Le facteur de LANDE des composantes de polarisation π est de 0,37 ± 0,02 et donc du même ordre de grandeur que celui des composantes σ de même nature ($g^{\sigma^-}_{eff}$ ou $g^{\sigma^+}_{eff}$) . Enfin les composantes de grandes énergies sont plus intenses que les composantes de faibles énergies.

4.2. Effet ZEEMAN de la raie 24239 cm^{-1}

Cette raie d'intensité plus faible n'a pas été étudié dans les mêmes conditions de résolution que la raie L. En luminescence nous avons pu montrer que son comportement est le même que celui de la raie L dans les mêmes conditions de résolution (fig.V.19 à comparer à la fig.V.17) soit une composante centrale π encadrée de deux composantes σ dont celle de grande énergie est la plus intense.

Cette raie a été étudiée également en absorption pour des monocristaux d'une épaisseur voisine de 0,5 à 1 mm. Nous constatons alors (fig.V.19) que la composante π est double. La raie de plus faible énergie est la plus intense et l'intensité relative des composantes σ se trouve inversée par rapport au spectre de luminescence.

La séparation des composantes π mesurée en absorption est identique à celle des composantes π du spectre de luminescence de la raie L pour les mêmes valeurs du champ magnétique.

Enfin contrairement aux raies larges du groupe L, la raie large accompagnant la raie 24239 cm^{-1} ne donne lieu à aucune structure magnéto-sensible.

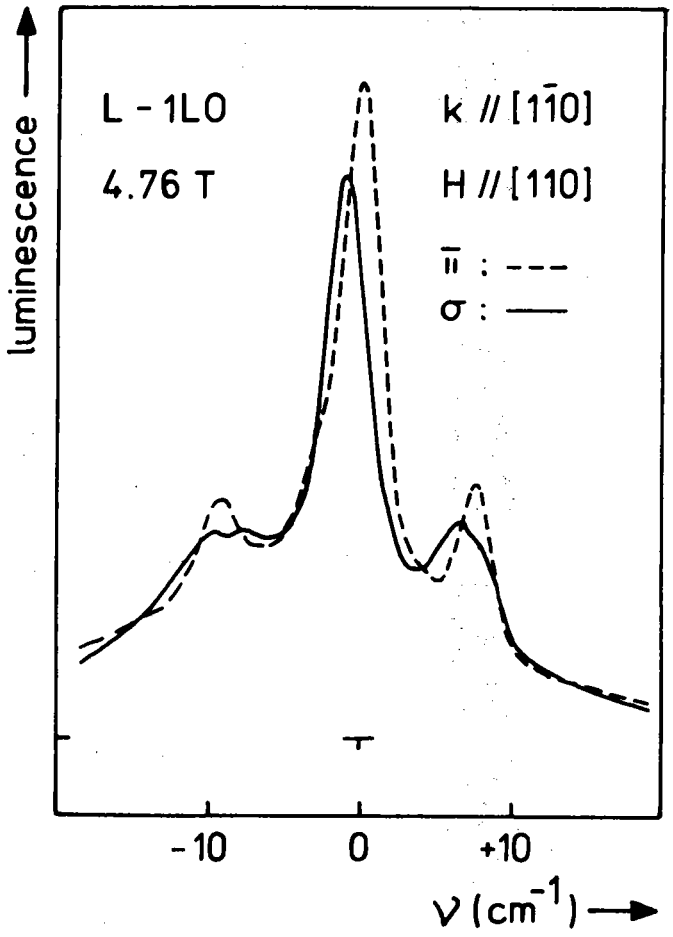


Fig. V.20. - Luminescence du groupe 24194 cm^{-1} en champ magnétique - configuration de VOIGT. (Le zéro de l'échelle des nombre d'onde correspond à la position à champ nul de la raie 24194 cm^{-1}).

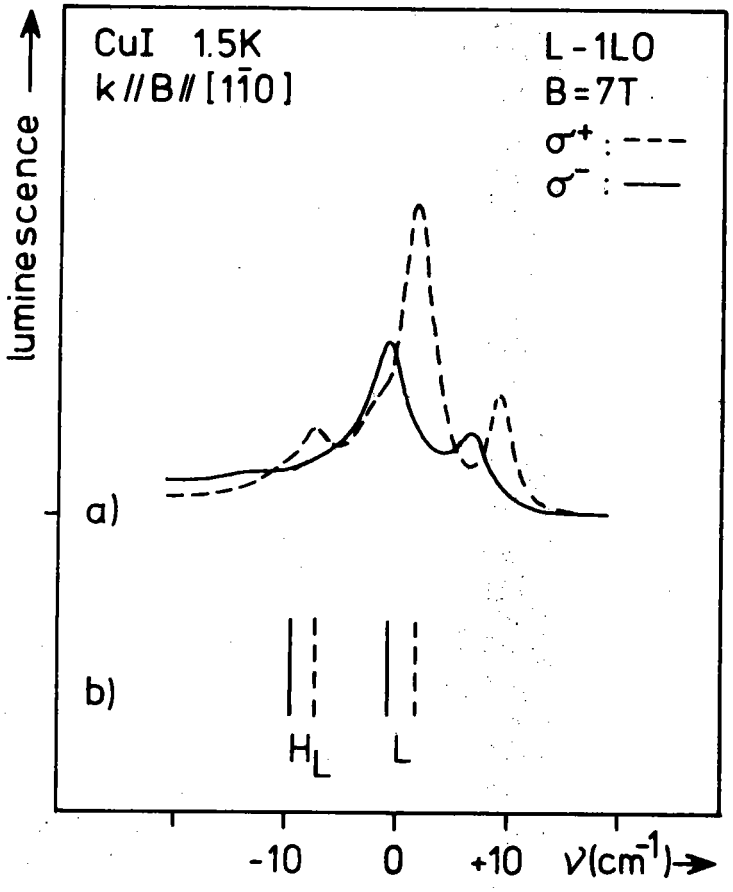


Fig. V.21.

a) Luminescence du groupe de raies 25193 cm^{-1} sous l'action d'un champ magnétique en configuration de FARADAY.

b) Rappel des résultats obtenus pour le groupe de raies L.

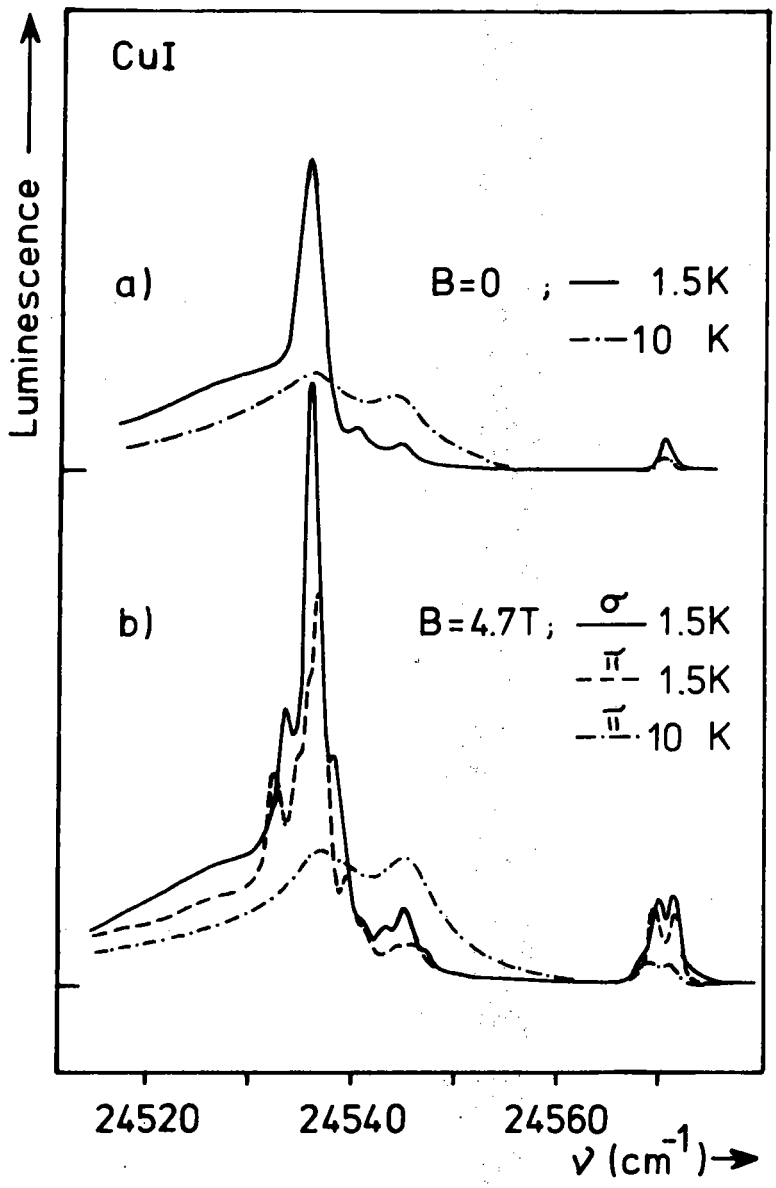


Fig. V.22. - Les raies de luminescence 24536 cm^{-1} et 24572 cm^{-1} sous l'action de perturbations.

a) thermalisation entre les raies 24536 et 24546 cm^{-1}

b) effet d'un champ magnétique de 4,7 Teslas à 1,5 K en configuration de VOIGT (k//$[1\bar{1}0]$ et B//[110].

4.3. Le groupe 24194 cm^{-1}

4.3.1 - La figure V.20 montre la décomposition ZEEMAN de ce groupe de raies en configuration de VOIGT avec le champ magnétique parallèle à la direction [110]. Nous constatons que les deux raies 24194 et 24202 cm^{-1} se décomposent en une composante σ de faible énergie et une composante π. Une étude en modulation de longueurs d'onde a permis de montrer l'existence pour chaque raie d'une composante σ de grande énergie symétrique de la composante principale σ par rapport à la raie π et de très faible intensité. La raie 24187 cm^{-1} donne principalement une composante π alors qu'il est très difficile de mettre en évidence deux composantes σ.

4.3.2 - En configuration de FARADAY, les raies 24194 et 24202 cm^{-1} donnent chacune respectivement une composante σ^- et une composante σ^+ dans le sens des énergies croîssantes. Le facteur de LANDE g_{eff} est de l'ordre de 0,96. Contrairement au cas de la configuration de VOIGT, c'est la composante de grande énergie qui est la plus intense fig.V.21.

4.4. Effet ZEEMAN des raies du groupe 24536 cm^{-1}

Nous décrirons principalement le spectre VOIGT obtenu dans la configuration B//[110] cette raie étant fortement influencée par la nature de l'échantillon et de ce fait souvent absente des spectres. La fig.V.22 représente la décomposition ZEEMAN obtenue en polarisation π et σ à 4,7 teslas ainsi que la structure à champ nul. Nous observons pour la raie principale 24536 cm^{-1},4 composantes π respectivement 1π, 3π, 5π et 7π et 3 composantes σ respectivement 2σ, 4σ et 6σ dans le sens des énergies croîssantes et pour la raie 24546, 2 composantes π, 1π et 3π et 1 composante σ , 2σ. Les composantes intenses du spectre ZEEMAN de la raie 24536 cm^{-1} sont 5π et 4σ. Les composantes de grandes énergies 7π et 6σ ont une intensité très faible comparativement aux composantes de faibles énergie 1π et 2σ. La position énergétique des composantes en fonction de l'intensité du champ magnétique est représentée par la

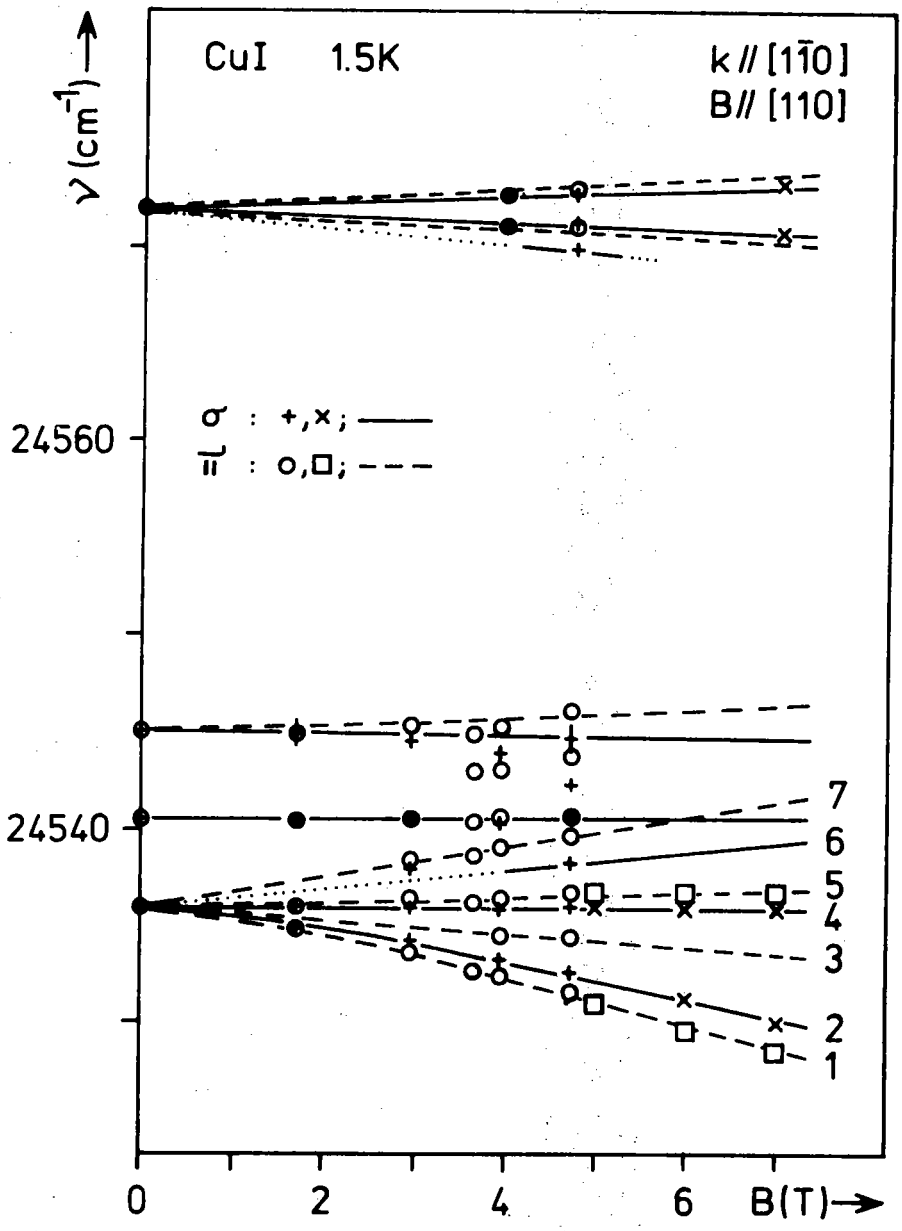


Fig. V.23. - Composantes ZEEMAN des raies 24572 cm^{-1} et 24536 cm^{-1} en fonction de l'intensité du champ magnétique appliquée.

fig.V.23. La résolution des spectres est comparable à celle des fig. V.15,16,17 décrivant le groupe de raies L.

4.5. Effet ZEEMAN de la raie 24572 cm^{-1}

Cette raie donne 4 composantes dont les polarisations sont respectivement 1π, 2σ, 3σ, 4π (fig.V.22). Il semble que du côté des faibles énergies cette décomposition soit accompagnée d'une composante σ de très faible intensité. La séparation des composantes σ se traduit par un facteur de LANDE g^{σ}_{eff} de l'ordre de 0,67 et celle des composantes π par un g^{π}_{eff} de l'ordre de 0,96.

5. Effet de la non stoechiométrie du cristal sur le spectre de luminescence

5.1. Echantillon iodé $(+I_2)$

L'ioduration du cristal provoque une augmentation de l'intensité de la raie L et l'apparition d'une nouvelle luminescence large et asymétrique R_3 à la suite de R_1 et R_2. Ce résultat est en accord avec celui observé en absorption par NIKITINE et al (1966). Dans les régions 1 et 2 apparait un fond de luminescence.

5.2. Echantillon "pompé"$(-I_2)$ ou cuivré

Pour tous ces échantillons nous constatons la disparition de la raie L. Les raies 24572 et 24536 cm^{-1} ont également disparues. Par contre dans la région 3 nous observons, sur un fond continu de luminescence, de nombreuses raies larges comme dans le spectre de luminescence des couches minces.

5.3 Echantillon clivé "in situ"

Pour les échantillons clivés dans l'hélium liquide nous constatons que la luminescence est très intense et que la raie L' (24239 cm^{-1}) est systématiquement absente. Elle apparait après avoir réchauffé le cristal.

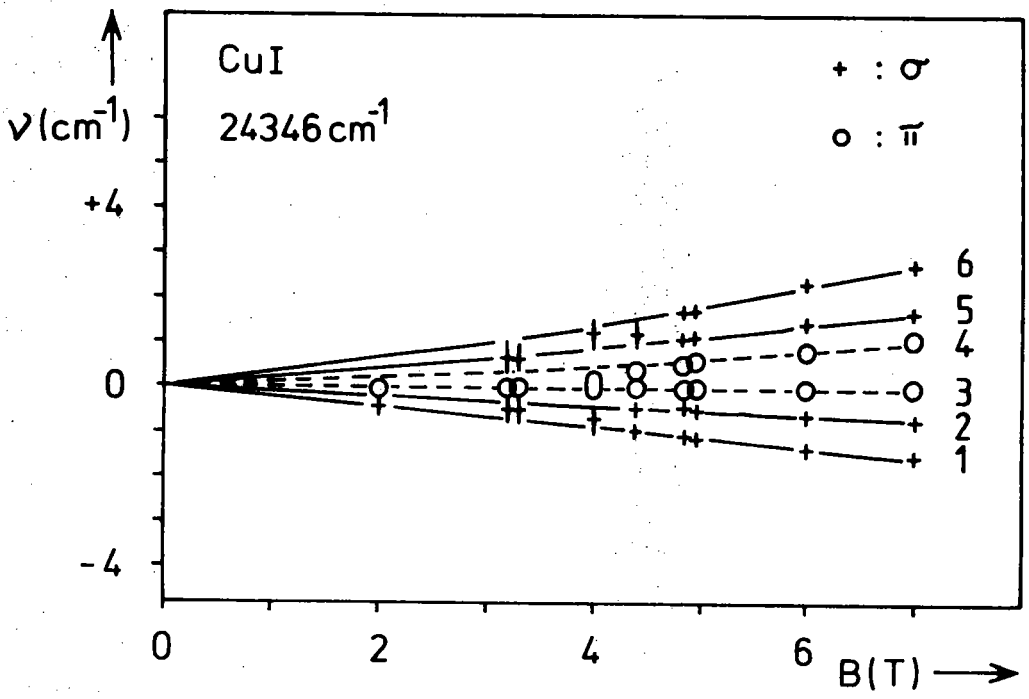


Fig. V.24. - Composantes ZEEMAN de la raie L(24346 cm^{-1}) en fonction de l'intensité du champ magnétique.

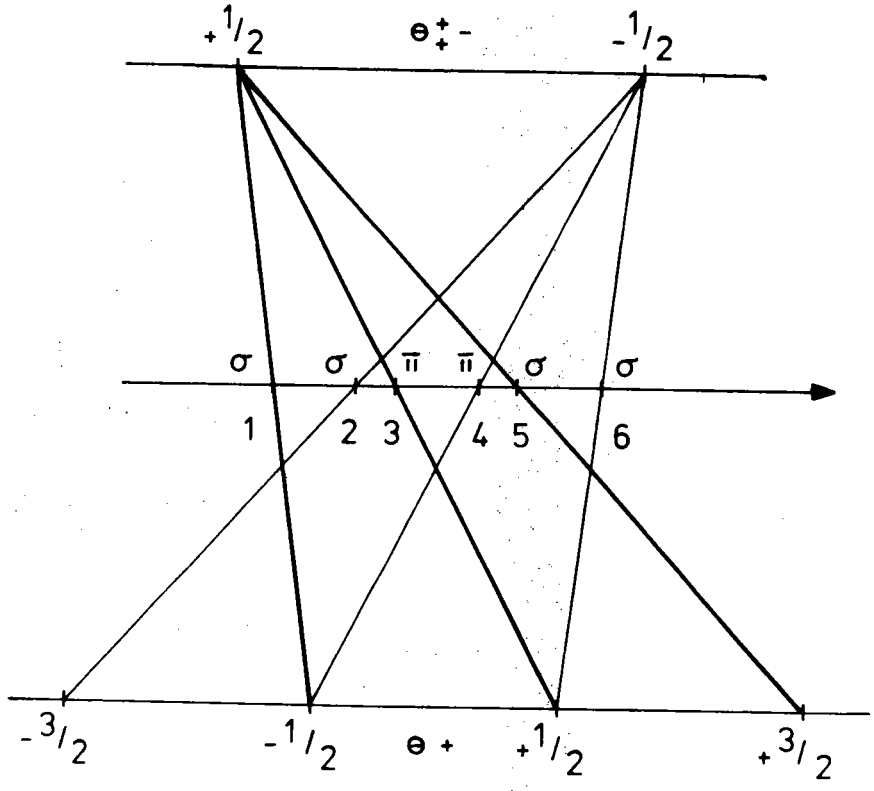


Fig. V.25. - Nomograme de la raie de luminescence L(24346 cm^{-1}) d'après WHITE (1973).

B. INTERPRETATION

1. Les excitons piégés par des centres accepteurs neutres

1.1. La raie L - 24346 cm^{-1} - les centres profonds (T. SAUDER et M. CERTIER 1984)

La raie L est la raie la plus importante des spectres d'émission et d'absorption aux très basses températures. En émission elle présente une largeur à mi hauteur de 0,7 cm^{-1}. Lorsque la température augmente, son intensité diminue et elle n'est plus observable à 40K. En absorption la raie a un comportement analogue mais est encore observée à la température de l'azote liquide.

Ces faits plaident en faveur de la décomposition radiative d'un exciton lié à une impureté. L'origine de l'impureté peut être trouvée dans la sensibilité de l'intensité de la luminescence à la pression d'iode subie par l'échantillon lors de son recuit. En effet cette raie caractéristique du spectre de luminescence, est absente du spectre d'échantillons "désiodés".

NIKITINE et al (1966) étudiant la raie d'absorption correspondante pour des échantillons en couche mince suggère le mécanisme suivant :

$$N(Cu^+ + I^-) + \frac{1}{2} I_2 \rightleftharpoons Cu^{++} + 2I^- + (N - 1)(Cu^+ + I^-)$$

L'absorption d'iode à la surface de l'échantillon provoque donc la formation de vacances de cuivre qui se comportent en centre accepteurs dans le cristal et font apparaître des ions cuivriques (Cu^{++}) près de la surface. Ce dernier point peut expliquer la conduction non négligeable de l'iodure de cuivre et l'augmentation de cette conduction en présence de vapeurs d'iode (M^{me} CROCHON-ROTH - thèse 1968).

Le déplacement des composantes ZEEMAN de la raie L est linéaire (fig.V.24). La décomposition est indépendante de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes cristallographiques. Le nomograme de la fig.V.25 montre que la transition a lieu d'un état deux fois dégénéré vers un état quatre fois dégénéré.

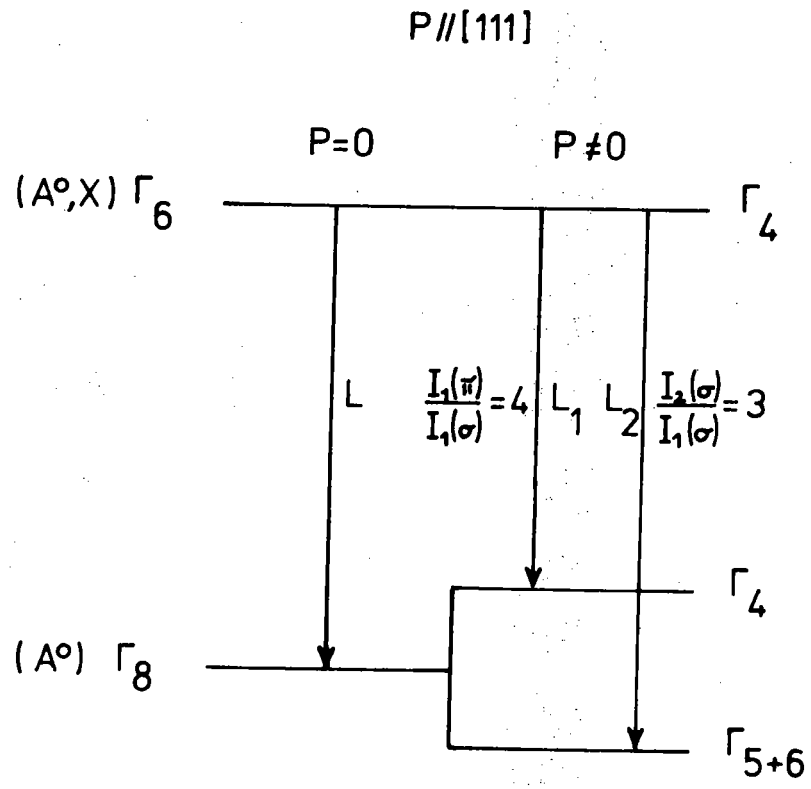


Fig. V.26. - Schéma de l'action d'une pression uniaxiale sur la transition $(A^\circ,X) \longrightarrow A^\circ$. (Les rapports indiqués sont les rapports théoriques).

Des polarisations des 4 composantes ZEEMAN en configuration de FARADAY :

$$1\sigma^- \; ; \; 2\sigma^- \; ; \; 5\sigma^+ \; ; \; 6\sigma^+$$

nous déduisons les valeurs effectives des facteurs de LANDE g de l'état initial et de l'état final :

$$g(\text{initial}) \simeq 0{,}88$$
$$g(\text{final}) \simeq 0{,}53$$

Nous remarquons que ces facteurs de LANDE ont le même signe, résultat compatible avec la position centrale des composantes ZEEMAN de polarisation π (3π et 4π).

Cette décomposition ZEEMAN, compte tenu de la structure de l'iodure de cuivre, indique que la transition est due à un exciton lié à un centre accepteur neutre A°. Le complexe exciton-accepteur-neutre (A°,X) aura la symétrie $\Gamma_6 (J = 1/2)$.

L'interprètation est confirmée par l'observation de la séparation de la raie L en deux composantes L_1 et L_2 sous l'action d'une pression uniaxiale (fig.V.9). En effet l'application d'une pression uniaxiale ne lève que la dégénérescence de l'état fondamental de l'accepteur neutre A° ce qui donne naissance à deux composantes L_1 et L_2 (fig.V.26). La séparation énergétique des composantes est une fonction linéaire de la pression d'après PIKUS et BIR (1959) et BIR et al (1963) en accord avec nos observations expérimentales (fig.V.10 - 11 - 12). En outre l'intensité relative des composantes est indépendante de la pression. Cependant nous notons que le rapport de l'intensité des composantes de polarisation σ $I_2(\sigma)/I_1(\sigma)$ qui expérimentalement est égal à l'unité est en désaccord avec la valeur 3 prévue théoriquement (S. RODRIGEZ et al 1972).

Les travaux de BIR et al (1963) nous permettent d'exprimer la position énergétique des composantes L_1 et L_2 sous la forme suivante :

$$E(L_1) = E(L) + (\Delta_0 - \frac{1}{2}\Delta_i)P$$

$$E(L_2) = E(L) + (\Delta_0 + \frac{1}{2}\Delta_i)P$$

ou Δ_0 est un coefficient hydrostatique, Δ_i un coefficient de cisaillement qui dépend de la direction de la pression appliquée par rapport aux axes cristallographiques (C_4 = [001] , C_3 = [111] , C_2 = [110]) , E(L) la position de la raie à pression nulle et P l'intensité de la pression uniaxiale appliquée.

Les coefficients Δ_0 et Δ_i sont fonction des constantes de déformation S_{ij} du cristal et des potentiels hydrostatique a' et de cisaillement b' (relatif à C_4) et d' (relatif à C_3) traduisant l'action de la contrainte uniaxiale sur les propriétés électroniques du cristal :

$$\Delta_0 = a' (S_{11} + 2S_{12})$$

$$\Delta_4 = 2b'(S_{11} - S_{12})$$

$$\Delta_3 = \frac{d'}{\sqrt{3}} S_{44}$$

$$\Delta_2 = \frac{1}{2}\sqrt{(\Delta_4^2 + 3\Delta_3^2)}$$

En utilisant les résultats expérimentaux du §A.3.1 et les valeurs S_{ij} de HANSON et al (1972) nous obtenons pour les potentiels de déformations les valeurs suivantes :

$$a' = -(11 \pm 2)10^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$b' = -(3{,}6 \pm 1)10^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$d' = -(10{,}6 \pm 1)10^3 \text{ cm}^{-1}$$

Nous pouvons également vérifier à l'aide de l'expression de Δ_2 en fonction de Δ_3 et Δ_4, le bon accord entre la valeur calculée de Δ_2 (38 cm^{-1}/kB) et la valeur expérimentale de Δ_2(37 cm^{-1}/kB)

Les valeurs des potentiels de déformation pour l'exciton ont été calculées dans la partie III :

$$a = -(8 \pm 1)10^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$b = -(5{,}2 \pm 1)10^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$d = -(13{,}5 \pm 1)10^3 \text{ cm}^{-1}$$

En tenant compte des erreurs expérimentales les potentiels hydrostatiques a et a' sont identiques. Par contre les potentiels de cisaillement b' et d' sont plus faibles (75%) que ceux de l'exciton. Il est probable que ce fait est lié à la localisation du trou autour du site de l'accepteur.

L'ensemble de nos résultats se trouve donc en accord avec l'interprètation de la raie L sous la forme d'une transition $(A^\circ,X)_{\Gamma_6} \longrightarrow A^\circ_{\Gamma_8}$.

La stabilité d'un tel complexe a été étudié par STEBE et MUNSCHY (1980). Le complexe est stable pour toutes les valeurs du rapport de masse σ. A partir des travaux de ces auteurs nous pouvons calculer la valeur de l'énergie de liaison du complexe (A°,X). En prenant les valeurs expérimentales de l'énergie de liaison de l'exciton ($E_X = 500 \text{ cm}^{-1}$) et du rapport de masse $\sigma = 0{,}23$ (IN YU et al 1972) nous trouvons que cette énergie de liaison a pour valeur : $W_{A^\circ,X} \simeq 150 \text{ cm}^{-1}$.

L'énergie de liaison observée expérimentalement est de 330 cm^{-1} bien supérieure à cette valeur. La différence est telle que nous ne pouvons en chercher les causes dans la générescence de la bande de valence Γ_8 ou dans l'incertitude sur la valeur du rapport de masses σ mais dans l'application de théorie de la masse-effective.

Par ailleurs la construction du complexe (A°,X) doit tenir compte de la dégénérescence de la bande de valence, de l'intéraction d'échange électron-trou et du couplage j-j des trous de la bande Γ_8. L'ensemble de ces effets conduisent à l'existence pour un complexe (A°,X) de plusieurs transitions. Généralement la structure fine du complexe (A°,X) est due principalement à l'énergie d'échange à courte portée et elle se traduit dans le couplage j-j par trois états (A°,X) de moment angulaire total (ou de symétrie) :

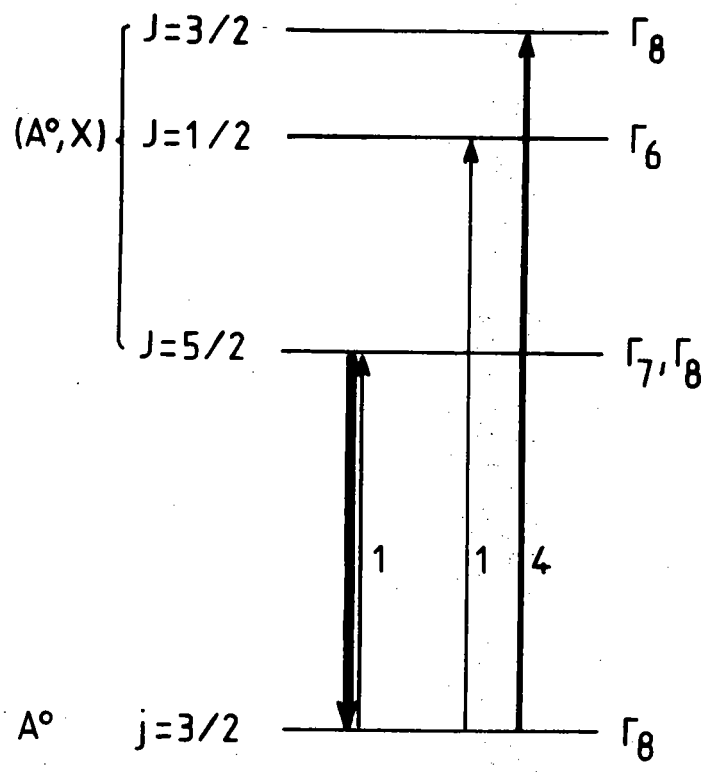


Fig. V.27. - Structure fine des transitions (A°,X) ⟶ A° d'après STEBE et MUNSCHY (1981).

$$J = \frac{5}{2}(\Gamma_7 + \Gamma_8) \quad ; \quad J = \frac{3}{2}(\Gamma_8) \quad ; \quad J = \frac{1}{2}(\Gamma_6)$$

dont les probabilités de transition sont respectivement 1, 4, 1. (voir fig.IV.22 ou V.27). L'ordre énergétique des états dépend avant tout de la nature des impuretés (T.N. MORGAN (1974) et D.C. HERBERT (1977)). En particulier il a été montré expérimentalement que dans le cas où l'énergie de liaison du complexe (A°,X) est nettement supérieure à celle calculée à partir de la théorie de la masse effective, l'état $(A°,X)_{J=1/2}$ est le moins énergétique et donne donc seul naissance à une transition radiative en luminescence par thermalisation (WHITE, DEAN et DAY 1976). Ce cas correspond à celui des accepteurs neutres profonds dont un bon exemple est Sn° : GaAs (SCHAIRER et al (1976)).

L'ensemble de nos résultats montre donc que pour le centre accepteur-neutre A_o à l'origine de la raie de luminescence L(24346 cm^{-1}), l'état fondamental J = 1/2(Γ_6) du complexe accepteur neutre-exciton (A°,X) est de plus basse énergie. Ce fait suggère que le centre accepteur neutre A° est du type profond.

1.2. La raie L' - 24239 cm^{-1} - Les états de surface

Nous avons relaté plus haut que cette raie était absente des spectres de luminescence des faces clivés directement dans le bain d'hélium liquide. Pour ces échantillons nous avons par contre observé son apparition lorsque les échantillons sont réchauffés et manipulés à l'air. En outre tous les échantillons clivés à l'air présentent cette raie de luminescence.

En absorption, la raie L' se détache sur la transparence du cristal comme une raie fine et peu intense même dans le cas d'échantillon très épais (e ≃ 2 mm) (fig.V.1) Ces observations suggèrent que l'origine de la raie est la décomposition radiative d'un exciton lié à une impureté.

Cette impureté pourrait être l'oxygène (ou l'azote) absorbé en surface à la suite du départ de l'iode selon le mécanisme que nous avons évoqué ci-dessus. En effet il provoque la formation d'ion cuivrique

à la surface de l'échantillon lesquels peuvent provoquer l'absorption d'oxygène.

Les spectres ZEEMAN obtenus en absorption et en émission (fig.V.19) s'interprètent à l'aide du même nomograme (fig.V.25) que celui de la raie L - 24346 cm^{-1}.

Or ce schéma est valable pour une transition $(A^{\circ},X) \longrightarrow A^{\circ}$ aussi nous interprèterons la raie de luminescence L' comme la décomposition radiative d'un exciton lié à un centre accepteur neutre.

L'énergie de liaison est de l'ordre de 430 cm^{-1}, supérieure à celle constatée pour la raie L. Aussi, pour les mêmes raisons que précédemment nous pensons que les centres accepteurs neutres A°, liés à des états de surface dus à la présence d'ion cuivrique Cu^{++}, sont du type profond.

1.3. La raie 24536 cm^{-1} - les centres "peu profonds" dus à des impuretés accidentelles

L'énergie de liaison de la raie 24536 cm^{-1}, soit 136 cm^{-1}, est très proche de l'énergie de liaison calculée à partir des travaux de STEBE et MUNSCHY (1980), soit $W_{(A^{\circ},X)} \sim 150$ cm^{-1} dans le cadre de l'approximation de la masse effective.

Dans l'hypothèse de la décomposition radiative d'un tel complexe nous avons vu que la dégénérescence de l'état lié (A°,X) conduit à l'existence de trois états de moment angulaire total $J = 5/2$, $J = 3/2$, $J = 1/2$ dont les probabilités de transitions vers l'état non lié A° sont respectivement 1, 4, 1. Les séparations énergétiques sont de 10 cm^{-1} pour les états (5/2, 1/2) et de 5 cm^{-1} pour les états (3/2, 1/2)(fig.V.27)(STEBE et MUNSCHY (1981)).

Expérimentalement nous observons en luminescence un effet de thermalisation entre les raies 24536 cm^{-1} et 24546 cm^{-1} . A 1,5 K l'intensité de 24546 cm^{-1} est très faible et devient comparable à celle de la raie 24536 cm^{-1} à 10K (fig.V.22). Ce comportement est en bon accord avec celui que nous pouvons prévoir pour les transitions radiatives correspondant à la décomposition des états $J = 5/2$ et $J = 1/2$

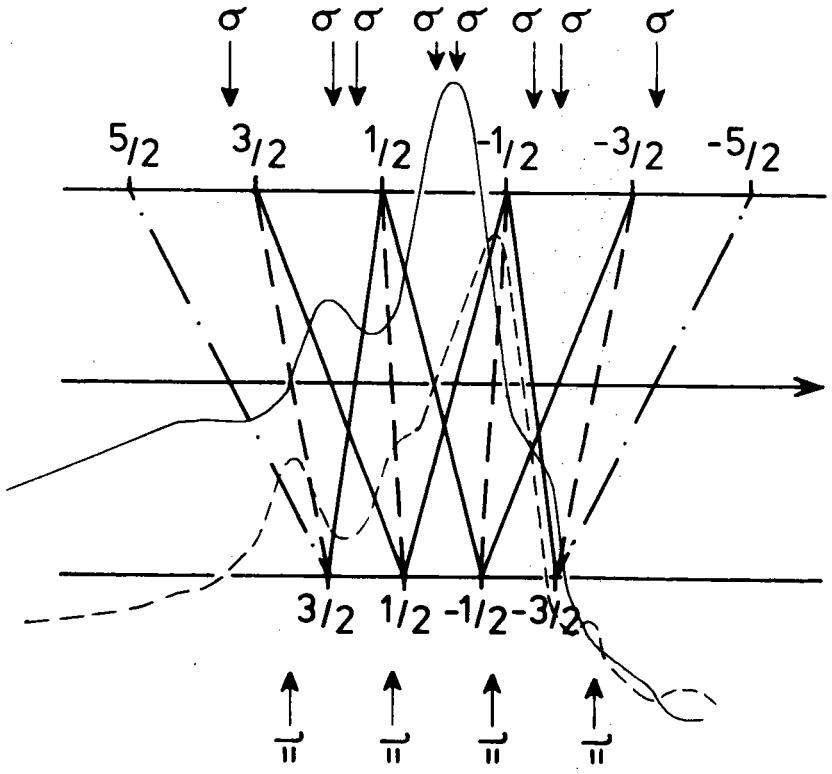


Fig. V.28. - Nomograme de la transition $A^{\circ},X)_{J = 5/2} \longrightarrow A^{\circ}_{J = 3/2}$.
Le spectre ZEEMAN de la raie 24536 cm^{-1} en polarisation π et σ est représenté en surimpression.

de l'exciton lié à un centre accepteur neutre. De plus la séparation énergétique des raies est égale à celle que nous pouvons prévoir.

Le spectre ZEEMAN de la raie 24536 cm^{-1} comporte 4 raies de polarisation π (fig.V.22) qui ne peuvent se comprendre que par des transitions mettant en jeu les états de moment angulaire total J = 5/2 et 3/2 du complexe (A°,X). Or l'état J = 5/2 de (A°,X) est toujours moins énergétique que l'état J = 3/2. Le spectre ZEEMAN de la raie 24536 cm^{-1} confirme que la raie est due à une transition $(A°,X)_{5/2} \longrightarrow A°_{3/2}$. Le nomograme de la fig.V.28 nous conduit aux facteurs g suivant :

$$g\left[(A°,X)_{5/2}\right] = 0,64$$

$$g\left[(A°)_{3/2}\right] = -0,42$$

Nous remarquons que $g\left[(A°)_{3/2}\right]$ est en bon accord avec le facteur de LANDE du trou que nous avons déterminé dans la partie III soit $g_t \sim 2K = -0,38$ (SUGA et al 1980). Le nomograme de la fig.V.27 explique également le fait que nous n'observons pas toutes les composantes de polarisation σ. En effet la résolution expérimentale ne permet pas de séparer les composantes σ voisines, ce qui explique les 3 raiès ZEEMAN observées en polarisation σ.

Malgré la faible intensité de la raie 24546 cm^{-1} nous avons pu déceler une décomposition ZEEMAN de cette raie en 2 composantes de polarisation π et une composante de polarisation σ occupant la position énergétique de la raie à champ nul. Le fait que nous n'observons que 2 composantes π nous amène à interpréter la raie comme la décomposition radiative de l'état J = 1/2 du complexe excitonique (A°,X). L'absence de certaine des composantes σ du spectre ZEEMAN peut être attribué aux difficultés expérimentales de repérage et d'observation dans le cas de cette raie de très faible intensité.

En conclusion l'ensemble des résultats expérimentaux confirme l'interprètation de la raie 24536 cm^{-1} comme étant due à la décomposition radiative de l'état J = 5/2 de symétrie $\Gamma_7 + \Gamma_8$ du complexe exciton-

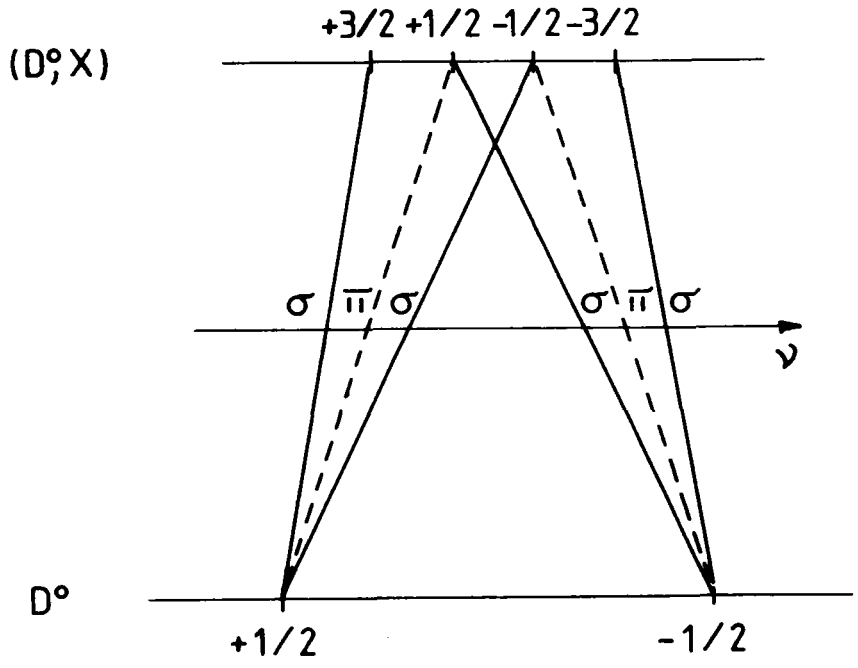


Fig. V.29. - Nomograme de la transition (D°,X) ⟶ D°.
Cas de la raie 24572 cm^{-1}.

accepteur neutre (A°,X) et conduit à penser que la raie de très faible intensité 24546 cm^{-1} correspond à l'état J = 1/2 de symétrie Γ_6 du même complexe. L'étagement énergétique des états dégénérés du complexe excitonique (A°,X) correspondant alors au schéma de STEBE et MUNSCHY (1981).

2. Les excitons piégés par des centres donneurs. La raie 24572 cm^{-1}

La raie 24572 cm^{-1} est une raie fine, peu intense, non correlée à la raie voisine 24536 cm^{-1}.

Son spectre ZEEMAN est constitué de deux raies de polarisation π d'intensité comparable encadrant deux raies de polarisation σ dont les intensités sont également comparables et d'une raie de polarisation σ située du côté des faibles énergies d'intensité très faible. La thermalisation ne fait apparaître aucune raie supplémentaire (fig.V.22). A partir de ces résultats et de l'évolution des raies ZEEMAN en fonction de l'intensité du champ magnétique nous trouvons les facteurs de LANDE 0,80 et -0,15 en accord avec le nomograme de la fig.V.29.

Cette décomposition ZEEMAN coïncide avec celle d'une transition (D°,X) ⟶ D°. Toutefois les facteurs g devraient alors être ceux de l'électron et du trou que nous avons mesurés à partir du spectre magnéto-optique de l'exciton. Or les valeurs obtenues sont très différentes.

Cependant l'énergie de liaison du complexe excitonique (D°,X) calculée dans l'hypothèse de la théorie de la masse effective est de 62 cm^{-1} d'après STEBE et MUNSCHY (1980) en bon accord avec la position énergétique de la raie. Par ailleurs, l'étude du spectre d'émission et d'absorption des couches minces confirme l'interprètation de la raie 24572 cm^{-1} comme une transition (D°,X) ⟶ D°.

3. Les répliques des raies L et L'. Processus d'absorption de phonons optiques longitudinaux (LO) par le réseau

3.1. Les répliques des raies L et L'

A partir des raies L et L', nous observons, uniquement en luminescence un ensemble de raies équidistantes :

$L - n\,LO \quad (n = 1,2) : 24194\ cm^{-1}\ ,\ 24046\ cm^{-1}$

$L' - 1\,LO : 24088\ cm^{-1}$

La séparation énergétique est de 148 cm^{-1} égale à la valeur du phonon optique longitudinal mesurée par PREVOST et al (1972).

En outre, l'intensité des raies successives L - n LO décroit suivant une loi de POISSON :

$$I_n \propto \frac{S^n}{n!}$$

ou S représente le paramètre de couplage entre le réseau et le complexe excitonique et n le rang de la réplique. Nos résultats expérimentaux conduisent à un facteur de couplage S = 0,15 valable également pour L' - 1 LO.

Les raies observées répondent donc bien aux caractéristiques de répliques avec phonons optiques longitudinaux absorbés par le réseau des raies de luminescence L et L'. Notons que la valeur du paramètre de couplage S est la même que celle déterminée par WILLMANN et al (1973) à propos de la luminescence C due à l'exciton lié à un centre accepteur neutre dans les cristaux de Ga As : Cu.

3.2. Structure des répliques L et L'

Chaque réplique des raies L et L' est accompagnée du côté des grandes énergies d'une émission. L'écart énergétique est constant et de 8 cm^{-1} (fig.V.4). Les raies L - n LO s'accompagnent en outre d'une

émission du côté des faibles énergies à environ 7 cm^{-1}. Le rapport des intensités entre les raies L - n LO (L' - 1 LO) et leurs "satellites" de grande énergie est constant, sa valeur étant environ 2,2.

L'action d'une pression uniaxiale sur la raie L - 1 LO et sa structure 24202 cm^{-1} conduit au même nombre de composantes et au même déplacement énergétique que ceux constatés à propos de la raie L (fig.V.13). Ce résultat est en accord avec l'interprètation précédente de la raie L - 1 LO. Par contre le rapport des intensités des composantes de polarisation σ est $I(\sigma_2)/I(\sigma_1) = 3$ et non l'unité comme pour la raie L (fig.V.14). Il est celui que nous attendions pour la raie L sachant qu'elle correspond à une transition $(A^\circ,X)_{\Gamma_6} \longrightarrow A^\circ_{\Gamma_8}$. Nous pouvons penser que le couplage de la transition avec les phonons optiques longitudinaux absorbés par le réseau est responsable des intensités relatives des composantes piezo-optiques de la transition $(A^\circ,X) \longrightarrow A^\circ$.

Sous l'action d'un champ magnétique (fig.V.20 et V.21), dans des conditions de résolution identiques, nous remarquons une grande similitude de comportement entre la raie L et la raie L - 1 LO et de même entre la raie L - 1 LO et sa structure 24202 cm^{-1}.

En outre la raie de faible énergie 24187 cm^{-1} a un comportement magnétique identique à celui du satellite R_1 de la raie L, aussi nous la considérons comme la réplique de la raie magnéto-sensible H_L avec absorption d'un phonon optique longitudinal par le réseau.

Du point de vue des intensités relatives des composantes de polarisation σ, nous remarquons que dans le spectre FARADAY c'est la composante de grande énergie aussi bien de L - 1 LO que de 24202 cm^{-1} qui est la plus intense alors que dans le spectre VOIGT cette composante est de très faible intensité.

L'ensemble de ces résultats suggère que la raie 24202 cm^{-1} accompagnant la réplique à 1 phonon (24194 cm^{-1}) de la raie L correspond à un état excité de la transition $(A^\circ,X) \longrightarrow A^\circ$ normalement interdit, par exemple par thermalisation. Nous savons que le centre accepteur est du type profond. Dans ce cas l'état le plus stable du complexe (A°,X) correspond au couplage J = 0 des trous.

Il reste que les états J = 5/2 ($\Gamma_7 + \Gamma_8$) et J = 3/2 (Γ_8) du complexe (A°,X) sont également possible mais interdits par thermalisation. Ces états sont faiblement peuplés et nous pouvons envisager que leur décomposition radiative se fait préférentiellement avec la participation de phonons optiques longitudinaux. Nous pouvons interpréter la raie 24202 cm^{-1} comme étant due à un tel mécanisme.

Cependant dans un tel cas les comportements piézo-optique et magnéto-optique de la raie 24202 cm^{-1} devraient être plus complexes. En outre, il n'apparaît aucune raie nouvelle par thermalisation du côté des faibles énergies de la raie L.

4. Les raies R_1 et R_2. Effet magnéto-optique : la raie H_L

4.1. Considérations générales

Aux très basses températures, le spectre d'émission montre au voisinage de la raie L deux raies larges et assymétriques R_1 = 24337 cm^{-1} et R_2 = 24323 cm^{-1}. Ces raies n'apparaîssent pas en absorption.

Le spectre différentiel $\Delta I/\Delta\lambda$ montre en outre une sous structure de la raie R_1 dont les nombres d'onde sont 24335, 24337, et 24339 cm^{-1} (fig.V.3). Elle peut se comprendre comme une raie fine de très faible intensité et de nombre d'onde 24337 cm^{-1} se détachant sur la raie large R_1.

Les échantillons "désiodés" présentent les luminescences R_1 et R_2 alors que la raie L est absente ce qui semble exclure tout lien entre ces émissions et le centre responsable de l'émission L. Par contre les échantillons iodés présentent une raie supplémentaire du même type de nombre d'onde 24310 cm^{-1} (R_3).

Lorsque la température est supérieure à 50K les raies R_1 et R_2 ne sont plus résolues et la luminescence disparait à partir de 130K. Cette luminescence est accompagnée de répliques dues à l'absorption de phonons optiques longitudinaux par le réseau (voir en particulier le spectre de luminescence à 80K - fig.V.8).

Une raie de même position spectrale que R_2 a déjà été observée et interprétée dans les spectres sous forte densité d'excitation à 8K par IN YU et al (1972). Elle est due à l'annihilation par collision de deux excitons dans leur état fondamental (1S) avec création d'un exciton dans l'état excité 2S. Ce mécanisme suppose que les excitons possèdent une énergie cinétique et par conséquent la raie d'émission sera large et assymétrique. En outre en absorption il existe un couplage entre les excitons et les phonons optiques longitudinaux se manifestant en particulier par des raies équidistantes de la raie excitonique 2S du côté des grandes énergies. Une conséquence en sera l'existence de répliques de plus faible énergie de la raie de luminescence traduisant la collision exciton-exciton. Enfin la stabilité thermique d'une telle luminescence sera comparable à celle de l'exciton 2S qui disparait des spectres de réflexion et d'absorption pour une température supérieure à 130K.

Nous pouvons donc penser que la luminescence R_1 et R_2 peut être due au mécanisme suggéré par IN YU et al (1972) de par sa position énergétique, sa stabilité thermique et les répliques à phonons observées. Par contre ce mécanisme s'explique difficilement dans le cas des faibles densités d'excitation où nous observons encore la luminescence R_1 et R_2.

4.2. Action d'une contrainte uniaxiale sur R_1 et R_2

Nous constatons que le comportement de R_1 et R_2 est identique à celui de la raie L pour ce qui est du déplacement des composantes du spectre piezo-optique en fonction de l'intensité de la contrainte uniaxiale. Cependant, contrairement à la composante de grande énergie de L, celle de R_2 apparaît aussi bien dans les spectres polarisés perpendiculairement que parallèlement à la contrainte.

Dans l'hypothèse du mécanisme de IN YU et al (1972) nous devons avoir pour la luminescence correspondante un comportement analogue, en première approximation, à celui de l'exciton 2S avec inversion de la position des composantes. Le caractère π et σ de la composante de grande énergie de R_2 est en accord avec ces prévisions. Cependant

la séparation énergétique des composantes du spectre piezo-optique de R_2 est différent de celle de la raie 2S. L'étude du comportement de R_1 et R_2 sous l'action d'une contrainte uniaxiale ne permet donc pas de conclure quant à l'origine de ces raies.

4.3. Action du champ magnétique

La largeur de la raie R_2 ne permet pas une étude fine de l'effet magnétique. Nous remarquons simplement que la composante de polarisation σ^+ en configuration de FARADAY semble favorisée.

Pour R_1 l'action du champ magnétique est dominé par l'apparition de raies magnéto-sensibles correspondant à champ nul à la raie 24337 cm^{-1} et dont les intensités sont proportionnelles au carré de l'intensité du champ magnétique appliqué.

Ce dernier point indique que la transition de nombre d'onde 24337 cm^{-1} (notation H_L) est normalement interdite à champ nul.

Dans l'hypothèse de création d'un exciton 2s à partir de la collision de deux excitons dans leur état fondamental un tel comportement magnétique est plausible s'il correspond à la création d'un exciton de moment total J = 2. Mais un tel exciton se manifeste également par des états sensibles aux contraintes que nous n'avons pas observées.

En outre, en l'absence de la raie L (échantillon - I_2), les raies magnéto-sensibles ne sont pas observées. Ce point indique qu'il existe une relation certaine entre la raie L correspondant à l'annihilation du complexe excitonique (A°,X) et la raie H_L.

4.4. Conclusion

Nous pensons que les raies d'émission R_1 et R_2 sont dues à un mécanisme ne mettant pas en jeu le complexe excitonique (A°,X) : le mécanisme est probablement du type suggéré par IN YU et al (1972). Par contre la raie magnéto-sensible H_L est correlée au complexe excitonique (A°,X). Une étude plus appronfondie du comportement de H_L est nécessaire pour comprendre le mécanisme responsable de cette émission.

5. L'émission et l'absorption des couches minces. Influence de la contrainte du support en silice fondue

5.1. Cas des luminescences L et L' - Absorption correspondante

Nous avons vu dans la partie III que le spectre d'absorption de l'exciton Γ_8 pouvait s'interpréter à partir de la contrainte induite dans la couche mince par la différence de coefficients de dilatation entre le support (silice fondue) et le substrat.

Le formalisme traduisant cette action est valable pour décrire l'action d'une contrainte sur les transitions $(A°,X) \longrightarrow A°$. Aussi les raies de luminescences L et L' doivent comporter pour la face de contact de l'échantillon avec le support en silice deux composantes correspondant aux transitions de polarisation perpendiculaire à la direction de la contrainte suivant les équations :

$$E(L_1) = E(L) + (-2\Delta_0' - \frac{1}{2}\Delta_3')P$$

$$E(L_2) = E(L) + (-2\Delta_0' + \frac{1}{2}\Delta_3')P$$

A propos du spectre excitonique nous avons conclu à une pression équivallente de 1,6 kB ce qui conduit avec les valeurs numériques déduites du spectre piézo-optique de la raie L à une position énergétique des composantes $L_1(L_1')$ et $L_2(L_2')$ par rapport à la position énergétique à pression nulle L(L') respectivement de -62 cm^{-1} et -9 cm^{-1}.

Ce résultat est en bon accord avec les résultats expérimentaux de la fig.V.5b. pour L et L' et confirme donc notre interprétation de L' comme une transition $(A°,X) \longrightarrow A°$ du même type que pour L.

En outre la dégénérescence du niveau A° étant levée par l'action de la pression nous pouvons prévoir qu'en absorption seul l'état énergétique le plus bas sera peuplé. Aussi nous n'observons en absorption que la raie correspondant à la luminescence L_2 (NIKITINE et al 1966).

Enfin pour des couches minces épaisses (e > 5 µm), nous avons pu montrer que la face libre présente un spectre comparable à celui du monocristal à P = 0. Nous supposons que l'action mécanique de la contrainte

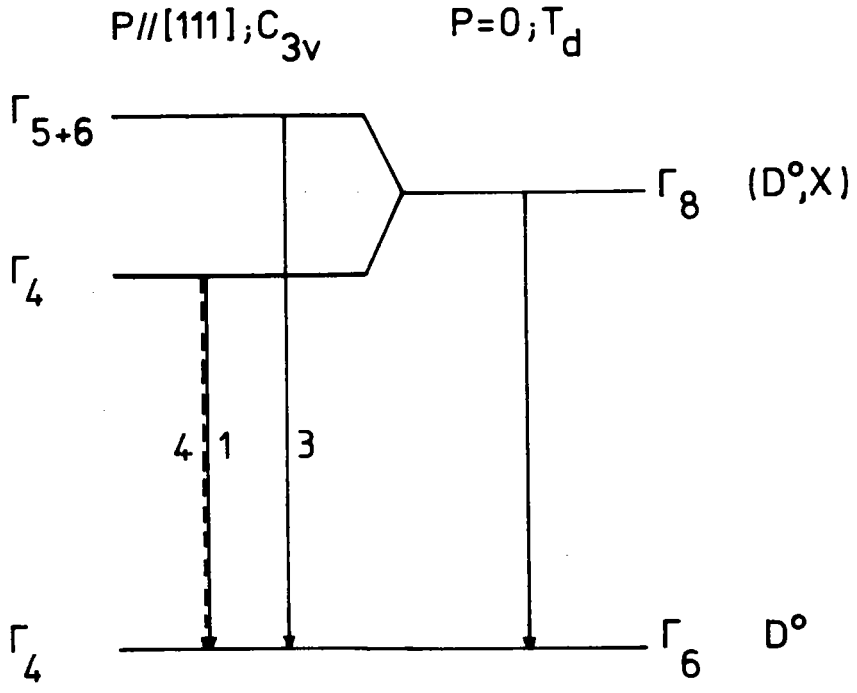


Fig. V.30. - Schéma de l'action d'une contrainte uniaxiale sur une transition (D°,X) ⟶ D° (les intensités reportées sont théoriques).

due au support de silice fondue est limitée dans l'épaisseur de la couche mince. Une cause peut en être l'empilement en épaisseur de cristallites. Cette constation présente un intérêt pour l'analyse de l'action d'une contrainte mécanique sur les raies 24572 cm^{-1} (D°,X) et 24536 cm^{-1} $(A^\circ,X)_{J=5/2}$.

5.2. Cas des raies 24572 cm^{-1} et 24536 cm^{-1}

Les faces libres des couches minces épaisses montrent deux raies 24576 cm^{-1} et 24546 cm^{-1} dont les caractéristiques sont identiques aux raies 24572 cm^{-1} et 24536 cm^{-1} des monocristaux. La raie 24576 cm^{-1} est la plus intense contrairement au cas des monocristaux.

Le léger désaccord en nombres d'onde pouvant être le résultat de la structure des couches minces, nous pouvons penser qu'il s'agit là des mêmes transitions.

Dans le cas des faces de contact nous observons une raie intense 24552 cm^{-1} accompagnée d'une raie très faible 24576 cm^{-1}. La raie 24576 cm^{-1} s'observe également (et elle seulement) dans le spectre d'absorption d'échantillons d'une épaisseur de l'ordre de 1 µm. En supposant que ces deux raies sont les composantes sous l'action d'une contrainte de la transition de nombre d'onde 24576 cm^{-1}, une interprétation plausible est celle d'une transition $(D^\circ,X) \longrightarrow D^\circ$.

En effet une contrainte lève la dégénérescence de l'état du complexe excitonique (D°,X) suivant le schéma de la fig.V.30. Aux très basses températures seule la transition de plus faible énergie sera observée pour des raisons de thermalisation alors qu'en absorption c'est la transition de plus grande énergie qui sera la plus intense de par les règles de sélection. Ces prévisions cadrent bien avec nos observations expérimentales et nous permettent de conclure que la transition 24572 cm^{-1} est probablement due à la décomposition du complexe excitonique (D°,X).

ν (cm^{-1})	NOT.	INTERPRETATION
24572		$(D^\circ,X) \longleftrightarrow D^\circ$
24546 24536		$J=1/2$ $J=5/2$ $(A^\circ,X) \longleftrightarrow A^\circ$
24346	L	I_2 ; $(A^\circ,X)_{J=1/2} \longleftrightarrow A^\circ$
24202 24194 24055 24046	 L - 1LO L - 2LO	$J=3/2$ répliques à $J=1/2$ n-phonons de la transition L $(A^\circ,X) \xrightarrow{-n\times148cm^{-1}} A^\circ$
24239	L'	$(A^\circ,X)_{J=1/2} \longleftrightarrow A^\circ$
24094 24088	 L'- 1LO	$J=3/2$ réplique à $J=1/2$ 1-phonon de L'
24337 24323	R_1 R_2	collision exciton - exciton
24337	H_L	état interdit de L
24187 24039		répliques à n-phonons de H_L ; R_1

- Tableau V.2. -

Principales raies de luminescence de CuI et leur interprétation.

C. CONCLUSION

Nous résumons dans le tableau V.2 les interprétations des raies principales de luminescence de l'iodure de cuivre.

Nous avons montré que le monocristal de CuI présente un défaut de stoechiométrie sous la forme d'un excès d'iode. Ce "dopage" se manifeste par l'existence d'un centre accepteur neutre profond.

Les échange d'iode entre le cristal et le milieu environnant conduisent à des défauts de surface (raie L') qui sont probablement à l'origine des propriétés de conductibilité électrique de CuI.

Bibliographie - PARTIE V

1. - G.L. BIR, E.I. BUTIKOV et G.E. PIKUS
J. Phys. Chem. Solids 24, 1467,(1963).

2. - Madame CROCHON-ROTH
Thèse 3e cycle 1968 - Université de STRASBOURG.

3. - T. GOTO, T. TAKAHASHI et M. UETA
J. Phys. Soc. Japan 24, 314,(1968).

4. - R.C. HANSON, J.R. HALLBERG et C. SCHWAB
Appl. Phys. Lett. 21, 490,(1972).

5. - D.C. HERBERT
J. Phys. C 10, 3327,(1977).

6. - C. IN YU, T. GOTO et M. UETA
a) J. Phys. Soc. Japan 32, 1671,(1972)
b) J. Phys. Soc. Japan 34, 693,(1972).

7. - T.N. MORGAN
Proc. 12th Intern. Conf. on Physics of Semiconductors
STUTTGART, 391,(1974).

8. - S. NIKITINE, Melle D. ROTH et M. CERTIER
J. Phys. (Paris) 27, 329,(1966).

9. - G.E. PIKUS et G.L. BIR
Sov. Phys. Solid State 1, 1502,(1959).

10. - B. PREVOST, C. CARABATOS et M. LEROY
C.R. Acad. Sciences (Paris) 274, 707,(1972).

11. - S. RODRIGEZ, P. FISHER et F. BARRA
Phys. Rev. B 5, 2219,(1972)

B.U. METZ

12. - T. SAUDER et M. CERTIER
a) Phys. Lett. 100 A, 264,(1984).
b) Phys. Lett. 101 A, 55,(1984).

13. - W. SCHAIRER, D. BIMBERG, W. KOTTLER, K. CHO et M. SCHMIDT
Phys. Rev. B 13, 3452,(1976).

14. - B. STEBE et G. MUNSCHY
a) Solid Stat. Commun. 35, 557,(1980).
b) Solid Stat. Commun. 40, 663,(1981).

15. - S. SUGA, K CHO, Y. NIJI, J.C. MERLE et T. SAUDER
Phys. Rev. B 22, 4931,(1980).

16. - A.M. WHITE
J. Phys. C 6, 1971,(1973).

17. - A.M. WHITE, P.J. DEAN et B DAY
J. Phys. C 7, 1400,(1974).

18. - F. WILLMANN, D. BIMBERG et M. BLÄTTE
Phys. Rev. B 7, 2473,(1973).

PARTIE VI

Conclusion et comparaison CuCl - CuI

Nos recherches sur les propriétés optiques, magnéto et piézo-optiques de CuCl et CuI avaient un double but :

- au plan fondamental, une meilleure connaissance de la structure électronique des excitons libres et des excitons piégés par des impuretés ou liés à des porteurs de charge libres (électron, trou).

- au plan appliqué, une caractérisation des cristaux en liaison avec leur cristallogénèse.

Le choix de CuCl et de CuI venait de l'intérêt présenté, à priori, par deux semiconducteurs ioniques à grand gap de la même famille I - VII mais se différenciant par leur degré d'ionicité, la valeur du couplage spin-orbite (λ) par rapport à l'énergie de liaison excitonique (E_X) et plus particulièrement par l'inversion de leur deux dernières bandes de valence Γ_7 et Γ_8 à $\vec{K} = 0$.

En pratique les raies de complexes excitoniques sont des raies de très faible intensité par rapport aux raies excitoniques (rapport $\sim 10^{-3}$), étroites (de l'ordre du cm^{-1}) dont les séparations ZEEMAN dans des champs magnétiques conventionnels sont généralement faibles. Aussi, nous avons dû mettre au point un dispositif permettant d'étudier avec une très haute résolution (dispersion 1 Å /mm); l'absorption, la réflexion, l'émission aux très basses tempérautres (1,5 K -200 K) d'échantillons placés dans des champs magnétiques forts et continus (5 teslas). Parallèlement nous avons développé des techniques d'analyse des spectres par modulation de la polarisation et de la longueur d'onde.

Au niveau des échantillons les halogénures de cuivre sont disponibles à l'état massif avec un degré de pureté de $< 10^{-5}$ ppm. Toutefois ils contiennent toujours de nombreuses impuretés résiduelles ou de structure en concentration variable d'un échantillon à l'autre suite à des variations mineures de certains paramètres de leur élaboration (température, pression, concentration de fondant, etc...). C'est pourquoi nous avons réalisé

non seulement les montages de cristallogénèse par fusion de zone et évaporation sous vide mais nous avons également développé le traitement thermique des échantillons (cas de CuCl) après leur élaboration afin d'obtenir des spectres reproductibles et pouvoir correler certaines raies avec un type de traitement. En outre le contrôle de CuI a nécessité la maîtrise du dosage de l'iode absorbé ou dégazé par l'échantillon.

Dans l'étude des propriétés intrinsèques notre effort a porté sur la raie Z_{12} de CuI et la raie ν_2 de CuCl. La raie Z_{12} est la raie excitonique fondamentale de CuI et correspond à un exciton issu de la combinaison d'un électron 2 fois dégénéré Γ_6 et d'un trou 4 fois dégénéré Γ_8 , soit donc une dégénérescence totale de 8. Nous avons étudié les modifications de l'anomalie de réflexion correspondant à Z_{12} sous l'effet du champ magnétique et de pression uniaxiale. L'interprétation des résultats expérimentaux à partir du formalisme de CHO nous a permis de dégager la valeur de l'énergie d'échange électron-trou, les facteurs g de l'électron et du trou et les potentiels de déformation des bandes de valence et de conduction. Ce dernier point nous a également permis de quantifier l'effet des déformations induites dans les couches minces par leur support en silice fondue.

La raie ν_2 qui est une des raies caractéristiques des spectres d'absorption et d'émission de CuCl présente en outre la particularité d'être également observée dans les spectres d'émission aux hautes densités d'excitation. Nous avons montré, à partir de la forme de la raie, de la variation de son intensité en fonction de la température et de sa décomposition ZEEMAN (4 composantes) que la raie ν_2 était due à la formation d'un nouveau complexe à trois particules : l'ion excitonique X_2^+ . La transition a lieu entre des états de trous libres Γ_7 et l'état fondamental du complexe excitonique X_2^+, Γ_6.

L'étude des propriétés extrinsèques est dominée par le problème de la non stoechiométrie. Les cristaux et l'existence de polluants accidentels ou non.

Dans CuCl le développement des traitements thermiques a permis de mettre en évidence :

- des centres accepteurs neutres A° dus à des défauts de cuivre et responsables des raies ν_2^1, ν_2'; 24715 cm^{-1} manifestation de la transition $(A^\circ, X) \longrightarrow A^\circ$.

- des centres donneurs neutres D° dus à l'absorption d'azote gazeux et responsables du groupe de raies ν_3

- des paires donneur neutre, accepteur ionisées par recuit des échantillons sous une atmosphère d'azote gazeux entraînant l'apparition d'un spectre de raies fines au voisinage de la raie ν_3.

L'étude des effets du champ magnétique nous a permis de montrer plus particulièrement la participation de trous de la bande de valence Γ_8 à la formation des centres accepteurs neutres en raison de la faible séparation spin-orbite dans le cas de CuCl.

Dans CuI le spectre de luminescence est profondément modifié par la tension de vapeur d'iode en contact avec l'échantillon. L'étude de l'absorption ou du dégazage d'iode par l'échantillon en fonction des conditions de pression et température nous a permis de préciser le mécanisme à l'origine de la raie L (24346 cm^{-1}). L'absorption d'iode crée en volume des défauts de cuivre se comportant en centres accepteurs neutres A° et en surface l'apparition d'ion cuivrique Cu^{++}.

L'étude exhaustive des effets du champ magnétique et de contraintes uniaxiales (pression) montre que la raie principale L est due à la formation de complexes excitoniques par piègeage d'excitons par ces centres A°. En outre nous avons montré que des centres accepteurs neutres A° d'origine inconnue sont responsables des raies 24536 cm^{-1} et 24546 cm^{-1} et que la raie L' (24240 cm^{-1}) trouve son origine dans un défaut de surface donnant également naissance à des centres accepteurs neutres A°.

L'identification des complexes excitoniques est interessante par la comparaison qu'elle permet avec les théories traitant de ces entités.

Ainsi les ions excitoniques X_2^+ sont uniquement observés dans CuCl. Or les calculs de l'énergie de liaison de X_2^+ effectués dans l'approximation de la masse effective par des méthodes de type atomique ou moléculaire non adiabatique et en négligeant les effets d'échange électron-trou montrent que ces complexes sont stables quelque soit le rapport des masses de l'électron et du trou σ. Toutefois, si les énergies de

022 027615 3

liaison obtenues sont les plus importantes dans les halogénures de cuivre, elles n'en demeurent pas moins faibles, et significatives que dans CuCl (environ -230 cm^{-1}). La prise en compte de la contribution répulsive de l'interaction d'échange dans la théorie ne modifie pas ces conclusions dans le cas de CuCl mais peut expliquer la non observation de X_2^+ dans CuI (énergie de liaison d'environ -40 cm^{-1}).

Les calculs de l'énergie de liaison avec des impuretés neutres (D° ou A°) effectués dans un modèle simple à deux bandes non dégénérées montrent que les liaisons sont stables quel que soit le rapport des masses σ. Toutefois la structure fine du complexe, plus particulièrement dans le cas d'une liaison de l'exciton à un centre accepteur neutre A°, se traduisant par l'observation de plusieurs raies (ex : ν_2^1, $\nu_2'^1$ dans CuCl et 24536 cm^{-1} - 24546 cm^{-1} dans CuI), dépend de la structure du cristal (en particulier la dégénérescence de la bande de valence) et de l'interaction électron-trou.

Dans le cas de matériaux à couplage spin-orbite positif comme CuI, l'interaction d'échange lève la dégénérescence de l'état fondamental et nous observons 3 états (de moment total J = 5/2 , 3/2, 1/2) dont l'étagement est fonction de la nature de l'impureté. Ainsi dans CuI nous observons pour le complexe (A°,X) une structure fine différente pour les raies L et 24536 cm^{-1}. Plus particulièrement le spectre ZEEMAN a permis de montrer que la raie 24536 cm^{-1} correspond à une transition du type $(A^\circ,X)_{5/2} \longrightarrow A_{\circ\ 3/2}$ et la thermalisation que, probablement, la raie 24346 cm^{-1} correspond à la transition $(A^\circ,X)_{1/2} \longrightarrow A^\circ_{3/2}$, alors que dans le cas de la raie L le spectre ZEEMAN et le spectre piezo-optique montrent qu'il s'agit d'une transition $(A^\circ,X)_{1/2} \longrightarrow A^\circ_{3/2}$. Ce dernier résultat semble indiquer que l'accepteur neutre A° ne peut plus être traité dans l'approximative de la masse effective dans le cas de la raie L.

Enfin le spectre ZEEMAN de la raie ν_2^1 de CuCl (4 raies de polarisation π) montre à l'évidence qu'elle correspond à une transition $(A^\circ,X)_{5/2} \longrightarrow A^\circ_{3/2}$, c'est à dire la participation de trous de la bande de valence Γ_8 malgré le couplage spin-orbite négatif dans ce cas. Cette interprétation se trouve confirmée par l'étude comparative des intensités des raies ν_2 (X_2^+) et ν_2^1 (A°,X) des spectres d'absorption d'échantillons recuits de CuCl.