HAL
open science

Contribution à l'étude des spectres de réflexion et de piézoréflexion de l'iodure cuivreux cui et des halogenures mixtes de plomb Pb Cl2x Br2(1-x)(0

Hassane Erguig

To cite this version:

Hassane Erguig. Contribution à l'étude des spectres de réflexion et de piézoréflexion de l'iodure cuivreux cui et des halogenures mixtes de plomb Pb Cl2x Br2(1-x)(0

HAL Id: tel-01775891

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775891v1

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des Solides - Ecole Supérieure d'Electricité

2 ex

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ
N° inv. 1990051S
Cote S/Mz 90/24
Loc

THESE

présentée par

HASSANE ERGUIG

pour l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ

EN GENIE PHYSIQUE ET MECANIQUE

Contribution à l'étude des spectres de réflexion et de piézoréflexion excitonique de l'iodure cuivreux CuI et des halogénures mixtes de Plomb $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$ $(0 \leq x \leq 1)$.

Soutenue le 6 Juillet 1990

Devant la commission d'examen

MM.	E. KARTHEUSER	Professeur à l'Université de Liège (Rapporteur)
	R. KLEIM	Professeur à l'Université de Metz (Rapporteur)
	G. MORLOT	Professeur à l'Université de Nancy (Rapporteur)
	B. LEPLEY	Professeur à l'Université de Metz
	J. SCHOONMAN	Professeur à l'Université de Delft
Mme	M. LUMBRERAS	Maître de Conférences à l'Université de Metz
M.	M. CERTIER	Professeur à l'Université de Metz (Directeur de thèse)

A la mémoire de mon père

A ma mère

A mes frères et soeurs
Et à tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS

Les recherches décrites dans ce mémoire ont été effectuées sous la direction de Monsieur le Professeur M. CERTIER, Directeur du Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des Solides (C.L.O.E.S.), Laboratoire de l'Université de Metz et de l'Etablissement à Metz de l'Ecole Supérieure d'Electricité.

Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude et de ma reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il m'a conseillé et guidé au cours de ce travail.

Il a su me faire profiter de sa compétence, de son enseignement méthodique et de son expérience professionnelle.

Je remercie vivement Monsieur E. KARTHEUSER, Professeur à l'Université de Liège, Monsieur R. KLEIM, Professeur à l'Université de Metz et Monsieur G. MORLOT, Professeur à l'Université de Nancy d'avoir accepté de juger ce travail et de l'intérêt qu'ils lui ont porté.

Je remercie également Monsieur J. SCHOONMAN, Professeur à l'Université de Delft, Monsieur B. LEPLEY, Professeur et Madame M. LUMBRERAS, Maître de Conférence à l'Université de Metz pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de participer au jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur T. SAUDER, Maître de Conférence à l'Université de Metz à l'origine des études sur les effets de pression dans les halogénures de cuivre pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour les discussions fructueuses que nous avons eues.

Je remercie aussi, Monsieur P. BECKER, Maître de Conférence à l'Université de Metz (C.L.O.E.S.) et Monsieur B. WYNCKE Chargé de recherches à l'Université de Nancy pour leur contribution à l'orientation des échantillons.

Mes remerciements vont aussi à I. BARAT, J.P. KONTZLER et G. TILLY pour leur participation à la réalisation de certains dispositifs expérimentaux.

Je remercie tous mes camarades du C.L.O.E.S. qui ont contribué à l'ambiance amicale et stimulante que j'ai pu y trouver. En particulier que M. SOLTANI et A. AINANE trouvent ici le témoignage d'amitié et de sympathie qui leur est dû.

Je remercie tout particulièrement, Madame J. ZAYER, secrétaire du C.L.O.E.S. et Monsieur J.C. PETIT technicien pour leur dévouement et leur aide.

Je remercie enfin Mademoiselle C. REBULARD, secrétaire à l'IUT de Metz qui a assuré la frappe de ce mémoire avec efficacité et gentillesse.

SOMMAIRE

Page

Introduction 1

I - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX 6

1) Principe général du montage de Réflexion-Piézoréflexion 7

1.1 Introduction 7
1.2 Description 7

2) Système optique 9

2.1 Montage optique 9
2.2 Source lumineuse 10
2.3 Monochromateur 11
2.4 Tube photomultiplicateur 12

3) Applicaction d'une pression uniaxiale périodique par un transducteur piézoélectrique 12

3.1 Introduction 12
3.2 Céramique piézoélectrique 13

4) Ensemble cryogénique 15

4.1 Cryostat à hélium 15
4.2 Mise en oeuvre du cryostat 16
4.3 Fixation de l'échantillon et mesure de sa température 16

5) Acquisition du signal de piézoréflexion 17

5.1 Amplificateur à détection synchrone 17
5.2 Mise en oeuvre d'une manipulation de piézoréflexion 19

II - LES SPECTRES EXCITONIQUES DE CuI SOUS L'INFLUENCE D'UNE PRESSION UNIAXIALE..... 23

1) L'iodure cuivreux..... 23

2) Structure cristalline..... 23

3) Les excitons "fins" Z_3 (Γ_6, Γ_7) et "diffus" Z_{12} (Γ_6, Γ_8)..... 25

4) La structure fine de l'exciton 1s, Z_{12}. Energie d'échange et dispersion spatiale. Exciton transverse Γ_{5T} et longitudinal Γ_{5L}..... 26

5) Effet d'une pression uniaxiale sur l'exciton 1s, Z_{12} (Γ_6, Γ_8). Rappel de la théorie de Cho..... 29

III - SPECTRES DE PIEZOREFLEXION DE LA RAIE 1s Z_{12} de CuI A LA TEMPERATURE DE 95 K..... 39

1) Préparation et orientation des échantillons..... 39

2) Anisotropie des spectres de piézoréflexion, le vecteur d'onde de la lumière k est parallèle à la direction [1$\bar{1}$0]..... 39

2.1 Configuration P // [001]..... 40
2.2 Configuration P // [110]..... 40
2.3 Configuration P // [111]..... 41
2.4 Reproductibilité des résultats..... 41

3) Analyse des spectres et discussion des résultats..... 42

3.1.Interprétation qualitative des pics de piézoréflexion : Effet piézo optique linéaire..... 42

3.2. Décomposition de la raie 1s Z_{12} 44

4) Calcul des potentiels de déformation à partir des spectres de piézoréflexion..... 45

4.1 Modulation d'une anomalie de réflexion R (E_0)..... 45
4.2 Calcul des potentiels de déformation hydrostatique (c-a) et quadratique b..... 47
4.3 Calcul du potentiel de déformation triclinique d.....
4.4 Comparaison entre les valeurs des potentiels de déformation obtenues à partir des spectres de piézoréflexion et les valeurs de la littérature. Potentiel de déformation des bandes électroniques et potentiel de déformation excitonique.. 52

IV - : ETUDE DES SPECTRES DE REFLEXION DES HALOGENURES MIXTES DE PLOMB $Pb\,Cl_{2x}\,Br_{2(1-x)}$ AUX TEMPERATURES DE 39, 95 et 293 K..... 62

1) Introduction..... 62

2) Structure cristallographique..... 62

2.1 Structure de $Pb\,Br_2$ et $Pb\,Cl_2$..... 62
2.2 Structure des $Pb\,Cl_{2x}\,Br_{2(1-x)}$..... 65

3) Spectres de réflexion des halogénures mixtes de Plomb $Pb\,Cl_{2x}\,Br_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$)..... 65

3.1 Préparation des échantillons..... 65
3.2 Spectres de réflexion aux températures de 39,95 et 293 K..... 66

3.3.a Spectres des composés de base $Pb\,Br_2$ ($x = 0$) et $Pb\,Cl_2$ ($x = 1$)..... 66
3.2.b Spectres des composés $Pb\,Cl_{2x}\,Br_{2(1-x)}$ ($0 < x < 1$)..... 67

4) Analyse et Discussion des résultats expérimentaux..... 71

4.1 Le modèle des excitons cationiques de $PbCl_2$ et $PbBr_2$..... 71
4.2 Identification des pics de réflexion M, A_1 et A_2 aux excitons du modèle cationique..... 72
4.3 Analyse des spectres de PbClBr (x = 0,5)..... 76
4.4 Analyse des spectres de $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$..... 77
4.5 Etude du déplacement énergétique des pics de réflexion M, A_1 et A_2 des cristaux de $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$ en fonction de x..... 77

Conclusion..... 81

INTRODUCTION

Le présent travail est consacré, d'une part à l'étude des spectres de piézoréflexion de la raie excitonique 1s de la série "diffuse" Z_{12} de l'iodure cuivreux CuI, d'autre part à l'étude des spectres de réflexion excitoniques des halogénures "mixtes" de plomb $Pb\ Cl_{2x}\ Br_{2(1-x)}$ en fonction de la concentration x ($0 \leq x \leq 1$) et de la température ($39 < T < 293$ K). Ces recherches s'inscrivent dans le cadre général des études effectuées au Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des Solides (C.L.O.E.S.) sur les propriétés optiques des semiconducteurs à larges bandes interdites du groupe I - VII et sur les propriétés des solutions solides ternaires cristallisant dans la même structure.

Pour mener à bien ces recherches, nous avons réalisé un montage expérimental délicat qui permet d'enregistrer aux très basses températures les spectres de réflexion $R(\lambda)$, puis de piézoréflexion $\Delta R(\lambda) / R(\lambda)$ de cristaux massifs dans les mêmes conditions de température et sans modifier les réglages optiques - même point de focalisation du faisceau sur l'échantillon pour les deux types de spectres.

Le montage pour la mesure de la réflexion est un dispositif classique à miroir escamotable, quant au spectre de piézoréflexion il est obtenu en collant directement l'échantillon sur une céramique piézoélectrique en vibrations forcées (~ 1000 Hz) et en enregistrant la variation relative de la lumière réfléchie $\Delta RI_0(\lambda) / RI_0(\lambda)$. Cette modulation de la lumière est mesurée par un amplificateur à détection synchrone qui permet de déceler des signaux de très faible amplitude ($\Delta R / R \sim 10^{-4}$ à 10^{-5}).

Cette technique de modulation (1-2) permet, en particulier, dans notre cas, d'étudier l'effet de pressions uniaxiales sur des raies de grande largeur spectrale au voisinage de pression dont la valeur est voisine de zéro.

L'ensemble des dispositifs expérimentaux est décrit dans le premier chapitre.

Un très grand nombre de travaux ont été consacré à l'étude théorique des effets de pressions sur les semiconducteurs. Les études fondamentales de Bir et Pikus (3) pour les composés cubiques, les travaux de Cho (4), Hönerlage dans le cas des halogénures cuivreux, permettent d'expliquer de façon satisfaisante la plupart des résultats expérimentaux obtenus par C. Wecker (5) à Strasbourg sur les excitons "diffus" de CuBr et par T. Sauder (6) à Metz sur les excitons ns ($n \geq 2$) de CuI. Ils ont permis de préciser le rôle respectif de l'énergie d'échange par rapport à l'effet de la perturbation et de la dispersion spatiale dans la structure des raies excitoniques concernées. Néanmoins, dans le cas de CuI, la décomposition de la raie 1s, Z_{12} est inobservable pour des pressions statiques faibles par suite de sa grande largeur naturelle aussi il nous a paru nécessaire d'observer les effets de pressions par une technique de modulation, en l'occurence la piézoréflexion.

Dans le chapitre 2 nous rappelons brièvement les propriétés excitoniques de CuI et la théorie des perturbations de Cho puis, dans le chapitre 3 nous présentons les spectres de piézoréflexion de la raie 1s, Z_{12} pour différentes orientations de la pression appliquée par rapport aux axes cristallins. L'enregistrement de ces spectres permet d'accéder à la décomposition de la raie et à la détermination des potentiels de déformation de la bande excitonique.

La structure cristallographique des halogénures "mixtes" de plomb a été étudiée par diffraction de rayons X par M. Lumbreras (7) à l'aide de cristaux élaborés par une nouvelle méthode mise au point à l'Université d'Utrecht. Cette étude montre que les solutions cristallisent dans le même système orthorhombique que les corps de base $PbCl_2$ et $Pb\ Br_2$, elle révèle l'existence de deux sites halogènes distincts : les sites (1) et (2).

- de x = 0 à x = 0,5, les sites (2) sont tous occupés par les ions brome, tandis que sur les sites (1) les ions brome sont remplacés par des ions chlore dans un rapport correspondant à la solution solide,

- pour x = 0,5, les sites (1) sont tous occupés par des ions chlore, les sites (2) par des ions brome.

- de x = 0,5 à x = 1, les sites (1) sont entièrement occupés par les ions chlore, et les sites (2) par des ions chlore et brome.

L'existence de cette occupation préférentielle du site halogène et de la structure parfaitement ordonnée du composé PbClBr a permis d'expliquer la plupart des propriétés physiques de ces matériaux (mesures électriques de conductivité, diélectrique, (8)).

Les propriétés optiques de $PbCl_2$ et Pb Br_2 sont connues depuis les travaux de Hilsch et Pohl (9) en 1927. Elles ont été actualisées par les recherches récentes de Plekhanov (10). Elles présentent une anisotropie conséquente due à leur structure orthorhombique commune. Aux très basses températures, les spectres d'absorption présentent des séries de raies attribuées à la formation d'excitons localisés formés à partir de l'excitation des électrons de l'ion plomb dans un environnement cristallin de symétrie C_s.

Le but de notre travail a donc consité à étudier au moyen de la réflexion le comportement des excitons des solutions solides en fonction de la concentration et de la température afin de mettre en évidence l'influence du mode de remplissage sur la structure électronique des composés et la validité du modèle cationique de l'exciton.

Ces résultats expérimentaux sont exposés dans le chapitre 4.

En conclusion, nous montrons notre contribution à la connaissance de la structure fine de l'exciton 1s "diffus" de CuI par la méthode de piézomodulation et notre apport aux propriétés optiques des halogénures mixtes de plomb.

BIBLIOGRAPHIE

1. CARDONA M.
"Modulation Spectroscopy" Editeurs : Seitz F. Turnbull D. et Ehrenreich H.
Academic Press -New York - 1969

2. SERAPHIN B.O
"Modulated Reflectance" dans Optical Properties of Solid Editeur : F. Abeles.
North Holland Amsterdam (1972) 163

3. BIR G.L. et PIKUS G.E.
Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors Wiley, New-York,1972

4.CHO K. (Editor) :
Excitons (Springer, Berlin 1979), Chapt. 1 and 2.

5.WECKER C.
Thèse Strasbourg (1984)

6. SAUDER T.
Thèse Metz (1985)

7. LUMBRERAS M.
Thèse, Metz (1987)

8. LUMBRERAS M., SCHOONMAN J. et SCHOULER E.J.L.
Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. 15, (1987) 211

9. HILSCH R. et POHL R.W.
J. Phys. 48, (1928) 384

10.PLEKHANOV V.
Phys. Stat. Sol. (b) 57, (1973) K55

CHAPITRE 1

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

1) Principe général du montage de Réflexion-Piézoréflexion

   1.1. Introduction
   1.2. Description

2) Système optique

   2.1. Montage optique
   2.2. Source lumineuse
   2.3. Monochromateur
   2.4. Tube photomultiplicateur

3) Application d'une pression uniaxiale périodique par un transducteur piézoélectrique

   3.1. Introduction
   3.2. Céramique piézoélectrique
   3.3. Système excitateur de la céramique

4) Ensemble cryogénique

   4.1. Cryostat à hélium
   4.2. Mise en oeuvre du cryostat
   4.3. Fixation de l'échantillon et mesure de sa température.

5) Acquisition du signal de piézoréflexion

   5.1. Amplificateur à détection synchrone
   5.2. Mise en oeuvre d'une manipulation de piézoréflexion

1) Principe général du montage de Réflexion-Piézoréflexion

1.1. Introduction

Ce montage réalisé au Laboratoire au cours des années 1987/1988 a bénéficié du travail préliminaire de G. Hiedel (1) et des apports successifs de J.P. Kuntzler et G. Tilly (2) pour la partie informatique et de I. Barat (3) pour la partie cryogénique.

L'appareillage permet de mesurer, aux basses températures (39 K) et dans un large domaine spectral (1 à 5 eV), la réflexion R (λ) de l'échantillon, exprimée en unité arbitraire, et la variation relative $\Delta R(\lambda) / R(\lambda)$ de la lumière réfléchie par l'échantillon soumis à une contrainte uniaxiale périodique (~ 1000 Hz)(schéma synoptique de la figure I-1-a,b).

1.2. Description

L'appareillage est entièrement automatisé. Il comprend un microordinateur Apple II/e qui commande par l'intermédiaire d'une liaison par BUS I EEE :

- le moteur pas à pas de défilement des longueurs d'onde λ du mono chromateur ;

- l'amplificateur à détection synchrone (mode opératoire 1) et le multimètre (mode opératoire 2) pour la mesure des intensités lumineuses détectées par le photomultiplicateur ;

- les dispositifs de contrôle de la température de l'échantillon et de la qualité du vide du cryostat ;

- les appareils d'exploitation des mesures : Table traçante et imprimante.

Lorsque l'échantillon est soumis à une pression périodique de faible amplitude, la variation de l'intensité qui en résulte est faible et la mesure du signal

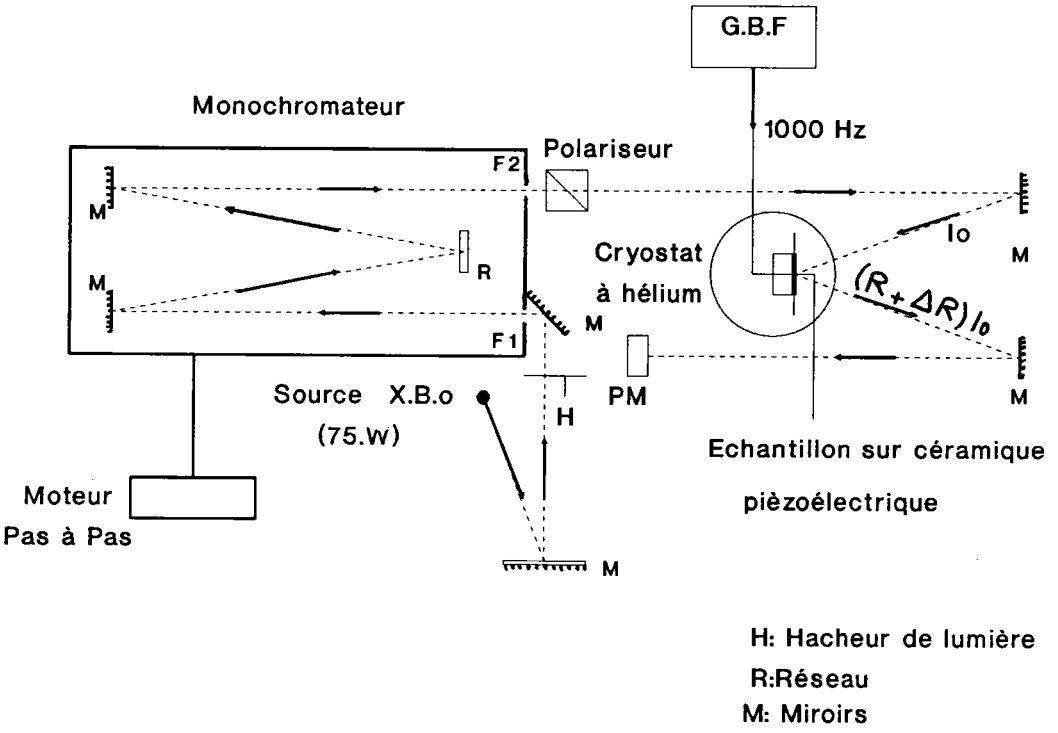


Figure I-1a

Schéma synoptique du dispositif expérimental

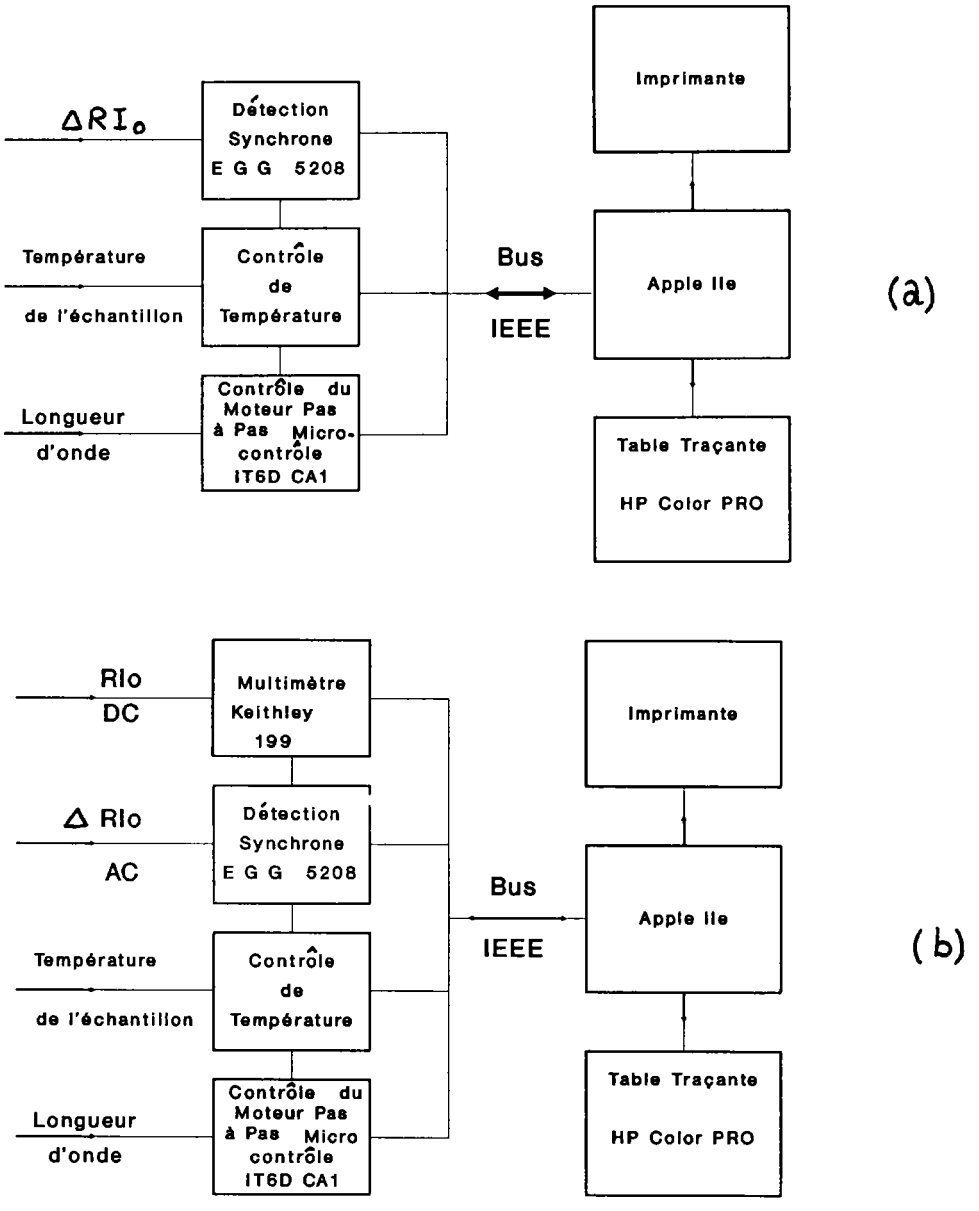


Figure I-1b

Acquisition du signal en mode opératoire 1 (a)
Acquisition du signal en mode opératoire 2 (b)

correspondant $\Delta R(\lambda)$ nécessite l'utilisation d'un amplificateur à détection synchrone pour extraire un signal alternatif (~ 1000 Hz) faible ($\Delta R/R \sim 10^{-4}$ à 10^{-5}) noyé dans le bruit et superposé à la composante continue de la réflexion. La valeur de l'intensité de la lumière réfléchie est pratiquement la même que la pression soit appliquée ou non.

Le principe de la mesure des spectres de réflexion R (λ) et de piézoréflexion $\Delta R(\lambda)$ / R (λ) repose alors sur l'enregistrement de trois spectres

- le spectre de la lumière de la source S : I_0 (λ) (l'échantillon est remplacé par un miroir aluminisé) ;
- le spectre de la lumière réfléchie par l'échantillon : R I_0 (λ) ;
- le spectre de la variation de la lumière réfléchie par l'échantillon soumis à la pression périodique (~1000 Hz) : $\Delta R I_0$ (λ) ;

Les 3 spectres sont enregistrés dans des conditions rigoureusement identiques :

- Même intensité I_0 de la lumière incidente ;
- Même résolution du système dispersif (Bande passante du monochromateur) ;

- Même sensibilité du tube photomultiplicateur (Haute tension d'anode) ;
- Mêmes paramètres d'acquisition du signal de la détection synchrone et du multimètre.

A priori, le spectre de la source S étant connu une fois pour toute, deux modes opératoires sont possibles et ont été mis en oeuvre :

Mode opératoire 1 :

Enregistrement <u>successif</u>, avec le même appareil, en l'occurence la détection synchrone du spectre de la lumière réfléchie par l'échantillon en la modu-

lant à l'aide d'un hacheur mécanique placé devant le monochromateur, (La modulation auxiliaire de l'intensité réfléchie est imposée par le principe de fonctionnement de la détection synchrone) puis du spectre dû à la variation de la lumière réfléchie ΔR (λ).

Mode opératoire 2 :

Enregistrement "simultané" , à chaque longueur d'onde, de la lumière réfléchie avec le multimètre et de sa variation avec la détection synchrone. En fait, l'écart entre le temps d'acquisition des deux mesures par les appareils est de l'ordre de une milliseconde.

La première méthode suppose une dérive temporelle de la lumière de la source négligeable sur une période de plusieurs heures. L'expérience montre que cette dérive est inférieure à 1 % ce qui n'influence pas sur les mesures.

La seconde écarte cet aspect et permet "d'effacer" les fluctuations rapides de la source.

En pratique, les spectres obtenus par ces deux méthodes sont analogues.

Le microordinateur calcule ensuite à partir des fichiers de données, les rapports R (λ) et ΔR (λ) / R (λ) qui sont visualisés à l'aide de la table traçante.

L'ensemble du dispositif comprend plusieurs parties que nous allons décrire dans ce chapitre.

2) Système optique

2.1. Montage optique

La figure I-2 représente les détails du montage optique.

La lumière issue de la source de lumière blanche est focalisée par le miroir sphérique M_1 sur la fente d'entrée F_1 du monochromateur à réseau.

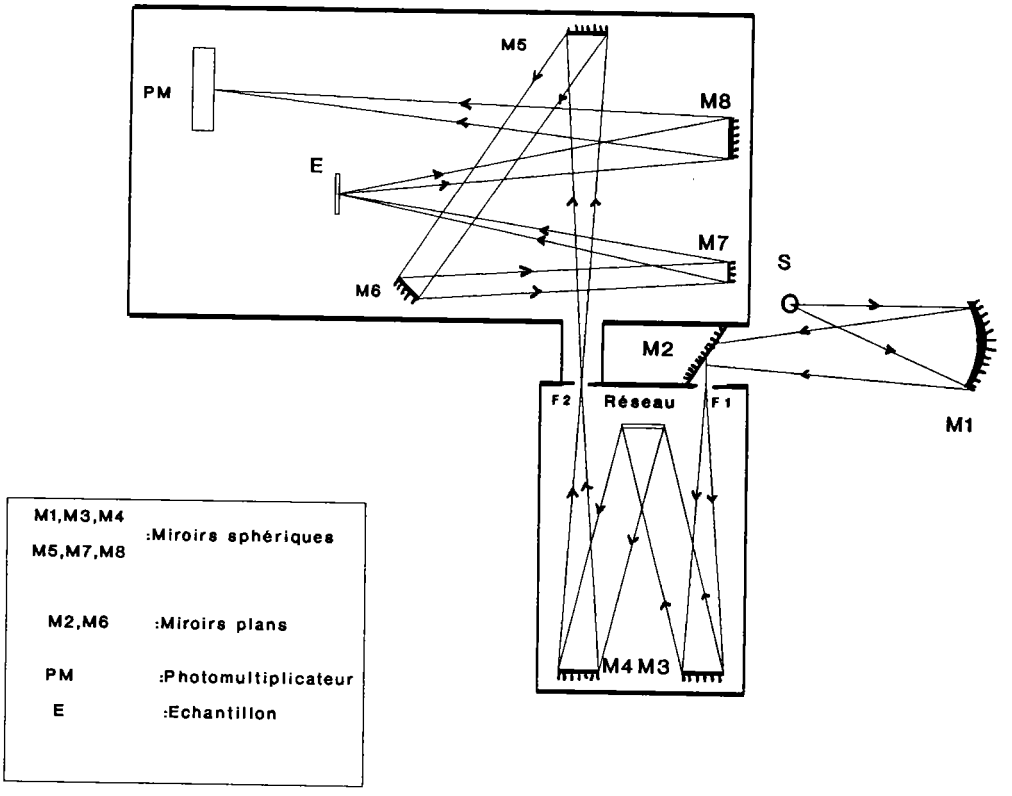


Figure I-2

Schéma du montage optique

La lumière monochromatique est à son tour focalisée sur l'échantillon E par un jeu de 2 miroirs sphériques M_5 et M_7.

La lumière réfléchie par l'échantillon sous une incidence voisine de la normale (< 7°) est envoyée sur le tube phomultiplicateur (PM).

Un prisme polariseur de Glan est placé, si besoin est, devant le photomultiplicateur.

2.2. Source lumineuse

La source de lumière doit répondre à plusieurs exigences :

- couvrir un domaine spectral étendu. Si le domaine spectral à explorer est restreint à ~ 50 Å de part et d'autre de la raie 1s Z_{12} de CuI, située à 4050 Å, il s'étend de 2200 à 4000 Å dans le cas des halogénures "mixtes" de plomb ;

- présenter une luminance élevée afin d'améliorer le rapport signal/bruit tout en permettant de travailler avec une bonne résolution optique (bande passante ~ 1,1 Å) ;

- offrir une stabilité temporelle permettant d'assurer la condition à la base du mode opératoire 1.

Dans ces conditions, le choix s'est porté sur une lampe à arc court dans une enveloppe en suprasil et contenant du Xenon sous haute pression (lampe OSRAM du type XBO de 75 W).

L'enveloppe en suprasil assure une émission lumineuse suffisante dès 2200 Å. Le courant électrique de l'arc est stabilisé à mieux de 0,5 % vis à vis des ondulations résiduelles du secteur et des fluctuations spatiales aléatoires de l'arc, grâce à une alimentation CUNOW du type DC 75 RIPF. Les valeurs nominales de fonctionnement correspondent à une intensité de 5,4 A pour une tension de 14 V. Les caractéristiques de la lampe sont indiquées dans l'annexe AI-1.

2.3 Monochromateur

Le monochromateur est le modèle HR 52 de JOBIN-YVON équipé d'un réseau plan M29R de 1220 traits/mm, blazé dans l'ultraviolet à 2500 Å. La surface gravée est de 74 x 74 mm^2.

Ce monochromateur à haute résolution est du type Czerny-Turner.

Le faisceau lumineux issu de la fente d'entrée F_1 est réfléchi par un miroir collimateur M_3 qui le rend parallèle et le dirige sur le réseau de diffraction, puis par l'intermédiaire d'un second miroir focalisateur M_4, il est focalisé sur la fente de sortie F_2.

La distance focale des 2 miroirs sphériques (collimateur M_3 et focalisateur M_4) est de 588 mm.

L'ouverture est de f/5,5 ce qui permet de disposer d'un maximum de lumière tout en bénéficiant d'une résolution acceptable.

La bande passante du monochromateur est de 13,5 Å/mm dans le 1er ordre.

Le système dispersif est linéaire en longueur d'onde grâce au dispositif mécanique de la barre sinusoïdale. Un tour de la vis d'entrainement du système dispersif correspond à 100 Å. Le nombre de pas par tour de l'arbre moteur Microcontrôle peut varier de 200 (0,5 Å/pas) à quelques unités.

L'intervalle entre 2 pas est choisi de façon à éviter un recouvrement entre les 2 signaux compte tenu de la bande passante optique choisie.

Les valeurs choisies sont pour des fentes d'entrée et de sortie de 150 µm de 1 Å pour l'enregistrement de la raie 1s Z_{12}, et de 3 Å pour l'enregistrement du spectre de réfléxion des halogénures mixtes de plomb.

2.4. Tube photomultiplicateur

Le détecteur de lumière est un tube photomultiplicateur Hamamatsu R 212 à photocathode d'antimoniure de Césium, utilisable entre 2000 et 6500 Å. Le courant d'obscurité est de l'ordre de 2 nA jusqu'à des valeurs de la haute tension d'anode voisine de 600 V.

Les caractéristiques du photomultiplicateur sont indiquées dans l'annexe AI-2.

Le photocourant est mesuré :

- soit par la chute de potentiel qu'il produit dans une résistance de charge de 1 MΩ ;

- soit par un convertisseur courant/tension à raison de 0,3 V/μA.

La valeur de 1MΩ correspond à un rapport signal/bruit minimum à l'entrée de l'amplificateur à détection synchrone et assure un niveau du signal de RI_0 acceptable (~ 1 V) pour des conditions optimales de résolution optique (bande passante ~ 2 Å).

Le convertisseur courant tension présente l'avantage d'une impédance de sortie quasiment nulle. Néanmoins, cet avantage est faible car la fréquence de coupure du filtre constitué par la résistance de charge de 1 MΩ et les capacités parasites (~ 100 pF) reste bien supérieure à la fréquence de travail (1000 Hz). En outre, le convertisseur par sa conception génère un bruit parasite supplémentaire.

3) Application d'une contrainte mécanique périodique uniaxiale à l'échantillon par le biais d'une céramique piézoélectrique.

3.1. Introduction

L'échantillon, fixé sur une céramique piézoélectrique en vibrations for-

cées, est soumis à une contrainte mécanique, de même fréquence, orientée, par une céramique sous la forme d'une plaquette rectangulaire, selon le sens de la dimension de la plaquette en vibration (la longueur compte tenu du mode de fixation de la céramique -cf. ci-dessous la figure I-5-).

Les constantes optiques du cristal subissent une modulation de faible amplitude, déterminée par les caractéristiques de la céramique et la nature de la transition électronique ce qui entraîne une variation ΔR du coefficient de réflexion R du cristal.

Le spectre de piézoréflexion du cristal est obtenu en enregistrant la quantité $\Delta R/R$ en fonction de la longueur d'onde λ.

Cette technique de modulation (4,5) de la lumière par l'action d'une contrainte alternative sur le cristal a été initiée par Engeler (6,7) en 1965. Elle a été depuis très largement utilisée en raison de sa relative facilité de mise en oeuvre et a été appliquée avec succès aussi bien pour les métaux que les semiconducteurs (8,9,10,11).

Les semiconducteurs étant très sensibles aux effets de contraintes et la réflexion permettant d'étudier des transitions d'énergie largement supérieure à la bande interdite, elle a fourni un moyen d'étudier la structure électronique aux différents points de la zone de Brillouin.

3.2. Céramique piézoélectrique

Les céramiques piézoélectriques sont en titano-zirconate de plomb Pb Ti Zr 0_3. Elles sont fabriquées et commercialisées par les Etablissements Quartz et Silice. Ce sont, pour notre usage, des plaquettes rectangulaires du type P1-60 de 12 x 6 mm^2 de surface et de 1 mm d'épaisseur. Les deux surfaces sont argentées d'origine et forment les armatures d'un condensateur (figure I-3).

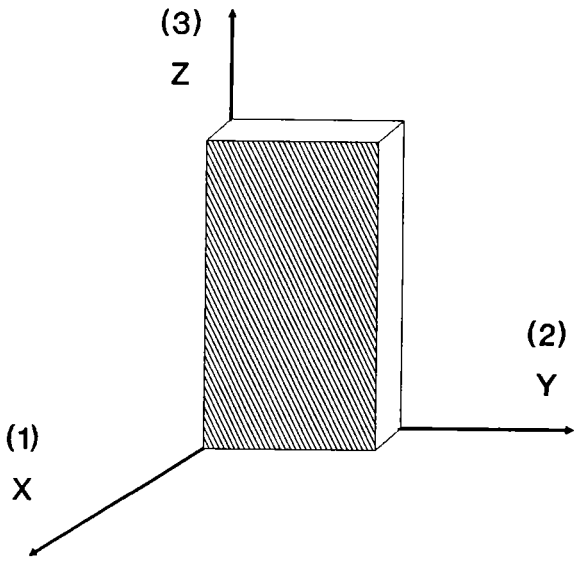


Figure I-3

Axes de la céramique piézoélectrique

Les plaquettes sont caractérisées par les paramètres suivants :

$$d_{13} = \frac{\text{Déformation élastique créee}}{\text{Champ électrique appliqué}} \qquad (m/V)$$

d_{13} = Constante de charge représentant la déformation subie par un élément dans la direction 1 (axe 0x) à partir d'un champ appliqué dans la direction 3 (axe 0z)

ε^T_{33} = Constante diélectrique correspondant à un déplacement et à un champ électrique appliqué suivant l'axe 3 (axe 0z).

$\varepsilon^T_{33} = \varepsilon_0 \, \varepsilon_r$

où $\varepsilon_0 = 8.85 \; 10^{-3}$ F/m est la permitivité du vide et ε_r la permitivité relative.

k_{13} = Facteur de couplage entre l'énergie appliquée selon la direction 3 (0z) et l'énergie convertie dans la direction 1 (0x).

$$g_{13} = \frac{\text{Champ appliqué}}{\text{Déformation élastique créee}} \qquad (V/m)$$

g_{13} = Constante de charge représentant le champ crée dans la direction 1 (0x) à partir d'une déformation appliquée selon la direction 3 (0z).

La déformation (compression ou dilatation) dépend du signe de la diffé rence de potentiel appliquée.

ρ = Résistivité du matériau

N_1 = Constante de fréquence. (Le produit de la fréquence de résonance f_r pour une dimension donnée l détermine la constante de fréquen ce).

Le cristal est posé à la température ambiante sur un film mince de graisse à vide Apiézon H étendu sur la plaquette.

A froid, la graisse se solidifie et le cristal dans son domaine d'élasticité reproduit fidèlement les déformations périodiques de la céramique support.

La longueur l (t) de la plaquette se déforme suivant la loi :

$l(t) = l_0 + l_m \cos \Omega t$

La céramique P1-60 à une longueur $l_0 = 12$ mm, elle est excitée à une fréquence $\Omega/2\pi \sim 1000$ Hz

Pour une différence de potentiel de 250 V et une épaisseur de 1 mm (selon z).

$l_m = l_0 \, d_{31} \, E = 0{,}4 \ \mu m$

La fréquence de résonance est :

$$f_r = \frac{N_1}{l_0} = 117{,}5 \text{ kHz}$$

L'amplitude maximale de la pression uniaxiale appliquée au cristal pour $l_m = 0{,}4$ µm est comprise entre 3 et 6 bars selon l'orientation du cristal sur son support, la valeur de P se déduisant de la relation élongation-contrainte (cf. ci-dessous). Une compression correspond à une alternance négative et une dilatation à une alternance positive.

4) Ensemble cryogénique

4.1. Cryostat (figure I-4)

L'échantillon fixé sur la céramique piézoélectrique est placé dans un cryostat à hélium liquide réalisé par la société MERIC, spécialement conçu pour les mesures optiques de longue durée (une journée) à partir d'un réservoir de stockage de 50 l.

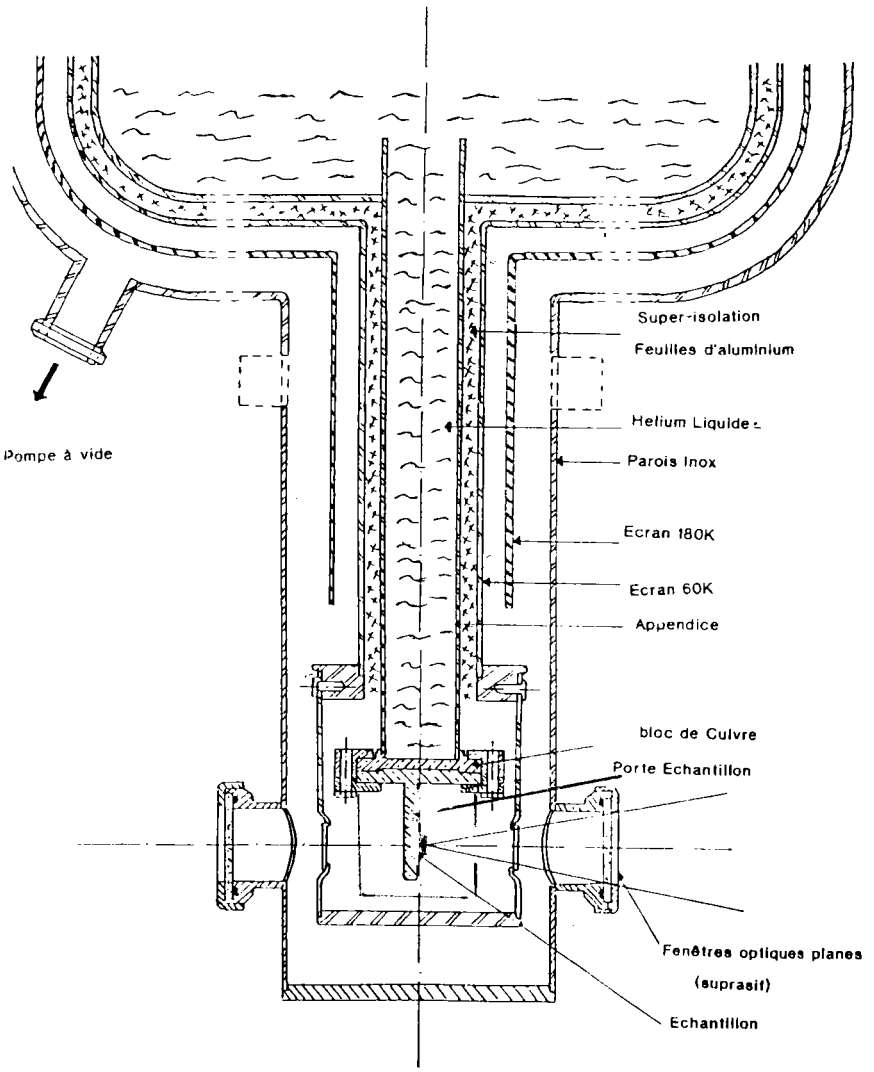


Figure I-4

Coupe du cryostat Meric à Hélium liquide

Le corps du cryostat est un réservoir cylindrique en acier inoxydable super isolé thermiquement, d'une contenance de 4l, prolongé par un appendice en doigt de gant.

A son extrémité, est fixé le porte-échantillon, entouré par des écrans thermiques.

L'ensemble (isolation et porte-échantillon) est sous un vide de 10^{-2} mbar à chaud et de moins de 10^{-5} mbar à froid. A la hauteur de l'échantillon des passages optiques munis de fenêtres en suprasil permettent un travail dans toutes les configurations (Absorption/ Réflexion/ Luminescence). La queue du cryostat est démontable ce qui permet d'accéder au support porte échantillon.

4.2. Mise en oeuvre du cryostat.

Le cryostat est d'abord refroidi par un remplissage à l'azote liquide pendant une demi-journée. L'azote étant chassé par un flux d'hélium gazeux, le transfert d'hélium consomme environ 2l de liquide pour un remplissage du cryostat au 2/3 de sa capacité. La consommation en hélium mesurée par le débit volumique du gaz évaporé se stabilise au bout de 2 heures à une valeur de 0,25 l/h.

L'enregistrement de la courbe de consommation (et de la température) permet de déterminer le moment opportun, toujours le même , pour débuter la manipulation. L'autonomie du cryostat, après un 2ème remplissage d'appoint est alors de 48 heures.

4.3. Fixation de l'échantillon et mesure de sa température (figure I-5).

A la partie inférieure du doigt de gant est soudé un bloc de cuivre cylindrique qui assure la liaison avec le support mobile du porte échantillon.

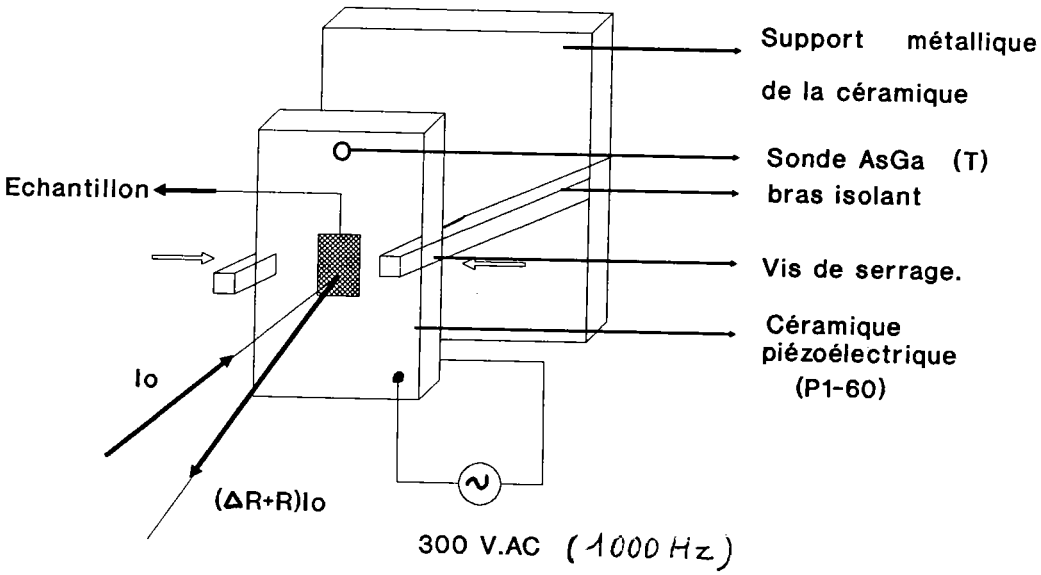


Figure I-5

Schéma du support de la céramique piézoélectrique

Dans le cas des mesures de réflexion seules, un simple bloc de cuivre sert de support à l'échantillon qui est alors refroidit beaucoup plus rapidement par conduction et rayonnement.

L'isolation électrique de la céramique piézoélectrique exclu tout contact de la céramique avec un support métallique à la température du liquide cryogénique (Hélium ou azote liquide).

La vibration de la céramique disposée verticalement s'effectue en fixant la plaquette en son milieu au moyen de 2 vis horizontales en plastique.

Dans ces conditions, l'échantillon sous vide placé sur un support isolant est essentiellement refroidi par le rayonnement des écrans thermiques qui l'entourent.

La mesure de la résistance d'un cristal d'arséniure de gallium As Ga dont on connait la variation en fonction de la température entre 2 et 300 K fournit la température de l'échantillon.

A l'équilibre thermique du cryostat, la température de l'échantillon sur support piézoélectrique s'établit à 39 K pour un remplissage à l'hélium, et à 95 K pour un remplissage à l'azote.

Elle est respectivement de 4,8 et de 78 K pour un support métallique.

5) Acquisition du signal de piézoréflexion

5.1. Détection synchrone

L'amplificateur à détection synchrone est l'appareil essentiel de la chaine de mesure pour la détection du signal alternatif de faible niveau ΔR noyé dans les bruits de fond du dispositif :

Bruit blanc dans la résistance de charge du photomultiplcateur ;
Bruit proportionnel à l'inverse de la fréquence ;

Bruits parasites engendrés par les vibrations mécaniques de la céramique (modulation parasite de la lumière à la fréquence excitatrice).

L'appareil utilisé est un amplificateur à détection synchrone double phase, modèle M5208 de E.G.G. Instruments.

L'appareil se comporte comme un voltmètre vectoriel. Il mesure simultanément les deux composantes du signal en phase (Ox) et en quadrature (Oy) et calcule à partir de ces deux données, le module du vecteur et l'angle de phase θ.

L'appareil est particulièrement bien adapté pour suivre des changements de phase :

Les principales fonctions de l'appareil sont programmables par l'intermédiaire d'une carte d'interfaçage et du BUS I EEE. La réserve dynamique 30 - 50 - 80 - dB est asservie à la sensibilité 10nV à 5V pour une constante de temps choisie par l'opérateur ce qui permet de travailler dans des conditions optimales quelque soit le rapport signal/bruit à l'entrée.

Mode opératoire :

Le niveau de référence (zéro) du signal, c'est à dire lorsque $\Delta R = 0$, est fixé en mesurant la réponse de l'appareillage à une longueur d'onde λ éloignée de la raie de résonance λ_0 à étudier, là ,où, à priori le signal est nul.

Le niveau du signal, à la longeur d'onde λ ($\neq \lambda_0$) correspond à un bruit de fond d'environ 10μV, constant pour une différence de phase θ entre la voie signal et la voie de référence voisine de 0.

L'enregistrement du signal ΔR (λ) consiste alors à mesurer l'amplitude de ΔR et la phase θ en fonction de la longueur d'onde λ.

Lors de ce balayage une augmentation ou une diminution de ΔR se traduit par un changement du signe de la phase. En particulier un pic positif correspond à $\theta = 0$ et un pic négatif à $\theta = \pi$, le signal de sortie étant proportionnel à $\cos \theta$.

La vérification du signe de ΔR est effectuée a posteriori à partir d'un effet piézoélectrique connu.

5.2. Mise en oeuvre d'une manipulation de piézoréflexion : spectre de piézoréflexion de la raie 1s, Z_{12} de CuI.

La figure I-6 représente le spectre de piézoréflexion de la raie 1s, Z_{12} de CuI.

Les conditions de travail sont les suivantes :

Source : XBO 75 W :
14 V - 5,4 A

Monochromateur Jobin Yvon :
longueur d'onde de la raie de référence : 4046,5 Å (mercure).
pas : 1Å
fente d'entrée = fente de sortie = 150 µm.

Température :
Sonde AsGa

Photomultiplicateur Hamamatsu R212 :
HT = + 500 V

Amplificateur à détection synchrone en mode opératoire 1.

Ce spectre est identique à celui obtenu précédemment par G. Hiedel avec un montage "mécanique" où le rapport $\Delta R/R$ était obtenu avec un enregistreur galvanométrique Meci fonctionnant en rapporteur. Il atteste du bon fonctionnement du montage réalisé, le précédent dispositif "mécanique" ayant été étalonné en reproduisant une anomalie de piézoréflexion du Silicium (transition interbande E_1).

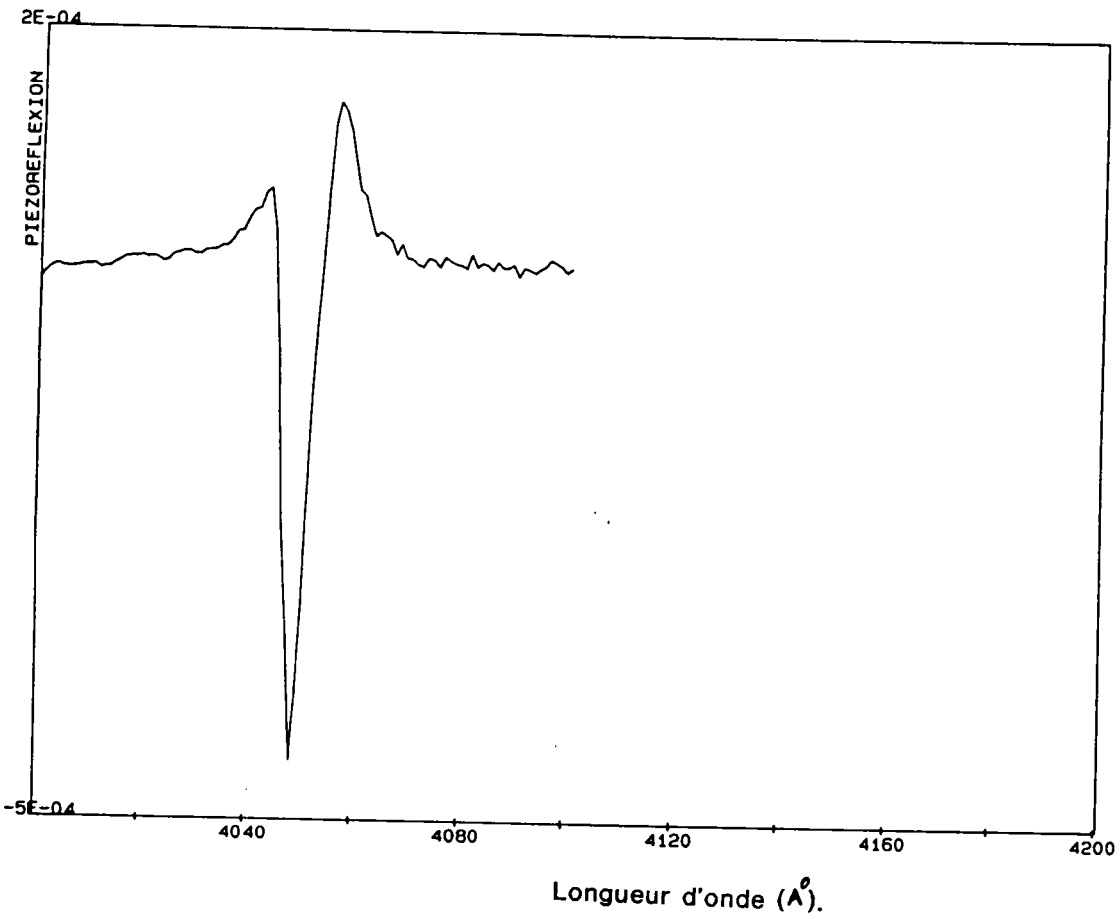


Figure I-6

Spectre de piézoréflexion $\Delta R / R$ de la raie 1s Z_{12} de CuI en lumière non polarisée à la température de 95 K.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

1. HIEDEL G.
   Mémoire d'Ingénieur C.N.A.M. - METZ 1985

2. KUNTZLER J.P. et TILLY G.
   Rapport de stage - I.U.T. de Metz - Département Mesures Physiques 1988

3. BARAT I.
   Rapport de stage - Maîtrise de Physique - Metz 1988

4. ENGELER W.E. FRITZCHE GARFINKEL M. et TIEMAN J.
   Phys. Rev. Letters 14 (1965) 1069

5. GARFINKEL M. TIEMAN J.J. et ENGELER W.E.
   Phys. Rev. 148 (1966) 695

6. CARDONA M.
   "Modulation Spectroscopy" Editeurs : Seitz F. Turnbull D. et Ehrenreich H.
   Academic Press -New York - 1969

7. SERAPHIN B.O
   "Modulated Reflectance" dans Optical Properties of Solid Editeur : F. Abeles.
   North Holland Amsterdam (1972) 163

8. AUVERGNE D.
   Thèse - Montpellier (1974)

9. LEE Y. R et RAMDAS A. K.
   Solid State Com. 51 (1984) 861

10. MERSKI J. et ECHARD C.S.
J. Chem. Phys., 8 (1981) 75

11. JILES D.C.
Sol. Stat. Comm. 51 (1984), 329

CHAPITRE 2

Les spectres excitoniques de CuI sous l'influence d'une pression uniaxiale.

1) L'iodure cuivreux.

2) Structure cristalline.

3) Les excitons "fins" Z_3 (Γ_6, Γ_7) et "diffus" Z_{12} (Γ_6, Γ_8).

4) La structure fine de l'exciton 1s, Z_{12}. Energie d'échange et dispersion spatiale. Exciton transverse Γ_{5T} et longitudinal Γ_{5L}.

5) Effet d'une pression uniaxiale sur l'exciton 1s, Z_{12} (Γ_6, Γ_8). Rappel de la théorie de Cho.

Les spectres excitoniques de CuI

1) L'iodure cuivreux CuI

L'iodure cuivreux est un semiconducteur ionique à grand gap (3,115 eV à 4,2 K).

L'élaboration de ce matériau a été mise au point à Strasbourg au Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide (1) et l'iodure cuivreux est actuellement disponible sous la forme de monocristaux massifs avec un degré de pureté élevé. Le CuI présente par ailleurs une luminescence violette caractéristique due à un défaut de stœchiométrie (2).

2) Structure cristalline

L'iodure cuivreux cristallise dans le système cubique du type de la blende, les atomes d'iode constituent un réseau cubique à faces centrées et les atomes de cuivre un réseau identique décalé du quart de la diagonale principale (figure II-1). La symétrie ponctuelle du cristal est celle du groupe T_d qui comprend toutes les opérations de symétrie du tétraédre groupe (T) avec en plus les six symétries par rapport aux plans passant par le centre 0 et les six arêtes du tétraèdre. Le système d'axes de ce groupe T_d est le système d'axes du tétraèdre à savoir :

- 3 axes C_2 (d'ordre 2) passant par le centre des faces opposées du cube.
- 4 axes C_3 (d'ordre 3) joignant les sommets opposés du cube.

Le groupe T_d contient 24 éléments de symétrie, groupés en cinq classes.

E

$3C_2$

8 rotations C_3 et C_3^2

6 rotations réflexions S_4, S_4^3

6 réflexions σ par rapport aux plans diagonaux.

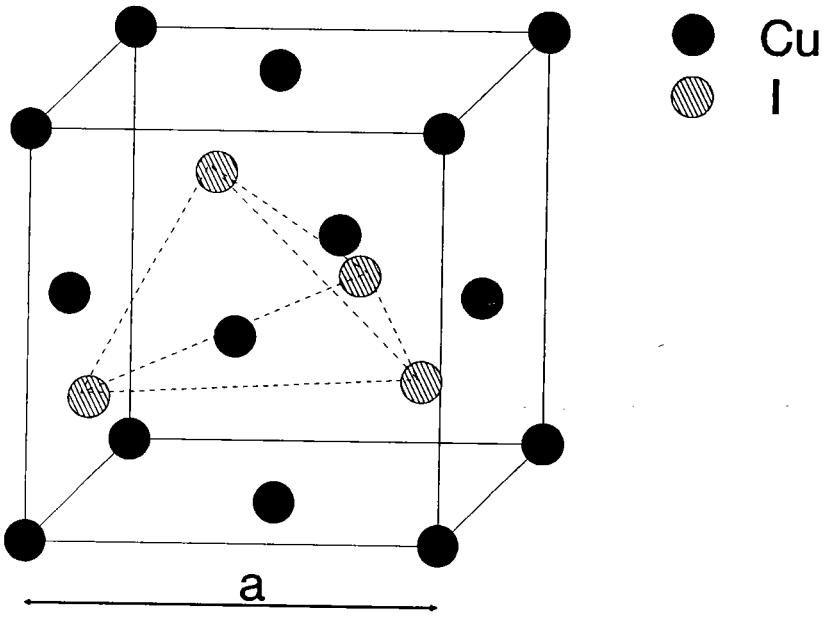


Figure II-1

Maille élémentaire de CuI

S_n désigne une rotation réflexion, c'est à dire une rotation C_n suivie par une symétrie σ_n par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe ($S_n = C_n \times I$).

Le réseau de CuI est caractérisé par l'absence de centre d'inversion, d'où absence d'opération d'inversion. Les représentations irréductibles (R,I) et les caractères de ces représentations du groupe T_d sont indiqués dans le tableau (II-1).

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6_{\sigma d}$	
Γ_1	1	1	1	1	1	1 ou xyz
Γ_2	1	1	1	-1	-1	
Γ_{12}	2	-1	2	0	0	$3z^2 - r^2$; $x^2 - y^2$
Γ_{15}	3	0	-1	1	-1	
Γ_{25}	3	0	-1	-1	1	x,y, z

	E	E	$8C_3$	$8C_3$	$6C_2C_2$	$6S_4$	$6S_4$	$12\sigma_d$, σ_d
Γ_6	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
Γ_7	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
Γ_8	4	-4	-1	1	0	0	0	0

Tableau II-1.

Table de caractères et fonctions de base du groupe simple T_d et table de caractères des représentations nouvelles du groupe double T_d.

3) Les excitons Z_3 (Γ_6, Γ_7) et Z_{12} (Γ_6, Γ_8)

La structure de bandes de CuI a été étudiée par plusieurs auteurs (4,5,6).

Au centre de la première zone de Brillouin la bande de conduction la plus basse présente un minimum. Elle est formée d'un mélange d'orbitales d'électrons ns de l'halogène et 4s du cuivre de symétrie s et appartient à la représentation irréductible Γ_1. La bande de valence la plus élevée présente un maximum. Elle est formée d'un mélange d'orbitales des électrons de valence 3d du cuivre 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 Γ_{15} en deux bandes Γ_7 et Γ_8. Les bandes de valence Γ_7 et Γ_8 sont respectivement 2 fois et 4 fois dégénérées. La bande de valence Γ_8 est la plus élevée.

Les excitons associés à k = 0 aux électrons Γ_6 et aux trous Γ_7 et Γ_8 forment respectivement 2 séries de raies ns de 1ère classe dont les nombres d'onde ν_n sont donnés par la formule hydrogénoïde :

$$\nu_n = \nu_\infty - \frac{R}{n^2} \qquad n = 1, 2, 3..$$

où ν_∞ est la largeur de la bande interdite,
R la constante de Rydberg excitonique.

On distingue ainsi :

- la série "fine" ou exciton Z_3 formés à partir de Γ_6 et de Γ_7 de symétrie

$$\Gamma_6 \times \Gamma_7 = \Gamma_2 + \Gamma_5$$

- la série "diffuse" ou exciton Z_{12} formés à partir de Γ_6 et Γ_8 de symé trie.

$$\Gamma_6 \times \Gamma_8 = \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$$

A priori, seules les transitions de l'état fondamental du cristal, vers les niveaux Γ_5 sont permises à l'approximation dipolaire électrique.

Les données expérimentales relatives à ces séries sont résumées dans le tableau II-2 est la figure II-2 montre les anomalies du spectre de réflexion d'un échantillon massif, associées aux raies de nombre quantique n = 1, 2 et 3 de la série Z_{12} diffuse.

L'étude de piézoréflexion sera consacrée essentiellement à la raie 1s Z_{12} dont nous allons présenter dans les paragraphes suivants la structure fine et la décomposition sous l'effet d'une contrainte uniaxiale.

4) La structure fine de l'exciton 1s, Z_{12}

L'hamiltonien H_x de l'exciton Z_{12} d'après Bir et Pikus (9) s'écrit

$$H_x = H_c - H_v - \frac{e^2}{\varepsilon r} + H_{ech}$$

où :

$H_c = \frac{h^2}{2m_e^*} k^2$ est l'énergie cinétique de l'électron dans la bande de conduction Γ_6

$$H_v = \frac{h^2}{2m_0} \{ (\gamma_1 + \frac{5}{2}\gamma_2) k^2 - 2\gamma_2 (k_x^2 J_x^2 + p.c)$$

$$- 4\gamma_3 [k_y k_z (\frac{J_y J_z + J_z J_y}{2}) + p.c]$$

$$+ \frac{4}{\sqrt{3}} c [k_x \frac{(J_y^2 - J_z^2) J_x + J_x (J_y^2 - J_z^2)}{2}] + p.c\}$$

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

TABLEAU II-2

Position des raies excitoniques de CuI d'après T. Sauder (8).

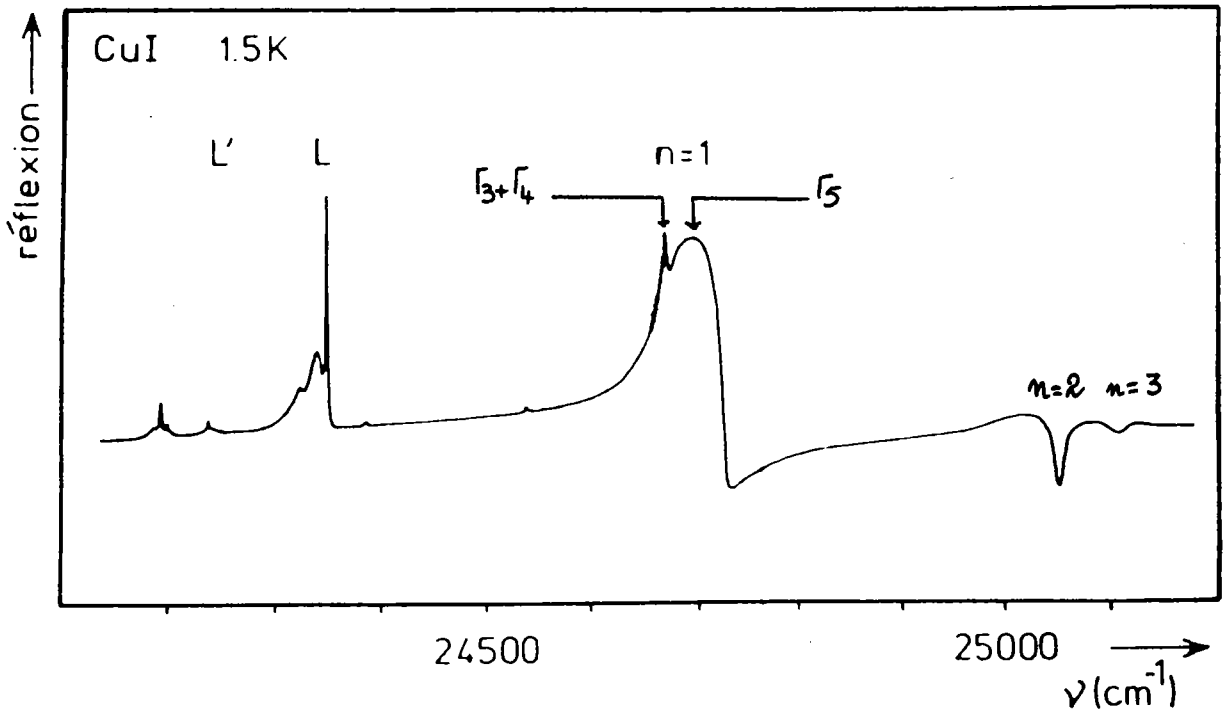


Figure II-2 (8)

Spectre 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).

est l'énergie cinétique du trou dans la bande de valence Γ_8.

γ_1, γ_2 et γ_3 sont les paramètres de Luttinger ;
J_x, J_y et J_z sont des opérateurs (matrices 4 x 4) se transformant comme des vecteurs axiaux :

c est le coefficient des termes linéaires en k

$-e^2/\varepsilon r$ est l'énergie d'interaction coulombienne.

$$H_{ech} = \Delta \vec{\sigma} . \vec{J}$$

est l'énergie d'échange électron-trou

σ est le spin de l'électron
J est le moment angulaire du trou.

Le terme d'échange est à l'origine de la structure fine de l'exciton Z_{12} qui provoque la séparation entre l'exciton transverse et longitudinal.

On obtient ainsi :

- un exciton optiquement actif, ou exciton transverse, correspondant à une transition permise vers le niveau Γ_{5T}, séparé par l'énergie d'échange à courte portée Δ_{ST} du niveau $(\Gamma_3 + \Gamma_4)$ pris pour origine des énergies.

- un exciton optiquement inactif, ou exciton longitudinal correspondant à une transition interdite vers le niveau Γ_{5L} distant du niveau Γ_{5T} par la valeur de l'énergie d'échange à longue portée Δ_{TL}.

Cependant, la lumière ayant un vecteur d'onde non nul ($k \neq 0$), et les valeurs de k restant faibles, les transitions vers les niveaux $(\Gamma_3 + \Gamma_4)$ deviennent faiblement permises pour certaines géométries par suite de leur mélange par les termes en k avec l'exciton permis Γ_{5T}.

Expérimentalement, l'anomalie principale de réflexion correspondant à l'exciton permis Γ_{5T} est accompagnée d'une anomalie faible correspondant aux excitons $\Gamma_3 + \Gamma_4$. (figure II-2)

5) Effet d'une pression uniaxiale sur l'exciton 1s, $Z_{1\,2}$ Théorie de Cho (10,11,12).

L'action d'une pression sur un cristal se traduit par des contraintes qui, elles mêmes, provoquent des déformations (13).

La relation entre les contraintes et les déformations est donnée par la loi linéaire de Hooke qui se traduit en notation tensorielle par l'équation.

$$[\varepsilon] = [S]\,[X]$$

où

$[\varepsilon]$ est le tenseur des déformations.
$[X]$ est le tenseur des contraintes
$[S]$ est le tenseur des constantes élastiques du matériau

Dans le cas d'un cristal cubique

- le tenseur des contraintes est de rang 2 à 6 composantes indépendantes.

$$[X] = \begin{bmatrix} X_x & X_y & X_z \\ Y_x & Y_y & Y_z \\ Z_x & Z_y & Z_z \end{bmatrix}$$

X_x, Y_y, Z_z sont les composantes normales de la contrainte.

$X_y = Y_x$, $Y_z = Z_y$ et $Z_x = X_z$ sont les composantes de cisaillement de la contrainte.

- le tenseur des constantes élastiques est de rang 4 à 3 constantes indépendantes.

$$[S] = \begin{vmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & & & \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & & 0 & \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & & & \\ & & & S_{44} & & \\ & 0 & & & S_{44} & \\ & & & & & S_{44} \end{vmatrix}$$

La mesure des vitesses de propagation des ondes élastiques (ultra sonores) fournit par ailleurs les modules d'élasticité C_{ij} qui sont reliés aux S_{ij} par les relations :

$$C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} + 2S_{12})(S_{11} - S_{12})} \qquad S_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}$$

$$C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} + 2S_{12})(S_{11} - S_{12})} \qquad S_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}$$

$$C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \qquad S_{44} = \frac{1}{C_{44}}$$

Les constantes C_{ij} sont toutes positives avec $C_{11} > C_{12}$ et $C_{11} > C_{44}$,on en déduit que les constantes S_{11} et S_{44} sont positives tandis que S_{12} a une valeur négative.

L'application d'une pression uniaxiale p dans une direction de cosinus directeurs (X, P) , (Y, P) et (Z, P) engendre les contraintes :

$$X_x = P \cos^2 (X, P) \; ; \; Y_z = P \cos (Y, P) \cos (Z, P) = Z_y$$
$$Y_y = P \cos^2 (Y, P) \; ; \; Z_x = P \cos (X, P) \cos (Z, P) = X_z$$
$$Z_z = P \cos^2 (Z, P) \; ; \; Y_x = P \cos (X, P) \cos (Y, P) = X_y$$

En pratique, le cristal de CuI se clive facilement suivant un plan (110). Le vecteur d'onde de la lumière incidente sera dirigé suivant [110] et les pressions seront appliquées suivant les directions P // [001] , P // [110] et P // [111].

Les déformations correspondantes, exprimées en fonction des constantes élastiques S_{ij} sont indiquées dans le tableau II-3

On remarque que l'expression :

$$\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} = (S_{11} + 2S_{12})\, p$$

est indépendante de la direction d'application de la pression. Elle correspond à l'effet d'une pression hydrostatique.

Direction de la pression		P // [001]	P // [110]	P // [111]
cosinus directeurs	cos (X.P)	0	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{3}$
	cos (Y.P)	0	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{3}$
	cos (Z.P)	1	0	$1/\sqrt{3}$
Contraintes	X_x	0	P/2	P/3
	Y_y	0	P/2	P/3
	Z_z	P	0	P/3
	Y_z	0	0	P/3
	Z_x	0	0	P/3
	X_y	0	P/2	P/3
Déformations	ε_{xx}	$S_{12}P$	$(S_{11}+S_{12})\ P/2$	$(S_{11} + 2S_{12})\ P/3$
	ε_{yy}	$S_{12}P$	$(S_{12}+S_{11})P/2$	$(S_{11} + 2S_{12})\ P/3$
	ε_{zz}	$S_{11}P$	$S_{12}\ P$	$(S_{11} + 2S_{12})\ P/3$
	ε_{yz}	0	0	$S_{44}/6$
	ε_{zx}	0	0	$S_{44}/6$
	ε_{xy}	0	$S_{44}P/4$	$S_{44}/6$

TABLEAU II-3

Contraintes et déformations en fonction de la pression pour différentes orientations.

Les hamiltoniens des bandes sont modifiés par l'addition des termes de pression :

$$H_c\,(p) = c\,(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})$$

$$H_v\,(p) = (a + \frac{5}{4}b)\,(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})$$
$$- b\,(J_x^2\,\varepsilon_{xx} + p.c)$$
$$- \frac{d}{\sqrt{3}}\,[\,(J_y\,J_z + J_z\,J_y)\,\varepsilon_{yz} + p.c)\,]$$

où a, b et d sont les potentiels de déformation.

La bande de conduction est simplement déplacée (terme hydrostatique de coefficient symétrique c).

La bande de valence est déplacée et décomposée (termes de coefficient b et d).

La comparaison entre les hamiltoniens en l'absence de perturbation et en présence de la pression permet d'établir une analogie formelle entre les termes de pression et les termes en k.

$$\varepsilon_{ij} \rightarrow k_i k_j$$
$$a \rightarrow -\gamma_1$$
$$b \rightarrow -2\gamma_2$$
$$d \rightarrow -2\sqrt{3}\gamma_3$$

Cette similitude est à l'origine de la matrice excitonique de l'annexe A-III-1 qui prend en compte la dispersion et la pression et dans laquelle F_z, G_z et H_z sont remplacés par :

$$F_z + b/2\,(2\,\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})$$
$$G_z + \frac{\sqrt{3}}{2}\,b\,(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})$$
$$H + \frac{d}{2}\,\varepsilon_{xy}$$

et donc les termes diagonaux sont complétés par l'expression :

$$(c - a)\,(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})$$

Le calcul détaillé de la décomposition de l'exciton 1s Z_{12} i.e des niveaux $(\Gamma_3 + \Gamma_4)$, Γ_{5T} et Γ_{5L} en fonction de la pression a été éffectué par C. Wecker

dans l'hypothèse où les termes en k restent faibles devant les termes de pression. Ses conclusions pour les 3 directions principales de la pression sont indiquées dans les tableaux II-4-5 et 6 et dans lesquels :

$$\alpha P = (T^2 + 9\,D^2)^{0,5} \qquad \beta = \frac{T}{(T^2 + 9\,D^2)^{0,5}}$$

$$\gamma = \frac{T + 3\sqrt{3}\,D}{2\,(T^2 + 9\,D^2)^{0,5}} \qquad \delta = \frac{T - 3\sqrt{3}\,D}{2\,(T^2 + 9\,D^2)^{0,5}}$$

$$T = b/2\,(S_{11} - S_{12})\,P \qquad D = d/12\,S_{44}P$$

P // [001]

Polarisation	Niveau	P = 0 Energie	Intenstié	Nature	P Faible (T << Δ) Energie	Intensité	P Forte (T >> Δ) Energie	Intensité
	E_4	$\Delta_{ST} + \Delta_{TL}$	0	Γ_{5L}	$(\Delta_{ST} + \Delta_{TL})+T$	0	$3/4(\Delta_{ST}+\Delta_{TL})+2T$	Trés faible
ε // [001]	E_3	Δ_{ST}	1	Γ_{5T}	$\Delta_{ST} - 2T$	Forte	$\Delta_{ST} - 2T$	Forte
//	E_2	0	0	$\Gamma_3+\Gamma_4$	2T	0	2T	Trés faible
	E_1	0	$\alpha 4C'^2k^2$		-T	Faible	$1/4(\Delta_{ST}+\Delta_{TL})-2T$	Faible
	E'_4	Δ_{ST}	1	Γ_{5T}	$\Delta_{ST} + T$	(1 - i)	$3/4\ \Delta_{ST} + 2T$	3/4
ε // [110]	E'_3	0	$\alpha 4C'^2k^2$		2T	Faible	2T	Faible
⊥	E'_2	0	0	$\Gamma_3+\Gamma_4$	- T	i	$1/4\ \Delta_{ST} - 2T$	1/4
	E'_1	0	$\alpha 3C'^2k^2$		- 2T	Faible	- 2T	Faible

$T = b/2\ (S_{11} - S_{12})\ P$

TABLEAU II.4

Décomposition des niveaux excitoniques pour P // [001] d'après C. Wecker (14)

P // [110]

Polarisation	Niveau	P = 0 Energie	Intenstié	Nature	P Faible ($\alpha P << \Delta$) Energie	Intensité	P Forte ($\sqrt{3}D >> \Delta$) Energie	Intensité
	E_4	$\Delta_{ST} + \Delta_{TL}$	0	Γ_{5L}	$(\Delta_{ST}+\Delta_{TL})- \delta\alpha P$ ($\neq 0$ terme kP)		$\alpha P+(1-\delta)\Delta_{ST}+\Delta_{TL}/2$	Faible
ε // [001]	E_3	Δ_{ST}	1	Γ_{5T}	$\Delta_{ST} + \beta\alpha P$	(1 - i)	$\alpha P+(1+\beta)\Delta_{ST}/2$	Fort
$\perp$	E_2	0	$\alpha 4C'^2k^2$	$\Gamma_3+\Gamma_4$	$5\,\alpha P$	Faible	$-\alpha P+(1+\delta)\Delta_{ST}+\Delta_{TL}/2$	Faible
	E_1	0	0		$-\beta\alpha P$	i	$-\alpha P+(1-\beta)\Delta_{ST}/2$	Forte
	E'_4	Δ_{ST}	1	Γ_{5T}	$\Delta_{ST} - \gamma\alpha P$	(1 - i)	$\alpha P+(1-\gamma)\Delta_{ST}/2$	Forte
ε // [110]	E'_3	0	$\alpha 3C'^2k^2$		αP	Faible	αP	Faible
//	E'_2	0	0	$\Gamma_3+\Gamma_4$	$\gamma\alpha P$	i	$-\alpha P+(1+\gamma)\Delta_{ST}/2$	Forte
	E'_1	0	$\alpha 4C'^2k^2$		$-\alpha P$	Faible	$-\alpha P$	Faible

TABLEAU II.5

Décomposition des niveaux excitoniques pour P // [110] d'après C. Wecker (14).

P // [111]

Polarisation	Niveau	P = 0 Energie	Intenstié	Nature	P Faible ($\sqrt{3}D << \Delta$) Energie	Intensité	P Forte ($\sqrt{3}D >> \Delta$) Energie	Intensité
	E_4	$\Delta_{ST} + \Delta_{TL}$	0	Γ_{5L}	$(\Delta_{ST} + \Delta_{TL})+\sqrt{3}D$	0	$3/4(\Delta_{ST}+\Delta_{TL})+2\sqrt{3}D$	Trés faible
ε // [111]	E_3	Δ_{ST}	1	Γ_{5T}	$\Delta_{ST} - 2\sqrt{3}D$	Forte	$\Delta_{ST} - 2\sqrt{3}D$	Fort
//	E_2	0	0	$\Gamma_3+\Gamma_4$	$2\sqrt{3}D$	0	$2\sqrt{3}D$	Trés faible
	E_1	0	$\alpha 16/3C'^2k^2$		$-\sqrt{3}D$	Faible	$1/4(\Delta_{ST}+\Delta_{TL})-2\sqrt{3}D$	Faible
	E'_4	Δ_{ST}	1	Γ_{5T}	$\Delta_{ST} + \sqrt{3}D$	(1 - i)	$3/4\,\Delta_{ST} + 2\sqrt{3}D$	3/4
ε // [112]	E'_3	0	$\alpha C'^2k^2/3$		$2\sqrt{3}D$	Faible	$2\sqrt{3}D$	Faible
$\perp$	E'_2	0	0	$\Gamma_3+\Gamma_4$	$-\sqrt{3}D$	i	$1/4\,\Delta_{ST} - 2\sqrt{3}D$	1/4
	E'_1	0	$\alpha 4C'^2k^2$		$-2\sqrt{3}D$	Faible	$-2\sqrt{3}D$	Faible

$D = d/12\, S_{44}\, P$

TABLEAU II.6

Décomposition des niveaux excitoniques pour P // [111] d'après C. Wecker (14)

CHAPITRE III

SPECTRES DE PIEZOREFLEXION DE LA RAIE 1s Z_{12} de CuI A LA TEMPERATURE DE 95 K

1) Préparation et orientation des échantillons

2) Anisotropie des spectres de piézoréflexion, le vecteur d'onde de la lumière k est parallèle à la direction $[1\bar{1}0]$

   2.1. Configuration P// [001]
   2.2. Configuration P // [110]
   2.3. Configuration P // [111]
   2.4. Reproductibilité des résultats

3) Analyse des spectres et discussion des résultats

   3.1. Interprétation qualitative des pics de piézoréflexion : Effet piézo optique linéaire.

   3.2. Décomposition de la raie 1s Z_{12}

4) Calcul des potentiels de déformation à partir des spectres de piézoréflexion

   4.1. Modulation d'une anomalie de réflexion R (E_0)
   4.2. Calcul des potentiels de déformation hydrostatique (c-a) et quadratique b
   4.3. Calcul du potentiel de déformation triclinique d.
   4.4. Comparaison entre les valeurs des potentiels de déformation obte nues à partir des spectres de piézoréflexion et les valeurs de la littéra ture. Potentiel de déformation des bandes électroniques et potentiel de déformation excitonique.

1) Préparation et orientation des échantillons .

Les monocristaux de CuI sont obtenus par croissance en phase gazeuse à partir du matériau polycristallin préparé par fusion de zone.

Les cristaux sont clivés normalement à la direction $[1\bar{1}0]$ - figure III-1

Les échantillons se présentent alors sous la forme de lames minces, d'environ 250 µm d'épaisseur pour une surface orientée $(1\bar{1}0)$ de quelques dizaines de mm^2.

Les surfaces sont de bonne qualité optique et fournissent des spectres reproductibles.

Les échantillons sont orientés à l'aide de diagrammes de Laue aux rayons X.

L'orientation de la face $(1\bar{1}0)$ est vérifiée et les axes cristallins principaux sont identifiés.

Ces diagrammes ont été réalisés en partie avec P. Becker du C.L.O.E.S. et B. Wyncke de l'Université de Nancy.

2) Anisotropie des spectres de piézoréflexion de la raie 1s Z_{12}.

Le vecteur d'onde k de la lumière incidente est normal à la face clivée (110).

Le vecteur polarisation ε de la lumière incidente est parallèle (composante π) ou perpendiculaire (composante σ) à la direction de la vibration privilégiée, la température est de 95 K.

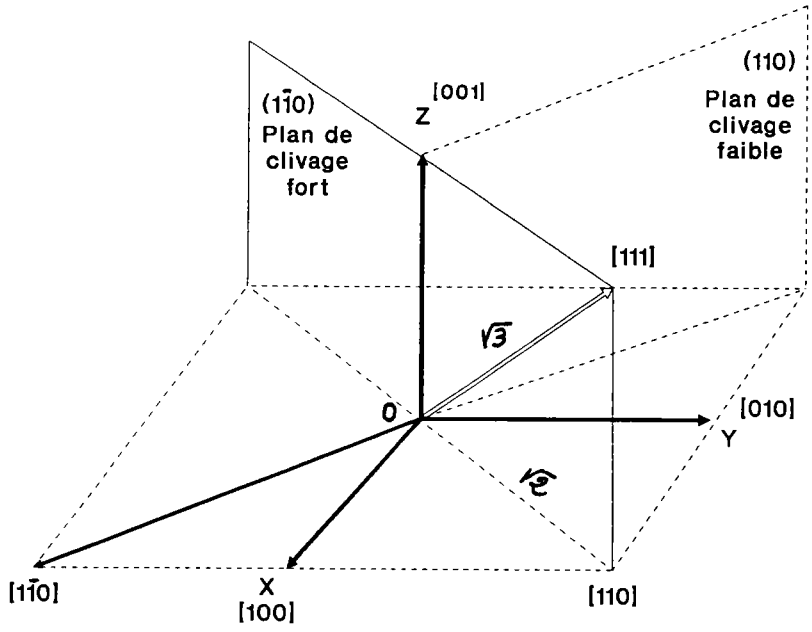


Figure III.1 (15)

Orientation des plans de clivage d'un cristal de CuI

2.1. Configuration P // [001], k // [1$\bar{1}$0]

Figure III-2a-2b

On observe une structure associée à la raie 1s Z_{12}. Le signe du signal dépend de la polarisation.

Le signal est négatif dans la polarisation π, ε // [001] et positif dans la polarisation σ, $\varepsilon \perp$ [001].

L'intensité de la composante σ est plus forte que celle de la composante π.

On remarque dans la polarisation ε // [001] un léger épaulement du côté des faibles énergies.

2.2. Configuration P // [110], k // [1$\bar{1}$0],

Figure III 3a-3b

On observe également un signal différentiel associé à la raie dont le signe et l'intensité dépendent de la polarisation.

Le signal est négatif dans la polarisation π , ε // [110] et positif dans la polarisation σ, $\varepsilon \perp$ [110].

L'intensité du signal est plus forte pour la composante σ que pour la composante π.

Le même épaulement est observé du côté des faibles énergies mais dans les deux polarisations.

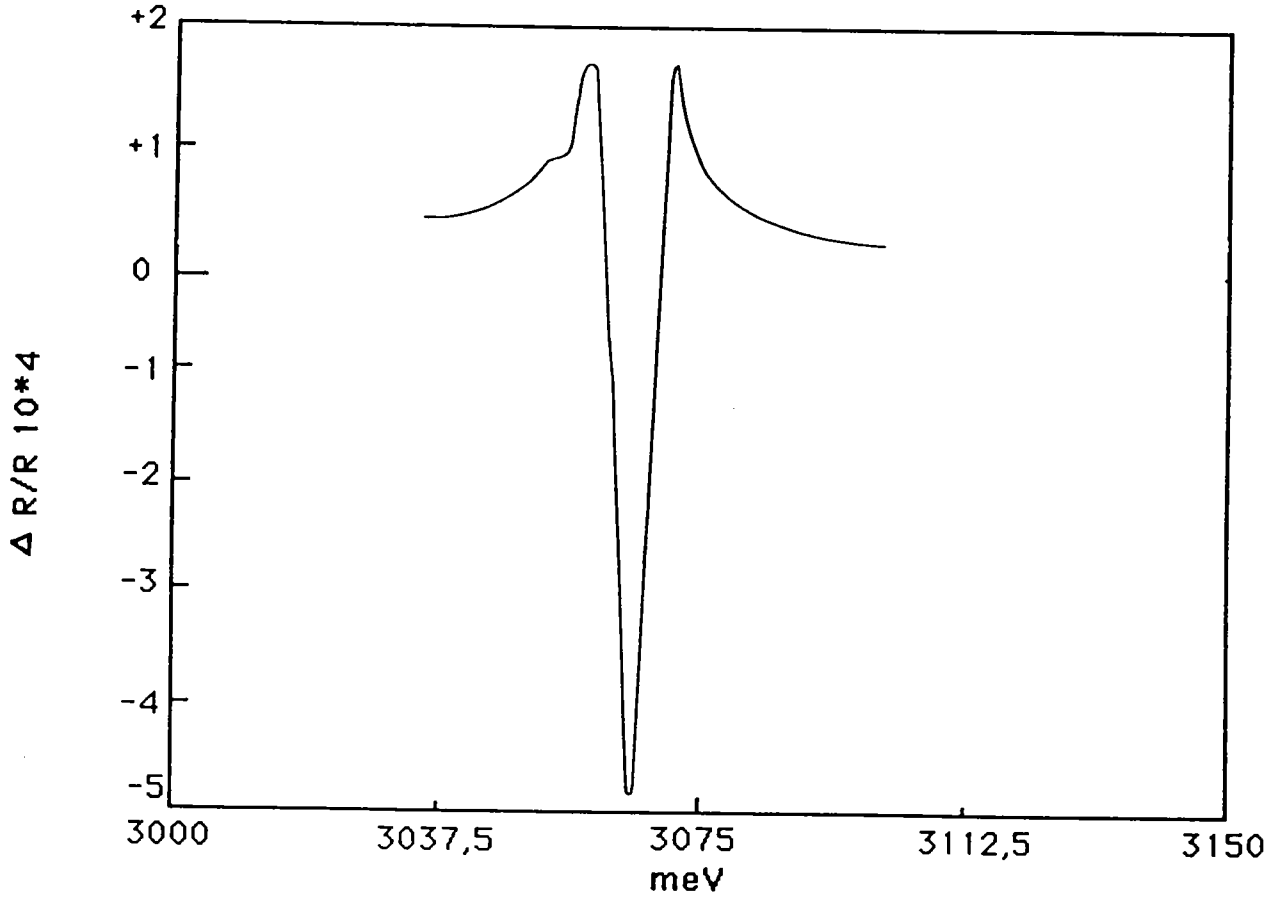


Figure III-3-a

Spectre de piézoréflexion de la raie 1s Z_{12} à 95 K dans la configuration P // [110], K // [1$\bar{1}$0] et ε // [110]

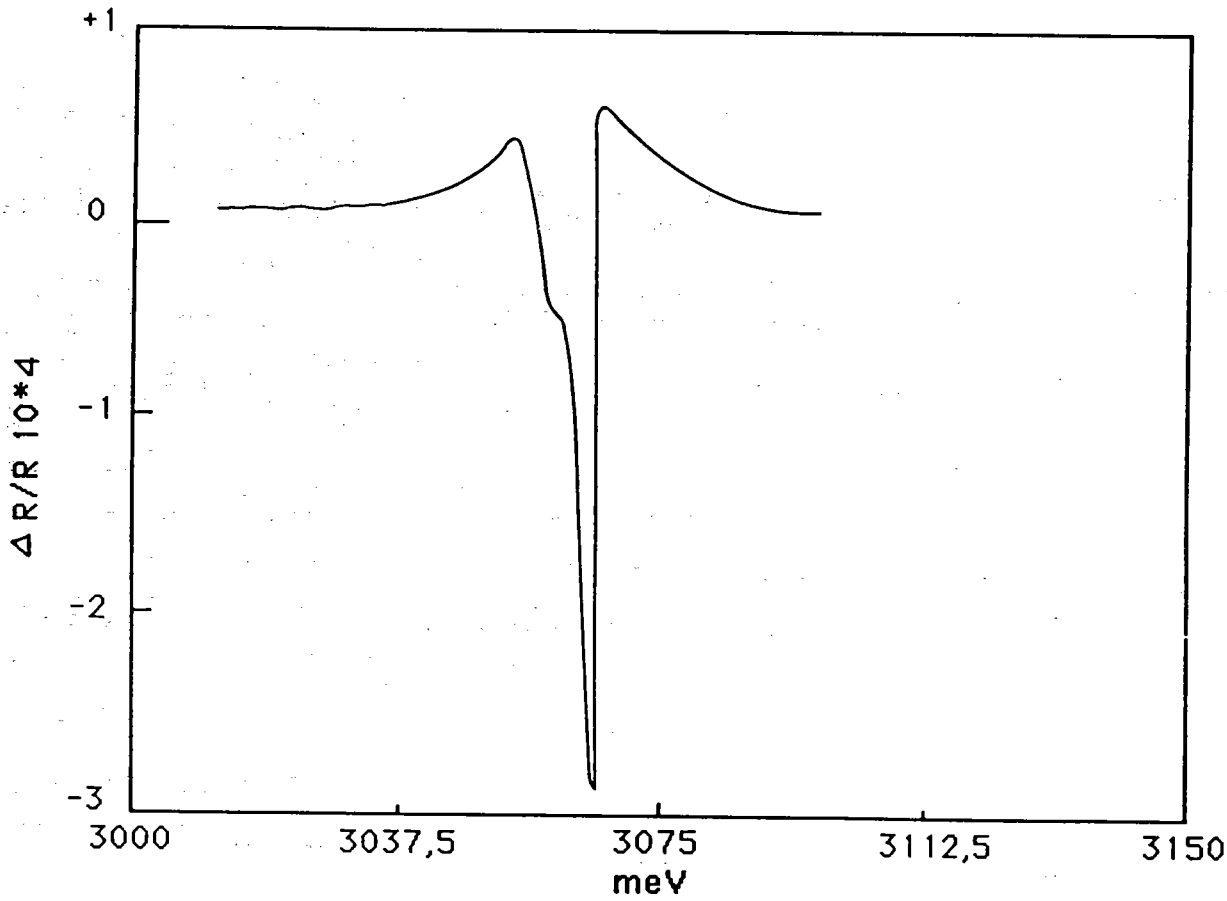


Figure III-2-a

Spectre de piézoréflexion de la raie 1s Z_{12} à 95 K dans la configuration P // [001], K // [1$\bar{1}$0] et ε // [001]

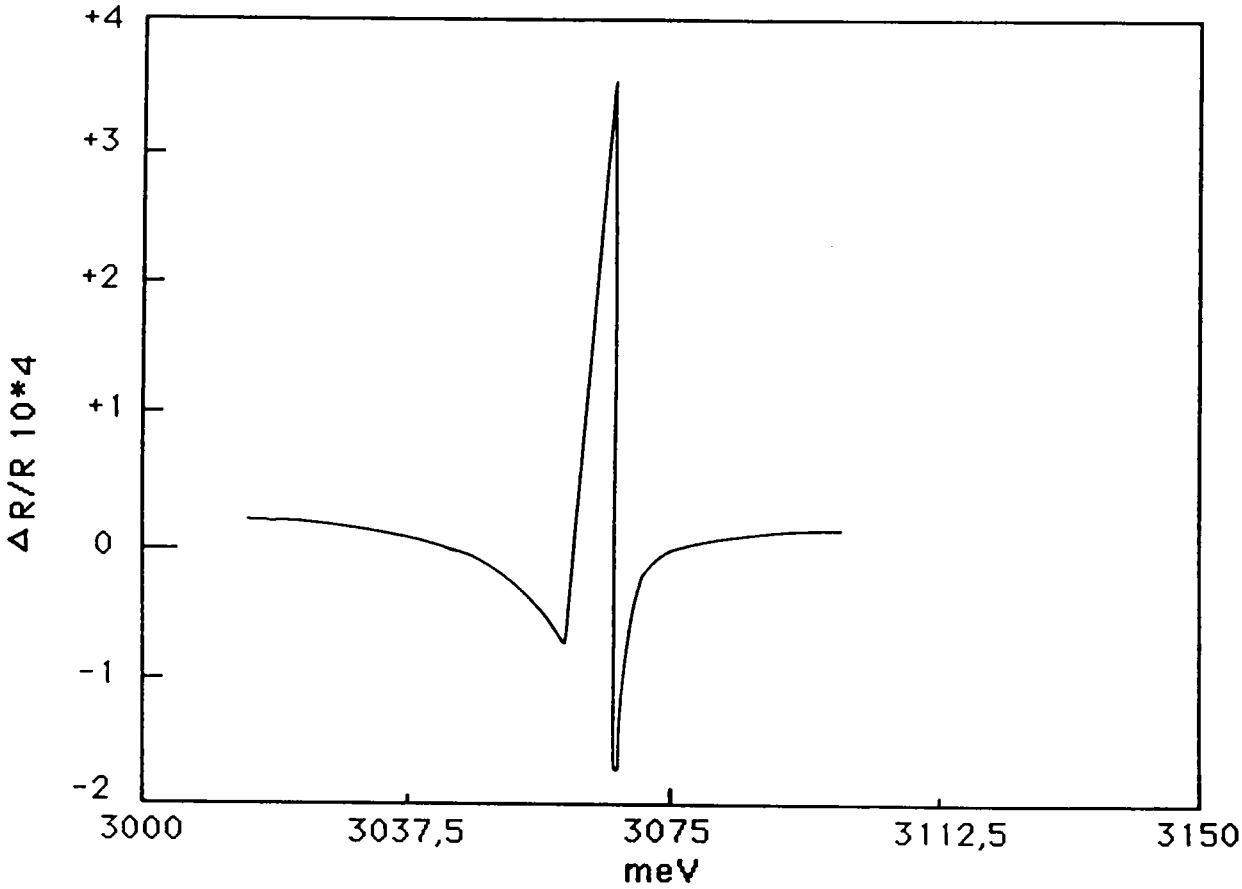


Figure III-2-b

Spectre de piézoréflexion de la raie 1s Z_{12} à 95 K dans la configuration P // [001], K // [1$\bar{1}$0] et $\varepsilon \perp$ [001]

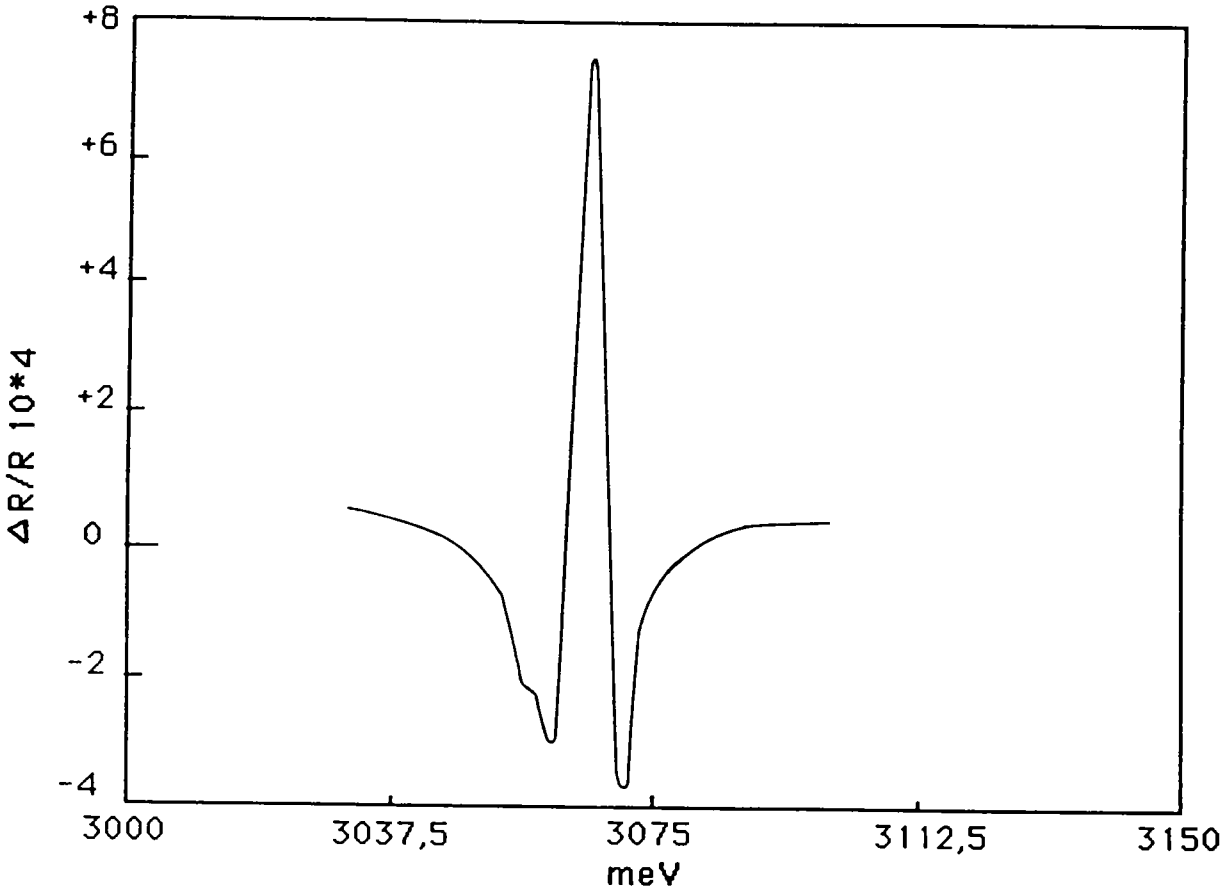


Figure III-3-b

Spectre de piézoréflexion de la raie 1s Z_{12} à 95 K dans la configuration P // [110], K // [1$\bar{1}$0] et ε⊥ [110]

2.3. Configuration P // [111], k // [1$\bar{1}$0]

Figure III 4a-4b

La structure associée à la raie dans cette configurations est très différente des précédentes.

Le signe du pic de piézoréflexion est négatif dans les 2 polarisations et son intensité est beaucoup plus grande lorsque ε est parallèle à la direction [111] que lorsque ε est perpendiculaire à cette direction.

On relève, outre l'épaulement négatif (σ) du côté des faibles énergies, un nouvel épaulement positif à 3,076 eV dans la polarisation opposée (π).

Les positions énergétiques et les signes des pics de piézoréflexion sont réunis dans le tableau III-1 avec les identifications proposées (cf. ci-dessous).

2.4. Reproductibilité des résultats

Les résultats obtenus sont reproductibles si on ne modifie pas la position de l'échantillon.

A l'issue d'une dizaine de manipulations les échantillons se brisent par suite sans doute des échauffements et refroidissements successifs.

Un autre positionnement de l'échantillon après réchauffement du dispositif ne modifie pas l'allure du signal mais peut en modifier légèrement l'intensité.

D'une façon générale, les spectres de piézoréflexion que nous avons obtenus sont rigoureusement identiques à ceux obtenus par G. Hiedel avec un montage entièrement différent (optique, cryostat et système d'acquisition du signal). Ce qui constitue à posteriori un étalonnage du nouveau dispositif de piézoréflexion.

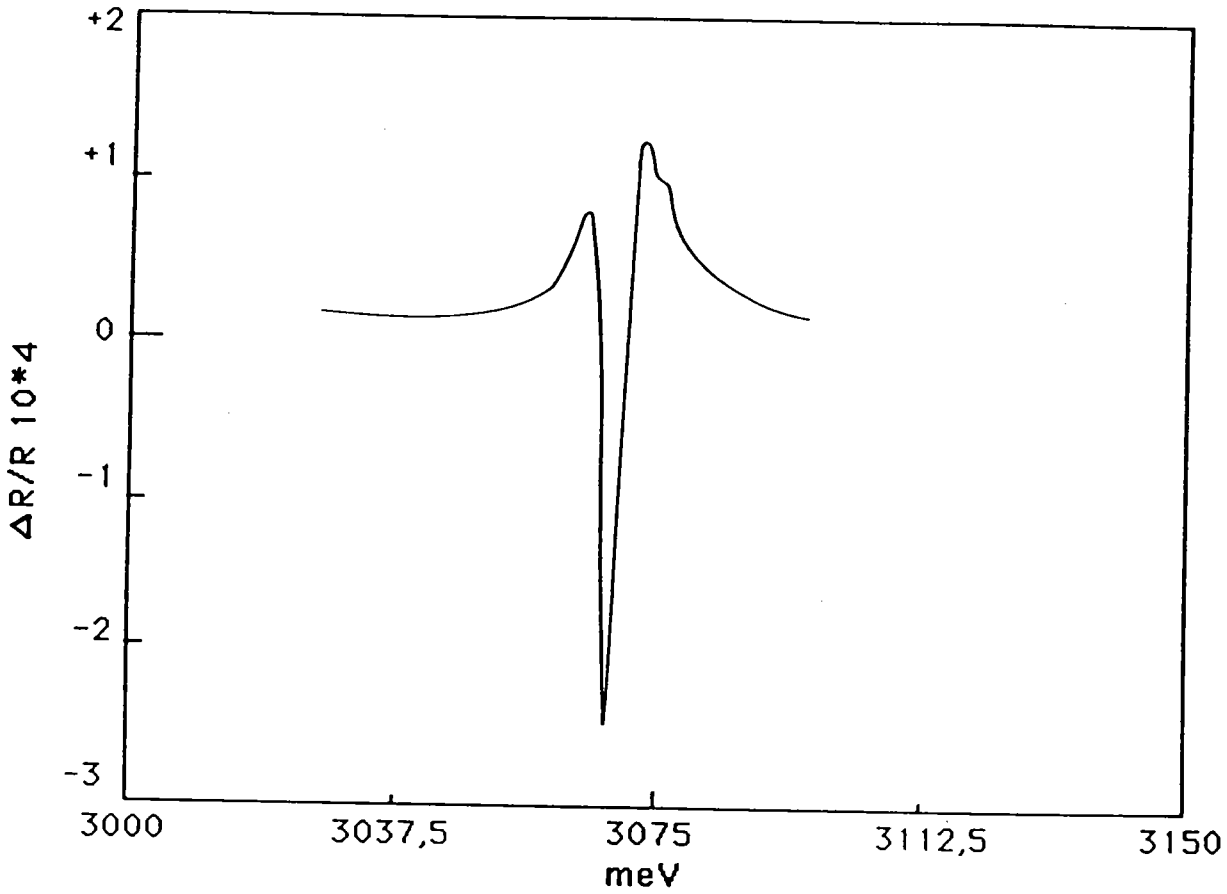


Figure III-4-a

Spectre de piézoréflexion de la raie 1s Z_{12} à 95 K dans la configuration P // [111], K // [1$\bar{1}$0] et ε // [111]

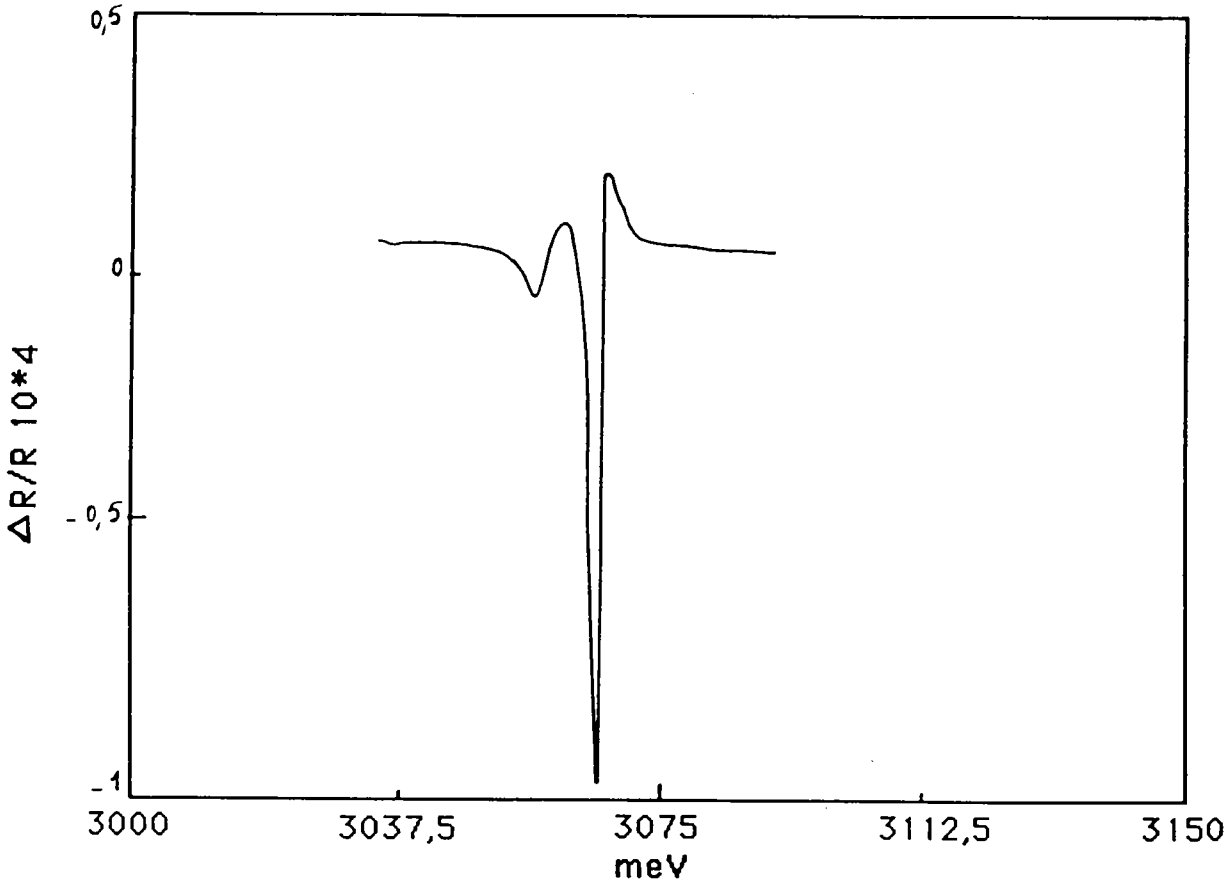


Figure III-4-b

Spectre de piézoréflexion de la raie 1s Z_{12} à 95 K dans la configuration P // [111], K // [1$\bar{1}$0] et ε⊥ [111]

		$(\Gamma_3 + \Gamma_4)$	Γ_{5T} $(Z_{1,2})$	Γ_{5L}
P // [001] P = 5,4 b	π		(-) 3,065 E_3 (1)	
	σ		(+) 3,065E'_4 (1)	
P// [110] P = 3,1 b	π	(+) 3,056 E'_2 (F)	(-) 3,065E'_4 (F)	
	σ	(-) 3,055 E'_1 (F)	(+) 3,064E_3 (F)	
P // [111] P = 3,8 b	π		(-) 3,065 E_3 (F)	(+) 3,076 E_4
	σ	(-) 3,055E'_2 (f)	(-) 3,066 E'_4 (f)	

Tableau III-1

Position (eV) et identification des pics de piézoréflexion associés à la raie 1s Z_{12} à la température de 95 K.

Le signe du pic de piézoréflexion est indiqué par + ou -.

L'identification des niveaux se refère aux tableaux II 3-4-5

3) Analyse des spectres et discussion des résultats

3.1. Interprétation qualitative des pics de piézoréflexion : Effet piézo optique linéaire.

L'utilisation d'une pression alternative associée à un amplificateur à détection synchrone permet d'effectuer une analyse de Fourier du signal réfléchi modulé à la fréquence Ω par la pression.

Lorsque la fréquence de référence $\Omega_{réf}$ est égale à la fréquence de modulation de la pression appliquée ($\Omega = \Omega_{réf}$) on détecte alors un effet linéaire au voisinage d'une transition de résonance d'énergie E_0.

Cet effet piézo optique linéaire de la raie Z_{12} en l'occurence, peut résulter des différents effets susceptibles d'être engendrés par la perturbation :

- déplacement de la raie vers les grandes ou les petites longueurs d'onde sans modification de la forme de la raie, la valeur de la pression étant très faible ;

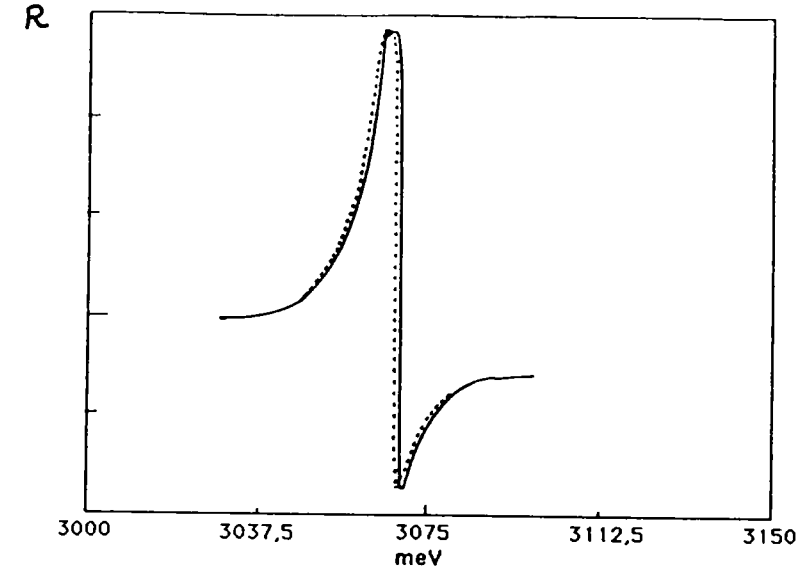
- élargissement symétrique ou asymétrique de la raie sans déplacement énergétique,

- ébauche ou décomposition de la raie en plusieurs composantes d'intensité inégale par suite de la modification des règles de sélection...

Parmi ces différentes possibilités, l'hypothèse d'un déplacement énergétique de la raie, fonction de la géométrie et de la polarisation, est la plus raisonnable compte tenu de la théorie et des résultats expérimentaux observés sur la raie 2s Z_{12} avec des pressions statiques.

En ce sens, on dispose, par l'étude des pics de piézoréflexion de la possiblilté d'observer la décomposition des niveaux excitoniques de la raie 1s Z_{12} et de vérifier les conséquences de la théorie aux faibles valeurs de la pression.

En adoptant cette hypothèse du déplacement de la raie sous l'effet de la pression, la figure III-5 montre qu'un déplacement de la raie à intensité constante vers les grandes énergies (vers les petites longueurs d'onde) se traduit par un déphasage nul et un pic positif. A l'opposé, un déplacement vers les faibles énergies (vers les grandes longueurs d'onde) se traduit par un déphasage de π et un pic négatif.



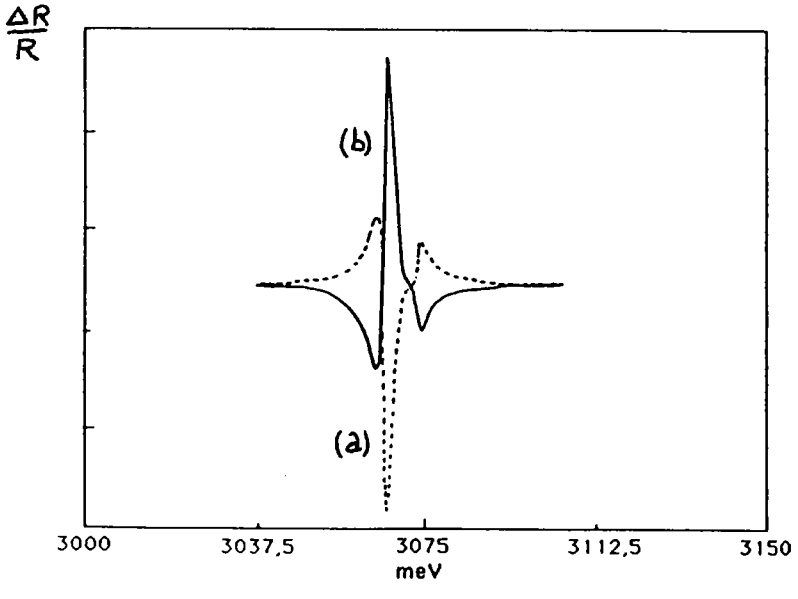


Figure III-5

Courbe différentielle résultant d'un déplacement de la raie 1s Z_{12}
vers les petites énergies (a)
vers les grandes énergies (b)

3.2. Décomposition de la raie 1s Z_{12}

Examinons l'accord expérience théorie en comparant les résultats expérimentaux (tableau III-1) avec les calculs de C. Wecker (tableaux II 4-5 et 6) pour les 3 orientations.

4 structures de réflexion sont attendues pour chaque polarisation.

P // [001].

L'identification des niveaux E_3 et E'_4 de l'exciton permis Γ_{5T} est immédiate.

La structure positive de faible intensité et de plus basse énergie peut correspondre au niveau E'_3 de l'exciton $(\Gamma_3 + \Gamma_4)$.

On remarque que la probabilité des transitions vers les niveaux E_3 et E'_4 est de 1.

P // [110].

L'identification des niveaux E_3 et E'_4 de l'exciton permis Γ_{5T} est également immédiate.

Les intensités d'oscillateur des transitions vers ces niveaux sont fortes, les niveaux étant couplés par la pression.

Les structures positive et négative observées du côté des faibles énergies correspondent respectivement aux niveaux E'_2 et E_1 de l'exciton $(\Gamma_3 + \Gamma_4)$.

P // [111].

Le pic négatif de piézoréflexion dans la polarisation π correspond au niveau E_3 de l'exciton Γ_{5T}, mais la composante σ devrait entraîner un pic

positif correspondant au niveau E'_4. Le pic négatif de faible intensité observé dans cette polarisation peut provenir d'un déplacement quasi nul de ce niveau. Le pic positif, très accentué, situé du côté des grandes énergies, dans la polarisation π, peut être associé au nivau E_4 de l'exciton longitudinal. Si le signe de ce pic correspond bien au déplacement prévu par le calcul $E_4 = (\Delta_{ST} + \Delta_{TL}) + \sqrt{3}$ D, son intensité est en désaccord puisqu'elle devrait être nulle. Ce point important traduit un mélange entre excitons transverses et longitudinaux dû vraisemblablement à des termes proportionnels à k et à P mais non pris en compte dans le calcul.

Le pic négatif de plus basse énergie s'identifie avec le niveau E'_2 de l'exciton $(\Gamma_3 + \Gamma_4)$.

En résumé, la décomposition de l'exciton Γ_{5T} est bien celle attendue. L'expérience montre un fort couplage entre excitons transverses et longitudinaux lorsque P // [111] avec ε // [111].

Les niveaux des excitons $(\Gamma_3 + \Gamma_4)$, auxquels correspondent des pics de piézoréflexion de faible intensité peuvent néanmoins être identifiés.

Les écarts énergétiques entre les pics de piézoréflexion fournissent les valeurs des énergies d'échange.

$$\Delta_{ST} \sim 8 \pm 1 \text{ meV} \quad (70 \pm 5 \text{ cm}^{-1})$$
$$\Delta_{TL} \sim 11 \pm 1 \text{ meV} \quad (80 \pm 5 \text{ cm}^{-1})$$

On note que la valeur de Δ_{ST} est voisine de celle mentionnée par T. Sauder (~ 50 cm^{-1}).

4) Calcul des potentiels de déformation à partir des spectres de piézoréflexion.

4.1. Modulation d'une anomalie de réflexion R (E_0)

L'application d'une pression uniaxiale de la forme

$$p(t) = P \cos \Omega t$$

déplace un niveau d'énergie E_0 du cristal, d'une quantité δE ce qui provoque une modification de la structure de réflexion associée à la transition de résonance E_0.

$$R\,(E_0 + \delta E) = R\,(E_0) + \left(\frac{dR}{dE}\right)_{E_0} \delta E \cos \Omega t + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2R}{dE^2}\right)_{E_0} (\delta E)^2 \cos 2\,\Omega t + ..$$

La variation relative du pouvoir de réflexion s'écrit alors :

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)(E_0) = \frac{1}{R}\left(\frac{dR}{dE}\right)_{E_0} \delta E \cos \Omega t + \frac{1}{2R} \left(\frac{d^2R}{dE^2}\right)_{E_0} (\delta E)^2 \cos 2\,\Omega t + \ldots$$

En pratique l'amplitude de la modulation se limite au terme du 1er ordre en δE vu les faibles valeurs de P et

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)(E_0) = \frac{1}{R} \left(\frac{dR}{dE}\right)_{E_0} \delta E \cos \Omega t$$

L'amplificateur à détection synchrone mesure $\Delta R/R\ (E_0)$ lorsque la fréquence de référence est égale à la fréquence de modulation. La dérivée logarithmique $1/R\ (dR/dE)_{E0}$ de la fonction R est calculable à partir du spectre de réflexion R.

On a donc la possibilité d'en déduire le déplacement δE qui est fonction :

- des potentiels de déformation (c-a), d et b,
- des coefficients élastiques Sij,
- de l'amplitude de la modulation P.

Les constantes Sij de l'iodure cuivreux sont connues par les travaux de R.C. Hanson (16) et la pression P est évaluée à partir de l'élongation Δl de la céramique support.

$$S_{11} = 5.10^{-3} \text{ (k bar)}^{-1}$$
$$S_{12} = -\ 2.10^{-3} \text{ (k bar)}^{-1}$$
$$S_{44} = 5{,}4.10^{-3} \text{ (k bar)}^{-1}$$
$$P_{[001]} = 5{,}4 \text{ bar}$$
$$P_{[110]} = 3{,}13 \text{ bar}$$
$$P_{[111]} = 3{,}76 \text{ bar}$$

On peut dès lors calculer les potentiels de déformation à l'aide de la combinaison adéquate des spectres de piézoréflexion $\Delta R/R$ enregistrés pour les 3 directions principales d'application de la pression uniaxiale par rapport aux axes cristallins.

4.2. Calcul des potentiels de déformation hydrostatique (c-a) et quadratique b. (4,17,18,19,20)

Les mesures des spectres de piézoréflexion dans les configurations P // [001], ε // [001] et P // [001], $\varepsilon \perp$ [001] suffisent pour déterminer les 2 paramètres (c-a) et b.

Les énergies des niveaux E_3 et E'_4 de l'exciton transverse $\Gamma_{5,T,}$ compte tenu du terme diagonal d'énergie (c-a) ($\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$) s'écrivent (tableau II-4) :

- pour la composante parallèle :

$$E_3 = \Delta_{ST} + h - 2\,T$$

- pour la composante perpendiculaire :

$$E'_4 = \Delta_{ST} + h + T$$

où

$$T = \frac{b}{2}\,(S_{11} - S_{12})\,P_{001}$$

$$h = (c\text{-}a)\,(S_{11} + 2\,S_{12})\,P_{001}$$

Le terme sphérique h est responsable du déplacement des bandes. L'origine des énergies est choisie en $\Gamma_3 + \Gamma_4$.

La réflexion correspondant à la transition vers le niveau E_3 a pour expression

$$R\,(E_3) = R\,(\Delta_{ST} + h - 2T).$$

Comme $\Delta_{ST} >> h - 2T$ par hypothèse, un développement de $R\,(E_3)$ limité au premier ordre au voisinage de Δ_{ST} conduit à :

$$R\,(E_3) = R\,(\Delta_{ST}) + (h - 2T)\,\frac{dR}{dE}$$

La variation relative de la réflexion devient alors :

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)(\Delta_{ST}) = (\,h - 2T)\,\frac{1}{R}\,\frac{dR}{dE}$$

et

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{//}^{[001]} = \left\{(c - a)\,(S_{11} + 2S_{12}) - b\,(S_{11} - S_{12})\right\} P_{001}\,\frac{1}{R}\,\frac{dR}{dE}$$

On obtient de la même façon :

$$R\,(E_4') = R\,(\Delta_{ST}) + (h + T)\,\frac{dR}{dE}$$

et

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\rfloor}^{[001]} = \{\,(c\text{-}a)\,(S_{11} + 2S_{12}) + \frac{b}{2}(S_{11} - S_{12})\}\,P_{001}\,\frac{1}{R}\,\frac{dR}{dE}$$

Calcul de (c-a)

L'expression ($\Delta R/R$) cubique représente le spectre de piézoréflexion dû à l'expansion en volume du cristal sous une pression dirigée selon [001]. Elle s'écrit :

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{cubique} = \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{//}^{[001]} + 2\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\perp}^{[001]}$$

où

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{cubique} = 3\,(c\text{-}a)\,(S_{11} + 2\,S_{12})\,P_{001}\,\frac{1}{R}\frac{dR}{dE}$$

Le spectre de $(\Delta R/R)_{cubique}$ se déduit des spectres de piézoréflexion $[(\Delta R/R)_{//}^{[001]}, (\Delta R/R)_{\perp}^{[001]}]$ (figure III-6) et le spectre de la dérivée logarithmique 1/R dR/dE se calcule à partir du spectre de réflexion correspondant (figure III-7)

Le calcul de (c-a) à des longueurs d'ondes comprises entre 4042,5 et 4050,5 A montre une assez forte dispersion :

$$-\,10\,000\ cm^{-1} < c - a < -\,5\,000\ cm^{-1}$$

Néanmoins, la valeur de (c - a), calculée dans le pic de piézoréflexion correspond bien à celle trouvée par T. Sauder.

$$c\text{-}a = -\,1{,}001\ eV\ (-\,8073\ cm^{-1})$$

La valeur négative du potentiel de déformation hydrostatique indique que l'exciton Γ_{5T} se déplace vers les grandes énergies sous l'influence d'une déformation purement cubique.

$$\delta E_{cubique} = 3\,(c\text{-}a)\,(S_{11} + 2S_{12})\,P_{001} \sim 0{,}13\ cm^{-1}\ (1{,}162.10^{-2} meV)$$

Calcul de b.

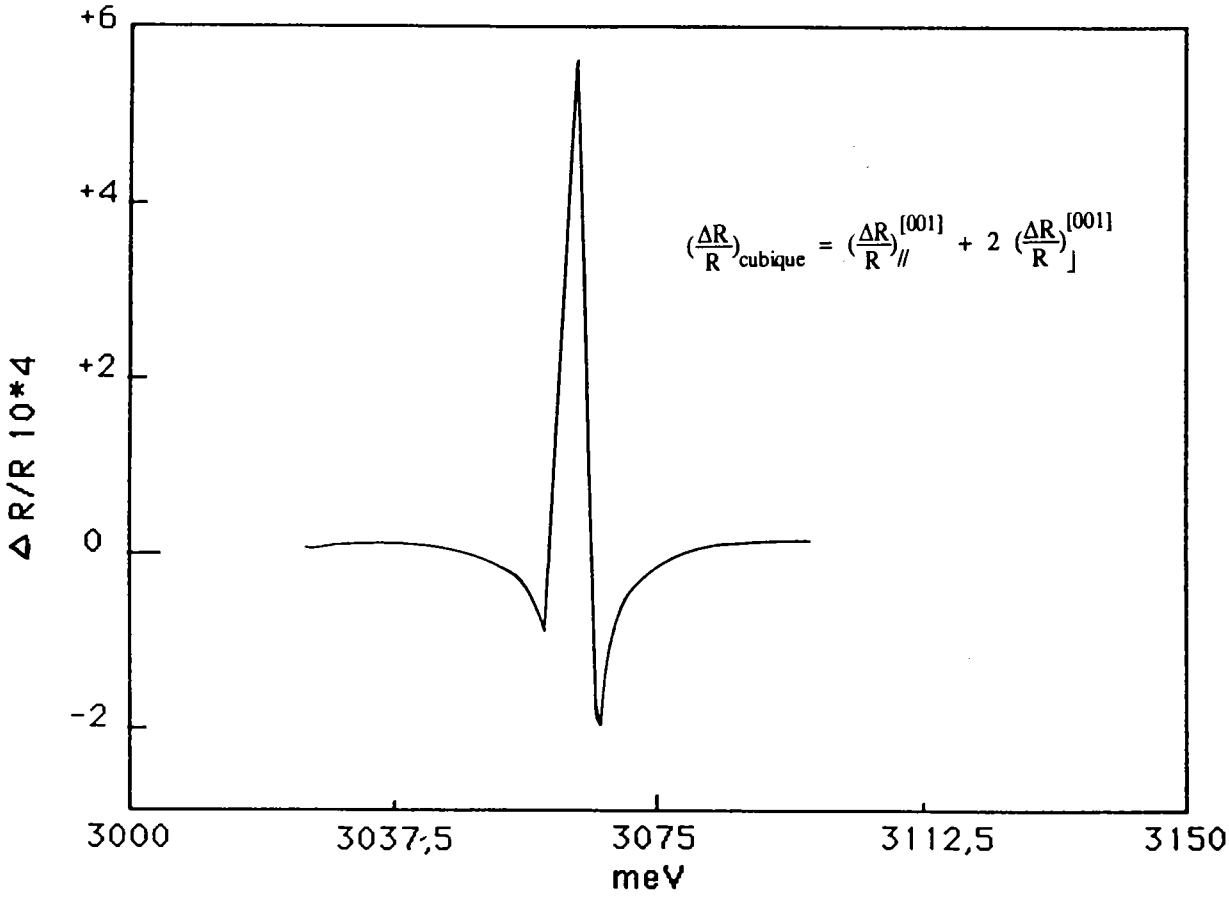


Figure III-6

Spectre de piézoréflexion de la raie 1s Z_{12} sous l'action d'une déformation cubique du cristal.

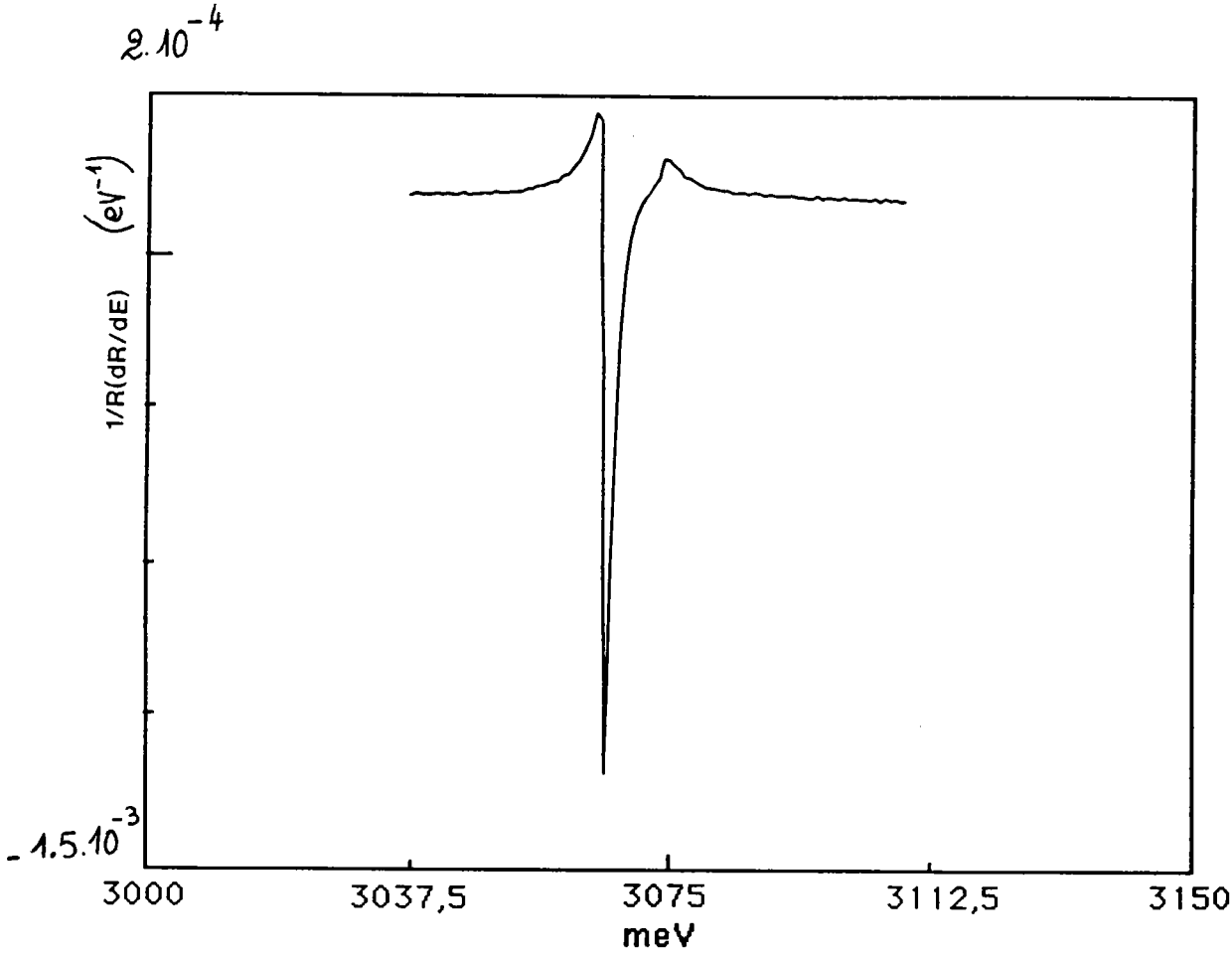


Figure III-7

Spectre de la dérivée logarithmique : 1/R(dR/dE) de la raie 1s Z_{12}.

L'expression $(\Delta R/R)_{quadratique}$ représente le passage du cristal de la symétrie cubique à la symétrie quadratique. Elle est fournie par la combinaison des spectres :

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{//}^{[001]} \quad \text{et} \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\rfloor}^{[001]}$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{quadratique} = \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{//}^{[001]} - \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\rfloor}^{[001]}$$

ou

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{quadratique} = -\frac{3}{2}\, b\, (S_{11} - S_{12})\, P_{001}\, \frac{1}{R}\frac{dR}{dE}$$

La même procédure de calcul du potentiel de déformation, illustrée par le spectre de $(\Delta R/R)_{quadratique}$ de la figure III-8 fournit une valeur de b dans le pic de piézoréflexion avec une dispersion du même ordre de grandeur que précédemment :

$$-7\,000\ cm^{-1} < b < -3\,000\ cm^{-1}$$
$$b = -0{,}615\ eV\ (-4962\ cm^{-1})$$

La valeur de b est négative et indique que l'anomalie de réflexion se déplace vers les petites énergies sous une déformation purement quadratique.

$$\delta E_{quadratique} = \frac{3}{2}\, b\, (S_{11} - S_{12})\, P_{001}$$

Afin de se soustraire aux incertitudes sur la valeur de la pression et d'éviter le calcul de la dérivée logarithmique de la réflexion, on peut également obtenir b en supposant connue la valeur de c - a. Dans ce cas, il suffit de faire le rapport entre les spectres de piézoréflexion dans les polarisations parallèle et perpendiculaire

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{//}^{[001]} / \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\perp}^{[001]}$$

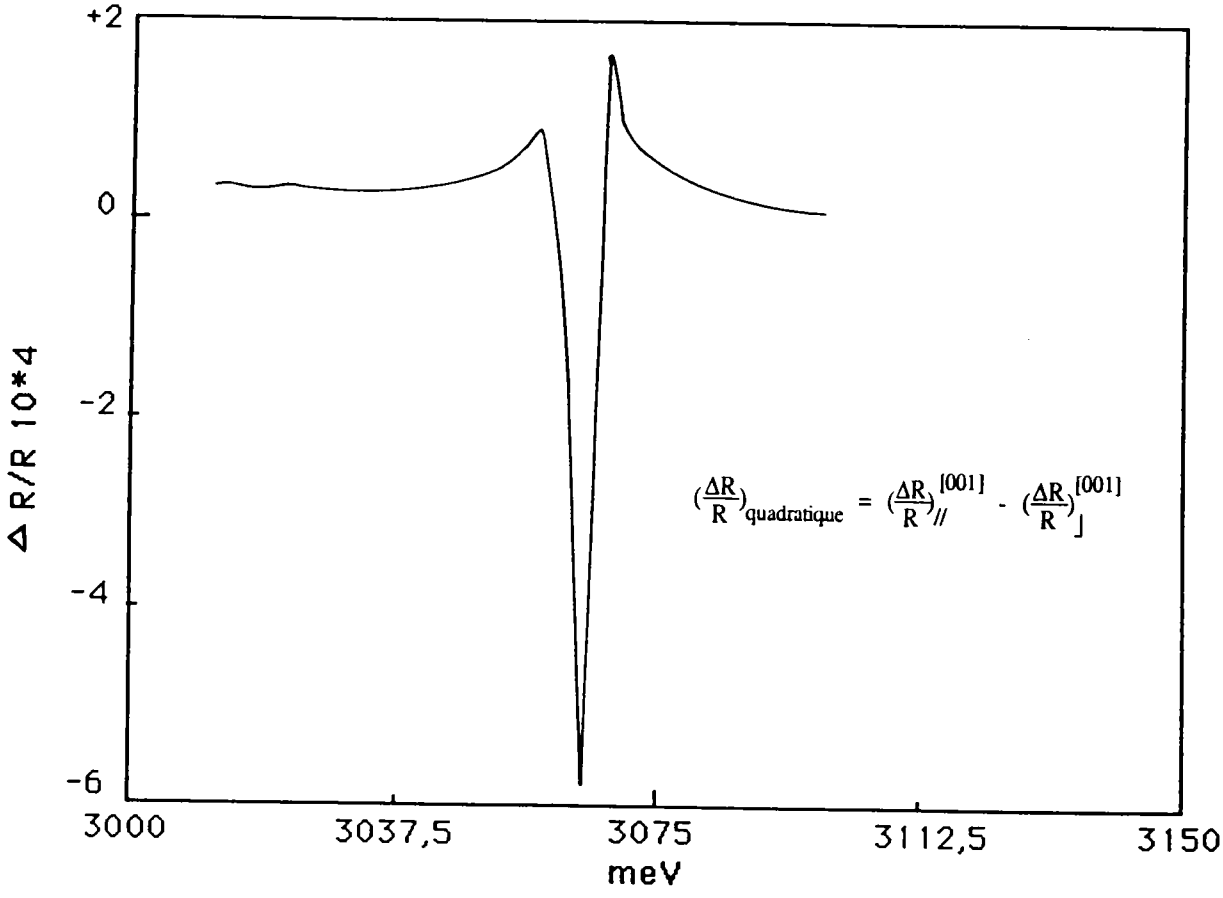


Figure III-8

Spectre de piézoréflexion de la raie 1s Z_{12} sous l'action d'une déformation quadratique du cristal

Le tableau III-2 montre que la dispersion des valeurs est plus faible. La valeur moyenne de b dans le même intervalle de longueur d'onde se situe alors vers - 0,5 eV :

$$b_{moyen} = -0{,}46 \text{ eV} \sim -0{,}5 \text{ eV}$$

4.3. Calcul du potentiel de déformation triclinique d.

L'enregistrement du spectre de piézoréflexion lorsque P est parallèle à la direction [110] permet d'accéder à la valeur de d en supposant connu les valeurs de c - a et b.

En effet dans la configuration P // [110] et en polarisation parallèle : ε // [110]

$$E_3 = \Delta_{ST} + h - \frac{1}{2}(T + 3\sqrt{3}\,D)$$

où

$$D = d/12\, S_{44}P$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{//}^{[110]} = \left(h - \frac{T}{2} - \frac{3\sqrt{3}}{2}D\right)\frac{1}{R}\frac{dR}{dE}$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{//}^{[110]} = \left\{ (c\text{-}a)(S_{11} + 2S_{12}) - \frac{b}{4}(S_{11} - S_{12}) - \frac{\sqrt{3}}{8}S_{44}\,d \right\} P_{110}\frac{1}{R}\frac{dR}{dE}$$

Avec :

$$c - a = -8\,000 \text{ cm}^{-1}$$
$$b = -5\,000 \text{ cm}^{-1}$$

On trouve à la même longueur d'onde du pic de piézoréflexion , avec une dispersion du même ordre de grandeur que précédemment :

$$d = -12\,236 \text{cm}^{-1} \sim -12\,000 \text{ cm}^{-1} \ (-1{,}49 \text{ eV})$$

On peut également calculer d à différentes longueurs d'onde en faisant le rapport :

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{//}^{[110]} / \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\perp}^{[110]}$$

Le tableau III-3 montre que la dispersion des valeurs est améliorée. La valeur moyenne de d s'établit à :

$$d = -1{,}78 \text{ eV} \sim -1{,}8 \text{ eV } (-14\,517 \text{ cm}^{-1})$$

En résumé, la méthode qui consiste à déterminer b et d en formant les rapports des spectres de piézoréflexion et en supposant connu c - a offrant une plus faible dispersion, nous retiendrons les valeurs des potentiels de déformation de la raie 1s Z_{12} :

$$c - a = -1{,}001 \text{ eV} \sim -1 \text{ eV } (-8\,070 \text{ cm}^{-1})$$
$$b = -0{,}46 \text{ eV} \sim -0{,}5 \text{ eV } (-3\,700 \text{ cm}^{-1})$$
$$d = -1{,}78 \text{ eV} \sim -1{,}8 \text{ eV } (-14\,400 \text{ cm}^{-1})$$

Avec ces valeurs les figures III-9-10-11 montrent le déplacement des composantes de l'exciton Γ_{5T} sous l'effet de la pression au voisinage de l'origine.

4.4. Comparaison entre les valeurs de potentiel de déformation obtenus à partir des spectres de piézoréflexion et les valeurs de la littérature. Potentiel de déformation des bandes électroniques et potentiel de déformation excitonique.

Les tableaux III-4-5 indiquent les valeurs des potentiels de déformation obtenus par différents auteurs et par différentes méthodes.

On remarque :

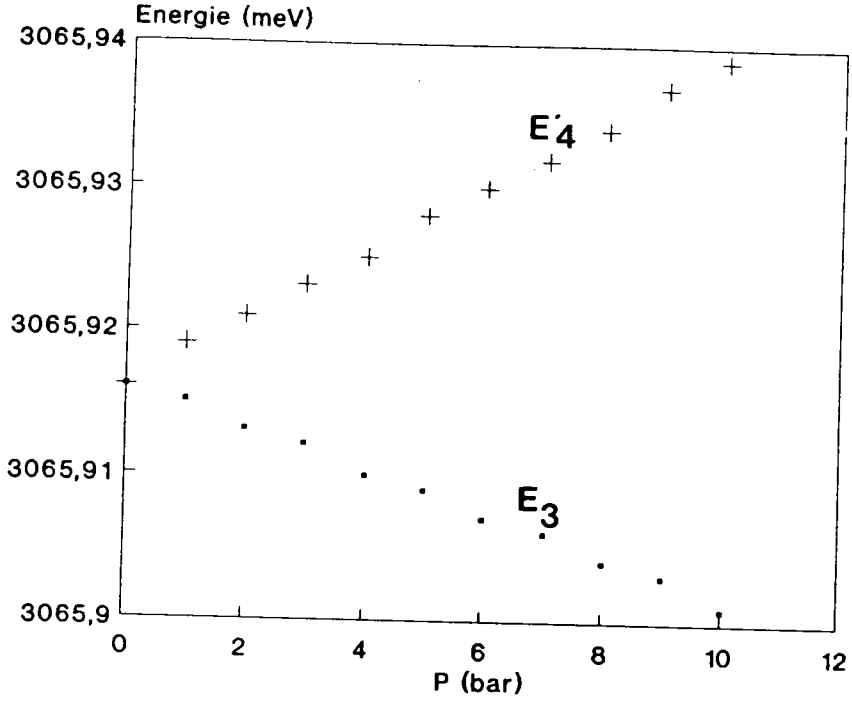


Figure III-11

Déplacements des niveaux E_3 et E'_4 aux faibles pressions pour P // [111]

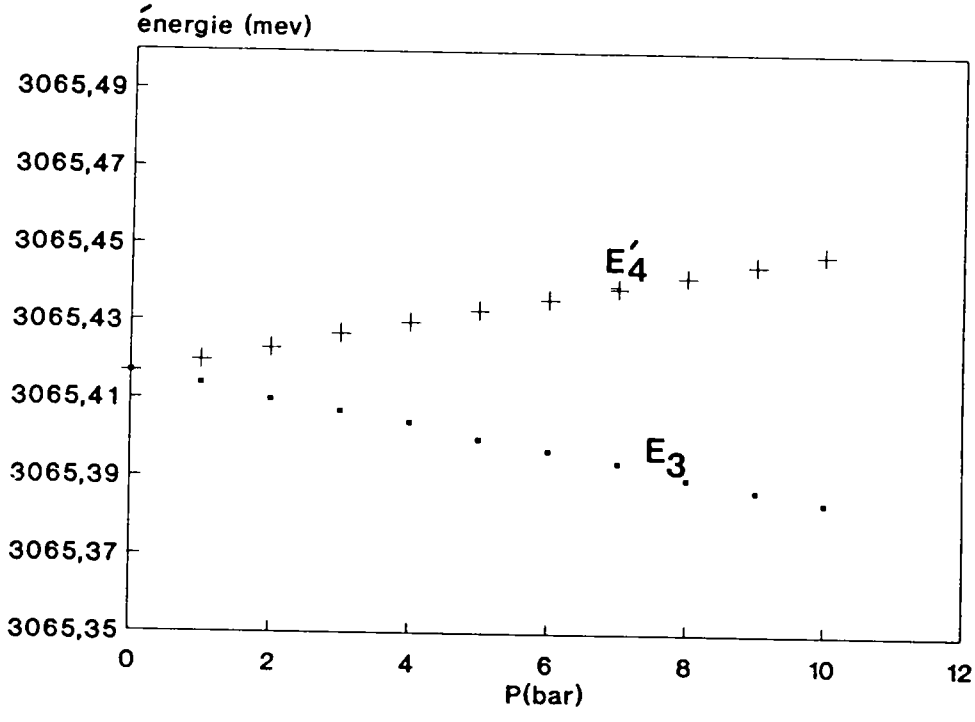


Figure III-9

Déplacements des niveaux E_3 et E'_4 aux faibles pressions pour P // [001]

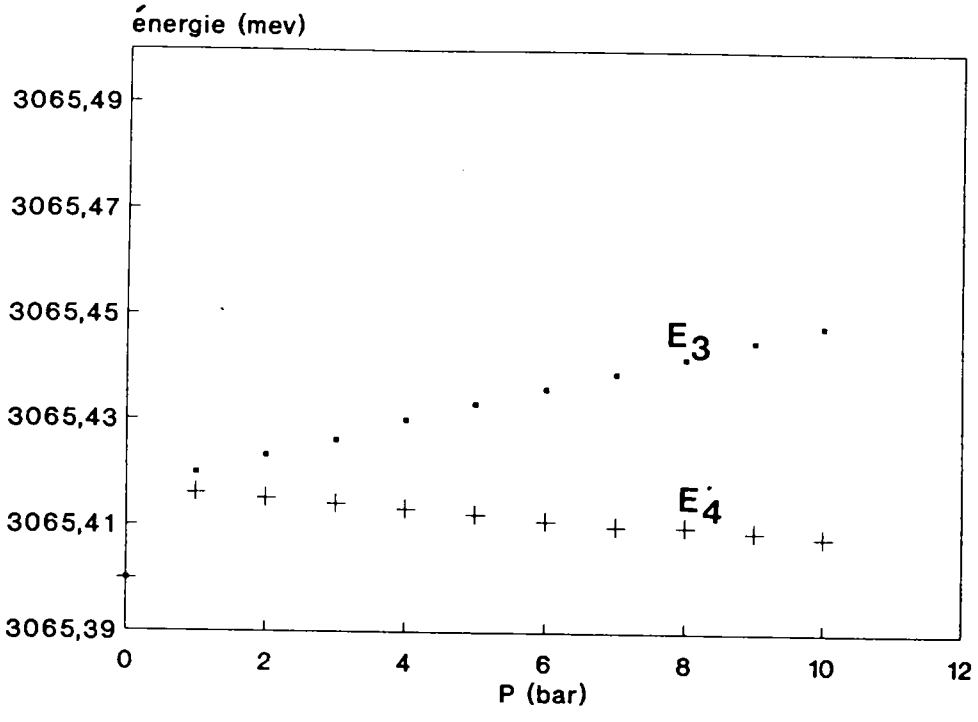


Figure III-10

Déplacements des niveaux E_3 et E'_4 aux faibles pressions pour P // [110]

- un bon accord entre la détermination de b obtenue par la méthode de piézoréflexion par deux groupes d'expérimentateurs avec des montages et des échantillons différents ;

- un bon accord entre la valeur de c - a obtenue par l'application de pression statique et par la méthode de piézoréflexion ;

- une cohérence entre les valeurs de b obtenues par les différentes méthodes (piézobiréfringence, pression statique et piézoréflexion) ;

- une dispersion sensible des valeurs de d (entre - 1,02 et - 1,8 eV) suivant les auteurs.

A la vue de ces résultats on peut s'interroger sur la valeur de d. En particulier notre valeur (- 1,8 eV) est très proche de celle de Sauder (-1,67 eV) qui résulte de l'étude du déplacement des composantes de la raie 2s en fonction de la pression, alors qu'elle est plus éloignée de celle de Deiss (- 1,04 eV) qui se réfère à l'étude par piézobiréfringence de la même raie 1s.

Dans ces conditions, il ne nous paraît pas opportun de distinguer entre les potentiels de déformation des bandes électroniques et les potentiels de déformation des bandes excitoniques tout en mentionnant la cohérence des valeurs de c - a et b.

E (meV)	$[\Delta R/R]^{[001]}_{//} \times 10^4$	$[\Delta R/R]^{[001]}_{\perp} \times 10^4$	b (eV)	valeur moyenne b(eV)
3063	- 1,73	2,15	- 0,43	
3064	- 2,85	3,004	- 0,52	
3065	- 2,35	2,56	- 0,50	~ - 0,46
3066	+ 1,24	- 1,55	- 0,43	
3067	+ 1,01	- 1,28	- 0,42	

TABLEAU III-2

Valeurs du potentiel de déformation b calculées au voisinage de la raie 1s $Z_{1,2}$ en supposant que (c-a) = -1,001 eV

E (meV)	$[\Delta R/R]^{[110]}_{//} \times 10^4$	$[\Delta R/R]^{[110]}_{\perp} \times 10^4$	d (eV)	valeur moyenne d(eV)
3063	- 3,4	3,17	- 2,8	
3064	- 4,31	6,94	- 1,6	
3065	- 4,98	7,41	- 1,7	~ - 1,78
3066	- 3,77	6,38	- 1,52	
3067	- 1,2	2,42	- 1,26	

TABLEAU III-3

Valeurs du potentiel de déformation d au voisinage de 1s Z_{12} calculées en supposant que (c-a) = - 1,001 eV

	DEISS (22)	SAUDER (8)	AGEEV (20)	CARDONA (21)	CERTIER HIEDEL (15)	Ce mémoire
(c - a) (eV)		- 0,99	-	-	-	- 1
b (eV)	- 0,68	- 0,65	-	-	- 0,64	- 0,5
d (eV)	- 1,04	- 1,67	- 1,02	- 1,4	-	- 1,8
Méthode	piézobiréfringence	Pression statique	-	-	Piézoréflexion	Piézoréflexion

TABLEAU III-4

Valeurs des potentiels de déformation (eV) d'après différents auteurs.

	SAUDER (1)	DEISS (2)	CERTIER (3) HIEDEL	Ce mémoire
(c - a) (cm^{-1})	- 8 000	-	-	- 8 073
b (cm^{-1})	- 5 200	- 5 484	- 5 100	- 4 000
d (cm^{-1})	- 13 500	- 11 290		- 14 500

(1) : Pression statique
(2) : Piézobiréfringence
(3), (4) : Piézoréflexion

TABLEAU III.5

Potentiels de déformation (cm^{-1})

BIBLIOGRAPHIE DES CHAPITRE II et III

1. SCHWAB C. et GOLDZENE A.
   Prog. Crystal grownth. charact. 5,(1982) 233

2. SAUDER T. et CERTIER M.
   Phys. Letters 101, A (1984)

3. SONG K.S
   J. Phys. Chem. Solids 28 55 (1967) 2003
   J. Phys. 28,(1967) 195

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

5. KLEINMAN L. et MEDNICK K.
   Phys. Rev. B20, (1979), 2487

6. OVERHOF H.
   Phys. Stat. Sol. B97, (1980) 833

7. NIKITINE S., RINGEISSEN J. , CERTIER M., WECKER C.,
   LEWONCZUK S., MERLE J.C. et JUNG C.
   Compte rendu de la 10e Conférence internationale sur la physique des Semi conducteurs- CAMBRIDGE (1970) 196

8. SAUDER T.
   Thèse Metz (1985)

9. BIR G.L. et PIKUS G.E.
Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors Wiley, New-York,1972

10.CHO K. (Editor) :
Excitons (Springer, Berlin 1979), Chapt. 1 and 2.

11.CHO J., SUGA S., DREYBRODT W. and WILLMANN F.
Phys. Rev. B,11, 1512 (1975)

12.CHO K.
Phys. Rev. B, 14, 4463 (1976)

13.NYE J.F.
Propriétés physiques des cristaux, (Oxford University Press London, 1957)

14.WECKER C.
Thèse Strasbourg (1984)

15.HIEDEL G.
Mémoire d'ingénieur CNAM - Metz 1985 -

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

17.YAMADA A., FUKUTANI H., NSHIMOTO S. et MISU A.
J. Phys. Soc. Jap. 51, (1981) 1520

18.YAMADA A., FUKUTAI H. et MISU A.
J. Phys. Soc. Jap. 52,(1983) 1270

19.MIYABE M., YAGI K. , YAMADA A. et FUKUTANI H.
Sol. Stat. Comm. 60, (1986) 281

20.AGEEV L.G., MILOSLAVSKI V.K. et MAXIMENKO L.T.
Sov. Phys. Sol. States 16, 1873 (1975)

21.BLACHA A., VES S. et CARDONA M.
Phys. Rev. B, 27, 6346 (1983)

22.GOGLIN O.V., DEISS J.L., TSITSICHVILI E.G.
Il Nuovo Cimento Vol. II D, N II (1989) p. 1525

CHAPITRE IV

ETUDE DES SPECTRES DE REFLEXION DES HALOGENURES MIXTES DE PLOMB $Pb\ Cl_{2x}\ Br_{2(1-x)}$ AUX TEMPERATURES DE 39, 95 et 293 K.

1) Introduction

2) Structure cristallographique

2.1. Structure de $Pb\ Br_2$ et $Pb\ Cl_2$
2.2. Structure des $Pb\ Cl_{2x}\ Br_{2(1-x)}$

3) Spectres de réflexion des halogénures mixtes de Plomb $Pb\ Cl_{2x}\ Br_{2(1-x)}$ $(0 \leq x \leq 1)$

3.1. Préparation des échantillons
3.2. Spectres de réflexion aux températures de 39,95 et 293 K.

3.2.a. Spectres des composés de base $Pb\ Br_2$ $(x = 0)$ et $Pb\ Cl_2$ $(x = 1)$
3.2.b. Spectres des composés $Pb\ Cl_{2x}\ Br_{2(1-x)}$ $(0 < x < 1)$

4) Analyse et Discussion des résultats expérimentaux

4.1. Le modèle des excitons cationiques de $PbCl_2$ et $PbBr_2$
4.2. Identification des pics de réflexion M, A_1 et A_2 aux excitons du modèle cationique
4.3. Analyse des spectres de PbClBr $(x = 0,5)$
4.4. Analyse des spectres de $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$
4.5. Etude du déplacement énergétique des pics de réflexion M, A_1 et A_2 des cristaux de $Pb\ Cl_{2x}\ Br_{2(1-x)}$ en fonction de x.
4.6. Conclusion

1) Introduction

Les études effectuées sur les propriétés optiques des halogénures de plomb au cours des dernières décades sont relativement nombreuses. En ce qui concerne plus particulièrement les spectres de réflexion, on peut citer les travaux de Plekhanov et Liidya (1,2,3,4), Eijkelenkamp et Vos (5), Kanbé (6) sur des monocristaux de Pb Cl_2 et Pb Br_2 et ceux de Harbeke (7), Biellmann (8)sur Pb I_2.

Ces études ont mis en évidence les propriétés des excitons dans des milieux anisotropes et ont fourni les bases expérimentales indispensables à l'élaboration de schéma de bandes et aux calculs théoriques de leur structure électronique.

A l'opposé, les études sur les composés mixtes de plomb sont rares, et concernent à notre connaissance uniquement Pb F Br et Pb F Cl (5).

Les recherches que nous avons entreprises sur les solutions solides mixtes de plomb Pb Cl_{2x} $Br_{2(1-x)}$ ont essentiellement pour but d'étudier la variation des propriétés excitoniques, observées et décrites dans les composés de base, en fonction de la concentration x afin de contribuer à une approche de leur structure électronique.

Après une description de l'état de nos connaissance sur la structure cristallographique de ces composés, due aux travaux de M. Lumbreras (9), nous présenterons nos résultats expérimentaux. La cristallogénèse de ces composés, mise au point au "Solid State Department" d'Utrecht, fournissant des monocristaux massifs, nos études ont porté sur les spectres de réflexion. La dernière partie sera consacrée à la discussion et à l'interprétation des résultats.

2.1. Structure cristallographique de Pb Br_2 et Pb Cl_2.

Les deux matériaux de base Pb Br_2 et Pb Cl_2 sont isomorphes, et cristallisent dans le système orthorhombique dont le groupe d'espace est D^{16}_{2h} - P nam (10,11,12). La maille élèmentaire contient quatre molécules et les atomes occupent les positions spatiales (4 c) : (c < a < b).

$$(x, y, \frac{1}{4}) ; (\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{4}) ; (\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{4}) ; (- x, - y, \frac{3}{4})$$

Tous les atomes sont situés sur deux miroirs perpendiculaires à l'axe c d'intersection Z = ± 1/4. La figure IV-1 représente la projection suivant l'axe c d'une cellule élémentaire de Pb X_2 (X = Cl ou Br).

Les ions X^- des composés isomorphes occupent deux positions indépendantes, dénommées site (1) et site (2). La distance moyenne des sites (1) et (2) à leurs plus proches voisins halogènes est différente.

Les ions X^- forment des prismes à base triangulaire de génératrice parallèle à l'axe [001] (c) et ayant pour hauteur le paramètre c de la maille. A l'intérieur de chaque prisme triangulaire se trouve un ion Plomb. Celui-ci est entouré par les six ions X^- du prisme. Il est également en présence de tous les ion X^- situés dans le même plan que lui et appartenant à des prismes voisins.

L'ion halogène du site (2) est mis en commun par quatre prismes. Par contre celui du site (1) n'est commum qu'à deux prismes. Chaque prisme contient une molécule de PbX_2 (X = Br ou Cl). L'ion Pb^{++} est décalé par rapport au barycentre du triangle de base, à l'intérieur du prisme. Ce qui entraînerait selon Flahaut et Thevet (13) l'existence de deux liaisons plus faibles que d'autres. Dans une maille élémentaire ils existent en moyenne quatre prismes (quatre molécules par maille). Dans ces deux composés les sites (1) et (2) possèdent une symétrie de groupe C1 ne comprenant que l'élément identité E. Le site de l'ion Pb^{++} a la symétrie de groupe Cs et d'éléments.

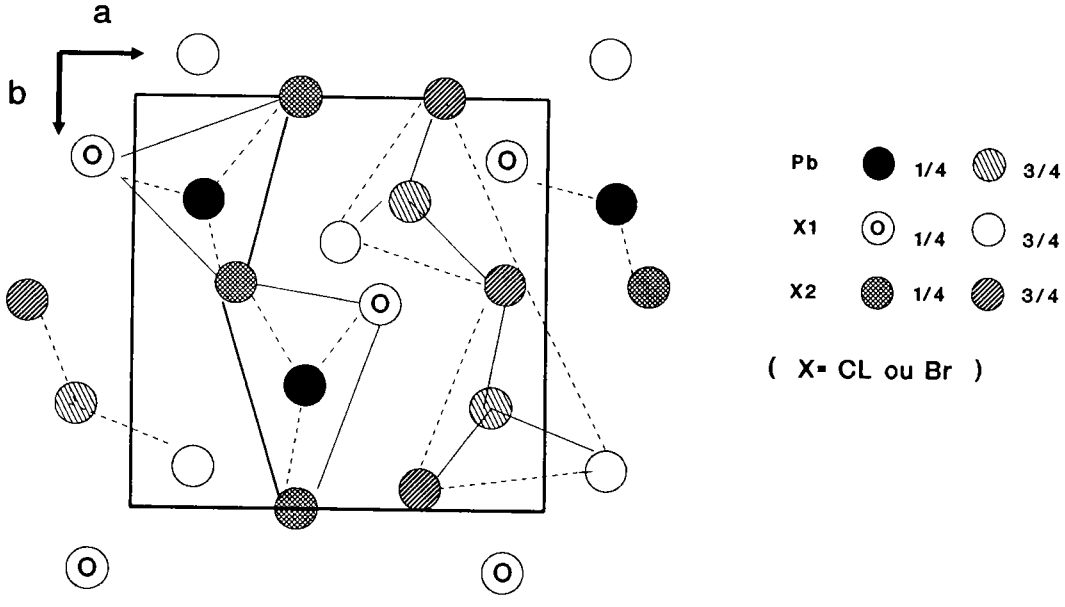


Figure IV-1

Projection suivant l'axe c d'une maille élémentaire de PbX2 (X= Cl ou Br) (9)

E : Elément identité.

σ_{xy} : miroir perpendiculaire à l'axe c.

D_{16}^{2h}	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	I	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}	
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	xx,yy,zz
Γ_7	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	Rx xy
Γ_5	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	Ry xz
Γ_3	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	Rx yz
Γ_2	1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	
Γ_8	1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	1	Tz
Γ_6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	Ty
Γ_4	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	Tx

(Kovalev O.V. Irréductible représentation of the space groups)

Cs	E σ_h		
A'	1 1	x,y Rz	x^2, y^2, z^2, xy
A"	1 -1	z, Rx, Ry	yz, xz

TABLES IV-1

Représentations irréductibles et caractères des groupes $D_{16}{}^{2h}$ et Cs

2.2. Structure cristallographique des $Pb\,Cl_{2x}\,Br_{2(1-x)}$

Les halogénures mixtes de plomb $Pb\,Cl_{2x}\,Br_{2\,(1-x)}$ sont isomorphes et cristallisent dans le même système que les deux composés de base $Pb\,Cl_2$ et $Pb\,Br_2$. Une étude antérieure de ces solutions solides montre qu'une substitution préférentielle de brome par le chlore se fait de x = 0 à x = 0,5 sur le site (1), tandis que le site (2) est entièrement occupé par les ions brome (9,14).

A la composition équiatomique le site (1) est entièrement occupé par les atomes de chlore et le site (2) par les atomes de brome figure IV-2. Le site de l'ion plomb a alors la même symétrie Cs que dans les composés purs.

Au delà de x = 0,5 c'est le site (2) qui est exclusivement conserné par la substitution. En fait sur chaque type de site halogène la substitution est aléatoire de x = 0 à x = 1.

La figure IV-3 représente la variation de chaque paramètre de maille en fonction de la composition. Elle se décompose en deux parties linéaires de pentes différentes. Le changement de pentes se fait pour la composition équimolaire x = 0,5. Les paramètres de maille a et b ont une plus grande variation totale que le paramètre c, tandis que la discontinuité est plus accusée pour les paramètres b et c.

3) Spectres de réflexion des halogénures mixtes de plomb $Pb\,Cl_{2x}\,Br_{2(1-x)}$

3.1. Préparation des échantillons

Les solutions solides d'halogénures mixtes de plomb sont préparées par la méthode de Bridgman à partir des cristaux purs de $Pb\,Br_2$ et $Pb\,Cl_2$. La com position des échantillons est vérifiée par analyse spectro-chimique des composants et le facteur x est connu avec une précision de 1 %.

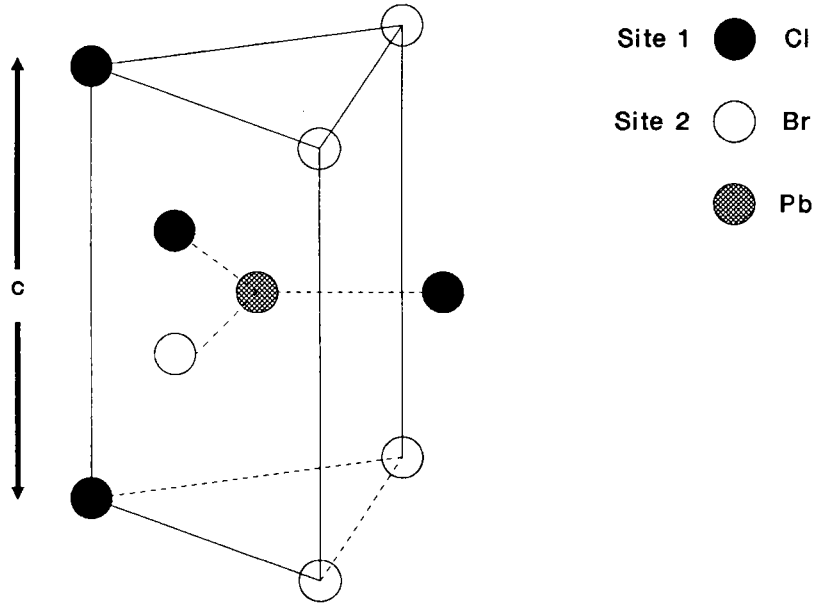


Figure IV-2

Prisme élémentaire de hauteur c de PbClBr. (9)

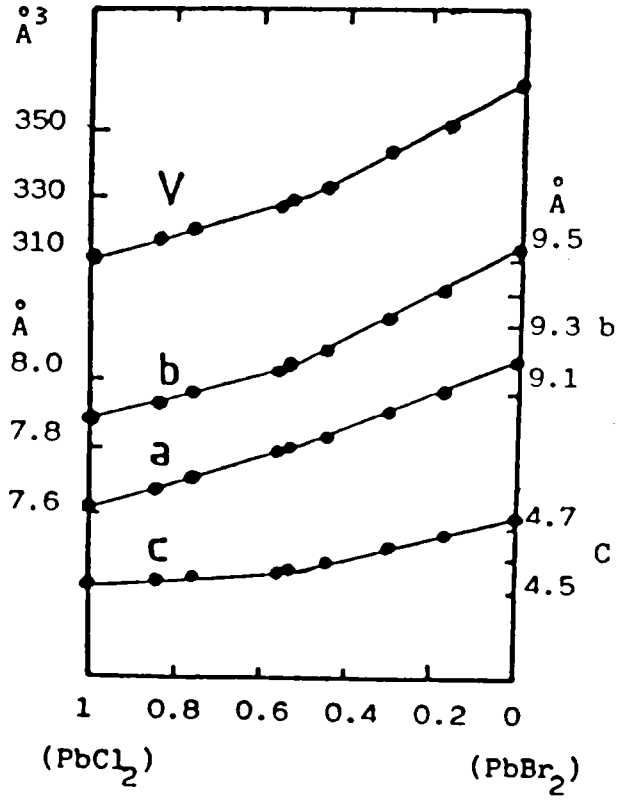


Figure IV-3

Variation des paramètres de maille et du volume des cristaux mixtes en fonction de la concentration x de $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) (9).

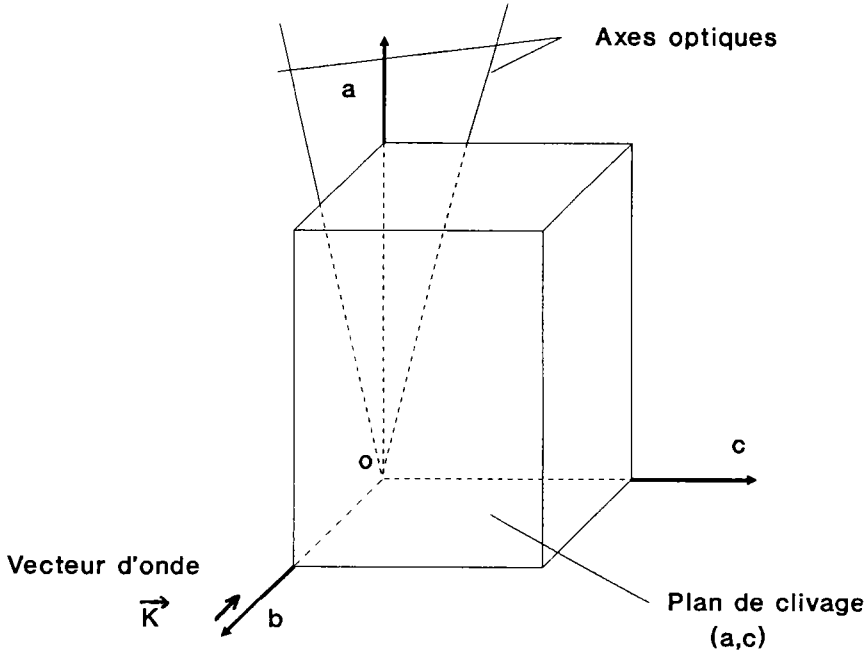


Figure IV-4

Axes cristallographiques et surface de réflexion (face de clivage) d'un cristal d'halogénure de plomb.

Les échantillons sont monocristallins et présentent un plan de clivage facile perpendiculaire à l'axe b. Les axes a et c sont identifiés au moyen de cliché de Laue de rayons X. L'observation* au microscope polarisant en lumière convergente fournit la position des axes optiques dans le plan de clivage (figure IV-4).

Les échantillons sont conservés sous vide et à l'abri de la lumière. Avant une manipulation, les échantillons sont clivés et disposés dans le cryostat à l'intérieur duquel on fait immédiatement le vide. On dispose ainsi d'une face clivée, de très bonne qualité optique, non altérée par un contact avec l'air. Les dimensions des plaquettes cristallines sont de l'ordre de 4 x 3 x 1 mm^3. La section du cristal est de forme prismatique de façon à éviter des interférences, dues aux réflexions multiples de la lumière dans la lame.

3.2. Spectres de réflexion aux températures de 39, 95 et 293 K.

Les spectres de réflexion ont été enregistrés sous incidence voisine de la normale pour les valeurs de x = 0 ; 0,15 ; 0,30 ; 0,45 ; 0,5 ; 0,55 ; 0,75 ; 0,95 et 1.

Le vecteur d'onde de la lumière incidente k est toujours parallèle à b et le vecteur de polarisation ε parallèle à a ou c.

Les spectres ont été effectués, pour chaque concentration x, aux températures de 39, 95 et 293 K.

3.2.a. Spectres des composés de base $PbBr_2$ (x = 0) et $PbCl_2$ (x = 1).

Figure IV-5a-5b et 6a-6b.

La réflexion présente à 39 K une anomalie dans le domaine 3 à 5 eV, caractérisée par un maximum M lorsque ε // c et deux maxima A_1 et A_2 dans la polarisation opposée ε //a.

* Nous remercions B. Wyncke qui a réalisé cette détermination.

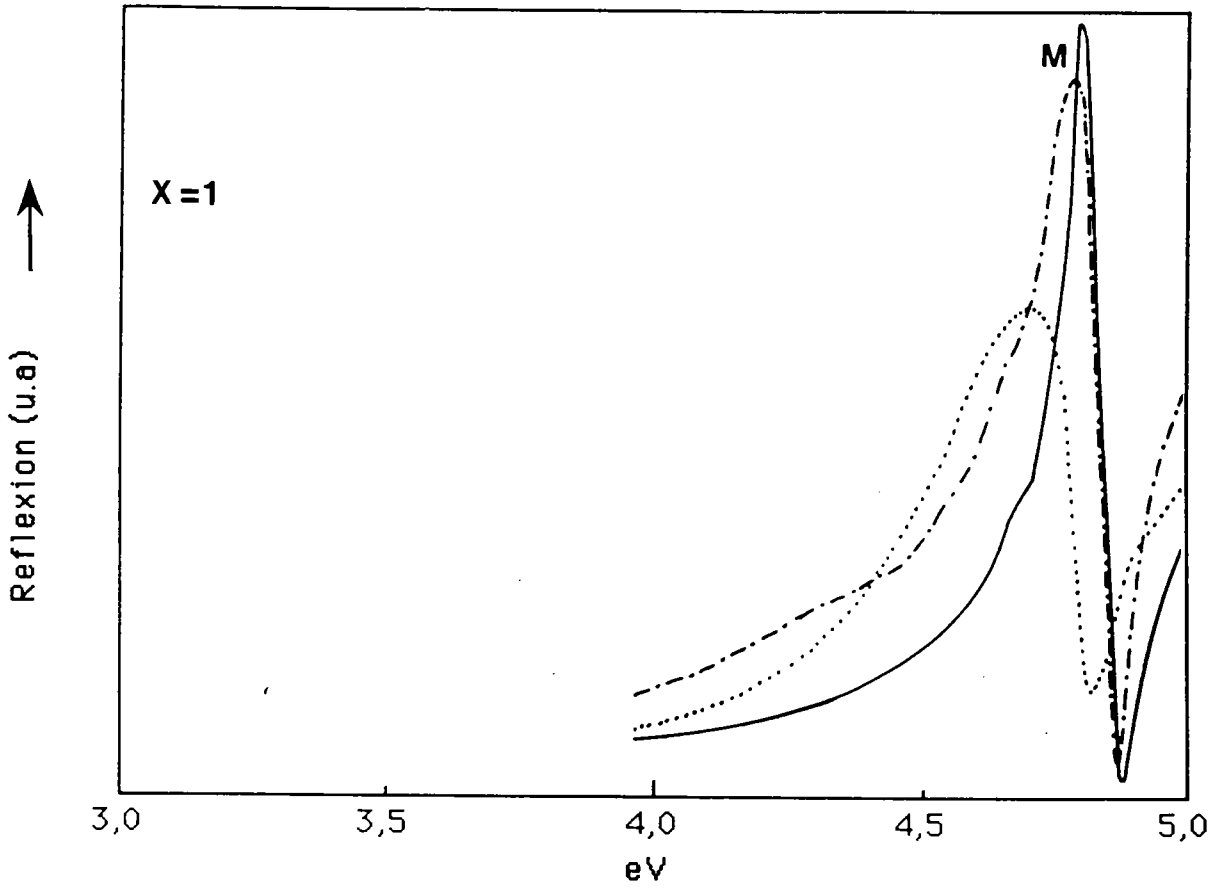


Figure IV-5-a

Réflexion de $PbCl_2$ (x = 1) dans la polarisation ε //c aux températures de 293 K (...), 95 K (_._._._) et 39 K (—).

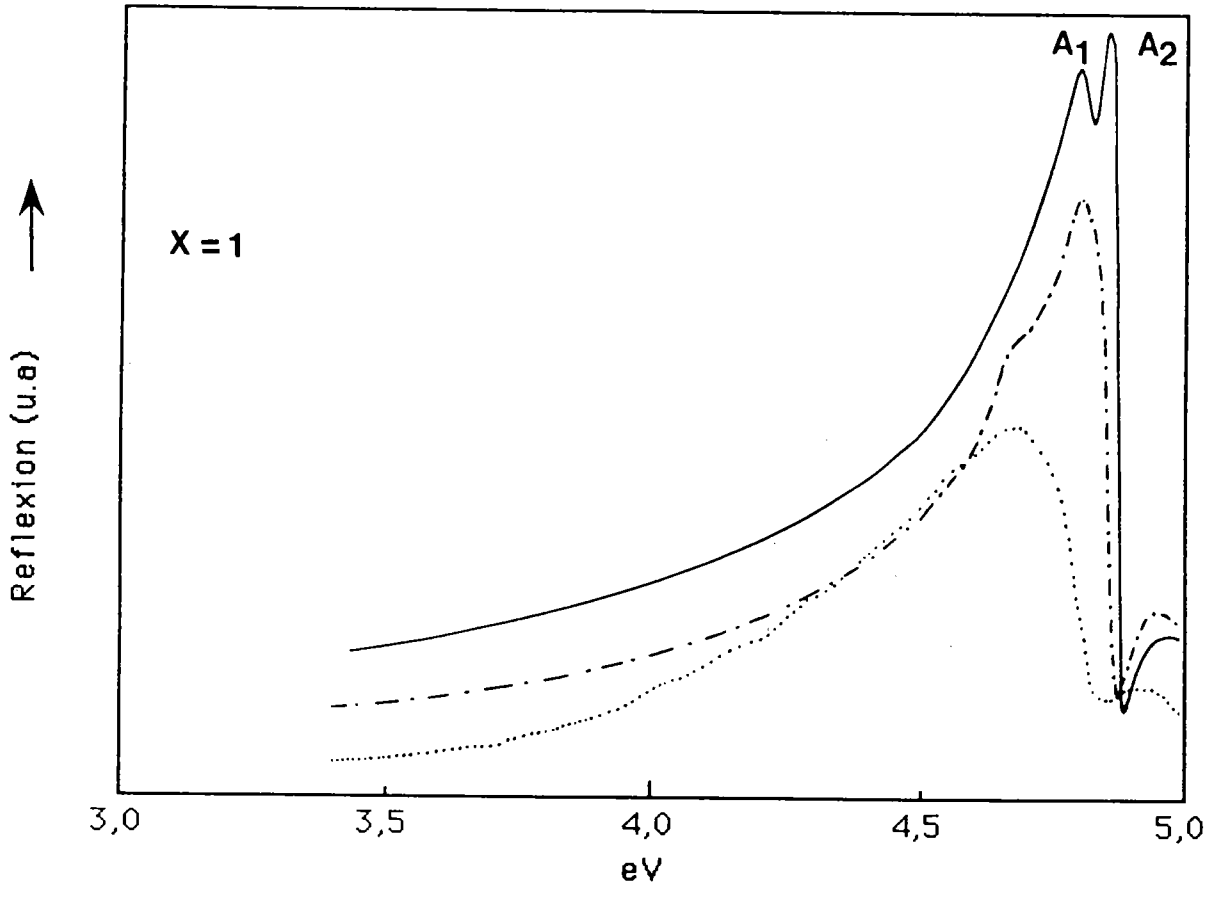


Figure IV-5-b

Réflexion de $PbCl_2$ (x = 1) dans la polarisation ε // a aux températures de 293 K (...), 95 K (._._._) et 39 K (—).

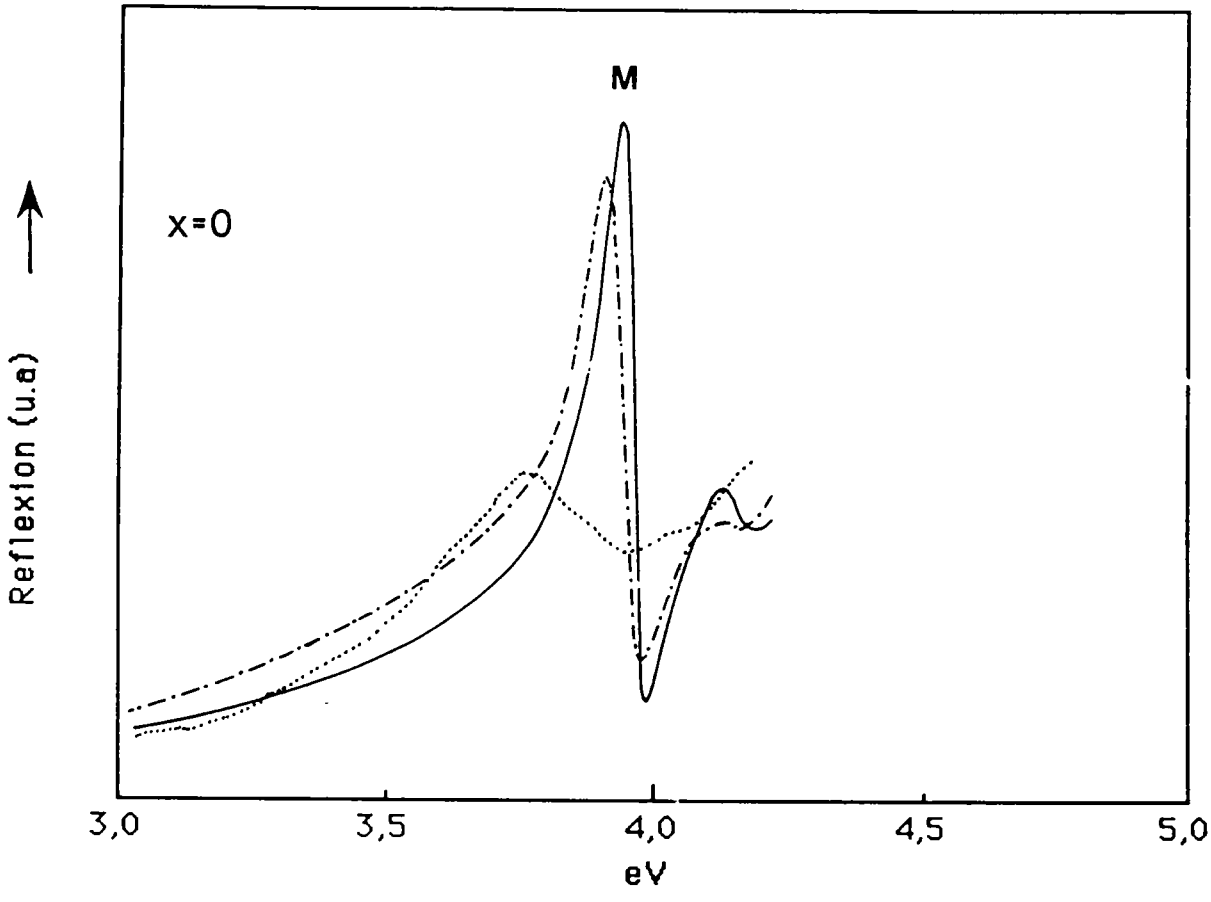


Figure IV-6-a

Réflexion de $PbBr_2$ (x = 0) dans la polarisation ε //c aux températures de 293 K (...), 95 K (._._._) et 39 K (—).

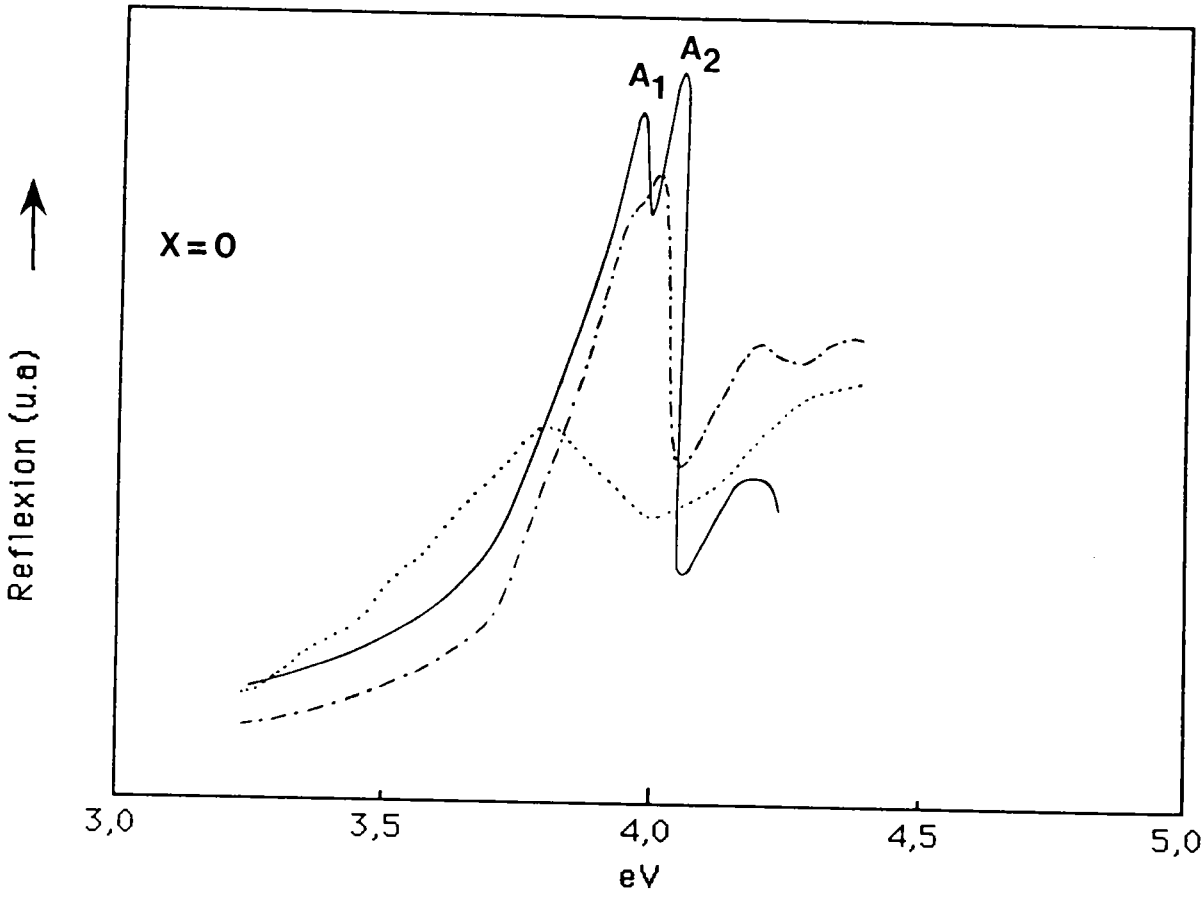


Figure IV-6-b

Réflexion de $PbBr_2$ (x = 0) dans la polarisation ε //a aux températures de 293 K (...), 95 K (._._._) et 39 K (—).

Lorsque la température augmente, on observe un élargissement et un déplacement vers les faibles énergies des extrema de la réflexion. L'intensité des pics diminue et la résolution des deux extréma A_1 et A_2 disparait dès 95 K. On remarque en outre, que le déplacement est plus accentué entre 95 et 293 K que entre 39 et 95 K.

3.2.b. Spectres des composés $Pb\ Cl_{2x}Br_{2(1-x)}$ $(0 < x < 1)$

Figures IV 7a-7b 8a-8b 9a-9b 10a-10b

39 K

ε // c.

Les spectres ont même allure que pour les composés de base à la même température. L'extremum de réflexion M est plus large, cependant aucune structure apparait quelque soit x.

ε // a.

La séparation entre les pics A_1 et A_2 est distincte pour x = 0,5. Elle est perceptible pour x = 0,15, c'est-à-dire pour les compositions voisines de x= 0 ; 0,5 et 1. A l'opposé, la structure A_1-A_2 n'est plus observable au voisinage des valeurs intermédiaire de x = 0,3 et 0,75.

L'influence de la température est la même que précédemment dans les deux polarisations.

La position énergétique de la transition de résonance associée à l'anomalie de réflexion est difficile à préciser en l'absence d'analyse de Kramers Kronig ou de mesure d'absorption. Afin de suivre l'évolution de la transition en fonction de la température et de x, nous avons pris en compte la position des extrema de réflexion qui eux sont parfaitement déterminés.

L'ensemble des positions des pics de réflexion sont réunis dans les tableaux IV-2-3-4

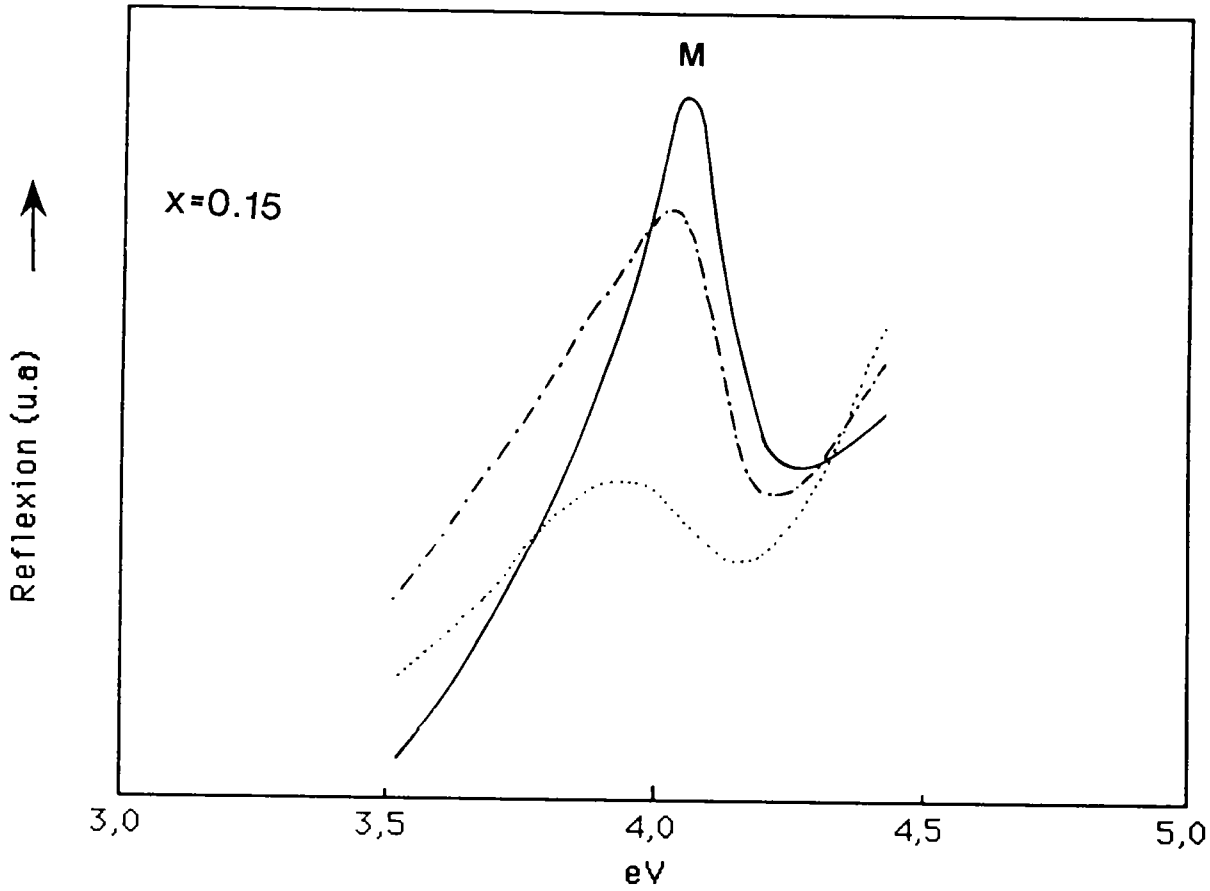


Figure IV-7-a

Réflexion de $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$ (x = 0,15) dans la polarisation ε //c aux températures de 293 K (...), 95 K (._._._) et 39 K (—).

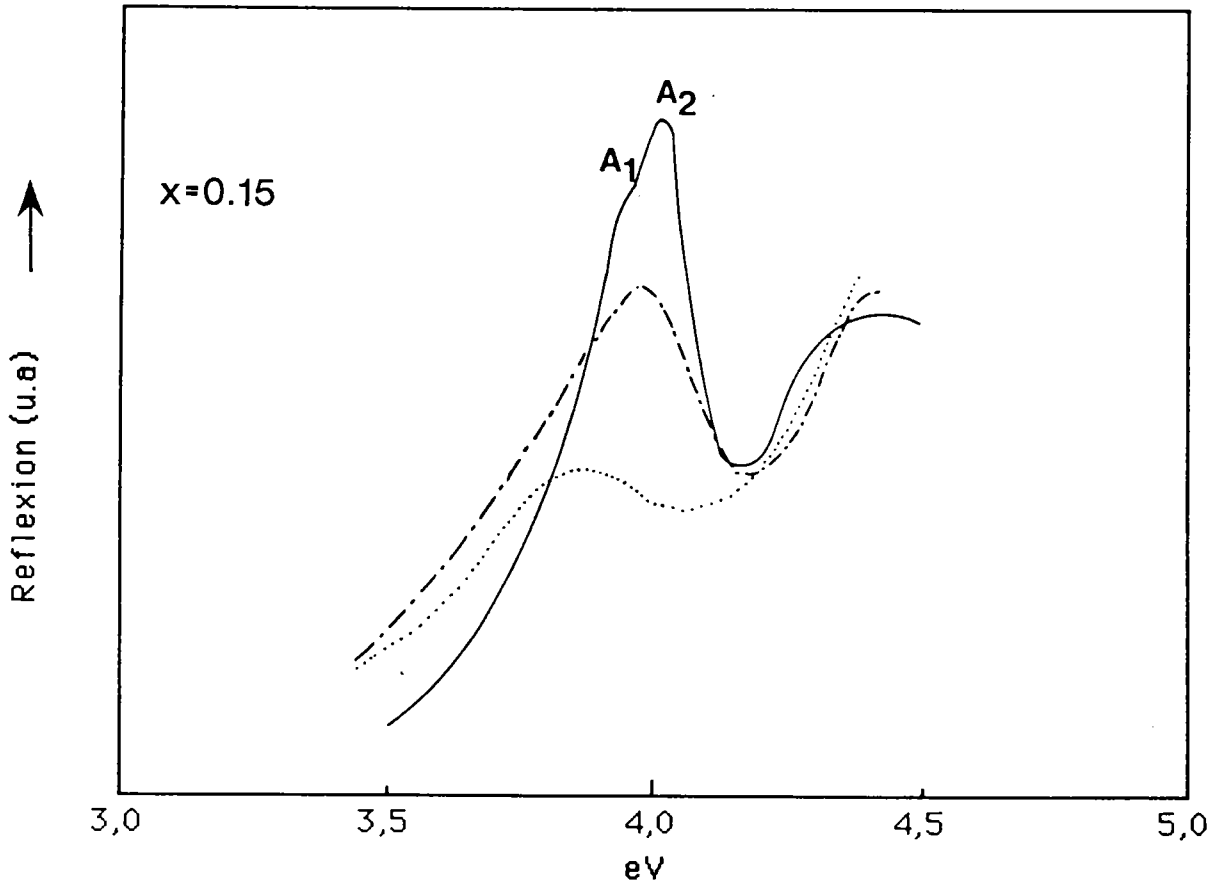


Figure IV-7-b

Réflexion de $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$ (x = 0,15) dans la polarisation ε //a aux températures de 293 K (...), 95 K (._._._) et 39 K (—).

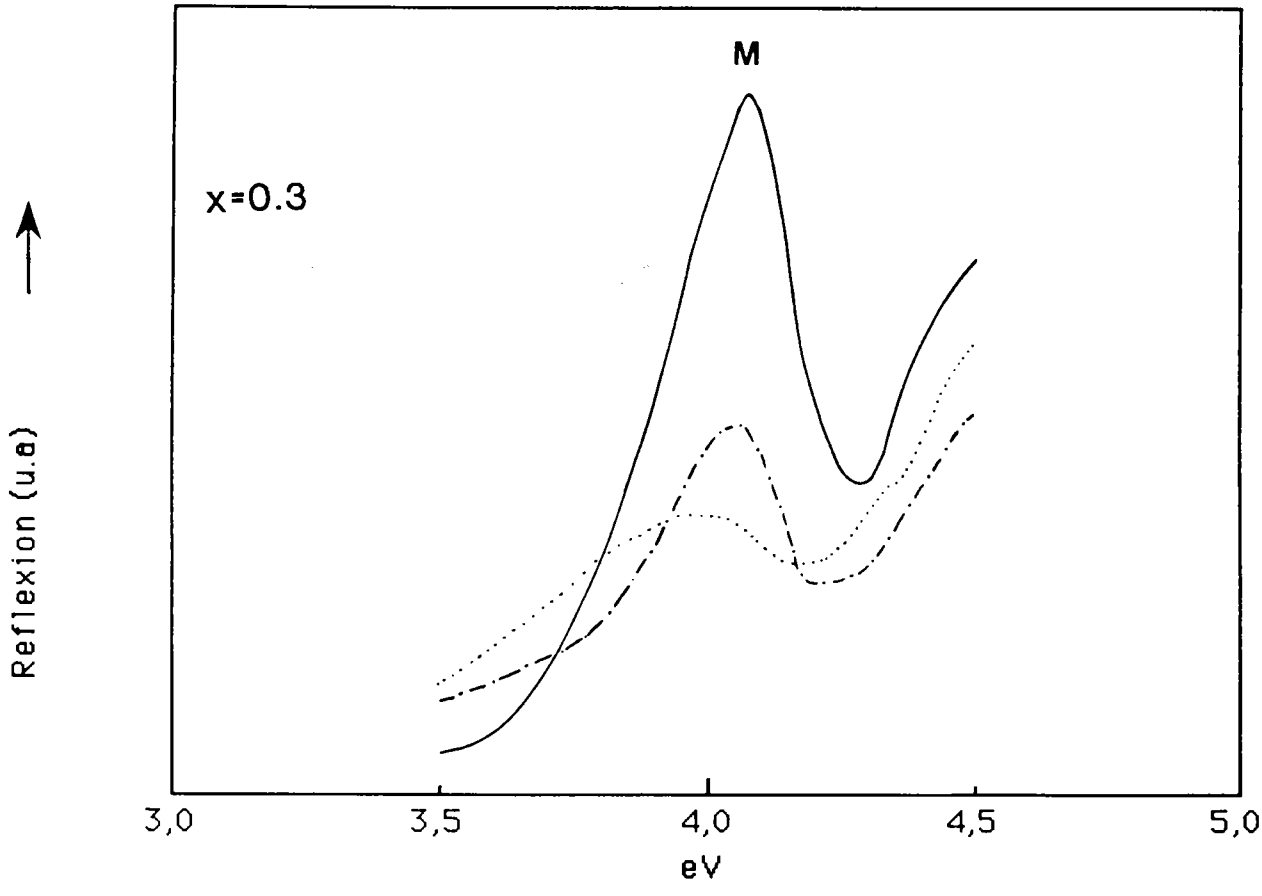


Figure IV-8-a

Réflexion de $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$ (x = 0,3) dans la polarisation ε //c aux températures de 293 K (...), 95 K (._._._) et 39 K (—).

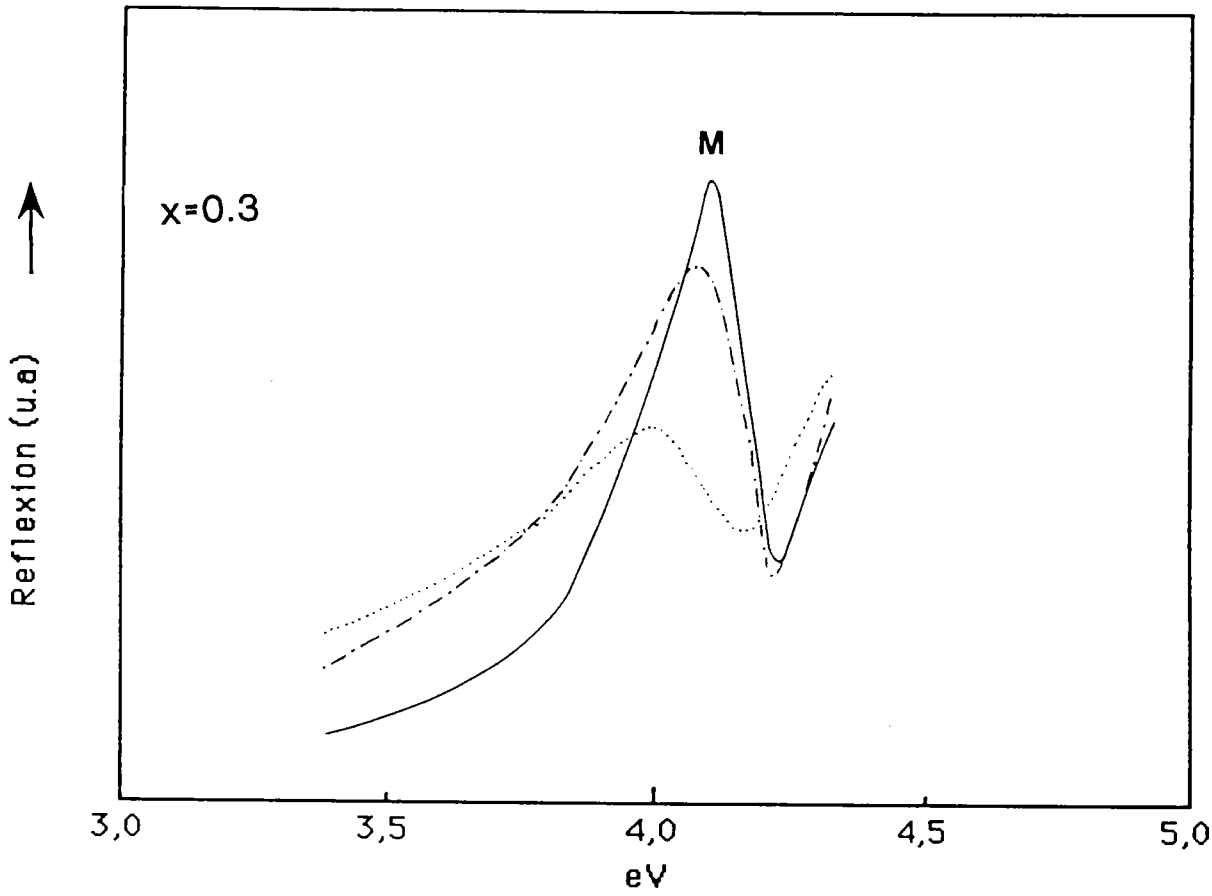


Figure IV-8-b

Réflexion de $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$ (x = 0,3) dans la polarisation ε //a aux températures de 293 K (...), 95 K (._._._) et 39 K (—).

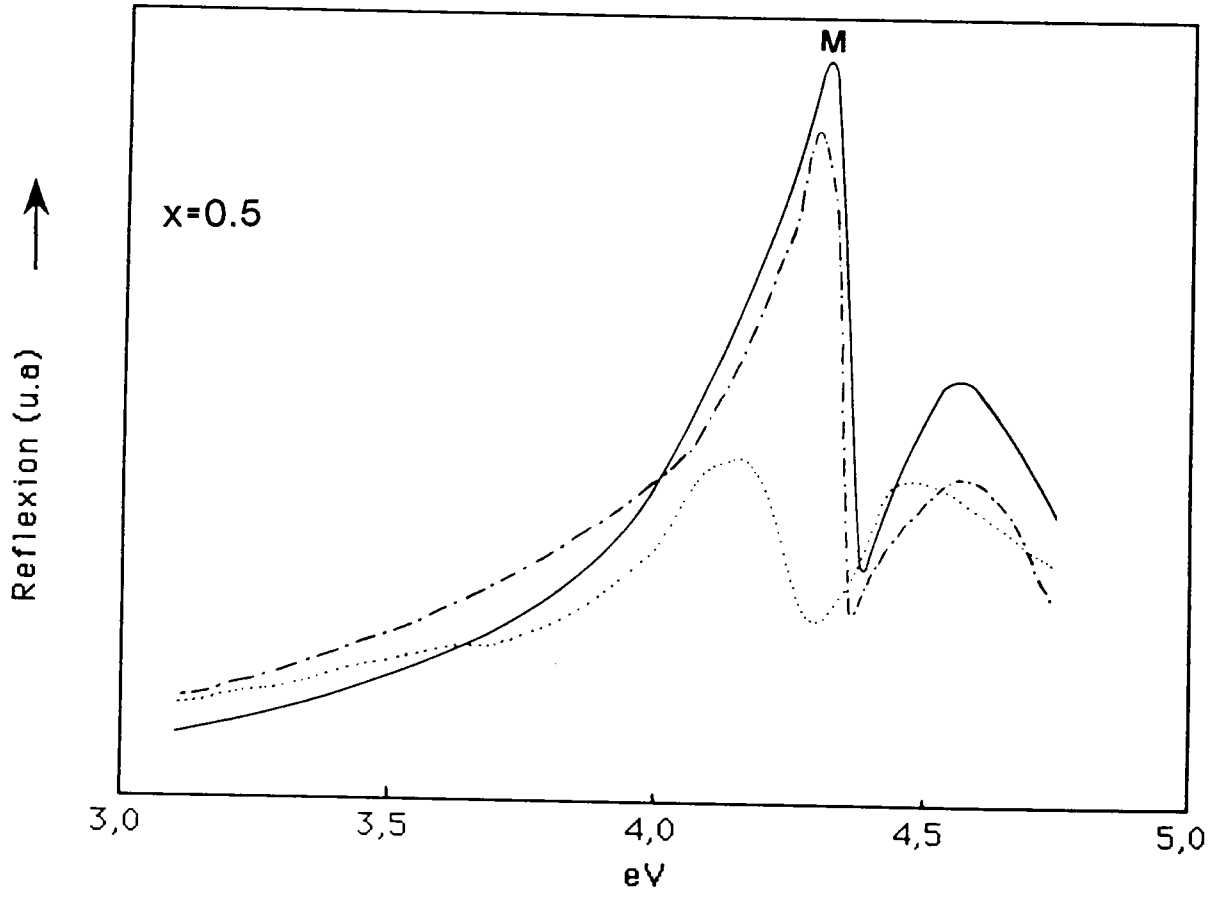


Figure IV-9-a

Réflexion de $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$ (x = 0,5) dans la polarisation ε //c aux températures de 293 K (...), 95 K (._._._) et 39 K (—).

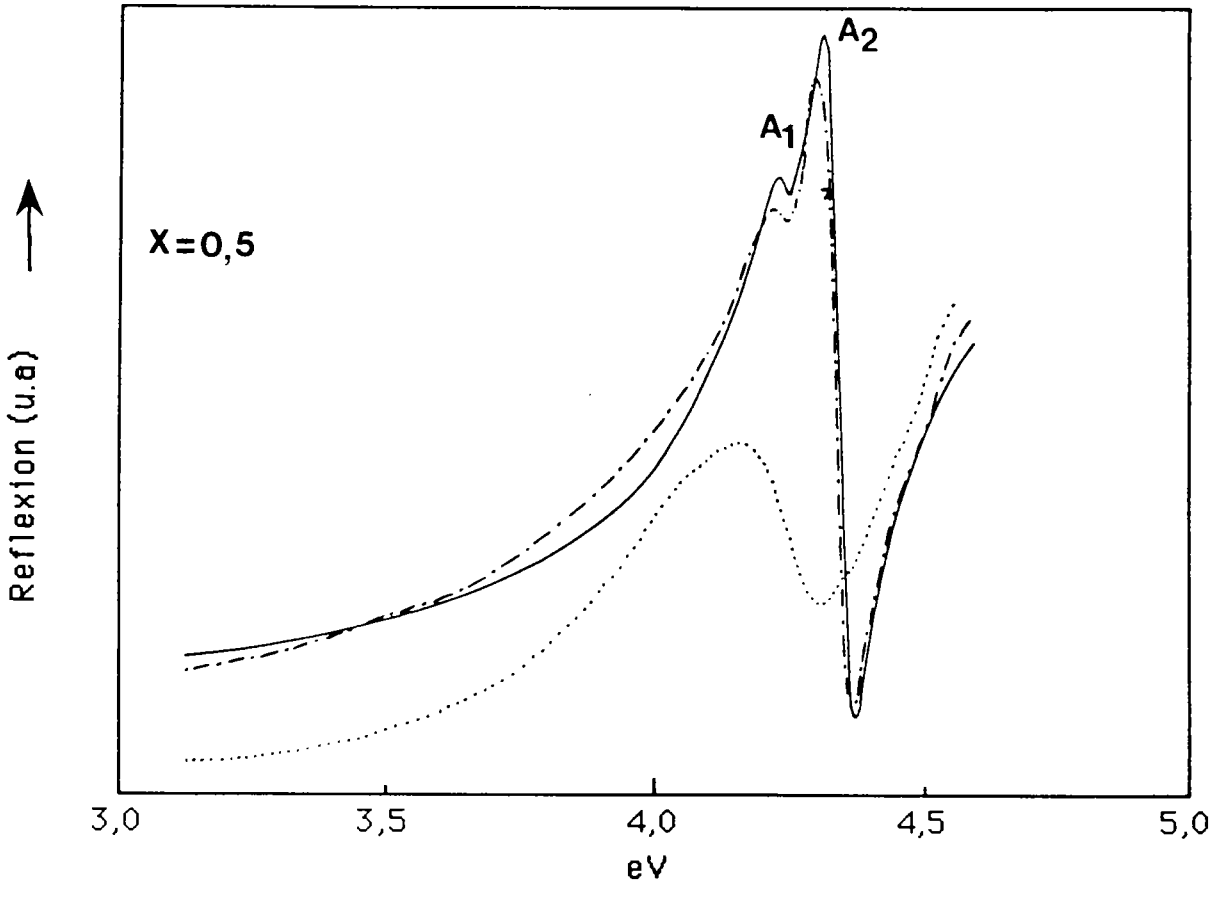


Figure IV-9-b

Réflexion de $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$ (x = 0,5) dans la polarisation ε //a aux températures de 293 K (...), 95 K (._._._) et 39 K (—).

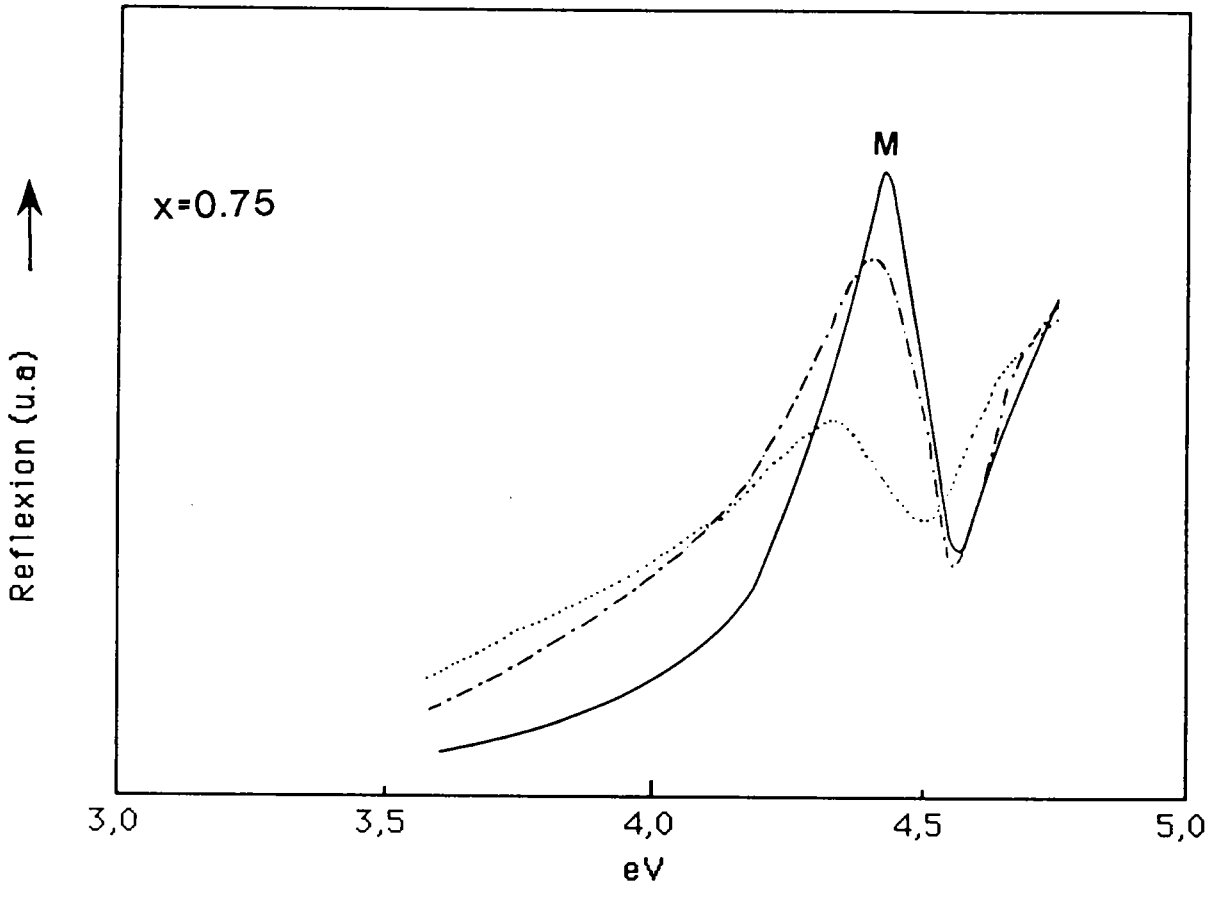


Figure IV-10-a

Réflexion de $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$ (x = 0,75) dans la polarisation ε //c aux températures de 293 K (...), 95 K (._._._) et 39 K (—).

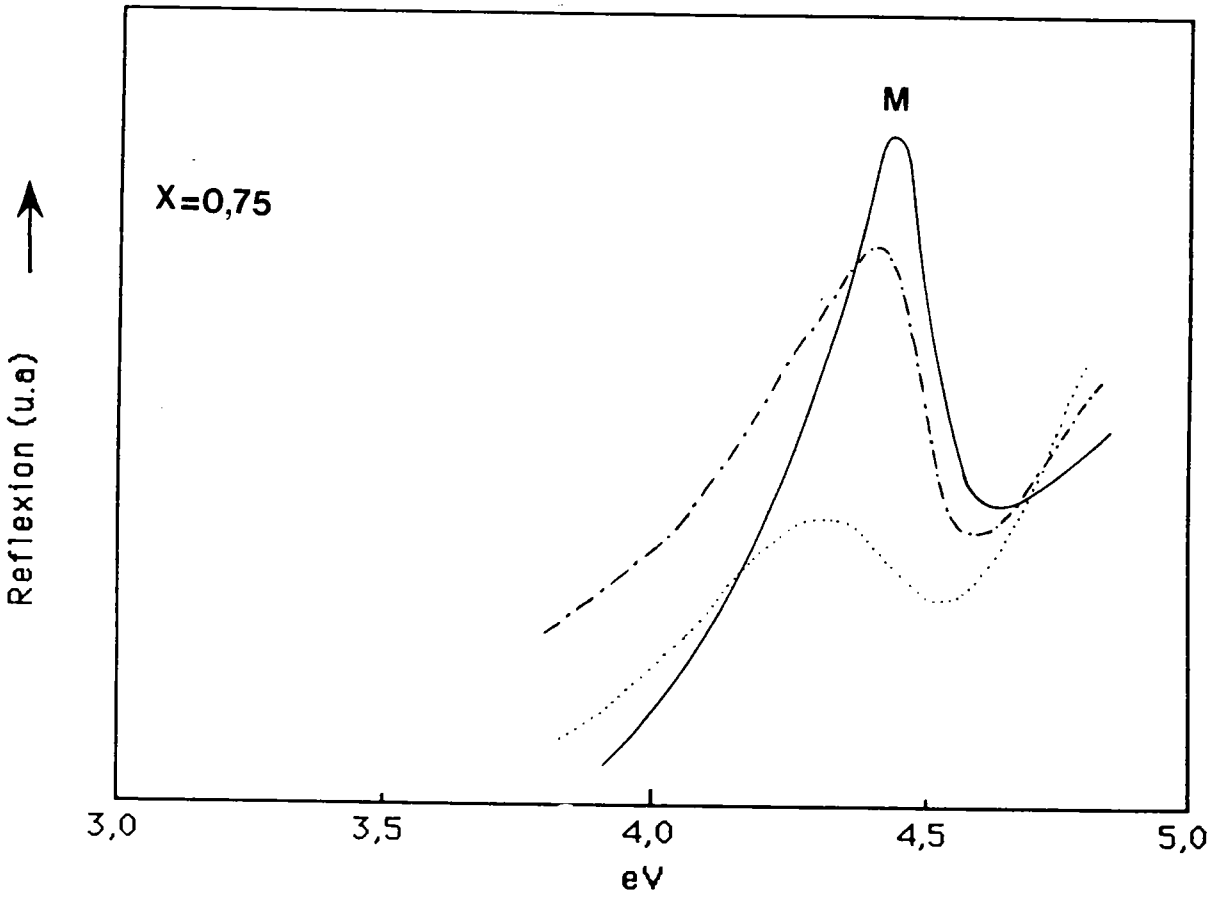


Figure IV-10-b

Réflexion de $PbCl_{2x}Br_{2(1-x)}$ (x = 0,75) dans la polarisation ε //a aux températures de 293 K (...), 95 K (._._._) et 39 K (—).

$Pb\ Cl_{2x}\ Br_{2(1-x)}$ T = 39 K									
x	0 ($PbBr_2$)	0,15	0,30	0,45	0,50 (PbClBr)	0,55	0,75	0,95	1 ($PbCl_2$)
ε // c (ev)	3,955	4,005	4,080	4,300	4,328	4,325	4,426	4,625	4,689
ε // a (ev)	3,925 3,997	3,974 4,030	4,075	4,234 4,310	4,243 4,332	4,250 4,335	4,425	4,595 4,660	4,644 4,718

TABLEAU IV-2

Position (eV) des maxima de réflexion M (ε // c), A_1 et A_2 (ε // a) à la température de 39 K.

$Pb\,Cl_{2x}\,Br_{2(1-x)}$ T = 95 K							
x	0 ($PbBr_2$)	0,15	0,45	0,50 (PbClBr)	0,75	0,95	1 ($PbCl_2$)
ε // c (eV)	3,929	3,960	4,281	4,319	4,426	4,625	4,665
ε // a (eV)	3,918 3,963	3,970 4,030	4,215 4,298	4,235 4,319	4,421	4,595 4,661	4,644 4,718

TABLEAU IV-3

Position (eV) des maxima de réflexion M (ε // c) A_1 et A_2 (ε // a) à la température de 95 K.

$Pb\ Cl_{2x}\ Br_{2(1-x)}$ T = 293 K			
x	0 ($Pb\ Br_2$)	0,5 Pb Cl Br	1 $Pb\ Cl_2$
ε // c	3,816	4,108	4,564
ε // a	3,750	4,167	4,501

TABLEAU IV-4

Position (eV) des maxima de réflexion à la température de 293 K.

4) Analyse et discussion des résultats.

4.1. Le modèle des excitons cationiques de $PbCl_2$ et $PbBr_2$

L'anomalie de réflexion de plus grande longueur d'onde observée dans $PbCl_2$ et $PbBr_2$ entre 3 et 5eV, correspond à la raie d'absorption fondamentale des halogénures de plomb.

L'origine de cette raie a été trés tôt attribuée à la formation d'excitons du type de Frenkel, localisés sur les ions Pb^{2+} : c'est le modèle de l'exciton cationique (1,2,3,4,5,6).

Cette interprétation repose sur l'observation dans les spectres de réflexion aux basses températures de ces cristaux d'une structure fine, les pics A_1-A_2, dont l'ordre de grandeur de la séparation est incompatible avec la séparation spin orbite due à l'ion halogène.

En effet, la paire électron-trou peut, à priori résulter dans $PbCl_2$ par exemple :

- soit de l'excitation des électrons de l'ion chlore Cl^- de la configuration électronique $3p^6$ dans l'état fondamental à la configuration $3p^54s$ dans le premier état excité (modèle de l'exciton anionique)

$$Cl^- : 3p^6 \rightarrow 3p^54s.$$

- soit de l'excitation des électrons de l'ion Pb^{2+} de la configuration électronique $6s^2$ dans l'état fondamental à la configuration 6s 6p dans l'état excité (modèle de l'exciton cationique)

$$Pb^{2+} : 6s^2 \rightarrow 6s\ 6p.$$

Dans le premier cas du modèle anionique, le couplage spin orbite LS des orbitales 3p du chlore Cl^- qui composent le sommet de la bande de valence entraînerait l'existence d'un doublet excitonique dont la séparation prévisible serait pour l'ion Cl^- de 0,1 eV et pour l'ion Br^- de 0,5 eV. Or la séparation des pics de réflexion A_1 et A_2 observée dans la géométrie k // b , ε // a, est de 0,075 eV aussi bien pour $PbCl_2$ que pour Pb Br_2 ce qui écarte fondamentalement ce modèle.

Les excitons dans $PbCl_2$ et $PbBr_2$ correspondent donc au deuxième cas i.e aux transitions intraioniques de l'ion Pb^{2+}. A la configuration $6s^2$ correspond un état singlet $^1S_0$ de spin total nul et à la configuration 6s 6p deux états.

Un état triplet ^3P ($^3P_1$, $^3P_2$,$^3P_0$) et un état singlet $^1P_1$, l'état singlet étant le plus élevé (règle de Hund).

La raie excitonique fondamentale résulte alors de la transition, décrite à l'aide des états de l'ion libre Pb^{2+} par

$$^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$$

dont la dégénérescence de l'état $^3P_0$ est levée par le champ cristallin de l'ion Pb^{2+} ce qui explique la structure fine A_1-A_2 - et les transitions $^1S_0 \rightarrow {}^3P_2$ et $^1S_0 \rightarrow {}^3P_0$ sont observées à de plus grandes énergies.

4.2. <u>Identification des pics de réflexion A_1 et A_2 de Pb Cl_2 et Pb Br_2 aux excitons du modèle cationique</u>.

Les positions des pics de réflexion M, A_1, A_2 dépendent pour un composé de l'orientation de k et de ε par rapport aux axes cristallins a,b,c.

Les observations pour k // b du pic M (ε // c) et des pics A_1 et A_2 (ε // a) sont en bon accord avec celles de Kanbé (6) effectuées dans la même configuration. Néanmoins, on relève que la valeur de la séparation A_1 - A_2 (0,075 eV)

quelque soit le composé et la température, si elle coïncide avec la valeur de Kanbé (72 meV dans $PbCl_2$) est différente de celles mentionnées par Eijkelemkamp et Vos (50 meV dans $PbBr_2$) et Plekhanov. L'explication en est peut être une différence dans la résolution optique des montages. *

Le pic M est situé entre les pics A_1 et A_2 aussi nous proposons d'attribuer ces pics de réflexion aux transitions vers les 3 niveaux excitoniques $3P_1$ de 3p dont la dégénérescence est levée par le champ cristallin (tableau IV-5-6).

Symétrie des états excitoniques

Le cristal de Pb Cl_2 possède un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe C (z) et l'environnement de l'ion Pb^{2+} appartient au groupe C_s (table IV-1) qui comprend deux représentations irréductibles (RI) de dimension 1 : A' et A".

Les fonctions d'onde qui se transforment suivant z appartiennent à la RI A" et celles qui se transforment suivant x et y appartiennent à la RI A'.

* Afin de faciliter la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature, il parait opportun de mentionner ici le changement intervenu récemment dans la notation des axes cristallins et de préciser que les paramètres a, b, c, chez Eijkelenkamp et Vos, Kanbé et Plekhanov correspondent aux paramètres c, a, b, de ce mémoire.

(2,5,6)		Ce mémoire
a	→	c
b	→	a
c	→	b

		$PbBr_2$ x = 0	PbClBr x = 0,5	$PbCl_2$ x = 1	Etats excitoniques
A_1 (ev)	ε // a	3,925	4,24	4,645	A'
M (ev)	ε // c	3,955	4,33	4,69	A"
A_2 (ev)	ε // a	4,000	4,33	4,72	A'

TABLEAU IV-5

Position (eV) à la température de 39 K identification des pics de réflexion et des états excitoniques des composés $PbBr_2$, PbClBr et $PbCl_2$.

$\delta = A_1 A_2$									
x	0 ($PbBr_2$)	0,15	0,3	0,45	0,5 (PbClBr)	0,55	0,75	0,95	1 ($PbCl_2$)
δ(95K) (mev)	-	60	-	83	84	-	-	66	74
δ(39K) (mev)	72	56	-	76	89	85	-	65	74

TABLEAU IV-6

Séparation (meV) des maxima de réflexion aux températures de 95 et 39 K en fonction de x.

En présence du champ cristallin, l'état fondamental $^1S_0$ se transforment suivant la RI A' et l'état excité 3P se décompose en 3 sous niveaux, d'énergie différente, dont deux ont pour RI A' et une a une RI A".

$$3P_1 (\rightarrow A'' + 2A')$$

Si on néglige le terme de symétrie dû à l'interaction coulombienne entre les électrons situés sur les 4 ions Pb^{2+} de la maille élémentaire, on peut interpréter nos résultats en supposant comme l'avait fait Eijkelenkamp et Vos que les composantes de A' sont dans le plan de symétrie, mais non nécessairement dirigées suivant les axes a et b.

Le pic M, (k // b, ε // c) pour la transition A' → A".

Les 2 pics A_1 et A_2 (k // b, ε // a) pour les 2 transitions A' → A'.

4.3. <u>Analyse des spectres de PbClBr (x = 0,5)</u>.

La structure fine de l'anomalie de réflexion de PbClBr (x = 0,5) reproduit celle observée dans le cas de Pb Cl_2 et $PbBr_2$.

Le pic M à 4,33 eV situé à égale distance des positions des pics M de $PbBr_2$ et Pb Cl_2.

La séparation des pics A_1 et A_2 est néanmoins plus grande (89 meV) que pour les composés de base, et la position du pic M coïncide avec celle de A_2.

La figure IV-11 montre que le déplacement du pic M est une fonction linéaire de la température T pour les 3 composés x = 0 ; 0,5 et 1. La valeur commune de la pente est de - 0,55 meV/K.

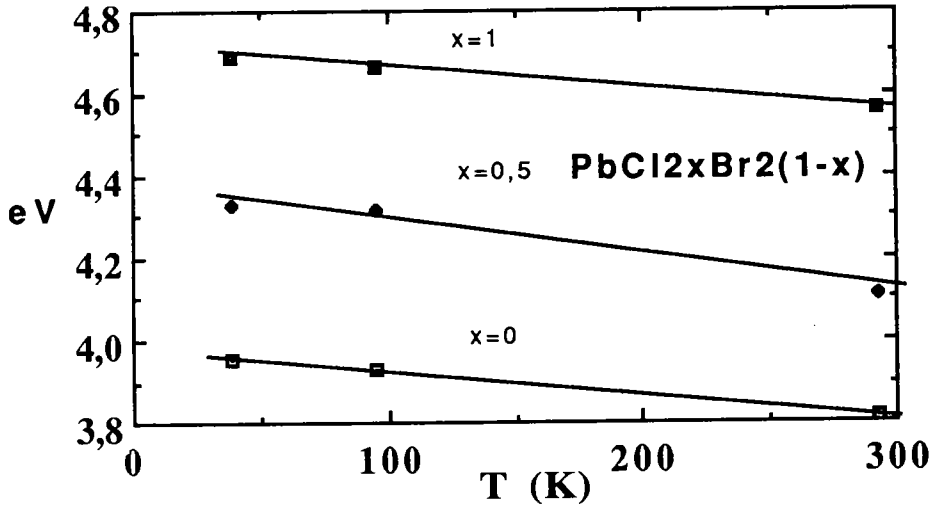


Figure IV-11

Variation de la position des pics M (ε // c) en fonction de la température.

La symétrie de l'environnement de l'ion Pb^{++}, i.e. le groupe C_s, étant conservé pour le composé équimolaire (tous les sites 1 sont occupés par des ions Cl^-, tous les sites 2 sont occupés par des ions Br^-), il est donc naturel de retrouver la même décomposition (doublet des pics ε // a et pic singlet ε // c) que précédemment. La nature excitonique de l'anomalie peut donc être établie en bon accord avec les données cristallographiques.

4.4. Analyse des spectres de $Pb\,Cl_{2x}\,Br_{2(1-x)}$

x = 0,15 ; 0,30 et 0,75

Figures IV-7--8-10 Tableaux IV-2-3

Le pic M est large et le doublet A_1 A_2 est observé uniquement au voisinage de x = 0 ; 0,5 et 1.

Une telle décomposition s'explique aisément par la destruction de la symétrie C_s de l'ion Pb^{2+} (en particulier elle doit être totale vers 0,25 et 0,75). La dégénérescence du niveau $^3P_1$ est levée mais la résolution du dispositif expérimental ne permet pas de résoudre les trois composantes de la raie et on observe un large pic de réflexion dans les deux polarisations.

4.5. Etude du déplacement énergétique des pics de réflexion M, A_1 et A_2 des cristaux de $Pb\,Cl_{2x}\,Br_{2(1-x)}$ en fonction de x.

Les figures IV-12 a-b montrent le déplacement en fonction de x de la composante singlet A' → A" (ε // c ; k // b) aux températures de 39 et 95 K.

L'intervalle $0 \leq x \leq 1$ est divisé en deux domaines par la valeur x = 0,5.

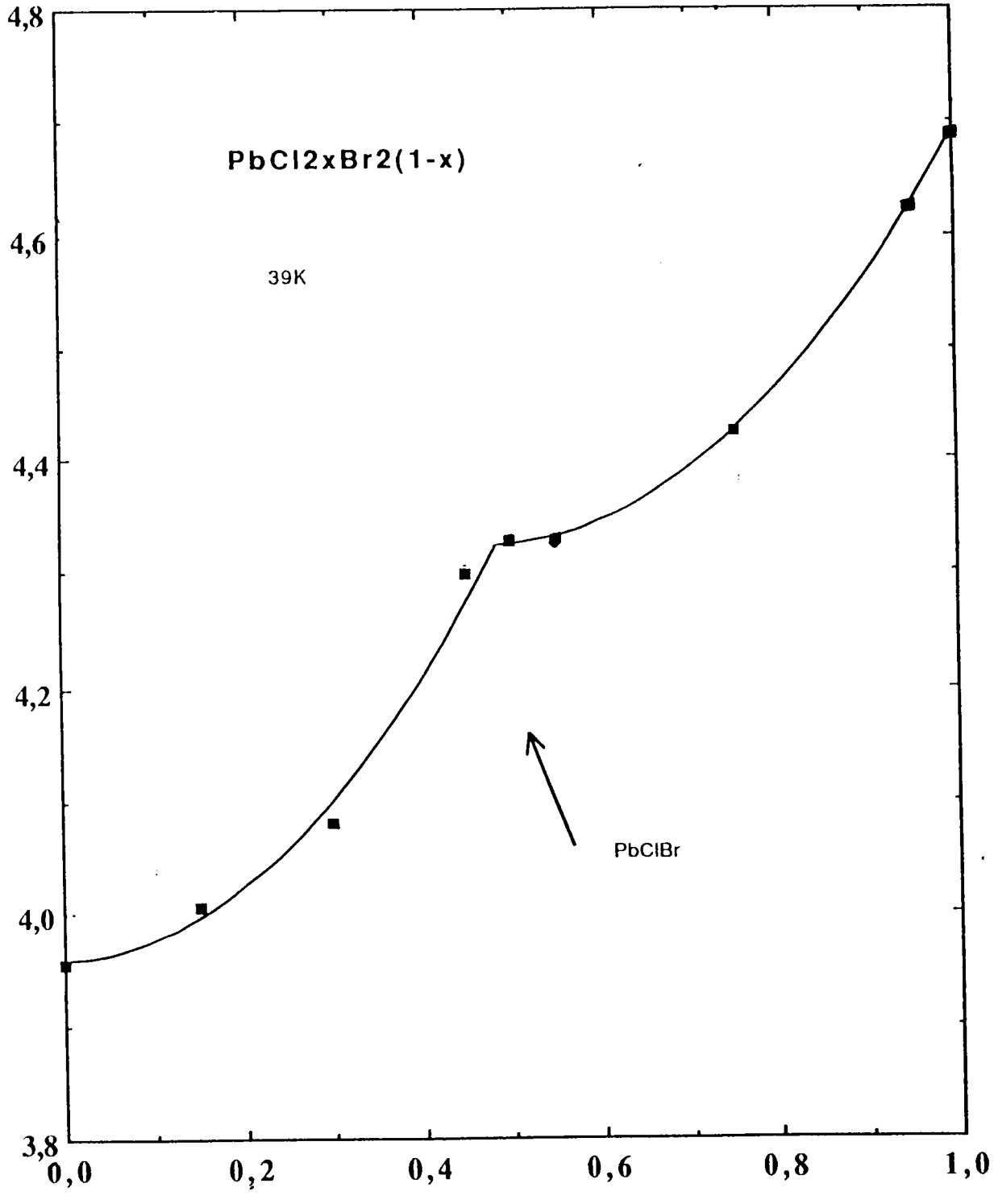


Figure IV-12.a

Position du maximum de réflexion M en fonction de x à la température de 39 K. (k // b , ε // c).

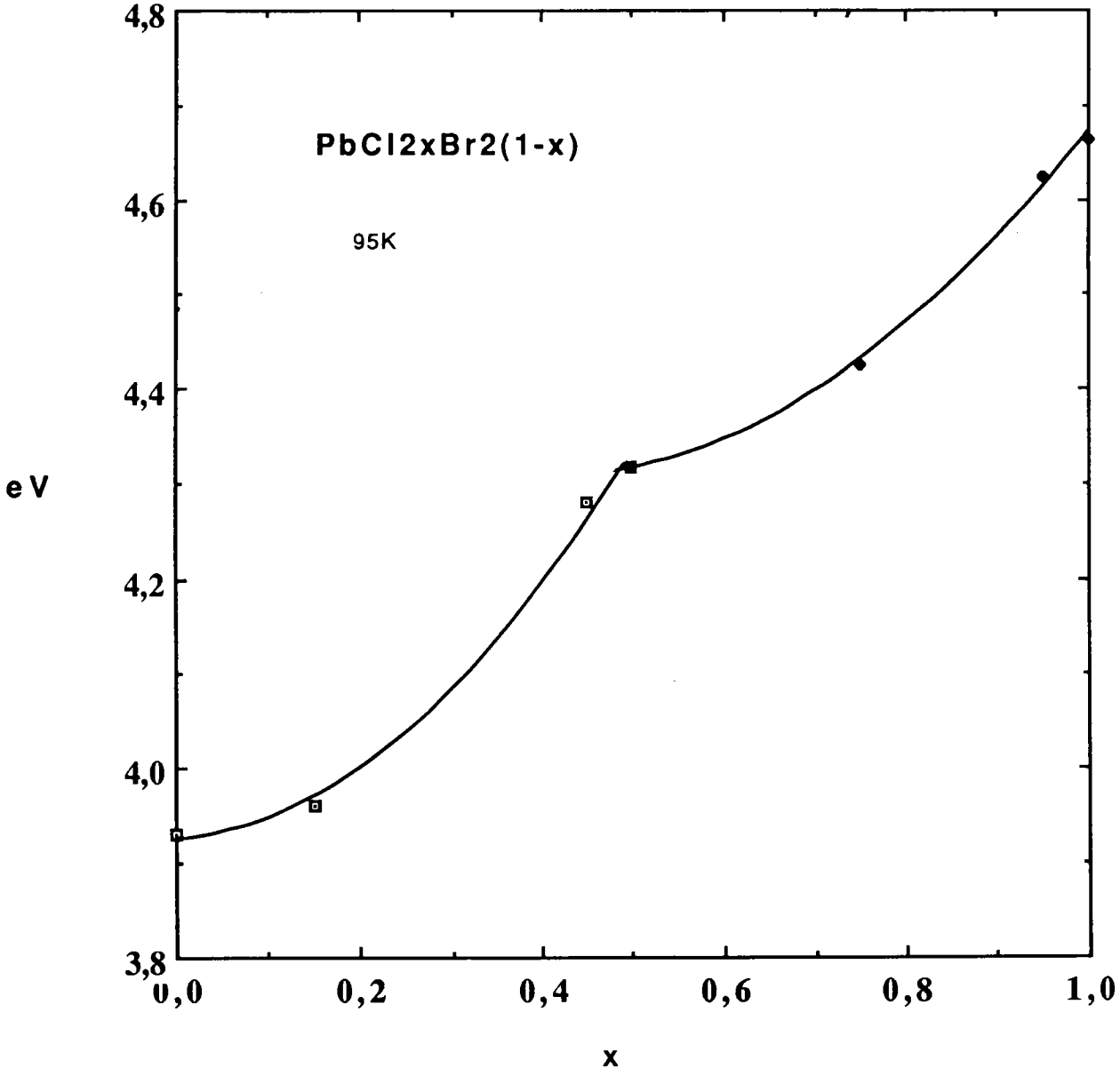


Figure IV-12.b

Position du maximum de réflexion M en fonction de x à la température de 95K. (k // b , ε // c).

Chaque domaine est caractérisé par une loi de déplacement quadratique

A 39 K

$E(x) = 3{,}9572 + 0{,}0024\ x + 1{,}5009\ x^2$ (eV) $(0 \leq x \leq 0{,}5)$

$E(x) = 4{,}6188 - 1{,}25145\ x + 1{,}3229\ x^2$ (eV) $(0{,}5 \leq x \leq 1)$

A 95 K

$E(x) = 3{,}9248 + 0{,}0682\ x + 1{,}5044\ x^2$ (eV) $(0 \leq x \leq 0{,}5)$

$E(x) = 4{,}4954 - 0{,}8870\ x + 1{,}0647\ x^2$ (eV) $(0{,}5 \leq x \leq 1)$

L'existence de cette discontinuité à x = 0,5 est le reflet du mode de remplissage des sites 1 et 2 et permet de distinguer les deux familles de composés isomorphes.

La figure IV-13 montre pour chaque valeur de x la position des composantes A_1 et A_2 par rapport à la composante M à la température de 39 K.

En conclusion, nous proposons d'attribuer les anomalies de réflexion, observées aux faibles énergies dans les spectres des cristaux de $Pb\ Cl_{2x}\ Br_{2(1-x)}$ à des excitons de Frenkel, localisés sur les ions Pb^{2+} à partir des arguments suivants :

- La position énergétique de l'anomalie est située, pour chaque valeur de x, entre celles des excitons de $PbBr_2$ et $Pb\ Cl_2$. Elle dépend donc essentiellement des orbitales du plomb. La substitution brome-chlore de x = 0 à 1 affecte très peu la position de l'anomalie mais modifie l'environnement de l'ion Pb^{2+} avec la destruction corrélative de la structure fine (sauf pour x = 0,5).

- l'existence d'une structure fine de l'anomalie que l'on suit de x = 0 à x = 1 en accord avec le mode de remplissage de la structure cristallographique et dont l'interprétation se déduit par continuité du modèle cationique des excitons de $PbBr_2$ et $PbCl_2$.

- le même comportement thermique des anomalies aux 3 températures étudiées. Le même déplacement de l'anomalie en fonction de la température observé pour x = 0 ; 0,5 et 1.

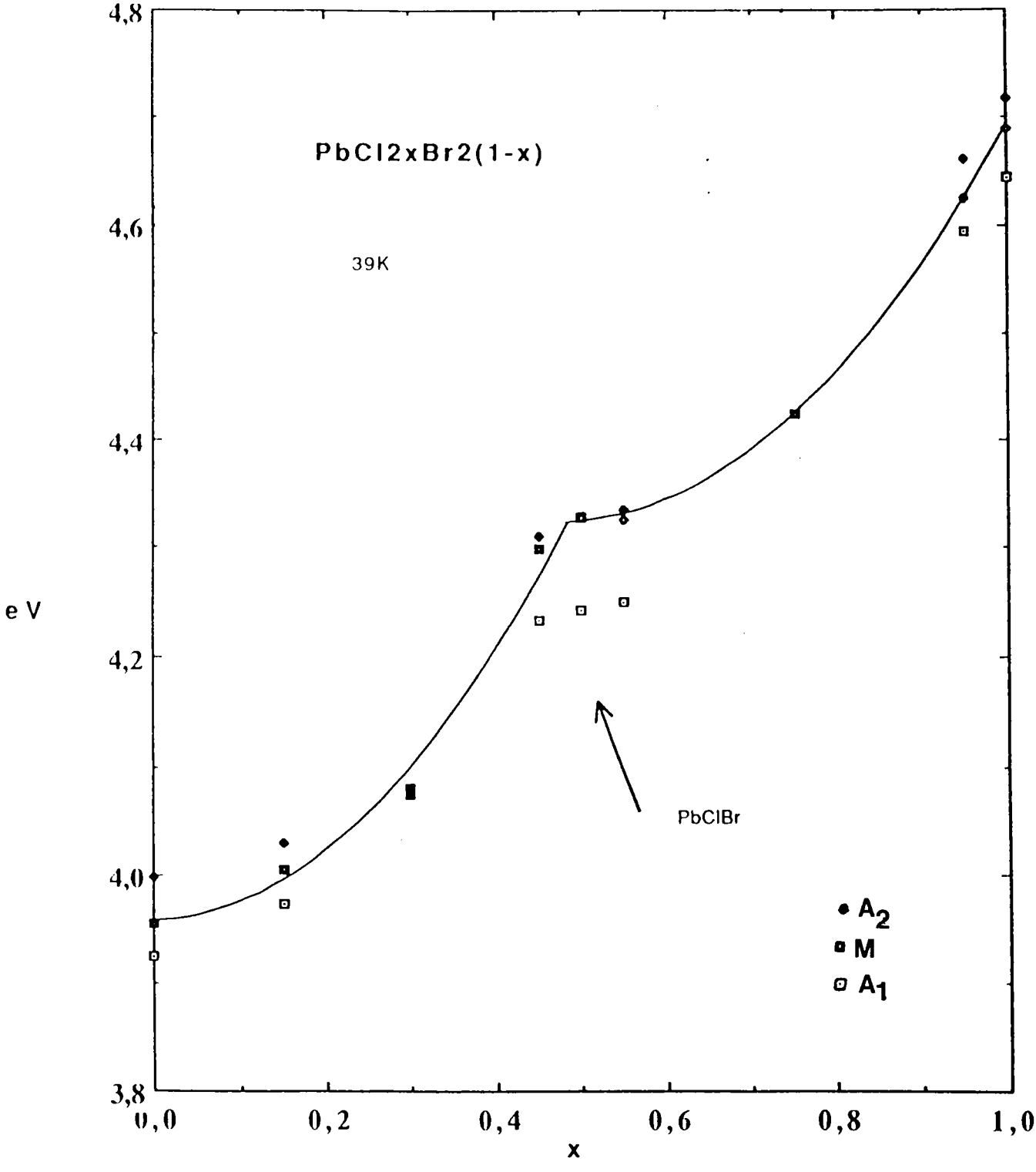


Figure IV-13

Position des maxima de réflexion en fonction de x à la température de 39 K.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

1. LIIDYA G. et PLEKHANOV V.
   Optics and Spectroscopy 32, 43, (1972)

2. PLEKHANOV V.
   Phys. Stat. Sol. (b) 57, K55 (1973)

3. MALYSHEVA A. et PLEKHANOV V.
   Optics and Spectroscopy 34, 527, (1973)

4. PLEKHANOV V.
   Phys. Stat. Sol. 68, K35 (1975)

5. EIJKELENKAMP A. et VOS K.
   Phys. Stat. Sol. 76, 769 (1976)

6. KANBE J. , TAKESOE H. et ONAKA R.
   Journal of the Phys. Soc. of Jap 41 n°3, 942 (1976)

7. HARBEKE G. et TOSATTI E.
   Phys. Rev. Letters 28, 1597 (1972)

8. BIELLMANN J. , GROSMANN M. et NIKITINE S.
   Proceedings of Taormina Conference on Polaritons ed. Burstein, 183 (1973)

9. LUMBRERAS M.
   Thèse, Metz (1987)

10. NIEUWENKAMP W. et BIJVOET J.M.
    Z. Krist. 84, (1932) 49

11.SASS R.L., BRACKETT E.B. et BRACKETT T.E.
J. Phys. Chem. 67, (1963) 2863

12.GOODYEAR J. , ALI S.A.D. et DUFFIN W.G.
ACTA Cryst. B25, (1969) 796

13.FLAHAUT J. et THEVET F.
Journal of Solid state Chem. 32, (1980) 365

14.LUMBRERAS M. , PROTAS J., JEBBARI S. et J. SCHOONMAN
Solid State ionics 20, (1986) 295-304

15.GRUIJTER D.E.
Journal of Solid State Chemistry 6, (1973) 151

CONCLUSION

Dans ce mémoire, nous décrivons la réalisation d'un montage de réflexion piézoréflexion destiné à l'étude des semiconducteurs à grand gap. Le dispositif permet d'enregister les spectres de 39 K jusqu'à la température ambiante.

L'étude des spectres de piézoréflexion de la raie excitonique 1s Z_{12} de l'iodure cuivreux, dans les 3 configurations de la pression P // [001], P // [110], P// [111], la lumière étant dirigée suivant la direction $[1\bar{1}0]$ a servi à la fois à vérifier le bon fonctionnement de l'appareillage et à déterminer par une nouvelle méthode les potentiels de déformation de la bande excitonique. En effet la décomposition de la raie avait déjà été observée mais sous l'effet de pressions beaucoup plus élevées et l'étude théorique de la décomposition étudiée par plusieurs auteurs.

L'analyse du signe des pics des spectres de piézoréflexion de la raie est en bon accord avec la décomposition théorique de l'exciton optiquement actif Γ_{5T} sous l'effet de la pression. L'allure des courbes E(p) a été précisée pour les 3 orientations privilégiées.

L'apparition de l'exciton longitudinal Γ_{5L} est observée dans la polarisation parallèle lorsque P // [111] ce qui correspond à une séparation entre exciton transverse et longitudinal de 80 cm^{-1}. Le spectre de piézoréflexion dans cette configuration montre par ailleurs un fort couplage des termes en k et P. Néanmoins la résolution du dispositif et la température de 39 K se sont révélés insuffisants pour résoudre la séparation entre l'exciton Γ_{5T} et l'exciton $\Gamma_3 + \Gamma_4$.

La méthode de piézoréflexion appliquée pour la première fois à l'iodure cuivreux s'est révélée par contre fiable dans la détermination des paramètres de déformation. Les valeurs de c - a et b sont en bon accord avec celles obtenues

par les méthodes différentes, ce qui n'est pas le cas pour d sans qu'il soit vraiment possible d'en connaître l'origine. En ce sens la distinction entre potentiel de bande et excitonique, compte tenu de la dispersion observée pour d ne semble pas souhaitable.

L'étude des spectres de réflexion des solutions solides des halogénures mixtes de plomb $Pb\ Cl_{2x}\ Br_{2(1-x)}$ a été réalisée grâce à des cristaux élaborés à l'Université d'Utrecht. Elle a concerné l'anomalie de réflexion située du côté des faibles énergies et attribuée dans les composés de base $Pb\ Cl_2$ et $Pb\ Br_2$ à la formation d'excitons localisés sur le site de l'ion plomb (modèle cationique).

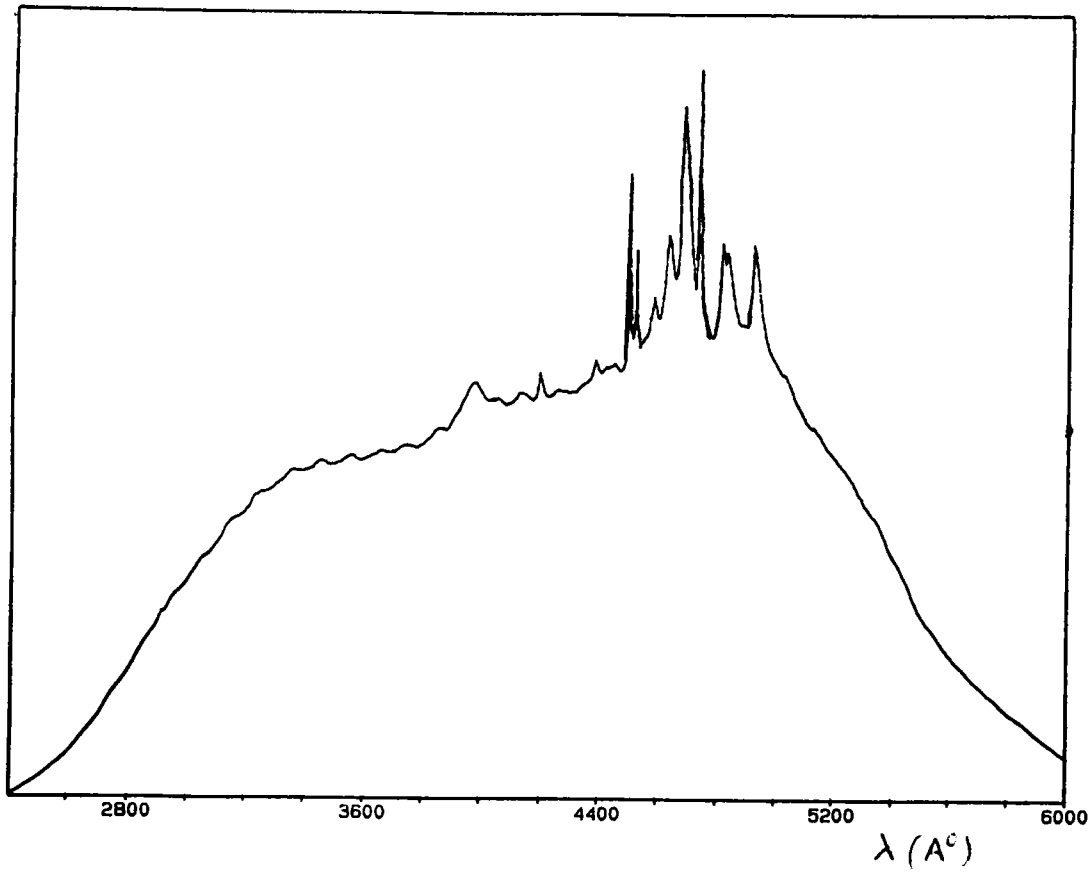
L'intérêt des solutions solides réside essentiellement dans l'existence de deux sites cristallographiques distincts lors de la substitution chlore brome lorsque x varie de 0 à 1. Ce mode de remplissage entraîne une discontinuité des propriétés physiques des $Pb\ Cl_{2x}\ Br_{2(1-x)}$ pour $x = 0,5$ (composé équimolaire Pb Cl Br de même structure cristallographique que les composés de base).

L'étude du déplacement du pic de réflexion en fonction de x à une température donnée confirme ce point. On observe deux lois de déplacement quadratique, l'une pour $0 < x < 0,5$, l'autre pour $0,5 < x < 1$ témoignant de l'existence de deux composés distincts.

L'attribution du pic de réflexion dans les cristaux mixtes ($0 < x < 1$) à des excitons du même type que ceux observés dans les composés de base semble naturel vue la continuité des positions énergétiques et le comportement thermique identique des anomalies de réflexion.

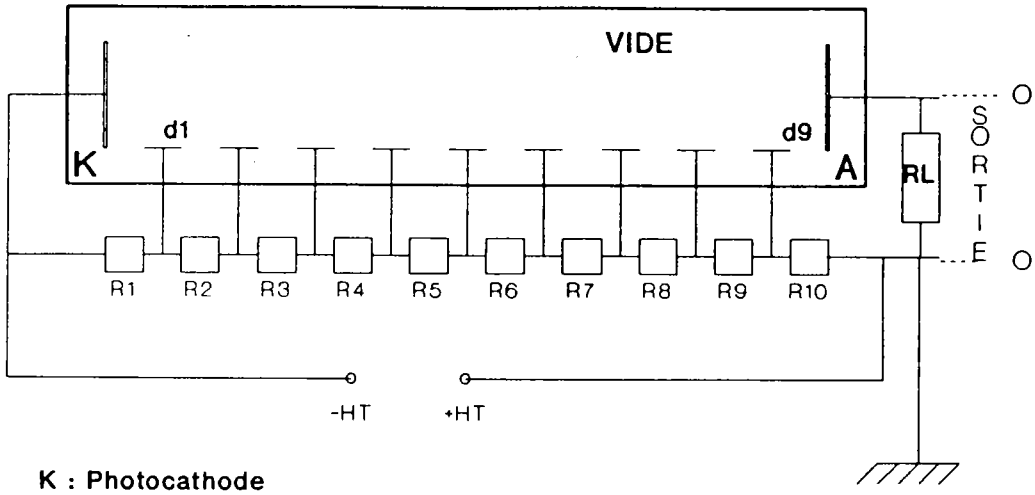
La structure fine de l'exciton est constituée dans notre étude par un singlet pour ε // c, k // b et un doublet pour ε // a , k //b. L'origine de cette structure fine dans les composés de base est attribuée à la levée de la dégénérescence du niveau excitonique par le champ cristallin dû à l'environnement de l'ion plomb (symétrie Cs). Le mode de remplissage montre que la symétrie Cs est conservée uniquement pour $x = 0,5$ ce qui explique la disparition du doublet pour les concentrations $x \sim 0,3$ et $x \sim 0,75$ et la décomposition identique pour $x = 0$, 0,5 et 1.

Annex AI-1-



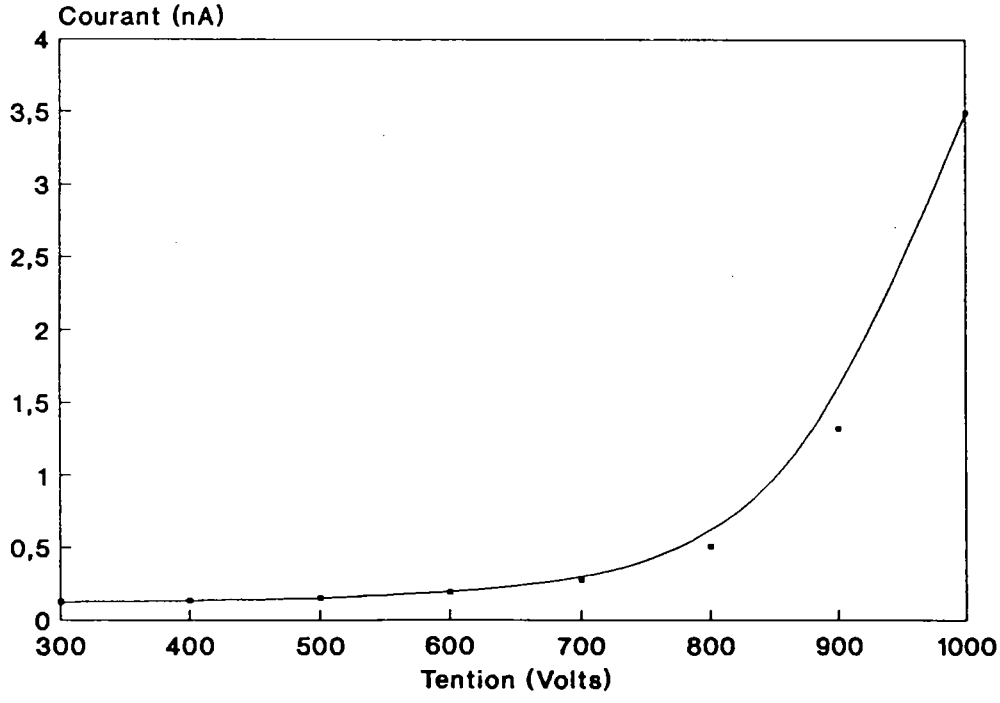
Spectre d'emission de la lampe à arc
OSRAM -type XBO de 75 W-

Annex AI_2_



K : Photocathode
A : Anode collectrice
R1-10 : Résistances 300K
d1-9 : dynodes
RL: Résistance de charge

Schéma de principe et montage
d'un récépteur photoélectrique



Courant d'obscurité du photomultiplicateur

Annex A III

	Γ_3		Γ_4			Γ_5		
	V $\lvert 2+\rangle$	U $\lvert 2,0\rangle$	P $\lvert 1+\rangle$	Q $\lvert 1-\rangle$	R $\lvert 2-\rangle$	$\lvert X\rangle$	$\lvert Y\rangle$	$\lvert Z\rangle$
V $\langle 2+\rvert$	F_z	G_z	$-\sqrt{3}c'k_x + \sqrt{3}i H_x$	$\sqrt{3}c'k_y - \sqrt{3}i H_y$	0	$c'k_x + i H_x$	$c'k_y + i H_y$	$-2c'k_z - 2i H_z$
U $\langle 2,0\rvert$	G_z	$-F_z$	$c'k_x - i H_x$	$c'k_y - i H_y$	$-2c'k_z + 2i H_z$	$\sqrt{3}c'k_x + \sqrt{3}i H_x$	$-\sqrt{3}c'k_y - \sqrt{3}i H_y$	0
P $\langle 1+\rvert$	$-\sqrt{3}c'k_x - \sqrt{3}i H_x$	$c'k_x + i H_x$	F_x	$-\sqrt{3}H_z$	$-\sqrt{3}H_y$	G_x	$-2c'k_z - H_z$	$2ic'k_y + H_y$
Q $\langle 1-\rvert$	$\sqrt{3}c'k_y + \sqrt{3}i H_y$	$c'k_y + i H_y$	$-\sqrt{3}H_z$	F_y	$-\sqrt{3}H_x$	$2ic'k_x + H_z$	G_y	$-2ic'k_x - H_x$
R $\langle 2-\rvert$	0	$-2c'k_x - 2i H_z$	$-\sqrt{3}H_y$	$-\sqrt{3}H_x$	F_z	$-2ic'k_y - H_y$	$2ic'k_x + H_x$	G_z
$\langle X\rvert$	$c'k_x - i H_x$	$\sqrt{3}c'k_x - \sqrt{3}i H_x$	G_x	$-2ic'k_z + H_z$	$2ic'k_y - H_y$	$\Delta_{ST} + \Delta_{TL}\cos^2\alpha - F_x$	$\Delta_{TL}\cos\alpha\cos\beta - \sqrt{3}H_z$	$\Delta_{TL}\cos\gamma\cos\alpha - \sqrt{3}H_y$
$\langle Y\rvert$	$c'k_y - i H_y$	$-\sqrt{3}c'k_x - \sqrt{3}i H_y$	$2ic'k_z - H_z$	G_y	$-2ic'k_x + H_x$	$\Delta_{TL}\cos\alpha\cos\beta - \sqrt{3}H_z$	$\Delta_{ST} + \Delta_{TL}\cos^2\beta - F_y$	$\Delta_{TL}\cos\beta\cos\gamma - \sqrt{3}H_x$
$\langle Z\rvert$	$-2c'k_z + 2i H_z$	0	$-2ic'k_y + H_y$	$2ic'k_x - H_x$	G_z	$\Delta_{TL}\cos\gamma\cos\alpha - \sqrt{3}H_y$	$\Delta_{TL}\cos\beta\cos\gamma - \sqrt{3}H_x$	$\Delta_{ST} + \Delta_{TL}\cos^2\gamma - F_z$

Partie non sphérique de la matrice des excitons.

$$F_z = \frac{-\hbar^2}{2m_0}\gamma_2\left(2k_z^2 - k_x^2 - k_y^2\right)\beta_h^2$$

$$G_z = \frac{-\hbar^2}{2m_0}\sqrt{3}\gamma_2\left(k_x^2 - k_y^2\right)\beta_h^2$$

$$H_z = \frac{-\hbar^2}{2m_0}\sqrt{3}\gamma_3 k_x k_y \beta_h^2$$

+ p.c pour F_x, F_y, G_x, G_y
H_x, H_y.

$$\beta_h = \frac{m^*_h}{m^*_e + m^*_h} = \left[1 + \gamma_1 \frac{m^*_e}{m_0}\right]^{-1}$$

$$C = C\beta_h$$

(α, β, γ) cosinus directeurs de $\vec{k}$.