



LUMINESCENCE DE CuCl EXCITÉE PAR UNE SOURCE INTENSE (LASER)

J.-B. Grun, A. Mysyrowicz, S. Nikitine

► To cite this version:

J.-B. Grun, A. Mysyrowicz, S. Nikitine. LUMINESCENCE DE CuCl EXCITÉE PAR UNE SOURCE INTENSE (LASER). Journal de Physique Colloques, 1966, 27 (C2), pp.C2-100-C2-103. 10.1051/jphyscol:1966219 . jpa-00213079

HAL Id: jpa-00213079

<https://hal.science/jpa-00213079>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

LUMINESCENCE DE CuCl EXCITÉE PAR UNE SOURCE INTENSE (LASER)

J.-B. GRUN, A. MYSYROWICZ et S. NIKITINE

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

Résumé. — Etude de la luminescence de CuCl aux très basses températures (77 et 4 °K) lorsqu'elle est excitée par des sources intenses : un laser à rubis dont les photons ont une énergie inférieure à la bande interdite de CuCl et le même laser, dont la fréquence a été doublée par un cristal de KDP. Les photons U. V. obtenus ont ainsi une énergie supérieure à celle de la bande interdite de CuCl , mais leur nombre est réduit.

La luminescence excitée par une grande densité de photons U. V. est différente de celle observée avec une lampe ordinaire. On observe un nouveau maximum de luminescence très intense. La luminescence excitée par une grande densité de photons rouges est formée d'un seul maximum dans la région bleue du spectre, qui ne correspond à aucune raie de luminescence observée jusqu'à présent. Différentes interprétations sont suggérées pour expliquer l'excitation de cette luminescence : l'absorption simultanée de deux photons rouges semble la plus probable.

Abstract. — The luminescence of CuCl has been studied at very low temperatures when excited by intense sources of light : first a ruby laser, the energy of its photons being lower than the forbidden gap of CuCl ; then the same laser, but this time the frequency of its light having been doubled by means of a KDP crystal. The U. V. photons thus obtained have a higher energy than that of the forbidden gap of CuCl .

The luminescence excited by a great density of U. V. photons is different from the one observed with a conventional lamp. A new very intense maximum of luminescence has been noted. The luminescence excited by a great density of red photons is composed of one maximum in the blue region of the spectra and this maximum does not correspond to any other line observed up to now. Different interpretations are suggested to explain the excitation of this luminescence : the simultaneous absorption of two red photons seems the most plausible.

Le but de ce travail est l'étude, aux très basses températures, de la luminescence de CuCl excitée par des sources très intenses :

— d'une part, la lumière d'un laser à rubis. Cette lumière n'est pas absorbée directement car l'énergie des photons (1,78 eV) est très inférieure à la largeur de la bande interdite de CuCl (3,4 eV).

— d'autre part, la lumière du même laser à rubis dont l'énergie des photons est doublée au travers d'un cristal de KDP. Cette lumière est directement absorbée, car l'énergie des photons (3,56 eV) est maintenant supérieure à la largeur de la bande interdite.

Nous allons exposer les premiers résultats obtenus lors d'une étude préliminaire par plaques photographiques du phénomène.

Conditions expérimentales. — Nous avons étudié des échantillons de CuCl préparés dans notre laboratoire. Ce sont des cylindres polycristallins, parfaitement transparents, de 5 mm de diamètre, de 10 à 20 mm de hauteur.

Ces échantillons sont plongés directement dans le liquide réfrigérant (azote ou hélium liquide).

Nous excitons leur luminescence en envoyant, sur la même plage de l'échantillon :

1° La lumière filtrée d'une lampe à Hg à haute pression (type SP 500 Philips), focalisée par une lentille sphérique en quartz. L'énergie des photons est $3,8 \pm 0,1$ eV ($30\,770 \pm 1\,000$ cm⁻¹).

2° La lumière d'un laser à rubis focalisée par une lentille cylindrique en quartz. Il s'agit d'un laser C. G. E. déclenché par prisme tournant donnant une puissance de crête d'environ 5×10^7 watts. L'énergie des photons du laser est 1,78 eV ($14\,403$ cm⁻¹).

3° La lumière du même laser, mais dont l'énergie des photons a été doublée au travers d'un cristal de KDP : 3,56 eV ($28\,806$ cm⁻¹). Elle est focalisée par la même lentille cylindrique. La puissance de crête obtenue est d'environ 10^6 watts. Dans ce cas, le faisceau du laser traversant le cristal de KDP est lui-même parfaitement absorbé par une solution saturée de CuSO_4 .

La luminescence de nos échantillons est observée dans une direction normale à l'excitation. Nous photographions le spectre d'émission obtenu au travers d'un spectrographe Spex de 10 Å/mm de dispersion linéaire.

Expériences et résultats. — Nos mesures ont été faites aux températures de l'azote liquide (77 °K) et de l'hélium liquide (4 °K). Nous présentons essentiellement les résultats obtenus à 77 °K. Nous mentionnerons brièvement ceux obtenus à 4 °K, qui ont déjà fait l'objet d'une communication au Congrès de Luminescence de Munich [1] [2].

Les opérations décrites ci-dessous sont effectuées successivement dans l'ordre d'énumération et concernant toujours la même plaque du cristal.

1° EXCITATION PAR LA LUMIÈRE DE LA LAMPE SP 500 (Fig. 1a). Dans ce cas, nous avons obtenu le spectre d'émission déjà observé par Nikitine et Ringeissen [3] [4] [5].

Il est formé, vers les grandes énergies, d'un ensemble de deux maxima d'émission encadrant un minimum correspondant à la raie excitonique fine de CuCl ($\nu_0 = 26\,008\text{ cm}^{-1}$). Nikitine et Ringeissen ont interprété le minimum comme la réabsorption dans la raie excitonique d'une raie d'émission de résonance plus large que la raie d'absorption ν_0 .

Vers les petites énergies, nous observons un autre maximum plus faible appelé ν_2 par Nikitine et Ringeissen. Ueta et Goto ont suggéré qu'il pourrait correspondre à un exciton lié à un centre neutre [6] [7].

Enfin, nous avons remarqué, dans certains échantillons, une raie beaucoup plus faible située vers les plus petites énergies (8).

2° EXCITATION PAR LA LUMIÈRE DU LASER DONT LA FRÉQUENCE A ÉTÉ DOUBLÉE AU TRAVERS D'UN CRISTAL DE KDP (Fig. 1b). Quelques éclairs de cette lumière suffisent pour que la luminescence qu'ils excitent impressionne une plaque photographique.

On n'observe plus le minimum de luminescence correspondant à la raie d'absorption ν_0 du CuCl, mais un seul maximum. La raie ν_2 de luminescence est toujours là. Une raie très intense apparaît vers les plus petites énergies. Elle correspond à peu près à la raie faible observée avec quelques échantillons.

Remarquons que l'ensemble de ces raies est décalé systématiquement de quelques cm^{-1} vers les grandes énergies, ce qui pourrait correspondre à un échauffement local du cristal sous l'impact du faisceau.

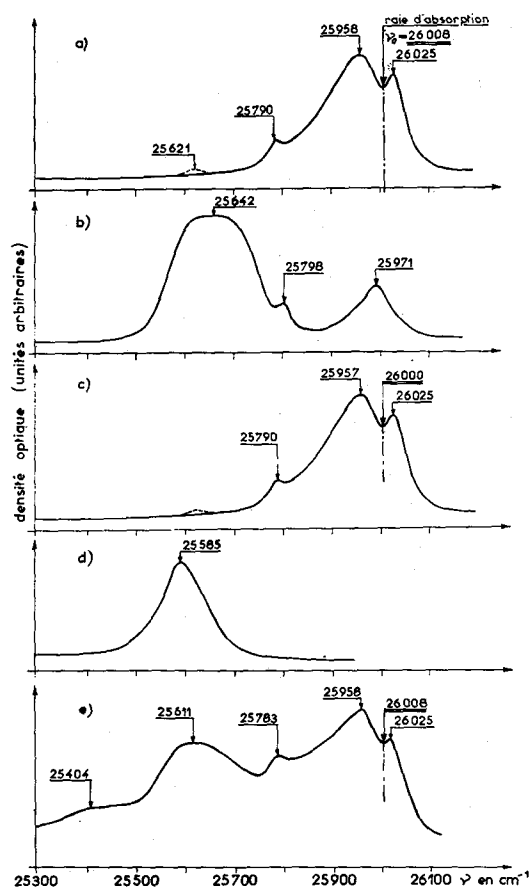


FIG. 1. — Spectre de luminescence d'un échantillon de CuCl, à la température de l'azote liquide (77 °K), excité successivement par la lumière :

- a) d'une lampe SP 500 ;
- b) d'un laser à rubis dont la fréquence a été doublée au travers d'un cristal de KDP ;
- c) d'une lampe SP 500 ;
- d) d'un laser à rubis ;
- e) d'une lampe SP 500.

3° EXCITATION PAR LA LUMIÈRE DE LA LAMPE SP 500 (Fig. 1c). Le spectre est identique à celui observé dans 1°. Il reste identique, même si l'on envoie un grand nombre d'éclairs sur l'échantillon, lequel n'est pas détérioré.

4° EXCITATION PAR LA LUMIÈRE DU LASER (Fig. 1d). Quelques éclairs du laser envoyés sur le cristal suffisent pour que la luminescence qu'ils excitent dans l'échantillon impressionne une plaque photographique.

Le spectre est maintenant différent. Il est formé d'une seule raie très intense décalée vers les petites énergies par rapport aux raies précédemment obtenues. Remarquons qu'à la température de l'hélium liquide, nous avons obtenu un phénomène analogue. Le spectre

formé de plusieurs raies est également décalé vers les petites énergies par rapport aux raies de luminescence obtenues par excitation usuelle [1] [2].

5° EXCITATION PAR LA LAMPE SP 500 (Fig. 1e). Lors d'une nouvelle excitation de la luminescence par une lampe SP 500 comme dans 1° et 3°, le spectre reste identique à celui observé dans 1°, tant que le nombre d'éclairs laser subis par l'échantillon reste peu important ; mais on constate peu à peu une évolution du spectre avec l'apparition de deux nouvelles structures dont la première correspond approximativement à la raie faible observée dans certains échantillons dans 1°. Elles sont séparées d'environ 210 cm^{-1} , ce qui correspond à la fréquence du phonon longitudinal déduite de mesures faites dans l'infrarouge [3] [4] [5].

Remarquons qu'à la température de l'hélium liquide (Fig. 2), ces structures sont plus nombreuses, d'intensité décroissante vers les petites énergies. Elles présentent une sous-structure et sont équidistantes, séparées les unes des autres d'environ 210 cm^{-1} . Si l'on continue l'irradiation, tout d'abord l'échantillon se détériore en surface, puis se disloque dans tout le volume.

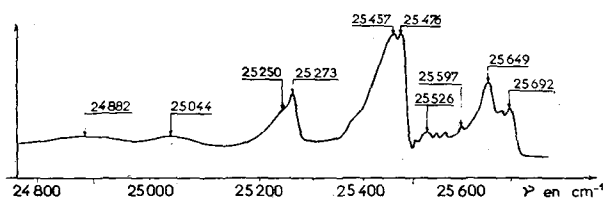


FIG. 2. — Spectre de luminescence d'un échantillon de CuCl préalablement irradié par des éclairs du laser à rubis, à la température de l'hélium liquide (4°K), sous l'excitation d'une lampe SP 500.

Discussion des résultats. — Examinons tout d'abord le spectre observé lorsque la luminescence est excitée par une forte densité de photons d'énergie ($3,5\text{ eV}$) supérieure à la bande interdite.

On constate la disparition du minimum correspondant à la raie d'absorption ν_0 de CuCl si l'interprétation de ce minimum est correcte. Ceci pourrait être dû à la saturation du niveau excité correspondant à la raie d'absorption par suite de la grande intensité de photons incidents.

On observe, vers les petites énergies, une raie extrêmement intense. Elle semble correspondre à une raie très faible du spectre d'émission excitée par SP 500, mais observée pour quelques échantillons seulement.

Voyons maintenant le spectre obtenu lorsque la

luminescence est excitée par une très forte densité de photons d'énergie ($1,78\text{ eV}$) inférieure à la bande interdite. Cette luminescence ne peut être expliquée que par l'un des processus suivants [9] :

1° doublement de la fréquence du laser dans le cristal de CuCl (CuCl est piézoélectrique) avec absorption consécutive des photons bleus de fréquence double ;

2° absorption des photons rouges du laser en deux étapes, grâce à un niveau intermédiaire réel situé dans la bande interdite. Ce niveau pouvait préexister dans le cristal ou être créé par le passage du faisceau laser ;

3° absorption simultanée de deux photons laser par un niveau intermédiaire virtuel.

L'hypothèse 1° paraît peu probable car les échantillons sont formés de plusieurs monocristaux orientés au hasard qui ne seraient pas nécessairement favorablement orientés pour fonctionner en doubleur de fréquence. La luminescence observée devrait varier selon la plage excitée ; or, ce n'est pas le cas.

Pour étudier l'hypothèse 2°, nous avons projeté la lumière filtrée d'une lampe conventionnelle à vapeur de Hg (type SP 500 Philips) sur un échantillon, avant et après qu'il soit soumis aux éclairs du laser. L'énergie des photons incidents est $1,78 \pm 0,03\text{ eV}$ analogue à celle des photons laser. L'énergie totale d'excitation est supérieure à celle produite par quelques éclairs laser (la puissance de celui-ci est cependant de beaucoup supérieure). Nous n'avons observé, dans aucun des deux cas, la moindre luminescence ; ceci rend peu probable la seconde hypothèse (par ailleurs, aucune raie spectrale d'absorption n'a été observée dans ce domaine spectral).

Il semble donc qu'il faille retenir l'hypothèse 3°. Pourtant, le spectre observé est différent des spectres obtenus par l'absorption d'un seul photon. Il est formé d'une seule raie située vers les petites énergies. On ne peut pas incriminer un échauffement local du cristal car, dans ce cas, le déplacement devrait être en sens opposé.

Remarquons que l'écart entre la raie obtenue et la raie d'absorption ν_0 est d'environ deux fois la fréquence du phonon longitudinal 210 cm^{-1} . Cette coïncidence peut néanmoins être fortuite.

Bibliographie

- [1] GRUN (J. B.), MYSYROWICZ (A.) et NIKITINE (S.), Congrès Intern. de Luminescence, Munich, septembre 1965 (à paraître).
- [2] NIKITINE (S.), MYSYROWICZ (A.), GRUN (J. B.) et HEIMBURGER (R.), *C. R. Acad. Sc.*, 1965, **261**, 94

- [3] NIKITINE (S.), RINGEISSEN (J.) et CERTIER (M.), *Acta Physica Polonica*, 1964, **26**, 745.
- [4] NIKITINE (S.), RINGEISSEN (J.) et SENNETT (C.), 7^e Congrès Intern. de Physique des Semi-conducteurs (Recombinaison Radiative dans les Semi-conducteurs), Paris, 1964, 279.
- [5] NIKITINE (S.) et RINGEISSEN (J.), *J. Physique*, 1965, **26**, 171.
- [6] UETA (M.) et GOTO (T.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1965, **20**, 401.
- [7] UETA (M.), GOTO (T.) et YASHIRO (T.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1965, **20**, 1022.
- [8] GROSS (E. F.), RAZBIRIN (B. S.) et SHEKHAMAMETEV, *Optika i. Spectrosk.*, 1960, **8**, 232.
- [9] BRAUNSTEIN (R.) et OCKMAN (N.), *Phys. Rev.*, 1964, **134**, A 499.

DISCUSSION

M. GIRES. — 1^o La tenue de ces cristaux sous des irradiations de 5×10^9 w/cm² est exceptionnelle.

2^o La dépendance de l'intensité de fluorescence par rapport à l'intensité laser permettrait de choisir entre les mécanismes. (Le plus probable est l'absorption à deux photons.)

3^o Des microcristaux suffisamment gros permettraient d'observer le doublement de fréquence.

M. GRUN. — 1^o Cette tenue ne se manifeste qu'à basse température.

2^o Les essais préliminaires sur plaque photo ne permettent pas de préciser cette dépendance.

M. LEACH. — La cinétique du phénomène d'excitation du niveau émetteur peut être assez complexe. L'intensité du rayonnement exciteur I_{ex} intervient à une puissance n , autre que 1 ou 2. Il faudrait connaître la durée de l'émission, les durées de vie des états intermédiaires éventuels, les vitesses des processus de désactivation non radiatifs en compétition avec l'excitation et la désactivation radiatives, etc... pour pouvoir, par la cinétique, donner une réponse univoque sur le mécanisme en jeu. On peut citer le cas de la fluorescence excitée par laser dans des cristaux organiques. On observe des variations de l'intensité de la fluorescence retardée en fonction de I_{ex}^n , où n peut prendre toute valeur entre 1 et 4, selon les cas.

M. D. CURIE. — Dans les expériences sur le laser à rubis muni du cristal KDP, quelle épaisseur de solution saturée de CuSO₄ faut-il interposer pour éliminer pratiquement le faisceau rouge émis par le laser ?

M. GRUN. — Une solution saturée de 2 cm de CuSO₄ élimine pratiquement le faisceau rouge du laser.