



HAL
open science

TENTATIVE D'INTERPRÉTATION DU SPECTRE DE LUMINESCENCE ET DES RAIES FAIBLES D'ABSORPTION DE CuCl AUX BASSES TEMPÉRATURES

S. Nikitine, G. Munsch, J. Ringeissen, Mlle Kirch

► **To cite this version:**

S. Nikitine, G. Munsch, J. Ringeissen, Mlle Kirch. TENTATIVE D'INTERPRÉTATION DU SPECTRE DE LUMINESCENCE ET DES RAIES FAIBLES D'ABSORPTION DE CuCl AUX BASSES TEMPÉRATURES. *Journal de Physique Colloques*, 1967, 28 (C3), pp.C3-120-C3-123. <10.1051/jphyscol:1967324>. <jpa-00213275>

HAL Id: jpa-00213275

<https://hal.science/jpa-00213275v1>

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.



HAL Authorization

TENTATIVE D'INTERPRÉTATION DU SPECTRE DE LUMINESCENCE ET DES RAIES FAIBLES D'ABSORPTION DE CuCl AUX BASSES TEMPÉRATURES

Par S. NIKITINE, G. MUNSCHY ⁽¹⁾, J. RINGEISSEN et M^{lle} M. KIRCH

Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide

Institut de Physique, Université de Strasbourg

Résumé. — Les énergies de liaison de quelques complexes excitoniques sont calculées en se basant sur des données numériques expérimentales nouvelles obtenues pour CuCl. Pour le complexe exciton donneur neutre, la théorie rigoureuse donnée récemment par Munschy est utilisée. Ces calculs permettent de suggérer une interprétation de quelques raies d'émission et d'absorption faibles de CuCl faisant appel, soit aux complexes excitoniques et impuretés étudiées, soit à un mécanisme d'émission simultanée d'un phonon et d'un photon. Bien que ces calculs n'expliquent pas encore toutes les raies observées, ils suggèrent une interprétation plausible d'un certain nombre d'entre elles et contribuent ainsi à une meilleure compréhension de ce spectre de CuCl.

Abstract. — The binding energy of some exciton complexes is calculated on the basis of new experimental data for CuCl. For the binding energy of the exciton neutral donor complex, the recent rigorous theory of Munschy has been used. These calculations suggest the interpretation of some of the emission or weak absorption lines as related to exciton complexes or involving phonon cooperation. Though some of the lines remain unexplained these calculations suggest plausible interpretations for some of them and contributes to the understanding of the spectrum of CuCl.

1. Introduction. — Le spectre d'absorption et d'émission de CuCl aux basses températures a été étudié et décrit antérieurement [1], [2].

Le spectre d'absorption comporte des raies excitoniques fines et diffuses et également quelques raies très faibles du côté des petites énergies. Soit ν_0 le nombre d'onde de la raie excitonique fine $n = 1$. Elle a la plus faible énergie par rapport au spectre excitonique qui est étudié par ailleurs dans ce Colloque [3].

Le spectre d'émission se compose de la raie de résonance renversée ν_0 et de trois groupes de raies caractérisés chacun par une raie caractéristique. Nous les avons appelés ν_1 , ν_2 , ν_3 , dans l'ordre des énergies décroissantes [2] (Fig. 1).

Certaines de ces raies sont aussi observées en absorption avec des cristaux très épais. Elles sont très faibles. Cette étude est encore en train, mais des résultats certains ont déjà été acquis.

Nous nous proposons de montrer que certaines de ces raies peuvent être interprétées comme appartenant à des impuretés ou à des complexes d'excitons captés. Le problème étant déjà ancien, l'étude numérique est rendue possible maintenant grâce aux données numériques obtenues récemment.

⁽¹⁾ Institut de Physique, Université de Strasbourg.

2. Données expérimentales sur certains paramètres concernant CuCl. — 1) Les masses effectives du trou et de l'électron ont été évaluées par Song [4] et par Ringeissen [3]. Nous admettons : $m_e^* = 0,4 m_0$; $m_t^* \gg m_e^*$; $m_t^* = 20 m_0$; ceci est un ordre de grandeur, mais nous verrons que $m_e^*/m_t^* = 0,02$ est une valeur compatible avec les résultats expérimentaux. m_0 est ici la masse de l'électron libre.

2) Nous admettons les valeurs obtenues avec Ringeissen

$$\varepsilon_s = 7,43 ; \quad \varepsilon_0 = 3,73 ; \quad \text{enfin } \varepsilon_{H1} = 5,4$$

où ε_s , ε_0 et ε_{H1} sont les constantes diélectriques statique, optique et la constante qui résulterait de la théorie de Haken ⁽²⁾ pour l'état excitonique $n = 1$.

3) Enfin, $r_{exc} = \varepsilon_{H1} \frac{m_0}{\mu} r_h$ soit $r_{exc} \simeq 7 \text{ \AA}$ pour $n = 1$ r_{exc} et r_h étant les rayons de l'exciton et de l'hydrogène.

4) Enfin, $\nu_0 - \nu_1 = 50 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_0 - \nu_2 = 212 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_0 - \nu_3 = 340 \text{ cm}^{-1}$. Il y a lieu de noter que pour le phonon OL : $\nu_{OL} = 216 \text{ cm}^{-1}$ et le phonon OT : $\nu_{OT} = 156 \text{ cm}^{-1}$ [2], [5].

Nous allons rapporter les différentes raies d'émission et d'absorption faibles à la raie fine ν_0 de l'exciton.

⁽²⁾ Voir [3].

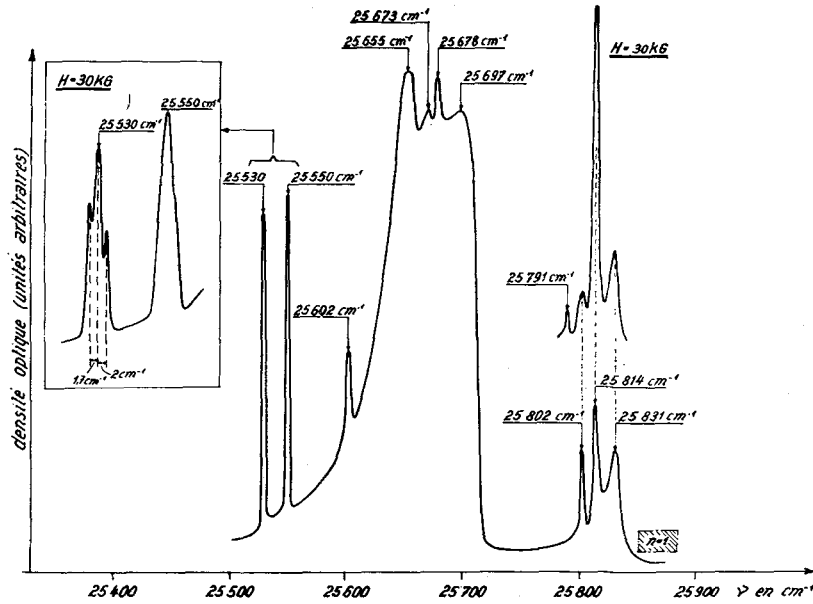


FIG. 1. — Spectre de luminescence de lames minces de CuCl à différentes températures.

3. Les donneurs. — a) L'énergie de liaison de l'exciton est :

$$E_{\text{exc}} = -\frac{R_H \mu}{\epsilon_H^2 m_0} = -1523 \text{ cm}^{-1} = -R_{\text{exc}}.$$

b) L'énergie d'un donneur neutre est très voisine de celle de l'exciton

$$E_{\oplus-} = -\frac{R_H m_e^*}{\epsilon_H^2 m_0}.$$

On en déduit :

$$E_{\text{exc}} - E_{\oplus-} = -E_{\text{exc}} \left(\frac{m_e^*}{m_i^*} \right).$$

En admettant $m_e^*/m_i^* = 0,02$

$$E_{\text{exc}} - E_{\oplus-} = +30,4 \text{ cm}^{-1}$$

avec $m_e^*/m_i^* = 0,03$, on aurait 46 cm^{-1} . La raie ν_1 pourrait être voisine de celle d'un donneur. Toutefois, la raie ν_1 a des propriétés magnétiques qui ne correspondent pas aux propriétés de la raie correspondant au passage de l'électron de la bande de valence au donneur initialement ionisé. Il y a toutefois lieu de noter qu'il existe une raie d'émission $\nu_1 + 16 \text{ cm}^{-1}$ qui correspondrait à un niveau à 34 cm^{-1} au-dessous de ν_0 . Cette possibilité n'est pas à exclure.

4. Complexe exciton capté par un donneur neutre. — L'énergie de liaison de ce complexe est

calculée par rapport à la dissociation en donneur neutre et exciton. Le calcul a été fait par Munsch [6] pour différentes masses m_e^* et m_i^* . Ces calculs sont en bon accord avec le tracé à l'estime de Hopfield [7] qui ne connaissait que les deux points extrêmes de la courbe ($m_e^*/m_i^* = 0$ et $m_e^*/m_i^* = \infty$).

Pour m_e^*/m_i^* petit, l'énergie de liaison peut être développée en série

$$E_{\oplus+} = 3,81 \times 10^4 \frac{m_e^*}{\epsilon^2 m_0} [1 - 1,9\beta + \dots]$$

avec

$$\beta = \sqrt{\frac{m_e^*}{(m_i^* + 2,6 m_e^*)}}$$

et le nombre d'onde propre de vibration du complexe.

$$\nu_c = 1,45 \times 10^5 \frac{m_e^*}{\epsilon^2 m_0} \sqrt{\frac{m_e^*}{m_i^*}} \text{ cm}^{-1}$$

La distance entre le trou et le donneur étant de l'ordre de $2 r_{\text{exc}}$, les trajectoires des électrons sont grandes. Il est donc assez plausible d'admettre que pour un tel complexe $\epsilon = \epsilon_s$. Avec les valeurs de m_e^* et m_e^*/m_i^* admises et $\epsilon = \epsilon_s$, on trouve :

$$E_{\oplus+} = 216 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \nu_c = 163 \text{ cm}^{-1}.$$

C'est une valeur très voisine de ν_2 .

Le premier niveau de vibration d'un tel complexe

serait ainsi à 53 cm^{-1} du niveau de l'exciton, c'est-à-dire au voisinage de ν_1 .

Ce complexe pourrait donc être éventuellement responsable de l'une des raies ν_2 et de l'une des raies du groupe ν_1 .

Nous avons aussi calculé le spectre de rotation d'un tel complexe. Il ne semble pas que des raies correspondantes aient été observées.

Il est à noter que ces calculs sont très sensibles à une variation de ε_s ou de m_c^*/m_t^* .

Les calculs de Munschy ont rendu possible cette application. Ils sont publiés par ailleurs. Ils sont fort laborieux, comportant la résolution du problème à quatre corps.

5. Donneur ayant capté un électron. — L'énergie de liaison $E_{\oplus-}$ est plus petite naturellement que l'énergie d'ionisation du donneur $E_{\oplus-}$. Le niveau en question pourrait se trouver à 85 cm^{-1} en dessous de la limite de la série excitonique fine. Ce donneur n'est pas observé optiquement avec CuCl.

6. Exciton capté par un donneur ionisé. — L'énergie n'a malheureusement pas été calculée pour différentes valeurs de m_c^*/m_t^* pour le complexe $\oplus - +$. Nous ne disposons que d'évaluations grossières. On peut d'abord montrer que la dissociation en donneur et trou $\oplus - (+)$ est plus probable que la dissociation en donneur ionisé et exciton $\oplus(- +)$. La notion d'exciton capté par un donneur ionisé est tout de même très utile.

Hopfield a évalué que l'énergie de liaison serait nulle pour $m_t^*/m_c^* < 1,4$ et égale à $0,2 E_{\oplus-}$ pour $m_t^*/m_c^* \rightarrow \infty$. Mais expérimentalement, Hopfield et Thomas ont attribué à ce complexe pour $m_t^*/m_c^* = 4$ une valeur $0,12 E_{\oplus-}$ comptée à partir du niveau de l'exciton. Ceci ferait environ 150 cm^{-1} dans CuCl, mais il est à noter que $m_t^*/m_c^* = 20$ dans ce cas. Mais comme toutefois nos évaluations sont très grossières, il serait plus sage de juger d'après des propriétés magnétiques des raies à expliquer, que d'après les calculs incertains. Le complexe $\oplus - +$ pourrait être diamagnétique. Bien que plusieurs raies ne semblent pas changer sous l'effet du champ magnétique, l'attribution de l'une des raies à ce complexe ne serait pas impossible. On pourrait aussi se demander si l'une des raies ν_1 n'appartiendrait pas à un tel complexe.

7. Les accepteurs. — Il est intéressant de voir que les accepteurs ont une très forte énergie de liaison, de sorte que d'éventuelles transitions qui les concerneraient ne se trouveraient pas dans notre domaine spectral. Il est facile de voir qu'avec une masse $m_t^* = 20 m_0^*$,

l'énergie de liaison $E_{\oplus+}$ du trou à un ion négatif serait supérieure à l'énergie de liaison d'un électron dans l'hydrogène atomique.

8. Conclusions. — On peut tirer les conclusions suivantes de cette étude :

1) Nous avons suggéré [2] que la raie ν_1 pouvait peut-être correspondre à une transition à partir d'un état excitonique $(1/2 \ 1/2) \ 0$ ou vers un tel état ; une transition qui serait interdite $j = 0 \rightarrow j = 0$ mais qui serait peut-être moins fortement interdite pour $H \neq 0$. Ce fait est observé expérimentalement.

En plus de ces interprétations, les autres raies du groupe ν_1 pourraient être dues :

a) aux donneurs ionisés captant ou perdant un électron qui se recombinerait avec un trou dans la bande de valence ;

b) peut-être aussi au complexe $\oplus - +$;

c) à un état vibrationnel du complexe $\oplus = +$. Ces diverses possibilités pourraient expliquer l'ensemble ou quelques-unes des raies du groupe ν_1 .

2) Nous avons suggéré également [2] que les raies ν_2 et ν'_2 sont dues en luminescence à une recombinaison de l'exciton avec émission d'un phonon LO ou TO et d'un photon. Mais à l'emplacement de ce groupe de raies, il y a également une raie d'absorption [8]. Par ailleurs, au moins une raie d'émission se superpose à ν_2 et ν'_2 . Cette raie d'absorption et d'émission est très probablement due à un complexe $\oplus = +$. Le groupe de raies ν_2 serait donc une superposition de ν_2 , ν'_2 et $\nu_{\oplus=+}$.

3) Les raies d'émission de plus faible énergie (ν_3) pourraient être des raies émises en même temps que plusieurs phonons, comme il est suggéré dans une autre communication [2]. Mais quelquefois des raies d'absorption très fines ν_3 apparaissent également. Avec des cristaux très purs préparés récemment, elles n'ont plus été observées. Elles sont peut-être dues à la présence de donneurs.

4) Enfin, Ringeissen et M^{lle} Kirch trouvent un groupe de raies d'absorption équidistantes de 5 cm^{-1} . Elles ont une énergie supérieure à $E_{\oplus=+}$ et rappellent un spectre de vibration et certaines sont photosensibles (Fig. 2). Nous n'avons pas encore trouvé d'explication pour ces raies. Nous nous proposons de calculer les propriétés des complexes $\oplus = \oplus$ qui auraient une énergie de liaison inférieure à $\oplus = +$.

Nous n'avons pas encore pu expliquer toutes les raies de luminescence de CuCl et les raies faibles d'absorption mais nous croyons que ces considérations ont avancé la compréhension de ce spectre.

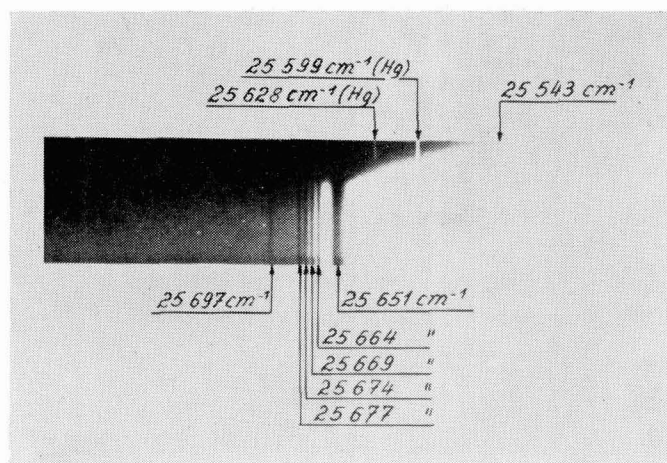


FIG. 2. — Raies fines d'absorption formant une suite de raies équidistantes à 4 °K.

Bibliographie

- [1] NIKITINE (S.), RINGEISSEN (J.) et DEISS (J. L.), *J. Physique*, 1962, **23**, 890.
- [2] NIKITINE (S.), SENNETT (C.) et RINGEISSEN (J.), *Recombinaison Radiative dans les Semiconducteurs*, 7^e Congrès Intern. de Phys. des Semiconducteurs, Paris, 1964, p. 286 (Editeur Dunod).
- [3] RINGEISSEN (J.) et NIKITINE (S.) (référence de la communication A₉).
- [4] SONG (K. S.) (référence de la communication A₈).
- [5] M^{lle} HENNINGER (Y.), MORLOT (G.) et HADNI (A.), *J. Physique*, 1965, **26**, 143.
- [6] MUNSCHY (G.), *J. Physique*, 1967, **28**, 307.
- [7] HOPFIELD (J. J.), 7^e Congrès Intern. de Phys. des Semiconducteurs, Paris, 1964, p. 725 (Editeur Dunod).
- [8] UETA (M.) et GOTO (T.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1965, **20**, 3, 401.