

MOLÉCULES EXCITONIQUES DANS CuCl

G. Gale, A. Mysyrowicz

▶ **To cite this version:**

G. Gale, A. Mysyrowicz. MOLÉCULES EXCITONIQUES DANS CuCl. Journal de Physique Colloques, 1974, 35 (C3), pp.C3-43-C3-47. 10.1051/jphyscol:1974308 . jpa-00215556

HAL Id: jpa-00215556
https://hal.science/jpa-00215556

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.

MOLÉCULES EXCITONIQUES DANS CuCl

G. M. GALE et A. MYSYROWICZ

Laboratoire d'Optique Quantique du Centre National de la Recherche Scientifique
Bâtiment 503, Centre d'Orsay, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay, France

Résumé. — On étudie le processus de création directe de molécules excitoniques dans CuCl. La transition s'effectue par absorption simultanée de 2 photons fournis par un laser à colorant. L'énergie de chaque photon est inférieure à toute transition électronique du milieu. Du spectre d'absorption non linéaire on déduit une valeur précise de l'énergie de liaison de la molécule excitonique. On montre que la section efficace de transition à deux photons est extrêmement importante, en accord avec les calculs d'Hanamura.

Abstract. — The direct creation of excitonic molecules is observed in CuCl. The transition occurs via a two-photon absorption process. From the non-linear absorption spectrum, an accurate value of the binding energy of the molecule is deduced. It is shown that the two photon transition cross section has exceptionnally large values, as predicted recently by Hanamura.

1. **Introduction.** — La molécule excitonique (ou biexciton) est une excitation élémentaire dans les cristaux non conducteurs composée de deux excitons de Wannier ; elle représente l'équivalent, dans les solides, de la molécule de positronium. Depuis sa prédiction par Lampert en 1958 [1], cette particule a fait l'objet de plusieurs travaux. Les calculs récents de son énergie de liaison [2], [3] montrent qu'elle peut exister de façon stable pour tous les rapports de masse effective des électrons et des trous qui la constituent, contrairement aux premiers résultats obtenus par Sharma [4].

La molécule excitonique a été observée dans Si [5], Ge [6], CuCl [7], CuBr [8], CuI [9], et plus récemment CdS [10] et CdSe [11]. L'évidence expérimentale repose sur l'observation, dans un cristal fortement excité (par pompage optique ou par bombardement électronique) de nouvelles raies d'émission, situées aux basses énergies du premier état excitonique. L'intensité des raies suit une loi de dépendance quadratique en fonction de l'intensité d'excitation. On admet que ces nouvelles raies résultent de la décomposition radiative de molécules en photons et excitons (voir Fig. 1*a*). Les molécules sont formées indirectement à partir du plasma d'électrons et de trous créés par excitation (les porteurs se thermalisent et forment des excitons ; une partie de ceux-ci se couplent en biexcitons par suite de collisions). La dépendance $I_{em} \propto I_{exc}^2$ résulte du fait qu'il est nécessaire de fournir 2 photons au système pour créer une seule molécule. L'énergie du photon émis lors de la décomposition de la molécule renseigne sur l'énergie de liaison B de celle-ci ; en effet, on a (Fig. 1*a*)

$$h\nu \simeq E_M - E_{exc} = E_{exc} - B$$

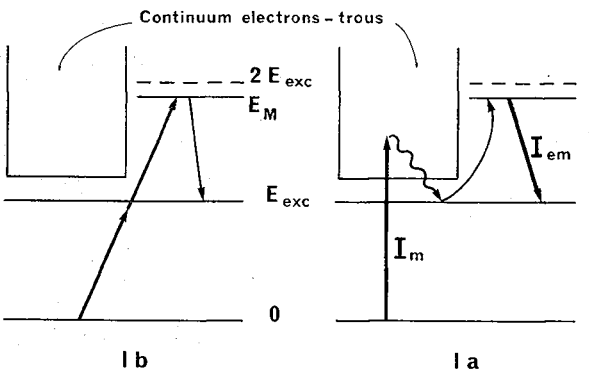


FIG. 1. — Représentation schématique des processus de création de molécules excitoniques : *a*) création indirecte par collision d'excitons ; *b*) création directe. Les flèches descendantes représentent les photons émis lors de la dissociation de molécules.

E_{exc} représente l'énergie d'un exciton, E_M l'énergie interne de la molécule ($E_M = 2E_{exc} - B$).

Il faut cependant remarquer que ce genre d'évidence n'est pas totalement satisfaisant. Dans le cas du germanium et du silicium par exemple [12], l'interprétation de nouvelles raies d'émission basée sur la présence de molécules a été abandonnée au profit du modèle des gouttes d'électrons-trous proposé par Keldysh [13]. Dans le cas des halogénures de cuivre, où l'existence des molécules est généralement admise, la complexité du spectre de luminescence observé ne permet pas de déduire une valeur sûre de l'énergie de la molécule.

Dans ce travail, nous proposons une autre méthode d'investigation de cette particule, beaucoup plus directe puisqu'il s'agit de mesurer son spectre d'absorption.

La transition, à partir de l'état fondamental du système vers l'état moléculaire par absorption d'un

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:1974308

photon serait difficile à mettre en évidence : en effet, l'énergie requise pour le photon

$$h\nu = E_M$$

correspond à une région de très forte absorption, due aux transitions électroniques interbandes.

Par contre, il est possible d'atteindre l'état final par un processus d'absorption simultané de 2 photons de même énergie, tout en disposant d'une source lumineuse ayant une fréquence située dans la région de transparence du milieu (voir Fig. 1*b*). Un récent travail [14] a prédit pour ce type de transition des coefficients d'absorption non linéaires extrêmement importants, qu'il était intéressant par ailleurs de vérifier.

Nous avons choisi CuCl comme cristal car ce composé possède une bande de valence très plate provenant d'un fort mélange d'orbitales d du cuivre [15]. Ceci confère une grande énergie de liaison à la molécule excitonique car nous sommes au voisinage du cas limite de la molécule d'hydrogène (le rapport des masses effectives de l'électron au trou est 0,02 dans CuCl [15], [16]). Cette situation est très commode pour l'expérience car elle permet de distinguer nettement l'état du biexciton de celui représenté par 2 excitons sans interaction.

2. **Montage expérimental.** — 2 méthodes ont été utilisées pour l'étude du spectre d'absorption à 2 photons.

La première méthode consiste à mesurer l'intensité de l'émission moléculaire en fonction de l'énergie des photons incidents, pour un flux incident constant. Autrement dit, on mesure le spectre d'excitation à 2 photons. Cette méthode présente l'avantage de la simplicité et d'une grande sensibilité. Elle nécessite toutefois que le rendement quantique de luminescence soit connu pour tout l'intervalle spectral étudié. En outre, elle ne fournit directement le spectre d'absorption à 2 photons que si l'on peut négliger la variation de l'intensité d'excitation dans le milieu due aux pertes linéaires et non linéaires.

La seconde méthode est plus directe mais beaucoup moins sensible. Elle consiste à mesurer les pertes non linéaires dans le milieu. Pour cela, il suffit de mesurer à chaque longueur d'onde l'intensité d'un faisceau lumineux parallèle et monochromatique transmis par un milieu d'épaisseur l en fonction de l'intensité incidente.

En effet, les pertes totales peuvent s'exprimer de la façon suivante :

$$\frac{dF(z)}{dz} = -NF(z)\,(\sigma + \delta F(z)) \qquad (1)$$

d'où

$$\frac{F_0}{F} = e^{\sigma N l}\left\{1 + \frac{\delta F_0}{\sigma}(1 - e^{-N\sigma l})\right\} \qquad (2)$$

F_0 représente le flux incident, F le flux transmis, σ et δ sont les sections efficaces de transition à 1 et 2 photons, N est le nombre de centres absorbants (ici N est le nombre de cellules unités par unité de volume).

Ainsi, en portant la quantité F_0/F en fonction de F_0, on obtient une droite, dont l'ordonnée à l'origine nous donne σ et la pente δ.

Le montage expérimental utilisé pour effectuer de telles mesures est représenté sur la figure 2. On dispose d'un laser à colorant comme source intense de fréquence variable. Le milieu actif est contenu dans une cuve d'un centimètre d'épaisseur, inclinée à l'angle de Brewster. Le colorant utilisé est du 3,3'-diméthyl, 2,2'-tricarbocyanine iodure dissous à 10^{-3} M dans l'acétone. Un réseau en autocollimation permet de varier la longueur d'onde de résonance de la cavité. Un télescope permet d'augmenter la section du faisceau sur le réseau, ce qui diminue les risques de brûlures sur celui-ci et augmente la résolution du système. Le colorant est pompé à l'aide de l'impulsion géante provenant d'un laser à rubis déclenché [17]. Le faisceau lumineux émis par le laser à colorant traverse un cristal d'ADP orienté de façon à satisfaire aux conditions d'adaptation de phase pour la génération de la fréquence harmonique. Seule cette dernière composante est conservée ; elle fournit une source intense ($\sim$ 200 kW en 16 $\times$ 10^{-9} s) monochromatique ($\Delta\nu \sim 6\ \text{cm}^{-1}$) et variable dans la région spectrale requise (25 440 à 26 040 cm^{-1}).

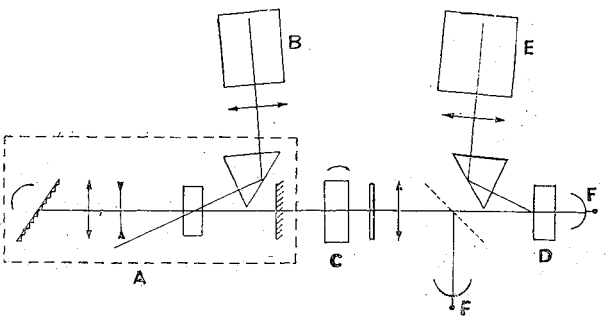


FIG. 2. — Montage expérimental : *a*) laser à colorant ; *b*) laser à rubis ; *c*) cristal d'ADP ; *d*) échantillon à 4,2 K ou 77 K ; *e*) monochromateur ; *f*) cellule photoélectrique.

L'échantillon est un monocristal (*), refroidi à 77 K ou 4,2 K. Des cellules photoélectriques permettent de mesurer l'intensité incidente et transmise par l'échantillon. Enfin, un monochromateur ($f/10$, $\Delta\nu \sim 5\ \text{cm}^{-1}$) permet d'analyser le spectre d'émission de l'échantillon.

3. **Résultats expérimentaux.** — La figure 3 montre les spectres d'excitation obtenus à 77 K et 4,2 K sur un monocristal de CuCl. Dans cette figure on a reporté le logarithme de l'intensité de luminescence

(*) Nous remercions le Professeur D. Fröhlich, Dortmunt, de nous avoir fourni les cristaux d'excellente qualité.

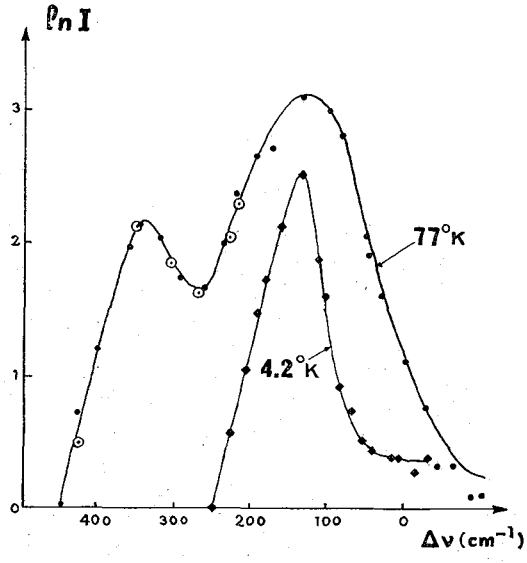


FIG. 3. — Spectre d'excitation moléculaire à 2 photons de CuCl à 4,2 K et 77 K. Le logarithme naturel de l'intensité est porté en fonction de la différence entre la fréquence laser incidente et la position de la raie d'absorption excitonique $n = 1$ (26 008 cm^{-1} à 77 K, 25 865 cm^{-1} à 4,2 K).

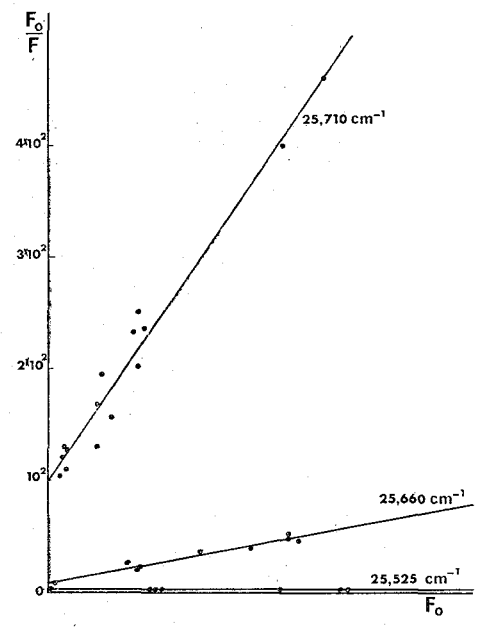


FIG. 4. — Mesure des pertes non linéaires à 3 fréquences dans CuCl à 77 K.

en fonction de la différence de fréquence entre la lumière excitatrice et la première raie d'absorption excitonique [16] (à 26 008 cm^{-1} pour 77 K et 25 865 cm^{-1} pour 4,2 K). A la température de l'azote liquide, le spectre d'émission observé consiste en une seule bande centrée à 25 610 cm^{-1}. Cette bande avait été interprétée antérieurement [7] comme étant une transition radiative entre l'état moléculaire et l'état excitonique $n = 1$. C'est l'intensité de cette bande qui est reportée sur la figure 3 en fonction de la fréquence d'excitation. A 4,2 K, le spectre d'émission d'origine moléculaire est beaucoup plus compliqué et fera l'objet d'une autre publication. Ici, nous avons reporté l'intensité crête d'une raie d'émission fine, observée à 25 370 cm^{-1}.

Les spectres d'excitation obtenus aux deux températures montrent un maximum à la même séparation en énergie de la raie d'absorption $n = 1$, $\Delta\nu = 127$ cm^{-1}. Nous avons comparé l'intensité émise par l'échantillon à ce maximum avec l'intensité obtenue à l'aide d'une source lumineuse ultraviolette de même intensité. Dans ce dernier cas, l'énergie des photons correspond à une région d'absorption linéaire très importante ($\alpha \sim 10^4$-10^5 cm^{-1}). On constate que l'émission est 30 fois plus intense dans le premier cas.

Nous avons étudié la même région spectrale à l'aide de la seconde méthode décrite précédemment.

La figure 4 montre les droites obtenues à 77 K en portant la quantité F_0/F en fonction de F_0, à 3 fréquences différentes. On constate, dans un petit intervalle spectral où la transparence du cristal à une source de faible intensité est bonne, la brusque augmentation de la pente des droites obtenues. Ce phénomène correspond à l'apparition de coefficients d'absorption à deux photons extrêmement importants ; en effet cette méthode de mesure est peu sensible, comme on peut s'en rendre compte en constatant que la droite horizontale sur la figure 4 correspond à une région de transition à deux photons interbande qui peut être facilement mesurée par d'autres méthodes [17].

Le tableau I résume les informations obtenues à 4,2 et 77 sur deux échantillons différents. La section efficace augmente de 4-5 ordres de grandeurs et prend des valeurs anormalement élevées. Nous n'avons pas pu poursuivre vers les plus hautes énergies la mesure directe de δ et σ. En effet les pertes linéaires deviennent rapidement très importantes lorsque l'on se rapproche de la raie d'absorption excitonique, dont le coefficient d'absorption maximum est de l'ordre de 10^5 cm^{-1} [16], même en utilisant un monocristal aussi mince que possible (0,34 mm).

TABLEAU I

Tableau résumant les résultats de la mesure directe de σ et δ dans CuCl *à* 4,2 *et* 77 K. *Voir texte*

ν 77 °K	Δν (cm⁻¹)	σ x 10²² (cm²)	δ (cm⁴ s)
25,525	483	0,0	< 3x10⁻⁴⁹
25,592	416	0,33	6x10⁻⁴⁸
25,668	340	0,50	5x10⁻⁴⁷
25,711	297	1,7	9x10⁻⁴⁷
25,745	263	38,5	1,2x10⁻⁴⁵
25,788	220	75,0	5x10⁻⁴⁵
25,796	212	84,6	7x10⁻⁴⁵

ν 4,2 °K	Δν (cm⁻¹)	σ x 10²² (cm²)	δ (cm⁴ sec)
25,491	374	1,1	8x10⁻⁴⁸
25,609	256	17,3	8x10⁻⁴⁵
25,651	214	63,5	3x10⁻⁴⁴

4. **Discussion des résultats.** — Il convient d'abord de comparer les résultats obtenus par les deux méthodes. A cet effet, nous calculons la quantité

$$I_M = C \int_0^l \frac{1}{2} K \, \delta F^2(z) \, dz \qquad (3)$$

qui représente l'intensité de luminescence moléculaire I_M correspondant au nombre total de molécules créées dans le milieu dans l'épaisseur l. Ici K représente le rendement quantique de fluorescence, C est un facteur de collection de l'appareillage. Le facteur $\frac{1}{2}$ résulte du fait qu'un seul photon est émis pour deux photons absorbés. On admet implicitement que le processus de recombinaison est linéaire par rapport au nombre de molécules.

En introduisant l'expression (2) dans (3) on obtient une solution de la forme :

$$I_M = CK \frac{F_0}{2} \left\{ \frac{(1 + \delta F_0/\sigma)(1 - e^{-\sigma N l})}{1 + \delta F_0/\sigma(1 - e^{\sigma N l})} - \frac{\ln [1 + \delta F_0/\sigma(1 - e^{-\sigma N l})]}{\delta F_0/\sigma} \right\} \qquad (4)$$

Dans ce calcul, nous avons négligé le taux de production de molécules par le processus indirect dans lequel des excitons sont d'abord créés, puis se combinent en molécules. Nous avons vu en effet qu'un tel processus est beaucoup moins efficace pour produire des molécules. Si l'on porte les valeurs de σ et de δ du tableau I dans l'expression (4) on obtient les résultats représentés par des cercles sur la figure 3. On constate un accord excellent entre les 2 méthodes, ce qui nous permet d'estimer la valeur crête δ correspondant au maximum de la courbe (Fig. 3).

On obtient :

$\delta \sim 4 \times 10^{-43}$ à 77 K et $\delta \sim 10^{-42}$ à 4,2 K.

Ces valeurs de δ correspondent à des coefficients d'absorption de l'ordre de 10^5 cm^{-1} pour un flux de 10^{25} photons/cm^2 comparables aux coefficients d'absorption linéaires correspondant à la création d'excitons. Ces valeurs sont en bon accord avec un récent calcul d'Hanamura [14]. Comme l'a fait remarquer cet auteur, il y a deux raisons à invoquer pour expliquer des taux de transitions aussi importants. La première est liée à la proximité de l'état excitonique lui-même fortement couplé radiativement à l'état fondamental, et qui agit comme état intermédiaire quasi résonnant. La seconde raison est liée au type particulier de transition observée ici. En effet, il s'agit d'un processus impliquant la transition simultanée de 2 électrons séparés par une distance moyenne correspondant approximativement au rayon de la molécule excitonique. Cette délocalisation favorise la réponse non linéaire du milieu.

De la figure 3, on obtient directement l'énergie de liaison de la molécule $B = 255$ cm^{-1}. Cette valeur est différente de la valeur estimée précédemment dans CuCl à partir du spectre de luminescence [7] ($B \sim 350$ cm^{-1}). Il est difficile de comparer cette valeur aux travaux théoriques [2], [3]. En effet, il semble que dans les calculs il n'a pas été tenu compte du problème du choix de la constante diélectrique. On sait que pour les excitons, la constante statique intervient lorsque le rayon excitonique est supérieur à plusieurs distances interatomiques du cristal. Sinon, il est nécessaire d'introduire la correction de Haken [19], qui fait tendre ε vers la constante optique lorsque le rayon excitonique devient comparable à la dimension de la cellule unité. Or, dans CuCl, nous sommes dans une telle situation ($a_0 \sim 7$ Å) ; on s'attend à ce qu'une correction similaire s'applique pour la molécule, avec toutefois, une valeur différente de celle utilisée pour l'exciton car la dimension de la molécule est plus grande que celle de l'exciton. En tous les cas, la valeur expérimentale B est située à l'intérieur des limites de la valeur calculée ($150 \text{ cm}^{-1} < B < 370 \text{ cm}^{-1}$).

En ce qui concerne la structure observée à 77 K, aux basses énergies, on peut remarquer qu'elle est séparée du sommet principal de 210 cm^{-1}, soit l'énergie d'un phonon longitudinal optique du réseau (420 cm^{-1} dans l'échelle d'énergie totale). De plus, cette structure disparaît à 4,2 K. Ceci nous amène à suggérer qu'elle correspond à une transition directe vers l'état moléculaire par absorption simultanée de 2 photons et de 2 phonons LO. Nous pensons qu'une telle transition est favorisée ici, par rapport à celle impliquant un seul phonon, à cause de la dépendance en K de l'élément de matrice de transition entre l'état excitonique et moléculaire [20]. On rencontre une situation un peu similaire lors de la recombinaison radiative d'un exciton libre avec émission simultanée de 1 ou 2 phonons [21].

Remerciements. — C'est un plaisir de remercier MM. Benoît à la Guillaume, J. Ducuing, C. Flytzanis, C. Delalande et R. Shen pour de nombreuses discussions très fructueuses.

Bibliographie

[1] LAMPERT, M. A., *Phys. Rev. Lett.* **1** (1958) 450.

[2] WEHNER, R. K., *Solid State Commun.* **7** (1969) 457.

[3] AKIMOTO, O., HANAMURA, E., *Solid State Commun.* **10** (1972) 253 ; *J. Phys. Soc. Japan* **33** (1972) 1537.

[4] SHARMA, R. R., *Phys. Rev.* **170** (1968) 770 ; *Phys. Rev.* **171** (1968) 36.

[5] HAYNES, J. R., *Phys. Rev. Lett.* **17** (1966) 860.

[6] ASNIN, V. M., ZUBOV, B. V., MURINA, T. M., PROKHOROV, A. M., ROGACHEF, A. A., SABLINA, N. I., *Proc. of the XIth Intern. Conf. on the Phys. of Semiconductors* (Polish Scientific Publishers, Varsovie) 1972.

[7] MYSYROWICZ, A., GRUN, J. B., LEVY, R., BIVAS, A., NIKITINE, S., *Phys. Lett.* **26A** (1968) 615 ;

KNOX, R. S., NIKITINE, S., MYSYROWICZ, A., *Opt. Commun.* **1** (1969) 19 ;
SOUMA, H., GOTO, T., OHTA, T., UETA, M., *J. Phys. Soc. Japan* **29** (1970) 697.
[8] SOUMA, H., GOTO, T., UETA, M., *J. Phys. Soc. Japan* **31** (1971) 1285.
[9] YU, C. I., GOTO, T., UETA, M., *J. Phys. Soc. Japan* **32** (1972) 1671.
[10] FIGUEIRA, J. F., MAHR, H., *Phys. Rev.* 7 (1973) 4520.
[11] SHIONOYA, S., SAITO, H., HANAMURA, E., AKIMOTO, O., *Solid State Commun.* **12** (1973) 223.
[12] *Proc. of the* XI*th Intern. Conf. on the Phys. of Semiconductors, Session* 9 (Polish Scientific Publishers, Varsovie) 1972.
[13] KELDYSH, L. V., *Proc. of the* IX*th Intern. Conf. on the Phys. of Semiconductors*, Moscou 1968 (Nauka Leningrad) 1968, p. 1303.
[14] HANAMURA, E., *Solid State Commun.* **12** (1973) 951.
[15] SONG, K., Colloque sur les transitions électroniques dans les solides non conducteurs *J. Physique* **28** (1967) C3-43.
[16] RINGEISSEN, J., NIKITINE, S., *ibid* C3-48.
[17] BRADLEY, D. J., DURRANT, A. J. F., GALE, G. M., MOORE, M., SMITH, P. D., *IEEE J. of Quantum Electron* **QE-4** (1970) 707.
[18] Voir par exemple FROHLICH, D., STAGINNUS, B., SCHONHERR, E., *Phys. Rev. Lett.* **19** (1967) 1032.
[19] HAKEN, H., *Fortsch. für Phys.* **38** (1958) 271.
[20] CHO, K., à paraître.
[21] GROSS, E., PERMOGOROV, S., RAZBIRIN, B., *J. Phys. & Chem. Solids* **27** (1966) 1647.

DISCUSSION

C. BENOIT A LA GUILLAUME. — D'après la figure 4, la raie d'absorption à deux photons donnant une molécule excitonique paraît large. Avez-vous un commentaire sur ce point ?

A. MYSYROWICZ. — La figure 4 représente le spectre d'excitation à 2 photons. Celui-ci ne donne pas directement le spectre d'absorption à 2 photons ; il est en effet très fortement aplati à cause de l'absorption linéaire qui croît rapidement dans la région correspondant au maximum de la courbe. On peut toutefois remarquer que la mesure directe de δ à 4,2 K (voir Tableau) tend à indiquer que la raie d'absorption moléculaire est moins large que la raie d'absorption excitonique.

M. VOOS. — Etant donné que l'énergie de liaison des biexcitons que vous avez mesurée dans CuCl est assez grande, savez-vous jusqu'à quelle température on peut observer ces biexcitons ?

A. MYSYROWICZ. — A ma connaissance, il n'existe pas de mesures sur la molécule excitonique dans CuCl en fonction de la température. Il serait effectivement intéressant de voir si de telles mesures corroborent les résultats obtenus ici.