



**HAL**  
open science

# Luminescence de CuCl excitée par laser et formation de biexcitons

A. Bivas, R. Levy, S. Nikitine, J.B. Grun

► **To cite this version:**

A. Bivas, R. Levy, S. Nikitine, J.B. Grun. Luminescence de CuCl excitée par laser et formation de biexcitons. *Journal de Physique*, 1970, 31 (2-3), pp.227-234. 10.1051/jphys:01970003102-3022700 . jpa-00206896

**HAL Id: jpa-00206896**

**<https://hal.science/jpa-00206896>**

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 LASER ET FORMATION DE BIEXCITONS

A. BIVAS, R. LEVY, S. NIKITINE et J. B. GRUN

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

(Reçu le 13 octobre 1969)

**Résumé.** — La luminescence de cristaux de CuCl a été excitée aux très basses températures par la lumière très intense d'un laser. Le processus d'excitation était d'une part l'absorption d'un seul photon (laser à rubis suivi d'un cristal doubleur de fréquence), d'autre part l'absorption simultanée de deux photons (laser à rubis). Dans ces deux types d'expériences, une raie d'émission nouvelle  $\nu_B$  est apparue aux fortes intensités d'excitation. Elle a été attribuée à la recombinaison de molécules excitoniques ou biexcitons.

Ce mémoire a pour but l'étude quantitative détaillée de cette luminescence. Cette étude montre que la position spectrale de la raie  $\nu_B$  est en accord avec l'énergie de liaison des biexcitons, calculée par Sharma et Wehner. La variation de l'intensité  $I_B$  de  $\nu_B$  ainsi que celle de l'intensité  $I_0$  de la raie de résonance  $\nu_0$  de l'exciton avec l'intensité de la lumière excitatrice sont en bon accord avec la théorie cinétique de formation des biexcitons de Knox et alii, à condition de tenir compte du recouvrement des raies excitoniques et biexcitoniques aux faibles intensités d'excitation par absorption d'un seul photon. Cet accord apporte des arguments importants en faveur de l'interprétation suggérée précédemment.

**Abstract.** — The luminescence of CuCl crystals has been excited by a laser light of very high intensity at low temperatures. Both the single photon (ultra-violet light produced by a ruby laser + a KDP crystal) and the double photon (red laser light) excitations have been used. Under these conditions in both excitation modes a new line  $\nu_B$  has been observed. This line does not appear under conventional excitation conditions. It has been suggested that this line is due to a radiative dissociation of biexcitons.

The aim of this paper is a quantitative and detailed study of this luminescence. It can be shown that the position of the line  $\nu_B$  is in good agreement with the binding energy of biexciton as calculated by Sharma and Wehner. The variation of the intensity of the line  $\nu_B(I_B)$  as well as that of the excitonic resonance line  $\nu_0(I_0)$  versus the excitation intensity are also in good agreement with the theory of the kinetics of formation of biexcitons. However, the overlapping of excitonic and biexcitonic recombination lines has to be taken into account at low intensity of ultra-violet excitation.

The good quantitative agreement brings strong arguments in favour of the interpretation of this luminescence ( $\nu_B$ ) as related to the radiative decay of biexcitons.

Le but de ce mémoire, est de présenter de nouveaux résultats concernant la luminescence du chlorure de cuivre, notamment l'émission due à la recombinaison des molécules excitoniques ou biexcitons. Cette luminescence a pu être observée à très basses températures, en utilisant les sources excitatrices de grande intensité que sont les lasers.

Lampert [1] a pour la première fois, en 1958, envisagé la formation de molécules excitoniques dans les solides non métalliques. La première observation expérimentale de ces molécules a été faite par Haynes en 1966 dans le silicium [2]. Nous avons, par la suite, en 1968, montré dans d'autres conditions l'existence de telles molécules dans CuCl [3], [4]. La recombinaison de molécules excitoniques dans le germanium ainsi que dans le silicium a été récemment observée par Benoît à la Guillaume, Salvan et Voos [5], ainsi

que, pour la première fois, la recombinaison de molécules excitoniques piégées par des défauts dans GaP par Faulkner, Merz et Dean [6]. Plusieurs études théoriques concernant notamment l'énergie de liaison des biexcitons [7], [8] et leur cinétique de recombinaison [9] ont également paru. Nous présentons ici une étude détaillée des phénomènes observés dans CuCl. Nous les interprétons à l'aide des théories les plus récentes.

Nous allons tout d'abord décrire le dispositif expérimental utilisé lors de nos expériences.

**Dispositif expérimental.** — Le dispositif expérimental utilisé pour la réalisation de cette étude est représenté, figure 1 [10].

Trois sources lumineuses différentes sont utilisées pour exciter la luminescence de nos échantillons. Une

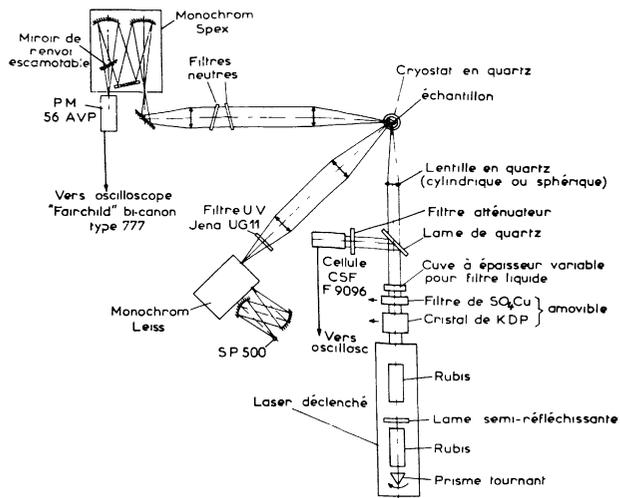


FIG. 1. — Dispositif expérimental.

lentille cylindrique permet de les focaliser sur une plage bien déterminée de l'échantillon étudié.

1. Une source lumineuse « conventionnelle » constituée par une lampe à Hg haute pression (type SP 500 Philips) refroidie par circulation d'eau est tout d'abord utilisée.

Un monochromateur à prisme Leiss suivi d'un filtre Iena UG11 nous permet de sélectionner une plage spectrale excitatrice autour de 3,5 eV.

Cette source permet d'exciter le spectre de luminescence ordinaire de nos échantillons.

2. Un laser à rubis déclenché de la CGE nous donne une lumière excitatrice rouge très intense, pendant un temps de 25 nanosecondes. L'énergie des photons envoyés sur l'échantillon est 1,78 eV ( $14\,403\text{ cm}^{-1}$ ,  $6\,943\text{ Å}$ ).

3. Ce même laser à rubis suivi d'un cristal de KDP doublant la fréquence des photons émis par le laser nous fournit une lumière ultra-violette très intense, pendant 17 nanosecondes. L'énergie des photons envoyés sur l'échantillon est de 3,56 eV ( $28\,806\text{ cm}^{-1}$ ,  $3\,471,5\text{ Å}$ ).

Une cuve contenant une solution saturée de SO<sub>4</sub>Cu élimine toute lumière rouge du laser tout en étant transparente pour la lumière ultra-violette.

Une cuve à faces parallèles Jobin-Yvon d'écartement variable remplie respectivement d'une solution de sulfate de cuivre pour le laser seul, de chromate de potassium pour le laser suivi du cristal de KDP, permet de faire varier l'intensité de ces deux sources dans un rapport supérieur à 10<sup>4</sup>. Cette variation est mesurée en réfléchissant une faible partie du faisceau à l'aide d'une lame de quartz sur une cellule photo-électrique du type CSF F9096. Le signal provenant de la cellule est envoyé sur l'une des entrées d'un oscilloscope Fairchild type 777. On évite de saturer la cellule en interposant éventuellement des filtres neutres, préala-

blement étalonnés, sur le faisceau de contrôle. Le flux moyen de photons envoyés dans les cas 2 et 3 a été évalué. L'énergie totale émise est mesurée à l'aide d'une thermopile balistique TRG 101, placée directement dans le faisceau principal. La durée des éclairs est mesurée avec l'oscilloscope Fairchild. Enfin, la surface d'impact est mesurée par agrandissement photographique, mais la précision obtenue est médiocre.

Les échantillons étudiés sont des barreaux de CuCl préparés dans notre laboratoire [11]. Ils sont refroidis aux températures de l'azote et de l'hélium liquides, dans un cryostat où ils se trouvent en contact avec le liquide réfrigérant.

La luminescence est détectée en formant par un système de lentilles, l'image de la plage éclairée de l'échantillon sur la fente d'entrée d'un monochromateur Spex 1700. C'est un monochromateur à montage Czerny-Turner équipé d'un réseau de 1 200 traits/mm blazé à 5 000 Å. Il donne une dispersion linéaire de 10 Å par mm. La largeur de fentes utilisée a été de 250 μ dans cette étude.

La luminescence est détectée par un photomultiplicateur 56 AVP placé après la fente de sortie du monochromateur. Le signal de ce photomultiplicateur est envoyé sur la deuxième entrée de l'oscilloscope Fairchild. Pour éviter de saturer le photomultiplicateur des filtres neutres préalablement étalonnés sont placés devant la fente d'entrée du monochromateur. Nous avons mesuré les spectres de luminescence point par point (pour un certain nombre de longueurs d'onde) pour différentes intensités d'excitation. Nous avons également mesuré la variation de l'intensité de la luminescence en fonction de l'intensité de l'excitation pour différentes longueurs d'onde intéressantes.

#### Etude de la luminescence de CuCl sous excitation

**U. V. très intense.** — 1. La figure 2 représente le spectre de luminescence d'échantillons de CuCl étudiés à la température de l'azote liquide. Cette luminescence est excitée dans la région d'absorption bande à bande de CuCl, par une source ultra-violette conventionnelle. Ce spectre est bien connu depuis les travaux de Nikitine et al. [12], [13], [14], Ueta et al. [15], Raga et al. [16], Certier et al. [17], [18].

On observe vers les grandes énergies la raie  $\nu_0$  de recombinaison de l'exciton libre. Cette raie de résonance est partiellement réabsorbée dans le cristal ce qui explique la présence de deux maxima de luminescence ( $26\,041$  et  $25\,957\text{ cm}^{-1}$ ) encadrant un minimum ( $26\,008\text{ cm}^{-1}$ ) qui correspond à la raie d'absorption excitonique  $n = 1$  de la série fine, observée avec des lames minces.

La raie  $\nu_2$ , généralement faible, observée vers les plus faibles énergies et due à la recombinaison de l'exciton avec émission simultanée de phonons (recombinaison indirecte) n'est pas observée dans ces conditions.

Une raie très faible à  $25\,608\text{ cm}^{-1}$  environ a par contre été mise en évidence mais n'a pu être identifiée.

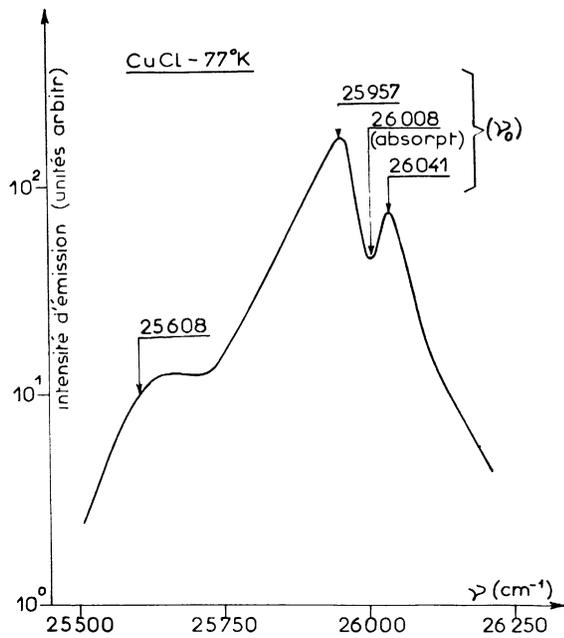


FIG. 2. — Spectre de luminescence de CuCl à 77°K, excité par une source UV conventionnelle.

La figure 3 représente les spectres obtenus à la même température pour deux intensités extrêmes d'excitation de la luminescence par la seconde harmonique de la lumière du laser à rubis. L'excitation se fait dans la région d'absorption bande à bande de CuCl.

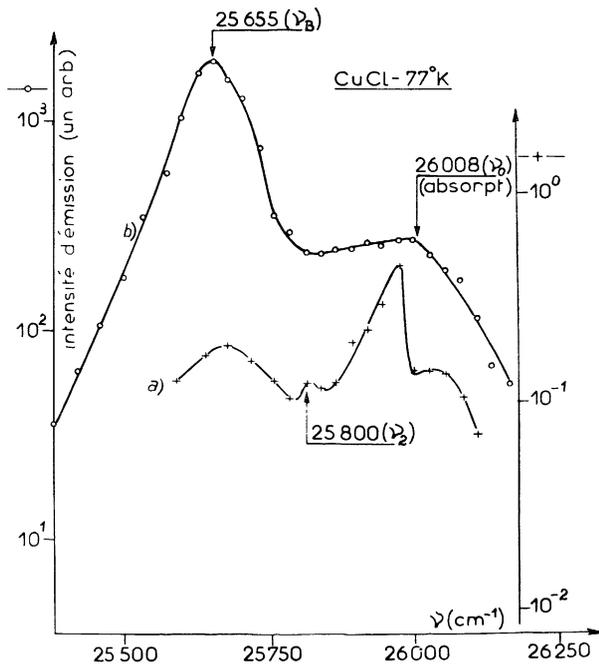


FIG. 3. — Spectre de luminescence de CuCl à 77°K, excité par une source UV très intense (laser + KDP).

- a) Intensité d'excitation la plus faible.
- b) Intensité d'excitation maximale.

A faible intensité d'excitation (courbe a), la raie  $\nu_0$  avec son minimum ainsi que la raie

$$\nu_2(25\ 800 \pm 10\ \text{cm}^{-1})$$

sont observées, de même qu'une raie nouvelle vers les plus faibles énergies.

La courbe b montre qu'à très forte intensité d'excitation, cette nouvelle raie ( $25\ 655 \pm 10\ \text{cm}^{-1}$ ) devient très intense. Cette raie a été attribuée à la recombinaison de molécules excitoniques ou biexcitons et désignée par  $\nu_B$  [3] [4]. Nous allons examiner en détail cette interprétation par la suite. On peut également remarquer sur cette dernière courbe la disparition du minimum de la raie  $\nu_0$  dû à la réabsorption de cette émission de résonance dans le cristal.

Nous avons mesuré (Fig. 4) la variation du maximum de la raie  $\nu_B$  en fonction de l'intensité d'excitation, et l'avons comparée à la variation de la raie  $\nu_0$ . Nous avons étudié la raie de résonance  $\nu_0$  à  $25\ 960\ \text{cm}^{-1}$ , où elle est très peu réabsorbée dans le cristal, ainsi qu'à  $26\ 008\ \text{cm}^{-1}$ , où elle est au contraire fortement réabsorbée.

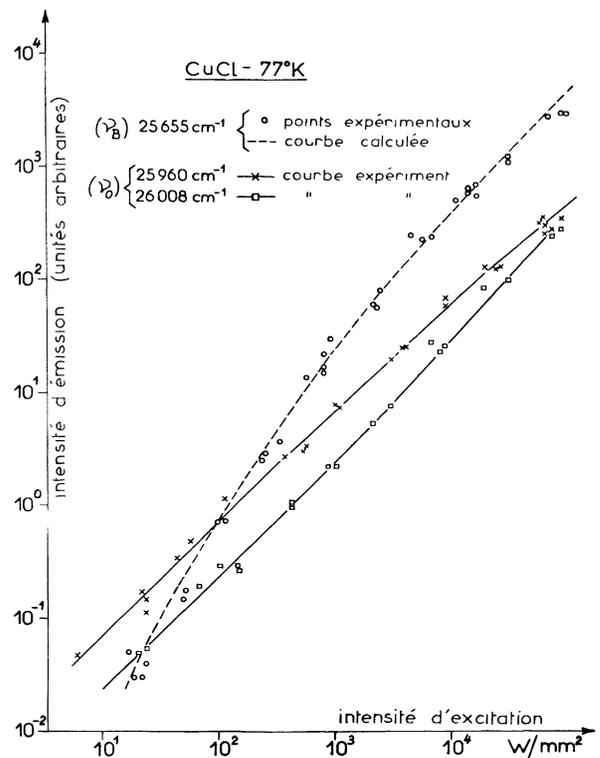


FIG. 4. — Variation de l'intensité de l'émission de  $\nu_B$  ( $25\ 655\ \text{cm}^{-1}$ ) et  $\nu_0$  ( $25\ 960$  et  $26\ 008\ \text{cm}^{-1}$ ), en fonction de l'intensité de la source excitatrice ultra-violette (laser + KDP).

On peut constater qu'aux faibles intensités d'excitation,  $\nu_0$  croît linéairement avec l'intensité d'excitation alors que  $\nu_B$  croît beaucoup plus rapidement, ce qui explique que la raie  $\nu_B$  devienne rapidement beaucoup plus intense que la raie  $\nu_0$  (Fig. 3).

A plus haute intensité d'excitation,  $\nu_B$  croît linéairement ainsi que la raie  $\nu_0$  à  $25\ 960\ \text{cm}^{-1}$ . Par contre,

à  $26\,008\text{ cm}^{-1}$ , où la raie  $\nu_0$  était fortement réabsorbée, sa variation avec l'intensité d'excitation devient légèrement superlinéaire, sa réabsorption dans le cristal diminue progressivement.

2. La figure 5 représente le spectre de luminescence de CuCl à la température de l'hélium liquide, lorsqu'on excite le cristal avec une source conventionnelle.

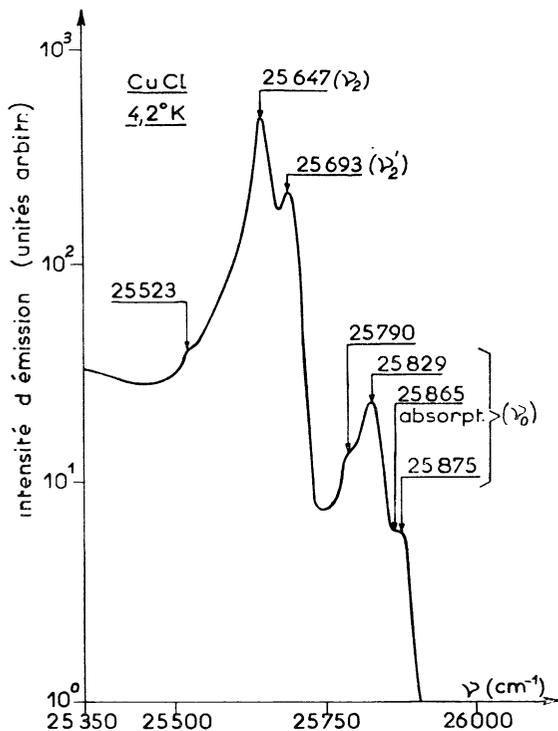


FIG. 5. — Spectre de luminescence de CuCl à  $4^\circ\text{K}$ , excité par une source UV conventionnelle.

On observe vers les grandes énergies, la raie de recombinaison de l'exciton libre  $\nu_0$ . Cette raie est partiellement réabsorbée. Elle présente deux maxima à  $25\,829\text{ cm}^{-1}$  et à  $25\,875\text{ cm}^{-1}$ , entourant un minimum à  $25\,865\text{ cm}^{-1}$  correspondant au sommet de la raie  $n = 1$  de la série excitonique fine du spectre d'absorption de CuCl.

Les deux raies très intenses, situées vers les plus faibles énergies,  $\nu_2'(25\,693\text{ cm}^{-1})$  et  $\nu_2(25\,647\text{ cm}^{-1})$  ont été attribuées respectivement à une superposition de raies de recombinaison de l'exciton libre avec émission simultanée de phonons transversal et longitudinal optiques et de raies de recombinaison d'excitons captés par des centres [16] [17] [18].

La figure 6 représente le spectre obtenu à la même température avec une intense excitation ultra-violette. On observe la raie  $\nu_0$  et, vers les plus faibles énergies la raie  $\nu_2(25\,655 \pm 5\text{ cm}^{-1})$  correspondant à la recombinaison de l'exciton libre avec émission simultanée d'un phonon longitudinal optique ainsi qu'à la recombinaison d'excitons captés.

La raie d'émission suivante est constituée par deux raies très intenses

$\nu_B(25\,510 \pm 15\text{ cm}^{-1})$  et  $\nu_B(25\,560 \pm 10\text{ cm}^{-1})$

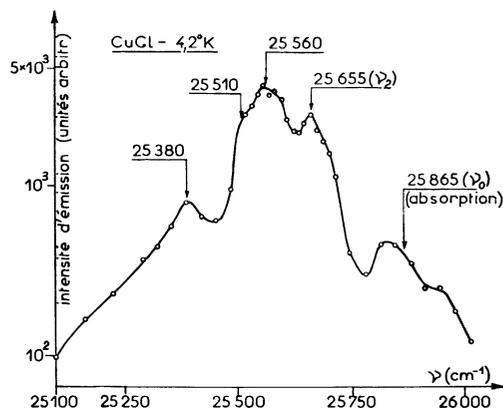


FIG. 6. — Spectre de luminescence de CuCl à  $4^\circ\text{K}$ , excité par une source UV très intense (laser + KDP).

comme nous l'avons déjà montré par l'étude spectrographique [4] [19]. Nous avons étudié la variation des intensités de ces deux raies en fonction de l'intensité d'excitation et observé un comportement très semblable à celui de la raie  $\nu_B$  du spectre d'émission de CuCl à la température de l'azote liquide. Une raie plus faible apparaît également vers les plus faibles énergies ( $25\,380 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ ).

**Interprétation des résultats** — A. ENERGIE DE LIAISON DES BIEXCITONS. — La raie nouvelle  $\nu_B$  apparaissant aussi bien à la température de l'hélium qu'à celle de l'azote liquide, a été attribuée à la présence de molécules excitoniques ou biexcitons dans le cristal. Lorsque la densité d'excitons créés est grande, ce qui est le cas lorsqu'on excite avec un laser, deux excitons s'associent pour former une molécule excitonique.

Une transition radiative se produit alors par recombinaison d'un électron et d'un trou, l'exciton restant étant libéré avec une certaine énergie cinétique. L'énergie  $h\nu_B$  du photon émis est donnée par l'expression suivante :

$$h\nu_B = E_g - E_X - E_B + E_B^C - E_X^C$$

$E_g$  représente l'énergie de la bande interdite.

$E_X$  représente l'énergie de liaison de l'exciton,

$E_X^C$  son énergie cinétique.

$E_B$  représente l'énergie de liaison de la molécule excitonique,

$E_B^C$  son énergie cinétique.

Si l'on suppose les énergies cinétiques voisines de zéro :

$$h\nu_B = E_g - E_X - E_B.$$

On doit donc s'attendre à observer une raie d'émission, située vers les plus faibles énergies, séparée de la raie caractéristique de l'exciton libre par l'énergie de liaison de la molécule excitonique.

L'évaluation de l'énergie de liaison du biexciton est donc nécessaire. Une première tentative avait été faite en supposant le trou infiniment lourd (le rapport  $\sigma$  des

masses effectives de l'électron et du trou est connu pour CuCl  $\sigma \simeq 0,02$  [20] et en comparant l'énergie de liaison du biexciton et d'ionisation de l'exciton aux énergies de liaison de la molécule d'hydrogène et d'ionisation de l'atome d'hydrogène. Cette première estimation nous avait donné une limite supérieure pour cette énergie de liaison.

$$E_B \leq 0,062 \text{ eV (500 cm}^{-1}\text{)} .$$

Sharma a calculé par une méthode variationnelle la courbe de variation du rapport  $E_B/E_X(1 + \sigma)$  en fonction du rapport  $\sigma$  des masses effectives de l'électron et du trou [7]. Cette courbe est représentée sur la figure 7.

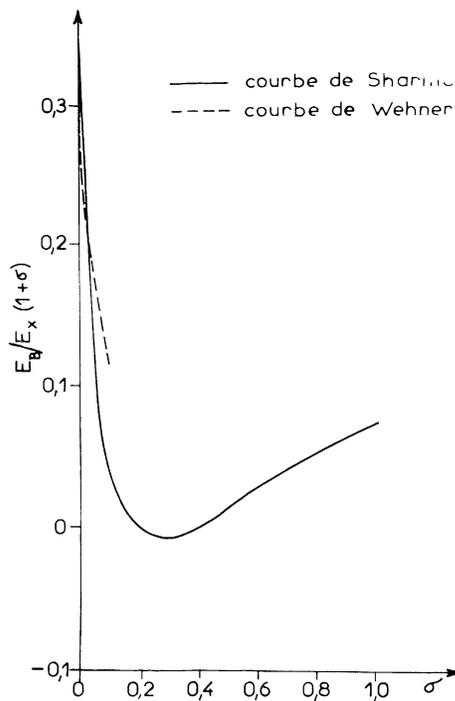


FIG. 7. — Variation de  $E_B/E_X(1 + \sigma)$  en fonction du rapport  $\sigma$  des masses effectives de l'électron et du trou d'après Sharma [7] et Wehner [8].

Wehner a, par la suite, évalué l'énergie  $E_B$  lorsque  $\sigma \rightarrow 0$  et  $\sigma = 1$ . S'il contredit certaines des conclusions de Sharma, il trouve néanmoins au voisinage de  $\sigma = 0$  une variation de  $E_B$  très voisine de celle obtenue par Sharma, comme le montre la figure 7. Cette variation de  $E_B$  en fonction de  $\sigma$ , au voisinage de  $\sigma = 0$  peut être exprimée, à partir des données sur la molécule d'hydrogène, par la formule suivante [8] :

$$E_B = E_X(1 + \sigma) [0,346 - 0,764 \sqrt{\sigma}] .$$

Connaissant le rapport  $\sigma$  des masses électron-trou, ainsi que l'énergie de liaison de l'exciton dans l'état fondamental par l'étude détaillée de l'absorption excitonique faite par Ringeissen et al. [20] [21], nous avons pu déduire les valeurs théoriques de  $E_B$  de la courbe de Sharma :

$$E_B \simeq 0,047 \text{ eV (380 cm}^{-1}\text{)}$$

ainsi que de la formule de Wehner :

$$E_B \simeq 0,046 \text{ eV (365 cm}^{-1}\text{)} .$$

Ces valeurs sont très voisines. Nous les avons comparé aux valeurs expérimentales déduites de nos spectres.

à 77° K :  $E_B \simeq 0,045 \text{ eV (353 } \pm 10 \text{ cm}^{-1}\text{)}$

à 4° K : nous observons deux raies  $\nu_B$  et  $\nu_{B'}$  de comportement assez semblable séparées de 6,2 meV (50  $\text{cm}^{-1}$ ). Les différences d'énergie entre ces raies et la raie d'absorption excitonique sont :

$$E_B \simeq 0,044 \text{ eV (350 } \pm 15 \text{ cm}^{-1}\text{)}$$

$$E'_B \simeq 0,037 \text{ eV (300 } \pm 10 \text{ cm}^{-1}\text{)} .$$

L'origine de ces deux raies est discutée par la suite.

**B. CINÉTIQUE DE FORMATION DES BIEXCITONS.** — Outre le bon accord entre l'énergie de liaison de la molécule excitonique calculée par Sharma et Wehner, et celle déduite de nos spectres, nous avons également pu expliquer la variation des intensités des raies  $\nu_B$  et  $\nu_0$  en fonction de l'intensité d'excitation dans le cadre de la théorie cinétique du biexciton donnée par Knox, Nikitine et Mysyrowicz [9].

Cette théorie différencie la population des excitons optiques de vecteurs d'onde voisins de zéro de la population des excitons thermiques de vecteurs d'onde différents de zéro, montrant qu'il est plus difficile à un exciton thermique de se transformer en exciton optique que l'inverse, la densité des états optiques étant beaucoup plus faible que celle des états thermiques [9].

Les équations de variation en fonction du temps des populations d'excitons optiques, thermiques et de biexcitons ont été établies. Elles ont été résolues pour le régime stationnaire. On peut considérer que tel est le cas de nos expériences, la durée du pulse laser, bien qu'égal à  $2 \times 10^{-8}$  seconde étant nettement supérieure à la durée de vie des phénomènes étudiés.

On peut obtenir les lois de variation des intensités d'émission en fonction de l'intensité d'excitation. En effet, l'intensité  $I_0$  de la recombinaison des excitons libres est proportionnelle à la population des excitons optiques, l'intensité  $I_B$  de la recombinaison des biexcitons est proportionnelle à la population de biexcitons. Nous avons les lois de variation suivantes :

$$I_0 \propto i$$

$$I_B \propto \left[ \sqrt{\frac{i}{i_0} + 1} - 1 \right]^2$$

où  $i$  représente l'intensité de la lumière excitatrice.

$i_0$  est une constante qui dépend essentiellement du taux de création des excitons thermiques par la lumière excitatrice, du taux de recombinaison ou de dissociation de ces excitons et du coefficient de collision bimoléculaire.

Nous constatons que l'intensité d'émission du biexciton  $I_B$  doit varier comme le carré de l'excitation  $i$  pour de faibles excitations ( $i \ll i_0$ ) et varier linéairement

avec l'excitation pour de fortes intensités d'excitation ( $i \gg i_0$ ). Ce comportement peut s'expliquer ainsi : Aux faibles intensités d'excitation, deux excitons créés par deux photons sont nécessaires pour former une molécule excitonique. Aux fortes excitations, par contre, la molécule excitonique peut se former à partir d'un exciton créé par un photon et d'un exciton provenant de la décomposition d'une molécule excitonique déjà existante.

Nous pouvons remarquer que l'intensité d'émission  $I_0$  de l'exciton reste quelle que soit l'intensité de l'excitation proportionnelle à cette intensité. Cette différence de comportement entre biexcitons et excitons provient de ce que les biexcitons sont formés essentiellement à partir d'excitons thermiques qui n'interviennent pas dans le processus radiatif de recombinaison excitonique.

Expérimentalement, ces résultats ont été bien vérifiés à la température de l'azote liquide. La variation de l'intensité  $I_0$  de  $\nu_0$  est linéaire en dehors de la région de réabsorption comme le montre la figure 4. La variation de l'intensité  $I_B$  de  $\nu_B$  en fonction de l'intensité d'excitation vérifie la loi donnée par Knox et al. La courbe expérimentale obéissant à cette loi a été déterminée par la méthode des moindres carrés. Elle est représentée figure 4.

Nous avons pu déduire de ces calculs l'ordre de grandeur de la constante  $i_0$  à la température de l'azote liquide (1).

$$i_0 = 2 \pm 1 \times 10^2 \text{ W/mm}^2.$$

Cette valeur est de deux ordres de grandeur inférieure à la constante théorique  $i_0$  donnée par Knox et al. Cependant, l'évaluation théorique de  $i_0$  a été obtenue par ajustement plausible de paramètres ce qui est toujours assez aléatoire.

À la température de l'hélium liquide, nous avons également pu montrer que l'intensité du doublet ( $\nu_B, \nu_{B'}$ ) (2) vérifie la loi de variation en fonction de

(1) Knox et al. ont déduit une valeur expérimentale de la constante  $i_0$  à partir de l'intersection des tangentes aux deux parties de la courbe de la figure 4 correspondant aux plus faibles ainsi qu'aux plus fortes valeurs de l'intensité d'excitation. Cette valeur est d'un ordre de grandeur plus élevée que celle trouvée ici. Il faut cependant remarquer que la méthode utilisée par Knox et al. est peu précise car elle est très sensible à de faibles variations de pente.

(2) L'observation d'un doublet ( $\nu_B, \nu_{B'}$ ) aux très basses températures n'est pas encore expliquée. Notons que l'écart entre les raies de recombinaison des excitons ortho et para est du même ordre [22]. La recombinaison du biexciton abstraction faite des énergies cinétiques mises en jeu, pourrait donner lieu au rayonnement d'un photon et à la libération d'un ortho ou d'un paraexciton dont les énergies de liaison sont différentes de  $50 \text{ cm}^{-1}$ . Il est cependant encore trop tôt pour se prononcer sur ce mécanisme dont les différentes conséquences doivent être étudiées.

Si cette suggestion ne devait pas être retenue, une autre possibilité pourrait être avancée : les deux maxima observés pourraient correspondre à des états de vibration différents de la molécule excitonique.

l'intensité d'excitation donnée par Knox et al. Il a cependant fallu tenir compte à cette température du recouvrement de l'émission biexcitonique par l'émission de recombinaison d'excitons captés à des centres ainsi que par l'émission de recombinaison d'excitons avec émission simultanée de phonons. Nous avons dû ajouter à la loi de variation de Knox, un terme proportionnel à la densité des excitons optiques variant linéairement avec l'intensité d'excitation  $i$ , représentant la contribution de l'émission de recombinaison directe des excitons piégés. Il a également fallu ajouter un terme proportionnel à la densité des excitons thermiques donc au facteur  $\sqrt{\frac{i}{i_0} + 1} - 1$ , comme le montre Knox [9], représentant la contribution de l'émission de recombinaison indirecte des excitons. Ces deux termes ne sont importants qu'aux faibles niveaux d'excitation.

Nous avons finalement obtenu à la température de l'hélium liquide une constante  $i_0$  inférieure d'un facteur 2 à 3 à celle trouvée à la température de l'azote liquide (3).

Benoît à la Guillaume et al. [5] ont observé dans le germanium une dépendance des raies de recombinaison indirecte de l'exciton et du biexciton en fonction de l'intensité d'excitation analogue à celle que nous avons obtenue dans l'étude de CuCl. Le modèle de Knox et al. distinguant les populations d'excitons optiques et thermiques, ne peut pas être appliqué dans le cas de recombinaisons indirectes. Benoît à la Guillaume et al. ont expliqué leurs résultats à l'aide d'un modèle simple faisant intervenir les populations globales d'excitons et de biexcitons en introduisant dans leurs équations cinétiques un terme tenant compte de la possibilité de collision exciton-biexciton.

C. ETUDE DE LA RÉABSORPTION DE LA RAIE  $\nu_0$ . — Un autre fait intéressant observé dans cette étude est la disparition de la réabsorption de la raie d'émission de recombinaison de l'exciton libre  $\nu_0$  à hautes intensités d'excitation. Ce phénomène est très net à la température de l'azote liquide comme le montre la figure 3. La variation de l'intensité de la luminescence de  $\nu_0$  au minimum dû à la réabsorption en fonction de l'intensité d'excitation met en évidence la disparition progressive de la réabsorption à partir d'intensités d'excitation  $i > i_0$ .

Cette disparition n'a pu être encore clairement expliquée. Il faut cependant noter qu'avec les grandes densités de photons utilisés dans nos expériences, le nombre d'excitons créés par unité de volume est très

(3) L'étude de la raie de recombinaison indirecte d'excitons dont l'intensité est proportionnelle à la population des excitons thermiques était intéressante. En effet, la variation de son intensité en fonction de l'intensité d'excitation doit être différente de celle de la raie de recombinaison directe d'excitons d'après le modèle de Knox et al. Nous avons étudié la raie  $\nu_2$  attribuée à la recombinaison indirecte d'excitons dans CuCl, mais nous n'avons pu obtenir des résultats probants, par suite de la proximité de la raie de recombinaison biexcitonique.

important. Nous envoyons, en effet, sur nos échantillons, les flux de photons ultraviolets suivants :

$$\text{Flux pour } i_{\max} \simeq 10^{25} \text{ photons/cm}^2 \text{ s}$$

$$\text{Flux pour } i_0 \simeq 2 \times 10^{22} \text{ photons/cm}^2 \text{ s}.$$

Ces photons créent des porteurs libres qui diffusent dans le cristal, se thermalisent pour finalement former des excitons qui vont également diffuser. Nous avons calculé le nombre  $N^{\text{exc}}$  d'excitons créés par unité de volume en ne tenant pas compte des diffusions et en supposant que tous les porteurs libres forment des excitons. Connaissant la durée de vie des excitons  $\tau \simeq 10^{-9}$  s [16] ainsi que le coefficient d'absorption  $K \simeq 10^5 \text{ cm}^{-1}$  [20] [21], nous obtenons :

$$N^{\text{exc}} = \text{Flux} \cdot \tau \cdot K$$

d'où

$$N^{\text{exc}} \text{ pour } i_{\max} \simeq 10^{21} \text{ excitons/cm}^3$$

$$N^{\text{exc}} \text{ pour } i_0 \simeq 10^{18} \text{ excitons/cm}^3.$$

Ces valeurs ne sont que des limites supérieures. Elles sont cependant comparables au nombre maximum d'excitons  $N_{\max}^{\text{exc}}$  qu'il est possible de créer dans un cristal de CuCl en supposant le trou infiniment lourd sachant que le rayon de l'exciton est égal à 7 Å dans l'état  $n = 1$ .

$$N_{\max}^{\text{exc}} \simeq 4 \times 10^{20} \text{ excitons/cm}^3.$$

Remarquons que le minimum de réabsorption de la luminescence excitée par laser ultra-violet ne coïncide souvent pas avec le maximum d'absorption observée en lumière conventionnelle (Fig. 6). Il semble être déplacé vers les grandes énergies. Ce déplacement pourrait être dû à une augmentation de la constante diélectrique lorsque la densité d'excitons présents dans le cristal est très grande.

#### Etude de la luminescence de CuCl excité par une source rouge très intense. Interprétation des résultats.

— Nous avons également étudié, à la température de l'azote liquide, la luminescence d'un cristal de CuCl excité par la lumière rouge très intense d'un laser à rubis [23] [24].

Bien que dans ce cas, l'énergie des photons de la source excitatrice soit inférieure à la largeur de la bande interdite, l'absorption simultanée de deux de ces photons dans la région d'absorption bande à bande de CuCl permet l'excitation de cette luminescence. Le spectre obtenu est représenté figure 8.

On observe vers les grandes énergies la raie  $\nu_0$  et son minimum de réabsorption, puis vers les plus faibles énergies, une raie très intense  $\nu_B$  ( $25\,625 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ) qui peut être attribuée à la recombinaison radiative de molécules excitoniques, comme nous allons le voir ; enfin, une bande d'émission très large [25].

Remarquons tout d'abord que la raie de résonance  $\nu_0$  est peu intense. Ceci peut s'expliquer par le mécanisme même de l'excitation par absorption simultanée

de deux photons. Cette excitation se produit en effet dans tout le volume du cristal. Seule la luminescence ne correspondant à aucune absorption peut sortir du cristal. La raie d'émission  $\nu_0$  est donc beaucoup plus fortement réabsorbée que l'émission située vers les plus faibles énergies.

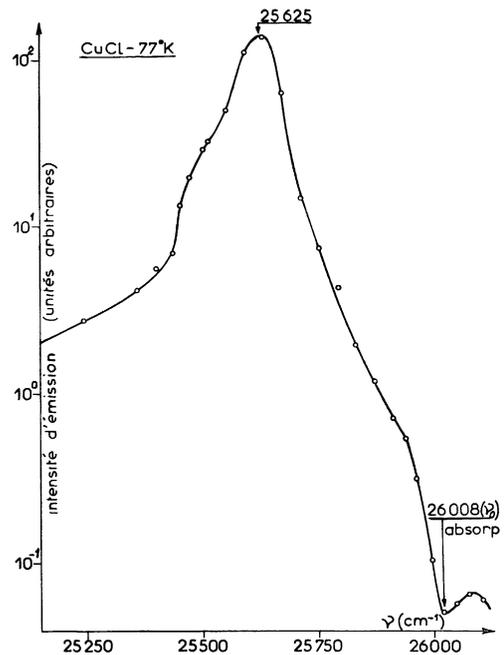


FIG. 8. — Spectre de luminescence de CuCl à 77 °K, excité par une source rouge très intense (laser).

Nous pouvons également constater que la position spectrale de la raie  $\nu_B$  est très voisine de celle de la raie observée sous excitation ultra-violettes très intense (différence  $\simeq 30 \text{ cm}^{-1}$ ). Nous avons en outre, mesuré la variation de l'intensité de cette raie en fonction de l'intensité d'excitation, figure 9.

Nous avons trouvé que l'intensité de cette raie variait avec la puissance  $3,6 \pm 0,3$  de l'intensité d'excitation. Cette variation correspond approximativement au carré de la variation théorique donnée par Knox et al. pour de faibles intensités d'excitation par absorption d'un seul photon. Nous n'observons pas de changement de pente car la densité de photons absorbés et d'excitons créés est trop faible. En effet, le flux maximum de photons rouges envoyés sur nos échantillons est :

$$\text{Flux} \simeq 10^{26} \text{ photons/cm}^2 \text{ s}.$$

Utilisant le coefficient d'absorption donné par les travaux de Fröhlich sur l'absorption simultanée de deux photons dans CuCl [26], nous avons pu calculer la densité maximale d'excitons créés dans notre cristal.

$$N^{\text{exc}} \simeq 10^{17} \text{ excitons/cm}^3.$$

Elle est inférieure d'environ un ordre de grandeur à la valeur correspondant au changement de pente observé par excitation ultra-violettes.

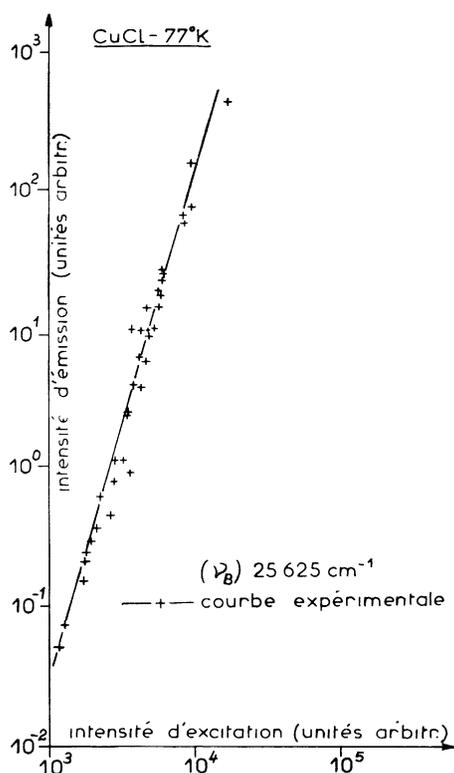


FIG. 9. — Variation de l'intensité de l'émission de  $\nu_B$  ( $25\,625\text{ cm}^{-1}$ ) en fonction de l'intensité de la source excitatrice rouge (laser). (Excitation par absorption simultanée de deux photons rouges.)

L'excitation par absorption simultanée de deux photons permet d'étudier la raie d'émission  $\nu_B$  sans qu'il s'y ajoute, pour de faibles densités de photons absorbés, une contribution importante de la raie  $\nu_0$  (car celle-ci est fortement réabsorbée dans le volume du cristal), contrairement à ce qui se produit lorsqu'on excite par absorption d'un seul photon.

**Conclusion.** — L'apparition d'une nouvelle raie de luminescence dans les spectres d'émission de CuCl excité par des sources lasers très intenses aux très basses températures avait été signalée dans des travaux récents [24] [27]. Par la suite une étude préliminaire avait montré que cette luminescence pouvait être due à la recombinaison de molécules excitoniques ou biexcitons [3] [4].

Nous avons dans ce travail poursuivi cette étude par des mesures plus précises de cette nouvelle émission à différentes températures, lorsqu'elle est excitée par absorption d'un seul photon ou par absorption simultanée de deux photons.

Nous avons pu interpréter nos résultats à l'aide d'études théoriques récentes sur les molécules excitoniques. La position spectrale de la raie biexcitonique a pu être expliquée grâce au calcul de l'énergie de liaison des biexcitons [7] [8]. Les variations des intensités des raies biexcitonique et excitonique en fonction de l'intensité d'excitation ont pu être expliquées par la théorie de la cinétique de recombinaison radiative des molécules excitoniques de Knox et al. [9].

### Bibliographie

- [1] LAMPERT (M. A.), *Phys. Rev. Lett.*, 1958, **1**, 450.
- [2] HAYNES (J. R.), *Phys. Rev. Lett.*, 1966, **17**, 860.
- [3] MYSYROWICZ (A.), GRUN (J. B.), LEVY (R.), BIVAS (A.) et NIKITINE (S.), *Phys. Lett.*, 1968, **26A**, 615.
- [4] NIKITINE (S.), MYSYROWICZ (A.) et GRUN (J. B.), *Helv. Phys. Acta*, 1968, **41**, 1058.
- [5] BENOÎT A LA GUILLAUME (C.), SALVAN (F.) et VOOS (M.), Intern. Conf. of Luminescence, University of Delaware, 1969.
- [6] FAUKNER (R. A.), MERZ (J. L.) et DEAN (P. J.), *Solid State Com.*, 1969, **7**, 831.
- [7] SHARMA (R. R.), *Phys. Rev.*, 1968, **170**, 770.
- [8] WEHNER (R. K.), *Solid State Communications*, 1969, **7**, 457.
- [9] KNOX (R. S.), NIKITINE (S.) et MYSYROWICZ (A.), *Optics Communications*, 1969, **1**, 19.
- [10] MYSYROWICZ (A.), Thèse d'Etat, Strasbourg, 1968.
- [11] SCHWAB (C.), RINGEISSEN (J.), HEIMBURGER (R.) et NIKITINE (S.), *J. Chim. Phys.*, 1968, **65**, 1035.
- [12] NIKITINE (S.), RINGEISSEN (J.) et SENNETT (C.), 7<sup>e</sup> Congrès International de Physique des Semiconducteurs ; Recombinaison radiative dans les semiconducteurs. Paris, 1964, p. 279 (Dunod).
- [13] NIKITINE (S.) et RINGEISSEN (J.), *J. Physique Rad.*, 1965, **26**, 171.
- [14] NIKITINE (S.), MUNSCHY (G.), RINGEISSEN (J.) et KIRCH (M.), Colloque sur les Transitions électroniques dans les Solides non conducteurs, Société Française de Physique, Strasbourg. *J. Physique*, 1967, **28**, C3-120.
- [15] UETA (M.), GOTO (T.) et YASHIRO (T.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1965, **20**, 401.
- [16] RAGA (F.), KLEIM (R.), MYSYROWICZ (A.), GRUN (J. B.) et NIKITINE (S.), *J. Physique*, 1967, **28**, C3-116.
- [17] CERTIER (M.), WECKER (C.) et NIKITINE (S.), 9<sup>e</sup> Conférence Internationale sur la Physique des Semiconducteurs, Moscou, 23-29 juillet 1968.
- [18] CERTIER (M.), WECKER (C.) et NIKITINE (S.), *J. Phys. and Chem. Solids* (à paraître).
- [19] GRUN (J. B.), LEVY (R.), MYSYROWICZ (A.) et NIKITINE (S.), *Phys. Lett.*, 1968, **50**, 24A.
- [20] RINGEISSEN (J.) et NIKITINE (S.), *J. Physique*, 1967, **28**, C3-48.
- [21] RINGEISSEN (J.), Thèse d'Etat, Strasbourg, 1967.
- [22] NIKITINE (S.), CERTIER (M.), RINGEISSEN (J.) et MERLE (J. C.), *J. Physique*, 1966, **27**, 104.  
CERTIER (M.), WECKER (C.) et NIKITINE (S.), *Phys. Lett.*, 1968, **28**, 307.
- [23] NIKITINE (S.), MYSYROWICZ (A.), GRUN (J. B.) et HEIMBURGER (R.), *C. R. Acad. Sci.*, 1965, **260**, 94.
- [24] GRUN (J. B.), MYSYROWICZ (A.) et NIKITINE (S.), *J. Physique*, 1966, **27**, C2-100.
- [25] GOTO (T.) et UETA (M.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1968, **24**, 656.
- [26] FROLICH (D.), STAGINNUS (B.) et SCHONHERR (E.), *Phys. Rev. Lett.*, 1967, **19**, 1032.
- [27] GRUN (J. B.), LEVY (R.), MYSYROWICZ (A.) et NIKITINE (S.), *Phys. Lett.*, 1967, **24**, 50.