Propriétés optiques déduites du spectre de réflexion de CuI à basse température

C. Jung, S. Lewonczuk, J. Ringeissen, S. Nikitine

► To cite this version:

C. Jung, S. Lewonczuk, J. Ringeissen, S. Nikitine. Propriétés optiques déduites du spectre de réflexion de CuI à basse température. *Revue de Physique Appliquée*, 1972, 7 (1), pp.43-48. 10.1051/rphysap:019720070104300 . jpa-00243595

HAL Id: jpa-00243595

<https://hal.science/jpa-00243595>

Submitted on 1 Jan 1972

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.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DÉDUITES DU SPECTRE DE RÉFLEXION DE CuI A BASSE TEMPÉRATURE

C. JUNG, S. LEWONCZUK, J. RINGEISSEN et S. NIKITINE

Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide (*), Institut de Physique, Université Louis Pasteur,
Strasbourg

(Reçu le 22 novembre 1971)

Résumé. — Le spectre de réflexion d'un cristal massif de CuI a été étudié aux basses températures. Le spectre d'absorption en a été déduit par une analyse de Kramers-Krönig. Un ordre de grandeur des facteurs f , en accord qualitatif avec des transitions excitoniques de première classe, a été obtenu. On observe trois niveaux excitoniques formés avec les trous de la bande Γ_8 et deux avec des trous de Γ_7 . Le niveau $n = 1$ de Γ_8 présente une structure fine qui peut être expliquée dans le couplage JJ et, par analogie avec CuCl et CuBr, un très faible maximum d'absorption peut être attribué à une transition assistée d'un phonon longitudinal.

Du côté des plus grandes énergies, on a observé trois transitions liées à des bandes plus profondes. Ces transitions s'interprètent en première approximation à partir d'un schéma de bandes extrapolé à partir de CuCl.

Abstract. — The reflection spectrum on a CuI bulk crystal has been studied at low temperatures and the absorption spectrum has been deduced by means of a Kramers-Krönig analysis. Approximate values of the oscillator strengths f have been calculated. They are in qualitative agreement with first class excitonic transitions. Three excitonic levels have been observed with holes formed in the Γ_8 band and two with holes from Γ_7 . The $n = 1$ level of Γ_8 shows a fine structure which can be explained in the JJ coupling scheme. As in CuCl and CuBr, a very weak absorption peak of CuI can be assigned to a transition accompanied by a longitudinal phonon. On the higher energy side, transitions due to deeper bands have been observed. These transitions have been interpreted by extrapolation from a CuCl band scheme.

Introduction. — L'iodure cuivreux a déjà fait l'objet de nombreuses études portant sur les spectres d'absorption, de luminescence et de réflexion, à basse température, au voisinage de l'absorption fondamentale.

Il a été un des premiers composés pour lequel on a cité un spectre excitonique de première classe [1]. Par rapport à CuCl et CuBr, ces raies excitoniques observées en absorption présentaient pourtant la particularité d'apparaître en doublet. Ce dédoublement apparaissait aussi dans le spectre de réflexion de couches minces [2].

D'autre part, ces spectres de réflexion se sont avérés très sensibles à la nature de la lame support [3].

Enfin, il faut noter que les spectres d'absorption à 4 °K sont très sensibles à la méthode de préparation des couches minces [4]. Par exemple, Cardona cite des raies qui sont, soit liées à la présence de phase wurtzite, soit encore à une structure hexagonale particulière aux couches minces [5]. De telles raies

n'ont pas été observées sur couches minces recristallisées [4].

Ces particularités méritaient d'être examinées dans un cadre plus large : l'étude systématique des composés I.VII qui cristallisent dans la structure zinc-blende. En effet, dans les dernières années, nous avons consacré un certain nombre de travaux à CuCl et CuBr portant essentiellement sur les propriétés excitoniques [6], [7].

L'étude de CuI présente un autre intérêt. Song [8] a proposé un schéma de bandes de CuI extrapolé à partir de CuCl, pour lequel la structure de bande a été calculée. Dans ce schéma, il apparaît que, dans le cas spécifique de CuI, un certain nombre d'énergies interbandes se situent dans le domaine de l'UV proche ($\lambda > 1\,900 \text{ \AA}$).

Pour approfondir ces différents points, nous nous sommes proposés de mesurer, à basse température, le pouvoir réflecteur de cristaux massifs de CuI, entre $6\,000 \text{ \AA}$ et $1\,900 \text{ \AA}$.

Dans ce travail, on se limite aux propriétés optiques liées aux excitons intrinsèques. Les raies d'absorption ou de luminescence liées à l'existence de complexes

(*) Groupe de recherche n° 15 du CNRS.

excitoniques ne seront donc pas discutées. Ces spectres ont déjà fait l'objet de nombreuses études [9], [1].

Montage expérimental. — Le montage photométrique à double faisceau comporte un monochromateur Jarrel Ash (Ebert 0,5 m), éclairé par une lampe XBO 450 W. La bande passante est de l'ordre de 1 Å dans la région spectrale qui concerne la première série excitonique (4 000 Å) ; elle peut atteindre 5 à 6 Å vers 2 000 Å. Les photomultiplicateurs sont du type EMI 9526 KS. Les signaux électriques analogiques sont envoyés, d'une part sur un enregistreur Méci monté en détection de rapport, d'autre part ils sont digitalisés pour l'exploitation sur ordinateur.

L'échantillon est refroidi sous vide, par conduction métallique dans un cryostat TBT à une température de l'ordre de 8 à 9 °K.

Le pouvoir réflecteur absolu est évalué en un point où l'indice est connu. A la température de 4,2 °K, par l'étude des sectres cannelés, Reiss donne une valeur de 2,55 [1] à 23 000 cm⁻¹.

Résultats expérimentaux. — Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 1. Il apparaît d'abord deux rayons restants intenses ν_{1d} et ν_{1f} (*). La raie ν_{1d} présente une raie de structure fine ν_j . Au voisinage immédiat de ν_{1d} (Fig. 1), on observe trois anomalies de réflexion, désignées respectivement par ν_{2d} , ν_{3d} et ν_{2s} (Fig. 1). De même, la bande ν_{1f} est accompagnée d'une anomalie de réflexion ν_{2f} d'amplitude très faible, de l'ordre de 1 % seulement (Fig. 1). En allant vers

FIG. 1. — Spectre de réflexion de CuI.

les grandes énergies, le pouvoir réflecteur augmente d'abord, puis il présente cinq maxima ou paliers que nous désignons en allant vers les grandes énergies par E_1 , E'_1 , E_x , E_0 , E'_0 .

(*) ν_{1d} désigne une transition de création d'un exciton formé par un électron de la bande de conduction avec un trou de symétrie Γ_8 , ν_{1f} une transition lors de la formation d'un exciton avec un trou Γ_7 .

Mesure quantitative du spectre d'absorption. Discussion. — L'étude du profil des raies d'absorption excitoniques de première classe présente des difficultés de principe. Elle peut se faire selon deux méthodes : la mesure directe sur couche mince ou le calcul de k et n par la transformation de Kramers-Krönig du spectre de réflexion.

a) Le coefficient d'absorption pouvant atteindre des valeurs de l'ordre de 10⁶ cm⁻¹ au sommet d'une raie excitonique, une précision acceptable des mesures photométriques suppose une épaisseur de l'ordre de 10² Å. Dans ce cas, la grosseur des grains n'est plus contrôlable et l'on sait que, pour des grains de l'ordre de 100 Å à 200 Å, le spectre excitonique disparaît pratiquement [10]. A cet effet, pour CuI s'ajoute le dédoublement des raies, qui est dû probablement aux contraintes de la lame support.

b) Devant ces difficultés, on est tenté de déterminer K à partir de la réflexion d'un gros cristal par la transformation de Kramers-Krönig. Toutefois, celle-ci est quelque peu incertaine. Cela tient d'abord au fait que l'intégrale est toujours calculée pour un intervalle relativement restreint ; nous reviendrons sur ce point plus loin.

D'autre part, l'opinion a été exprimée que la transformée KK ne peut être appliquée sans précautions dans une raie excitonique, du fait de la dispersion spatiale de Pekar [11], d'après laquelle la théorie classique de l'électromagnétisme n'est plus valable.

Toutefois, les corrections à apporter, qui sont à l'étude, n'ont pas encore été explicitées. Nous assimilerons donc l'exciton à un oscillateur classique qui peut être traité par une transformée KK.

Analyse Kramers-Krönig du spectre de réflexion.

Facteurs F. — Dans le cas spécifique de CuI, [cette analyse est particulièrement délicate. Bien que le pouvoir réflecteur ait été déterminé dans un grand domaine spectral (16 000 à 52 000 cm⁻¹), il s'avère que, du côté des grandes énergies, la dernière valeur mesurée de R est encore notablement plus élevée que celle du côté des petites énergies. De ce fait, la borne supérieure de l'intégrale se situe dans une région où l'absorption est toujours importante, ce qui suppose un déphasage important entre l'onde incidente et l'onde réfléchie.

En plus, la réflexion spéculaire mesurée dans l'UV donne certainement une valeur par défaut, puisque le taux de lumière diffusé par l'échantillon augmente en allant vers les courtes longueurs d'onde. A cela s'ajoute l'indétermination qui peut provenir du fait que le montage vers 2 000 Å est à la limite extrême de ses possibilités.

Il n'est alors pas étonnant que le calcul du déphasage à partir de l'intégrale KK, sans autre hypothèse quant aux valeurs aux bornes, puisse conduire à un profil aberrant des raies excitoniques.

Sans pour autant éliminer la possibilité d'erreur

portant sur le pouvoir réflecteur, nous admettrons que ce profil aberrant est essentiellement dû à la non-connaissance du spectre au-delà des deux bornes (principalement du côté des grandes énergies) ou, en d'autres termes, que l'exploration du spectre n'est pas assez étendue pour isoler la seule contribution des bandes observées.

On sait que pour la résolution de l'intégrale, la courbe $R(\nu)$ est partagée en segments dont la somme des pentes, chacune affectée du facteur de poids correspondant, donne en tout point la valeur de la phase [12].

Nous admettrons que les pentes des deux segments extrêmes p_1 et p_2 peuvent traduire globalement, avec le facteur de poids correspondant, la contribution à la phase en un point donné des bandes d'absorption situées en dehors de la plage du spectre de réflexion. On peut donc espérer trouver un couple de valeurs p_1 et p_2 qui, à partir du pouvoir réflecteur mesuré entre deux bornes, donne une courbe d'absorption physiquement acceptable.

Pour la détermination des paramètres p_1 et p_2 , les critères suivants ont été retenus : vers $16\,000\text{ cm}^{-1}$, le coefficient d'absorption K doit être aussi faible que possible ; entre ce point et la raie ν_{1d} , K ne peut passer par un minimum. Les calculs effectués sur ordinateur ont permis d'obtenir le tracé $K(\nu)$ optimum représenté par la figure 2.

Les remarques suivantes s'imposent : l'approximation faite dans le calcul est probablement valable

pour les raies situées loin de l'extrémité du spectre étudié ; par contre, le profil de l'absorption ainsi obtenu vers $50\,000\text{ cm}^{-1}$ doit être considéré avec beaucoup de prudence.

On peut toutefois noter que les positions spectrales des maxima d'absorption ainsi calculées correspondent assez bien aux maxima de réflexion.

Par ailleurs, on peut noter que les maxima d'absorption sont en excellent accord avec les positions spectrales des composantes de grande énergie des doublets observés en absorption sur une couche mince (tableau I).

TABLEAU I

Tableau comparatif de la position des raies d'absorption

$\nu_1 = 24\,685\text{ cm}^{-1}$	$n = 1$	$24\,618\text{ cm}^{-1}$	$24\,685\text{ cm}^{-1}$
$\nu_2 = 25\,054\text{ cm}^{-1}$	$n = 2$	$25\,000\text{ cm}^{-1}$	$25\,056\text{ cm}^{-1}$
$\nu_3 = 25\,131\text{ cm}^{-1}$	$n = 3$	$25\,075\text{ cm}^{-1}$	$25\,132\text{ cm}^{-1}$
Maximum d'absorption par analyse KK	Position spectrale des doublets du spectre excitonique de CuI observé sur couche mince selon [4].		

Calcul des facteurs f des raies excitoniques. — Les facteurs f des différentes raies sont calculés par la relation de Krawetz :

$$f = \frac{mc^2}{\pi N e^2} \int n K d\nu,$$

l'intégrale étant calculée sur ordinateur et les différentes bornes d'intégration étant fixées par le fond continu d'absorption. Or, ce fond continu est très sensible à la correction de phase, du moins en ce qui concerne les raies autres que ν_{1d} .

Dans le tableau II, on donne les facteurs f calculés dans deux cas extrêmes. Dans la première ligne, les phases aux deux extrémités du spectre sont celles qui donnent le tracé optimum de la figure 2 et dans la deuxième ligne, les valeurs de f sont calculées pour un profil de nK obtenu sans correction de phase. On remarquera que l'indétermination due à la correction de phase est inférieure à 10 % pour ν_{1d} , mais elle peut atteindre 100 % pour des raies de faible intensité qui se superposent à un fond continu important.

En évaluant le facteur f global du premier doublet ν_{1d} , Reiss a obtenu les valeurs suivantes : 6×10^{-3} à partir de l'absorption d'une couche mince,

FIG. 2. — Spectre d'absorption de CuI calculé à partir d'une analyse KK du spectre de réflexion.

TABLEAU II

Tableau comparatif des valeurs des facteurs f obtenus avec et sans correction de phase

	f_{1d}	f_{2d}	f_{3d}	f_{1r}	f_{2r}
Avec correction de phase	$11,54 \times 10^{-3}$	$2,03 \times 10^{-3}$	$0,20 \times 10^{-3}$	$5,82 \times 10^{-3}$	$0,32 \times 10^{-3}$
Sans correction de phase	$10,9 \times 10^{-3}$	$1,02 \times 10^{-3}$		$2,6 \times 10^{-3}$	

$11,5 \times 10^{-3}$ par comparaison du spectre cannelé d'une couche de $0,36 \mu$ [1].

Interprétation des résultats (spectres excitoniques).

a) SÉPARATION SPIN-ORbite DE LA BANDE Γ_{15} LA PLUS ÉLEVÉE. — La bande de valence la plus élevée est le résultat d'un mélange de fonctions d'onde $5p$ I⁻ et $3d$ Cu⁺. De symétrie Γ_{15} , elle se dédouble par la séparation spin-orbite pour donner deux bandes Γ_8 et Γ_7 , Γ_8 étant deux fois dégénérée. Pour CuBr et CuI, la bande Γ_8 est la plus élevée. Cette hypothèse, avancée par Cardona, a été confirmée par les calculs de Song [8].

Dans ces conditions, les deux rayons restants les plus intenses ν_{1d} et ν_{1f} sont attribués à des transitions excitoniques respectivement à partir de Γ_8 et Γ_7 . En effet, nous avons vu que les intensités d'oscillateur de ces deux raies ($10,9 \times 10^{-3}$ ou $11,5 \times 10^{-3}$ pour ν_{1d} ; $2,6 \times 10^{-3}$ ou $5,8 \times 10^{-3}$ pour ν_{1f}) sont conformes à celles du spectre excitonique de première classe. De plus, ν_{1d} est au moins égal à $2 \times f_{1f}$, ce qui confirme la dégénérescence plus élevée de Γ_8 par rapport à Γ_7 .

Le spectre que nous avons mesuré sur cristal massif présente une autre particularité. L'absorption de couches minces montrait que les raies de la série Γ_8 sont en fait des doublets, les deux composantes étant d'intensité comparable. Cette structure disparaît pour un cristal massif. Nous admettons que pour la couche mince, l'effet de tensions introduites par le support entraîne une levée de dégénérescence de Γ_8 , ce qui serait à l'origine du dédoublement des niveaux excitoniques dans ce cas. Nous verrons plus loin que la structure fine qui apparaît dans le rayon restant ν_{1d} a une autre origine.

b) SÉRIES EXCITONIQUES. — Pour les transitions à partir de Γ_8 , en attribuant à ν_{2d} et ν_{3d} les niveaux $n = 2$ et $n = 3$, on obtiendrait la série hydrogénoïde suivante :

$$\nu_n (\text{cm}^{-1}) = 25\,190 - \frac{554}{n^2}.$$

La raie ν_{1d} ne satisfait pas à cette loi : elle se situe à 40 cm^{-1} du côté des petites énergies par rapport à la position hydrogénoïde calculée. Pour CuCl et CuBr, nous avons montré qu'un tel écart, respectivement de 500 cm^{-1} et 60 cm^{-1} est conforme à la théorie de Haken où le potentiel de chaque niveau excitonique est corrigé par une constante diélectrique propre.

Il est à remarquer qu'aucune des raies ν_d ne correspond à l'une ou l'autre des raies désignées par W_1 et W_2 et observées par Cardona dans l'absorption de certaines couches minces [5].

Les intensités d'oscillateur relatives ou les facteurs f constituent un autre critère pour attribuer les raies ν_{1d} , ν_{2d} , ν_{3d} d'une part, les raies ν_{1f} , ν_{2f} d'autre part, à une série excitonique de première classe.

On sait que pour une série de première classe, les facteurs f varient comme :

$$f_n = \frac{1}{n^3 \epsilon_n^3}.$$

Cette loi ne se vérifie qu'en première approximation ; elle suppose que la série est rigoureusement hydrogénoïde, donc que la constante diélectrique est la même pour tous les niveaux. Elle suppose encore que l'énergie d'échange due à l'interaction des spins est négligeable. Dans le cas de CuI, ces deux conditions doivent être satisfaites. Nous venons de voir que l'écart par rapport à une série hydrogénoïde est faible, que d'autre part, les énergies des raies ν_{1d} et ν_{1f} sont très différentes.

Toutefois, les informations obtenues dans ce domaine par une analyse Kramers-Krönig doivent être considérées avec prudence, surtout en ce qui concerne les raies qui se superposent à un fond continu.

Dans le tableau III, on compare les rapports théoriques des facteurs f pour une série excitonique de première classe à ceux obtenus expérimentalement dans les deux cas envisagés pour l'analyse Kramers-Krönig.

L'accord peut être considéré comme qualitativement satisfaisant.

TABLEAU III

Tableau comparatif du rapport des facteurs f des raies d'une même série excitonique

	$\frac{f_{1d}}{f_{2d}}$	$\frac{f_{1d}}{f_{3d}}$	$\frac{f_{1f}}{f_{2f}}$
	—	—	—
Valeurs théoriques	8	27	8
Exp. avec correction de phase	5,6	57	18
Exp. sans correction de phase	10	—	—

En particulier, on peut conclure que la raie ν_{2f} , qui occupe une position spectrale voisine de W_3 observée par Cardona et attribuée à la phase wurtzite, serait en fait une raie excitonique $n = 2$ liée à la bande Γ_7 (ceci est d'autant plus vraisemblable que W_1 et W_2 qui avaient la même origine que W_3 sont aussi absentes).

c) COUPLAGE JJ. — *A priori*, la raie de structure fine $\nu_{(J)}$ du rayon restant ν_{1d} pourrait s'interpréter de deux façons : sachant que des contraintes peuvent être à l'origine du dédoublement de ν_{1d} (voir les couches minces), on pourrait admettre que la raie $\nu_{(J)}$ apparaît du fait de contraintes que subit le cristal par refroidissement, ce qui pourrait entraîner la levée de dégénérescence de Γ_8 .

En fait, on montre que, dans le spectre de réflexion d'une intersurface CuI-quartz, $\nu_{(J)}$ peut coexister avec un rayon restant assez diffus provenant de la composante de faible énergie du doublet [13].

De plus, la raie $\nu_{(J)}$ se situe à environ 50 cm^{-1} de ν_{1d} . L'ordre de grandeur de cet écart se retrouve dans une raie analogue ($23\,889 \text{ cm}^{-1}$) observée dans le spectre de CuBr qui a été attribué à un niveau excitonique interdit $J = 2$. En effet, le couplage des

spins d'un électron ($J = \frac{1}{2}$) et d'un trou ($J = \frac{3}{2}$) de la bande Γ_8 prévoit deux niveaux excitoniques, l'un avec $J = 1$ (transition permise), l'autre avec $J = 2$ (normalement interdit). Dans cette hypothèse, le niveau $J = 2$ est dédoublé par le champ cristallin, l'une des deux composantes devant se décomposer en un triplet dans le champ magnétique H. Ceci a été confirmé par les travaux de Wecker et Certier dans le cas de CuBr [14]. Il apparaît donc comme très probable que la raie de structure fine représente un niveau $J = 2$ au même titre que la raie $23\,889\text{ cm}^{-1}$ pour CuBr.

d) TRANSITIONS AVEC PHONON. — Le rayon restant ν_{2s} se traduit par un très faible maximum d'absorption vers $24\,210\text{ cm}^{-1}$, qui se situe donc à environ 150 cm^{-1} de la raie ν_{2d} . Cet écart est remarquable ; il est voisin du phonon longitudinal qui est de l'ordre de 150 cm^{-1} [15]. Par analogie avec CuCl et CuBr, il est très probable que ν_{2s} corresponde à une transition assistée d'un phonon longitudinal vers le niveau excitonique ν_{2d} . Le mécanisme est particulièrement évident pour CuCl où l'on peut observer jusqu'à 5 phonons [6]. Si notre interprétation se confirme pour CuI, on devrait pouvoir mettre en évidence une structure oscillatoire dans l'absorption d'une couche mince au même titre que pour CuCl.

Transitions à partir de bandes profondes. — A $32\,500\text{ cm}^{-1}$, soit environ 4 eV, apparaît une structure qui met en jeu des transitions à partir de bandes de valence ou de conduction, respectivement plus profonde ou plus élevée. Pour faciliter la comparaison de nos résultats avec les mesures de Cardona et les calculs de Song, nous avons repris, dans la mesure du possible, la notation du travail de Cardona et nous donnerons la position des bandes en eV.

a) Aux deux maxima de réflexion E_1 et E'_1 à 4,78 eV et 5,11 eV, une analyse KK fait correspondre deux maxima d'absorption à 4,83 et 5,11 eV. Cette configuration est nettement différente des observations faites par Cardona à température ambiante, mais elle confirme un très faible palier observé par le même auteur en absorption à 77 °K sur couche mince.

Le schéma des bandes, extrapolé de CuCl par Song à l'aide de la théorie de Herman et Callaway [16], [17], prévoit des transitions $\Gamma_{15}^{(2)} \rightarrow \Gamma_1^{(1)}$ d'énergie 5,3 eV. D'autre part, la séparation spin-orbite de $\Gamma_{15}^{(2)}$ a été calculée par Song à partir de la valeur observée pour $\Gamma_{15}^{(1)}$. La valeur obtenue est de 0,28 eV, ce qui est tout à fait comparable à la séparation E_1, E'_1 , soit 0,33 eV.

En prenant en considération ces deux critères : évaluation de l'énergie interbande, séparation spin-orbite, Song a été amené à attribuer E_1 et E'_1 à des transitions $\Gamma_{15}^{(2)} \rightarrow \Gamma_1^{(1)}$. Cette interprétation est d'autant plus justifiée qu'elle se vérifie pour les trois halogénures de Cu.

b) La bande désignée par E'_0 dans le travail de

FIG. 3. — Schéma des bandes de CuBr et CuI.

Cardona apparaît en doublet dans le spectre de réflexion du cristal massif.

Le maximum de réflexion que nous observons à 6,00 eV à 9 °K se retrouve dans le spectre de réflexion sur couche mince à température ordinaire, cité par Cardona (6,00 eV). Par contre, ce dernier spectre ne fait pas apparaître un deuxième maximum que nous observons à 6,25 eV.

Les écarts augmentent encore quand nous comparons la position spectrale des maxima du coefficient d'absorption K tiré d'une analyse KK au profil de K mesuré par absorption sur couche mince à 77 °K par Cardona. Dans ce dernier cas, les deux composantes de E'_0 apparaissent à 5,98 et 6,4 eV, tandis que l'analyse KK de notre spectre de réflexion situe les maxima respectivement à 6,07 et 6,27 eV.

Selon nos mesures, la position globale de E'_0 serait en bon accord avec les conclusions de Song qui, selon son schéma, attribue E'_0 à des transitions $L_3^{(1)} \rightarrow L_1^{(2)}$. Toutefois, nos observations ne seraient pas en accord avec la séparation spin-orbite en L_3 , qui devrait être de l'ordre de $2/3$ de celle en $\Gamma_{15}^{(1)}$, soit 0,42 eV [8]. Si cette valeur est en excellent accord avec la structure observée par Cardona à 77 °K sur couche mince (0,42 eV), elle représente le double de la séparation que nous mesurons. Il ne semble pas que cet écart provienne de l'analyse KK qui, du fait de nos hypothèses, pourrait être aberrante, surtout aux extrémités du spectre. En effet, l'écart qui apparaît est bien supérieur à celui qui sépare, dans l'ensemble du spectre, les maxima de réflexion mesurés des maxima d'absorption calculés. D'autre part, même à sa limite d'utilisation, notre montage spectrométrique ne peut entraîner une erreur de l'ordre de $2\,000\text{ cm}^{-1}$, soit de 80 Å.

Par contre, il est probable qu'aux très basses températures d'une part, avec un cristal massif d'autre part, de nouvelles structures apparaissent. En effet,

selon le schéma de Song, des transitions, comme par exemple $\Gamma_{15}^{(1)} \rightarrow \Gamma_{15}$, $L_3^{(1)} \rightarrow L_1^{(2)}$, $L_3^{(2)} \rightarrow L_1^{(1)}$, doivent avoir des énergies comprises entre 6 et 6,5 eV. Dans ces conditions, l'interprétation du spectre risque d'être plus compliquée.

c) Le palier, que nous pointons à 5,38 eV, n'est cité par aucun auteur. Son énergie est pratiquement la même que celle envisagée pour $\Gamma_{15}^{(2)} \rightarrow \Gamma_1$ dans le schéma de Song, mais nous avons vu qu'il est très probable que cette dernière transition est représentée par les pics E_1 et E'_1 . En dehors de $\Gamma_{15}^{(2)} \rightarrow \Gamma_1$, aucune transition entre points de symétrie élevée ne présente une énergie voisine de 5,38 eV.

Il peut paraître aléatoire d'attribuer ce palier à une certaine transition d'après la seule considération de l'énergie. En effet, il ne faut pas perdre de vue que les énergies interbandes ont été extrapolées. Pour CuI, cette extrapolation est d'autant plus critique que les énergies interbandes, aux différents points de symétrie, sont assez voisines.

Seule une étude systématique de ce palier pour les trois halogénures permettrait de trancher.

Dans l'état actuel de nos recherches, nous nous contenterons de relever qu'une transition $X_{(1)}^1 \rightarrow X_1$, selon le schéma de Song, correspondrait à une énergie de l'ordre de 5,65 eV. Pour CuCl et CuBr, cette transition pourrait se traduire par une absorption respectivement à 7,75 eV et 7 eV. Les possibilités de notre montage ne nous permettent pas d'atteindre ces énergies.

Conclusions. — L'étude détaillée du spectre de réflexion d'un cristal massif à une température voisine de l'hélium liquide permet d'abord de lever des indéterminations qui sont apparues selon les auteurs dans le spectre d'absorption de couches minces.

Par exemple, aucune des raies W_1 ou W_2 , ou encore

H_1 , H_2 et H_3 , signalées par Cardona et attribuées à différentes structures cristallines de la couche mince, n'apparaît dans notre cas.

D'autre part, les raies excitoniques liées à la bande Γ_8 ne semblent plus présenter le caractère de doublet.

Un ordre de grandeur des facteurs f en accord qualitatif avec des transitions excitoniques de première classe, a pu être donné en déterminant le profil d'absorption par une analyse Kramers-Krönig. On observe trois niveaux excitoniques formés avec des trous de la bande Γ_8 , deux avec ceux de la bande Γ_7 .

En outre, deux particularités ont été relevées :

— Le niveau $n = 1$ de Γ_8 présente une structure fine qui peut être expliquée par le couplage JJ, du trou et de l'électron.

— Par analogie avec CuCl et CuBr, un très faible maximum d'absorption peut être attribué à une transition assistée d'un phonon longitudinal.

Du côté des plus grandes énergies, notre étude met en évidence au moins trois transitions liées à des bandes plus profondes.

— Une première bande d'absorption (E_1 , E'_1) est conforme aux observations de Cardona et aux calculs de Song.

— Une deuxième bande, E_x , signalée par aucun auteur, est peut-être due à des transitions au point X.

— (E_0 , E'_0) occupe une position spectrale globale conforme aux observations de Cardona, mais la séparation des deux bandes est nettement différente.

Ces transitions s'interprètent en première approximation à l'aide d'un schéma de bandes extrapolé par Song à partir de CuCl. Un calcul détaillé de la structure des bandes, de même que l'étude du spectre de réflexion vers des énergies plus grandes seraient d'un grand intérêt.

Bibliographie

- [1] NIKITINE (S.), REISS (R.) et SIESKIND (M.), *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1958, **246**, 3439.
NIKITINE (S.), *J. Chim. Phys.*, 1958, **55**, 621.
NIKITINE (S.), *Progress in Semiconductors*, 1962, **6**, 233.
REISS (R.), Thèse d'Etat, Strasbourg, *Cahiers de Physique*, 1959, **13**, 129.
- [2] NIKITINE (S.) et REISS (R.), *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1956, **242**, 1003.
NIKITINE (S.) et REISS (R.), *J. Phys. Rad.*, 1957, **18**, 74.
- [3] GHITA (L.), TENESCU (E.), *Phys. Stat. Sol.*, 1965, **9**, K. 13.
- [4] NIKITINE (S.), WENGER-WURSTEISEN (L.) et EBERHART (J. P.), *Phys. Kondens. Materie*, 1964, **2**, 355.
- [5] CARDONA (M.), *Phys. Rev.*, 1963, **129**, 69.
- [6] RINGEISSEN (J.) et NIKITINE (S.), *J. Physique*, 1967, **28**, C 3-48.
RINGEISSEN (J.), CORET (A.) et NIKITINE (S.), « Localized Excitations in Solids », Plenum Press, 1968, p. 297.
- [7] NIKITINE (S.), LEWONCZUK (S.), RINGEISSEN (J.) et SONG (K. S.), *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1966, **262**, 1506.
- [8] SONG (K. S.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1967, **28**, 2003.
SONG (K. S.), *J. Physique*, 1967, **28**, 195.
- [9] GOTO (T.), TAKAHASHI (T.), UETA (M.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1968, **24**, 314.
- [10] SATTEN (R. A.), NIKITINE (S.), *Phys. Kondens. Materie*, 1963, **1**, 394.
- [11] PEKAR (S. I.), *Soviet Phys. Solid State*, 1962, **4**, 953.
- [12] BODE (H. W.), « Network Analysis and Feedback Amplifier Design », D. van Nostrand Inc., N. Y., 1959.
- [13] SAUDER (T.), Communication privée.
- [14] WECKER (C.), CERTIER (M.) et NIKITINE (S.), *J. Physique*, 1971, **32**, 63.
- [15] HENNINGER (Y.), MORLET (G.) et HADNI (A.), *J. Physique*, 1955, **26**, 143.
PLENDL (J. N.), HADNI (A.) et al., *Appl. Optics*, 1966, **5**, 398.
ROTH (D.), Thèse de 3^e Cycle, Strasbourg, 1968.
- [16] HERMAN (F.), *J. Electron.*, 1955, **1**, 103.
- [17] CALLAWAY (J.), *J. Electron.*, 1957, **2**, 330.