

ÉTUDE DES SPECTRES DE RÉFLEXION ET D'ABSORPTION DE CuBr EN PRÉSENCE DE CHAMPS MAGNÉTIQUES INTENSES (*)

par C. WECKER, M. CERTIER et S. NIKITINE,

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

(Reçu le 3 août 1970)

Résumé. — Nous étudions l'effet de champs magnétiques pulsés de très forte intensité (180 kG) sur le spectre de réflexion et sur le spectre d'absorption de polycristaux massifs de CuBr.

La structure fine de la raie d'exciton libre $1s$ ($\nu_{1d}(\Gamma_4) = 23\,946\text{ cm}^{-1}$) de la série diffuse est observée. Les raies d'absorption situées à $23\,912\text{ cm}^{-1}$ et $23\,860\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées à des transitions interdites entre l'état fondamental de symétrie Γ_1 et des niveaux excitoniques de symétrie respective Γ_5 et Γ_3 .

L'effet Zeeman des raies sensibles A ($23\,716\text{ cm}^{-1}$) et B ($23\,733\text{ cm}^{-1}$) est décrit. La raie A pourrait être attribuée à la capture d'un exciton par un centre neutre.

Abstract. — The action of high pulsed magnetic fields on both absorption and reflection spectra of CuBr has been studied.

The fine structure of the $1s$ exciton line of the diffuse series ($\nu_{1d}(\Gamma_4) = 23\,946\text{ cm}^{-1}$) has been observed. The Zeeman effect of the sharp lines at $23\,912\text{ cm}^{-1}$ and $23\,860\text{ cm}^{-1}$ is described. These two lines are respectively ascribed to forbidden transitions to the exciton states of Γ_5 and Γ_3 symmetry.

Some sensitive lines of the absorption spectra, situated on the low energy side of the $1s$ line, are identified. In particular, it is assumed that the line at $23\,716\text{ cm}^{-1}$ is probably due to an exciton bound to a neutral center.

Introduction. — Les raies du spectre excitonique de CuBr ont été classées en deux séries, appelées série fine et série diffuse, par analogie avec les séries de même nom de CuCl. La présence [1, 2, 3] de deux séries s'explique par l'influence du couplage spin-orbite qui décompose au centre de la zone de Brillouin, la bande de valence la plus élevée Γ_{15} en deux bandes Γ_7 et Γ_8 respectivement deux fois et quatre fois dégénérée. La série fine est associée aux transitions entre la bande de valence Γ_7 et la bande de conduction la plus basse Γ_6 , la série diffuse aux transitions entre la bande de valence Γ_8 et la bande de conduction Γ_6 . Contrairement à ce qui se produit pour CuCl, et par suite de l'inversion de la disposition des bandes Γ_7 et Γ_8 , la raie $1s$ de la série diffuse de CuBr a une énergie plus faible que la raie $1s$ de la série fine.

Le but de ce travail est de décrire la structure fine de la raie d'exciton libre $1s$ ($\nu_{1d}(\Gamma_4) = 23\,946\text{ cm}^{-1}$) de la série diffuse et de présenter l'effet Zeeman des raies sensibles A ($23\,716\text{ cm}^{-1}$) et B ($23\,733\text{ cm}^{-1}$).

Expérimentalement, la raie diffuse étant très large, nous avons cherché à mettre en évidence sa décompo-

sition en étudiant le spectre de réflexion. Par contre nous avons dû étudier les raies A et B en absorption par suite de leur très faible intensité.

Conditions expérimentales. — Nous avons utilisé un dispositif [4] à champs magnétiques pulsés. Le champ magnétique est créé par la décharge d'une batterie de condensateur de 9 kJ d'énergie (3 000 V, 2 000 μF) à travers une double bobine de fil de cuivre, convenablement frettée et refroidie. La demi-période des oscillations du champ est de 1 ms. L'intensité maxima du champ est de 180 kG. La source lumineuse est un tube à décharge dans le xénon de 20 J d'énergie. L'éclair a une durée d'environ 10 μs . Il est déclenché lorsque le champ a atteint sa valeur maxima.

La lumière transmise ou réfléchie par l'échantillon est analysée par un spectrographe à réseau Bausch et Lomb dont la dispersion linéaire est de 4 $\text{\AA}/\text{mm}$. Etant donné la faible luminosité du spectrographe, les spectres ont tous été enregistrés sur film polaroid rapide (3 000 ASA).

Les échantillons sont en contact direct avec l'hélium liquide (4,2 °K). Nous avons employé exclusivement de gros polycristaux de plusieurs centaines de microns d'épaisseur. Ils ont été préparés par fusion de zone ; leur pureté est évaluée à 10 ppm.

(*) Communication présentée au X^e Congrès Européen de Spectroscopie Moléculaire, Liège, 29/9, 3/10/1969.

(**) Groupe de Recherche n° 15.

Résultats expérimentaux et interprétation. I. ETUDE DE L'EFFET DU CHAMP MAGNÉTIQUE SUR LE SPECTRE DE RÉFLEXION A LA TEMPÉRATURE DE 4,2° K DE POLYCRISTAUX MASSIFS DE CuBr. — a) *Description.* — La figure 1a montre le spectre de réflexion d'un échantillon massif de CuBr en l'absence de champ magnétique, dans la région de la raie diffuse. L'intensité de la lumière réfléchie présente un maximum RRd (rayon restant) de plusieurs dizaines de cm^{-1} de largeur, auquel se superpose une structure fine de plus faible énergie RR' d (23 907 cm^{-1}).

Ces rayons restants (RRd et RR' d) et les rayons manquants associés (RMd et RM' d) correspondent à deux raies :

— la raie 1 s de la série diffuse (23 946 cm^{-1} , 4 176 Å) ;

— une raie fine située à 23 912 cm^{-1} (4 182 Å).

Ces raies sont toutes deux observables [2] dans le spectre d'absorption de lames minces recristallisées de CuBr, ainsi qu'une raie fine et intense située à 23 860,5 cm^{-1} (4 191 Å).

La figure 1b montre l'effet du champ magnétique. Le rayon restant RR' d (23 907 cm^{-1}) est dédoublé. Les deux composantes, d'égale intensité, sont situées dans un champ magnétique de 116 kG à -4 et à $+3,5$ cm^{-1} de la position primitive du rayon restant.

L'intensité de la lumière réfléchie dans le maximum de la raie 1 s ne présente pas de fluctuation décelable.

Nous avons mesuré la position des composantes

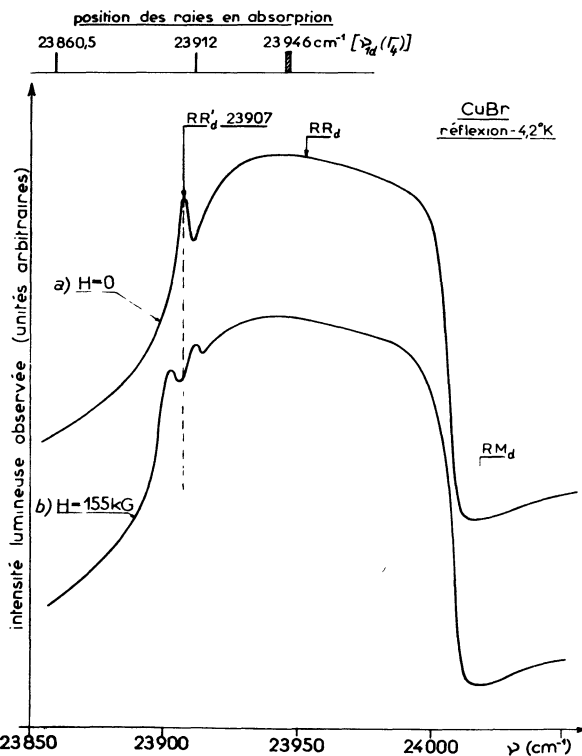


FIG. 1. — Effet d'un champ magnétique sur le spectre de réflexion d'un échantillon massif de CuBr. En haut, est indiquée la position des raies d'absorption observées dans cette région par Nikitine et al. [2]

Zeeman du rayon restant RR' d pour différentes valeurs du champ magnétique (Fig. 2). Les composantes se déplacent linéairement en fonction du champ magnétique aux erreurs de mesure près qui sont de l'ordre de ± 1 cm^{-1} .

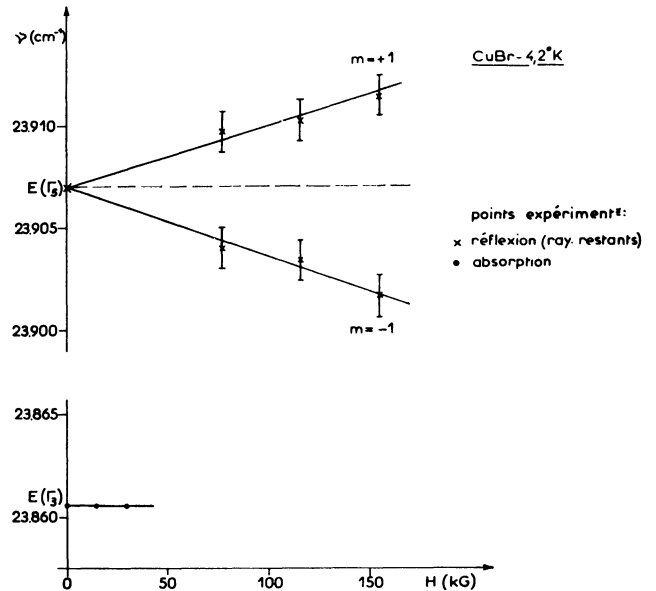


FIG. 2. — Effet Zeeman du niveau excitonique $J = 2$, associé au niveau $J = 1$ de la raie 1 s de la série diffuse. La séparation à champ nul du niveau $J = 2$ en deux niveaux Γ_3 (23 860,5 cm^{-1}) et Γ_5 (23 907 cm^{-1}) est due à l'influence du champ cristallin.

En première approximation, nous pouvons dire que la raie d'absorption à 23 912 cm^{-1} se décompose en un doublet symétrique à champ faible ($H < 150$ kG).

b) *Interprétation.* — L'exciton 1 s de la série diffuse est formé avec un trou Γ_8 ($j = \frac{3}{2}$) et un électron Γ_6 ($j = \frac{1}{2}$). En tenant compte de l'influence du champ cristallin, les niveaux excitoniques sont au nombre de trois :

$$\Gamma_6 \times \Gamma_8 \times \Gamma_1 = \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5.$$

À l'approximation dipolaire électrique, la transition entre l'état fondamental Γ_1 et le niveau trois fois dégénéré Γ_4 , est permise (transition $J = 0 \rightarrow J = 1$, $\Delta J = 1$), alors que les transitions vers les niveaux Γ_3 et Γ_5 , respectivement deux fois et trois fois dégénérés, sont interdites (transition $J = 0 \rightarrow J = 2$, $\Delta J = 2$). Une situation analogue a déjà été étudiée en détail par Nikitine et al. dans le cas de CuCl [5, 6].

Effet du champ magnétique sur les raies excitoniques. — Le champ magnétique ne lève pas la dégénérescence du niveau Γ_3 , étant donné la symétrie du cristal (T_d). Par contre, la dégénérescence du niveau triplet Γ_5 est levée. La probabilité d'observer des transitions dipolaires électriques vers les sous-niveaux Zeeman dépend de l'orientation du cristal par rapport à la direction du champ magnétique.

À l'aide de nos résultats, nous pouvons identifier

les raies fines observées dans le pied de la raie diffuse à $23\,912\text{ cm}^{-1}$ ($4\,182\text{ Å}$) et à $23\,860,5\text{ cm}^{-1}$ ($4\,191\text{ Å}$).

La raie située à $23\,912\text{ cm}^{-1}$ correspond à une transition vers un niveau excitonique trois fois dégénéré, la composante centrale du triplet étant inobservable pour cette orientation (Fig. 2).

La raie est donc due à une transition interdite $\Delta J = 2$ entre l'état fondamental de symétrie Γ_1 ($J = 0$) et le niveau Γ_5 ($J = 2$). Notons que cette identification a été proposée récemment par Goto et Ueta [7] (raie Z_f). Toutefois, leurs expériences ne leur permettaient pas de distinguer le niveau Γ_3 du niveau Γ_5 .

Le comportement magnétique de la raie située à $23\,860,5\text{ cm}^{-1}$ ($4\,191\text{ Å}$) a été observé il y a plusieurs années par Lewonczuk et Merle [8]. Il est cohérent avec l'hypothèse d'une transition excitonique interdite entre l'état fondamental Γ_1 ($J = 0$) et le niveau Γ_3 ($J = 3$). En effet, un champ magnétique de 33 kG est sans action sur cette raie, qui n'est ni décomposée, ni déplacée.

Détermination des facteurs de Landé de l'électron Γ_6 et du trou Γ_8 . — La structure de bandes de CuBr étant connue [3] ainsi que les valeurs des masses de l'électron et du trou [9], Khan et l'un d'entre nous (Certier) ont calculé le facteur de Landé de l'électron Γ_6 à l'aide de la théorie de Roth [10]. Ils ont ainsi trouvé :

$$g_e(\Gamma_6) = + 1,85 .$$

Nous en avons déduit le facteur de Landé du trou Γ_8 à partir de la séparation ΔE entre les composantes Zeeman extrêmes :

$$\Delta E = \frac{1}{2}(3 g_t + g_e) \mu_0 H$$

$(\mu_0 = 4,65 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{G}^{-1})$

soit :

$$g_t(\Gamma_8) = - 0,30 .$$

II. ÉTUDE DE L'EFFET DU CHAMP MAGNÉTIQUE SUR LES RAIES A ($23\,716\text{ cm}^{-1}$) ET B ($23\,733\text{ cm}^{-1}$) DU SPECTRE D'ABSORPTION A LA TEMPÉRATURE DE $4,2\text{ °K}$ DE POLYCRISTAUX ÉPAIS DE CuBr — a) *Description.* — Le spectre d'absorption de cristaux épais de CuBr ne semble pas encore avoir été étudié. Son étude est cependant indispensable pour interpréter le spectre d'émission qui, lui, a été l'objet de nombreuses recherches, tant de la part de Goto et Ueta [11] que de celle du Groupe de Strasbourg [12] [13].

Le premier schéma de la figure 3 représente l'absorption, à la température de $4,2\text{ °K}$, d'un polycristal de CuBr, de $300\text{ }\mu$ d'épaisseur. L'absorption se compose de deux raies fines et relativement intenses, situées à $23\,716\text{ cm}^{-1}$ (raie A) et à $23\,733\text{ cm}^{-1}$ (raie B). Elles précèdent la naissance d'un bord d'absorption continu situé aux environs de $23\,744\text{ cm}^{-1}$. Entre les raies A et B, se trouve une raie très faible à $23\,752\text{ cm}^{-1}$.

Un champ magnétique décompose toutes ces raies (Fig. 3 et 4).

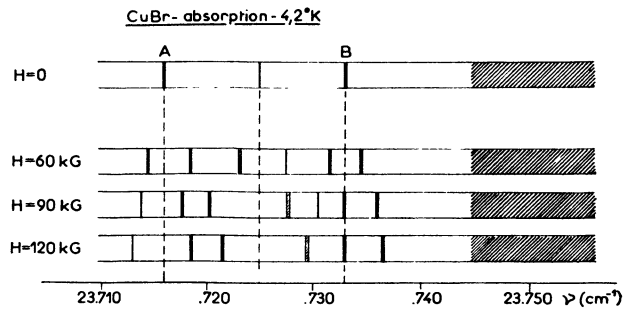


FIG. 3. — Schéma représentant le spectre d'absorption d'un cristal épais ($300\text{ }\mu$) de CuBr en présence de champs magnétiques de différentes intensités. On distingue plusieurs sortes de raies : les raies intenses et fines (trait gras), les raies de faible intensité mais fines (trait léger) et les raies dont l'intensité est faible et dont la largeur est grande (deux traits verticaux délimitant une zone hachurée).

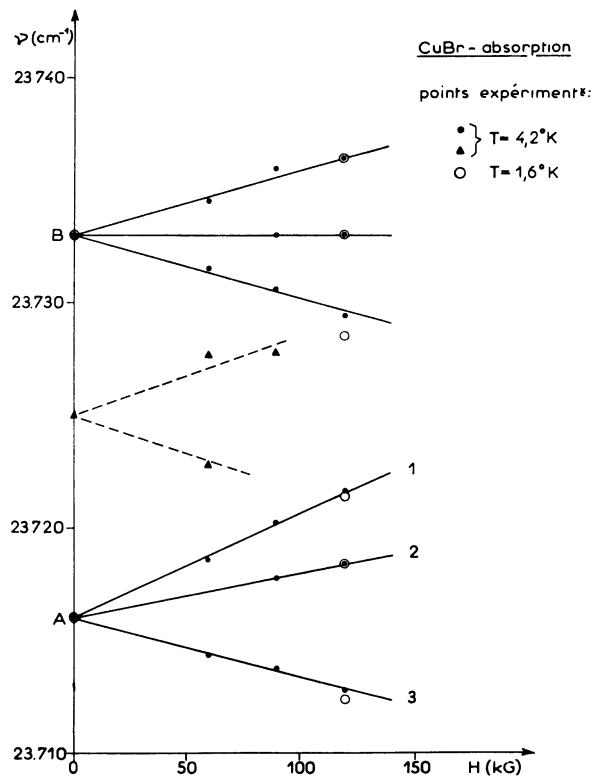


FIG. 4. — Étude du déplacement des composantes Zeeman des raies sensibles A ($23\,716\text{ cm}^{-1}$) et B ($23\,733\text{ cm}^{-1}$).

Raie A ($23\,716\text{ cm}^{-1}$).

On observe successivement :

- A 60 kG : un doublet de raies fines et intenses ;
 - A 90 kG : un triplet comprenant les raies fines et intenses 1 et 2 et une raie 3 de plus faible intensité ;
 - A 120 kG : un triplet analogue au précédent.
- Les positions des trois composantes sont les suivantes :

- 1 : $23\,721,5\text{ cm}^{-1}$
- 2 : $23\,718,5\text{ cm}^{-1}$
- 3 : $23\,713\text{ cm}^{-1}$.

Raie située à 23 725 cm⁻¹. — L'intensité de cette raie est très faible. On observe toutefois, à 60 kG, un doublet symétrique.

Raie B (23 733 cm⁻¹).

On observe successivement :

— A 60 kG : un doublet composé de raies fines et intenses, situées de part et d'autre de la position de la raie à champ nul.

— A 90 kG : un triplet. L'intensité de la composante centrale est très faible. L'intensité des composantes latérales est très différente : l'une est faible (raie à 23 730,5 cm⁻¹) ; l'autre est intense (raie à 23 736,5 cm⁻¹).

— A 120 kG : un triplet dont l'aspect est celui du triplet précédent. Les composantes sont situées respectivement à 23 729,5 ; 23 733 et 23 736,3 cm⁻¹.

La figure 4 montre le déplacement des composantes Zeeman des raies A et B, en fonction de l'intensité du champ magnétique. On remarque que les effets Zeeman de ces raies sont linéaires.

b) *Tentative d'interprétation.* — Les raies A et B peuvent s'inverser. Elles apparaissent à la même position qu'en absorption dans le spectre de luminescence. En particulier, les raies A et B ont toutes deux été observées par Mysyrowicz et al. [12] alors que Goto et Ueta [7, 11] ont seulement signalé l'existence de la raie B, ce qui s'explique peut-être par la différence de qualité des échantillons utilisés.

Nos expériences sur ces raies sont encore inachevées ; néanmoins, nous pouvons proposer une tentative d'explication de la raie A et discuter celle de la raie B, en raison d'une certaine analogie entre les spectres de CuCl et CuBr.

Raie A : Les composantes Zeeman de cette raie se déplacent linéairement en fonction de l'intensité du champ magnétique. Leur disposition et la variation de leur intensité suggèrent l'existence d'un quadruplet. Un effet de thermalisation explique l'absence de la 4^e composante. Supposons que l'écart entre les deux sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental dans un

champ $H = 120$ kG soit de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique à 4,2 °K. Il en résulterait une différence de population entre les sous-niveaux Zeeman et une inégalité dans les intensités des quatre composantes observées en absorption.

Toutes ces circonstances nous suggèrent que la raie A pourrait être due à la capture d'un exciton par un centre neutre. Du fait de la faible dégénérescence observée par la raie A, on peut penser que l'exciton intervenant dans la formation du complexe est un exciton de la série fine, plutôt qu'un exciton de la série diffuse, ce qui est malgré tout peu probable, compte tenu de l'énergie de liaison du complexe.

Une telle situation a été étudiée par exemple dans CuCl [14, 15].

Raie B : Goto et Ueta [7] ont interprété la raie B du spectre d'émission de CuBr à partir de la destruction de l'exciton $J = 2$ (raie Z_f) avec émission d'un phonon optique longitudinal de 140 cm⁻¹ d'énergie.

La décomposition Zeeman de la raie B est semblable à celle de la raie $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_5$, ce qui semble confirmer l'hypothèse avancée par le Groupe Japonais. Néanmoins, des expériences complémentaires sont nécessaires avant de se prononcer définitivement, car nous ne connaissons pas la polarisation des différentes composantes, ni la variation de leur intensité en fonction de la température. En outre, il serait nécessaire de compléter l'étude de ces raies par l'effet Zeeman en émission.

Conclusion. — Notre étude facilite la compréhension du spectre excitonique de CuBr. Elle n'est encore qu'une ébauche. Nous apportons cependant d'ores et déjà plusieurs résultats importants.

Remerciements. — Les auteurs remercient le Dr A. Khan pour de nombreuses et fructueuses discussions sur la théorie de l'effet Zeeman de la raie 1 s ; ils remercient également M. Lewonczuk qui leur a aimablement communiqué le résultat de certaines de ses expériences avant leur publication, ainsi que le service de Cristallogénèse du laboratoire, pour la préparation et l'étude de la pureté des cristaux utilisés.

Bibliographie

- [1] CARDONA (M.), *Phys. Rev.*, 1963, **129**, 69.
- [2] NIKITINE (S.), LEWONCZUK (S.), RINGEISSEN (J.) et SONG (K. S.), *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1966, **262**, 1506.
- [3] SONG (K. S.), *J. Physique*, 1967, **28**, 195. *J. Phys. Chem. Solids*, 1967, **28**, 2003.
- [4] CERTIER (M.), MERLE (J. C.), NIKITINE (S.) et WECKER (C.), *J. Physique*, 1967, **28**, C3-92.
- [5] NIKITINE (S.), RINGEISSEN (J.) et SENNET (C.), Proc. Intern. Conf. of Semiconductors, Paris, Dunod Editeur, 1964, p. 279.
- [6] NIKITINE (S.), CERTIER (M.), RINGEISSEN (J.) et MERLE (J. C.), *J. Physique*, 1966, **27**, C2-104.
- [7] GOTO (T.), TAKAHASHI (T.) et UETA (M.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1968, **24**, 314.
- [8] LEWONCZUK (S.) et MERLE (J. C.), Communication privée.
- [9] RINGEISSEN (J.), Communication privée.
- [10] ROTH (L. M.), *Phys. Rev.*, 1960, **118**, 1534.
- [11] GOTO (T.) et UETA (M.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1967, **22**, 488.
- [12] MYSYROWICZ (A.), HEIMBURGER (R.), GRUN (J. B.) et NIKITINE (S.), *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 1966, **263**, 1116.
- [13] LEWONCZUK (S.) (à paraître).
- [14] KHAN (M. A.), *J. Phys. Chem. Solids* (à paraître).
- [15] CERTIER (M.), WECKER (C.) et NIKITINE (S.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1969, **30**, 2135. CERTIER (M.), Thèse d'Etat, Strasbourg, 1969.