SPECTRES D'ABSORPTION ET DE RÉFLEXION DE LAMES DE CuCl à 4°K

par

R. REISS

Résumé

Les spectres d'absorption de CuCl à 4°K présentent au voisinage de l'absorption fondamentale un ensemble de raies pouvant être groupées en deux séries excitoniques : la série de raies fines et la série de raies diffuses. Elles sont attribuées à des transitions de première classe conformément à la théorie d'Elliott. Les spectres de réflexion présentent des phénomènes de réflexion sélective. Un dédoublement des maxima de réflexion a été observé dans le cas des lames épaisses.

Introduction

Les spectres d'absorption de CuCl avaient été étudiés en 1929 à la température ordinaire par Fesefeldt et Gyulai (1) qui avaient observé une bande d'absorption vers 3720 Å. A 77°K deux raies intenses (3849 et 3765 Å) avaient été obtenues à Strasbourg en 1956 (2) à l'aide d'échantillons préparés par fusion. Des lames préparées par évaporation sous vide ont également permis de retrouver ces deux raies, appelées « raies ultimes » car elles subsistent seules dans le spectre d'absorption à 77°K de lames très minces lorsqu'aucun fond continu d'absorption n'est plus observable photographiquement (3 et 4). Ces résultats ont été confirmés par Coelho (5), qui a observé également ces deux raies à 88°K, avec toutefois un déplacement de 20 Å vers les courtes longueurs d'onde.

Les spectres de réflexion de CuCl à 77°K avaient été étudiés à l'aide de lames obtenues par fusion (2) et par évaporation sous vide (3, 4 et 6). Des maxima de réflexion (analogues aux « rayons restants » de la spectroscopie infrarouge) avaient été obtenus ; leur

longueur d'onde coïncide à 1 Å près avec celle des « raies ultimes » d'absorption. Ils sont suivis d'un défaut de lumière réfléchie appelé bande de « rayons manquants » et de plus courte longueur d'onde. Ces phénomènes sont à attribuer à la dispersion anormale et les relations tirées de la théorie de Drude conviennent assez bien pour les représenter. Des phénomènes de réflexion sélective analogues ont également été observés dans le cas de CuI et CuBr (2, 3, 4 ou 6), Hg I_2 (7), AgI et PbI_2 (8). D'autre part, les lames de CuCl obtenues par évaporation sous vide présentaient un spectre cannelé permettant de tracer une courbe de dispersion expérimentale à 77° K.

Résultats expérimentaux

L'étude des spectres d'absorption et de réflexion de CuCl à 4,2° K a été reprise à l'aide de lames préparées par évaporation sous vide et de diverses épaisseurs. Le produit utilisé était de fabrication Merck (Darmstatt) et de la qualité la plus pure. Les lames obtenues étaient des couches lenticulaires plan-convexes sur support de silice, permettant l'évaluation de leur épaisseur maximale par interférométrie (3).

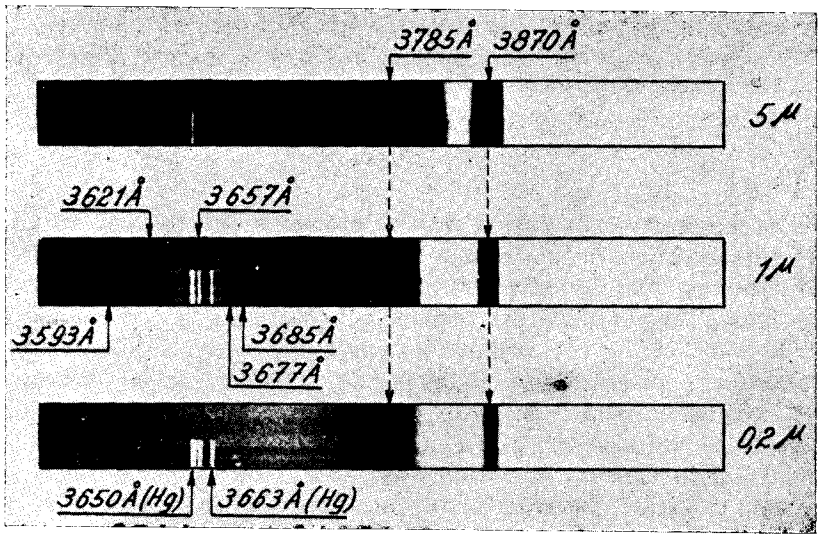

Figure 1. — Spectres d'absorption de lames de CuCl de diverses épaisseurs, à 4° k.

La figure 1 montre les spectres d'absorption de lames de diverses épaisseurs, obtenus dans le proche ultraviolet. Le spectre corres-

pondant à une lame d'une épaisseur de l'ordre de 0,2 micron se compose des deux « raies ultimes » (3870 et 3785 Å), de 4 et 13 Å environ de largeur respective. Ces raies subissent donc un déplacement d'une vingtaine d'Å vers les grandes longueurs d'onde quand on passe de 77° K à 4,2° K. Ce fait est assez remarquable car le plus souvent les raies d'absorption des solides se déplacent vers les courtes longueurs d'onde quand la température décroît (cas de Cu_2O par exemple (9)). Le spectre de lames d'une épaisseur de l'ordre du micron présente, outre les deux mêmes raies passablement élargies, un ensemble de 5 raies de plus faible intensité. Les deux premières de cet ensemble forment un doublet de raies fines (3685 et 3677 Å), la troisième (3657 Å) est plus large et pourrait être un ensemble de raies non résolues, les deux dernières ont environ 12 Å de large et se superposent à un fond continu d'absorption débutant vers 3630 Å. Le spectre de lames plus épaisses (5 microns) ne permet plus d'observer que la raie 3870 Å très élargie tandis que toutes les autres sont noyées dans un fond continu d'absorption.

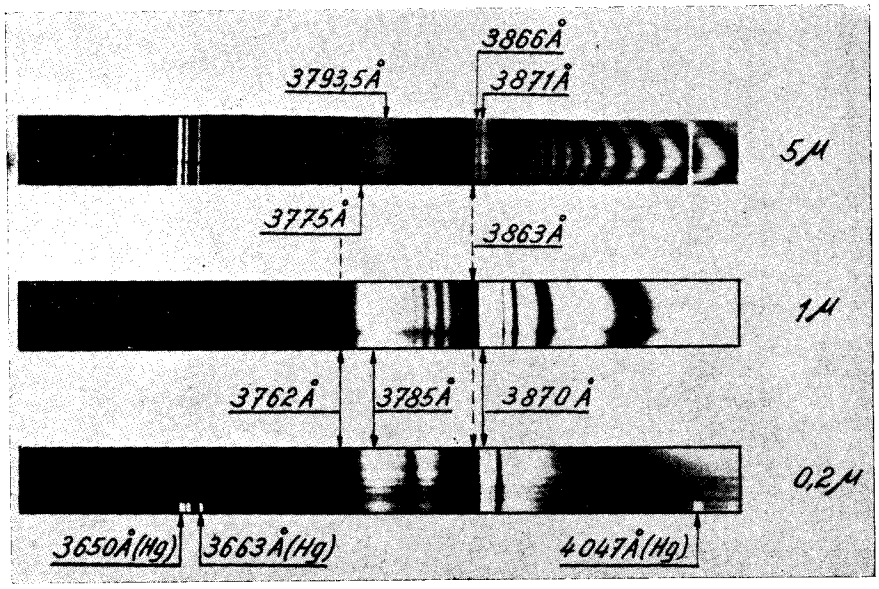

Figure 2. — Spectres de réflexion de lames de CuCl de diverses épaisseurs, à 4° k.

La figure 2 représente les spectres de réflexion obtenus à l'aide des mêmes lames. Pour les lames de 0,2 et 1 micron d'épaisseur, on observe des « rayons restants » de longueur d'onde correspondant à celle des raies d'absorption intenses (3870 et 3785 Å), suivis de

« rayons manquants » de plus courte longueur d'onde (3683 et 3762 Å). Des franges d'interférences dont la courbure est due à la forme des échantillons sont également visibles sur les photographies dans les régions spectrales de transparence des lames. Ces franges deviennent plus nombreuses à mesure que l'épaisseur de l'échantillon croît. Pour une lame de 5 microns elles ne sont plus observables que pour des longueurs d'onde supérieures à 3880 Å. Les lames de cette dernière épaisseur présentent en outre un dédoublement des « rayons restants », qui forment les deux doublets 3871-3866 Å d'une part et 3793,5-3775 Å d'autre part.

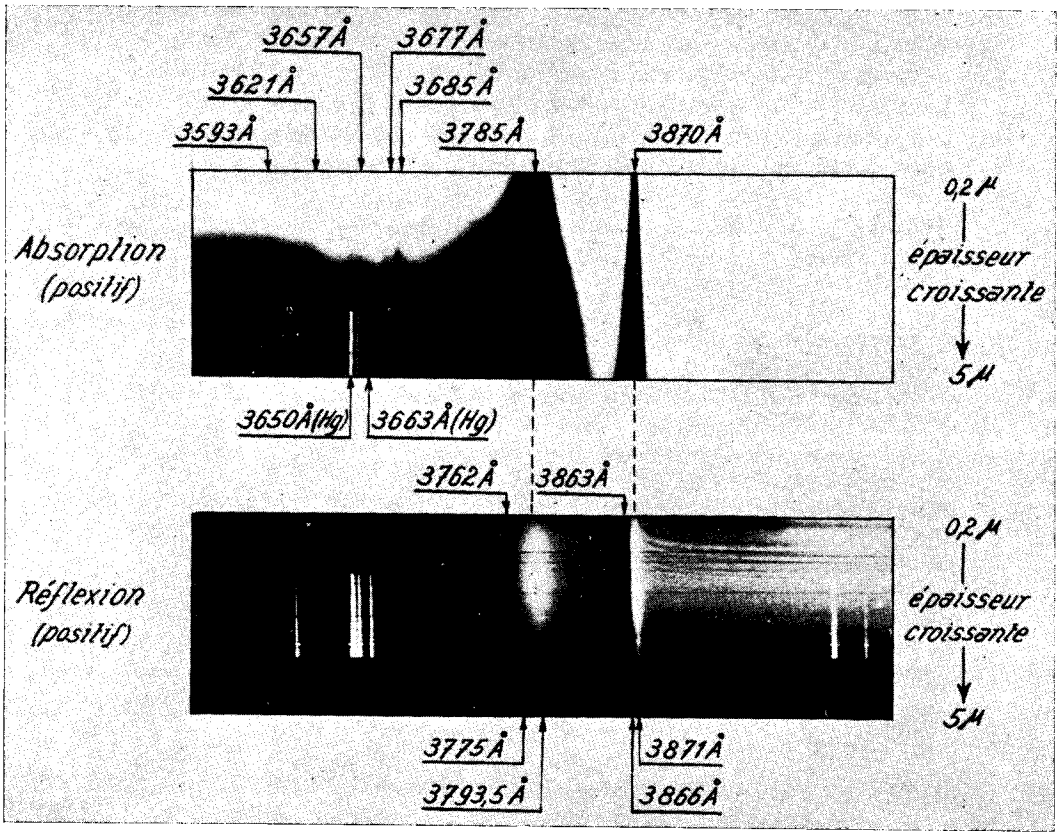

Figure 3. — Spectres d'absorption et de réflexion d'une lame lenticulaire de CuCl, à 4° k.

La figure 3 montre les spectres d'absorption et de réflexion d'une lame lenticulaire d'environ 5 microns d'épaisseur maximale. Les photographies ont été prises à partir de l'épaisseur maximale jusque

vers le bord mince de la couche. Les 5 raies fines obtenues avec des échantillons d'une épaisseur de l'ordre du micron, sont visibles sur la photographie du spectre d'absorption dans la région correspondant à des épaisseurs intermédiaires. Cette photographie donne également une idée de la forme approximative des raies. La photographie du spectre réfléchi montre comment se forme le dédoublement des « rayons restants » lorsque l'épaisseur de la lame augmente.

Tentative d'interprétation

La forme et l'intensité respectives des raies d'absorption 3870 et 3685 Å permettent de suggérer de les attribuer à la formation d'un spectre excitonique de première classe, conformément à la théorie d'Elliott (10 et 11). Ces deux raies peuvent correspondre aux nombres quantiques $n = 1$ et $n = 2$ d'une série de raies fines répondant à la formule :

$$\nu_n = 27560 - \frac{1720}{n^2} \text{ cm}^{-1}$$

ou ν_n est le nombre d'onde de la raie d'ordre n. Les raies d'ordre égal ou supérieur à $n = 3$ se placeraient au voisinage de la raie observée 3657Å tandis que la limite calculée de la série (3629 Å) correspond au début du fond continu observé expérimentalement.

Les raies 3785, 3621 et 3593 Å se classent en une série de raies diffuses excitoniques, également de première classe et correspondant aux nombres quantiques $n = 1$, $n = 2$ et $n = 3$ dans la relation

$$\nu_n = 28016 - \frac{1600}{n^2} \text{ cm}^{-1}$$

La limite de cette nouvelle série correspond au début d'un palier d'absorption également observé (3569 Å).

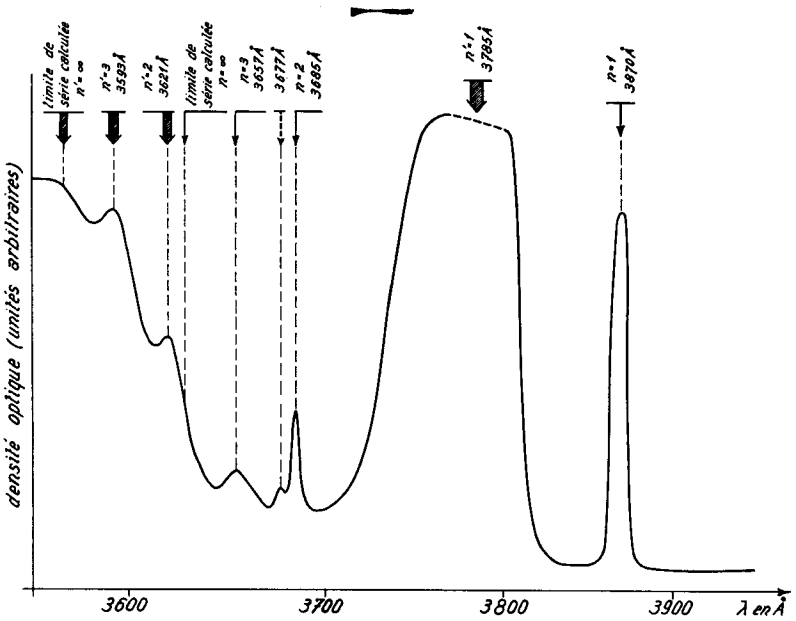

Figure 4. — Courbe densitométrique du spectre d'absorption à 4° k d'une lame de CuCl de 1 micron d'épaisseur.

La figure 4 montre la courbe densitométrique du spectre d'absorption d'une lame de 1 micron d'épaisseur. Les flèches fines indiquent les raies de la série de raies fines, et les flèches larges celles de la série de raies diffuses. La raie 3677 Å n'a pu être classée et pourrait être due à une structure fine du niveau n = 2 de la série de raies fines. Le dédoublement des « rayons restants » observé dans le cas des lames épaisses semble indiquer par ailleurs que les raies intenses d'ordre n = 1 de chacune des deux séries peuvent elles-mêmes être constituées de doublets non résolus. Des expériences récentes (12) ont montré que l'introduction de tensions dans un cristal pouvait provoquer l'apparition de raies faibles entre les raies d'une série excitonique. L'existence de tensions internes permet en effet de prévoir théoriquement la levée d'interdiction de certaines transitions. Les dédoublements observés dans le cas de CuCl pourraient également trouver leur origine dans l'existence de tensions internes dans les microcristaux des plages polycristallines.

La séparation des états $P_{3/2}$ et $P_{1/2}$ de l'atome libre de Cl est de 0,11 eV. Or la séparation des raies n = 1 de chacune des deux séries est de 0,072 eV. La différence entre les limites calculées des deux séries est de l'ordre de 0,057 eV. Comme dans un cristal fortement covalent cette différence doit être notablement plus faible que dans le cas de l'atome libre, les valeurs expérimentales obtenues

montrent que l'écartement entre les deux séries excitoniques peut correspondre à l'écartement entre les états $P_{3/2}$ et $P_{1/2}$ de Cl dans CuCl.

La constante diélectrique statique de CuCl est fortement variable en fonction de la température (13). Elle est probablement assez voisine de la constante diélectrique optique aux basses températures dans la région spectrale des raies excitoniques. Il n'y a donc pas lieu d'utiliser les formules de Haken (11 et 14) relatives aux polarons. On peut adopter une valeur de la constante diélectrique de l'ordre de 5, en accord avec les résultats de Euckner et Büchner (13) ainsi qu'avec les courbes de dispersion à basse température (3, 4 ou 6). On obtient alors à partir des constantes de Rydberg excitoniques 1720 et 1600 cm^{-1} tirées des formules donnant les nombres d'onde des raies successives des deux séries, les valeurs du rapport de la masse réduite de l'exciton à la masse de l'électron :

$$\mu/m \simeq 0{,}39 \text{ et } 0{,}37$$

pour les séries de raies fines et diffuses respectivement. On peut en tirer l'ordre de grandeur du rayon des diverses orbitales excitoniques d'après le modèle de Bohr. On obtient pour la première orbitale un rayon de 6,8 Å et de 7,3 Å correspondant à la première raie de la série de raies fines et diffuses respectivement. La maille élémentaire du réseau cristallin comprend 4 ions de chaque sorte ; son paramètre est $a = 5{,}40$ Å. La première orbitale excitonique n'envelopperait donc pas tout à fait un ensemble de 8 mailles élémentaires.

L'étude des cannelures que présentent les spectres de réflexion permet de tracer une courbe de dispersion expérimentale de CuCl aux basses températures. On peut en déduire une valeur de l'intensité d'oscillateur pour la raie $n = 1$ de chacune des deux séries (15). Ces valeurs sont de l'ordre de $f = 0{,}006$ (1re raie fine) et $f = 0{,}014$ (1re raie diffuse). D'autre part, le calcul des probabilités de transitions excitoniques permet de prévoir théoriquement les valeurs de ces intensités d'oscillateur (16). L'accord entre les résultats expérimentaux et le résultat des calculs théoriques est meilleur que ne permet de le prévoir l'approximation des calculs.

Il en résulte que l'interprétation excitonique des raies d'absorption de CuCl observées à 4,2° K paraît en très bon accord avec toutes les considérations théoriques. Ce spectre constitue donc un nouvel exemple de série excitonique de première classe.

Je remercie M. Nikitine, professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, pour la discussion et les suggestions relatives à l'interprétation théorique des résultats expérimentaux obtenus.

RÉFÉRENCES

(1) H. FESEFELDT et Z. GYULAI, *Nahr Ges Wiss Gött*, p. 226 (1929).

(2) S. NIKITINE et R. REISS, *C. R. Ac. Sc.*, 242, p. 1003 (1956).

(3) R. REISS, *Rev. Univ. Mines* (Belg.), *XV*, p. 514 (1959).

(4) R. REISS, *Cahiers de Phys.*, 13, 104, p. 129 (1959).

(5) R. COELHO, *Techn. Rep.*, 143, *Mass. Inst. Techn.* (1959).

(6) S. NIKITINE et R. REISS., *J. Phys. Chem. Sol.*, 16, 3-4, p. 237 (1960).

(7) S. NIKITINE et M. SIESKIND, *J. Chim. Phys.*, p. 837 (1958).

(8) G. PERNY, thèse Strasbourg, 1958.

(9) S. NIKITINE, M. SIESKIND et G. PERNY, *C. R. Ac. Sc.*, 238, p. 1987 (1954).

(10) J. ELLIOTT, *Phys. Rev.*, 108, p. 1384 (1957).

(11) S. NIKITINE, *J. Chim. Phys.*, p. 621 (1958).

(12) S. NIKITINE, J.-B. GRUN et M. SIESKIND, « Coll. Intern. Spectrosc », Bologne (sept. 1959).

(13) A. EUCKNER et A. BUCHNER, *Z. Phys. Chem.*, *B* 27, p. 321 (1934).

(14) H. HAKEN, *J. Phys. Rad.*, 17, 826 (1956).

(15) Pour le principe de la méthode, voir 3, 4 ou 6.

(16) S. NIKITINE, R. REISS et collab., *Proc. Intern. Conférence on semiconductor physics*, Prague 1960, p. 438.