



National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Canadian Theses Service

Service des thèses canadiennes

Ottawa, Canada
K1A 0N4

NOTICE

The quality of this microform is heavily dependent upon the quality of the original thesis submitted for microfilming. Every effort has been made to ensure the highest quality of reproduction possible.

If pages are missing, contact the university which granted the degree.

Some pages may have indistinct print especially if the original pages were typed with a poor typewriter ribbon or if the university sent us an inferior photocopy.

Previously copyrighted materials (journal articles, published tests, etc.) are not filmed.

Reproduction in full or in part of this microform is governed by the Canadian Copyright Act, R.S.C. 1970, c. C-30.

AVIS

La qualité de cette microforme dépend grandement de la qualité de la thèse soumise au microfilmage. Nous avons tout fait pour assurer une qualité supérieure de reproduction.

S'il manque des pages, veuillez communiquer avec l'université qui a conféré le grade.

La qualité d'impression de certaines pages peut laisser à désirer, surtout si les pages originales ont été dactylographiées à l'aide d'un ruban usé ou si l'université nous a fait parvenir une photocopie de qualité inférieure.

Les documents qui font déjà l'objet d'un droit d'auteur (articles de revue, tests publiés, etc.) ne sont pas microfilmés.

La reproduction, même partielle, de cette microforme est soumise à la Loi canadienne sur le droit d'auteur, SRC 1970, c. C-30.

**ESSAI D'OBSERVATION PAR DOUBLE RESONANCE DE LA
STRUCTURE FINE DANS LE Cu_2O**

par

Louis-Guy Dicaire

Thèse soumise à l'école des
études supérieures en
vue de l'obtention de la
Maîtrise de Physique

Département de Physique
Faculté des sciences
Université d'Ottawa
Ottawa, Canada

© Louis-Guy Dicaire, Ottawa, Canada, 1988.

Permission has been granted to the National Library of Canada to microfilm this thesis and to lend or sell copies of the film.

The author (copyright owner) has reserved other publication rights, and neither the thesis nor extensive extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her written permission.

L'autorisation a été accordée à la Bibliothèque nationale du Canada de microfilmer cette thèse et de prêter ou de vendre des exemplaires du film.

L'auteur (titulaire du droit d'auteur) se réserve les autres droits de publication; ni la thèse ni de longs extraits de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation écrite.

ISBN 0-315-46754-1

7



UNIVERSITÉ D'OTTAWA
UNIVERSITY OF OTTAWA

SOMMAIRE

On essaie d'observer par double résonance la structure fine excitonique dans l'oxide cuivreux. Des cellules photovoltaïques de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ et des cristaux polycristallins sont utilisé à basse intensité lumineuse pour l'étude des niveaux d'énergie en fonction de la température. Dans les expériences de double résonance, un laser à colorant est utilisé comme source pompe et un laser CO_2 comme source sonde. Différentes épaisseurs et qualités de cristaux polycristallins de Cu_2O sont étudiés pour ces expériences. Une étude des facteurs pouvant influencer l'observation de cette structure fine est faite pour expliquer les résultats obtenus.

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier mon superviseur, Dr. Pierre Bernard. Son aide considérable fut un facteur important dans l'accomplissement de cette thèse. J'ai aussi beaucoup apprécié la patience et la gentillesse démontrés par les professeurs au cours des années. J'aimerais en profiter pour remercier Mike Jackson et les secrétaires, de même que les techniciens qui m'ont aidé lors de mes études supérieures.

Mais surtout, je dis merci à mes parents pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.

TABLE DES MATIERES

	page
SOMMAIRE	2
REMERCIEMENTS	3
TABLE DES MATIERES	4
LISTE DES DIAGRAMMES	6
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	8
CHAPITRE 2 THEORIE SUR LES EXCITONS	
2.1 Introduction	11
2.2 Introduction aux excitons.	11
2.2.1 Niveaux d'énergie	11
2.3 Approximations aux fonctions des excitons	16
2.3.2 Calcul de la force d'oscillateur	18
2.3.3 Règles de sélection	19
2.4 Coefficients d'absorption.	20
2.5 Constantes diélectriques	21
2.6 Position des raies spectrales ($1s \rightarrow np$) en fonction de la température	23
CHAPITRE 3 L'OXIDE CUIVREUX	
3.1 Introduction	27
3.2 Spectres excitoniques dans le Cu_2O	28
3.3 Valeurs numériques pour le coefficient d'absorption	32
3.4 Autres paramètres expérimentaux.	40
3.5 Echantillons	56
3.5.1 Cellules photovoltaïques.	57
3.5.2 Polycristaux de Cu_2O	59
CHAPITRE 4 MONTAGES EXPERIMENTAUX	
4.1 Introduction	60
4.2 Instruments	60
4.2.1 Source de pompage	60
4.2.2 Autres sources	61
4.2.3 Source infrarouge	62
4.2.4 Cryostat	69
4.2.5 Spectromètre infrarouge	71

4.2.6	Detecteurs infrarouge.	74
4.3	Montages expérimentaux	78
4.3.1	Mesures des niveaux d'énergies en fonction de la température	78
4.3.2	Essai d'observation des transitions is-->np premier montage	80
4.3.3	Essai d'observation des transitions is-->np deuxième montage	84
CHAPITRE 5 RESULTATS EXPERIMENTAUX		
5.1	Introduction	85
5.2	Observation des raies excitoniques dans le Cu ₂ O par transmission et effet photovoltaïque	85
5.3	Position des raies spectrales (is-->np) en fonction de la température	90
5.4	transitions is --> np	98
CHAPITRE 6		
6.1	CONCLUSION	105
APPENDICE 1		107
REFERENCES		112

LISTE DES FIGURES

figure	page
2.1 Niveaux d'énergie des excitons	13
2.2 Variation de E_g et E_{is} en fonction de la température pour le GaAs	25
3.1 Structure des raies du Cu_2O	29
3.2 Série Lyman excitonique (série jaune)	33
3.3 Transitions $is \rightarrow np$	34
3.4 Résultats des transitions is , $2p$ $3p$ donnée dans la littérature.	35
3.5 Transitions $is \rightarrow np$ (série jaune).	37
3.6 Absorption en fonction de l'énergie superposés aux domaines d'émission du laser CO_2	38
3.7 Absorption en fonction de la puissance de la source de la pompe.	39
3.8 Transmission en fonction de l'énergie	42
3.9 Transmission en fonction de l'énergie	43
3.10a) Spectre d'émission du laser CO_2 en fonction de la fréquence	44
3.10b) Spectre d'émission du laser CO_2 au travers d'un échantillon de Cu_2O	44
3.11 Modes de vibrations fondamentaux dans le Cu_2O	45
3.12 Intensité en fonction de la distance. Coupe transversale de la source sonde focalisée.	48
3.13 Intensité en fonction de la distance. Coupe transversale de la source de pompage focalisée	49
3.14 Modèle à trois niveaux pour expliquer la variation de population des niveaux is -para, is -ortho et $2p$	52
3.15 Effet de la température sur la population du niveau is	54
3.16 Effet de la température sur la différence de population entre les niveaux is et $2p$	55
3.17 Echantillon photovoltaïque de Cu_2O	58
4.1 Raies d'émission du laser CO_2 en fonction de la longueur d'onde	63
4.1a) Stabilisation du signal de sortie du laser CO_2	66
4.2 Gain du laser CO_2 en fonction, de la largeur de la cavité optique	67
4.3 Système laser CO_2	68
4.4 Transmission du signal infrarouge sans fenêtre de ZnSe	70
4.5 Transmission du signal infrarouge avec fenêtre de ZnSe	70
4.6 Cryostat CF204	72
4.7 Système de refroidissement pour le cryostat	73

4.8	Réponse relative du détecteur pyroélectrique en fonction de la longueur d'onde	75
4.9	Intensité du laser HeNe en fonction du voltage développé par le pyroélectrique	77
4.10	Niveaux d'énergie en fonction de la température Premier montage expérimental	79
4.11	Deuxième montage expérimental (is --> np)	81
4.12	Troisième montage expérimental (is --> np)	84
5.1	Transmission dans le Cu_2O	87
5.2	Transmission du Cu_2O en fonction de la longueur d'onde	88
5.3	Transmission du Cu_2O en fonction de la longueur d'onde démontrant la raie is	89
5.4	Observation des raies excitoniques 2p et 3p avec une cellule photovoltaïque	91
5.5	Position de la raie n = is en fonction de la température.	92
5.6	Position de la raie n = 2p en fonction de la température.	94
5.6.1	Position de la raie 3p en fonction de la température.	95
5.7	Variation de l'énergie de transition is --> 2p en fonction de la température.	96
5.8	Variation de l'énergie de transition is --> 3p en fonction de la température.	97
5.9	Calcul du rapport signal sur bruit pour le détecteur pyroélectrique	99
5.10	Dépendance de la demi-largeur pour la raie is dans le Cu_2O en fonction de la température	102
5.11	Profil de la raie is à différentes températures	103

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

L'oxide cuivreux ou cuprite a été étudié depuis plus de trente ans, principalement à cause de sa structure excitonique observée près de la bande d'absorption fondamentale. Dans le Cu_2O , un photon avec une énergie moindre que E_g (différence d'énergie entre la bande de valence supérieure et la bande de conduction inférieure) peut être absorbé et ainsi créer une paire électron-trou que l'on appelle un exciton.

Par analogie avec l'atome d'hydrogène, on décrit l'énergie de l'exciton par deux nombres quantiques, n et l , représentant le niveau électronique et le moment angulaire respectivement. Les transitions de la bande de valence vers certains de ces niveaux sont permises par les règles de sélection dipolaire, tandis que d'autres ne le sont pas.

Un type différent de transitions peut également être observé dans l'oxide cuivreux. Si l'on crée, des excitons dans un certain état (ex: niveau $1s$) on peut ensuite, forcer ces excitons à faire une transition à un état d'énergie supérieur (ex: niveau $2p$). Ce type de transitions est dipolaire électrique permis, ce qui permet d'espérer de forts coefficients d'absorption aux longueurs d'ondes appropriées.

En plus d'obtenir des renseignements sur un nouveau type de transitions, il y a aussi d'autres informations intéressantes qui pourraient découler de l'étude de ces transitions:

- Observation d'un effet stark entre deux différents niveaux excitoniques [1].
- Possibilité d'observer et de mesurer la fréquence de nutation optique [2]. L'effet de nutation optique est du à l'interaction cohérente d'un champ électromagnétique avec un état d'absorption résonante.
- Le changement d'énergie de liaison en fonction de la température n'est pas très bien compris d'un point de vue théorique [3,4] et très difficile à observer expérimentalement. L'observation des transitions $1s \rightarrow np$ en fonction de la température devrait nous donner des renseignements additionnels sur cette question.

Finalement il y a toujours possibilité, vu que l'on travaille avec un système à plusieurs niveaux, d'obtenir inversion de population entre deux de ces niveaux et ainsi produire un effet laser.

La technique utilisée pour étudier ce nouveau type de transition est appelée double résonance. Un premier faisceau lumineux, que l'on appelle source de pompage, est accordé à l'énergie de résonance de la transition entre la bande valence et le niveau $1s$. Cette source de pompage fixe la densité de

population au niveau $1s$. Ensuite un deuxième faisceau (source sonde) est superposé à la source de pompage et l'on varie l'énergie de ce deuxième faisceau pour trouver une résonance avec les transitions $1s \rightarrow np$.

Donc, le but des travaux présentés dans cette thèse, est d'observer les transitions $1s \rightarrow np$ de la série jaune excitonique dans l'oxyde cuivreux et ensuite d'étudier ces transitions en fonction de la température.

Cette thèse va être divisée en quatre sections majeures. La première, le Chapitre II, va introduire la théorie de l'exciton et les règles gouvernant les transitions $1s \rightarrow np$. L'on discutera de l'effet de la température sur ces transitions dans la dernière section de ce chapitre. Le chapitre III sera consacré à l'étude des effets excitoniques dans l'oxyde cuivreux. L'on calculera les niveaux d'énergie pour lesquelles ces transitions devraient être observées et le coefficient d'absorption correspondant. Plusieurs autres paramètres expérimentaux seront aussi définis. L'on discutera, dans la dernière section du chapitre, de la nature des différents échantillons utilisés. Le chapitre IV sera consacré à la description des différents instruments et des montages utilisés pour recueillir les résultats. Les résultats seront analysés et discutés dans le chapitre V. La thèse est complétée par une brève revue et une conclusion.

CHAPITRE 2

THEORIE SUR LES EXCITONS EN GÉNÉRAL

2.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre l'on verra d'abord une brève introduction sur les excitons, et puis on calculera les probabilités de transition, les forces d'oscillateurs et les coefficients d'absorption pour des transitions $1s \rightarrow np$ pour le cas de l'oxide cuivreux (Cu_2O). Ensuite l'effet de la variation de la température sur ce type de transition sera discuté.

2.2 INTRODUCTION AUX EXCITONS

2.2.1 NIVEAUX D'ENERGIE

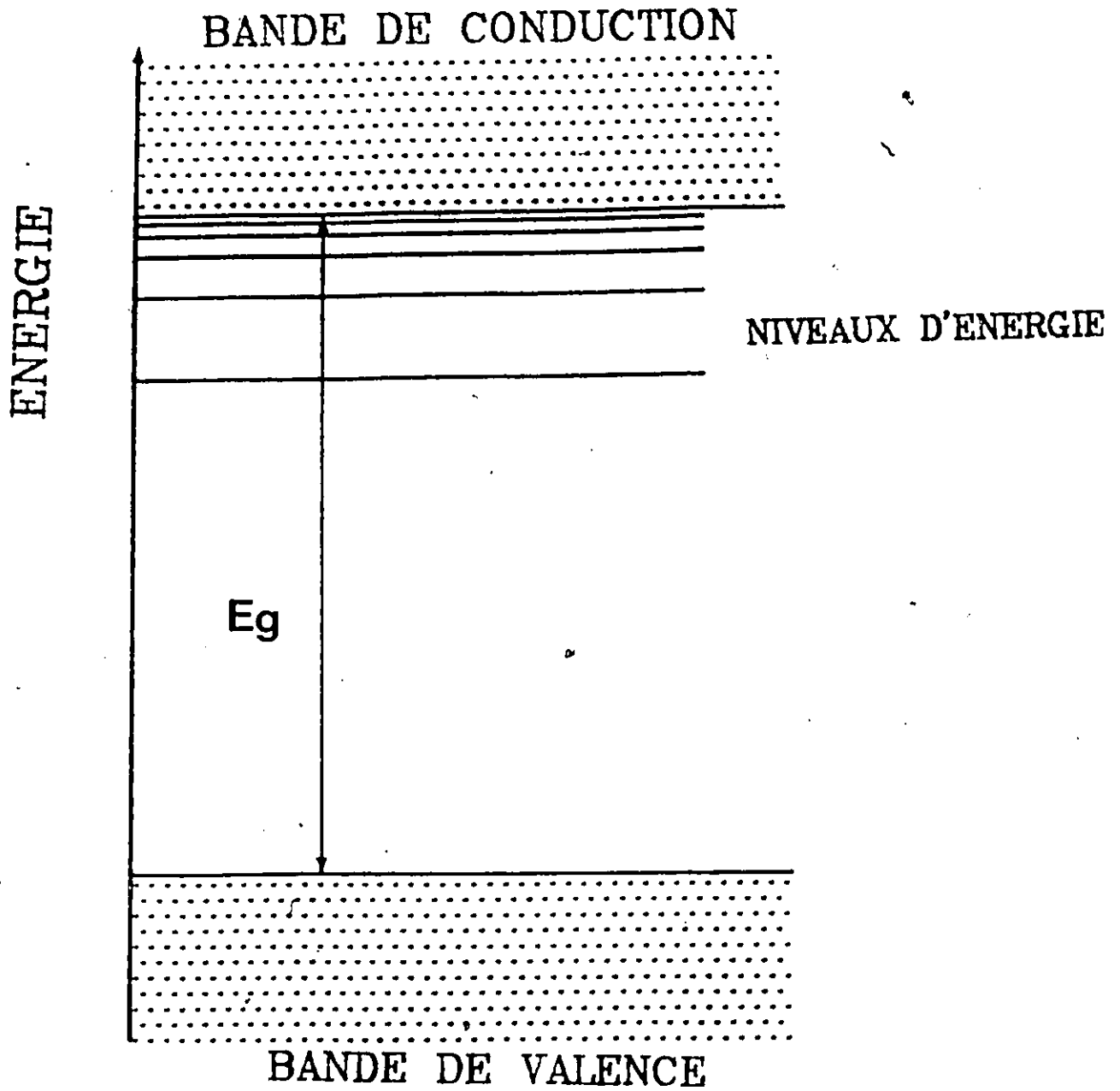
Pour certains semiconducteurs intrinsèques à basse température, il est possible de produire deux types de transitions entre la bande de valence et de conduction. Ainsi avec un faisceau lumineux d'énergie suffisante ($h\nu \geq E_G$) on peut transférer des électrons dans la bande de conduction et créer des trous dans la bande de valence. D'un point de vue atomique on peut dire que cet effet correspond à une transition d'un état lié à un état libre. Frenkel [5] a suggéré qu'il serait possible d'observer un deuxième type de transitions: Des transitions

allant d'un premier état lié à un deuxième état lié. Avec un faisceau lumineux ($\hbar\omega < E_G$). Un électron et un trou sont créés mais restent liés ensemble par une faible attraction coulombienne électrostatique. Cet état qui correspond à un état excité du cristal se fait appeler exciton.

A cause de cette attraction, on voit apparaître des niveaux d'énergie discrets, analogues à ceux de l'atome d'hydrogène. A ces niveaux d'énergie va correspondre une série de lignes d'absorption convergant vers la limite de l'absorption bande à bande ($\hbar\omega = E_G$). La figure 2.1 donne un aperçu de ces niveaux d'énergie pour $n=1,2,3,\dots$

La théorie de Bohr pour l'atome d'hydrogène peut être facilement modifiée pour tenir compte de la constante diélectrique et de la masse réduite de l'exciton. Parce que l'attraction entre l'électron et le trou est faible, le rayon orbital moyen pour cette particule est un ou deux ordres de grandeurs plus élevés que pour l'atome d'hydrogène. L'énergie de liaison (binding energy) pour le niveau 1s de l'exciton (dans le Cu_2O) est d'environ 0.14 eV pour un rayon moyen d'environ 10 Å (pour l'atome d'hydrogène les valeurs correspondantes sont 13.6 eV et 0.5 Å respectivement). La distance interatomique moyenne (de 3 Å à 5 Å), étant plus petite que le rayon de l'exciton, il nous faut à ce moment introduire la constante diélectrique du cristal, " ϵ ". Ce qui veut dire que l'électron et le trou vont

diagramme 2.1: niveaux d'energie des excitons



s'attirer mutuellement avec une force réduite de

$$\frac{e^2}{\epsilon r^2} \quad (2.1)$$

Différentes constantes diélectriques sont utilisées pour les dérivations des résultats et l'on expliquera à la section 2.4 la différence entre ces constantes. Maintenant, compte tenu du fait que la masse effective de l'électron " m_e " et du trou " m_h " sont du même ordre de grandeur, on doit retenir la masse effective de l'exciton $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$ au lieu de la masse effective de l'électron.

Donc, on sait à partir de la théorie de Bohr, que

$$R = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{e^4 m_0}{4\pi h^3 c} \quad (2.2)$$

où R est la constante de Rydberg et ϵ_0 est la permittivité du vide.

Maintenant pour un exciton

$$R' = \frac{e^4/\epsilon^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} m_0 \frac{\mu/m_0}{4\pi h^3 c} \quad (2.3)$$

ce qui nous donne

$$R' = \frac{R \mu}{\epsilon^2 m_0} \quad (2.4)$$

où R' est la constante de Rydberg pour un exciton.

Les niveaux d'énergie alloués pour l'atome d'hydrogène sont

$$E_n = \frac{R'ch}{n^2} \quad (2.5)$$

Si l'on définit le zéro d'énergie comme étant le maximum de la bande de valence, alors les niveaux d'énergie discrets pour un exciton deviennent

$$E' = E_c - \frac{R'ch}{n^2} \quad \text{pour } n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.6)$$

On voit que lorsque n devient large, le deuxième membre de l'équation {2.6} devient petit et E' tend vers E_c , le minimum de la bande de conduction.

On a supposé jusqu'ici que la dégénérescence des niveaux d'énergie des excitons n'est pas affectée ni par le champ cristallin, ni par l'interaction exciton-phonons à l'intérieur du cristal.

2.3 APPROXIMATION DES FONCTIONS D'ONDES DES EXCITONS

D'après R.J. Elliott [6], si on considère un cristal ayant des bandes de valence et de conduction sphériques avec des extrémums à $\vec{k} = 0$ on peut approximer une fonction d'onde pour l'exciton. Pour réduire la complexité du problème, on suppose une non dégénérescence des bandes de valence et l'on utilise que les fonctions appartenant à la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction. Il est alors relativement facile de calculer la fonction d'onde représentant un exciton dans le cristal.

On veut déterminer ces fonctions d'ondes pour différents états excités de l'exciton et ainsi exprimer la force d'oscillateur correspondant aux transitions entre ces états excités, c'est à dire pour des transitions du type $1s \rightarrow np$. Cela va nous permettre de calculer le coefficient d'absorption pour chacune des transitions que l'on veut observer. Le modèle ainsi développé est une approximation à un modèle hydrogénoïde. Mais ce modèle est-il justifiable pour ce type de transitions. On se base sur l'argument que le rayon d'orbite du niveau fondamental $1s$ est beaucoup plus grand que la distance interatomique ce qui permet d'approximer que l'électron et le trou ne subissent qu'une faible attraction coulombienne entre eux. La partie périodique de la fonction d'onde des excitons est donc négligé dans les calculs de la force d'oscillateur. On en

arrive ainsi à exprimer les fonctions d'ondes des excitons comme étant des fonctions hydrogénéoides ayant une masse réduite μ_{ex} . Conséquemment les valeurs théoriques calculés (tableau 3.5) peuvent être considérées comme des valeurs relatives et non absolues.

Cette fonction d'onde, pour des bandes sphériques ayant des masses effectives " m_e " et " m_h " peut être représentée de la façon suivante

$$\psi = \frac{\exp(i\vec{k} \cdot \rho) H_n(\rho)}{(NB)^{1/2}} \quad (2.7)$$

où $\vec{k} = \vec{k}_e + \vec{k}_h$ et \vec{k}_e, \vec{k}_h sont respectivement les vecteurs d'onde de l'électron dans la bande de conduction et du trou dans la bande de valence, $NB^{1/2}$ est le volume de l'échantillon, H_n est la fonction d'onde de l'atome d'hydrogène et ρ est la coordonnée du centre de masse de la particule:

$$\rho = \frac{(m_e r_e + m_h r_h)}{(m_e + m_h)} \quad (2.8)$$

Exprimant ainsi le centre de masse nous oblige à introduire un potentiel d'attraction entre $\vec{0}$ et le centre de masse: $V(R) = e^2/\epsilon\rho$. Dans l'équation (2.7), $\exp(i\vec{k} \cdot \rho)$ est une fonction de Bloch qui représente la modulation produite par l'effet des atomes avoisinants dans le cristal, B est le volume de la cellule

unitaire, N est le nombre de ces cellules dans le cristal et H_0 est la fonction d'hydrogène normalisée avec la masse réduite " μ " de l'exciton et une charge effective e^{-1} .

2.3.2 CALCUL DE LA FORCE D'OSCILLATEUR

Nous observons une transition d'un état initial (n_i, l_i) à un état final (n_f, l_f) causé par une perturbation électromagnétique monochromatique. On suppose premièrement une interaction de notre système avec une onde électromagnétique plane ayant un vecteur d'onde K (\parallel à $O\vec{Y}$), d'une pulsation $w = ck$, un champ électrique \parallel à $O\vec{Z}$ et un champ magnétique \parallel à $O\vec{X}$. Cette onde résonante va donc avoir une pulsation de Bohr $w_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ égale à la fréquence de transition entre deux niveaux d'énergie d'un même exciton. La force d'oscillateur est représentée par [9]

$$F_{fi} = \frac{2\mu w_{fi}}{\hbar^2} |\langle \bar{\psi}_f | Z | \bar{\psi}_i \rangle|^2 \quad (2.10)$$

où $|\langle \bar{\psi}_f | Z | \bar{\psi}_i \rangle|^2$ est la probabilité de transition entre l'état initial et l'état final et Z est l'approximation pour l'hamiltonien dipolaire électrique

$$Z = \rho \cos(\theta) \quad (2.11)$$

valide si l'on définit le champ électrique $E(R,t)$ parallèle à $O\vec{Z}$

et que l'on néglige les effets magnétiques dans l'hamiltonien excitonique.

A cause de la conservation du moment, on sait que $\vec{k}_e = -\vec{k}_h$ lors de la création d'un exciton. Ce qui veut dire que la fonction de Bloch de l'équation (2.7) disparaît à cause de la restriction $\vec{k} = \vec{k}_e + \vec{k}_h$. Notre fonction d'onde exprimant notre exciton se réduit donc à

$$\phi = \frac{H_n(\rho)}{(NB)^{1/2}} \quad (2.12)$$

Ce qui correspond à un système hydrogénoïde comprenant un exciton. A partir de cela, calculer la force d'oscillateur pour différentes transitions excitoniques ne pose aucun problème majeur.

2.3.3 REGLES DE SELECTION

On sait que $\phi \propto R_{n,l}(\rho) Y_l^m(\theta, \varphi)$ [9] sont les fonctions d'ondes associés à $|\phi_1\rangle$ et $|\phi_f\rangle$. De plus,

$$Z = \rho \cos(\theta) = (4\pi/3)^{1/2} \cdot \rho \cdot Y_1^0(\theta) \quad (2.13)$$

et donc l'élément de matrice de Z entre $|\phi_1\rangle$ et $|\phi_f\rangle$ est proportionnel à l'intégrale angulaire: (voir appendice 1)

$$\int d\Omega Y_{l_f}^{m_f}(\theta, \phi) Y_{l_i}^0(\theta, \phi) Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \phi) \quad (2.14)$$

et cette intégrale n'est différente de zéro que si

$$l_f = l_i \pm 1 \quad (2.15)$$

et $m_f = m_i \pm 1 \quad (2.16)$

ou si l'on préfère

$$\Delta l = \pm 1 \quad (2.17)$$

et $\Delta m = -1, 0, +1 \quad (2.18)$

Ce qui nous donne nos règles de sélection pour les transitions $(n_i, l_i, m_i) \rightarrow (n_f, l_f, m_f)$ de nos excitons.

L'appendice 1 détaille les calculs effectués pour calculer la probabilité de transition et la force d'oscillateur pour les transitions que l'on veut observer dans l'oxide cuivreux et le tableau 3.5 en donne les résultats.

2.4 COEFFICIENTS D'ABSORPTION

La référence [10] nous donne une description détaillée de la dérivation du coefficient d'absorption pour une radiation à une énergie $h\nu$. Le coefficient d'absorption, avec des dimensions

d'énergie X (longueur)⁻¹ peut être exprimé de la façon suivante

$$\int N(E) \cdot K d(E) = \frac{e^2}{4\epsilon_0 \mu_{ex} c^2} \frac{N}{V_0} \frac{F_{ex}}{\hbar} \quad (2.18)$$

où $N(E)$ est l'indice de réfraction en fonction de l'énergie et peut être remplacé par une valeur moyenne \bar{n} . F_{ex} est la force d'oscillateur correspondant aux transitions $is \rightarrow np$. Ce qui nous donne finalement pour le coefficient d'absorption:

$$K = \frac{e^2}{4\epsilon_0 \mu_{ex} c^2} \frac{N}{V_0} \frac{F_{ex}}{\bar{n} v_{1/2}} \quad (2.19)$$

où V_0 est le volume d'une maille. N est la concentration d'excitons dans le $n^{\text{ième}}$ niveau, $v_{1/2}$ est la largeur des états en énergie (en cm^{-1}), valeur prise à mi-hauteur.

Le tableau 3.5 nous donne les grandeurs des coefficients d'absorption en fonction des transitions $is \rightarrow np$ que l'on veut observer dans le Cu_2O .

2.5 CONSTANTES DIELECTRIQUES

D'après la théorie de Haken [8,11], la valeur de ϵ dépend de l'interaction entre l'électron et le réseau ; elle est comprise entre deux valeurs extrêmes, ϵ_s , la constante diélectrique

statique et ϵ_0 , la constante diélectrique optique. Pour que l'interaction entre l'électron et le trou soit de la forme:

$$-e^2/\epsilon_1 r, \quad \text{où } i = s, \text{ ou } i = o \quad (2.20)$$

Haken envisage la théorie de l'exciton en admettant une fonction potentielle, qui intervient dans l'équation de Schrodinger, comme étant [7]

$$-\frac{e^2}{\epsilon_0 r} + \frac{e}{r} \left[\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_s} \right] \left[\left[1 - \frac{\exp(-w_1 r) + \exp(-w_2 r)}{2} \right] \right] \quad (2.21)$$

Dans cette relation r est la distance électron-trou et

$$w_i = \left[\frac{2m_i w}{\hbar} \right]^{1/2} \quad i = 1, 2 \quad (2.22)$$

Dans cette équation, m_i est la masse effective de l'électron ou du trou et w est la pulsation de la vibration longitudinale optique de la maille.

La discussion de cette formule montre que si $r > 1/u_1$ (orbites de grands rayons), la fonction potentielle se réduit à $-e^2/\epsilon_s r$, par contre pour $r < 1/u_1$ (orbites de petits rayons) cette fonction devient $-e^2/\epsilon_0 r$.

Sieskind [11] établit, pour le cas du Cu_2O en particulier, une limite inférieure pour que l'interaction entre l'électron et

le trou soit de la forme $-e^2/r\epsilon_s$. En tenant compte de la présence de deux phonons longitudinaux optiques agissant indépendamment, cette limite peut être écrite sous la forme:

$$\text{En } \ll E_1 = \frac{1}{2} h\nu_1 \frac{\epsilon_0}{\epsilon_s - \epsilon_0} \quad i = 1, 2 \quad (2.23)$$

où E_n est l'énergie de liaison des états excitoniques de nombre quantiques n , ν_1 et ν_2 sont les deux fréquences optiques longitudinales et ϵ_s et ϵ_0 représentent les constantes diélectriques de part et d'autres des bandes d'absorption infrarouge.

On peut noter qu'à l'exception de la raie $n = 1$, toutes les énergies de liaisons satisfont la limite inférieure. Alors la constante diélectrique optique ϵ_0 est utilisée pour les calculs liés à l'état $1s$ et ϵ_s est utilisé pour $n > 1$.

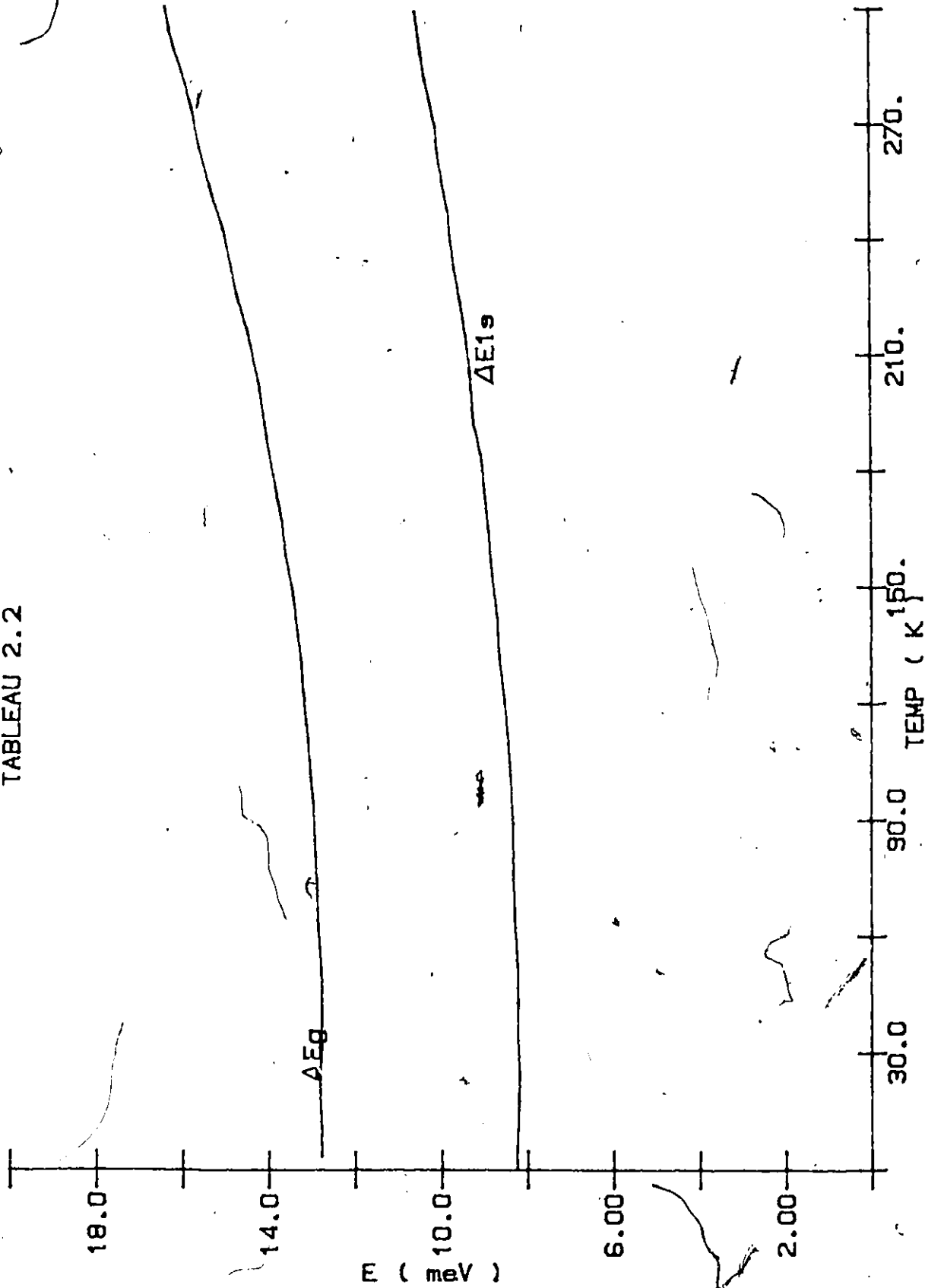
2.6 POSITION DES RAIES SPECTRALES ($1s \rightarrow np$) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Dans l'observation de la position des raies spectrales excitoniques dans un semiconducteur, l'on doit tenir compte de l'effet de la température. En fait le problème de l'interaction des excitons avec des phonons a reçu beaucoup d'attention depuis la fin des années cinquantes avec les ouvrages de Haken, Toyozama et d'autres [10,12,13]. Mais ce n'est que récemment que l'on

commence à développer une théorie pouvant donner une interprétation du spectre optique des semiconducteurs pour des températures définies. Cette théorie donne de l'information sur la variation de la position des raies en fonction de la longueur d'onde ainsi que sur le profil des raies du spectre.

Oswald et Al. [14,15,16] ont développé une assez bonne approximation pour des cristaux polaires en appliquant la théorie de Fröhlich sur le couplage électron-phonon et trou-phonon. Pour des excitons ayant un rayon assez large on peut estimer que les électrons et les trous interagissent individuellement avec les phonons. Leur attraction coulombienne provoquant une petite correction sur les résultats. Oswald arrive à déterminer une relation pour la variation de E_g et du niveau i_s en fonction de la température. Le graphique 2.2 donne un aperçu de ces deux variations (E_g et E_{i_s}) pour le GaAs.

TABLEAU 2.2



Variation de E_g et E_{1s} en fonction de la température pour le GaAs.

Ce qui est important de connaître c'est la variation des raies spectrales $is \rightarrow np$ en fonction de la température. L'exciton dans les niveaux np a une énergie très proche de E_g . Donc on peut considérer l'électron et le trou comme interagissant individuellement avec les phonons en oubliant leur faible attraction commune. Donc, en approximation, la position spectrale des niveaux np varie approximativement de la même façon que E_g en fonction de la température. Mais, par contre, l'énergie de liaison du niveau is étant plus grande (2.0325 eV), la variation de la position spectrale de ce niveau est faiblement différente à celle de E_g . On peut donc s'attendre à une très faible variation dans l'énergie requise pour forcer les transitions $is \rightarrow np$, en fonction de la température. Si on vérifie d'une façon directe avec une source sonde (autour de 927 cm^{-1}), les énergies requises pour observer les raies spectrales $is \rightarrow np$ en fonction de la température, on devrait être en mesure d'observer une très faible variation de la position de ces raies en fonction de la température vu la grande résolution de la source sonde.

Dans le troisième chapitre nous allons appliquer les résultats obtenus jusqu'ici pour un semiconducteur en particulier, le Cu_2O .

CHAPITRE 3

L'OXIDE CUIVREUX

3.1 INTRODUCTION

L'oxide cuivreux ou cuprite est un semiconducteur de type "P" (p-type) avec lequel les phénomènes excitoniques sont étudiés depuis plus de trente ans. La cuprite est remarquable car toutes les classes de transitions prédites par la théorie sont observables dans les différentes parties du spectre. Dans ce chapitre, pour faire suite au 2^{ème} chapitre, nous allons discuter d'un nouveau type de transitions jamais observé directement dans la cuprite. Les transitions ($1s \rightarrow np$) devraient être détectables dans l'infrarouge autour de 10 μm . Elles font parties des séries Lyman excitoniques [17] (l'équivalent de la série Lyman de l'atome d'hydrogène).

Dans la première partie de ce chapitre, après une brève introduction sur les excitons observés dans la cuprite, on présentera une estimation des conditions nécessaires pour observer ces transitions ainsi que les grandeurs probables des coefficients d'absorptions impliqués. Dans la deuxième partie du chapitre, on décrira les divers paramètres expérimentaux qui peuvent affecter l'observation de ce type de transitions. La nature des échantillons utilisés pour les différentes mesures

sera décrite dans la dernière partie du chapitre.

3.2 SPECTRES EXCITONIQUES DANS LE Cu_2O

La structure du cristal est cubique simple avec un centre d'inversion [18]. La structure des bandes d'énergies, calculée par Robertson [18] (voir figure 3.1), nous dit que les bandes de valence supérieures et de conduction inférieures sont formées par les orbitales $3d_z$ du cuivre. Donc les transitions entre ces deux bandes sont des transitions dipôles permises faiblement. Il existe une non dégénérescence de la bande de valence, dû au couplage spin-moment angulaire orbital, ce qui explique que deux séries soient observées: séries jaune et verte (spectres excitoniques de deuxième classe [19]). Une troisième série est observée à une énergie supérieure et correspond à la transition entre la dernière bande de valence et une bande supérieure de conduction (série indigo) [40]. Les excitons de ces séries sont créés dans des états de parités p [39]. Des excitons de parités s et d peuvent être créés par des transitions quadrupolaires électriques [38,19] mais elles sont beaucoup plus faibles.

On veut donc calculer l'énergie nécessaire pour produire les transitions $1s \rightarrow np$. Pour obtenir ce résultat il nous faut d'abord déterminer l'énergie de liaison entre la bande de valence et le niveau $1s$ ($0 \rightarrow 1s$) et entre la bande de valence et les différents niveaux de parité P ($0 \rightarrow np$). Ensuite en prenant la

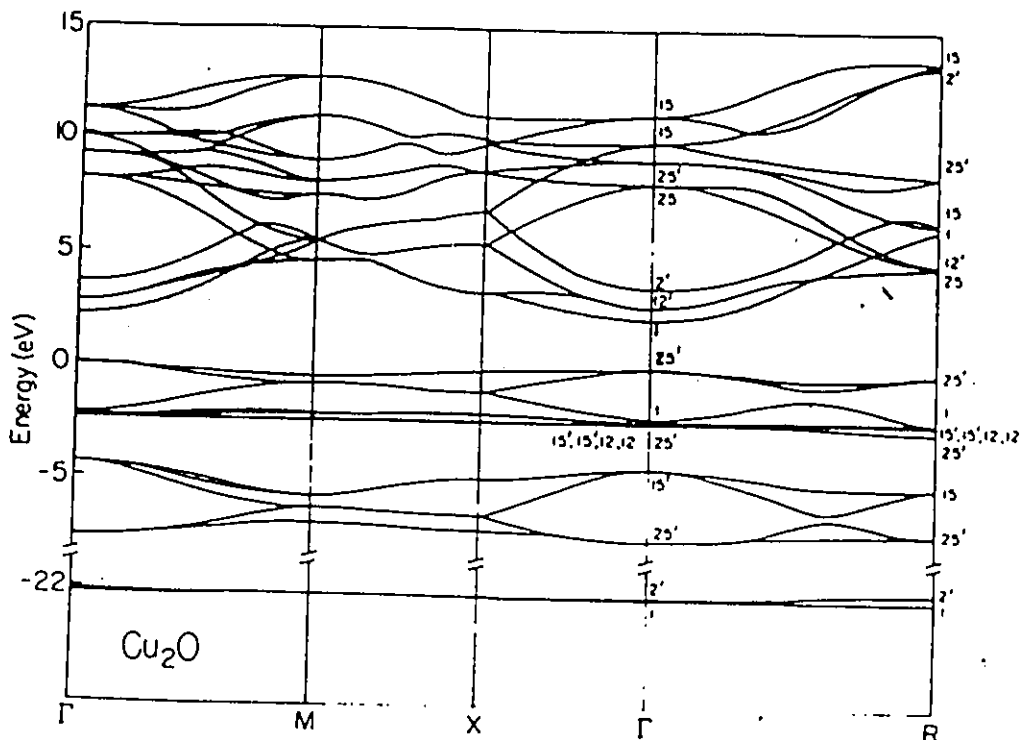


DIAGRAMME 3.1: STRUCTURE DES BANDES DU Cu_2O

différence (0 --> np) - (0 --> 1s), on peut déterminer l'énergie nécessaire pour produire les transitions 1s -- np.

Donc l'énergie des transitions de la bande de valence aux états de parité P (0 --> np) sont [17]

$$E'_{ex} = E'_G - R_{ex}^Y(nP)/n^2 \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (3.1)$$

avec $n = 2, 3, 4 \dots$

avec la constante de Rydberg excitonique

$$R_{ex}^Y(nP) = \frac{R_H \cdot \mu_{ex}}{m_0 \epsilon_s^2} \quad (3.2)$$

où ϵ_s est la constante diélectrique statique, μ_{ex} est la masse réduite de l'exciton et R_H est la constante de Rydberg pour l'hydrogène exprimée en cm^{-1} : $R_{ex}^Y(np) = 786 \text{ cm}^{-1}$. E'_{ex} est l'énergie de la transition et $E'_G \approx E_G$ (autour de 4.2 K).

La transition quadrupolaire de la bande de valence à l'état 1s (0 --> 1s) doit être calculée par la formule

$$E'_{ex}(1s) = E'_G - R_{ex}^Y(1s) \quad (3.3)$$

avec

$$R_{ex}^Y(1s) = \frac{R_H \cdot \mu_{ex}}{m_0 \cdot \epsilon_0} \quad (3.4)$$

où ϵ_0 est la constante diélectrique optique (voir section 2.5).
 Ce qui nous donne $R_{ex}^Y(1s) = 1126 \text{ cm}^{-1}$, $E_g^Y = 17525 \text{ cm}^{-1}$.

Maintenant si on prend la différence entre (0 \rightarrow np) (et (0 \rightarrow 1s) on obtient

$$E'_{inp} = E'_{ex} - E'_{ex}(1s) \quad (3.5)$$

$$= R_{ex}^Y(1s) - \frac{R_{ex}^Y(np)}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.6)$$

ou si l'on veut

$$E'_{inp} = 1126 - \frac{786}{n^2} \quad n = 2, 3, 4, \dots \quad (3.7)$$

Les valeurs de l'énergie et la longueur d'onde qui découlent des calculs précédents sont données dans le tableau 3.2. Le diagramme 3.3 illustre ce type de transitions entre les différents niveaux excitoniques.

On a calculé les énergies des transitions 1s \rightarrow np, mais ces résultats sont-ils assez précis pour que l'on puisse s'en servir lors des mesures expérimentales. Le tableau 3.4 donne une

idée de la précision de ces résultats en les comparant avec des résultats déjà donnés par différents auteurs d'où on peut dire que nos résultats sont en accord avec des résultats expérimentaux à basse température.

3.3 VALEURS NUMERIQUES POUR LE COEFFICIENT D'ABSORPTION

Dans le 2^{ème} chapitre, l'équation (2.19) donne le coefficient d'absorption pour les transitions $1s \rightarrow np$ comme étant:

$$K = \frac{e^2}{4\epsilon_0 \mu_{ex} c^2} \frac{N}{V_0} \frac{F_{ex}}{\bar{n} v^{1/2}} \quad (3.8)$$

et F_{ex} pour ces mêmes transitions est déterminé par l'équation (27) de l'appendice 1

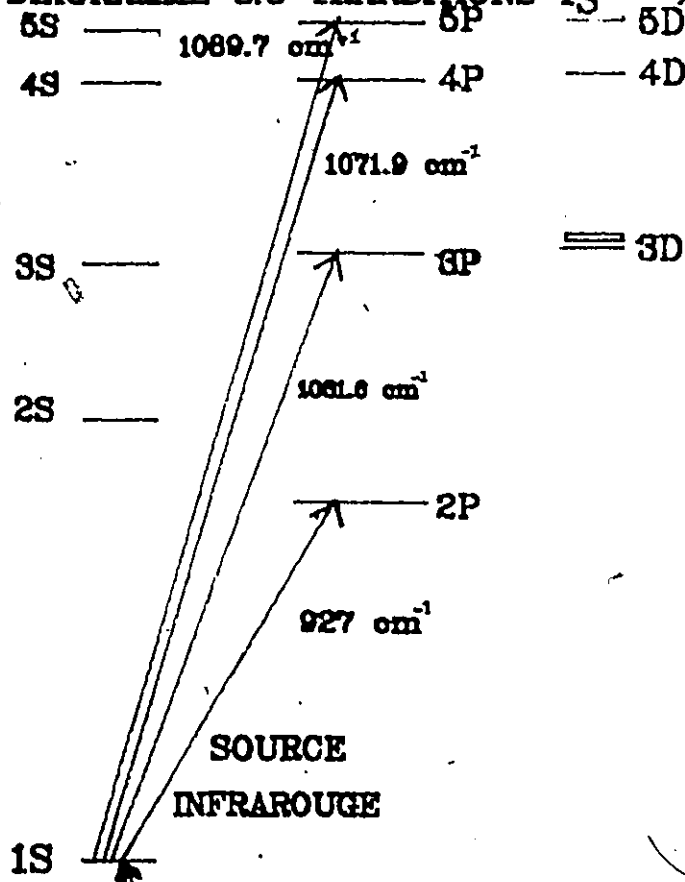
$$F_{ex} = F_H \left[\frac{\epsilon_m e}{\mu} \right]^2 \frac{\mu}{m_e} = F_H \frac{\epsilon_m^2 e}{\mu} \quad (3.9)$$

Donc pour être en mesure de calculer K , il nous faut déterminer un dernier paramètre, la concentration d'excitons dans l'état $1s$ (N/V_0). Cette concentration est le paramètre primordial pour maximiser le coefficient d'absorption. Si l'échantillon est exposé à un faisceau pompe d'une intensité I_1 (Watts/cm²) alors l'intensité absorbée I_a sera donnée par (on ne tient pas compte de l'intensité réfléchie):

TABLEAU 3.2

1s \rightarrow n' série Lyman excitonique (série jaune)		
n' =	energie	longeur d'onde
n' = 2	929 cm^{-1}	10.76 μm
n' = 3	1038 cm^{-1}	9.63 μm
n' = 4	1077 cm^{-1}	9.28 μm
n' = 5	1095 cm^{-1}	9.13 μm
n' = 6	1104 cm^{-1}	9.05 μm
n' = ∞	1126 cm^{-1}	8.88 μm

DIAGRAMME 3.3 TRANSITIONS 1S \rightarrow np



SOURCE
INFRAROUGE

$T = 4.2 \text{ K}$

2.083 eV
SOURCE DE POMPAGE

BANDE DE VALENCE

TABLEAU 3.4

ENERGIES DES TRANSITIONS $1s \rightarrow 2p$, $1s \rightarrow 3p$ DONNES DANS LA LITTERATURE

AUTEUR	$1s$ (cm^{-1})	$2p$ (cm^{-1})	$3p$ (cm^{-1})	$1s \rightarrow 2p$ (cm^{-1})	$1s \rightarrow 3p$ (cm^{-1})
TEMP = 4 K					
LEE (20)	16398.9	17322.4	17436.8	923.5	1037.9
NIKITINE (17)				929.5	1038.7
FROHLICH (1)	16396.4	17323.9	17428.7	927.6	1032.3
T var (21)	16403.1	17323.7	17440.0	920.6	1036.9
WASHINGTON et al (22)	16399.0	17328.0	17434.0	929.0	1035.0

$$I_a = I_1 - I_t = I_1 [1 - \exp(-K \cdot x)] \quad (3.10)$$

ce qui donne pour la puissance absorbée P_a par unité de volume:

$$\frac{P_a}{V} = \frac{I_a}{x} = K \cdot I_1 \quad (3.11)$$

où K est le coefficient d'absorption pour la transition vers $1s$.
Si $h\nu$ est l'énergie d'un photon pour la transition $1s$, on obtient alors la densité de photons absorbés par seconde:

$$\# \text{ photons par cm}^3 \text{sec} = \frac{KI_1}{h\nu} \quad (3.12)$$

et, finalement, en prenant τ comme temps de vie pour les excitons au niveau $1s$, on peut calculer approximativement la densité d'excitons à ce niveau:

$$\frac{N}{V_0} = \frac{\tau KI_1}{h\nu} \quad (3.13)$$

Maintenant, il est facile de calculer K en fonction de F_{ex} .
On prend $\nu_{1/2} = 10 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_s = 7.45$, $\epsilon_0 = 7.0$, $\tilde{n} = 2.74$ et $\nu/m_0 = 0.37$, on assume une intensité $I_1 = 500 \text{ watts/cm}^2$, un temps de vie $\tau = 1 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$, un coefficient d'absorption de la bande de valence à $1s$ comme étant $K = 100 \text{ cm}^{-1}$ et F_H est donné par la référence 23.

TABLEAU 3.5

TRANSITIONS $1s \rightarrow n'$ (SERIE JAUNE)		
TRANSITIONS	FORCE D'OSCILLATEUR	COEFFICIENTS D'ABSORPTION
$n' = 2p$	1.11	15.0
$n' = 3p$	0.21	2.6
$n' = 4p$	0.077	.9
$n' = 5p$	0.037	4

DIAGRAMME 3.6: ABSORPTION EN FONCTION DE L'ENERGIE
SUPERPOSEES AUX DOMAINES D'EMISSION DU LASER CO₂

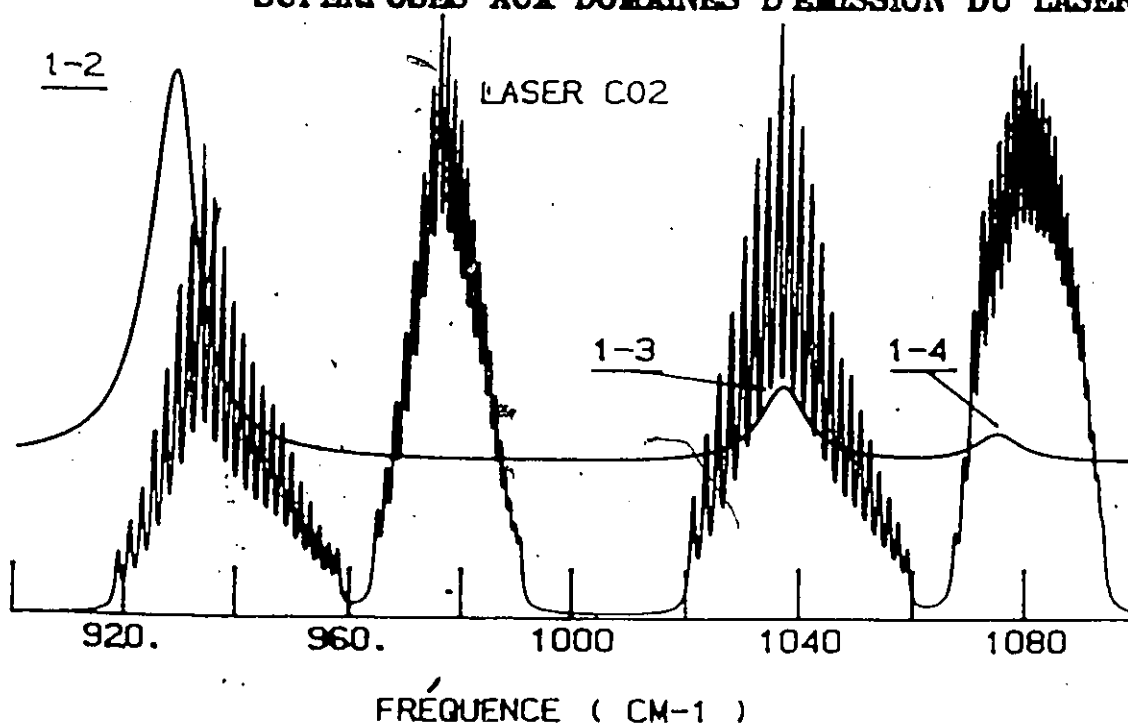
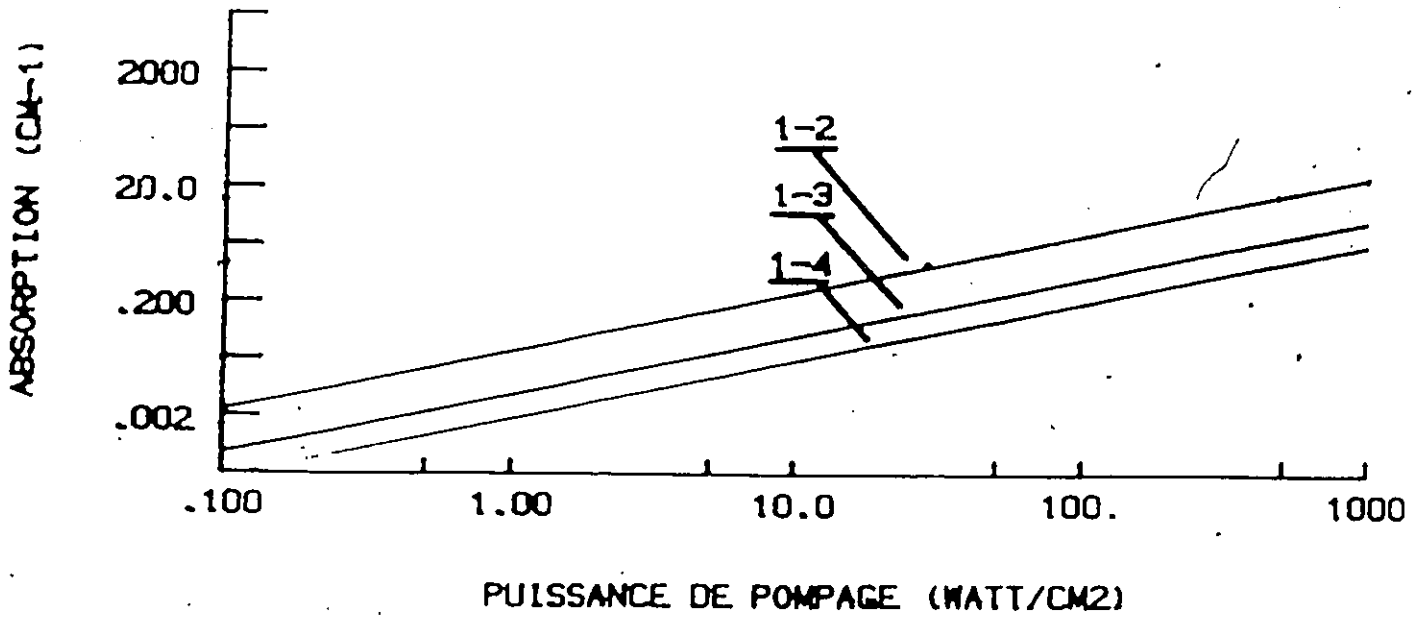


DIAGRAMME 3.7: ABSORTION EN FONCTION DE LA
PUISSANCE DE LA SOURCE DE POMPAGE



Le tableau 3.5 en donne les résultats et les graphiques 3.6 & 3.7 donnent une idée de la grandeur du coefficient d'absorption pour les différentes transitions en fonction de la longueur d'onde pour le premier graphique et en fonction de la puissance du faisceau laser pour le deuxième graphique.

3.4 AUTRES PARAMETRES EXPERIMENTAUX

Jusqu'à présent deux points majeurs sont discutés en ce qui a trait à l'observation des transitions exciton-exciton. Premièrement il nous faut deux sources; l'une émettant à l'énergie correspondant à la transition $0 \rightarrow 1s$, l'autre émettant aux énergies $1s \rightarrow np$. Notre première source (appelé source de pompage) et la deuxième doivent être en résonance avec les différents niveaux concernés. Le deuxième point concerné est la concentration d'excitons dans le niveau $1s$. Cette concentration doit être maximisée par un pompage efficace.

Cependant, plusieurs autres facteurs doivent être pris en considération. Ces facteurs sont inhérents soit à la technique utilisée pour l'observation de ces transitions ou soit à la nature de l'échantillon et du domaine du spectre utilisé pour étudier cet échantillon.

Parmi ces autres facteurs qui doivent être considérés pour maximiser les chances d'observer les transitions exciton-exciton,

mentionnons l'intensité de la source sonde, l'absorption de ce signal au travers de l'échantillon, la superposition et la polarisation des deux faisceaux, l'épaisseur et la qualité de l'échantillon et finalement la température à laquelle l'expérience est réalisée.

Premièrement étudions l'absorption du signal infrarouge dans l'oxyde cuivreux. On sait qu'il y a peu d'absorption dans cette région du spectre pour ce type de semiconducteur. Les figures 3.8 et 3.9 nous donne la transmission en fonction de l'énergie (courbe normalisée) [24]. De ces figures, on voit l'effet des bandes fondamentales de vibrations optiquement actives à 609 cm^{-1} et 149 cm^{-1} ainsi qu'à 839 cm^{-1} et 1122 cm^{-1} . Les figures 3.10 a) et b) représente la transmission d'un signal laser au travers d'un échantillon (épaisseur 0.6 mm) en fonction de l'énergie autour de 1000 cm^{-1} à une température de 293 K . La figure a) correspond au signal laser sans passer au travers de l'échantillon et la figure b) au signal qui passe au travers de l'échantillon. D'après la figure 3.10, on peut voir que l'absorption dû aux modes fondamentaux de vibrations ne se fait pas sentir près des énergies correspondantes aux transitions que l'on veut observer. Le tableau 3.11 donne une liste de certains modes de vibrations fondamentaux présents dans le Cu_2O ainsi que les fréquences correspondantes. Dans la figure 3.10 nous avons mesuré une transmission d'environ 30% dans la région spectrale où l'on doit observer les transitions $1s \rightarrow 2p$, $1s \rightarrow 3p$ et $1s \rightarrow$

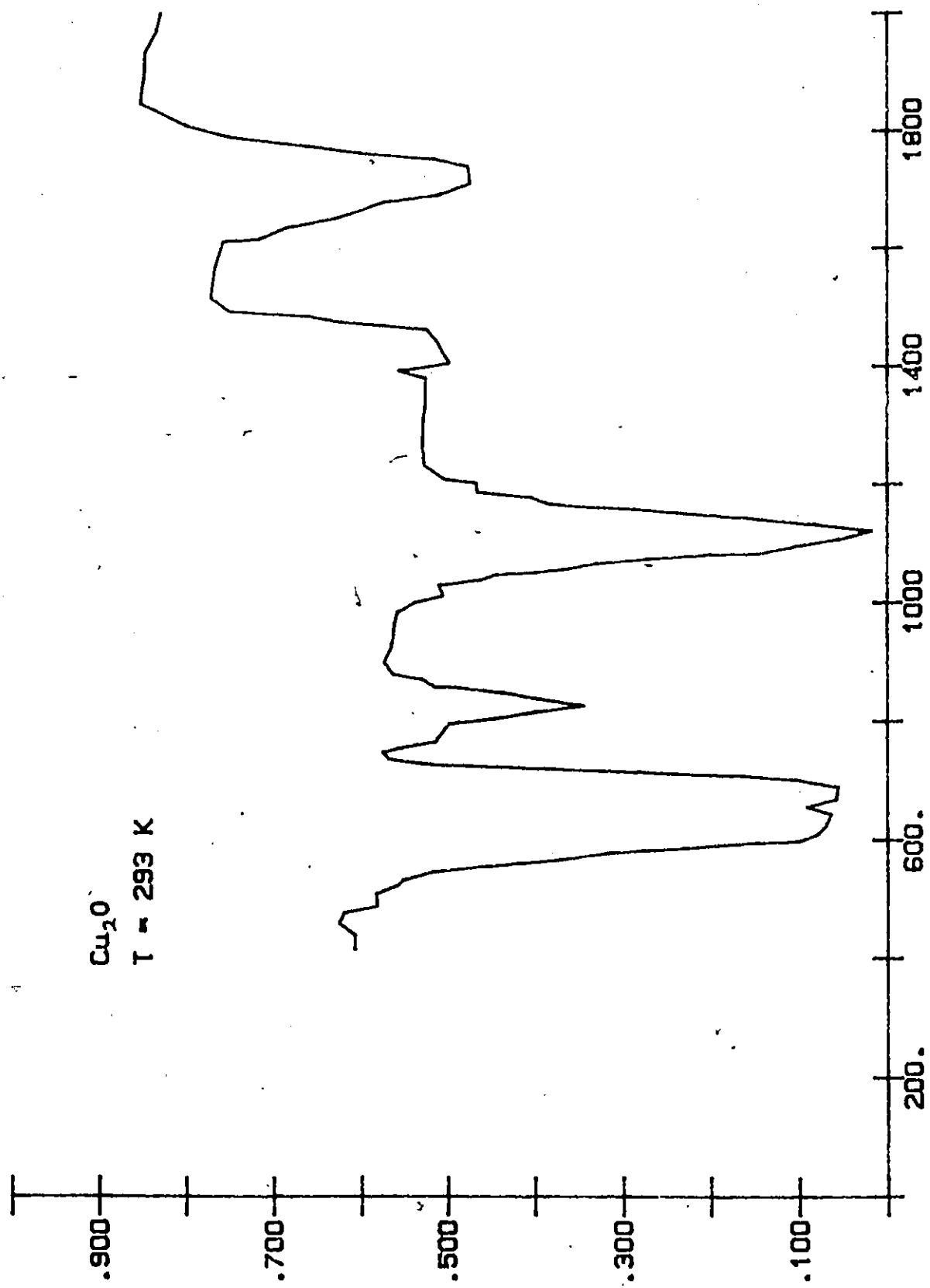


FIGURE 3.8: TRANSMISSION EN FONCTION DE L'ENERGIE

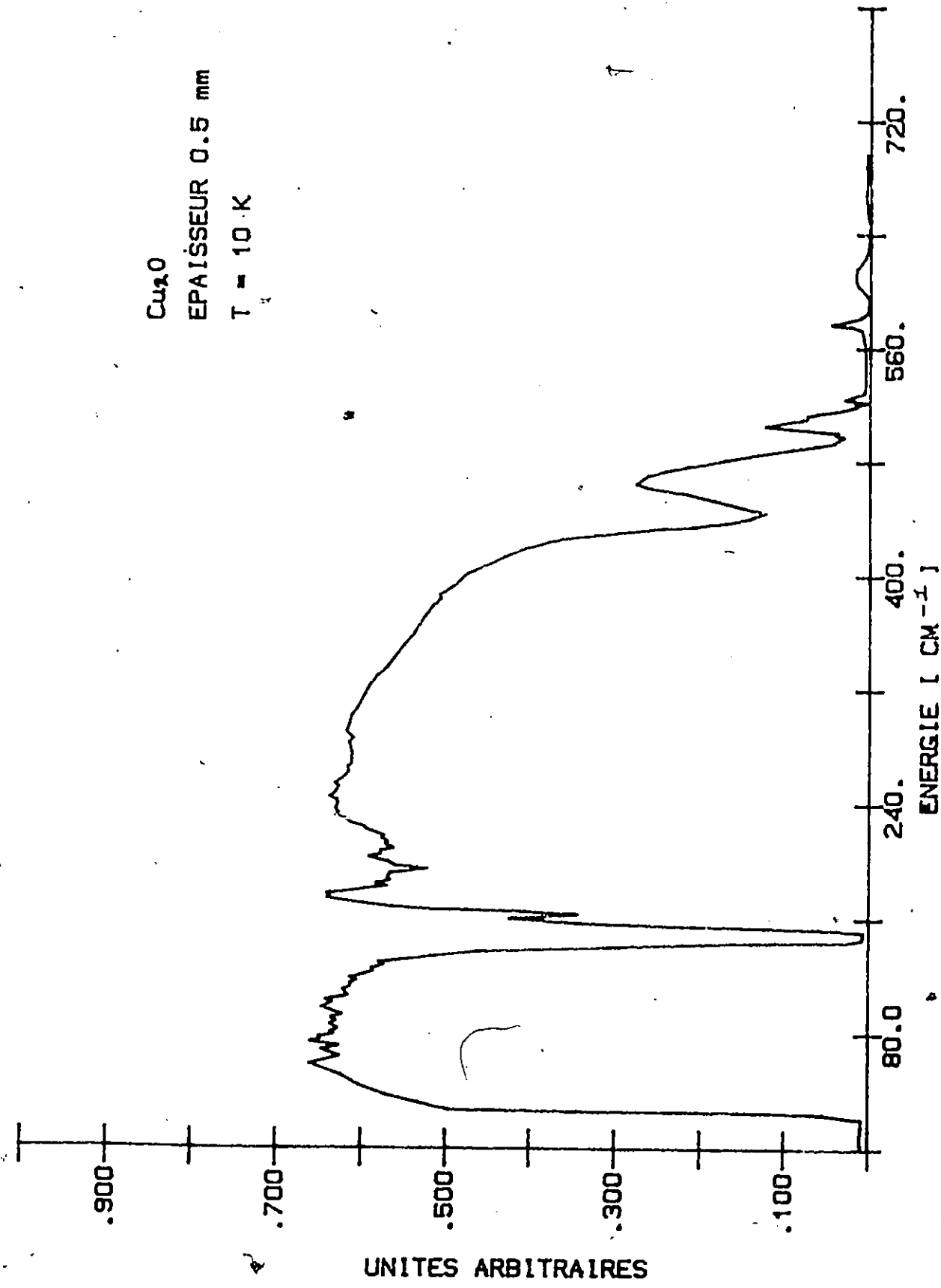


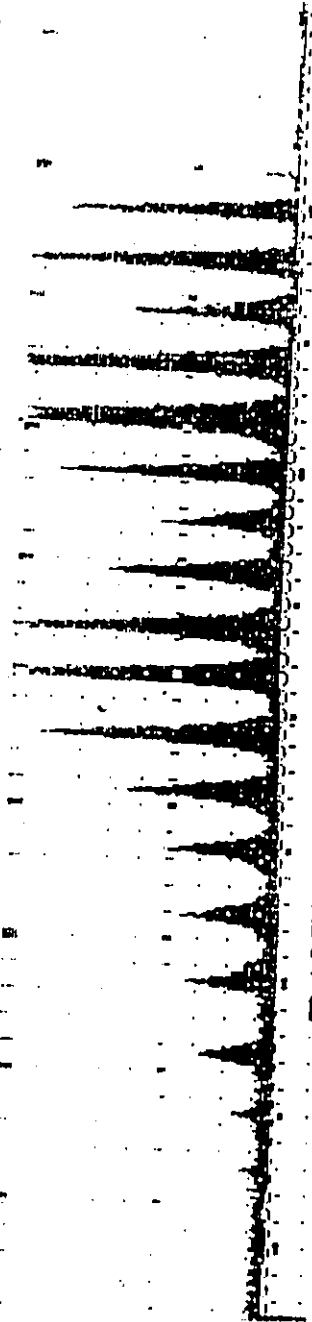
FIGURE 3.9 TRANSMISSION EN FONCTION DE L'ENERGIE

DIAGRAMME 3.10 a)

SPECTRE D'EMISSION DU LASER CO₂
EN FONCTION DE LA FREQUENCE

INTENSITE UNITES ARBITRAIRES

T = 293 K



BANDE VIBRATIONNELLE 10P

SPECTRE D'EMISSION DU LASER CO₂
AU TRAVERS D'UN ECHANTILLON DE CU₂O

EPAISSEUR 0.6 MM

Bx

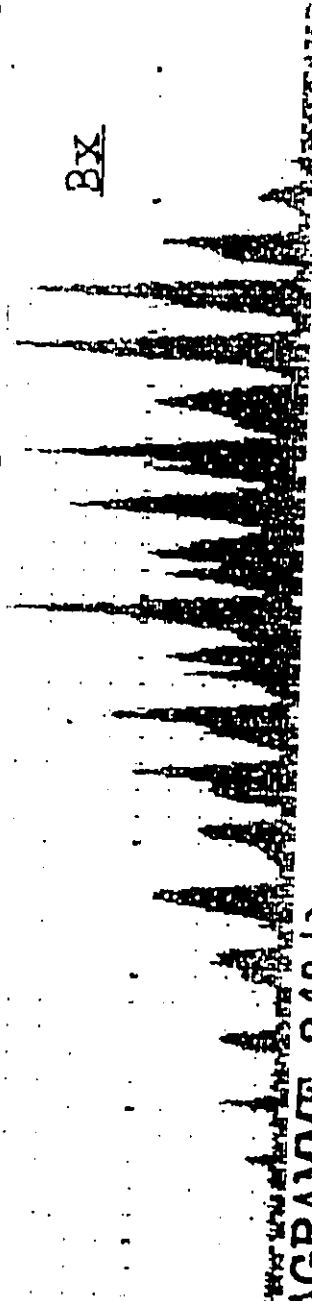


DIAGRAMME 3.10 b)

BANDE VIBRATIONNELLE 10P

TABLEAU 3.11 MODES DE VIBRATIONS FONDAMENTAUX DANS LE Cu_2O

ENERGIE CM^{-1}	INTENSITE ($0 \rightarrow 1$)	MODES
1122	0.75	C
804	0.80	g
791	0.20	b + c
695	0.45	g
661	0.61	g
609	1.00	b
149	1.00	C

MODES

a) $F_{2u} = \Gamma_{-3}$: Modes acoustiques

b) $F_{2u} = \Gamma_{-15}$: Mouvement relatifs des reseaux Cu^+ et O^- .

c) $F_{2u} = \Gamma_{15}$: Distorsions de la cellule elementaire le long de $[001]$

d) $F_{1u} = \Gamma_{25}$: Rotation des $\text{Cu}^+ \rightarrow$ distorsion de la liaison lineaire $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$

e) $E_u = -\Gamma_{7a}$: Compression des tetraedres de Cu^+ le long des aretes opposes

f) $A_{2u} = \Gamma_{-2}$: Deplacement des Cu^+ dans la liaison lineaire $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$.

g) $F_{1g} = \Gamma_{25}^+$: Mouvements relatifs des reseaux O^{--} .

4p. On voit donc qu'il y a très peu d'absorption du signal infrarouge à ces énergies (compte tenu de l'épaisseur de l'échantillon et de la température de 300 K)

Pour ce qui est de l'intensité du faisceau sonde (source infrarouge), on utilise un signal laser CO₂ pouvant fournir jusqu'à plusieurs KW/cm² dans la région spectrale qui nous intéresse. Mais une grande intensité n'est pas un pré-requis absolu car l'élément important pour la détection est la quantité I_t . Or I_t est le changement de l'intensité transmise avec et sans faisceau pompe. Si K est le coefficient d'absorption pour la transition $1s \rightarrow np$, d est l'épaisseur de l'échantillon et I_i l'intensité incidente, alors:

$$I_t = I_i K d \quad [3.14]$$

Le signal dû aux transitions exciton-exciton est donc proportionnel à l'intensité incidente. Mais, il y a deux raisons pour limiter la puissance infrarouge incidente à quelques milliwatts: D'une part on ne veut pas surchauffer l'échantillon et d'autre part, le bruit associé au détecteur qui mesure I_t est proportionnel à l'intensité incidente. On ne gagne donc rien en terme de rapport signal/bruit si on augmente la puissance incidente sans autres considérations.

La polarisation du faisceau pompe peut également jouer un

rôle. puisque la raie excitonique is est une transition quadrupolaire, et l'absorption dépend de la polarisation du champ électrique de la lumière incidente. En particulier [25], pour de la lumière incidente dans la direction $[110]$, il y a un maximum d'absorption lorsque la polarisation du faisceau est le long de l'axe $[001]$ et aucune absorption pour une polarisation perpendiculaire à cet axe. Lorsque l'orientation du plan cristallin est (111) ou (100) , il n'y a pas de changement d'absorption en fonction de la polarisation. Nous n'avons pas mesuré le plan du cristal directement mais nous avons vérifié que la polarisation n'avait aucun effet sur l'absorption is .

La superposition des deux faisceaux sur l'échantillon est un des paramètres les plus importants et qui a causé beaucoup de difficultés du point de vue technique. Si les deux signaux ne sont pas très bien superposés sur l'échantillon, les chances d'observer les transitions sont quasiment nulles. Les figures 3.12 et 3.13 illustrent une coupe transversale de l'intensité des faisceaux de la source de pompage et de la source infrarouge lorsqu'ils sont focalisés. Le rayon de ces faisceaux est d'environ $100 \mu\text{m}$ ce qui veut dire que le montage expérimental doit permettre un très fin alignement pour obtenir une superposition complète des faisceaux. Cette technique doit aussi permettre de vérifier continuellement cette superposition. Dans le chapitre 4, l'on discutera des techniques utilisées pour l'alignement dans les différents montages expérimentaux.

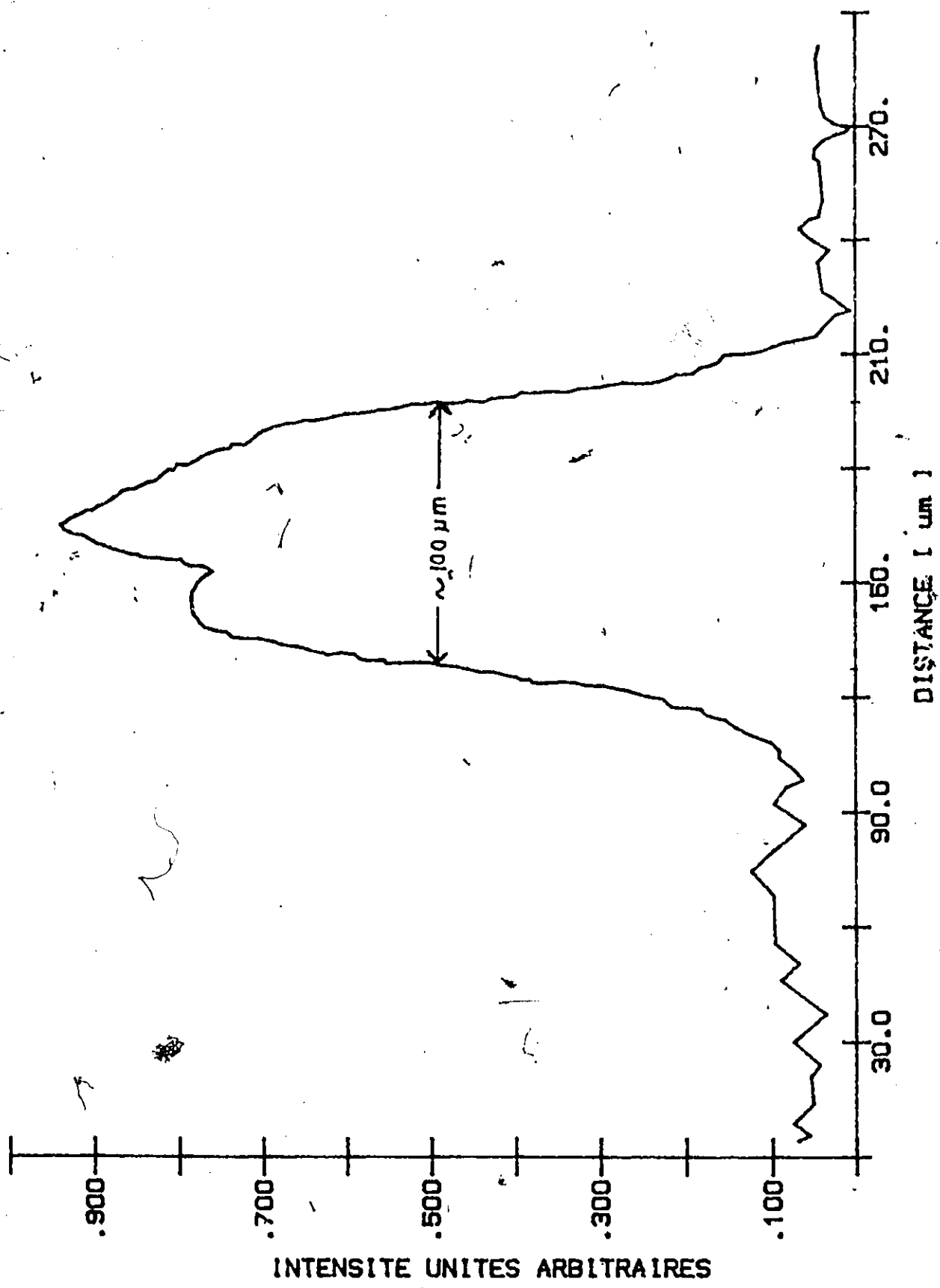
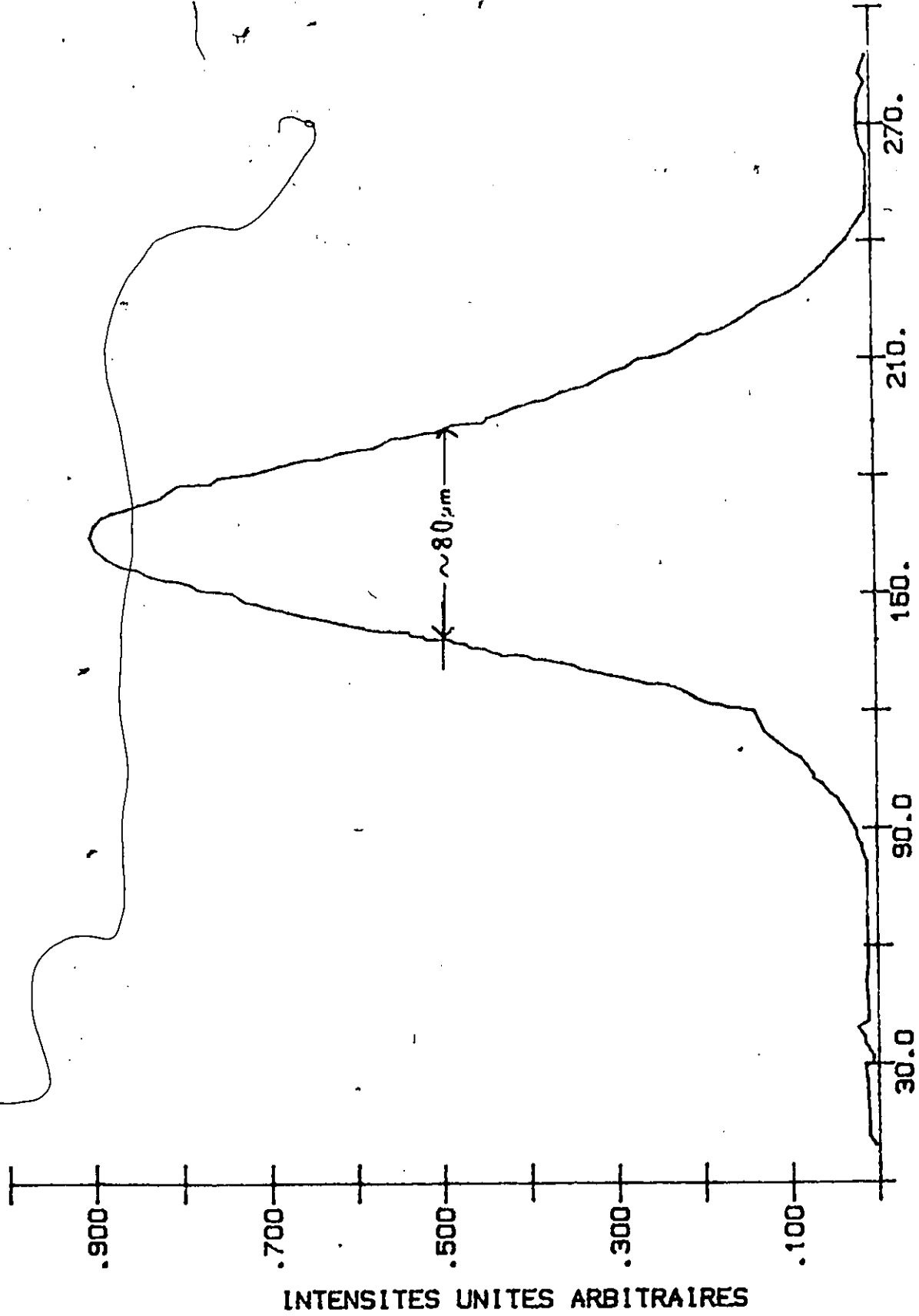


FIGURE 3.12: INTENSITE EN FONCTION DE LA DISTANCE
 COUPE TRANSVERSALE DE LA SOURCE SONDE FOCALISEE



A DISTANCE (MICROMETRES) I
 FIGURE 3.13: INTENSITE EN FONCTION DE LA DISTANCE
 COUPE TRANSVERSALE DE LA SOURCE DE POMPAGE FOCALISEE

Cependant on peut dès maintenant faire quelques remarques sur l'importance d'avoir des faisceaux de dimension compatible pour la pompe et la sonde. Le cas idéal est lorsque les deux sont parfaitement superposés et ont la même dimension. Mais en pratique, il s'avère difficile d'obtenir des faisceaux infrarouge et visible de même dimension transversale. Si R_a est le rapport entre l'aire du faisceau visible (A_{vis}) et l'aire du faisceau infrarouge (A_{air}) au niveau de l'échantillon, alors le signal double-résonance qui nous intéresse sera proportionnel à :

$$\text{signal} \propto R_a \cdot [1 - \exp(-kd)] \quad (3.15)$$

Mais puisque $K \propto 1/A_{vis}$ et si A_{air} est fixe alors:

$$\text{signal} \propto R_a \cdot [1 - \exp(-C/R_a)] \quad (3.16)$$

où C est une constante. Dans la cas où le signal est fort ($C > 1$) on a intérêt à obtenir $R_a = 1$. Mais si le signal est faible ($C/R_a \ll 1$), on obtient

$$\text{signal} \propto R_a [1 - \exp(-C/R_a)] \propto C \quad (3.17)$$

Ce qui indique que le rapport des surfaces n'est pas critique. C'est notre cas ici.

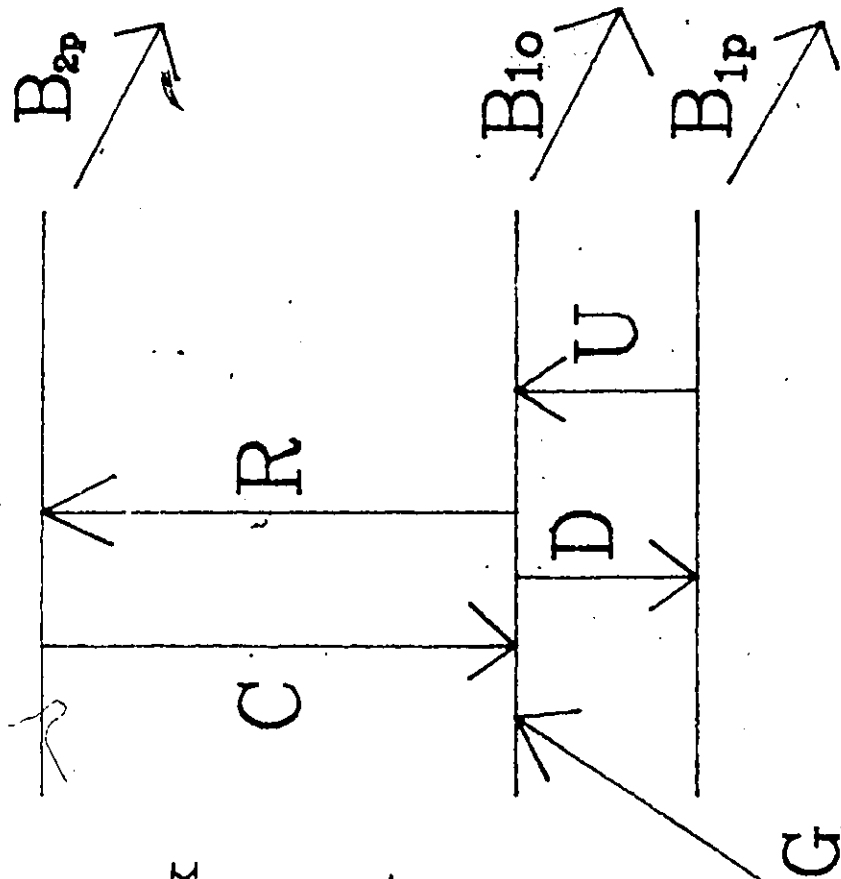
Dans la section 2.6, on discute de la très faible influence

d'une variation de température sur la position des raies spectrales correspondants aux transitions $is \rightarrow np$. Mais cette variation de température affecte les niveaux d'énergie d'une autre façon. D'après les résultats fournis par Mýsyrowicz [26] et Caswell, [27] ont s'aperçoit que l'intensité de la raie de luminescence situé à 16290 cm^{-1} ne donne pas une dépendance monotone en fonction de la température mais plutôt un minimum à une température d'environ 15 K (voir figure 3.15). Cette raie correspond à l'émission d'un exciton (is -ortho) combinée avec le phonon optique (110 cm^{-1}). Une mesure du profil de cette raie nous donne une mesure directe de la population d'exciton dans le niveau is -ortho où l'intensité I_0 est proportionnel au nombre total d'ortho-excitons N_0 . Similairement, on suppose que le nombre total d'excitons N_p dans le niveau is -para est proportionnel à l'intensité de la raie de luminescence situé à 16219 cm^{-1} (émission d'un exciton is -para assisté d'un phonon optique 85 cm^{-1}).

On bâtit un modèle à trois niveaux (diagramme 3.14) pour déterminer les variations de populations N_0 et de N_{12} . N_{12} est la différence de population entre les niveaux $2p$ et is -ortho. On sait que le niveau is -para est 96 cm^{-1} au dessous de is -ortho, donc il existe un couplage assez important entre les deux niveaux. Ainsi on définit D comme étant le taux de dispersion de is -ortho à is -para et U le taux de dispersion de is -para à is -ortho. Par contre on peut éliminer le couplage is -ortho à $2p$ vu

DIAGRAMME 3.14:

Modèle à trois niveaux
pour expliquer la variation
de population des niveaux 1s-
para, 1s-ortho et 2p.



BANDE DE VALENCE

la grande différence d'énergie (927 cm⁻¹). On obtient les équations qui décrivent ce modèle comme suit:

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = R(N_0 - N_{2p}) - \beta_{2p}N_{2p} - CN_{2p} = 0 \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial N_0}{\partial t} = G - DN_0 + UN_p - \beta_0N_0 - R(N_0 - N_{2p}) + CN_{2p} = 0 \quad (3.19)$$

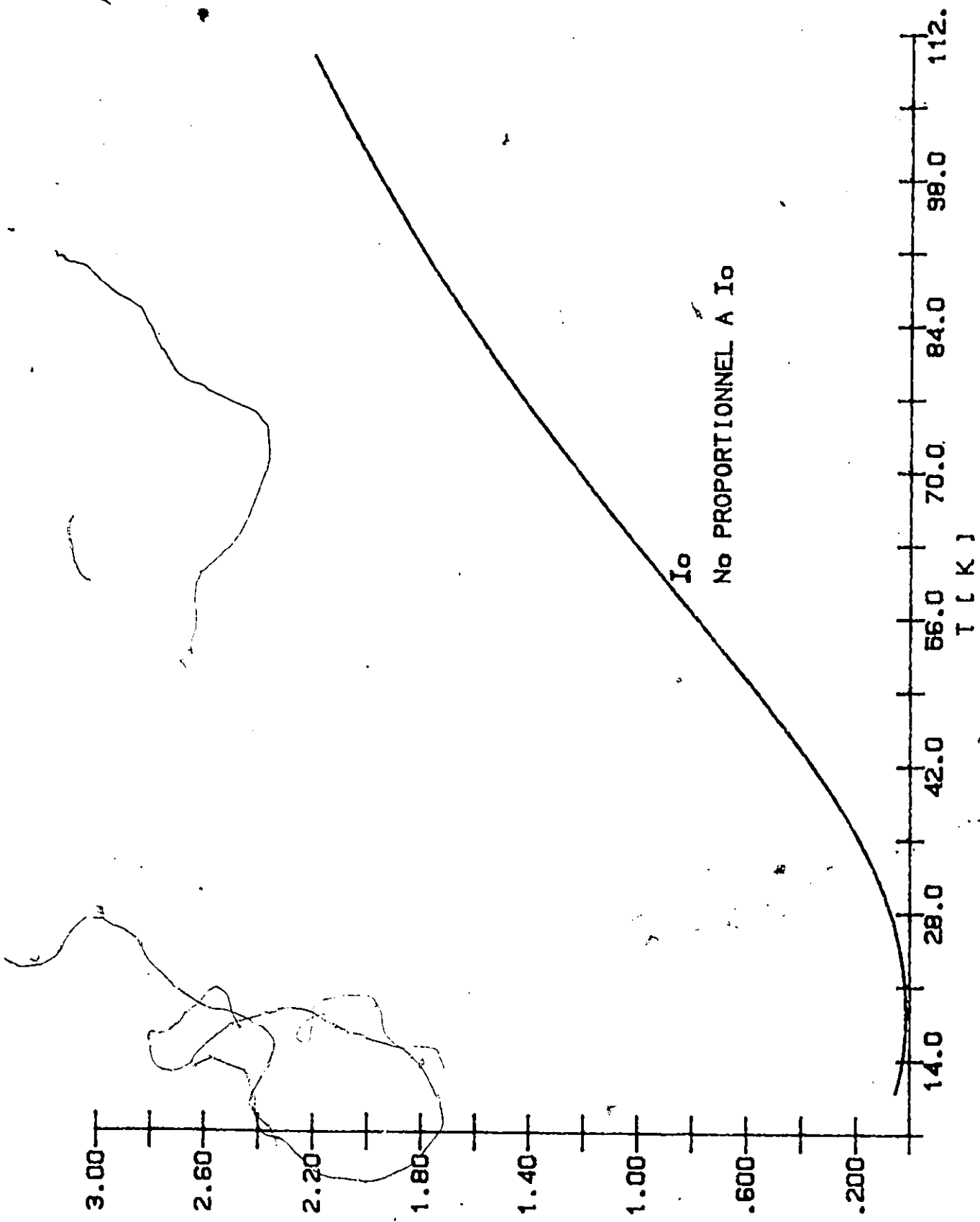
$$\frac{\partial N_p}{\partial t} = DN_0 - UN_p - \beta_pN_p = 0 \quad (3.20)$$

et les équations de l'état stationnaire sont pour N₀, N₁₂ respectivement:

$$N_0 = \frac{-G (R + \beta_{2p} + C) \bullet (\beta + U)}{(R + \beta_{2p} + C) \left[UD - (D + \beta + R) (\beta + U) \right] + R(R + C) \bullet (\beta + U)} \quad (3.21)$$

$$N_{12} = \frac{(C + \beta_{2p}) \bullet G}{(C + \beta_{2p}) \bullet (R + C) - (R + \beta_{2p}) \left[\frac{UD}{U + \beta} - D - C + \beta \right]} \quad (3.22)$$

où G est le taux de transition entre la bande de valence et le niveau is-para du à la source pompe, R est le taux de transition entre le niveau is-ortho et 2p du au laser sonde, β_{2p} , $\beta_{10} = \beta_{1p} = \beta$, sont les taux de pertes du à d'autres processus provenant des niveaux 2p, is-ortho, is-para respectivement (voir diagramme



I_0
No PROPORTIONNEL A I_0

FIGURE 3.15: EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA POPULATION DU NIVEAU '1S

INTENSITE UNITES ARBITRAIRES

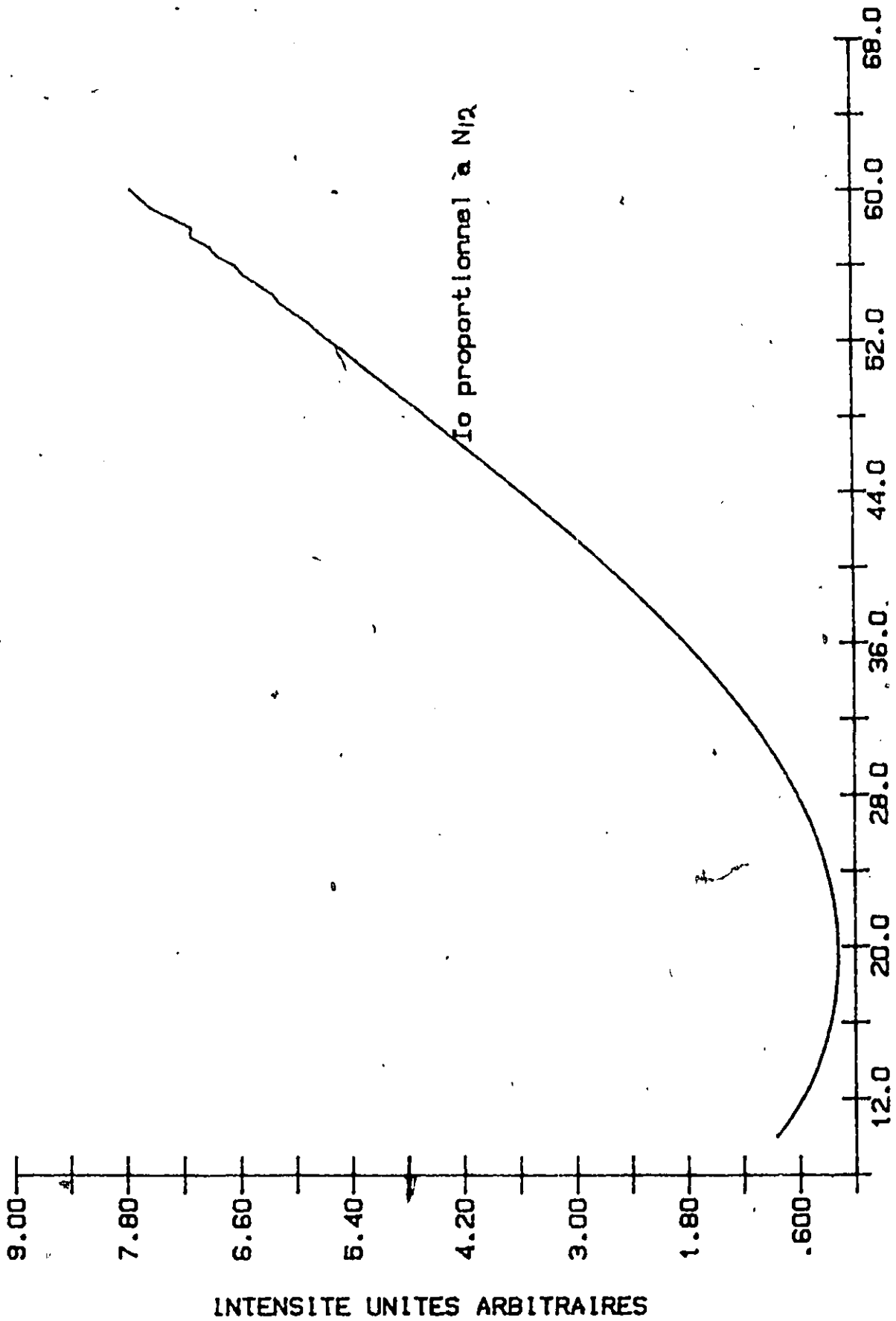


FIGURE 3.16: EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA DIFFERENCE DE POPULATIONS ENTRE LES NIVEAUX 1s ET 2p

3.14). Si on suppose que B_{2p} , B , [27] sont du même ordre de grandeur et que D et U sont définis par Caswell [27], on obtient comme résultat une relation des différentes populations en fonction de la température (voir figures 3.15 et 3.16). D'après la figure 3.17, une augmentation de population dans le niveau is-ortho (égale à N/V_0) est anticipée avec augmentation de la température. Dans la figure 3.16 la différence de population N_{12} va aussi augmenter avec la température. Donc l'intensité des raies spectrales correspondants aux transitions $is \rightarrow np$ va augmenter avec la température. Compte tenu de certaines conditions techniques, étudier ces transitions autour de 80 K doit donner de meilleurs résultats qu'autour de 4.2 K (le modèle ainsi défini devraient être bon pour des températures au dessous de 100 K).

3.5 ECHANTILLONS

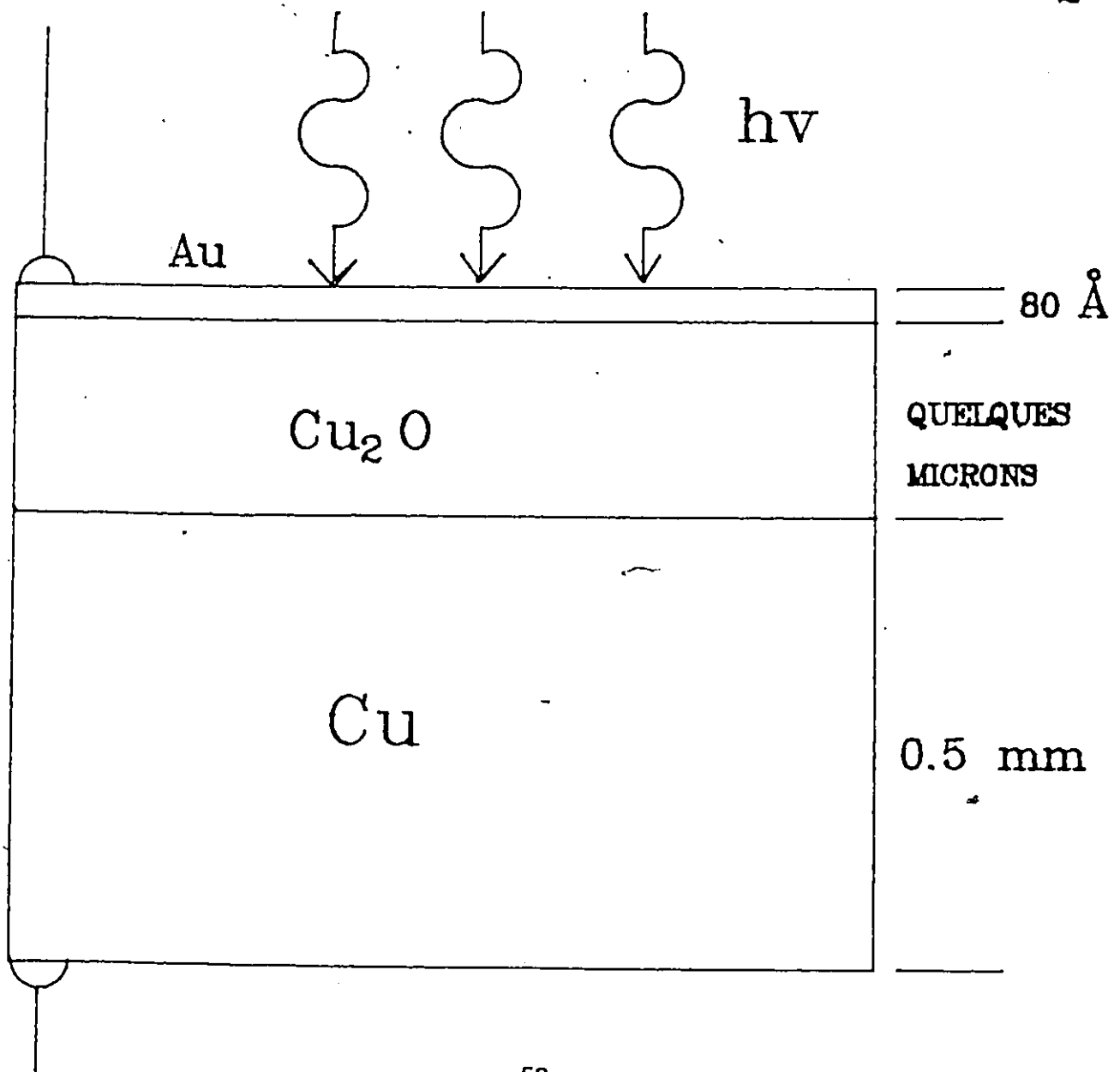
Pour les diverses expériences qui nous concernent deux types d'échantillons sont utilisés: cellules photovoltaïques de Cu_2O/Cu ~~et~~ monocristaux de Cu_2O de différentes épaisseurs. Ces deux types d'échantillons sont fabriqués "in situ" par un autre étudiant au cours de ses propres recherches. Donc cette section ne se veut qu'une brève description des échantillons et de la qualité de ceux-ci. Pour plus de détails, le lecteur devrait se référer à la référence [28], où une explication détaillée de la production des échantillons est donnée.

3.5.1 CELLULES PHOTOVOLTAIQUES

Les cellules photovoltaïques utilisées sont de minces couches de Cu_2O oxydées sur un substrat de cuivre. On utilise deux échantillons ayant une épaisseur respective de $35 \mu\text{m}$ et de $80 \mu\text{m}$. Une mince couche d'or semitransparente (environ 80 \AA) est déposée sur le Cu_2O pour obtenir un bon contact ohmique. Dans ces cellules, il existe une barrière de Schottky entre le Cu_2O et le Cu. On peut générer des porteurs de charges par photoexcitation dans le volume du Cu_2O et ces charges dérivent jusqu'à la jonction. On produit ainsi un signal proportionnel à l'intensité absorbée. Cela permet l'utilisation de ce type de cellule pour l'étude des excitons. On utilise ce type d'échantillon dans les expériences où la variation de l'énergie de liaison des niveaux excitoniques est mesurée en fonction de la température. Des problèmes surviennent lors de l'utilisation de ces échantillons à basse température. Les fils de cuivre reliant la cellule photovoltaïque aux instruments de mesures se détachant facilement lors de variations subites de températures, il faut s'assurer que le refroidissement de l'échantillon s'effectue graduellement pour garder un bon contact entre les fils de cuivre et la cellule. La figure 3.17 donne un aperçu d'une cellule photovoltaïque de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$.

FIGURE 3.17

ECHANTILLON PHOTOVOLTAIQUE DE Cu_2O



3.5.2 MONOCRISTAUX DE Cu_2O

Des cristaux de différentes épaisseurs sont utilisés pour les mesures, mais tous sont fabriqués suivant la même technique. Cette technique développée par Ebisuzaki[29] est utilisée pour préparer d'épais échantillons de Cu_2O comprenant des monocristaux de grande surface. Des morceaux de cuivre d'épaisseur d'environ 3 mm sont oxidés à haute température sous basse pression d'oxygène. Les échantillons ainsi obtenus sont polycristallins. Pour augmenter la grosseur des cristaux on recuit les échantillons. Les surfaces des échantillons sont ensuite nettoyées chimiquement suivant un procédé spécial [36,37]. Les échantillons ainsi obtenus ont des surfaces lisses et brillantes et une couleur rouge claire à rouge très foncé lorsque tenu contre une source de lumière blanche.

Dans le chapitre 4, les montages expérimentaux vont être décrits en tenant compte des diverses conditions expérimentales définies dans ce chapitre-ci.

CHAPITRE 4

MONTAGES EXPERIMENTAUX

4.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre les instruments utilisés pour les différentes mesures et pour l'analyse des résultats sont décrits et lorsque nécessaire une calibration des instruments est donnée. Ensuite les différents montages utilisés pour les mesures sont expliqués.

4.2 INSTRUMENTS

4.2.1 SOURCE DE POMPAGE (VISIBLE)

Il nous faut comme source de pompage, une source pouvant fournir une intensité crête de l'ordre du kilowatt/cm², tout en produisant un effet thermique minimum. A cet effet, un laser à colorant modulé mécaniquement est très satisfaisant. Construit par la compagnie Coherent Inc., il est pompé optiquement par un laser à Argon et donne à la sortie une intensité maximum de l'ordre de 3 Kw par centimètre carré (lorsque focalisé). On obtient une stabilité de 2.0 % pour la puissance et une résolution de la longueur d'onde d'environ 1.0 Å [34]. On utilise le colorant "Rodamine 6G", produisant un

maximum de puissance autour de 600 nm, pour produire les états excitoniques is de la série jaune dans la cuprite. Un moteur à courant DC contrôlé par micro-ordinateur fait varier la longueur d'onde d'opération du laser à colorant avec une précision de 1.0 Å. La résolution de nos résultats est donc égale à Angstrom. Pour certaines mesures, des filtres d'intensités sont utilisés pour réduire la puissance du signal incident et ainsi réduire l'effet thermique produit dans les différents échantillons par l'absorption du faisceau lumineux. Mais une meilleure façon d'éviter les effets thermiques dans l'échantillon est de transformer le signal de la source de pompage en une source pulsée avec l'aide d'un modulateur mécanique. En réduisant les pulsations à une période de 0.5 μs , on élimine tout effet thermique tout en gardant une intensité de crête au dessus du Kw. Cette pulsation n'affecte aucunement les excitons car les temps de vie de ces particules dans les différents états sont de l'ordre de 10^{-9} seconde.

4.2.2 AUTRES SOURCES

Les premières séries de mesures, notamment, celles concernant la variation des niveaux d'énergie des transitions en fonction de la température ont été produites avec l'aide d'une lampe à haute pression à arc de xénon. Le faisceau de cette source est dirigé au travers d'un spectromètre de 3/4 mètre de focale. Un réseau diffracteur blazés de 1200 rainures /mm est

utilisé pour ces mesures } produites dans le visible ce qui nous donne une dispersion d'environ 10 Å/mm à 6000 Å. Pour la plupart des mesures, on se sert d'une largeur de fentes de moins de 200 µm. On calibre fréquemment le spectromètre en se servant d'un laser Hélium-néon pour s'assurer d'avoir une précision d'environ un Å.

4.2.3 SOURCE INFRAROUGE

Il nous faut une source infrarouge pouvant émettre à des énergies correspondant aux transitions

1s	->	2p	->	927	cm ⁻¹	(10.79	µm)
1s	->	3p	---	1038	cm ⁻¹	(9.65	µm)
1s	->	4p	---	1072	cm ⁻¹	(9.30	µm)
1s	->	5p	---	1095	cm ⁻¹	(9.13	µm)

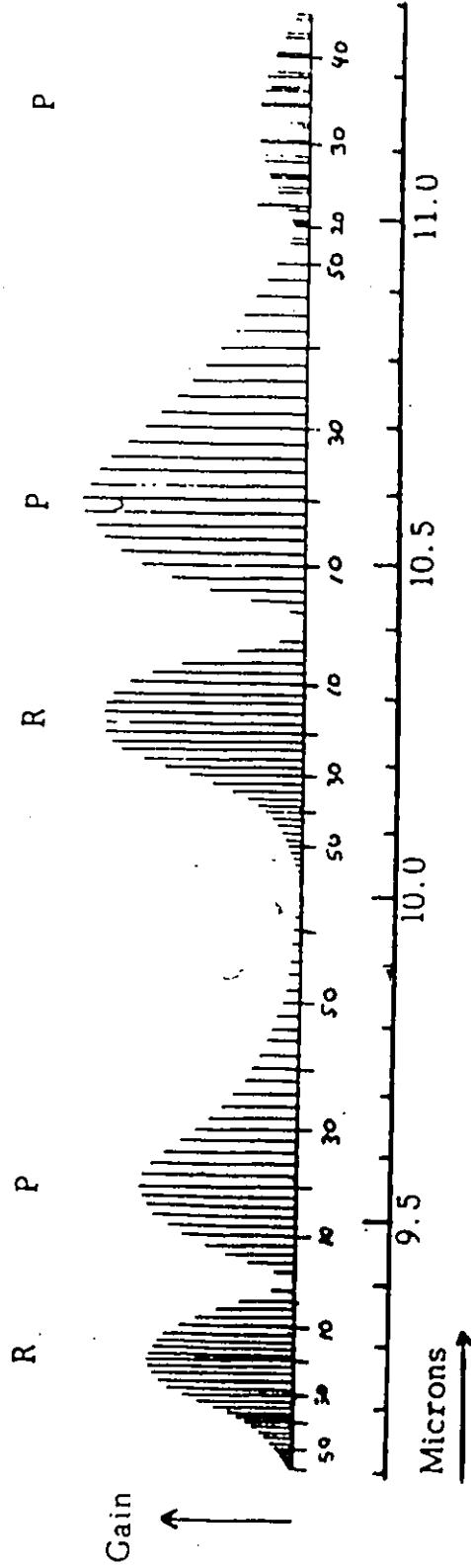
de la série jaune dans la cuprite. Un laser CO₂ remplit cette condition en émettant sur une série de bandes de raies situées autour de ces énergies. La figure 4.1 donne le gain des raies d'émission d'un laser CO₂ en fonction de la longueur d'onde.

Le laser utilisé pour nos expériences comprend une cavité optique dans laquelle circule continuellement un certain mélange de gaz (CO₂:He:N₂)=(1:8:1) pompé par une décharge électrique produite par un haut potentiel (≈ 25 KV). Un système de

0001 - 0200

0001 - 1000

011 - 111



LONGUEUR D'ONDE (um)

DIAGRAMME 4.1: RAIES D'EMISSION DU LASER CO₂ EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE

refroidissement à l'eau contrôle la température de la cavité et des miroirs. Finalement un réseau ferme l'une des extrémités de la cavité et ainsi en variant l'angle du réseau l'on peut varier la longueur d'onde de la raie d'émission. Une vis micrométrique reliée au réseau en contrôle l'angle et un moteur DC dont les pas sont dirigés par un microordinateur détermine la position de la vis micrométrique. Ce système peut être facilement utilisé en mode pulsé (\approx 200 Watts) ou cw (continue, environ 30 Watts).

Parce que les mesures reliées à nos expériences s'étendent sur des périodes de plusieurs heures, il nous faut être en mesure de contrôler avec une assez grande précision les variations de la puissance du signal en fonction du temps. En effet, les variations de la température de la pièce (\pm quelques degrés) changent suffisamment la longueur de la cavité du laser pour varier d'une façon importante l'intensité du rayon émis. Un système de contrôle par rétroaction "feedback loop" est donc installé, où la grandeur de la cavité est ajustée automatiquement en fonction de la variation de la puissance de sortie. Ce contrôle permet de d'augmenter la stabilité d'un ordre de grandeur et une stabilité de 3.0 % pour de courtes et longues périodes de temps est maintenant facilement obtainable (voir figure 4.1a).

Le principe de cette technique est illustré à la figure 4.2. Lorsque l'on varie la longueur de la cavité optique, la fréquence

du laser varie avec une période $C/2L$ (comme une cavité Fabry-Pérot) correspondant à l'espacement des modes longitudinaux. Puisque la courbe de gain du laser n'a qu'une largeur de 100 MHz, il en résulte une modulation de la puissance. Un des miroirs de la cavité peut être déplacé grâce à un translateur électromécanique (compagnie MPB LTD). La position du miroir est faiblement modulée à 490 Hz et le signal résultant est rectifié et intégré. Le voltage DC ainsi obtenu est le signal d'erreur qui est appliqué au translateur électromécanique. Lorsque la position du miroir coïncide avec le maximum de la courbe de gain, le signal de la modulation à 490 Hz est nul et c'est là la position d'équilibre de la boucle de rétroaction.

Pour les mesures on utilise le laser CO_2 en mode continu en atténuant le signal de plusieurs ordres de grandeurs grâce à des fenêtres de CaF_2 . Quelques milliwatts de puissance seulement à la sortie sont utilisés car une grande puissance n'est pas un pré-requis absolu pour observer les transitions entre les différents états excitoniques. Ainsi on peut limiter l'accroissement de chaleur à l'intérieur de l'échantillon. Le figure 4.3 donne un aperçu des différentes composantes du laser CO_2 .

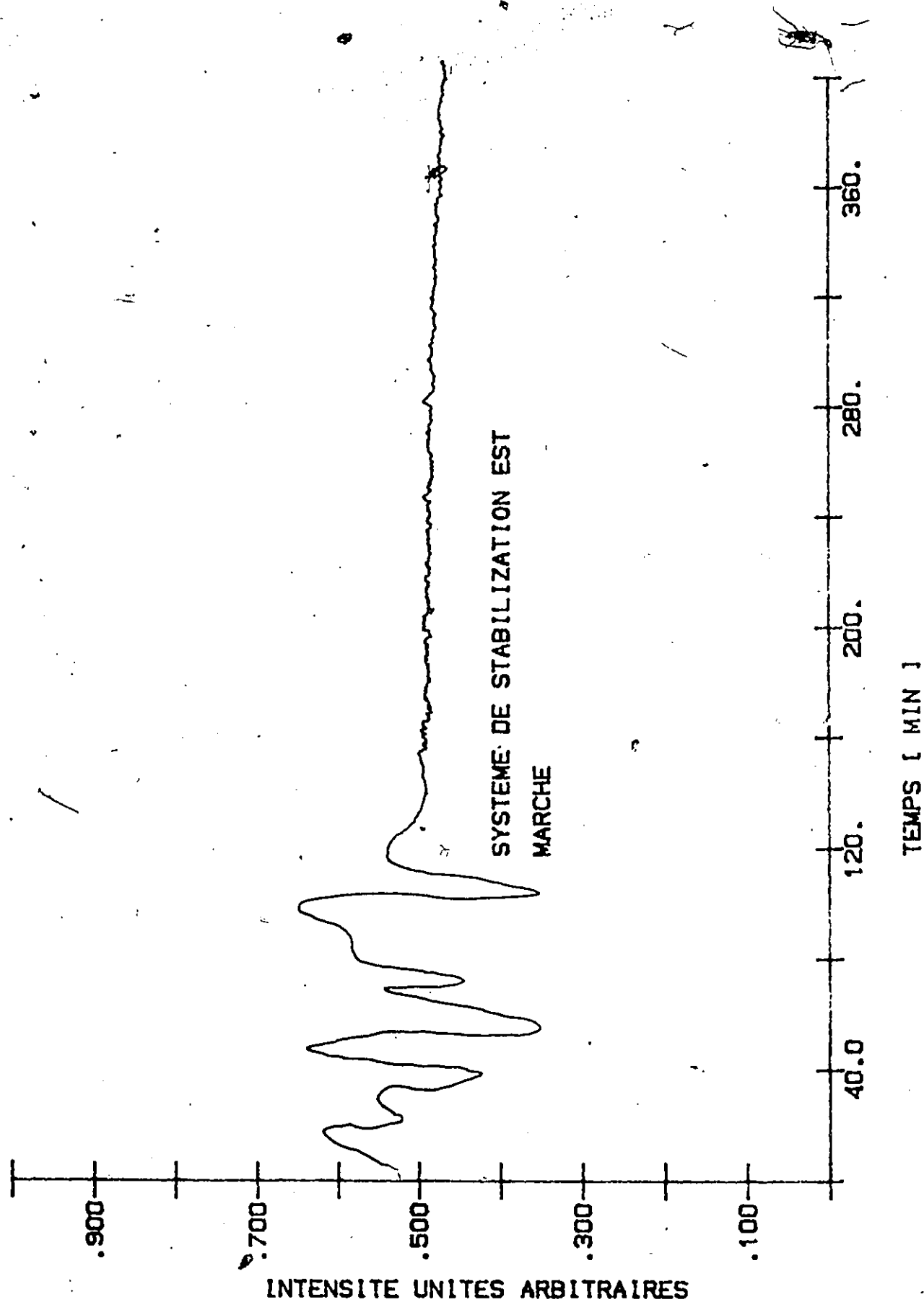


FIGURE 4.1A: STABILISATION DU SIGNAL DE SORTIE DU LASER CO₂.

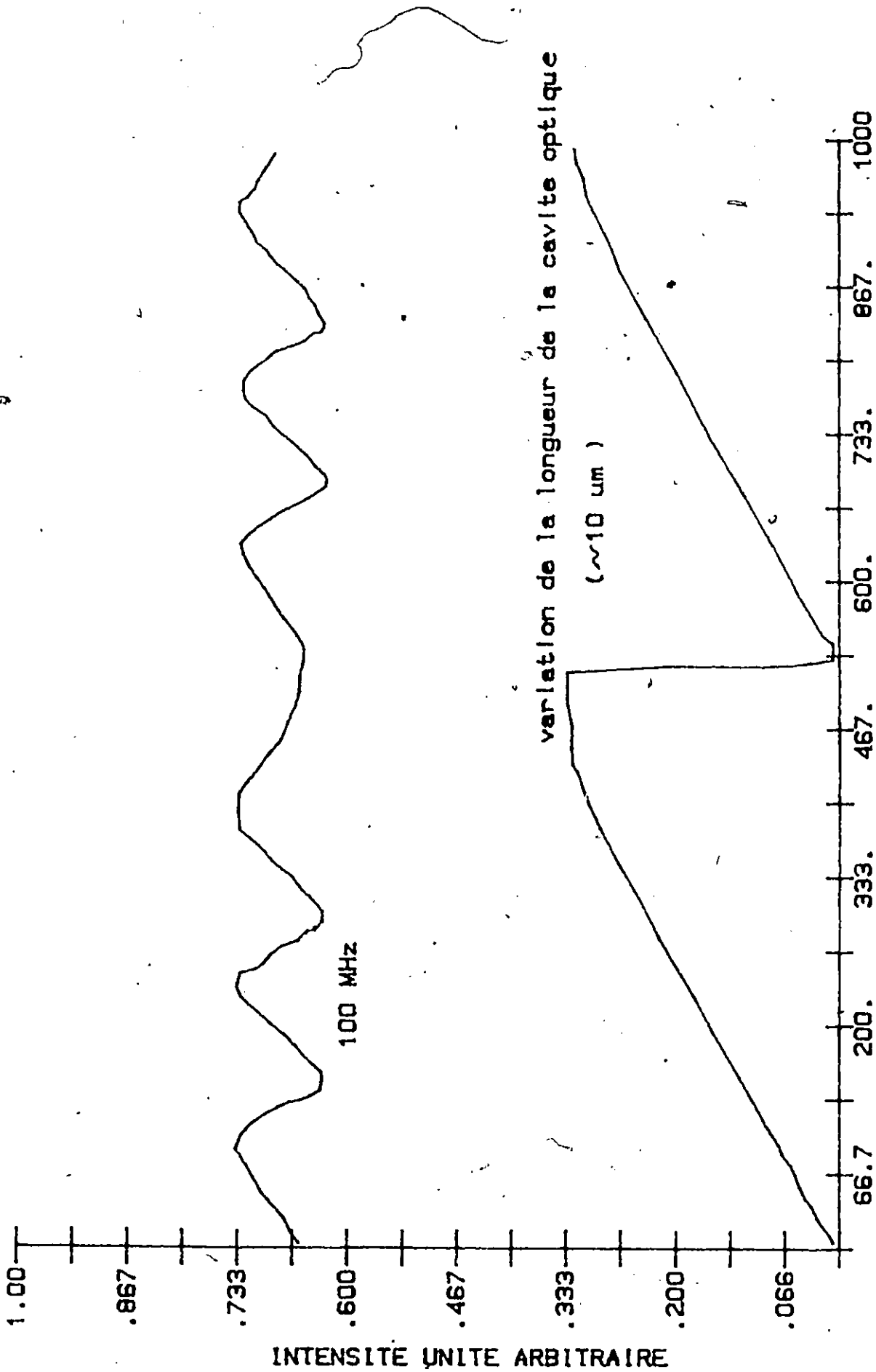
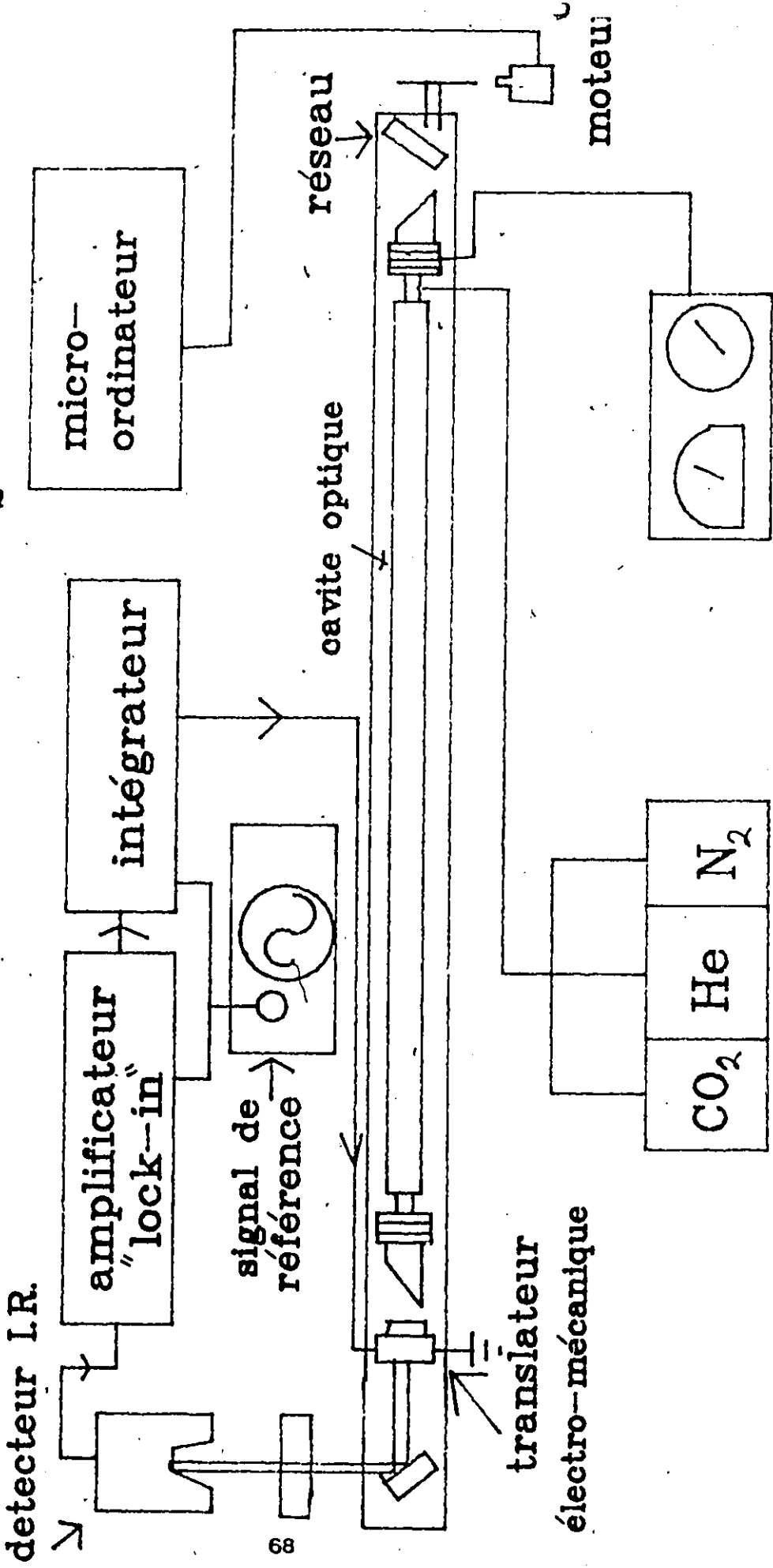


DIAGRAMME 4.2: GAIN DU LASER CO₂ EN FONCTION DE LA LONGUEUR DE LA CAVITE OPTIQUE

DIAGRAMME 4.3: SYSTEME LASER CO₂.



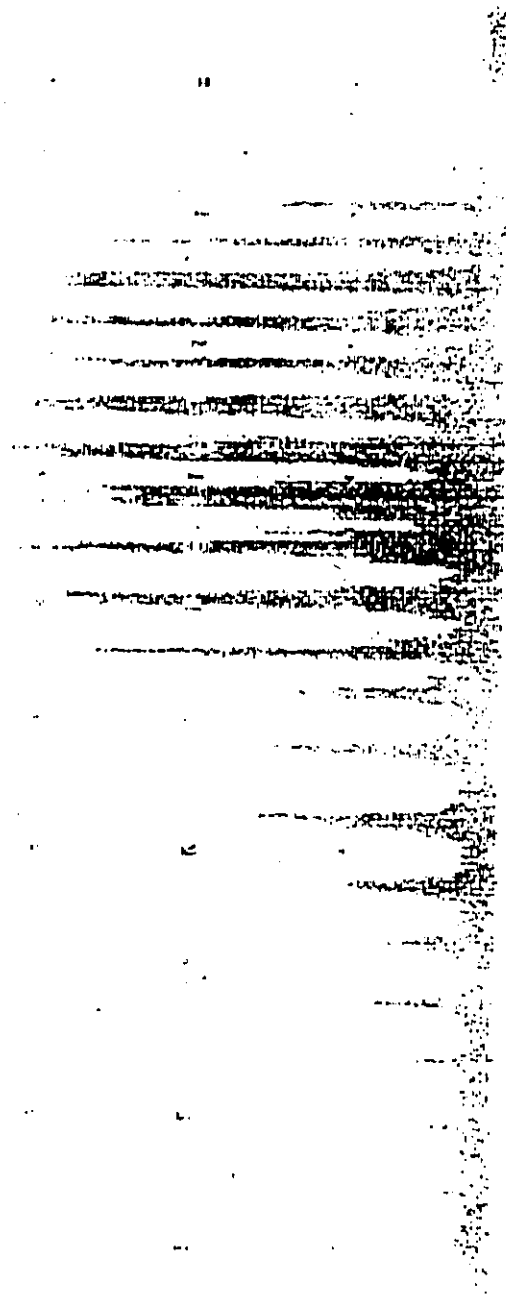
4.2.4 CRYOSTAT

Puisque la presque totalité des mesures sont prises à des températures variant de 4.2 K à 100 K, l'usage d'un cryostat est nécessaire. Le cryostat utilisé est incorporé dans un système de contrôle de température construit par la compagnie Oxford Instruments qui comprend un cryostat CF204 et un contrôleur de température [35]. Le cryostat est relié par une ligne de transfert à un réservoir d'hélium liquide ou à un réservoir d'azote liquide. Une pompe à diaphragme aspire le liquide du réservoir à l'intérieur du cryostat. Le débit d'hélium liquide (ou d'azote liquide) est régularisé par le contrôleur de température. Des débits typiques de 0.5 litres à l'heure et de 2.0 litres à l'heure pour des températures stables de 77 K et 4.2 K ont été notés. La température de la chambre de l'échantillon est aussi régularisée automatiquement par un élément chauffant et un thermocouple reliés au contrôleur de température. Les échantillons sont montés, un à la fois, au bout d'une tige d'acier inoxydable qui descend à l'intérieur de la chambre d'échantillon. Un gaz d'hélium sert d'échangeur de chaleur entre la chambre contenant le liquide refroidissant et l'échantillon. Un écran d'or bloque toute radiation entre le mur extérieur et l'échantillon.

Deux différents types de fenêtres sont installés sur les chambres intérieures et extérieures. Pour la paroi extérieure,

DIAGRAMME 4.4:

TRANSMISSION DU SIGNAL INFRAROUGE SANS FENETRE DE ZnSe



— BANDE VIBRATIONNELLE 10P

DIAGRAMME 4.5

TRANSMISSION DU SIGNAL INFRAROUGE AVEC FENETRE DE ZnSe



BANDE VIBRATIONNELLE 10P

INTENSITE UNITES ARBITRAIRES

des fenêtres de BaF_2 sont collées sur des joncs de laiton et ces joncs vissés contre des joints d'indium. Pour la paroi de la chambre intérieure des fenêtres de ZnSe sont installés. Nous devons utiliser ce type de matériel car nous avons besoin de fenêtres transparentes aussi bien dans le visible que dans l'infrarouge lointain. En plus pour les fenêtres de la chambre intérieure, elles doivent bien résister au choc thermique du à la grande différence de la température existant de chaque côté des fenêtres. Les figures 4.4 et 4.5 donnent la transmission au travers des fenêtres utilisés et la transmission sans les fenêtres en fonction des raies d'émissions du laser CO_2 . Les figures 4.6 et 4.7 donnent un aperçu du cryostat et du système de contrôle de la température. Le grand avantage de ce cryostat est que nous ne sommes pas restreints à des températures fixes et l'on peut varier la température de 4.2 K à 300 K avec une précision de 0.5 K.

4.2.4 SPECTROMETRE INFRAROUGE

Le spectromètre de la compagnie Optical Engineering's est un analyseur de spectre conçu pour un laser CO_2 . L'instrument permet de déterminer visuellement la longueur d'onde d'opération et aussi d'identifier la transition moléculaire du CO_2 responsable pour l'émission laser [33]. Le montage optique de l'instrument est un montage Ebert qui utilise un réseau simple de 100 rainures/mm et un miroir sphérique. La grandeur du chemin

DIAGRAMME 4.6: CRYOSTAT CF204

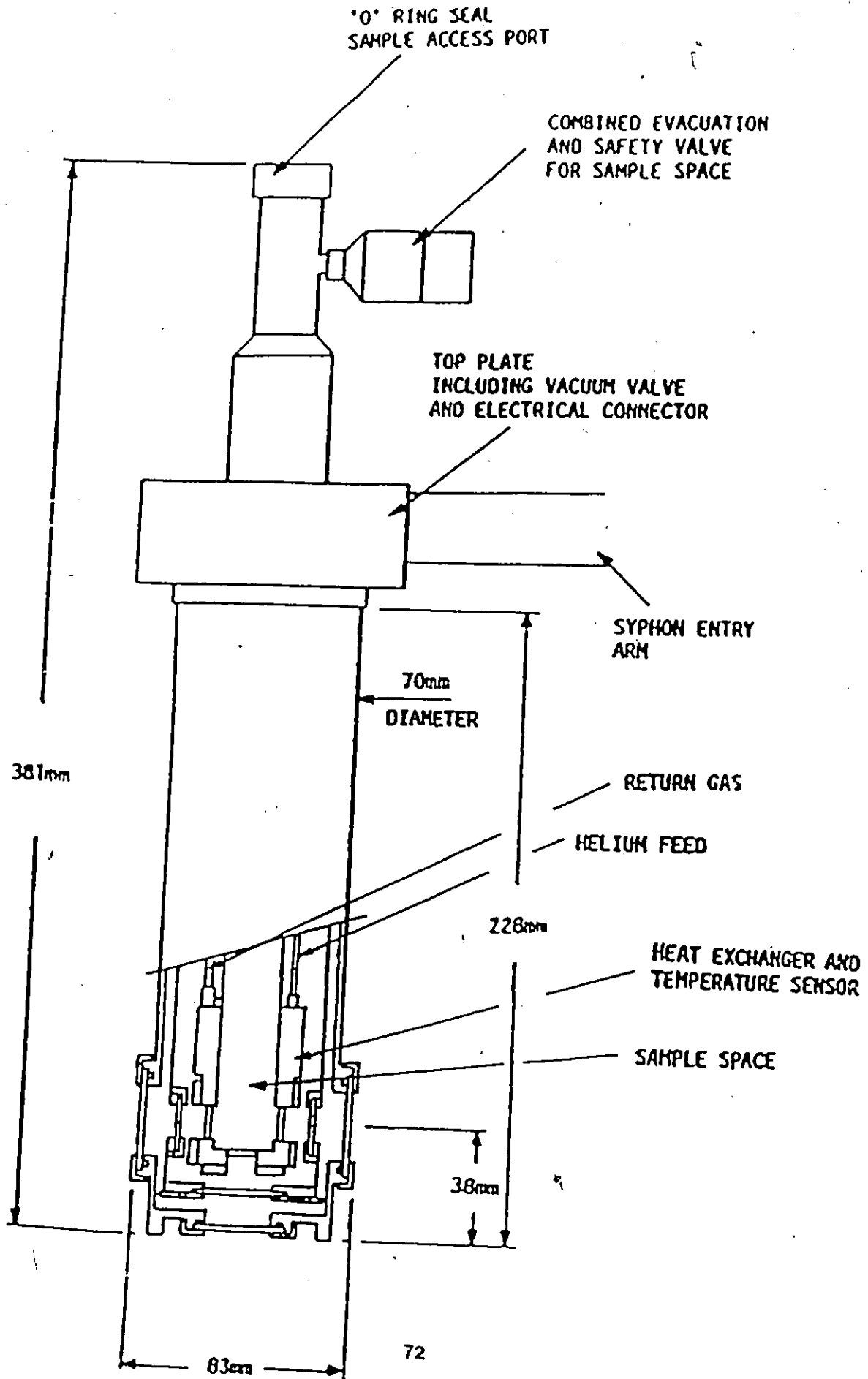
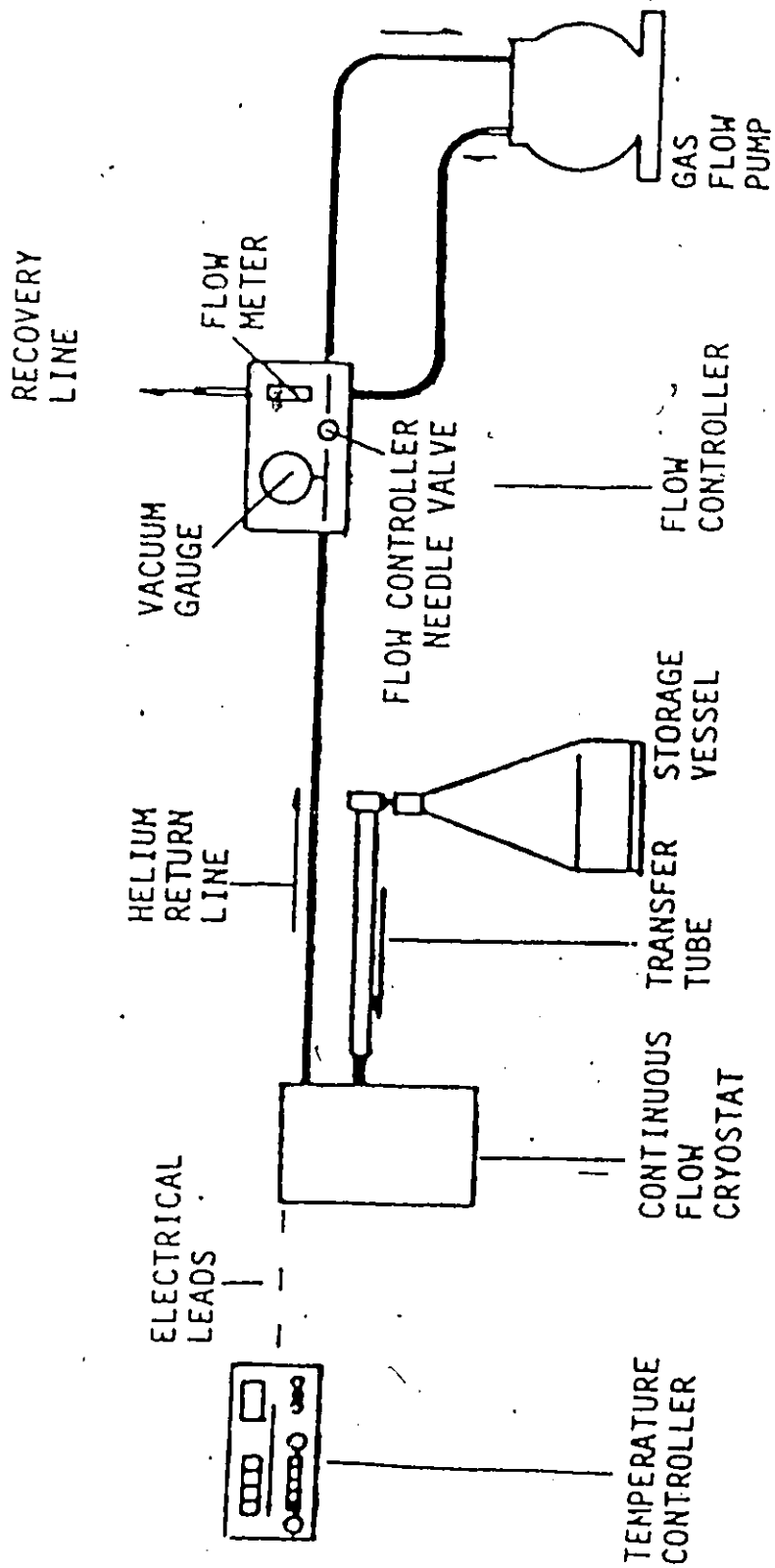


DIAGRAMME 4.7: SYSTEME DE CONTROLE DE TEMPERATURE

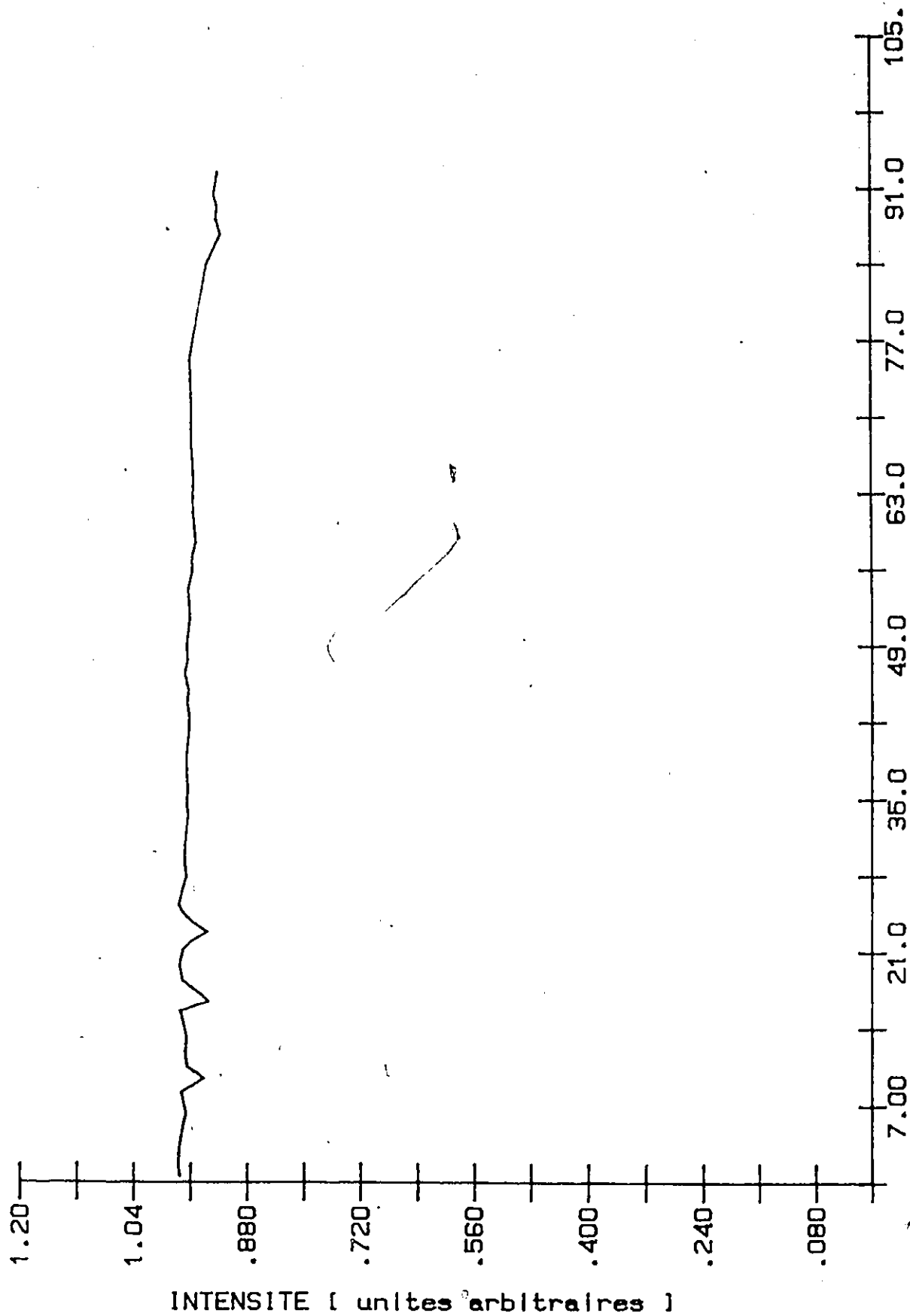


optique est 2.3 mètres et la distance dispersive est de 3/4 de mètre. Le domaine de longueurs d'ondes observable est de 9.1 μm à 11.3 μm avec une résolution de 0.003 μm (0.3cm⁻¹) ce qui correspond au domaine d'émission du laser CO₂.

4.2.6 DETECTEURS INFRAROUGE

Deux différents types de détecteurs opérant dans le domaine de l'infrarouge lointain sont utilisés pour détecter et mesurer l'intensité du signal laser. Le premier est un wattmètre Scientech série 365 utilisant un calorimètre de 2.5 cm carré. Cet instrument peut mesurer des intensités à des échelles de 0.02 W à 20.0 W avec une précision de 1%.

Le deuxième type est un détecteur pyroélectrique (LiTaO₃). Ce sont des détecteurs thermiques qui répondent seulement à des signaux pulsés, AC ou modulés. Ils ont un grand domaine de réponse spectrale, de 0.001 μm à 1000 μm (voir figure 4.8). Ces détecteurs sont utilisés pour les mesures dans l'infrarouge. Pour éliminer le bruit provenant de la source de pompage des fenêtres de germanium sont installées à l'avant des détecteurs. Ces fenêtres laissent passer environ 80% du signal à 10.6 μm mais absorbe le visible. Ces détecteurs sont donc acceptables pour la détection autour de 10.6 μm . Le problème majeur étant le bruit de fond existant autour 10 μm



LONGUEUR D'ONDE [micrometre]
 DIAGRAMME 4.8: REPONSE RELATIVE DU DETECTEUR PYROELECTRIQUE
 EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE

L'on sait qu'un signal d'environ 1.0 mW est suffisant pour saturer et même endommager le crystal pyroélectrique mais nous devons connaître la réponse du détecteur en fonction de l'intensité d'un faisceau laser. Pour mesurer cette réponse, on utilise un laser hélium-néon dont l'intensité du faisceau (environ 0.5 mW) est réduite par des filtres de densités neutres (longueur d'onde du laser de 0.6328 μm). Le détecteur pyroélectrique utilisé pour ces mesures est le modèle KT 3320 de la compagnie Optikon Inc. Deux courbes de calibration apparaissent dans la figure (4.9). L'une des courbes (courbe A) montre que la réponse du détecteur est linéaire en fonction d'une intensité continue et, si, 0.5 mW donne quasiment une saturation du signal sur le pyroélectrique, on est en mesure de lire facilement des intensités de 1×10^{-4} mW. La deuxième courbe (courbe B) représente la réponse du pyroélectrique en fonction de l'intensité mais cette fois-ci pour un signal laser pulsé (durée d'une impulsion d'environ 0.5 ms.). Comme la majeure partie de nos expériences sont réalisées avec un signal pulsé provenant de notre source de pompage (durée de l'impulsion d'environ 1.0 ms), il est important d'avoir une calibration du pyroélectrique pour ce régime d'opération. D'après la deuxième courbe de la figure 4.9 on voit que le détecteur répond linéairement en fonction de l'intensité et on peut mesurer des intensités minimums d'environ 5×10^{-3} mW.

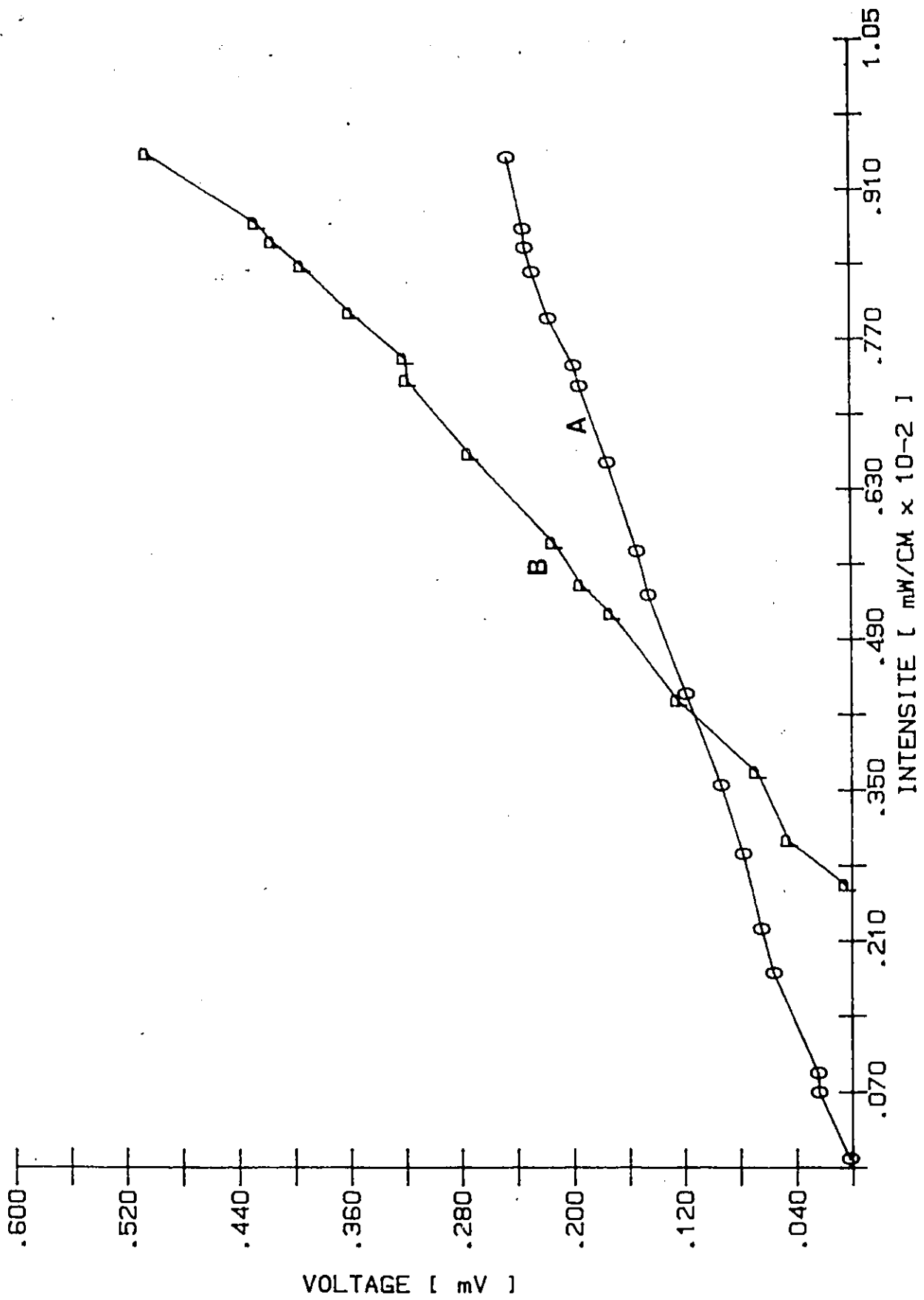


DIAGRAMME 4.9: INTENSITE DU LASER HeNe EN FONCTION DU VOLTAGE
 DEVELOPPE PAR LE DETECTEUR PYROELECTRIQUE

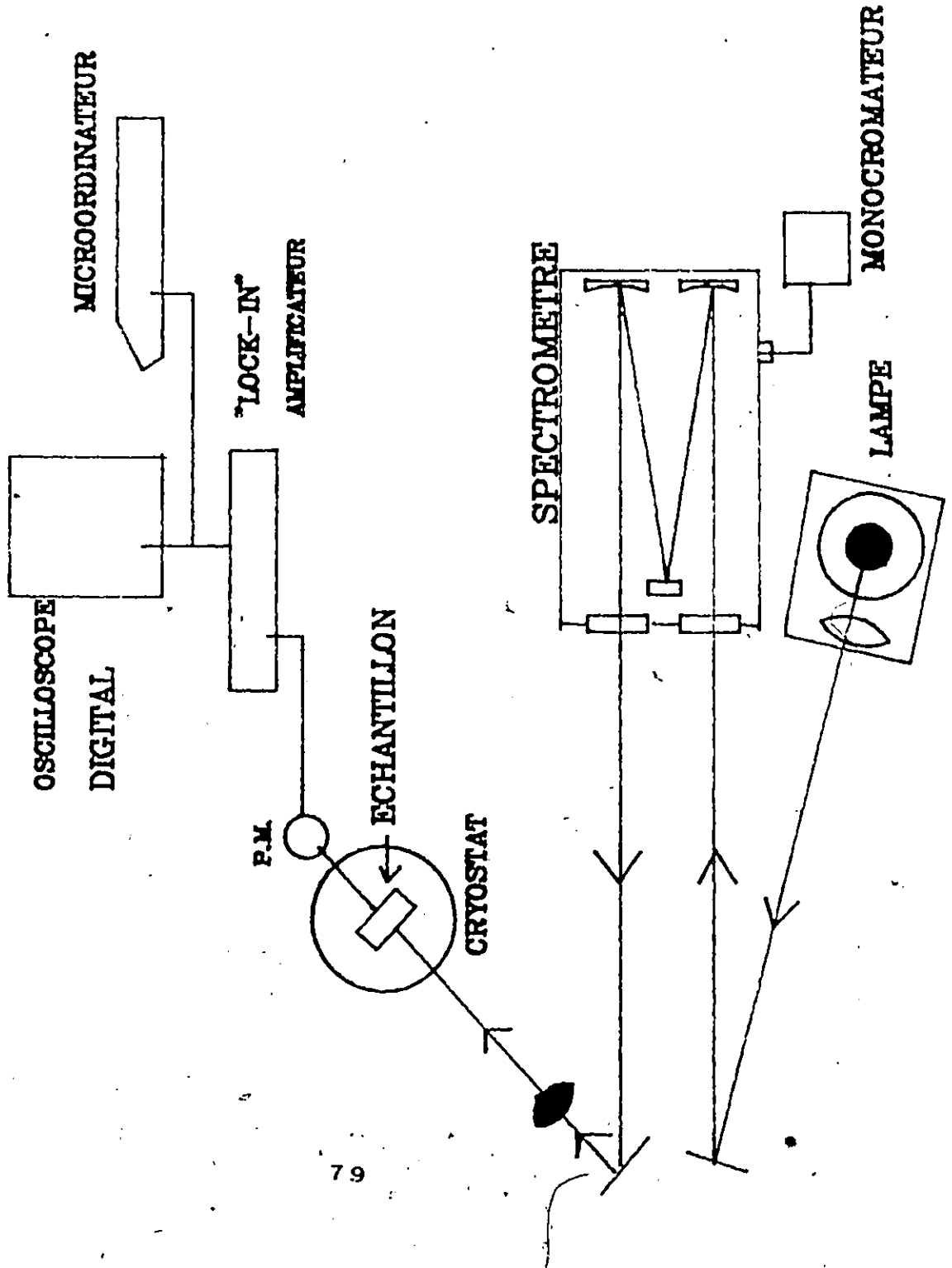
4.3 MONTAGES EXPERIMENTAUX

4.3.1 MESURE DES NIVEAUX D'ENERGIE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Une lampe à arc de Xénon est utilisée pour ces mesures. Le faisceau est dirigé à travers un spectromètre sur un réseau blazé de 1200 rainures par mm. Pour les mesures du niveau $1s$ en fonction de la température une largeur des fentes de moins de $100 \mu\text{m}$ (1.0 \AA) et pour les mesures des autres niveaux une largeur de 150 à $200 \mu\text{m}$ (1.5 \AA) est utilisée. Le faisceau est ensuite focalisé sur l'échantillon à l'intérieur du cryostat où la température est variée de 4.2 à 300 K . Le diagramme 4.10 donne un aperçu de ce montage. Deux différents types d'échantillons sont utilisés pour ces mesures, premièrement, un monocristal d'une épaisseur d'environ $100 \mu\text{m}$ pour les mesures en transmission et une cellule photovoltaïque ayant une couche de Cu_2O d'une épaisseur de $80 \mu\text{m}$. Le faisceau incident est modulé par un modulateur mécanique à une fréquence d'environ 400 Hz pour améliorer le rapport signal sur bruit. Pour les mesures en transmission, le signal à la sortie du cryostat est recueilli par un photomultiplicateur.

Un amplificateur type "lock-in" à haute impédance (100 Megaohms) est utilisé pour transférer l'information provenant du

DIAGRAMME 4.10: NIVEAUX D'ENERGIE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE
PREMIER MONTAGE EXPERIMENTAL



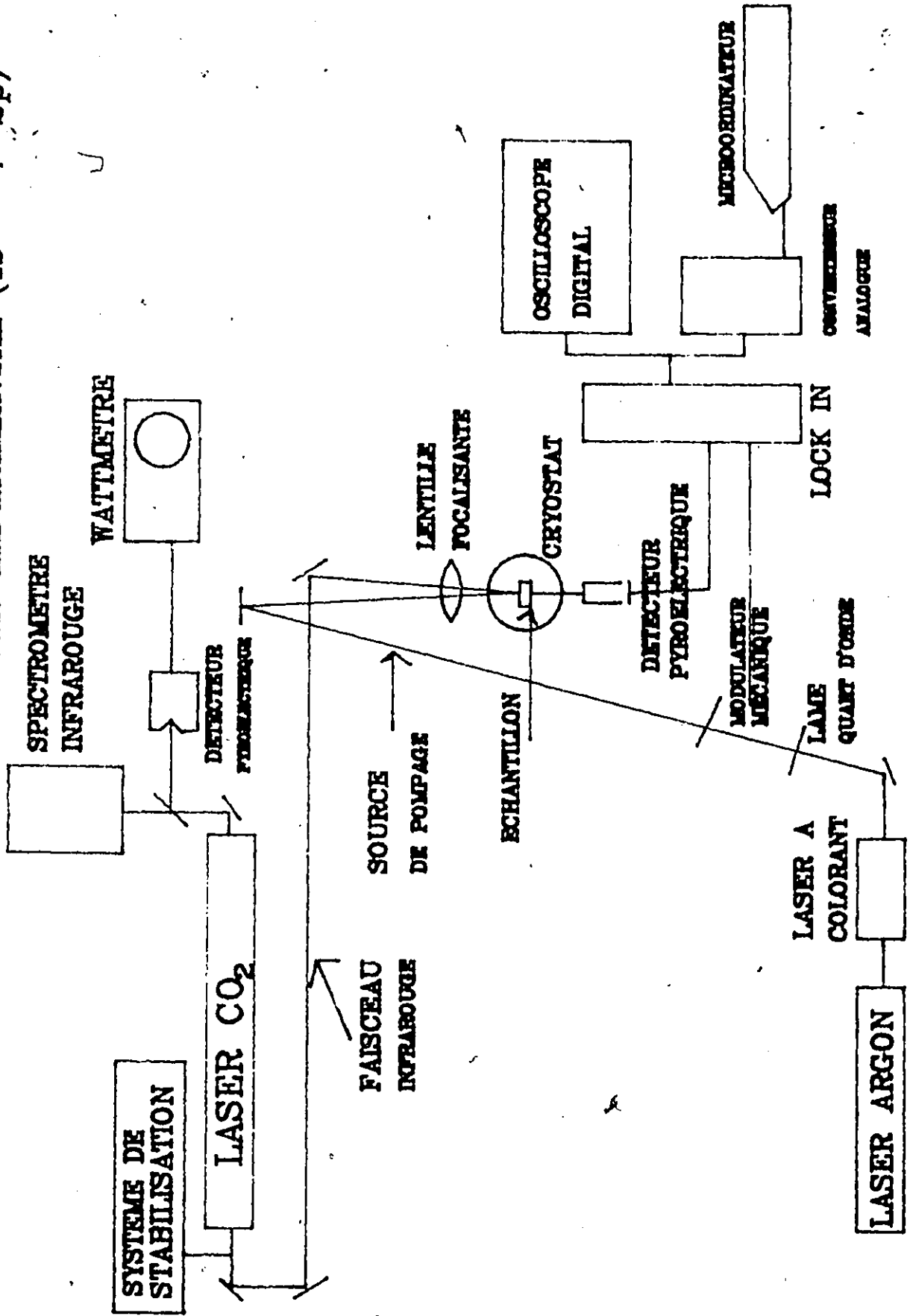
photomultiplicateur au système d'enregistrement et d'analyse des données. Ce système est composé d'un oscilloscope digital NIC1170 fabriqué par la compagnie Nicolet Instrument Corporation Ltd pour l'analyse immédiate des données et d'un convertisseur analogue/digitale qui transfère les données sur un microordinateur pour traitement ultérieur des résultats.

4.3.2 ESSAI D'OBSERVATION DES TRANSITIONS $1s \rightarrow np'$

PREMIER MONTAGE

Les systèmes de laser à colorant et laser CO_2 (déjà décrit) sont utilisés pour ce montage. Le système d'analyse des résultats est le même que celui décrit précédemment. Le diagramme 4.11 donne un aperçu de ce montage. Dans cette expérience une attention particulière est portée à la superposition des faisceaux (visible et infrarouge) dans l'échantillon. Les deux faisceaux sont incidents à un angle faible sur une lentille convergente de ZnSe ayant une distance focale de 10". Les figures 3.12 et 3.13 nous donne une coupe transversale de l'intensité des faisceaux pompe et sonde lorsque focalisés. Les maximums d'intensité des deux faisceaux doivent donc coïncider avec la plus grande précision possible dans le volume. Pour ce montage on peut superposer les maximums d'intensités des deux faisceaux avec une précision de quelques microns. Durant l'expérience l'échantillon est tenu à une température constante de 4.2 K. Une cellule pyroélectrique avec

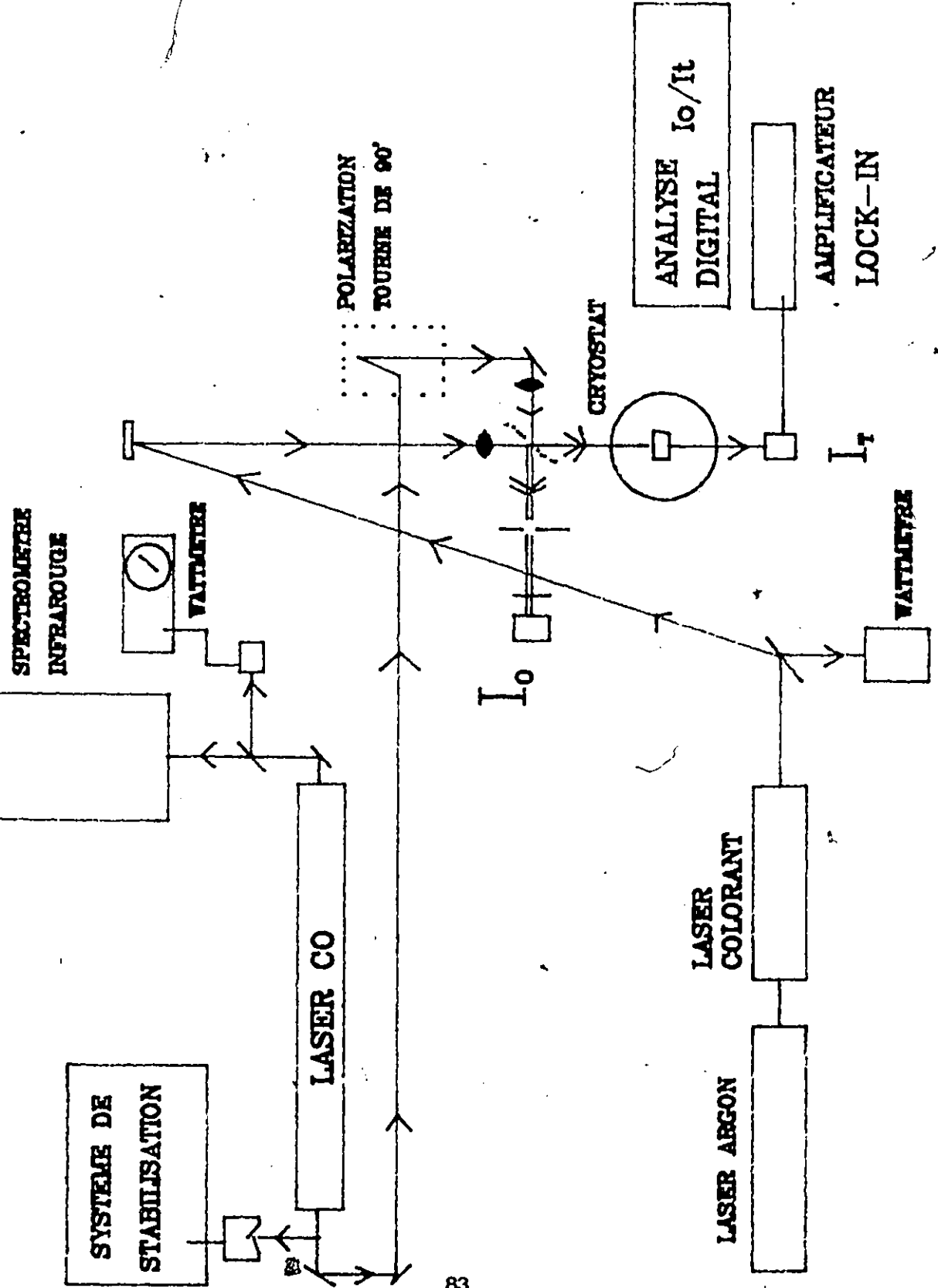
DIAGRAMME 4.11: DEUXIEME MONTAGE EXPERIMENTAL (1s --> 2p)



une fenêtre de germanium détecte la variation de l'intensité-transmise de l'infrarouge en fonction de la longueur d'onde du laser CO₂. Pour augmenter la sensibilité du détecteur on module le signal visible (source de pompage) ce qui produit une modulation de la population d'excitons dans le niveau 1s et la cellule pyroélectrique détecte la variation de l'absorption du signal infrarouge produit par cette modulation. Cette technique nous permettait d'observer des variations de l'absorption d'environ 0.1% (I_0/I_t) du faisceau infrarouge transmis. Une lame quart d'onde est utilisée dans le chemin optique de la source de pompage lorsque que l'on veut faire des tests en fonction de la polarization des faisceaux.

Il y a plusieurs désavantages inhérents à la conception de ce montage. Premièrement la puissance du faisceau de la source de pompage incidente sur l'échantillon est fortement réduite car le faisceau doit passer à travers la lentille focalisante de ZnSe (50% d'absorption dans la région du visible) pour ensuite passer par la fenêtre de ZnSe installée sur le cryostat. En plus la superposition des deux faisceaux se fait à un certain angle et il n'y avait aucun moyen de vérifier la superposition des deux faisceaux lors des mesures. Ces problèmes sont éliminés dans le prochain montage.

DIAGRAMME 4.12: TROISIEME MONTAGE EXPERIMENTAL (1s ---> 2p)



4.3.3 ESSAI D'OBSERVATION DES TRANSITIONS $1s \rightarrow np'$

DEUXIEME MONTAGE

On utilise pour ce montage les mêmes systèmes de laser à colorant et laser CO_2 . Le diagramme 4.12 donne les détails sur le montage utilisé. Le système de détection du signal infrarouge est le même qu'auparavant. On force une modulation de la population du niveau $1s$ et on essaie d'observer une variation du signal infrarouge produit par cette modulation. Cette technique peut nous permettre d'espérer d'observer une variation du signal infrarouge (I_0/I_t) d'environ 0.1 %. La grande différence de ce montage sur le précédent est la précision de la superposition de la source pompe et source sonde. En plus la question des pertes d'intensité au-travers des fenêtres de ZnSe est éliminée en remplaçant ces fenêtres par des fenêtres de KCl. Ce type de matériel ne donne qu'un très faible pourcentage d'absorption du signal aux énergies utilisés. Un autre paramètre modifié à la suite des résultats obtenus dans la section 2.6 est la température. Durant les mesures avec ce montage, une température constante d'environ 80 K est maintenue pour maximiser la différence de population (N_{12}) entre le niveau $1s$ et les niveaux np (voir section 3.6).

Ceci est la fin de ce chapitre, dans la prochaine section, l'on va discuter des résultats obtenus lors des différents essais effectués avec les montages expérimentaux décrits dans ce chapitre.

CHAPITRE 5

RESULTATS EXPERIMENTAUX

5.1 INTRODUCTION

Les résultats vont être présentés et analysés dans ce chapitre. Les résultats concernant la transmission de l'infrarouge dans le Cu_2O ont déjà été présentés dans la section 3.4. Après quelques remarques sur l'observation des structures excitoniques en général, la variation de la position des raies spectrales excitoniques en fonction de la température est analysée. Cela est suivi par les résultats obtenus lors des essais pour l'observation des transitions $is \rightarrow np$. Les différentes techniques et les variations apportées lors des expériences sont alors détaillées.

5.2 OBSERVATIONS DES RAIES EXCITONIQUES DANS LE Cu_2O PAR TRANSMISSION ET EFFET PHOTOVOLTAIQUE

A des énergies avoisinantes E_g , le Cu_2O a les caractéristiques usuelles d'un semiconducteur. Lorsque qu'illuminé par un faisceau lumineux, on observe une grande absorption de la lumière pour $h\nu > E_g$ et une très faible absorption pour $h\nu < E_g$. A cause de la parité des bandes de conduction et de valence, les transitions directes dipolaires

électriques à $K = 0$ sont interdites entre ces deux bandes. Ce qui permet par contre l'observation d'autres types de transitions. Notamment cela permet d'observer différentes séries d'excitons de 2^{ème} classe.

Si on illumine un échantillon de Cu_2O avec de la lumière blanche, on s'aperçoit qu'il est semitransparent et d'une couleur rouge sombre. Pour obtenir ce résultat avec nos échantillons il faut que ceux-ci soient moins d'un demi-millimètre d'épaisseur. Cette semitransparence est expliquée lorsque les échantillons sont étudiés par transmission. Dans la figure 5.1, on peut observer un accroissement de transmission à 6050 Å (red edge). Ce bord n'est pas situé à exactement à E_g mais à une énergie un peu moindre [7]. La figure 5.1 représente un spectre de transmission sur une plage de fréquence assez large autour de E_g . Lorsque l'on fait des spectres de transmission dans le Cu_2O , avec une résolution plus grande, on peut observer des raies d'absorptions correspondant à une structure excitonique (série jaune) comme le démontre les figures 5.2 et 5.3. Il est assez difficile d'obtenir des raies supérieures à $n = 3$ avec ce type d'échantillon. Ceci est dû à la qualité du polycristal même lorsque recuit. Le fait de ne pouvoir observer que quelques raies (max $n = 3$) ne permet pas de vérifier si les énergies des niveaux de parité p suivent la relation $1/n^2$, mais par contre la position de ces raies en fonction de la longueur d'onde correspond aux résultats trouvés dans la littérature [19].

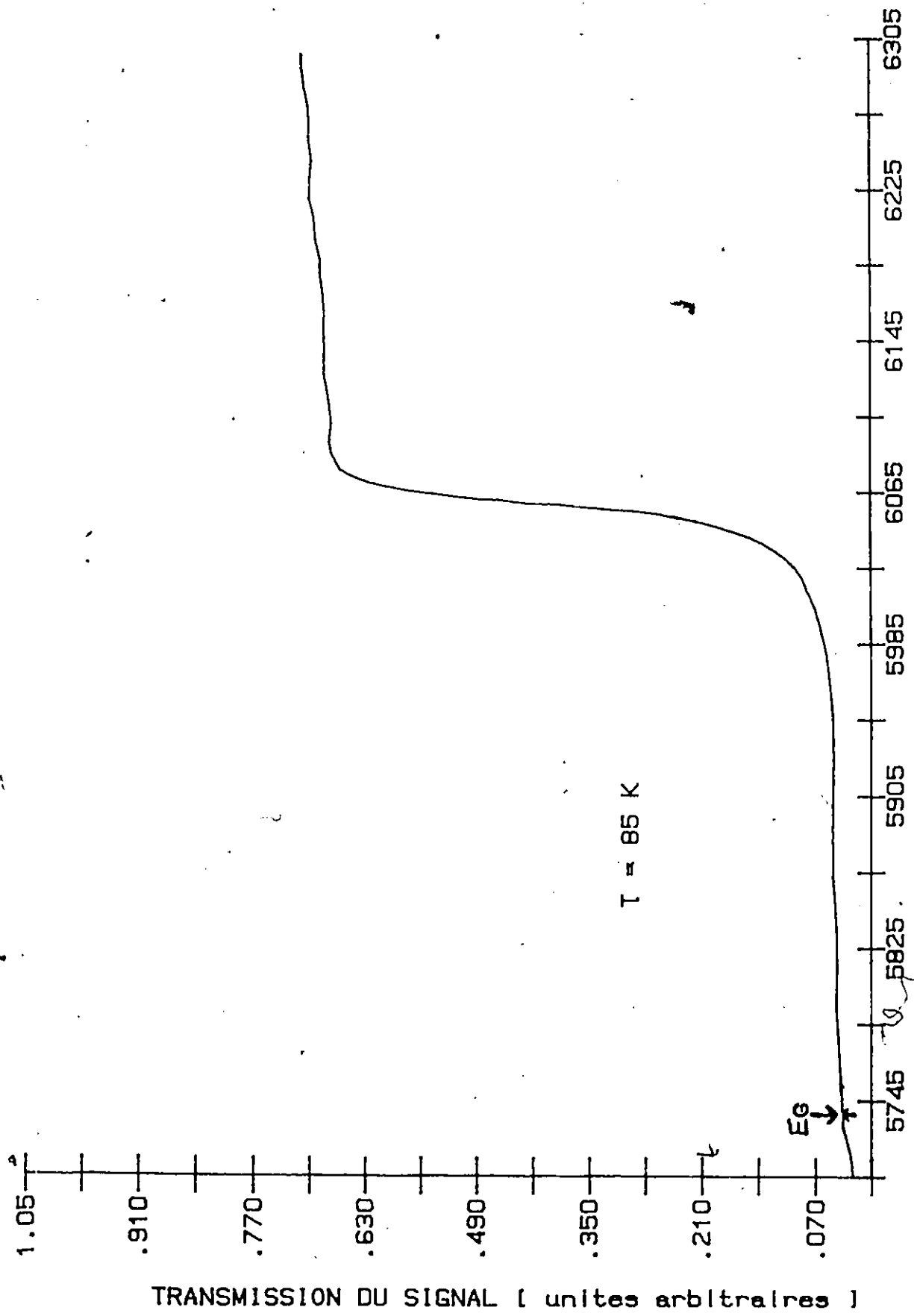


DIAGRAMME 5.1: TRANSMISSION DANS LE Cu_2O
 LONGUEUR D'ONDE [angstroms]

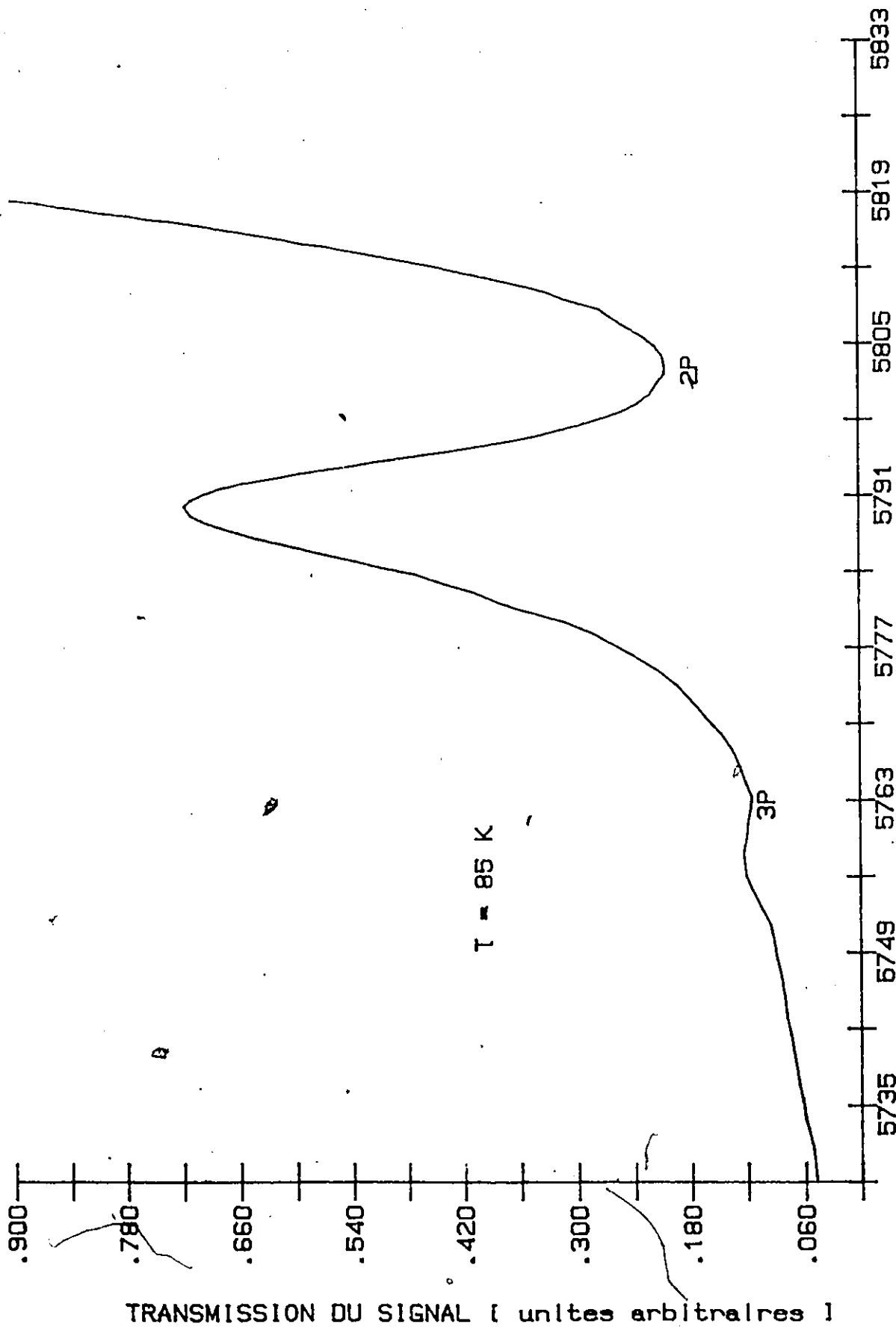


DIAGRAMME 5.2: TRANSMISSION DU Cu_2O EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE

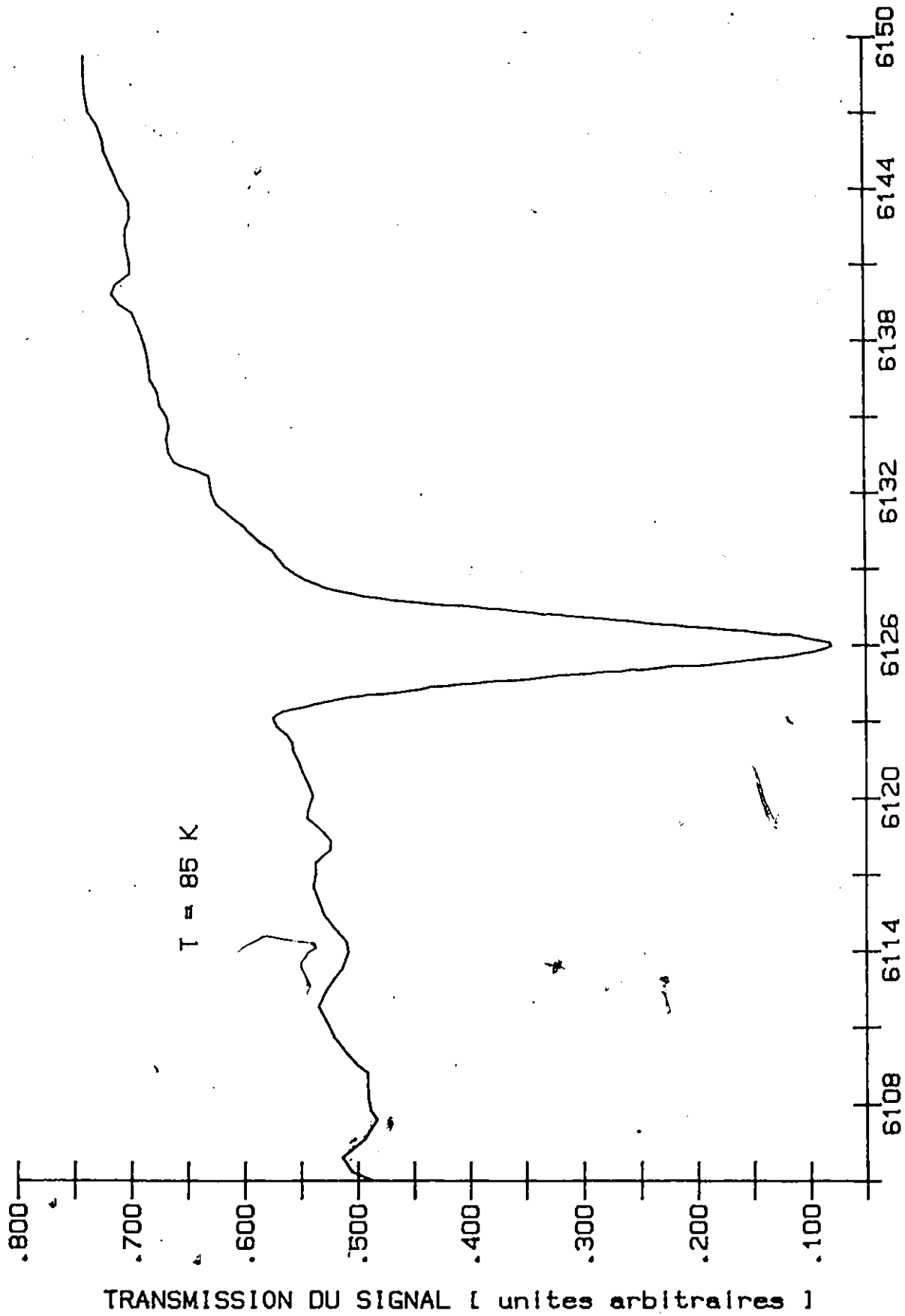


DIAGRAMME 5.3: TRANSMISSION DU Cu_2O EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE
 DEMONTRANT LA RAIE EXCITONIQUE 1S

Lorsque les structures excitoniques sont étudiées avec des cellules photovoltaïques, on obtient des résultats similaires à ceux faits par transmission comme l'indique la figure 5.4. Les raies visibles produisent toutes un photovoltage d'un même ordre de grandeur. Malheureusement il n'est pas possible d'observer la raie quadrupolaire $1s$ à cause de la trop grande séparation d'énergie existant entre le niveau $1s$ et la bande de conduction. Un deuxième désavantage majeur est que l'on doit étudier ces cellules sur une plage de température assez réduite (de 40 K à environ 125 K) pour observer les transitions excitoniques. Par contre la qualité des couches de Cu_2O permet une observation assez détaillée du niveau $3p$ et même dans certains cas l'observation du niveau $4p$ est possible. Dans l'observation de ces raies il est possible d'obtenir des minimums pour le photovoltage au lieu de maximums en variant l'épaisseur de la couche de Cu_2O sur les cellules[30].

5.3 VARIATION DES TRANSITIONS $1s \rightarrow np$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

La position des raies excitoniques de la série jaune observée dans nos échantillons est étudiée en fonction de la température de deux façons différentes: Par transmission et avec des cellules photovoltaïques. On obtient des résultats similaires dans les deux cas (exception faites des cellules photovoltaïques où il est impossible d'observer le niveau $1s$). La

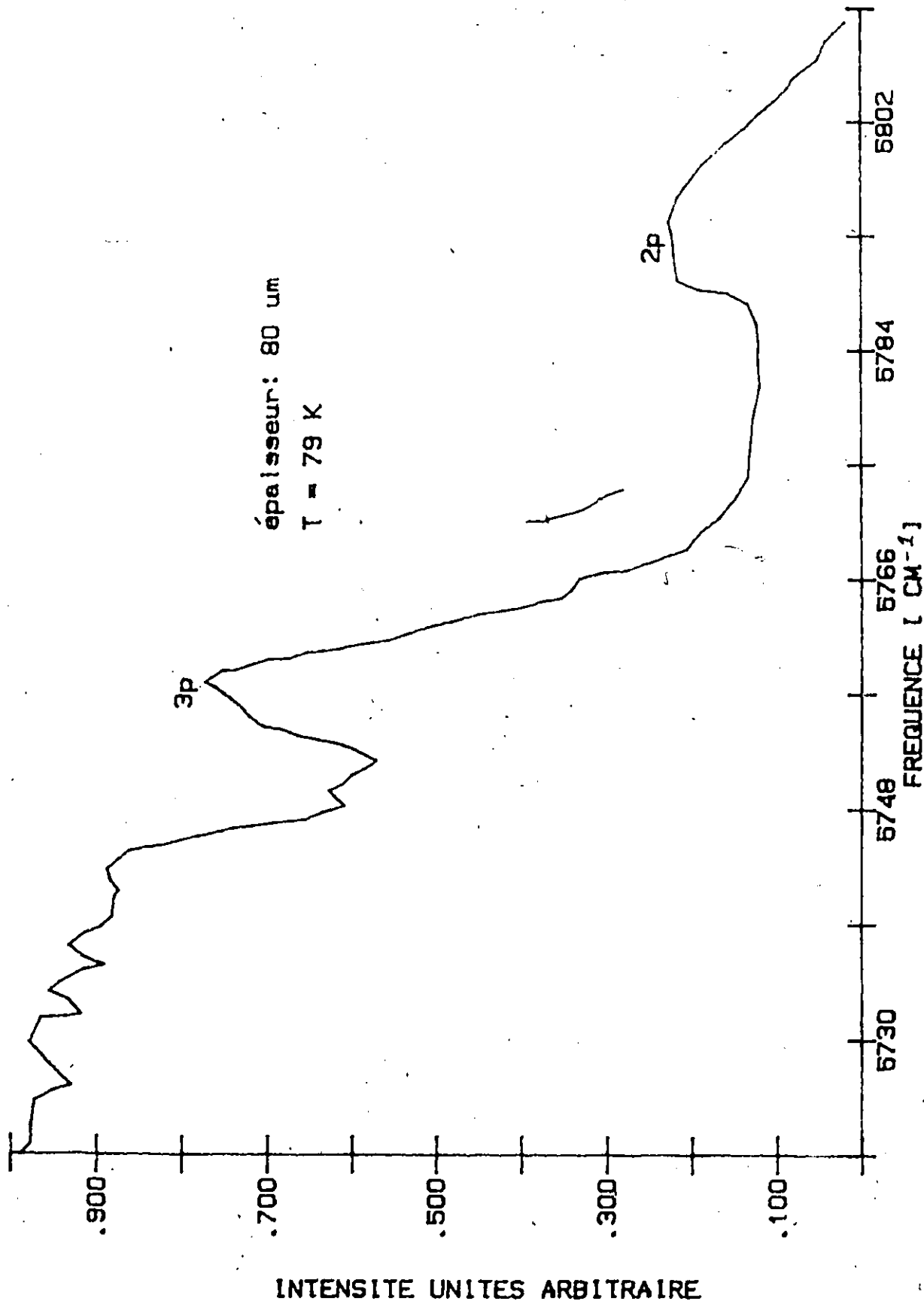


DIAGRAMME 6.4: OBSERVATION DES RAIES EXCITONIQUES 2p ET 3p AVEC UNE CELLULE PHOTOVOLTAIQUE

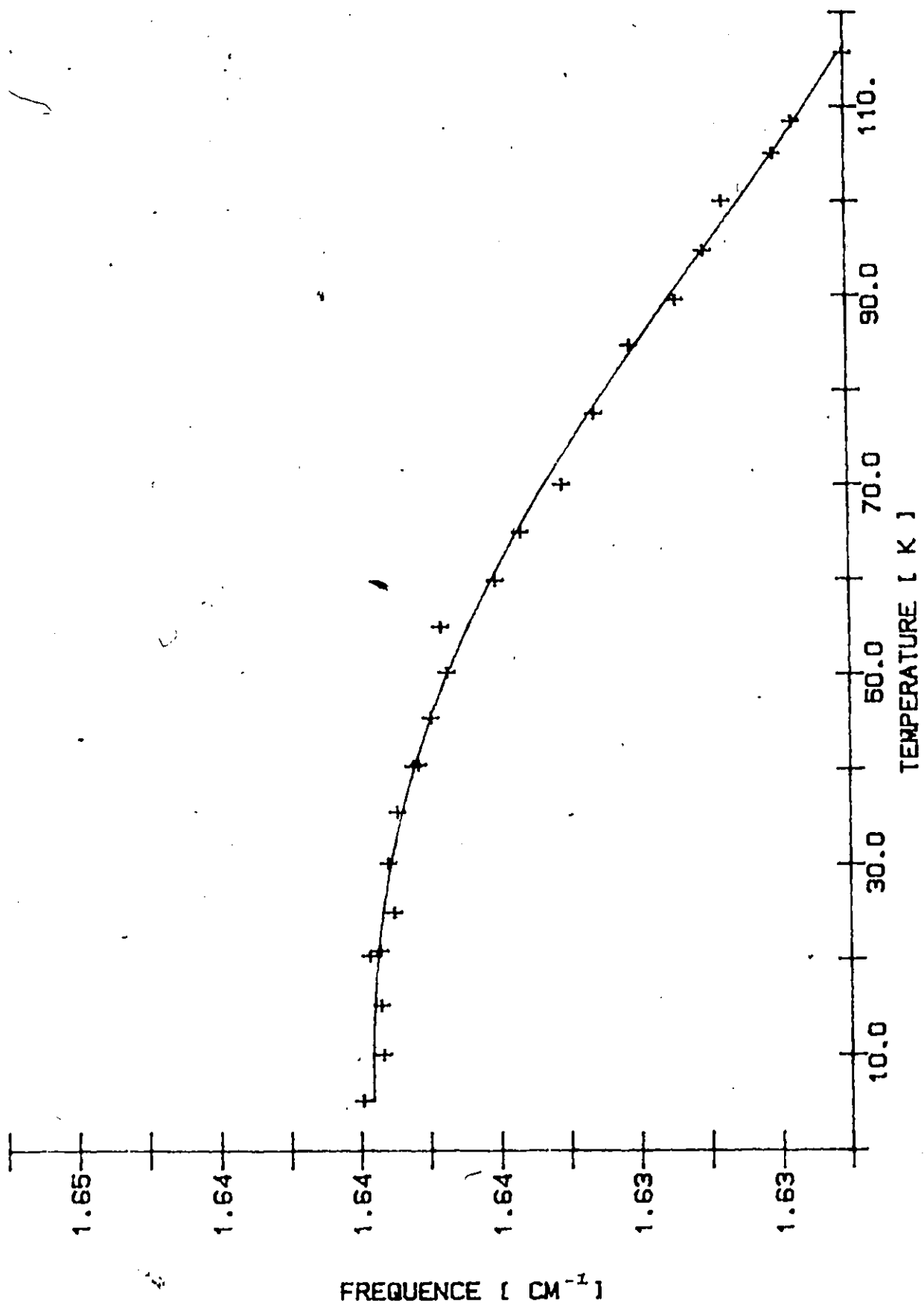


FIGURE 5.5: POSITION DE LA RAIE n = 19 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

position de l'énergie des raies pour $n = 1,2,3$ en fonction de la température est mesurée avec le cryostat CF204. Ces résultats sont donnés dans les figures 5.5, 5.6 et 5.6.1. Dans la figure 5.6.1, le minimum élevé de température obtenu est dû au fait que c'est la plus basse température à laquelle les raies ont été observées. L'erreur sur la fréquence pour le niveau 1s est assez petite, environ 5 cm^{-1} . Par contre pour le niveau 2p, à cause de la largeur de la raie, l'erreur augmente à environ 20 cm^{-1} . Une approximation exponentielle est effectuée sur ces résultats (lignes solides dans les figures). Ensuite à partir de ces approximations, on détermine l'énergie de liaison pour effectuer les transitions $1s \rightarrow 2p$ et $1s \rightarrow 3p$ en fonction de la température (voir figures 5.7 et 5.8). L'erreur pour la fréquence dans ces deux figures est environ de 10 cm^{-1} . A partir des figures 5.7 et 5.8, on s'aperçoit que les énergies des transitions $1s \rightarrow 2p$ et $1s \rightarrow 3p$ varient très peu avec une augmentation de la température. Ce n'est pas une mesure directe des énergies de transition, la résolution n'est pas assez élevée et l'erreur est assez grande. Mais on s'aperçoit que la variation de l'énergie de liaison est très petite lorsque l'on varie la température, conformément à ce qui a été discuté dans la section 2.6. Pour les résultats de la figure 5.7, la variation sinusoidale observée n'est pas vraiment significative si l'on tient compte de l'erreur sur la fréquence. Cette erreur provient du fait que la raie 2p est environ 50 cm^{-1} de large (demi-largeur).

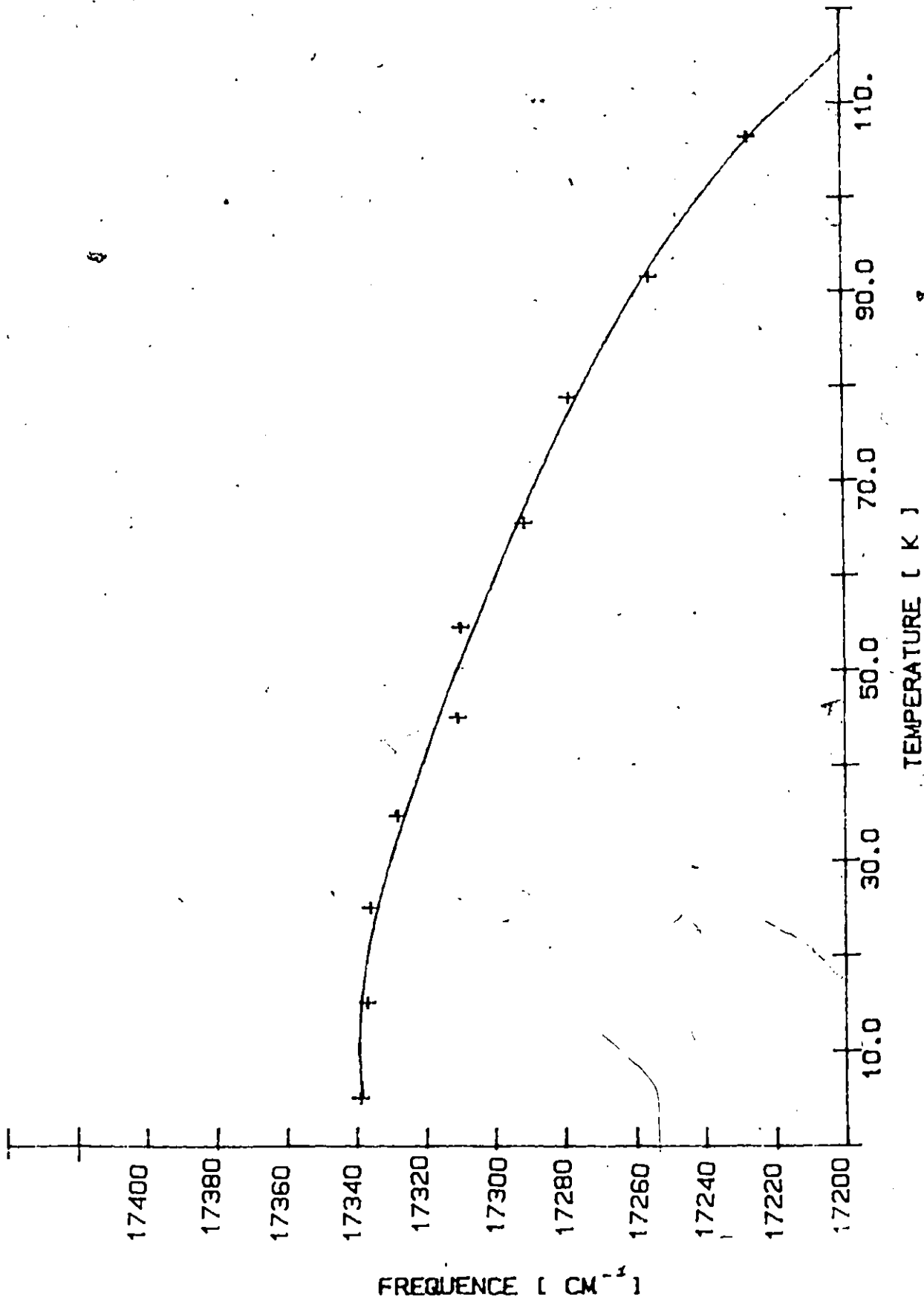
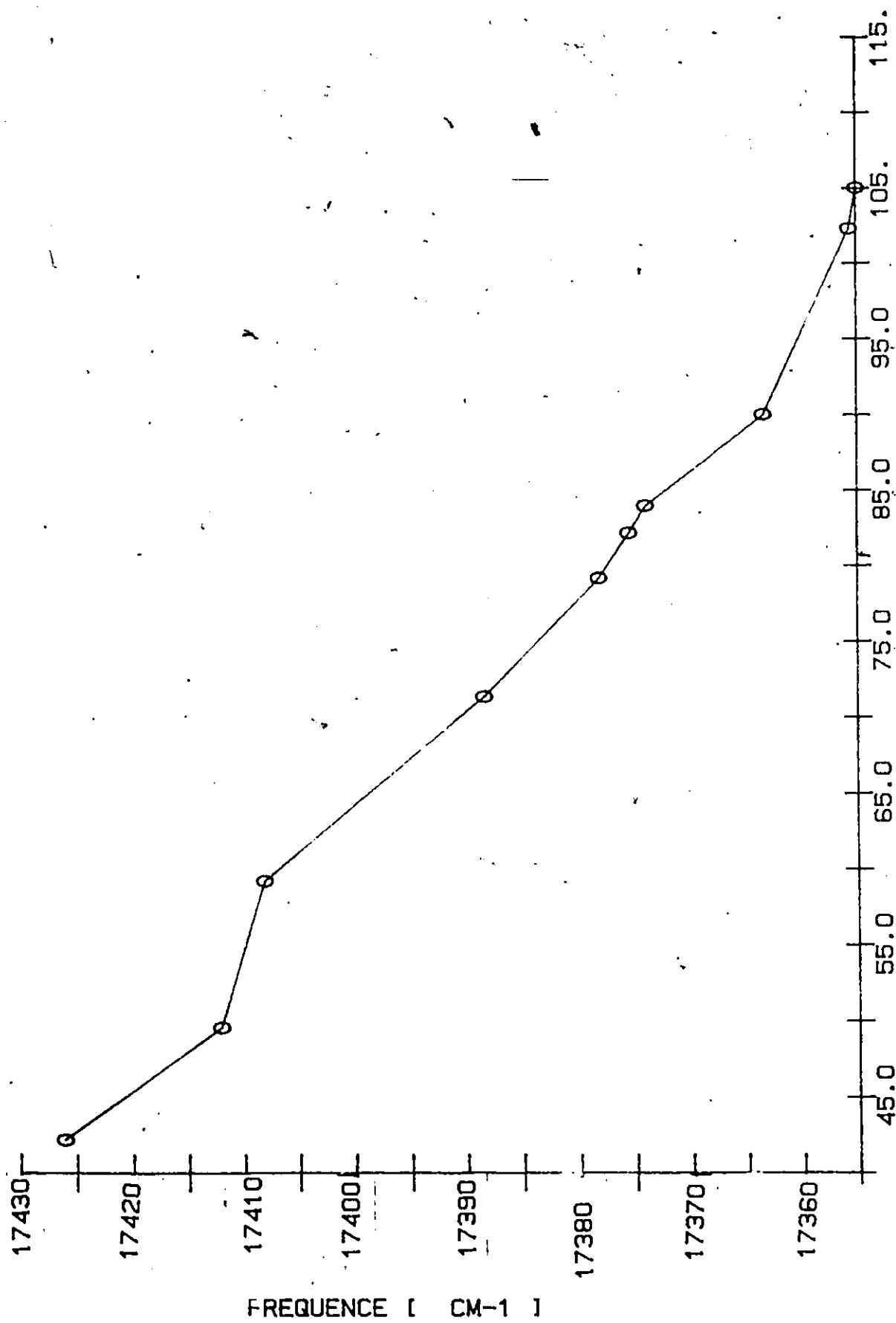


FIGURE 5.6: POSITION DE LA RAIE $n = 2p$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE



TEMPERATURE [K]
 FIGURE 5.6.1: POSITION DE LA RAIE 3p EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

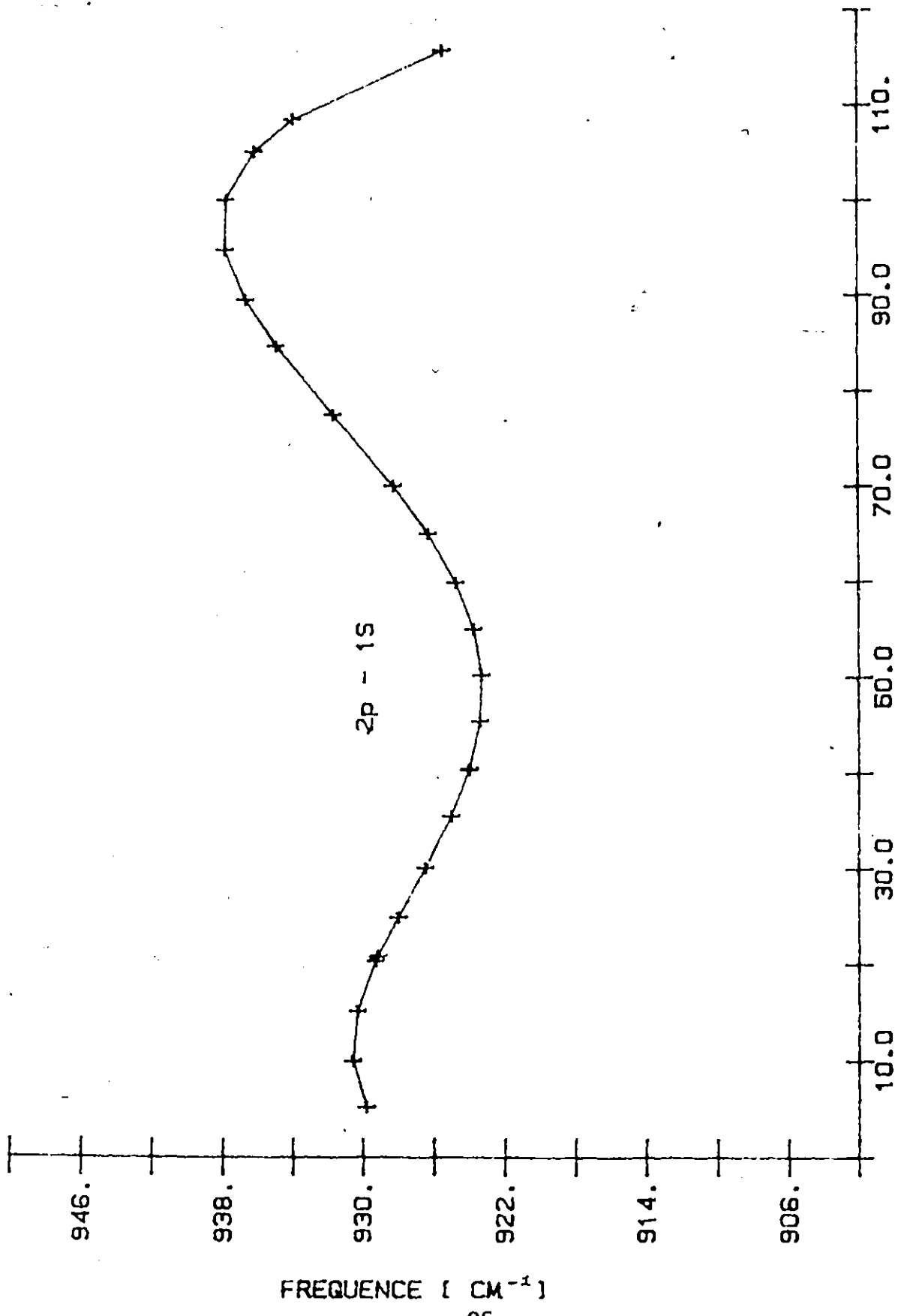


FIGURE 5.7: VARIATION DE L'ENERGIE DE TRANSITION 1s -->2p EN FONC-
TION DE LA TEMPERATURE

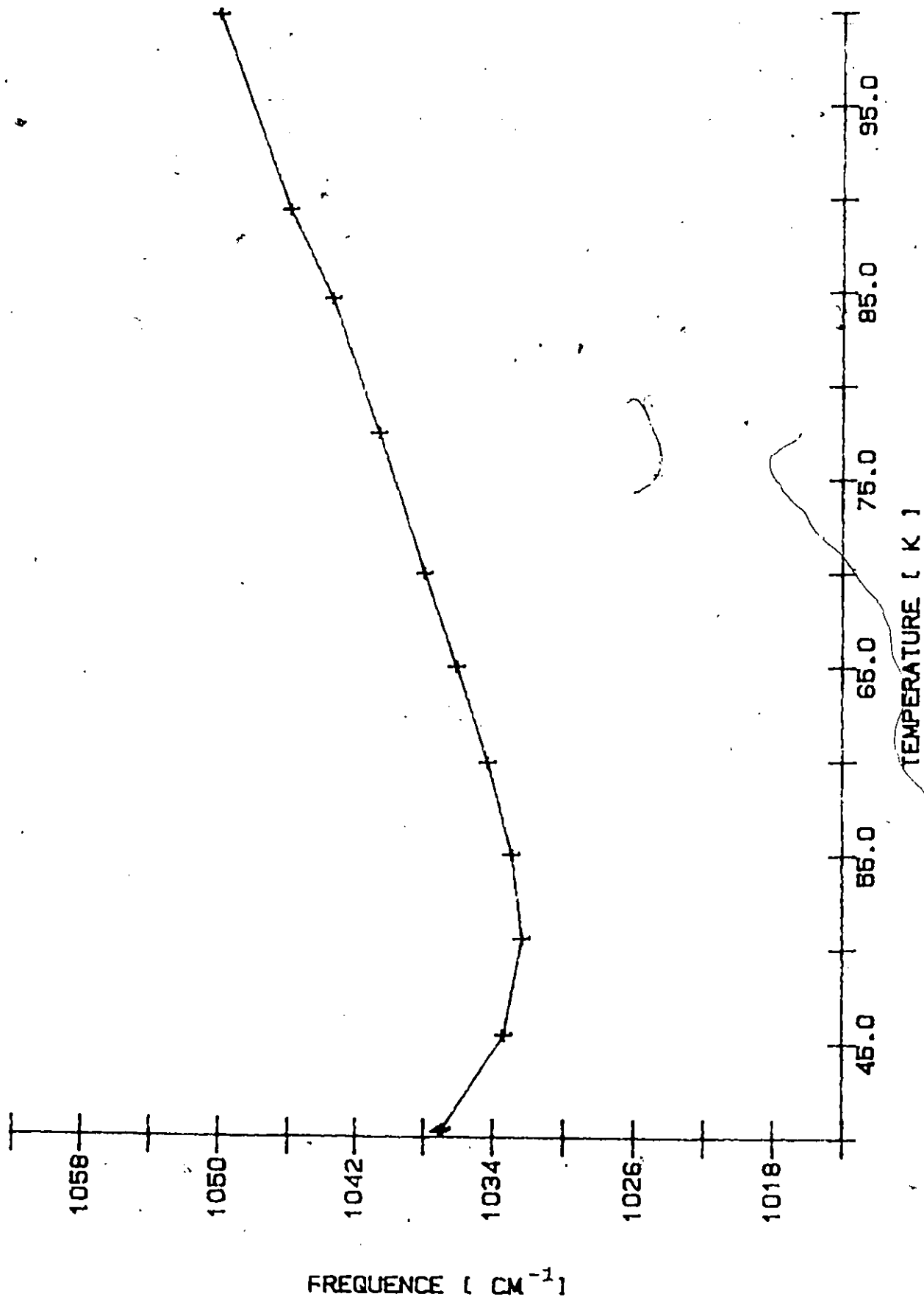
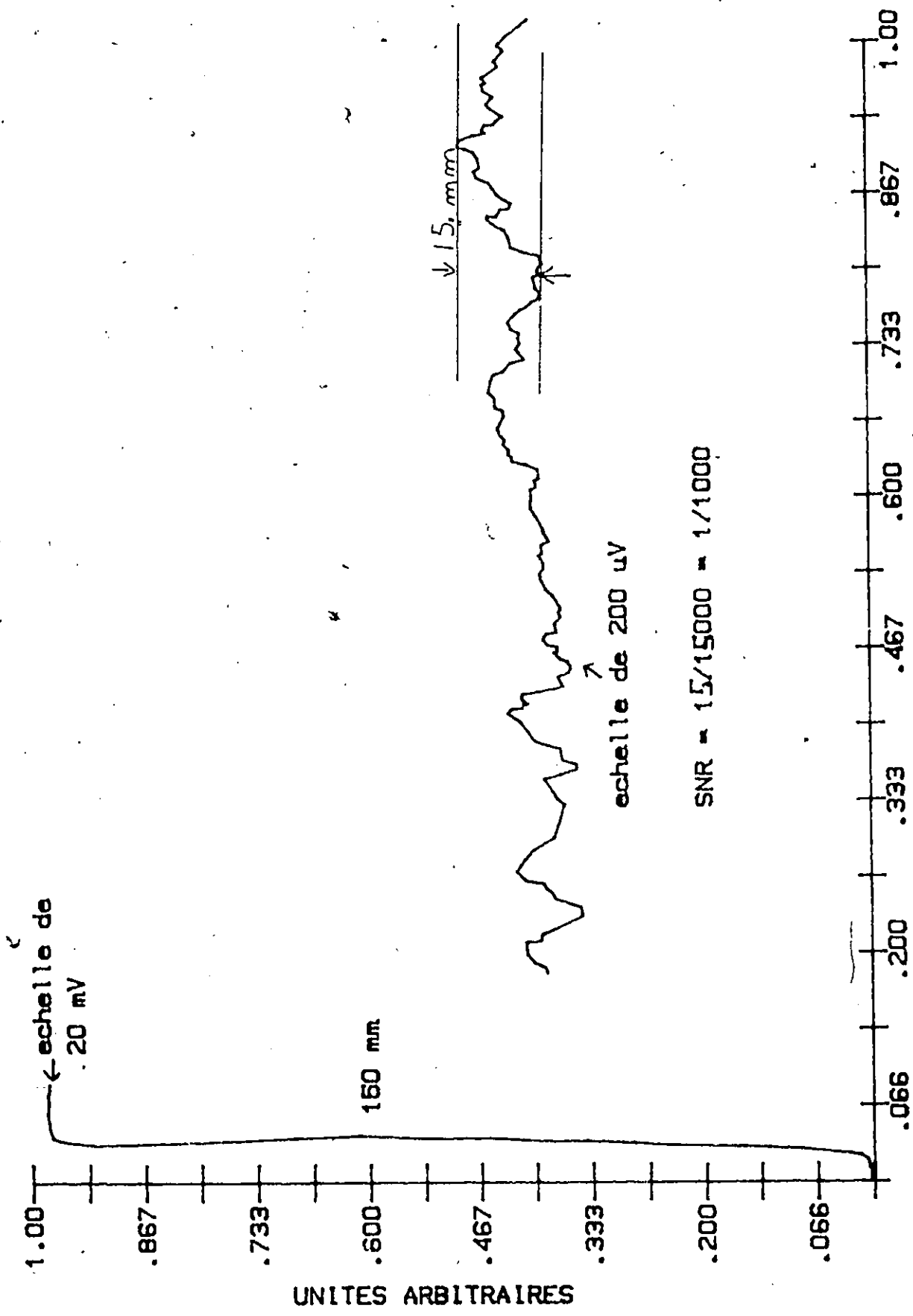


FIGURE 6.8: VARIATION DE L'ENERGIE DE TRANSITION 1s --2p EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

5.4 TRANSITIONS $1s \rightarrow np$

L'emphase est mis, dans tous les différents essais, sur l'observation de la transition $1s \rightarrow 2p$. Tous les essais effectués pour observer les transitions $1s \rightarrow 2p$ et $1s \rightarrow 3p$ sont par transmission. Différents polycristaux ayant des épaisseurs variant de 100 μm à 1.3 mm sont utilisés.

Aucun résultat positif n'a été obtenu lors des expériences. Ce qui veut dire qu'il n'a pas été possible d'observer une variation de l'absorption du signal infrarouge (autour de 927 cm^{-1}) lorsque que l'on superpose ce signal au signal de la source de pompage, utilisée pour peupler le niveau $1s$. L'absorption de la source sonde (signal infrarouge) serait une indication directe de la transition $1s \rightarrow 2p$ et un rapport I_t/I_0 nous donnerait une valeur expérimentale pour le coefficient d'absorption. Dans tous les différents essais effectués, le système de détection a un rapport signal sur bruit "SNR" minimum de 1000 pour une absorption de 100% (voir figure 5.11). Cela permet d'observer des absorptions ayant un coefficient $K = 0.1 \text{ cm}^{-1}$. Pour plusieurs essais le rapport est de fait encore mieux. De nos expériences nous pouvons conclure que $K(1s \rightarrow 2p) < 0.1 \text{ cm}^{-1}$ pour les échantillons étudiés. Ce coefficient est beaucoup plus petit que celui anticipé théoriquement (environ 15 cm^{-1}).



SNR = 15/15000 = 1/1000

UNITES ARBITRAIRES
 DIAGRAMME 6.9: CALCUL DU RAPPORT SIGNAL SUR BRUIT POUR
 LE DETECTEUR PYROELECTRIQUE

Il est aussi possible de procéder de différentes manières pour chercher à observer ces transitions. Voici une liste des différentes procédures que nous avons tentées.

-Méthode standard; On pompe le niveau $1s$ à basse température et on sonde le niveau $1s$ avec la source infrarouge (force les transitions aux niveaux np).

-Même méthode, mais on varie la polarization des sources.

-On pompe le niveau $2p$ et on sonde la transition $1s \rightarrow 2p$ avec la source infrarouge (émission stimulée vers le niveau $1s$).

-On pompe à une énergie correspondant à une transition $1s +$ un phonon.

-Tout ces essais sont effectués en variant l'énergie de la source sonde. Ces spectres correspondent à la bande vibrationnelle $10P$ du laser Co_2 , de 950 à 920 cm^{-1} et dans certains cas ces spectres sont étendus à la bande vibrationnelle $10R$.

-On varie l'énergie de la source de pompage autour du niveaux $1s$ pour une énergie fixe de la source sonde.

Pour toutes ces méthodes on module le signal de la source de pompage et on fait une détection sur la modulation du signal infrarouge. Aucun résultat positif n'a été obtenu avec ces différents essais.

Pour notre montage expérimental, les paramètres expérimentaux importants sont l'intensité de la source de pompage

(N/V_0), la stabilité de la source sonde, la superposition des deux sources et le SNR du système de détection. On a déjà fait une discussion de ces paramètres et d'autres facteurs moins importants dans les chapitres 3 et 4. On en arrive à la conclusion qu'avec ces montages on doit être en mesure d'observer les transitions $1s \rightarrow np$ avec de faibles coefficients d'absorption.

Ce qui reste à déterminer est la qualité des échantillons de Cu_2O utilisés. Une bonne indication de cette méthode est le profil d'absorption pour la raie $1s$. Kreingol'd et Makarov [31,32] discutent des mécanismes responsables pour le changement de la demi-largeur de la raie $n = 1s$ en fonction de la température. Deux mécanismes peuvent modifier le profil de la raie $n = 1s$; dispersion de phonons et dispersion due aux impuretés. Kreingol'd donne aussi des résultats pour un cristal (Cu_2O) de très grande qualité (voir figure 5.11). L'on voit d'après la figure 5.11 qu'avec une diminution de la température on diminue la demi-largeur de la raie $1s$. La dispersion due aux phonons est le mécanisme principal affectant le profil de la raie et si l'on diminue la température ce mécanisme s'en trouve diminué aussi. Par contre dans des échantillons où la dispersion due aux impuretés est plus importante on n'enregistre peu ou aucune variation du profil de la raie avec une diminution de la température. La figure 5.12 nous donne une idée du changement du profil de la raie $n = 1s$, observé dans un de nos échantillons

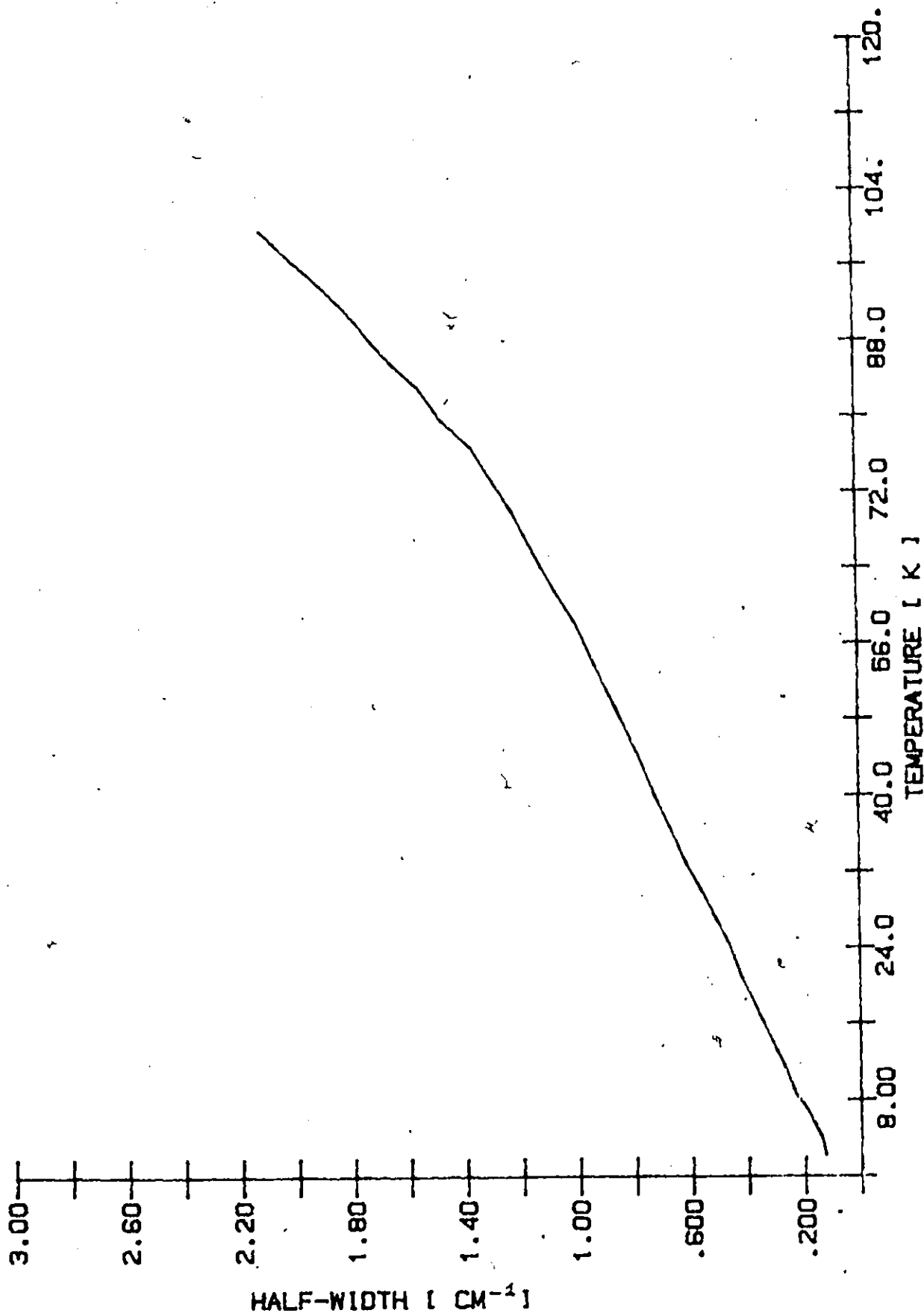


FIGURE 5.10: DEPENDANCE DU 'HALF-WIDTH' POUR LA RAIE $n = 19$ DANS LE Cu_2O EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

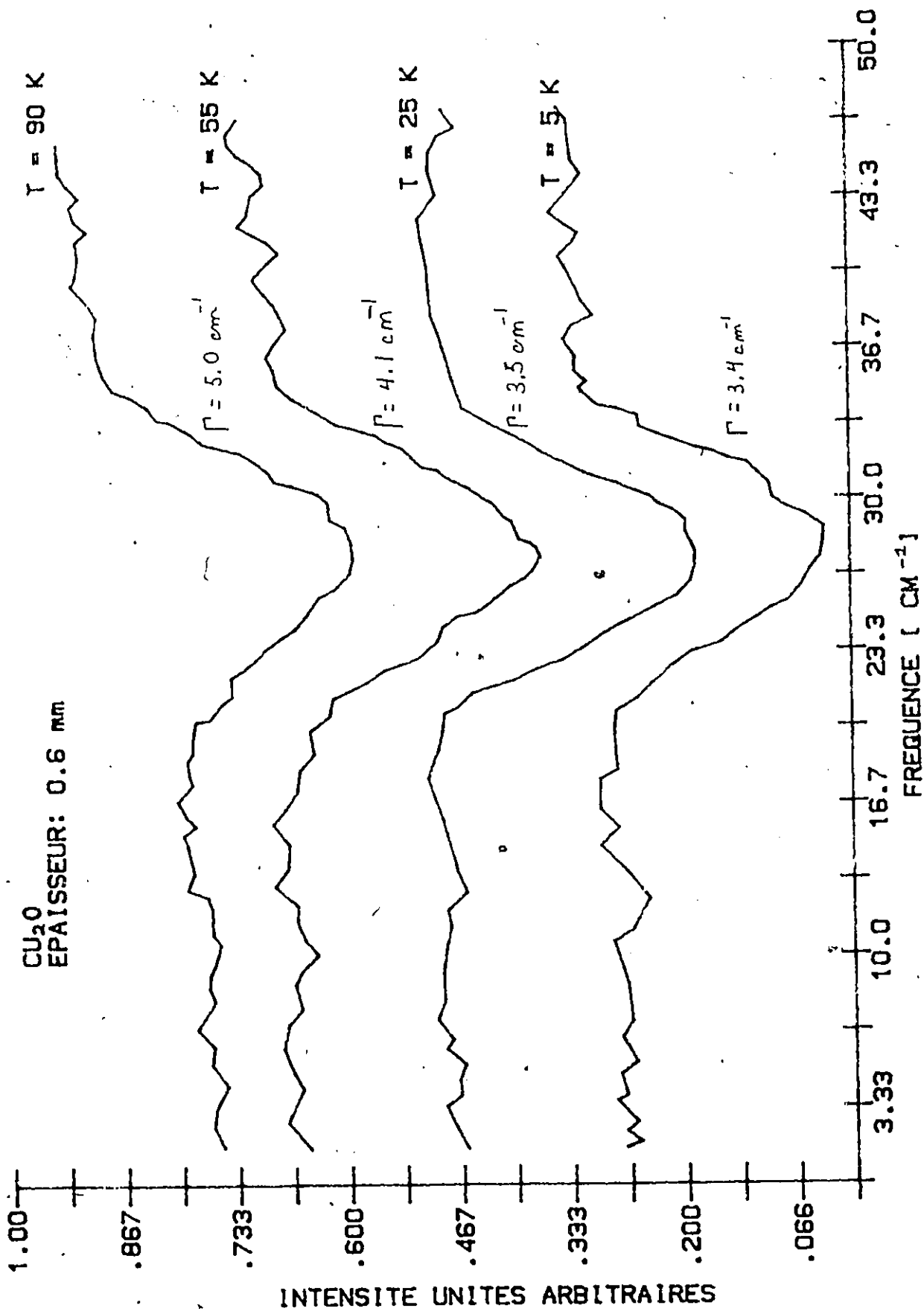


FIGURE 5.11: PROFIL DE LA RAIE 1s A DIFFERENTES TEMPERATURES
MESURES DE LA LARGEUR DE LA RAIE 1s 'HALF-WIDTH' Γ

(épaisseur 0.6 mm). De cette figure, on s'aperçoit que le profil de la raie n'est pas modifié avec une diminution de la température (demi-largeur " "environ 3.5 cm⁻¹). Les valeurs obtenus pour la demi-largeur de la raie aux différentes températures est aussi grande lorsque comparé avec les résultats obtenus par Kreingol'd. Donc le niveau d'impuretés dans nos échantillons semble être important. Ce haut niveau d'impuretés peut-il influencer l'observation des transitions $is \rightarrow np$? Le taux de vie des excitons dans les différents niveaux va en être affecté. En utilisant les équations 3.13, 3.8 et la valeur du coefficient d'absorption déterminé lors des expériences ($K = 0.1$ cm⁻¹), on peut calculer un temps de vie maximum des excitons comme étant $\tau = 10^{-11}$ seconde. On ne peut espérer rien de mieux avec ce type d'échantillon.

CHAPITRE 6

6.1 CONCLUSION

Le but de cette thèse est d'étudier les transitions excitoniques $1s \rightarrow np$ dans le Cu_2O . On utilise une source de pompage pour peupler le niveau $1s$ de la série excitonique jaune et on sonde ce niveau avec une source infrarouge pour forcer une transition exciton-exciton aux niveaux np . Une étude indirecte de l'énergie des transitions exciton-exciton en fonction de la température est effectuée et on s'aperçoit que l'énergie requise pour forcer les transitions $1s \rightarrow 2p$ et $1s \rightarrow 3p$ varie très peu avec un changement de la température. On ne réussit pas à observer les transitions exciton-exciton $1s \rightarrow 2p$ et $1s \rightarrow 3p$ autour de 4 K et de 80 K. Cela est dû à la qualité des échantillons utilisés au cours des expériences. Le niveau assez élevé d'impuretés dans les échantillons réduisant le temps de vie des excitons dans les différents niveaux excitoniques.

L'acquisition récente d'un cristal naturel de Cu_2O (collection Canadienne de minéralogie) permet d'espérer des résultats très intéressants. En effet, des mesures de luminescence sur cet échantillon ont montré qu'il s'agissait d'un cristal de très grande qualité. En se basant sur les études présentées ici, il sera donc possible dans un avenir rapproché d'observer l'absorption à double résonance dans le Cu_2O .

* Une autre alternative serait de refaire ces expériences sur des cellules photovoltaïques, mais le problème avec ces cellules est l'épaisseur des couches de Cu_2O (au-dessous de $100 \mu\text{m}$). Car on sait que la transition quadrupolaire $1s$ se produit dans le volume du cristal et non pas en surface, donc il est (avantageux d'utiliser des échantillons épais. Par contre, récemment des résultats positifs [41] sur l'observation par double photon (effet non linéaire) de la structure fine dans ces cellules ont été obtenus (observation des niveaux $3s$, $4d$ et même du niveau $2p$ interdit en double photon). Cela permet de supposer un niveau d'impuretés assez bas dans ces cellules. Donc il serait intéressant de refaire les expériences de double résonance avec des cellules photovoltaïques.

APPENDICE 1

CALCUL DE LA PROBABILITE DE TRANSITION ET DE LA FORCE D'OSCILLATEUR POUR LES TRANSITIONS $i_s \rightarrow n'_p$

On suppose une interaction de notre système avec une onde électromagnétique plane ayant un vecteur d'onde $K(\parallel \hat{a}_y)$, d'une pulsation $w = ck$, un champ magnétique $\parallel \hat{a}_x$ et un champ électrique $\parallel \hat{a}_z$. Si on suppose que cette onde interagit avec un exciton de masse μ et de charge e^{-1} situé à distance ρ de 0 par un potentiel $V(\rho) = e^2/\epsilon\rho$ alors la force d'oscillateur pour les différentes transitions s'écrit

$$F_{fi} = uw_{fi} |\langle \phi_f | Z | \phi_i \rangle|^2 / \hbar \quad (1)$$

où $Z = \rho \cos(\theta)$ si l'on définit le champ électrique $E(\rho, t)$ parallèle à OZ et que l'on néglige les effets magnétiques dans l'hamiltonien excitonique.

$$w_{fi} = E_f - E_i / \hbar \rightarrow \text{la pulsation de Bohr} \quad (2)$$

L'onde électromagnétique est en résonance avec la transition entre deux niveaux discrets.

Il nous faut donc calculer les éléments de matrice de transition de l'hamiltonien dipolaire électrique entre l'état initial "i" et l'état final "f". Si $\langle \phi_f | Z | \phi_i \rangle = 0$ on a une transition dipolaire électrique.

Une démonstration des calculs est faite pour la transition entre le niveau 1_s et le niveau 2_p de l'exciton.

On peut représenter les fonctions d'ondes comme étant (voir Cohen-Tanoudji[9] et Liboff[9])

$$\phi_{m_i, l_i, m_i}(\rho) = \frac{R_{m_i, l_i} Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \varphi)}{(NB)^{1/2}}$$

$$\phi_{m_f, l_f, m_f}(\rho) = \frac{R_{m_f, l_f} Y_{l_f}^{m_f}(\theta, \varphi)}{(NB)^{1/2}}$$

qui représente en fait les fonctions propres de l'hydrogène en termes de polynômes de Laguerre et d'harmoniques sphériques multiplié par le facteur $(NB)^{-1/2}$

Ou si l'on veut

$$\phi_{m, l, m} = \frac{(2k)^{1/2} A_{m, l}}{(NB)^{1/2}} \delta^l e^{-\delta/2} f_{m, l}(\delta) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

où $k = Z/a_0$ et $a_0 = 4\pi\epsilon\hbar^2\epsilon/ue^2$ est le rayon effectif de "Bohr" pour l'exciton

$$\delta = 2k\rho = \frac{2\rho Z}{a_0 m} \quad \text{et } Z = e^{-1} \text{ la charge effective}$$

aussi

$$A_{m, l} = \frac{(m-l-1)!}{2m[(m+l)!]^2}$$

$$F_{m_l}(\delta) = \sum_{i=0}^{n-l} \frac{(-1)^i [(m+l)!]^2 \delta^i}{i! (m-l-i)! (2l+1+i)!}$$

Si l'on assume que l'état initial est le niveau $1s$ alors $n = 1$,

$$l = 0, m = 0$$

donc

$$\phi_{100} = \frac{2Z}{a_0} \frac{1}{\sqrt{2NB}} e^{-\frac{r}{a_0}} Y_0^0(\theta, \varphi)$$

$$= B e^{-\frac{r}{a_0}}$$

et maintenant pour l'état final, on assume le niveau $2p$, ce qui nous donne $n = 2, l = 1, m = 0$

N.B. on ne tient pas compte de la structure fine pour les états de parité P car pour le cas du Cu_2O , celle-ci ne sera pas observable du au chevauchement des états.

ce qui nous donne pour l'état final

$$\phi_{2,1,0} = \frac{\left(\frac{2Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{2^3 6^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\rho_2}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \frac{6^2}{6} \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \cos \theta}{(NB)^{\frac{1}{2}}}$$

$$= \left(\frac{z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} \frac{1}{\sqrt{NB} 2\pi} \frac{\rho}{4} \cos\theta e^{-\frac{\rho z}{2a_0}}$$

$$= C \rho \cos\theta e^{-\frac{\rho z}{2a_0}}$$

et $Z = \rho \cos(\theta)$

Donc les éléments de matrice deviennent

$$\langle \phi_F | z | \phi_i \rangle$$

$$= \langle \phi_{210} | z | \phi_{100} \rangle$$

$$= \int d\Omega C \rho \cos\theta e^{-\frac{\rho z}{2a_0}} \rho \cos\theta B e^{-\frac{\rho z}{2a_0}}$$

$$= \left(\frac{z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi NB}} \frac{1}{4} \frac{1}{\sqrt{8\pi}} \frac{2}{a_0} \frac{z}{\sqrt{NB}} \frac{4\pi}{3} \frac{4! a_0^5}{3^5 z^5}$$

$$= \frac{E_{me}}{NB\mu} \frac{2^{15/2}}{3^5} a_H$$

Ce qui nous donne pour la force d'oscillateur

$$\begin{aligned} F_{exc} &= \frac{2\mu W_{Fi}}{\hbar} |\langle \phi_f | z | \phi_i \rangle|^2 \\ &= \frac{2\mu W_{Fi}}{\hbar} \left(\frac{E_{me}}{NB\mu} \right)^2 \left(\frac{2^{15/2} a_H}{3^5} \right)^2 \\ &= F_H \left(\frac{E_{me}}{NB\mu} \right)^2 \frac{\mu}{m_e} \\ &= F_H \left(\frac{E}{NB} \right)^2 \frac{m_e}{\mu} \end{aligned}$$

$F_H \rightarrow$ Force d'oscillateur pour la transition $1s \rightarrow 2p$ de l'atome d'hydrogène

REFERENCES

1. D. Fröhlich, A. Nöthe et K. Reimann, Phys. Rev. Let., 55, 1355 (1985)
2. P. I. Bardetskii, M. I. Shmiglyuk, and Sh. D. Tiron, Phys. Stat. Sol. (b), 131, 235 (1985)
3. N.V. Tkach, Sov. Phys. Solid state, 21, 1447 (1979)
4. A. Oswald, I. Egri, Phys. Rev., 28, 3291 (1983)
5. J. Frenkel, Phys. Rev., 37, 17 (1931)
6. R. J. Elliott, Phys. Rev., 108, 1384 (1957)
7. S. Nikitine, Optical Properties of Solids, Chapter 9, edited by S. Nudelman, S. S. Mitra, Plenum Press (1969)
8. H. Haken, For. der Phys., 6, 271 (1958)
9. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe, Mécanique Quantique, p. 1299 (Hermann, Paris, 1973)
10. R. S. Knox, Theory of Excitons, Solid State Physics, Supplement 5 (Academic Press, New York, 1963)
11. Seiskind et Al., Jour. de Phys., 6, 317 (1965)
12. H. Haken, Fortschr. Phys., 6, 271 (1958)
13. Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Jpn., 31, 342 (1964)
14. A. Oswald, I. Egri, Phys. Rev. (b), 28, 3291 (1983)
15. N. V. Tkach, Fiz. Tverd. Tela, 22, 1606 (1980)
16. N. V. Tkach, Fiz. Tverd. Tela, 21, 2506 (1979)
17. S. Nikitine, J. Phys. Chem. Solids, 45, 949, (1984)
18. J. Robertson, Phys. Rev. (b), 28, 3378 (1983)
19. Ch. Uihlein, D. Fröhlich, et R. Kenkies, Phys. Rev. (b), 23, 2731 (1981)
20. Lee (non publié)
21. Résultats obtenus lors de nos propres expériences
22. M. A. Washington et Al., Phys. Rev. (b), 15, 2145 (1977)
23. CRC, Handbook of Chemistry and Physics, 65th edition, CRC Press Inc., 1984
24. Imprimé avec la permission du Dr. Daniel Labrie de l'université de la Colombie Britannique.
25. S. Nikitine, J. B. Grun et M. Cartier, Phys. Kondens. Materie 1, 214, (1963)
26. A. Mysyrowics, D. Hulin, A. Antonetti, Phys. Rev. Let., 43, 1123 (1979)
27. N. Caswell, P. Y. Yu, Phys. Rev. (b), 25, 5519 (1982)
28. D. R. Venasse, Thèse, Dept. de Physics, Univ. d'Ottawa, (1986)
29. Y. Ebisuzaki, J. Appl. Phys., 32, 2027 (1961)
30. E. Tselepis, E. Fortin, A. Mysyrowicz, Phys. Rev. Let., 59, 2107 (1987)
31. F.I. Kreingol'd, V. L. Makarov, Fiz. Tverd. Tela., 17, 472 (1975)
32. J. C. Merle, S. Nikitine, H. Haken, Phys. Stat. Sol. (b), 61, 229 (1974)
33. Opt. Eng., CO₂ laser Spectrum Analyser, Instruction Manual and Wavelength Tables
34. Coherent Laser Products Division, Scanning Single Frequency

Dye Laser, Instruction Manual

35. Oxford Instrument, CF204 Cryostat Operator's Manual
36. Procédure pour nettoyer les surfaces de cristaux de Cu_2O
37. W. J. McG. Tegart, Electrolytic and Chemical Polishing of metals (Pergamon Press, New York, 1956)
38. S. Nikitine, Proc. Semiconductors, 6, 233 (1962)
39. V. T. Agekyan, Phys. Stat. Sol. (a), 43, 11 (1977)
40. E. F. Gross, Del. Nuovo cimento, 3, serie x, 672 (1956)
41. Résultats obtenus par un autre étudiant diplômés dans ce laboratoire. Résultats qui seront publiés prochainement.