HAL
open science

Les défauts dans les cristaux ioniques luminescents

Daniel Curie

To cite this version:

Daniel Curie. Les défauts dans les cristaux ioniques luminescents. Journal de Physique, 1963, 24 (7), pp.535-542. 10.1051/jphys:01963002407053500 . jpa-00205523

HAL Id: jpa-00205523

https://hal.science/jpa-00205523

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LES DÉFAUTS DANS LES CRISTAUX IONIQUES LUMINESCENTS

Par DANIEL CURIE,
Laboratoire de Luminescence.
Faculté des Sciences de Paris.

Résumé. — Dans ce court rapport, on s'est limité à la description *a*) des centres *F* et *M* dans KCl ; *b*) des centres luminogènes dans les sulfures de zinc et de cadmium. Nos idées actuelles sur les centres luminogènes constitués par des lacunes proviennent d'analogies avec les centres *F* et *V* dans les halogénures alcalins, tandis que nos idées sur les centres renfermant une impureté substitutionnelle utilisent une extension du modèle de Bethe décrivant les donneurs et accepteurs dans le germanium et le silicium. Pour atteindre la constitution des centres, on utilise surtout la position des bandes d'émission et l'étude de leur polarisation ; mais au moyen de la fréquence de vibration du centre on obtient dans certains cas des résultats intéressants.

Abstract. — This review paper is devoted mainly to a short description of two kinds of point defects in crystals : *a*) *F* and *M* centers in KCl ; *b*) light centers in zinc and cadmium sulphides. Our present ideas on luminescence centers formed by vacancies come from analogies with *F* and *V* centers in alkali halides, while our ideas on impurity centers are derived from an extension of the Bethe model for donors and acceptors in germanium and silicon. In order to arrive at the constitution of the emitting centers, the peak position and the polarisation of the emission bands are the most widely used parameters ; but the vibrational frequency of the centers gives good results in some cases.

Introduction. — Les défauts « ponctuels » ne sont considérés comme tels que par contraste avec les défauts possédant manifestement une ou plusieurs dimensions, tels que les dislocations, les joints de grains ou les défauts d'empilement. Mais il est bien connu que dans un centre *F*, par exemple — ce qui est pourtant l'exemple le plus typique d'un défaut ponctuel — les ions voisins de la lacune sont plus ou moins déplacés par rapport à leur position d'équilibre dans le réseau parfait ; un centre luminogène tel que le cuivre dans le sulfure de zinc ne se borne pas à un ion cuivre substitué à la place d'un zinc dans le réseau : s'il est constitué autour de ce cuivre substitutionnel, le centre comprend aussi d'autres défauts associés à cet ion Cuivre. A ce propos, il n'est pas sans intérêt de rappeler les idées anciennes de Lenard sur la taille des centres luminogènes : Lenard envisageait pour certains centres des ensembles de plusieurs dizaines ou centaines d'atomes. A l'heure actuelle ces idées ne sont plus admises, mais la vérité est certainement comprise entre ce cas extrême et l'image trop simple d'un ion Cuivre substitué dans le champ cristallin du réseau parfait.

I. Phénomènes d'émission luminescente dans les halogénures alcalins. — Je ne parlerai pas ici de KCl activé au thallium, qui a été longuement étudié par ailleurs. On se reportera entre autres aux travaux de F. Seitz, de F. E. Williams, P. D. Johnson et collaborateurs [10], [11], de N. Kristoffel [6] et Tch. B. Louchtchik [7].

LA LUMINESCENCE DUE AUX CENTRES *F* a été observée au cours de ces dernières années (Botden, Van Doorn et Haven [2]), d'abord avec un rendement quantique très faible, de l'ordre de 1 à 3 %, puis dans leurs expériences plus récentes avec un rendement beaucoup plus élevé (91 % dans KCl) : moins de défauts « poisons » dans les cristaux employés ?

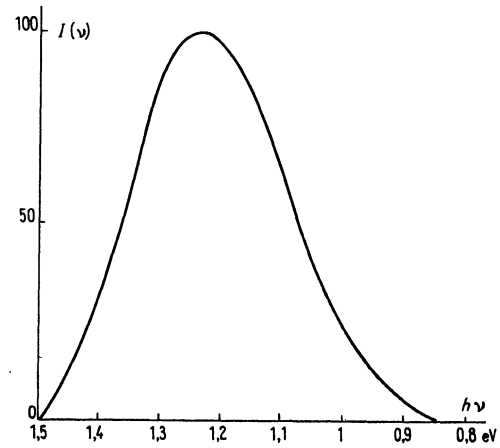

FIG. 1. — Spectre de l'émission due aux centres *F* dans KCl. D'après van Doorn [4].

Le considérable décalage de Stokes entre l'absorption et l'émission — cette dernière se trouvant dans l'infra-rouge — a rendu difficile l'identification de cette luminescence : cette identification n'a été possible qu'une fois tracés les diagrammes de courbes de configuration des centres *F*, montrant que la position réellement observée pour les bandes d'émission était bien celle que l'on pouvait prévoir d'après ces diagrammes.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphys:01963002407053500

TABLEAU I

BANDES D'ABSORPTION ET D'ÉMISSION DES CENTRES F A 77 °K

	COULEUR DU CORPS	ABSORPTION	ÉMISSION
Na Cl	Jaune	0,45 μ	1,24 μ
K Cl	Magenta	0,54 μ	1,00 μ
K Br	Bleu	0,60 μ	1,32 μ
K I	Bleu-vert	0,67 μ	1,5 μ

Cette luminescence n'est observée qu'à basse température, par exemple à celle de l'air liquide. Quand la température s'élève son intensité diminue, et elle a totalement disparu dès la température ordinaire. C'est le phénomène classique d'extinction thermique de la luminescence, bien que souvent cette extinction ne s'observe qu'à des températures plus élevées.

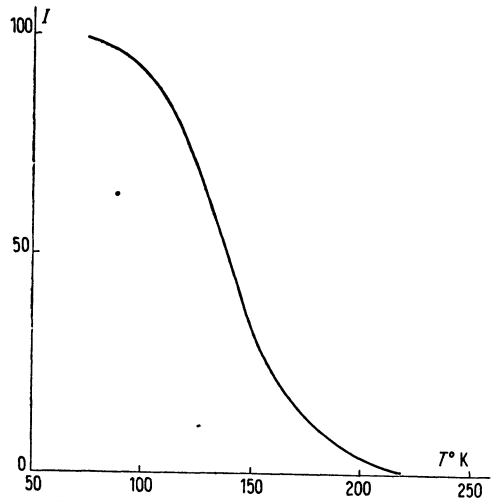

FIG. 2. — Intensité de la luminescence des centres F dans KCl, à diverses températures. D'après Botden, van Doorn et Haven [2].

Dans le cas présent cette extinction s'explique de la manière suivante : L'émission a lieu lors de la transition de l'état excité F^* du centre (état $2p$) vers l'état fondamental F (état $1s$) ; si la température est assez élevée pour que l'activation thermique d'un électron situé sur le niveau excité, vers la bande de conductibilité, ait lieu avant la transition d'émission de radiation, celle-ci n'a pas lieu.

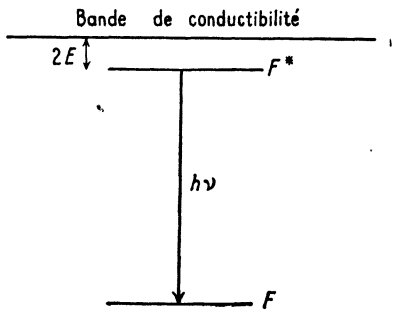

FIG. 3. — Schéma des niveaux d'un centre F.

Le formule simple suivante rend compte de la variation de l'intensité d'émission $I(T)$ en fonction de la température T :

$$I(T) = \frac{I(0)}{1 + Ce^{-E/kT}}.$$

Dans KCl on a $E = 0{,}083$ eV (Botden, van Doorn et Haven [4]). La profondeur de l'état excité F^* en-dessous de la bande de conductibilité est égale à $2E$ soit 0,166 eV.

LA LUMINESCENCE DUE AUX CENTRES M est également située dans l'infra-rouge. Mais celle-ci peut encore être observée à température ordinaire, bien qu'elle soit plus intense à l'air liquide.

TABLEAU II

BANDE D'ABSORPTION ET D'ÉMISSION DES CENTRES M A 77 °K

	ABSORPTION	ÉMISSION
Na Cl	0,71 μ	1,03 μ
K Cl	0,81 μ	1,08 μ

Différents modèles ont été proposés pour les centres M. Historiquement, le premier a été le modèle de Seitz [8], associant un centre F à une paire de lacunes de signes opposés. Ce modèle n'est plus admis parce qu'il entraîne pour les centres M l'absence d'un centre de symétrie et l'existence d'un moment dipolaire électrique permanent, ce qui est contraire à l'expérience. Mais l'idée que le centre M renferme, d'une certaine manière, le même type de lacunes que les centres F a été conservée. Actuellement les expériences sont en faveur du modèle de van Doorn et Haven [3], constitué par deux centres F associés. Ce modèle possède un centre de symétrie, il entraîne l'absence de moment électrique permanent et l'absence de résonance paramagnétique. Il repose surtout sur le fait qu'aux températures suffisamment élevées pour que les lacunes puissent diffuser l'on a la réaction :

$$2F \Leftrightarrow M.$$

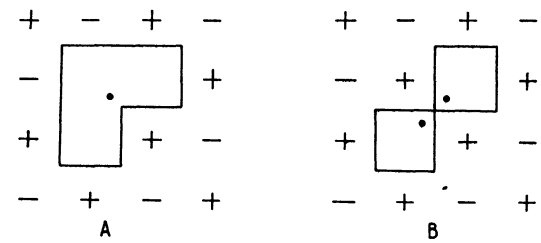

FIG. 4. — Deux des modèles proposés pour les centres M. A) Modèle de Seitz [8]. B) Modèle de Van Doorn et Haven [3].

De plus le modèle de van Doorn et Haven est en accord avec la polarisation observée pour l'émission M (cf. les travaux de C. C. Klick [5] et la Thèse de van Doorn [4]). Par contre l'émission F n'est pas polarisée [5].

Rappelons quelques-uns des autres phénomènes d'émission lumineuse observés dans KCl ou dans les autres halogénures alcalins.

Il y a tout d'abord l'émission bleue-violette située vers 4 300 Å dans KCl, qui est peut-être la même que celle située vers 4 100 Å dans KCl (Tl) et encore inexpliquée. Une hypothèse très intéressante a été suggérée récemment par T. Timusk et W. Martienssen [9] : il s'agirait de la capture radiative d'un trou par un centre F. Mais il resterait à discuter d'une manière plus approfondie la relation entre l'intensité de cette émission d'une part, la densité des centres F et celle des trous d'autre part.

Klick a montré qu'une luminescence verte assez forte pour être observée est produite dans NaCl par l'incorporation de cuivre à la concentration de 4×10^{-5}. L'existence de cette luminescence a été confirmée par G. Bonfiglioli et collaborateurs [1] au cours de leurs études sur la thermoluminescence des halogénures alcalins. Mais cette émission a été somme toute très peu étudiée.

II. Phénomènes d'émission luminescente dans les sulfures de zinc et de cadmium phosphorescents. — Le schéma des niveaux intervenant lors des transitions luminescentes subies par un semi-conducteur phosphorescent est représenté figure 5.

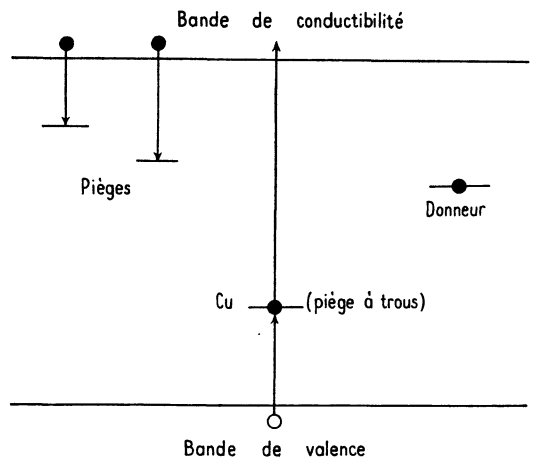

FIG. 5. — Les différents niveaux d'énergie des électrons dans un semi-conducteur phosphorescent.

Entre la bande de valence et la bande de conductibilité, nous avons à considérer des niveaux localisés de différentes sortes : ce sont les centres de recombinaisons, radiative ou non, les pièges à électrons et à trous, et enfin les niveaux donneurs et accepteurs.

Les centres de recombinaison sont caractérisés par une section efficace de capture σ_e pour les électrons et une section efficace de capture σ_t pour les trous qui sont toutes deux relativement importantes, sinon exactement du même ordre. On a un centre luminogène si la probabilité p_r d'émission de lumière l'emporte sur la probabilité p_{nr} d'émission non radiative ($p_r \gg p_{nr}$) : c'est le cas de Cu dans ZnS. On a un centre poison dans le cas contraire ($p_r \ll p_{nr}$) : c'est le cas de Fe, Ni ou Co dans les ZnS.

Les pièges à électrons et les donneurs sont caractérisés par une forte probabilité de capture des électrons de la bande de conductibilité, mais des transitions avec la bande de valence pratiquement interdites ($\sigma_e \gg \sigma_t$). Si le niveau est normalement vide (apte à capturer les électrons), il constitue un piège à électrons ; s'il est normalement plein, un niveau donneur.

Les pièges à trous et les accepteurs se définissent en inversant dans ce qui vient d'être dit le rôle des trous et des électrons ($\sigma_e \gg \sigma_t$). On a un piège à trous si le niveau est normalement vide de trous, c'est-à-dire rempli par un électron, et un accepteur si le niveau est normalement vide et par suite prêt à accepter un électron de la bande de valence.

Les centres luminogènes peuvent être répartis en trois catégories :

A) Dans le modèle classique de Riehl-Schön-Klasens, l'émission lumineuse intervient lors de la capture d'un électron de conductibilité par le centre vide. Ce centre avait pu être vidé directement par l'excitation, ou bien avait capturé un trou de la bande de valence selon le mécanisme d'excitation de Riehl.

B) Dans le modèle de Lambe et Klick [20], l'émission lumineuse intervient lors de la recombinaison d'un trou libre avec l'électron capturé dans le centre.

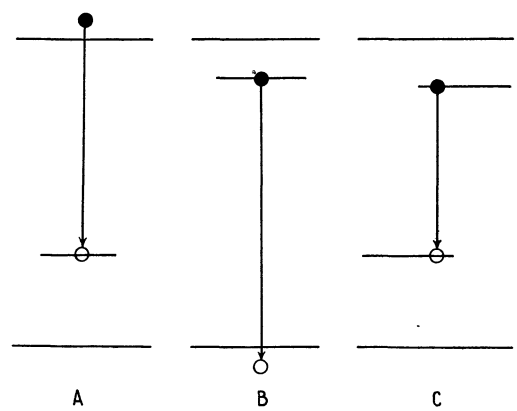

FIG. 6. — Différents modèles de centres. A) Modèle classique de Riehl-Schön-Klasens. B) Modèle de Lambe et Klick. C) Centre du type « donneur-accepteur associés » (Modèle de Prener et Williams).

C) Les centres du type « donneur-accepteur associés » [22], [23], comprennent un niveau fondamental placé en position d'accepteur, lequel capture les trous avec une forte probabilité, et un niveau excité placé en position de donneur, lequel capture les électrons. L'émission lumineuse intervient lors d'une transition entre l'état excité et l'état fondamental du centre.

Il existe certainement des centres appartenant à l'un quelconque de ces trois types. Mais d'une manière générale, on peut montrer que s'il y a des centres du modèle « donneur-accepteur associés », la probabilité de capture radiative par leur intermédiaire doit être très supérieure à la probabilité de capture radiative par les deux autres modèles de centres (cf. P. Aigrain, Cours de Physique des Solides, Paris, 1956, et D. Curie, Luminescence cristalline, Dunod, 1960).

Dans les sulfures de zinc et de cadmium, il existe de nombreuses bandes d'émission.

Les unes sont dues à des lacunes ; on les rencontre dans les échantillons « purs » et elles disparaissent généralement dans les échantillons « activés » au profit des bandes dues aux activateurs.

Les niveaux dus aux lacunes soufre se placent vraisemblablement au voisinage de la bande de conductibilité et donnent par suite des centres du modèle de Lambe et Klick. Il y a des analogies entre une lacune soufre dans le sulfure de zinc et une lacune d'halogène dans les halogénures alcalins, produisant des centres F par capture d'électrons. Bien que le sulfure de zinc soit formé d'ions bivalents, la charge effective des ions zinc et soufre, ainsi que celle des lacunes, doit être inférieure à $2e$, et plus probablement voisine de l'unité.

TABLEAU III

PRINCIPALES BANDES D'ÉMISSION DANS LES ZnCdS. BANDES DUES AUX LACUNES

ZnS [Zn]	Wurtzite.	4 520 Å	CdS [Cd]	Wurtzite.	7 500 Å
« self-activé »	Blende.	4 650 Å			
ZnS [S]	Wurtzite.	3 850 Å	CdS (Ag) [S]	Wurtzite.	6 200 Å
	Blende.	3 950 Å	(Lambe et Klick).		
Émission de Ewles-Kröger					
ZnS		3 300 Å	CdS		5 240 Å

Les niveaux dus aux lacunes zinc ou cadmium se placent vraisemblablement au voisinage de la bande de valence et forment des centres analogues aux centres V dans les halogénures alcalins.

La position exacte de ces niveaux, ainsi que leur état d'occupation, constituent des problèmes actuellement non résolus.

L'émission de Ewles-Kröger fait intervenir également des défauts physiques du réseau, et non des impuretés. F. E. Williams a proposé d'envisager une paire de lacunes de signes opposés, formant un dipole capable de capturer un électron sur un niveau peu profond [22].

Chacun des activateurs cuivre, argent et or produit deux bandes d'émission principales ; nous envisagerons seulement celles-ci et ne traiterons pas, par exemple, de la bande rouge qui apparaît dans les ZnS(Cu) à concentration élevée en cuivre (Froelich [16]) et fait intervenir des paires d'ions cuivre, peut-être associés à des lacunes.

De nombreux modèles ont été proposés pour interpréter l'existence de ces différentes bandes. C'est en utilisant les analogies avec les impuretés donatrices et acceptrices dans le germanium et le silicium (modèle de Bethe) que l'on parvient actuellement à avoir une idée sur la position des niveaux d'énergie intervenant dans ces transitions. Cette analogie a été principalement proposée et exploitée

TABLEAU IV

PRINCIPALES BANDES D'ÉMISSION DANS LES ZnCdS. BANDES DUES AUX ACTIVATEURS

ZnS (Cu)	Wurtzite.	4 450 Å	5 230 Å	CdS (Cu)	Wurtzite.	8 200 Å 10 200 Å
	Blende.	4 600 Å	5 350 Å			
ZnS (Ag)	Wurtzite.	4 370 Å	4 760 Å	CdS (Ag)	Wurtzite.	7 160 Å 7 800 Å
	Blende.	4 500 Å	4 960 Å			
ZnS (Au)	Wurtzite.	4 700 Å	5 300 Å	CdS (Au)	Wurtzite.	8 000 Å 11 500 Å
	Blende.	4 800 Å	5 500 Å			
Manganèse						
ZnS (Mn)		5 850 Å		CdS (Mn)		5 950 Å

par F. E. Williams, P. D. Johnson, W. W. Piper et J. S. Prener. Il ne faut cependant pas la pousser trop loin et en particulier, dans les sulfures, l'approximation des masses effectives, déjà douteuse pour les pièges bien qu'elle paraisse y conduire à des résultats corrects, n'est plus valable pour les centres.

Reportons-nous au tableau V, extrait de la classification périodique et comportant les éléments usuels comme semi-conducteurs et comme « phosphores », ainsi que leurs impuretés activatrices et coactivatrices :

TABLEAU V

IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
—	—	—	—	—	—	—
		B	C	N		
		Al	Si	P	S	Cl
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Au	Hg					

Dans le silicium et le germanium, les impuretés de la colonne V (P, As, Sb) se placent en position donneurs, les impuretés de la colonne III (Al, Ga, In) en position d'accepteurs.

Dans les composés phosphorescents du type II-V tels que ZnS et CdS, les impuretés de la colonne I (Cu, Ag, Au) substituées au Zn ou Cd se placent en position acceptrice ; il en est de même de P, As, Sb substitués au soufre.

Les halogènes Cl, Br, I, substitués au soufre, ainsi que Al, Ga, In substitués au zinc ou cadmium, se placent en position donneurs.

Pour interpréter l'existence des deux bandes d'émission, l'une verte et l'autre bleue, produites par le cuivre incorporé dans ZnS, le modèle de Riehl-Schön-Klasens conduit à figurer deux niveaux accepteurs dus au cuivre, placés à des hauteurs différentes au-dessus de la bande de valence. Ce modèle interprète aisément le fait que l'extinction thermique apparaisse à des températures plus basses pour la bande bleue que pour la bande verte. Mais il semble se heurter au fait que l'on n'a pas pu attribuer aux « centres cuivre bleus » et aux « centres cuivre verts » deux états du cuivre de valence distinctes, par exemple Cu^{+} et Cu^{++} : dans les deux types de centres, le cuivre apparaît sous la forme Cu^{+} (expérience de Bowers et Melamed [12]).

C'est ce qui a conduit G. et D. Curie à proposer un modèle [14], [15] dans lequel le même niveau fondamental, dû à l'accepteur cuivre, intervient dans les deux types de centres. Dans l'émission verte la transition provient d'un niveau donneur relativement profond, associé au cuivre selon les idées de Prener et Williams ; dans l'émission bleue la transition se fait à partir d'un niveau de nature

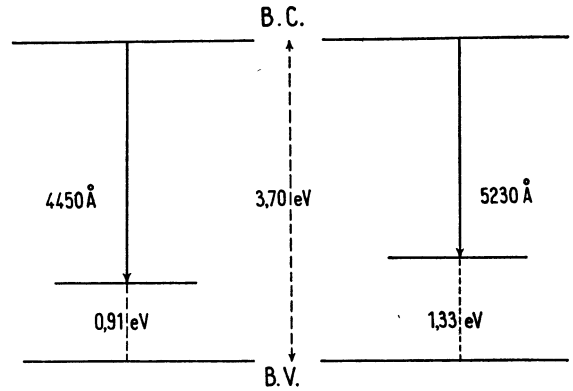

FIG. 7. — Émission verte et bleue dans ZnS(Cu) wurtzite. Modèle de Riehl-Schön-Klasens.

encore mal connue, mais vraisemblablement dû à un défaut de réseau plutôt qu'à une impureté, et situé très peu en dessous de la bande de conductibilité.

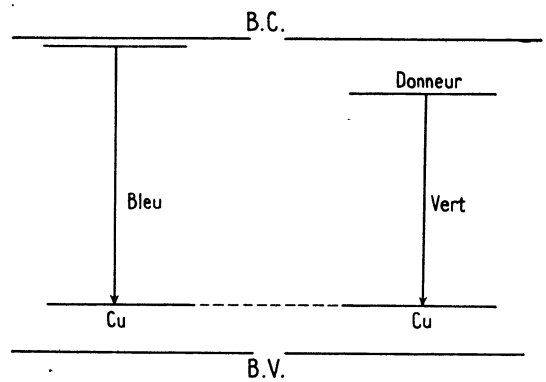

FIG. 8. — Émission verte et bleue dans ZnS(Cu). Modèle proposé par G. et D. Curie [14].

L'un des principaux appuis à ce modèle provient de l'étude de l'électroluminescence : La variation de l'intensité d'électroluminescence avec la tension s'effectue pour les deux bandes d'une manière parallèle (J. Mattler et T. Céva [21]) : c'est la même énergie d'activation qui intervient dans l'excitation des centres des deux types. On est ainsi conduit à placer les niveaux fondamentaux des « centres bleus » et des « centres verts » à la même distance au-dessous de la bande de conductibilité.

Ce comportement contraste avec celui des bandes d'émission de deux centres dont l'état fondamental est différent, tels que le cuivre et le manganèse.

Avec ce schéma de niveaux, on maintient pour interpréter l'extinction par radiations infra-rouges l'idée de Schön-Klasens : bouchage des centres par montée d'un électron provenant de la bande de valence. Garlick et Browne [13] ont montré que les

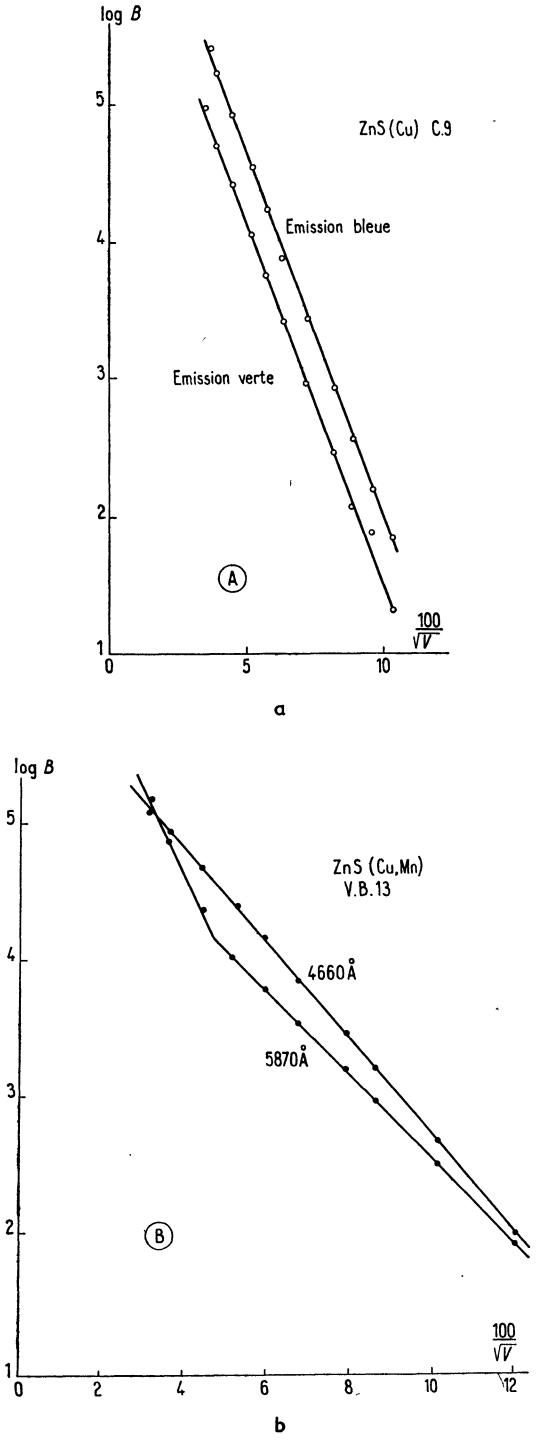

FIG. 9. — Variation de l'intensité d'électroluminescence B en fonction de la tension V appliquée à la cellule (J. Mattlet et T. Céva [21]).

A) ZnS(Cu) présentant les deux bandes d'émission verte et bleue.

B) ZnS(Cu, Mn) présentant simultanément une bande bleue due au Cuivre et une bande jaune-orangée due au Manganèse. Aux basses tensions excitation du manganèse par transferts Cu → Mn ; aux tensions élevées, excitation directe du manganèse.

spectres d'extinction de la bande verte et de la bande bleue sont identiques ; ceci fournit un nouvel appui au schéma proposé.

La différence entre les phénomènes d'extinction thermique des deux bandes (l'extinction apparaissant plus tôt pour la bande bleue et s'effectuant avec une énergie d'activation thermique plus faible que pour la bande verte) contraste avec la similitude de leurs spectres d'extinction optique. A température élevée un électron situé dans le niveau excité du centre quitte celui-ci par activation thermique vers la bande de conductibilité et l'émission radiative ne peut plus avoir lieu. Ceci se produit à température moins élevée pour l'électron à la veille d'émettre la bande bleue que pour l'électron à la veille d'émettre la bande verte.

On remarquera que le modèle ainsi proposé pour l'extinction thermique de la luminescence des sulfures phosphorescents est identique à celui décrit précédemment pour la luminescence des centres F. Mais il s'agit de niveaux situés à une profondeur plus grande au-dessous de la bande de conductibilité.

Il existe vraisemblablement des centres cuivre verts de divers types dans ZnS, bien que tous représentés par le schéma précédent.

Dans les sulfures « compensés » par l'introduction d'une quantité de fondant halogéné égale ou supérieure à celle du cuivre, le donneur « associé » au cuivre paraît être l'halogène, lié au cuivre par attraction électrostatique (Prener et Williams [22]).

E. et M. Grillot [18] ont toutefois montré que l'on peut introduire le cuivre même en l'absence de fondant halogéné, et l'on obtient encore des centres verts si l'atmosphère de calcination est oxygénée ou si le ZnS possédait une proportion suffisante d'oxyde de zinc avant calcination. On était ainsi conduit à envisager un niveau donneur lié à l'oxygène, pouvant lui aussi s'associer au cuivre. Mais on n'avait pas d'image claire pour interpréter cette association.

Récemment [19], E. et M. Grillot ont indiqué que l'influence de l'oxygène paraît plutôt due à une action indirecte, l'incorporation d'oxygène entraînant la formation de lacunes soufre. Ces lacunes produisant des niveaux en position donatrice, l'existence de centres verts formés par le cuivre, substitué à un atome de zinc et associé à une telle lacune, s'interprète sans plus faire appel à des niveaux autres que ceux décrits précédemment.

On aurait donc au moins deux espèces de centres verts, de longueurs d'onde vraisemblablement très voisines :

ZnS(Cu, Cl) dans les sulfures compensés,

ZnS(Cu, [S]), dans les sulfures non compensés.

Il faut y ajouter (mais seulement en cas d'incorporation délibérée d'un de ces éléments) les centres du type ZnS(Cu, Al), ZnS(Cu, Ga) ou ZnS(Cu, In),

émettant des radiations de longueur d'onde un peu plus grande que les précédents (l'énergie de la transition étant plus faible d'environ 0,05 à 0,08 eV).

III. Variation des largeurs de bandes avec la température et fréquences de vibration des centres. — Il est bien connu que la largeur des bandes d'émission $L_e(T)$ varie avec la température absolue T selon une loi de la forme :

$$L_e(T) = L_e(O)\left[\tanh\frac{\hbar\omega_e}{2kT}\right]^{-\frac{1}{2}}.$$

$2\pi\omega_e$ étant la fréquence de vibration des ions voisins du centre lorsque celui-ci est dans l'état excité. La largeur des bandes d'absorption $L_a(T)$ varie selon une loi analogue :

$$L_a(T) = L_a(O)\left[\tanh\frac{\hbar\omega_f}{2kT}\right]^{-\frac{1}{2}}.$$

$2\pi\omega_f$ étant la fréquence de vibration lorsque le centre est dans l'état fondamental.

Le réseau des courbes de la figure 10 indique comment varient ces largeurs suivant les valeurs du quantum $\hbar\omega$. Lorsque $\hbar\omega = 0{,}02$ eV, cette largeur augmente de 50 % entre l'air liquide et la température ordinaire ; lorsque $\hbar\omega = 0{,}06$ eV, elle augmente seulement de 9 %.

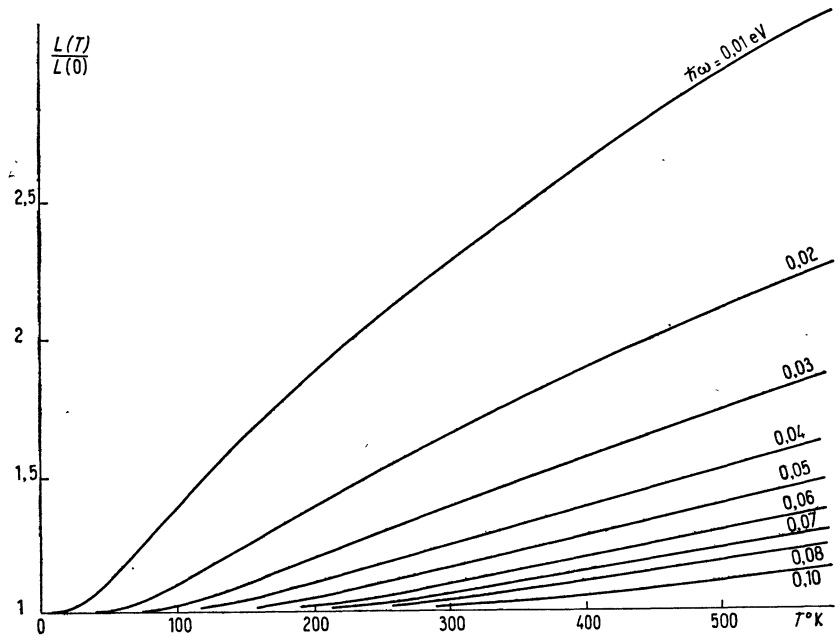

FIG. 10. — Variation des largeurs d'émission et d'absorption (désignées toutes deux sur la figure par $L(T)$) en fonction de la température T, selon les valeurs du quantum de vibration $\hbar\omega$.

Le tableau VI donne quelques valeurs typiques [24] :

TABLEAU VI

QUANTA DE VIBRATION DES CENTRES LUMINOGÈNES

		ÉTAT FONDAMENTAL	ÉTAT EXCITÉ
Centres d'impuretés :			
K Cl (Tl)	[10]	0,016 eV	0,010 eV
Zn_2 Si O_4 (Mn)	[27]	0,04 eV	0,025 eV
Ca W O_4 (Pb)	[30]	0,10 eV	0,05 eV
Centres F :			
Na Cl	[26]	0,018 eV	0,018 eV
K Cl	[28]	0,011 eV	0,011 eV

Pour les centres d'impureté le quantum de vibration est en général plus grand dans l'état fondamental que dans l'état excité, ou au moins égal : les ions sont moins liés dans l'état excité.

Pour les centres F les quanta sont très voisins. La théorie montre qu'ils doivent être très légèrement plus grands dans l'état excité, contrairement à ce qui se passe pour les centres d'impureté. L'effet a été signalé (Klick et Russel [26]) ; mais il est à la limite des erreurs d'expérience.

Dans KCl, le quantum de vibration optique longitudinale du réseau parfait est $\hbar\omega_{opt} = 0{,}028$ eV [28] : les ions voisins de la lacune sont moins liés.

Un calcul élémentaire, que nous ne développerons pas ici, effectué sur une chaîne linéaire

formée d'ions des deux signes et de masses égales (ce qui est sensiblement le cas de KCl) donne :

$$\frac{\hbar\omega \text{ optique}}{\hbar\omega \text{ centre } F} \# 2{,}7,$$

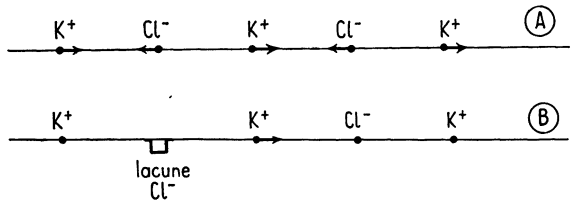

FIG. 11. — Vibrations d'un réseau linéaire formé d'ions des deux signes.
A) Vibration optique du réseau parfait.
B) Vibration d'un ion situé au bord d'une lacune.

en accord avec l'expérience. Après les phénomènes d'émissions ou d'absorption, les ions K voisins de la lacune entrent en vibration. Ultérieurement, d'autres ions se mettent de proche en proche à vibrer, mais ce mode de vibration n'intervient pas dans l'expression des largeurs spectrales.

Dans ZnS(Cu), on trouve pour un grand nombre de produits à luminescence verte :

$$\hbar\omega_e = 0{,}043 \text{ eV}.$$

Il s'agit vraisemblablement de produits « compensés ». Mais certains autres échantillons donnent des valeurs très variables [29], allant de 0,03 à 0,07 eV environ. Ces résultats qui restent encore à éclaircir paraissent confirmer l'existence de plusieurs types de « centres cuivre verts » différents.

BIBLIOGRAPHIE

Partie I.

[1] BONFIGLIOLI (G.), BROVETTO (P.) et CORTESE (C.), *Phys. Rev.*, 1959, **114**, 951, 956.
[2] BOTDEN (T. P. J.), VAN DOORN (C. Z.) et HAVEN (Y.), *Phil. Res. Reports*, 1954, **9**, 469.
[3] VAN DOORN (C. Z.), Meeting on Color Centers and Crystal Luminescence, Bonfiglioli éd., 1960, 139.
[4] VAN DOORN (C. Z.), *Phil. Res. Reports*, suppl., 1962, **4**, 1.
[5] KLICK (C. C.), Meeting on Color Centers and Crystal Luminescence, Bonfiglioli éd., 1960, 133.
[6] KRISTOFFEL (N. N.), *Optics and Spectr.*, 1959, **7**, 45 ; Optika i Spektr., 1959, **7**, 78.
[7] LOUCHTCHIK (Tch. B.), LOUCHTCHIK (N. E.) et SHVARTS (K. K.), *Optics and Spectr.*, 1960, **9**, 113 ; Optika i Spektr., 1960, **9**, 215.
[8] SEITZ (F.), *Rev. Mod. Physics*, 1946, **18**, 384.
[9] TIMUSK (T.) and MARTIENSSEN (W.), *Phys. Rev.*, 1962, **128**, 1656.
[10] WILLIAMS (F. E.), *J. Chem. Physics.*, 1951, **19**, 457.
[11] WILLIAMS (F. E.) and JOHNSON (P. D.), *Phys. Rev.*, 1959, **113**, 97 ; 1960, **117**, 964.

Partie II.

[12] BOWERS (R.) and MELAMED (N. T.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 72.
[13] BROWNE (P. F.), *J. Electronics.*, 1956, **2**, 12.
[14] CURIE (G.) et CURIE (D.), *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 127.
[15] CURIE (D.), Meeting on Color Centers and Crysta Luminescence, Bonfiglioli éd., 1960, 199.
[16] FROELICH (H. C.), *J. Elec. Soc.*, 1953, **100**, 280.
[17] VAN GOOL (W.), *Thèse*, Amsterdam 1951) ; *Phil. Res. Reports*, Suppl., 1961, **3**, 1.
[18] GRILLOT (E.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 624.
[19] GRILLOT (E.) et GRILLOT (M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1962, **254**, 1605.
[20] LAMBE (J.) and KLICK (C. C.), *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 909 ; **100**, 1586.
[21] MATTLER (J.) et CÉVA (T.), Luminescence of Organic and Inorganic Materials, Kallmann éd., 1962, 537.
[22] WILLIAMS (F. E.) and PRENER (J. S.), *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 1427 ; *J. Electr. Soc.*, 1956, **103**, 342 ; *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 667.
[23] WILLIAMS (F. E.), Luminescence of Organic and Inorganic Materials, Kallmann éd., 1962, 620.

Partie III.

[24] CURIE (D.), Luminescence Cristalline, Dunod éd., 1960, 50-76.
[25] VAN DOORN, loc. cit., p. 54.
[26] KLICK (C. C.) and RUSSEL (G. A.), *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 1473.
[27] KLICK (C. C.) and SCHULMAN (J. H.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1952, **42**, 910.
[28] MEYER (H. J. G.), Thèse, Amsterdam, 1956 ; *Physica*, 1954, **20**, 181, 1016.
[29] PAYEN DE LA GARANDERIE (H.), Thèse, Paris, 1963.
[30] VLAM (C.), Thèse, Groningue, 1953 ; *Physica*, 1949, **15**, 609.