HAL
open science

Caractérisation des émissions donneur-accepteur dans ZnSe

G. Hitier, B. Canny, J.F. Rommeluere

▶ **To cite this version:**

G. Hitier, B. Canny, J.F. Rommeluere. Caractérisation des émissions donneur-accepteur dans ZnSe. Journal de Physique, 1980, 41 (9), pp.981-996. 10.1051/jphys:01980004109098100 . jpa-00208930

HAL Id: jpa-00208930

https://hal.science/jpa-00208930

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.

J. Physique **41** (1980) 981-996 SEPTEMBRE **1980**, PAGE 981

Classification
Physics Abstracts
78.60

Caractérisation des émissions donneur-accepteur dans ZnSe

G. Hitier, B. Canny
Laboratoire de Luminescence I, Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris VI,
4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

et J. F. Rommeluere
Laboratoire de Physique des Solides, C.N.R.S.,
1, place Aristide-Briand, 92190 Meudon Bellevue, France

(*Reçu le 15 janvier 1980, accepté le 6 mai 1980*)

Résumé. — Cet article traite des émissions de paires donneurs-accepteurs (D.A.P.) dans le ZnSe cubique et des émissions bande de conduction-accepteurs (BC-A) qui leur sont corrélées. Les mesures directes des positions des maximums des bandes d'émission sous excitation ne sont pas assez précises pour permettre de faire un choix entre les différents donneurs et accepteurs possibles. Nous faisons d'abord un ajustement avec la théorie de Eagles pour les bandes BC-A ; puis un programme de calcul des profils d'émission D.A.P. conduit à la valeur de l'énergie coulombienne d'interaction et permet d'obtenir l'énergie d'ionisation des donneurs. Des expériences de thermoluminescence donnent des profondeurs de pièges corrélées aux accepteurs observés ainsi qu'à des pièges plus profonds. Pour finir on discute les conditions d'observation des différentes bandes d'émission.

Abstract. — This paper is concerned with the donor-acceptor pair emission (D.A.P.) in cubic ZnSe and the correlated conduction band-acceptor emission (BC-A). Direct measurements of the peak positions of the bands are not accurate enough to enable a choice to be made between the different possible donors and acceptors. We first made the BC-A shape with Eagles' theory obtaining the ionization energies of the acceptors; then a computer calculation of the D.A.P. emission profile leads to the coulombic energy correction and allows the donor ionization energies to be obtained. Thermoluminescence experiments give trap depths correlated with the observed acceptors, and also deeper traps. A discussion is given of the experimental situation leading to the observation of the different emission bands.

1. **Introduction.** — Les spectres de photoluminescence des composés II-VI comprennent une structure de raies fines au voisinage du gap et des bandes plus larges à plus basse énergie. Dans de nombreux cas ces dernières ont pu être attribuées sans ambiguïté à la recombinaison radiative de paires donneur-accepteur (D.A.P.). L'existence de ces paires a été signalée initialement par Prener et Williams [1] pour le ZnS dopé au cuivre et par Reiss [2] dans le cas du Ge dopé au lithium. Beaucoup de travaux ont été effectués sur la luminescence proche du gap depuis Thomas, Hopfield *et al.* [3] ; ils ont permis de conclure à un processus de recombinaison de type donneur-accepteur avec distribution au hasard des paires. Les spectres d'émission obtenus sont caractérisés par un ensemble de raies fines à très basse température, la position de chacune de ces raies étant liée à certaine valeur de la distance entre le donneur et l'accepteur. Ultérieurement de tels spectres ont été aussi observés sur ZnSe par Merz *et al.* [4, 5], par Swaminathan [6] et par Fujita [7]. Dans cet article qui fait suite à un article précédemment paru dans ce journal sur les émissions excitoniques de ce matériau [8], nous nous sommes particulièrement intéressés aux émissions de bandes larges de ZnSe, aux niveaux d'énergie relatifs aux transitions correspondantes et à l'étude de la cinétique de recombinaison. Pour cela nous avons étudié l'influence de la température et des conditions d'excitation puis utilisé la technique des spectres différés dans le temps.

2. **Dispositif expérimental.** — Les échantillons étudiés nous ont été fournis soit par l'Aerospace Research Laboratory, soit par le Centre National d'Etude des Télécommunications (préparation par transport en phase vapeur), soit par la Matssuchita Electric Industry (préparation sous haute pression).

L'étude conduite par nos soins de la diffraction électronique ou des diagrammes de rayon X d'un grand nombre d'échantillons a mis en évidence la pré-

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphys:01980004109098100

Tableau I. — *Résumé des émissions de paires donneur-accepteur du* ZnSe.

[Summary of donor-acceptor pair emission in ZnSe.]

Bandes D.A.P. à zéro phonon		Caractéristiques du cristal et des bandes	Nature de l'accepteur A et du donneur D	Raies d'exciton associées	Références
R_0	4566	Dopé Na *couplage préférentiel*	A = $Na_{Zn}V_{Se}$	I_1 (Na) 4 444 Å	[6]
	4582		Inconnu avec E_A = 112 meV		[17]
	4587	(1) Dopé Na	A = Na, E_A = 80 à 100 D = Al, E_D = 35 à 56		[15]
		(2) Atmosphère Zn	$E_A = E_D$ = 70 meV		[13-4].
		(3) Dopé Na	A = ($Na_{Zn}V_{Se}$) E_A = 80 D = V_{Se} ou Zn_{Li}	I_1 (Na) 4 444 Å	[6]
	4588		A inconnu E_A = 100 D inconnu E_D = 26		[18]
	4589 (2,700 8 eV)	Dopé Na	A = Na	I_1^y (Na) 4 438,09 Å	[19]
	4590	ZnSe recuit Se			[17]
Q_0	4593	ZnSe-Ga purifié par NaOH	A = Na 106 à 111 D = Ga 27,9	I_1 2-793 eV	[7]
	4595	Dopé Li	A = ($Li_{Zn}V_{Se}$) E_A = 109 D = ? E_D = 21	I_1 (Li) 4 440,7 Å	[6]
	4598	(1) Non dopé (2) Diffusion Ga recuit Zn	A = Na E_A = 111,5 D = Ga		[20] [22]
	4600 (2,695 eV)		E_A = 100 ± 20 E_D = 50 ± 20		[13]
	4606	(1) Dopé Li	A = $Al_{Zn}Li_{Zn}$ E_A = 114	I_1^x (Li) 4 439,03	[6]
		(2) Dopé Li	A = Li E_A = 114 D = Ga E_D = 28		[4]
	4608 4613	ZnSe-Ga-recuit Zn	A = Li D = Ga	I_1^x (Li) 4 439,03	[21] [6]
	4615	(1) ZnSe In-recuit Zn	A = Li	I_1^x (Li)	[6]
		(2) ZnSe recuit Zn			[17]
P_0	4621	Non dopé Na Dopé Ga	A = Na_{Zn} E_A = 117-122 D = Ga E_D = 28		[6]
	4625	Dopé Na Dopé Al	A = Na, E_A = 125 D = Al, E_D = 26,3	I_1^y (Na) 4 438,09	[6]
	4630	Non dopé	A = Na E_A = 122		[17]
	4631	Dopé Na Dopé In	A = Na E_A = 125 D = In		[6]

dominance de la structure cristalline cubique avec le paramètre $a = 5{,}668$ Å. Nous n'avons pas observé de fautes d'empilement ni de structure hexagonale. De plus des mesures de diffusion Raman nous ont fourni les valeurs des phonons optiques

$$LO = 31{,}9 \text{ meV} \quad \text{et} \quad TO = 26{,}4 \text{ meV},$$

en bon accord avec les résultats cités par ailleurs [9, 10].

Dans nos expériences, nous avons utilisé 3 techniques d'excitation différentes : cathodoluminescence, irradiation par faisceau laser pulsé et irradiation continue soit par laser soit par une lampe à vapeur d'Hg. Pour la cathodoluminescence, le dispositif décrit en [11] a été complété de façon à pouvoir injecter des impulsions excitatrices d'une durée de 10 ns à une fréquence de 100 Hz, sous une tension d'accélération du faisceau excitateur de 20 kV et un débit électronique de l'ordre de 100 µA. L'émission lumineuse produite est analysée par un spectrographe type SMR 50 de Physique et Industrie, puis reçue sur un PM XP 1020 câblé pour détecter les impulsions avec un temps de montée inférieur à 2 ns. Le PM est connecté à un oscilloscope à échantillonnage de 1 000 MHz de bande passante.

La deuxième technique utilisée fait appel à une excitation par la raie 3 370 Å d'un laser pulsé à N_2. La puissance maximale du laser est de 600 kW, la durée des impulsions de 3 ns et la fréquence de répétition de l'ordre de 50 Hz. Des filtres neutres permettent d'atténuer la puissance du faisceau laser. Les spectres de photoluminescence sont analysés par un spectromètre à réseau et détectés par un photomultiplicateur rapide RTC de photocathode S 20. Le signal est alors amplifié, retardé de 90 ns et traité soit par un moyenneur PAR soit par un échantillonneur intégrateur ATNE possédant une porte de 1 ns de largeur. La synchronisation d'ouverture des portes se faisait grâce à une photodiode au silicium recevant le signal laser. Un oscilloscope et un enregistreur *XY* permettaient enfin les observations et les enregistrements des spectres.

La dernière technique est plus simple car elle n'utilise que la raie 4 416 Å d'un laser continu de 70 mW (HeCd) ou une lampe à vapeur de mercure HP 500, un cryostat à température variable et un système classique de détection comprenant un spectro HR 2 de Jobin et Yvon, un PM 56 AVP de la Radiotechnique, des enregistreurs et des amplificateurs.

3. **Résultats expérimentaux.** — 3.1 INTRODUCTION. — Avant d'exposer l'ensemble de nos résultats, il est bon de rappeler sous forme d'un tableau l'ensemble des résultats trouvés dans la littérature (Tableau I).

Nous adoptons la terminologie usuelle indiquée pour les différentes bandes D.A.P. par Dean [12] ; par ordre d'énergies croissantes :

— P pour les transitions au voisinage de 2,680 eV (~ 4 625 Å) faisant intervenir le niveau accepteur Na_{Zn} de $E_A = 125$ meV [6, 14] ;

— Q pour les transitions au voisinage de 2,695 eV (~ 4 600 Å) faisant intervenir le niveau accepteur lithium, soit sous forme Li_{Zn} de $E_A = 114$ meV, soit $Li_{Zn}V_{Se}$ pour laquelle E_A serait peu différente de 110 meV [6, 13, 14] ;

— R pour les transitions de plus haute énergie vers 2,702 eV (~ 4 587 Å) faisant intervenir l'accepteur $Na_{Zn}V_{Se}$ d'énergie $E_A \simeq 80$ à 100 meV qui selon [6, 34, 15] serait bien moins profond que Na_{Zn}.

— Il existe aussi à énergie un peu plus élevée, vers 2,75 eV, la bande S qui sera étudiée au paragraphe 3.5.

Dans chacune de ces 3 catégories de bandes P, Q, R, on remarque que les positions des maximums d'émission varient suivant les auteurs. Cela est dû

— d'une part à la nature des donneurs qui selon [15] auraient les énergies suivantes, pour les plus usuellement rencontrés :

Al	$E_D = 26{,}3$ meV
Cl	$E_D = 26{,}9$ meV
Ga	$E_D = 27{,}9$ meV
In	$E_D = 28{,}9$ meV

— d'autre part à la qualité des cristaux (fautes d'empilement, tensions internes) qui entraînent des déplacements sur la position du gap mesurée ;

— enfin aux conditions d'excitation qui modifient la position du maximum [6, 13].

Le tableau II donne les positions des différents maximums des bandes d'émission correspondant à la transition d'électrons de la bande de conduction vers le niveau accepteur (BC-A). La colonne 2 indique les positions des bandes D.A.P. les plus usuellement corrélées aux mêmes accepteurs. On notera qu'il s'agit du maximum de la bande D.A.P., de sorte que la différence d'énergie entre le maximum d'émission BC-A et le maximum de la bande D.A.P. associée n'est pas égale à l'énergie du donneur : elle lui est systématiquement inférieure (en moyenne 18 ± 3 meV au lieu de 27 ± 2 meV) d'une quantité qui donne l'ordre de grandeur de la correction d'énergie coulombienne sur la bande D.A.P. (voir § 4). On remarquera de plus que la bande Q se trouve située pratiquement à la même énergie que la bande BC-A corrélée à la bande P.

Finalement le tableau III indique les différentes positions des maximums d'émission des niveaux plus profonds. On sait que le principal responsable de ces émissions est le cuivre qui produit deux bandes très larges vers 1,96 et 2,23 eV, considérées comme analogues des bandes respectives *cuivre vert* et *cuivre bleu* dans ZnS ; les émissions self-activées se situeraient plutôt vers 2,03 eV et seraient dues aux complexes lacunes-impuretés (lacunes d'anion et atome d'halogène en substitution d'un cation voisin) [25, 26].

Tableau II. — *Résumé des émissions bande de conduction-accepteur dans* ZnSe.

[Summary of free to bound emissions in ZnSe.]

Bandes BC-A à zéro phonon	Bandes D.A.P. associées	Caractéristiques du cristal et accepteur responsable de la transition	Références
4 553 Å (65 K) (2,722 eV)	4 590 Å (2,700 eV)	Recuit dans vapeur Se	[17]
4 570 Å (65 K) (2,712 eV)	4 600 Å (2,694 eV)	Recuit dans excès Zn, Li	[13]
4 585 Å (65 K) (2,703 eV)	4 615 Å (2,685 eV)	Recuit dans excès Zn	[17]
4 593 Å (77 K) (*) (2,698 eV)	4 600 Å (*) (2,695 eV)	Dopé Ga, Na, Al et recuit excès Zn, Na	[22]
4 600 Å (78 K) (2,694 eV)	4 630 Å (2,676 eV)	Recuit dans Zn	[17]
4 605 Å (65 K) (2,691 eV)	4 630 Å (2,676 eV)	Recuit dans Se	[17]

(*) Différence anormalement faible.

Tableau III. — *Résumé des émissions de bandes larges dans* ZnSe.

[Summary of broad-band spectra in ZnSe.]

Position des bandes Å	Dopage	Références
4700	Cu	[25]
4760	Ne implanté, recuit 850°	[19]
4820	Recuit excès Zn	[17]
4950	Ne implanté, recuit 850°	[19]
5200		[17]
5400	Implantation Na	[19]
5450	Cu	[25]
5500	Cu	[22-12]
5500	Epitaxie sur GaAs	[24]
5550	Diffusion Al + excès vapeur Zn	[22]
5600	GaNa	[22]
5700	AlLi	[23]
6150	S.A. coactivé avec Cl, I	[25]
6100	S.A.	[18]
6300	Diffusion Al	[22-12]
6356	Cu	
6356	Epitaxie liquide	[7]
6400	Cu	[25]

Ces différentes émissions feront l'objet d'un article à paraître prochainement dans ce même journal.

3.2 Position énergétique des maximums d'émission : bandes D.A.P. — Dans ce paragraphe, nous décrivons seulement la répartition spectrale des émissions lumineuses de monocristaux de ZnSe dans le domaine d'énergie des recombinaisons radiatives de paires donneurs-accepteurs associés (D.A.P.) correspondant à des énergies inférieures à 2,75 eV. Comme nous avons pu nous en rendre compte précédemment, elle présente une grande diversité selon le mode d'excitation et le cristal choisis. La figure 1 représente la répartition spectrale entre 2,816 et 2,582 eV des émissions typiques de 4 cristaux de ZnSe cubiques soumis à une excitation UV à la température de l'hélium liquide. La courbe (a) montre à côté des émissions caractéristiques E_x, I_2, I_1 et $I_{1\,\mathrm{Deep}}$ les répliques phonons de cette dernière ainsi qu'une bande d'émission D.A.P. située vers 2,695 eV et 4 de ses répliques phonons. Sur la courbe (b), la raie I_1 légèrement décalée vers les hautes énergies apparaît comme un doublet qui permettra l'identification des accepteurs [6]. On observe à 2,749 eV la première réplique phonon de la raie $I_{1\,\mathrm{Deep}}$; son intensité est anormalement élevée et sa largeur est bien trop grande : ce qui peut s'expliquer par la superposition de deux bandes d'émission, comme notre étude le confirmera plus loin ; à plus basse énergie nous trouvons deux bandes d'émission D.A.P. situées respectivement à 2,691 4 (bande Q) et 2,679 2 (bande P) eV ainsi que leurs répliques phonons (4 répliques). La courbe (c) est très intéressante (voir § 3.5) car à côté d'un spectre excitonique où existent les raies E_x, I_2 et $I_{1\,\mathrm{Deep}}$, nous n'observons pas de raie I_1 caractéristique d'excitons piégés sur accepteurs. Les répliques phonons de la raie $I_{1\,\mathrm{Deep}}$ sont très nombreuses (5 en général) et au pied de la raie $I_{1\,\mathrm{Deep}}$-LO nous avons un doublet dont les maximums se situent respectivement à 2,745 7 et 2,743 8 eV ; ce doublet est en réalité une double bande dont nous observons les répliques phonons. Enfin la courbe (d) en plus de l'existence de toutes les raies excitoniques avec cette fois le doublet I_1 montre un double réseau de bandes d'émission. Un réseau voisin de celui de la courbe (c) et une émission D.A.P. avec ses répliques phonons dont la raie à zéro phonon est située à 2,680 1 eV.

3.3 Largeur a 1/2 hauteur et intensité des bandes a l'hélium liquide. — Comme nous pouvons le voir sur le tableau IV, les largeurs des bandes d'émission à 1/2 hauteur sont généralement inférieures à 17 meV et, lorsque les bandes sont bien

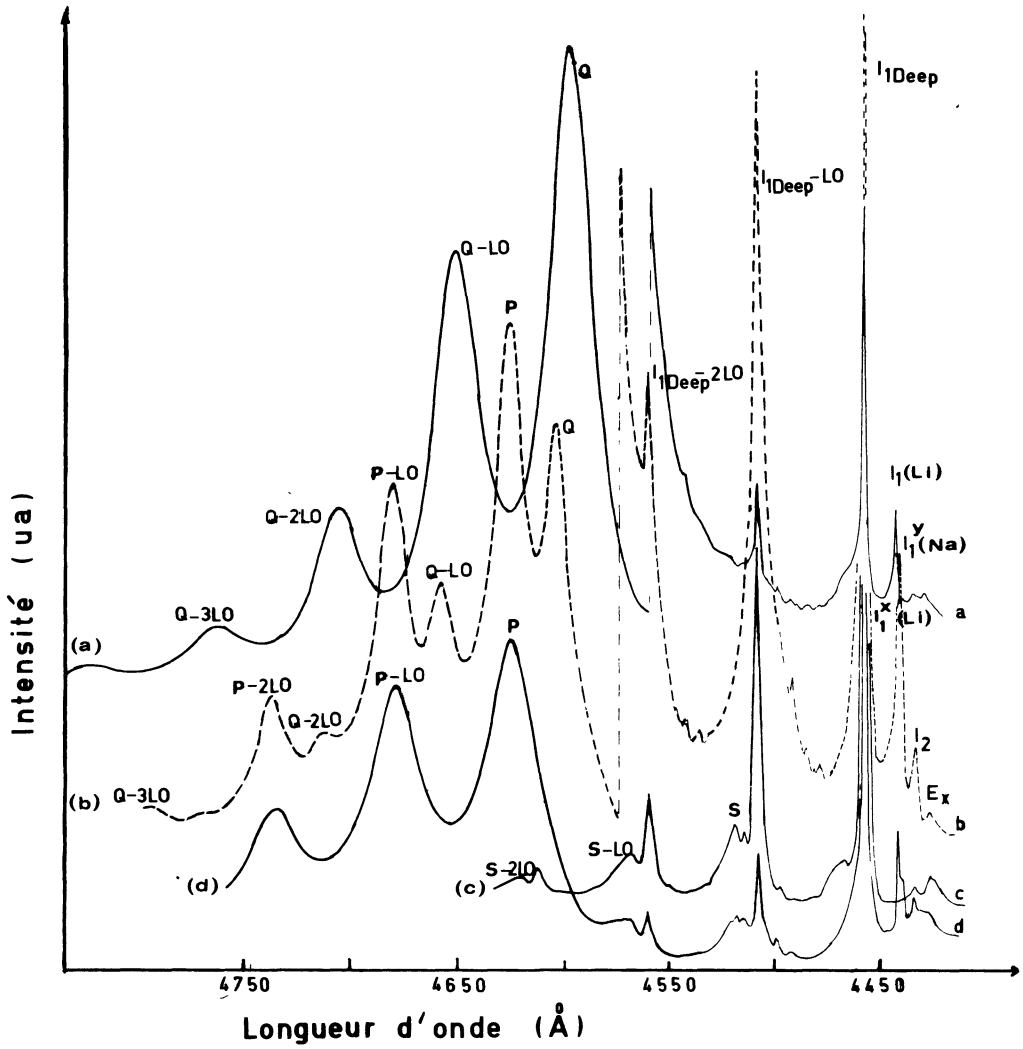

Fig. 1. — Répartition spectrale des émissions radiatives de monocristaux de ZnSe à la température de l'hélium liquide sous excitation UV. Courbe (a) cristal préparé sous haute pression. Courbe (b) cristal préparé en phase vapeur par Aerospace Research Lab. (A.R.L.). Courbe (c) cristal préparé en phase vapeur par le C.N.E.T. Courbe (d) cristal préparé en phase vapeur par A.R.L.

[Photoluminescence spectra of ZnSe monocrystals at liquid helium temperature under UV excitation. Curve (a) high pressure grown crystal. Curve (b) vapour grown crystal by Aerospace Research Lab. (A.R.L.). Curve (c) vapour grown crystal by C.N.E.T. Curve (d) vapour grown crystal by A.R.L.]

séparées, de l'ordre de 12 meV ± 0,5. Cette largeur de bande diminue lorsque l'énergie de la transition croît. (Il faut cependant noter que les largeurs de bandes voisines de 2,75 eV sont difficiles à évaluer à la température de l'hélium liquide car perturbées par l'existence de la raie $I_{1\,\mathrm{Deep}}$-LO.)

Les intensités des bandes d'émission à zéro phonon et celles de leurs répliques phonons sont gouvernées par la relation usuelle [27, 28] donnant l'intensité de la n-ième réplique

$$I_n = \frac{N^n}{n\,!} I_0 \qquad (1)$$

I_0 intensité de la raie à zéro phonon et N paramètre mesurant le nombre moyen de phonons émis. Nous remarquons que les rapports I_1/I_0 des bandes D.A.P. sont compris entre 0,6 et 0,9 montrant qu'il existe un couplage plus fort avec le réseau que dans le cas des raies $I_{1\,\mathrm{Deep}}$ où les valeurs trouvées sont comprises entre 0,25 et 0,5.

3.4 Influence de la température et bandes BC-A. — Lorsque la température croît, l'intensité intégrée des raies de la série excitonique décroît de façon exponentielle avec 2 pentes différentes. La raie $I_{1\,\mathrm{Deep}}$ a une décroissance plus rapide que la raie I_2. Lorsque les raies d'excitons piégés sur accepteur ont pratiquement disparu, vers 25 à 35 K, nous voyons apparaître, sur tous les échantillons étudiés, une nouvelle bande située (pour nos conditions d'excitation et de température) aux environs de 2,707 eV donc à plus haute énergie que les émissions D.A.P. Nous attribuons cette bande à la transition BC-accepteur Li (E_A = 114 meV). Les figures 2 et 3 représentent pour des énergies comprises entre 2,739 et 2,637 eV les variations en fonction de la

Tableau IV. — *Energie, largeur de bande, et rapport des intensités des bandes à* 1 *et* 0 *phonon.*

[Energy, bandwidth, and intensity ratio of the 1 phonon assisted emission band and of the zero-phonon band.]

Cristal	Energie des bandes en eV		Largeur en 1/2 hauteur en meV	Rapport $N = \frac{I_{n=1}}{I_{n=0}}$	Rapport $\frac{I_{1\,\mathrm{Deep}}\text{-}LO}{I_{1\,\mathrm{Deep}}}$
TL 1 G (1)	2,695 2	Q	13,8 ± 0,5	0,66	0,273
J 4 (2)	2,694 8	Q	11,8	0,65	0,25
GHR 10 (3)	2,750 2,691 5 2,679 5	S Q P	8 11,8 12,5	 0,61 0,67	masqué par la raie 2,750
JRT (4)	2,680 1	P	16 ± 0,8	0,73	0,28
L 15 (5)	2,745 7 2,743 8	S S	10	0,63	0,55

(1) (2) Préparation sous haute pression ; (3) (4) Préparation en phase vapeur par Research Lab. ; (5) Préparation en phase vapeur par le C.N.E.T.

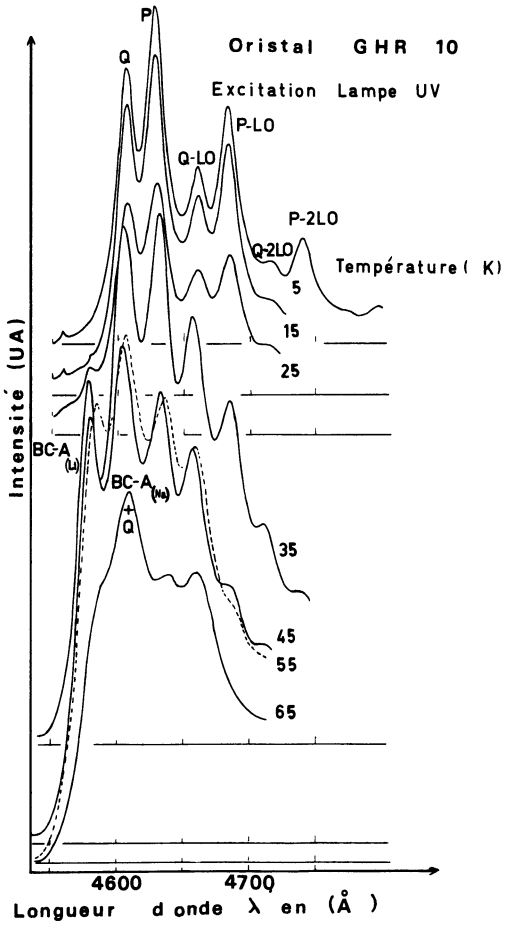

Fig. 2. — Emission donneur-accepteur en fonction de la température (bandes P et Q).

[Donor-acceptor pair emission spectra *versus* temperature (P and Q bands).]

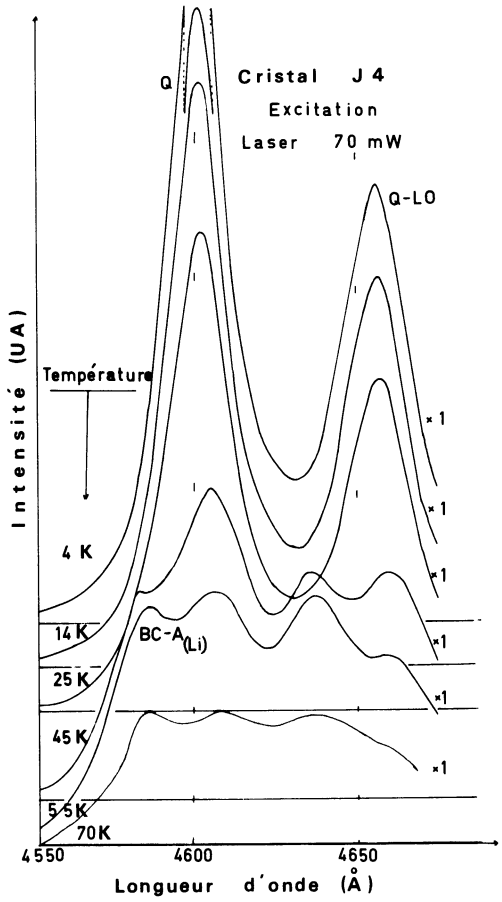

Fig. 3. — Emission donneur-accepteur en fonction de la température (bande Q).

[Donor-acceptor pair emission spectra *versus* temperature (Q band).]

température des répartitions spectrales des émissions de caractère D.A.P. et BC-A pour les cristaux émettant sous excitation UV 1 ou 2 bandes. Les mêmes variations pour les émissions comprises entre 2,8 et 2,74 eV sont données figure 4. La variation des intensités intégrées des différentes bandes en fonction de $100/T$ a été représentée figure 5.

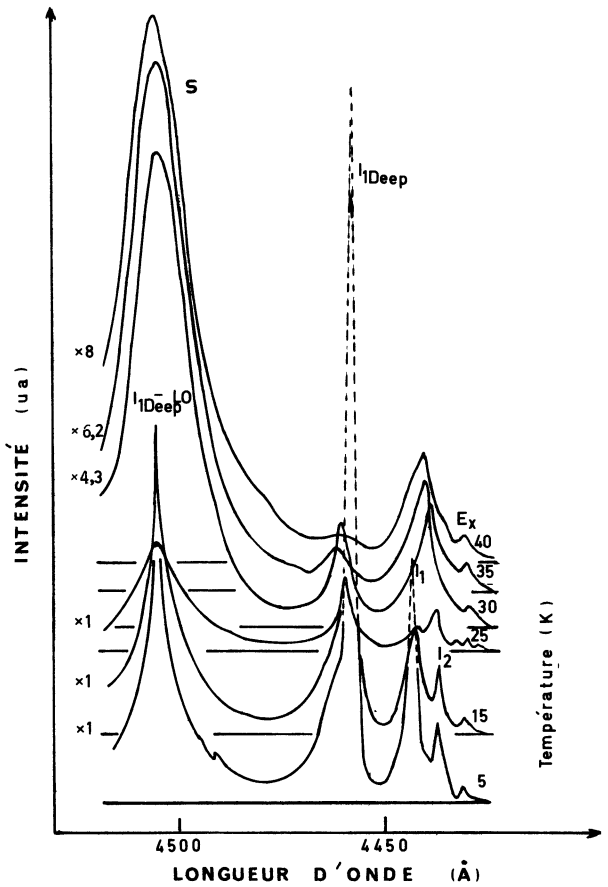

Fig. 4. — Emission voisine du *gap* en fonction de la température (bande S).

[Edge emission *versus* temperature (S band).]

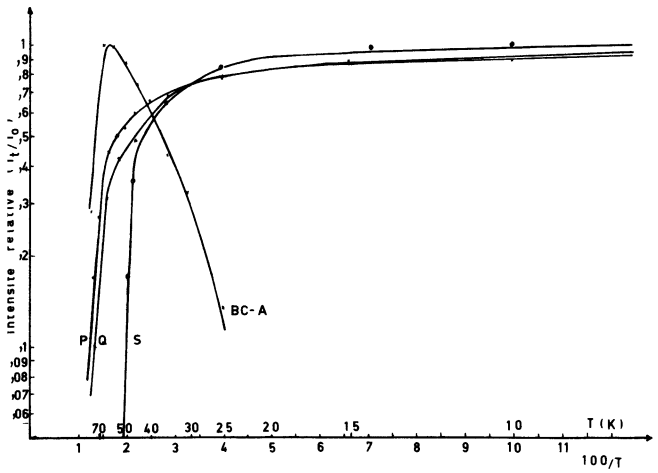

Fig. 5. — Variation en fonction de la température des intensités intégrées des bandes BC-A, P, Q et S.

[Temperature dependence of the integrated intensities of the BC-A, P, Q and S bands.]

La détermination de cette variation n'a pas été aisée dans la plupart des cas du fait du recouvrement des différentes émissions et surtout de la superposition des répliques phonons de bandes d'émission dues aux transitions bande de conduction-niveau accepteur (BC-A) avec les émissions D.A.P. pour les cristaux émettant 2 séries de bandes. Heureusement, nous avons pu sélectionner un certain nombre de cristaux qui émettaient préférentiellement une bande et par conséquent pu décomposer nos courbes expérimentales en leurs composantes.

Pour mener à bien cette décomposition nous avons tout d'abord remarqué comme d'autres auteurs [13, 17] que les émissions BC-A sont accompagnées de nombreuses répliques phonons et que le couplage avec les phonons du réseau était du même ordre de grandeur que pour les bandes D.A.P. : $I_1/I_0 \simeq 0{,}65$ à $0{,}90$ suivant les cristaux. Nous avons ensuite appliqué aux transitions BC-A la théorie, proposée par Eagles [29] et Dumke [30] relative aux intensités d'émission pour une transition directe entre une bande de conduction et l'état fondamental accepteur.

L'intensité de cette bande s'écrit alors

$$I(E = \hbar\omega) \propto y^{1/2} \exp(-y) \tag{2}$$

avec

$$y = \frac{E - E_G - E_A}{kT}$$

E_G = énergie du gap,
E_A = énergie d'ionisation de l'accepteur,
et représente bien la partie haute énergie de l'émission BC-A.

Puis nous avons approximé pour la partie basse énergie les émissions BC-A par des courbes de Gauss. La soustraction de ces courbes théoriques des courbes expérimentales nous a permis d'obtenir les profils corrigés des bandes d'émission D.A.P. Enfin, nous avons représenté la forme des bandes d'émission D.A.P. par l'expression proposée par [28] et reprise par [19] :

$$I(E) = \sum_{p=0}^{3} \frac{N^p}{p\,!} \frac{E^3}{E_0^3} \exp\left[-\frac{4 \operatorname{Ln} 2(E - E_0 + p\hbar\omega_{LO})^2}{H^2}\right] \tag{3}$$

N = nombre moyen de phonons émis,
p = nombre de phonons LO d'énergie $\hbar\omega_{LO}$,
E_0 = énergie du maximum d'émission,
H = largeur à 1/2 hauteur.

La variation de cette largeur en fonction de la température est donnée par [28]

$$H(T) = H(0)\,(\operatorname{cotanh} \hbar\omega_A/2\,kT)^{1/2} \tag{4}$$

où $\hbar\omega_A$ est l'énergie du quantum vibrationnel,
et $H(0) = 2(2 \operatorname{Ln} 2)^{1/2}\, \hbar\omega_A\, S_A^{1/2}$,
S_A la constante de couplage de Huang et Rhys relative au quantum $\hbar\omega_A$.

On trouve que les valeurs de $\hbar\omega_A$ sont voisines de 8 meV et les constantes de Huang et Rhys voisines de 1. Nous avons reporté figure 6 et tableau V les variations des largeurs à 1/2 hauteur en fonction de la température en utilisant comme variable $(\text{cotanh}\ \hbar\omega_A/kT)^{1/2}$.

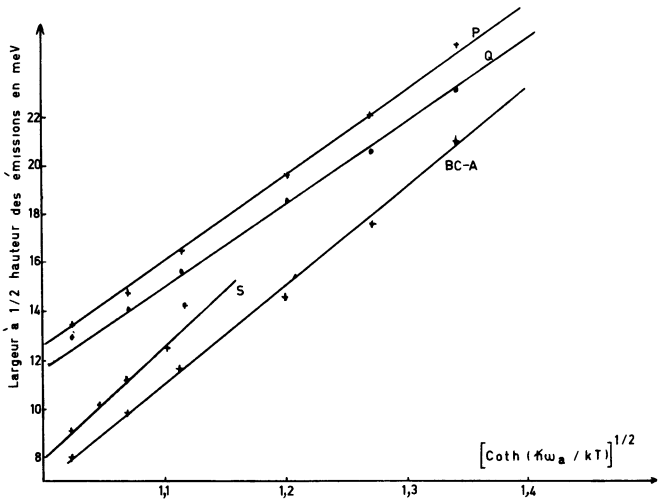

Fig. 6. — Variation en fonction de la température des largeurs à 1/2 hauteur des bandes BC-A, P, Q et S.

[Variation with temperature of the halfwidth of the BC-A, P, Q and S bands.]

Tableau V. — *Dépendance de la largeur des bandes* S, BC-A, Q *et* P *en fonction de la température.*

[Dependence of the S, BC-A, Q and P bandwidths *versus* temperature.]

Bandes	S	BC-A	Q	P
—	—	—	—	—
Energie	2,75 eV	2,707 eV	2,691 4 eV	2,679 2 eV
Températures				
5 K	8 meV		11,8 meV	12,5 eV
15	8		12,5	12,6
25	9,1	8 meV	13,3	13,5
30	10,2			
35	11,2	9,8	14,1	14,7
40	12,5			
45	14,5	11,7	15,7	16,5
55		14,5	18,5	19,5
65		17,5	20,5	22
75		21	23	25

Nous avons finalement représenté figure 7, les déplacements vers les basses énergies des différentes bandes observées, avec l'augmentation de la température.

Ces différentes observations nous ont permis de déterminer le comportement des intensités intégrées des différentes bandes de fonction de la température. Les décroissances des bandes P et Q sont d'abord faibles puis deviennent exponentielles à partir d'une température d'environ 60 K. Elles s'accompagnent d'une nouvelle bande à environ 2,695 5 eV en plus

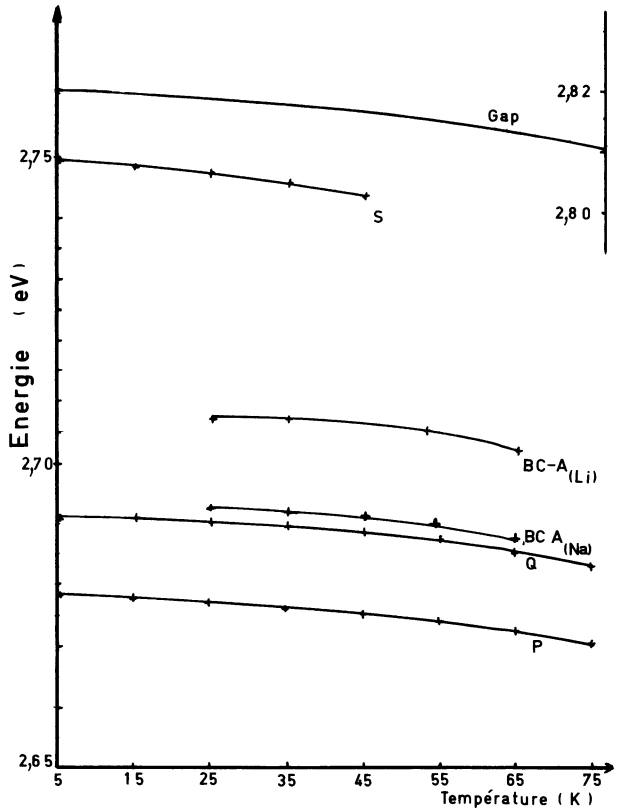

Fig. 7. — Variation en fonction de la température des maximums d'émission des bandes BC-A, P, Q et S ainsi que variation du gap. (L'échelle pour la variation du gap est représentée sur la partie droite de la figure.)

[Temperature dependence of the peak position of the BC-A, P, Q, S bands compared with the energy gap variation. (For the gap variation see the energy scale on the right of the figure.)]

de celle citée ci-dessus à 2,707 eV. Cette bande a été facilement mise en évidence sur les cristaux dont les spectres d'émission sont représentés figure 1d. Nous attribuons cette bande à la transition BC-accepteur Na (E_A = 126 meV). L'intensité intégrée de cette bande croît, de façon similaire à celle située à 2,707 eV, à partir de 25 K jusqu'aux environs de 60 K puis décroît.

3.5 Emissions observées aux environs de 2,75 eV. — Comme nous l'avons vu sur les figures 1b, c, d, aux environs de I_{Deep}-LO (vers 2,750 eV) nous avons des bandes d'émission plus ou moins décalées les unes par rapport aux autres suivant les cristaux étudiés. Cette bande observée sous excitation UV dès la température de l'hélium que nous appellerons S ne semble pas être due à une transition D.A.P. En effet, si elle est présente sur les spectres ayant les émissions caractéristiques d'excitons piégés sur accepteurs (I_1(Na) et I_1(Li)), elle figure aussi, bien que légèrement décalée en longueur d'onde, sur les spectres ne présentant pas ces émissions. Dans ce dernier cas, c'est un doublet séparé par environ 2 meV. Cette structure disparaît lorsque la température dépasse 15 K. Sur la figure 4 le spectre d'émission de la

bande S se superpose à $I_{1\,\mathrm{Deep}}$-LO. L'intensité intégrée de cette bande de même que celle du doublet ne suit une loi exponentielle qu'au-dessus de 45 K et est pratiquement nulle aux environs de 60 K. La bande S a un déplacement plus important que celui des bandes P et Q et des bandes BC-A. Ces dernières ont un déplacement similaire à celui du gap.

3.6 INFLUENCE DE LA DENSITÉ D'EXCITATION. — Nous avons représenté figure 8 les modifications spectrales de l'émission d'un cristal de ZnSe. Pour des intensités d'excitation croissantes du faisceau laser, les courbes a, b, c montrent que la raie à zéro phonon se déplace vers les hautes énergies lorsque l'intensité croît. Ce déplacement bien connu des émissions D.A.P. [12, 31] est dû à la saturation des paires distantes quand l'énergie d'excitation croît : les émissions dues aux paires plus proches qui sont plus énergiques sont alors favorisées.

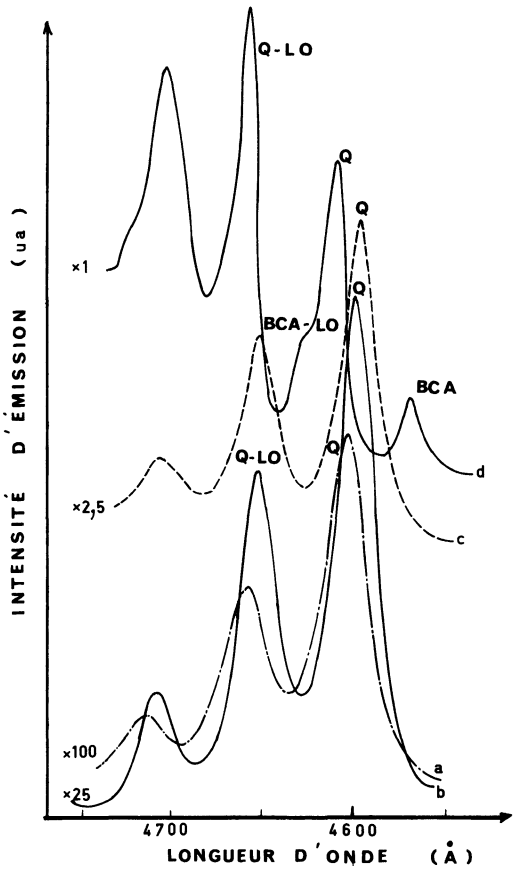

Fig. 8. — Répartition spectrale de l'émission lumineuse (bande Q) sous excitation laser pulsé d'énergie variable à la température de l'hélium liquide.

[Pulsed laser photoluminescence spectra for increasing excitation power (Q band) at liquid helium temperature.]

A très forte densité d'excitation (courbe d) nous voyons apparaître dès la température de l'hélium liquide, du côté des hautes énergies, la bande caractéristique des émissions BC-A qui n'apparaît en général que vers 25 K, sous excitation UV, lorsque nous faisons croître la température. En même temps, le sens du déplacement de la bande Q s'inverse : elle se déplace alors vers les basses énergies. Ces deux phénomènes laissent supposer qu'il y a un échauffement local. L'intensité croît très rapidement entre 0 et 12 kW/cm^2 pour atteindre un palier et commencer, compte tenu de la forte densité d'excitation, à émettre les 2 types d'émission D.A.P., BC-A.

3.7 THERMOLUMINESCENCE. — Nous avons recherché la confirmation de l'existence des pièges accepteurs par thermoluminescence. Pour cela nous avons utilisé une technique décrite de façon détaillée par Visocekas [32]. Le principe en est le suivant : les échantillons sont refroidis à la température de l'azote liquide, puis excités au moyen d'une source extérieure pendant un temps suffisamment long (ici nous utilisions un bombardement cathodique de 16 à 17 kV de tension d'accélération et de 600 mA de débit pendant 30 s) ; lorsque l'excitation s'arrête, on laisse le déclin de la luminescence s'effectuer un certain temps pour permettre aux pièges de courte durée de vie de se désexciter. Ce n'est que lorsque l'émission lumineuse tend vers 0 que l'on procède à l'échauffement de l'échantillon pour vider les pièges par activation thermique. Ceci se traduit par des recombinaisons radiatives et donc une émission lumineuse.

C'est ainsi qu'entre la température de l'azote et 400 K, et pour des vitesses de chauffage de 20 K/min., 10 K/min. et 4 K/min., nous avons, comme le montrent les figures 9-10 et 11, observé un certain nombre de pics de thermoluminescence. Au-delà de la température de 400 K, toutes les émissions disparaissent. Ceci est dû à une désorganisation du cristal et empêche toute nouvelle étude. Ce phénomène est analogue à celui décrit en [33] pour la capacitance thermostimulée.

Nous indiquons sur le tableau VI pour cinq des cristaux étudiés les températures des différents maximums des principales courbes de thermoluminescence observés. Les cristaux GHR correspondant aux spectres d'émission de la figure 1b montrent l'existence de nombreux pics dont 5 très groupés entre 85 et 145 K. Les cristaux J correspondant au spectre de la figure 1a ne possèdent que 5 pics qui se superposent à certains des précédents. Enfin sur les cristaux L correspondant au spectre de la figure 1c, où les raies excitoniques sont absentes, on observe à basse température 3 pics dont la plus intense se superpose à l'un des pics de la figure 9.

La théorie du phénomène, bien exposée en [34] et [35], nous a permis de conclure que dans la plupart des cas la cinétique est du premier ordre et, d'autre part, de calculer les énergies d'activation en utilisant les relations classiques

$$E_{\mathrm{activation}} = 2{,}29\, kT^2/\delta \text{ d'après la largeur totale} \quad (5)$$

$$E_{\mathrm{activation}} = kT_{\mathrm{m}}^2 \frac{\mathrm{Ln}\,(I_{\mathrm{B}}/I_{\mathrm{A}})}{T_{\mathrm{B}} - T_{\mathrm{A}}} \quad (6)$$

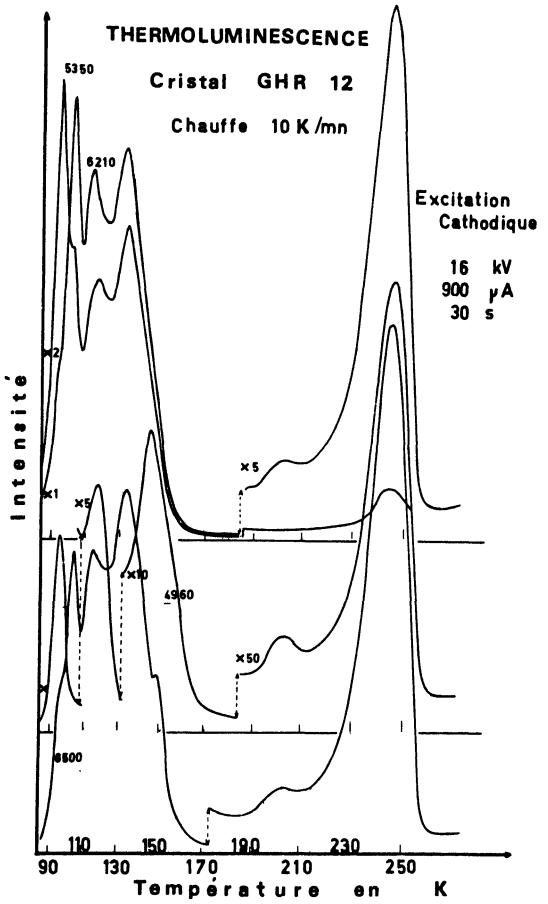

Fig. 9.

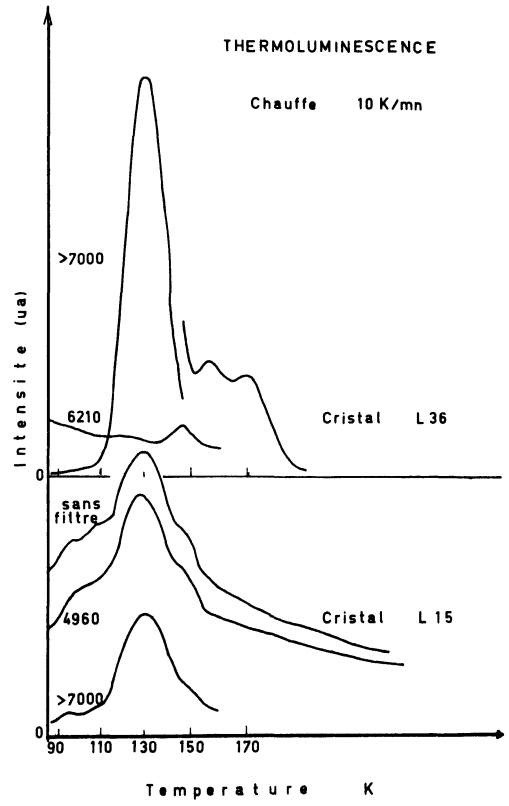

Fig. 11.

Figs. 9, 10, 11. — Thermoluminescence de cristaux de ZnSe entre la température SeN liquide et 250 K.

[Thermoluminescence of ZnSe crystals between 90 and 250 K.]

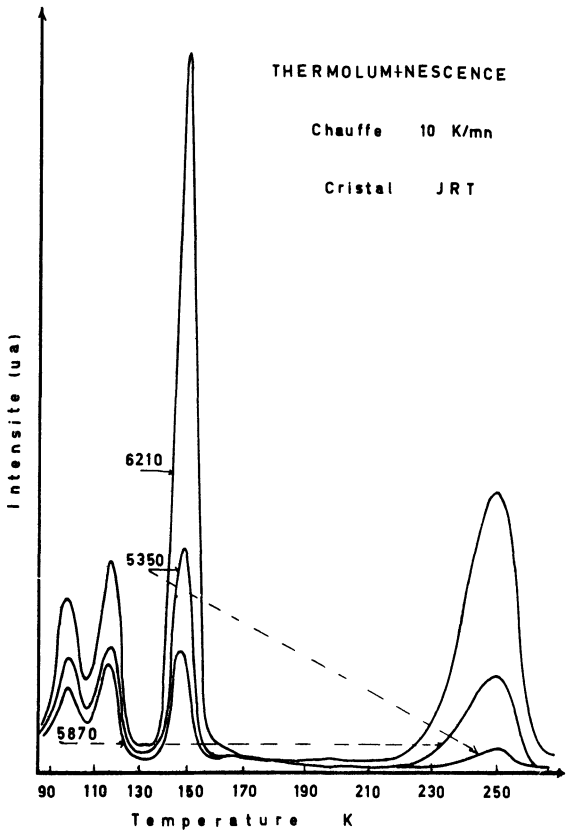

Fig. 10.

Tableau VI. — *Position en énergie des maximums d'émission d'un cristal de* ZnSe *à diverses températures.*

[Peak position of the emission spectra for a ZnSe crystal at different temperatures.]

Cristaux		GHR 12	JRT	L 36	L 15	J 3
Températures K	α	95 105 tf 117	95 117		98 tf	95 117
	β	125 135		128	128	
	γ	145	147	145	145	145
		200 tf		160 tf 170 tf	200 tf	170 tf 190 tf
	δ	245 290 325	247	 320	245 322	235 320

tf = très faible.

Tableau VII. — *Temperature des maximums des courbes de thermoluminescence de cristaux de* ZnSe.

[Glow curves peaks in ZnSe single crystals.]

Bandes / Temps en ns	Q			P		
	Energie en eV	Amplitude	Largeur (meV)	Energie en eV	Amplitude	Largeur (meV)
0	2,702	215		2,6879	225	
40	2,7005	215	148	2,6874	225	18
60	2,6986	155	14,6	2,6872	150	17,6
80	2,6969	140	14	2,6865	140	16,1
120	2,6964	90	11,7	2,6859	110	12,7
140	2,6961	75	11,4	2,6849	92	12,6
180	2,6959	60	10,3	2,6841	75	12,1
240	2,6952	50	9,1	2,6837	65	11,2
300	2,6950	42,5	9,1	2,6830	60	10,6
400	2,6948	37	9	2,6827	53	10,5
500	2,6946	32	9	2,6825	47	9,9
700	2,6944	23	8,5	2,6819	41	9,6
1100	2,6935	20	8,2	2,6813	30	9,3
1700	2,6930	25	7,6	2,6804	21	9
2500	2,6927	12	7,6	2,6799	17	9
5000	2,6914	10	7,5	2,6792	13	8,9

pour la partie croissante des pics (méthode de *montée initiale*) avec k constante de Boltzmann,
δ largeur à 1/2 hauteur,
I_A et I_B intensités aux températures T_A, T_B.

Les calculs ont été effectués soit sur les courbes de thermoluminescence globale, soit sur les courbes de thermoluminescence fractionnée. Nous avons obtenu dans ces conditions 4 types de pièges (voir Tableau VII) :

— les pièges α d'énergie voisine de 100 meV,
— les pièges β d'énergie voisine de 200 meV,
— les pièges γ d'énergie voisine de 280 meV,
— les pièges δ d'énergie supérieure à 680 meV.

Les pièges α et β sont liés aux accepteurs responsables des émissions étudiées ci-dessus. Les pièges plus profonds (γ et δ) peuvent être corrélés aux émissions d'énergie comprise entre 1,5 et 2,5 eV tels le cuivre ou les émissions self-activées [18, 25].

Un essai de thermoluminescence à partir de l'hélium liquide nous a permis en outre de déceler aux environs de 22 K l'existence de pièges qui seraient dus aux donneurs.

3.8 Effet des contraintes. — Swaminathan [6] ayant envisagé des accepteurs du type Na en position substitutionnelle couplés à une lacune de sélénium qui ont une symétrie C_{3v} inférieure à la symétrie T_d du sodium substitutionnel, nous avons étudié l'influence de contraintes uniaxiales sur les émissions observées. En effet, des contraintes suivant les axes [111] et [110] devraient amener pour ce type de centre des déplacements des maximums d'émission [36].

Les expériences ont été réalisées sur des cristaux émettant soit les bandes Q seules, soit les deux bandes P et Q à la température de l'hélium liquide. Les contraintes ont été variées de 0 à 5 kbar suivant les axes [111] et [110]. Les maximums d'émission de même que les largeurs à 1/2 hauteur des bandes à zéro phonon ne sont pas modifiées ; seule l'amplitude de la raie décroît légèrement lorsque la température croît.

Ce résultat est assez surprenant car il est contraire à celui obtenu par Drickamer [37] sur les paires D.A. liées au cuivre. Cet auteur a observé sous pression hydrostatique un déplacement de l'ordre de grandeur de celui du gap. Les valeurs de ce déplacement sont comprises entre 11×10^{-3} eV/kbar et $6{,}5 \times 10^{-3}$ eV/kbar [38]. En admettant un déplacement sous pression uniaxiale du 1/3 de celui qu'on aurait dû avoir sous pression hydrostatique, on aurait dû observer un déplacement de l'ordre de 20 Å nettement supérieur à nos erreurs expérimentales voisines de 1 Å. Une variation de la constante diélectrique donnée par la relation [37]

$$\varepsilon(p) = \varepsilon_0 \exp(-\,0{,}001\,16\,p)$$

seule ne permet pas d'expliquer l'immobilité des bandes. Une possibilité d'explication est la suivante : d'après Drickamer, les déplacements des niveaux donneurs sont de l'ordre de 4×10^{-3} eV/kbar sous pression hydrostatique et si nous admettons que les déplacements des niveaux accepteurs, responsables des émissions étudiées ici, sont doubles soit

$$8 \times 10^{-3}\ \text{eV/kbar}\,,$$

l'effet de l'augmentation du gap se trouve annulé par l'augmentation des énergies d'ionisation des donneurs et accepteurs. Il en serait *a fortiori* de même sous pression uniaxiale.

3.9 DURÉE DE VIE ET PHÉNOMÈNES DÉPENDANT DU TEMPS. — Les durées de vie des émissions lumineuses des cristaux étudiés se répartissent en 3 domaines : les durées de vie longues de l'ordre de l'heure correspondant aux pièges d'énergie > 680 meV, les durées de vie très courtes de l'ordre de 10^{-9} s qui ont caractérisé les émissions de type excitonique, enfin les durées de vie moyennes de l'ordre de quelques microsecondes que nous avons analysées pour caractériser nos émissions D.A.P.

Pour les durées de vie très courtes, et en particulier pour la raie $I_{1\,\mathrm{Deep}}$, la relation proposée par Henry *et al.* [39] associée à l'estimation de la force d'oscillateur de l'exciton libre proposée en [40] nous permet d'aboutir à des valeurs de l'ordre de 0,5 ns qui sont donc inférieures aux 2 ns que nous avons obtenus.

Pour les durées de vie moyennes, la figure 12 représente la décroissance de l'intensité intégrée des raies P et Q en fonction du temps après cessation de l'excitation. Les décroissances, en fonction du temps, des intensités dans chaque tranche d'énergie du spectre d'émission nous ont montré que lorsque l'énergie des photons émis décroît, la durée de vie s'allonge ce qui est une confirmation du caractère D.A.P. de l'émission. En effet plus la distance entre les paires croît, plus l'énergie d'interaction coulombienne diminue et plus la probabilité de recombinaison décroît.

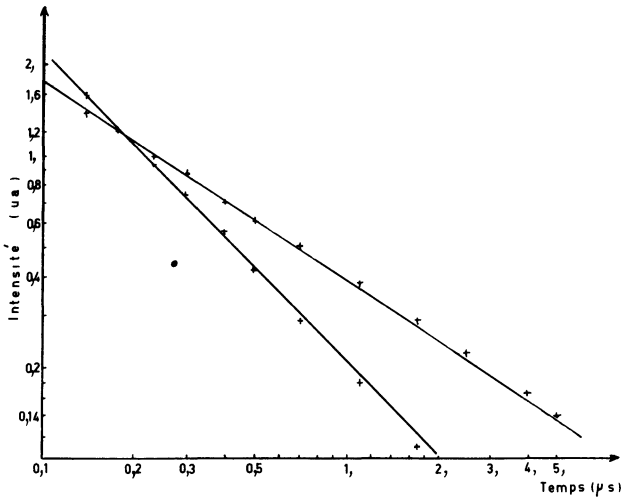

Fig. 12. — Déclin de luminescence total pour les bandes P et Q.

[Total light decay curves for Q and P bands.]

Ces remarques nous ont amenés à étudier les spectres différés dans le temps des émissions caractéristiques P et Q. Les figures 13 et 14 représentent ces spectres obtenus à la température de l'hélium liquide sous excitation laser pulsé pour des temps t après cessation de l'excitation, compris entre 0 et 5 μs.

Les résultats obtenus sont résumés dans le

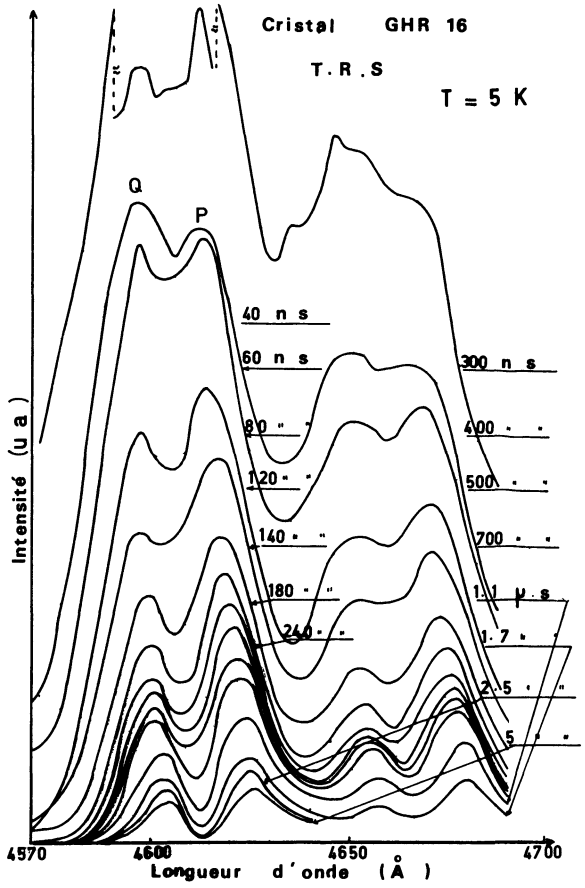

Fig. 13. — Spectroscopie résolue dans le temps de cristaux de ZnSe préparés en phase vapeur : excitation laser pulsé à la température de l'hélium.

[Time resolved spectroscopy of vapour grown ZnSe crystals at liquid helium temperature under pulsed laser excitation.]

tableau VII pour le spectre représenté figure 14. On remarque en particulier que le maximum de l'émission se déplace vers les basses énergies d'environ 8 meV pour la raie Q lorsque le temps d'observation est augmenté de 5 μs après la fin de l'impulsion excitatrice. De même pour la raie P le déplacement dans les mêmes conditions est voisin de 10 meV. Ces déplacements sont de l'ordre de grandeur de la 1/2 largeur de la bande.

La largeur du spectre d'émission décroît lorsque le temps croît. Ces deux observations confirment le caractère D.A.P. des transitions représentées par P et Q. Les mêmes résultats sont obtenus pour la cathodoluminescence.

Par contre les spectres différés dans le temps des émissions excitoniques étudiées après des durées de déclin comprises entre 0 et 15 ns n'ont pas montré de tels déplacements. Il en est de même des spectres attribués aux transitions BC-A (ces dernières étudiées à 77 K puisque non détectables à 5 K).

Toujours dans le cadre des spectres différés dans le temps, nous avons étudié la croissance de l'intensité des raies émises en fonction du temps sur l'ensemble du spectre. Il semble que les raies excitoniques

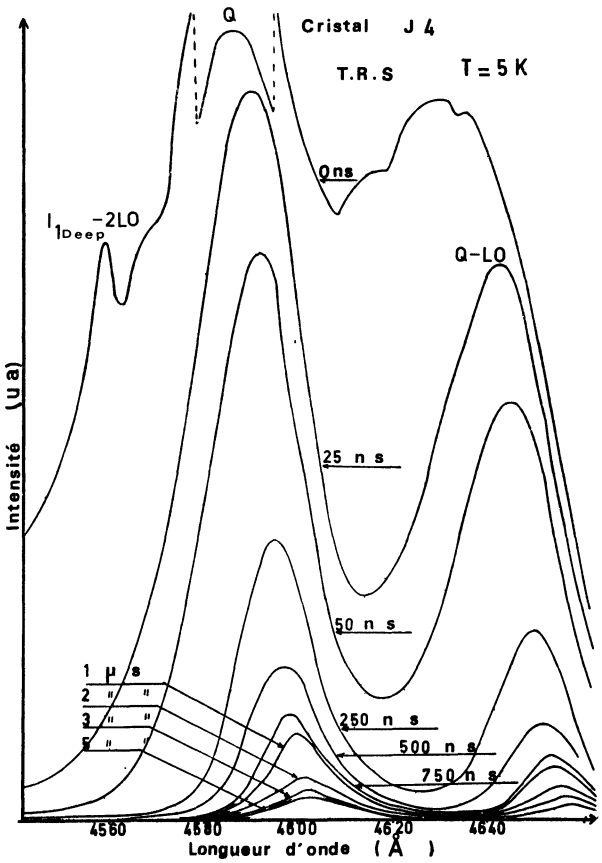

Fig. 14. — Spectroscopie résolue dans le temps de cristaux de ZnSe préparés sous haute pression : excitation laser pulsé à la température de l'hélium liquide.

[Time resolved spectroscopy of high pressure grown ZnSe crystals at helium temperature under pulsed laser excitation.]

suivent fidèlement la croissance de l'impulsion lumineuse alors que les raies D.A.P. ont un retard de quelques nanosecondes par rapport aux précédentes.

4. **Discussion.** — 4.1 GÉNÉRALITÉS. — Nous avons mis au point un programme de calcul permettant de déterminer l'énergie d'ionisation E_D du donneur (et aussi l'énergie d'interaction coulombienne au maximum de la bande d'émission) à partir des spectres résolus dans le temps en supposant connue la position de la bande BC-A correspondante c'est-à-dire l'énergie d'ionisation de l'accepteur.

Cela est possible parce que pour les transitions considérées la bande à zéro phonon *LO* est nettement séparée de ses répliques phonons ; on sait en effet qu'il n'existe actuellement de théorie des spectres D.A.P. que dans ce seul cas de transition à zéro phonon.

Nous rappellerons ici uniquement les formules qui ont servi de base à nos programmes.

4.2 RAPPEL DE LA THÉORIE [41, 42, 43]. — 1) Lorsqu'un donneur et un accepteur sont séparés par une distance r suffisamment grande, l'énergie de la transition radiative entre un électron piégé sur un donneur et un accepteur neutre s'écrit pour la bande à zéro phonon

$$E = E_G - (E_A + E_D) + E_C + J \qquad (7)$$

E_G est l'énergie du gap (E_G = 2,820 eV pour ZnSe cubique à 4 K) ;
E_D et E_A sont respectivement les énergies d'ionisation du donneur et de l'accepteur ;
E_C est l'énergie d'interaction coulombienne ;
J renferme différentes corrections qui sont généralement négligeables lorsque $r \gg a_D$ et a_A : interaction entre D ionisé et h^+, A ionisé et e^-, h^+ et e^-, interaction de configuration, etc...

2) *Cinétique.* — Avec les références précédemment citées nous pouvons donner les expressions générales de l'intensité totale de luminescence en fonction du temps et de la répartition spectrale de la lumière émise.

L'intensité totale de luminescence est égale au nombre de photons émis par cm^3 et par seconde. Ce nombre de photons est égal au nombre de paires neutres qui disparaissent par seconde dans 1 cm^3. Si on appelle Q la probabilité de trouver un électron sur un donneur, sa variation avec le temps est donnée par

$$Q(t) = Q(r)\, e^{-W(r)t} \qquad (8)$$

avec

$$W(r) = W_0 \exp\left(-\frac{2r}{a_D}\right) \qquad (9)$$

probabilité de transition dipolaire entre un électron lié à un donneur et un trou lié à un accepteur dans le cas d'un modèle hydrogénoïde ; r représente la distance entre le donneur et l'accepteur et a_D ou a_A le rayon de Bohr du niveau le moins profond (généralement le donneur). Cette probabilité est donnée pour une configuration particulière du donneur et de l'accepteur.

La suite du calcul fait intervenir la probabilité de trouver un accepteur vide à une distance r du donneur. Dans le cas d'une distribution au hasard, nous nous intéressons à toutes les configurations possibles et nous sommes donc amenés à considérer l'expression moyenne de $Q(t)$ pour des valeurs de r suffisamment grandes

$$\langle Q(t) \rangle = \exp\left[4\pi N \int_0^\infty (\exp[-W(r)\,t] - 1)\, r^2\, dr\right] \qquad (10)$$

où N est le nombre d'accepteurs par unité de volume.

On en déduit l'intensité de la lumière au temps t

$$I(t) = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle Q(t)\rangle$$
$$= \left[4\pi N\int_0^\infty W(r)\exp(-W(r)\,t)\,r^2\,\mathrm{d}r\right]\langle Q(t)\rangle\,. \tag{11}$$

Un calcul légèrement simplifié s'obtient en ne considérant que l'accepteur le plus proche voisin du donneur [45]. L'intensité s'écrit alors

$$I(t) = N_\mathrm{D}\int_0^\infty W(r)\,Q(r)\,\mathrm{e}^{-W(r)t}\,\frac{3\,r^2}{\rho_{\mathrm{A_0}}^3}\exp\left(-\frac{r}{\rho_{\mathrm{A_0}}^3}\right)\mathrm{d}r \tag{12}$$

où la probabilité de trouver l'accepteur le plus proche entre les distances r et $r + \mathrm{d}r$ est

$$W(r)\,\mathrm{d}r = 4\,N_{\mathrm{A_0}}\,r^2\exp\left(-\frac{4}{3}\pi N_{\mathrm{A_0}}\,r^3\right)\mathrm{d}r$$

et $\rho_{\mathrm{A_0}}$ = distance moyenne entre 2 accepteurs.

On voit donc que la connaissance de N, W_0 et a_D permet de connaître $I(t)$.

3) *Intensité en fonction de l'énergie.* — Dans le cas où il n'y a pas de *preferential pairing* l'expression de l'intensité émise par intervalle unité d'énergie est [43, 44]

$$I_\mathrm{E}(t) = KE_\mathrm{C}^{-4}\times$$
$$\times\left[\exp-\frac{4\,E_\mathrm{D}}{E_\mathrm{C}} - W_0\,t\exp\left(-\frac{4\,E_\mathrm{D}}{E_\mathrm{C}}\right)\right]\langle Q(t)\rangle \tag{13}$$

dont le maximum en fonction de l'énergie est obtenu par la variation de l'énergie coulombienne d'interaction avec le temps soit

$$W_0\,t\exp\left[-\frac{4\,E_\mathrm{D}}{E_\mathrm{C}}\right] = 1 - \frac{E_\mathrm{C}}{E_\mathrm{D}} \tag{14}$$

où W_0 est la constante de réaction.

La connaissance de la position du maximum de l'émission lumineuse à 2 temps t_1 et t_2 nous permet d'écrire

$$\mathrm{Ln}\left(\frac{t_2}{t_1}\right) = \frac{4\,E_\mathrm{D}(x_2 - x_1)}{(E_\mathrm{D} - x_2)(E_\mathrm{D} - x_1)} + \mathrm{Ln}\left(\frac{x_2}{x_1}\right) \tag{15}$$

avec $x = E_\mathrm{D} - E_\mathrm{C}$

et d'en déduire l'énergie du donneur E_D, la valeur du rayon de Bohr R_D et aussi les valeurs de la probabilité de la constante de réaction maximale $W_{0\,\mathrm{max}}$.

Nous avons ensuite programmé les expressions (11), (12) et (13) pour comparer nos résultats expérimentaux et les résultats théoriques. La variable d'intégration r a été variée de 0 à 2 500 Å, valeur au-delà de laquelle l'intégrale ne change pratiquement plus. En faisant varier le paramètre N de 10^{16} à $10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$, nous avons réussi à trouver la valeur de la concentration en impureté qui permettait, par la méthode des moindres carrés, d'ajuster le mieux nos courbes de déclin de la luminescence globale des bandes à zéro phonon expérimentales et théoriques.

L'expression (13) ne permet pas de représenter correctement la variation de I en fonction de l'énergie des photons émis pour des valeurs élevées de celle-ci (cf. Fig. 15). Ceci est tout à fait logique car pour la partie haute énergie des bandes d'émission, il aurait été nécessaire de tenir compte des termes J de l'expression (7).

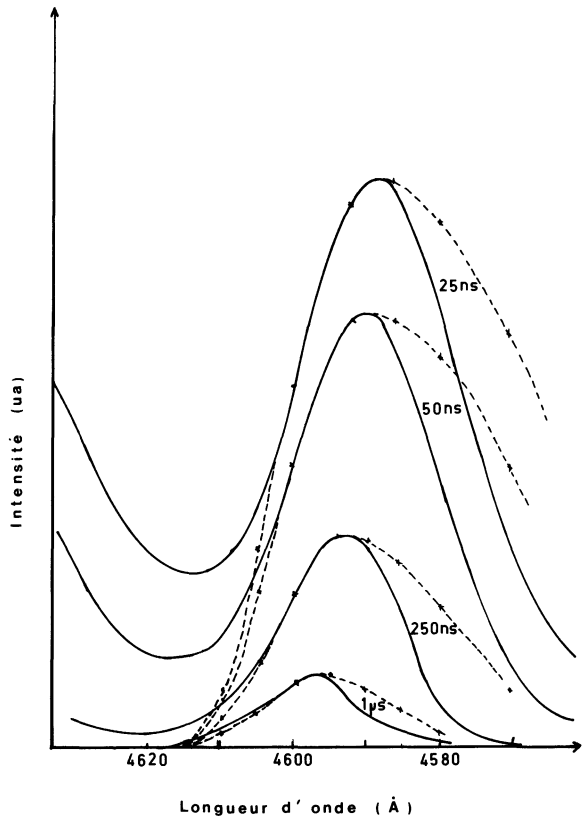

Fig. 15. — Emission de la bande Q pour différents temps de déclin. En trait plein, le profil expérimental. En pointillés, le profil calculé théoriquement par la formule (13) : on voit que l'accord est bon du côté des faibles énergies (paires à longue distance), par contre un désaccord existe du côté des fortes énergies (voir texte).

[Q band emission for different delay times. Full line, experimental profil. Dotted line, theoretical profil calculated using expression (13): we see that the profile coincide at the low energy side (long distance pairs), however differences are observed for the high energy side (see text).]

Le tableau VIII résume les valeurs calculées des différentes énergies E_D ainsi obtenues ainsi que les valeurs de la constante W_0 et les énergies d'interaction coulombiennes.

On en déduit les distances entre les donneurs et les accepteurs pour l'énergie du maximum d'émission

Tableau VIII. — *Variation de l'énergie, de l'amplitude et de la largeur à 1/2 hauteur des émissions donneur-accepteur pour un cristal de* ZnSe *en fonction du temps écoulé après cessation de l'excitation.*

[Time dependent spectra of D.A.P. emissions from a ZnSe crystal sample : variation of peak position, integrated intensity and bandwidth.]

Cristal		Bandes	E_A meV	E_D meV	W_0 s^{-1}	E_C meV	r Å
J 4	excitation laser pulsé	Q	114 Li_{Zn}	25,8 ± 1 Al	(8,6 ± 2).10^8	21,8 ± 1	76
GHR 16		Q	114 Li_{Zn}	25,4 ± 1 Al	(1,8 ± 2).10^9	20,8 ± 1	80
		P	126 Na_{Zn}	26 ± 1 Al	(8,8 ± 2).10^8	19,9 ± 1	83,5
JRT		P	126 Na_{Zn}	26,5 ± 0,5 Al ou Cl	(6 ± 1,5).10^8	23,8 ± 1	81
TL 1 G	excitation cathodique	Q	114 Li_{Zn}	26,5 ± 0,5 Al ou Cl	(6 ± 1,5).10^8	23,8 ± 1	70

au temps $t = 0$ qui sont voisines de 75 Å pour les bandes P et Q. Ces valeurs ont été obtenues en utilisant la valeur $\varepsilon_s = 8{,}66$ [46] pour la constante diélectrique.

Les donneurs et les accepteurs responsables des émissions P et Q seraient donc respectivement : pour les cristaux J_4 et GHR 16 aluminium (donneur), Na et Li (accepteur) ; pour les cristaux JRT et TL 1 G : aluminium et/ou chlore (donneur) Na et Li (accepteur).

Pour les émissions S, observées également en [33], nous n'avons pu faire de TRS en raison de leur faible niveau d'émission. On pourrait à la rigueur les réconcilier avec l'hypothèse d'une transition D.A.P. en admettant une énergie d'interaction coulombienne voisine de 65 meV, c'est-à-dire l'hypothèse d'un couplage préférentiel (*preferential pairing*). On ne peut d'autre part pas rejeter totalement l'explication proposée par Liang et Yoffe [21] associant cette émission à une matrice hexagonale dont le gap serait voisin de 2,852 eV à la température de l'hélium liquide conduisant à des énergies d'interaction coulombiennes de l'ordre de 30 meV. Il faut néanmoins rappeler que nous n'avons pas observé aux RX d'inclusions hexagonales dans nos cristaux. Une autre hypothèse possible serait celle d'une transition BC-A faisant intervenir un accepteur peu profond (70 à 80 meV) : Na_{Zn}. Rappelons que cette émission est souvent complexe et parfois superposée à la raie $I_{1\,\mathrm{Deep}}$-LO.

5. **Conclusion.** — L'évolution des intensités intégrées des raies d'excitons associées aux évolutions des bandes d'émission D.A.P. et BC-A en fonction de la température nous conduit à proposer les schémas de recombinaison suivants (Fig. 16) :

D = donneurs (E_D variant de 26,3 à 28,9 meV).

A_Q = accepteur Li_{Zn} ou $Li_{Zn}V_{Se}$ ($E_A \sim 114$ meV) responsable de la bande Q.

A_P = accepteur Na_{Zn} ($E_A \sim 126$ meV) responsable de la bande P.

A basse température 4 K, les émissions D.A.P. s'observent avec une structure ou bien des énergies différant légèrement d'un cristal à un autre selon la nature du donneur et la valeur exacte du gap dans le cristal étudié.

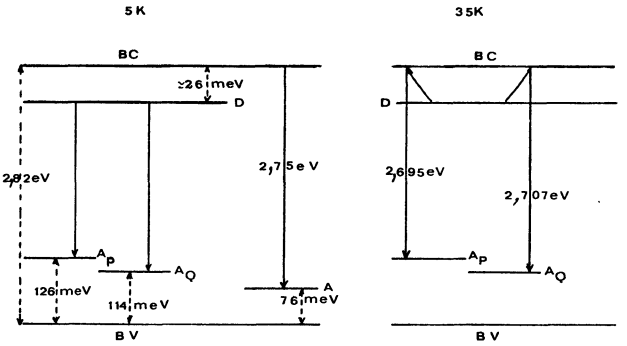

Fig. 16. — Emission D.A.P. et BC-A dans ZnSe.

[D.A.P. and BC-A emissions in ZnSe.]

Les transitions BC-A, sauf à haute densité d'excitation, sont observées en général au-delà de 25 K :

— une bande à 2,695 eV résultant de la transition BC-A_P,

— une bande à 2,707 eV résultant de la transition BC-A_Q.

La bande S vers 2,75 eV est complexe, pouvant résulter de la superposition de plusieurs transitions BC-A ou émissions D.A.P. dans ZnSe hexagonal superposées à la réplique phonon $I_{1\,\mathrm{Deep}}$-LO dans ZnSe cubique.

Notons que les transitions D-BV n'ont pas été observées.

A haute densité d'excitation, les émissions BC-A apparaissent dès 4 K.

L'étude de la cinétique de la thermoluminescence fractionnée des pièges α (qui fera l'objet d'un prochain article) ainsi que l'évolution des spectres BC-A des cristaux présentant deux bandes D.A.P. confirment l'existence des niveaux pièges correspondant aux accepteurs Li et Na.

Remerciements. — Nous tenons à remercier monsieur le professeur D. Curie pour ses critiques judicieuses et sa lecture attentive du manuscrit. Nous remercions également le Dr. Chevalier du laboratoire de Physique des Solides de Bellevue et le Dr. Visocekas du Laboratoire de Luminescence de Paris qui nous ont permis de réaliser une partie des expériences.

Bibliographie

[1] PRENER, J. S., WILLIAMS, F. E., *J. Physique Radium* **17** (1956) 667.
[2] REISS, H., FULLER, C. S., MORIN, F. J., *Bell Syst. Tech. J.* **5** (1956) 535.
[3] HOPFIELD, J. J., THOMAS, D. G., GERSHENZON, M., *Phys. Rev. Lett.* **10** (1963).
[4] MERZ, J. L., NASSAU, K., SHIEVER, J. W., *Phys. Rev. B* **8** (1973) 1444.
[5] MERZ, L., *Phys. Rev. B* **9** (1974) 4593.
[6] SWAMINATHAN, V., GREENE, L. C., *Phys. Rev.* **14** (1976) 5351.
[7] FUJITA, S., MIMOTO, H., NOGUCHI, T., *J. Appl. Phys.* **50** (1978) 1079.
[8] HITIER, G., *J. Physique* **41** (1980) 443.
[9] HENNION, B., MOUSSA, F., PEPY, G., KUNC, K., *Phys. Lett.* **36A** (1971) 376.
[10] LACOMBE, J. L., IRWIN, J. C., *Solid State Commun.* **8** (1970) 1427.
[11] HITIER, G., *J. Phys.* **8** (1973) 337.
[12] DEAN, P. J., *Prog. Solid State Chem.* **8** (1973) 1 ; *Inst. Phys. Conf. Ser.* n° **46** (1978) 100.
[13] DEAN, P. J., MERZ, J. L., *Phys. Rev.* **178** (1969) 1310.
[14] BHARGAVA, R. N., SEYMOUR, R. J., FITZPATRICK, B. J., HERKO, S. P., *Phys. Rev.* **20** (1979) 2407.
[15] CHATTERJEE, P. K., ROSA, A. J., STREETMAN, B. G., *J. Lumin.* **8** (1973) 176.
[16] MERZ, J. L., KUKIMOTO, H., NASSAU, K., SHIEVER, J. W., *Phys. Rev.* **6** (1972) 545.
[17] GEZCI, S., WOODS, J., *J. Lumin.* **10** (1975) 267.
[18] IIDA, S., *J. Phys. Soc. Japan* **25** (1968) 177.
[19] ROSA, A. J., STREETMAN, B. G., *J. Lumin.* **10** (1975) 219 ; *J. Lumin.* **16** (1978) 191.
[20] REYNOLDS, D. C., PEDROTTI, L. S., LARSON, O. W., *J. Appl. Phys. Suppl.* **32** (1961) 2250.
[21] LIANG, Y., YOFFE, A. D., *Philos. Mag.* **16** (1967) 1153.
[22] BOULEY, J. C., BLANCONNIER, P., GED, P. H., HENOO, P., NOBLANC, J. P., *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 3549.
[23] IBUKI, S., KOMIYA, H., MITSUISHI, A., MANABLE, A., YOSHINAGA, H., *II-VI semiconducting compounds*, édité par D. G. Thomas, N.Y., 1967, p. 1140.
[24] BLANCONNIER, P., CERCLET, M., HENO, P., JEAN-LOUIS, A. M., *Thin Solid films* **55** (1978) 375.
[25] JONES, G., WOODS, J., *J. Lumin.* **9** (1974) 389.
[26] DUNSTAN, D. J., NICHOLLS, J. E., CAVENETT, B. C., DAVIES, J. J., REDDY, K. V., *Solid State Commun.* **24** (1977) 677.
[27] HOPFIELD, J. J., *J. Phys. Chem. Solids* **10** (1959) 110.
[28] GUTSHE, E., GOEDE, O., *J. Lumin.* **1-2** (1970) 200.
[29] EAGLES, D. M., *J. Phys. Chem. Solids* **16** (1960) 76.
[30] DUMKE, W. P., *Phys. Rev.* **132** (1963) 1978.
[31] THOMAS, D. G., GRESHENZON, M., TRUMBORE, F. A., *Phys. Rev.* **133** (1964) A 269.
[32] VISOCEKAS, R., Thèse d'Etat, Paris (1979).
[33] RABAGO-BERNAL, F. J., Thèse, Paris (Dec. 1979).
[34] KIVITS, P., HAGEBEUK, H. J. L., *J. Lumin.* **15** (1977) 1.
[35] HALPERIN, T. L., BRANER, A., *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 570.
[36] BLANCHARD, C., Thèse 3e cycle, Paris.
[37] HOUSE, G. L., DRICKAMER, H. G., *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 3221.
[38] CERDEIRA, F., DEWITT, J. S., ROSSLER, V., CARDONA, M., *Phys. Status Solidi* **41** (1970) 735.
[39] HENRY, G. H., NASSAU, K., *Phys. Rev.* **1** (1970) 1628.
[40] SERMAGE, B., VOOS, M., *Phys. Rev.* **15** (1977) 3935.
[41] MEHRKAM, L., WILLIAMS, F., *Optical Properties of ions in Solids*, édité par Baldassare di Bartolo, 1975, p. 459.
[42] CURIE, D., *Optical Properties of ions in Solids*, édité par Baldassare di Bartolo, 1975.
[43] THOMAS, D. G., HOPFIELD, J. J., AUGUSTYNIAK, W. M., *Phys. Rev.* **140** (1965) 202.
[44] BAKER, A. T. S., BRYANT, F. J., HAGSTON, W. E., *J. Phys. C* **6** (1973) 1299.
[45] DOHLER, G. H., *Phys. Status Solidi* **45** (1971) 705.
[46] ROBERTS, S., MARPLE, D. T. F., *Physics and Chemistry of II-VI compounds*, édité par Mr. Aven, J. S. Prener (Wiley, N.Y.) 1967, p. 335.