

SPECTROSCOPIE DES SULFURES DE ZINC PHOSPHORESCENT

G. Curie, D. Curie

► **To cite this version:**

G. Curie, D. Curie. SPECTROSCOPIE DES SULFURES DE ZINC PHOSPHORESCENT. Journal de Physique Colloques, 1966, 27 (C2), pp.C2-111-C2-115. <10.1051/jphyscol:1966222>. <jpa-00213082>

HAL Id: jpa-00213082

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00213082>

Submitted on 1 Jan 1966

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.

SPECTROSCOPIE DES SULFURES DE ZINC PHOSPHORESCENTS

G. CURIE et D. CURIE

Laboratoire de Luminescence, Faculté des Sciences, Paris

Résumé. — La position des *maximums* des bandes d'émission, même accompagnée par l'étude de la polarisation de ces bandes, ne suffit pas pour effectuer un choix entre les nombreux modèles de centres luminogènes qui ont été proposés par différents auteurs pour rendre compte des émissions observées.

L'analogie entre les impuretés activatrices et coactivatrices dans le sulfure de zinc et les accepteurs et donneurs dans le germanium et le silicium d'une part, entre les lacunes dans le sulfure de zinc et dans les halogénures alcalins d'autre part, permet de faire des hypothèses raisonnables concernant la position des niveaux localisés sur le schéma des bandes de ZnS et des autres composés II-VI.

On aboutit ainsi à un modèle du sulfure de zinc phosphorescent comprenant un ensemble de niveaux relativement peu nombreux (activateurs, coactivateurs et lacunes), et qui cependant rend compte de la multiplicité des bandes d'émission (vertes, bleues, rouges et infra-rouges) observées dans le sulfure de zinc.

L'étude de la *largeur des bandes d'émission*, et surtout de la variation de cette largeur en fonction de la température, permet de confirmer ce modèle. On attire l'attention sur la complexité des différentes bandes, qui comprennent souvent au moins deux composantes non résolues ; en particulier, en ce qui concerne la bande verte des ZnS : Cu, deux types de « centres cuivre verts » existent selon que le cuivre est associé à un ion chlore coactivateur au sens de Prener et Williams, ou bien à une lacune de soufre.

Abstract. — The measurements of the peak positions and of the polarizations of the emission bands do not allow us to make a choice between the very many models that have been suggested for describing light centers in sulphide phosphors.

Reasonable hypotheses have been suggested for the position of localized levels on the band scheme for ZnS and other II-VI compounds ; these hypotheses come from our knowledge of acceptors and donors in Silicon and Germanium (as far as activating and coactivating impurities are concerned) and, for vacancy centers, from our knowledge of colour centers in alkali halides.

Such a level scheme, which contains a few localized levels (activators, coactivators and vacancies), can be used however as a convenient basis for a comprehensive description of our present experimental evidence on trapping processes and light emission transitions.

Recently some attention has been paid to the behaviour of the emission bandwidths versus temperature. These results support the proposed model. In addition, it is shown that both blue and green emission bands from ZnS : Cu may be often ascribed to a superposition of two radiative transitions ; for the green band, the interpretation of this structure is given in terms of the Prener-Williams model for D. A. centers : the donor level which is associated with copper may be, either a coactivating chlorine ion, or a sulphur vacancy.

I. — Activateurs et coactivateurs. — Dans le silicium et le germanium (éléments de la colonne IV de la classification périodique), les éléments de la colonne V (P, As, Sb) placés en position substitutionnelle produisent des niveaux donneurs, ceux de la colonne IV (B, Al, Ga, In) des niveaux accepteurs.

Par analogie avec ces résultats, Prener et Williams [1] ont proposé pour les composés II-VI les hypothèses suivantes, qui sont généralement admises :

a) les activateurs Cu, Ag, Au substitués à Zn, Cd, Hg fournissent des niveaux accepteurs ; il en va de même pour P, As, Sb substitués au soufre, sélénium ou tellure ;

b) les coactivateurs usuels, à savoir les halogènes Cl, Br, I substitués dans les sites S sont des donneurs, de même que Al, Ga, In dans les sites Zn.

LACUNES. — De même que dans KCl et NaCl une lacune d'ion Cl qui a capturé un électron donne un centre *F*, de même dans ZnS une lacune de soufre pouvant capter des électrons doit donner un niveau qui, tel un centre *F*, est situé peu au-dessous de la bande de conductibilité.

Dans ce qui suit, ce niveau introduit par la lacune [S] joue un rôle très analogue au niveau localisé introduit par le chlore .

De même une lacune de Zinc jouerait un rôle très analogue à celui du niveau introduit par le cuivre.

Dans le cadre de ce modèle, nous avons été amenés à émettre les postulats suivants :

a) un ion cuivre isolé, ou bien une lacune [Zn], substitués dans un site non perturbé du réseau ZnS, constitueraient un piège à trous, mais non un centre luminogène ;

b) un ion Cl substitutionnel ou une lacune [S], isolés, constitueraient un piège à électrons, l'électron trappé gravitant autour d'une charge substitutionnelle approximativement égale à $+e$. Les profondeurs respectives de ces pièges seraient environ 0,28 eV pour l'ion Cl et 0,21 eV pour la lacune [S] [2]. Les pièges plus profonds correspondraient à des électrons capturés dans le champ de deux charges substitutionnelles $+e$, par exemple un piège Cl ou [S] et un centre vert excité voisin [3].

Nous n'entendons pas par là que la transition entre le niveau Cu ou [Zn] et la bande de conductibilité serait totalement interdite, de même la transition entre le piège Cl ou [S] et la bande de valence semble avoir lieu en présence d'un nombre très élevé de trous libres [4], mais sa probabilité serait considérablement amplifiée lorsqu'un champ perturbateur quelconque se superpose au champ cristallin du réseau parfait. Nous avons par ailleurs été amenés à faire la même hypothèse concernant les centres dus au manganèse [5].

II. — Cas des ZnS : Cu, Cl « compensés ». — Dans les sulfures de cette catégorie, il existe selon Prener et Williams [1] [6] de nombreuses *paires associées* formées par le donneur Cl et l'accepteur Cu s'étant attirés par interaction électrostatique.

Il subsiste néanmoins des ions Cu non associés.

Dans ces conditions nous avons proposé ailleurs le modèle suivant [7] :

— le même niveau fondamental (l'accepteur dû au cuivre) interviendrait dans l'émission verte et dans l'émission bleue ;

— l'émission verte serait due à une transition provenant du donneur Cl lorsqu'il est associé au cuivre ;

— l'émission bleue à une transition en provenance du bas de la bande de conductibilité ou d'un niveau situé peu au-dessous de cette bande.

Un centre Cu non associé produirait l'émission bleue, un centre « Cu associé à Cl » les deux émissions, la verte étant prépondérante.

A l'appui de cette hypothèse — identité du niveau fondamental dans les deux types de centres — interviennent notamment les faits suivants :

a) variation parallèle de la luminance des bandes bleue et verte quand la tension croît en électroluminescence (J. Mattler et T. Ceva [8]), contrastant avec le comportement des phosphores présentant des bandes d'émission dues à deux activateurs réellement différents, tels Cu et Mn ;

b) identité des spectres d'extinction par infrarouge pour la bande verte et la bande bleue (Garlick et Browne [9]).

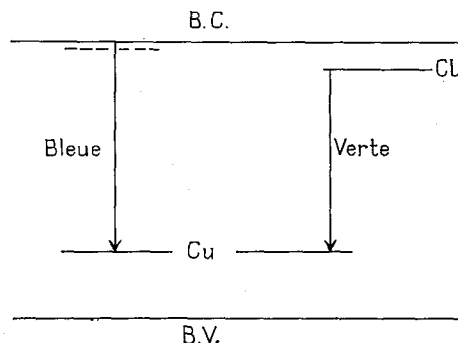


FIG. 1. — Emissions verte et bleue dans un ZnS : Cu, Cl « compensé ». Dans un ZnS : Cu exempt de chlore, une lacune [S] vient jouer le rôle de l'ion chlore, bien qu'introduisant un niveau donneur un peu moins profond.

On obtient ainsi l'émission verte et l'émission bleue usuelles des ZnS : Cu, dont les maximums sont situés aux longueurs d'onde suivantes (température ordinaire) :

Principales bandes d'émission des

ZnS : Cu, Cl

	Bande verte	Bande bleue
ZnS wurtzite	5 230 Å	4 450 Å
ZnS blende	5 350 Å	4 600 Å

La largeur de la bande verte est d'environ 0,33 eV à la température ordinaire et 0,27 eV à l'air liquide. On en déduit le quantum de vibration $\hbar\omega$ du centre dans l'état excité, qui est d'environ 0,042 5 eV (D. Curie [2]) ou 0,044 eV (Treptow [10]), pratiquement égal au quantum des vibrations optiques longitudinales (phonons) dans le réseau ZnS non perturbé. Ceci correspond à la très faible perturbation introduite par le Cu et le Cl dans le réseau ZnS.

La bande bleue a sensiblement la même largeur que la bande verte à température ordinaire (Lehmann [11]), mais cette largeur décroît plus rapidement quand la température s'abaisse. Les valeurs typiques sont 0,34 eV à température ordinaire et 0,24 eV à l'air liquide. On en déduit $\hbar\omega \sim 0,025$ eV, nettement inférieur à la valeur des phonons du réseau non perturbé. Nous attribuons cette perturbation à une lacune [S] (parfois

peut-être un Cl interstitiel ?), voisins de l'ion accepteur cuivre, mais *non associés* à celui-ci au sens de Prener et Williams.

En traçant le diagramme des courbes de configuration du centre cuivre, on trouve que l'excitation directe du centre vert sur le niveau excité localisé s'effectue par absorption de la radiation violette 4 140 Å (H. Payen de la Garanderie [12]). L'excitation à la lumière de Wood amène l'électron jusque dans la bande de conductibilité.

III. — Sulfures non compensés. — Dans le cas d'un sulfure présentant peu de chlore (très difficile à éviter), on peut voir apparaître une deuxième composante de l'émission verte. Le maximum de cette émission est située à 5 080 Å dans la wurtzite à température ordinaire (E. Grillot [13]); sa largeur semble plus faible que celle de la bande verte usuelle ($\leq 0,28$ eV).

Nous attribuons cette émission aux centres formés par une paire ion Cu, lacune [S] associés.

La différence d'énergie entre ces deux émissions est précisément égale à 0,07 eV, soit à la différence d'énergie entre l'ion Cl et la lacune [S] lorsqu'ils agissent comme pièges [2].

L'émission bleue est elle aussi complexe dans certains sulfures (Treptow [10]). Il semble exister deux types d'émission bleue, l'une correspondant à une transition à partir du bas de la bande de conductibilité, l'autre à partir d'un niveau localisé très peu profond et par suite ne s'accompagnant pas de photoconductibilité (T. Ceva [14]). Cette émission a lieu à une énergie plus faible que l'émission usuelle (4 580 Å dans la wurtzite à température ordinaire).

IV. — Emissions self-activées. — Tous les auteurs sont d'accord pour attribuer l'émission S. A. à des lacunes [Zn], qui d'après ce qui précède donnent un niveau dont la position est analogue à celle du niveau accepteur dû au cuivre.

Dans ZnS on n'observe guère que l'émission bleue, qui est aisément distinguée de celle du cuivre par le sens inverse de sa variation avec la température (Shrader et Larach [15]). De plus la largeur de bande est plus grande (environ 0,45 eV à température ordinaire).

La lacune [Zn], tout comme l'ion Cu isolé, ne semble pas suffire à constituer un centre d'émission self-activée. La proximité d'un ion Cl voisin (Prener et Weil [16]) ou d'une lacune [S] (Riehl et Ortmann [17]) paraît nécessaire. Dans notre modèle, Cl ou [S] agirait encore par le champ perturbateur qu'ils créent dans le réseau, mais ne seraient pas associés à la lacune [Zn] au sens de Prener et Williams.

Par contre dans ZnSe, l'émission à 6 000 Å pourrait être due à des paires de lacunes [Zn] et [Se] associées.

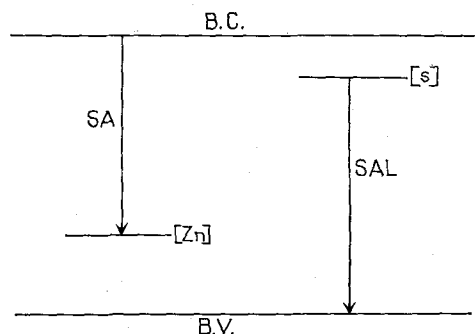


FIG. 2. — Emissions self-activées (S. A.) et S. A. L. dans ZnS. Positions de ces bandes :

ZnS wurtzite	S. A. : 4 520 Å	S. A. L. : 3 850 Å
ZnS blende	S. A. : 4 690 Å	S. A. L. : 3 950 Å

La transition entre un donneur Cl ou une lacune [S] et le sommet de la bande de valence semble responsable de l'émission S. A. L. ⁽¹⁾, d'énergie plus grande que l'émission self-activée (Rothschild [18]). L'émission rouge des CdS : Ag à 6 200 Å, due à des centres du type Lambe et Klick, serait de ce type.

V. — Emissions rouges et infra-rouges dans ZnS. — La transition entre un piège ou un donneur profond (correspondant à deux charges + e en positions de premiers voisins) et l'état fondamental du centre cuivre correspondrait, énergétiquement, à l'émission rouge 6 800 Å des ZnS : Cu.

Si l'une des charges correspond à une lacune [S], on voit que dans ce centre rouge figure le complexe lacune [S]-ion Cu mis en évidence par Dieleman [19] en E. P. R.

Dans les expériences de Dieleman, il s'agit de ZnS autant que possible exempt de chlore, mais on aura une émission rouge analogue, bien que d'énergie sans doute un peu plus faible, si un ion Cl remplace la lacune [S].

Ces émissions rouges des ZnS : Cu s'observent quand il y a une forte concentration en cuivre. J. Malur [20] a signalé une autre émission, également rouge, qui apparaît sur des sulfures ne contenant pas de cuivre : bien que cette émission ait été encore très peu étudiée, on peut songer à une lacune [Zn] venant remplacer l'accepteur Cu.

Rappelons enfin les émissions de ZnS : Cu et ZnS : Ag

(1) S. A. L. pour « self-activée » apparaissant « at low temperatures ».

coactivés avec l'aluminium, le gallium et l'indium [21], [22] :

ZnS : Cu, Al	ZnS : Cu, Ga	ZnS : Cu, In
5 880 Å	5 700 Å	6 800 Å

ou bien activés avec P, As ou Sb [23] :

ZnS : P, Cl	ZnS : As, Cl	ZnS : Sb, Cl
5 500 Å	6 000 Å	6 700 Å

L'indium notamment crée dans ZnS des pièges plus profonds que le chlore (0,50 eV).

Contrairement au Tableau précédent, beaucoup d'auteurs pensent que l'incorporation de Al, Ga, In au lieu de Cl ne change pas les longueurs d'onde d'émission obtenues avec ZnS : Cu, Cl. Si l'on se souvient de la quasi-impossibilité d'éliminer le chlore, ne pourrait-on attribuer cette conclusion au fait que ces auteurs ont en réalité affaire à la bande usuelle des ZnS : Cu, Cl, plus marquée que celles dues aux activateurs trivalents dont l'introduction dans le réseau est bien plus délicate que celle du chlore ?

La place nous manque pour considérer en détail l'émission infra-rouge, qui correspond aux transitions entre l'état accepteur Cu et la bande de valence. Dans l'interprétation de cette émission, la structure de la bande de valence et la décomposition du niveau Cu dans le champ cristallin doivent être prises en considération (Bryant et Cox [24], Broser et Schulz [25]).

Comparées aux transitions avec la bande de conductibilité, les transitions avec la bande de valence sont hautement probables. Aussi, contrairement à ce qui se passe pour les centres luminogènes à émission visible, ce seraient des ions cuivre *isolés* qui produiraient l'émission infra-rouge (Broser et Franke [26]).

En conclusion, il est possible, avec un nombre de niveaux relativement restreint, d'interpréter l'ensemble des faits expérimentaux actuellement connus concernant les processus de piégeage et les bandes d'émission dans les composés II-VI.

Bibliographie

- [1] PRENER (J. S.) et WILLIAMS (F. E.), *J. Physique Rad.*, 1956, 17, 667.
- [2] CURIE (D.), *Acta Physica Polonica*, 1964, 26, 613.
- [3] CURIE (D.), *J. Physique Rad.*, 1957, 18, 214.
- [4] CURIE (D.), *J. Physique*, 1965, 26.
- [5] CURIE (D.), *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1964, 258, 3269.
- [6] WILLIAMS (F. E.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1960, 12, 265.
- [7] CURIE (G.) et CURIE (D.), *J. Physique Rad.*, 1960, 21, 127.
- [8] MATTILER (J.) et CEVA (T.), Intern. Conference on Luminescence, Kallmann and Spruch éditeurs, Wiley, 1962, p. 537.
- [9] BROWNE (P. F.), *J. Electronics*, 1956, 2, 1, 11, 95.
- [10] TREPTOW (H.), *Phys. Stat. Sol.*, 1964, 6, 555.
- [11] LEHMANN (W.), *J. Electrochem. Soc.*, 1963, 110, 754.
- [12] PAYEN DE LA GARANDERIE (H.), Thèse, Paris, 1963.
- [13] GRILLOT (E.), *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1954, 238, 1216.
- [14] CEVA (T.), Symposium International sur la luminescence, Kallmann et Riehl éditeurs, septembre 1965.
- [15] SHRADER (R. S.) et LARACH (S.), *Phys. Rev.*, 1956, 103, 1899.
- [16] PRENER (J. S.) et WEIL (D. J.), *J. Electrochem. Soc.*, 1959, 106, 409.
- [17] RIEHL (N.) et ORTMANN (H.), *J. Physique Rad.*, 1956, 17, 620.
- [18] ROTHSCHILD (S.), *J. Electrochem. Soc.*, 1963, 110, 28.
- [19] DIELEMAN (J. S.), DE BRUIN (S. H.), VAN DOORN (C. Z.) et HAANSTRA (J. H.), *Philips Res. Rep.*, 1964, 19, 311.
- [20] MALUR (J.), *Monatsber. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin*, 1963, 5, 213.
- [21] FROELICH (H.), *J. Electrochem. Soc.*, 1953, 100, 280, 496.
- [22] KROEGER (F. A.) et DIKHOFF (J.), *Physica*, 1950, 16, 297.
- [23] CUSANO (D. A.), Thèse, Troy (N. Y.), 1959.
- [24] BRYANT (F. J.) et COX (A. F. J.), *Brit. J. Appl. Phys.*, 1965, 16, 463.
- [25] BROSER (I.) et SCHULZ (H. J.), *J. Electrochem. Soc.*, 1961, 108, 545.
- BROSER (I.), MAIER (H.) et SCHULZ (H. J.), *Phys. Rev., Letters*, 1965.
- [26] BROSER (I.) et FRANKE (K. H.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1965, 26, 1013.

DISCUSSION

M. GRILLOT. — Lorsqu'on remplace le chlorure de sodium par du bromure, ne devrait-on pas modifier assez fortement l'émission, d'après le schéma que vous proposez ?

M. CURIE. — Il ne semble pas que la position du *maximum* de la bande d'émission doive être fortement modifiée. Mais, par contre, on peut s'attendre à une variation du quantum de vibration du centre et, par suite, de la *loi de variation* de la largeur de bande d'émission en fonction de la température.

Notons toutefois qu'il est très difficile d'éliminer totalement le chlore, de sorte que dans les sulfures ZnS : Cu, Br préparés sans précaution particulière à ce point de vue, la bande d'émission des centres Cu, Cl risque d'être encore prépondérante dans bien des cas.

C. MARTI. — 1° Pourquoi la répartition dans l'espace des couples donneurs-accepteurs du centre vert Cu-Cl, n'élargit-elle pas la bande d'émission correspondante ?

2° Comment un Cl ou une lacune [S] peuvent-ils

d'une part participer à un centre luminogène et d'autre part constituer un piège ?

M. CURIE. — 1° Je crois que les calculs concernant l'influence de la distance entre le donneur et l'accepteur sur l'énergie de la transition — calculs fondés sur l'approximation des masses effectives — conduisent à surestimer considérablement cette influence. Si l'on se base plutôt sur les résultats expérimentaux relatifs à GaP, en y faisant les corrections indispensables, on

prévoit une variation beaucoup plus faible de l'énergie de la transition.

2° De même que l'ion cuivre isolé constituerait un piège à trous et non un centre luminogène, et nécessiterait une perturbation pour donner naissance à un centre, de même l'ion chlore ou la lacune [S] isolés constitueraient un piège à électrons et nécessiteraient une perturbation pour devenir l'état excité d'un centre de recombinaison.

