



HAL
open science

ÉTUDE DE L'INTENSITÉ, DE LA POSITION SPECTRALE ET DES DURÉES DE VIE DE LA LUMINESCENCE DE CuCl EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

F. Raga, R. Kleim, A. Mysyrowicz, J. Grun, S. Nikitine

► **To cite this version:**

F. Raga, R. Kleim, A. Mysyrowicz, J. Grun, S. Nikitine. ÉTUDE DE L'INTENSITÉ, DE LA POSITION SPECTRALE ET DES DURÉES DE VIE DE LA LUMINESCENCE DE CuCl EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE. *Journal de Physique Colloques*, 1967, 28 (C3), pp.C3-116-C3-119. 10.1051/jphyscol:1967323 . jpa-00213274

HAL Id: jpa-00213274

<https://hal.science/jpa-00213274v1>

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.

ÉTUDE DE L'INTENSITÉ, DE LA POSITION SPECTRALE ET DES DURÉES DE VIE DE LA LUMINESCENCE DE CuCl EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Par F. RAGA*, R. KLEIM, A. MYSYROWICZ, J. B. GRUN et S. NIKITINE

Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide
Institut de Physique, Université de Strasbourg

Résumé. — La position spectrale des raies de luminescence de CuCl, leur durée de vie et leur intensité ont été étudiées en fonction de la température entre 4,2 °K et 300 °K. Une tentative d'interprétation des résultats obtenus est proposée, mais l'origine de la durée de vie très courte de l'exciton n'est pas encore expliquée.

Abstract. — The position, the intensity and the lifetime of the emission lines of CuCl have been measured as a function of temperature between 4.2 °K and 300 °K. A tentative interpretation of the results is proposed but the origin of the very short exciton lifetime is not yet explained.

I. Introduction. — Les spectres d'absorption, de réflexion et de luminescence du chlorure de cuivre CuCl ont été étudiés par Nikitine et Ringeissen [1].

Le but de ce travail est de préciser certains aspects du spectre de luminescence de ces cristaux, en particulier, la variation de la position spectrale et des durées de vie des raies en fonction de la température.

II. Technique expérimentale. — Les durées de vie de la luminescence sont mesurées par la technique du photoélectron unique [2]. Le cristal est alors excité par un flash très court (3 nanosecondes de largeur à mi-hauteur). Pour les autres mesures, une lampe à vapeur de mercure haute pression est utilisée et la bande d'excitation sélectionnée par un monochromateur et un filtre. Un monochromateur SPEX de dispersion 10 Å par millimètre analyse le spectre d'émission du cristal.

Les échantillons utilisés dans nos mesures et préparés dans notre laboratoire se présentaient sous forme de blocs de CuCl polycristallins, parfaitement transparents et purifiés par fusion de zone.

III. Le spectre de luminescence et les durées de vie de CuCl.

1) DESCRIPTION DU SPECTRE A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES. — La figure 1 représente le spectre de luminescence de CuCl à différentes températures. On observe, vers les grandes énergies, la raie d'émission

de résonance ν_0 correspondant à la raie d'absorption $n = 1$ de la première série excitonique (série fine). Son intensité est faible aux très basses températures où d'autres mécanismes de recombinaison la concurrencent. Elle devient très importante vers 80 °K, puis elle diminue pour disparaître vers 200 °K. Cette raie est partiellement réabsorbée. On observe en effet un minimum dans la raie dont la position coïncide avec celle de la raie d'absorption aux températures de l'hélium, l'hydrogène et l'azote liquide où celle-ci est connue. Ensuite, apparaissent plusieurs raies. Leurs intensités, généralement faibles, varient énormément d'un échantillon à l'autre. Ces raies, appelées ν_1 par Nikitine et Ringeissen, disparaissent très vite lorsque la température s'élève.

Vers les basses énergies, nous observons la raie ν_2 . C'est la raie la plus intense aux basses températures. Elle diminue rapidement lorsque la température s'élève pour disparaître vers 70 °K. Cette raie a été observée avec tous nos échantillons. Diverses interprétations lui ont été données.

Nikitine et Ringeissen [1], montrant que la différence d'énergie entre cette raie et la raie de résonance ν_0 correspondait à 0,027 eV (210 cm^{-1}), ce qui est approximativement l'énergie du phonon optique longitudinal connu par ailleurs [3], l'ont interprété comme une recombinaison radiative de l'exciton avec émission d'un phonon longitudinal. Ils ont également observé une raie qui correspondrait à la recombinaison de l'exciton avec émission d'un phonon transverse, donc séparé de la raie ν_0 de 0,021 eV (169 cm^{-1}). Ueta

(*) Istituto di Fisica, Università di Cagliari (Italie), Gruppo Nazionale Struttura della Materia del C. N. R.

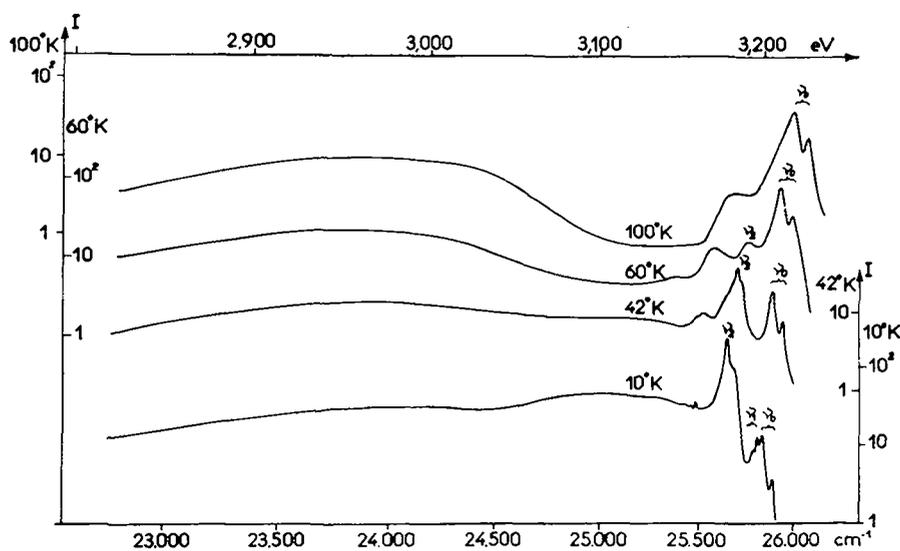


FIG. 1. — Intensité du spectre de luminescence de CuCl à 10 °K, 42 °K, 60 °K et 100 °K. Quatre échelles décalées ont été utilisées pour la clarté de la figure.

et Goto [4] observant une raie d'absorption qui coïncide avec le maximum de la raie de luminescence, ont supposé au contraire qu'il s'agit d'une raie d'émission à partir d'un niveau d'exciton piégé. Ringeissen a également observé la raie d'absorption correspondant à ν_2 .

Les deux interprétations nous semblent pouvoir être correctes simultanément. Si on examine la forme de la raie aux très basses températures de l'hélium liquide et de l'hélium liquide pompé, on remarque en effet qu'une raie fine se superpose à une bande beaucoup plus large. Il n'est donc pas exclu qu'aux très basses températures, la raie de recombinaison de l'exciton piégé (raie fine) se superpose à la raie de recombinaison de l'exciton libre avec émission d'un phonon longitudinal et d'un phonon transverse (raie beaucoup plus large). Lorsque la température augmente, la raie de l'exciton piégé (à un centre neutre probablement) disparaît très rapidement ; seule l'émission avec création de phonons subsiste. Nikitine [5] a montré que l'existence de cette raie d'exciton piégé était plausible.

La raie fine située à $25\,485\text{ cm}^{-1}$ à $4,2\text{ °K}$ s'observe uniquement à très basse température. Son intensité est variable d'un échantillon à l'autre et elle pourrait donc être due à des impuretés. Elle disparaît rapidement quand la température augmente. On peut également observer une raie satellite de la raie $25\,485\text{ cm}^{-1}$ correspondant à l'émission avec création d'un phonon optique longitudinal.

Les raies suivantes sont beaucoup plus larges.

Leur intensité augmente jusque vers 80 °K , puis elle décroît. Ces raies pourraient être interprétées comme les satellites avec émission de phonons de la raie de résonance excitonique ν_0 .

Après ce spectre de raies, vers les petites énergies, apparaissent deux bandes très larges de luminescence. La première est située à $25\,030\text{ cm}^{-1}$ ($3,10\text{ eV}$) à la température de l'hélium liquide et elle disparaît rapidement lorsque la température s'élève. La seconde située à $23\,810\text{ cm}^{-1}$ ($2,95\text{ eV}$), subsiste beaucoup plus longtemps. La nature de ces bandes n'a pas encore été étudiée.

2) VARIATION DE LA POSITION SPECTRALE DES RAIES AVEC LA TEMPÉRATURE. — Nous avons suivi la variation de la position des différentes raies avec la température (Fig. 2). On peut constater que les raies se déplacent systématiquement vers les grandes énergies lorsque la température augmente. Ce déplacement fait essentiellement intervenir deux facteurs [6]. L'interaction électron-réseau (phonons optiques et acoustiques) provoque un déplacement des niveaux d'énergie du cristal avec la température. Cette interaction correspond toujours à une augmentation de la largeur de la bande d'énergie interdite du cristal avec la température. Elle ne peut donc expliquer la variation observée avec CuCl. L'autre contribution est due à la variation des dimensions de la maille cristalline lorsque la température varie. Ce terme pourrait peut-être expliquer le comportement de CuCl [7], [8]. Des études sont en cours en vue de préciser ce point de vue.

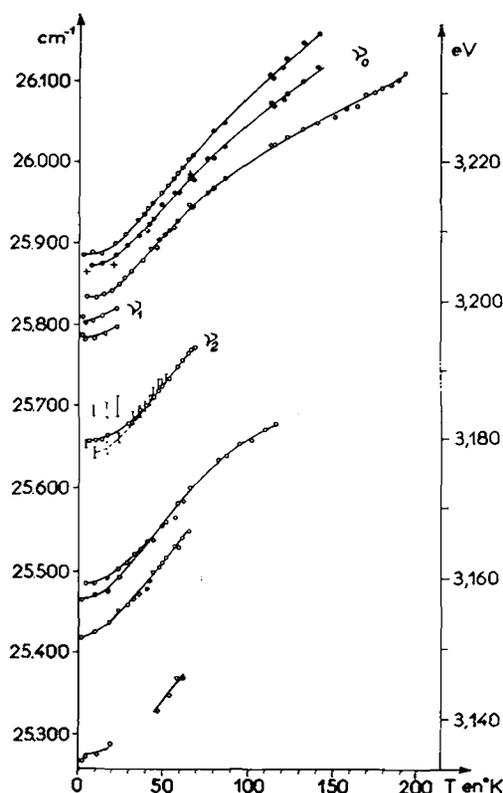


FIG. 2. — Variation de la position des raies de luminescence de CuCl en fonction de la température.

- maxima de luminescence.
- minima de luminescence dus à la réabsorption de la raie.
- + maxima d'absorption d'après Ringeissen.
- I maxima de luminescence obtenus par décomposition de la raie ν_2 .

3) MESURE DES DURÉES DE VIE DE LA LUMINESCENCE DE CuCl. — a) Raies ν_0 , ν_1 , ν_2 : A la température de l'hélium liquide, nous avons mesuré les durées de vie des raies ν_0 , ν_1 , ν_2 et celles des bandes $25\ 030\text{ cm}^{-1}$ et $23\ 810\text{ cm}^{-1}$. De toutes les raies du spectre, seule la raie ν_2 , qui est la plus intense, a pu être mesurée avec précision. Sa durée de vie est de $0,45 \pm 0,1 \times 10^{-9}$ s. Ce résultat, bien qu'étant à la limite de nos possibilités de mesure, a néanmoins pu être obtenu avec une bonne précision grâce à la forte intensité de la raie.

Les durées de vie des raies ν_0 et ν_1 sont beaucoup plus délicates à mesurer, par suite de leur faible intensité et de la difficulté d'éliminer la contribution des autres raies, en particulier, celle de ν_2 . Leur durée de vie est de l'ordre de la nanoseconde.

En augmentant la température, les durées de vie restent toujours inférieures ou de l'ordre de grandeur de la nanoseconde, en particulier à 77 °K où ne subsiste pratiquement plus que la raie ν_0 .

b) Bandes $25\ 030\text{ cm}^{-1}$ et $23\ 810\text{ cm}^{-1}$: La figure 3 montre les courbes de décroissance en fonction du temps de la bande $23\ 810\text{ cm}^{-1}$ aux températures

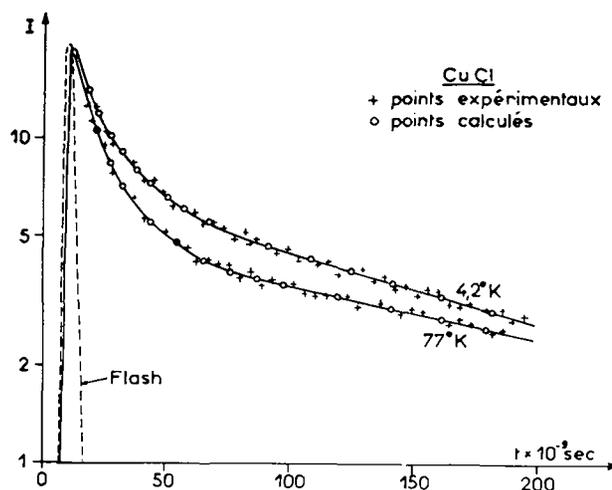


FIG. 3. — Courbe de décroissance de la bande de luminescence $25\ 030\text{ cm}^{-1}$.

$T = 4,2\text{ °K}$ et $T = 77\text{ °K}$. Les courbes expérimentales peuvent être représentées par une expression de la forme

$$I = I_0(T)(Ae^{-t/\tau_1} + Be^{-t/\tau_2}).$$

A $4,2\text{ °K}$, on obtient $A = B = 1$; $\tau_1 = 14 \pm 2$ nanosecondes, $\tau_2 = 185 \pm 15$ nanosecondes. A 77 °K , $A = 1$, $B = 0,51$, $\tau_1 = 14 \pm 2$ nanosecondes et $\tau_2 = 260 \pm 25$ nanosecondes. $I_0(T)$ est un coefficient qui dépend de la température. L'origine des temps a été choisie 5,5 nanosecondes après le maximum du flash. La perturbation due à la traînée de l'éclair est alors négligeable. La courbe de décroissance de la bande $25\ 030\text{ cm}^{-1}$ est plus difficile à analyser. On peut cependant mettre en évidence, à $4,2\text{ °K}$, deux composantes rapides de 4 ± 1 nanosecondes et 11 ± 2 nanosecondes et une composante lente de 175 ± 15 nanosecondes. Cette dernière est probablement due à la superposition de la bande $23\ 810\text{ cm}^{-1}$. La bande $25\ 030\text{ cm}^{-1}$ disparaît très rapidement et n'a pas pu être mesurée à d'autres températures.

Conclusion. — Les mesures de l'intensité de la luminescence en fonction de la température ont permis de vérifier que la raie ν_0 est bien la raie de recombinaison de l'exciton libre partiellement réabsorbée comme l'avaient suggéré Nikitine et Ringeissen. D'autre part, nous avons pu montrer que la raie ν_2 peut très bien être due à la recombinaison d'un

exciton piégé et à la recombinaison de l'exciton libre avec émission de phonons optiques.

La variation de la position des raies en fonction de la température a montré que, pour CuCl, contrairement à la plupart des autres semiconducteurs, le déplacement se produit vers les grandes énergies lorsque la température croît. Ce déplacement peut être attribué à la dilatation de la maille cristalline.

La composante de la raie ν_2 due à la recombinaison d'un exciton piégé est la plus importante et la durée de vie mesurée doit donc probablement lui être attribuée. La nature exacte et la concentration de l'impureté ou du défaut responsable du piégeage de l'exciton ne sont pas connus. Nikitine [5] a pu montrer que le piégeage de l'exciton s'effectue sans doute sur un donneur neutre. Cependant, la nature exacte et la concentration du donneur ne sont pas connues. Il est donc difficile pour l'instant d'évaluer théoriquement la durée de vie de l'exciton piégé.

Bibliographie

- [1] NIKITINE (S.), RINGEISSEN (J.) et SENNETT (C.), 7^e Congrès Intern. de Physique des Semiconducteurs, Recombinaison Radiative dans les Semiconducteurs, Paris, 1964, p. 279 (Editeur Dunod).
 - [2] PFEFFER (G.), LAMI (H.), LAUSTRIAT (G.) et COCHE (A.), Congrès d'Electronique Nucléaire, Publication de l'O. C. D. E., Paris, nov. 1965, p. 63.
 - [3] IWASA (S.), Thèse 1965, Université de Pennsylvanie. BURNSTEIN (E.), Colloque de Cortina d'Ampezzo, 11-23 juillet 1966.
 - [4] UETA (M.) et GOTO (T.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1965, **20**, 401, 1965, **20**, 1024.
 - [5] NIKITINE (S.), MUNSCHY (G.), RINGEISSEN (J.), M^{me} KIRCH (M.) (référence de la communication B₁₅).
 - [6] FAN (H. Y.), *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 900.
 - [7] LAWN (B. R.), *Acta Cryst.*, 1964, **17**, 1341.
 - [8] DRICKAMER (H. G.) et EDWARDS (A. L.), *Phys. Rev.*, 1961, **122**, 1149.
-