

Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel
Directeur: Professeur Jean Rossel

PROPRIETES OPTIQUES DES EXCITONS DANS CsI

Thèse

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Neuchâtel
pour l'obtention du grade de docteur ès sciences

par

Hagen Lamatsch

Physicien-ingénieur diplômé
(TH München)

Mai 1971

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de Messieurs les professeurs J. Rossel, C. Jaccard et M. Aegerter autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 4 juin 1971

Le doyen: Roger Bader

TABLE DES MATIERES

	page
I. INTRODUCTION .	1
II. DESCRIPTION DES DISPOSITIFS DE MESURE	4
1. Spectromètre d'absorption	4
1.1 Source de lumière monochromatique; double monochromateur	5
1.2 Détection du signal optique	10
1.3 Analyse électronique du signal	11
1.4 Propriétés générales du spectromètre, correction du zéro et étalonnage	14
2. Autres applications du double monochromateur : Spectres de réflexion et d'excitation avec flux photonique incident constant	17
3. Mesure de spectres d'émission	18
3.1 Excitation UV	18
3.2 Excitation β	18
4. Cryostats utilisés pour les mesures entre 4°K et 300°K	19
5. Préparation des échantillons	20
5.1 Tirage et purification de cristaux par fonte zonale	20
5.2 Evaporation de couches minces	20
5.3 Préparation de couches épaisses	21
III. MESURES ET RESULTATS	22
1. Les constantes optiques n et k de CsI dans le domaine excitonique	22
1.1 Intensité de la lumière transmise et réfléchi	22
1.2 Expressions pour R et T dans le cas d'une couche mince séparant deux milieux semi-infinis	24
1.3 Transmission et réflexion d'une couche mince éaporée sur un support d'épaisseur d	26
1.4 Méthode expérimentale	29
1.5 Détermination de n, k et a	31

TABLE DES MATIERES (suite)

2.	Calcul de spectres d'excitation au moyen de n et k	36
2.1	Spectre d'excitation d'une couche de CsI	36
2.2	Spectre de réflexion et d'excitation d'un cristal de CsI	37
3.	Caractéristiques de l'exciton auto-piégé	41
3.1	Spectres d'absorption de couches minces de CsI	41
3.2	Spectre d'émission excitonique	44
4.	Caractéristiques de l'exciton localisé	57
4.1	Spectres d'absorption et d'excitation UV de couches épaisses et de monocristaux de différents dotages	57
4.2	Spectre d'émission de l'exciton localisé	60
4.3	Modèle de l'exciton localisé	63
4.4	Influence de centres F sur l'exciton localisé	72
5.	Effets d'une irradiation ionisante (X ou β (Sr^{90}))	75
5.1	Luminescence excitée lors de l'irradiation ionisante	75
5.2	Electrons et trous trappés dans le cristal	79
	Thermoluminescence	81
	Stimulation infra-rouge	82
IV.	CONCLUSIONS	83
	REMERCIEMENTS	86
	CURRICULUM VITAE	
	BIBLIOGRAPHIE	

I. INTRODUCTION

La luminescence des iodures alcalins activés au thallium a été étudiée par Bonanomi et Rossel [1]. Leur travail est le point de départ d'une suite logique de travaux de recherche effectués à l'Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel dans le but de préciser les propriétés de la luminescence, en particulier celles de l'iodure de césium [2,3,4,5,6].

Le modèle de courbes de configuration, proposé par Randall et Wilkins [7] pour l'explication phénoménologique de la cinétique d'une émission lumineuse a été adopté par Bonanomi et Rossel [1] pour la description quantitative du comportement des différentes composantes trouvées dans CsI. Ce modèle a toujours été amélioré et trouvera des modifications importantes par les résultats des études de lois de déclin effectuées en parallèle avec ce travail par E. Saurer [8]. Un résumé des phénomènes étudiés jusqu'en 1967 et de leur interprétation est donné par Aegeter [9] dans sa thèse :

La composante UV γ_2 [1], dont la bande d'émission est située à 3380 Å a été appelée composante froide, parce qu'elle persistait jusqu'aux basses températures lorsqu'elle était excitée par irradiation ionisante. Son excitation est indépendante de la présence d'impuretés et l'émission observée correspond à la désexcitation d'un exciton auto-piégé. La composante γ_1 , la deuxième émission importante trouvée dans CsI, a été nommée composante chaude ou bleue. Elle émet à 4300 Å et l'excitation avec une irradiation ionisante conduit à une diminution de son intensité vers les basses températures. Elle a été associée à la présence de centres Z_3 , complexes de lacunes cationiques et de cations divalents. La réciprocity entre une stimulation infrarouge et une thermoluminescence, toutes deux observées à la suite d'une irradiation ionisante, a été mise en évidence et expliquée d'une manière convaincante d'une part par le piègeage d'électrons capturés par les centres Z_3 et d'autre part par la libération thermique de trous auto-piégés.

Les trous auto-piégés sont assimilés aux centres V_K dans KI |10|, |11|, mais le spectre de résonance paramagnétique n'est pas encore établi définitivement dans CsI |12|.

Jusqu'ici, les études ont été faites essentiellement sur la base de quatre mesures principales : les spectres d'émission et d'excitation, le rendement et le déclin de la luminescence et les courbes de thermo-luminescence. Cela ne suffit pas pour une clarification définitive des phénomènes observés. Afin d'obtenir des informations complémentaires, il faut faire appel aux spectres d'absorption et de réflexion et effectuer des mesures très complètes des lois de déclin pour établir dans le détail la cinétique des phénomènes invoqués.

Pour cette raison nous avons mis au point un spectromètre d'absorption qui nous a permis d'ajouter des précisions importantes aux modèles proposés par la mesure de cristaux épais ainsi que de couches cristallines minces. De plus, nous avons étendu les mesures antérieures jusqu'à la température de l'hélium liquide (LHeT) |13|, |14|.

L'explication incomplète des spectres d'excitation observés pour des cristaux épais nous a conduit à l'examen de couches minces afin de déterminer les constantes optiques dans le domaine excitonique. Ces mesures permettent d'établir une nette corrélation entre les spectres d'absorption, de réflexion et d'excitation dans le cas de couches minces et de cristaux épais.

Nous discuterons la luminescence des centres créés par un dotage d'ions divalents utilisant le modèle de l'exciton localisé proposé par Bassani et Inchauspé |15| pour l'explication des centres α et β dans des cristaux c-f-c du type NaCl. Nous concluons de cette analyse qu'un dotage de cations divalents, qui sont toujours associés de lacunes cationiques en raison de la neutralité électrique du cristal, donne lieu à des excitons localisés sur les anions proches de la lacune du complexe cation divalent - lacune cationique.

Les conclusions données à la fin de ce travail et leur synthèse avec les résultats des études cinétiques menées parallèlement (18), (16), (17) nous paraissent expliquer de façon satisfaisante les phénomènes de la luminescence dans CsI.

II. DESCRIPTION DES DISPOSITIFS DE MESURE

1. Spectromètre d'absorption

Pour la détermination de spectres d'absorption nous sommes confrontés avec deux problèmes principaux : la production d'une lumière monochromatique et la détection du signal optique suivi d'une analyse électronique. Nous mesurons directement la densité optique (OD) qui est définie par

$$OD = \log \frac{I_0}{I_T} \quad (a)$$

I_0 et I_T étant les intensités de la lumière incidente et transmise respectivement. L'équation (a) impose donc la mesure simultanée de I_0 et I_T .

La lumière monochromatique sélectionnée à partir de la lumière blanche au moyen d'un monochromateur contient toujours une partie de cette lumière blanche (I_P). Dans le cas courant de pics d'absorption distincts cette lumière parasite traverse l'échantillon sans atténuation et s'ajoute à la lumière transmise (I_T). Une deuxième source d'erreur dont nous devons tenir compte est une lumière perturbatrice (I_D) qui peut provenir de la thermoluminescence d'un cristal préalablement irradié avec des particules ionisantes. Ce courant s'ajoute au courant de bruit de fond du photomultiplicateur analyseur (I_{BF}). Nous trouvons alors au lieu de (a)

$$OD = \log \frac{I_0 + I_P + I_D + I_{BF}}{I_T + I_P + I_D + I_{BF}} \quad (b)$$

I_0 est toujours plus grand que $I_P + I_{BF}$. Pour une extinction totale de la lumière transmise ($I_T = 0$), la densité optique atteint une saturation donnée par

$$OD_{\max} = \log \frac{I_0 + I_D}{I_P + I_D + I_{BF}} \quad (c)$$

Notre but est de construire un spectromètre d'absorption qui permette de mesurer des densités optiques de $OD_{\max} = 3$, ce qui correspond à $I_T = 10^{-3} I_0$.

A la sortie d'un monochromateur normal la lumière parasite I_p a été déterminée comme équivalente à 3 % de la lumière monochromatique. Par un montage en série de deux monochromateurs la lumière parasite peut alors être diminuée à $9 \cdot 10^{-4} I_0$ et la densité optique maximale passe de 1,4 à 3,05.

La perturbation de la mesure par la lumière produite par la thermoluminescence doit être éliminée par une compensation électronique avant l'analyse du signal. Cette lumière atteint une intensité maximale correspondant à 10^{-5} A et devient comparable au courant I_0 .

La manière dont ont été résolus ces problèmes est décrite dans la partie suivante.

1.1 Source de lumière monochromatique; double monochromateur

La figure 1 montre l'arrangement du système optique. La source de lumière S se compose de deux lampes L_1 et L_2 qu'on peut commuter à l'aide d'un miroir glissant. L'une, L_1 , est une lampe à décharge (gaz deuterium (D-100-S)) avec une fenêtre de Suprasil, l'autre, L_2 , est une lampe à incandescence de 30 W.

Ces deux lampes couvrent le domaine de longueur d'onde de 1890 Å à 8650 Å. Cet intervalle constituera le domaine de travail de notre spectromètre d'absorption.

La lumière produite dans S entre dans le monochromateur Leitz, M_1 , qui contient deux prismes interchangeables, l'un en "Suprasil" (utilisé de 1900 Å à 2500 Å), l'autre en "Ultrasil" (2500 Å à 12000Å). Sa luminosité est bonne, mais il a une faible résolution qui dépend de la longueur d'onde. Cette dernière n'est pas une fonction linéaire de l'angle de rotation du prisme (loi de dispersion).

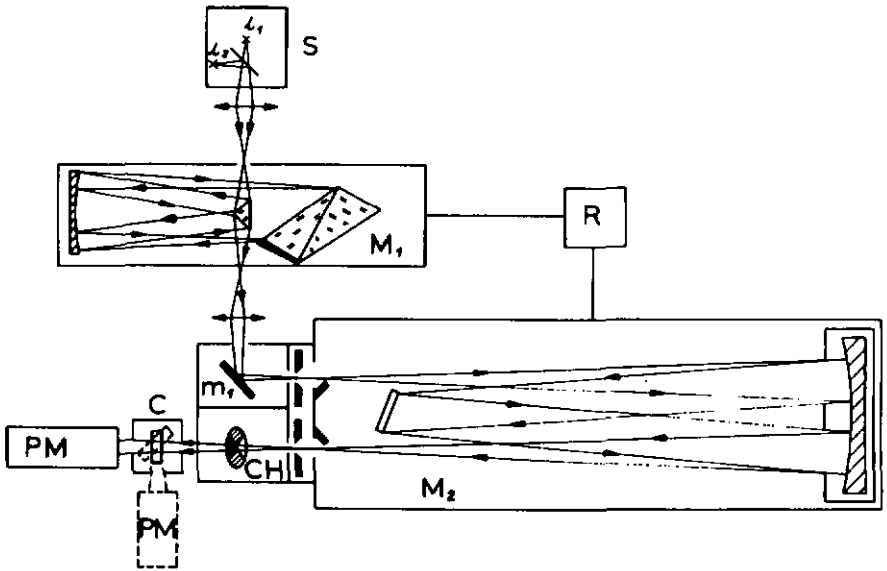


Fig. 1 : Spectromètre d'absorption

Par réflexion sur un miroir Alflex UV* (m_1) la lumière entre dans le monochromateur Jarrell-Ash du type Ebert d'une distance focale de 0,5 m (M_2). Il est équipé de deux réseaux à 1180 traits par mm travaillant en réflexion, avec des "angles de blaze" de $8,1^\circ$ et de $5,6^\circ$, correspondant à des maxima d'intensité à 2400 Å et 5000 Å respectivement (voir fig. 2)

* Balzers AG, Liechtenstein

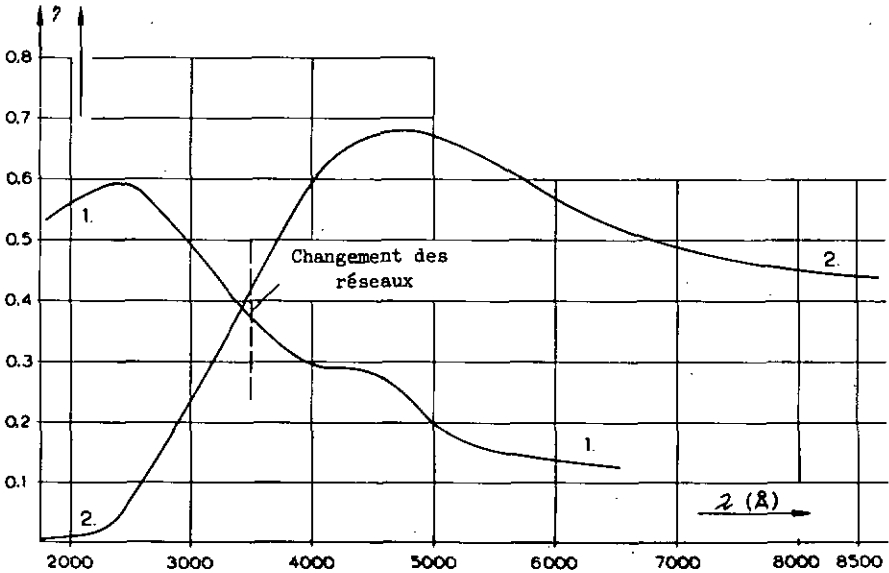


Fig. 2 : Réponse des réseaux utilisés

Afin d'obtenir une bonne intensité de lumière nous changeons les réseaux et les lampes à 3500 Å. A cette longueur d'onde les réponses des réseaux sont égales et l'intensité de la lumière émise par les deux lampes est du même ordre de grandeur.

L'utilisation d'une barre sinus pour l'entraînement du réseau permet d'établir une linéarité entre la longueur d'onde et le déplacement de la barre.

La résolution de ce monochromateur est constante sur toute la gamme de longueur d'onde, soit 16 Å/mm sur la fente de sortie.

Cet arrangement a les avantages suivants :

1. La lumière parasite blanche est réduite à $I_p < 10^{-3} I_0$.
2. On utilise le monochromateur Leitz comme filtre à large bande variable qui présélectionne la longueur d'onde λ et qui élimine la lumière de $\frac{\lambda}{2}$ donnant lieu aux maxima de diffraction de second ordre du réseau.
3. La résolution du spectromètre d'absorption sera déterminée par celle du monochromateur Jarrell-Ash.
4. Les mesures se feront avec un balayage constant du Jarrell-Ash qui donne une variation $\frac{d\lambda}{dt} = \text{const.}$

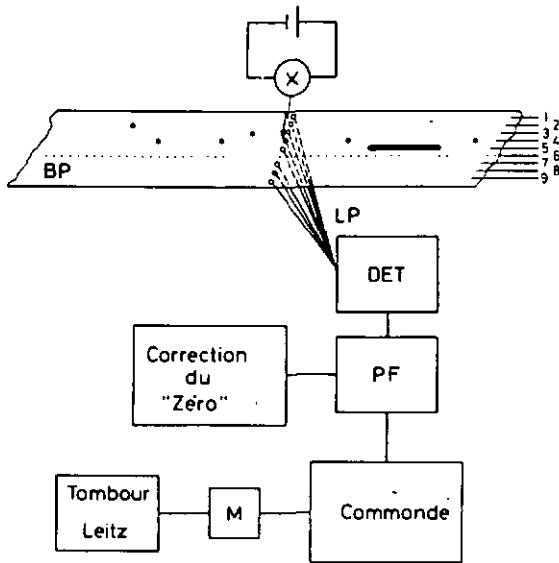


Fig. 3 : Schéma bloc de la commande du monochromateur Leitz

Ce dernier point demande un couplage (R dans la fig. 1) convenable entre les entraînements des deux monochromateurs. Il est réalisé à l'aide d'un moteur pas à pas qui commande le tambour du monochromateur Leitz. Une bande perforée (voir fig. 3), entraînée par l'axe du compteur de longueur d'onde du Jarrell-Ash, passe entre une cellule photo-électrique (DET) et une lampe. Chaque trou qui passe donne lieu à une impulsion électrique qui, après une mise en forme (PF), commande le moteur pas à pas. Un balayage complet du spectre implique une rotation du tambour de 60° à 300° correspondant à 1900 \AA et 2500 \AA respectivement pour le prisme en Suprasil. Après avoir commuté sur le prisme Ultrasil il faut remettre le tambour à 30° (2500 \AA : valeur de départ pour la deuxième partie du spectre). La longueur d'onde maximale de 8500 \AA sera atteinte pour un angle de 146° . Chaque pas du moteur correspond à une avance de $0,5^\circ$. La largeur de la bande passante qui, partant de 3 \AA dans le domaine UV atteint 500 \AA dans l'infrarouge pour une fente de $1,5 \text{ mm}$, impose un grand nombre de perforations dans le domaine UV et des trous plus distants dans la région de la lumière visible. Il est ainsi possible de réduire les sauts d'intensité de lumière correspondant à un pas du tambour à une valeur inférieure à la limite de sensibilité du système détecteur.

Le schéma bloc de la commande du monochromateur Leitz est présenté dans la fig. 3. La bande perforée BP est une bande IBM à 8 pistes en matière plastique métallisée. Nous utilisons trois pistes : la première pour la commande du moteur pas à pas; la deuxième sert à interrompre le balayage par un stop, nécessaire à 3500 \AA pour le changement des réseaux et des lampes; la troisième commande l'arrêt du balayage à 2500 \AA et le blocage du système de commande avec libération du générateur d'impulsion connecté au moteur pas à pas. Ceci permet un retour rapide du tambour au point de départ du nouveau domaine de longueur d'onde correspondant au deuxième prisme.

Le circuit de commande contient :

1. Le choix du sens de balayage (longueur d'onde montante ou descendante).
2. Le nombre de pas de retour.
3. Les différents "stops".
4. Des impulsions de synchronisation qui permettent d'ajuster manuellement les positions spectrales des deux monochromateurs.

L'entrée et la sortie du monochromateur Jarrell-Ash sont munies de fentes variables (F) couplées. Leur commande est décrite plus loin (voir II.1.3).

1.2 Détection du signal optique

Le faisceau de lumière monochromatique entre dans la boîte du "chopper" de lumière dont une coupe verticale est montrée dans la fig. 4.

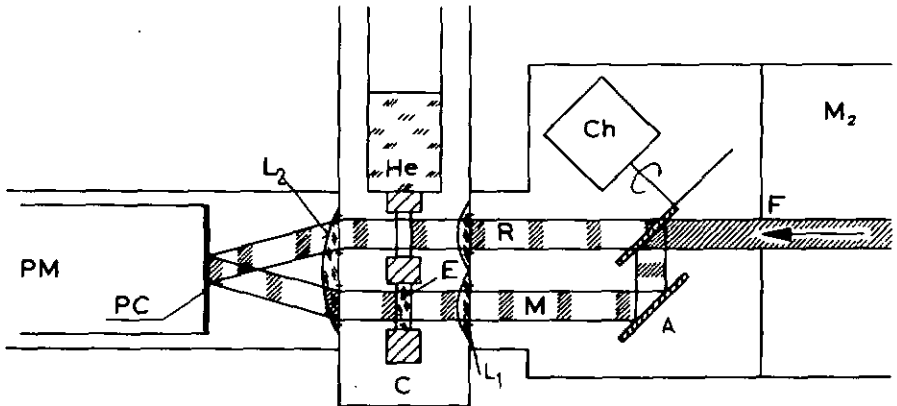


Fig. 4 : Détection du signal optique

Le "chopper" est une roue munie d'un trou et d'un miroir, les deux en forme de secteurs, recouvrant un quart de la surface. Entre eux se trouve une surface métallique non réfléchissante. Un moteur fait tourner ce chopper à 50 s^{-1} , de sorte que le faisceau alterne entre la voie de référence R et la voie de mesure M. Les miroirs A sont des miroirs Alflex UV. Ils sont constitués d'une couche d'aluminium évaporée sur du quartz Suprasil et protégée par évaporation d'une couche de LiF. Un léger déséquilibre existe entre les voies R et M (voir II.1.4). Malgré ce désavantage, notre arrangement permet un ajustement optique simple. A la sortie de la boîte du chopper la lumière est rendue parallèle sur chaque voie par une lentille (L_1) en Suprasil.

Les deux faisceaux entrent ensuite dans le cryostat à hélium liquide (C) où ils traversent, l'un l'échantillon (E), l'autre soit un trou, soit un cristal de référence. A la sortie du dewar une lentille (L_2), également en Suprasil fait converger les deux faisceaux parallèles au même endroit de la photocathode (PC) du photomultiplicateur EMI 9558 à fenêtre de quartz. Nous utilisons pour ce faire une lentille ayant une forte aberration sphérique. Dans ces conditions, le mélange des deux faisceaux sur la photocathode peut se faire sur une grande surface, ce qui est favorable étant donné l'inhomogénéité de celle-ci.

1.3 Analyse électronique du signal

Le schéma bloc du circuit électronique relatif à l'analyse du signal est présenté dans la fig. 5. A la sortie du photomultiplicateur (PM) nous obtenons un signal haché à 50 Hz dont une période est montrée dans la même figure. Les courants proportionnels à l'intensité de la lumière du faisceau de référence (R) et de mesure (M) couvrent chacun un quart de période. Ils sont superposés à un niveau continu constitué par le bruit de fond du phototube, la lumière diffuse et, dans le cas d'une irradiation ionisante précédant la mesure, d'un courant de thermoluminescence.

Nous avons vu (équation (c)) que ce niveau continu perturbe et fausse la mesure. Il doit donc être éliminé. Ceci se fait par un circuit de compensation qui est connecté à la sortie du phototube. Après une conversion courant - tension suivie d'une amplification, on sélectionne une portion du signal du bruit de fond comprise entre l'impulsion de mesure et celle de référence. Ces impulsions de largeur $\tau = 2\text{ms}$ et de hauteur U sont ensuite intégrées par le compensateur qui fournit une contre-tension correspondante et l'applique au point 1. Nous trouvons donc au point 2 le signal indiqué dans la fig. 5. qui ne contient que les informations de la référence et de la mesure.

Ce signal est de nouveau haché à 50 s^{-1} afin de séparer les signaux de référence et de mesure dans les voies 3 et 4 respectivement. Dans les blocs (F) les signaux sont intégrés et retransformés en courant. Ensuite ils entrent dans un amplificateur différentiel logarithmique à contre-réaction qui permet d'obtenir aux bornes de l'enregistreur REC (Moseley 606) une tension proportionnelle au logarithme du rapport des courants introduits.

Un diviseur de tension permet un étalonnage dans six échelles correspondant aux densités optiques $OD = 0.1, 0.2, 0.5, 1., 2., 3.$

Le domaine de fonctionnement des amplificateurs opérationnels est, par leur conception, limité à des courants d'entrée variant entre 10^{-4} A et 10^{-9} A . Pour ne pas dépasser ces limites nous avons dû adopter un courant de la voie de référence variable de 10^{-6} A à 10^{-5} A , ce qui implique pour une densité optique de 3 par exemple un courant dans la voie de mesure variant entre 10^{-9} et 10^{-8} A , donc dans le domaine de fonctionnement des amplificateurs. Le servo-système suivant permet d'obtenir un signal de référence constant à la sortie du PM :

Un filtre sort la première harmonique à 50 s^{-1} de la référence hachée obtenue au point 3. L'amplitude du sinus produit est proportionnelle à la surface du signal carré. Un amplificateur différentiel compare cette tension alternative à une tension alternative fixe (réseau). La tension

de comparaison permet d'agir sur les fentes variables de telle manière qu'elles s'ouvrent ou se ferment si l'amplitude du signal 3 diminue ou augmente. Pour empêcher des oscillations éventuelles des fentes, leur entraînement est ralenti au moyen d'un ressort spiral.

Une intensité de lumière trop élevée peut endommager le photomultiplicateur sans compter qu'une réponse non linéaire peut apparaître. Il est alors nécessaire d'installer un relais de protection (PROT) qui ferme et bloque les fentes si le courant limite est dépassé.

1.4 Propriétés générales du spectromètre, correction du spectre zéro et étalonnage

Il manque encore au système décrit une dernière correction : si l'on enregistre le "spectre de zéro", c'est-à-dire le logarithme du rapport des intensités des deux voies sans échantillon, on n'obtient pas $OD = 0$, mais un résidu en fonction de la longueur d'onde λ . En effet, nous avons déjà mentionné (voir II.1.2) que les voies sont déséquilibrées par le montage de deux miroirs dans la voie de mesure. Leur réflectivité (RALF) en fonction de λ est montrée dans la fig. 10. On peut en déduire que le zéro variera comme

$$OD_{\text{zéro}} = \log \frac{1}{(\text{RALF})^2}$$

Une deuxième influence qui est aussi importante que la première est due à l'aberration chromatique des lentilles. Les deux faisceaux sont focalisés sur une surface de $2 \times 7 \text{ mm}^2$ de la photocathode qui, en fait, n'est pas très homogène. Cet ajustement est fait à 5000 \AA . Lors du balayage du spectre, l'aberration chromatique provoque un léger déplacement d'un faisceau par rapport à l'autre sur la photocathode, d'où la modification du rapport des intensités des faisceaux détectés.

La correction du zéro peut être effectuée d'une manière très simple : un moteur pas à pas tourne un potentiomètre fournissant une tension proportionnelle à la déviation du zéro. Si le zéro dévie dans le sens positif on ajoute une tension négative correspondante et vice versa. Le moteur pas à pas est commandé par une perforation spéciale sur la bande perforée associée au lecteur de bande décrit en II.1.1 (fig. 3).

En plus de cette correction automatique un ajustement manuel permet d'ajuster la courbe "zéro" à un niveau quelconque dans l'échelle des densités optiques. Cet ajustement permet également de corriger des effets dus à la géométrie de l'échantillon.

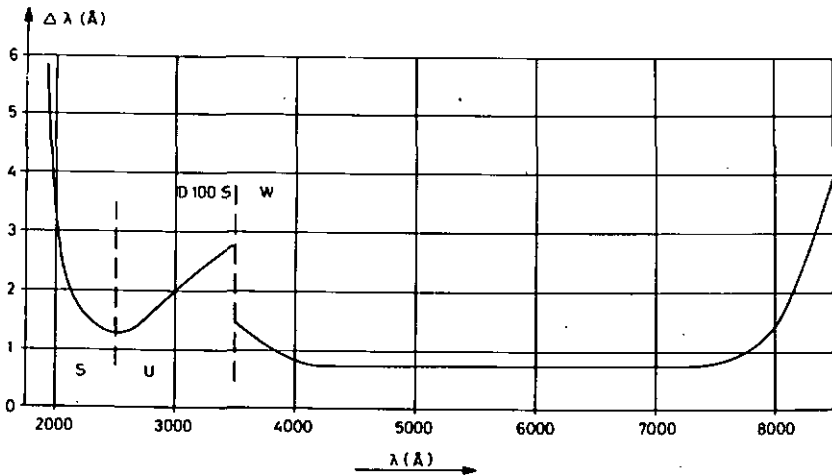


Fig. 6 : Pouvoir de résolution du spectromètre d'absorption

La densité optique absolue a été étalonnée en utilisant les densités optiques d'un échantillon standard (Holmium).

Une caractéristique importante d'un spectromètre d'absorption est son pouvoir de résolution. Il est déterminé par le courant de référence I_0 choisi (en modifiant la largeur des fentes) et dépend de la longueur d'onde. La figure 6 montre que dans le domaine de 1950 Å à 8500 Å la résolution est supérieure à 3 Å.

Il nous reste à constater que le domaine de fonctionnement peut être étendu dans l'infrarouge ($\lambda < 20000$ Å). Une lampe pour l'infrarouge, un réseau 'blazé' à 12000 Å et une cellule photoélectrique de PbS comme détecteur doivent être ajoutés. Vu le grand bruit de fond d'une cellule PbS la compensation du niveau continu dans ce cas sera essentielle.

2. Autres applications du double monochromateur :

Spectres de réflexion et d'excitation avec flux photonique incident constant

Dans le domaine UV, plus précisément dans le domaine allant de 2000 Å à 2500 Å, où le photomultiplicateur EMI 9558 Q a une réponse constante, le dispositif décrit dans la partie précédente nous permet en outre d'effectuer deux mesures très intéressantes : la détermination du spectre d'excitation et du spectre de réflexion avec flux photonique incident constant : il suffit de remplacer l'amplificateur logarithmique par un micro-microammeter (Keithley 410) ou un "Lock-in-amplifier" pour recueillir le signal du canal "mesure". La chaîne de réglage des fentes reste toutefois en fonction et seul le signal de la voie de mesure est enregistré.

Pour la mesure du spectre d'excitation la voie de référence optique n'est pas modifiée alors qu'on introduit dans la voie de mesure, derrière la fenêtre de sortie du dewar, un filtre approprié à la longueur d'onde d'émission étudiée. Les spectres ainsi obtenus ne demandent plus aucune correction, le flux photonique incident étant maintenu constant.

Pour les spectres de réflexion par contre nous avons besoin de dévier le faisceau de référence dans la direction du faisceau lumineux réfléchi par le cristal. Puisque nous travaillons soit sous un angle d'incidence normale (voir fig. 11), soit sous 45° nous sommes obligés d'introduire dans la voie de référence un miroir Alflex-UV. Dans ce cas le spectre de réflexion enregistré doit être corrigé par la réponse du miroir.

3. Mesure de spectres d'émission

3.1 Excitation UV

Afin de diminuer le plus possible la lumière parasite qui arrive sur le cristal dans la même direction que la lumière excitatrice, nous avons choisi une excitation du cristal sous 45° :

la surface du cristal fait un angle de 45° avec l'axe optique du monochromateur Leitz utilisé comme source d'excitation monochromatique. La lumière émise par l'échantillon est recueillie par une lentille et focalisée sur la fente d'entrée du monochromateur Jarrell-Ash, servant d'analyseur. Nous avons de ce fait une bonne résolution (5 \AA). En même temps nous pouvons enregistrer des spectres d'excitation en laissant le monochromateur analyseur sur la longueur d'onde du maximum d'émission et en balayant le monochromateur Leitz dans le domaine exploré.

3.2 Excitation β

La mesure du spectre d'émission avec irradiation β (Sr^{90}) cause beaucoup moins de difficultés vu l'absence de lumière parasite associée au faisceau incident. On peut analyser la lumière émise soit par le monochromateur Jarrell-Ash, soit par le monochromateur Leitz. Ce dernier est avantageux si l'on veut profiter de sa bonne luminosité dans le cas d'émissions de faible intensité.

4. Cryostats utilisés pour les mesures entre 4°K et 300°K

La majorité des mesures effectuées entre 4°K et 300°K a été faite dans un dewar Andonian conçu pour des mesures EPR. Son fonctionnement comme dewar à chambre d'échange n'était pas satisfaisant puisque la plus basse température atteinte lors d'un remplissage d'hélium liquide n'était que de 40°K. Nous avons modifié la chambre d'échange en lui incorporant un robinet à pointeau. Nous pouvons ainsi remplir la chambre avec un gaz d'hélium froid pour prérefroidir le porte-échantillon avant d'introduire de l'hélium liquide.

Dans ces conditions, la plus basse température atteinte en pompant sur l'hélium liquide dans la chambre d'échange était de 3,3°K. En variant la pression du gaz d'échange nous pouvons stabiliser des températures comprises entre 4,2°K et 25°K.

Le porte-cristal est un bloc de cuivre assez grand pour donner une bonne inertie thermique, avantageuse pour des stabilisations de températures en dessus des points d'ébullition des liquides cryogéniques. Au-dessous de ce bloc nous avons installé un enroulement de chauffage. Ceci nous permet de varier la température de l'échantillon qui est mesurée à l'aide d'un thermocouple différentiel Or - Fer - Chromel. Une soudure du couple se trouve dans le porte-échantillon et l'autre dans le liquide cryogénique à l'intérieur du récipient principal.

Quelques mesures supplémentaires au-dessus de 77°K ont été effectuées dans un dewar à azote liquide construit dans notre Institut.

5. Préparation des échantillons

5.1 Tirage et purification de cristaux par fonte zonale

Une grande partie des mesures de spectres d'absorption, d'émission et de réflexion a été effectuée sur des cristaux préparés et analysés par Ecklin [18]. Dans cette référence on trouvera tous les détails importants concernant la purification de cristaux par la méthode de fonte zonale.

Les cristaux utilisés, dotés d'une grande concentration d'impuretés divalentes (200 - 1500 ppm), étaient produits par un seul passage dans le four à fonte zonale. Ainsi nous avons pu obtenir dans un seul lingot un gradient d'impuretés nous permettant d'obtenir des échantillons différemment dotés. Nous avons coupé le lingot en parallépipèdes rectangles de 10x10x2 mm environ et poli ensuite les surfaces sur une polisseuse de laboratoire Struers à l'aide d'alcool (méthanol). Pour les traitements thermiques nous avons chauffé les cristaux à 550°C dans un four "Bridgeman" sous atmosphère protectrice d'azote. Un refroidissement brusque s'effectuait entre deux blocs de cuivre à la température ambiante.

5.2 Evaporation de couches minces

Des couches minces dont les épaisseurs variaient entre 100 Å et 1000 Å environ étaient évaporées dans une station d'évaporation de "Edwards High Vacuum LTD". La chambre était évacuée à 10^{-5} Torr et le pont en molybdène ou en tungstène chauffé légèrement pendant 5 minutes pour déaécher la poudre de CsI Suprapur utilisée (E. Merck AG, Darmstadt). Ensuite cette poudre était vaporisée durant cinq secondes environ sur un support en quartz de Suprasil de 10x10x0.5 mm³. 20 à 25 % des couches ainsi obtenues étaient homogènes et permettaient des mesures reproductibles.

Signalons une précaution importante à prendre : il faut éviter le contact entre l'air humide et ces couches qui sont assez hygroscopiques et qui deviennent opaques si on les expose à l'air pendant quelques minutes. C'est pour cette raison que le transport des couches et leur installation dans le dewar se faisait sous atmosphère de gaz carbonique ou d'azote.

5.3 Préparation de couches épaisses

Les couches épaisses ont été préparées de la manière suivante : Une quantité déterminée de poudre de CsI "Suprapur" était déposée sur une plaque de Suprasil de $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$. Cette plaque était ensuite posée sur un bloc en cuivre et placée au centre de la spire d'induction d'un four haute fréquence (Philips Elphiac, puissance variable de 0 à 1,5 kW). Un tube en quartz permettait d'établir une atmosphère de gaz de protection (azote). Par un léger chauffage la température du bloc de cuivre était portée à la température de fusion de la poudre. On stabilisait cette température pendant quelques minutes et la gouttelette de CsI liquide s'étalait de manière homogène sur la plaque en Suprasil. Les épaisseurs des couches ainsi réalisées variaient entre 5μ et 25μ . Le refroidissement doit se faire assez lentement afin d'éviter des fissures de la couche.

Remarques importantes concernant la préparation des plaques en Suprasil :

1. Laver les plaques dans l'eau bouillante avec un produit dégraissant.
2. Rincer les plaques dans l'eau chaude.
3. Avant de les sécher les rincer à l'alcool méthylique.

III. MESURES ET RESULTATS

1. Les constantes optiques (n,k) de CsI dans le domaine excitonique

Nous nous sommes proposés de déterminer l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k de CsI dans le domaine excitonique par des mesures photométriques effectuées sur des couches minces. La technique appliquée permet de travailler avec la lumière non polarisée incidente normale au plan de la couche.

1.1 Intensité de la lumière transmise et réfléchie [19]

Dans un milieu d'indice de réfraction complexe

$$N = n + ik$$

le vecteur de propagation \vec{K} devient

$$|K| = \frac{2\pi}{\lambda} N = \frac{2\pi}{\lambda} (n + ik) \quad (1)$$

où λ est la longueur d'onde. Avec (1) nous trouvons pour les composantes de l'onde plane électromagnétique se propageant dans la direction x

$$\vec{E} = \vec{e}_1 E_0 e^{i(2\pi(n+ik)\frac{x}{\lambda} - \omega t)}$$
$$\vec{B} = \vec{e}_2 E_0 e^{i(2\pi(n+ik)\frac{x}{\lambda} - \omega t)} (n+ik) \quad (2)$$

Le vecteur unité \vec{e}_1 est perpendiculaire à \vec{e}_2 et leur produit vectoriel est // à la direction du vecteur de propagation \vec{K} .

L'intensité de la lumière est définie comme grandeur moyenne du vecteur de Poynting

$$I = |S| = \left| \frac{c}{8\pi} (\vec{E} \times \vec{H}^*) \right| \quad (3)$$

et avec (2) nous obtenons :

$$I = \frac{c}{8\pi} n \epsilon_0^2 e^2 \frac{4\pi k x_0}{\lambda} \quad (4)$$

où x_0 est la distance parcourue dans le milieu de coefficient d'extinction k .

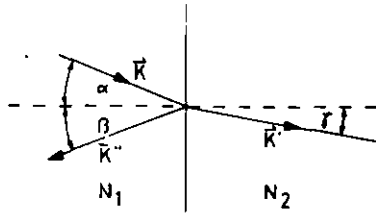


Fig. 7 : Interface entre deux milieux

Considérons maintenant les amplitudes de la lumière réfléchie et transmise par un interface séparant deux milieux d'indice de réfraction complexe N_1 et N_2 (voir fig. 7).

La continuité de la phase de l'onde à l'interface conduit à la loi de la réflexion ($\alpha = \beta$) et à la loi de Snell

$$K \sin \alpha = K' \sin \beta$$

Les propriétés dynamiques sont déterminées par la condition qu'à l'interface les composantes normales de \vec{D} et \vec{E} et les composantes tangentielles de \vec{E} et \vec{H} sont continues. Ces conditions conduisent aux équations de Fresnel donnant les coefficients des amplitudes de la lumière réfléchie (r) et transmise (t) par l'interface pour une incidence normale :

$$r_{1-2} = \frac{N_2 - N_1}{N_2 + N_1} = -r_{2-1} \tag{5}$$

$$t_{1-2} = \frac{2N_1}{N_2 + N_1} = \frac{N_1}{N_2} t_{2-1}$$

Après propagation d'une distance a dans un milieu absorbant, l'amplitude de l'onde doit être multipliée par

$$t_m = e^{-\frac{2\pi k a}{\lambda}} e^{i \frac{2\pi n a}{\lambda}} \tag{6}$$

Avec (4) nous déterminons les intensités :

$$I_{\text{incidence}} = I_{\text{réfléchiée}} + I_{\text{transmise}}$$

$$1 = |t_{12}|^2 + \frac{N_2}{N_1} |t_{12}|^2 \quad (7)$$

$$\text{Donc : } R = |r|^2 \quad \text{et} \quad T = |t_{12} \cdot t_{21}| \quad (8)$$

L'équation (7) reste valable si les coefficients r et t résultent de la superposition de réflexions et transmissions successives par deux interfaces. Pour un milieu absorbant intercalé on obtient :

$$1 = R + T + A \quad (9)$$

où A correspond à l'intensité absorbée.

1.2 Expressions pour R et T dans le cas d'une couche mince séparant deux milieux semi-infinis [20], [21], [22]

Nous considérons une couche d'indice de réfraction complexe $N = n + ik$ entre deux milieux non absorbants d'indice de réfraction réel n_1 et n_2 respectivement. Nous calculerons alors la réponse de la couche à une lumière incidente venant du milieu 1. Dans le cas de notre expérience nous aurons pour une incidence sur la couche du côté vide $n_1 = 1$ et $n_2 = n_0$ (Suprasil) et pour une incidence du côté support $n_1 = n_0$ et $n_2 = 1$.

Remarquons que les équations établies par la suite ne sont valables que pour une lumière monochromatique de longueur d'onde λ , pour une incidence normale au plan de la couche d'épaisseur a .

Avec les définitions (5) et (6) nous trouvons les équations (10) et (11), obtenues en superposant les amplitudes des différents faisceaux 1,2,3,4 etc. et 1',2',3' etc. respectivement (voir fig. 8a) représentant les amplitudes de la lumière réfléchiée (r) et transmise (t) par la couche.

$$r = r_{1c} + \frac{r_{c2} \cdot t_{c2}^2 \cdot t_{c1} \cdot t_{c1}^2}{1 - r_{c2} \cdot r_{c1} \cdot t_{c2}^2} \quad (10)$$

$$t = \frac{t_{1c} \cdot t_{c2} \cdot t_{c1}^2}{1 - r_{c2} \cdot r_{c1} \cdot t_{c2}^2} \quad (11)$$

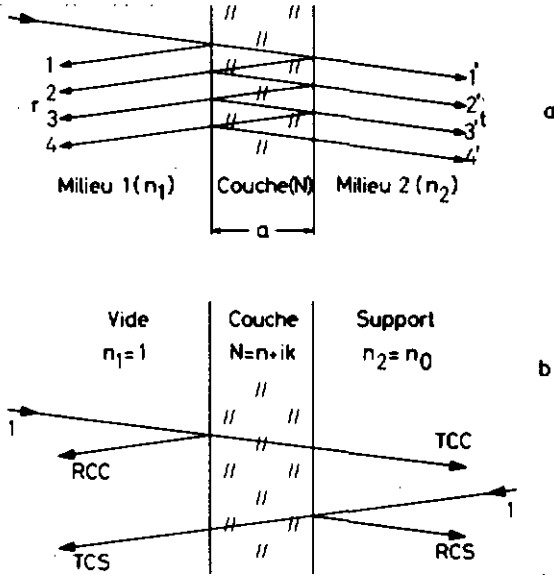


Fig. 8 : Couche entre deux milieux semi-infinis

Les intensités correspondantes sont ensuite déterminées au moyen de l'équation (8).

Pour simplifier nos notations nous introduisons les abréviations suivantes (voir fig. 8b) :

- TCC = Transmission Calculée de la Couche = TCS
- RCC = Réflexion Calculée pour incidence du côté Couche
- RCS = Réflexion Calculée pour incidence du côté Support

Le calcul détaillé conduit, après quelques transformations, aux résultats suivants :

$$\begin{aligned}
 TCC &= \frac{16 n_0 V F}{DEN} \\
 RCC &= \frac{(D-S)(B+T)(B-T)(D+S)F^2 - 2F(G\cos\varphi - W\sin\varphi)}{DEN} \\
 RCS &= \frac{(D+S)(B-T)(B+T)(D-S)F^2 - 2F(G\cos\varphi + W\sin\varphi)}{DEN} \\
 DEN &= (D+S)(B+T)(B-T)(D-S)F^2 - 2F(H\cos\varphi - R\sin\varphi)
 \end{aligned} \tag{12}$$

$$\begin{aligned}
 S &= 2n & T &= 2nn_0 & V &= n^2 + k^2 \\
 B &= V + n_0^2 & C &= V - n_0^2 \\
 D &= V + 1 & E &= V - 1 \\
 G &= E \cdot C + 4k^2 n_0 & H &= C \cdot E - 4k^2 n_0 \\
 W &= 2k(n_0 E - C) & R &= 2k(n_0 E + C) \\
 F &= e^{-\frac{4\pi k a}{\lambda}} & \varphi &= \frac{4\pi n a}{\lambda}
 \end{aligned}$$

Les termes des équations (12) sont arrangés de manière à faciliter une programmation numérique ultérieure.

1.3 Transmission et réflexion d'une couche mince évaporée sur un support d'épaisseur d

Les grandeurs TCC, RCC et RCS calculées jusqu'ici ne sont pas directement accessibles à la mesure. Nous devons tenir compte de l'épaisseur finie du support ainsi que de tous les paramètres intervenant dans l'expérience, par exemple la réponse des instruments utilisés, la lumière parasite, etc.

Pour faire une distinction entre les grandeurs calculées et mesurées nous remplaceront dans (12) l'indice C par l'indice M, donc :

$$TCC \rightarrow TMC \qquad RCC \rightarrow RMC \qquad RCS \rightarrow RMS \tag{13}$$

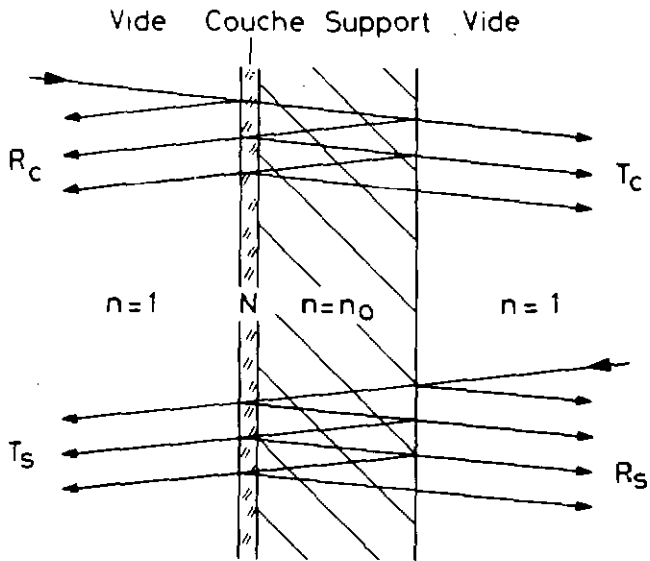


Fig. 9 : Couche évaporée sur une plaque en Suprasil .

Comme indiqué dans la fig. 9 nous devons d'abord tenir compte des réflexions multiples sur les deux faces du support qui est une plaque en Suprasil de 0,5 mm d'épaisseur. La dépendance en longueur d'onde de l'indice de réfraction n_0 et de la transmission T_0 est donnée dans la fig. 10 a,b [23]. T_0 et n_0 sont, en première approximation, indépendants de la température.

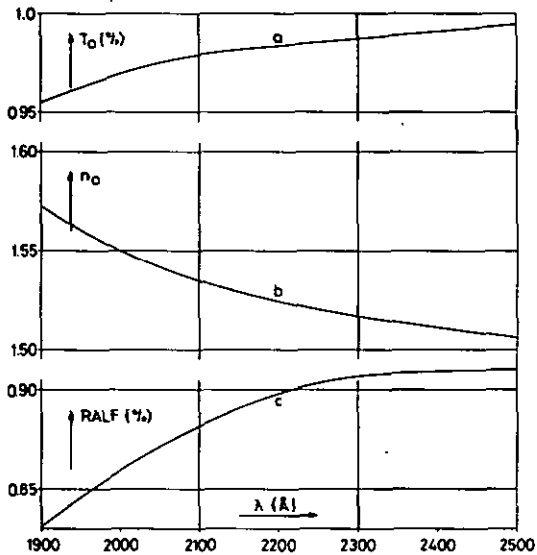


Fig. 10 : Transmission (a) et indice de réfraction (b) de Suprasil. c : réflectivité de Alflex UV

Puisque nous connaissons la réponse de la couche (TMC, RMC et RMS) pour le premier interface, nous pouvons restreindre le calcul à celui d'un interface vide - support modifié par la présence de la couche. Le coefficient de réflexion de l'autre interface est donné par :

$$r_o = \frac{n_o - 1}{n_o + 1} \quad (14)$$

Nous avons vu ci-dessus que les calculs pour une couche mince tiennent compte des effets d'interférence. L'expérience montre, par contre, que les franges d'interférences de la lumière blanche ne sont observables que pour des différences de chemins optiques plus petites que 5λ environ.

Pour des films épais ou des plaques pour lesquelles $2nd > 5\lambda$ on peut négliger les conditions de phase $|2l|$. Cela signifie qu'on ne calcule plus avec les amplitudes complexes mais directement avec les intensités dans le cas de la plaque de Suprasil.

$$(14) \text{ devient donc : } R_o = \left(\frac{n_o - 1}{n_o + 1} \right)^2 \quad (15)$$

Nous calculons par superposition des intensités respectives :

$$T_C = \frac{TMC \cdot I_o (1 - R_o)}{1 - R_o \text{ RMS} \cdot I_o^2}$$

$$R_C = RMC + \frac{R_o \cdot I_o^2 \cdot TMC^2}{1 - R_o \text{ RMS} \cdot I_o^2} \quad (16)$$

$$R_S = R_o + \frac{I_o^2 \cdot \text{RMS} \cdot (1 - R_o)^2}{1 - R_o \text{ RMS} \cdot I_o^2}$$

1.4 Méthode expérimentale

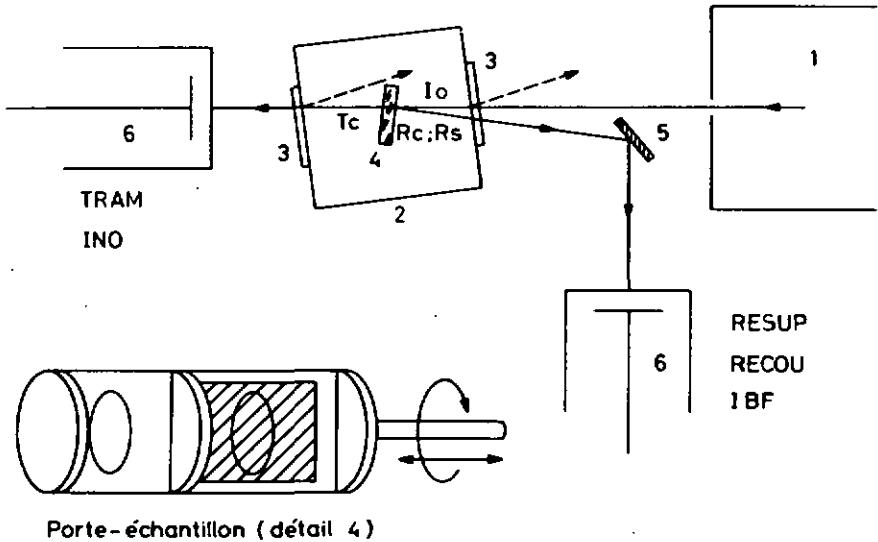


Fig. 11 : Mesure des constantes optiques

L'arrangement géométrique est présenté dans la fig. 11. Le dewar est tourné de 3° par rapport à l'axe optique du monochromateur pour éviter que la réflexion sur ses fenêtres n'influence les mesures. La couche est aussi tournée de 3° mais dans le sens opposé de sorte que la lumière réfléchie tombe sur le miroir Alflex UV et est recueillie par le photomultiplicateur.

La réflectivité du miroir (RALF) est indiquée dans la fig. 10. La couche de CsI évaporée sur un support en Suprasil est montée sur un cylindre en cuivre qui glisse dans un bloc de cuivre à l'intérieur du dewar. Ainsi un bon contact thermique est assuré. Ce montage permet de tourner la couche de 180° pour faire tomber la lumière du côté Suprasil dans un cas, du côté couche dans l'autre. En outre, on peut translater ce cylindre au moyen d'une tige en teflon commandée de l'extérieur du dewar. Dans une première position le faisceau de lumière traverse la couche, ce qui permet de déterminer sa transmission et sa réflexion. Dans une deuxième position, on peut mesurer à la fois l'intensité de la lumière incidente et celle de la lumière diffusée et réfléchie sur les parties métalliques du dewar, ce qui donne lieu à un bruit de fond (IBF) variant avec la longueur d'onde.

Avec les notations indiquées dans la fig. 11 nous trouvons :

$$\begin{aligned} \text{TRAM} &= \text{INO} \cdot T_C \\ \text{RECOU} &= \text{INO} \cdot \text{RALF} \cdot R_C + \text{IBF} \\ \text{RESUP} &= \text{INO} \cdot \text{RALF} \cdot R_S + \text{IBF} \end{aligned} \quad (17)$$

L'analyse des différentes mesures au moyen de (16) donne :

$$\begin{aligned} \text{RMS} &= \frac{\frac{\text{RESUP} - \text{IBF}}{\text{INO} \cdot \text{RALF}} - R_0}{T_0^2 + R_0^2 \left(\frac{\text{RESUP} - \text{IBF}}{\text{INO} \cdot \text{RALF}} - 2 \right)} \\ \text{TMC} &= \frac{\text{TRAM} \cdot (1 - T_0^2 R_0)}{\text{INO} \cdot T_0 (1 - R_0)} \\ \text{RMC} &= \frac{\text{RECOU} - \text{IBF}}{\text{INO} \cdot \text{RALF}} - \frac{\text{TMC}^2 R_0 T_0^2}{1 - \text{RMS} \cdot R_0 T_0^2} \end{aligned} \quad (18)$$

Les résultats (18) doivent être égaux aux résultats des calculs (12). Nous devons donc résoudre un système de trois équations par longueur d'onde (λ_i), soit

$$\begin{aligned} \text{TMC}(\lambda_i) &= \text{TCC}(n(\lambda_i), k(\lambda_i), a) \\ \text{RMC}(\lambda_i) &= \text{RCC}(n(\lambda_i), k(\lambda_i), a) \\ \text{RMS}(\lambda_i) &= \text{RCS}(n(\lambda_i), k(\lambda_i), a) \end{aligned} \quad (19)$$

Il ne nous était pas possible de mesurer l'épaisseur a de la couche avec une précision suffisante parce que les interférences pour les faibles épaisseurs choisies ($a < 400 \text{ \AA}$) se trouvent dans l'ultra-violet, donc dans le domaine où nous ne connaissons pas l'indice de réfraction n et où l'absorption n'est pas négligeable.

1.5 Détermination de n , k et a

Il est évident que l'on ne peut résoudre le système d'équations (19) analytiquement étant donné la complexité des équations (12). Nous ne pouvons envisager qu'une solution numérique de ce système. Les grandeurs $n(\lambda_i)$ et $k(\lambda_i)$ sont indépendantes, alors que le paramètre a est le même pour toutes les longueurs d'onde λ_i .

L'expérience nous fournit pour une couche et une température données la variation de RESUP, RECOU, TRAM, INO et IBF en fonction de λ . Partant de ces grandeurs mesurées nous déterminons les valeurs de $\text{RMC}(\lambda_i)$, $\text{RMS}(\lambda_i)$ et $\text{TMC}(\lambda_i)$ au moyen de (18).

Pour arriver à la solution numérique nous avons minimalisé la fonction caractérisée par la somme (S) des écarts relatifs entre les valeurs mesurées et calculées pour un ensemble de λ_i déterminé. Dans notre cas nous avons choisi 14 valeurs de λ_i échelonnées sur le domaine de longueur d'onde exploré.

$$S = \sum_{i=1}^{14} \left[\left(\frac{\text{RMS}(\lambda_i) - \text{RCS}(\lambda_i)}{\text{RMS}(\lambda_i)} \right)^2 + \left(\frac{\text{RMC}(\lambda_i) - \text{RCC}(\lambda_i)}{\text{RMC}(\lambda_i)} \right)^2 + \left(\frac{\text{TMC}(\lambda_i) - \text{TCC}(\lambda_i)}{\text{TMC}(\lambda_i)} \right)^2 \right] \quad (20)$$

La minimalisation de la somme (20) se fait à l'aide du programme MINDEF réalisé par J. Beiner (Institut de Physique, Université de Neuchâtel, département de physique théorique). Ce programme cherche le minimum de S en partant de valeurs initiales $n_0(\lambda_i)$, $k_0(\lambda_i)$ et a_0 en variant l'ensemble des paramètres pas à pas.

Nous avons constaté que la mesure de couches d'épaisseur inférieure à 500 Å ne donnait pas des résultats satisfaisants. Ceci est dû au fait que de telles couches ne sont pas très homogènes. C'est pour cette raison que nous avons analysé une couche plus épaisse.

La fig. 12 montre deux exemples de variation de n et k en fonction de la longueur d'onde λ pour 300°K (a) et 77°K (b).

Remarquons que l'écart relatif pour chaque longueur d'onde λ_i est inférieur à 8 % en moyenne. Donc :

$$\frac{\text{RMS}(\lambda_i) - \text{RCS}(\lambda_i)}{\text{RMS}(\lambda_i)} \leq 0,08 \quad \text{et de même pour } \text{RMC}(\lambda_i) \text{ et } \text{TMC}(\lambda_i)$$

Les erreurs expérimentales sur les intensités mesurées (TRAM, RESUP, RECOU, INO, IBF) sont estimées à ± 3 % environ. Le bon ajustement obtenu entre les valeurs mesurées et calculées peut être considéré comme entièrement satisfaisant.

L'épaisseur de la couche a été déterminée comme étant :

$$a = 725 \pm 10 \text{ \AA.}$$

Malgré le bon ajustement obtenu, le résultat de la minimalisation ne nous permet pas d'estimer la fiabilité des valeurs pour $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ déterminées.

Si nous comparons les spectres d'absorption, de réflexion et d'excitation d'une couche mince (voir fig. 13) nous pouvons constater que le spectre d'excitation peut être approximé par la convolution des spectres d'absorption et de réflexion. Dans le chapitre suivant, nous essayons de calculer le spectre d'excitation d'une couche mince de CsI à partir des constantes optiques et de comparer ce spectre avec le spectre d'excitation mesuré.

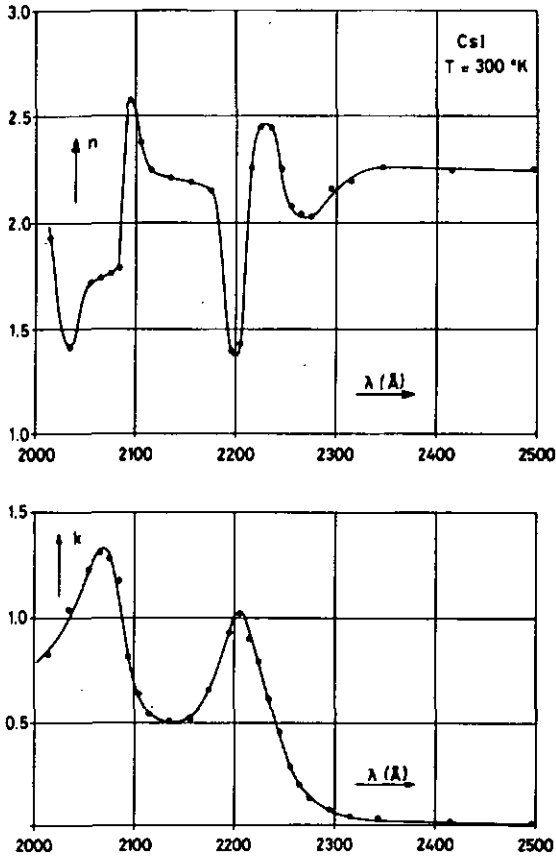


Fig. 12 a : Les constantes optiques n et k de CsI
dans le domaine excitonique
Epaisseur de la couche analysée :
 $a = 725 \text{ \AA}$ $T = 300^\circ\text{K}$

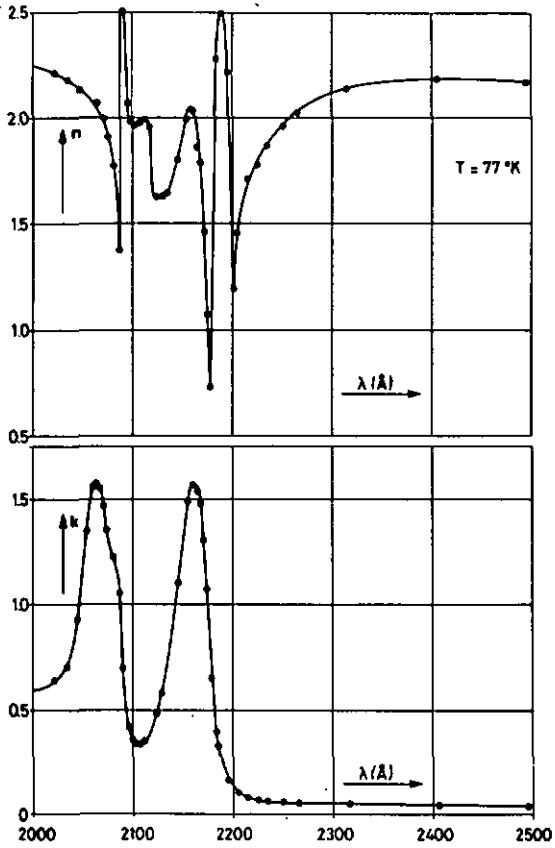


Fig. 12 b : Les constantes optiques n et k de CsI
dans le domaine excitonique

Epaisseur de la couche analysée :

$$a = 725 \text{\AA} \quad T = 77^\circ \text{K}$$

La comparaison d'un spectre de réflexion d'un monocristal mesuré avec le spectre calculé à partir de $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ nous permettra une estimation grossière de la fiabilité des constantes optiques déterminées.

Nous allons montrer que sur cette base il est possible de reproduire de façon adéquate la structure du spectre d'excitation excitonique d'un cristal de CsI.

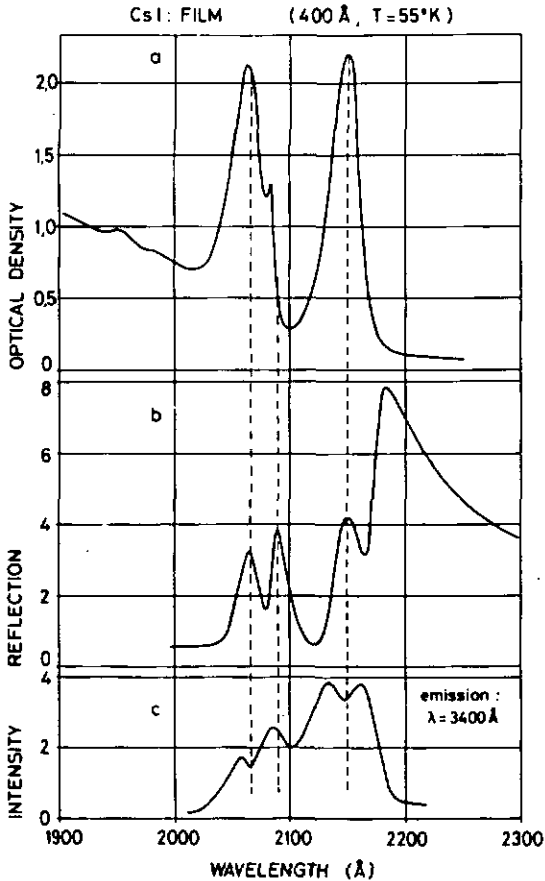


Fig. 13 : Spectres d'absorption, de réflexion et d'excitation d'une couche mince de CsI

2. Calcul de spectres d'excitation au moyen de n et k

2.1 Spectre d'excitation d'une couche de CsI

Dans la partie III.3.2 nous relèverons que l'absorption dans le domaine excitonique donne lieu à une émission à 2900 Å et 3380 Å à LHeT et LNT respectivement. Le spectre d'excitation représente donc l'intensité de la lumière émise par la couche en fonction de la longueur d'onde de la lumière excitatrice.

Les équations (16) nous montrent immédiatement que le spectre d'excitation est différent suivant la direction d'incidence de la lumière sur la couche. (Pour le calcul et pour la mesure nous avons choisi une incidence du côté couche.) Par superposition des intensités réfléchies et transmises nous obtenons pour l'intensité de la lumière absorbée dans la couche (voir fig. 9)

$$E_c = \frac{1 - RCC - TCC + R_0 T_0^2 (TCC + RCS \cdot RCC - TCC^2 - RCS)}{1 - RCS \cdot R_0 T_0^2} \quad (21)$$

Dans la fig. 14 nous avons comparé le spectre d'excitation mesuré à l'aide d'un filtre approprié (E_m) et le spectre calculé suivant (21) en utilisant les équations (12) et (15) et $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ pour la température de 77°K.

La correspondance est satisfaisante : l'importance relative des pics ainsi que leur position spectrale sont bien approximées par les constantes optiques trouvées. Seules aux faibles longueurs d'onde les deux courbes présentent une déviation marquée. Ceci est dû au fait que les spectres d'absorption et de réflexion mesurés s'étendent dans le domaine des excitons d'ordre supérieur, qui sont situés entre les excitons ($n=1$) et les transitions interbandes. Pour ces excitons nous n'avons pu mettre en évidence une émission correspondant à la désexcitation, ce qui est explicable par la grande probabilité de transition non radiative dans l'état fondamental.

Nous pouvons donc établir un rapport ρ entre les deux spectres indiqués. Ce rapport représentera une sorte de rendement pour la conversion de photons absorbés en photons émis dans le domaine exploré.

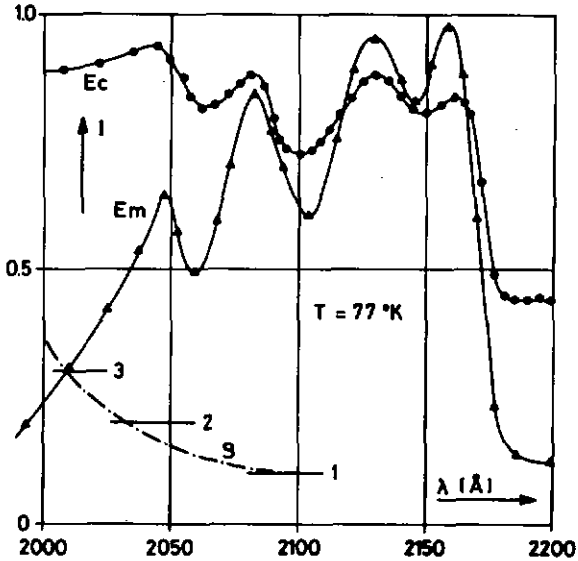


Fig. 14 : Spectre d'excitation de l'émission excitonique mesuré et calculé pour une couche mince de CsI

2.2 Spectre de réflexion et d'excitation d'un cristal de CsI

Nous sommes maintenant en mesure de calculer le spectre de réflexion d'un cristal de CsI pour une incidence normale à l'aide des formules (5) et (8). En raison de la forte absorption à travers l'échantillon épais nous pouvons négliger les réflexions multiples.

Nous obtenons donc :

$$r = \frac{n+ik-1}{n+ik+1} \quad (22)$$

et avec (8)

$$R = r.r^* = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (23)$$

Avec les constantes optiques n et k mesurées à 77°K (voir fig. 12b), nous avons calculé le spectre de réflexion donné dans la fig. 15. Nous le comparons dans la même figure avec le spectre de réflexion mesuré.

La bonne correspondance entre les deux spectres de la fig. 15 nous assure de la fiabilité des grandeurs $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ obtenues. L'écart entre $R(\text{calc})$ et $R(\text{mes})$ est donné par

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 = \frac{n^2 k^2}{R^2} \left[\left(\frac{\partial R}{\partial n}\right)^2 \left(\frac{\Delta n}{n}\right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial k}\right)^2 \left(\frac{\Delta k}{k}\right)^2 \right] \quad (24)$$

Nous trouvons avec (24) que l'erreur relative de n et k est approximativement donnée par

$$\frac{\Delta n}{n} \ll 0.15 \qquad \frac{\Delta k}{k} \ll 0.10$$

Nous calculons maintenant le spectre d'excitation d'un cristal épais utilisant l'équation (23) :

$$E = \frac{(1-R)(1-T)}{(1-RT)} \cdot \mathcal{G} \quad (25)$$

\mathcal{G} est le rapport déterminé sous III.2.a et d'après la fig. 14.

La transmission dans le domaine excitonique d'un cristal épais est égale à zéro, donc $T = 0$. Dans la région des grandes longueurs d'onde nous devons apporter à (25) un facteur de correction \mathcal{G}' . Il tient compte du fait que l'absorption importante due aux excitons localisés ne contribue pas à l'émission excitonique. Bien que $T = 0$ dans ce domaine, l'intensité de la luminescence excitonique est nulle.

Il reste donc encore à tenir compte d'une diffusion (D) de la lumière excitatrice à la surface du cristal. En fait, cette surface est fortement perturbée et inhomogène (traitement de polissage). Nous pouvons admettre que la variation de D en fonction de λ est faible.

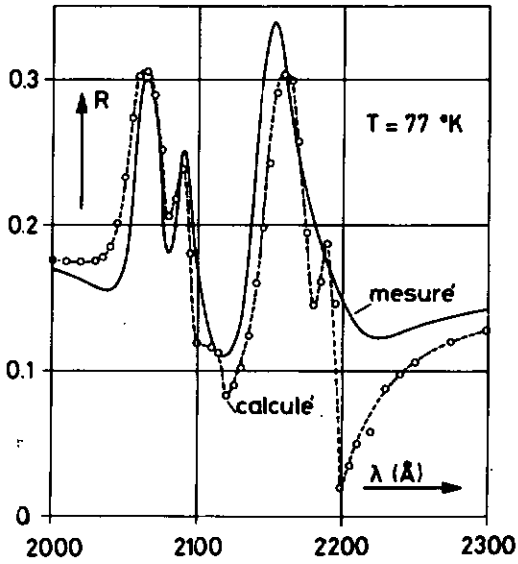


Fig. 15 : Spectre de réflexion d'un monocrystal de CsI

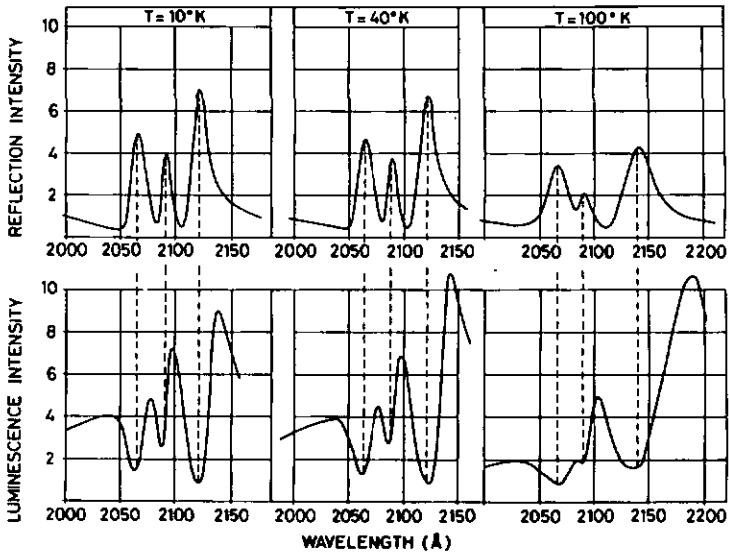


Fig. 16 : Spectres de réflexion et d'excitation d'un monocrystal de CsI

Nous trouvons ainsi pour l'intensité de la lumière excitée :

$$E = ((1-D) - R) \cdot \mathcal{G} \cdot \mathcal{G}' = (C(\lambda) - R(\lambda)) \cdot \mathcal{G}(\lambda) \cdot \mathcal{G}'(\lambda) \quad (26)$$

La comparaison qualitative des spectres de réflexion et d'excitation présentés dans la figure 16 indique un comportement complémentaire qui est bien conforme à (26). Une analyse quantitative ne peut pas être entreprise vu que C et $\mathcal{G}'(\lambda)$ ne sont pas connus.

La conclusion qui découle de ces résultats nous permet de renoncer à l'hypothèse d'une couche morte en surface, proposée antérieurement [9] pour l'explication du spectre d'excitation.

Il est important de remarquer que le spectre d'excitation de l'émission excitonique est indépendant de la longueur d'onde d'émission. Ceci a été vérifié pour les deux émissions excitoniques trouvées (2900 Å et 3380 Å, voir III.3.2).

3. Caractéristiques de l'exciton auto-piégé

3.1 Spectres d'absorption de couches minces de CsI

Les spectres d'absorption de couches minces de CsI ne présentent pas de phénomènes nouveaux. Ils ont déjà été mesurés par Fischer et Hilsch [24] et nous avons refait leurs mesures pour deux raisons précises : d'abord cette mesure nous a permis de tester le fonctionnement de notre spectromètre d'absorption dans le domaine UV; ensuite, cette mesure était importante pour l'étude du comportement de l'exciton localisé dont les bandes d'absorption apparaissent dans le flanc aux grandes longueurs d'onde de la bande excitonique. Cette discussion est reprise dans la partie consacrée à l'interprétation de l'exciton localisé.

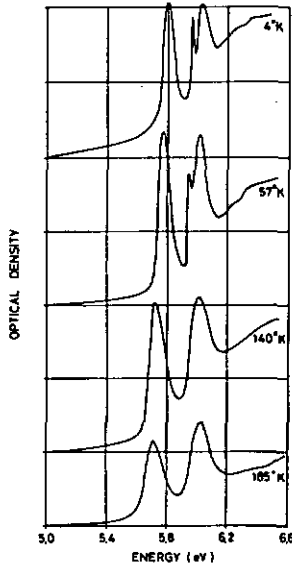


Fig. 17 : Spectres d'absorption d'une couche de CsI

Nous montrons dans la fig. 17 le spectre d'absorption d'une couche de CsI de 600 Å d'épaisseur pour plusieurs températures. La variation de la position des pics en fonction de la température est donnée dans la fig. 18. Remarquons que les pics situés à 5,92 et 6,02 eV ne se déplacent pas alors que le pic à 5,81 eV (à LHeT) varie fortement de position et se trouve à 5,63 eV à la température ambiante.

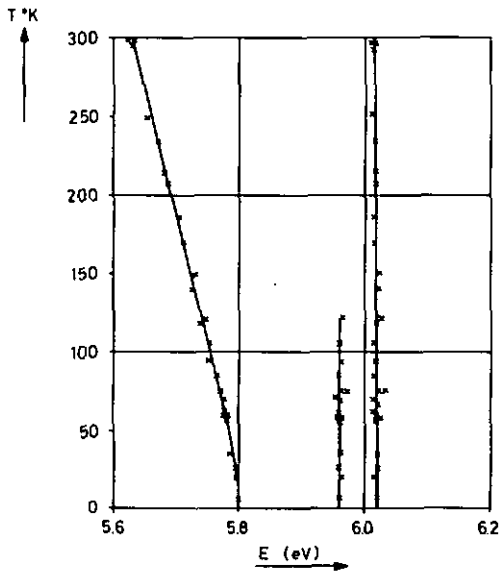


Fig. 18 : Position des pics excitoniques dans CsI en fonction de la température

Onodera [25] a effectué des calculs de schéma de bandes pour CsI utilisant une méthode de fonction de Green relativiste. Ceci est nécessaire en raison des grands numéros atomiques pour les atomes Cs et I.

Les résultats sont présentés dans la fig. 19 où nous avons également indiqué par des flèches les transitions correspondant aux pics d'absorption observés.

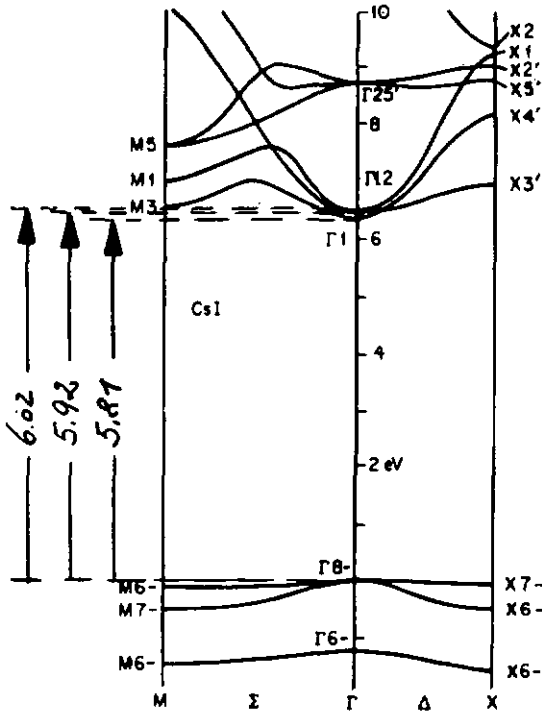


Fig. 19 : Bandes d'énergie de CsI (Onodera | 25 |)

Les calculs montrent que la bande de valence est due aux électrons 5p de l'ion I^- qui a la même configuration électronique que l'ion Cs^+ ($5s^2 5p^6$). Par suite de l'interaction spin - orbite cette bande est séparée en deux niveaux Γ_6^- et Γ_8^- , 1,25 eV au-dessus. La bande 5p de l'ion Cs^+ se trouve à 7 eV en dessous de cette bande.

La bande de conduction est composée de plusieurs niveaux électroniques de l'ion Cs^+ , soit : 6s, 6p, 5d, 4f. En raison des effets relativistes la bande 5d est très voisine de la bande 6s : pour CsI ces deux bandes sont distantes de 0,11 eV alors qu'elles sont éloignées de 1,5 eV dans KI. Dans tous les halogénures alcalins la bande s a son minimum en Γ_1^- . Le minimum de la bande d se trouve au point X pour les structures du type NaCl et en Γ_{12}^- pour les structures du type CsCl.

Avec ce schéma de bandes (voir fig. 19) nous pouvons donc associer la transition $\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_6^+ (= \Gamma_1^-)$ à l'exciton à 5,81 eV. Les pics à 5,92 eV et 6,02 eV sont dus à la transition $\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_{12}^- (= \Gamma_8^+)$, ce qui correspond à la transition 5p - 5d. Le produit des représentations donne

$$\Gamma_8^- \otimes \Gamma_6^+ \rightarrow \Gamma_{15}^-$$

et

$$\Gamma_8^- \otimes \Gamma_8^+ \rightarrow 2\Gamma_{15}^-$$

(les états excitoniques ne permettent qu'une symétrie Γ_{15}^-)
 La dégénérescence des deux transitions $\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_8^+$ est levée par l'interaction d'échange de la paire électron - trou.

Le potentiel pour l'état Γ_6^+ est plus sensible aux changements de la constante du réseau que le potentiel pour Γ_8^+ . C'est pour cette raison que le premier pic excitonique se déplace vers des énergies plus faibles si la température augmente [24].

3.2 Spectre d'émission excitonique

Par définition un "exciton" est une excitation qui se propage dans un cristal isolant (CdS, CuS, etc.). A cette propagation correspond un transport d'énergie. L'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ correspond à une transition du type décrit sous 3.1 et il en résulte une paire électron - trou liés. Différents auteurs [24], [26] ont déterminé l'énergie de cette transition comme étant

$$h\nu = E_G - \frac{E_G}{n} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (27)$$

où E_G est la largeur de la bande interdite (gap), α une constante et n le nombre quantique de l'état excité. En première approximation on peut donc comparer un exciton à l'état excité d'un atome d'hydrogène.

Pour le calcul des bandes d'absorption excitonique par la mécanique quantique on utilise deux descriptions différentes :

1. le modèle de l'exciton type Frenkel pour le cas d'une forte interaction électron - trou,
2. le modèle de l'exciton type Wannier si l'interaction électron - trou est faible. Dans ce modèle la fonction d'onde de l'exciton a une répartition spatiale très étendue.

Les deux descriptions sont compatibles avec un transport d'énergie par l'exciton libre.

Une image phénoménologique pour le transport d'énergie est le retour de l'exciton dans l'état fondamental qui se fait par l'émission d'un photon d'énergie $h\nu$ donnée par l'équation (27); ce photon est réabsorbé et ré-émis successivement jusqu'à ce que ce transport de résonance soit perturbé par l'absorption ou l'émission de phonons. Nous pouvons distinguer les cas suivants :

1. L'exciton est diasocié par l'absorption de phonons et l'électron fait une transition non radiative dans l'état fondamental |26| à partir de la bande de conduction.
2. L'interaction de l'exciton avec un défaut du réseau produit une perte d'énergie par la création de phonons, accompagnée d'une relaxation du réseau. L'exciton est alors localisé sur le défaut et peut transférer son énergie à un centre luminescent |27|.
3. Dans les cristaux ioniques on observe en plus un auto-piégeage de l'exciton : le dipôle constitué par l'électron lié au trou modifie localement les potentiels d'interaction anion - cation et favorise la relaxation du réseau autour de l'exciton |29|.

Plusieurs auteurs [28], [45] ont mis en évidence l'existence de l'exciton libre dans KI:Tl et NaI:Tl :

Une irradiation dans les bandes d'absorption excitonique à basse température produit une émission caractéristique du centre Tl. Ceci n'est explicable qu'avec une propagation de l'exciton et un transfert d'énergie. A plus haute température l'émission de l'exciton auto-piégé est observée.

Dans CsI nous ne trouvons pas d'indication pour l'existence de l'exciton libre : la relaxation du réseau se fait dans un temps très court ($\sim 10^{-12}$ s) et nous observons les bandes d'émission caractéristiques de l'exciton auto-piégé.

Wood [30] a calculé le processus de relaxation pour KI, NaI et RbI. Il trouve une très bonne correspondance entre théorie et expérience s'il suppose une relaxation axiale dans la direction (110) accompagnée d'une faible relaxation cubique (déplacement symétrique des six premiers voisins). De cette manière, on peut décrire l'exciton auto-piégé comme molécule I_2^{**} . Ce même état est également produit par la recombinaison d'un électron avec un trou auto-piégé (centre V_K) [31], [32]. Dans la fig. 20 nous présentons le schéma de courbes de configuration déterminé par Wood pour l'exciton relaxé dans KI.

Malheureusement nous ne sommes pas en mesure d'adapter ce modèle directement au cas de CsI en raison de la structure cubique simple qui n'admet pas seulement une relaxation axiale dans la direction (110) mais de plus, selon l'axe (100) qui nous semble même être la plus importante. Nous espérons pouvoir clarifier la situation par des mesures de dichroïsme des bandes associées aux trous auto-piégés que nous avons pu mettre en évidence récemment (voir III.5.1). On obtiendra des renseignements supplémentaires par la détermination de la polarisation de la lumière émise lors de la recombinaison d'un exciton auto-piégé.

Dans la figure 21 nous présentons le schéma des courbes de potentiel qui a été développé pour l'explication du comportement des temps de déclin et des rendements en fonction de la température. Pour l'analyse détaillée de ce modèle nous nous référons au travail de Saurer [8].

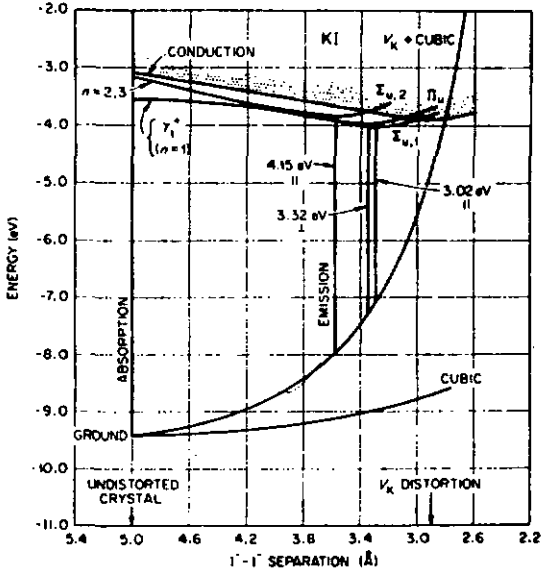


Fig. 20 : Courbes de configuration de l'exciton auto-piégé dans KI [30]

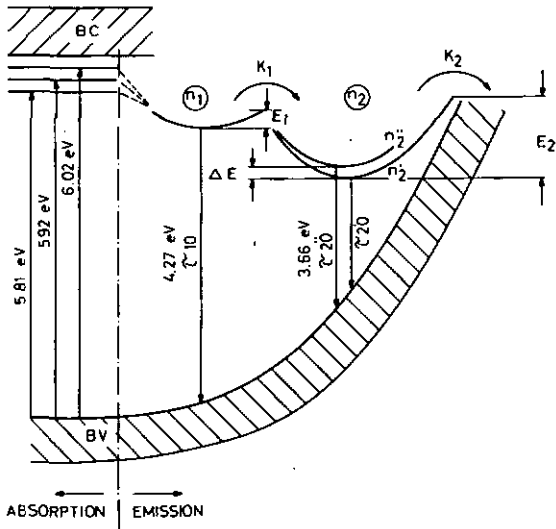


Fig. 21 : Courbes de configuration de l'exciton auto-piégé dans CsI

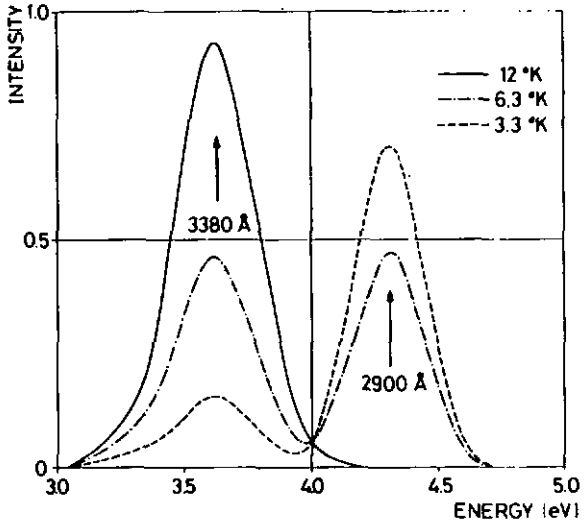


Fig. 22 : Spectre d'émission excitonique de CsI

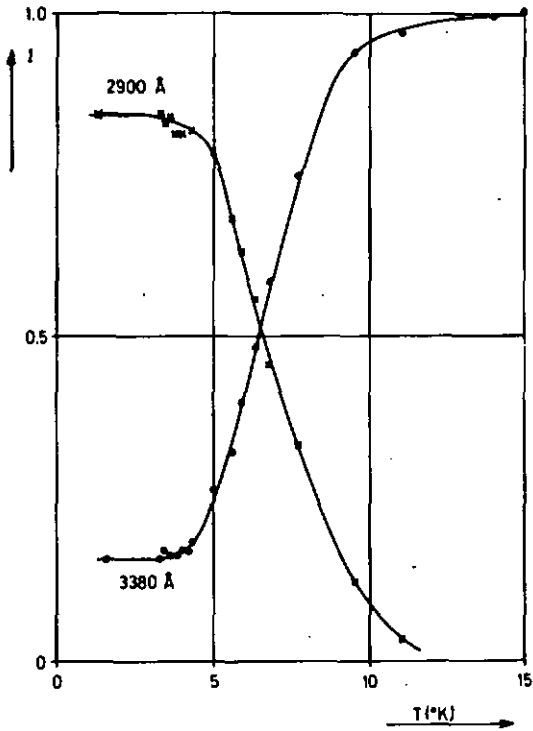


Fig. 23 : Rendement des émissions excitoniques de CsI

Dans CsI nous avons mis en évidence deux bandes d'émission excitoniques distinctes (voir fig. 22), l'une située à 2900 Å, l'autre à 3380 Å. La fig. 23 montre l'évolution de ces deux composantes aux basses températures. L'émission à 2900 Å est saturée en dessous de la température de l'hélium liquide (4,2°K). Elle diminue rapidement lorsque la température augmente et s'annule au-dessus de 15°K. Par contre, l'émission à 3380 Å est saturée à des températures plus grandes que 15°K et diminue d'importance pour des températures inférieures à 15°K. Elle atteint à 4,2°K une valeur minimale de 15 % de son intensité à la saturation. Le comportement de cette émission aux plus hautes températures est montré dans la fig. 24. La diminution rapide de l'intensité pour des températures plus grandes que 80°K s'explique par une transition non radiative dans l'état fondamental (voir fig. 21).

Nous avons pu vérifier que les deux composantes observées pour l'émission excitonique sont concurrentielles. On constate que la somme des intensités $I_{2900} + I_{3380}$ est constante entre 3,5°K et 80°K. De plus, les spectres d'excitation des deux émissions sont identiques qu'il s'agisse de couches minces ou de monocristaux. Il est aussi important de mentionner que les mesures des temps de déclin aussi bien que nos mesures de rendements pour les différents pics excitoniques à 5,81 eV, 5,92 eV et 6,00 eV ont toujours donné des résultats identiques. Nous pouvons donc conclure que l'exciton auto-piégé semble être indépendant de la caractéristique de l'état initial.

Dans la fig. 25 nous avons reporté

$$\log (I(\lambda_{\max}) / I(\lambda)) = (E(\lambda) - E(\lambda_{\max}))^2$$

en fonction de $(\Delta E)^2$ pour les deux bandes d'émission, où λ_{\max} correspondent aux positions respectives des maxima des bandes. Les droites obtenues pour les deux composantes montrent nettement que les spectres d'émission ont une allure purement gaussienne à la précision de nos mesures. Les largeurs à mi-hauteur ont les valeurs suivantes :

$$\Delta_{2900} = 0,32 \pm 0,01 \text{ eV} \quad (\text{à } 4^\circ\text{K})$$

$$\Delta_{3380} = 0,37 \pm 0,01 \text{ eV} \quad (\text{à } 15^\circ\text{K})$$

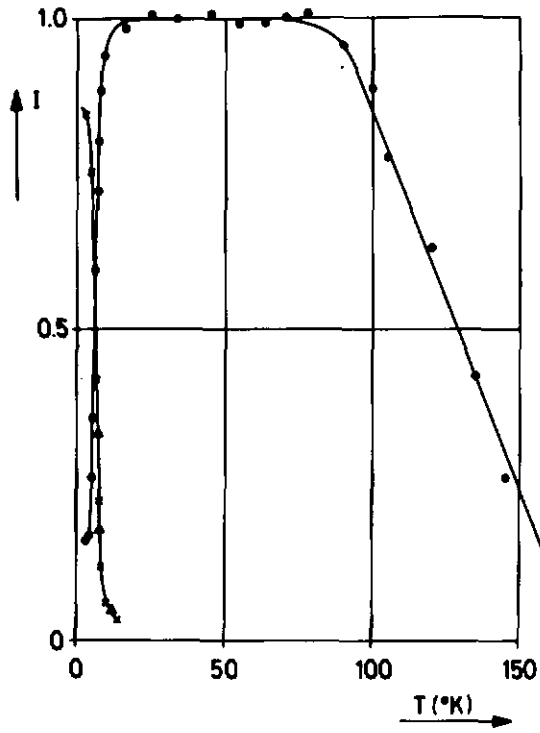


Fig. 24 : Rendement des émissions excitoniques en fonction de la température

x : émission à 2900 \AA

● : émission à 3380 \AA

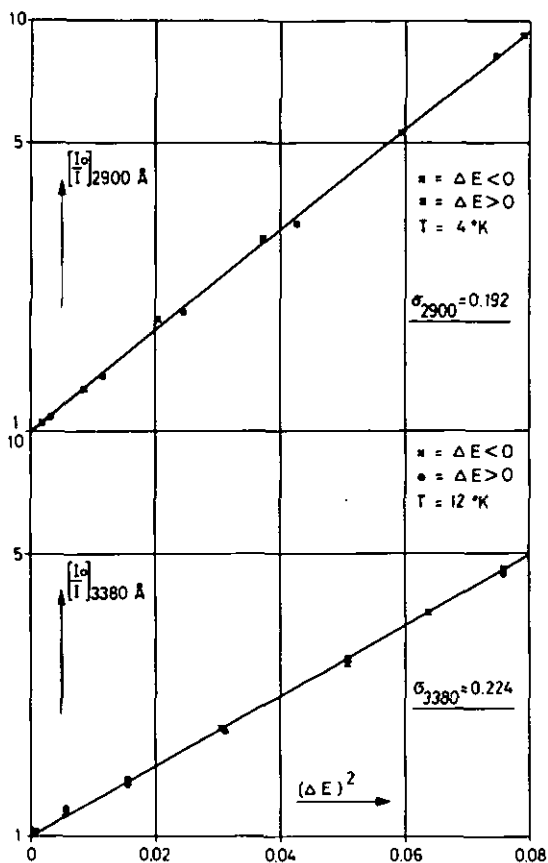


Fig. 25 : Test de l'allure gaussienne des bandes d'émission

courbe a : émission à 2900 Å

courbe b : émission à 3380 Å

Contrairement aux observations antérieures |3|, |4| nous ne trouvons donc pas un doublet pour le pic à 3380 Å et nous supposons que la composante à 3250 Å observée par |3|, |4| était due à une pollution des cristaux mesurés et qui étaient tirés de la solution aqueuse.

Partant du modèle de courbes de configuration présenté dans la fig. 21, Saurer |8| a établi les lois de déclin des deux émissions observées.

La variation de la population n_1 du niveau 1 émettant la composante à 2900 Å est donnée par :

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{n_1}{\tau_{10}} - n_1 \cdot k_1 + C \quad (28)$$

τ_{10} est le temps de déclin de la transition radiative et le facteur $k_1 = s_1 \exp(-E_1/KT)$ donne la probabilité de transfert dans l'état 2 qui émettra à 3380 Å. La constante C représente l'intensité de la lumière excitatrice. Dans le cas stationnaire nous aurons :

$$\frac{dn_1}{dt} = 0 \quad (29)$$

donc

$$n_1 = \frac{C \cdot \tau_{10}}{1 + \tau_{10} s_1 e^{-\frac{E_1}{KT}}} \quad (30)$$

L'intensité de la lumière émise par le cristal est donc $I_1 = n_1 / \tau_{10}$ et nous obtenons avec (30) posant $C = I_1(0)$

$$\frac{I_1(0)}{I_1(\tau)} - 1 = \tau_{10} s_1 e^{-\frac{E_1}{KT}} \quad (31)$$

Afin de déterminer les paramètres $\tau_{10} s_1$ et E_1 nous traçons la relation (31) sur du papier semi-logarithmique (voir fig. 26 a). Dans le tableau 1 nous comparons nos résultats avec ceux obtenus par Saurer par l'analyse du comportement du temps de déclin en fonction de la température. On constate un accord excellent entre les deux mesures.

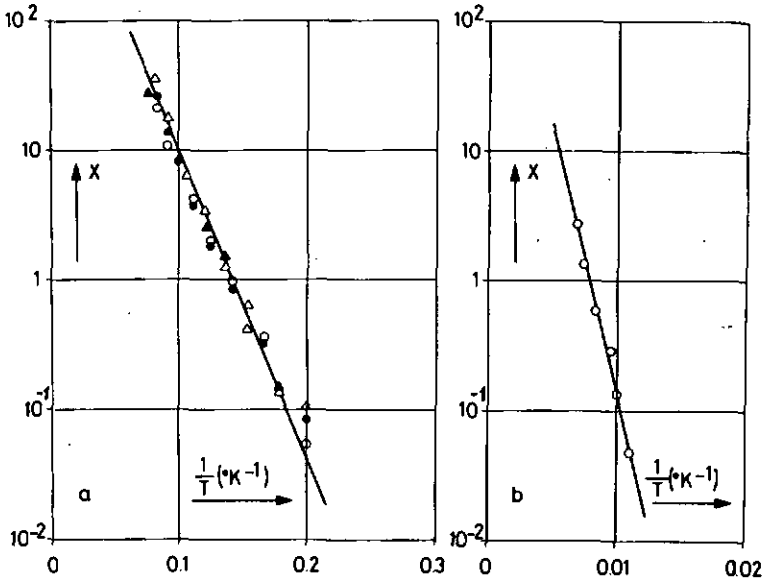


Fig. 26 : Analyse du rendement des émissions excitoniques :
 courbe a : 2900 Å (○) et 3380 Å (Δ) à basse température
 courbe b : 3380 Å à haute température

TABLEAU 1

	nos mesures	E. Saurer [8]
$\tau_{10} S_1$	$(6 \pm 3) 10^3$	$(5 \pm 2) 10^3$
E_1	$(5,5 \pm 1) 10^{-3}$ eV	$(5,4 \pm 1) 10^{-3}$ eV
τ_{10}	---	100 ± 5 ns
Δ_{2900}	$0,32 \pm 0,01$ eV	---

Pour l'analyse du temps de déclin de la composante à 3380 Å E. Saurer était obligé d'admettre l'existence de deux niveaux voisins en équilibre thermique. En effet, la symétrie cubique Γ_{15} de l'exciton "libre" est transformée par la relaxation en une symétrie tétragonale :

$$\Gamma_{15} \longrightarrow \Gamma_1 + 2\Gamma_4 \quad . \quad \text{L'état } \Gamma_4 \text{ a une dégénérescence de deux.}$$

Le temps de déclin du premier niveau (Γ_1) est de 65 μ s, celui du second niveau de 600 ns. Les populations de ces deux niveaux se trouvant en équilibre de Boltzmann, on obtient pour la seule bande d'émission observée un temps de déclin unique. La dépendance de la température est déterminée par :

$$\tau_{20} = \frac{(1 + A e^{-\frac{AE}{KT}}) \cdot \tau'_{20} \cdot \tau''_{20}}{\tau'_{20} + \tau''_{20} \cdot A \cdot e^{-\frac{AE}{KT}}} \quad (32)$$

τ'_{20} et τ''_{20} sont les temps de déclin des niveaux n_2' et n_2'' (voir fig. 21) respectivement, A le rapport de leur dégénérescence et $e^{-\frac{AE}{KT}}$ est le facteur de Boltzmann établissant l'équilibre entre ces deux niveaux.

Pour la variation de la population $n_2 = n_2' + n_2''$ du niveau 2 nous obtenons donc :

$$\frac{dn_2}{dt} = -\frac{n_2}{\tau_{20}} - n_2 k_2 + n_1 k_1 \quad (33)$$

Dans cette équation le facteur $k_2 = S_2 e^{-\frac{AE}{KT}}$ donne la probabilité de transition non radiative de l'exciton auto-piégé dans l'état fondamental. En régime stationnaire nous avons de nouveau $\frac{dn_2}{dt} = 0$ et $I_2 = \frac{n_2}{\tau_{20}}$ donc :

$$I_2 = C \frac{\tau_{10} s_1 e^{-\frac{E_1}{KT}}}{(1 + \tau_{10} s_1 e^{-\frac{E_1}{KT}}) (1 + \tau_{20} s_2 e^{-\frac{E_2}{KT}})} \quad (34)$$

Puisque $E_2 \gg E_1$ et $\tau_{20} S_2 e^{-\frac{E_2}{KT}} \ll 1$ pour $T < 70^\circ K$ le comportement à basse température sera décrit par :

$$I_2(T) = I_1(0) \frac{\tau_{10} s_1 e^{-\frac{E_1}{KT}}}{1 + \tau_{10} s_1 e^{-\frac{E_1}{KT}}} \quad (35)$$

Pour $T = 25^\circ\text{K}$: $\tau_{10} s_1 e^{-E/KT} \gg 1$ et on obtient : $C = I(25)$. Ceci est en accord avec $I_1(T) + I_2(T) = C$ et $I_1(25) \approx 0$.

L'équation (34) prédit que $I_2(0) = 0$ ce qui n'est pas vérifié par l'expérience. Nous trouvons une intensité résiduelle $I_2(0) = 0,15 \cdot I_2(25)$. Nous n'avons pas pu mettre en évidence de composantes supplémentaires autres qu'à 25°K ; nous devons donc supposer que cette émission résiduelle est due à une perturbation de l'exciton auto-piégé. L'intensité $I_2(0)$ peut varier entre 10 % et 25 % de $I_2(25)$ pour différents cristaux sans que se manifeste une influence systématique précise. Remarquons que Saurer a mis en évidence une composante rapide apparaissant à basse température dont l'intensité reste constante entre 4 et 15°K . Son temps de déclin est de l'ordre de 600 ns mais son étude dans le domaine restreint de température où elle apparaît n'est pas possible. Nous admettons que cette émission est un effet additif et non concurrentiel au phénomène décrit et nous la déduisons de l'intensité globale. C'est pourquoi il convient de reporter en échelle logarithmique l'expression (36) en fonction de l'inverse de la température (voir fig. 26 a)

$$\frac{I_2(T) - I_2(0)}{I_2(25) - I_2(T)} = \tau_{10} s_1 e^{-\frac{E_1}{KT}} \quad (36)$$

On remarquera la superposition des points \circ (2900 \AA) et Δ (3380 \AA) dans la fig. 26 a, ce qui confirme le parallélisme des deux émissions.

Pour obtenir le comportement à haute température ($T > 70^\circ\text{K}$) nous utilisons le fait que $E_1 \approx \Delta E < E_2$. Nous trouvons donc $\tau_{10} s_1 e^{-E_1/KT} \gg 1$.

τ_{20} est approximativement constant dans le domaine intéressant et ne varie que de 5 % entre 70°K et 700°K .

$$I_2(T > 70^\circ\text{K}) = I_1(0) \frac{1}{1 + \tau_{20} s_2 e^{-\frac{E_2}{KT}}} \quad (37)$$

La fonction

$$\frac{I_1(0)}{I_1(T)} - 1 = \tau_{20} s_2 e^{-\frac{E_2}{KT}} \quad (38)$$

est donnée en échelle logarithmique en fonction de $\frac{1}{T}$ dans la fig. 26 b.

Le tableau 2 présente la comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par E. Saurer pour l'émission à 3380 Å.

TABLEAU 2

	nos mesures	E. Saurer [8]
A	---	2,4
ΔE	---	$2 \cdot 10^{-3}$ eV
τ_{20}'	---	65 μs
τ_{20}''	---	0,6 μs
$\tau_{20} S_2$	$(2 \pm 1) 10^3$	---
E_2	$(8 \pm 3) 10^{-2}$ eV	$(11 \pm 2) 10^{-2}$ eV
$\tau_{10} S_1$	$(6 \pm 3) 10^3$	$(5 \pm 2) 10^3$
E_1	$(5,5 \pm 1) 10^{-3}$ eV	$(5,4 \pm 1) 10^{-3}$ eV
$\Delta_{3380} (15^\circ K)$	$0,37 \pm 0,01$ eV	---

L'analyse des rendements ne donne pas accès aux paramètres τ_{20}' , τ_{20}'' , A et ΔE . Nous avons déjà mentionné que τ_{20} est constant dans le domaine de températures exploité.

L'étude du rendement de l'émission à 3380 Å présente des difficultés considérables : les rendements ont été déterminés à partir des spectres d'émission. Vu l'angle solide défavorable pour la détection par un monochromateur les intensités enregistrées sont très faibles. Une analyse de la luminescence par filtres large bande ou interférentiels n'est pas possible, parce que les premiers ne permettent pas la séparation de deux émissions différentes et que les seconds ont une largeur de bande fixe incompatible avec la largeur à mi-hauteur variable avec la température de la bande d'émission. Une difficulté supplémentaire provient de la variation du spectre d'excitation des excitons avec la température.

4. Caractéristiques de l'exciton localisé

4.1 Spectres d'absorption et d'excitation UV de couches épaisses et de monocristaux de différents dotages

M.A. Aegerter [9] a montré que les spectres d'excitation et d'émission de la composante dite chaude étaient indépendants de la nature chimique du cation divalent introduit dans le cristal. En plus, il a constaté que l'intensité de l'émission observée augmente avec la concentration du dotage.

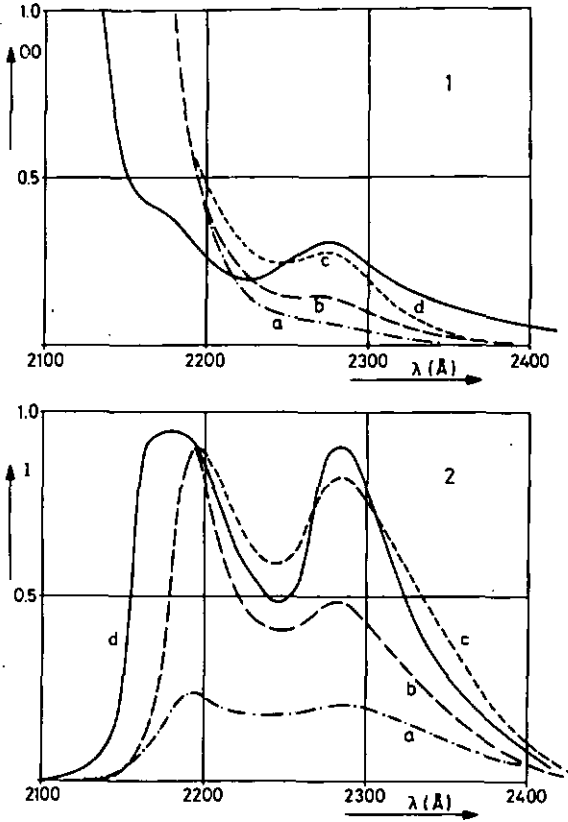


Fig. 27 : Couches épaisses de CsI : Spectres d'absorption (1) et d'excitation (2)

Nous avons essayé de compléter ces résultats en effectuant des mesures d'absorption. Afin de limiter l'influence du flanc aux faibles énergies de la bande excitonique à 5,81 eV (4°K), nous avons examiné des couches épaisses de 10μ environ.

La fig. 27 montre les courbes d'absorption obtenues ainsi que les spectres d'excitation correspondants pour plusieurs dotages différents. Les courbes a, b et c sont prises à 77°K et la courbe d à LHeT. Nous constatons que, indépendamment du cation divalent (a : Sr^{++} (20 ppm), b : Mn^{++} (50 ppm), c et d : Ca^{++} (200 ppm)) introduit, on trouve un pic à 2280 Å en absorption et en excitation. Le dotage en Ba^{++} étale ce pic et le décale vers des énergies plus faibles (voir plus loin). Signalons que le spectre d'émission mesuré à 77°K pour les dotages indiqués et excité à 2280 Å est caractérisé par une seule composante à 4120 Å pour Sr^{++} , Ca^{++} et Mn^{++} alors que l'émission avec dotage en Ba^{++} est située vers 4600 Å.

Le deuxième pic dans le spectre d'excitation situé à 2200 Å est dû à la bande d'absorption à 2180 Å qui n'apparaît nettement qu'à LHeT (fig. 27 d). Il ne nous était pas possible de l'étudier convenablement parce qu'elle est toujours en partie recouverte par la première bande excitonique et disparaît finalement en raison du déplacement de cette bande avec la température : l'absorption excitonique a lieu dans les premières 300 couches d'atomes et une excitation dans ce domaine de longueur d'onde des centres répartis uniformément dans tout le volume est plus fortement réduite. Cela nous permet d'expliquer la chute plus rapide du côté des faibles longueurs d'onde du pic d'excitation à 2180 Å et son allure dissymétrique.

Les mesures du spectre d'absorption effectuées sur des monocristaux dotés donnent les mêmes résultats que ceux décrits ci-dessus. Dans la fig. 28 a nous présentons le spectre d'absorption d'un cristal de CsI doté de 500 ppm de Ca^{++} et mesuré à $4,2^{\circ}\text{K}$. On constate l'existence du pic à 2180 Å par une épaulement sur le flanc du pic excitonique et un deuxième pic d'absorption bien résolu à 2280 Å. Cette bande ne se déplace pas avec la température et le flanc du premier pic excitonique la recouvre à partir de 160°K environ. D'autres dotages produisaient des spectres identiques à l'exception du Ba^{++} .

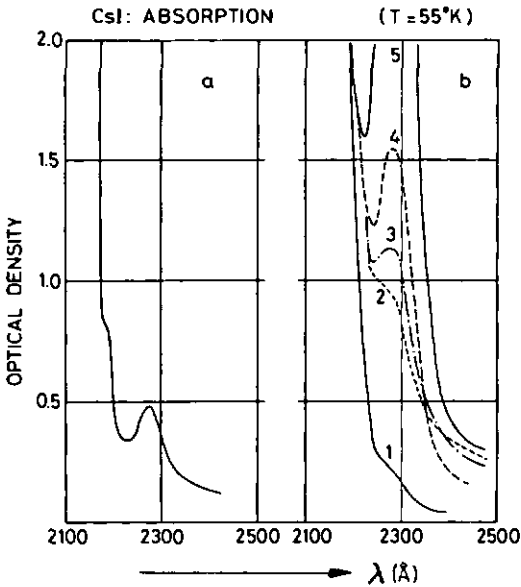


Fig. 28 : Spectres d'absorption d'un monocristal de CsI:Ca⁺⁺

Nous avons trouvé que l'importance de la bande à 2280 Å augmente considérablement après un traitement thermique, effet qui a déjà été signalé par Masunaga et al. [33]. Dans la fig. 28 b nous présentons quelques exemples :

- courbe 1 : absorption d'un cristal purifié
- courbe 2 : cristal fortement doté, mesuré quelques mois après son tirage
- courbe 3 : le même cristal chauffé à 500°C et refroidi lentement jusqu'à la température ambiante (durée du refroidissement : 8 heures)
- courbe 4 : le même cristal chauffé à 500°C et refroidi à RT en 3 s
- courbe 5 : le même cristal chauffé à 500°C, maintenu à cette température pendant 5 heures et refroidi à RT en 150 heures.

Il ne nous a pas été possible de diminuer l'importance de ce pic par un traitement thermique bien qu'une atténuation apparaisse après quelques mois de stockage.

En raison de la neutralité électrique et de la stoechiométrie du réseau les cations divalents sont associées à des lacunes cationiques. Des mesures EPR [34] ont montré qu'environ 90 % des impuretés forment des agrégats. Il nous semble raisonnable d'expliquer l'augmentation du pic à 2280 Å à la suite d'un traitement thermique par une répartition homogène des complexes cation divalent - lacune cationique.

4.2 Spectre d'émission de l'exciton localisé

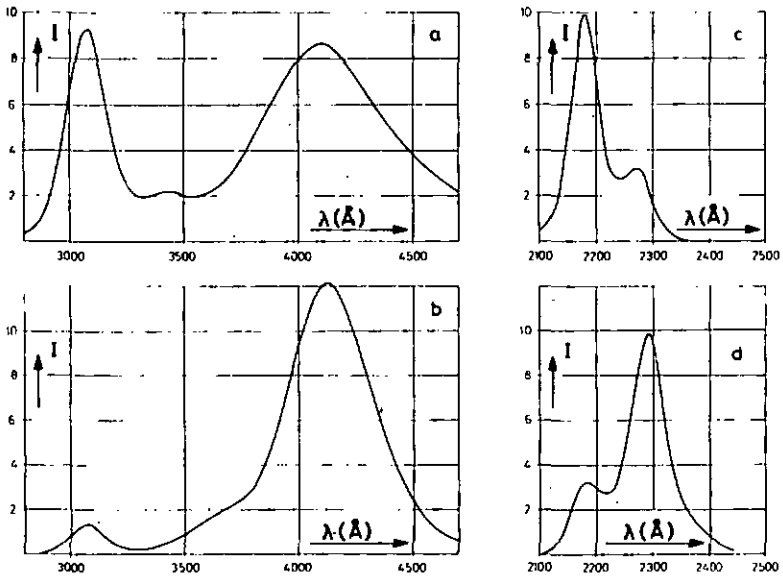


Fig. 29 : CsI:Ca⁺⁺ (4°K) (échelles arbitraires)
Spectre d'émission : a) excitation à 2180 Å
b) excitation à 2280 Å
Spectre d'excitation c) de l'émission à 3080 Å
d) de l'émission à 4120 Å

Dans la fig. 29 nous montrons les spectres d'émission obtenus par excitation sélective dans les bandes à 2180 Å et 2280 Å d'un cristal de CsI doté de 500 ppm de Ca^{++} . Les spectres étaient pris à 4°K. On met en évidence deux bandes d'émission situées à 3080 Å et 4120 Å dans les deux cas. Nous indiquons dans la même figure les spectres d'excitation correspondants. Bien que la position de la bande la plus importante soit la même (4120 Å) nous signalons une différence importante : la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission excitée à 2180 Å est de 0,61 eV alors que sa largeur pour l'excitation à 2280 Å est de 0,40 eV. Nous verrons dans la partie 4.3 qu'on peut expliquer ces bandes par des excitons localisés sur un complexe cation divalent - lacune cationique.

Les trois émissions décrites ont été détectées dans les cristaux de CsI dotés de Ca^{++} , Mn^{++} et Mg^{++} . Nous avons constaté un effet analogue pour un dotage avec Tl, dû probablement à l'état Tl^{++} . Comme nous l'avons déjà mentionné, un dotage en Ba^{++} conduit à une émission à 4600 Å qui est excitée dans une large bande s'étendant de 2250 Å à 2700 Å. L'ion Ba^{++} est le seul des ions divalents à avoir un rayon comparable à celui de l'ion Cs^+ , ce qui entraîne des potentiels de répulsion plus importants que dans les autres cas. Par la suite nous exclurons de nos considérations le cas du dotage en Ba^{++} .

Pour des raisons déjà précisées nous ne pouvons pas étudier la composante à 2180 Å en fonction de la température et nous allons nous concentrer, par la suite, sur l'étude de la bande d'émission à 4120 Å produite par l'excitation à 2280 Å (0,40 eV de largeur). C'est d'ailleurs cette même bande d'émission qu'on excite par irradiation β et qu'on retrouve lors de la thermoluminescence (voir partie III.5).

La figure 30 montre la variation de l'intensité des bandes d'émission à 3080 Å et 4120 Å, avec excitation à 2280 Å, en fonction de la température. On notera que l'intensité ne varie pas entre 4,2 et 170°K, puis chute rapidement et n'est plus détectable au-dessus de 240°K. Cette diminution brusque est produite par le recouvrement de la bande d'excitation à 2280 Å par le flanc de la première bande excitonique qui se déplace avec la température.

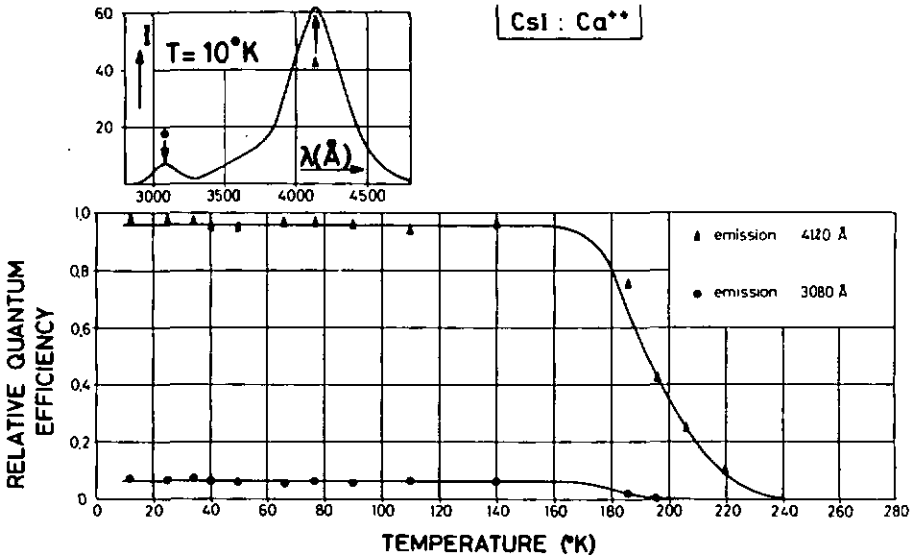


Fig. 30 : Rendement des émissions de l'exciton localisé

Le rendement est diminué en plus par une transition non radiative dans l'état fondamental mis en évidence par Saurer [8]. La méthode de comptage de photoélectrons isolés permet d'analyser des signaux très faibles et nous avons pu déterminer le temps de déclin de la composante à 4120 Å jusqu'à 400°K. Les paramètres caractéristiques de la transition non radiative concurrentielle qui explique la diminution du temps de déclin à haute température ont été déterminés par Saurer :

$$E_3 = 0,4 \text{ eV} ; s_3 = 1,6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} ; \tau_0 = 5 \mu\text{s}$$

(Le comportement de τ est décrit par une formule analogue à l'équation (37))

4.3 Modèle de l'exciton localisé

Récapitulons les résultats expérimentaux obtenus par l'analyse du pic d'absorption à 2280 Å :

1. La position du pic d'absorption est indépendante de la nature chimique du cation divalent introduit. (Ca^{++} , Mn^{++} , Sr^{++})
2. Une excitation à 2280 Å donne indépendamment de l'impureté une émission à 4120 Å avec une largeur à mi-hauteur de 0,40 eV.
3. Les spectres d'excitation de cette composante sont identiques pour tous les dotages.
4. L'intensité des spectres observés augmente avec la concentration du dotage.
5. La neutralité électrique du cristal et sa stoechiométrie nécessitent la présence d'un cation divalent et d'une lacune cationique.

En raison des points 1 à 3 nous devons admettre que le centre émettant à 4120 Å est caractéristique du cristal et que l'émission est seulement catalysée par la présence du cation divalent. C'est pourquoi nous proposons, pour expliquer nos résultats, le modèle d'un exciton localisé [14], comparable au centre α et β , qui sont des excitons localisés au voisinage d'une lacune anionique et d'un centre F respectivement [15].

Le dotage d'un cristal de CsI en cations divalents offre en principe trois possibilités pour l'exciton localisé : l'exciton au voisinage d'un cation divalent isolé, d'une lacune cationique isolée ou d'un complexe cation divalent - lacune cationique. Cependant pour les températures inférieures à la température ambiante les lacunes sont toutes associées à des ions divalents et donc seule la 3e possibilité est à considérer. Le signal obtenu par des mesures EPR [12] confirme cette situation.

Le modèle utilisé a été proposé par Bassani et Inchauspé [15] pour l'explication des bandes α et β . L'exciton est considéré comme état excité du cristal dans lequel un électron de valence d'un ion halogène est transféré à un ion alcalin voisin (modèle du transfert d'électron). Pour le calcul des différences d'énergie d'excitation entre l'exciton auto-piégé et l'exciton localisé nous utiliserons un cycle de Born - Haber :

1. L'anion et le cation sont extraits du réseau. Pour cela nous devons fournir l'énergie W_- et W_+ respectivement. Ces énergies dépendent évidemment des potentiels de liaison locale qui changent avec l'entourage des ions.
2. A l'extérieur du cristal l'électron de valence de l'anion est transféré au cation et deux atomes neutres sont produits. Pour ce transfert on doit fournir la différence entre l'énergie d'ionisation I du césium et l'affinité électronique E de l'iode.
3. Les atomes neutres sont introduits dans le cristal à leurs places initiales. L'énergie Ω qu'on gagne par la réintroduction de la paire est impossible à déterminer. Par contre, on peut admettre [15] que cette énergie est indépendante de l'entourage des ions qui ont participé au transfert de l'électron.

Nous sommes confrontés avec les dix situations indiquées dans la fig. 31 : L'exciton est créé entre l'anion (1) en $(0,0,1)$ et le cation (2) ou (2') en position $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$ respectivement :

- a montre la lacune cationique (3) en $(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
- b est le cas analogue pour un cation divalent (3) en $(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
- c présente le complexe cation divalent ((3') en $(-\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$) - lacune cationique ((3) en $(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$)
- d montre l'exciton non perturbé (les transitions $1 \rightarrow 2$ et $1 \rightarrow 2'$ sont identiques)
- e présente les modèles possibles du centre α ; la lacune anionique (3) est située en $(0,0,0)$.

Pour l'énergie d'excitation d'un exciton nous trouvons donc avec le cycle de Born - Haber :

$$h\nu(n) = W_-(n) + W_+(n) + E - I + \Omega \quad (39)$$

avec $n = a, a', b, b', c, c', d, e, e'$.

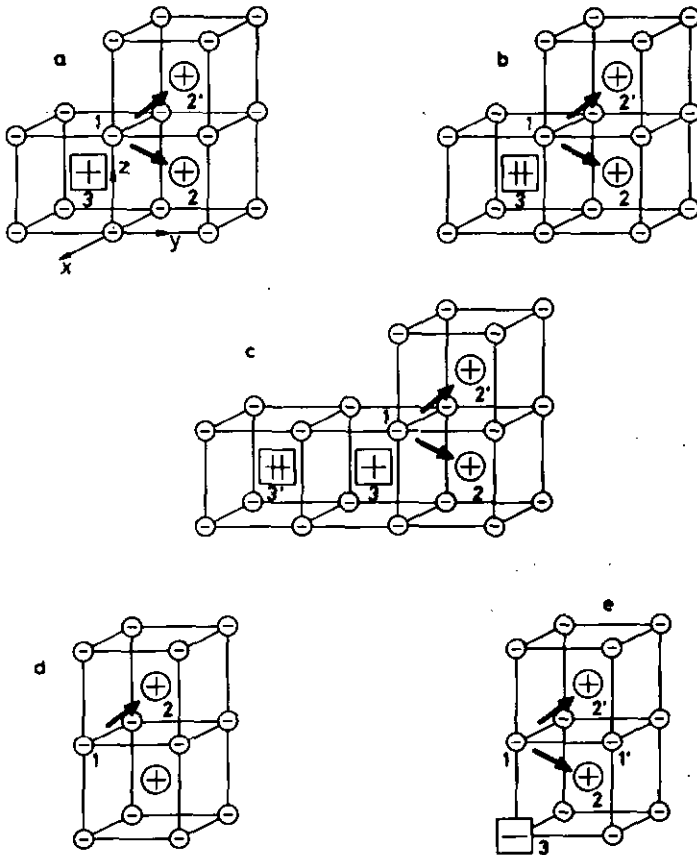


Fig. 31 : Modèles pour l'exciton localisé

$h\nu(n)$ est alors l'énergie du photon nécessaire pour la transition excitonique (n) examinée. Nous n'avons pas besoin de connaître cette énergie exactement puisqu'il nous suffit de déterminer le déplacement

$$\Delta E(d-n) = h\nu(d) - h\nu(n)$$

de la bande d'absorption par rapport au premier pic excitonique

$$\Delta E (d-n) = W_- (d) + W_+ (d) - W_- (n) - W_+ (n) \quad (40)$$

En première approximation l'énergie potentielle $W_{\pm}(i)$ d'un ion du réseau se compose de trois parties :

1. l'énergie électrostatique
2. l'énergie répulsive
3. l'énergie de polarisation.

Donc :

$$\Delta E (d-n) = \Delta E_{\text{coul}} + \Delta E_{\text{rep}} + \Delta E_{\text{pol}}$$

Pour les calculs nous utiliserons les constantes données dans le tableau 3.

TABLEAU 3

charge élémentaire	e	$4.806 \cdot 10^{-10}$	cgs	
constante du réseau	r_a	$4.56 \cdot 10^{-8}$	cm	35
distance anion - cation	r_o	$3.95 \cdot 10^{-8}$	cm	
constante de Madelung	A_M	1.76		36
constante de répulsion	ρ	$0.32 \cdot 10^{-8}$	cm	37
polarisabilité de l'anion (I^-)	α_-	$6.3 \cdot 10^{-24}$	cm^{-3}	36
polarisabilité du cation (Cs^+)	α_+	$2.8 \cdot 10^{-24}$	cm^{-3}	36
polarisabilité du cation divalent (Ca^{++})	$\alpha_{\#}$	$0.6 \cdot 10^{-24}$	cm^{-3}	36
constante diélectrique optique	K_o	2.62		35
constante diélectrique statique	K	6.59		35

Les distances r_{ij} sont mesurées en unités de r_0 .

La différence en énergie électrostatique entre un exciton non perturbé et un exciton localisé à côté d'un défaut en position 3

$$\Delta E_{\text{Coul}} = \left(\frac{1}{r_{23}} - \frac{1}{r_{13}} \right) \cdot \frac{e^2}{r_0} \cdot (-1)^{m+n} \quad (41)$$

$$m = \begin{cases} +1 & \text{pour une charge ajoutée au point 3} \\ 0 & \text{pour une charge enlevée au point 3} \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{par rapport à la} \\ \text{charge normale en 3} \end{array}$$

$$n = \begin{cases} +1 & \text{pour une charge positive au point 3} \\ 0 & \text{pour une charge négative au point 3} \end{cases}$$

Pour l'introduction d'une lacune ou d'un cation divalent de rayon plus petit que celui du Cs^+ (1.6) on peut déterminer la différence en énergie de répulsion à l'approximation de Mott et Littleton [38] par

$$\Delta E_{\text{rep}} = - \frac{A_M e^2 q}{6 r_0^2} \quad (42)$$

Dans cette approximation on suppose que les ions restent dans leur position, c'est-à-dire qu'on néglige toute relaxation du réseau. Dans le cas du Ba^{++} cette énergie de répulsion sera positive. C'est la raison pour laquelle un dotage d'ions de Ba^{++} (1.5) donne des résultats nettement différents que ceux obtenus pour Mg^{++} (0.8), Mn^{++} (0.96), Ca^{++} (1.07) et Sr^{++} (1.25) (les rayons ioniques sont donnés entre parenthèses).

L'influence de l'énergie de polarisation se compose de deux parties : la première que nous appellerons influence de la polarisation directe est due à la polarisation de l'ion en position 3 induite par les charges 1 et 2. Le champ dipolaire de 3 modifie les potentiels en 1 et 2 (2').

Dans l'approximation de Mott et Littleton [38] la différence d'énergie due à cette polarisation directe peut être calculée avec :

$$\Delta E_{\text{pol}}^{\text{dir}} = \left(\frac{1}{r_{13}^2} + \frac{1}{r_{23}^2} - \frac{2 \cos(\angle r_{13}, r_{23})}{r_{13}^2 \cdot r_{23}^2} \right) (M_3' - M_3'') \cdot \frac{e^2}{2r_0} \quad (43)$$

M_3' et M_3'' sont des polarisabilités après et avant la modification du réseau respectivement. Elles sont données par :

$M'_3 = 0$ pour une lacune à la place d'un ion et

$$M''_3 = \frac{2 \cdot \alpha_{\#}}{\alpha_+ + \alpha_-} \cdot \frac{1}{4\pi} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_0}\right) \quad (44)$$

pour le cas d'un ion divalent à la place d'un ion normal. Pour un ion positif ou négatif on obtient :

$$M''_{3\pm} = \frac{2 \cdot \alpha_{\pm}}{\alpha_+ + \alpha_-} \cdot \frac{1}{4\pi} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_0}\right) \quad (45)$$

Dans CsI : $M''_{3+} = 3.02 \cdot 10^{-2}$

$M''_{3-} = 6.81 \cdot 10^{-2}$

$M''_{3Ca^{++}} = 0.65 \cdot 10^{-2}$

On voit que $M''_{3+} > M''_{3\#}$ et il nous semble comprendre pourquoi les polarisabilités des différents cations divalents n'influencent que très peu la différence en énergie.

La deuxième partie de l'énergie de polarisation est produite par la polarisation indirecte. Une charge enlevée ou ajoutée en position 3 induit sur chaque ion du réseau un dipôle. Les ions en position 1 et 2 se trouvent donc dans un champ qui est produit par la somme des champs dipolaires de tous les ions du réseau.

Nous déterminons :

$$\Delta E_{\text{pol}}^{\text{ind}} = (S_+ M'_+ + S_- M'_-) \cdot \frac{e^2}{r_0} \cdot (-1)^{m+n} \quad (46)$$

$$m = \begin{cases} 1 & \text{pour une charge enlevée en position 3} \\ 0 & \text{pour une charge ajoutée en position 3} \end{cases}$$

$$n = \begin{cases} 1 & \text{si la charge enlevée ou ajoutée est positive} \\ 0 & \text{si la charge enlevée ou ajoutée est négative} \end{cases}$$

M'_{\pm} sont les polarisabilités d'un cation (anion) du réseau dans l'approximation de Mott et Littleton. On les calcule avec

$$M'_{\pm} = \frac{\alpha + \alpha_{\pm}}{\alpha + \frac{1}{2}(\alpha_+ + \alpha_-)} \cdot \frac{1}{4\pi} \cdot \left(1 - \frac{1}{K}\right) \quad (47)$$

α est la polarisabilité due aux déplacements des ions et elle est dérivée du potentiel de répulsion.

$$\alpha = \frac{3r_0^3 q}{2A_M(r_0 - 2q)} = 5,1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^{-3} \quad (48)$$

Avec (48) on obtient pour CsI :

$$M'_+ = 7,98 \cdot 10^{-2} \quad M'_- = 5,53 \cdot 10^{-2}$$

Les facteurs S_+ et S_- de l'équation (46) sont les valeurs obtenues par la sommation sur tous les ions positifs (i) et négatifs (j) respectivement. Nous devons exclure de ces sommes les ions 1, 2 et 3 (et 3' dans le cas c).

$$S_+ = \sum_{\substack{\text{cations} \\ i'}} \frac{\cos(r_{2i}, r_{3i})}{r_{2i}^2 \cdot r_{3i}^2} - \sum_{\substack{\text{cations} \\ i'}} \frac{\cos(r_{1i}, r_{3i})}{r_{1i}^2 \cdot r_{3i}^2} \quad (49)$$

$$S_- = \sum_{\substack{\text{anions} \\ j'}} \frac{\cos(r_{2j}, r_{3j})}{r_{2j}^2 \cdot r_{3j}^2} - \sum_{\substack{\text{anions} \\ j'}} \frac{\cos(r_{1j}, r_{3j})}{r_{1j}^2 \cdot r_{3j}^2}$$

Le calcul des sommes (49) devient très facile si nous exprimons les distances r_{ij} en fonction des coordonnées des ions (l_i, m_i, n_i) et (l_j, m_j, n_j) . Ainsi on trouve pour la somme (l'indice s correspond soit à l'anion 1, soit au cation 2 et l'indice i numérote les ions du réseau) :

$$\sum_i^{s,3} = \frac{9}{32} \sum_{l_i, m_i, n_i} \frac{((l_i - l_s)^2 + (m_i - m_s)^2 + (n_i - n_s)^2 + (l_i - l_j)^2 + (m_i - m_j)^2 + (n_i - n_j)^2 - (l_s - l_j)^2 - (m_s - m_j)^2 - (n_s - n_j)^2)}{(((l_i - l_s)^2 + (m_i - m_s)^2 + (n_i - n_s)^2)((l_i - l_j)^2 + (m_i - m_j)^2 + (n_i - n_j)^2))^{3/2}} \quad (50)$$

Le calcul numérique de (50) a été effectué à l'aide d'un ordinateur IBM 7040. Nous avons examiné la convergence de l'une de ces sommes en augmentant successivement le nombre des voisins. Pour un cube de $(2n)^3$ atomes nous avons obtenu pour (n = nombre de voisins dans la direction l, m et n)

n = 1	$\Sigma = 1,467$
n = 2	$\Sigma = 3,542$
n = 4	$\Sigma = 5,280$
n = 10	$\Sigma = 5,900$
n = 25	$\Sigma = 6,227$
n = 35	$\Sigma = 6,285$

Nous avons choisi pour les calculs $n = 25$, c'est-à-dire un cube de $50 \times 50 \times 50$ centré sur l'endroit où l'exciton est créé. L'erreur commise de cette manière sur chaque somme est de 1 % environ, mais nous avons constaté que la différence entre deux sommes (voir (49)) ne varie que de 10^{-4} entre $n = 25$ et $n = 35$. Nous présentons dans le tableau 4 l'ensemble des valeurs obtenues. Lors du calcul de ces valeurs nous avons déjà tenu compte du fait qu'on doit exclure les ions 1, 2 et 3 (3') de la sommation. Les lettres a, a', b, b', etc. se réfèrent à la fig. 31.

TABLEAU 4

	$\sum_{\text{cation}}^{2-3}$	$\sum_{\text{cation}}^{1-3}$	$\sum_{\text{anion}}^{2-3}$	$\sum_{\text{anion}}^{1-3}$
a (1-2)	6.226	7.081	7.105	7.514
a' (1-2')	4.822	7.208	5.132	7.514
b (1-2)	6.226	7.081	7.105	7.514
b' (1-2')	4.822	7.208	5.132	7.514
c (1-2)	3.692	3.847	3.499	4.037
c' (1-2')	3.464	3.837	3.093	4.037
e (1-2)	7.514	7.106	7.081	6.217
e' (1-2')	4.038	7.202	4.471	6.217
e'' (1'-2)	7.514	5.132	7.208	4.823
e''' (1'-2')	4.038	4.657	4.038	4.823

Avec ces valeurs nous sommes en mesure de calculer la différence d'énergie de l'exciton auto-piégé et de l'exciton localisé. L'équation (40) devient avec (41), (42), (43) et (46) :

$$\Delta E = \Delta E_{\text{coul}} + \Delta E_{\text{rep}} + \Delta E_{\text{pol}}^{\text{dir}} + \Delta E_{\text{pol}}^{\text{ind}} \quad (51)$$

Dans le tableau 5 nous donnons les résultats pour les différents cas examinés. Les énergies sont indiquées en eV et les longueurs d'onde en Å. Le pic d'absorption de la première transition excitonique se trouve à 5,81 eV correspondant à 2135 Å.

Les centres nommés e, e', e'', e''' sont des centres α excités entre différentes paires anion - cation dans le modèle du transfert d'électrons. Nous pouvons constater qu'aucune des quatre possibilités invoquées ne peut être observée expérimentalement. Les transitions e et e' sont trop proches du premier pic excitonique pour être observées expérimentalement.

TABEAU 5

	ΔE_{coul}	ΔE_{rep}	$\Delta E_{\text{pol}}^{\text{dir}}$	$\Delta E_{\text{pol}}^{\text{ind}}$	ΔE	$\lambda_{\text{calc}}^{\text{(abs)}}$	λ_{mes}
a	+0.489	-0.086	-0.039	-0.331	+0.033	2145	
a'	+1.820	-0.086	-0.058	-1.140	+0.535	2345	
b	-0.489	-0.086	-0.030	+0.331	-0.275	--	
b'	-1.820	-0.086	-0.044	+1.140	-0.810	--	
c	+0.413	-0.086	-0.057	-0.153	+0.117	2180	2180
c'	+1.300	-0.086	-0.072	-0.841	+0.300	2265	2280
e	+0.489	-0.086	-0.085	-0.293	+0.025	2140	
e'	-1.240	-0.086	-0.065	+1.275	-0.116	--	
e''	+1.417	-0.086	-0.079	-1.177	+0.075	2165	
e'''	-1.085	-0.086	-0.075	+0.339	-0.907	--	

Les excitons α excités à la position e' et e''' se trouvent dans le domaine des transitions interbandes.

Les calculs pour un exciton situé à côté d'un cation divalent isolé (fig. 31, b et b') montrent que les transitions se trouvent également à des énergies plus élevées que l'énergie excitonique. De ce résultat nous concluons que les électrons de valence des anions entourant le cation divalent sont plus fortement liés (voir 5.2 thermoluminescence).

Le calcul de l'exciton localisé à côté d'une lacune cationique isolée (fig. 31, a et a') met en évidence des bandes d'absorption qui seraient observables. Pour des raisons thermodynamiques déjà mentionnées ce modèle n'est pas probable, car on sait qu'aux basses températures ($T < 300^{\circ}\text{K}$) toutes les lacunes cationiques sont associées à des cations divalents.

Le modèle c et c' de la fig. 31 donne l'exciton localisé à côté d'un tel complexe. On constate que ce type d'exciton localisé, que nous avons proposé antérieurement [13], [14], présente un excellent accord entre les longueurs d'onde calculées et mesurées (voir tableau 5). Notre conclusion sera que le transfert de l'électron entre les ions 1 et 2 donne lieu au premier pic d'absorption de l'exciton localisé (2180 Å) et la transition entre les ions 1 et 2' correspond au pic d'absorption à 2280 Å.

Malgré le calcul simplifié nous obtenons un écart très faible entre les valeurs mesurées et calculées. Par contre, les calculs analogues des bandes α et β effectués par Bassani et Inchauspé présentent des écarts plus importants. Nous sommes conduits à admettre que l'hypothèse d'un réseau rigide, c'est-à-dire dont les ions ne se déplacent pas si l'on crée une lacune, est une approximation plus valable dans le cas de CsI que dans le cas de KCl (en raison des ions de grandes dimensions et de la structure du type CsCl).

4.4 Influence de centres F sur l'exciton localisé

Nous présentons ici un test additionnel convaincant du modèle de l'exciton localisé à côté du complexe cation divalent - lacune cationique. Le spectre d'absorption obtenu pour un cristal de CsI:Ca⁺⁺ (500 ppm) doté additivement en centres F est représenté dans la fig. 32.1. Etant donné la grande concentration de centres F les bandes à 7250 Å et 7400 Å [39] ne sont pas résolues (saturation de la densité optique). Les pics dus aux transitions L_1 et L_2 sont nettement mis en évidence à 5360 Å et 4350 Å respectivement.

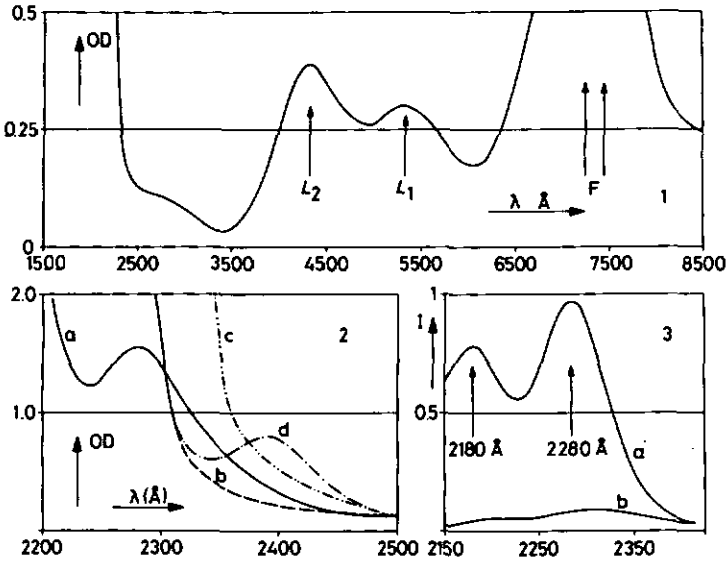


Fig. 32 : CsI:Ca (dotage additif en centres F) $T=77^\circ\text{K}$

Le phénomène intéressant relatif aux excitons localisés est alors observé vers les plus courtes longueurs d'onde : la courbe a de la fig. 32.2 montre le spectre d'absorption du cristal de CsI:Ca⁺⁺ avec le pic à 2280 \AA . Nous présentons dans la courbe c le spectre obtenu après traitement thermique (voir fig. 28). On s'aperçoit que le dotage en centres F (courbe b) provoque un effet différent : l'absorption aux environs de 2300 \AA n'a pas augmenté, mais le maximum situé vers 2280 \AA a disparu. Dans la fig. 32.3 nous montrons par comparaison de la courbe b (avec centres F) à la courbe a (pas de centres F) que le spectre d'excitation de la composante à 4120 \AA a disparu. = =

Härtel et Lüty [40] ont constaté que les complexes cation divalent - lacune cationique provoquent la formation de centres Z_1 par l'association de centres F avec ces complexes. Paus [41] a montré que le centre F se place de manière préférentielle à côté de la lacune cationique sur l'axe du complexe. Ainsi nous obtenons la structure indiquée dans la fig. 33. Une estimation basée sur les calculs du chapitre précédant montre que les bandes d'absorption des excitons localisés ($1 \rightarrow 2$) et ($1 \rightarrow 2'$) sont déplacées vers l'UV.

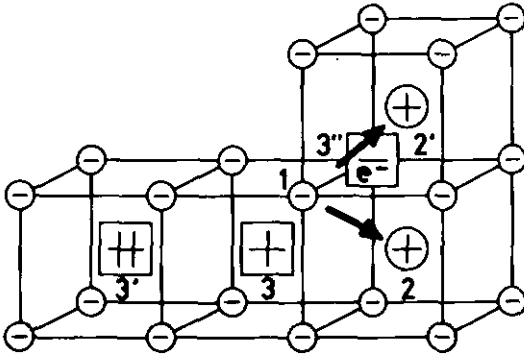


Fig. 33 : Le centre Z_1 dans CsI

En irradiant à 8000 Å environ nous avons ionisé le centre Z_1 . On obtient ainsi un centre Z_1^+ . L'électron est capturé par un centre F qui se transforme en F'. La courbe d de la fig. 32.2 montre une bande d'absorption à 2380 Å qui apparaît à la suite de cette excitation. Nous l'associons à l'absorption d'un exciton localisé sur le centre Z_1^+ et nous calculons son énergie d'excitation en utilisant les résultats obtenus précédemment. Le calcul détaillé donne un déplacement de 0,53 eV par rapport à la première transition excitonique, ce qui correspond à une bande d'absorption à 2350 Å.

$$\lambda(Z_1^+)_{\text{mes}} = 2380 \text{ \AA} \quad \lambda(Z_1^+)_{\text{calc}} = 2350 \text{ \AA}$$

Le dernier effet est réversible : par excitation dans la bande F' ($\lambda > 10000 \text{ \AA}$) nous avons fait disparaître la bande à 2380 Å, ce qui correspond au processus de repiégeage de l'électron libéré du centre F'.

5. Effets d'une irradiation ionisante (X ou β (Sr^{90}))

Dans ce chapitre nous allons distinguer deux effets importants. Premièrement, nous nous concentrerons sur l'étude de la luminescence excitée par irradiation ionisante et dans la deuxième partie nous discuterons les possibilités de trappage des porteurs de charge.

5.1 Luminescence excitée lors de l'irradiation ionisante

Lors d'une irradiation β nous observons quatre bandes d'émission distinctes : à LHeT la composante à 2900 Å et pour $T > 15^\circ K$ celle à 3380 Å à laquelle s'ajoutent pour $T > 55^\circ K$ les bandes à 3080 Å et 4120 Å. La figure 34.a montre le rendement des quatre bandes observées en fonction de la température. L'analyse des comportements relatifs nous amène aux conclusions suivantes :

Une particule β crée dans un cristal à la fois des excitons auto-piégés et des paires électrons-trous dissociées. A basse température ($T < 55^\circ K$) les trous sont auto-piégés et s'associent avec des électrons dans un temps comparable au temps de relaxation du réseau (10^{-12} s). Nous observons ainsi la formation d'excitons auto-piégés avec les émissions caractéristiques à 2900 Å et 3380 Å. Ces deux composantes présentent un comportement relatif identique à celui analysé lors de l'excitation UV : alors que la bande à 2900 Å diminue d'importance quand la température augmente de $4,2^\circ K$ à $15^\circ K$, l'intensité de l'émission à 3380 Å augmente et atteint sa valeur de saturation à $15^\circ K$ environ (voir fig. 23).

Cependant nous observons dans la fig. 34.a une nette différence entre le comportement de l'émission à 3380 Å excitée d'une part par UV et d'autre part par les β , dans le domaine de température de l'azote liquide. Alors qu'avec excitation UV la diminution d'intensité apparaît à $80^\circ K$, explicable par une transition non radiative dans l'état fondamental, nous observons par irradiation β la chute d'intensité déjà à $50^\circ K$. L'essai d'un "fit" avec un modèle impliquant une transition non radiative supplémentaire ne réussit pas dans ce cas.

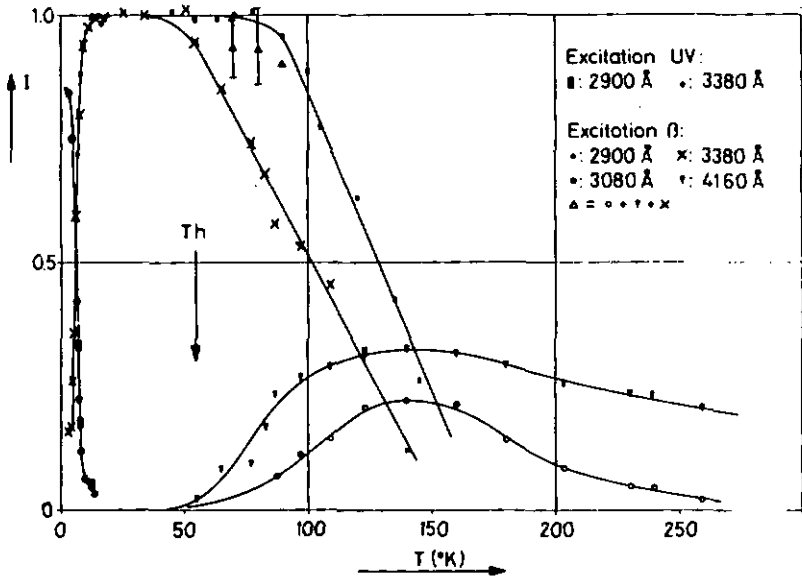


Fig. 34 a : Rendement des émissions excitées par irradiation β

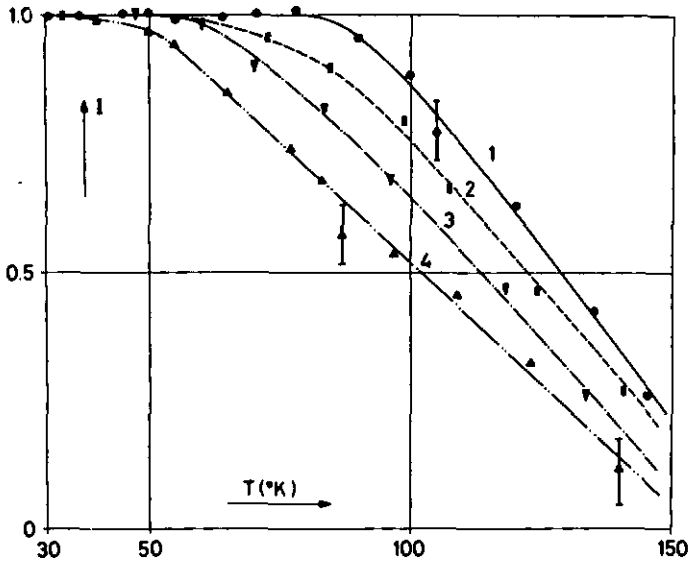


Fig. 34 b : Rendement de l'émission à 3380 Å

1 : CsI purifié, excit. UV; 2 : CsI purifié, excit. β

3 : CsI:Ca⁺⁺(50 ppm) excit. β; 4 : CsI:Ca⁺⁺(500 ppm) excit. β

Un examen plus approfondi de ce phénomène révèle une influence nette de la concentration en ions divalents : avec un dotage plus faible on trouve des courbes de rendement qui s'approchent de plus en plus de celle obtenue avec excitation UV (voir fig. 34.b).

En fait, il se produit dans un cristal doté d'impuretés un deuxième processus parallèle à l'association électron - trou : la migration et le trappage d'électrons sur les complexes formés de cations divalents - lacunes cationiques. Aux basses températures cet effet prend fin après un temps limité [9] puisque les pièges sont saturés et les trous positifs immobilisés. Le rendement pour la formation d'excitons auto-piégés est constant.

A la température à laquelle les trous deviennent mobiles cet équilibre est perturbé. Au cours de la création des trous une partie migre et est piégée au voisinage de la lacune cationique du complexe cation divalent - lacune cationique sur lequel un électron est trappé. Cet électron et ce trou forment alors un exciton localisé au sens du chapitre précédent, qui se recombine avec l'émission caractéristique à 4120 Å et 3080 Å. Le piège est à nouveau disponible pour la capture d'un électron et le cycle décrit recommence. Ainsi nous observons une diminution du taux d'excitons auto-piégés produits et, en conséquence, une diminution du rendement de la composante à 3380 Å à partir de la température du premier pic de thermoluminescence (55°K, voir partie 5.2). Il est remarquable que la somme des intensités des émissions à 3380 Å, 4120 Å et 3080 Å soit égale à l'intensité de la composante excitonique seule excitée avec UV dans ce domaine de température.

Lors de l'analyse de la loi de déclin de la composante à 3380 Å excitée par irradiation UV ou par des particules ionisantes [8] Saurer a montré que la présence de trous libres avait une influence sur la cinétique de recombinaison excitonique : l'interaction entre un trou libre et un exciton auto-piégé conduit à l'ionisation de cet exciton. L'association d'un électron avec un trou n'est probable que si le trou est auto-piégé.

Il nous semble important de signaler que le nombre de paires électron - trou dissociées créées par une irradiation ionisante (X ou β) est plus grand que celui de paires associées sous forme d'excitons auto-piégés. Ceci est mis en évidence par l'observation suivante : l'émission de l'exciton localisé produite par une irradiation ionisante atteint à 80°K , dans le cas d'une forte concentration en ions divalents, une intensité de $0,8 \cdot I_{3380}$ (30°K). Il est donc nécessaire qu'au moins 80 % des paires électron-trou créées soient dissociées.

Un phénomène très intéressant est observé aux plus hautes températures pour l'émission de l'exciton localisé. Par excitation UV cette émission n'est plus détectable au-dessus de 200°K , en raison de la superposition de la bande d'absorption excitonique et de la bande d'excitation à 2280 \AA . Cet effet d'absorption de surface n'intervient évidemment pas avec une irradiation β de sorte qu'on peut suivre l'évolution du rendement jusqu'à la température ambiante. Une analyse des transitions non radiatives et une comparaison avec les résultats obtenus par l'étude des temps de déclin $|8|$ n'est pas possible en raison des grandes erreurs affectant les mesures d'intensité. Elles sont surtout provoquées par l'influence du grand nombre de pics de thermoluminescence dans la région située entre 55°K et 350°K . Cette source d'erreur ne peut pas être éliminée; on peut cependant diminuer son importance si l'on commence les mesures à 350°K et si l'on descend successivement la température jusqu'à $4,2^\circ\text{K}$.

Signalons que la largeur à mi-hauteur de l'émission à 4120 \AA excitée par irradiation β est de $0,40 \text{ eV}$ et montre donc la même caractéristique que celle excitée par UV à 2280 \AA .

L'origine de la bande d'émission à 4120 \AA excitée par irradiation β suggère un modèle simple pour la cinétique de la recombinaison électron - trou sous forme d'exciton localisé :

Nous supposons que les électrons qui ne s'associent pas directement avec un trou sont immédiatement trappés, après leur libération dans la bande de conduction; par contre les trous doivent migrer pour retrouver un électron piégé.

Ce processus bimoléculaire précède la recombinaison radiative de l'exciton localisé qui se fera avec le temps de déclin τ . Sur la base de ce modèle E. Saurer [8] a pu déterminer le temps de déclin τ et le temps de migration τ_m des trous à haute température où l'influence des pics de thermoluminescence n'a plus d'importance. Les temps de déclin τ trouvés de cette manière correspondent bien avec ceux mesurés par excitation UV à 2280 Å.

5.2 Electrons et trous trappés dans le cristal

A la suite d'une irradiation β ou X, à basse température, d'un cristal de CsI doté d'impuretés divalentes, on constate tout d'abord une phosphorescence importante dont la nature est encore inconnue. Cette phosphorescence nous a empêché pendant longtemps de mesurer le spectre d'absorption d'un cristal irradié (voir partie II.1). Il a fallu installer le système de compensation électronique de thermoluminescence pour mettre en évidence le spectre présenté dans la fig. 35.2. Remarquons qu'un spectre de ce type n'est réalisable qu'avec un cristal fortement doté (500 ppm de Ca^{++} dans ce cas) et à la suite d'une irradiation X intense. Pour la source β (Sr^{90} de 40 mC) on estime à 10^{14} cm^{-3} les électrons trappés par heure pour la géométrie d'irradiation utilisée. Avec le même arrangement expérimental nous obtenons avec le tube à rayons X (Philips, 150 kV, 10 mA) une concentration de 10^{17} cm^{-3} par heure. Ceci est comparable à la concentration de cations divalents dans le cristal et donne lieu à des pics de densité optique de 0,3.

Dans la fig. 35.2 nous mettons en évidence trois pics importants à 3350 Å, 4120 Å et 7150 Å en plus d'une structure très mal définie entre 4500 Å et 6500 Å dont nous ne tiendrons pas compte dans notre discussion.

Le pic d'absorption à 7150 Å est dû aux électrons trappés sur les complexes formés de cations divalents - lacunes cationiques et correspond au pic de "stimulation infrarouge" [9], [14]. Une irradiation dans ce pic libère les électrons trappés qui peuvent migrer dans le cristal pour être retrappés ou pour se recombinaison avec des trous auto-piégés [16]. Cette recombinaison donne lieu à l'émission de l'exciton auto-piégé avec les caractéristiques déjà décrites dans la partie III.3.

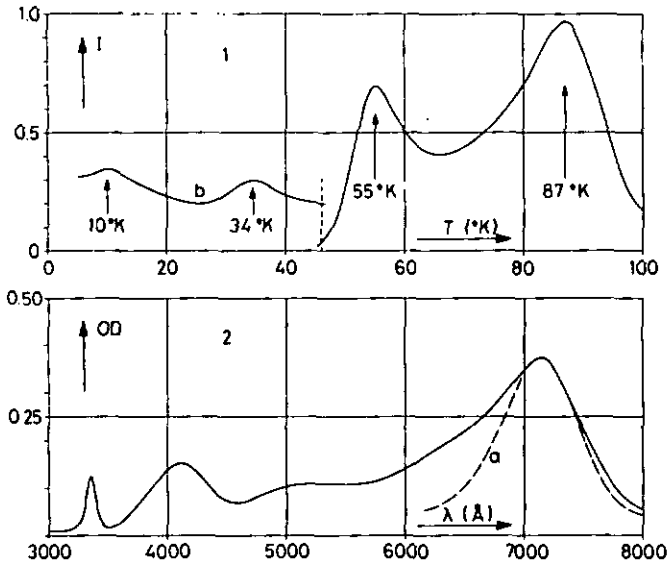


Fig. 35 : Effets d'une irradiation ionisante à LHeT ($\text{CsI}:\text{Ca}^{++}$)

La conséquence du vidage continu des pièges à électrons n'est pas seulement une diminution du pic à 7150 Å mais aussi une diminution parallèle des pics à 3350 Å et 4120 Å. Nous associons ces pics d'absorption aux trous auto-piégés qui n'ont pas encore été mis en évidence jusqu'ici dans CsI. Nous avons pu constater que ces deux pics ainsi que le pic à 7150 Å diminuent et disparaissent si l'on chauffe le cristal à des températures plus élevées que celle du premier pic de thermoluminescence.

Notons que la largeur à mi-hauteur du pic à 3350 Å est de 0,11 eV et celle du pic à 4120 Å de 0,41 eV. Ceci peut être important pour l'analyse de l'origine des deux pics et pourrait indiquer que la relaxation principale suivant (100) pourrait s'accompagner d'une autre relaxation suivant (110).

Nous n'avons pu mettre en évidence une diminution du pic d'absorption à 2280 Å consécutive à une irradiation ionisante, alors qu' Aegerter |9| trouve une nette diminution du spectre d'excitation de la composante luminescente à 4120 Å. Compte tenu de la position du deuxième pic d'absorption à 4120 Å précisément et de sa largeur de 0,41 eV, comparable à celle de la bande d'émission de l'exciton localisé, il est plausible d'expliquer la diminution de l'intensité de la lumière émise par une autoabsorption dans le cristal due à la présence de trous auto-piégés.

Afin de pouvoir déterminer si les pics à 3350 Å et 4120 Å proviennent de trous auto-piégés sous forme de centres V_K (donc de molécules I_2^-) |11|, |32|, |44| ou d'un autre type de trous auto-piégés, il serait nécessaire d'examiner l'anisotropie de ces centres et de détecter leur spectre de résonance paramagnétique électronique. Nous avons déjà signalé que dans une structure du type CsCl nous pouvons entrevoir deux possibilités d'auto-piégeage : la relaxation axiale suivant (100) et celle non exclue dans la direction (110).

Thermoluminescence

Nous avons étendu les mesures de thermoluminescence effectuées par Aegerter |9| dans un domaine de températures plus basses. A part deux pics très faibles et peu importants (voir la fig. 35.1) à 10°K et 34°K, nous avons constaté que le premier pic de thermoluminescence se trouve à 55°K et précède ainsi le pic important à 87°K reporté par Aegerter. L'interprétation de ce pic comme correspondant à la migration des trous vers les électrons trappés sur les complexes est maintenue |9|. L'analyse de l'émission a mis en évidence que la recombinaison se fait via l'exciton localisé, donc avec une émission à 4120 Å de largeur à mi-hauteur de 0,40 eV.

Les calculs effectués dans la partie III.4.3 montrent indirectement que les électrons de valence des anions qui entourent le cation divalent sont fortement liés, alors que la liaison est moins forte pour les électrons des anions situés à côté de la lacune cationique. La migration du trou se fait par "hopping transport". Cette propagation est alors difficilement possible si le trou arrive à proximité du cation divalent. Par contre le trou peut se loger plus facilement à côté de la lacune cationique où il peut s'associer à l'électron trappé, sous forme d'exciton localisé.

Stimulation infra-rouge

L'allure gaussienne du pic de stimulation infra-rouge et sa largeur de 0,27 eV suggèrent que cette absorption est due à l'excitation de l'électron dans un niveau excité du centre formé. A ce niveau excité il faut fournir une petite énergie thermique pour libérer l'électron dans la bande de conduction, lui permettant ainsi de migrer jusqu'à sa recombinaison avec un trou auto-piégé. L'intensité de l'émission à 2900 Å ou 3380 Å (toutes deux mises en évidence par stimulation infra-rouge) est constante entre 4,2°K et 80°K.

La mesure des lois de déclin |8| après stimulation IR nous a montré que le niveau excité du centre cation divalent - lacune cationique + électron trappé est métastable ($\tau > 6 \mu s$). Le vidage thermique de ce niveau se fait avec une probabilité proportionnelle à un facteur de Boltzmann; la probabilité devient donc d'autant plus faible que la température est basse. Alors que la surface totale (Lichtsumme) des courbes de déclin pour différentes températures ne changeait pas, nous avons pu mettre en évidence le fait que le temps de migration de l'électron, qui est essentiellement donné par la probabilité de libération thermique, augmentait à température décroissante.

IV. CONCLUSIONS

Dans ce dernier chapitre nous allons résumer les résultats trouvés lors de l'étude des transitions excitoniques dans CsI. Nous proposerons quelques expériences et analyses théoriques nécessaires à parfaire la compréhension des phénomènes présentés.

La connaissance des constantes optiques n et k de CsI déterminées à partir de mesures spectro-photométriques effectuées sur des couches minces nous a permis d'interpréter les spectres de réflexion et d'excitation de couches minces et de monocristaux. Nous avons pu montrer que la structure observée dans le spectre d'excitation est indépendante de la longueur d'onde de l'émission excitonique (2900 Å et 3380 Å).

Dans le cadre du modèle connu sous le nom de "electron transfer model" l'exciton est décrit comme paire électron - trou : l'électron est transféré d'un anion (I^-) à un cation (Cs^+) voisin. Le trou reste localisé sur l'anion. Le dipôle électrique formé par l'anion et le cation ($Cs^+ I^-$) est supprimé et deux atomes neutres sont produits ($Cs^0 I^0$). Nous avons pu constater lors de nos calculs (chapitre III.4.3) que la production ou l'élimination de charges ou de dipôles modifient fortement les conditions de liaison dans les cristaux ioniques. La variation des potentiels entraîne une relaxation importante du réseau cristallin, donc une perte d'énergie de l'exciton par émission de phonons de plusieurs eV (Stokes-shift). Un calcul théorique simple basé sur le modèle donné par Wood [30] ou un cycle de Born - Haber pourrait fournir une information concernant cette relaxation dans la structure du type CsCl.

Alors que dans les structures NaCl on n'observe qu'une seule relaxation axiale de l'exciton auto-piégé dans la direction (110), la structure CsCl permet deux relaxations axiales dans les directions (100) et (110) respectivement.

Les deux pics d'absorption à 3350 Å et 4120 Å mis en évidence à la suite d'une forte irradiation ionisante à des températures inférieures à 77°K sont associés aux trous auto-piégés : ils disparaissent avec le passage du pic de thermoluminescence à 87°K qui correspond à la recombinaison des trous libérés thermiquement avec des électrons trappés. Réciproquement une diminution est observée lors d'une stimulation infra-rouge : les électrons trappés sont excités dans un niveau métastable d'où ils sont libérés par activation thermique. Après un processus de migration ils s'associent avec des trous auto-piégés formant des excitons relaxés qui rayonnent et disparaissent. Une diminution de la bande de stimulation IR est accompagnée par une diminution équivalente des pics d'absorption à 3350 Å et 4120 Å.

Pour des raisons de symétrie cristalline nous entrevoyons pour le trou auto-piégé les mêmes possibilités que celles invoquées pour l'exciton auto-piégé (deux relaxations axiales). Une analyse EPR et la mesure de l'anisotropie des pics d'absorption observés seraient nécessaires pour clarifier ce point. De même pour l'exciton relaxé il serait indiqué d'analyser la polarisation des bandes d'émission à 2900 Å et 3380 Å.

Les pics d'absorption à 2180 Å et 2280 Å observés dans tous les cristaux de CsI dotés de cations divalents (à l'exception du Ba⁺⁺) sont expliqués à l'aide du modèle de l'exciton localisé sur un complexe cation divalent - lacune cationique. Un calcul approximatif utilisant un processus de Born - Haber permet de déterminer les énergies de transition pour différents types d'excitons localisés. L'excellent accord entre nos mesures et les résultats du calcul pour un exciton localisé à côté de la lacune cationique du complexe cation divalent - lacune cationique confirme ce modèle.

L'analyse d'un cristal de CsI:Ca⁺⁺ doté additivement de centres F a mis en évidence un certain nombre d'aspects intéressants : l'association de centres F proches de la lacune cationique du complexe cation divalent - lacune cationique fait disparaître les pics d'absorption de l'exciton localisé ainsi que ses émissions caractéristiques à 3080 Å et 4120 Å : les complexes sont transformés en centres Z₁. Nous avons ionisé les

centres Z_1 en irradiant à 8000 \AA . Les électrons libérés sont trappés par les centres F qui se transforment en centres F'. A côté des centres Z_1^+ ainsi formés on peut exciter des excitons localisés qui sont des centres α perturbés par la présence du complexe cation divalent - lacune cationique. Un calcul du type Born - Haber permet de déterminer la bande d'absorption correspondante et nous trouvons à nouveau un très bon accord ($\lambda_{\text{mes}} = 2380 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{calc}} = 2350 \text{ \AA}$). Signalons que l'excitation dans la bande à 2380 \AA produit un spectre d'émission complexe composé d'un pic à 2900 \AA et d'une large bande centrée vers 4500 \AA . Une analyse plus détaillée de ces bandes nous semble être d'un grand intérêt.

Par cette étude nous pensons avoir donné la confirmation de certaines hypothèses avancées antérieurement et apporté une contribution valable à la compréhension des propriétés optiques des transitions excitoniques dans les cristaux de CsI purs et dotés d'ions divalents.

Neuchâtel, mars 1971

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier très sincèrement M. le Professeur J. Rossel, directeur de l'Institut de son intérêt constant, de ses conseils et des réflexions qu'il a vouées avec nous à cette étude.

Je remercie chaleureusement M. E. Saurer de sa collaboration fructueuse durant la période de la préparation de nos thèses respectives. Ma reconnaissance va également à M. J. Beiner qui m'a fait profiter de conseils précieux concernant l'analyse numérique et la programmation Fortran.

Mes vifs remerciements vont aussi à M. le Professeur C. Jaccard ainsi qu'à mes collègues du groupe de la Physique du solide, en particulier au Dr M.A. Aegerter, Y. Ruedin, C. Nadler, R. Perrenoud. P.A. Schnegg et T. Sidler pour de nombreuses discussions.

J'exprime ma reconnaissance au Dr E. Graf et U.P. Studer pour le développement du système électronique et à J. Schindelholz pour l'ingéniosité et la minutie apportées dans la construction mécanique du spectromètre d'absorption.

Je remercie également le personnel du service administratif de l'Institut, en particulier M. J.-P. Wagner et M. M. Grandjean dont l'aide nous a été souvent indispensable et Mlle C. Voumard pour son consciencieux travail de dactylographie.

Ce travail a été réalisé grâce à l'appui financier du Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. Bonanomi, J. Rossel : Helv. Phys. Acta 25, 725 (1952)
- (2) D. Chauvy, J. Rossel : Helv. Phys. Acta 32, 481 (1959)
- (3) H. Enz, J. Rossel : Helv. Phys. Acta 31, 25 (1958)
- (4) M.A. Aegerter, E. Gucker, R. Heubi, J. Rossel : Helv. Phys. Acta 37, 630
(1964)
- (5) M.A. Aegerter, A. Hoffmann, J. Rossel : Helv. Phys. Acta 37, 667 (1964)
- (6) M.A. Aegerter, R. Heubi, J. Rossel : International Symposium on Luminescence, München (1965), Ed. N. Riehl, H. Kallmann
- (7) J.T. Randall, M.R.F. Wilkins : Proc. Roy. Soc. (A) 184, 366 (1945)
- (8) E. Saurer : Thèse, Université de Neuchâtel (1971)
- (9) M.A. Aegerter : Thèse, Bull. Soc. Neuchât. Sci. Nat. 90, 1 (1967)
- (10) W. Känzig, T.O. Woodruff : J. Phys. Chem. Solids 17, 80 (1960)
- (11) R.B. Murray, F.J. Keller : Phys. Rev. 137, A 942 (1965)
- (12) F. Porret : Thèse, Université de Neuchâtel (1968)
- (13) H. Lamatsch, E. Saurer, J. Rossel : Xth Europ. Congr. Molecular Spectroscopy, Liège 1969 (Abstract II-23)
- (14) H. Lamatsch, J. Rossel, E. Saurer : Phys. Stat. Sol. 41, 605 (1970)
- (15) F. Bassani, N. Inchauspé : Phys. Rev. 105, 819 (1957)
- (16) H. Lamatsch, E. Saurer, J. Rossel : Internat. Symp. Color Centers in Alkali Halides, Rome 1968 (p. 184)
- (17) H. Lamatsch, E. Saurer, J. Rossel : Helv. Phys. Acta 41, 997 (1968)
- (18) D. Ecklin : Thèse, Université de Neuchâtel (1966)
- (19) J.D. Jackson : Classical Electrodynamics, Wiley (1963)
- (20) O.S. Heavens : Physics of thin films (p. 193), Academic Press (1964)
- (21) A. Vasiček : Optics of thin films, North-Holland PC (1960)
- (22) G. Baldini, L. Rigaldi : J. Opt. Soc. Am. (1969)
- (23) H. Mohn : Über neuere optische Gläser und ihre Anwendungen
W.C. Heraeus GmbH, Sonderdruck (1961)
- (24) F. Fischer, R. Hilsch : Nachr. Akad. Wiss. Göttingen IIa, 8, 241 (1959)
- (25) Y. Onodera : J. Phys. Soc. Japan 25, 469 (1968)

BIBLIOGRAPHIE (suite)

- (26) R.S. Knox : Theory of Excitons, Solid State Physics, Supp. 5
- (27) I. Broser : Festkörperprobleme Bd V, p. 283 (1966)
- (28) R. Kink, G. Liidja : Phys. Stat. Sol. 40, 379 (1970)
- (29) J. Ramamurti, K. Teegarden : Phys. Rev. 145, 698 (1966)
- (30) R.F. Wood : Phys. Rev. 151, 629 (1966)
Phys. Rev. Letters 15, 449 (1965)
- (31) M.H. Kabler, D.A. Patterson : Phys. Rev. Letters 19, 652 (1967)
- (32) C.J. Delbecq, W. Hayes, P.H. Yuster : Phys. Rev. 121, 1043 (1961)
- (33) S. Masunaga, J. Morita, M. Ishiguro : J. Phys. Soc. Japan 21, 638 (1966)
- (34) F. Porret, J. Rossel : Helv. Phys. Acta 42, 191 (1969)
- (35) W.B. Fowler : Physics of Color Centers, Academic Press (1968)
- (36) N.N. Greenwood : Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry
Butterworths, London (1968)
- (37) P. Brauer : Z. f. Naturforsch. 6a, 255 (1951)
- (38) N.F. Mott, M.J. Littleton : Trans. Faraday Soc. 34, 485 (1938)
- (39) D.W. Lynch, A.D. Brothers, D.A. Robinson : Phys. Rev. 139, A285 (1965)
- (40) H. Härtel, F. Lüty : Z. Phys. 182, 111 (1964)
- (41) H.J. Faus : Z. Phys. 218, 56 (1969)
- (42) R. Perrenoud : communication privée
- (43) D. Fröhlich, H. Mahr : Phys. Rev. 144, 720 (1966)
- (44) M.H. Kabler : Phys. Rev. 136, 1296 (1964)
- (45) H. Blume, M.P. Fontana, W. J. van Sc iver : Phys. Stat. Sol. 31, 133 (1969)

CURRICULUM VITAE

Je suis né le 19 janvier 1938 à Mainz (Allemagne). Après avoir suivi les classes primaires à Türkenfeld (Bavière) je suis entré à l'Oberrealschule München-Pasing où j'ai obtenu le certificat de maturité en 1958. En octobre 1958 je suis entré dans la Deutsche Bundeswehr pour faire un service militaire de trois ans. Dès janvier 1962 j'ai poursuivi mes études de physique à la Technische Hochschule à München où j'ai obtenu le diplôme de physicien-ingénieur en novembre 1966. Dès cette date j'ai été assistant de M. le Professeur J. Rossel à l'Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction duquel j'ai entrepris des recherches en physique du solide qui ont abouti à ce travail de thèse.

H. Lau. 27