

CATALOGUE
ASTIA
403786
AS AD NO.

403 786 THESES

63-3-4



présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

par

Gilles de GAALON

1^{ère} THÈSE: Étude de la recombinaison radiative des porteurs libres
produits par un bombardement électronique
dans le sulfure de cadmium

2^{ème} THÈSE: Propositions données par la Faculté

soutenue le devant le Commission d'Examen

Président

Examineurs



1. GENERALITES

1,1. - INTRODUCTION

De nombreux auteurs ont étudié la lumière émise par des monocristaux de sulfure de cadmium CdS greenockite, cristal de structure hexagonale, irradiés en ultra-violet, et certains comme Reynolds (1-2) et Hopfield (3) se sont intéressés particulièrement à l'émission située au voisinage de la limite d'absorption (du côté des grandes longueurs d'onde).

A basse température, cette émission se décompose en deux régions distinctes :

- une émission bleue proche de la limite d'absorption ;
- et une émission verte, beaucoup plus intense, formée par une série de raies larges et également espacées.

Lorsqu'on abaisse la température du cristal, les raies bleues subissent un déplacement, en même temps que la limite d'absorption, vers les petites longueurs d'onde, tandis que, au contraire, les raies vertes se déplacent vers les grandes longueurs d'onde.

Il est par conséquent possible de supposer que ces deux émissions peuvent être dues à des processus différents.

La luminescence du CdS peut être provoquée par d'autres procédés, et en particulier, par le bombardement électronique du cristal.

Cette méthode a l'avantage de permettre l'apport d'une puissance élevée en un point précis du cristal, donc de provoquer une luminescence très intense en ce point et ainsi de rendre possible l'observation de certaines radiations qui ne seraient pas décelables en excitation U.V.

Suivant la puissance transportée par le pinceau d'électrons cette luminescence présente différents aspects :

- Gergely (4) a montré que la luminance de la cathodoluminescence est une fonction linéaire croissante de l'énergie des électrons bombardant le cristal, et il a étudié la conductivité induite par le faisceau électronique.

Pour simplifier le problème, nous supposons que les électrons du faisceau se propagent en ligne droite à l'intérieur du cristal.

On montre expérimentalement que si un faisceau parallèle monocinétique d'électrons arrive perpendiculairement sur la surface d'un cristal (comme le CdS, Si, Ge,...), le nombre d'électrons pénétrant dans le cristal jusqu'à une profondeur x est de la forme :

$$N(x) = N_0 \cdot e^{-A \cdot x^2}$$

A étant une constante empirique dépendant du cristal et de l'énergie initiale E_0 des électrons, N_0 est le nombre unitaire d'électrons.

Les courbes $N(x)$ sont des demi-branches positives de courbes de Gauss. (fig. 1)

Le nombre $Y(x)$ d'électrons absorbés entre 0 et x est :

$$Y(x) = N_0 - N(x)$$

et le nombre d'électrons absorbés entre x et $x+dx$ sera $f(x) \cdot dx$

avec $f(x) = \frac{dY}{dx} = -\frac{dN}{dx} = 2 \cdot A \cdot x \cdot N_0 \cdot e^{-A \cdot x^2}$ (fig. 2)

En posant $A = \frac{1}{x_m^2}$, nous voyons que l'absorption sera maximum à la profondeur $x_m = 0,7 \cdot x$

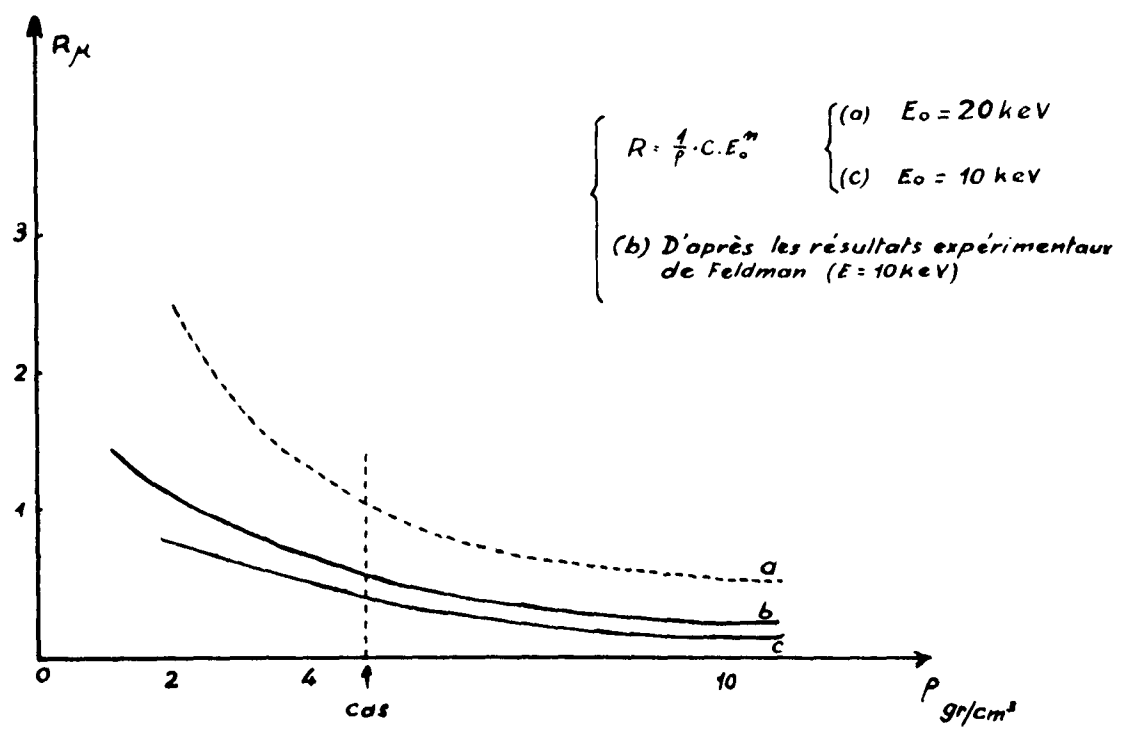
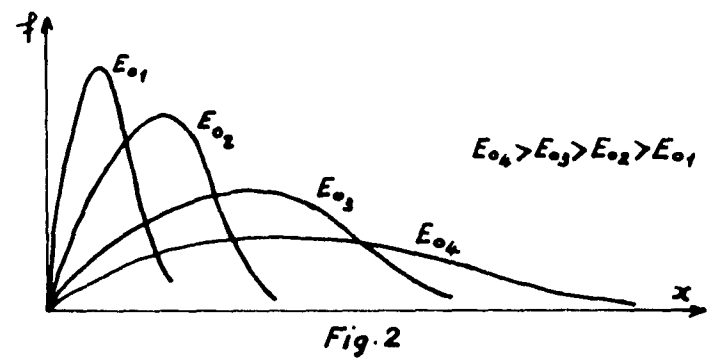
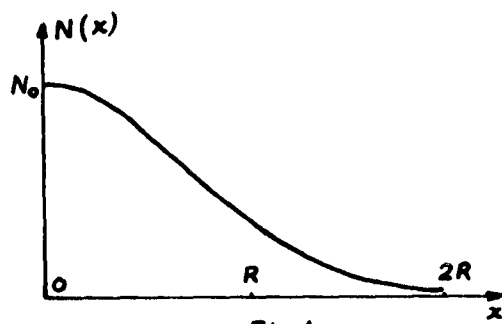
La probabilité pour qu'un électron soit absorbé à la profondeur x est $2 \cdot A \cdot x \cdot e^{-A \cdot x^2}$; la pénétration quadratique moyenne du faisceau sera donc : $R = \sqrt{\text{moyenne de } x^2} \rightarrow R = \left(\int_0^\infty x^2 \cdot 2Ax e^{-Ax^2} dx \right)^{\frac{1}{2}}$

d'où

$$R = \sqrt{\frac{1}{A}} = x_m \text{ et } N(x) = N_0 \cdot e^{-\left(\frac{x}{x_m}\right)^2}$$

- Makhov (7) a mesuré expérimentalement cette constante x_m , et trouvé qu'elle était de la forme : $x_m = \frac{C}{\rho} \cdot E_0^n$ où C et n sont des constantes dépendant du cristal, et ρ est le poids spécifique du cristal. D'où

$$R = \frac{C}{\rho} \cdot E_0^n$$



A partir des valeurs des constantes C et n données par Makhov pour un certain nombre de cristaux (Al, Si, Cu, Ge,...) nous avons tracé la courbe $R=f(\rho)$ pour E_0 donné, puis nous en avons déduit une valeur approchée de R pour le CdS (fig 3).

Le poids spécifique du CdS étant $\rho = 4,82 \text{ g/cm}^3$ on trouve :

$$R(10 \text{ KeV}) \simeq 0,4 \mu \text{ et } R(20 \text{ KeV}) \simeq 1,1 \mu$$

Il en résulte que la pénétration quadratique moyenne pour les cristaux de CdS sera donnée par l'expression :

$$R_\mu \simeq 13,9 \cdot 10^{-3} \cdot E_{\text{KeV}}^{1,16}$$

- Feldman (8) a mesuré expérimentalement la pénétration pratique maximum d'un faisceau de 10 KeV pour différents corps (Mg, Al, Ni, Ag, ZnS). D'après la formule $N(x) = N_0 \cdot e^{-(\frac{x}{R})^2}$ on voit que la pénétration pratique maximum est donnée sensiblement par $R^* \simeq 2R$; en effet :

$$N(2R) = N_0 \cdot e^{-4} \simeq 0,018 \cdot N_0$$

On a tracé la courbe $R^*=f(\rho)$ pour $E_0 = 10 \text{ KeV}$, à partir des valeurs données par les cristaux signalés précédemment et trouvé pour le CdS : $R^*(10 \text{ KeV}) \simeq 1 \mu$

soit $R_{(10 \text{ KeV})} \simeq 0,5 \mu$ ce qui est en accord avec la valeur trouvée plus haut.

1,22. - Absorption de l'énergie du faisceau

- Young (9) a étudié le passage des électrons à travers des films de Al_2O_3 et montré que la distribution en profondeur de l'énergie absorbée était pratiquement constante dans toute la zone pénétrée par le faisceau.

Si P_0 est la puissance initiale totale envoyée sur le cristal par cm^2 et si $W(x)$ est la puissance totale absorbée entre 0 et x on pourra donc écrire :

$$\frac{dW(x)}{dx} \simeq \text{cte} \simeq \frac{P_0}{R}$$

- Makhov (7) montre lui aussi que cette quantité $\frac{dW}{dx}$ est pratiquement constante entre 0 et R , et qu'elle tend rapidement vers zéro lorsque x croît au delà de R .

On peut en déduire que l'énergie quadratique moyenne des électrons du faisceau décroît linéairement de E_0 à zéro, lorsque x croît de 0 à $R \rightarrow E_{(x)} \simeq E_0 \cdot (1 - \frac{x}{R})$

On peut en déduire aussi une valeur approchée du temps de thermalisation d'un électron du faisceau :

Soit $\vec{v}$ la vitesse d'entraînement des électrons du faisceau selon l'axe Ox leur énergie cinétique sera $E_{(x)} = \frac{1}{2} m (\vec{v}_{(x)})^2$

$$\text{d'où } \left| \vec{v} \right| = \left| \frac{dx}{dt} \right| = \sqrt{\frac{2 \cdot E_{(x)}}{m}}$$

et le temps de thermalisation :

$$t_1 - t_0 = \sqrt{\frac{m}{2E_0}} \cdot \int_0^R \frac{dx}{\sqrt{1-x/R}} = \sqrt{\frac{m}{2E_0}} \cdot 2R$$

Ceci montre que dans le CdS, des électrons d'une dizaine de KeV se thermalisent au bout d'un temps de l'ordre de 10^{-14} secondes

Le processus de recombinaison des paires électron-trou créées par le faisceau est donc très lent ($\simeq 10^{-6}$) par rapport à la thermalisation des porteurs. C'est ce processus lent que nous observons toujours dans notre étude expérimentale.

1,23. - Production de paires électron-trou

Quand une particule de grande énergie pénètre dans un cristal, elle produit un grand nombre de collisions ionisantes avec les atomes de ce cristal et le nombre de paires électron-trou formées ne dépend pas de la nature de la particule mais seulement de son énergie.

Les nouveaux porteurs ainsi créés peuvent avoir assez d'énergie cinétique pour contribuer aussi aux collisions ionisantes et on obtient de cette manière une avalanche.

Lorsque l'énergie des porteurs ainsi créés n'est plus suffisante pour engendrer de nouvelles paires électron-trou, ces porteurs se thermalisent en cédant leur énergie au réseau cristallin.

L'énergie nécessaire pour produire une paire est de la forme :

$$E_p = E_g + 2E_f + E_R$$

E_g est l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction ;

E_f est l'énergie cinétique finale des porteurs ne pouvant plus ioniser (dissipée ensuite en phonons)

E_R est l'énergie moyenne dissipée en phonons entre deux collisions ionisantes.

Pour le CdS à 300°K on a $E_g = 2,41 \text{ eV}$ et on a forcément

$$E_f < E_g; \text{ mais il est difficile de se faire une idée de } E_R$$

D'après Spicer (10), les matériaux ayant une structure cristalline bien ordonnée nécessitent une énergie $E_p \sim 3 E_g$, tandis que ceux qui ont un réseau légèrement désordonné ne nécessitent qu'une énergie voisine de $E_p = E_g$.

Pour le CdS dont la structure cristalline est très légèrement désordonnée, on peut supposer que $E_p \sim 2,5 E_g$ c'est-à-dire $E_p \sim 6 \text{ eV}$.

En supposant que la courbe d'absorption $W(x)$ est linéaire dans la zone traversée par le faisceau (entre 0 et R), on peut déduire le nombre des paires électron-trou créées par cm^2 et par seconde :

$$g = \frac{1}{E_p} \cdot \frac{P_0}{R}$$

$P_0 = \frac{V \cdot I}{S}$ où S est la surface du spot $\sim 10^{-2} \text{ cm}^2$ dans notre cas.
Si l'on prend un exemple typique de nos études :

pour $V = 10^4 \text{ volts}$ et $I = 1 \mu\text{A}$ on a : $P_0 \simeq 1 \text{ watt/cm}^2$ et $R \simeq 0,5 \mu$

on obtient $g \simeq 2 \cdot 10^{22} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$.

En régime permanent, la densité réelle des paires est donnée par $g + D \cdot \frac{d^2 n}{dx^2} - \frac{n}{\tau} = 0$ mais entre 0 et R, on peut négliger la diffusion devant la recombinaison en volume et écrire :

$$n = \tau \cdot g$$

La durée de vie en volume des porteurs, τ , est difficile à déterminer avec précision ; car à chaque type de recombinaison correspond une durée de vie, et ces durées peuvent varier énormément d'un type à l'autre.

Si pour τ nous prenons une valeur moyenne de l'ordre de 10^{-7} s nous obtenons avec l'exemple choisi plus haut $n \sim 10^{15} / \text{cm}^3$

1,3. - STRUCTURE DES BANDES DU CdS (Type Wurtzite)

1,31. - Etat actuel de la question

Les résultats d'une analyse fondée sur la théorie des groupes et l'examen de certaines données expérimentales ont permis de déterminer la structure des bandes du CdS au voisinage du centre de la zone de Brillouin.

Le CdS de type Wurtzite cristallise dans le système hexagonal dont le groupe de symétrie est C_{6v}^4 . La bande de valence est constituée par des niveaux 3 p du soufre et la bande de conduction par des niveaux 5 s du cadmium. Le champ cristallin et le couplage spin-orbite lèvent la dégénérescence des niveaux p de la bande de valence qui forment alors 3 bandes distinctes (11)

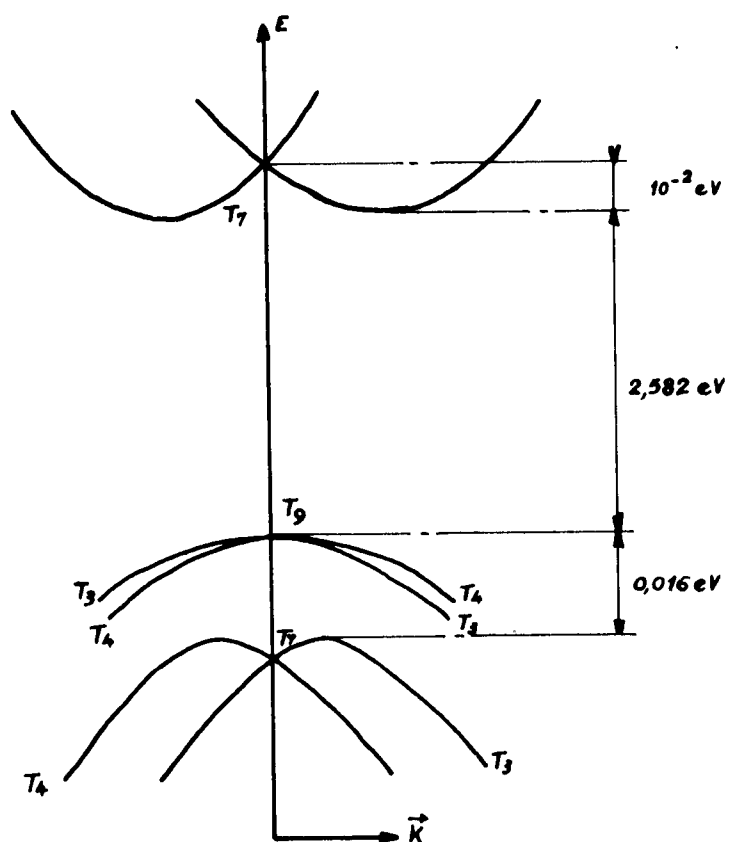
Balkanski et Des Cloiseaux (12) ont montré que seule la bande de valence supérieure a son maximum à $\vec{k} = (0,0,0)$, et que la bande de conduction et les 2 bandes de valence inférieures ont leurs extréma en dehors de ce point. (fig. 4)

En se basant sur ce modèle, et en utilisant les propriétés de symétrie associées aux bandes on peut en déduire les règles de sélection pour les transitions optiques.

Les états constituant la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin appartiennent à la représentation Γ_7 . Les états appartenant à la bande de valence supérieure au même point de la zone de Brillouin ont comme caractère de représentation Γ_9 . Le caractère de représentation des états inférieurs est, au contraire, Γ_7 .

1,311. - Les transitions optiques correspondant au passage d'un électron de la bande de valence supérieure vers la bande de conduction (transition $\Gamma_9 \rightarrow \Gamma_7$) ne sont permises que si la lumière absorbée est polarisée perpendiculairement à l'axe du cristal ; et réciproquement, le retour $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_9$ s'accompagne d'une émission polarisée $\perp \vec{C}$.

Par contre, les transitions optiques correspondant au passage d'un électron des bandes de valence inférieures vers la bande de conduction ($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$) peuvent se faire quelle que soit la polarisation de la lumière absorbée ; et réciproquement, le retour vers les bandes de valence inférieures s'accompagne d'une émission contenant les 2 polarisations.



Structure de bandes du CdS près du centre de la zone de Brillouin, dans une direction perpendiculaire à l'axe $\vec{C}$. (4°K)

Fig. 4.

1,312. - Les transitions optiques d'énergie minimum doivent s'effectuer avec absorption ou émission de phonons.

A chaque bande de valence correspond une série de niveaux hydrogénoïdes appelés excitons. Pour former un niveau exciton l'électron de la bande de conduction est en interaction coulombienne avec un trou de la bande de valence.

Les énergies de ces niveaux sont données par l'expression

$$E_n = \frac{m^* e^4}{2K^2 \epsilon^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Pour $n=1$ on obtient l'énergie de l'état fondamental de l'exciton. Pour la bande de valence supérieure, le fondamental se trouve à 4870 Å à 77°K et 4855 Å à 4°K .

Pour la 2e bande de valence, le fondamental se trouve à 4840 Å à 77°K et 4827 Å à 4°K .

Le retour d'un électron de la bande de conduction vers une des bandes de valence peut se faire par l'intermédiaire d'un de ces niveaux d'excitons, ou par celui d'un niveau d'impureté. Toutefois les recombinaisons directes à $\vec{k} = (0,0,0)$ qui sont permises par les règles de sélection, sont effectivement rendues possibles en raison de la grande densité de porteurs libres induite par l'avalanche dans le cristal, bien que le minimum de la bande de conduction du CdS ne soit pas au centre de la zone de Brillouin. C'est pour ces raisons que, au cours de nos expériences, nous nous sommes efforcés de rechercher si l'on pouvait réellement observer une émission correspondant à ce type de recombinaison.

2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

2,1. - INTRODUCTION

L'étude précédente nous montre donc que la pénétration d'un faisceau électronique d'une dizaine de KeV dans un monocristal de CdS est très faible ($\sim 0,5\mu$), et que par conséquent nous devons observer l'émission de la lumière à la surface sur laquelle tombe le faisceau électronique.

Cette étude nous montre aussi que la densité des porteurs libres, résultant de l'avalanche induite par le faisceau, est très élevée et que par conséquent l'émission lumineuse pourra être très intense, ce qui nous permettra peut-être d'observer des radiations non décelables en excitation U. V.

Enfin l'étude de la structure de bande du CdS nous permet de prévoir les recombinaisons radiatives possibles ainsi que leur polarisation. Nous avons entrepris l'examen des caractéristiques du rayonnement émis dans ces conditions par le cristal, en portant celui-ci à des températures basses bien définies (Azote liquide, hélium liquide).

L'appareil réalisé comprend essentiellement : un canon à électrons (dont le filament est porté à une haute tension négative), un cryostat (à la masse) sur lequel est fixé l'échantillon de CdS, un spectrographe et le circuit de vide.

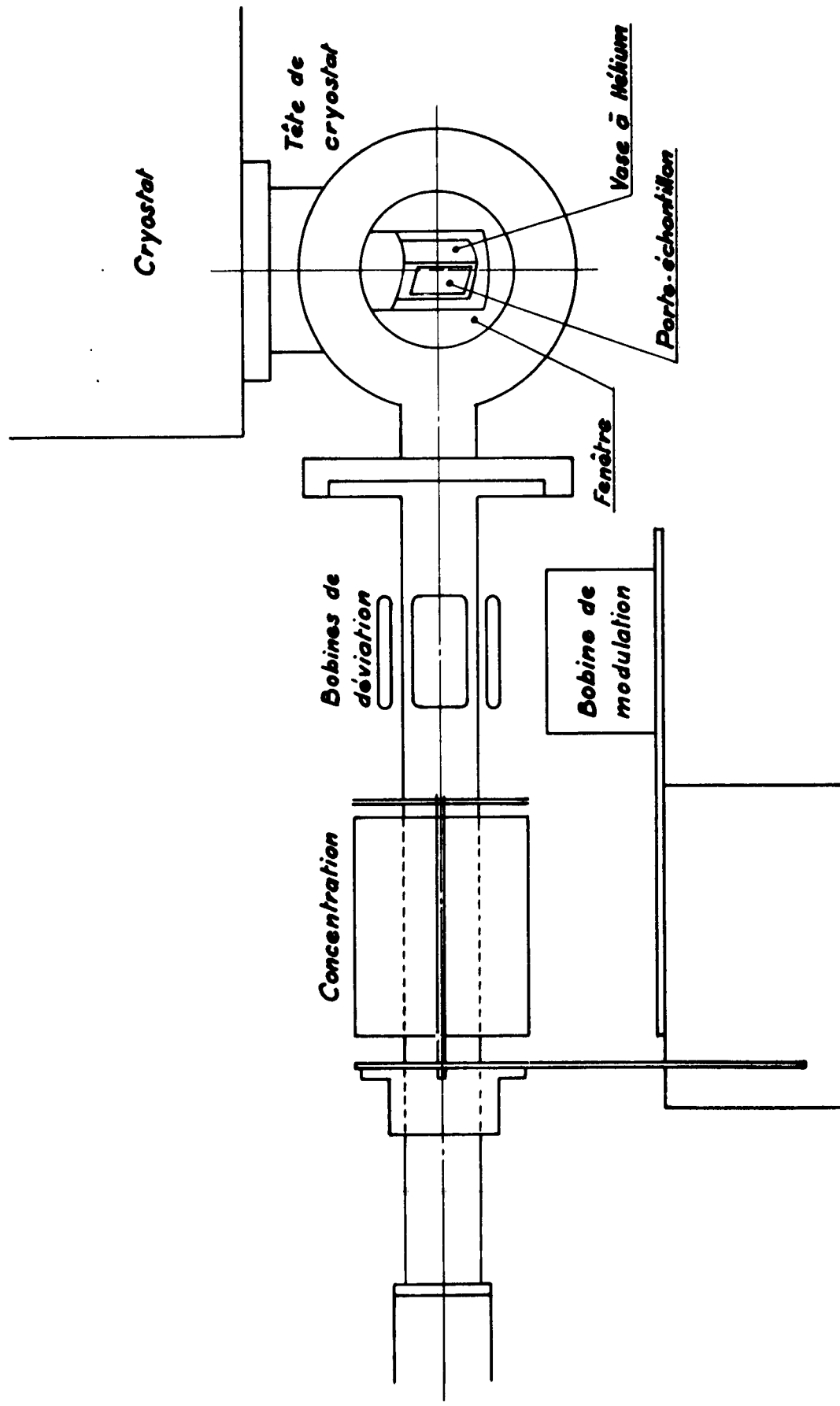
2,2 . - BANC A VIDE ET CRYOSTAT (fig. 6)

Nous avons transformé un montage utilisé auparavant pour des mesures d'absorption à basse température.

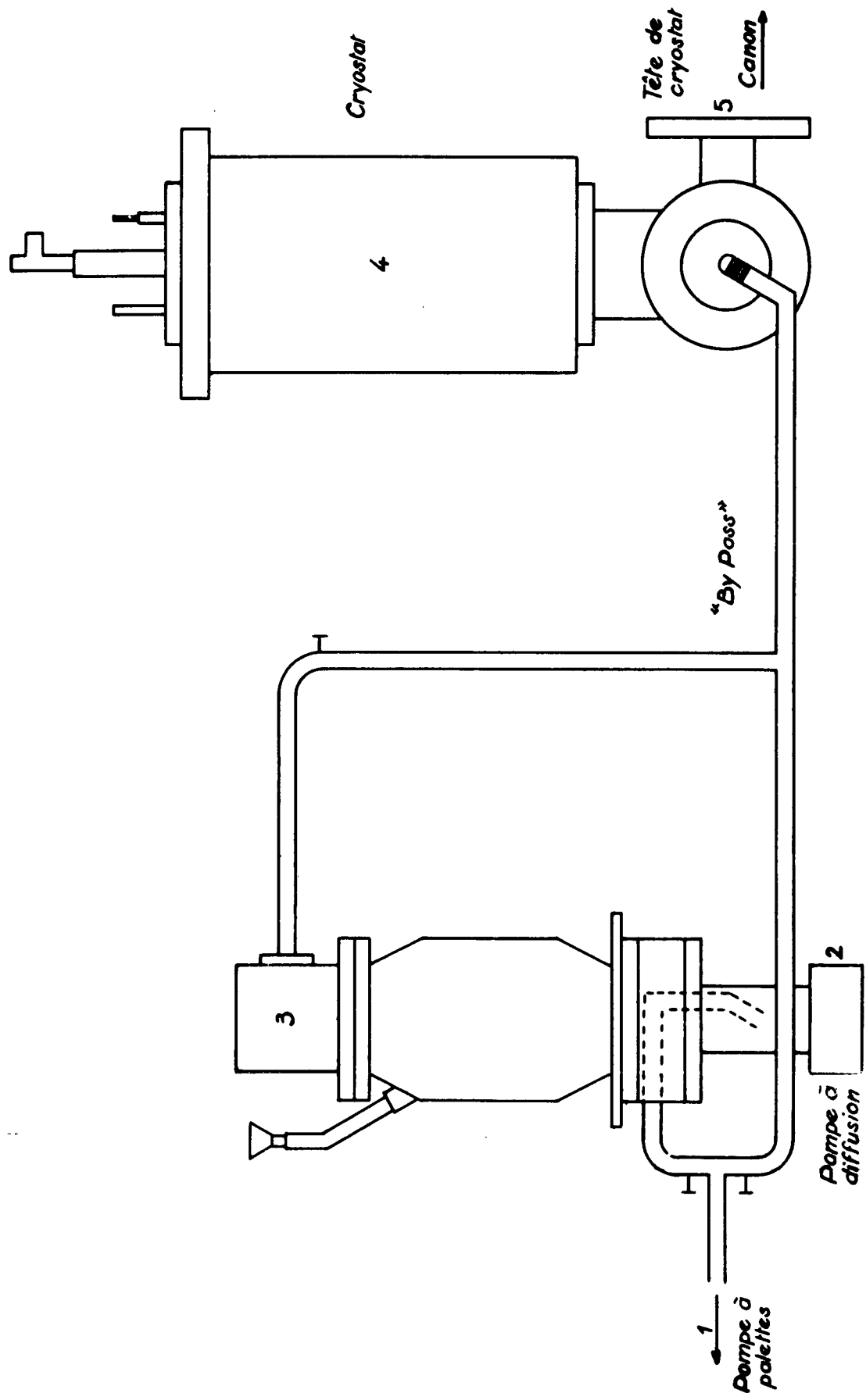
Le circuit de vide, composé d'une pompe à palettes, d'une pompe à diffusion d'huile et d'une jauge à ionisation, était relié directement à un cryostat dont la tête a été modifiée (1). Ce cryostat comporte un vase central (contenance 1 litre - épaisseur des parois 0,2mm) destiné à recevoir l'hélium ou l'azote liquide et au bas duquel est fixé l'échantillon à étudier, et un vase de garde (contenance 2 litres).

Pour les besoins de notre étude, nous avons construit une nouvelle tête de cryostat adaptée au canon électronique par une collerette et munie d'une fenêtre pour l'observation de la lumière émise par l'échantillon (fig. 5) (ce dernier est incliné à 45° par rapport à l'axe du faisceau électronique, et l'observation se fait suivant une direction perpendiculaire à cet axe).

(1) - Dans l'ancien montage la tête était munie de deux fenêtres disposées en vis à vis et pouvant être traversées par un flux lumineux.



Canon à électrons (Fig. 5)



Banc à vide (Fig. 6)

De plus pour faciliter les démontages du canon et les changements d'échantillons, nous avons installé une déviation entre les pompes et la tête du cryostat (fig. 6) (ce qui permet de faire des entrées d'air dans cette partie du montage sans avoir à arrêter la pompe secondaire).

2,3. - DISPOSITIF ELECTRONIQUE

Cette partie concerne le dispositif destiné au bombardement électronique du cristal. Elle comprend le canon à électrons, ainsi que son alimentation haute tension, le chauffage filament, les circuits de concentration et déviation, et enfin un circuit destiné à moduler le faisceau électronique à 13 Hz.

Tout ce dispositif a dû être conçu et réalisé spécialement pour l'étude envisagée.

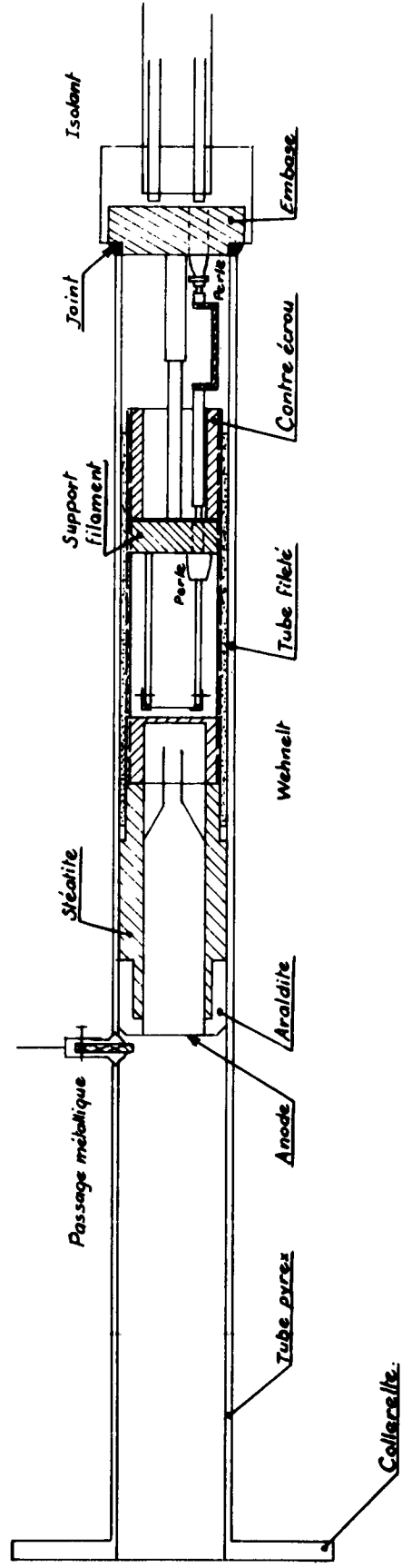
2,31. - Canon à électrons

Le cristal à bombarder étant fixé sur l'extrémité inférieure du vase central du cryostat, est donc électriquement à la masse ; il a fallu par conséquent porter le filament du canon à une haute tension négative, tandis que l'anode était reliée à la masse, ce qui entraîne quelques complications.

D'autre part, en raison des démontages fréquents et de la nécessité de remplacer parfois le filament (très cassant une fois qu'il a été chauffé), nous avons dû construire un canon entièrement démontable et robuste. (fig. 7)

L'enveloppe de ce canon est un tube en pyrex dont une extrémité est en forme de collierette venant s'appliquer sur celle de la tête du cryostat (fig. 5) où elle est maintenue par la pression atmosphérique ; tandis qu'à l'autre extrémité, c'est une embase métallique (isolée du côté extérieur) qui vient s'appliquer sur le tube et assure le passage de l'alimentation du filament et de la haute tension.

L'anode est centrée grâce à une pièce cylindrique en stéatite qui l'enveloppe en partie et qui est maintenue en place dans le tube par une résine du type Araldite ; le contact de masse se fait par l'intermédiaire d'un passage métallique à travers le pyrex.



CANON A ELECTRONS . Fig.7.

Le wehnelt et le support du filament sont des pièces métalliques cylindriques vissées dans un tube fileté (le tout est porté à la haute tension négative) ; ce tube vient s'emboîter sur la pièce de stéatite, ce qui assure le centrage de l'ensemble.

Le wehnelt est porté à la même tension que le filament ; il joue le rôle d'un diaphragme (diamètre du trou : 0,5 mm) ; quatre trous ($\varnothing = 4$ mm) ont été pratiqués dans sa paroi latérale afin d'assurer le pompage dans l'extrémité du canon.

Enfin, les parois du tube situées entre la collerette et l'anode sont enduites de peinture à l'argent et reliées à la masse par le passage métallique pour éviter l'apparition de charges statiques.

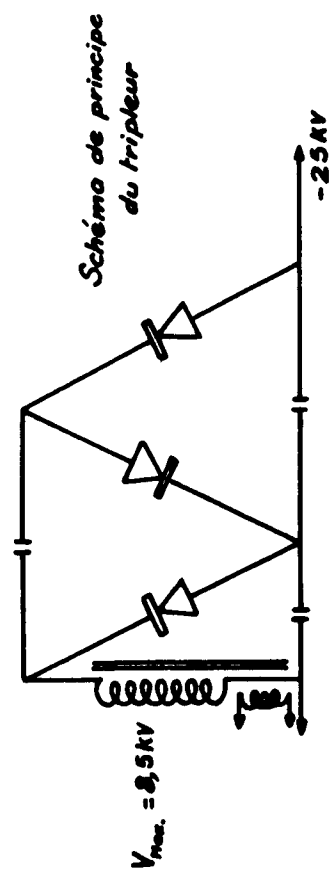
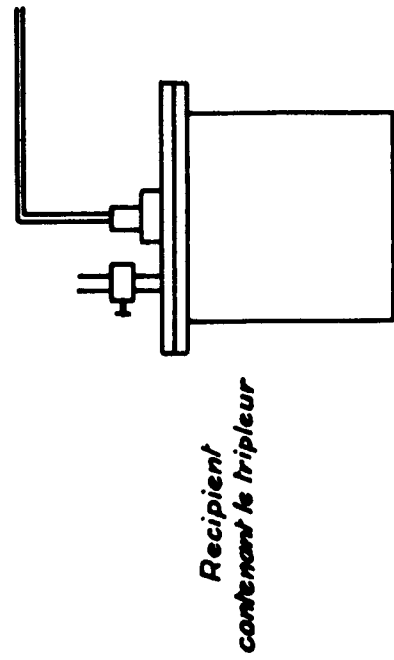
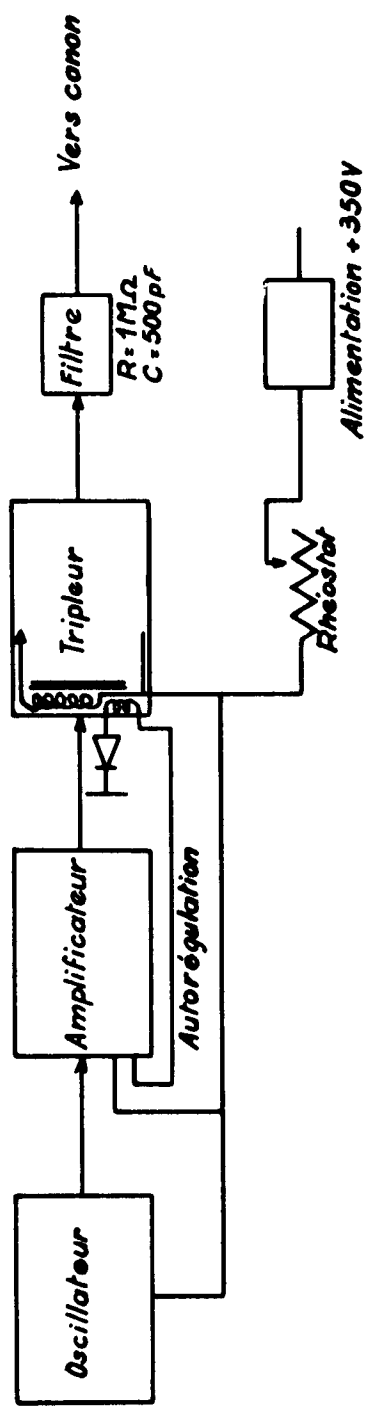
Ce canon est facilement démontable, ses pièces sont robustes ; on peut aisément remplacer le filament et régler la distance du filament au wehnelt ; d'autre part, le centrage de l'ensemble est suffisamment bon pour qu'on puisse focaliser le faisceau exactement dans l'axe du canon sans le secours des bobines de déviation.

Il présente cependant certains inconvénients : en effet, si on pousse trop le chauffage du filament, l'ensemble des pièces métalliques s'échauffe ainsi que le tube de pyrex ; des impuretés sont alors vaporisées puis absorbées par le cristal porté à basse température, ce qui entraîne la décroissance rapide de la luminescence du cristal. D'autre part, le scellement de l'anode ne permet pas de la récupérer si le tube de pyrex vient à casser ; aussi avons nous réalisé un autre montage où la pièce de stéatite est remplacée par un tube de téflon non fixé au pyrex. Le centrage se fait alors par la collerette d'anode et un joint placé entre le téflon et le pyrex.

Lorsque la pression est suffisamment basse dans le tube, le canon peut supporter une vingtaine de kilovolts sans claquage.

2,32. - Générateur Haute-tension

Nous disposons d'un générateur haute tension + 25 KV composé d'un oscillateur de relaxation et d'un amplificateur fournissant une tension de crête de 8,5 KV à l'entrée d'un circuit redresseur tripleur de tension. (fig. 3)



Générateur HT (Fig. 8)

Nous avons inversé le sens des diodes du tripleur pour obtenir une haute tension négative ; mais ce tripleur étant dans un boîtier métallique rempli d'huile (sous vide) et fermé hermétiquement, il a fallu découper le boîtier et en refaire un autre dans lequel on puisse faire le vide, puis faire rentrer l'huile (après que le tripleur a été remis en place).

Le nouveau boîtier étant démontable, on peut transformer le tripleur en doubleur si l'on veut.

Nous avons disposé un rhéostat sur le circuit d'alimentation + 350 V du générateur, ce qui permet de faire varier la tension de sortie d'une façon discontinue (par plots) ou continue (réglage fin)

depuis - 12 KV jusqu'à - 25 KV en tripleur

et depuis - 4 KV jusqu'à - 16 KV en doubleur

La sortie haute tension se fait par l'intermédiaire d'un câble blindé à l'extrémité duquel se trouve une résistance de $1M\Omega$ le filtrage est assuré par 2 condensateurs de $1000\mu F$ en série, mis en parallèle entre la sortie haute tension et la masse (l'ensemble fait donc $500\mu F$ et peut supporter 40 KV en service normal). A ces $500\mu F$ viennent s'ajouter les capacités parasites provenant des blindages de câbles.

Enfin, un voltmètre électronique est relié au circuit en permanence par l'intermédiaire d'une sonde résistive.

2,33. - Alimentation du filament

C'est un filament de tungstène dégraphité ($\varnothing = 0,2 \text{ mm}$) chauffé directement en alternatif à partir du secteur régulé.

Comme il est relié au circuit haute tension, il a fallu construire un transformateur d'isolement pour l'isoler du secteur ; ce transformateur devant pouvoir supporter au moins 30 KV entre primaire et secondaire, nous avons disposé des feuilles de téflon entre les 2 enroulements et scellé le tout avec de l'araldite. Le secondaire est relié au circuit haute tension par de gros câbles isolés et blindés.

Les enroulements ont été calculés pour donner en charge un courant filament de 7 A maximum avec une tension filament alternative de 1 volt ; un rhéostat placé dans le circuit primaire permet de faire varier le courant filament de zéro à 7 A.

2,34. - Circuits de concentration et de déviation

Le système de déviation est constitué par 2 paires de bobines indépendantes, croisées ; dans chaque paire le sens du courant peut être inversé ; des rhéostats (réglages gros et fin) font varier l'intensité des courants dans les bobines (de 0 à 1 A) ce qui permet de modifier à volonté le point d'impact des électrons. Un ampèremètre mesure les intensités des courants dans chaque paire, alternativement grâce à un inverseur (3 calibres).

La bobine de concentration est parcourue par un courant de 0 à 100 mA réglable à l'aide de rhéostats (réglages gros et fin) ; ce courant est mesuré par un 2e ampèremètre.

Toutes ces bobines sont alimentées par une batterie de 12 volts.

2,35. - Modulation du faisceau électronique

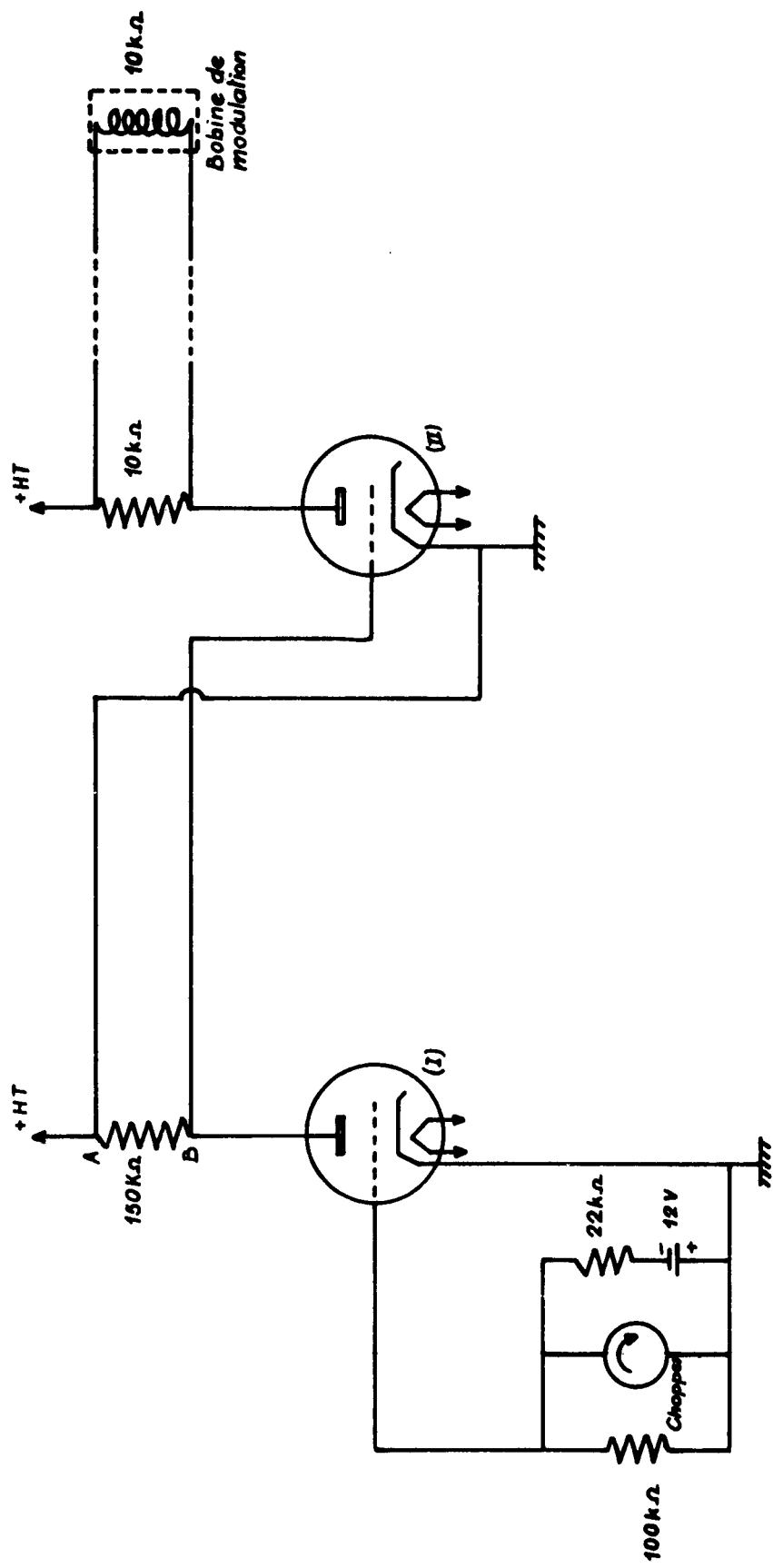
Le récepteur du spectrographe utilisé est sensible à la lumière modulée à la fréquence de 13 Hz, obtenue habituellement à l'aide d'un modulateur mécanique qui hache le faisceau lumineux tombant sur la fente d'entrée. Pour notre étude, nous avons préféré moduler directement le faisceau électronique en envoyant des signaux carrés à la fréquence de 13 Hz dans une bobine placée sous le canon, ce qui permet de réduire l'échauffement du cristal. D'autre part la lumière parasite tombant sur la fente d'entrée du spectrographe n'est plus soumise à la modulation.

Le dispositif modulateur que nous avons adopté comprend essentiellement 2 triodes : (fig. 9)

- La première a sa grille polarisée périodiquement (13 Hz) à 0 ou à 12 volts par une batterie aux bornes de laquelle sont reliés les contacts montés sur l'axe du modulateur mécanique (pendant un demi-tour de la pale du modulateur, la batterie est court-circuitée et la grille est polarisée à 0 volt ; mais pendant l'autre demi-tour, le circuit aux bornes de la batterie est coupé, et la grille est polarisée alors à - 12 volts). Dans le circuit d'anode de cette triode se trouve une résistance AB de 150 $k\Omega$.

Lorsque $V_{g1} = 0$, le tube conduit et $V_{AB} = +220$ volts

Lorsque $V_{g1} = -12$ volts, le tube est bloqué et $V_{AB} = 0$



Modulateur 13 Hz (Fig. 9)

- La bobine destinée à moduler le faisceau électronique est disposée dans le circuit d'anode de la 2e triode ; sa grille est polarisée grâce à la résistance AB (A est relié à la cathode et B à la grille). Lorsque $V_{AB} = + 220 \text{ V}$ le tube (II) est bloqué et il ne passe pas de courant dans la bobine (le faisceau électronique n'est pas dévié), et lorsque $V_{AB} = 0$, le tube (II) conduit et il passe 20 mA dans la bobine (le faisceau est dévié).

2,4. - SPECTROGRAPHE

La lumière modulée issue de l'échantillon est focalisée sur la fente d'un spectrographe à réseau (Perkin-Elmer modèle 112 G). Le réseau à 600 traits /mm est utilisé dans le 3e ordre afin d'obtenir une plus grande dispersion.

La lumière est reçue ensuite par un photomultiplicateur RCA (1 P. 28) relié à un ensemble comprenant : l'alimentation du P.M., un amplificateur sélectif amplifiant les signaux à 13 Hz transmis par le P. M., et un enregistreur.

On dispose aussi d'un prémonochromateur qui peut être placé devant le spectrographe pour séparer les ordres du réseau.

La bande passante du P 28 étant centrée vers $4.500 \text{ \AA}$, l'amplification est maximum dans la région spectrale qui nous intéresse ($4.800 \text{ \AA} - 4.900 \text{ \AA}$) ; tandis qu'elle est nulle pour les radiations rouges ($\lambda = 7.000 \text{ \AA}$) et infrarouges, ce qui évite une superposition d'ordres et nous permet de travailler sans prémonochromateur.

3. EXPERIENCES

3,1. - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les monocristaux de CdS utilisés sont des petites lamelles de quelques dixièmes de mm d'épaisseur obtenues par la méthode de Frerichs, présentant parfois des arêtes dirigées parallèlement à l'axe sénaire $\vec{C}$ du cristal, ce qui permet de la repérer facilement.

Ils sont collés à l'aide d'une peinture à l'argent spéciale, de façon à ce que l'axe $\vec{C}$ soit vertical, sur des petites plaquettes de cuivre rouge vissées sur le fond du vase central du cryostat.

(fig. 5)

La cathode du canon à électrons est portée à une tension de l'ordre de - 10 KV à - 14 KV, l'anode et le cristal étant reliés à la masse ; l'intensité du courant électronique reçu par le cristal est de quelques μ A. La surface de la tache lumineuse émise par le cristal, variable suivant les conditions d'excitation, est difficile à déterminer avec précision ; on peut estimer cependant qu'elle est de l'ordre du mm².

La puissance reçue par cm² de cristal est donc élevée (≈ 1 W/cm²) relativement à celle qu'il recevrait en irradiation U.V., mais sa température est maintenue constante grâce au cryostat. La paroi séparant le cristal de l'azote liquide ou de l'hélium liquide est peu épaisse et sa conductibilité thermique grande ; aussi l'écart de température, existant entre la région du cristal intéressée par l'avalanche et l'intérieur du cryostat, est faible et dépend surtout de l'épaisseur de l'échantillon de CdS utilisé.

Le spectrographe à réseau a été étalonné à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure et d'une lampe à vapeur de sodium. La courbe d'étalonnage est linéaire dans la région spectrale utilisée (4.800 Å - 5.500 Å) et sa précision est de 1 Å environ. Avec des fentes d'entrée de 30 μ (utilisées au cours de nos expériences) il sépare complètement les deux raies jaunes du sodium (5.890-5.896 Å).

3,2. - RESULTATS

Le but de nos expériences est principalement d'étudier, à la température de l'hélium liquide, l'émission lumineuse située au voisinage de la limite d'absorption ainsi que le déplacement de cette émission entre la température de l'hélium liquide et celle de l'azote liquide. C'est pourquoi, après quelques essais à la température ambiante puis à celle de l'azote liquide destinés surtout à la mise au point de notre appareillage, nous avons réalisé nos expériences à la température de l'hélium liquide.

Connaissant alors la structure de l'émission à 4°K, nous nous sommes efforcés de la retrouver à 77°K en améliorant la résolution de nos appareils.

3,21. - Essais à la température ambiante

Les premiers essais de bombardement électronique, réalisés sans refroidir le cristal ont montré l'existence d'une raie verte, large et intense, dont la position était variable suivant l'intensité de l'excitation, le cristal n'étant pas maintenu à une température constante.

3,22. - Essais à 77°K

Nous avons commencé ensuite à faire des essais à la température de l'azote liquide (en remplissant d'azote liquide les deux vases du cryostat) :

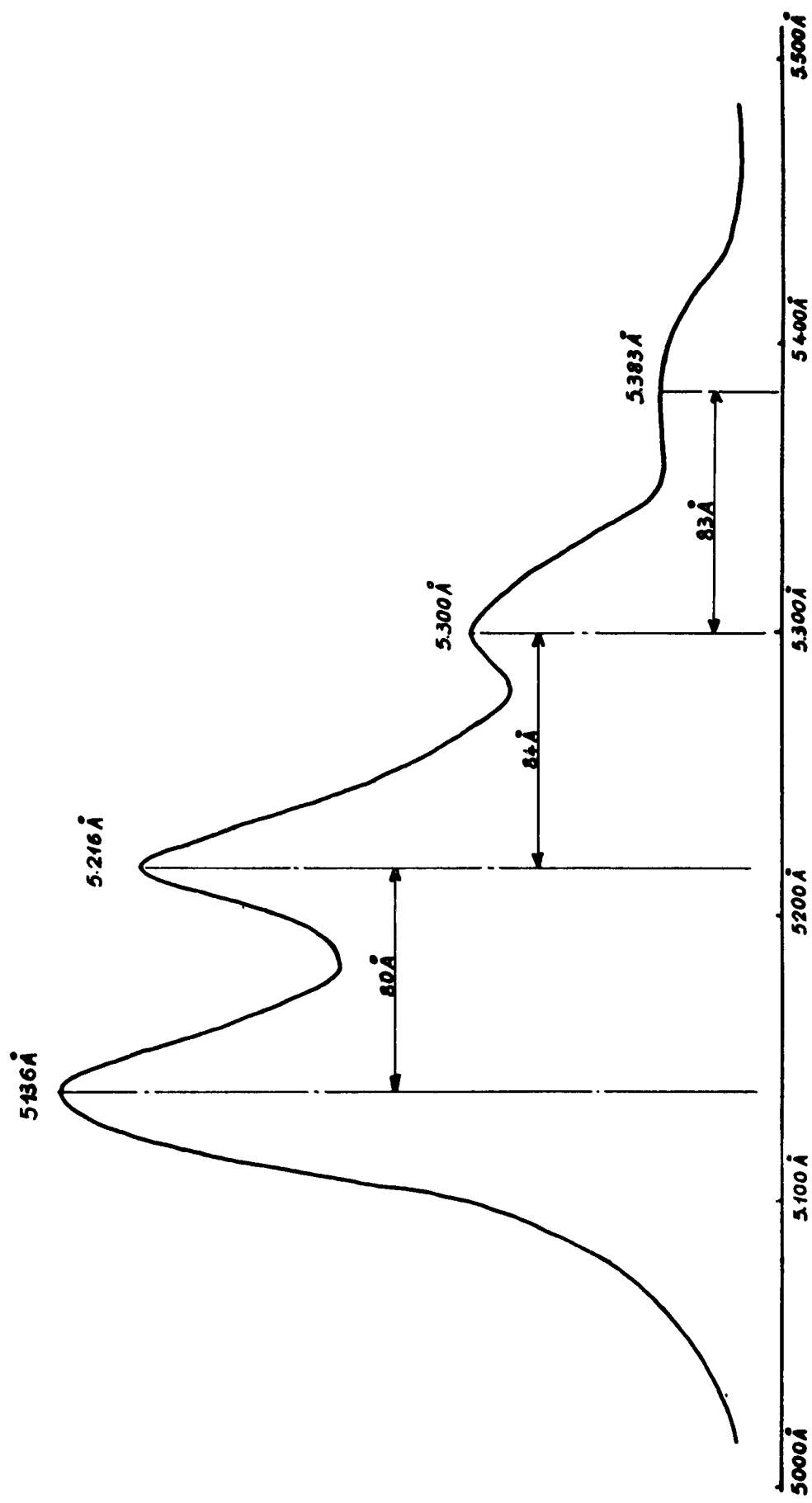
- Pendant quelques temps, nous n'avons observé qu'une émission verte formée par une série de raies larges, également espacées et décroissant en intensité vers les grandes longueurs d'onde ; elles sont centrées respectivement vers : $5.316 \text{ \AA}$, $5.216 \text{ \AA}$, $5.300 \text{ \AA}$ et $5.383 \text{ \AA}$ (fig. 10). En disposant un analyseur devant la fente d'entrée du spectrographe, nous avons constaté que cette émission verte pouvait être observée dans les deux modes de polarisation, mais que l'émission polarisée perpendiculairement à l'axe sénénaire $\vec{C}$ du cristal était beaucoup plus intense que celle qui était polarisée parallèlement à $\vec{C}$.

- Considérant que l'avalanche induite par le faisceau électronique dans le cristal produisait une grande densité de porteurs libres ($10^{20} / \text{cm}^3$) nous avons pensé que des recombinaisons directes à $\vec{k} = (0,0,0)$ étaient possibles bien que le minimum de la bande de conduction du CdS ne soit pas au centre de la zone de Brillouin. Pour tenter de vérifier cette hypothèse, nous avons été amenés à préciser nos essais à 77°K ; et délaissant l'émission verte, nous avons cherché s'il existait une émission au voisinage de la limite d'absorption (c'est-à-dire vers $4.870 \text{ \AA}$ à 77°K).

En effet, nous avons observé alors, sur la plupart de nos échantillons, une émission bleue située très près de la limite d'absorption (du côté des grandes longueurs d'onde) mais de faible intensité par rapport à l'émission verte (le rapport d'intensité variant avec l'échantillon).

La raie la plus intense était située vers $4.880 \text{ \AA}$, suivie d'une raie plus faible et plus large centrée vers $4.930 \text{ \AA}$.

EMISSION VERTE. T.AZOTE LIQUIDE (Fig.10)



Malheureusement, à 77°K, la résolution était insuffisante en raison de la faible intensité de l'émission bleue. Pour y remédier il nous aurait fallu augmenter l'intensité de l'excitation, c'est à dire la haute tension et le chauffage du filament du canon ; mais alors, ce dernier s'échauffant exagérément, des impuretés provenant des pièces métalliques qui le constituent sont vaporisées puis absorbées par le cristal (porté à basse température), ce qui entraîne un declin très rapide de la luminance du spot.

3,23. - Essais à 4°K

En portant le cristal à la température de l'hélium liquide il n'est plus nécessaire d'augmenter l'intensité du courant électronique car la luminance de l'émission bleue croit beaucoup lorsque la température décroît. A 4°K, nous pouvons donc obtenir plus facilement une bonne résolution (en réduisant la fente d'entrée du spectrographe) sans souiller le cristal. De plus, les essais à 4°K sont nécessaires, car c'est à cette température qu'on connaît le mieux les spectres d'absorption et d'émission (sous irradiation U.V.) du CdS, donc les transitions optiques possibles.

Des essais à 4°K ont donc été effectués (en remplissant d'hélium liquide le vase central du cryostat et d'azote liquide, le vase de garde) sur de nombreux échantillons d'épaisseurs diverses et avec des intensités d'excitation différentes. Bénéficiant d'une émission lumineuse plus intense, nous avons pu effectuer aussi des études de polarisation (la transmission des polariseurs utilisés n'étant que de 30 % environ dans le cas favorable).

Nous avons constaté alors, que l'émission bleue observée à 77 °K s'était déplacée vers les courtes longueurs d'onde et qu'elle était devenue presque aussi intense que l'émission verte. Par contre nous n'avons pas observé de déplacement notable pour cette dernière émission.

La résolution ayant été améliorée, nous nous sommes aperçus aussi que la raie la plus intense que nous avons observée vers 4.880 Å à 77°K se décomposait à 4°K en une série de raies très étroites dont la plus intense est située vers 4.870 Å. En disposant, ensuite, un analyseur devant la fente d'entrée du spectrographe, nous avons constaté que le spectre obtenu précédemment se décomposait en

deux spectres semblables mais d'intensités différentes et que certaines raies étaient légèrement déplacées (de 8 à 10 Å).

La position des différentes raies obtenues à 4°K est résumée dans le tableau ci-après :

(voir page suivante)

Les résultats ci-dessus ont été obtenus avec un échantillon de CdS très mince, présentant donc un faible écart de température entre ses deux faces.

Sur la figure 11 montrant les spectres obtenus pour les deux modes de polarisation, l'émission polarisée $E \parallel C$ est la plus intense ; ceci est dû à une augmentation malencontreuse de l'excitation entre les deux enregistrements (provoquée par une instabilité dans le chauffage du filament du canon) ; nous avons conservé ce spectre cependant, car les essais réalisés ultérieurement sur cet échantillon se sont révélés moins bons (moins bonne séparation des pics et température plus élevée) sans doute à cause de la fragilité du cristal et de la formation d'un dépôt à sa surface.

En réalité, l'émission polarisée $E \perp C$ est la plus intense (à excitation égale) comme le montrent les enregistrements de la figure 12, obtenus avec un échantillon plus épais et moins fragile. Cet échantillon étant plus épais que le précédent, l'écart de température entre ses deux faces est beaucoup plus élevé, ce qui entraîne un déplacement de l'émission vers les grandes longueurs d'onde : l'émission polarisée $E \parallel C$, enregistrée en premier, est déplacée de 5 Å environ, tandis que celle qui est polarisée $E \perp C$ l'est de 7 Å environ (réchauffement du cristal entre les deux enregistrements).

L'hélium liquide étant transféré dans le vase central du cryostat juste avant l'expérience, s'évapore au cours de celle-ci ; cette évaporation n'étant pas compensée par un nouvel apport d'hélium liquide, le cristal commence à s'échauffer légèrement au bout d'une heure environ. On constate, alors, que l'émission bleue glisse vers les grandes longueurs d'onde et finit par se confondre avec celle qu'on observe à 77°K.

TABEAU RESUME DES SPECTRES OBSERVES

SANS ANALYSEUR			POLARISATION $\vec{E} \parallel \vec{C}$			POLARISATION $\vec{E} \parallel \vec{C}$		
POSITION A	LARGEUR	INTENSITE A	POSITION A	LARGEUR	INTENSITE A	POSITION A	LARGEUR	INTENSITE A
4 828		2	4 828		1	4 828		2
4 845			4 856	A	4	4 845	A	
4 862	A	4	4 870		5	4 862	A	4
4 870	L	5	4 919	L	3	4 918	L	3
4 918	L	3	5 005		2	5 005		2
5 005		2						

3,24. - Déplacement de l'émission bleue entre 4°K et 77°K

Connaissant mieux la structure de l'émission bleue grâce à nos essais à l'hélium liquide, nous avons cherché encore à améliorer notre appareillage pour tenter de la retrouver à 77°K (grâce à une meilleure résolution que lors de nos premiers essais) et déterminer ainsi le déplacement de cette émission en fonction de la température. Effectivement, nous avons observé alors une structure semblable à celle qui avait été obtenue à 4°K, mais déplacée vers les grandes longueurs d'onde d'une dizaine d'Å environ (fig. 13)

Le tableau suivant montre le déplacement des différentes raies entre ces deux températures (les résultats donnés ici ont été obtenus avec un échantillon très mince).

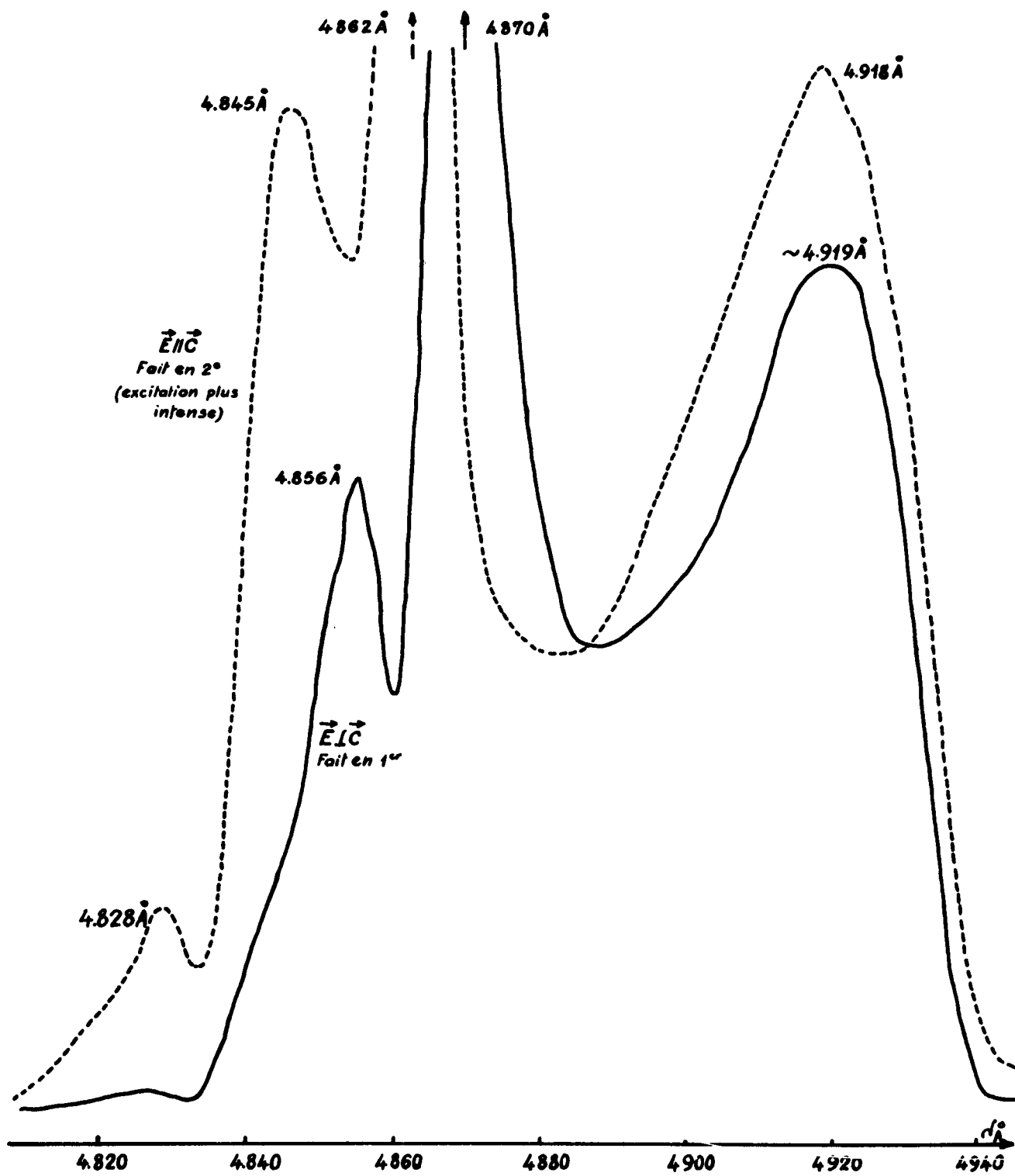
POLARISATION $\vec{E} \perp \vec{C}$			POLARISATION $\vec{E} // \vec{C}$		
4°K		77°K	4°K		77°K
	4.828 Å	$\xrightarrow{8\text{Å}}$		4.828 Å	$\xrightarrow{8\text{Å}}$
A	4.856 Å	$\xrightarrow{10\text{Å}}$		4.854 Å	$\xrightarrow{11\text{Å}}$
A	4.870 Å	$\xrightarrow{13\text{Å}}$		4.862 Å	$\xrightarrow{8\text{Å}}$
	4.919 Å	$\xrightarrow{8\text{Å}}$		4.918 Å	$\xrightarrow{7\text{Å}}$
		4.836 Å			4.836 Å
		4.866 Å			4.856 Å B
		4.883 Å			4.870 Å B
		4.927 Å			4.925 Å

A - raies totalement polarisées E C

Ce tableau montre aussi, que pour une température donnée, il existe deux groupes semblables (A et B) de raies, polarisés respectivement $\perp \vec{C}$ et $// \vec{C}$ et distants entre eux d'une dizaine d'Å environ (fig. 11, 12, 13).

3,25. - Mesure de la polarisation introduite par le système optique

Pour tenter d'expliquer ce déplacement en longueur d'onde entre les deux modes de polarisation, nous avons voulu vérifier le comportement du système analyseur - spectrographe.



(Fig. 11)

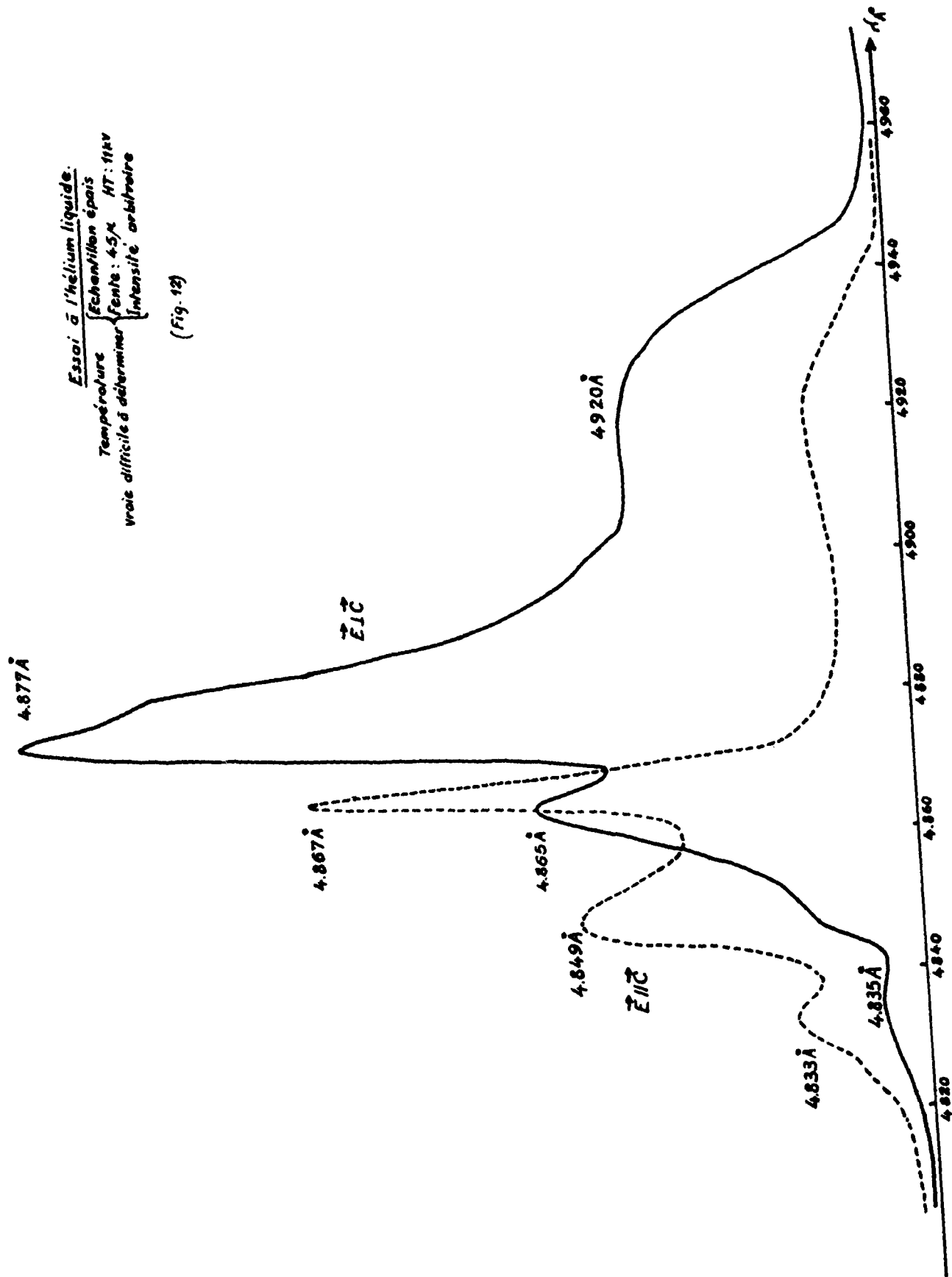
T. hélium liquide

{ Echantillon mince
Fente 30 μ . - HT: 14,3 kV
Intensité arbitraire.

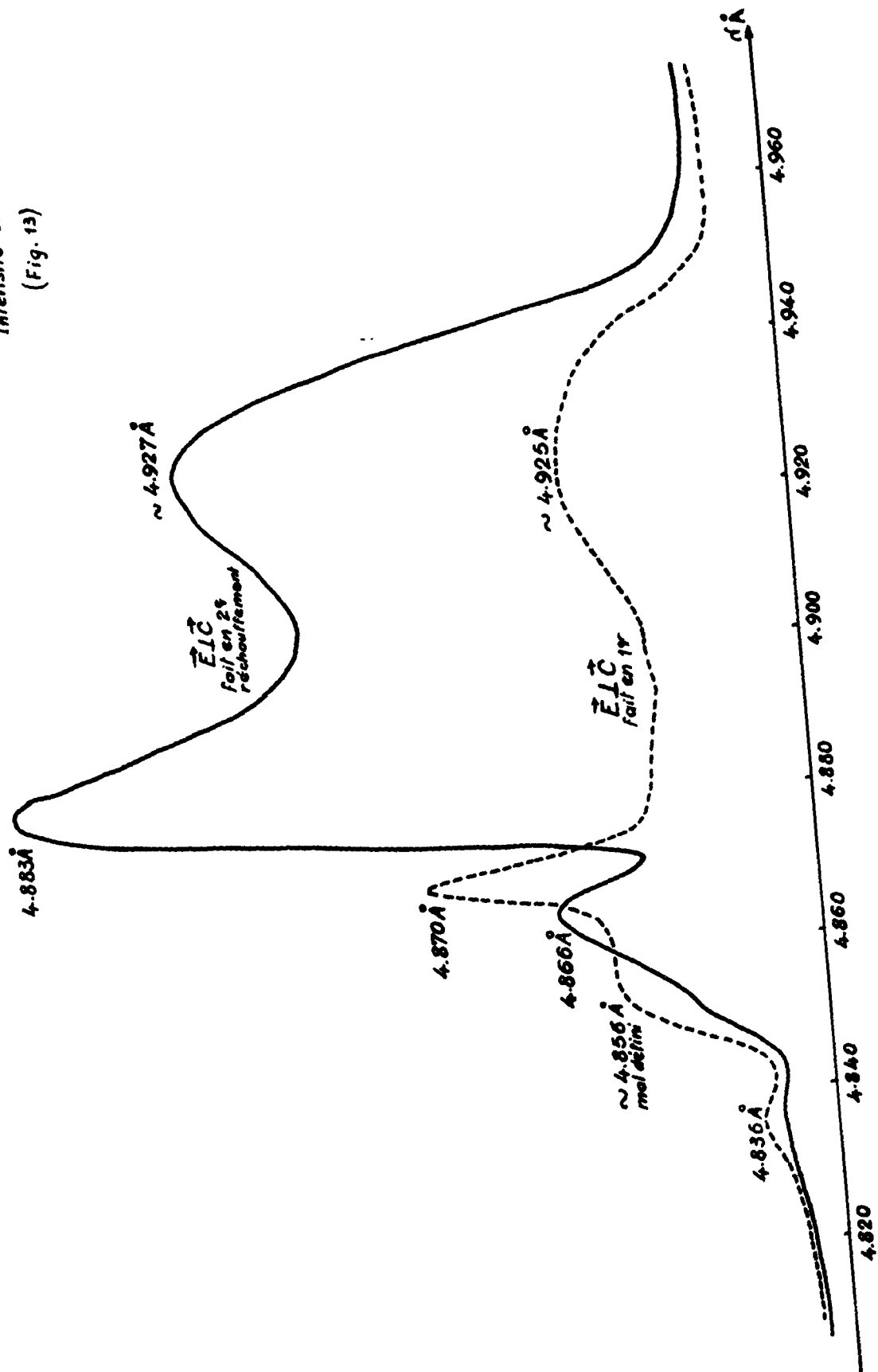
Sur ce dessin, l'émission polarisée $11\vec{C}$ semble la plus intense car l'excitation a augmenté entre les 2 enregistrements.

Essai à l'hélium liquide.
 Température { Échantillon épais
 fente: 4,5 μ HT: 11 kV
 voie difficile à déterminer { Intensité arbitraire

(Fig. 12)



T. Azote liquide
 échantillon mince
 HT: 14,3 kV { E/C. pente 30°
 E/C. = 100°
 Intensité arbitraire
 (Fig. 13)



A cette fin, nous avons d'abord vérifié que le polariseur utilisé absorbait complètement la lumière polarisée perpendiculairement à son axe ; en plaçant ensuite, devant la fente d'entrée du spectrographe, une lampe à filament de tungstène et un filtre pour éliminer le rayonnement de longueur d'onde inférieure à $4.000 \text{ \AA}$ (le photomultiplicateur P.28 étant sensible de $3.000 \text{ \AA}$ à $7.000 \text{ \AA}$), nous avons enregistré l'émission lumineuse avec et sans la présence du polariseur (fig. 14).

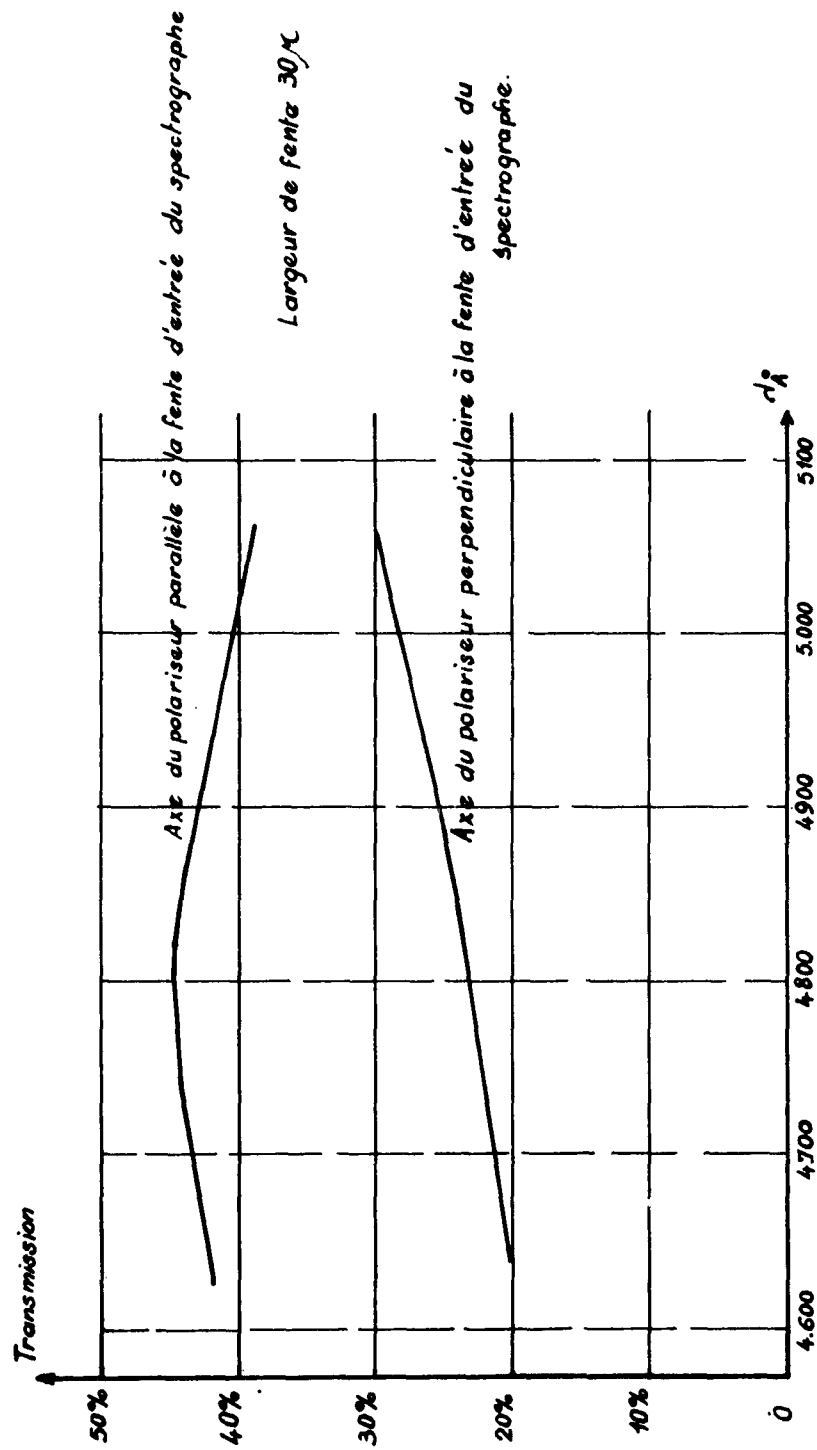
Cela nous a permis de constater que lorsque l'axe de ce dernier était parallèle à la fente d'entrée du spectrographe, la transmission du système était 0,42 fois (vers $4.900 \text{ \AA}$) celle du spectrographe seul, et que lorsqu'il était perpendiculaire à la fente d'entrée, la transmission n'était plus de 0,25 environ. Les courbes de transmission montrent aussi que l'importance de l'affaiblissement provoqué par le spectrographe varie avec la longueur d'onde, c'est à dire avec la position du réseau; cela prouve que le réseau joue le rôle d'analyseur.

Lors de nos expériences sur la luminescence du CdS, l'axe $\vec{C}$ du cristal étant vertical, donc parallèle à la fente d'entrée du spectrographe, l'émission polarisée perpendiculairement à $\vec{C}$ était fortement atténuée (par le système analyseur-réseau) par rapport à l'émission polarisée parallèlement à $\vec{C}$. Cela explique que les raies situées à $4.828 \text{ \AA}$ et $4.845 \text{ \AA}$ (à 4°K) bien marquées en polarisation $\vec{E} // \vec{C}$, l'étaient très peu en polarisation $\vec{E} \perp \vec{C}$, et que la raie à $4.862 \text{ \AA}$ (à 4°K) semblait entièrement polarisée $\vec{E} // \vec{C}$. Cependant, ce défaut du réseau ne peut expliquer le déplacement en longueur d'onde entre les deux modes de polarisation.

Nous avons tenté alors de faire un enregistrement en n'utilisant que le prisme du prémonochromateur et en remplaçant le réseau par un miroir.

Nous avons dû renoncer à cette méthode en raison du manque de dispersion du prémonochromateur et de l'imprécision du repérage en longueurs d'onde.

Nous avons voulu, ensuite, utiliser un spectrographe à prisme "à double passage", mais il n'avait pas, lui non plus, une résolution suffisante.



Transmission du système Polariseur-spectrographe (par rapport à celle du spectrographe seul) en lumière blanche naturelle.

Reprenant, alors, mes expériences en utilisant le réseau qui est tout de même très préférable en raison de sa grande dispersion (dans le 3e ordre), nous avons constaté en répétant les essais que l'enregistrement obtenu sans placer d'analyseur devant le spectrographe était bien la superposition de ceux qui avaient été obtenus pour les deux modes de polarisation. Toutes les raies observées en polarisation $\vec{E} \perp \vec{C}$ et $\vec{E} // \vec{C}$ existaient donc réellement ; les écarts constatés entre les raies $4.870 \text{ \AA}$ ($\vec{E} \perp \vec{C}$) et $4.862 \text{ \AA}$ ($\vec{E} // \vec{C}$) d'une part, et entre les raies $4.856 \text{ \AA}$ ($\vec{E} \perp \vec{C}$) et $4.845 \text{ \AA}$ ($\vec{E} // \vec{C}$) d'autre part, à la température de l'hélium liquide, ainsi que leurs homologues à la température de l'azote liquide, n'étaient donc pas dus à un défaut du système optique mais bien à l'émission du cristal.

3,3. - DISCUSSION

Il existe de nombreuses méthodes pour mettre en évidence l'existence d'énergie dans la bande interdite d'un cristal semi-conducteur, et étudier le comportement de ces niveaux suivant les conditions de température et de pression, la présence d'un champ magnétique ou électrique.

Elles consistent principalement en des mesures de réflexion, d'absorption, d'émission et de conductivité.

Toutes ces méthodes d'investigation ayant été appliquées au CdS par divers auteurs comme Hopfield, Gross, Reynolds etc...., nous nous proposons maintenant de comparer nos résultats aux leurs pour tâcher de comprendre la structure et le comportement de l'émission que nous avons observée au voisinage de la limite d'absorption, aux températures de l'azote liquide et de l'hélium liquide.

Nous verrons enfin quels sont les avantages et les inconvénients du bombardement électronique d'un monocristal semiconducteur par rapport aux autres procédés, quels renseignements il est susceptible d'apporter sur l'émission du CdS et quelles sont les recherches qu'il serait intéressant d'entreprendre dans cette voie.

3,31. - Analyse des résultats obtenus par quelques auteurs

3,311. - A la température de l'azote liquide

- Thomas et Hopfield (13) ont constaté que lorsqu'un monocristal de CdS, porté à 77°K , était soumis à une irradiation U.V., il présentait une luminescence bleue de faible intensité.

Cette émission est composée de deux raies : l'une située vers $4.870 \text{ \AA}$ et polarisée $\vec{E} \perp \vec{C}$, l'autre située vers $4.840 \text{ \AA}$ et observée dans les deux modes de polarisation.

Ces auteurs, ayant retrouvé ces raies au cours de leurs expériences de réflexion et d'absorption, pensent qu'elles sont dues à des caractères propres au réseau cristallin.

Ils attribuent la raie à $4.870 \text{ \AA}$ à la recombinaison d'excitons A (électrons de la bande de conduction en interaction avec des trous de la bande de valence supérieure), et la raie à $4.840 \text{ \AA}$ à celle d'excitons B (électrons de la bande de conduction en interaction avec des trous de la deuxième bande de valence).

Les raies que nous avons observées vers $4.836 \text{ \AA}$ (dans les deux modes de polarisation) et vers $4.866 \text{ \AA}$ ($\vec{E} \perp \vec{C}$) peuvent sans doute être interprétées de la même façon (fig. 13).

- Reynolds (1), cependant, observe (en irradiation U.V.) trois raies bien définies à des énergies un peu inférieures ($4.880 \text{ \AA}$ - $4.927 \text{ \AA}$ - $5.012 \text{ \AA}$) dont on ne peut expliquer avec certitude l'origine. Nous avons retrouvé les deux premières de ces raies (à $4.883 \text{ \AA}$ et $4.927 \text{ \AA}$), mais nous n'avons pu voir la troisième, sans doute à cause de sa faible intensité.

- Bombré et Gans ont obtenu, eux aussi, une émission bleue à la température de l'azote liquide, en bombardant des monocristaux de CdS avec des électrons d'une vingtaine de KeV. Ils ont constaté que l'émission polarisée $\vec{E} \perp \vec{C}$ était formée par trois bandes larges dont les maxima sont situés respectivement à $4.880 \text{ \AA}$, $4.920 \text{ \AA}$ et $5.020 \text{ \AA}$, tandis que l'émission polarisée $\vec{E} \parallel \vec{C}$ était constituée par trois bandes de plus faible intensité de longueurs d'onde respectives : $4.870 \text{ \AA}$, $4.940 \text{ \AA}$ et $5.020 \text{ \AA}$.

L'écart de $10 \text{ \AA}$ entre les raies à $4.870 \text{ \AA}$ ($\vec{E} \parallel \vec{C}$) et $4.880 \text{ \AA}$ ($\vec{E} \perp \vec{C}$) concorde avec celui que nous avons constaté au cours de nos expériences [entre les raies à $4.870 \text{ \AA}$ ($\vec{E} \parallel \vec{C}$) et $4.883 \text{ \AA}$ ($\vec{E} \perp \vec{C}$)] ; par contre, à la place des raies à $4.920 \text{ \AA}$ ($\vec{E} \perp \vec{C}$) et $4.940 \text{ \AA}$ ($\vec{E} \parallel \vec{C}$), nous avons observé deux raies situées vers $4.925 \text{ \AA}$ ($\vec{E} \parallel \vec{C}$) et $4.927 \text{ \AA}$ ($\vec{E} \perp \vec{C}$).

3,512. - A la température de l'hélium liquide

- Thomas et Hopfield (13) ont étudié la luminescence bleue du CdS irradié en U.V., à 4°K ; ils observent une bande de faible intensité à $4.885 \text{ \AA}$, position attribuée à la recombinaison directe d'excitons A pour cette température, et une série de raies plus intenses à des longueurs d'onde un peu supérieures ; ces dernières se trouvent dans la région des raies d'absorption par les impuretés (cf. spectre d'absorption de Gross fig. 15). Toutes ces raies sont polarisées $\vec{E} \perp \vec{C}$.

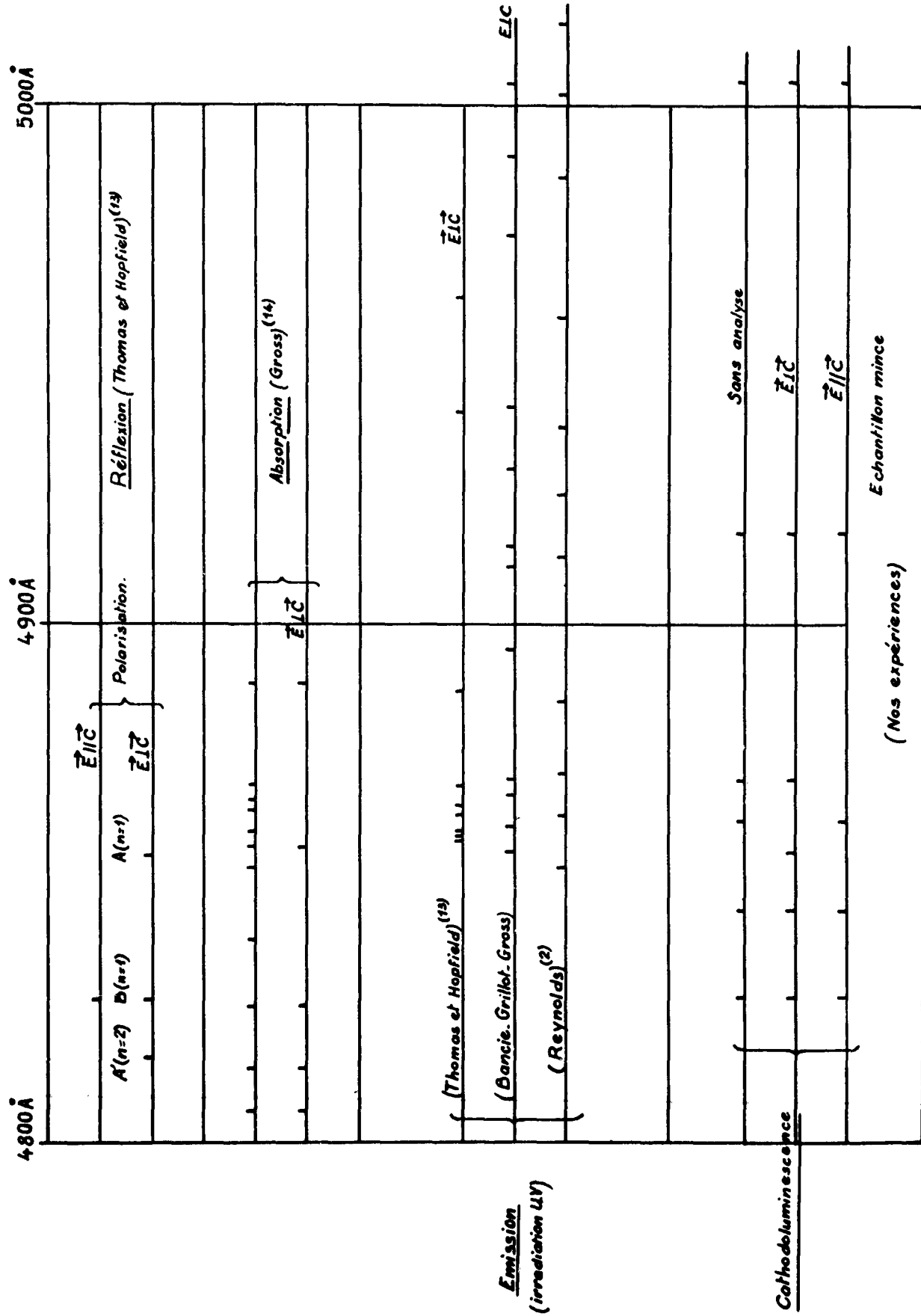
Ces deux auteurs pensent que ces états d'impureté jouent un rôle de "catalyseur" pour la recombinaison radiative des excitons, et par conséquent que les raies intenses observées sont dues à la recombinaison d'excitons A par leur intermédiaire (ce qui expliquerait qu'elles soient polarisées $\vec{E} \perp \vec{C}$).

- D'autres auteurs, comme Gross, Reynolds (2) etc..., ont obtenu aussi une série de raies bleues (en irradiation U. V.) dans la région des raies d'absorption. Ces séries diffèrent de celles trouvées par Thomas et Hopfield (13), et diffèrent aussi suivant les auteurs. Il faut toutefois noter qu'elles sont toutes bornées du côté des courtes longueurs d'onde par une raie située vers $4.855 \text{ \AA}$ et que toutes les raies sont polarisées $\vec{E} \perp \vec{C}$.

Tout ceci permet de supposer que la plupart des radiations observées par ces auteurs sont dues à la présence d'impuretés (dont la nature et la concentration varient d'un échantillon à l'autre) sauf peut-être la raie à $4.855 \text{ \AA}$.

Au cours de nos expériences, nous avons, nous aussi, observé une raie polarisée $\vec{E} \perp \vec{C}$ vers $4.856 \text{ \AA}$ ainsi que des raies plus intenses à des énergies inférieures ; mais, parmi ces dernières, seule la raie à $4.870 \text{ \AA}$ était totalement polarisée $\vec{E} \perp \vec{C}$.

Nous avons constaté, cependant, l'existence de radiations, non signalées par les précédents auteurs, à des énergies légèrement supérieures (dans les deux modes de polarisation) ; ces dernières radiations sont dues sans doute à la recombinaison d'électrons de la bande de conduction en interaction avec des trous de la 2e bande de valence [(excitons B intrinsèques ($4.927 \text{ \AA}$), ou formés dans le champ d'une impureté ($\lambda = 4.927$))].



Résultats de quelques expériences sur le CdS à 4°K . Fig.15.

3,32. - Interprétation

- Nous devons remarquer, tout d'abord, que nous n'avons pas observé de recombinaison directe entre électrons libres de la bande de conduction et trous libres de la bande de valence supérieure. Des travaux de Thomas et Hopfield (13), il résulte en effet qu'à 4°K la largeur de la bande interdite est de 2,582 eV, ce qui correspondrait à une émission située à $4798 \text{ \AA}$; or nous n'avons pas observé d'émission à des longueurs d'onde inférieures à $4827 \text{ \AA}$.

Il faut en conclure que la recombinaison radiative des porteurs libres se fait par l'intermédiaire de niveaux situés à l'intérieur de la bande interdite, c'est à dire par l'intermédiaire des niveaux d'excitons qui sont situés très près du bord de la bande de conduction ou par celui de niveaux dûs à des impuretés situées à des énergies un peu inférieures.

- Nous avons constaté, en effet, l'existence d'une raie coïncidant à peu près avec le premier niveau d'exciton (fondamental) de la bande de valence supérieure (exciton A) : elle est située vers $4886 \text{ \AA}$ à 77°K et $4856 \text{ \AA}$ à 4°K, et elle est totalement polarisée $\vec{E} \perp \vec{C}$. Nous avons observé aussi une raie pouvant être attribuée au premier niveau d'exciton de la deuxième bande de valence (exciton B) : elle est située vers $4836 \text{ \AA}$ à 77°K et $4828 \text{ \AA}$ à 4°K, et on l'observe dans les deux modes de polarisation.

Toutes les autres raies que nous observons sont dues, probablement, soit à des niveaux d'impuretés, soit à la recombinaison d'excitons formés dans le champ d'une impureté (ce qui abaisse un peu leur énergie).

3,321. - La raie la plus intense, située à $4870 \text{ \AA}$ à 4°K et $4883 \text{ \AA}$ à 77°K, est la seule à être entièrement polarisée $\vec{E} \parallel \vec{C}$ (la raie d'exciton A mise à part) ; elle correspond sans doute à la recombinaison d'excitons A formés dans le champ d'une impureté.

3,322. - Par contre, les raies situées à $4845 \text{ \AA}$, $4862 \text{ \AA}$, $4918 \text{ \AA}$, $5005 \text{ \AA}$ à 4°K peuvent être observées dans les deux modes de polarisation (cependant, la raie à $4845 \text{ \AA}$ est peu marquée en polarisation $\vec{E} \parallel \vec{C}$, et la raie $4862 \text{ \AA}$ n'est pas observable dans ce

mode de polarisation sans doute parce qu'elle est mélangée aux raies totalement polarisées $\vec{E} \perp \vec{C}$). Les deux premières de ces raies ($4.845 \text{ \AA}$ et $4.862 \text{ \AA}$ à 4°K) correspondent probablement à la recombinaison d'excitons B formés dans le champ d'une impureté.

3,323. - Les autres raies, beaucoup plus larges, sont dues sans doute à la recombinaison d'électrons de la bande de conduction avec des trous des deux bandes de valence supérieures par l'intermédiaire de niveaux d'impureté.

Nous en avons observé deux séries :

- émission bleue : $4.918 \text{ \AA}$ - $5.005 \text{ \AA}$ à 4°K
- émission verte : $5.316 \text{ \AA}$ - $5.216 \text{ \AA}$ - $5.300 \text{ \AA}$ à 4°K et 77°K

Les raies sont également espacées ($\sim 84 \text{ \AA}$) et leur intensité décroît vers les grandes longueurs d'onde ; elles sont fortement polarisées $\vec{E} \perp \vec{C}$, et en principe nous devrions observer un écart d'une trentaine d' $\text{\AA}$ entre les deux modes de polarisation (correspondant à l'écart en énergie de $0,016 \text{ eV}$ entre les deux bandes de valence supérieures). Toutefois, Collins et Hopfield (3) qui ont étudié l'émission verte et prédit cet écart, n'ont pu l'observer expérimentalement; ils attribuent ceci à un mélange de deux émissions ($\vec{E} \perp \vec{C}$ et $\vec{E} // \vec{C}$) qui serait dû à la présence d'irrégularités sur la surface du cristal.

4. CONCLUSION

Cette étude nous montre donc que la structure de l'émission, située au voisinage de la limite d'absorption, obtenue par bombardement électronique des monocristaux de CdS, ne diffère pas de façon fondamentale de celle qui a été observée par différents auteurs en irradiation U.V.

- Le bombardement électronique nous donne la possibilité, cependant, d'envoyer une puissance très élevée en un point précis du cristal : avec des tensions de l'ordre de 10 KV et des courants de quelques μA seulement, nous avons pu déjà mettre en évidence l'existence à 4°K de certaines radiations (non observées en irradiation U.V.) à des longueurs d'onde inférieures à $4.856 \text{ \AA}$ (entre $4.856 \text{ \AA}$ et $4.828 \text{ \AA}$). Il est possible que pour des tensions et des courants plus élevés, on puisse obtenir des radiations à des énergies encore supérieures, sans créer de défauts dans le réseau cristallin pour autant.

- Le bombardement électronique donne aussi un moyen commode de mesurer les durées de vie des différentes raies observées, et de déterminer ainsi si ces raies sont dues à des recombinaisons radiatives directes ou obliques (c'est à dire, avec émission ou absorption d'un phonon), ou si elles sont dues à la présence d'impuretés ou de défauts dans le réseau.

Ces durées de vie peuvent être inférieures à 10^{-6} s, mais on peut aisément moduler un faisceau électronique jusqu'à 10^3 MHz, alors qu'il est difficile de moduler un faisceau U.V. au-delà de 1 MHz.

Il serait intéressant de poursuivre des recherches dans cette voie ; M. Bombré est actuellement en train d'entreprendre des travaux dans ce sens.

Elle présente cependant deux inconvénients majeurs : d'une part le réseau n'est pas à l'équilibre thermique et les électrons libres créés sont en interaction avec le faisceau d'électrons ; d'autre part, il est impossible d'utiliser un champ magnétique pour séparer les raies.

Ce travail commencé au laboratoire d'Infra-rouge Technique et Appliqué (Gif sur Yvette) a été poursuivi au laboratoire de physique de l'Ecole Normale Supérieure (Paris).

Je tiens à remercier très vivement M. J. Lecomte, membre de l'Institut, directeur de Recherches au C.N.R.S., et M. Y. Rocard professeur à la Sorbonne qui ont bien voulu m'accueillir dans ces laboratoires.

J'exprime ma profonde gratitude à M. Balkanski, professeur à la Sorbonne, qui a dirigé mon travail et m'a donné les conseils les plus précieux tant pour l'orientation de mes recherches que pour l'interprétation de mes résultats.

Je tiens aussi à témoigner ma vive reconnaissance à M. Gans, Maître de Recherches au C.N.R.S., qui a toujours manifesté un très grand intérêt pour mon travail, m'a toujours apporté son appui sans réserve et m'a donné des avis très utiles pour la présentation et la rédaction de cette thèse.

Je remercie particulièrement M. C. Bénichou pour sa fructueuse collaboration, ainsi que M. F. Bombré et tous mes collaborateurs du groupe des semi-conducteurs pour leurs suggestions et aides au cours de ce travail.

Cette étude, commencée grâce à la bourse de troisième cycle qui m'a été accordée, a pu être poursuivie grâce à l'European Research Contracts Department of the Navy à Washington dans le cadre du contrat 62558-2720.

.....

5. BIBLIOGRAPHIE

- (1) REYNOLDS (D.C.) - Phys. rev. - (1960), 118, 478
- (2) PEDROTTI (L.S.), REYNOLDS (D.C.) - Phys. rev. - (1960), 119, 1897
- (3) COLLINS (R.J.), HOPFIELD (J.J.) - Phys. rev. - (1960), 120, 840
- (4) GERGELY (Gy) - J Phys. chem. Solids - (1960), 17, n° 1/2
- (5) KULP (B.A.) - Phys. rev. - (1962), 125, 1865
- (6) BOMBRE (F.), GANS (F.) - Comptes rendus - (1962), t. 254, 4.004
- (7) MAKHOV (A.F.) - Soviet phys. Solid state - (1961), 2, n° 9
- (8) FELDMAN (C) - Phys. rev. - (1960), 117, 455
- (9) YOUNG - Phys. rev. - (1956), 103, 292
- (10) SPICER (W.E.) - R.C.A. Laboratoires - Princeton - N.Y.
- (11) HOPFIELD (J.J.) - Bull. Amer. Phys. Soc. - (1958), 3, 409
- (12) BALKANSKI (M), Des CLOIZEAUX (J.) - J. Phys. Rad. - (1960), 21, 825
- (13) THOMAS (D.G.), HOPFIELD (J.J.) - Phys. rev. - (1959), 116, 573
- (14) GROSS (E.F.) - Soviet Phys. Techn. Phys. - (1957), 2, 1.043
- (15) GROSS (E.F.) - Soviet Phys. Techn. State - (1959), 1, 321
- (16) BALKANSKI (M.), GANS (F.) - Luminescence of organic and inorganic materials - John Wiley and sons.