

UNIVERSITÉ DE POITIERS

N° D'ORDRE : 130

AO du C.N.R.S. : 5743



THÈSES

PRÉSENTÉES A

L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

UNITÉ d'ENSEIGNEMENT et de RECHERCHE
SCIENCES FONDAMENTALES et APPLIQUÉES

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacqueline DAUNAY

1^{ère} THÈSE : Contribution à l'étude du mécanisme de l'électroluminescence par accélération-collision dans les sulfures de zinc en structures polycristallines.

2^{ème} THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le

1971, devant la Commission d'Examen

Président : M. E. GRAY, Professeur

Examineurs : MM. J. MATTLER, Professeur

D. CURIE, Professeur

H. PAYEN de la GARANDERIE, Professeur

G. BATAILLER, Professeur

UNIVERSITE DE POITIERS

N° D'ORDRE : 130

AO du C.N.R.S. : 5743

THÈSES

PRÉSENTÉES A

L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

UNITÉ D'ENSEIGNEMENT et de RECHERCHE
SCIENCES FONDAMENTALES et APPLIQUÉES

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacqueline DAUNAY

1^{ère} THÈSE : Contribution à l'étude du mécanisme de l'électroluminescence par accélération-collision dans les sulfures de zinc en structures polycristallines.

2^{ème} THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

ST4(39)45

Soutenues le

1971, devant la Commission d'Examen

Président M. E. GRAY, Professeur

Examineurs : MM. J. MATTLER, Professeur

D. CURIE, Professeur

H. PAYEN de la GARANDERIE, Professeur

G. BATAILLER, Professeur

UNIVERSITÉ DE POITIERS

N° D'ORDRE : 130

AO du C.N.R.S. : 5743

THÈSES

PRÉSENTÉES A

L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

UNITÉ D'ENSEIGNEMENT et de RECHERCHE
SCIENCES FONDAMENTALES et APPLIQUÉES

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacqueline DAUNAY

1^{ère} THÈSE : Contribution à l'étude du mécanisme de l'électroluminescence par accélération-collision dans les sulfures de zinc en structures polycristallines.

2^{ème} THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le

1971, devant la Commission d'Examen

Président M. E. GRAY, Professeur

Examineurs : MM. J. MATTLER, Professeur

D. CURIE, Professeur

H. PAYEN de la GARANDERIE, Professeur

G. BATAILLER, Professeur

UNIVERSITE DE POITIERS
UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHES
"Sciences Exactes et Naturelles"
"Sciences Fondamentales et Appliquées"

Doyens Honoraires et Anciens Doyens

MM. A. GRUMBACH	Professeur de Physique
E. PATTE	Professeur de Paléontologie
P. BROUSSE	Professeur de Mécanique
N. MANSON	Professeur de Physique
J. FORT	Professeur de Mathématiques

Professeurs Honoraires

MM. FRECHET	Professeur Honoraire à la Sorbonne, Membre de l'Institut
GARNIER	Professeur Honoraire à la Sorbonne, Membre de l'Institut
BOULIGAND	Professeur Honoraire à la Sorbonne Correspondant à l'Académie des Sciences
GRUMBACH	Professeur de Physique
SOLEILLET	Professeur à la Sorbonne
ABELOOS	Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille
PONCIN	Professeur à la Sorbonne, Directeur Honoraire de l'E.N.S.M.A.
AMIEL	Professeur à la Sorbonne
COTTE	Professeur à la Sorbonne
Mme DUBREIL-JACOTIN	Professeur à la Sorbonne
MM. MAZET	Professeur à la Sorbonne
LESIEUR	Professeur à la Sorbonne
CORABOEUF	Professeur à la Sorbonne
ZOUCKERMANN	Professeur de Physique
BROUSSE	Professeur à la Sorbonne
PATTE	Professeur de Paléontologie

Directeurs des Unités d'Enseignement et de Recherche

E. GRAY	U.E.R. Sciences Exactes Et Naturelles
J. FORT	U.E.R. Sciences Fondamentales et Appliquées

Professeurs et Maîtres de Conférences

MM.	VALENSI	Professeur de Chimie
	CHARTIER	Professeur de Physique
	GAVAUDAN	Professeur de Botanique
	de LARAMBERGUE	Professeur de Zoologie
	TABOURY	Professeur de Chimie
	LEGRAND	Professeur de Biologie Animale
	MATHIEU	Professeur de Géologie et Minéralogie
	GRAY	Professeur de Physique
	RIVAUT	Professeur de Physique
	ROSENBERG	Professeur de Chimie Biologique
	LAURENT	Professeur de Mécanique
	DOLBEAULT	Professeur de Mathématiques
	MANSON	Professeur de Physique
	THOMASSIN	Professeur de Chimie
	VAUTHIER	Professeur de Physique
	GARGOUIL	Professeur de Physiologie Animale
	CORDIER	Professeur de Mécanique
	MATHURIN	Professeur de Mécanique
	EZRA	Professeur de Mathématiques
	DASTE	Professeur de Microbiologie
	GUTH	Professeur de Paléontologie
	GUICHARDET	Professeur de Mathématiques
	BOSCHER	Professeur de Mécanique
	GOETHALS	Professeur de Mécanique
	MAUREL	Professeur de Chimie
	LAGARDE	Professeur de Mécanique
	BERNARD	Professeur de Chimie
	de FOUQUET	Professeur de Physique
	BATAILLER	Professeur de Physique
	BLANCHARD	Professeur de Chimie
Mme	AMICE	Professeur de Mathématiques
MM.	FORT	Professeur de Mathématiques
	CAISSO	Professeur de Physique
	BOUROT	Professeur de Mécanique
	DUPUIS	Professeur de Pédologie
	LUNC	Professeur associé de Mécanique
Melle	POUSSEL	Professeur sans chaire - Physiologie Cellulaire
M.	PIMIENTA	Professeur sans chaire - Géologie
Mme	DOLBEAULT	Professeur sans chaire - Mathématiques
MM.	MICHON	Professeur sans chaire - Biologie Animale
	DEVRIES	Professeur sans chaire - Géologie
	PEYRE	Professeur sans chaire - Physiologie Animale
	PEUBE	Professeur sans chaire - Mécanique
	JACQUESSON	Professeur sans chaire - Physique
	BERNAT	Professeur sans chaire - Mathématiques
	HARDY	Professeur sans chaire - Chimie
Mme	MIGINIAC	Professeur sans chaire - Chimie
M.	Payen de la GARANDERIE	Professeur sans chaire - Physique

MM.	GALAND	Professeur sans chaire	-	Physiologie Animale
	MORIN	Professeur sans chaire	-	Physique
	RENAULT	Professeur sans chaire	-	Mathématiques
	MARTINET	Maître de Conférences	-	Mécanique
	MIGINIAC	Maître de Conférences	-	Chimie
	CAUBET	Maître de Conférences	-	Mathématiques
	NAYROLES	Maître de Conférences	-	Mécanique
	GRILHE	Maître de Conférences	-	Physique
	LUBOCHINSKY	Maître de Conférences	-	Chimie Biologique
	GOMEL	Maître de Conférences	-	Chimie
Melle	CORCUFF	Maître de Conférences	-	Physique
MM.	BERROIR	Maître de Conférences	-	Mathématiques
	GASC	Maître de Conférences	-	Mécanique
	JACQUESY	Maître de Conférences	-	Chimie
	COINTOT	Maître de Conférences	-	Chimie
	MOINE	Maître de Conférences	-	Physique
	SCHREVEL	Maître de Conférences	-	Zoologie
	LE ROY	Maître de Conférences	-	Physique
Mme	BARTHELEMY	Chargé d'Enseignement	-	Mathématiques
MM.	SOUCHET	Chargé d'Enseignement	-	Mathématiques
	RACHMANN	Maître de Conférences associé	-	Physique
	A'CAMPO	Maître de Conférences associé	-	Mathématiques

Les travaux qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de LUMINESCENCE I de l'U.E.R. de Sciences Fondamentales et Appliquées de l'Université de POITIERS, sous la direction de Monsieur le Professeur BATAILLER.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur BATAILLER pour m'avoir accueillie dans son Laboratoire ainsi que pour les nombreux et précieux conseils qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer.

Monsieur le Professeur GRAY m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du Jury ; je lui en suis très reconnaissante.

Je tiens à témoigner ma gratitude à Monsieur le Professeur CURIE et à Monsieur le Professeur MATTLER avec lesquels des échanges de vues fréquents ont été des plus fructueux. Je remercie Monsieur le Professeur PAYEN de la GARANDERIE pour avoir bien voulu apporter certaines remarques utiles et accepter de participer à ce Jury.

Je remercie également toutes les personnes qui par leurs avis éclairés et les entretiens ou'elles m'ont accordés m'ont permis d'élucider de nombreux points importants. Je pense tout particulièrement à Monsieur le Professeur HAHN de l'Université de BERLIN, à Messieurs MARTI Maître de Conférences et CEVA Docteur ès-Sciences du Laboratoire de Monsieur le Professeur MATTLER.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur NEEL qui a présenté les notes relatives à ce travail à l'Académie des Sciences.

Je remercie enfin tout le Laboratoire de LUMINESCENCE I et le personnel de l'Atelier qui ont permis par leur compétence et leurs conseils la réalisation de ce travail, et tout particulièrement Messieurs BOISSEAU, REDON et TRAN ainsi que Mademoiselle RIBEREAU qui a assuré la frappe de ce mémoire.

T A B L E D E S M A T I E R F S

	Pages
<u>I N T R O D U C T I O N</u>	
<u>C H A P I T R E I - L O I S G E N E R A L E S D E</u> L' E L E C T R O L U M I N E S C E N C E	1
I - I N T R O D U C T I O N	1
II - T H E O R I E D E L' E L E C T R O L U M I N E S C E N C E	7
1) L o i s l u m i n a n c e - t e n s i o n	8
2) M é c a n i s m e s p r o p o s é s	10
a) E f f e t Z e n e r - E x c i t a t i o n d i r e c t e d e s	
c e n t r e s	10
b) T y p e i n j e c t i o n	11
- P o l a r i s a t i o n d a n s l e s e n s d i r e c t	11
- P o l a r i s a t i o n d a n s l e s e n s i n v e r s e	11
c) T y p e i o n i s a t i o n p a r c h o c s	13
3) L o c a l i s a t i o n d e l' i o n i s a t i o n p a r c h o c s	15
- M o d è l e d e D E S T R I A U e t C U R I E	15
- M o d è l e d e P I P E R W I L L I A M S e t F I S C H E R	15
- M o d è l e d e Z A L M	16
- M o d è l e d e M A E D A	17
- M o d è l e d e M A E D A i n v e r s é	17
4) R e l a t i o n l u m i n a n c e - f r é q u e n c e	19
5) I n f l u e n c e d e l a t e m p é r a t u r e	22

<u>CHAPITRE II</u> - CONDITIONS EXPERIMENTALES	25
I - CELLULES EXPERIMENTALES	25
II - APPAREILLAGE POUR L'ETUDE DES COURBES $L = f(\theta)$	32
- Cryostat	32
- Mesure des températures	33
- Alimentation de la cellule	36
- Photomultiplicateur	37
<u>CHAPITRE III</u> - ETUDE DES PARAMETRES A ET b	39
I - ETUDE DU TERME A	40
1) A température constante	40
a) Cas d'un repiégeage important	45
- Profondeur des niveaux	50
- Pourcentage restant piégé dans chaque niveau	52
b) Cas d'un repiégeage négligeable	54
2) A fréquence constante	59
a) Gêne localisée dans la zone accélératrice	61
- Piégeage de n_T électrons dans la zone à haut champ	61
- Extinction thermique	65
- Modification du facteur K	68
b) Gêne localisée dans la zone à bas champ	69
II - ETUDE DU TERME b	73
1) A fréquence constante	74
2) A température constante	76

	Pages
<u>CHAPITRE IV</u> - ETUDE DE $L(\theta)$ A TENSION FINIE	78
I - RESULTATS EXPERIMENTAUX	78
II - ETUDE THEORIQUE DE $L = f(\theta)$	86
1) Intervention d'une tension seuil	86
- Tension seuil bien inférieure à V_0	91
- Tension seuil voisine de V_0	91
2) Influence de la rapidité de dépiégeage	92
- Formule complète reliant ξ à θ^*	99
- Formule approchée	101
- Remarque permettant de prévoir le sens de déplacement des courbes $L(\theta)$	104
. à fréquence constante	104
. à tension constante	106
3) Influence du champ sur la probabilité de sortie d'un piège	109
 <u>CHAPITRE V</u> - DECLIN D'ELECTRO-LUMINESCENCE	 116
I - APPAREILLAGE	116
II - ASPECT GENERAL DU DECLIN	122
III - ETUDE DU DECLIN	127
IV - ETUDE DE LA SURINTENSITE INITIALE	133
1) Influence de la phase de coupure	133
2) Influence de la tension	138

	Pages
3) Interprétation	140
a) Isolant sans pièges	143
b) Isolant avec pièges peu profonds	143
c) Isolant avec pièges profonds	144
V - NATURE DU MECANISME EN COURS DE DECLIN	147
1) Principe	147
- Cinétique du premier ordre	147
- Cinétique du second ordre	148
2) Résultats	149
<u>CHAPITRE VI</u> - ELECTROLUMINESCENCE EN ONDES COMPLEXES	152
I - TENSION PRESENTANT UN RONFLEMENT	153
1) Résultats expérimentaux	153
- Influence des valeurs relatives des tensions HF et BF	155
- Influence de la fréquence HF	156
- Influence de la température	158
2) Interprétation	160
a) - Cas d'une amplitude BF supérieure à l'amplitude HF	160
- Cas où il existe des pièges à durée de vie τ très supérieure à T_{HF}	161
- Cas où tous les pièges ont une durée de vie τ inférieure à T_{BF}	164
b) Cas d'une amplitude HF supérieure à l'amplitude BF	165

	Pages
3) Justification	166
4) Etude des formes d'onde	169
II - TENSION MODULEE EN AMPLITUDE	172
<u>CONCLUSION</u>	178
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	187

I N T R O D U C T I O N

Le phénomène d'électroluminescence dans les poudres de sulfure de zinc a déjà constitué l'objet de nombreuses recherches. Malgré l'ancienneté de cette découverte ce phénomène retrouve un regain d'intérêt dans certains problèmes d'affichage par structures matricielles.

Le processus de l'électroluminescence dans le ZnS : Cu reste très controversé ; diverses hypothèses ont été émises pour l'élaboration des porteurs : mécanisme d'injection ou d'ionisation par chocs. Il semble toutefois que ce dernier mécanisme soit prédominant dans le ZnS : Cu à effet DESTRIAU.

La loi semi-empirique $L = A \exp(-b / \sqrt{V})$ est vérifiée dans la majeure partie des cas. Nous avons effectué, dans un grand domaine de fréquences et de températures une étude systématique des paramètres A et b de cette loi.

Nous avons pu mettre ainsi en évidence le rôle primordial joué par les pièges sur la source même des électrons "tête de chaîne" et montrer l'importance relative des repiégeages dans les différents niveaux.

L'étude de la luminance en fonction de la tension est plus complexe que celle du terme A, la probabilité d'ionisation variant au cours de

la phase excitatrice.

L'étude des déclins apporte une preuve tangible du rôle important joué par la charge d'espace due aux électrons piégés dans les zones à champ faible du grain. Cette charge d'espace en modifiant le profil énergétique de la structure de bande précise la distribution du champ de polarisation interne dont l'effet apparaît plus localisé que dans les travaux généralement rencontrés à ce sujet.

La justification de la réponse de nos cellules à une excitation électrique sinusoïdale présentant un ronflement ou une modulation basse fréquence de niveau continu nous a permis de valider divers hypothèses, spécialement en ce qui concerne la contribution des différents groupes de pièges à la génération des électrons primaires.

CHAPITRE I

LOIS GENERALES DE L'ELECTROLUMINESCENCE

I - INTRODUCTION

L'action d'un champ électrique sur des microcristaux enrobés dans un diélectrique fût découverte par GUDDEN et POHL en 1920 / 1-1 / (illumination brève lors de l'application d'un champ électrique au produit préalablement excité par irradiation ultraviolette).

L'émission de lumière sur des monocristaux en contact direct avec des électrodes a été découverte en 1923 par LOSSEW / 1-2 / sur le carbure de silicium.

La conversion de l'énergie électrique en lumière par application d'une tension sinusoïdale à un condensateur formé d'un diélectrique contenant des

microcristaux de sulfure de zinc, a été découverte par G. DESTRIAU / 1-3 / en 1936, au Laboratoire de Luminescence de PARIS.

Le terme général d'électroluminescence englobe divers phénomènes qui peuvent se manifester quand certains produits sont soumis à un champ électrique. G. DESTRIAU et H.F. IVEY / 1-4 / ont établi le classement suivant :

1. - L'électroluminescence intrinsèque (effet DESTRIAU) : se manifeste dans le cas de microcristaux placés dans un enrobant et demande l'action d'une excitation électrique périodique.

2. - L'électroluminescence par injection de porteurs : nécessite un contact direct entre les microcristaux (ou le cristal) et les électrodes, ou la présence d'un film mince diélectrique permettant l'injection par effet tunnel.

3. - L'électrophotoluminescence : englobe tous les phénomènes qui nécessitent un champ électrique et une photoexcitation laquelle peut, soit exister avant l'application du champ (effet GUDDEN et POHL) soit être simultanée (d'où renforcement au quenching selon les produits ou les radiations excitatrices utilisées).

L'étude de l'électroluminescence peut donc être effectuée sur des monocristaux, des couches polycristallines (éventuellement enrobées dans un diélectrique) mais également sur des films minces ou des solutions. La liste de ces substances qui sont généralement des semi-conducteurs est relativement longue. Sans parler des composés organiques, citons entre autres / 1-5 / :

- Les composés II-VI : ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, ZnO, CdTe, BeO, MgO, CaS, SrS, BaS, PbS, PbSe, PbTe, ZnTe
- Les composés III-V : GaP, GaN, GaSb, GaAs, InP, InSb, InAs, BN, AlN, AlP
- Les halogénures : NaCl, AgCl, ZnF₂, CaF₂

- Divers produits : Ge, Si, C (diamant), SiC, Al_2O_3 , Cu_2O , SnO_2 , TiO_2 , $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $CaTiO_3$, $KNbO_3$, $PbZnO_3$, $CaWO_4$, Zn_2SiO_4 , la glace

Notre étude portera principalement sur l'électroluminescence du sulfure de zinc (sous forme polycristalline), produit qui présente, comme les autres composés II-VI la particularité d'être également photoconducteur.

Ce corps existe sous deux formes : cubique (blende) et hexagonale (wurtzite), présentant chacune une largeur de bande interdite du même ordre de grandeur (3,64 eV pour la variété cubique et 3,70 eV pour la forme hexagonale).

Comme la plupart de ces composés anorganiques déjà cités, ZnS doit être "activé" par des impuretés convenables afin d'être rendu luminescent. Citons par exemple : Cu, Ag, Au, Mn, Fe, les terres rares (par exemple un ion Cu^+ substitué à un cation Zn^{2+} constitue un niveau accepteur).

Souvent un autre corps appelé coactivateur est introduit en même temps que l'activateur ; cette seconde impureté peut être un halogénure ou un ion trivalent dont le rôle est d'augmenter la solubilité de l'activateur (exception faite pour le manganèse) dans le cristal de ZnS.

En outre, les lacunes de Zn peuvent exister dans le réseau, créant ainsi un niveau accepteur qui serait responsable de l'émission self-activée.

Nous nous limiterons au sulfure de zinc activé au cuivre. L'expérience montre que dans ZnS l'activateur cuivre produit principalement deux bandes d'émission, l'une verte vers 5230 Å (soit 2,37 eV), l'autre bleue vers 4450 Å (2,97 eV). Citons également pour mémoire l'existence de bandes rouges constatées pour des sulfures de zinc soit dopés au cuivre dans aucun coactivateur, soit présentant de fortes concentrations de cuivre et de coactivateur IIIb (In, Ga, Al) / 1-6 / et / 1-7 /.

L'émission lumineuse ayant lieu lors du retour d'un électron de

la bande de conduction dans le niveau localisateur, différents modèles ont alors été proposés :

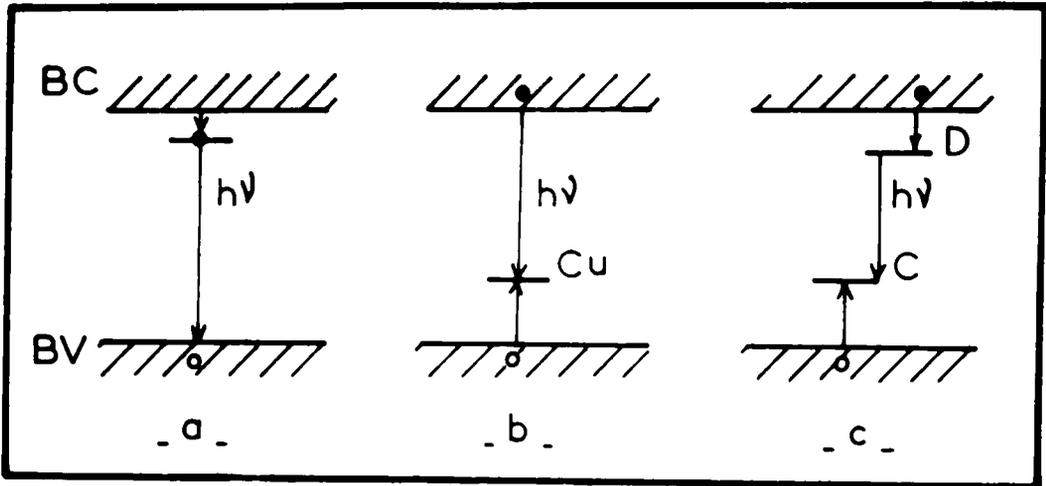


Schéma de différents processus de recombinaison
Fig. 1.1.

- Modèle de LAMBE et KLICK (Fig.1-1-a) ; il y aurait chute d'un électron de conductibilité dans un niveau localisé, peu profond : l'émission lumineuse ayant lieu lors de la recombinaison de cet électron avec un trou de la bande de valence.

- Modèle de RIEHL - SCHON - KLASSENS (Fig. 1-1-b) : le cuivre introduisant dans la bande interdite (près de la bande de valence) un niveau à forte probabilité de capture de trous, l'émission lumineuse interviendrait lors de la capture d'un électron dans la bande de conduction par le centre vide.

- Modèle de WILLIAMS et PRENER (Fig.1-1-c) : dans ce modèle on considère deux niveaux : le niveau C près de la bande de valence à forte probabilité de capture d'un trou (supposé formé par l'accepteur cuivre) et le niveau D, en-dessous de la bande de conduction, à forte probabilité de capture d'un électron de la bande, lequel serait formé par un donneur associé. L'émission lumineuse a lieu lors du retour d'un électron du niveau D au niveau C.

En considérant le second modèle les centres bleus et les centres

verts correspondraient à deux niveaux du cuivre ; or l'expérience montre que le cuivre est toujours sous forme d'ion monovalent dans les centres. En outre, des mesures effectuées au Laboratoire de Luminescence de PARIS par M. T. CEVA / 1-35 / ont montré qu'il fallait une même énergie d'activation pour exciter les électroluminescences vertes ou bleues, concluant ainsi à l'identité des niveaux énergétiques des centres bleus et verts (modèle de CURIE / 1-8 /).

En utilisant le modèle de WILLIAMS et PRENER il est possible de différencier ces centres par la nature des anions entourant le cuivre. Selon E. GRILLOT / 1-9 / un centre à émission verte se trouverait avantagé lorsque le produit est calciné en atmosphère oxygénée, le centre bleu étant formé par un cuivre entouré uniquement par les ions soufre. F.E. WILLIAMS / 1-10 / signale un résultat identique à celui obtenu avec l'oxygène lorsque l'on utilise un ion halogène (fluor excepté).

L'adoption du modèle de WILLIAMS et PRENER conduisant à cette interprétation des centres bleus et verts laisse également présager, comme l'a constaté FISCHER / 1-11 / une différence des positions géographiques des centres dans les grains : les centres bleus étant situés dans des régions plus riches en cuivre que celles où se trouvent les centres verts. Il pourra s'ensuivre des évolutions un peu différentes pour ces deux longueurs d'onde en fonction des divers paramètres.

Notons qu'une interprétation plus récente / 1-6 / propose pour le centre bleu un ensemble complexe formé du niveau cuivre associé avec des défauts du réseau.

Lors de l'incorporation d'un coactivateur dans le réseau un électron est transféré de ce coactivateur à l'activateur. En conséquence, quand un sulfure est excité et que les électrons passent dans la bande de conduction l'ion coactivateur peut capturer l'un de ces électrons, jouant ainsi le rôle de piège.

Dans un sulfure il est possible que les niveaux pièges soient

nombreux, étant dûs à des causes très différentes. D. CURIE cite / 1-12 / :

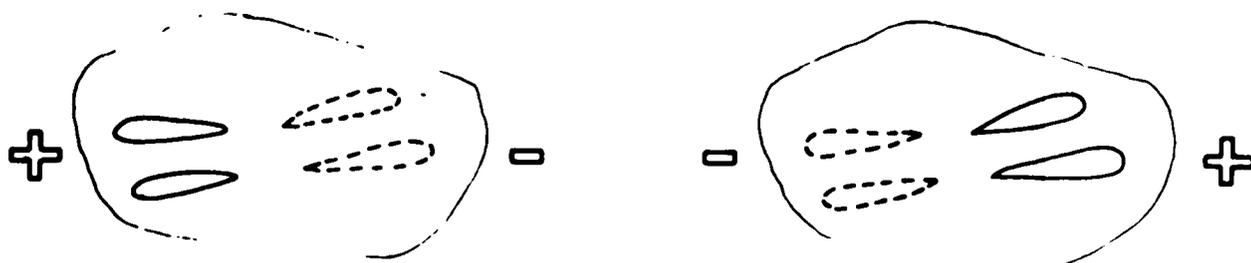
- Un ensemble de groupes profonds : (0,50-0,57-0,61-0,63-0,68-0,72-0,80 eV) apparaissant avec le luminogène cuivre.
- Un groupe autour de 0,40 eV, paraissant être la conséquence des défauts superficiels et qui semble lié aux centres verts. Ce niveau découvert par GARLICK et WALLICK est plus important lorsque les grains sont fins.
- Un groupe à environ 0,28 eV, qui semble être indépendant du luminogène.

Il est indéniable qu'il existe, dans le volume du sulfure, d'autres niveaux pièges bien moins profonds. G. BAUR et P. THOMAS / 1-13 / ont trouvé, dans du ZnS : Cu une distribution continue de pièges entre la bande de conduction et une profondeur de 0,1 eV. La possibilité, dans cette gamme de profondeur, de la superposition d'un niveau à densité importante n'est pas exclue et a été mise en évidence par ces mêmes auteurs pour une poudre de ZnS (Cu, Ga). Ce quasi continuum de pièges très peu profonds pourrait être dû à de faibles défauts du réseau, tels que des dislocations par exemple. Certains pièges plus profonds (entre 0,1 et 0,8 eV) seraient dûs, selon N. RIEHL et ses collaborateurs / 1-14 / et / 1-15 / à des défauts du type FRENKEL, SCHOTTKY ou de nature substitutionnelle provoquant nécessairement une forte déformation du réseau environnant.

Il est logique de penser que tous ces pièges jouent un rôle très important lors du processus d'électroluminescence. Nous essaierons de mettre en évidence ce rôle et d'en déduire de nouvelles méthodes de détermination des profondeurs de ces pièges, lesquelles sont généralement déduites des courbes de thermoluminescence.

I I - THEORIES DE L'ELECTROLUMINESCENCE

Il est bien connu / 1-16 /, / 1-17 /, / 1-18 / et / 1-53 / que l'électroluminescence des cristaux de sulfure ne se manifeste pas dans tout le volume de chaque grain mais est localisée en de petites zones (souvent appelées "comètes") s'éclairant chacune seulement pendant une demi-alternance de la tension appliquée (Fig.1-2). La longueur de ces comètes augmente avec le champ et diminue avec la fréquence.



Zones privilégiées d'éclairement.

Fig. 1-2.

Il a été montré / 1-17 / et / 1-19 / que ces zones lumineuses étaient liées à la présence de taches sombres, vraisemblablement constituées par Cu_2S . En effet, selon FISCHER des transitions graduelles entre les phases Cu_2S et ZnS étant difficilement pensables du fait de la solubilité solide limitée pour ces deux composés, on pourrait avoir, dans chaque grain une ou plusieurs occlusions de Cu_2S se présentant sous forme d'aiguille. Dans ces régions lumineuses doit exister une intensification du champ, vraisemblablement liée à la présence de barrières de potentiel.

Diverses lois pour les variations de la luminance en fonction de la tension ont été proposées ainsi que différents processus d'excitation

des centres luminogènes par le champ électrique. Quelque soit le modèle adopté, nous sommes en présence d'un phénomène qui doit se produire en deux stades :

- excitation des centres,
- recombinaison radiative des électrons dans les centres.

Ces deux mécanismes ayant lieu au cours de deux demi-alternances consécutives / 1-20 /.

1) LOIS LUMINANCE TENSION.

Les lois qui régissent la luminance intégrée L en fonction de la tension sont généralement des lois semi-empiriques. Nous allons citer celles qui sont le plus souvent utilisées en résumant brièvement leur provenance.

Historiquement la première loi a été proposée par DESTRIAU et basée sur l'hypothèse d'ionisation des centres luminogènes par choc d'un électron rapide.

Il est évident qu'une énergie minimum w est nécessaire à l'électron pour qu'il puisse exciter par choc un centre luminogène. Cette énergie sera atteinte par l'électron après un parcours l dans le sens du champ de valeur E . La proportion d'électrons libres satisfaisant à cette condition est donnée par la relation de SEITZ.

$$\frac{n}{n_{\text{libres}}} = \exp(-l / \bar{l}) = \exp(-w / E e \bar{l})$$

en appelant \bar{l} le libre parcours moyen des électrons. D'où la première loi luminance-tension proposée par DESTRIAU / 1-3 / en supposant $E \sim V$.

$$L = A \exp(-b / V) \tag{1-1}$$

A et b étant deux coefficients indépendants de V . Ce calcul simple suppose une distribution de porteurs libres indépendante du champ appliqué, même dans le cas

de champs intenses responsables du mécanisme de l'électroluminescence.

Des résultats expérimentaux ont conduit cet auteur à proposer un terme correctif pour cette relation. D'où la loi de DESTRIAU / 1-21 / :

$$L = A V^n \exp (- b / V) \quad (1-2)$$

n étant généralement compris entre 1 et 3, la valeur 2 pouvant être considérée comme la plus probable.

Dans le cas où l'accélération se produit dans une zone de barrière du type barrière de SCHOTTKY (densité uniforme de donneurs et ionisation complète de ces donneurs dans la barrière) puisqu'alors E est proportionnel à $V^{1/2}$, ces deux lois s'écriront :

$$L = A \exp (- b / \sqrt{V}) \quad (1-3)$$

et

$$L = A V^n \exp (- b / \sqrt{V}) \quad (1-4)$$

relations qui ont été vérifiées par plusieurs auteurs (entre autres, pour la première par ZALM, DIEMER et KLASSENS / 1-22 / sur des poudres de sulfure de zinc et pour la seconde par ALFREY et TAYLOR / 1-23 / sur des monocristaux).

On peut également supposer que l'accélération a lieu dans une couche située près de la surface du type barrière de MOTT auquel cas $E \sim (V + V_0)$ d'où :

$$L = A V^n \exp \left[- b / (V + V_0) \right] \quad (1-5)$$

loi vérifiée avec n = 1 par LEHMANN / 1-24 / sur des poudres.

Signalons pour mémoire que des lois d'un type différent ont parfois été proposées par différents auteurs, ces lois n'étant généralement vérifiées que dans des cas particuliers. Ainsi :

$$L = L_0 \exp b V$$

vérifiée sur un sulfure activé au manganèse / 1-25 /

$$L = L_0 (V - V_0)^n$$

vérifiée par plusieurs auteurs / 1-26 / et / 1-27 / mais avec des valeurs de n différentes selon le produit étudié.

De toutes ces lois celle qui est la mieux vérifiée dans un plus grand domaine de luminance est la relation (1-3). VERESHCHAGIN a montré expérimentalement / 1-28 / que le coefficient b de cette expression était indépendant du diélectrique entourant les microcristaux et qu'il augmentait lorsque la taille des grains constituant la couche diminuait.

Il faut préciser que dans le cas des poudres cette loi traduit la luminance globale de tous les grains et qu'il n'est pas exclu que chaque particule prise individuellement puisse suivre une loi différente. C'est ainsi que LEHMANN propose alors la relation (1-1) tandis que VERESHCHAGIN / 1-29 / suggère une loi plus complexe s'appliquant également au cas d'une couche constituée par des grains de grosseur identique.

Les lois (1-1) à (1-5) ont été établies avec l'hypothèse d'un mécanisme d'ionisation par chocs, le cas $n \neq 0$ supposant qu'il existe une saturation de la luminance pour une tension infinie, ce qui semble avoir été montré par LEHMANN / 1-30 /.

2) MECANISMES PROPOSES.

Ils peuvent être classés en trois groupes :

a) Effet ZENER - Excitation directe des centres.

Selon FRANZ / 1-31 / la probabilité par unité de temps d'ionisation par le champ d'un niveau d'impureté situé dans la bande interdite à une

profondeur ξ_i en-dessous de la bande de conduction est donnée par :

$$p = \frac{h e E}{4 n a \sqrt{\xi_g \xi_i}} \exp - \frac{4}{3 \pi} \frac{m a}{\hbar^2 e E} \sqrt{\xi_i^3 \xi_g} \quad (1-6)$$

ξ_g étant la largeur de la bande interdite, E le champ électrique et a la constante du réseau (distance du voisin le plus proche).

Dans le cas du sulfure de zinc activé au cuivre ($\xi_i = 2,4$ eV, $\xi_g = 3,75$ eV et $a = 2,35 \text{ \AA}$) une probabilité d'environ 1 par seconde nécessite un champ important, de l'ordre de 10^6 volts/cm.

b) Type injection.

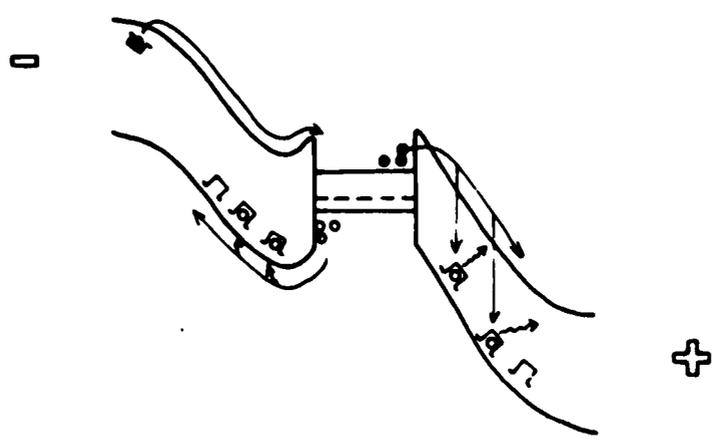
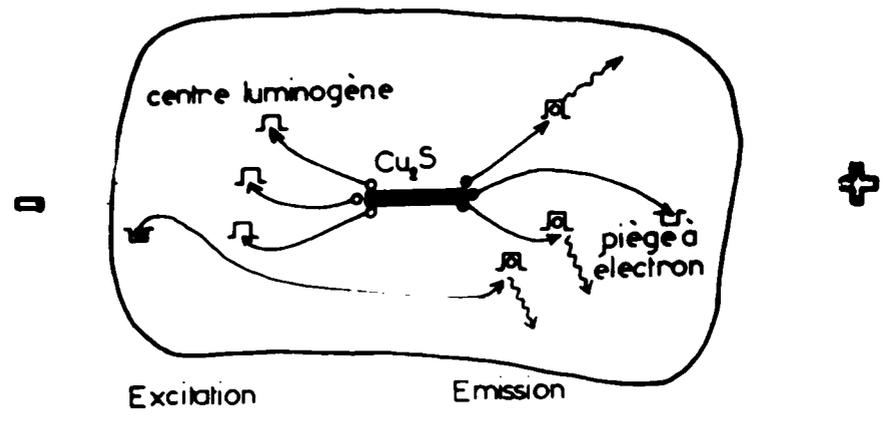
- Polarisation dans le sens direct.

Si cette interprétation peut être utilisée dans le cas de l'électroluminescence des composés III-V pour lesquels on trouve une luminance sensiblement proportionnelle au courant de la jonction ($i = i_s \left[\exp (V / k \theta) - 1 \right]$, V étant la tension appliquée), il semble que ce mécanisme ne doive pas exister dans le ZnS pour lequel aucune jonction PN n'a pu être réalisée. L'hypothèse de l'équivalence du grain avec deux jonctions PN tête bêche a été avancée. La largeur de telles jonctions étant inversement proportionnelle à la racine carrée de la densité des porteurs (de l'ordre de 10^{16} cm^{-3}) ces jonctions devraient être visibles au microscope, ce qui n'est pas le cas / 1-11 /.

- Polarisation dans le sens inverse.

La présence de barrières de potentiel fortement polarisées en sens inverse est susceptible d'engendrer des mécanismes d'injection par effet tunnel. Dans le grain de ZnS les injections seront redevables du phénomène d'émission connu dans les diodes à vide sous le nom d'effet de champ.

Il est possible que l'émission de trous et d'électrons par le



Mécanisme de l'électroluminescence selon le modèle d'émission par effet de champ.

Fig.1-3.

champ se produise, en quantité égale, à partir des extrémités opposés des occlusions conductrices, dans le sens $\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZnS}$. De nouvelles paires de porteurs sont alors régénérées thermiquement dans l'occlusion conductrice qui en fait, n'est qu'un semi-conducteur intrinsèque et dégénère en un conducteur métallique.

Dans ce mécanisme "d'émission par effet de champ" (FISCHER) les trous injectés sont plus enclins au piégeage que les électrons et ils seront rapidement piégés dans un centre (excitation) (Fig.1-3). La recombinaison aura lieu lors de l'inversion du champ, là où ont été piégés les trous précédemment injectés. La charge d'espace accumulée près des extrémités des occlusions jouant un rôle extincteur permet d'expliquer l'observation des doubles comètes. Il est alors évident qu'un champ intense ou une basse fréquence provoqueront une augmentation de la longueur des comètes.

La seule limitation de ce mécanisme est due au champ de polarisation, conséquence des charges qui s'accumulent aux extrémités des grains.

Le courant d'émission à travers le contact $\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZnS}$ suit la loi de FOWLER - NORDHEIM :

$$I_{\text{A/cm}^2} = \frac{A E^2}{W^{3/2}} \exp \left[- \frac{B W}{E} \right]$$

dans laquelle A et B sont deux constantes, W le travail de sortie et E le champ. Cette loi est semblable à la relation luminance-tension(1-2).

c) Type d'ionisation par chocs.

Le calcul du champ minimum nécessaire pour produire des ionisations par chocs a été effectué à partir du processus de rupture diélectrique. VON HIPPEL / 1-32 / pense que la rupture apparaît si tous les électrons de la bande de conduction sont assez accélérés par le champ pour produire des électrons

secondaires par ionisation par chocs. En se servant de ce critère, dans le cas des cristaux ioniques CALLEN / 1-33 / a trouvé :

$$E_m = \frac{3/2 \pi^2 m^* e}{h^2} \cdot \hbar \omega_0 \frac{\epsilon_s - \epsilon_0}{(\epsilon_s \epsilon_0^3)^{1/2}}$$

avec ϵ_s constante diélectrique statique (pour ZnS on a $\epsilon_s = 8,3$)

ϵ_0 constante diélectrique optique ($\epsilon_0 = 5$).

$\hbar \omega_0$: énergie du phonon optique longitudinal (0,04 eV).

m^* : masse électronique effective.

En prenant $m^* = m$ on trouve, avec les valeurs indiquées, pour

ZnS :

$$E_m = 5,5 \cdot 10^5 \text{ volts/cm, à } 0^\circ \text{ K.}$$

et :

$$E_m = 6,1 \cdot 10^5 \text{ volts/cm, à } 20^\circ \text{ C.}$$

Selon GEORGOBIANI ET FOK /1-34/ le champ critique pour un processus d'ionisation par chocs dépend de la température :

$$E_{cr} = A \sqrt{\frac{\exp(\hbar \omega_0 / k \theta) + 1}{\exp(\hbar \omega_0 / k \theta) - 1}}$$

A étant une constante et :

$$E_{cr} \neq A \text{ pour } \theta < 80^\circ \text{ K.}$$

Notons que si ces auteurs admettent un mécanisme d'ionisation par chocs à basse température, ils suggèrent l'existence d'un processus par effet tunnel à plus haute température ; le champ critique pour la possibilité

d'un effet tunnel diminuant lentement lorsque la température s'élève, à cause de l'augmentation du nombre de phonons.

D'après les travaux effectués au Laboratoire de Luminescence de PARIS par Monsieur le Professeur MATTLER et M. T. CEVA / 1-35 / il semble qu'il faille rejeter le mécanisme d'injection bipolaire par effet de champ pour les composés II-VI. En effet dans l'hypothèse d'un mécanisme d'injection dans une barrière le coefficient b de la relation (1-3) doit dépendre des propriétés de la jonction et non de celles des centres luminogènes. Ainsi en étudiant une substance ayant plusieurs types de centres la valeur du terme b devrait être la même pour toutes les longueurs d'onde. Or, ces auteurs ont constaté, dans le cas d'un sulfure de zinc activé au cuivre et au manganèse (bande verte et bande jaune) que le coefficient b était différent selon la bande lumineuse étudiée, ce qui les a conduit à opter pour l'ionisation par chocs comme processus d'excitation.

3) LOCALISATION DE L'IONISATION PAR CHOCS.

Adopter un processus d'excitation par chocs des centres luminogènes laisse encore le choix entre diverses interprétations du phénomène quant à l'origine des électrons "tête de chaîne" dits électrons primaires et l'endroit du cristal où a lieu l'excitation.

- Dans le modèle de DESTRIAU et CURIE / 1-36 / et / 1-37 / l'existence d'un mécanisme d'avalanche pour l'ionisation par chocs est proposé, prenant naissance de la surface vers l'intérieur (d'où lignes lumineuses lors de la recombinaison).

- Selon PIPER et WILLIAMS / 1-38 / et FISCHER / 1-39 / des zones d'épuisement avec intensification de champ existeraient au contact de l'électrode négative et l'ionisation pourrait avoir lieu dans ces régions, les électrons primaires provenant, par dépiégeage dû au champ, de pièges peu profonds. Avec ce modèle ALFREY et TAYLOR / 1-23 / en utilisant la fonction de SEITZ pour déterminer le pourcentage des électrons accélérés produisant une ionisation

justifient la relation (1-3). S'il n'y a pas de doute que cette théorie convienne dans le cas de cristaux de ZnS directement en contact avec un conducteur, elle ne doit pas s'appliquer dans le cas de poudres à grains isolés. En outre on ne peut expliquer ainsi les lignes lumineuses.

- Dans le cas de particules isolées on peut supposer qu'il y a autant de donneurs que d'accepteurs et ZALM propose / 1-18 / qu'une couche de précipité de Cu_2S recouvrant complètement le grain serve de réservoir aux électrons primaires. Cet enrobage complet du grain par du Cu_2S est quelque peu discutable / 1-40 / mais n'est pas nécessaire pour ce modèle, des taches de Cu_2S étant suffisantes. Ainsi, lors de l'application du champ des électrons provenant du réservoir illimité qu'est Cu_2S rentrent dans le ZnS par effet tunnel, et une fraction d'entre eux (là encore donnée par la fonction de SEITZ) ioniserait des centres, justifiant alors pour la luminance une relation du type (1-3). Ce modèle est incomplet, ne faisant pas du tout intervenir les champs de polarisation résultant de ces déplacements de charges. De plus, pour expliquer les doubles lignes lumineuses on doit alors supposer que les grains ont des taches de Cu_2S aux deux extrémités, de sorte que les électrons créés par ionisation dans la zone de barrière d'épuisement cathodique puissent aller dans la région anodique contenant les trous créés lors de la demi-alternance précédente ; mais alors, l'ionisation ayant lieu de la surface jusque dans l'intérieur des grains, se produirait dans des zones à champ faible, comme dans le modèle de DESTRIAU et CURIE. Si l'on veut expliquer autrement les lignes lumineuses, en faisant intervenir la diffusion des trous vers l'intérieur du cristal on rencontre toujours la même contradiction avec l'expérience quant à la forme des lignes lumineuses : ces deux mécanismes conduisent en effet à des lignes plus larges vers le centre qu'aux bords des particules alors que l'on observe les comètes ayant la tête dirigée vers le bord des grains, et pas nécessairement en contact avec ceux-ci. Une autre raison importante de rejet du modèle de ZALM résulte du fait que des particules lavées à l'acide cyanhydrique, donc ne présentant plus de taches de Cu_2S en surface conservent leurs propriétés électroluminescentes / 1-41 /.

- Le modèle de MAEDA / 1-42 / résulte de cette dernière remarque. Il convient donc de supposer l'existence de Cu_2S à l'intérieur de chaque grain. On peut alors proposer que l'ionisation par chocs ait lieu alternativement à chaque extrémité des aiguilles conductrices, les électrons tête de chaîne étant dépiégés par le champ dans ces aiguilles. Mais avec un tel mécanisme la lumière devrait être émise au côté cathodique du grain alors qu'il est observé que ce sont les côtés anodiques qui s'éclairent. (Fig.1-4 a).

- Le modèle de MAEDA inversé suppose que les électrons primaires sont dépiégés dans la masse et qu'ils se déplacent vers les occlusions conductrices, aux extrémités desquelles le champ est intensifié, ce qui permet une ionisation par chocs. Les centres excités ont une très faible mobilité, tandis que les électrons pénètrent dans le Cu_2S , le traversant pour être émis à l'autre extrémité dans le sulfure et se recombiner avec les centres précédemment excités (Fig.1-4). Ce modèle explique l'existence des doubles comètes, leur orientation vis à vis des extrémités des grains ainsi que leurs variations en fonction de l'intensité et de la fréquence du champ.

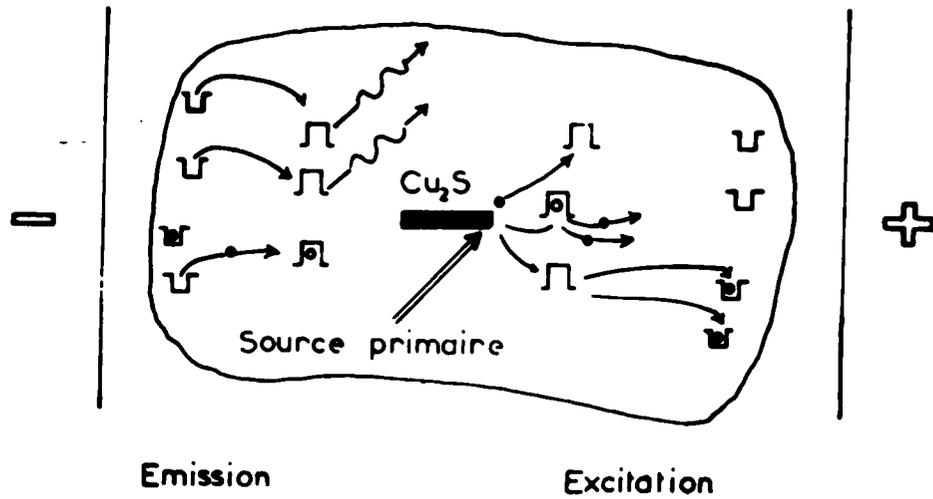
Le nombre d'excitation par collisions est là encore donné par la fonction de SEITZ, mais le champ de polarisation affaiblissant le champ appliqué, lorsque celui-ci est très important, une saturation du nombre d'excitation doit exister.

Signalons que l'électroluminescence de contact (entre particules ou entre particules et électrodes) est loin d'être négligeable / 1-16 /, ce résultat pouvant être interprété comme la conséquence d'un plus grand nombre d'électrons tête de chaîne.

La charge d'espace joue un rôle important, mais son origine est complexe. Elle peut en effet être d'origine / 1-43 / :

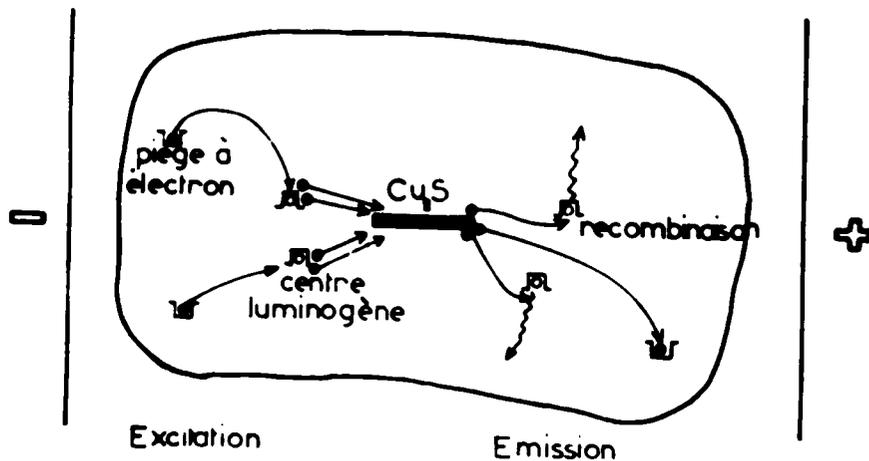
- aux ions localisés dans la barrière définissant une capacité :

$$C_b = \sqrt{\frac{\xi e n}{8 \pi V}}$$



Mécanisme de l'électroluminescence selon le modèle de MAEDA.

Fig. 1-4 a.



Mécanisme de l'électroluminescence selon le modèle de MAEDA inversé.

Fig. 1-4 b.

(ϵ constante diélectrique et n nombre d'électrons rapides).

- aux électrons piégés, pouvant être caractérisés par :

$$C_p = C_o + \frac{C_s - C_o}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

C_s et C_o étant respectivement les capacités statique et optique et τ le temps de relaxation moyen des électrons dans les pièges.

- à la diffusion des porteurs accumulés dans la barrière.

Tous ces problèmes de contacts et de charges d'espace contribuent fortement à compliquer l'étude de l'électroluminescence.

4) RELATIONS LUMINANCE FREQUENCE.

La sortie d'un électron d'un piège de profondeur ξ nécessitant à la température θ , un certain temps τ :

$$\tau = \frac{1}{s} \exp (\xi / k \theta)$$

(s facteur de fréquence), la luminance intégrée dépendra donc de la fréquence. Cette dernière augmentant on observera généralement un accroissement de L se saturant plus ou moins rapidement en hautes fréquences (Fig.1-5).

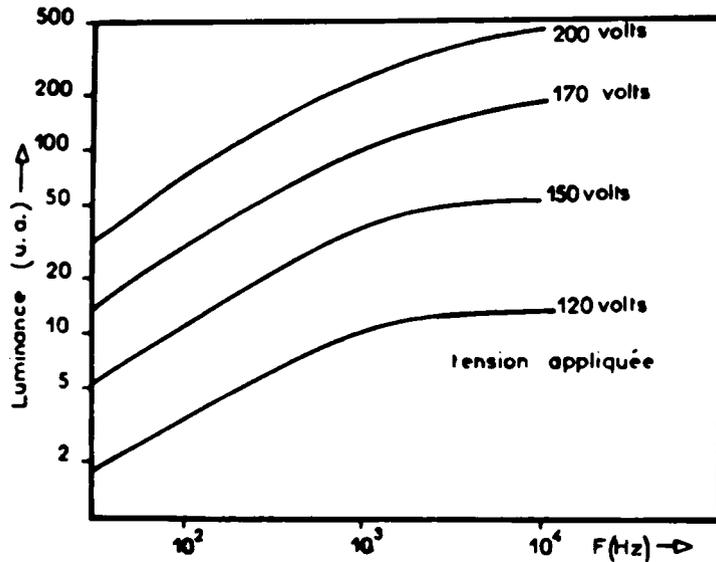
L'interprétation donnée par D. CURIE / 1-44 / est basée sur une loi de déclin hyperbolique du nuage d'électrons :

$$\frac{dn}{dt} = - \alpha n^2$$

soit :

$$n(t) = \frac{n_o}{1 + n_o \alpha t}$$

la luminance intégrée sera donc :



Courbes Luminance-fréquence

d'après K. MIYASHITA e.a. / 1-48 /

Fig. 1-5.

$$L \sim \frac{1}{2F} \left[n_0 - n \left(t = \frac{1}{2F} \right) \right]$$

Soit :

$$L \sim L_0 \frac{n_0^2}{1 + n_0 \alpha / 2F}$$

indiquant ainsi, aux basses fréquences, une proportionnalité de L vis à vis de F, ce qui est conforme avec le mécanisme d'ionisations par chocs. Cette équation traduit la saturation observée en hautes fréquences.

On peut également, comme ALFREY et TAYLOR / 1-45 / considérer le nombre d'électrons par seconde provenant du piège ξ à l'instant t après le début de la demi-période :

$$\frac{n_0}{\tau} \exp \left(- \frac{t}{\tau} \right)$$

Compte-tenu de la relation (1-3) la luminance instantanée sera, dans le cas d'une excitation sinusoïdale, proportionnelle à :

$$\frac{1}{\tau} \exp \left(- \frac{t}{\tau} \right) \exp \left(- \frac{b}{\sqrt{V_0} \sin \omega t} \right)$$

Ce qui conduit pour la luminance intégrée à la relation suivante, obtenue dans l'hypothèse simplificatrice $V_0 < b \omega \tau$:

$$L = \frac{n_0}{\tau} \exp \left(- \frac{1}{4 \tau F} \right) \exp \left(- \frac{b}{\sqrt{V_0}} \right) \quad (1-7)$$

Il n'est naturellement pas possible avec cette expression fonction de τ durée de vie caractéristique d'une profondeur de piège à une température donnée de traduire le comportement de l'électroluminescence d'un produit présentant plusieurs groupes de pièges sauf s'il s'agit d'un domaine de fréquence ou de température restreint où l'influence de l'un des groupes de pièges est prépondérante.

D'autres auteurs / 1-46 / à / 1-48 / ont proposé diverses expressions pour relier L à F, certains d'entre eux tenant compte du temps de transit des électrons depuis les zones à haut champ jusqu'aux régions de bas champ. Citons par exemple la relation proposée par JOHNSON et ses collaborateurs :

$$L \sim 1 - a \left[1 - \exp \left(- \frac{1}{2 F \tau_2} \right) \right] \exp \left(- \frac{1}{2 F \tau_1} \right)$$

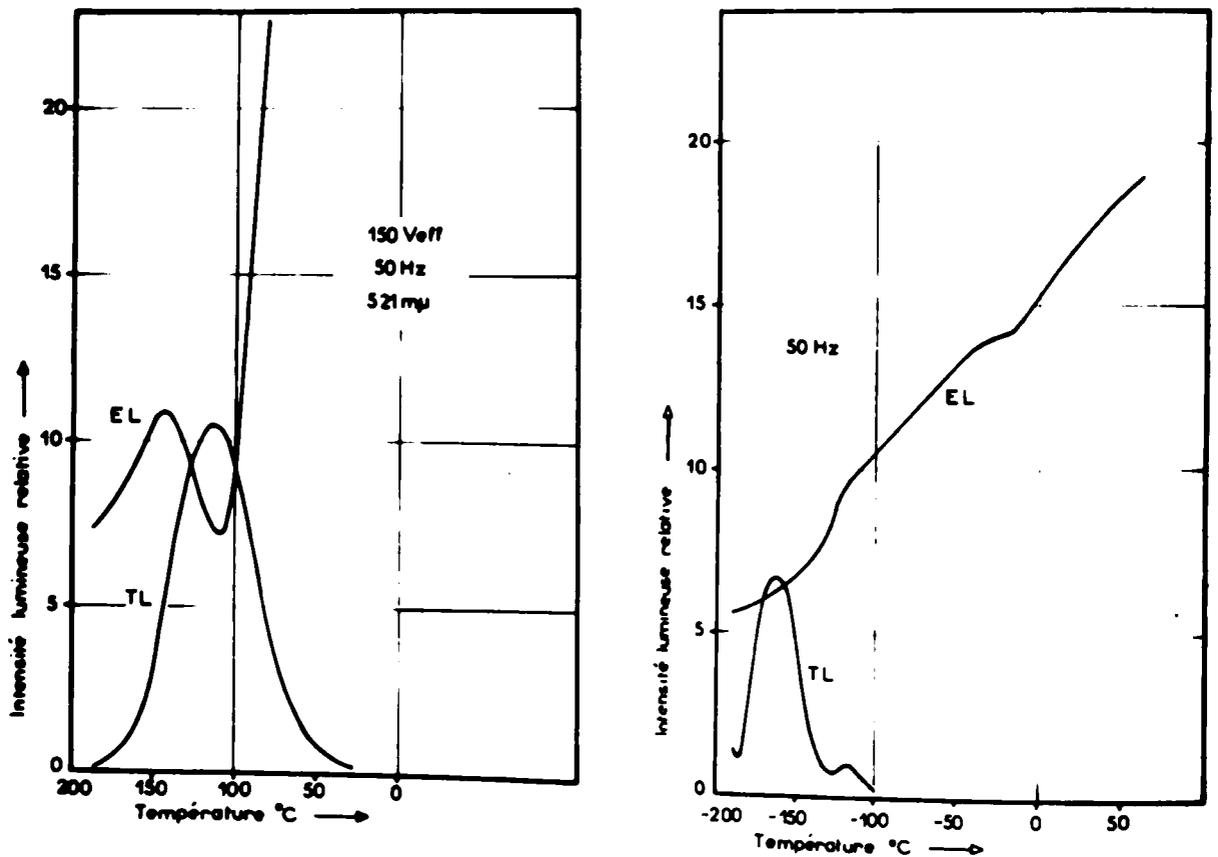
dans laquelle a est une constante, τ_1 le temps de relaxation des électrons excités pour retourner dans les centres vides et τ_2 la constante de temps de création des électrons primaires.

Cette relation est plus complète mais présente la même limite de validité que la précédente.

En réalité pour traduire d'une manière plus satisfaisante les variations de L en fonction de F il est vraisemblable qu'il faille faire intervenir successivement tous les niveaux pièges par ordre de profondeur croissante au fur et à mesure que l'on diminue la fréquence d'excitation de la cellule. Nous reviendrons sur cette interprétation.

5) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

La luminance intégrée est une fonction complexe de la température, pouvant présenter des points d'inflexion et des maximums, leur nombre variant d'un produit à l'autre (Fig.1-6).



Produit MASSIOT-FLUOR

1. CEVA Congrès de MUNICH 1965

Courbes luminance-température

Fig. 1-6.

L'interprétation des variations de $L(\theta)$ est rendue difficile par le fait que la température influe sur les différentes phases contribuant au mécanisme de l'électroluminescence.

Dans l'hypothèse d'un mécanisme d'ionisation par chocs des centres dans les zones de barrière, on aurait, selon VERESHCHAGIN / 1-49 / :

$$L = I(V_b) \cdot M(V_b) \cdot N(V_b) \cdot P(\theta)$$

V_b étant la tension de barrière, I le courant inverse de barrière, M un facteur de multiplication des porteurs dans la barrière, N le nombre d'ionisation créés par chaque électron passant dans la barrière et P la probabilité de recombinaison radiative. Toutes les quantités entrant dans cette équation sont effectivement fonction de la température.

L'évolution de la fonction $L(\theta)$ est un phénomène important, dont l'étude peut conduire à une explication plus exacte de l'électroluminescence en essayant de trouver le mécanisme dont la variation en fonction de la température est responsable des résultats trouvés expérimentalement. De nombreux auteurs ont émis plusieurs hypothèses :

- Selon JOHNSON, PIPER et WILLIAMS / 1-50 / la température agit sur le processus d'excitation et sur l'origine des électrons intervenant dans le mécanisme : soit aux basses températures le dépiégeage par le champ dans des zones à haut champ, soit à plus hautes températures le dépiégeage thermique dans les zones de barrières superficielles.

- ALFREY et TAYLOR / 1-23 / mettent en cause le retour des électrons dans les centres excités, lequel retour dépendant de la conductibilité de chaque cristal, dépend de la température. Seul l'accroissement de luminance en fonction de la température est ainsi justifié.

- HAAKE / 1-51 / pense lui aussi que la fonction $L(\theta)$ est liée au retour dans les centres luminogènes des électrons, mais il suppose que ces

électrons sont libérés soit thermiquement, soit par le champ, de pièges situés dans des régions de bas champ. Il envisage la possibilité d'une extinction thermique.

- GEORGIOBIANI et FOK / 1-52 / émettent l'hypothèse d'un effet tunnel permettant la libération d'électrons de certains niveaux, lesquels électrons peuvent ensuite participer au processus d'ionisation par chocs des centres lumino-gènes.

L'interprétation de l'électroluminescence en fonction de la température sur ces modèles, n'a pas fait l'objet d'études approfondies. A l'aide de résultats expérimentaux obtenus dans un grand domaine de fréquences, nous avons essayé de donner une interprétation plus complète du phénomène d'électroluminescence.

L'examen critique des différents modèles nous a fait retenir dans le présent mémoire le mécanisme d'accélération collision selon le modèle de MAEDA inversé.

CHAPITRE II

CONDITIONS EXPERIMENTALES

I - CELLULES EXPERIMENTALES

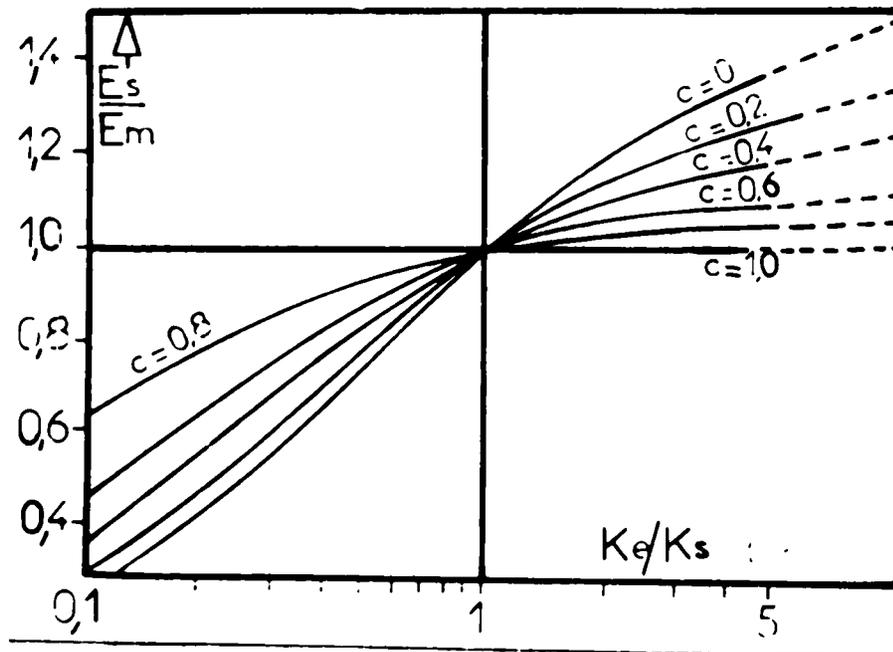
L'observation du phénomène sur des microcristaux nécessite la réalisation de cellules électroluminescentes qui sont en fait des condensateurs dont le diélectrique est constitué par les microcristaux placés dans un enrobant qui peut éventuellement être l'air ou le vide. Afin d'avoir un champ électrique important pour des tensions appliquées pas trop élevées la couche doit être aussi mince que possible. Toutefois, son épaisseur doit rester bien supérieure à la dimension des grains ce qui devra permettre d'obtenir un éclaircissement relativement homogène.

Comme nous l'avons déjà noté au chapitre précédent la lumière émise est très sensible à l'intensité du champ électrique E régnant à

l'intérieur de chaque grain. Le calcul de ce champ / 2-1 / dans le cas d'une suspension homogène et uniforme de petites sphères de sulfure dans un enrobant de constante diélectrique $\bar{K}_e = K'_e - j K''_e$. Ce champ est relié au champ moyen E_m appliqué à la couche par la relation :

$$\bar{E}_s = \bar{E}_m \frac{3 \bar{K}_e}{2 \bar{K}_e + \bar{K}_s - c (\bar{K}_s - \bar{K}_e)} \quad (2-1)$$

$\bar{K}_s = K'_s - j K''_s$ étant la constante diélectrique du sulfure, lequel occupe un volume c par unité de volume de la couche.



Influence des valeurs relatives des constantes diélectriques de l'enrobant et du sulfure sur le rapport champ interne à chaque grain / champ moyen appliqué, pour diverses concentrations en sulfure de la couche.

Fig. 2-1.

En pratique on peut admettre que cette formule est valable bien que les grains du sulfure ne soient pas sphériques. En toute rigueur cette équation correspond à des valeurs de c faibles afin que le champ à l'intérieur d'une particule ne soit pas perturbé par la présence des grains voisins. Toutefois, si l'on se contente d'une simple approximation numérique on peut généraliser l'utilisation de l'équation (2-1) aux plus fortes concentrations.

Les variations du rapport E_s / E_m en fonction de K_e / K_s / 2-2 / , Fig.2-1 mettent en évidence une augmentation de E_s lorsque la constante diélectrique de l'enrobant est supérieure à celle du sulfure ; mais cette intensification est moins importante pour les fortes concentrations du sulfure.

La figure 2-1 correspond à des constantes diélectriques réelles. LEHMANN / 2-3 / a trouvé que le fait de négliger les pertes diélectriques du sulfure avait seulement un faible effet sur E_s , dans le cas de faibles concentrations (inférieures à 0,3). Une augmentation de l'angle de perte de l'enrobant provoque un accroissement / 2-4 / du champ E_s (Fig.2-2). Mais dans le cas où l'on considère des angles de perte importants la puissance dissipée est très importante d'où rendement très faible de la cellule.

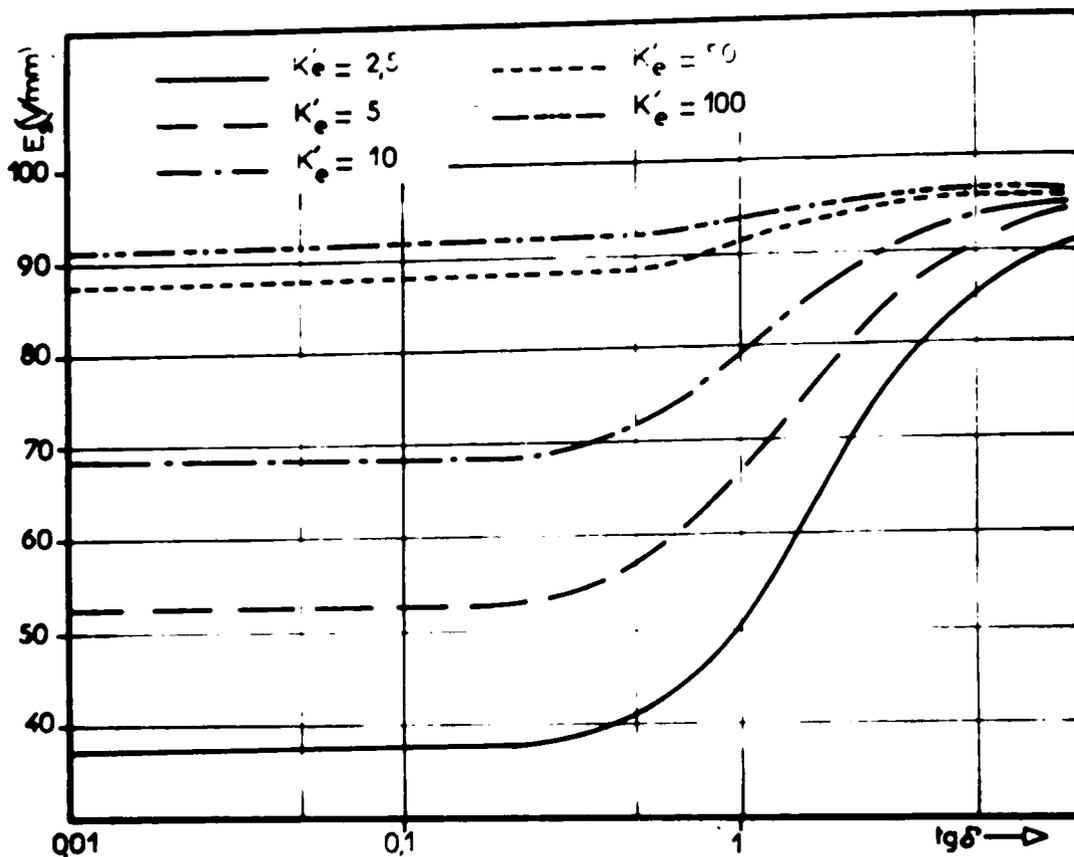
L'étude de la constante diélectrique du sulfure peut être effectuée à partir de la formule de ROBERTS / 2-5 / :

$$\bar{K}_s = \bar{K}_e \frac{(2 + c) \bar{K}_m - 2 (1 - c) \bar{K}_e}{(1 + 2c) \bar{K}_e - (1 - c) \bar{K}_m}$$

\bar{K}_m représentant la constante diélectrique moyenne de l'ensemble des deux phases sulfure-enrobant, considéré comme un milieu homogène.

La constante diélectrique du produit que nous avons principalement utilisé (poudre verte MASSIOT - FLUOR) a été étudié au Laboratoire / 2-6 /. Les mesures furent effectuées sous tension, par méthode de comparaison dont le schéma de principe est indiqué Fig.2-3.

de principe est indiqué Fig.2-3. Les mesures furent effectuées sous tension, par méthode de comparaison dont le schéma de principe est indiqué Fig.2-3.



Evolution du champ dans le sulfure en fonction de l'angle de perte de l'enrobant.

Fig.2-2.

L'égalité en phase et en amplitude des tensions en A et en B de la figure 2-3 est obtenue en modifiant la résistance R' et la capacité C' (constituée par une boîte de capacité variable à air, d'angle de perte négligeable).

Les variations de K_s en fonction de la tension et en fonction de la fréquence sont représentées sur les figures 2-4 et 2-5. Il ressort que :

- K'_{sv} et K''_{sv} augmentent avec la tension et d'autant plus que la fréquence est faible. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par LEHMANN / 2-3 /, le minimum vers les basses tensions trouvé par ROBERTS / 2-7 / n'ayant pas été observé sur ce produit.

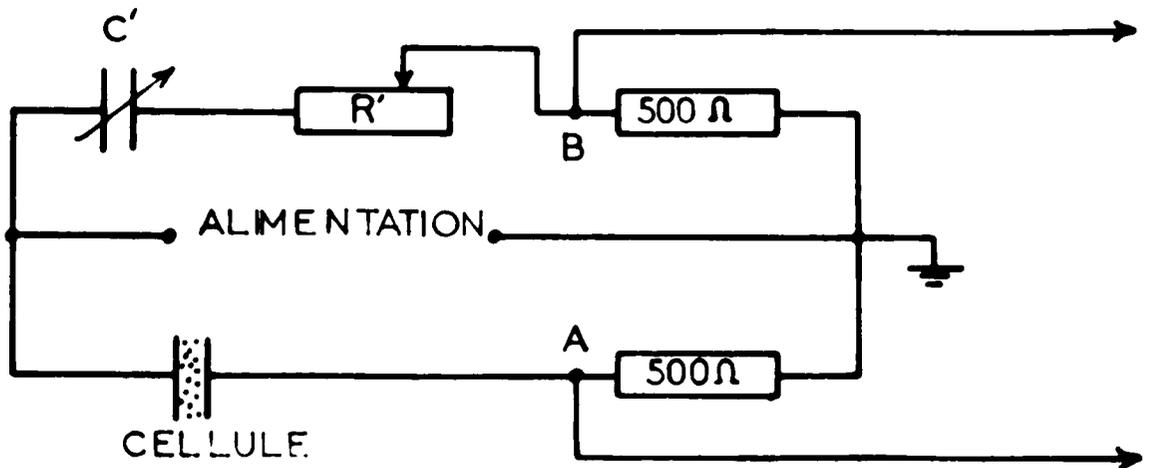


Schéma de principe de la mesure de K_g par la méthode de comparaison

Fig.2-3.

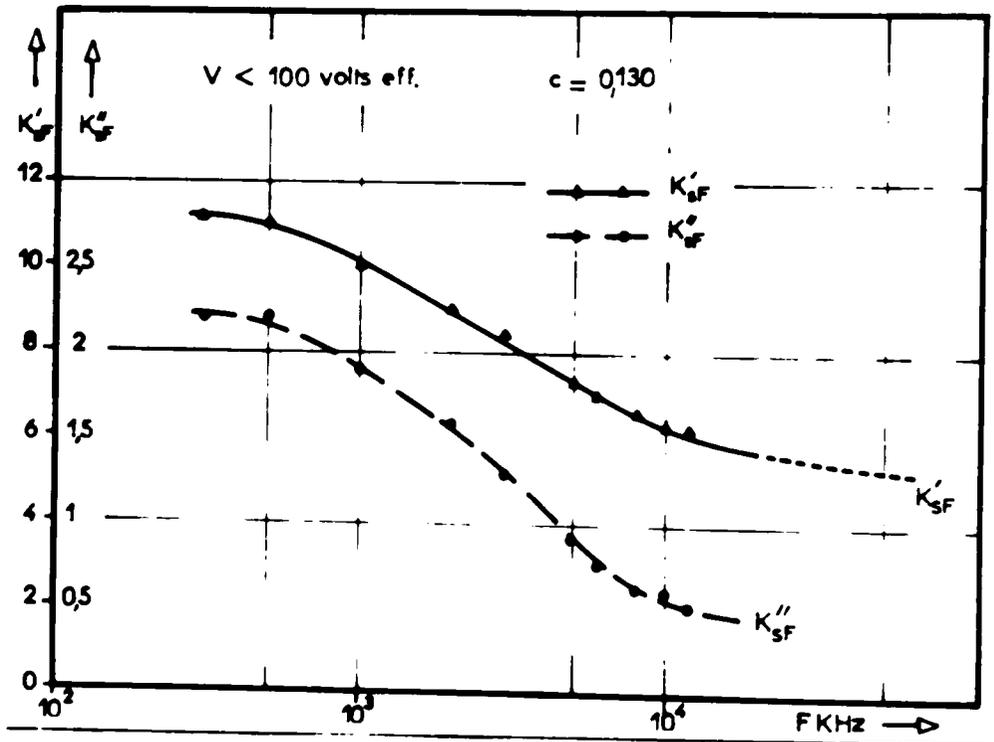
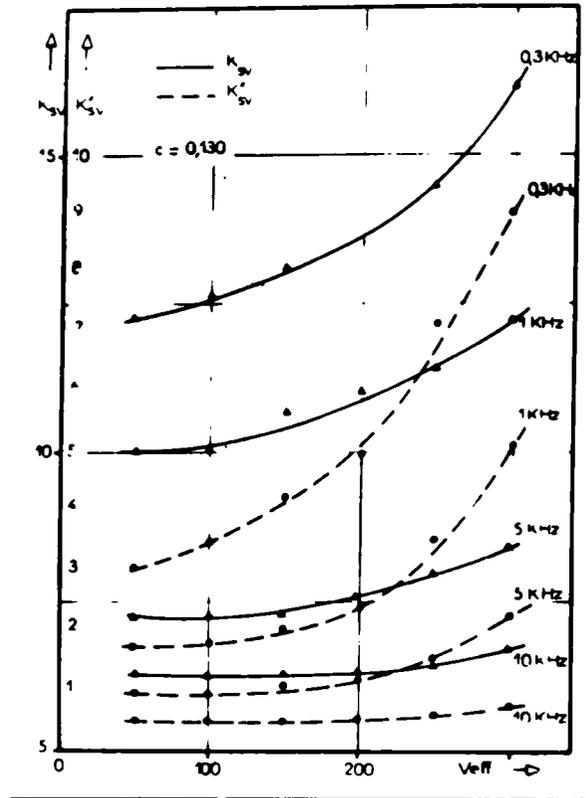
- K'_{sf} étudié pour une faible tension (inférieure à 100 Veff) semble même aux fréquences de l'ordre de quelques centaines de KHz rester supérieur à 4.

Compte-tenu de ces considérations nous avons choisi d'étudier une cellule électroluminescente réalisée avec de la poudre de sulfure sans aucun liant, et travaillant sous vide, ainsi nous nous affranchissons des modifications éventuelles de E_g dues aux variations de K_e en fonction de la tension, de la fréquence et de la température. Même aux très hautes fréquences nous restons dans le cas du rapport K_g / K_s inférieur à l'unité. Il s'ensuit que les variations de E_g / E_m doivent être très faibles quand la tension et la fréquence varient (Fig.2-1).

En réalité les cellules sur lesquelles nous avons travaillé sont un peu plus compliquées, l'une des électrodes étant constituées par une mince feuille de mica (0,01 mm d'épaisseur) dont l'une des faces a été rendue conductrice par voie chimique (pulvérisation d'un composé d'oxyde d'étain à 700° C). La face non-conductrice de cette feuille est placée du côté du sulfure. La cellule est ainsi plus résistante au claquage électrique et on interdit un

Evolution de K'_s et de K''_s en fonction de la tension pour différentes fréquences.

Fig. 2-4.



Evolution de K'_s et de K''_s en fonction de la fréquence.

Fig. 2-5.



60 Hz



10 KHz



500 KHz



1 MHz

Éclaircissement d'une des cellules utilisées pour différentes fréquences de l'excitation. On ne constate pas de modification de la répartition de l'éclaircissement, donc du champ électrique autour de l'électrode (tache noire) grossissement (x 4).

Fig. 2-6.

éventuel passage de charges à travers le produit électroluminescent. Mais le champ interne est alors tributaire des modifications éventuelles de K_{mi} , constante diélectrique du mica en fonction des paramètres température et fréquence. L'étude de K_{mi} en fonction de la température a été effectuée au Laboratoire de Luminescence de PARIS / 2-8 / mettant en évidence la constante de cette grandeur. Notons que le paramètre fréquence ne modifie pas non plus cette constante diélectrique.

Les cellules que nous avons utilisées, constituées par des grains de grosseur comprise entre 5μ et 50μ ont une capacité d'environ $50 \text{ pF} / \text{cm}^2$. L'étude en fréquence ne doit pas être effectuée sans s'assurer qu'aucune chute de potentiel importante ne se produit en haute fréquence le long de la partie conductrice du mica. Nos micas ayant une conductibilité de l'ordre de $30 \Omega / \text{cm}^2$ il semble / 1-4 / que l'on doive être affranchi de cet inconvénient. En outre, les photographies de la figure 2-6 montrent, malgré une grande étendue en fréquences une répartition de la lumière autour de l'électrode quasi-constante ce qui tend à justifier notre hypothèse considérant la surface du mica comme équipotentielle.

I I — APPAREILLAGE POUR L'ETUDE DE $L = f(\theta)$.

La cellule électroluminescente (CEL) étudiée est placée sous un vide primaire dans un cryostat muni d'un dispositif de chauffage. Le refroidissement de cette cellule est assuré par l'introduction d'azote liquide dans le réservoir du cryostat (Fig.2-7). Les plans de ce cryostat nous ont été aimablement fournis par le Laboratoire de Monsieur MATTIER.

Le passage d'un courant électrique à travers une résistance thermocoax SODERN bobinée dans un manchon cylindrique en duralumin permet le chauffage du dispositif. Le courant de chauffage obtenu à partir du secteur par l'intermédiaire d'un transformateur d'isolement est réglable, ce qui permet plusieurs vitesses de réchauffement de la CEL.

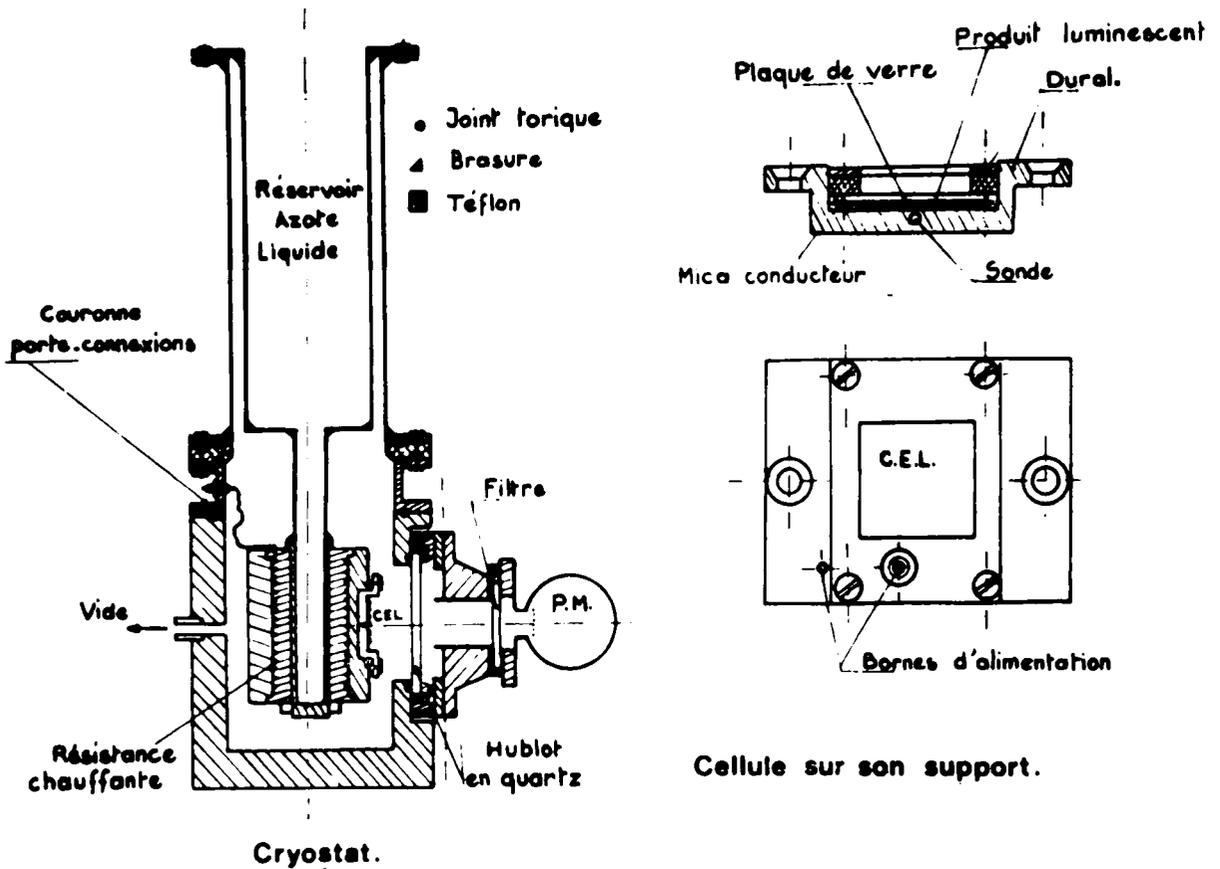


Fig.2-7.

Le manchon est muni d'un méplat sur lequel s'applique le support de la CEL dont la température est fournie par une sonde à résistance en platine incorporée au support de cette cellule.

Dans la gamme des températures allant de -200°C à $+200^{\circ}\text{C}$ la variation de la résistance de la sonde en fonction de la température étant pratiquement linéaire, nous pouvons écrire :

$$R_s = R_0 + \alpha t$$

où R_s est la résistance de la sonde à la température t (exprimée en degrés centigrades) R_0 la résistance de la sonde à 0°C et α un coefficient constant.

Pour la sonde utilisée nous avons : $R_0 = 100\Omega$ et $\alpha = 0,4\Omega/^{\circ}C$.

Le montage réalisé / 2-9 / fournissant une différence de potentiel proportionnelle à la température permet soit la lecture directe de la température sur un millivoltmètre, soit son inscription sur un enregistreur. Le schéma de ce dispositif est donné Fig.2-8.

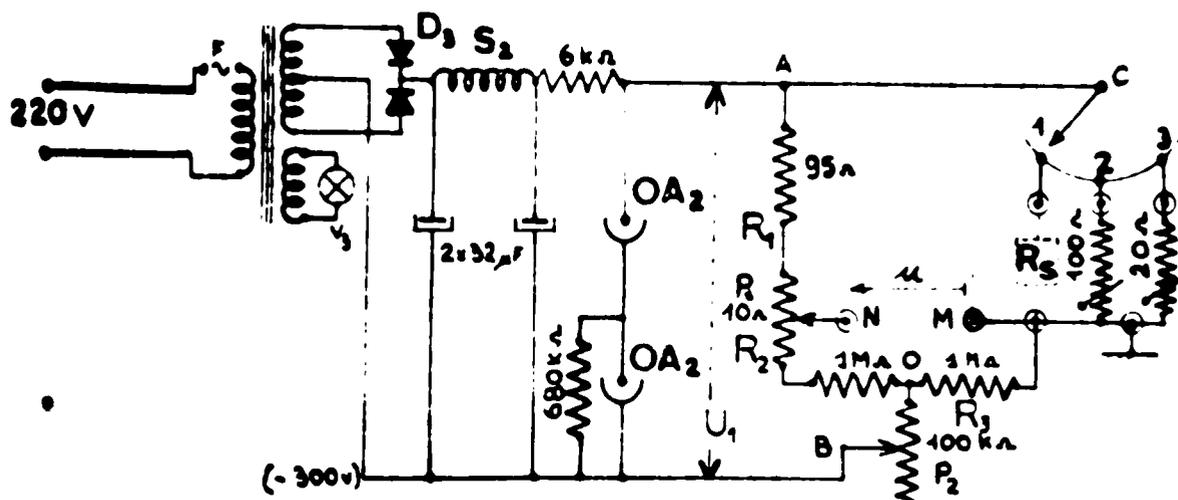


Schéma de l'alimentation de la sonde.

Fig. 2-8.

Une tension continue, stabilisée à 300 volts, obtenue à l'aide d'un dispositif classique à partir du secteur alimente un pont de résistance (ANOM de la figure 2-8) par l'intermédiaire d'une résistance variable P_2 . La branche AMO est constituée par la résistance R_s de la sonde en série avec une résistance R_3 de forte valeur. La branche ANO a une résistance totale constante.

La différence de potentiel u entre les points M et N du pont sera :

$$u = U_1 \left[\frac{R_s}{R_3 + R_s} - \frac{R_1}{R_1 + R_2} \right]$$

U_1 étant la chute de tension entre les sommets A et O, inférieure à 300 volts.

Pour que $u = 0$ quand $R_s = R_0$ les valeurs de R_1 et de R_2 doivent être telles que :

$$\frac{R_1}{R_1 + R_2} = \frac{R_0}{R_3 + R_0} \quad (2-2)$$

ce qui entraîne pour une valeur de R_s quelconque et dans l'hypothèse où R_s est bien inférieur à R_3 et R_0 bien inférieur à R_3 :

$$u = \frac{U_1}{R_3} (R_s - R_0)$$

soit :

$$u = \frac{U_1 \alpha t}{R_3}$$

Afin que les approximations effectuées plus haut n'entraînent pas d'erreurs relatives supérieures à 1/1000, la résistance R_3 a été choisie égale à 1 M Ω . Pour des commodités de lecture nous avons été conduits à prendre $U_1 = 250$ Volts, ce qui donne la correspondance :

$$u \text{ (mV)} = 0,1 t^\circ \text{ C.}$$

Un commutateur rotatif C permet de substituer à R_s :

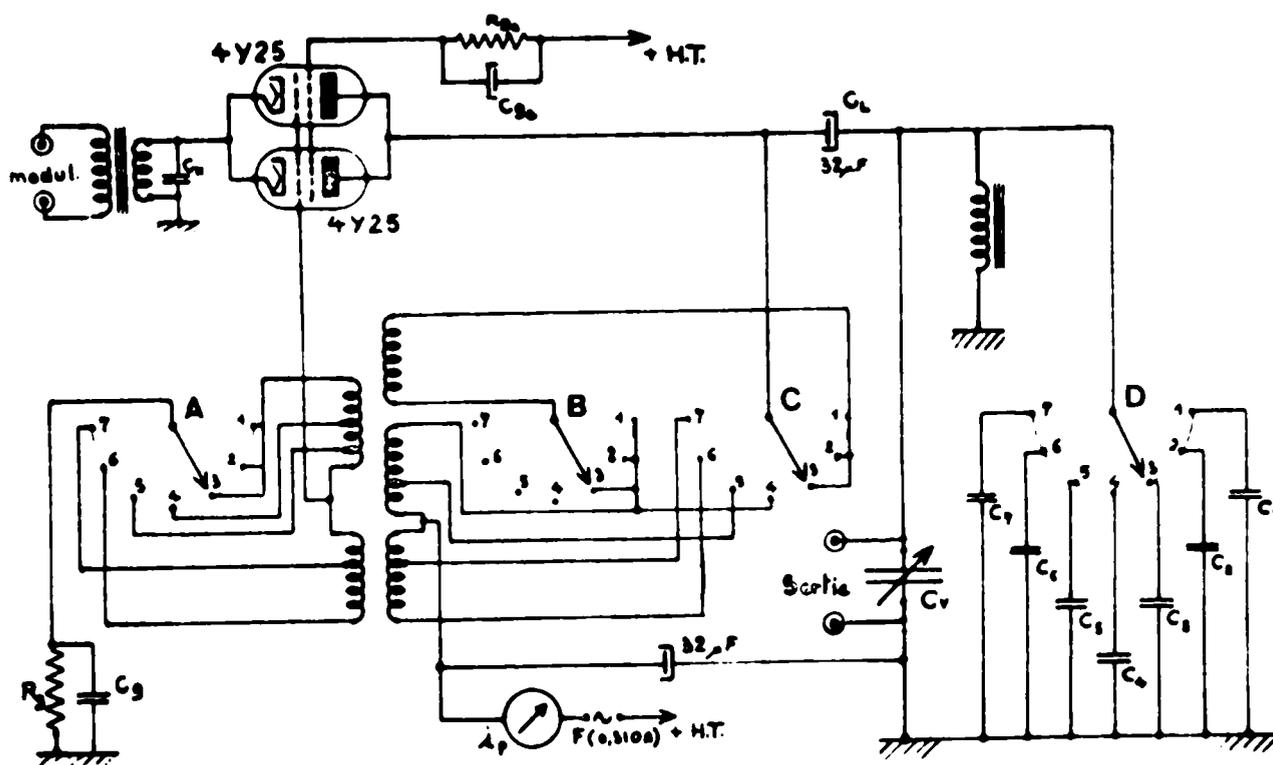
- Soit une résistance de 100 Ω , représentant R_s pour $t = 0^\circ \text{ C}$, auquel cas on règle la valeur de R_2 de manière à ce que l'équation (2-2) soit vérifiée ($u = 0$).

- Soit une résistance de 20 Ω , représentant R_s pour $t = -200^\circ \text{ C}$, auquel cas on règle la valeur de R_2 de manière à ce que $U_1 = 250$ volts, ce qui entraîne $u = -20$ mV.

La CEL est alimentée sous tension sinusoïdale :

- Soit par un amplificateur de puissance à large bande passante (50 Hz - 20 KHz) attaqué par un générateur B.F. classique.

- Soit par un générateur H.F. (50 KHz - 2 MHz) dont le principe est un oscillateur à couplage inductif avec charge de plaque accordée sur la fréquence d'utilisation (Fig.2-9).



- | | | |
|----------------|-----------------|---------------|
| 1 - F = 20 KHz | 3 - F = 100 KHz | 6 - F = 1 MHz |
| 2 - F = 50 KHz | 4 - F = 200 KHz | 7 - F = 2 MHz |
| | 5 - F = 500 KHz | |

Schéma de principe du générateur H.F.

Fig. 2-9.

Une capacité variable C_v est montée en parallèle sur la cellule électroluminescente ; elle permet de maintenir constante la capacité du circuit oscillant (donc la fréquence), quelle que soit la valeur de la capacité de la cellule électroluminescente inférieure à 800 pf. Notons que C_v permet également le fonctionnement du générateur à vide ou sur charge résistive.

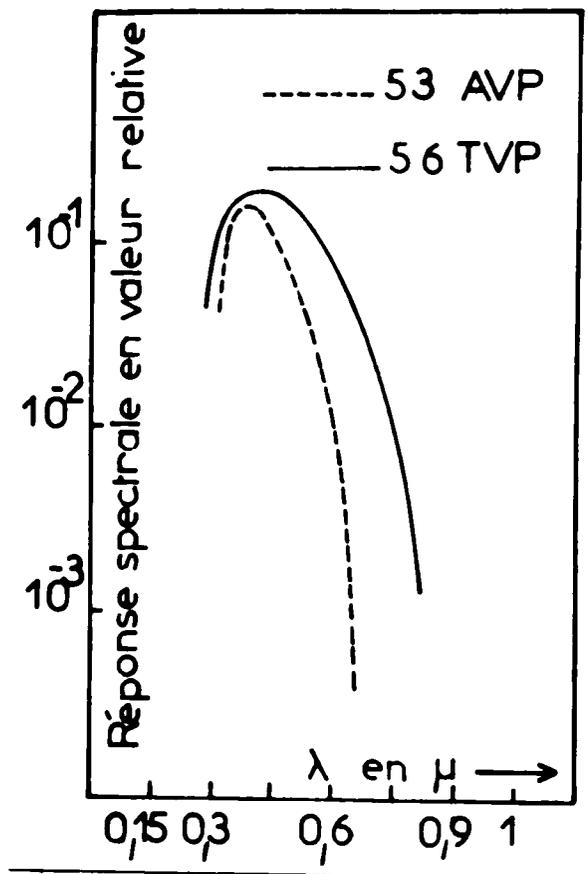


Fig. 2-10.

La tension de l'amplificateur B.F. peut être modulée par une onde T.B.F., mais peut également servir à moduler la tension alternative fournie par le générateur H.F.

Dans la partie inférieure du cryostat en face de la CEL, un hublot en quartz permet d'irradier la cellule et de détecter sa luminance par l'intermédiaire d'un photomultiplicateur. Les mesures tout d'abord effectuées

à l'aide du P.F. 53 AVP de la RADIOTECHNIQUE ont été poursuivies avec un P.M. type 56 TVP, ce dernier ayant une bande passante nettement plus large que le premier (Fig.2-10). Le courant traversant le P.M., proportionnel au flux lumineux reçu est inscrit par l'une des deux voies de l'enregistreur.

Afin de limiter les erreurs de température en comparant les différentes courbes L (ou T.L.) en fonction de la température, les mesures ont été effectuées simultanément pour plusieurs longueurs d'onde, en faisant tourner une platine placée entre l'échantillon et le P.M., sur laquelle étaient encastrés différents filtres interférentiels (bande passante moyenne : 10μ).

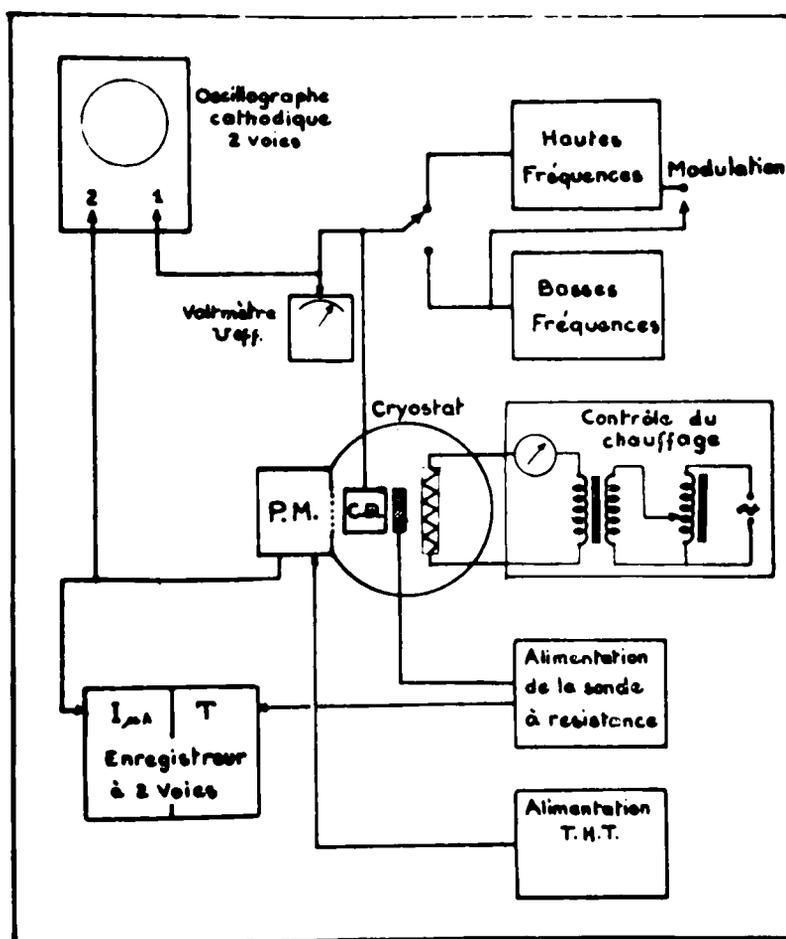


Schéma synoptique de l'appareillage utilisé.

Fig.2-11.

CHAPITRE III

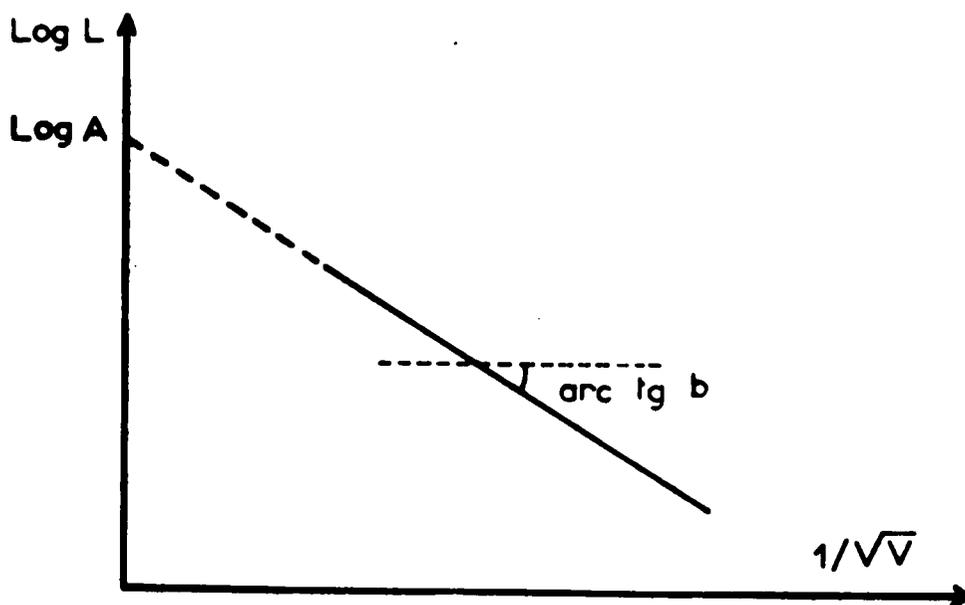
ETUDE DES PARAMETRES A ET b

L'étude de la luminance intégrée en fonction de la tension, effectuée jusqu'à 320 volts efficaces pour toutes les températures comprises entre 80° K et l'ambiante nous a permis de vérifier avec nos cellules la loi en $V^{1/2}$;

$$L = A \exp \left(- b / \sqrt{V} \right)$$

Ces mesures ont été effectuées dans une gamme de fréquences comprises entre 50 Hz et 800 KHz.

La représentation classique dans le plan $\text{Log } L - 1 / \sqrt{V}$ conduit à une série de droites (Fig.3-1) dont la pente correspond au coefficient b et dont l'ordonnée à l'origine, représentant la valeur extrapolée de la luminance pour une tension infinie, correspond au terme A.



Loi luminance tension

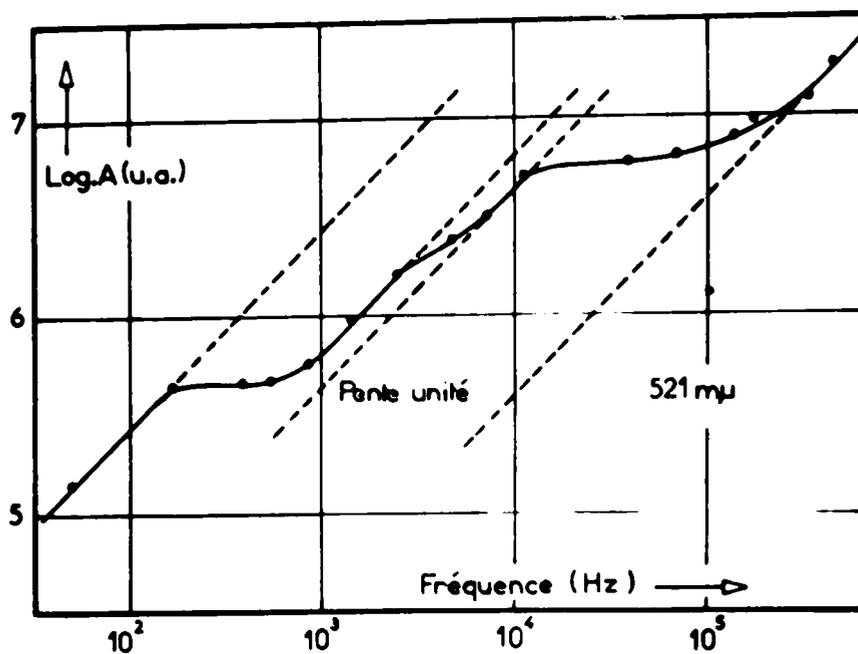
Fig.3-1.

I - ETUDE DU TERME A

Dans ces conditions d'extrapolation à tension infinie, A représente le nombre de photons émis en une seconde, donc le nombre de centres ionisés pendant cette seconde puisque l'on se place en régime établi, sous réserve qu'il n'y ait pas de "quenching", c'est à dire que tout centre ionisé donne tôt ou tard naissance à un photon.

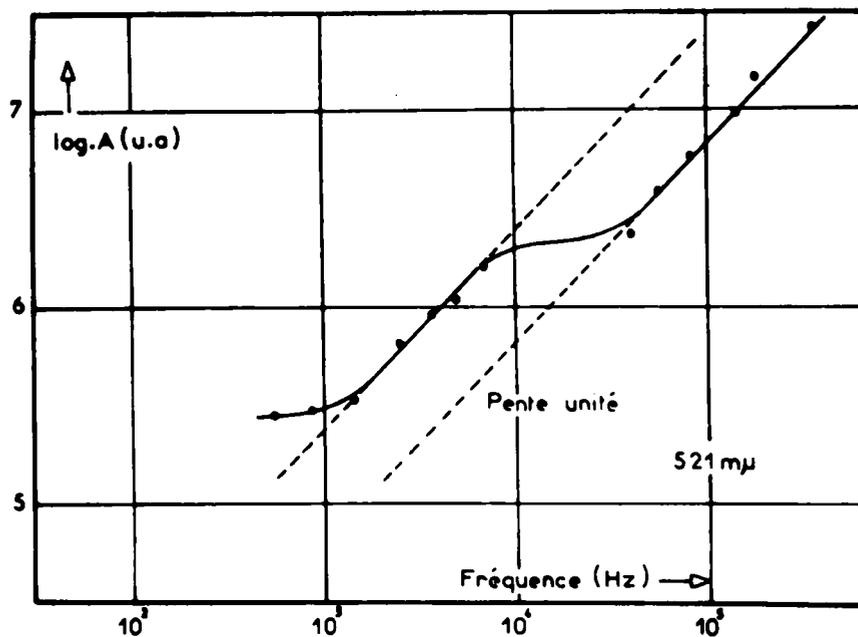
1) A TEMPERATURE CONSTANTE

Expérimentalement on constate, en portant Log A en fonction de Log F que la courbe est constituée par une succession de segments linéaires de pente unité (Fig.3-2 et 3-3).



Produit MASSIOT-FLUOR $\theta = + 20^{\circ} C$
 Courbe expérimentale A (F)

Fig.3-2.



Produit MASSIOT-FLUOR $\theta = - 180^{\circ} C$
 Courbe expérimentale A (F)

Fig.3-3.

A chaque segment il correspond l'équation :

$$\text{Log } A = \text{Log } F + \text{Log } A_0$$

Il s'ensuit que le terme $A_0 = A/F$, lumière intégrée pendant une période est constant dans les portions de courbes à pente unitaire. A fréquence croissante, chaque nouveau segment correspond à un coefficient A_0 plus petit.

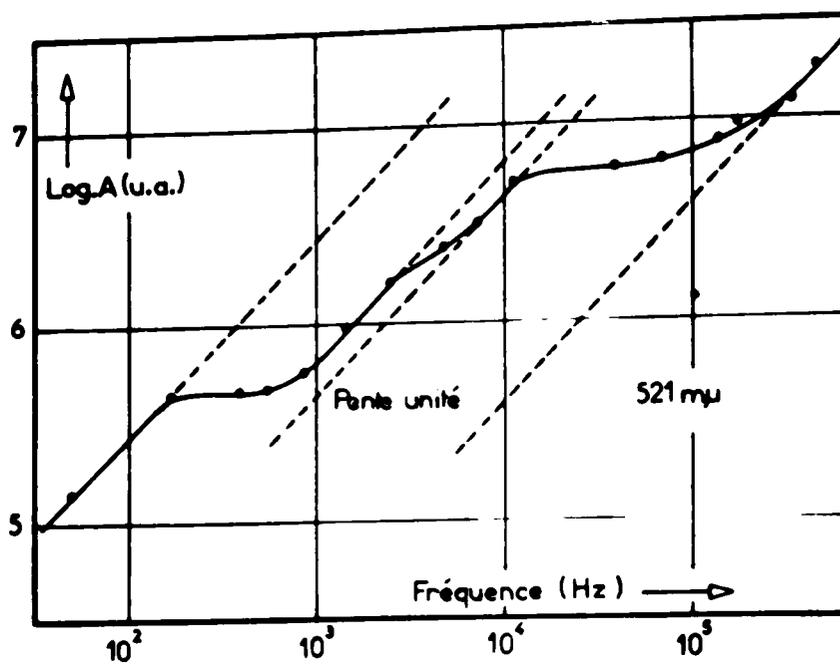
D. HAHN et J. MIMKES / 3+1./pour un domaine de fréquences un peu plus restreint, ont déjà signalé un résultat analogue, à la température ambiante, mais avec une seule cassure des droites $\text{Log } A - \text{Log } F$, située aux alentours de 8 KHz. Ces auteurs ont conclu à la proportionnalité, avec la fréquence, du nombre d'électrons participant par seconde au mécanisme d'ionisation.

Nous avons constaté que cette proportionnalité par paliers de A en fonction de F est également vraie à la température de l'azote liquide.

L'interprétation donnée par D. HAHN et J. MIMKES est en bon accord avec notre choix du modèle de MAEDA inversé basé sur une symétrie du grain par rapport à chacune des occlusions conductrices de Cu_2S .

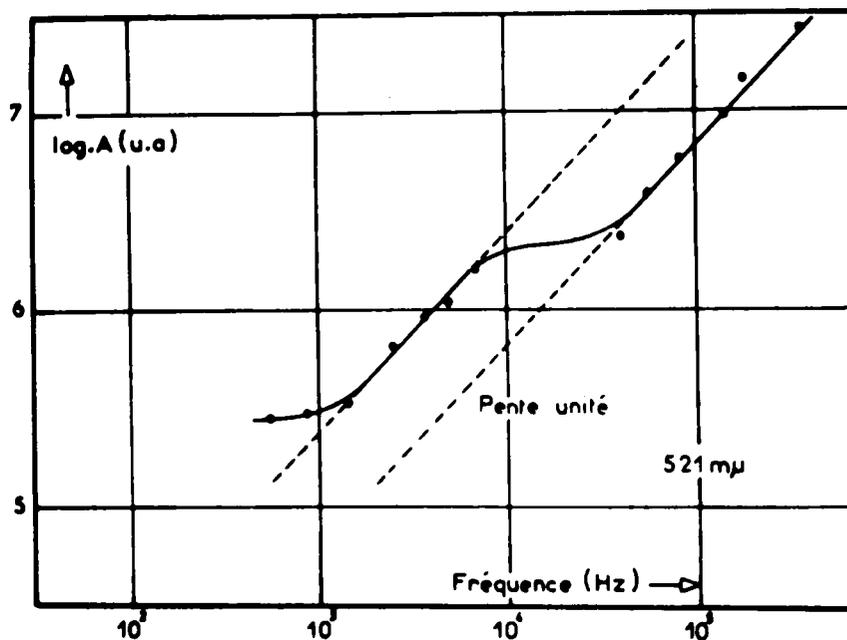
Dans le cas simplifié d'un grain ne comprenant qu'une seule occlusion, chacune des deux zones comprise entre la surface du grain et l'occlusion constitue le module élémentaire où se produit alternativement l'excitation et la recombinaison donnant naissance à l'électroluminescence.

La focalisation des lignes de champ par les pointes de Cu_2S permet de supposer, comme nous l'avons déjà vu au chapitre I, une distribution de potentiel selon l'axe de l'aiguille dont l'allure est représentée sur la figure 3-4.



Produit MASSIOT-FLUOR $\theta = + 20^{\circ} C$
Courbe expérimentale A (F)

Fig.3-2.



Produit MASSIOT-FLUOR $\theta = - 180^{\circ} C$
Courbe expérimentale A (F)

Fig.3-3.

A chaque segment il correspond l'équation :

$$\text{Log } A = \text{Log } F + \text{Log } A_0$$

Il s'ensuit que le terme $A_0 = A/F$, lumière intégrée pendant une période est constant dans les portions de courbes à pente unitaire. A fréquence croissantes, chaque nouveau segment correspond à un coefficient A_0 plus petit.

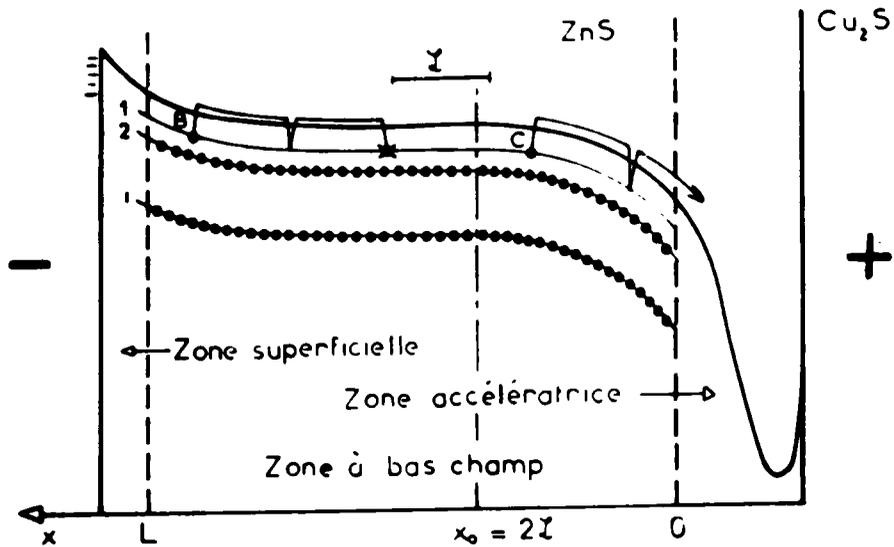
D. HAHN et J. MIMKES / 3-1./pour un domaine de fréquences un peu plus restreint, ont déjà signalé un résultat analogue, à la température ambiante, mais avec une seule cassure des droites $\text{Log } A - \text{Log } F$, située aux alentours de 8 KHz. Ces auteurs ont conclu à la proportionnalité, avec la fréquence, du nombre d'électrons participant par seconde au mécanisme d'ionisation.

Nous avons constaté que cette proportionnalité par paliers de A en fonction de F est également vraie à la température de l'azote liquide.

L'interprétation donnée par D. HAHN et J. MIMKES est en bon accord avec notre choix du modèle de MAEDA inversé basé sur une symétrie du grain par rapport à chacune des occlusions conductrices de Cu_2S .

Dans le cas simplifié d'un grain ne comprenant qu'une seule occlusion, chacune des deux zones comprise entre la surface du grain et l'occlusion constitue le module élémentaire où se produit alternativement l'excitation et la recombinaison donnant naissance à l'électroluminescence.

La focalisation des lignes de champ par les pointes de Cu_2S permet de supposer, comme nous l'avons déjà vu au chapitre I, une distribution de potentiel selon l'axe de l'aiguille dont l'allure est représentée sur la figure 3-4.



cas où $T/2 = 2l, \tau_2$

..... niveaux 2, 3, ... i saturés

B: électron ne pouvant pas être accéléré

C: électron pouvant être accéléré

Schéma de bande d'un demi-grain

Fig.3-4.

On distingue trois zones :

- une zone superficielle d'épaisseur très faible, probablement siège d'une barrière d'épuisement.

- une zone contigue à l'occlusion où règne un champ élevé et à forte concentration de trous piégés dans les centres (puisque c'est ici que se produit l'ionisation).

- une zone intermédiaire, de longueur L, où le champ est faible. C'est ici que les conditions de piégeage sont les plus favorables et selon les valeurs de la température et de la fréquence on y trouvera une charge d'espace négative plus ou moins stable et importante. Ces différentes charges d'espace

contribuent à modifier le profil énergétique conformément à l'équation de POISSON.

Dans la zone intermédiaire où l'action des pièges est prépondérante nous supposerons que ceux-ci, indexés 1, 2, 3 ... i, par ordre de profondeur énergétique croissante, ont une densité n_i/L constante tout le long de l'axe OX, n_i représentant leur nombre total par demi-grain tout le long de cet axe.

Dans les conditions d'obtention de A, c'est à dire à tension infinie entraînant une forte luminance il est plausible de considérer qu'à la fin de chacune des phases favorables au piégeage les niveaux piège seront saturés. Donc au début de toutes les demi-alternances rendant notre demi-grain négatif, la densité de population de tout piège i sera égale à n_i/L .

Soient K le nombre moyen de centres ionisés par un électron primaire traversant la zone à haut champ dans les conditions d'ionisation maximum et n le nombre d'électrons issus de la zone à bas champ pendant une demi-période.

Le nombre total de centres ionisés par demi-période est égal à nK donc :

$$A = 2 F n K$$

d'où :

$$A_0 = 2 n K$$

Ces conditions exceptionnelles de tension permettent de considérer que la probabilité d'ionisation P_i est unitaire et justifient l'hypothèse à priori que le terme K est indépendant de la fréquence. La connaissance de A permet donc d'étudier l'électroluminescence en fonction des deux paramètres température et fréquence au niveau de la source des électrons primaires (n) en éludant tout problème de collision et d'ionisa-

tion ayant lieu dans la zone à haut champ.

Tout électron de la zone à bas champ, accédant à la bande de conduction est entraîné par le champ vers la zone d'accélération. Selon l'existence ou non d'un repiégeage important il faut distinguer deux cas :

- la progression s'effectue par "bonds" successifs de longueur moyenne λ , les électrons tombant entre chaque bond dans un piège vide où ils séjournent τ_i secondes, durée de vie dans ce piège. Le repiégeage important implique $\lambda < L$.

- la progression s'effectue directement, ce qui correspondrait à $\lambda > L$, si λ avait encore un sens.

a) Cas d'un repiégeage important.

Supposons des conditions de fréquence et de température telles que :

$$\tau_1 \sim T/2 \ll \tau_2 \dots \ll \tau_i$$

Donc pendant les $T/2$ secondes où le sens du champ est favorable, les électrons du niveau (1) ont une probabilité importante de sortie, alors que les électrons occupant les autres niveaux peuvent être considérés comme figés.

Cette sortie ne pourra néanmoins se produire qu'une fois et seuls les électrons situés à une abscisse $x \leq \lambda_1$ (Fig.3-4) auront accès à la zone d'accélération et participeront au mécanisme d'ionisation par chocs. Des $\left(\frac{n_1}{L} \lambda_1\right)$ électrons piégés entre $0 \leq x \leq \lambda_1$, il sortira :

$$n_1' = \int_0^{T/2} \frac{n_1}{L} \lambda_1 \frac{1}{\tau_1} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) dt$$

Soit :

$$n_1' = \frac{n_1}{L} \mathcal{L}_1 \left[1 - \exp \left(- \frac{T}{2\tau_1} \right) \right]$$

Le nombre d'électrons primaires est donc :

$$n = n_1'$$

d'où :

$$A = 2 F n_1' K$$

Si $T/2$ augmente, le terme $\left[1 - \exp \left(-T/2\tau_1 \right) \right]$ devient rapidement équivalent à 1 et le nombre d'électrons primaires est alors :

$$n = \mathcal{L}_1 \frac{n_1}{L}$$

Lorsque $T/2$ augmente encore, on peut considérer que les électrons peuvent se dépiéger plusieurs fois pendant ce temps. Supposons, pour fixer les idées, que si $T/2 = m \tau_1$, les électrons peuvent se dépiéger m fois (Fig.3-4, $m = 2$). Le nombre d'électrons primaires sera alors contenu au début de l'alternance dans les pièges situés entre $x = 0$ et $x = x_0$, la distance x_0 satisfaisant à l'inégalité $\tau_1 x_0 / \mathcal{L}_1 \leq T/2$ obtenue en négligeant la durée de transit de l'électron libre dans la bande de conduction. D'où le nombre d'électrons primaires :

$$n = \int_0^{x_0} \frac{n_1}{L} dx = n_1 \frac{T}{2\tau_1} \frac{\mathcal{L}_1}{L}$$

Le nombre n augmente donc toujours avec la période jusqu'à ce que $x_0 = L$, auquel cas $n = n_1$. Le piège (1) libère tous ses électrons à chaque demi-période ce qui correspond au point P_1 sur la figure 3-5. La relation $x_0 = L$ entraîne :

$$\frac{\tau_1 L}{\mathcal{L}_1} = \frac{T_1'}{2}$$

d'où la fréquence F'_1 du point P_1 telle que :

$$\frac{1}{F'_1} = 2 m_1 \tau_1$$

ayant atteint sa valeur maximale $m_1 = L / \mathcal{L}_1$

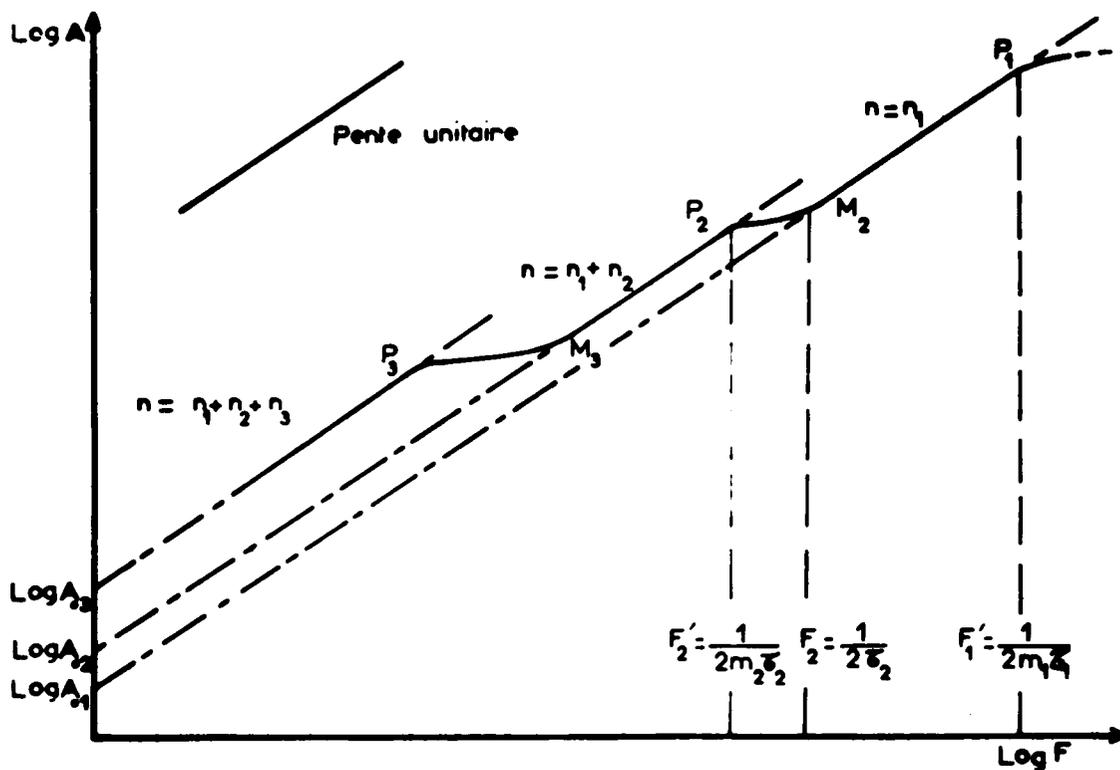


Schéma explicitant la méthode de calcul des profondeurs des pièges intervenant successivement : chaque point M_i correspond à la fréquence F_i telle que $F_i = 1/2 \tau_i$

- Fig.3-5.

Tant que $1/2$ augmente tout en restant inférieure à τ_2 , le nombre n reste pratiquement constant et égal à n_1 ce qui correspond au segment à pente unitaire $P_1 M_2$ (Fig.3-5).

Lorsque $T/2$ devient de l'ordre de grandeur de τ_2 le piège (2) libère une fraction de ses électrons, n recommence à augmenter et cela correspond au point M_2 . La fréquence correspondante est $F_2 \simeq 1/2 \tau_2$.

Si $\tau_1 \ll \tau_2 \ll T/2 \ll \tau_3$ le niveau (2) sera partiellement vide à la fin de $T/2$, mais un électron libéré dans la zone de surface aura la possibilité de se piéger successivement dans les niveaux (1) et (2) avant d'avoir parcouru L .

Pour qu'un électron puisse participer à l'ionisation la condition sera :

$$m_1^2 \tau_1 + m_2^1 \tau_2 \leq \frac{T}{2}$$

avec :

$$m_1^2 + m_2^1 = \frac{L}{\mathcal{L}_{1-2}}$$

m_1^2 étant le nombre par seconde de fois qu'un électron tombe dans un piège du type (1) en présence du piège du type (2) non saturé, et \mathcal{L}_{1-2} étant le nouveau libre parcours moyen entre deux piégeages consécutifs.

Au point P_2 (abscisse F_2'), c'est à dire là où n commence à être constant et égal à $n_1 + n_2$, la condition :

$$m_1^2 \tau_1 + m_2^1 \tau_2 = \frac{T_2'}{2}$$

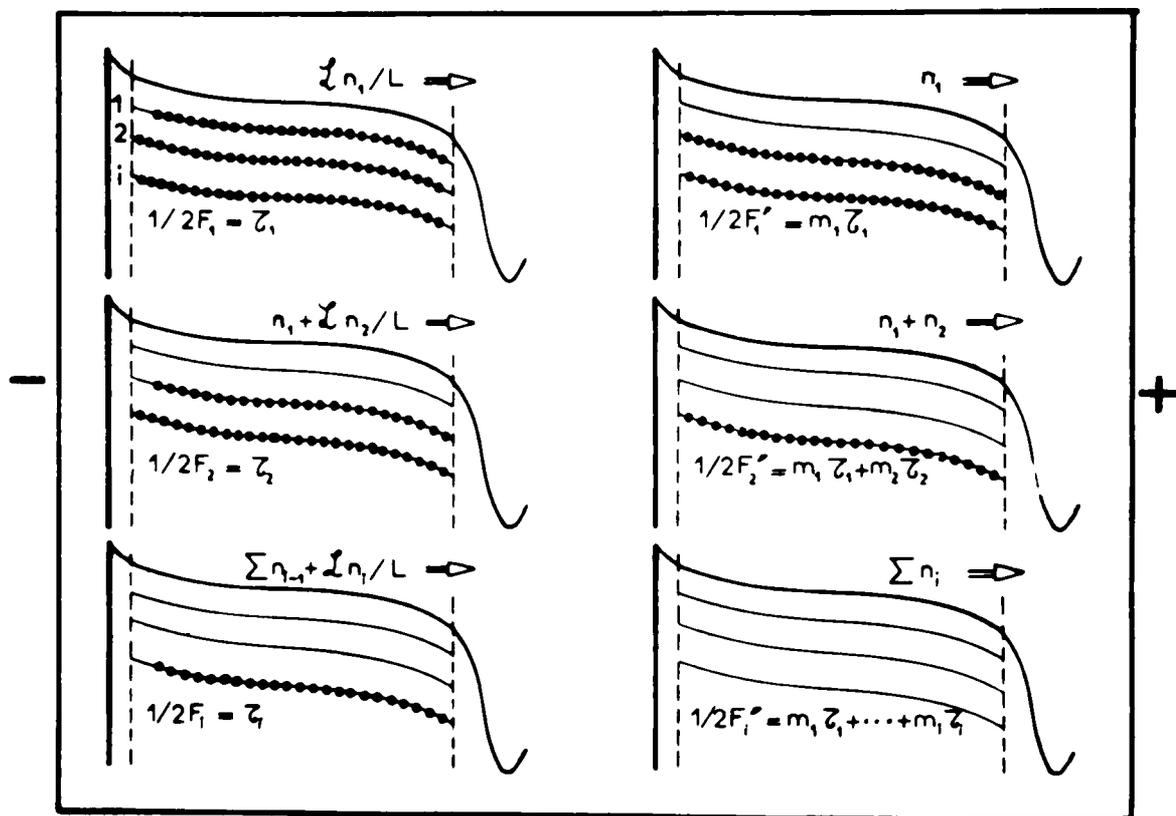
peut se réduire à :

$$m_2^1 \tau_2 = \frac{1}{2 F_2'}$$

si $\tau_1 \ll \tau_2$ et dans l'hypothèse où m_1^2 n'est pas très important vis à vis de m_2^1 .

Le rapport $F_2 / F_2' = m_2^1$ peut donner une idée de l'importance du repiégeage dans chaque niveau. Cette information est en fait peu précise puisque m_2^1 par exemple dépend simultanément de la densité du piège (2) et de sa section de capture, ainsi que de la densité et de la section de capture du piège (1).

Un raisonnement analogue permet d'envisager le dépiégeage successif des autres niveaux lorsque $T/2$ augmente.



représentation schématique du nombre total d'électrons primaires sortant par demi-alternance. Les figures a_i et a_i' correspondent respectivement aux points M_i et P_i de la figure précédente.

Fig.3-6.

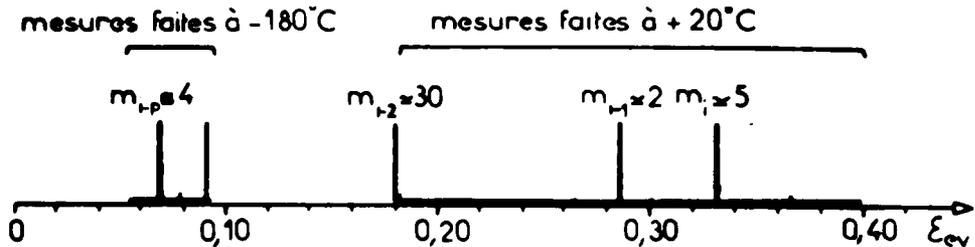
La figure 3-6 illustre les différents états de remplissage des pièges à la fin de la demi-alternance pour différentes fréquences particulières

$$F_1 < F'_1 < F_2 < F'_2 \dots F_i < F'_i$$

Nos mesures expérimentales représentées sur les figures 3-2 et 3-3 nous ont permis de tracer le diagramme de la figure 3-7. Les profondeurs sont déduites des valeurs expérimentales des durées de vie au moyen de la relation :

$$\boxed{\frac{1}{\tau} = s \exp(-E/k\theta)} \quad (3-1)$$

où nous avons pris $s = 10^9 \text{ s}^{-1}$.

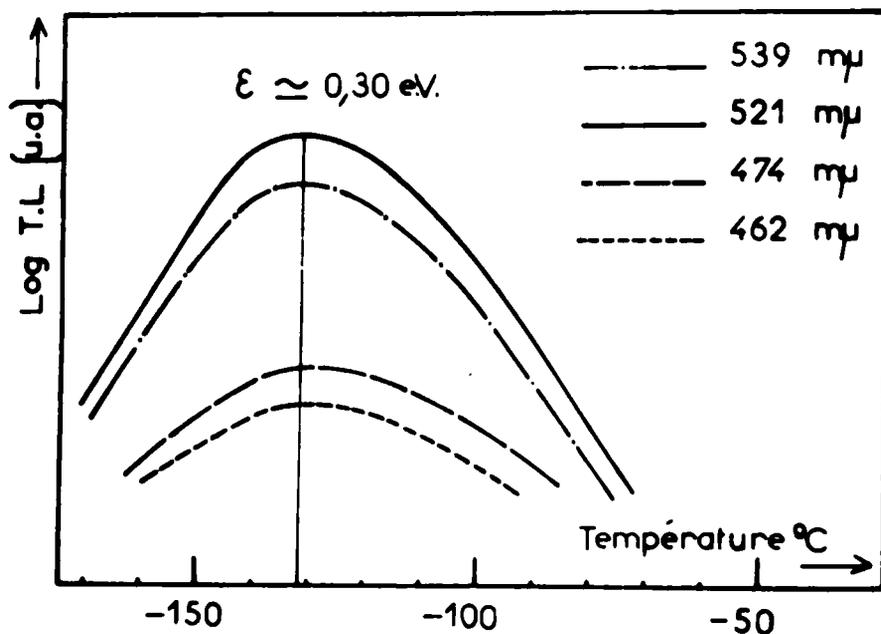


Niveaux pièges déduits des courbes A (F) dans l'hypothèse d'un repiégeage important dans la zone à bas champ pour $\lambda = 521 \text{ m}\mu$.

Fig.3-7.

Des difficultés pour stabiliser la température de notre cryostat ne nous ont pas permis de faire avec précision ces mesures de longue durée à des températures comprises entre 80° K et 300° K, ce qui a conduit à une discontinuité regrettable dans nos résultats.

Du point de vue position énergétique les valeurs trouvées à l'ambiante sont du même ordre de grandeur que le résultat donné par la thermoluminescence (Fig.3-8). Il semblerait donc que le groupe unique de pièges décelé



Courbes de thermoluminescence. Produit MASSIOT-FLUOR.

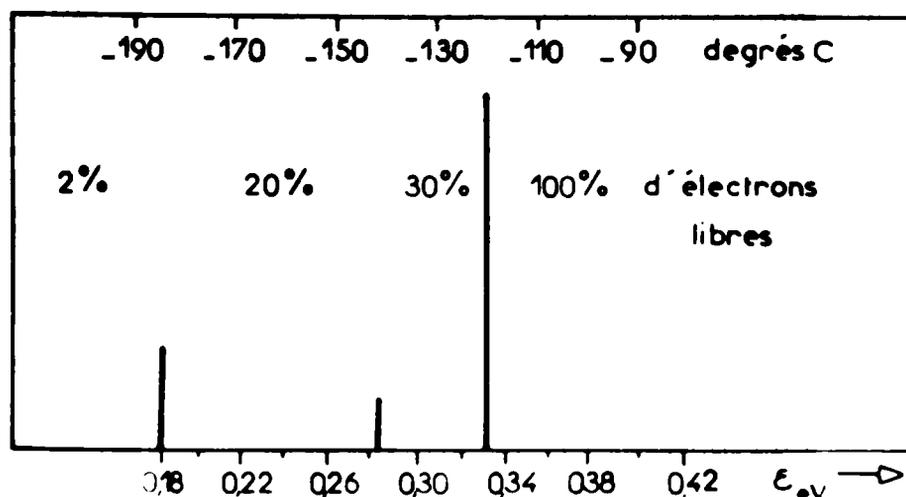
Fig.3-8.

par la thermoluminescence soit en réalité dû à la juxtaposition de trois sous-groupes très voisins.

En effectuant le rapport des deux coefficients A_0 correspondant à deux segments à pente unitaire, consécutifs, il est possible / 3-1 / de déduire le pourcentage d'électrons qui restent piégés dans chaque niveau, au cours d'un balayage en fréquence, en supposant toujours K indépendant de la fréquence. Le calcul en est explicité au paragraphe suivant.

Etant donné la profondeur maximum des pièges décelés par la thermoluminescence (durée de vie à la température ambiante inférieure à 10 ms), on peut supposer qu'aux basses fréquences (F inférieur à 150 Hz), le nombre de pièges qui retiennent un électron pendant chaque demi-alternance est très faible. Si on pose alors que le nombre d'électrons participant au phénomène d'ionisation vaut 100% , lorsque la fréquence est supérieure à 650 Hz il n'y aurait plus, selon ce calcul, que 30% des électrons initiaux qui "travaillent". Ce nombre tomberait

à 20% après saturation des pièges du second niveau et à 2% après saturation de ceux du troisième niveau.



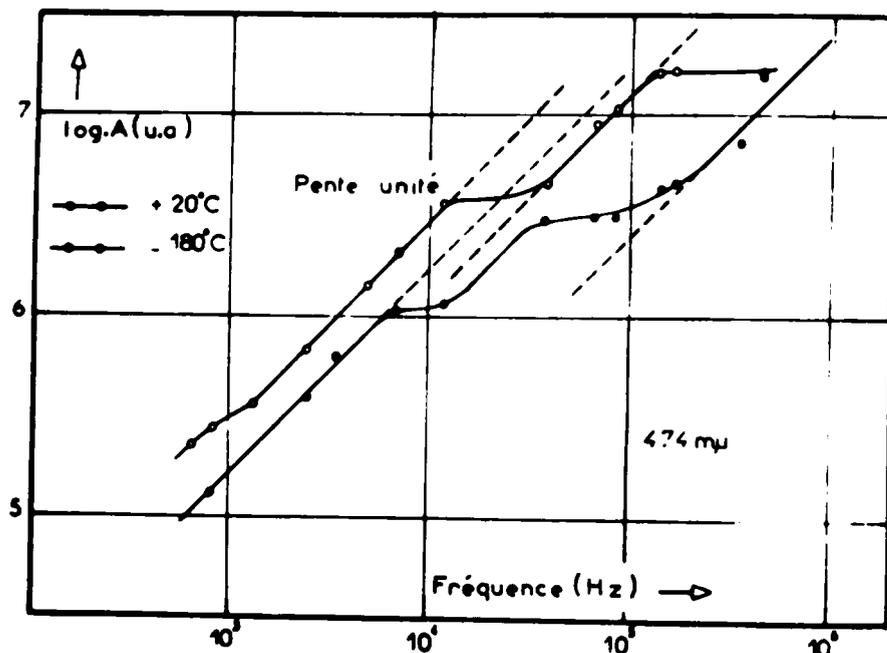
Pourcentage des électrons participant au processus d'ionisation après le remplissage successif de chacun des trois niveaux les plus profonds. La hauteur des traits est proportionnelle au nombre d'électrons se piégeant dans chaque niveau. La graduation en température indique la position du pic qui serait obtenu par thermoluminescence pour chacun de ces niveaux.

Fig.3-9.

En reportant pour chaque profondeur ainsi calculée le pourcentage d'électrons qui restent dans ces niveaux (Fig.3-9) on ne retrouve pas l'allure de la courbe de thermoluminescence. Cette différence peut s'expliquer en supposant que la thermoluminescence et l'électroluminescence n'utilisent pas les mêmes zones du cristal.

Tandis que par excitation U.V. on intéresse tout le cristal, dans le mécanisme de l'électroluminescence il est vraisemblable que l'on n'utilise que des tronçons de volume situés dans le prolongement des aiguilles conductrices orientées dans le sens du champ.

Les résultats précédents ont été obtenus pour une bande spectrale étroite (521 μ) voisine du maximum d'émission de la cellule. Une étude effectuée pour une longueur d'onde plus courte (474 μ) présente la même allure du phénomène (Fig.3-10).



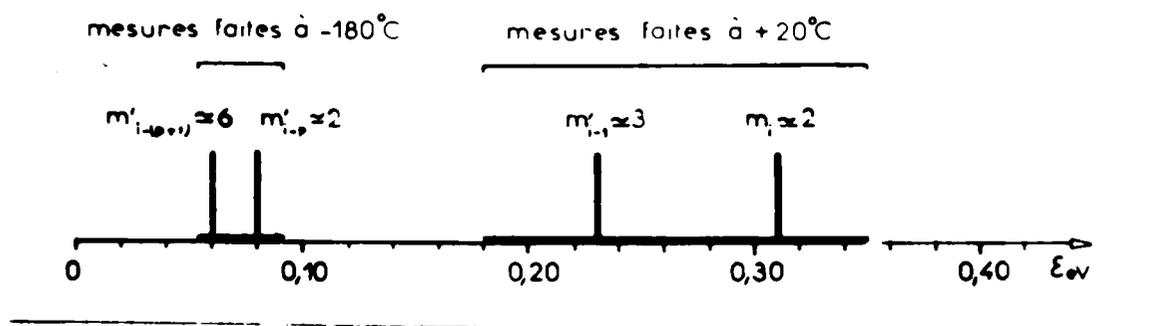
Courbes expérimentales A (F) pour $\lambda = 474 \mu$.

Fig.3-10.

Nos mesures ont été rapidement limitées vers les basses fréquences par la faible intensité lumineuse dans cette bande spectrale.

Nous constatons que les valeurs des profondeurs de pièges calculées comme précédemment sont toutes légèrement inférieures à celles obtenues pour 521 μ (Fig.3-11), alors que les courbes de thermoluminescence classique donnent le même spectre de pièges pour ces deux longueurs d'onde (Fig.3-8).

Cette translation des valeurs de ξ_i obtenues par méthode électrique semble confirmer la différence géographique qui existe entre les centres à émission verte et à émission bleue.



Niveaux pièges déduits des courbes A (F) dans l'hypothèse d'un repiégeage important dans la zone à bas champ pour $\lambda = 474 \text{ m}\mu$.

Fig.3-11.

b) Cas d'un repiégeage négligeable.

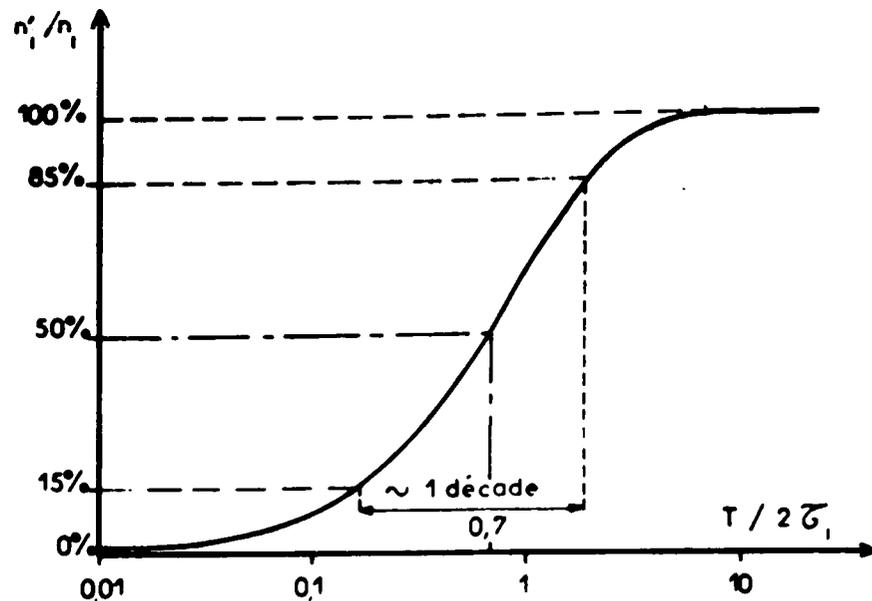
Comme nous l'avons vu précédemment tout électron issu d'un piège participe à l'ionisation. Ce problème se ramène au problème précédent dans le cas où les électrons sortent en un seul bond.

Considérons la fonction :

$$n'_i = n_i \left[1 - \exp \left(- \frac{\tau}{2 \tau_i} \right) \right] \quad (3-2)$$

déterminant la proportion n'_i / n_i des électrons issus thermiquement du piège de durée de vie τ_i pendant une demi-période. (représentation Fig.3-12).

Cette fonction donne un résultat beaucoup plus nuancé que dans le paragraphe précédent où pour définir le libre parcours moyen entre deux pièges consécutifs nous avons attaché à chaque piège(i) sa durée de vie τ_i , individualisant ainsi chaque électron lors de son déplacement.



Proportion n'_i / n_i des électrons issus thermiquement du piège de durée de vie τ_i pendant une demi-période.

Fig.3-12.

Sur la figure 3-5, si on considère par exemple la section $M_2 P_2$ traduisant le vidage progressif du piège (2), il apparaît :

- que la courbe représentative s'éloigne de la droite à pente unitaire $P_1 M_2$ en M_2 , c'est à dire dès que la contribution des électrons issus du niveau piège (2) devient sensible.

- qu'elle se confond avec la droite à pente unitaire $P_2 M_3$ en P_2' , c'est à dire dès que la majorité des électrons du piège (2) est libérée.

Ces deux conditions sont peu précises en regard du caractère progressif de la fonction n'_i / n_i . Il est impossible de fixer d'une manière absolue le taux de participation sensible des électrons sortant d'un piège.

En effet si on se fixe une valeur, par exemple 20%, il faut que le cinquième de la population du piège soit négligeable par rapport au nombre d'électrons participant déjà au processus d'ionisation. Ceci a d'autant plus de chance de se produire que la population du piège est faible et que le nombre d'électrons déjà "libre" est grand.

Nous pouvons constater sur la figure 3-13 que si les points M et P correspondent respectivement à 15% et 85%, le palier MP dure environ pendant une variation de une décade de la fréquence.

Si on se fixe 10% et 90%, le palier s'étale sur une variation de fréquence dans le rapport 30.

Ces considérations nous permettent de dire que les paliers expérimentaux de la figure 3-2 peuvent traduire, compte-tenu de leur longueur, le vidage des différents pièges selon la loi (3-1).

Des remarques précédentes il ressort qu'il est difficile de donner une valeur précise au rapport $T_{M_i} / 2 \tau_i$, T_{M_i} étant la période déduite de l'abacisse du point M_i .

Pour calculer la valeur de τ_i nous avons préféré utiliser la période T_i (comprise entre T_{M_i} et T_{P_i}) pour laquelle la contribution du niveau i est de 50%. Ce qui nous donne :

$$\frac{T_i}{2 \tau_i} = 0,7$$

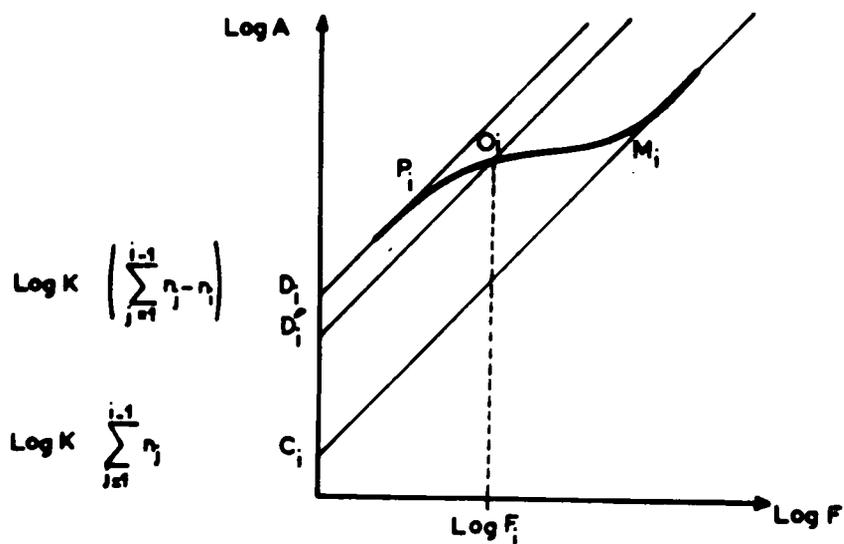
d'après la figure 3-12.

Sur la figure 3-13 correspondant au palier du niveau (i), si l'on pose $d_i = C_i D_i$, à fréquence décroissante nous obtiendrons le point D_i en écrivant :

$$\text{Log } K \left[\sum_{j=1}^{i-1} n_j + n_i \right] = \text{Log } \left[K \sum_{j=1}^{i-1} n_j \right] + d_i$$

d'où :

$$d_i = \text{Log} \frac{\sum_{j=1}^{i-1} n_j + n_i}{\sum_{j=1}^{i-1} n_j} = \text{Log } r_i$$



Position du point O_i correspondant à la participation de 50% des électrons du niveau (i)

Fig.3-13.

Notons que l'on peut alors faire apparaître le rapport utilisé au paragraphe précédent :

$$\frac{n_i}{\sum_{j=1}^{i-1} n_j} = r_i - 1$$

Si on veut déterminer le point D'_i traduisant la participation de 50% des électrons du piège (i) on a $d'_i = C_i D'_i$ tel que :

$$d'_i = \text{Log} \frac{\sum_{j=1}^{i-1} n_j + \frac{n_i}{2}}{\sum_{j=1}^{i-1} n_j} = \text{Log } r'_i$$

Un calcul simple donne :

$$r'_i = \frac{r_i + 1}{2}$$

d'où la valeur de d'_i connaissant d_i , donc la construction de la droite à pente unitaire passant par D'_i , ce qui détermine le point O_i de la courbe expérimentale correspondant à une participation de la moitié des électrons du niveau (i).

Le calcul conduit aux valeurs suivantes des niveaux pièges pour $\lambda = 521 \text{ m}\mu$:

- à l'ambiante : 0,36 eV - 0,30 eV - 0,25 eV
- à -180° C : 0,105 eV.

L'écart avec les valeurs obtenues en tenant compte du repiégeage est assez important. La comparaison des résultats obtenus à l'ambiante avec la courbe de thermoluminescence permet difficilement de choisir entre ces deux déterminations.

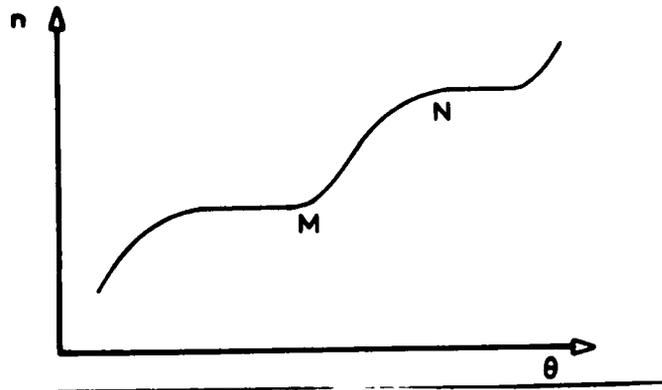
2) A FREQUENCE CONSTANTE.

La durée de vie τ des électrons dans les pièges et le libre parcours moyen \mathcal{L} sont fonction de la température.

La théorie précédente dans le cas d'un repiégeage négligeable assujetti A à suivre la génération thermique des électrons dans les zones de pièges. A fréquence constante l'équation (3-2) s'écrit lorsque la température varie :

$$n'_i = n_i \left[1 - \exp \left(- \frac{P_{thi}}{2 F} \right) \right] \quad (3-3)$$

avec $P_{thi} = 1 / \tau_i$.

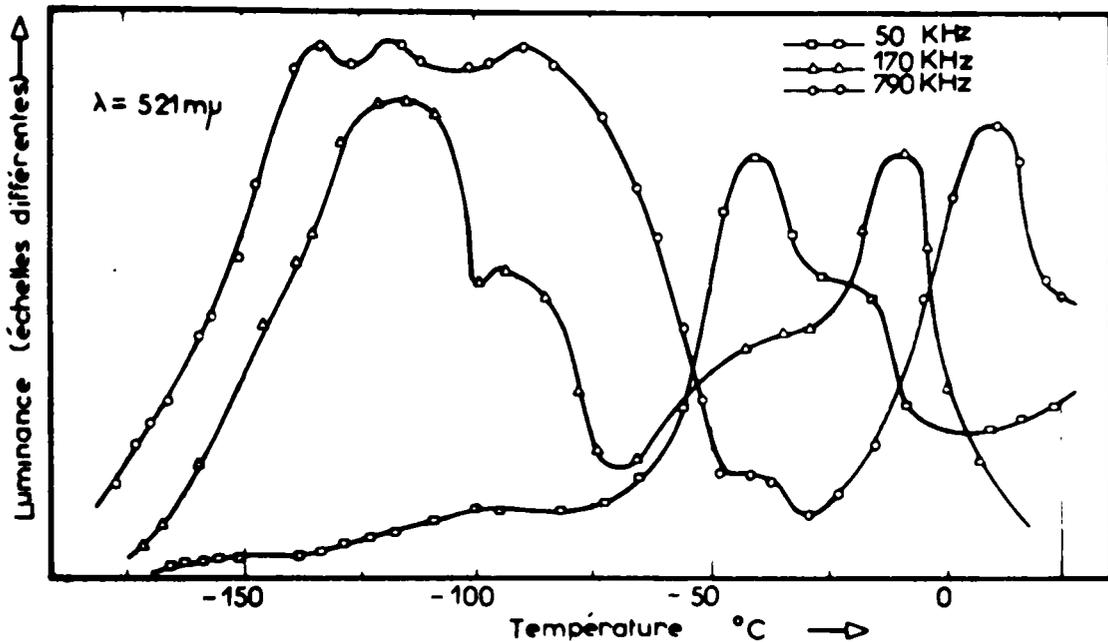


Augmentation prévisible du nombre d'électrons arrivant dans la zone à haut-champ.

Fig.3-14.

Le nombre n d'électrons tête de chaîne est donc une fonction croissante de la température. En envisageant uniquement le dépiégeage successif des différents niveaux on devrait obtenir pour n une variation analogue à celle représentée sur la figure 3-14 et il devrait en être de même pour A.

En fait nous constatons expérimentalement que $A(\theta)$ n'est pas une fonction toujours croissante mais présente des maximums et des minimums. Nous avons porté sur la figure 3-15 nos résultats pour trois valeurs de la fréquence.



Produit MASSIOT-FLUOR.

Courbes expérimentales $A(\theta)$ pour trois fréquences.

Fig.3-15.

L'interprétation de ces diminutions du coefficient A est délicate étant donné la complexité du phénomène. Il semble évident que les diminutions de $A(\theta)$ doivent être attribuées à un ou des phénomènes gênant le processus de l'électroluminescence.

Sans préjuger de la cause physique des phénomènes gênant le mécanisme on voit apparaître deux groupes d'hypothèses selon la zone de cristal dans laquelle se manifeste cette gêne, celle-ci pouvant en effet être localisée soit dans la zone accélératrice, soit dans la zone à bas champ.

a) Gêne localisée dans la zone accélératrice.

On supposera pour cette hypothèse que le nombre d'électrons issus du niveau i , arrivant dans la zone à haut champ est donné par l'équation (3-3). On exclut ainsi toute interaction provoquant des piègeages dans la zone à bas champ. Toute diminution de A sera alors une conséquence directe d'une modification de la zone à haut champ. Trois possibilités peuvent alors être avancées :

- piègeage de n_T électrons dans cette zone,
- remplissage des centres vides par des électrons provenant de la bande de valence (extinction thermique).
- modification du facteur K ;

i) - piégeage de n_T électrons dans la zone à haut champ.

Pour que ce piègeage ait un sens il doit se produire dans un niveau de même profondeur que celui qui commence à "travailler". En effet :

- un piègeage dans des niveaux plus profonds ne permettrait pas la sortie de ces électrons au cours de la demi-alternance suivante, qui est indispensable puisque l'on suppose être en régime établi.

- un piègeage dans des niveaux moins profonds ne jouerait aucun rôle important, les électrons ayant alors une forte probabilité de sortir très rapidement et d'être de nouveau accélérés avant la fin de la phase excitatrice.

En outre, compte tenu de cette dernière remarque, il semble indispensable que le niveau en cause soit au début de sa participation thermique :

$$P_{thi} < \frac{1}{2}$$

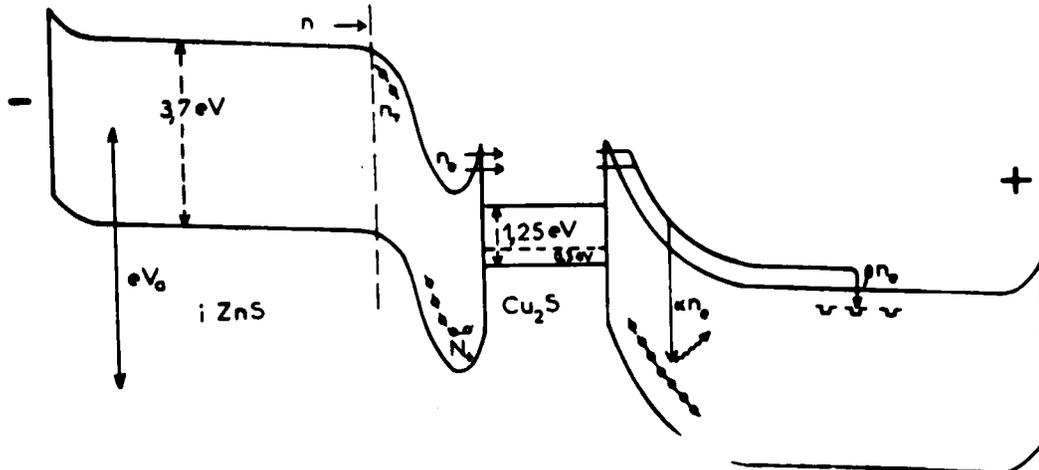
Ce piègeage dans la zone à haut champ va donc diminuer d'un nombre n_T le nombre d'électrons arrivant dans l'occlusion de Cu_2S . Pour simplifier nous avons supposé que n_T étant constant, pour un niveau donné. Notons dès maintenant que le calcul effectué en supposant un dépiégeage thermique pour ces n_T électrons conduit à un résultat analogue.

Si on appelle n_e le nombre d'électrons traversant l'occlusion nous avons donc :

$$n_e = n (K + 1) - n_T$$

Dans la moitié anodique du grain ces n_e électrons se recombineront (Fig.3-16) :

- Dans les centres préalablement excités selon la proportion α .
 - Dans les pièges vides (proportion β),
- avec la condition $\alpha + \beta = 1$.



Processus de l'électroluminescence représenté sur le schéma de bande du grain.

Fig.3-16.

D'où l'expression du terme A :

$$A = 2 F \alpha [n (K + 1) - n_T]$$

En ne considérant pour simplifier que le premier niveau, nous devons avoir en régime établi :

$$\alpha n_e = \beta n_e \left[1 - \exp \left(- \frac{P_{th1}}{2 F} \right) \right] K$$

Supposons dans la suite des calculs que l'on ait α bien inférieur à β (ce qui est en accord avec le faible rendement de l'électroluminescence).

Compte-tenu de cette valeur de β voisine de l'unité, nous en déduisons :

$$\alpha \approx \left[1 - \exp \left(- \frac{P_{th1}}{2 F} \right) \right] K$$

d'où l'expression de A :

$$A \approx 2 F K \left[n_1 (K + 1) \left[1 - \exp \left(- \frac{P_{th1}}{2 F} \right) \right]^2 - n_T \left[1 - \exp \left(- \frac{P_{th1}}{2 F} \right) \right] \right]$$

Équation dont la dérivée par rapport à la température s'annule pour :

$$n_T = 2 n_1 (K + 1) \left[1 - \exp \left(- \frac{P_{th1}}{2 F} \right) \right]$$

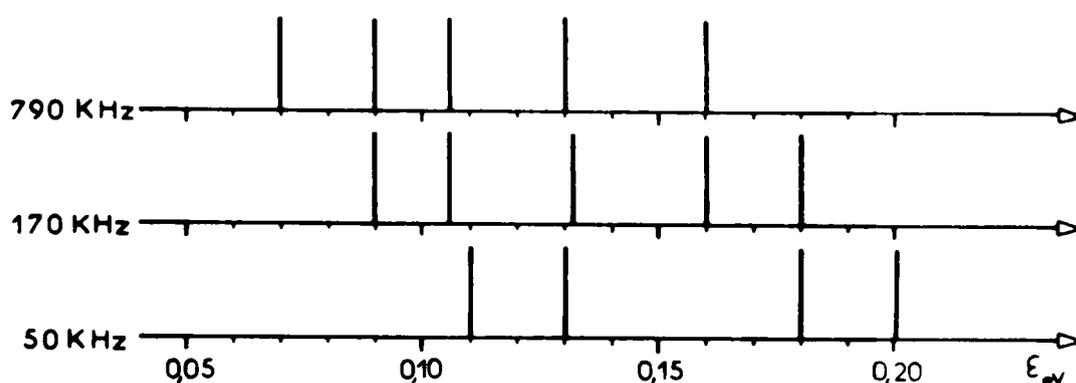
En supposant être dans le cas $P_{th1} < 2 F$ et en utilisant la relation (3-1) on trouve la valeur de ξ_1 que l'on doit associer à la température θ_1^* du premier maximum :

$$\xi_1 = k \theta_1^* \left[\text{Log} \frac{s}{2 F} + \text{Log} \frac{2 n_1 (K + 1)}{n_T} \right] \quad (3-4)$$

Dans la gamme de fréquences utilisées nous constatons que $\log (s / 2 F)$ est compris entre 3 et 4. On peut supposer que le repiégeage doit être assez important (par exemple supérieur à 10%) pour que l'on puisse observer une diminution sensible de A (θ). Dans ces conditions le second terme de l'équation (3-4) est faible vis à vis du premier. Nous obtenons alors une expression approchée pour ξ_1 qui est très simple :

$$\xi_1 \simeq k \theta_1^* \quad \text{Log} \frac{s}{2F} \quad (3-5)$$

L'expression de A devient plus complexe au fur et à mesure que le nombre de niveaux qui "travaillent" augmente. Nous supposons en première approximation que la formule (3-5) reste valable pour déterminer la profondeur ξ_1 correspondant à chaque maximum θ_1^* de la courbe A (θ).



Niveaux pièges déduits des évolutions de A (θ) à partir de la relation (3-5). $\lambda = 521 \mu$.

Fig.3-17.

L'application de la formule (3-5) aux résultats de la figure 3-15 conduit au spectre de pièges de la figure 3-17. Nous constatons que l'étude est d'autant plus fine que la fréquence est plus élevée.

Les niveaux les moins profonds passent inaperçus à 50 KHz et ne sont pas bien mis en évidence à 170 KHz. À 790 KHz nous séparons trois niveaux très voisins : 0,07 eV - 0,09 et 0,10 eV. Notons que nous avons déjà trouvé cette valeur au paragraphe précédent dans l'hypothèse d'un non repiégeage dans la zone à bas champ.

Le niveau 0,13 eV est mis en évidence pour les trois fréquences. Il n'en est pas de même pour 0,16 eV qui passe inaperçu à 50 KHz

vraisemblablement à cause de la contraction des courbes qui ne permet pas de le séparer du niveau voisin 0,18 eV. Mais cette contraction nous permet de déceler à 50 KHz le groupe 0,20 eV.

Pour déterminer les profondeurs des pièges par cette méthode il faut choisir une fréquence pas trop faible afin de bien séparer expérimentalement chaque niveau de son voisin, mais cette fréquence ne doit pas être trop élevée, sinon il devient nécessaire d'utiliser un grand domaine de température pour avoir un spectre complet des niveaux pièges.

ii) - Extinction thermique.

Le remplissage des centres peut être effectué par des électrons provenant, par excitation thermique, de la bande de valence. Si le "gap" énergétique à franchir entre la bande de valence et le niveau cuivre est ξ_c , la vitesse de diminution du nombre de centres N^+ sera pour une température donnée :

$$\frac{dN^+}{dt} \sim - N^+ \exp\left(-\frac{\xi_c}{k\theta}\right) = - \gamma N^+ \quad (3-6)$$

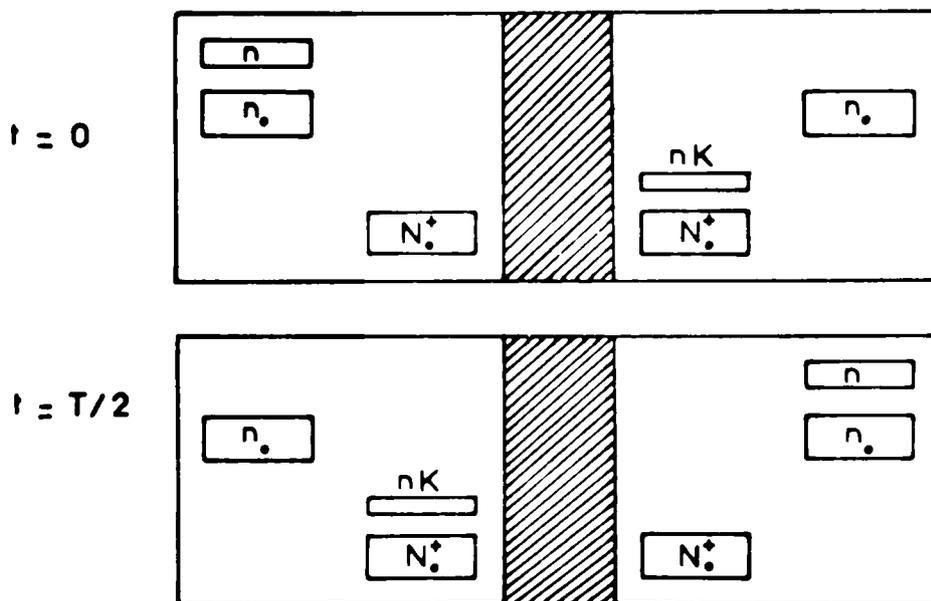
Le coefficient γ est faible à basse température et l'effet ne prend toute son efficacité qu'au voisinage et au-dessus de la température ambiante, se manifestant par le "quenching" thermique qui parvient à annihiler toute possibilité de recombinaison radiative.

Avant de réfuter cet effet de "quenching" pour expliquer la diminution de A à basse température il faut préciser l'évolution du nombre de centres ionisés entre l'ambiante et les basses températures, afin de voir si la faiblesse de γ n'est pas compensée par une grande valeur du terme N^+ .

Il est possible à partir de considérations élémentaires d'établir un bilan des charges électriques réparties dans le cristal, ce qui permet d'évaluer le nombre de centres ionisés dont dépend l'importance des recombinaisons non radiatives.

Soit un grain schématique symétrique par rapport à une occlusion unique. Supposons qu'à un instant donné, toutes les charges électriques soient localisées dans les centres et dans les pièges.

Appelons respectivement N^+ et n les charges positives et négatives en les indiquant de G ou D selon qu'elles se trouvent dans la moitié gauche ou droite du cristal.



Charges d'espace dans un micro-cristal ne contenant qu'une occlusion.

Fig.3-18.

A tout instant, si le grain est isolé, la condition de neutralité s'écrit :

$$N_G^+ + N_D^+ = n_G + n_D \quad (3-7)$$

Si on se place en régime établi d'électroluminescence, la périodicité de la luminance impose la périodicité de l'état électrique interne ; ceci se traduit par deux instants tels que $t = 0$ et $t = T/2$ (où l'on peut négliger le nombre des électrons dans la bande conduction), par les conditions :

et :

$$\left. \begin{aligned}
 n_G(t=0) &= n_D(t=T/2) \\
 N_G^+(t=0) &= N_D^+(t=T/2) \\
 n_D(t=0) &= n_G(t=T/2) \\
 N_D^+(t=0) &= N_G^+(t=T/2)
 \end{aligned} \right\} (3-8)$$

Nous avons déjà appelé n le nombre d'électrons susceptibles de devenir ionisant au cours d'une demi-alternance ; si nous posons $n_D(t=0) = n_0$ et $N_G^+(t=0) = N_0^+$ les conditions (3-8) conduisent à l'établissement du schéma de la figure 3-18.

Au cours de cette alternance il y aura transfert de $n(K+1)$ électrons entre les deux moitiés du grain et il est clair que les coefficients α et β de recombinaison radiative et de repiégeage utilisés au paragraphe précédent ont pour valeur :

$$\left. \begin{aligned}
 \alpha &= \frac{K}{K+1} \\
 \beta &= \frac{1}{K+1}
 \end{aligned} \right\} (3-9)$$

De l'inégalité $\alpha \ll \beta$ corroborant la faiblesse du rendement de l'électroluminescence, nous déduisons $K \ll 1$.

Cette inégalité peut se justifier en supposant que tous les électrons ne rencontrent pas nécessairement un centre. Il est possible également, comme le propose FISHER, que des électrons contournent les zones d'ionisation.

La figure 3-18 conduit à l'expression des deux types de charges :

$$2 N_0^+ + n K = 2 n_0 + n$$

quantité égale au nombre de paires électrons-trous. Il est plus juste d'avancer l'hypothèse que ce nombre est constant pour toute température, dans le cadre d'une étude à tension infinie, le régime transitoire prenant fin lorsque tous les centres susceptibles de l'être sont ionisés.

K étant faible nous voyons que la charge d'espace positive est principalement représentée par les charges fixes N_o et que ce terme est beaucoup moins susceptible de variation importante en fonction de la température ou de la fréquence que les charges fixes négatives n_o .

Or la valeur de γ calculée à -150°C étant 10^{22} fois plus petite que celle calculée à $+50^\circ\text{C}$, il semble hors de vraisemblance que les charges positives précédentes varient dans ce rapport entre ces deux températures.

Il semble donc que le "quenching" ne puisse pas expliquer la diminution de la luminance à température croissante pour les zones de température où l'étude a été effectuée.

iii) - Modification du facteur K.

Lorsque la température augmente l'éventualité d'une diminution de la probabilité d'ionisation a été envisagée par GOFFAUX / 3-5/ A tension infinie cette diminution se reporte donc entièrement sur le facteur multiplicatif K.

Cette hypothèse semble confirmée par nos résultats expérimentaux: en comparant les figures 3-2 et 3-3 nous constatons que, pour une fréquence supérieure à 100 KHz, A est plus important à -180°C qu'à l'ambiante. Or, le nombre d'électrons "travaillant" à basse température étant plus faible qu'à l'ambiante il semble donc justifié de supposer que le coefficient K varie en sens inverse de la température.

Compte-tenu du rôle important joué par K, la diminution de ce terme à température croissante peut suffire à elle seule à expliquer la succession des minimums de la courbe A (\ominus).

b) Gène localisée dans la zone à bas champ.

L'étude de A (F) nous a donné l'occasion d'envisager le cas d'un repiégeage important dans la zone de bas champ et il est bien évident que si l'effet de repiégeage était indépendant de la température les courbes A (θ) et A (F) seraient du même type.

En fait le repiégeage s'il existe est une fonction croissante de la température ; il faut donc envisager ce cas.

La mobilité effective des électrons dans la bande de conduction dépendra de leur mobilité vraie mais aussi de la densité n_t des pièges vides

/ 3-3 / :

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{\mu \gamma}{\gamma + n_t}$$

γ étant le nombre d'électrons dans la bande de conduction à un instant donné.

La mobilité vraie dans les zones de champ faible est égale, selon SCHOCKLEY / 3-4 / :

$$\mu = \frac{4 e \bar{l}}{3 \sqrt{\pi} m v_0}$$

(avec v_0 vitesse thermique) diminuera si la température du réseau augmente, le libre parcours moyen variant comme l'inverse de la température.

Si β_1 est la probabilité de repiégeage dans les pièges du niveau (1) situés dans la zone de bas champ, le nombre d'électrons n_1'' situés dans ce niveau à l'instant t sera tel que :

$$\frac{dn_1''}{dt} = - P_{\text{th1}} n_1'' + \beta_1 (n_1 - n_1'')$$

d'où :

$$n_1^* = \frac{n_1}{P_{th1} + \beta_1} \left[\beta_1 + P_{th1} \exp - (P_{th1} + \beta_1) t \right]$$

Le flux d'électrons primaires arrivant dans la zone à haut champ sera alors :

$$\frac{dn_1^*}{dt} = - \frac{dn_1^*}{dt} = n_1 P_{th1} \exp - (P_{th1} + \beta_1) t$$

La luminance instantanée sera proportionnelle à cette quantité. D'où la luminance sur une demi-période obtenue par intégration :

$$L \sim \frac{n_1 P_{th1}}{P_{th1} + \beta_1} \left[1 - \exp - \frac{P_{th1} + \beta_1}{2 F} \right]$$

- cas des températures faibles telles que le niveau (1) commence à travailler mais pour lesquelles le libre parcours moyen l est assez important pour que l'on puisse poser $P_{th1} \gg \beta_1$:

$$L \sim n_1 \left[1 - \exp \left(- \frac{P_{th1}}{2 F} \right) \right]$$

Sans épiéage on arriverait, pour la luminance, à une saturation quand la température s'élève, correspondant au vidage complet du niveau (1).

- domaine des températures assez importantes pour que l'on ait $\beta_1 \gg P_{th1}$. Dans ce cas :

$$L \sim \frac{n_1 P_{th1}}{\beta_1} \left[1 - \exp \left(- \frac{\beta_1}{2 F} \right) \right]$$

Lorsque la température augmente, cette expression ne diminuera que si β_1 est fonction de la température. Cette fonction devra alors croître très vite en fonction de θ , plus vite que P_{th1} pour rendre le reniégeage sensible. Or, on peut admettre que β_1 est de la forme :

$$\beta_1 \sim S_1 v_0 n_1'$$

S_1 étant la section de capture d'un piège du niveau (1), que l'on peut considérer pratiquement constante en fonction de la température. Si l'on suppose que le nombre de pièges vides n_1' est important vis à vis du nombre d'électrons dans la bande de conduction il s'ensuivra que β variera comme la racine carrée de la température.

Le phénomène doit donc être plus complexe, et il doit suffire, pour qu'il s'amorce, que β_1 soit pour une certaine température voisin de P_{th1} . En effet, au cours de la demi-alternance correspondant à l'excitation, il restera quelques électrons piégés, par exemple au voisinage de la zone à haut champ. La température augmentant légèrement, le nombre d'électrons susceptibles d'atteindre la zone accélératrice devrait augmenter, mais gênés par les vibrations du réseau et par la charge d'espace constituée par ces électrons piégés, ils n'auront pas la possibilité avant la fin de la demi-période de franchir tous cette "barrière négative". Il y aura alors, par effet cumulatif formation d'une charge d'espace négative, augmentant avec la température. Ce phénomène, pourra se traduire par un repiégeage apparent β_1' augmentant plus vite avec la température. Si la température est beaucoup plus élevée, c'est à dire telle que $P_{th1} \gg 2 F$, cette charge d'espace aura le temps de se dissiper avant la fin de la demi-alternance d'excitation.

Il est ainsi possible de justifier les déplacements des maximums homologues de A vers les hautes températures quand la fréquence augmente (plus F est grande, plus la température doit être élevée pour que l'inégalité $P_{th1} \gg 2 F$ soit vérifiée).

Dans le cas réel où il existe plusieurs niveaux pièges, seul, pour la formation d'une charge d'espace sensible, doit intervenir le niveau qui commence à "travailler". En effet, les repiégeages dans les niveaux moins profonds n'interviennent pas puisque les électrons ont une durée de vie très faible dans ces niveaux.

La complexité du phénomène mis en cause dans cette hypothèse rend très difficile le calcul permettant d'attribuer une valeur de profondeur à chaque maximum des courbes $A(\theta)$.

En conclusion nous supposerons que seul le mécanisme d'extinction thermique puisse être rejeté.

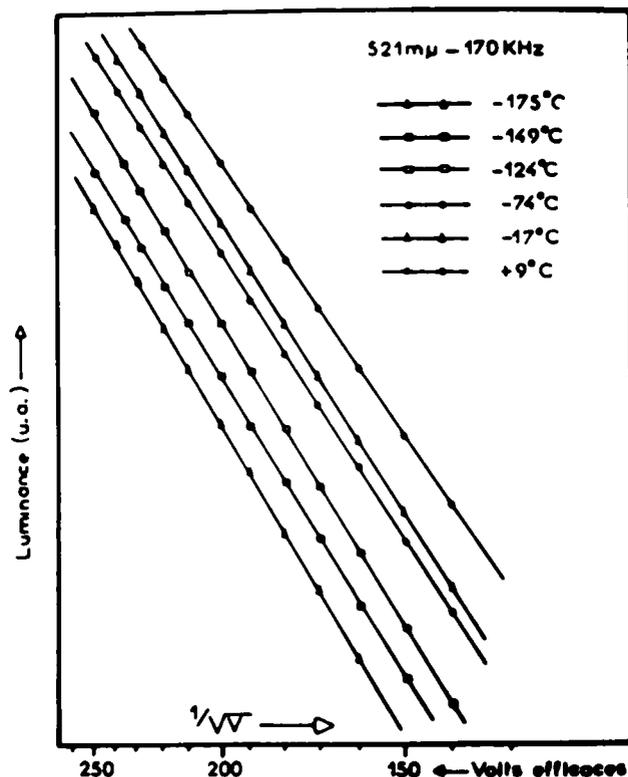
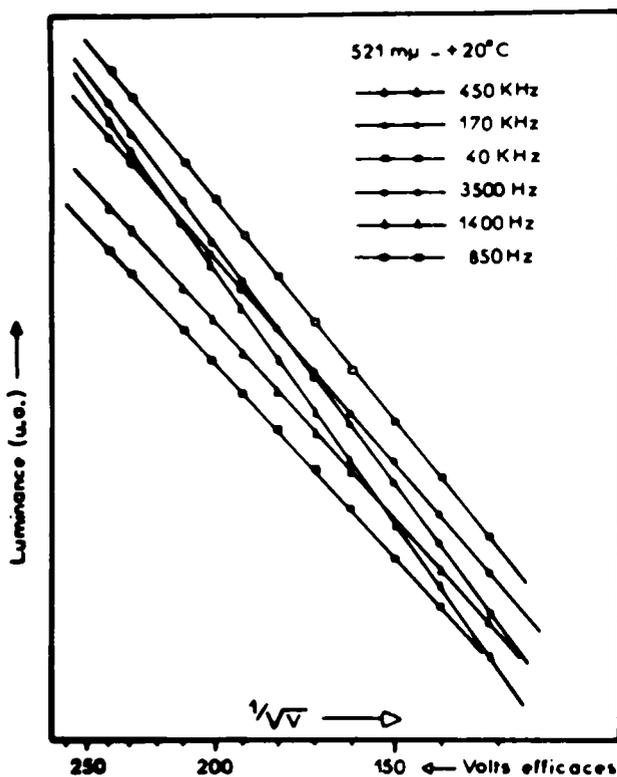
Il est difficile de choisir entre l'une des trois autres possibilités. Il n'est pas à exclure qu'elles existent simultanément, ce qui rend particulièrement difficile la détermination numérique des profondeurs de pièges à attribuer à chaque maximum de la courbe $A(\theta)$.

Notons qu'il est également difficile de dissocier les différentes causes de l'évolution de l'électroluminescence puisque nous avons montré, lorsque le régime est établi, la dépendance des coefficients K , α et β (équations 3-9).

La mise en cause éventuelle des variations de K provient de ce que le phénomène est étudié au niveau de l'excitation. Mais il est possible que l'origine réelle des modifications de K soit une conséquence de l'évolution de la proportion de recombinaisons radiatives quand la température varie. En effet / 3-6 /, une augmentation de la température pourrait réduire α par suite de la diminution du temps de passage d'un électron sur un centre ionisé.

I I - ETUDE DU TERME b

L'étude expérimentale des droites de DESTRIAU montre que leur pente b varie fortement avec la fréquence F de l'onde d'alimentation (Fig.3-19) et avec la température θ de l'échantillon (Fig.3-20).



Résultats expérimentaux luminance-tension.

Poudre MASSIOT-FLUOR - 521 mμ

Fig.3-19.

Fig.3-20.

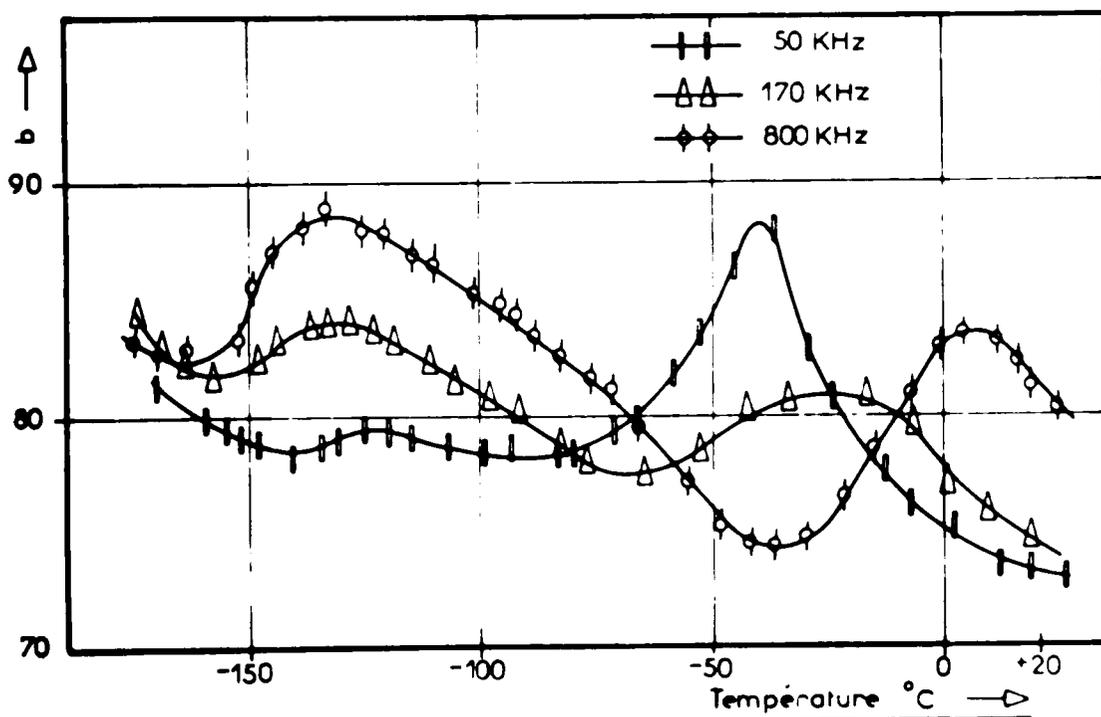
Selon la théorie de DESTRIAU, ce coefficient b serait lié à l'énergie d'ionisation W_i du centre luminogène par la relation :

$$b = \frac{W_i}{\eta e l}$$

η étant un coefficient reliant le champ local E à la tension appliquée V ($E = \eta \sqrt{V}$) et \bar{l} le libre parcours moyen d'un électron dans la zone accélératrice. Ces deux grandeurs sont évidemment toutes deux fonction de la fréquence et de la température.

1)- A FREQUENCE CONSTANTE.

L'expérience montre que b passe par une succession de maximums et de minimums lorsque l'on réchauffe l'échantillon. Nous avons constaté ce phénomène en particulier pour les trois fréquences 50 KHz, 170 KHz et 790 KHz (Fig.3-21).



Evolution du coefficient b en fonction de la température pour trois fréquences.

Fig.3-21.

En admettant que l'énergie d'ionisation soit indépendante de la température, l'explication qualitative d'une telle évolution ne peut être donnée qu'en faisant intervenir les variations des deux grandeurs \bar{I} et η en fonction de ce paramètre.

- le libre parcours moyen \bar{I} est inversement proportionnel à la température.

- le sens de l'évolution de η est moins immédiat. Comme l'a suggéré T.CEVA / 3-7 / une diminution de la résistivité dans la région à bas champ provoquerait une intensification du champ dans la zone d'ionisation. Il est donc vraisemblable que le coefficient η varie comme la température.

Ces deux grandeurs η et \bar{I} varient en sens inverse quand on réchauffe l'échantillon on conçoit que b puisse soit augmenter soit diminuer en fonction de la température.

- lorsque, au cours d'un réchauffement un fort dépiégeage a lieu, le coefficient η augmentera fortement, ce qui provoquera un effondrement de b , malgré la diminution de \bar{I} .

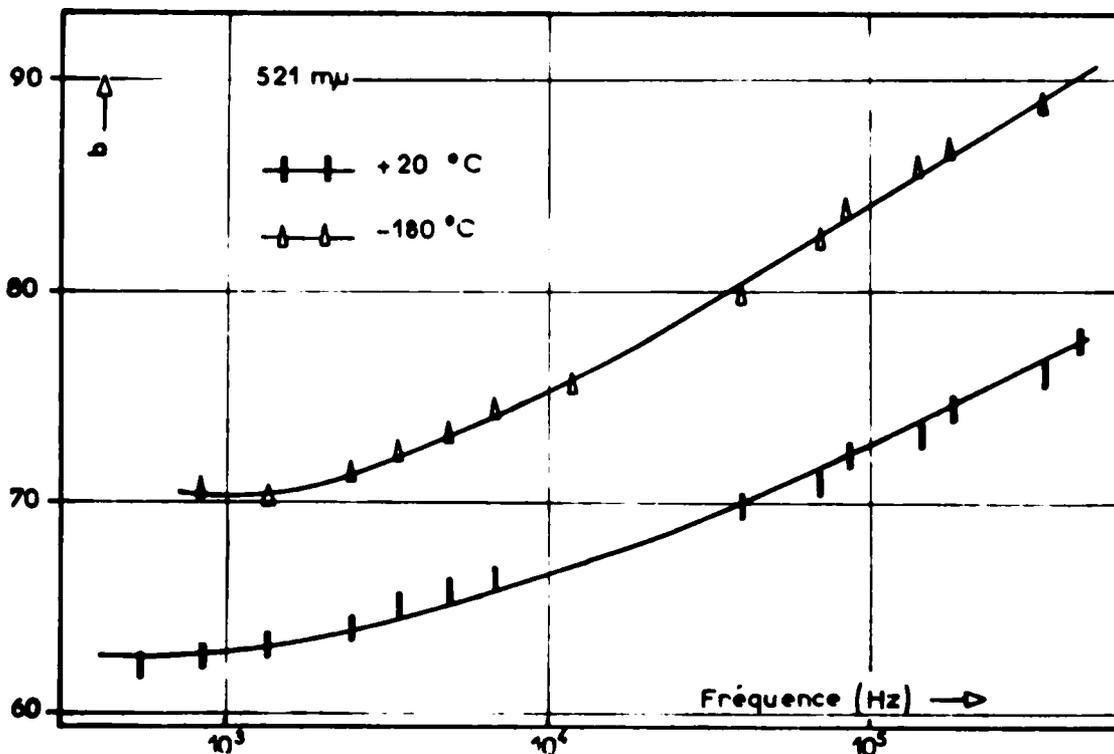
- Quand η varie peu, donc dans les gammes de températures où aucun nouveau groupe de pièges ne se vide, b ne sera modifié que par l'évolution de $\bar{I}(\theta)$, donc augmentera avec la température.

Les termes $A(\theta)$ et $b(\theta)$ suivent des évolutions parallèles car il est fort probable que les origines physiques des phénomènes soient les mêmes : piégeage, dépiégeage et évolution correspondante de la résistivité.

Les évolutions de $b(\theta)$ montrent globalement une tendance à une diminution d'ensemble lorsque la température augmente, phénomène qui peut s'expliquer par une augmentation continue (mais non forcément régulière) du terme η avec la température.

2) - A TEMPERATURE CONSTANTE.

Les mesures effectuées à l'ambiante et à -180°C dans un grand domaine de fréquences montrent que globalement le terme b augmente nettement avec la fréquence (Fig.3-22).



Evolution du coefficient b en fonction de la fréquence.

Fig.3-22.

Les deux grandeurs η et \bar{l} doivent vraisemblablement varier dans le même sens lorsque la fréquence augmente.

- une augmentation de fréquence, équivalente pour le vidage des pièges, comme nous l'avons déjà vu, à une diminution de température, doit provoquer une baisse de champ d'ionisation donc une diminution du terme η .

- D. HAHN et J. MIMKES / 3-1 / supposent que le libre parcours moyen \bar{l} peut se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{\bar{I}} = \frac{1}{\bar{I}_0} + \frac{1}{\bar{I}(F)}$$

\bar{I}_0 étant lié exclusivement au réseau, le terme $\bar{I}(F)$ étant une fonction décroissante de la fréquence.

Toute augmentation de fréquence entraînant une diminution des termes η et \bar{I} devra donc provoquer l'augmentation observée pour b . Cette augmentation, sensiblement régulière, est moins importante pour les fréquences inférieures à quelques KHz. T. CEVA / 3-7 / suppose que le libre parcours moyen est indépendant de la fréquence lorsque la demi-période du champ appliqué est supérieure au temps moyen entre deux collisions. Il faut également admettre que η varie peu aux basses fréquences.

Les anomalies des courbes $A(F)$ (pouvant être en quelques sortes l'image de η) ne se retrouvent pas sur les courbes $b(F)$ qui augmentent d'une façon monotone, ce qui laisserait supposer que le libre parcours moyen est particulièrement sensible à la fréquence, de telle sorte que le produit $\eta \bar{I}$, traduisant b , ne présente pas d'accidents.

L'étude fréquentielle de l'électroluminescence sur le terme A de la formule fondamentale semble un moyen d'investigation relativement précis des structures de pièges dont le rôle est fondamental dans la source même des électrons primaires.

Les distributions de pièges obtenues par cette analyse fréquentielle révèle des groupes de pièges non décelés par la thermoluminescence classique, en bon accord avec les méthodes délicates et très perfectionnées de T.L. à l'hélium réalisées en particulier par N. RIEHL et al.

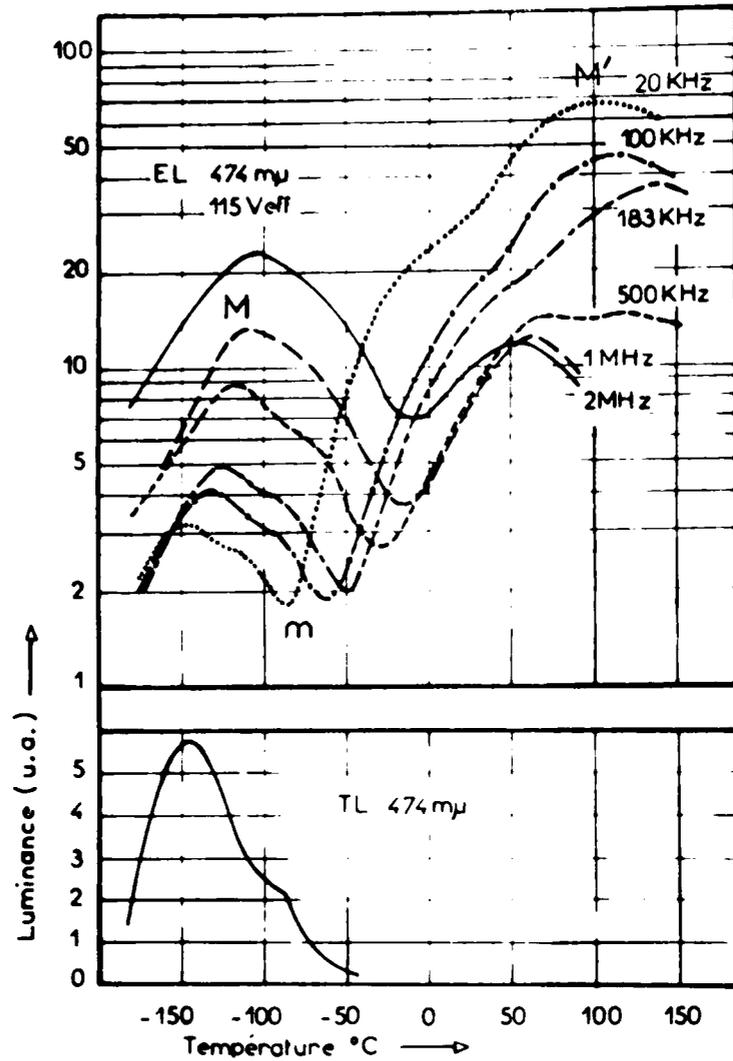
CHAPITRE IV

ETUDE DE $L(\theta)$ A TENSION FINIE

L'influence de la température et de la fréquence sur la luminance intégrée du ZnS :Cu est une caractéristique de base du phénomène. Après avoir présenté globalement les résultats expérimentaux obtenus, nous essaierons d'en donner diverses interprétations, principalement basées sur l'influence du dépiégeage.

I - R E S U L T A T S E X P E R I M E N T A U X.

Lorsque l'on réchauffe depuis la température de l'azote liquide une cellule électroluminescente n'ayant subi aucune préexcitation tant électrique qu'ultra-violette, on constate que l'électroluminescence présente généralement deux maximums, l'un M aux basses températures l'autre M' bien au-dessus de l'ambiante (Fig.4-1). Ces maximums existent encore pour une fréquence d'alimentation de 2 MHz.



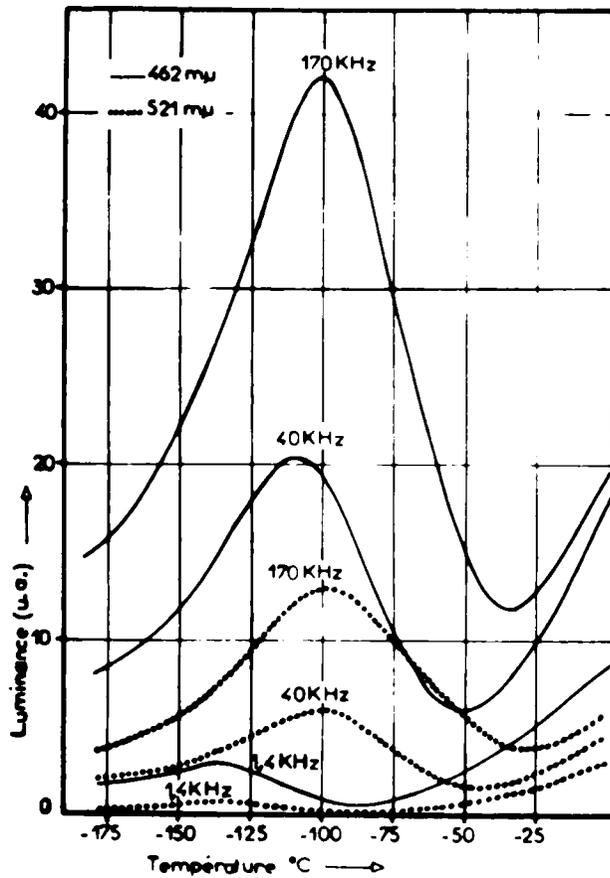
*Courbes $L = f(\theta)$ pour différentes fréquences.
Courbe de thermoluminescence.*

Fig. 4-1.

Dans un but de simplification nous nous sommes limités à l'étude de poudres ne présentant en thermoluminescence classique (c'est à dire effectuée depuis la température de l'azote liquide) qu'un seul pic (correspondant pour nos échantillons à \mathcal{E} de l'ordre de 0,30 eV). Cette limitation conduit généralement à une courbe $L(\theta)$ (obtenue depuis l'azote liquide) régulière, ne présentant pas d'autres accidents que les maximums M et M' (donc sans point

d'inflexion supplémentaire comme c'était le cas sur la figure 4-1).

Notre étude a porté sur les évolutions du maximum et du minimum des basses températures, les mesures ayant été arrêtées avant toute manifestation importante du phénomène d'extinction thermique, phénomène auquel on attribue généralement l'existence du maximum M'.



ZnS Cu Cl
Evolution de la température du maximum des basses températures en fonction de F dans un très grand domaine de fréquences.
Fig.4-2

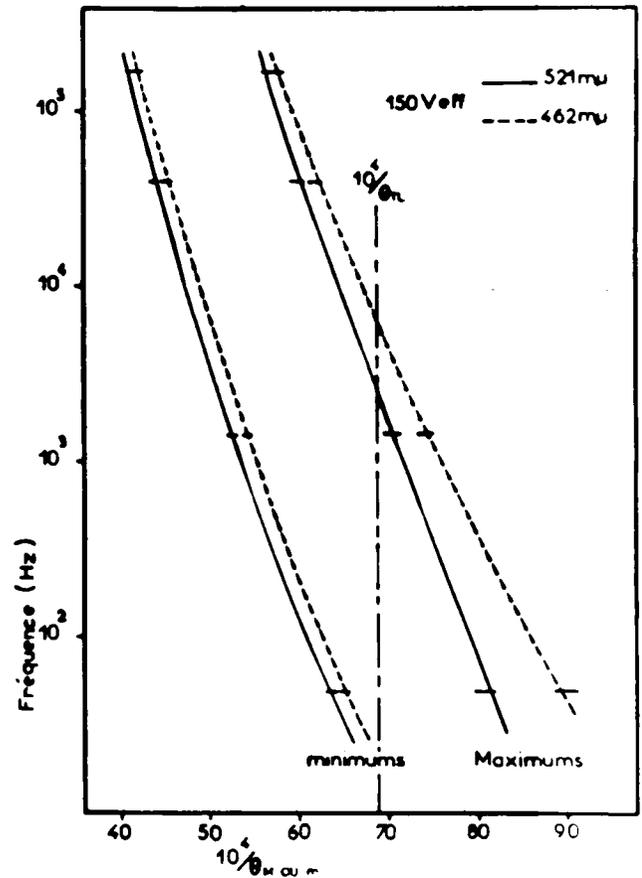
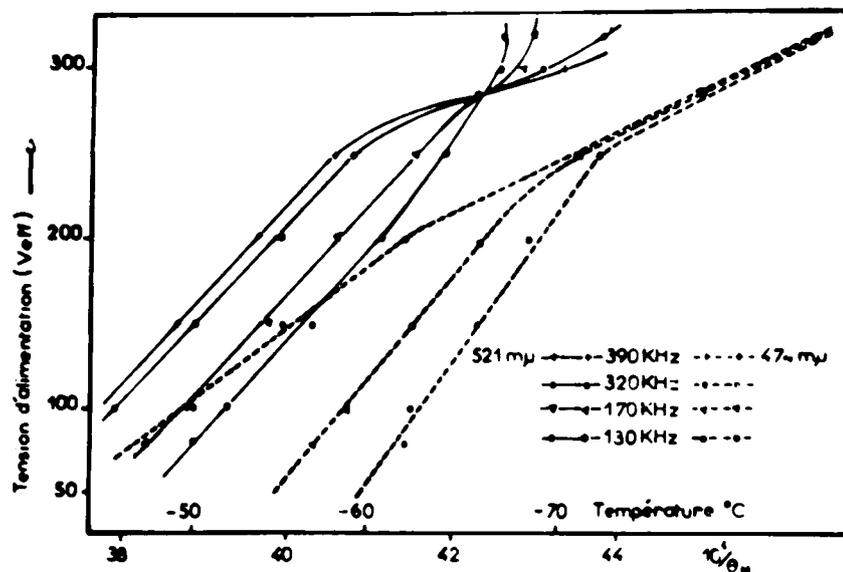


Fig.4-3.

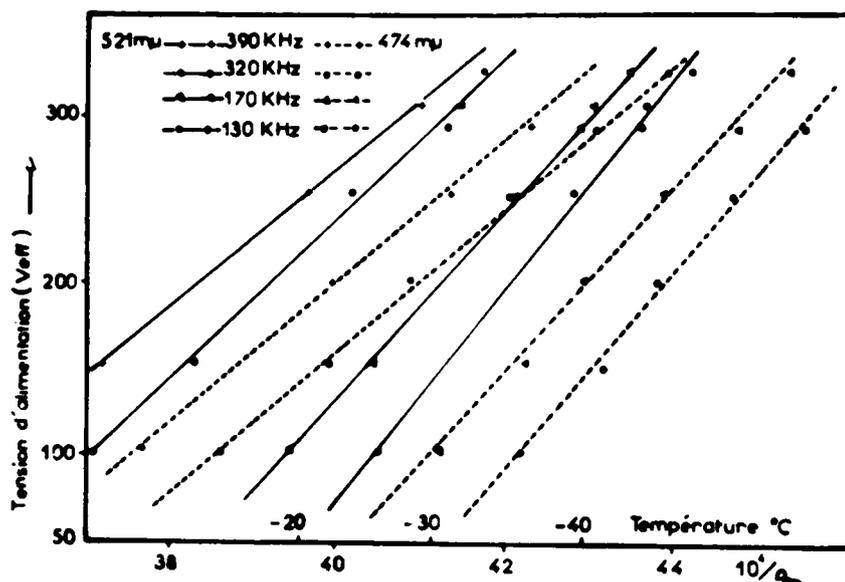
Le comportement expérimental de ce maximum et de ce minimum met en évidence :



Influence de la tension sur la température du maximum des basses températures pour différentes fréquences.

Produit MASSIOT-FLUOR.

Fig. 4-4.

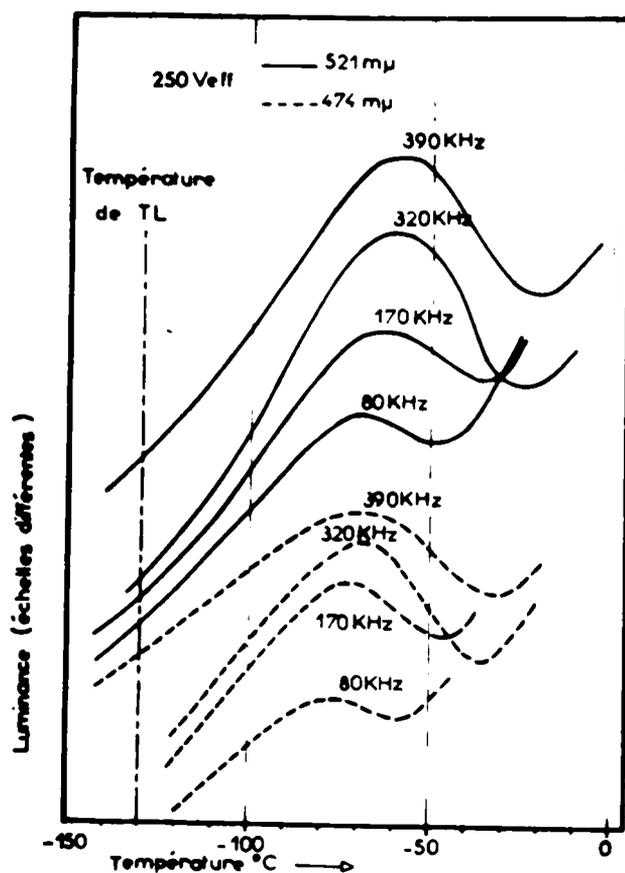


Influence de la tension sur la température du minimum, pour différentes fréquences. Produit MASSIOT-FLUOR.

Fig. 4-5.

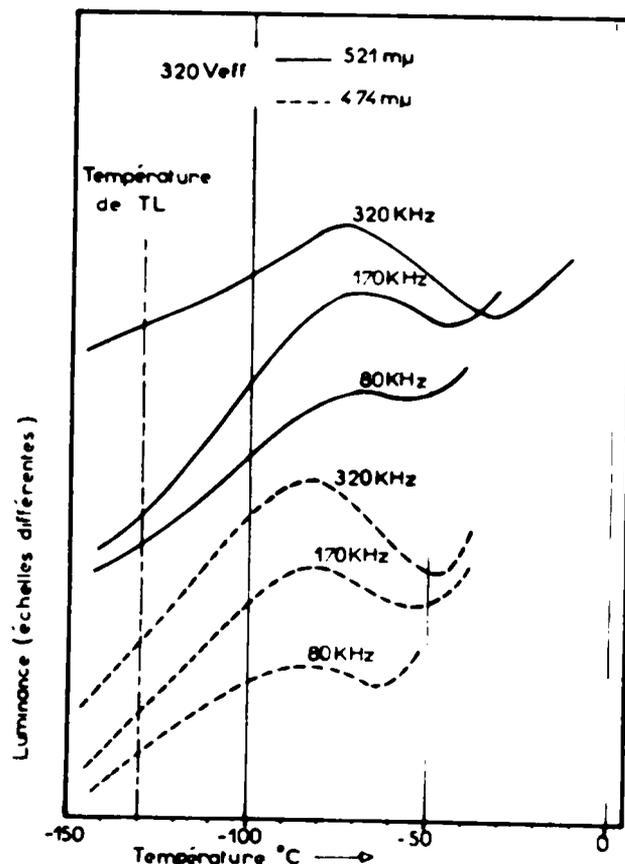
- un déplacement des courbes vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente (Fig.4-2 et 4-3). Notons que dans le plan $\text{Log } F - 1/\theta$ les variations de θ_M et θ_m semblent être linéaires, (si la gamme de fréquence utilisée n'est pas trop étendue) mais de pente différentes : les courbes $L(\theta)$ se déforment lorsque la fréquence augmente.

- un déplacement des courbes vers les basses températures lorsque la tension excitatrice augmente (Fig.4-4 et 4-5), avec également déformation des courbes $L(\theta)$.



Translation des courbes $L(\theta)$ vers les hautes températures lorsque F augmente.

Fig.4-6.



Mise en évidence d'une translation des courbes $L(\theta)$ vers les basses températures lorsque F augmente.

Fig.4-7.

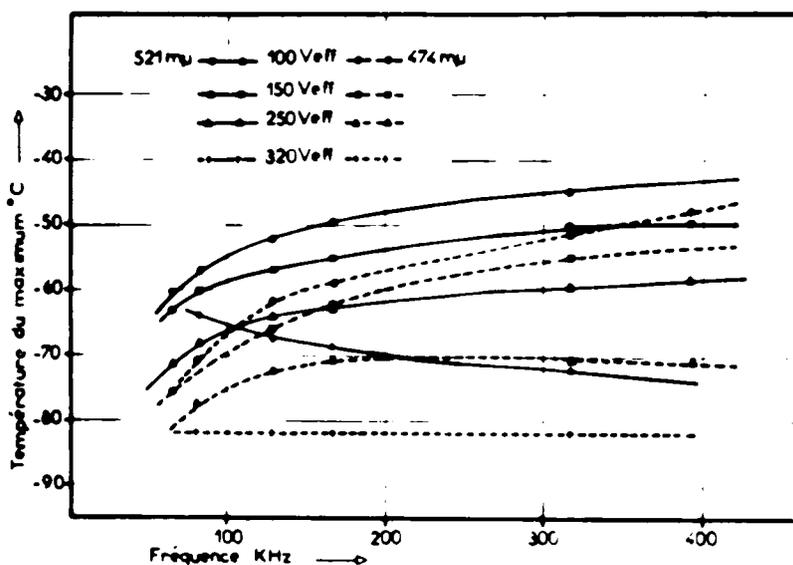
L'échantillon NASSIOT-FLUOR (que nous avons principalement utilisé pour les expériences présentées dans ce chapitre) montre, à partir d'une certaine tension, comme nous pouvons le constater sur la figure 4-4 un comportement singulier en ce qui concerne les variations de la température des maximums en fonction de la fréquence excitatrice.

Pour cet échantillon et pour une tension supérieure à 290 Veff, (Fig.4-7) toute augmentation de la fréquence d'excitation se traduit alors :

- soit par une température θ_M sensiblement constante pour l'émission filtrée dans le bleu,
- soit par une diminution de θ_M pour l'émission filtrée dans le vert.

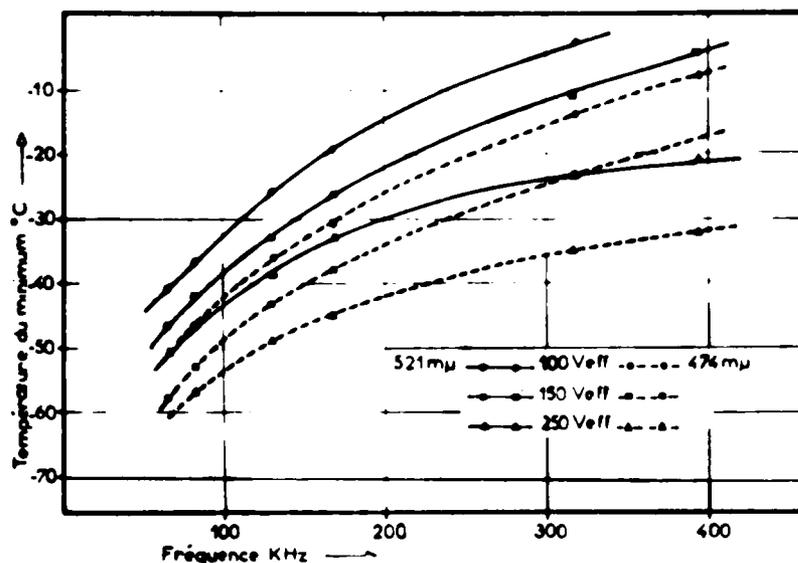
Signalons que le cas correspondant à la figure 4-6 semble être le plus fréquemment observé.

Nous constatons que les maximums et les minimums ont toujours lieu, pour l'émission filtrée dans le bleu, à des températures inférieures à celle filtrée dans le vert (Fig.4-8 et 4-9).



Evolution de la température au maximum en fonction de la fréquence.

Fig. 4-8.



Evolution de la température du minimum en fonction de la fréquence.

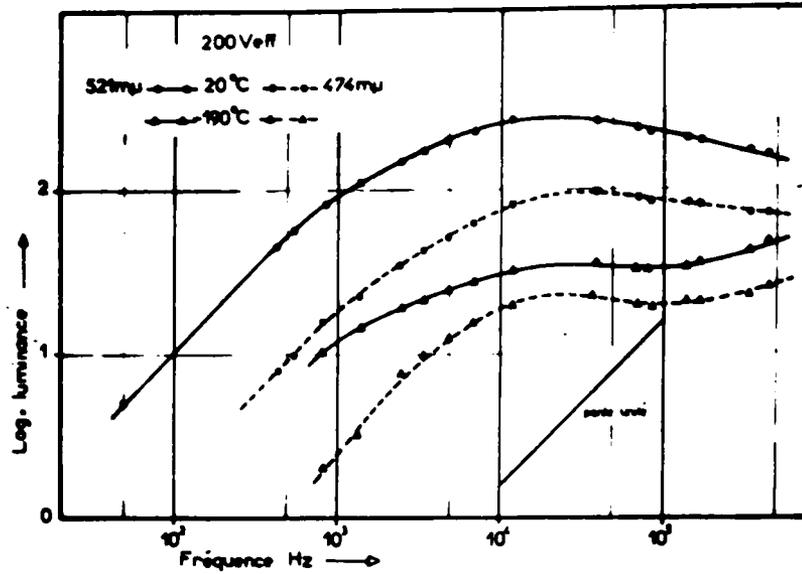
Fig. 4-9.

Puisque nous avons signalé dans le chapitre précédent la similitude de l'action de la température et de l'influence de la fréquence, rappelons ici brièvement les résultats obtenus à fréquence variable : la figure 4-10 montre, à l'ambiante, aux basses fréquences, la proportionnalité de la luminance en fonction de F. Nos mesures nous permettent d'arriver à la même conclusion aux basses températures pour le bleu, les mesures étant plus difficiles pour le vert en raison de sa faible intensité.

La luminance a tendance à manifester en haute fréquence une saturation, voire même une diminution comme l'a signalé ZALM / 4-2 / et prévu GOFFAUX / 4-3 /.

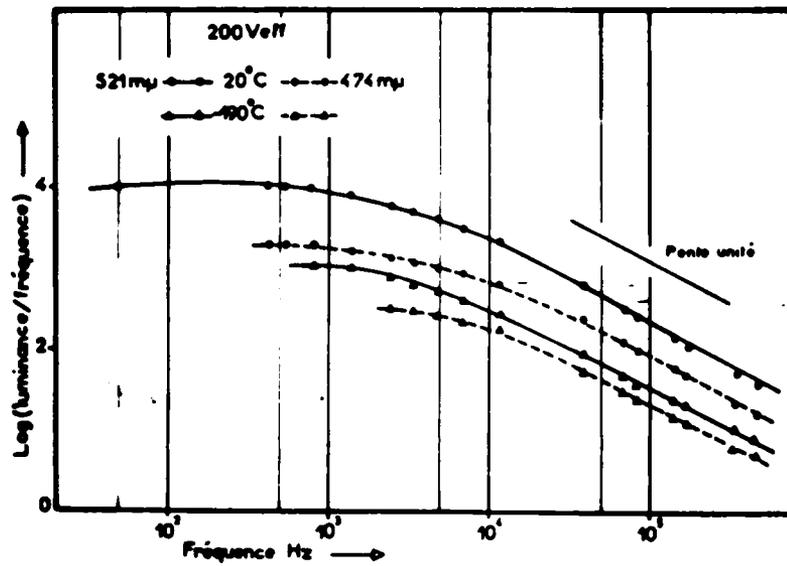
Sans préjuger de la diminution de la luminance pour des fréquences supérieures, la figure 4-11 où l'on représente $\log L / F$ en fonction de $\log F$ montre la saturation correspondant aux parties linéaires des courbes d'équation :

$$\log \frac{L}{F} = - \log F + \text{constante.}$$



Courbes luminance - fréquence

Fig. 4-10.



Luminance intégrée sur une période en fonction de la fréquence.

Fig. 4-11.

I I - E T U D E T H E O R I Q U E D E L = f (θ)

L'étude théorique de la luminance à tension finie, en fonction de la température, est à priori plus complexe que l'étude précédemment effectuée pour le terme A, la probabilité P_i d'ionisation d'un centre ne pouvant plus alors être prise égale à l'unité à chaque instant.

Il est vraisemblable que l'énergie d'ionisation n'est que fort peu modifiée par l'énergie thermique.

Pour expliquer l'allure des courbes $L (\theta)$ il est alors intéressant d'étudier les variations de la quantité des électrons arrivant dans la zone à haut champ lorsque la température varie. Plusieurs conceptions peuvent alors être envisagées :

- Intervention d'une tension seuil en-dessous de laquelle tout électron arrivant dans la zone activatrice ne peut être ionisant.

- Relation, à un instant donné, entre le débit d'électrons arrivant dans la zone à haut champ et la valeur de la probabilité d'ionisation.

- Influence du champ sur la probabilité de sortie des électrons des niveaux pièges.

1) - INTERVENTION D'UNE TENSION SEUIL.

Le processus d'ionisation est lié à la concomitance de deux événements :

- la présence d'électrons primaires tête de chaîne

- une valeur du champ électrique suffisante pour rendre ces électrons ionisants, valeur correspondant à une tension seuil appliquée que nous noterons V_K .

L'étude macroscopique de la luminance d'un sulfure en poudre ne permet pas de mettre en évidence cette valeur critique du champ appliqué, car c'est seulement au niveau du grain qu'elle apparaît, avec des valeurs différentes selon les grains. Néanmoins H. GOBRECHT et ses collaborateurs / 4-4 / ont mis en évidence son existence en étudiant les formes d'ondes par observation microscopique des comètes lumineuses dans du ZnS Cu Al.

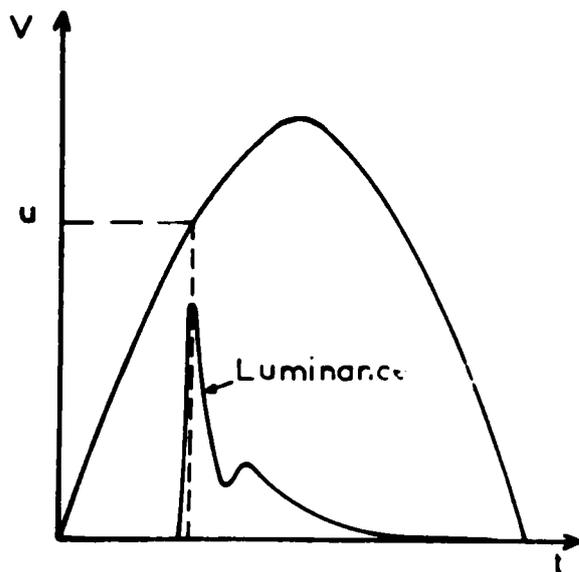
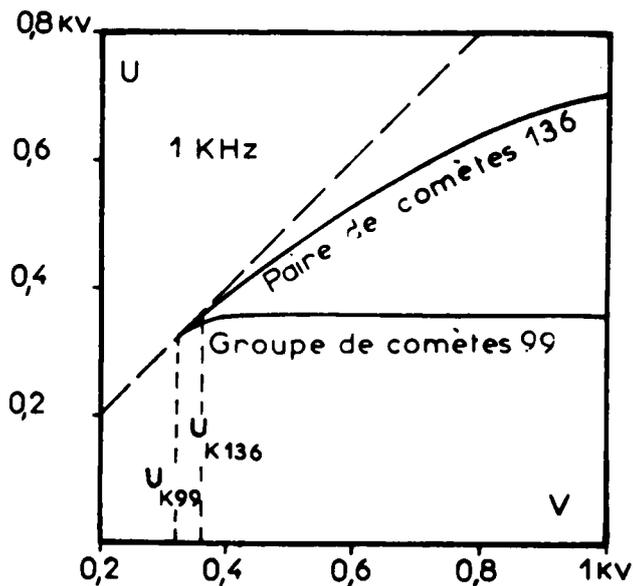


Schéma représentant la tension u , valeur de V simultanée à l'apparition du pic principal de luminance.

Fig. 4-12.



Evolution de u pour deux observations.

Fig. 4-13.

Le comportement de la luminance ponctuelle est le suivant :

"Si U est la valeur instantanée de la tension appliquée, synchrone du maximum principal de l'onde de luminance (Fig.4-12), la courbe $U = f(V)$ montre (Fig.4-13) que U est égal à V (concordance de phase) tant que V est inférieure à U_K et que pour V supérieure à U_K la valeur U devient inférieure à V , traduisant une avance de phase croissante de la luminance sur la tension".

La forme de l'onde de luminance suscite déjà une variation brutale de la probabilité d'ionisation pour une certaine valeur de la tension.

- Pour les faibles valeurs de V , le synchronisme d'émission, donc dans le cadre de nos hypothèses antérieures, de l'ionisation avec la valeur maximum de P_i , laisse présager que seuls les électrons primaires les plus énergétiques participent à l'ionisation.

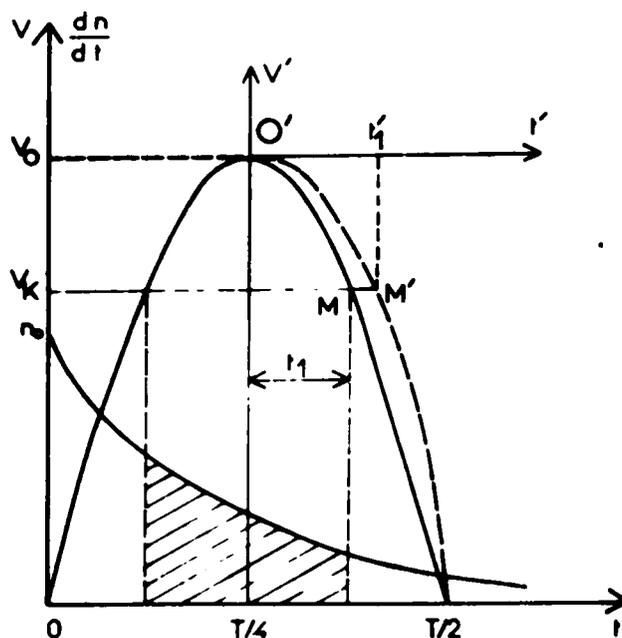
- Pour V supérieure à U_K l'ionisation se produisant avant que P_i soit maximum, prouve que P_i atteint auparavant une valeur suffisante permettant à l'ensemble des électrons et non plus à quelques privilégiés de participer à l'ionisation.

U_K apparaît donc comme une tension critique, spécifique à chaque point lumineux. Dans l'hypothèse où tous les grains seraient identiques le raisonnement pourrait s'appliquer à l'ensemble de la cellule.

On peut supposer, en faisant abstraction du champ de polarisation interne pour simplifier l'étude, que le champ accélérateur des électrons primaires est proportionnel à la tension appliquée à chaque instant.

Le nombre d'électrons secondaires sera proportionnel au nombre d'électrons primaires produits entre les instants $(T/4 - t_1)$ et $(T/4 + t_1)$ si t_1 est tel que $V_0 \sin \omega (T/4 - t_1) = V_K$ (aire hachurée Fig.4-14).

Pour simplifier le calcul de t_1 assimilons la sinusoïde à une parabole Γ définie dans le système d'axe $V'O't'$ (Fig.4-14) et assujétissons Γ à valoir $-V_0$ pour $t' = T/4$. L'équation de Γ sera donc $V' = -a t'^2$ avec $a = 16 V_0 / T^2$.



L'aire hachurée correspond aux électrons primaires suffisamment accélérés pour être ionisants.

Fig. 4-14.

D'où le point M' tel que l'on ait :

$$V' = -V_0 + V_K = -\frac{16 V_0}{T^2} t_1'^2$$

à l'instant :

$$t_1' = \frac{T}{4} \sqrt{1 - \frac{V_K}{V_0}}$$

ne différant de t_1 correspondant au point M homologue de la sinusoïde qu'au maximum de 10% en valeur relative.

Soit dn/dt le débit des électrons issus du piège de probabilité de sortie thermique P_{th} et de population n_0 à l'instant $t = 0$.

$$\frac{dn}{dt} = -P_{th} n_0 \exp(-P_{th} t)$$

Le nombre d'électrons primaires traversant la zone à haut champ pendant le temps où le champ est ionisant est donc :

$$\Delta n = \int_{T/4 - t_1}^{T/4 + t_1} -P_{th} n_0 \exp(-P_{th} t) dt$$

Soit :

$$\Delta n = n_0 \left[\exp \left[-P_{th} (T/4 + t_1) \right] - \exp \left[-P_{th} (T/4 - t_1) \right] \right]$$

En remplaçant t_1 par t_1' et en posant $\alpha = \sqrt{1 - \frac{J}{V_0}}$ on a :

$$\Delta n = n_0 \left[\exp \left[-P_{th} \frac{T}{4} (1 + \alpha) \right] - \exp \left[-P_{th} \frac{T}{4} (1 - \alpha) \right] \right]$$

La quantité d'électrons primaires actifs rapportée à la population initiale du niveau, soit $J = \Delta n / n_0$ est donc une fonction de la température, présentant un maximum pour :

$$\frac{\partial J}{\partial P_{th}} \frac{\partial P_{th}}{\partial \theta} = 0$$

produit dans lequel le premier facteur :

$$\frac{\partial J}{\partial P_{th}} = \frac{T}{4} \left[(1 - \alpha) \exp \left(P_{th} \frac{T}{4} \alpha \right) - (1 + \alpha) \exp \left(-P_{th} \frac{T}{4} \alpha \right) \right]$$

est seul à pouvoir s'annuler. Cette condition est réalisée pour :

$$P_{th} = \frac{2}{\alpha T} \text{Log} \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}$$

Si on note θ^* la température du maximum de J , donc du nombre d'électrons primaires actifs, on trouve :

$$\theta^* = \frac{\epsilon}{k} \text{Log} \left[\frac{z F}{\alpha s} \text{Log} \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} \right] \quad (4-1)$$

relation mettant en évidence l'influence de la fréquence sur la température à laquelle a lieu la création maximum d'électrons primaires actifs. Deux cas sont à envisager selon les valeurs relatives de V_K et de V_0 .

- 1) V_K très inférieur à V_0 , donc α voisin de l'unité :

$$\theta^* \approx \frac{\epsilon}{k} \text{Log} \left[\frac{2 F}{s} \cdot \text{Log} \frac{4 V_0}{V_K} \right] \quad (4-2)$$

De cette expression il ressort que la température du maximum doit s'élever quand la tension excitatrice augmente. Nous avons obtenu de telles variations pour 521 μ (Fig.4-4). Un résultat analogue a été obtenu par A. WRZESINSKA et W. ARSOBAN / 4-5 /.

- 2) V_K équivalent à V_0 , donc α très faible :

$$\theta^* \approx \frac{\epsilon}{k} \text{Log} \frac{4 F}{s} \quad (4-3)$$

Ce dernier résultat se retrouve immédiatement en écrivant que pour $t = T/4$ la valeur du débit est maximum.

On ne montre plus ainsi l'influence de la tension. Dans les deux expressions (4-2) et (4-3) on prévoit la translation des courbes $L(\theta)$ vers les hautes températures, correspondant à nos résultats de la figure 4-3, quand F croît.

Dans l'ensemble cette théorie représente assez bien l'évolution des résultats expérimentaux mais l'excitation complète de la formule (4-1) est en réalité difficile du fait que notre hypothèse de départ sur l'identité des grains

est loin d'être plausible rendant ainsi la valeur de V_K inaccessible.

2) - INFLUENCE DE LA RAPIDITE DE DEPIEGEAGE.

Il est bien évident qu'une tension élevée est une condition nécessaire mais non suffisante pour que le mécanisme de l'électroluminescence ait lieu. Il faut en effet qu'il arrive dans la zone accélératrice du grain un débit d'électrons qui ne soit pas négligeable lorsque la tension est suffisante : la durée de vie des électrons dans les pièges ne doit être ni trop faible ni trop élevée vis à vis de la demi-période excitatrice.

Considérons toujours un seul niveau piège de population initiale n_0 . Le débit d'électrons arrivant dans la bande de conduction est :

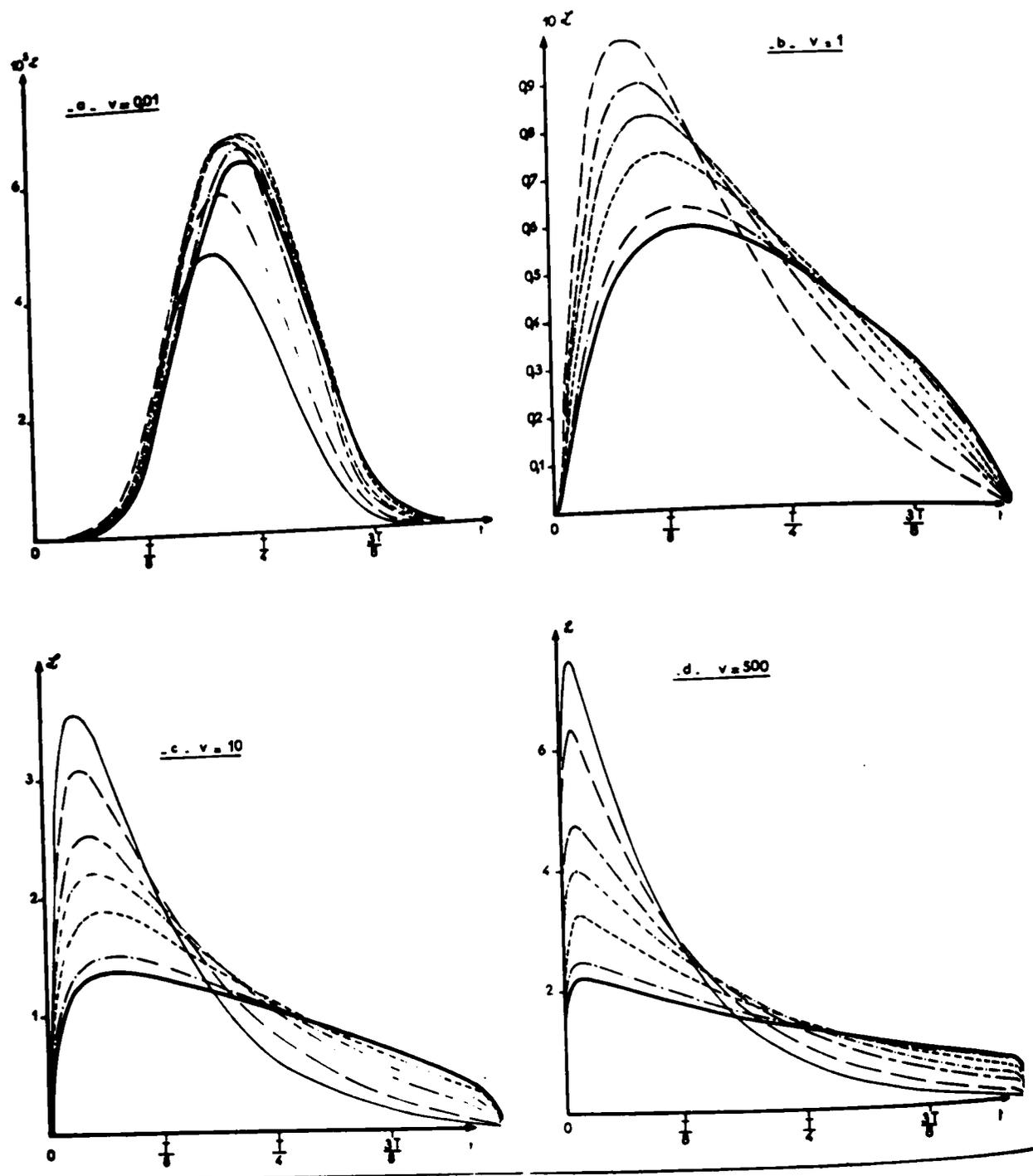
$$\frac{d\psi}{dt} = - \frac{dn}{dt} = \frac{n_0}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Ces électrons activés par le champ au voisinage de l'occlusion vont, dans le cas d'une tension sinusoïdale provoquer l'ionisation de centres :

$$\frac{dN^+}{dt} = \frac{n_0}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \exp\left(-\frac{b}{\sqrt{V_0} \sin \omega t}\right) \quad (4-4)$$

Si nous nous plaçons toujours loin des conditions d'extinction thermique, le nombre de centres créés par seconde (relation (4-4)) doit traduire la luminance instantanée si on suppose le temps de transit des électrons dans la bande de conduction négligeable et si l'on ne tient pas compte de l'effet provoquant le pic secondaire.

Nous avons construit les courbes représentant la fonction (4-4) pour diverses valeurs de $v = V_0 / b^2$, sur un intervalle de temps compris entre 0 et $T/2$ et pour différentes valeurs de τ vis à vis de la période T (Fig.4-15).



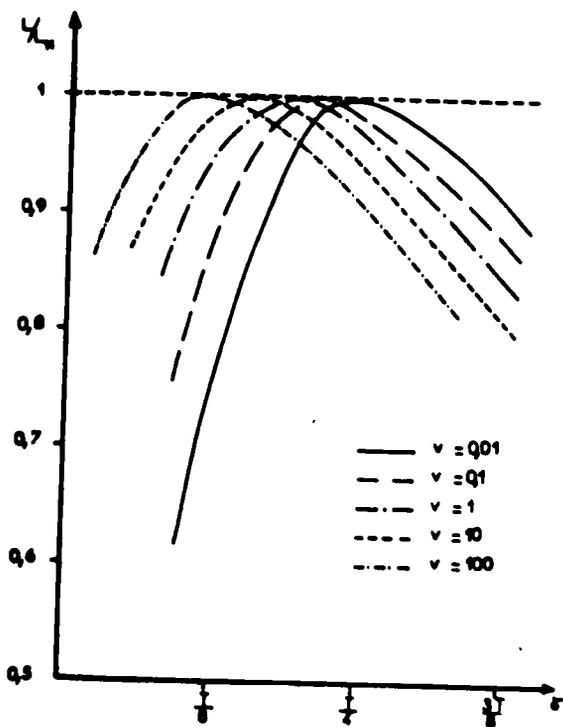
Représentation de la fonction (4-4) pour les valeurs de τ suivantes .

- $\frac{3\pi}{8}$
- $\frac{\pi}{4}$
- - - $\frac{\pi}{6}$
- $\frac{\pi}{10}$
- - - $\frac{\pi}{3}$
- $\frac{\pi}{5}$
- - - $\frac{\pi}{8}$

Fig. 4-15.

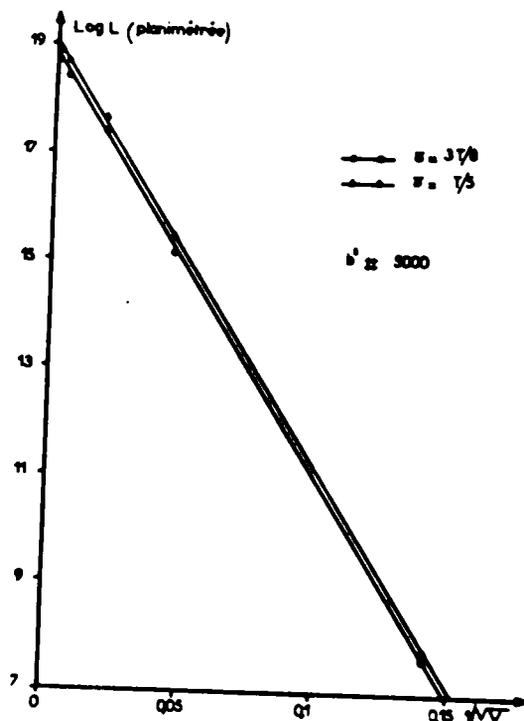
On peut constater sur cette figure l'influence relative de la tension et de τ (donc de la température éventuellement) sur la position du pic principal de cette forme d'onde théorique.

Si on intègre l'équation (4-4) sur une demi-période, la totalité des centres créés dans une moitié du cristal pendant la phase d'excitation considérée doit correspondre exactement à la totalité des recombinaisons radiatives dans l'autre moitié du cristal, même si ces recombinaisons sont différées par un piégeage supplémentaire comme on envisage souvent pour expliquer le pic secondaire de l'onde de luminance.



Luminance obtenue par intégration des courbes précédentes.

Fig. 4-16.



Vérification pour cette luminance de la loi en \sqrt{V} .

Fig. 4-17.

Nous avons réalisé cette intégration par planimétrie des courbes de la figure 4-15. Pour chacune des tensions v choisies nous avons porté sur la figure 4-16 l'évolution de l'intégrale en fonction des différentes valeurs de τ . Nous constatons que l'intégrale, c'est à dire la lumière intégrée rapportée à la

de T que l'on notera τ^* . / 4-6 /.

Une remarque importante découle de cette étude. Nous avons vérifié en effet que l'intégrale de la fonction (4-4) suivait la loi en \sqrt{V} (Fig.4-17) c'est à dire que :

$$\int_0^{T/2} dN^+ = \int_0^{T/2} K \frac{n_0}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \exp\left(-\frac{b}{\sqrt{V_0} \sin \omega t}\right) dt$$

$$\approx A \exp\left(-\frac{b'}{\sqrt{V_0}}\right)$$

pour différentes valeurs de τ c'est à dire dans une certaine gamme de fréquences et de températures. Cela confirme la validité de l'équation (4-4) régissant la dynamique d'ionisation et permet de justifier la signification attribuée au terme A au cours du chapitre précédent.

Loi $\log v$ en fonction de la durée de vie optimum τ^ déduite des courbes de la figure 4-16.*

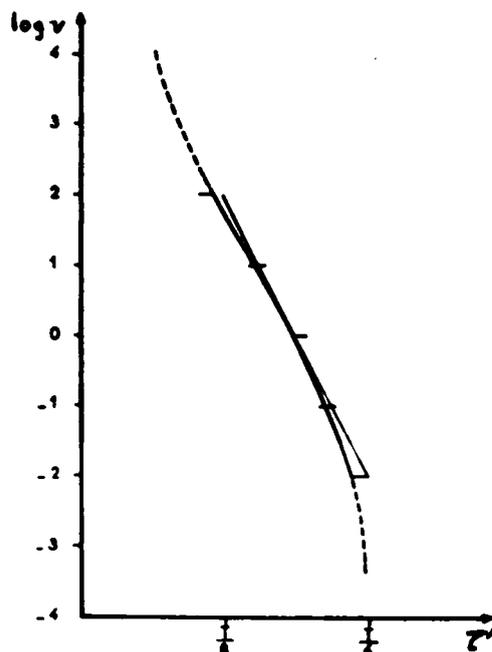


Fig. 4-18.

Sur la figure 4-18 nous avons représenté l'évolution de τ^* en fonction de la tension ; nous obtenons une courbe qui peut être linéarisée pour le domaine des tensions usuelles appliquées à la cellule :

$$\log v = 6 - \frac{32}{T} \tau^*$$

Ce qui permet d'obtenir pour τ^* la relation :

$$\tau^* = \frac{1}{16 F} \left[3 + \log \frac{b(\theta, F)}{\sqrt{V_0}} \right] \quad (4-5)$$

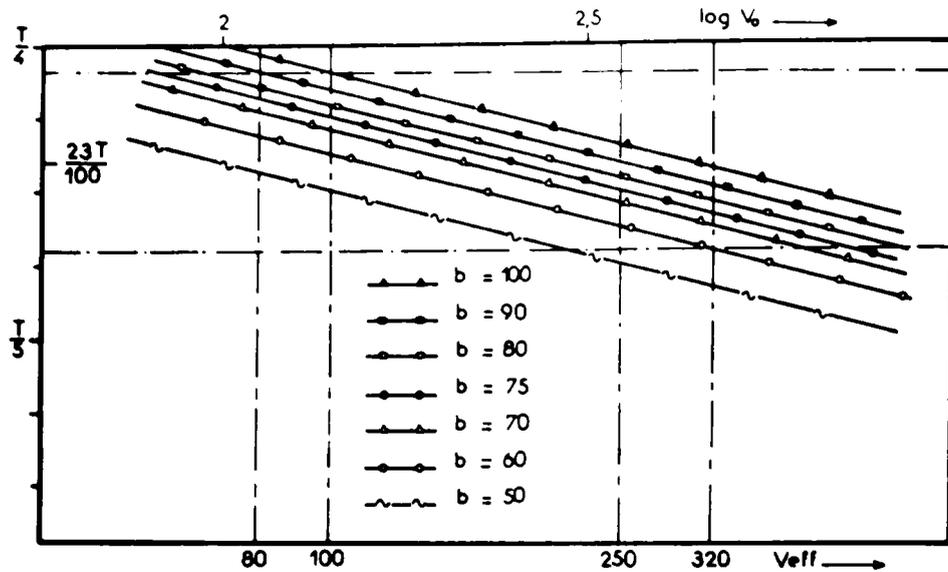
Notons tout de suite que cette linéarisation n'est pas valable pour V_0 variant de zéro à l'infini. En effet, il est bien évident que :

- Pour une tension très faible, la luminance passera par un maximum lorsque P_i ne sera pas négligeable, c'est à dire au voisinage de l'instant $T/4$. Tout piège à durée de vie plus courte ou plus longue, fournissant les électrons à un instant où P_i sera pratiquement nulle ne contribuera pas au mécanisme d'ionisation.

- Pour une tension infinie, la probabilité d'ionisation étant alors immédiatement unitaire, les électrons d'un niveau piège participeront d'autant mieux au processus d'excitation qu'ils auront une durée de vie plus courte.

En pratique, cette restriction quant à la linéarisation de la courbe du plan ($v - \tau$) ne gêne pas, le domaine des mesures usuelles n'allant que de plusieurs dizaines à quelques centaines de volts.

La courbe de la figure 4-18 peut-être transportée dans le plan ($\tau^* - V_{eff}$) pour différentes valeurs de b (fig,4-19). En prenant pour b des valeurs comprises entre 50 et 100 on couvre très largement le domaine des variations expérimentales de ce coefficient pour nos cellules. Nous constatons ainsi que les valeurs de τ^* varient en fait très peu, τ^* étant très largement compris entre $T/5$ et $T/4$.



Loi $\log v - z^*$ de la figure 4-18 transposée dans la plan $z^* - V_{eff}$ pour différentes valeurs de b .

Fig. 4-19.

La valeur de z^* ainsi obtenue à partir de l'équation (4-5) dépend, pour une tension donnée, de la fréquence et de la température, b étant fonction de θ et de F .

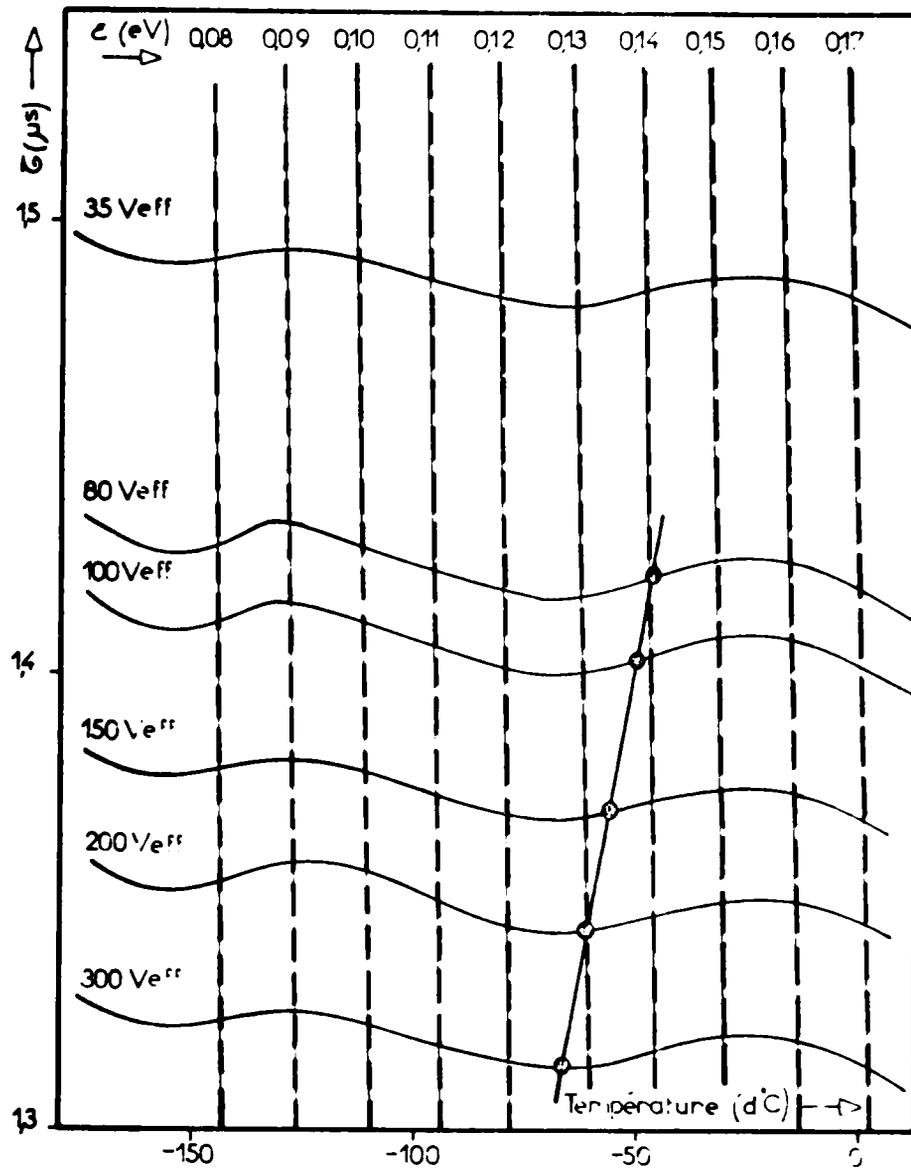
Pour la fréquence 170 KHz, nous avons tracé (Fig.4-20), pour différentes valeurs de tension les courbes représentatives de z^* en fonction de θ . Ces courbes présentent les mêmes accidents que $b(\theta)$ (Fig.3-21).

D'autre part nous savons que, pour une température θ la durée de vie est reliée à la profondeur ξ_0 du piège par l'expression classique :

$$\tau = \frac{1}{s} \exp\left(-\frac{\xi_0}{k\theta}\right) \quad (4-6)$$

représentées également figure 4-20.

Pour une cellule alimentée par une tension V , la profondeur du piège cause du maximum de luminance ayant lieu à une température θ^* pourra alors être déduite de l'intersection de ces deux ensembles de courbes.



Réseau d'exponentielles :

----- $\tau = s^{-1} \exp \left(-\frac{\epsilon}{k\theta} \right)$ pour différentes valeurs de ϵ .

Réseau de courbes :

————— $\tau^* = \frac{1}{16 F} \left[3 + \text{Log} \frac{b(\cdot, F)}{\sqrt{V_0}} \right]$ pour différentes valeurs

de V , pour la fréquence de 170 KHz (en utilisant les évolutions expérimentales $b(\theta)$ pour cette fréquence, représentées Fig.3-21).

Fig. 4-20.

Expérimentalement, pour cette fréquence, nous constatons sur la figure 4-20 que cette profondeur semble dépendre de la tension excitatrice : ξ paraît diminuer lorsque la tension augmente. Cette constatation n'est pas en contradiction avec nos hypothèses, les relations (4-5) et (4-6) n'impliquant en aucune façon une profondeur constante.

Une justification de ces résultats peut résider dans le fait que nous observons un déplacement de θ^* vers les basses températures quand V augmente, conclusion à laquelle il paraît difficile d'arriver en supposant ξ constant : cette dernière hypothèse conduisant en effet à un très léger déplacement en température en sens inverse d'après les deux réseaux de courbes de la figure 4-20.

Ces résultats sembleraient également confirmer l'hypothèse de HAAKE /1-51/ proposant, comme nous le verrons au paragraphe suivant l'action de la tension sur le niveau piège dont la profondeur apparente ξ s'écrit :

$$\xi = \xi_0 - f(V) \quad (4-7)$$

expression dans laquelle $f(V)$ serait relativement faible vis à vis de ξ_0 .

On pourrait également envisager le problème en proposant ξ constant et en supposant que le facteur de fréquence s soit fonction de la tension. Cette interprétation ne sera pas envisagée, dans cette étude nous conserverons $s = 10^9 \text{ s}^{-1}$.

Cette détermination du piège cause d'un maximum de luminance est longue, nécessitant la comparaison de deux réseaux de courbes (Fig.4-20). Une étude plus rapide peut être effectuée en notant que le coefficient b varie relativement peu en fonction de la température (écarts maximum observés sur nos produits : environ 10% entre -150°C et l'ambiante). En outre, lorsque l'on suit les évolutions d'un maximum les déplacements en température de celui-ci sont assez faibles : pour nos différentes conditions d'excitation de la cellule (en température et en fréquence), les variations de θ^* sont donc largement

inférieures à 30°; en conséquence, les variations correspondantes de b seront alors plus faibles, bien inférieures à 10%, dans les cas les plus défavorables (Fig.3-21). Or, pour la détermination de τ^* par la relation (4-5) le coefficient b n'intervenant que par son logarithme on peut, sans grosse erreur supposer b constant quand θ varie. Nous voyons alors la possibilité d'égaliser les relations (4-5) et (4-6) d'où l'équation suivante :

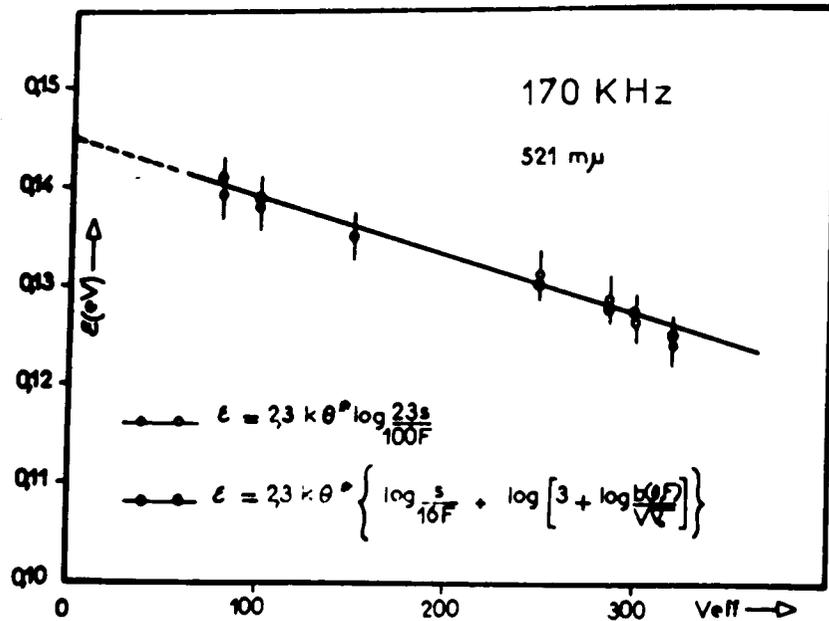
$$\xi = 2,3 k \theta^* \left[\log \frac{s}{16 F} + \log \left(3 + \log \frac{b(\theta, F)}{\sqrt{V_0}} \right) \right] \quad (4-8)$$

reliant directement la profondeur du piège responsable du maximum des courbes $L(\theta)$ à la température θ^* à laquelle ce dernier apparaît. Nous avons conservé pour cette expression l'écriture $b(\theta, F)$ pour traduire le fait que l'on peut prendre pour b une valeur obtenue pour une température de l'ordre de grandeur de θ^* (à \pm une vingtaine de degrés près par exemple).

La complexité du phénomène est bien mise en évidence par cette relation : non seulement la tension excitatrice et la fréquence interviennent, mais il faut également tenir compte de la formule en \sqrt{V} laquelle dépend de la fréquence utilisée et de la gamme de température à laquelle a lieu le phénomène.

L'application de cette formule à nos résultats obtenus dans le cas d'une alimentation à 170 KHz conduit à des valeurs de ξ identiques, aux erreurs près (Fig.4-21) à celles obtenues (Fig.4-20) par la méthode précédente, confirmant ainsi le faible rôle joué par les variations du coefficient b en fonction de la température.

L'utilisation de la formule (4-8) présente l'inconvénient de nécessiter une étude préliminaire de la luminance afin de connaître le facteur $b(\theta, F)$. Nous avons déjà noté que les valeurs de τ^* sont largement comprises dans l'intervalle $T/4 - T/5$ pour un domaine de tensions usuelles. Nous avons constaté (Fig.4-19) que τ^* variait autour d'une valeur moyenne que nous avons trouvé égale à $23 T/100$, les écarts optimums étant d'environ $\pm T/80$.



Comparaison, pour différentes tensions, des profondeurs de pièges calculées respectivement à partir de la formule approchée (4-9) et de la relation complète (4-8).

Fig.4-21.

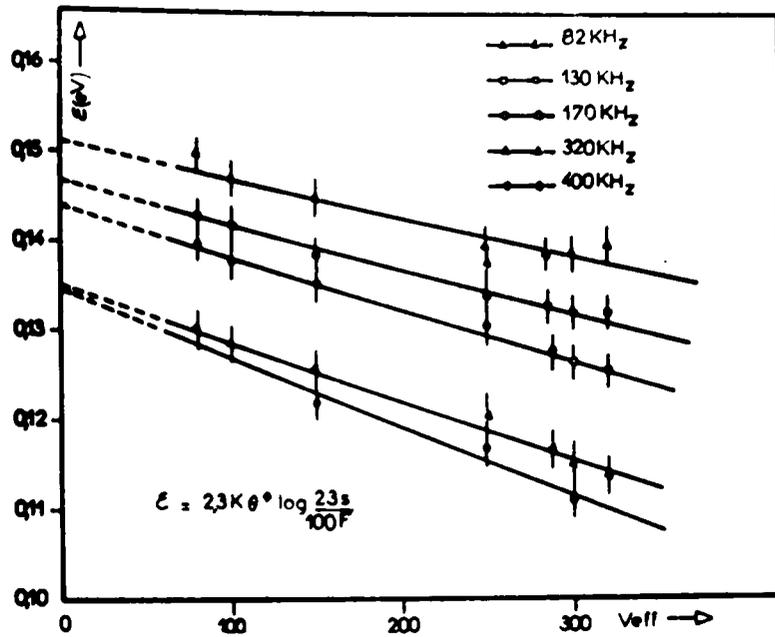
L'utilisation de cette valeur moyenne pour le calcul de la profondeur du niveau au moyen de l'expression :

$$\epsilon \approx 2,3 \cdot k \cdot \theta^* \cdot \log \frac{23 \text{ s}}{100 \text{ F}} \quad (4-9)$$

permet d'arriver, pour la fréquence 170 KHz à des profondeurs extrêmement voisines de celles obtenues à l'aide de la relation (4-8). Nous pouvons donc admettre comme parfaitement utilisable l'expression (4-9) pour calculer rapidement la profondeur du piège cause du maximum de luminance. Nous obtenons ainsi, pour différentes fréquences, les profondeurs indiquées Figure 4-22.

D'après ces résultats il semble que le terme noté f (V) dans la relation (4-7) soit en fait une relation linéaire de la tension, le coefficient de proportionnalité a étant lui-même une fonction de la fréquence :

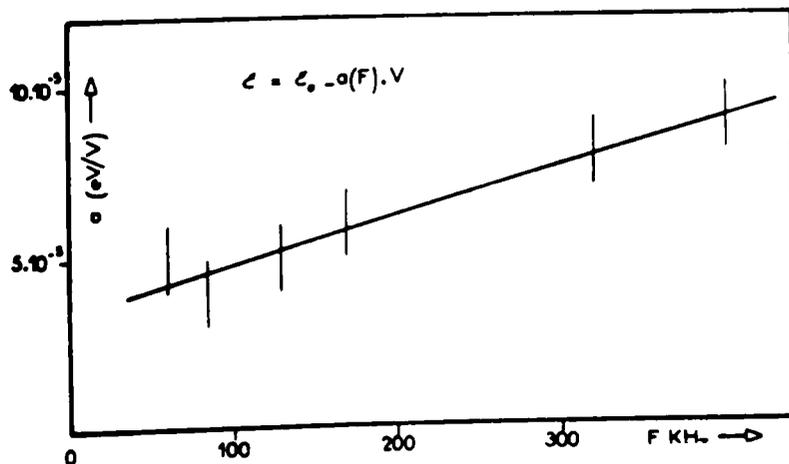
$$\epsilon = \epsilon_0 - a(F) \cdot V$$



Evolution de ϵ en fonction de la tension pour différentes fréquences. $\lambda = 521 \text{ m}\mu$.

Fig. 4-22.

Les courbes de la figure 4-22 permettent également de constater que le terme a dépend linéairement de la fréquence. Pour le domaine étudié ce coefficient de proportionnalité serait de l'ordre de $15 \cdot 10^{-8} \text{ eV} / \text{V} \cdot \text{KHz}$ (Figure 4-23).



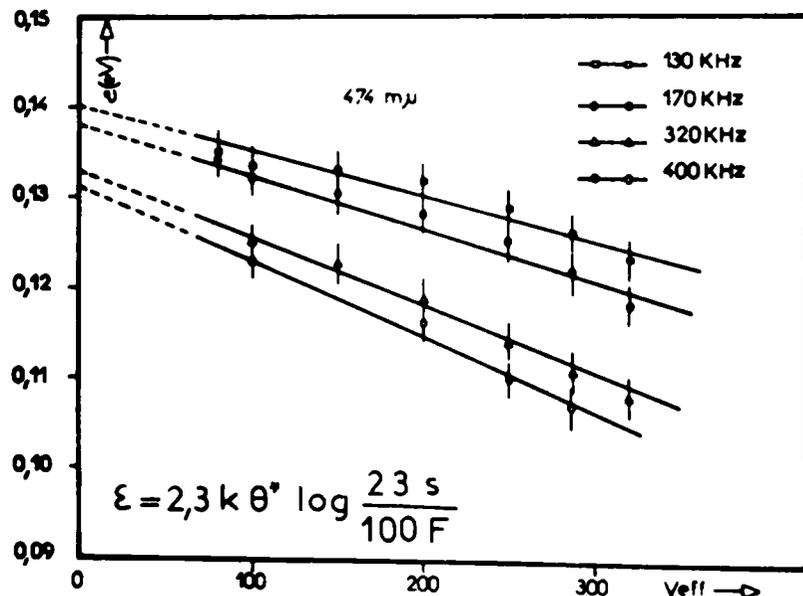
Evolution en fonction de la fréquence du terme a .

Fig. 4-23.

L'extrapolation à tension nulle des courbes de la figure 4-22 fait correspondre le maximum apparaissant pour ces fréquences d'excitation dans la gamme de températures comprises entre -50°C et -100°C au groupe de pièges $0,14\text{ eV} - 0,15\text{ eV}$.

En toute rigueur cette extrapolation nécessite une correction puisqu'alors d'après la figure 4-18, on devrait utiliser pour le calcul $Z^* = T/4$ au lieu de $Z^* = 23 T/100$. Il n'est pas alors impossible que les extrapolations de la figure 4-22 ainsi corrigées donnent quelle que soit la fréquence une profondeur de piège unique (aux environs de $0,14 - 0,15\text{ eV}$).

Des résultats analogues ont été obtenus pour la longueur d'onde $474\text{ m}\mu$ (Fig.4-24).



Evolution de ε en fonction de la tension pour différentes fréquences. $\lambda = 474\text{ m}\mu$.

Fig. 4-24.

A environ $1/100\text{ eV}$ près les profondeurs obtenues sont les mêmes que pour $521\text{ m}\mu$.

REMARQUE :

L'expression (4-8) doit permettre de prévoir le sens de déplacement en température des courbes $L(\theta)$ lorsque la tension ou la fréquence de l'onde excitatrice est modifiée.

- A fréquence constante : l'expression (4-8) donne, compte-tenu de la relation (4-7) :

$$\theta^* = \frac{1}{k\theta^*} = \frac{1}{\epsilon_0 - a(F)V_0} \text{Log} \left[\frac{s}{16F} \left(3 + \log \frac{b}{\sqrt{V_0}} \right) \right] \quad (4-10)$$

dont la dérivée :

$$\frac{\partial \theta^*}{\partial V_0} = \frac{1}{\epsilon_0 - a(F)V_0} \left[\frac{a(F)}{\epsilon_0 - a(F)V_0} \text{Log} \left(\frac{s}{16F} \right) \left(3 + \log \frac{b}{\sqrt{V_0}} \right) - \frac{1}{2,3 V_0} \frac{1}{3 + \log \frac{b}{\sqrt{V_0}}} \right] \quad (4-11)$$

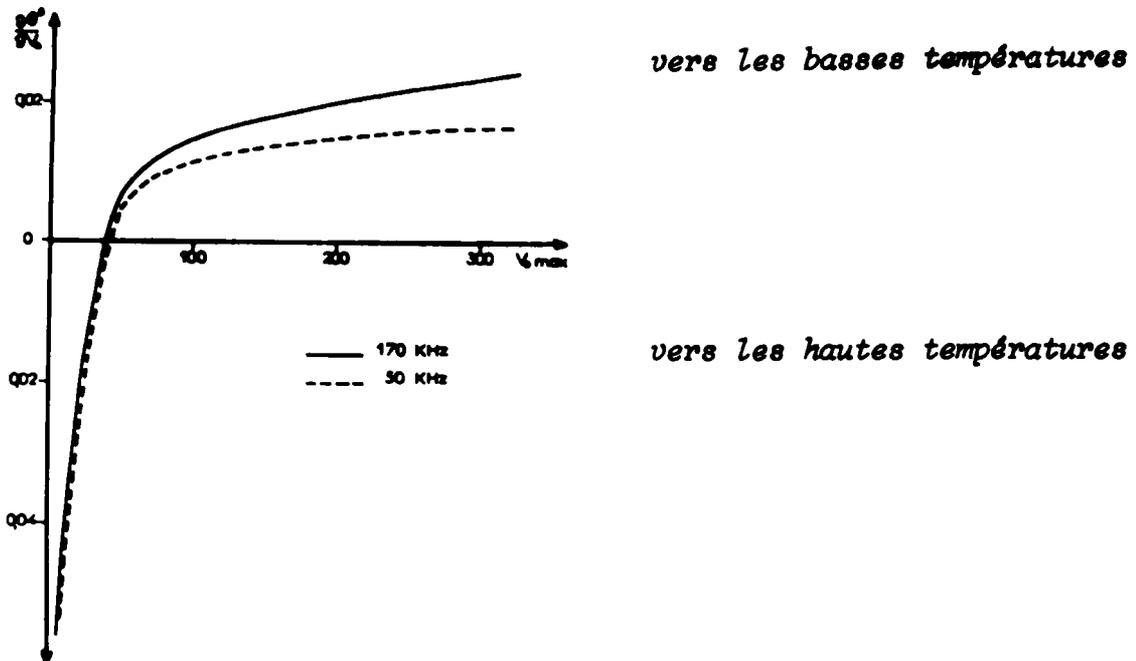
peut s'annuler.

Les évolutions de $\partial \theta^* / \partial V_0$ ont été tracées sur la figure 4-25, pour deux fréquences, en utilisant les valeurs de b et de a obtenues expérimentalement pour ces fréquences (voir figures 3-21 et 4-22).

Nous voyons que, excepté aux très basses tensions où cette dérivée est négative, toute augmentation de tension doit se traduire par la diminution de θ^* effectivement observée.

Pour d'autres sulfures (donc pour des valeurs différentes de ϵ , a et b) il est possible que la nullité de l'équation (4-11) se produise pour des tensions bien plus élevées rendant ainsi normal une translation des courbes $L(\theta)$ vers les hautes températures quand on augmente la tension. Un exemple de tel résultat : les courbes de la figure 4-26 obtenues par A. WRZESINSKA et W. ARSOBA / 4-5 /.

A fréquence constante, à tension croissante sens de la translation des courbes $L(\theta)$:



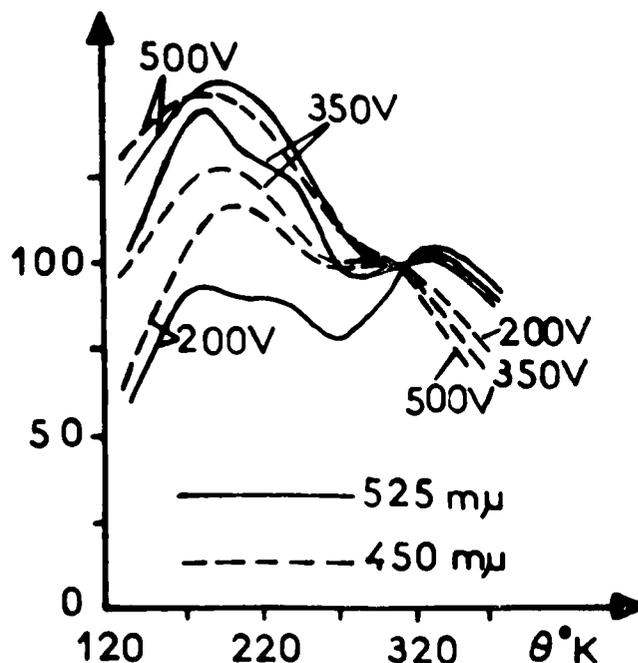
Courbes $\partial \theta^* / \partial V_0$ calculées à partir de la relation (4-11) pour deux valeurs de la fréquence.

Fig.4 -25.

Lorsque $\partial \theta^* / \partial V_0$ est négatif, l'application de la relation approchée (4-9) conduit à une augmentation des profondeurs apparentes des pièges : dans ce cas le coefficient a doit être négatif. Mais il est également possible que la relation (4-9) ne soit plus alors valable et que, en utilisant l'expression complète (4-8) on arrive, de par les modifications de b en fonction de la température à un coefficient a toujours positif.

Il ne nous a pas été possible de choisir l'une de ces deux solutions n'ayant pas eu de produit présentant un $\partial \theta^* / \partial V_0$ négatif dans le domaine où nous avons travaillé. Ce dont on est sûr d'après cette étude, c'est qu'il doit toujours exister une tension seuil à partir de laquelle toute

augmentation de tension doit translater les courbes $L(\theta)$ vers les basses températures. Donc, en admettant la première des deux hypothèses précédentes, il doit exister une tension à partir de laquelle on diminue les profondeurs apparentes des pièges, diminution qui d'ailleurs est très faible.



Courbes $L(\theta)$ pour différentes tensions, d'après W.ARSOBA.

Fig. 4-26.

- A tension constante : L'étude est compliquée du fait que les paramètres a et b sont fonction de la fréquence. Dans un but de simplification nous supposons limiter l'étude à un domaine assez restreint en fréquence afin de pouvoir linéariser $b(F)$ et $a(F)$ et nous poserons :

$$b = b_1 \log F + b_2$$

$$a = a_1 F + a_2$$

Ce qui permet d'obtenir :

$$\frac{\partial \Theta^*}{\partial F} = \frac{1}{D_1 - a_1 F V_0} \left[D_3 \left(\text{Log} \frac{s}{16 F} + \text{Log} D_5 \right) + \left(\frac{b_1}{2,3} \frac{1}{D_4 D_5} + 1 \right) \frac{1}{F} \right] \quad (4-12)$$

avec :

$$D_1 = \xi_0 - a_2 V_0$$

$$D_4 = b_1 \text{Log} F + 2,3 b_2$$

$$D_2 = 3 - \frac{1}{4,6} \text{Log} V_0$$

$$D_5 = D_2 + \frac{1}{2,3} \text{Log} \frac{D_4}{2,3}$$

$$D_3 = \frac{a_1 V_0}{D_1 - a_1 V_0 F}$$

Nous avons représenté sur la figure 4-27 les évolutions en fonction de la fréquence, de l'équation (4-12) en utilisant pour les coefficients les valeurs expérimentales suivantes :

$$a_1 = 15 \cdot 10^{-11} \text{ eV} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1}$$

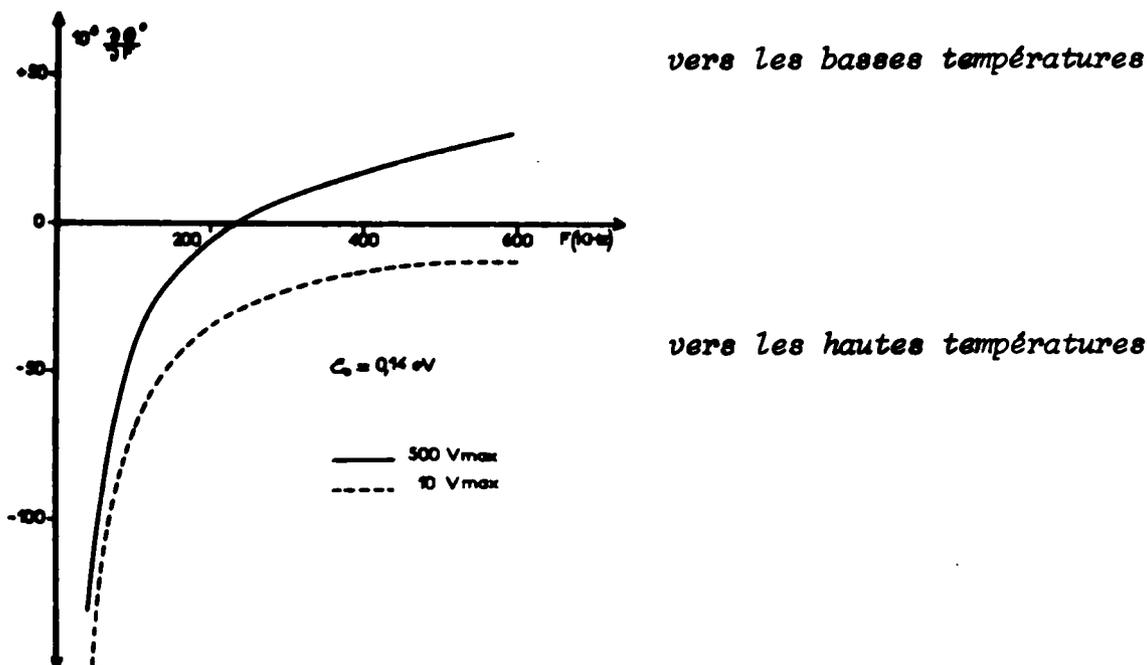
$$a_2 = 75 \cdot 10^{16} \text{ eV} \cdot \text{V}^{-1}$$

$$b_1 = 80$$

$$b_2 = 40$$

Nous constatons qu'à basse tension nous devons effectivement observer une translation des courbes $L(\Theta)$ vers les hautes températures à fréquence excitatrice croissante. Mais pour des tensions suffisantes le phénomène inverse doit se manifester au-delà d'une certaine fréquence.

A tension constante, à fréquence croissante sens de la translation des courbes $L(\theta)$.



Courbes $\partial \theta / \partial F$ calculées à partir de la relation (4-12) pour deux valeurs de la tension.

Fig.4-27.

Pour retrouver la tension de 290 Veff à partir de laquelle nous avons effectivement observé ce phénomène pour des fréquences supérieures à 82 KHz il aurait fallu connaître avec plus de précision la valeur des coefficients b_1 et b_2 pour des températures intermédiaires entre -180°C et $+20^\circ\text{C}$; ceci ne nous a pas été possible étant donné la difficulté rencontrée pour maintenir l'échantillon à température constante pendant le temps nécessaire aux mesures.

En résumé si le niveau en cause peut être très rapidement déterminé à partir de l'équation (4-9), la prévision du sens des déplacements en température des courbes $L(\theta)$ quand on modifie la tension et la fréquence

de l'onde excitatrice est moins immédiate, nécessitant la connaissance des paramètres a_1 , a_2 , b_1 et b_2 et des calculs numériques assez longs par utilisation des relations (4-11) et (4-12). Mais en pratique ce déplacement présente relativement peu d'intérêt.

3) - INFLUENCE DU CHAMP SUR LA PROBABILITE DE SORTIE D'UN PIEGE.

Le fait que les courbes $L(\theta)$ se déplacent généralement vers les basses températures lorsque la tension excitatrice augmente (la température du maximum du terme A pouvant être éventuellement considérée comme une valeur limite de la température θ^* du maximum de L) peut, à priori, laisser croire à une influence croissante de la tension sur la profondeur des pièges ξ déterminés par thermoluminescence. Une augmentation du champ provoquerait alors selon HAAKE [1-51] une diminution des énergies d'activation, d'où la profondeur apparente des niveaux, déjà signalée au paragraphe précédent :

$$\xi'_i = \xi_i - f(V)$$

Selon HAAKE l'étude de la fonction $f(V)$ peut être effectuée en comparant les courbes $L(\theta)$ obtenues, à tension constante, pour différentes fréquences (plus exactement en comparant les extrémums, notés M pour le maximum et m pour le minimum, de ces courbes afin d'avoir des points homologues).

En effet, pour qu'un électron piégé dans la région cathodique du microcristal de sulfure puisse participer au processus de l'électroluminescence, il faut, comme nous l'avons déjà signalé, qu'il puisse être dépiégé au cours de la demi-période du champ appliqué. Or d'après cette interprétation, les durées de vie des électrons dans les pièges sont fortement affectées par le champ ; ainsi, à la température θ nous devons avoir :

$$\frac{1}{P'_{thi}} = \tau'_i = \frac{1}{s} \exp \left(\frac{\xi_i - f(V)}{k\theta} \right) \quad (4-13)$$

D'autre part, si pour une fréquence f_1 du champ appliqué on observe un extremum de la courbe $L(\theta)$ à une température θ_1 , on peut espérer retrouver ce même extremum pour une fréquence f_2 , à la température θ_2 telle que le rapport de la durée de vie des électrons dans les pièges à la demi-période du champ appliqué demeure inchangé :

$$\tau_1 f_1 = \tau_2 f_2 = C \quad (4-14)$$

En confrontant avec (4-13) on peut écrire :

$$\text{Log } F = \text{Log } C_s - \frac{\epsilon_i - f(V)}{k\theta} \quad (4-15)$$

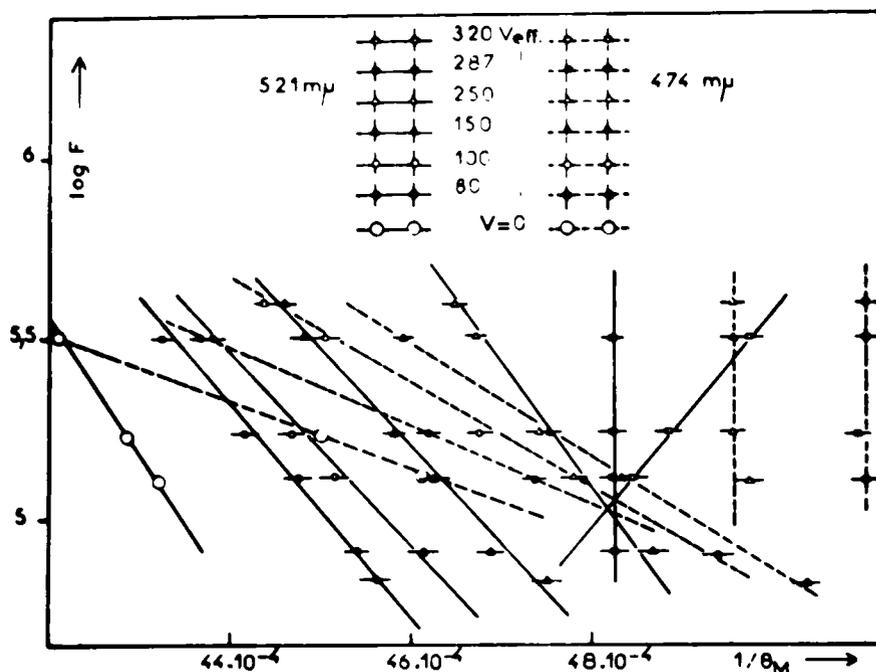
Si l'on trace la courbe représentative de $\text{Log } F$ en fonction de $1/\theta_M$ ou m on obtient une droite de pente $(-\epsilon'_i / k)$, ce qui permet de déterminer ϵ'_i .

L'évolution de $\text{Log } F - 1/\theta_M$ ou m déjà signalée comme quasiment linéaire pour un grand domaine de fréquence dans le cas de l'échantillon de la figure 4-2, a été étudiée d'une façon systématique pour le produit MASSIOT-FLUOR, dans une gamme de fréquences plus restreinte (80 KHz - 400 KHz) et pour des tensions comprises entre 80 V_{eff} et 320 V_{eff} (Fig. 4-28 et 4-29).

Nous constatons effectivement que nos points représentatifs s'alignent pour chaque tension, aux erreurs d'expérience près.

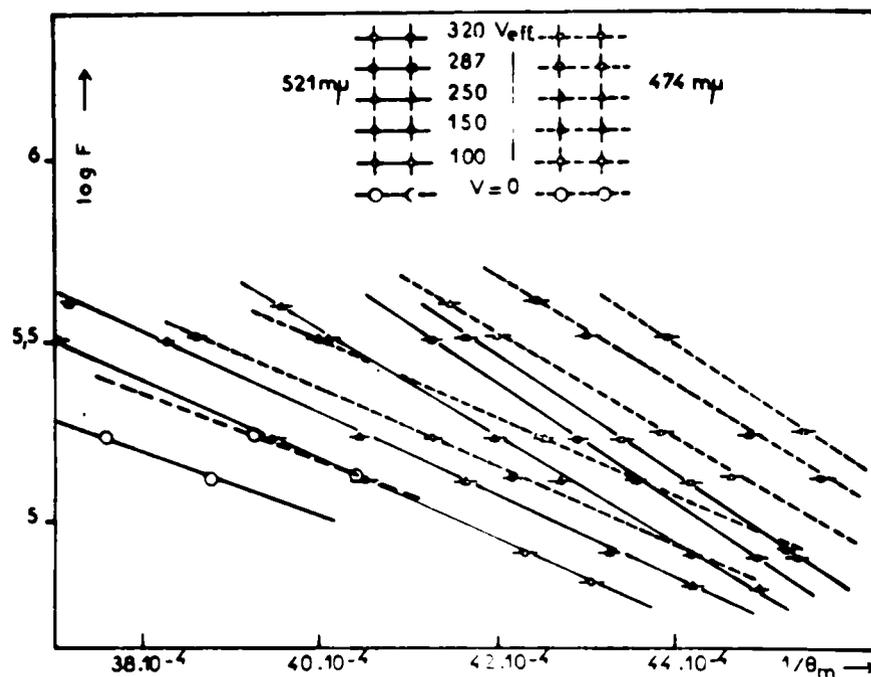
La recherche des variations de ϵ_i^* à partir de ces droites nous a conduit à relever leur pente sur les figures 4-28 et 4-29 et à en tracer les évolutions en fonction de la tension (fig. 4-30 et 4-31). Nous avons porté à titre purement indicatif les valeurs de ϵ'_i sur l'axe vertical.

En extrapolant à tension nulle les droites du plan $V - 1/\theta_M$ de la figure 4-4 on peut construire dans le plan $\text{log } F - 1/\theta_M$ une droite dont la pente devrait donner la valeur réelle de ϵ_i sans champ.



Evolutions de la température du maximum des courbes $L(\theta)$ en fonction de la fréquence, pour différentes tensions, représentées dans le plan $\log F - 1/\theta_M$

Fig. 4-28.



Evolutions de la température du minimum des courbes $L(\theta)$ en fonction de la fréquence, pour différentes tensions, représentées dans le plan $\log F - 1/\theta_m$

Fig. 4-29.

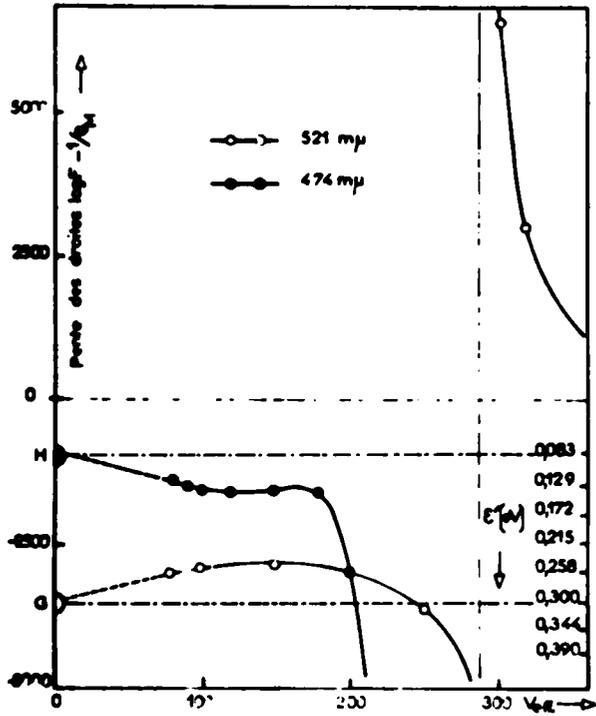


Fig.4-30.

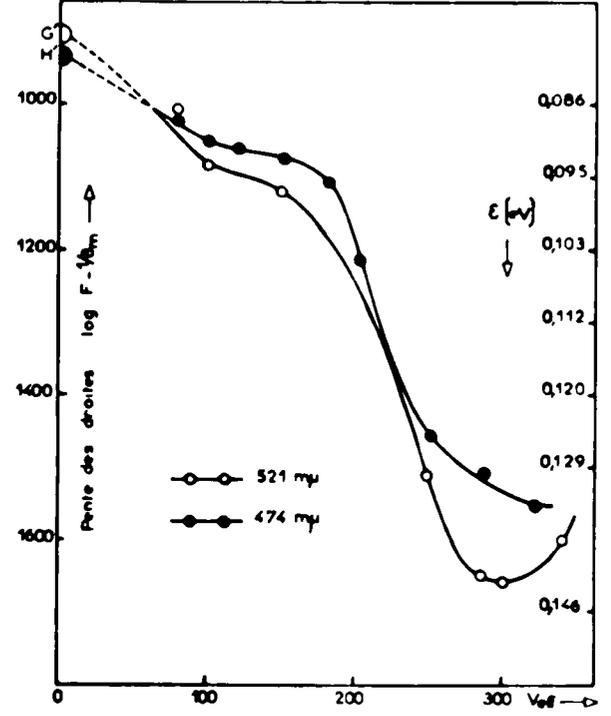


Fig.4-31.

Evolution des pentes des droites des figures 4-28 et 4-29 en fonction de la tension. L'axe des ordonnées a également été gradué en profondeur de piège par utilisation de la formule 4-15.

On obtient ainsi les points G et H des figures 4-30 et 4-31, correspondant respectivement à environ 0,30 eV pour 521 mμ et à 0,08 eV pour 474 mμ. Notons que ces résultats sont purement indicatifs, étant donné la mauvaise précision avec laquelle on les obtient.

Nous pouvons constater de multiples contradictions avec nos résultats et les prévisions théoriques selon la conception de HAAKE.

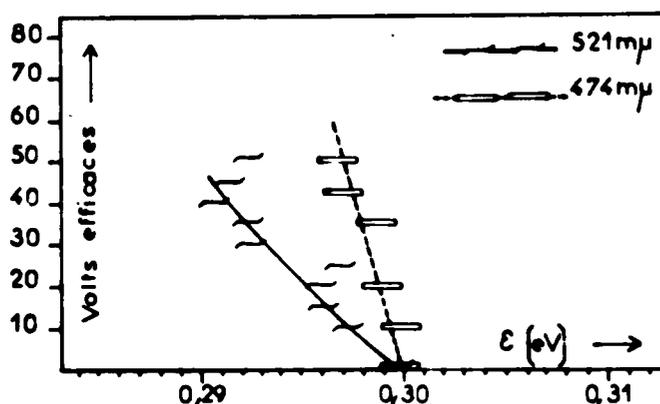
- Si l'équation (4-15) est bien représentable par les droites des figures 4-28 et 4-29 il apparaît que le terme Cs tout en restant constant vis à vis de la fréquence, varie très vite avec la tension, ce que ne laisse pas prévoir l'équation (4-15).

- La pente des droites (Fig.4-28) et (4-29) semble indiquer généralement une augmentation de ξ' avec la tension, ce qui est en complète contradiction avec le résultat attendu.

- Sans préjuger du sens physique à attribuer au minimum, on pourrait s'attendre à avoir des évolutions semblables à celles du maximum.

- La température du minimum étant nettement supérieure à celle du maximum, il semble curieux d'obtenir des profondeurs bien plus faibles par l'étude des minimums que par celle des maximums.

Au paragraphe précédent on pouvait prévoir une action très faible du champ sur ξ (figure 4-22). Pour essayer de mettre en évidence cette influence d'une manière intrinsèque, donc en essayant de s'affranchir du phénomène d'électroluminescence, nous avons effectué des thermoluminescences classiques mais en appliquant à la cellule de très faibles tensions. Les mesures se sont montrées difficiles, la température de T.L. variant fort peu. L'influence du champ sur ξ semble là encore très faible (Fig.4-32), du même ordre de grandeur que celle déterminée au paragraphe précédent.



Influence d'une faible tension sur la profondeur de piège déterminée par thermoluminescence.

Fig.4-32.

Il paraît plus vraisemblable de parler non pas d'une action du champ sur ξ mais sur la probabilité de sortie des pièges (éventuellement même sur le facteur de fréquence s). Cette action prend un caractère "d'aide intrinsèque" sur le dépiégeage, puisqu'elle se manifeste même en thermoluminescence.

Il existera alors une nouvelle probabilité de sortie de l'électron du piège soit P' , l'équation (4-14) s'écrivant alors :

$$\frac{F}{P'} = C \tag{4-16}$$

On peut supposer que :

$$P' = P_{th} \cdot P_E$$

la probabilité P_E traduisant le vidage direct du niveau piège par le champ. On peut admettre que P_E est du même type que l'équation (1-6) soit, en supposant que $E = \sqrt{V}$:

$$P_E = \frac{B \sqrt{V}}{\sqrt{\xi}} \exp \left(- \frac{D}{\sqrt{V}} \sqrt{\xi^3} \right)$$

B et D étant deux constantes.

De ces trois équations on déduit que :

$$\text{Log } F = \text{Log} \frac{C s B \sqrt{V}}{\sqrt{\xi}} - \frac{C \sqrt{\xi^3}}{\sqrt{V}} - \frac{\xi}{k \theta}$$

relation mettant en évidence une augmentation de l'ordonnée à l'origine des droites du plan $\text{Log } F - 1 / \theta$ lorsque la tension excitatrice augmente.

Ce que l'on peut noter c'est que les pentes des droites $\text{Log } F - 1 / \theta$ n'isolent pas l'influence du champ sur ξ . Une augmentation du champ risque de provoquer un transfert d'énergie plus important au réseau qu'à

l'électron. Le facteur de sollicitation des pièges sera alors plus important et on risquera d'intéresser des pièges de plus en plus profonds.

Le problème est très complexe car il faudrait aussi tenir compte des charges d'espace dont le rôle est loin d'être négligeable.

Certains des résultats (Fig.4-30 et 4-31) n'ayant aucune signification physique, l'hypothèse de HAAKE sur l'action du champ électrique sur la profondeur des pièges est à rejeter.

Le maximum des basses températures est imputable à la concomitance de deux événements : rapidité de sortie des électrons primaires des pièges et variation de la probabilité d'ionisation au cours de chaque demi-période du champ appliqué.

CHAPITRE V

DECLINS D'ELECTROLUMINESCENCE

L'étude des phénomènes transitoires de l'électroluminescence est susceptible d'apporter des renseignements précieux sur la dynamique interne du mécanisme. Mais cette étude nécessite un appareillage électronique permettant un contrôle précis dans le temps de l'application du champ électrique à la cellule ainsi que de la coupure.

La validité de cette observation dépend évidemment des erreurs apportées par la méthode et l'appareillage de mesure qui risquent de modifier la forme exacte de l'onde transitoire de luminance. La précision de la forme du champ excitateur joue également un rôle très important.

I - APPAREILLAGE

Une première étude d'ondes transitoires a été faite en 1964 au Laboratoire / 5-1 / à l'aide du chronostarter CRC type ASP - 57 et a principa-

loment porté sur l'établissement de la lumière au cours des premières alternances. L'utilisation du chronostarter présente deux inconvénients importants :

- Il ne permet de travailler qu'avec une fréquence de 50 Hz,
- La mise sous tension ainsi que la rupture de tension se faisant grâce au contact d'un relais mécanique, le temps mis pour annuler le champ appliqué est beaucoup trop grand pour étudier correctement le déclin. Le temps de commutation entre les points A et B du relais (Fig.5-1) est en effet de l'ordre de 3 à 4 ms.

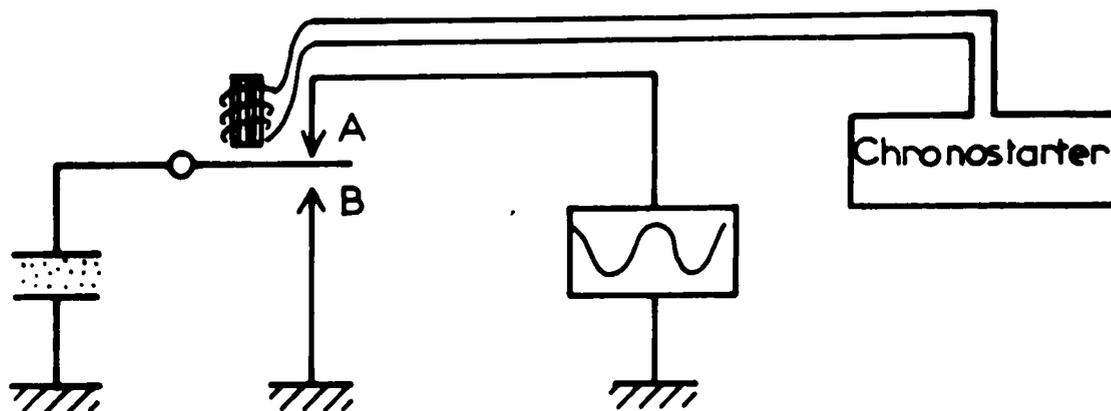
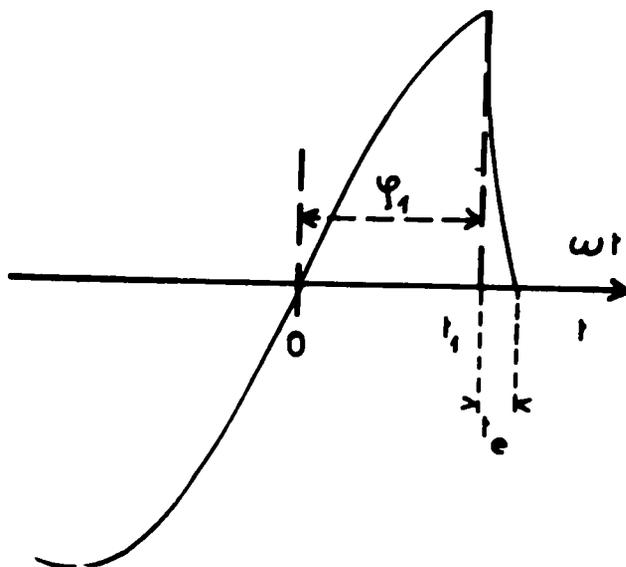


Fig. 5-1.

Il est absolument nécessaire, pour l'étude de l'état électrique interne du sulfure, non seulement de supprimer l'excitation sinusoïdale après un temps d'application t_1 précis, définissant une phase ψ_1 donnée et reproductible mais encore faut-il, à partir d'un instant t_1 pouvoir écouler la charge électrique instantanée se trouvant sur les armatures de la cellule en un temps t_2 aussi court que possible (Fig.5-2), de manière à pouvoir considérer que le champ appliqué est désormais nul.

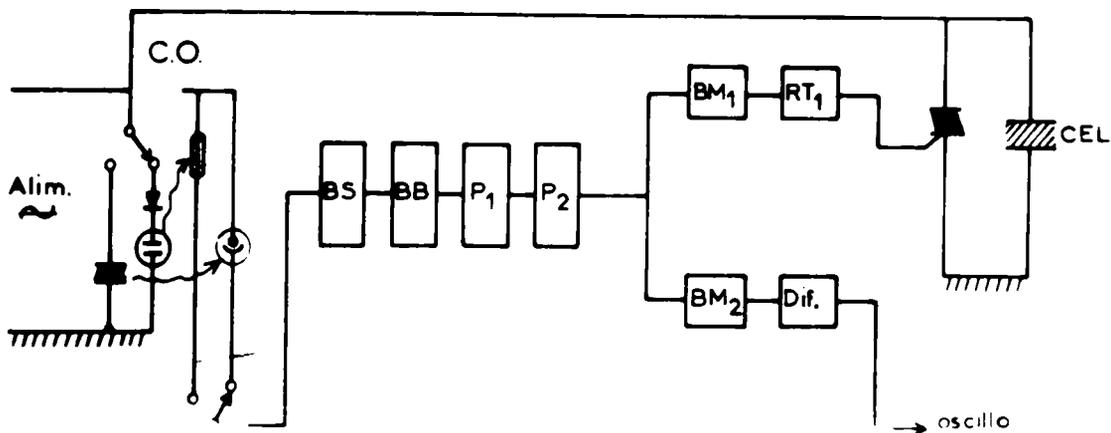
Ces exigences quant à la très faible durée des temps de coupure et d'écoulement de charge ont nécessité la construction d'un dispositif électronique à thyristors, conçu et réalisé au Laboratoire par R. TRAN / 5-2 /.



Coupe de l'onde alternative. t_e est le temps d'écoulement des charges électriques se trouvant sur les armatures de la cellule.

Fig. 5-2.

Le principe sommaire de cette "porte analogique synchrone" repose sur le diagramme ci-dessous :



Principe de la "porte analogique synchrone".

Fig. 5-3.

On trouve successivement :

- Un couplage optique isolant électriquement l'organe de commande et l'organe de puissance. Ce couplage est constitué soit par un ensemble cellule électroluminescente-photodiode, soit par une association néon-cellule photorésistante, selon la fréquence.

- Une bascule de Schmidt permettant la mise en forme de la tension alternative, suivie d'une différentiation et d'un redressement.

- Une bascule bi-stable B.B. permettant, avec un amplificateur tampon en série la constitution de créneaux calibrés.

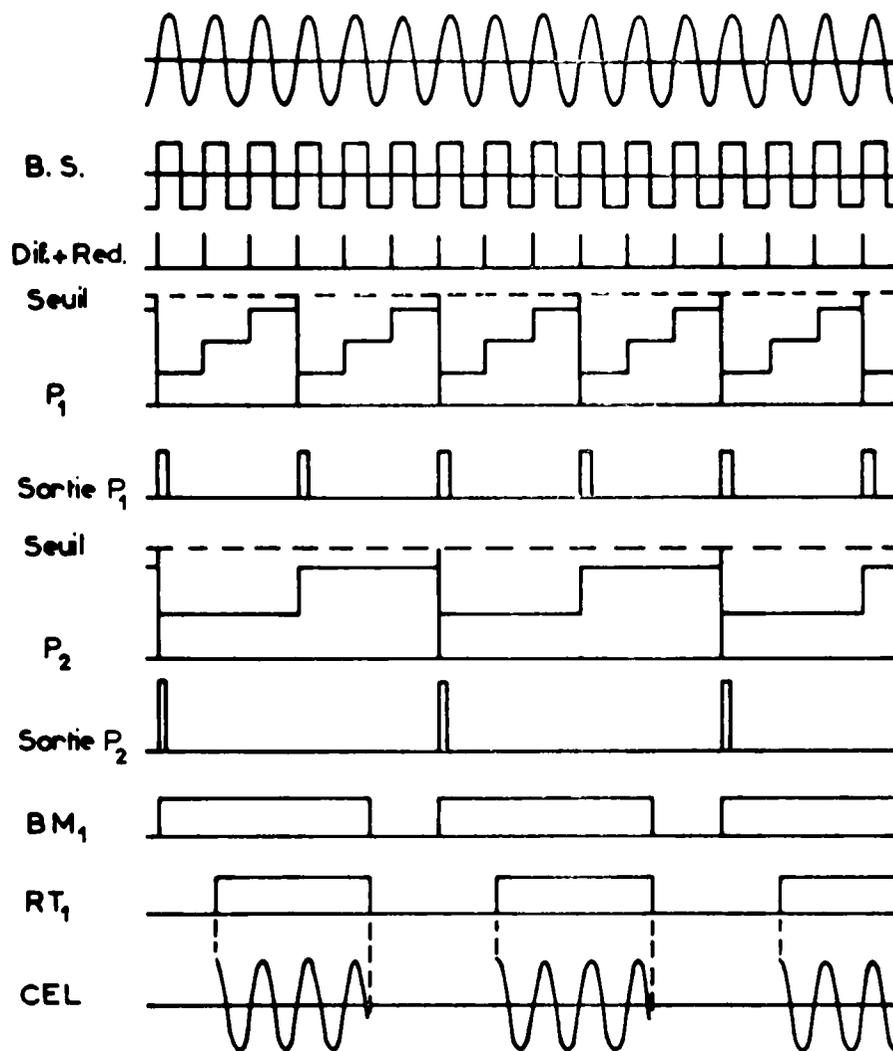
- Une pompe à diode P_1 se chargeant à courant constant, par les créneaux précédents jusqu'à un seuil de détection donné, suivie d'une deuxième pompe P_2 commandée de la même manière par des créneaux synchrones de la décharge de la première pompe.

- Une bascule monostable BM_1 commandée par la décharge de la deuxième pompe et délivrant un créneau de longueur réglable et dont le front de montée peut être retardé par l'organe $R T_1$. Ce créneau dont on peut régler les deux fronts bloque le Triac, reportant pendant sa durée, la tension d'alimentation aux bornes de la cellule électroluminescente.

On peut noter qu'à la fin du créneau une conduction du Triac permet un court-circuit presque parfait de la cellule.

- La bascule monostable BM_2 suivie d'un organe différentiateur permet enfin de délivrer une impulsion de déclenchement pour l'oscilloscope, laquelle est réglable légèrement avant la fin de la durée d'application, ce qui permet l'observation du déclin.

En résumé, les différentes fonctions de ce dispositif peuvent être schématisées comme le montre la figure 5-4.



Résumé des différentes fonctions de la "porte analogique synchrone".

Fig. 5-4.

Rappelons brièvement les performances de ce dispositif

(Fig.5-5) :

- temps de commutation t_c et temps de montée t_m inférieurs à la micro-seconde,
- possibilité du choix de l'instant de commutation (ψ_c variant de 0 à 360°),

- reproductibilité de la commutation à l'instant choisi,
- possibilité de commander la base de temps d'un oscilloscope avant la coupure,
- tension commutable maximum : 250 Veff,
- domaine fréquentiel utilisable : 20 Hz à 50 KHz,
- choix de la phase de l'établissement du train d'ondes (variable de 0 à 360°),
- longueur du train d'onde : n supérieur ou égal à 10.

TRAIN D'ONDE APPLIQUE

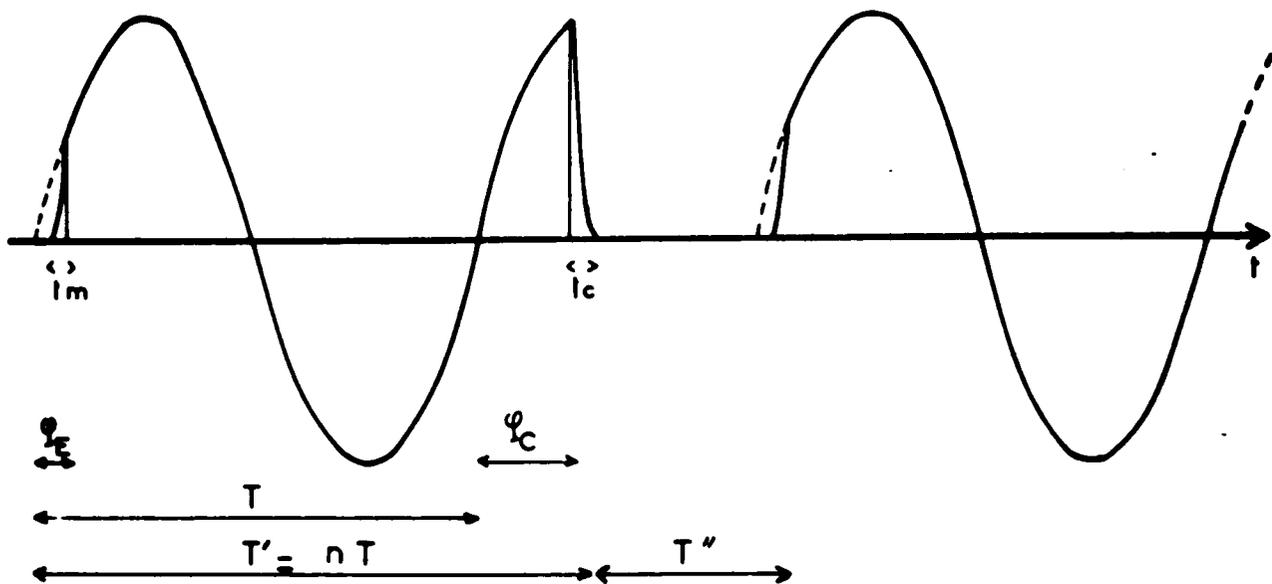
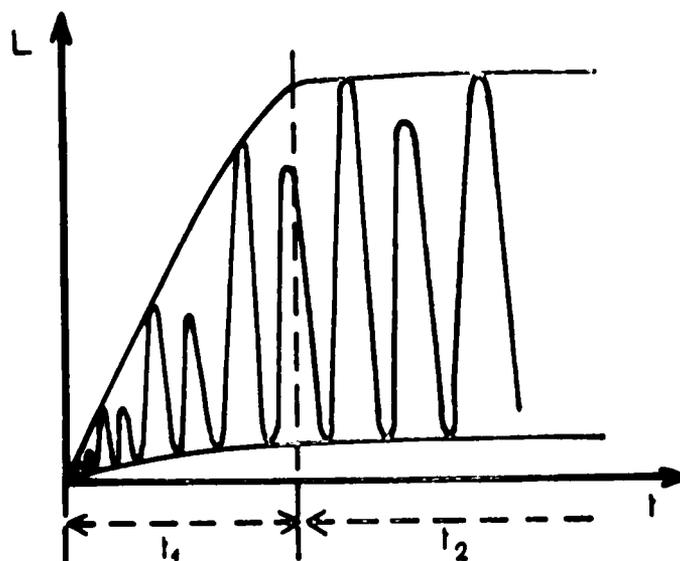


Fig. 5-5.

Cette longueur du train d'ondes permet de considérer le régime permanent établi. Il existe en effet deux phases dans l'établissement définitif de l'électroluminescence : une première période t_1 de croissance rapide (Fig.5-6) correspondant à 4 ou 5 alternances, suivie d'une phase de durée t_2 à croissance lente, susceptible de se prolonger plusieurs minutes pendant laquelle nous avons vérifié que le déclin ne présente pas de modification sensible.



Etablissement de l'électroluminescence :
 t_1 phase à croissance rapide, t_2 phase à
 croissance très lente.

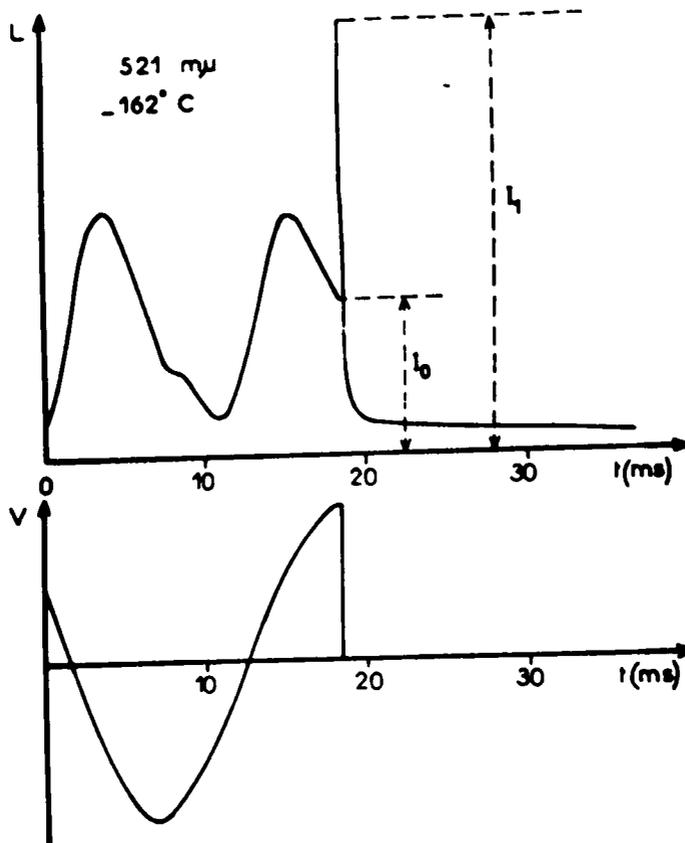
Fig. 5-6.

I I -

ASPECT GENERAL DU DECLIN

Lors de la coupure du champ électrique nous observons un déclin dont l'allure est donnée Fig.5-7.

La première caractéristique de ce type de déclin est la discontinuité brutale à l'instant de l'annulation du champ électrique appliqué, qui se traduit par une impulsion lumineuse très intense pour certains produits, d'amplitude I_1 . Le déclin se poursuit ensuite plus ou moins régulièrement selon les cas et de plus en plus lentement lorsque la température s'abaisse, ce qui est une preuve de plus du rôle important joué par le piégeage des électrons en électroluminescence.



Allure du déclin d'électroluminescence.

- I_0 : *luminance au moment de la coupure*
- I_1 : *surintensité initiale.*

Fig. 5-7.

Une difficulté existe pour étudier le déclin et pour déterminer la surintensité initiale. Il faut en effet tenir compte de la constante de temps τ' du circuit de mesure. L'oscilloscope Tektronix type 502 ayant une capacité d'entrée d'environ 50 pF et la résistance de charge étant de plusieurs kilo ohms (afin d'avoir une amplitude observable suffisante), la valeur de τ' sera de l'ordre de 1 à 2 μ s, durée qui est vraisemblablement pour le moins égale ou même supérieure au temps de montée très court de l'impulsion lumineuse.

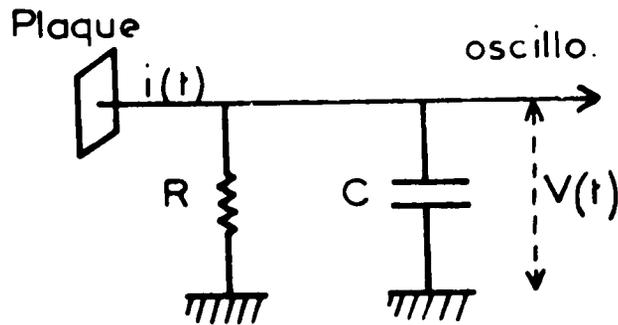


Fig. 5-8.

Supposons à priori que le déclin soit du type exponentiel :

$$L(t) \simeq \frac{dn}{dt} = \frac{n_0}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

le courant anodique du PM sera de la forme :

$$i(t) = \frac{Q}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Q correspondant à la charge anodique totale et traduisant, au rendement près du P.M. la charge piégée initiale $n_0 e$.

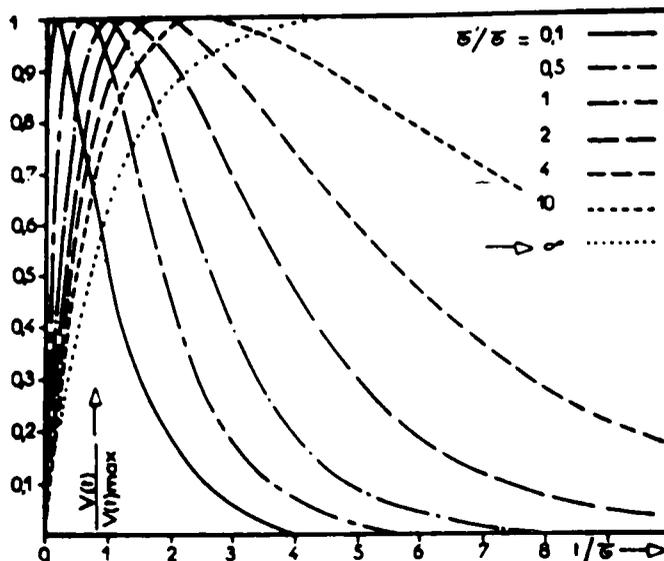
Le signal recueilli sur l'oscilloscope $v(t) = Z \cdot i(t)$ est calculé en utilisant la transformation de Laplace ce qui permet de trouver l'expression du transitoire de tension :

$$v(t) = \frac{Q}{C} \frac{\tau'}{\tau - \tau'} \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau'}\right) \right]$$

L'étude de cette fonction a été réalisée dans la notice technique de la RADIOTECHNIQUE "les photomultiplicateurs" / 5-3 /. Les résultats essentiels sont représentés sur les figures 5-9 et 5-10.

La fonction $v(t)$ passe par un maximum ; sur la figure 5-9 nous constatons que celui-ci se produit d'autant plus tôt que le rapport τ' / τ

est faible. Pour les grandes valeurs de τ' la lente décharge de la capacité masque l'allure réelle du phénomène.



Représentation de la fonction $v(t)$ montrant que l'étude de la forme du déclin doit être faite avec des valeurs de τ' / τ faibles.

Fig. 5-9.

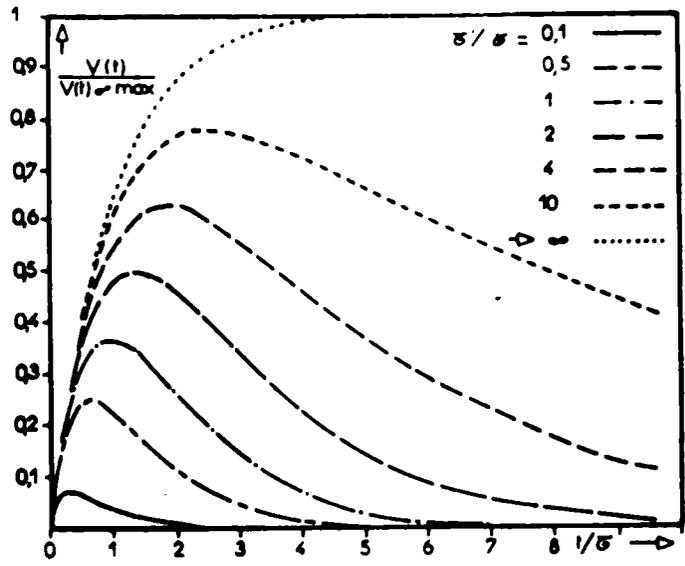
Si on fait tendre τ' / τ vers l'infini la fonction $v(t)$ atteint la valeur :

$$v(t)_{\infty \text{ max}} = \frac{Q}{C}$$

La figure 5-10 montre que $v(t)_{\text{max}}$ est d'autant plus proche de Q/C que τ' / τ est grand.

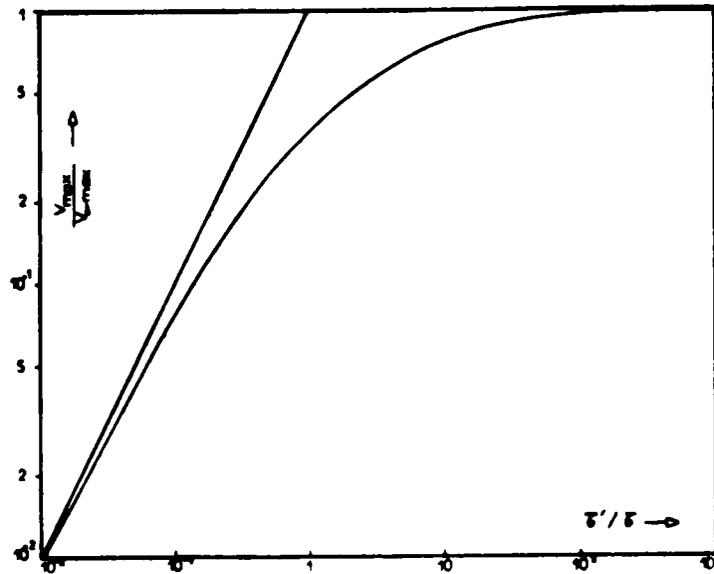
Pratiquement la valeur de τ' ne dépend que de la résistance de charge de photomultiplicateur, la capacité d'entrée de l'oscilloscope étant donnée.

- L'étude de la forme du déclin doit donc être faite avec une faible valeur de τ' / τ ce qui ne pourra être réalisé qu'en prenant des faibles résistances de charge.



Représentation de la fonction $v(t) / v(t)_{\max}$

Fig. 5-10.



Représentation du rapport v_{\max} / v_{\max} montrant que l'étude de l'intensité initiale doit être effectuée pour des valeurs élevées de τ'/τ .

Fig. 5-11.

- L'étude de l'intensité initiale devrait au contraire être faite pour des valeurs élevées de τ' / τ . Sur la figure 5-11 il apparaît que si τ' / τ était égal à 100 l'intensité I_1 serait pratiquement égale à Q/C et traduirait n_0 .

En fait il n'est pas possible de prendre de grandes valeurs de τ' vis à vis de τ : une valeur de R trop élevée modifie le potentiel de la plaque donc le gain du P.M. Si on conserve une résistance faible et que l'on augmente la capacité on intègre l'onde de luminance.

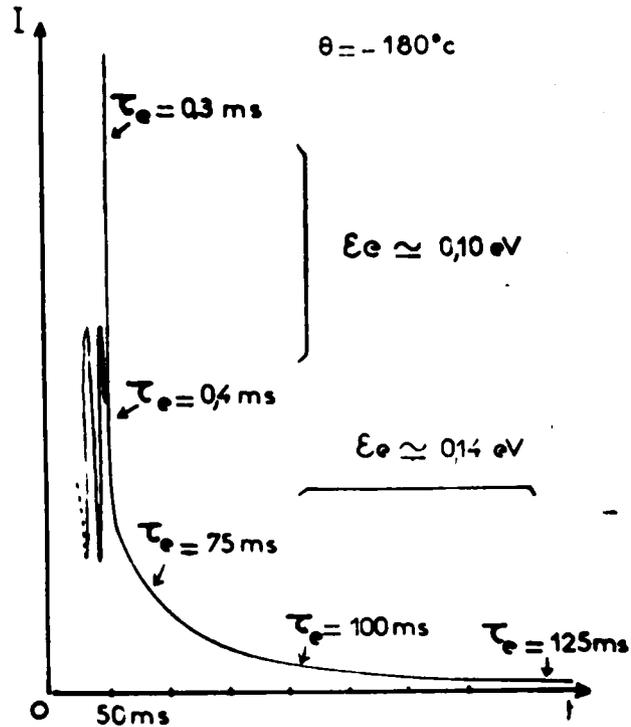
Il subsiste donc une imprécision quand à la signification de I_1 qui ne représente pas toujours la valeur de Q/C . Toutefois dans la mesure où τ reste constant l'évolution de I_1 en fonction de paramètres tels que phase et tension peut traduire l'évolution de Q donc de n_0 .

I I I - ETUDE DU DECLIN

L'étude du déclin a été effectuée pour une phase de coupure correspondant à un maximum de l'onde de tension appliquée (250 V_{eff} - 50 Hz) et pour une longueur d'onde coïncidant avec le maximum d'émission spectrale de l'échantillon (521 m μ).

Nous avons constaté que ces déclin ne correspondaient ni à une exponentielle simple, ni à une hyperbole. Sans faire une analyse précise de la forme, la mesure du temps τ_e nécessaire à une diminution de l'intensité lumineuse dans le rapport $e = 2,718$ en différentes parties du déclin nous a permis d'évaluer sommairement et localement la durée de vie des électrons radiatifs (Fig.5-12).

L'allure du déclin est particulièrement sensible à la température. Son évolution est montrée Fig.5-13 pour quelques températures de l'échantillon allant jusqu'à environ 0°C.



Analyse d'un déclin permettant de mettre en évidence différentes durée de vie.

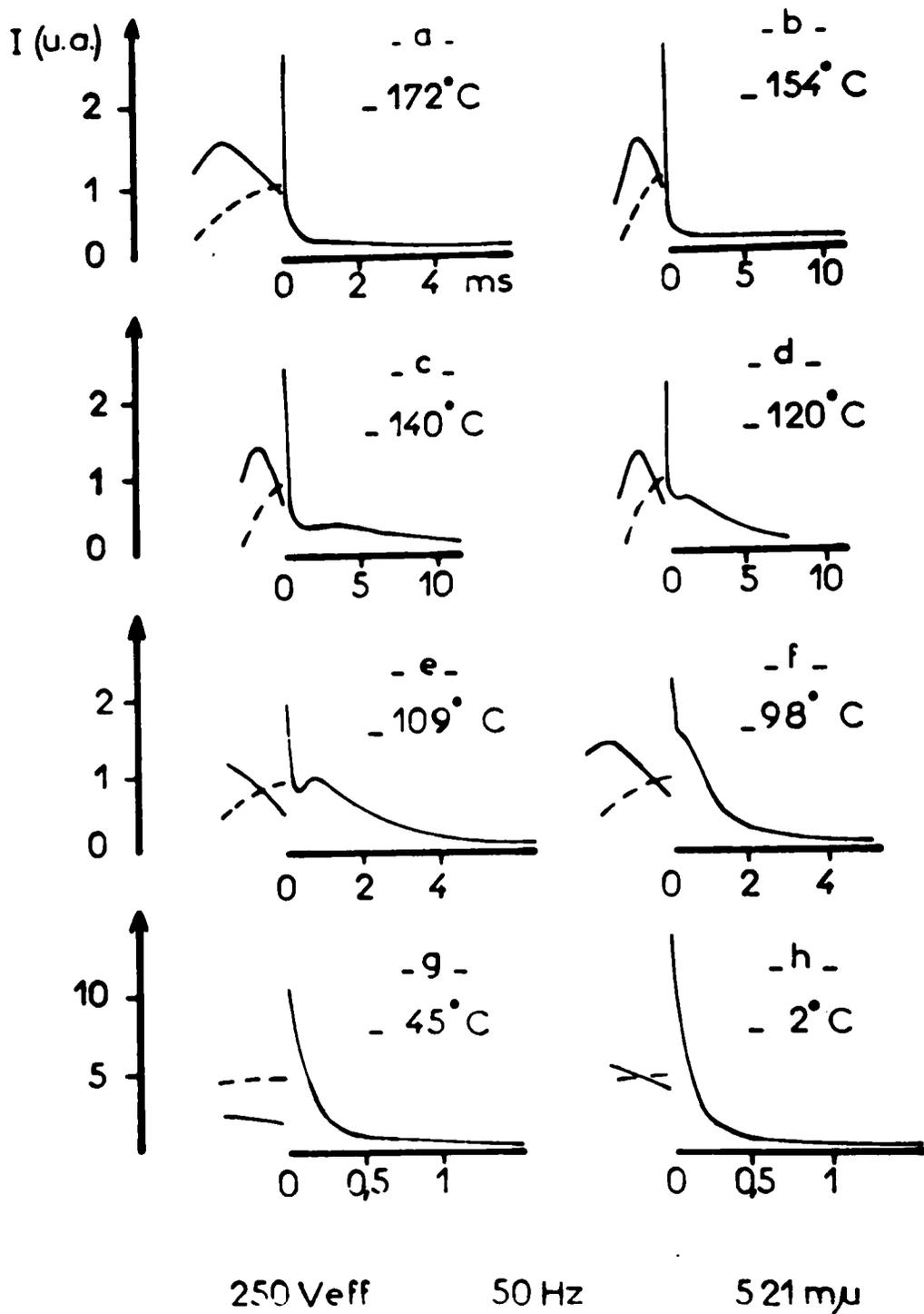
Fig. 5-12.

Nous pouvons constater que :

- A basses températures (Fig.5-13 a et b) le déclin présente un brutal changement de pente. Ainsi sur la Fig.5-13 nous voyons que τ_e est de l'ordre de 0,4 ms avant la cassure et de 100 ms après.

- Quand la température augmente depuis environ -140°C jusqu'à -90°C le déclin présente un pic secondaire se produisant de plus en plus tôt (Fig.5-13 c à f).

- Pour des températures supérieures approximativement à -90°C , le pic secondaire se produisant trop tôt pour que l'on puisse le distinguer, voire même prouver son existence dans nos conditions d'observation, le déclin se



Allure du déclin à différentes températures.

Fig. 5-13.

poursuit régulier, la durée de vie augmentant régulièrement avec le temps.

Si à la constante de temps équivalente τ_e nous associons la profondeur ξ_e à l'aide de la formule classique :

$$\frac{1}{\tau_e} = s \exp\left(-\frac{\xi_e}{k\theta}\right)$$

le déclin de la figure 5-12 fait apparaître une discontinuité dans la distribution des pièges entre 0,10 et 0,14 eV.

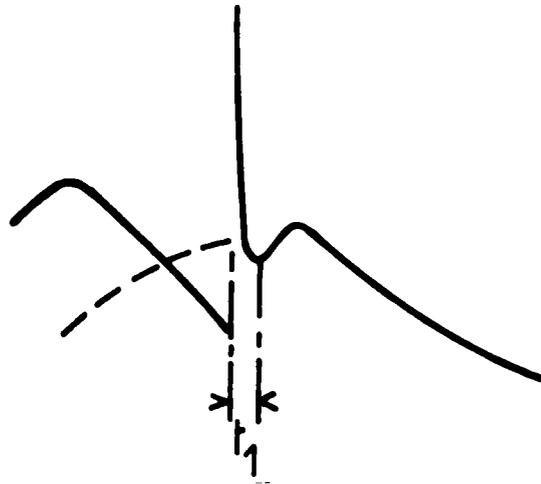
Par contre, les déclins observés à une température supérieure à -90°C ne semblent pas présenter de nouvelle discontinuité, ce qui laisserait supposer une distribution plus continue des pièges jusqu'à environ 0,40 eV, recouvrant ainsi sensiblement les valeurs trouvées par thermoluminescence classique.

Pour justifier la forme des déclins obtenus dans la gamme de température -140°C , -90°C , nous ne pouvons pas trouver d'explication logique basée sur une distribution particulière des pièges en fonction de leur profondeur.

Une telle allure de déclin ne peut en effet pas s'obtenir en effectuant une somme de déclins exponentiels.

Nous avons relevé en fonction de la température le temps t_1 , sur les déclins de ce type, au bout duquel apparaît le pic secondaire (Fig.5-14). En assimilant t_1 à une durée de vie et en lui associant une profondeur de piège ξ_1 , on constate, malgré la faible précision du relevé de t_1 que ξ_1 est pratiquement constant. (tableau ci-dessous).

Dans la zone où nous l'avons mis en évidence, le début du pic secondaire pourrait donc être dû au dépiégeage d'un certain nombre d'électrons pouvant provenir de niveaux situés à 0,17 ou 0,18 eV en-dessous de la bande de conduction.



t_1 temps présumé de la dissipation de la charge d'espace.

Fig. 5-14.

$\theta \cdot C$	-140	-135	-130	-120	-115	-109	-104
t_1 (ms)	6	3	1,5	1	0,8	0,6	0,4
\mathcal{E}_1 (eV)	0,175	0,174	0,176	0,178	0,180	0,180	0,181

Pour expliquer l'anomalie du déclin, nous avons adopté le modèle de MAEDA inversé choisi précédemment, modifié à basse température par une distribution statique de charge d'espace [5-1] /.

Indépendamment des conditions de grandeur relative de τ vis à vis de T permettant à un piège donné de fournir des électrons susceptibles de devenir ionisants (voir chapitre précédent), le régime établi impose un profil des courbes d'énergie reproductibles à chaque période T du champ. Ceci implique que tout électron qui se piège à l'instant t doit nécessairement être dépiégé

à l'instant $t + T$. Par suite tous les pièges de durée de vie supérieure à T seront statistiquement pleins et constitueront une charge d'espace négative, d'autant plus importante que la température sera plus basse et la fréquence plus élevée. Parallèlement, pour assurer la neutralité globale du cristal, les centres excités constitueront une charge d'espace positive, localisée dans la zone à haut champ.

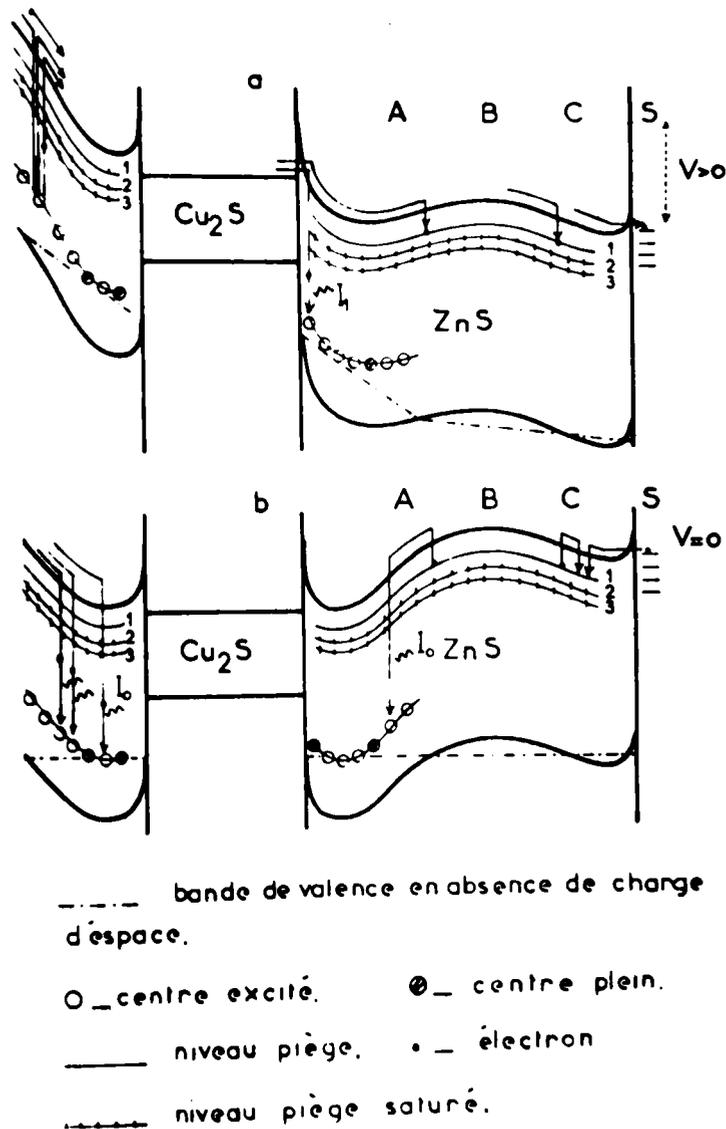


Schéma de bande montrant le rôle perturbateur de la charge d'espace.

Fig. 5-15.

Les champs électriques positifs et négatifs modifient alors, conformément à l'équation de Poisson, le profil des courbes d'énergie de part et d'autre de l'occlusion conductrice, faisant apparaître une ondulation distinguant trois zones A, B, C dans la partie anodique par exemple, représentée figure 5-15.

Lorsque nous annulons la tension appliquée (Fig.5-15 b), la déformation persistante permet le retour radiatif dans la zone A des électrons issus du niveau 1 (et situés dans la zone b) alors qu'elle l'interdit pour tous les électrons de la zone C. Dans cette zone, les niveaux 2 et 3 étant saturés, les électrons issus du niveau 1 ne peuvent que se repêcher dans le niveau 1 jusqu'au moment où, par suite du dépeuplement progressif des niveaux 2 et 3 dans la zone B, le champ de polarisation ne s'oppose plus à leur retour radiatif.

Bien que ce diagramme énergétique soit très schématique, il conviendrait d'associer les profondeurs approximatives 0,10 eV, 0,14 eV et 0,18 eV aux trois niveaux dont l'existence est mise en évidence sur ces déclins à basses températures.

IV - ETUDE DE LA SURINTENSITE INITIALE

Même aux basses températures le flash lumineux initial I_1 apparaît encore comme une impulsion très brève dont nous avons étudié l'évolution selon la phase de coupure et en fonction de la tension excitatrice. Nous ne préciserons pas le signe de la demi-alternance pendant laquelle les coupures ont eu lieu, les évolutions de I_1 en fonction de la phase étant similaires d'une demi-alternance à l'autre.

1 - INFLUENCE DE LA PHASE DE COUPURE.

Nous avons réalisé, à la température de -172°C , des photographies de déclins pour des phases de coupure de l'onde d'alimentation 50 Hz variant de 0 à 180° . Les évolutions de I_1 sont représentées sur les figures 5-16 a et b pour les tensions d'onde 4,2 kv et 5,1 kv.

- Le premier, très peu accentué, est approximativement synchrone du pic principal de l'onde de luminance,

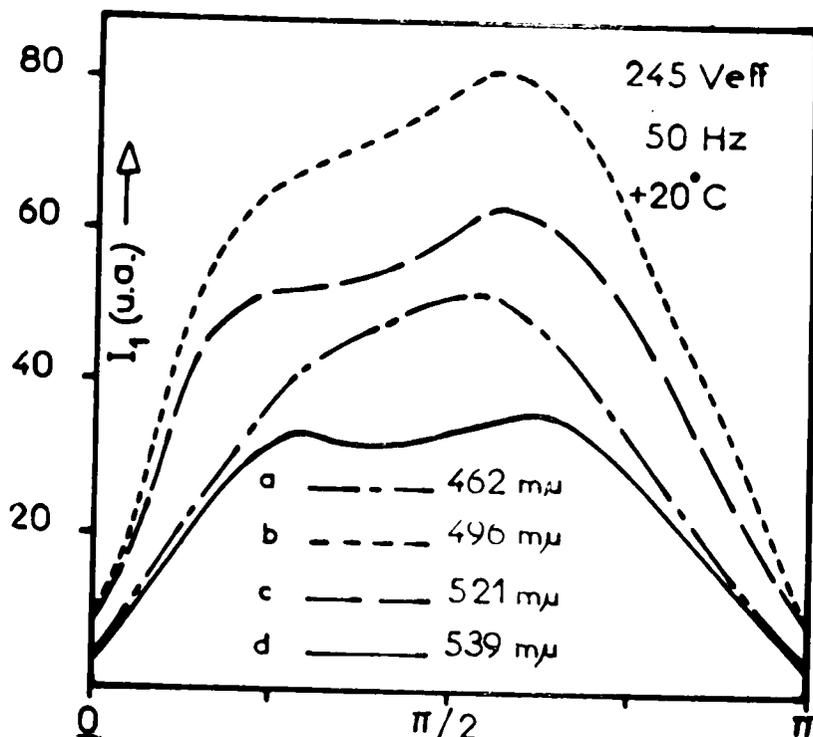
- Le deuxième a lieu approximativement entre le pic secondaire et le minimum séparant celui-ci du pic principal de l'onde de luminance. Son intensité est nettement prépondérante. Nous la noterons I_1^* .

Compte-tenu des remarques faites au paragraphe II, concernant l'étude de l'amplitude de I_1 , il est difficile de considérer la position de I_1^* (ainsi que son amplitude) comme un résultat expérimental très précis. Cependant, on peut remarquer que ce n'est pas pour la phase $\psi = \pi/2$ (correspondant à la variation la plus grande du champ appliqué) que la surintensité $(I_1 - I_0)$ est maximum.

iii - si l'on rapporte $(I_1 - I_0)$ à I_0 , la surintensité relative est bien plus importante dans le cas de l'émission bleue $\left[\frac{(I_1^* - I_0)}{I_0} \simeq 18 \right]$ que dans le cas de l'émission verte $\left[\frac{(I_1^* - I_0)}{I_0} \simeq 6 \right]$. Ce fait peut être expliqué par l'intervention de pièges à durée de vie plus courte pour le bleu que pour le vert ; auquel cas le rapport τ' / τ augmentant, d'après la figure 5-10 l'intensité I_1 doit être plus importante.

On peut noter sur la figure 5-17 que l'allure générale des courbes est sensiblement la même pour toutes les longueurs d'onde ; or nous venons de voir que des pièges différents étaient mis en cause ce qui devrait conduire à des profils différents, I_1 représentant grossièrement la population des pièges au moment de la coupure.

La représentation énergétique choisie (Fig.5-15) permet de justifier néanmoins nos résultats expérimentaux. Il apparaît nettement sur la figure 5-12 que la durée de vie τ des pièges responsables de I_1 est très faible vis à vis de $T/2$ (10 ms), donc pour des phases de coupure ($\psi > 0$) ces pièges ont une population quasi nulle dans la zone B cathodique ; ils ne peuvent être peuplés que dans la zone B anodique, sous l'action permanente du courant ayant traversé l'occlusion. En régime permanent, ces pièges, de par leur faible durée de vie ne sont que des sites transitoires et se vivent rapidement au profit des pièges plus profonds.

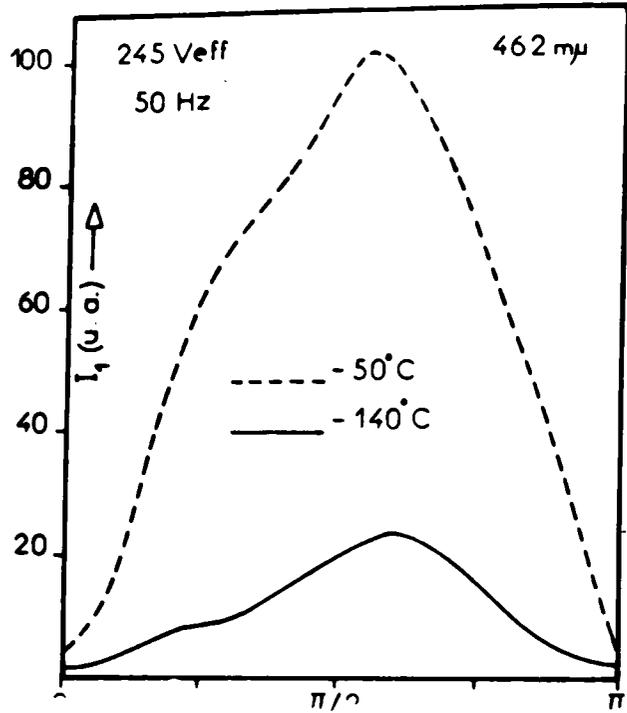


Variation de la surintensité initiale en fonction de la phase de coupure, pour différentes λ .

Fig. 5-17.

Leur population n'est pas négligeable au moment de la coupure et c'est leur vidage qui provoque la surintensité I_1 . Or comme nous venons de le voir, leur population dépend principalement du courant électronique résultant de l'ionisation ce qui explique la similitude d'allure des courbes de la Fig. 5-17.

La même étude effectuée pour différentes températures donne des évolutions identiques quant à la déformation des courbes I_1 (ψ). (Fig. 5-18 et 5-19).



Variation de la surintensité initiale en fonction de la phase de coupure pour deux températures.

Fig. 5-18:

150 Veff _ 50 Hz _ 34° K

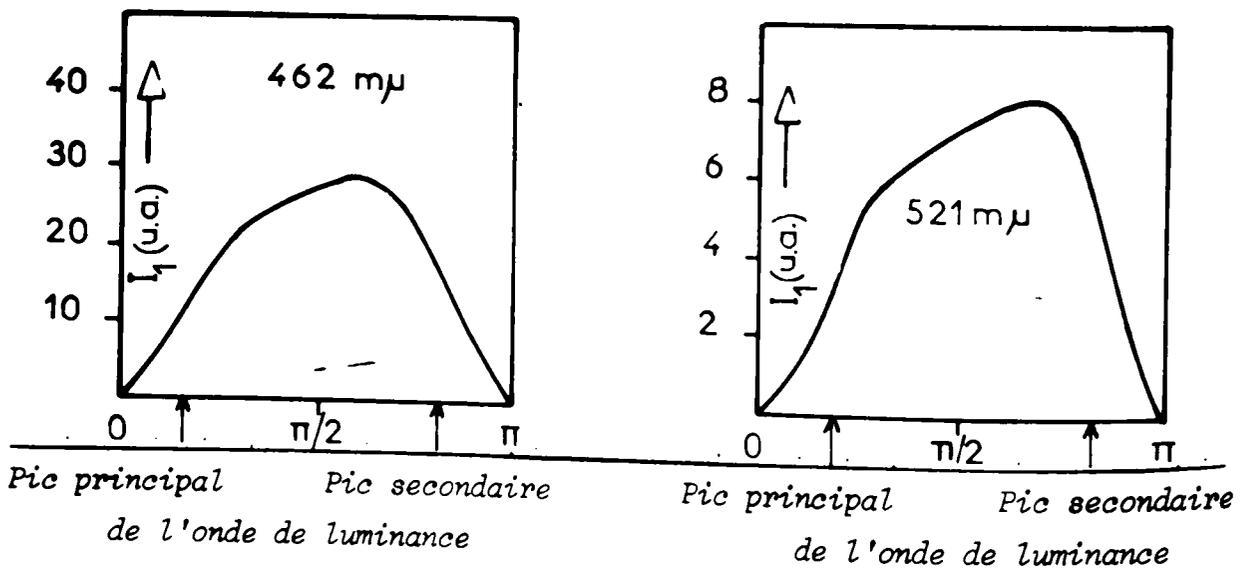
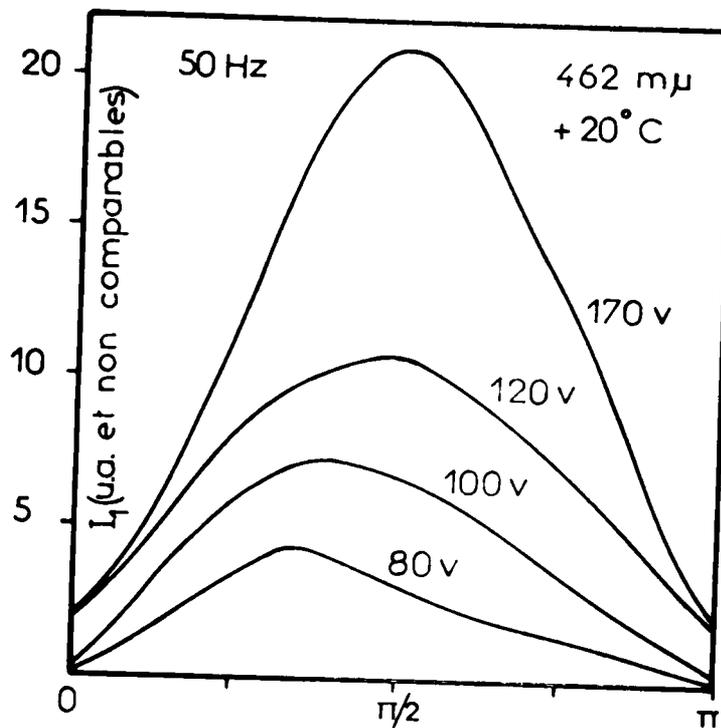


Fig. 5-19.

2 - INFLUENCE DE LA TENSION.

L'influence de la tension sur l'évolution de I_1 selon la phase se traduit par un déplacement de I_1^* vers les phases plus importantes, à tension croissante (Fig.5-20)

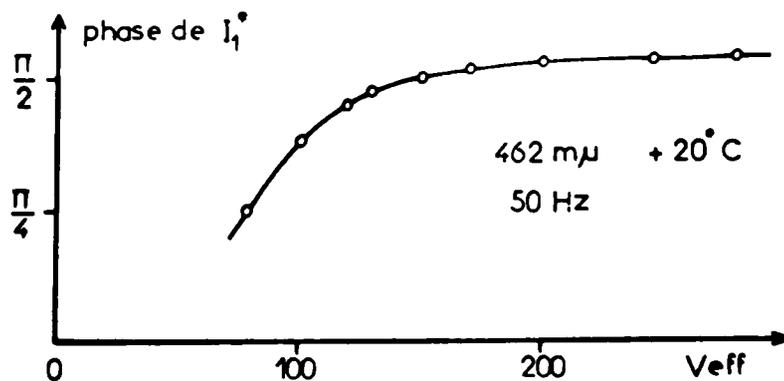
Cette translation de I_1^* n'est nettement sensible qu'aux basses tensions (Fig.5-21), l'allure de I_1 (ψ) ne variant que très peu aux tensions plus élevées.



Variation de la surintensité initiale en fonction de la phase de coupure, pour différentes tensions.

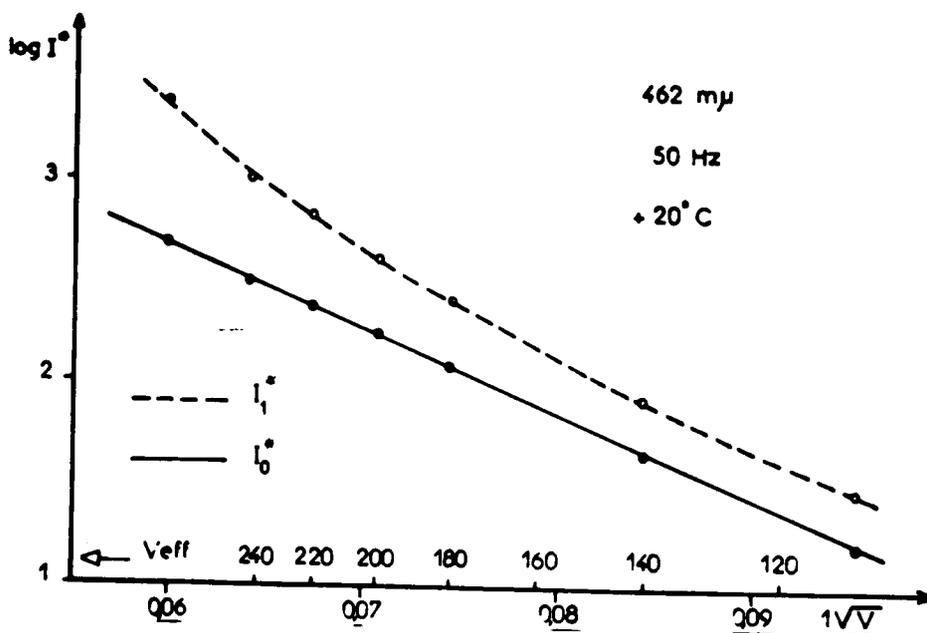
Fig. 5-20.

La remarque immédiate à faire est que le pic I_1^* ne suit pas la loi en \sqrt{V} , contrairement au pic principal I_0 de l'onde de luminance (Fig.5-22).



Influence de la tension sur la position du maximum I_1^* de la surintensité initiale.

Fig. 5-21.



Le maximum de la surintensité initiale I_1^* ne suit pas la loi en \sqrt{V} .

Fig. 5-22.

La lumière mesurée n'est qu'un intermédiaire permettant d'arriver à une mesure de courant ; cette dernière variable très difficilement mesurable dans le cas de monocristaux est quasiment impossible dans des couches à structure polycristalline.

Le pic lumineux I_1 traduit la tension interne à l'instant de la coupure. Pour la phase correspondant à I_1^* , lorsque l'on coupe brusquement la tension on peut supposer que le champ interne est égal au champ préalablement appliqué. Il s'ensuit que l'impulsion lumineuse I_1^* traduisant le champ interne est une grandeur directement proportionnelle à la tension appliquée. En effet, à cet instant la tension de polarisation peut être considérée comme maximum et égale à la tension appliquée aux bornes du grain puisqu'alors vraisemblablement cette phase correspond (d'après l'onde de luminance) à un champ résultant nul aux bornes de chaque grain.

Donc par la mesure de ce pic de lumière on a directement une mesure du courant en fonction du champ local.

A la température ambiante, dans une gamme de tension relativement étroite (une centaine de volts) nous avons obtenu (Fig.5-23) une relation de la forme :

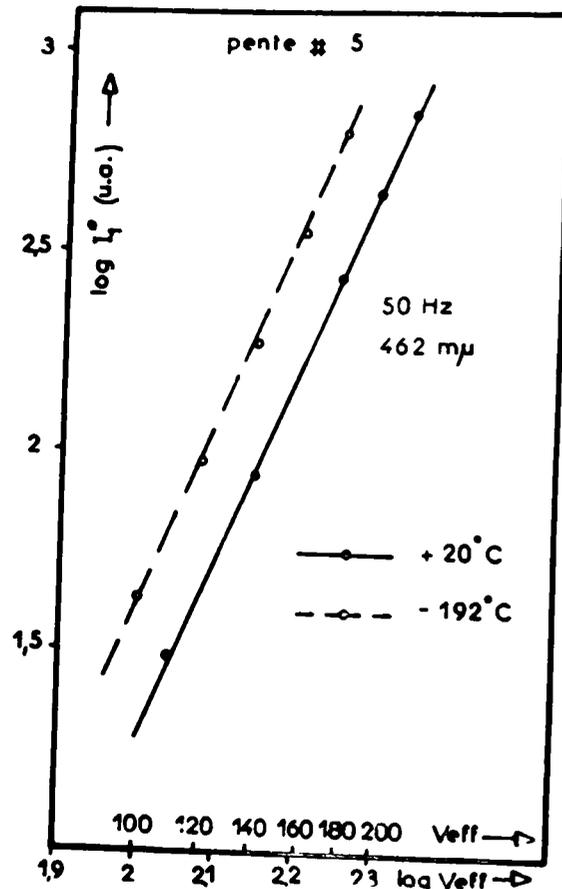
$$I_1^* \sim V_{\text{eff}}^5$$

Le même type de loi a été trouvé à la température de l'azote liquide, avec un exposant très légèrement plus faible (4,4 au lieu de 5).

3 - INTERPRETATION.

La luminance I_0 en régime sinusoïdal est causée par les électrons provenant de la partie cathodique du cristal. Lorsque l'on interrompt ce régime, les électrons de la partie anodique participent à l'émission lumineuse alors

qu'ils ne l'auraient fait qu'à l'alternance suivante. De plus, la chute du haut champ cathodique ne permet plus l'ionisation par chocs mais seulement un retour radiatif et c'est à ces deux causes que nous attribuons la surintensité initiale du déclin. / 5-7 /.

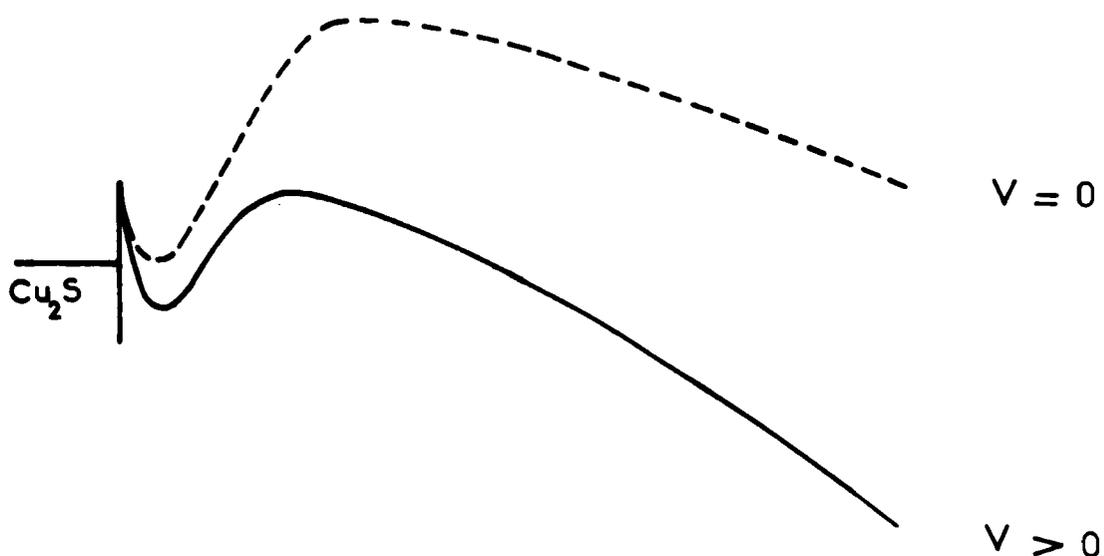


Variation de $\log I_1^*$ en fonction de $\log V_{eff}$

Fig. 5-23.

Le problème se résume à l'étude du mouvement de porteurs. Considérons la moitié d'un grain (Fig.5-24) ; on peut supposer qu'au moment où l'on coupe, la charge d'espace constitue une cathode virtuelle, le reste du demi-grain pouvant définir un condensateur C. Les caractéristiques géométriques de ce condensateur sont difficiles à définir mais il est de peu d'importance de

savoir si sa longueur L_c inclut ou non l'occlusion de Cu_2S . En effet, dans l'affirmative, les centres luminogènes situés de part et d'autre du Cu_2S interviendraient pour l'émission de I_1 , le temps de transit des électrons dans cette occlusion conductrice pouvant être considéré comme négligeable. La conséquence se traduirait uniquement par un pic I_1 plus important, les variations de I_1^* en fonction de la tension n'étant pas modifiées.



Déformation rémanente due à la charge d'espace du profil énergétique.

Fig. 5-24.

Le mouvement des porteurs ne peut être mis en évidence que par l'intermédiaire des centres luminogènes excités. Lors de leur voyage cathode - virtuelle - centres excités les électrons passent dans le ZnS. Trois hypothèses peuvent être émises quant à la structure de l'isolant ZnS :

a) isolant sans pièges.

Soient Q la charge instantanée du condensateur (notons que Q est une charge essentiellement dynamique) et V la tension instantanée aux bornes du demi-grain au moment de la coupure. Si k_s est la constante diélectrique du sulfure, nous aurons, par unité de surface :

$$Q = \frac{k_s}{L_c} V$$

Or, le courant instantané $I = Q / T_r$ dépend du temps de transit T_r :

$$T_r = \frac{L_c}{\text{vitesse}} = \frac{L_c^2}{\mu V}$$

μ désignant la mobilité réelle des électrons, puisque nous sommes dans le cas d'une structure supposée sans pièges. Notons que μ est une mobilité correspondant à un cas idéal (sans interaction avec le réseau). Donc :

$$I_1^* \sim I = \frac{k_s \mu V^2}{L^3}$$

Ce raisonnement permet d'aboutir à une pente 2 dans le plan $\text{Log } I_1^* - \text{log } V$, valeur bien inférieure à celle obtenue expérimentalement. Nous devons donc envisager le cas suivant plus proche de la réalité.

b) isolant avec des pièges peu profonds.

Ces pièges immobilisent des porteurs. Le courant est diminué dans le rapport / 5-5 / :

$$\eta = \frac{n}{n_t}$$

le nombre d'électrons libres n étant bien inférieur au nombre n_t d'électrons piégés ; il s'ensuit que le terme correctif η doit être très important.

Si I_1^* traduisait vraiment tous les électrons qui peuvent sortir de la cathode virtuelle et dans l'hypothèse où il existe suffisamment de centres excités pour les accueillir on devrait avoir un pic lumineux très important. En fait, il est vraisemblable que beaucoup de ces électrons restent dans les pièges au cours de leur trajet cathode-virtuelle-centres excités. Leur mobilité fortement réduite donne un nouveau temps de transit long.

Dans l'hypothèse où le temps de piégeage est supérieur au temps de transit on peut s'attendre à obtenir un courant correspondant au cas d'un semi-conducteur sans pièges. Mais, comme nous l'avons signalé il ne nous est pas possible d'observer ce pic.

Les pièges peu profonds affectent considérablement la luminance mais ne modifient pas la loi de tension :

$$I_1 \sim \frac{k_s \mu \eta v^2}{L_c^3}$$

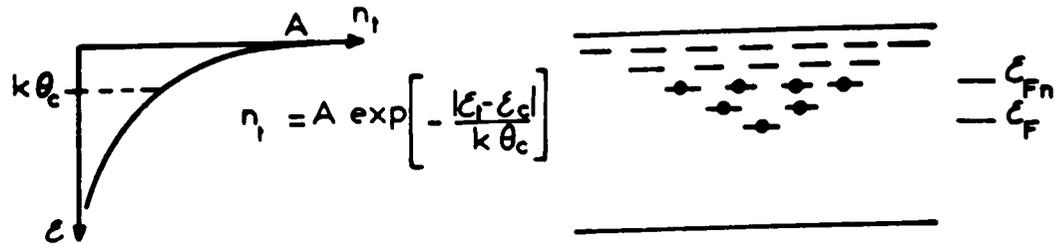
notons qu'en fait n_t doit être lié à la tension puisqu'étant sensible à la vitesse.

c) isolant avec des pièges profonds.

Nous devons nécessairement envisager ce cas pour expliquer les pentes supérieures à 2 de la figure 5-23. Il est possible d'envisager l'existence d'un quasi-continuum de pièges entre le niveau de Fermi à l'obscurité (profondeur énergétique ξ_f) et la bande de conduction (ξ_c). ROSE / 5-5 / a traité un problème analogue, le calcul ayant été effectué en supposant une distribution uniforme du type exponentiel :

$$n_t(\xi) = A \exp\left(-\frac{|\xi_t - \xi_c|}{k \theta_c}\right)$$

le paramètre θ_c étant une température caractéristique définie sur la figure 5-25.



Distribution de pièges supposée uniforme, du type exponentiel

Fig. 5-25.

On peut supposer une densité de pièges bien supérieure à celle des électrons libres. Même si la charge injectée est faible, les pièges profonds se remplissent et restent remplis. D'où modification du niveau de Fermi qui se trouve alors relevé jusqu'à la valeur \mathcal{E}_{Fn} .

Le nombre d'états \mathcal{J} compris dans l'intervalle $(\mathcal{E}_F, \mathcal{E}_{Fn})$ sera donc égal à :

$$\mathcal{J} = \int_{\mathcal{E}_F}^{\mathcal{E}_{Fn}} A \exp\left(-\frac{|\mathcal{E}_t - \mathcal{E}_c|}{k \theta_c}\right) d\mathcal{E}$$

soit :

$$\mathcal{J} = A k \theta_c \exp\left(-\frac{|\mathcal{E}_{Fn} - \mathcal{E}_c|}{k \theta_c}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{|\mathcal{E}_{Fn} - \mathcal{E}_F|}{k \theta_c}\right)\right]$$

Or $|\mathcal{E}_{Fn} - \mathcal{E}_F|$ est bien supérieure à $k \theta_c$.

Il s'ensuit que :

$$\mathcal{J} \approx A k \theta_c \exp\left(-\frac{|\mathcal{E}_{Fn} - \mathcal{E}_c|}{k \theta_c}\right) = k \theta_c n_t(\mathcal{E}_{Fn})$$

La charge nécessaire pour remplir ces états situés sur une longueur Λ sera :

$$e \Lambda A k \theta_c \exp \left(- \frac{|\epsilon_{Fn} - \epsilon_c|}{k \theta_c} \right) = VC$$

Soit :

$$\exp \left(- \frac{|\epsilon_{Fn} - \epsilon_c|}{k \theta_c} \right) = \frac{VC}{e \Lambda A k \theta_c} \quad (5-1)$$

Or, compte tenu du nouveau niveau de Fermi, la densité de porteurs libres, si ν_c est la densité d'états dans la bande de conduction, sera :

$$\nu = \nu_c \exp \left(- \frac{|\epsilon_{Fn} - \epsilon_c|}{k \theta} \right) \quad (5-2)$$

En combinant les relations (5-1) et (5-2) et compte-tenu du fait que :

$$I = \nu e \mu \frac{V}{\Lambda}$$

l'expression suivante a été obtenue pour le courant I :

$$I = N_c e \mu \left(\frac{\epsilon}{e A k \theta_c} \right)^{\theta_c/\theta} \Lambda^{- (2\theta_c + \theta)/\theta} V^{(\theta_c + \theta)/\theta} \quad (5-3)$$

Cette équation montre que le courant croît comme la puissance $(\theta_c + \theta) / \theta$ de la tension.

Le calcul de θ_c effectué à partir des pentes trouvées expérimentalement sur la figure 5-23 donne :

293° K	θ_c	1200° K
80° K	θ_c	700° K

Ce qui correspond respectivement à des valeurs de $k \theta_c$ de l'ordre de 0,10 eV et de 0,03 eV.

Le fait de trouver chaque fois une température θ_c très nettement supérieure à θ indique que le début du déclin est dû au vidage de pièges peu profonds en régime de charge d'espace due à des des pièges plus profonds mais d'énergie moindre que ceux correspondant à la suite du déclin.

V - NATURE DU MECANISME EN COURS DU DECLIN.

L'étude de la forme du déclin éventuellement permet de déterminer le type de mécanisme correspondant au processus de recombinaison.

1 - PRINCIPE.

La cinétique du premier ordre correspond à une probabilité de recombinaison constante au cours du temps.

$$\frac{dn}{n} = - \alpha dt \quad (5-4)$$

où n est le nombre d'électrons excités et α la probabilité de recombinaison radiative avec un centre. Cette loi, ne tenant pas compte du délai de sortie hors d'un piège ne trouve son application immédiate qu'en fluorescence. Dans le cas de la phosphorescence, la proportion des électrons libérés des pièges est de la forme :

$$\frac{dn}{n} = - \frac{1}{\tau} dt \quad (5-5)$$

dans la mesure où l'on peut considérer que tous les pièges ont la même profondeur énergétique.

Le coefficient de recombinaison α sera constant principalement dans le cas où le piège et le centre sont liés, de telle sorte que l'électron soit assuré d'effectuer sa recombinaison indépendamment de tout autre évènement antérieur.

La durée de vie dans la bande de conduction étant généralement négligeable devant τ , si α est constant, la cadence de recombinaison dépend alors essentiellement de la cadence de génération des électrons libres. L'équation (5-5) se substitue à l'équation (5-4) ce qui conduit à l'expression de la luminance :

$$L = L_0 \exp(-t/\tau)$$

de la même forme que :

$$L = L_0 \exp(-\alpha t).$$

Le déclin est bien exponentiel et ceci prouve, le cas échéant, que le mécanisme est monomoléculaire, mais ne traduit que la condition de sortie du piège.

La cinétique du deuxième ordre apparaît lorsque la recombinaison est fonction simultanément du nombre d'électrons et du nombre de centres excités. Là encore elle se traduit par une loi simple en fluorescence puisque tout électron excité correspond à un centre excité, n représente aussi bien le nombre d'électrons que de centres. On a :

$$dn = -\alpha n^2 dt$$

ce qui conduit à :

$$L = \frac{L_0}{(1 + \alpha n_0 t)^2}$$

n_0 étant le nombre de centres excités au moment de la coupure.

En phosphorescence, sous réserve que la section de capture a des centres et des pièges, on a $\alpha = \sigma_1 n_0 + \sigma_2$ et $\tau = 1/(\sigma_1 n_0 + \sigma_2)$ pour les pièges

de profondeur unitaire on trouve également un déclin de forme hyperbolique (1-12) mais encore conditionné par la durée de vie τ dans les pièges :

$$L = \frac{L_0}{(1 + t / \tau)^2} \quad (5-6)$$

avec :

$$L_0 = \frac{n_0}{\tau} \left(\frac{1}{a n_0 \tau} + 1 \right)$$

Ce type de mécanisme correspond évidemment au cas où l'électron doit acquérir une énergie au moins égale à celle de la bande de conduction afin de pouvoir passer du piège à l'un quelconque des centres ; cela a pour conséquence un trajet plus long que dans le cas précédent.

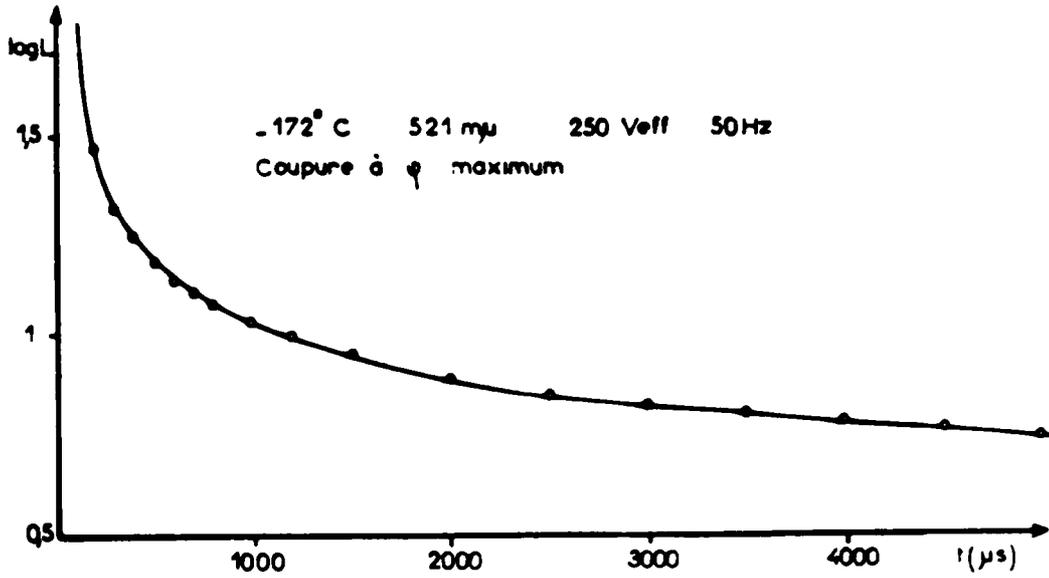
2 - RESULTATS.

En électroluminescence compte-tenu des déplacements importants des porteurs, l'association systématique d'un centre à un piège paraît improbable ainsi que le mécanisme monomoléculaire qui en résulterait.

La transposition d'un déclin dans le plan $\text{Log } L - t$ ne permet pas de mettre en évidence une forme exponentielle sauf éventuellement pour des instants assez éloignés de la coupure (Fig.5-26).

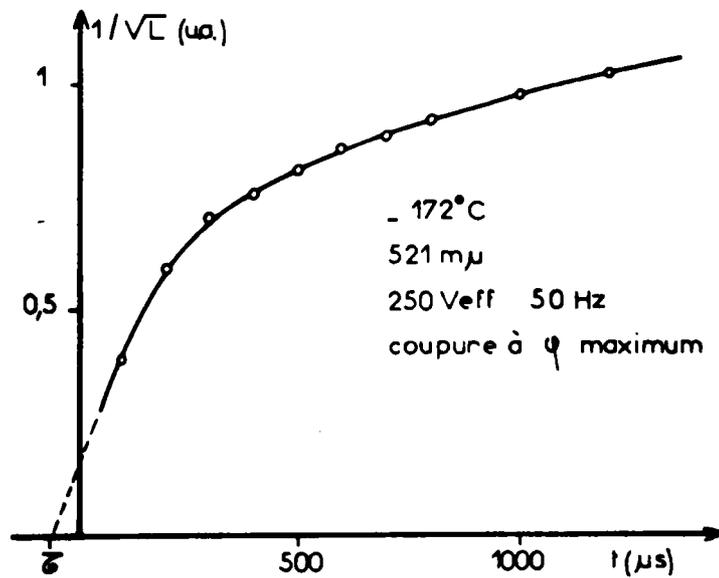
Cette méthode sommaire n'est toutefois pas décisive pour caractériser le mécanisme puisque une droite dans le plan $\text{Log } L - t$ prouverait l'existence d'un déclin à cinétique du premier ordre d'un seul groupe de piège ce qui n'est pas notre cas.

Par contre dans le plan $1 / \sqrt{L} - t$ où l'équation (5-6) serait représentée par une droite, le déclin peut-être linéarisé dans certaines parties (Fig.5-27).



Déclin représenté dans le plan $\log L$ - temps.

Fig. 5-26.



Déclin transposé dans le plan $1/\sqrt{L}$ - temps.

Fig. 5-27.

Notons que S. TANAKA / 5-6 / a trouvé un résultat analogue lors de l'étude des pics lumineux résultant de l'alimentation d'une cellule par une onde rectangulaire.

Sur nos enregistrements où nous avons constaté en général deux linéarisations possibles pendant le temps d'observation, nous avons attribué une valeur de τ à l'intersection de la première droite avec l'axe des temps, ce qui correspond à une profondeur de 0,09 eV. La seconde linéarisation semble prouver que la cinétique reste du second ordre même quand la majorité des électrons proviennent de niveaux plus profonds. Le calcul de l'expression (5-6) est très difficile à conduire dans le cas où il y a plusieurs pièges et ne nous a pas permis d'attribuer un sens physique à l'intersection de la seconde linéarisation avec l'axe du temps.

Nous avons également étudié l'évolution de ces déclin en fonction de la température, mais il ne nous a pas été possible de constater que τ variait selon la loi $\tau = s^{-1} \exp (- E / k \theta)$ pour deux raisons : d'abord parce que le pic secondaire du déclin signalé sur la figure 5-13 perturbe les mesures dans un grand domaine de températures, ensuite parce que les conditions électroniques de déclenchement ne nous ont pas permis à haute température d'utiliser une vitesse de balayage suffisante pour suivre l'évolution du déclin provoqué par les pièges peu profonds, la durée de vie étant alors trop courts.

L'étude des déclin d'électroluminescence tout en confirmant la participation des pièges peu profonds montre l'existence de la charge d'espace dans la zone à bas champ qui perturbe localement la distribution de potentiel.

CHAPITRE VI

ELECTROLUMINESCENCE EN ONDES COMPLEXES.

Nous avons alimenté la cellule par des ondes que nous avons qualifiées de "complexes", par commodité d'expression. Deux types d'ondes complexes ont été successivement utilisées :

- Une onde sinusoïdale superposée à une autre onde sinusoïdale de fréquence bien inférieure, laquelle module à son rythme le niveau continu de la précédente.

- Une onde modulée en amplitude d'une manière classique.

Nous conviendrons d'appeler HF (notée également F_1) la fréquence la plus élevée bien que, au cours de nos expériences, sa valeur ne dépasse pas quelques dizaines de Kilo hertz et soit même parfois de l'ordre du kilo hertz. L'autre fréquence est caractérisée de F_2 ($F_2 < F_1$).

Notons que S. TANAKA / 5-6 / a trouvé un résultat analogue lors de l'étude des pics lumineux résultant de l'alimentation d'une cellule par une onde rectangulaire.

Sur nos enregistrements où nous avons constaté en général deux linéarisations possibles pendant le temps d'observation, nous avons attribué une valeur de τ à l'intersection de la première droite avec l'axe des temps, ce qui correspond à une profondeur de 0,09 eV. La seconde linéarisation semble prouver que la cinétique reste du second ordre même quand la majorité des électrons proviennent de niveaux plus profonds. Le calcul de l'expression (5-6) est très difficile à conduire dans le cas où il y a plusieurs pièges et ne nous a pas permis d'attribuer un sens physique à l'intersection de la seconde linéarisation avec l'axe du temps.

Nous avons également étudié l'évolution de ces déclinés en fonction de la température, mais il ne nous a pas été possible de constater que τ variait selon la loi $\tau = s^{-1} \exp (- \epsilon / k \theta)$ pour deux raisons : d'abord parce que le pic secondaire du déclin signalé sur la figure 5-13 perturbe les mesures dans un grand domaine de températures, ensuite parce que les conditions électroniques de déclenchement ne nous ont pas permis à haute température d'utiliser une vitesse de balayage suffisante pour suivre l'évolution du déclin provoqué par les pièges peu profonds, la durée de vie étant alors trop courte.

L'étude des déclinés d'électroluminescence tout en confirmant la participation des pièges peu profonds montre l'existence de la charge d'espace dans la zone à bas champ qui perturbe localement la distribution de potentiel.

CHAPITRE VI

ELECTROLUMINESCENCE EN ONDES COMPLEXES.

Nous avons alimenté la cellule par des ondes que nous avons qualifiées de "complexes", par commodité d'expression. Deux types d'ondes complexes ont été successivement utilisées :

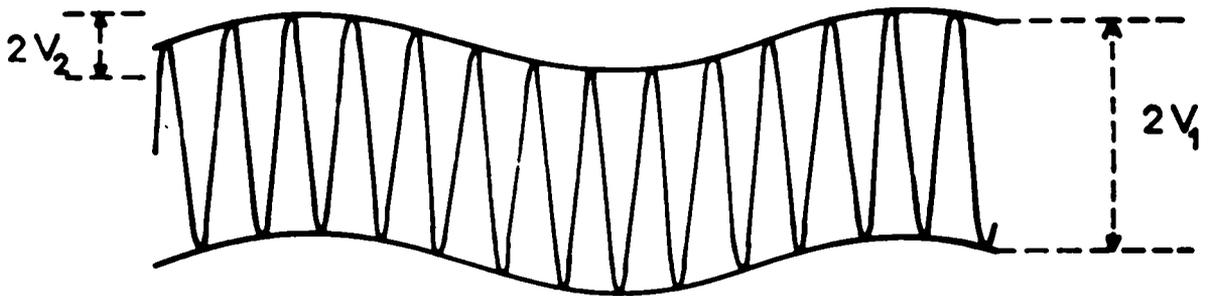
- Une onde sinusoïdale superposée à une autre onde sinusoïdale de fréquence bien inférieure, laquelle module à son rythme le niveau continu de la précédente.

- Une onde modulée en amplitude d'une manière classique.

Nous conviendrons d'appeler HF (notée également F_1) la fréquence la plus élevée bien que, au cours de nos expériences, sa valeur ne dépasse pas quelques dizaines de Kilo hertz et soit même parfois de l'ordre du kilo hertz. L'autre fréquence sera caractérisée de BF (F_2).

I - TENSION PRESENTANT UN RONFLEMENT.

L'alimentation de l'échantillon est ici composée d'une tension sinusoïdale haute fréquence (F_1 de l'ordre de quelques KHz) à laquelle on superpose une tension de fréquence bien plus faible F_2 que nous prendrons toujours égale à 50 Hz (Fig.6-1). Etant donné la différence importante des fréquences nous éludons ainsi tout problème relatif au déphasage de ces deux ondes.



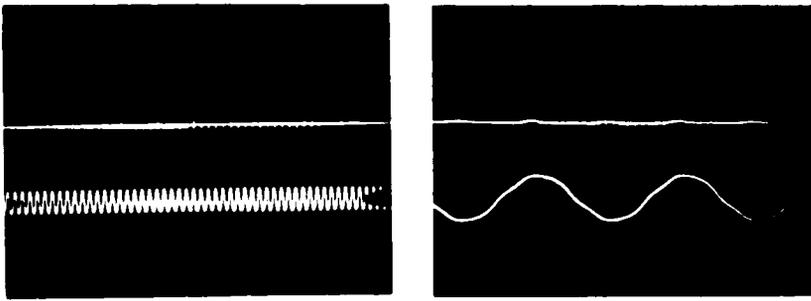
Onde d'alimentation de la cellule présentant un ronflement.

Fig. 6-1.

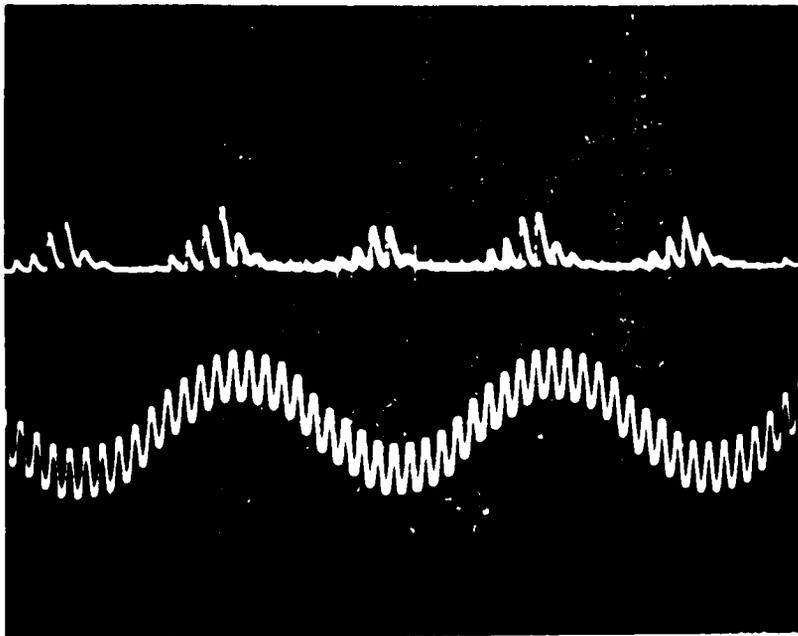
1) - RÉSULTATS EXPERIMENTAUX.

Le fait le plus important est de voir apparaître, sur l'onde de luminance une composante de même fréquence que la H.F., même lorsque la tension H.F. seule ne produit pas une électroluminescence visible de la cellule (Fig. 6-2).

Nous constatons que la luminance intégrée résultante est alors différente de la somme des luminances intégrées obtenues pour chaque alimentation en onde pure : l'effet le plus important est un renforcement de luminance, dans d'autres cas une légère extinction a été constatée (Fig.6-3). Ceci est un résultat général constaté sur tous les produits que nous avons étudiés (divers produits MASSTON-ALGR, sulfures LEICHTENFELDERKE, cellules PHILIPS et poudres de ...). / - / et /6-5/



$V_1 = 30$ volts c. à c. $V_2 = 0$ volt
 $F_1 = 1$ KHz. $F_2 = 50$ Hz. volts c. à c.



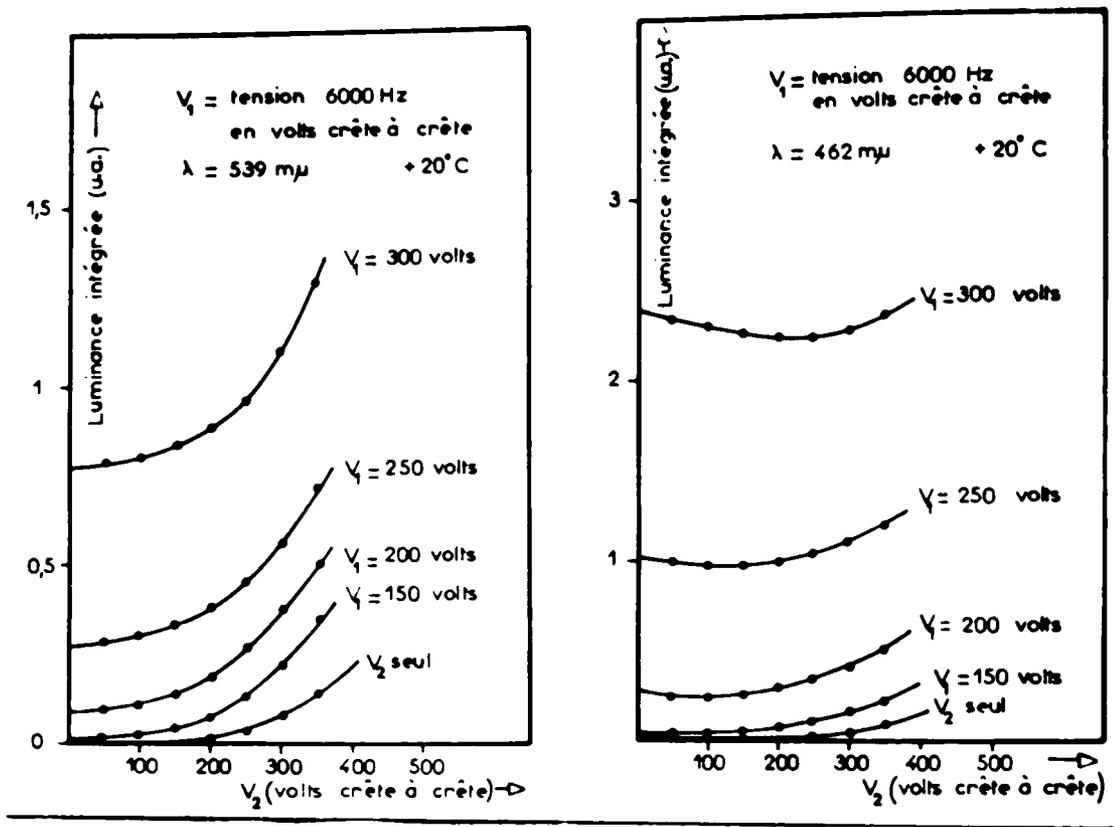
$V_1 = 30$ volts c. à c. $V_2 = 60$ volts c. à c.
 $F_1 = 1$ KHz. $F_2 = 50$ Hz.

530 μ + 20° C

a et b : Alimentation de la cellule en onde pure : onde de luminance négligeable .
c : Aspect de l'onde de luminance obtenue lors de l'alimentation de la cellule par une onde de ronflement résultant de la superposition des deux alimentations précédentes.

Fig. 6-2.

A température ambiante nous voyons sur les figures suivantes que l'extinction est plus importante pour le bleu que pour le vert.



Augmentation ou diminution de la luminance intégrée résultant de la tension V₂ lorsque l'on superpose une tension V₁.

Fig. 6-3.

- L'influence des valeurs relatives des tensions HF et BF est montrée sur la figure 6-4, sur laquelle ont été représentées les évolutions du terme que nous avons appelé coefficient de renforcement, défini par le rapport suivant :

$$\rho = \frac{L(V_1, V_2) - L(V_1)}{L(V_1)}$$

Il est évident que lorsque l'une des deux tensions est très nettement supérieure à l'autre, la luminance qui lui est due est très importante vis à vis de tout

phénomène complémentaire dû à la superposition d'une faible seconde tension, d'où la nécessité, pour observer une éventuelle diminution d'avoir deux tensions du même ordre de grandeur.

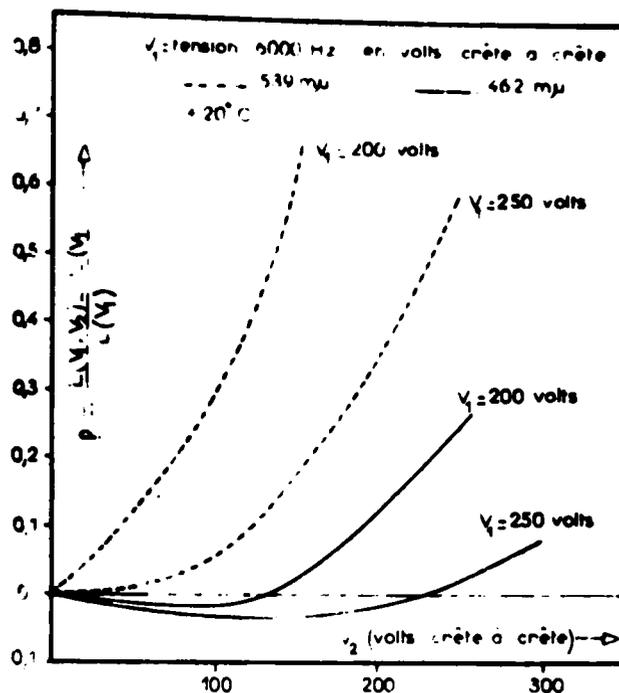
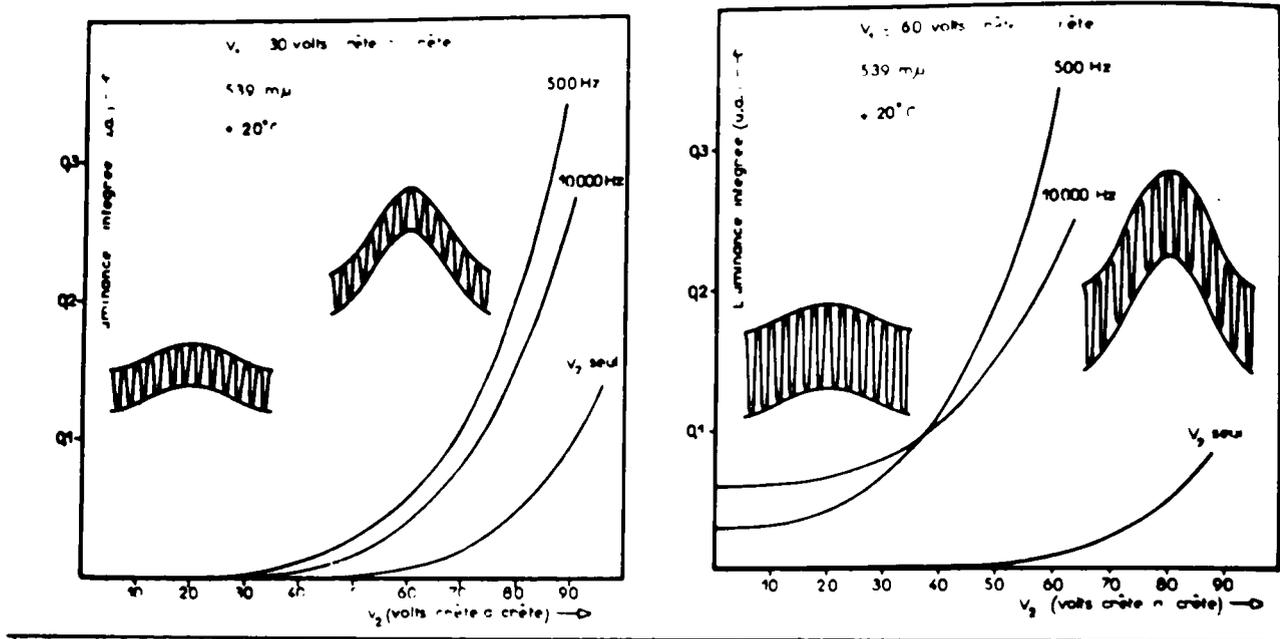


Fig. 6-4.

- L'influence de la fréquence HF est mise en évidence sur la figure 6-5. Le renforcement est d'autant plus important que la fréquence HF est faible : à la limite, pour $f_{HF} = f_{BF}$ on doit tendre vers un renforcement maximum (à condition d'avoir des ondes en phase).

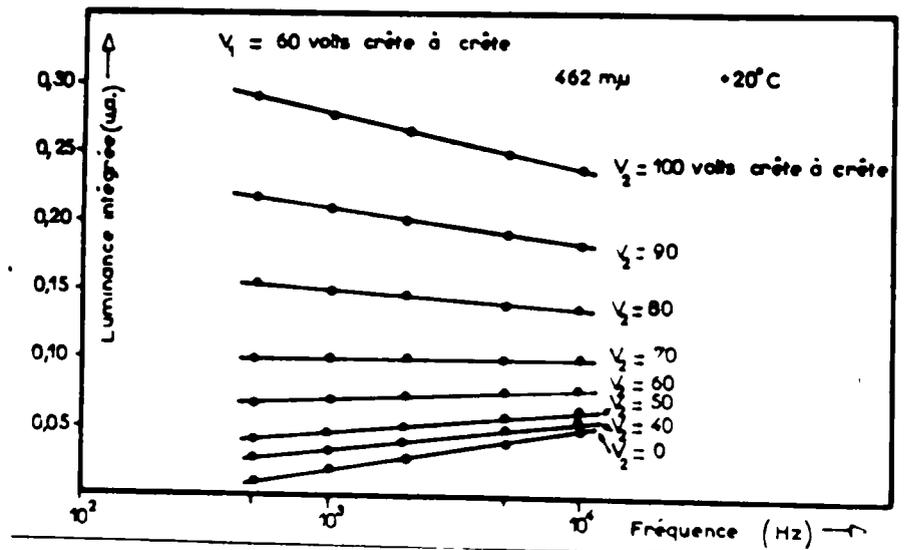
Dans le domaine fréquentiel étudié les variations de L quand on superpose la HF sont des fonctions linéaires de la fréquence (Fig.6-6). Notons que cette linéarité a été observée pour toutes les longueurs d'onde étudiées.

La représentation de la luminance par période de la HF montre une diminution d'autant plus rapide de celle-ci que l'amplitude de la BF est importante (Fig.6-7).



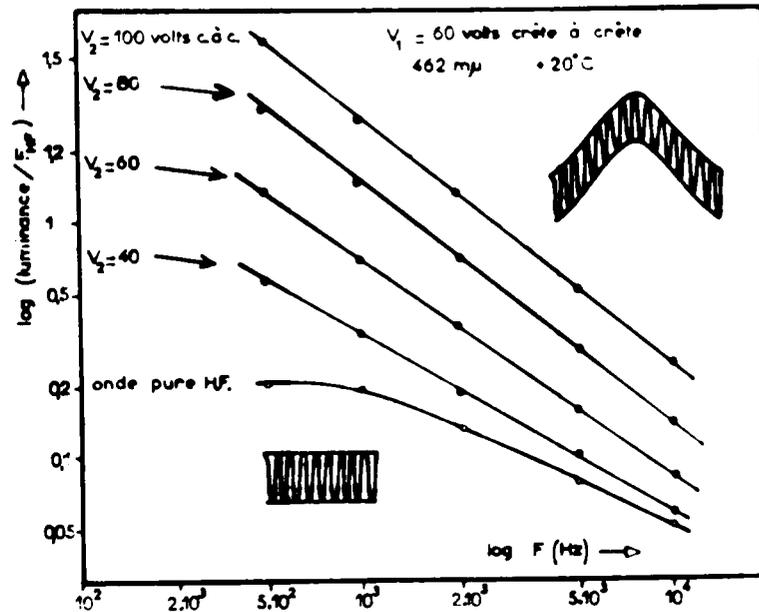
Influence d'une tension H.F. sur les courbes luminance intégrée - tension 50 Hz.

Fig. 6-5.



Luminance intégrée en fonction de la fréquence pour différentes tensions du ronflement à 50 Hz.

Fig. 6-6.



Luminance intégrée rapportée à la période, en fonction de la fréquence, pour différentes tensions du ronflement à 50 Hz.

Fig. 6-7.

- L'influence de la température est très importante (Fig.6-8), aux basses températures nous avons toujours observé un renforcement, quelle que soit la longueur d'onde choisie. L'extinction semble être l'apanage de températures plus voisines de l'ambiante.

L'augmentation de luminance peut se concevoir assez facilement bien qu'elle ne soit pas simplement la somme des luminances de la cellule alimentée successivement par les deux ondes pures HF et 50 Hz : une superposition de BF revient en effet à avoir un plus grand écart entre deux valeurs de tension maximum de signe opposé. La diminution est à priori beaucoup moins évidente.

2) - INTERPRETATION.

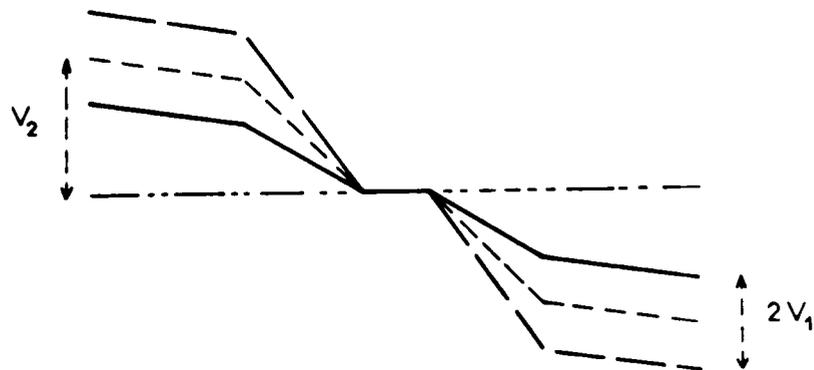
On peut étudier qualitativement les perturbations apportées au mécanisme de l'électroluminescence en assimilant l'onde sinusoïdale BF à une succession de créneaux (Fig.6-9).

Les perturbations qui sont alors imposées à la cellule doivent modifier profondément le mécanisme en jouant sur l'excitation et sur la recombinaison.

a) Cas d'une amplitude BF supérieure à l'amplitude HF.

Les schémas correspondant à ces valeurs relatives d'amplitudes sont plus simples que dans le cas inverse.

Pendant la durée de chaque polarisation, l'allure générale des courbes d'énergie suivra les pentes indiquées sur la figure 6-10 (aux distorsions près dues aux charges d'espace).



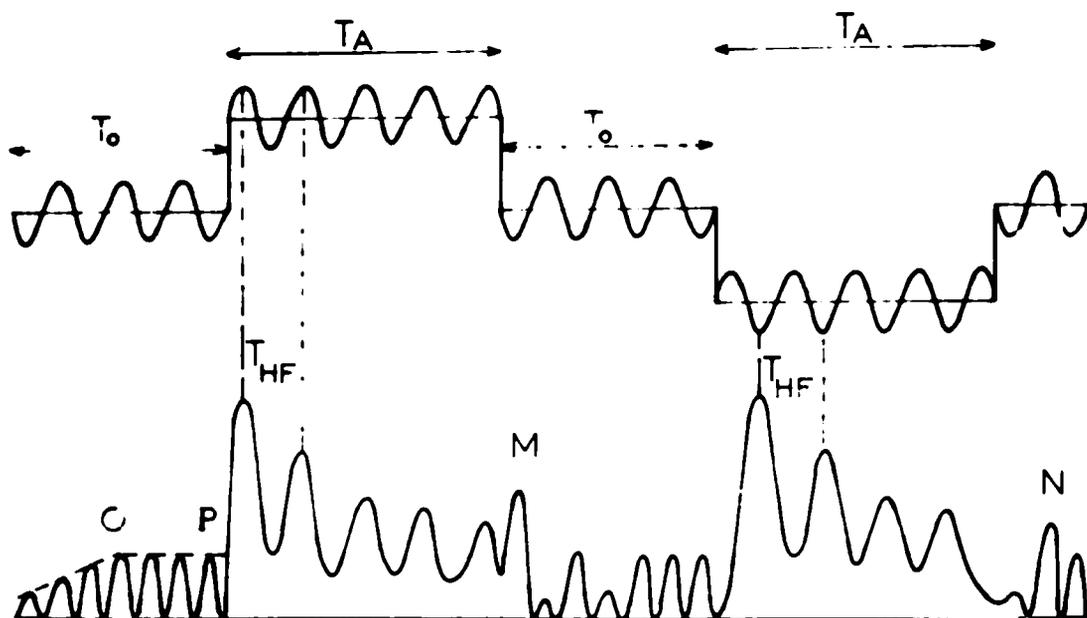
Représentation schématique des courbes d'énergie dans le cas où V_2 est supérieur à V_1 .

Fig. 6-10.

Il s'ensuivra une accumulation des électrons d'un même côté du grain à la fin de chaque période de polarisation.

Le résultat, quant à l'importance de l'accumulation de cette charge négative, ne sera évidemment pas le même selon les valeurs relatives des durées de vie des électrons dans les pièges vis à vis des périodes de la HF et de la BF. Nous aurons donc dans un phénomène dépendant fortement de la température.

- Cas où il existe des pièges à durée de vie τ très supérieure à T_{HF} .

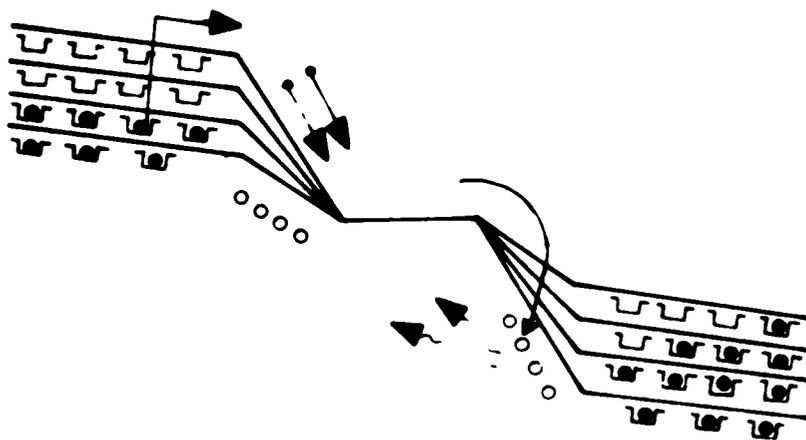


Forme de l'onde de luminance résultant de cette alimentation complexe dans le cas où il existe des pièges à durée de vie très supérieure à T_{HF} .

Fig. 6-11.

Supposons être à une température telle que l'utilisation de la haute fréquence seule ne fasse travailler par exemple que les deux premiers niveaux pièges. Supposons également que l'électroluminescence HF atteigne son état de régime en un temps inférieur à T_0 (Fig.6-11). Tous les pièges à durée de vie plus grande que $T_{HF}/2$ vont rester remplis. Lors de l'existence d'une polarisation ces niveaux vont avoir le temps de se vider peu à peu (complètement

ou en partie) pendant la durée T_A . Ainsi au cours de chaque période de la HF un flot d'électrons en provenance de niveaux profonds pourra être entraîné par le champ HF, ionisant de nouveaux centres. Une flambée d'électroluminescence pourra alors être observée par recombinaison d'une partie de ces nouveaux électrons avec les nombreux trous existants. (Fig.6-12).



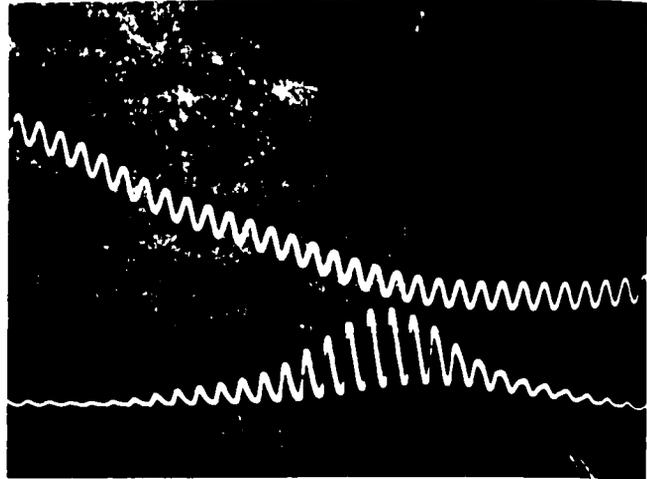
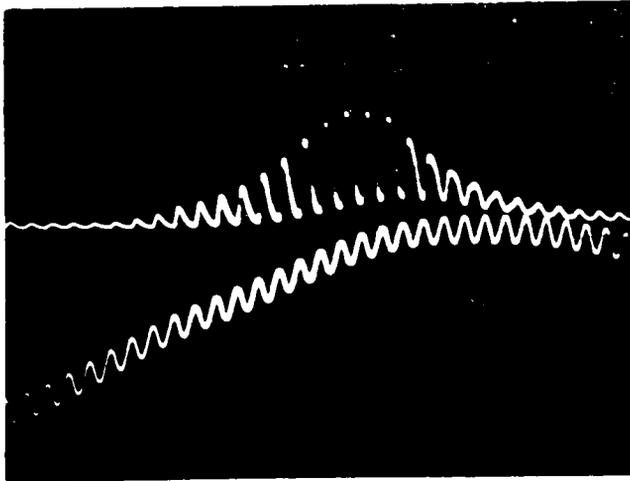
Les électrons provenant de niveaux plus profonds peuvent être radiatifs sous l'influence de la tension BF.

Fig. 6-12.

On observerait donc, à chaque créneau de polarisation un véritable déclin d'électroluminescence sous champ électrique ; mais la polarisation étant "modulée" par la HF, il en résulte une apparition de la luminance au rythme des alternances de la HF et non au rythme double comme c'est le cas en excitation sinusoïdale pure (Fig. 6-13).

Les pics M et N décrits pour notre onde théorique de la Fig. 6-11 ne se manifestent évidemment pas dans le cas d'une polarisation sinusoïdale. Il est possible de vérifier sur la figure précédente que :

- pendant les alternances positives de la BF les pics de luminance sont légèrement en retard sur les alternances positives de la HF.



$$V_1 = 10 \text{ volts a. à c.}$$

$$V_2 = 150 \text{ volts c. à c.}$$

$$F_1 = 3700 \text{ Hz.}$$

$$F_2 = 50 \text{ Hz.}$$

Onde de luminance HF de même fréquence que l'alimentation HF.

Fig. 6-13.

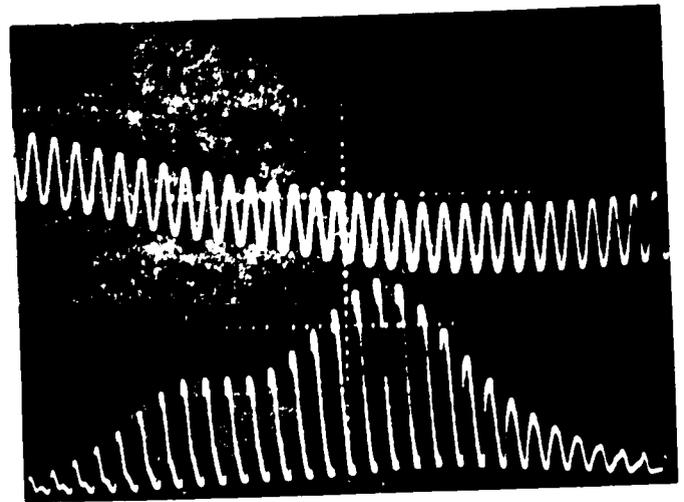
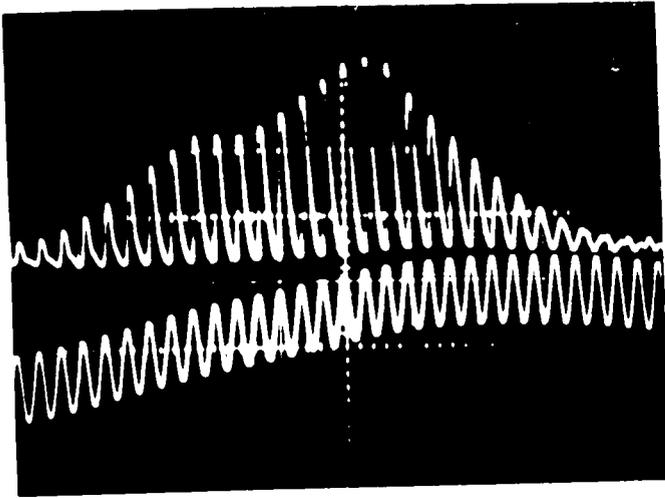
- Pendant les alternances négatives de la BF les pics de luminance sont légèrement en retard sur les alternances négatives de la HF.

- Le pic maximum de luminance est en avance de phase de plusieurs alternances sur le maximum de la tension, laissant ainsi deviner le déclin de la figure 6-11.

- L'onde de luminance ne présente pas le même nombre d'alternances HF selon le signe de la polarité (analogie avec la figure 6-11).

- Pour des tensions HF plus importantes (Fig.6-14) on met en évidence l'établissement montré par la partie OP de la figure 6-11.

Nous voyons que globalement il doit résulter de ce cas un renforcement de la luminance intégrée par superposition des deux ondes, puisque l'on tend alors à faire travailler tous les pièges aux maximum.



$$V_1 = 100 \text{ volts c. à c.}$$

$$V_2 = 150 \text{ volts c. à c.}$$

$$F_1 = 3000 \text{ Hz.}$$

$$F_2 = 50 \text{ Hz.}$$

Mise en évidence expérimentale, pour une tension BF assez élevée, de la partie DP de l'onde théorique représentée sur la figure 6-11.

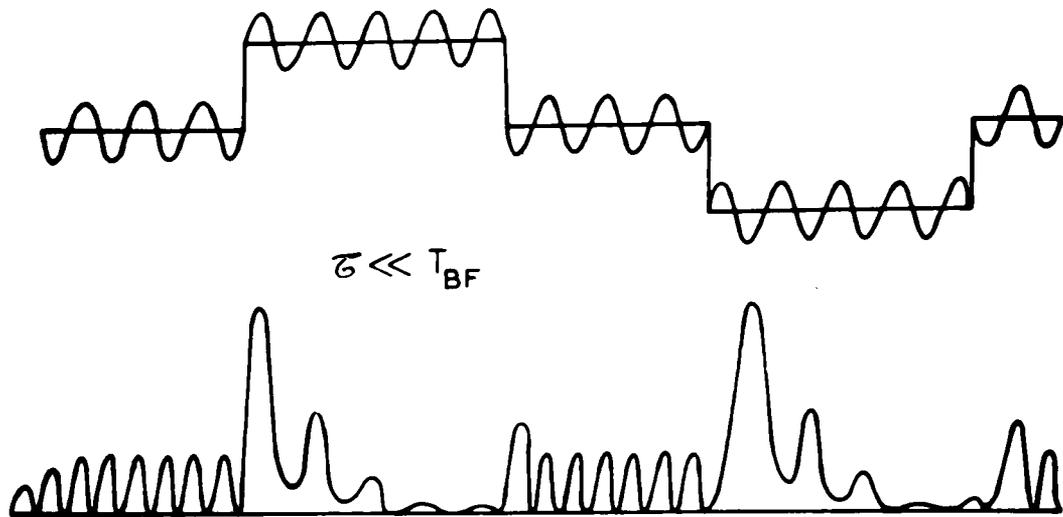
Fig. 6-14.

Lorsque l'électroluminescence HF atteint son état de régime en un temps supérieur à T_0 , la conclusion précédente reste valable. Il s'ensuit seulement une figure 6-11 plus compliquée.

- Cas où tous les pièges ont une durée de vie τ inférieure à T_{BF} .

L'onde de luminance doit présenter le même aspect général que dans le cas précédent mais avec une période de "déclin" bien plus courte, pendant chaque durée de polarisation (Fig.6-15).

La polarisation entraîne tous les électrons disponibles à une extrémité des grains, mais comme tous les électrons suivent relativement facilement le champ haute fréquence, la réserve cathodique des électrons piégés sera rapidement épuisée. Lors de la durée de chaque polarisation il va donc exister un moment pendant lequel il ne se passera rien : cette absence de



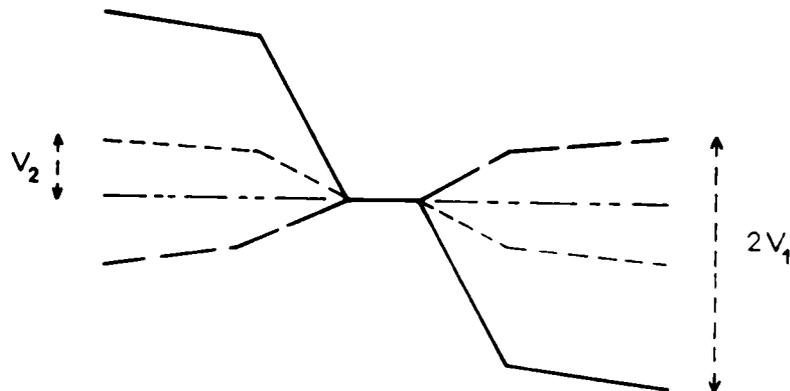
Forme de l'onde de luminance dans le cas où il existe des pièges à durée de vie inférieure à T_{BF} .

Fig. 6-15.

mouvement de charge se traduira par une onde de luminance nulle, d'où globalement une luminance intégrée inférieure à ce qu'elle aurait été en onde pure.

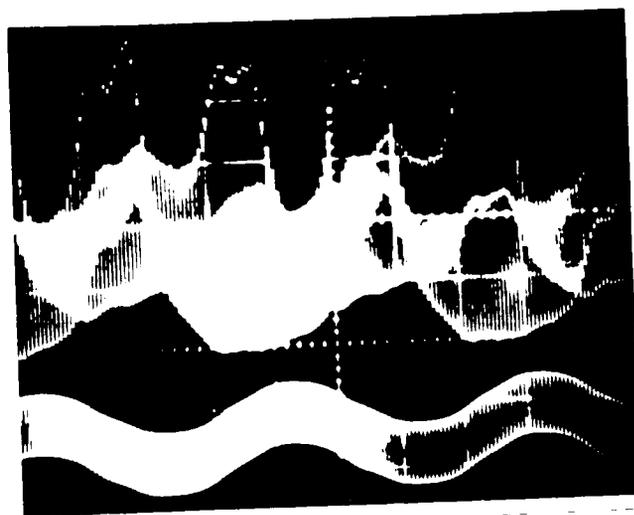
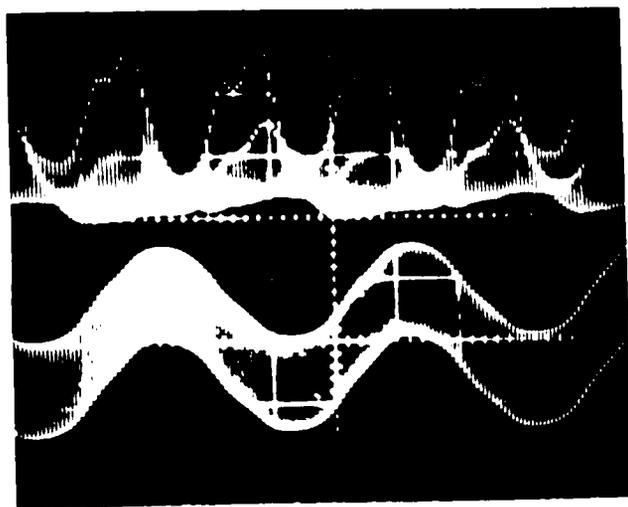
b) Cas d'une amplitude HF supérieure à l'amplitude BF.

Il est évident qu'au cours de chaque demi-alternance de la HF il y aura des retours radiatifs plus ou moins importants (Fig.6-16).



Représentation schématique des courbes d'énergie dans le cas où V_2 est inférieur à V_1 .

Fig. 6-16.



$V_1 = 150 \text{ volts c. à c.}$

$V_1 = 200 \text{ volts c. à c.}$

$V_2 = 150 \text{ volts c. à c.}$ $F_2 = 50 \text{ Hz}$ $F_1 = 3000 \text{ Hz}$ $\lambda = 539 \text{ m}\mu$ $+ 20^\circ\text{C.}$

Forme d'onde complexe lorsque V_1 est important vis à vis de V_2 .

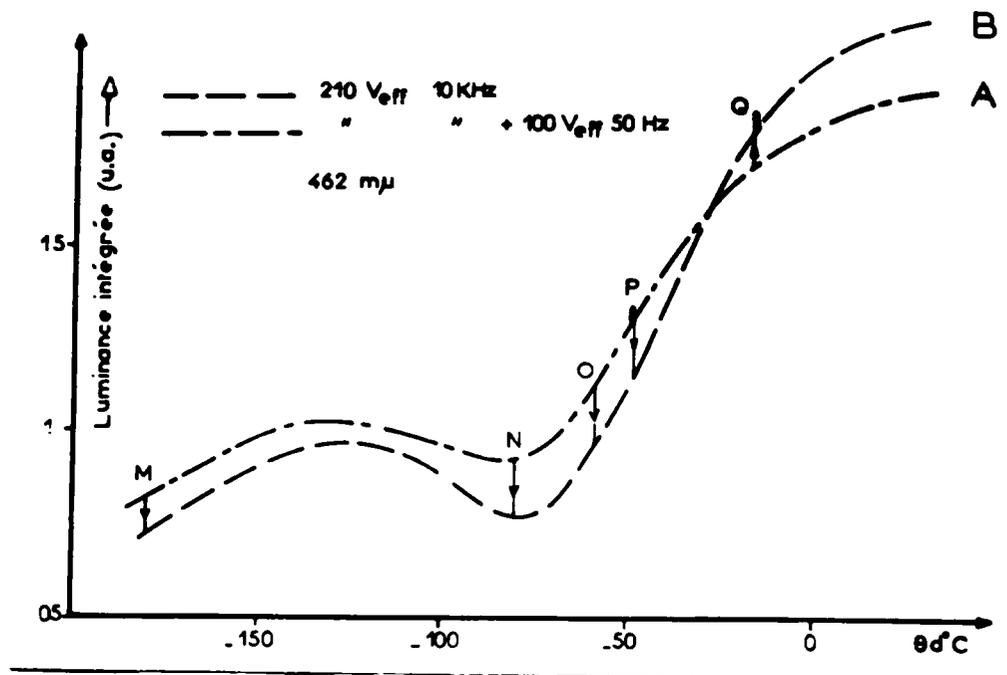
Fig. 6-17.

Il s'ensuivra des formes d'onde bien plus complexes que dans le cas précédent (Fig.6-17). Toutefois la même discussion doit rester valable et là encore il y a possibilité par le jeu des valeurs relatives de τ vis à vis des périodes de justifier d'une façon identique le renforcement et la diminution de la luminance intégrée.

3) - JUSTIFICATION.

L'attribution d'un rôle important aux pièges peut être, là encore, justifiée de différentes manières.

- Une coupure brutale de la tension BF produit des variations de la luminance intégrée différentes selon la température de l'échantillon (Fig.6-18). Il y a en effet éventuellement une charge d'électrons à écouler.



Courbe A : Variation de la luminance intégrée en fonction de la température lorsque la cellule est alimentée en onde complexe.

Courbe B : Cas d'une alimentation en onde pure 10 KHz.

Lorsque, au cours du réchauffement, on coupe brusquement la tension 50 Hz superposée on observe éventuellement un flash lumineux (P et Q).

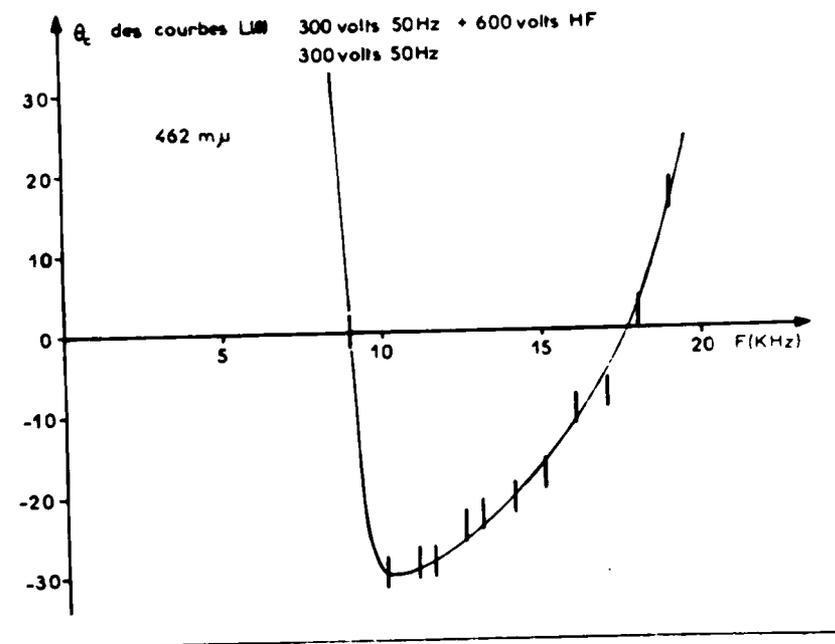
Fig. 6-18.

Si la coupure a lieu à basse température cette accumulation d'électrons sera faible, voire même négligeable si la majorité des pièges qui ne travaillent pas avec la HF ont une durée de vie bien supérieure à la demi-période BF. On reviendra alors brusquement sur la courbe "luminance intégrée en onde pure" (retours M, N et O de la figure 6-18).

À température plus élevée, la quantité d'électrons accumulée aux extrémités des grains est nettement plus importante. La brusque coupure de la tension BF, permettant de libérer ces électrons, aura pour conséquence un retour soudain et important dans les centres excités. Une flambée de

luminance sera observée, dépassant même éventuellement, pendant un très bref instant, la luminance en onde pure (pics P et Q de la figure précédente).

- Nous constatons (Fig.6-8) que la valeur de la température de croisement θ_c des courbes de luminance intégrée onde pure et onde de ronflement est inférieure pour le bleu à celle observée pour le vert. Ce résultat correspond avec le fait que l'on obtient pour le bleu des courbes décalées vers les basses températures par rapport à celles obtenues pour le vert.



Variation de la température de croisement des courbes de la figure 6-18 en fonction de la fréquence HF.

Fig. 6-19.

Pour une onde BF donnée l'évolution de θ_c avec la fréquence (Fig. 6-19) s'explique facilement : aux fréquences F_1 assez voisines de la fréquence de ronflement le croisement, s'il existe, aura lieu à une température relativement élevée. Pour des fréquences HF nettement plus importantes θ_c augmentera avec la fréquence puisque les courbes $L(\theta)$ se traduisent généralement vers les hautes températures quand la fréquence excitatrice augmente. On conçoit donc que θ_c puisse passer par un minimum.

4) ETUDE DES FORMES D'ONDE.

Nous avons effectué une étude qualitative très rapide dans le cas d'une tension BF bien supérieure à la tension HF. Nous avons appelé h la hauteur globale de l'onde de luminance, h_1 désignant l'amplitude de la partie HF (Fig.6-20).

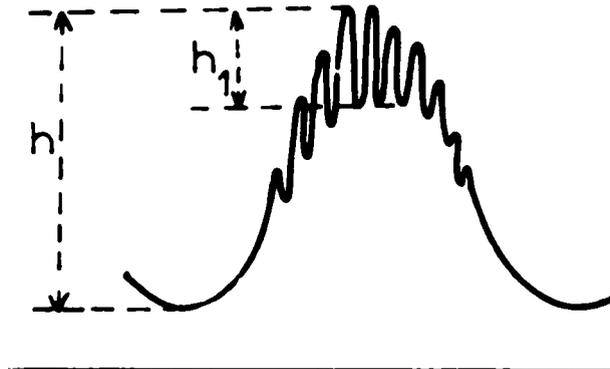


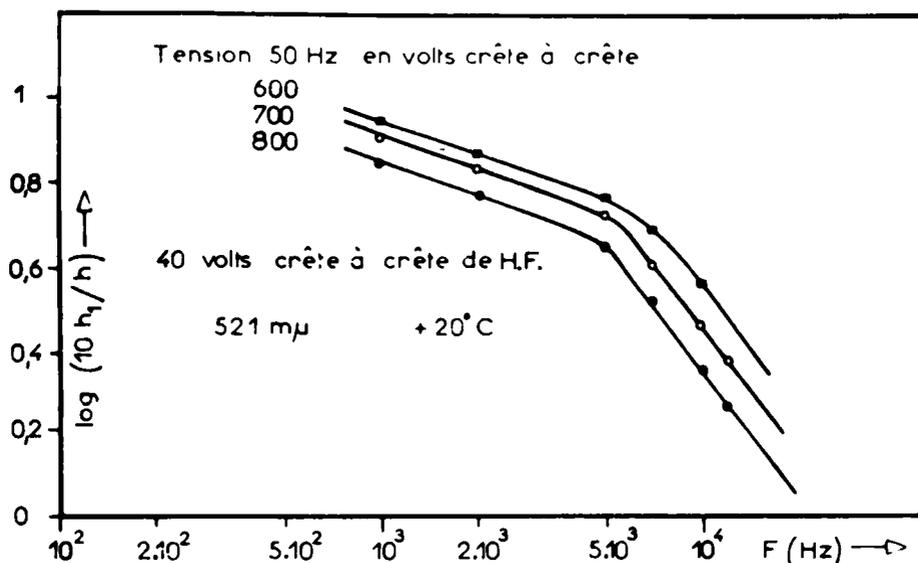
Schéma d'une forme d'onde obtenue par un ronflement dans le cas $V_1 \ll V_2$.

Fig.6-20.

La courbe mettant en évidence la diminution du rapport h_1 / h en fonction de la fréquence HF présente une cassure nette vers $5 \cdot 10^3$ Hz (Fig. 6-21). La valeur de la tension BF n'agit que sur l'ordonnée de ces courbes, mais non sur leur forme.

On peut supposer, en première approximation que h_1 / h traduit directement le rapport du nombre d'électrons susceptibles de suivre la HF au nombre d'électrons suivant la BF.

Cette dernière quantité doit augmenter avec l'amplitude de la BF. Il est donc logique d'obtenir un rapport h_1 / h qui diminue quand la tension BF augmente.



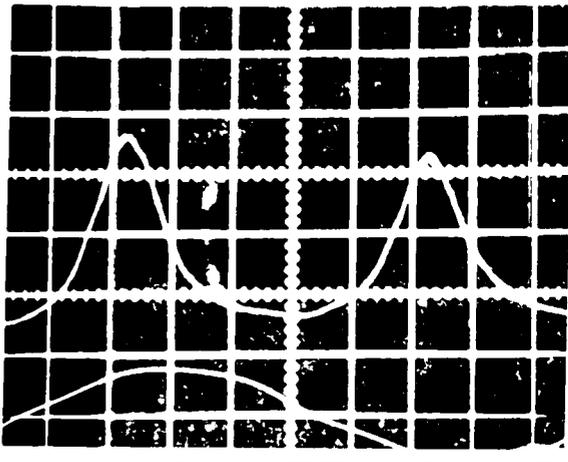
Variation du rapport h_1/h de la figure précédente en fonction de la fréquence HF pour trois tensions BF. A la cassure des courbes ayant lieu à une fréquence F_1 peut être associée une durée de vie : $\tau = 1/2 F_1$.

Fig. 6-21.

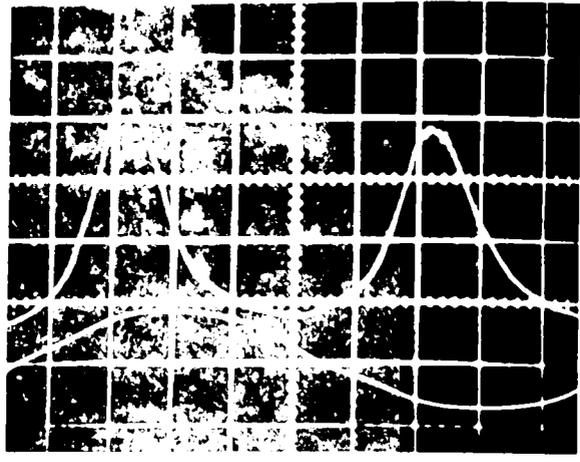
A tension BF constante chacune des courbes précédentes doit traduire, dans chaque domaine linéaire, l'intervention d'une quantité différente de niveaux pièges. A fréquence HF croissante, ce nombre étant plus faible une diminution plus rapide du rapport h_1/h doit en résulter.

Ainsi pour la fréquence de cassure des courbes de la figure précédente ($F_1 = 5.10^3$ Hz à 20° C) les électrons du niveau 0,28 eV ($\tau \sim 100 \mu s$ à cette température) cessent de suivre la HF.

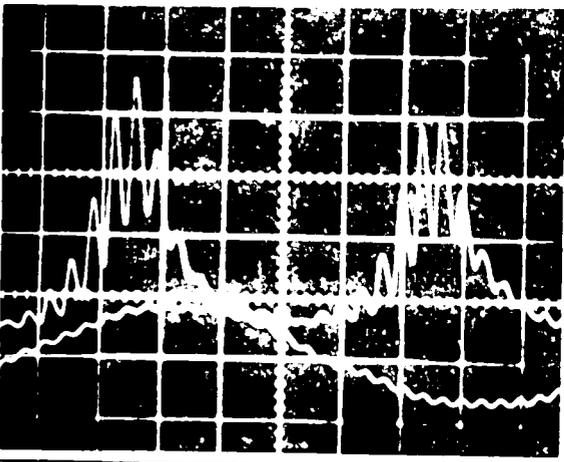
Il résulte de cette interprétation que, théoriquement, en traçant les variations du rapport h_1/h pour un grand domaine de fréquences HF, on devrait pouvoir trouver successivement pour chaque cassure obtenue tous les différents niveaux pièges. Une telle détermination ne peut être pratiquement utilisable que pour les niveaux les plus profonds : la forte diminution du rapport h_1/h rendant les mesures très difficiles à fréquence plus élevée (Fig.6-22).



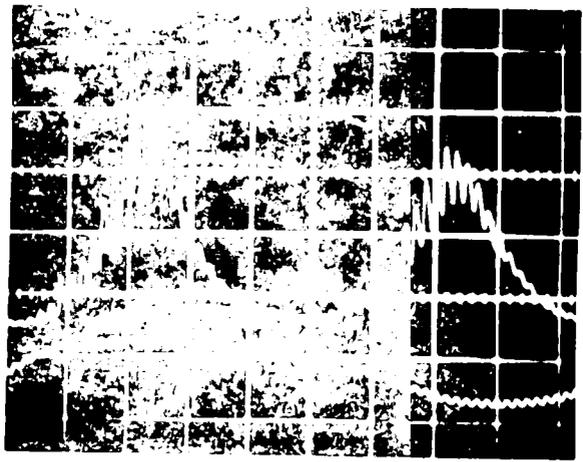
$V_1 = 10$ volts
 $V_2 = 10$ volts



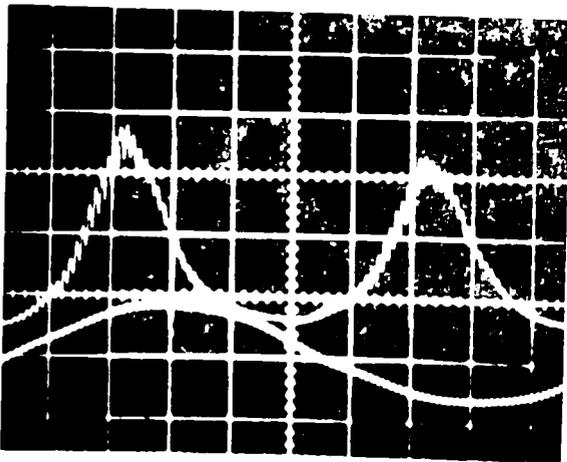
$V_1 = 10$ volts
 $V_2 = 10$ volts



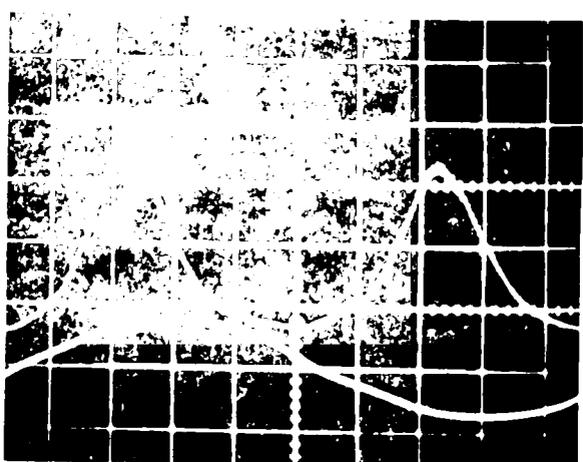
$V_1 = 10$ volts
 $V_2 = 10$ volts



$V_1 = 10$ volts
 $V_2 = 10$ volts



$V_1 = 10$ volts
 $V_2 = 10$ volts



$V_1 = 10$ volts
 $V_2 = 10$ volts

minimale de l'impédance observée pour différentes valeurs de la fréquence HF

Fig. 6-22.

III - TENSION MODULÉE EN AMPLITUDE.

En présence de modulation d'amplitude, (taux de modulation noté ρ), pour une même tension d'excitation le fond continu subit une légère augmentation par rapport à une excitation non modulée. Nous appellerons L la luminance moyenne correspondante. L'onde alternative de luminance est affectée dans sa forme et subit une modulation au rythme de la fréquence modulatrice [6-3].

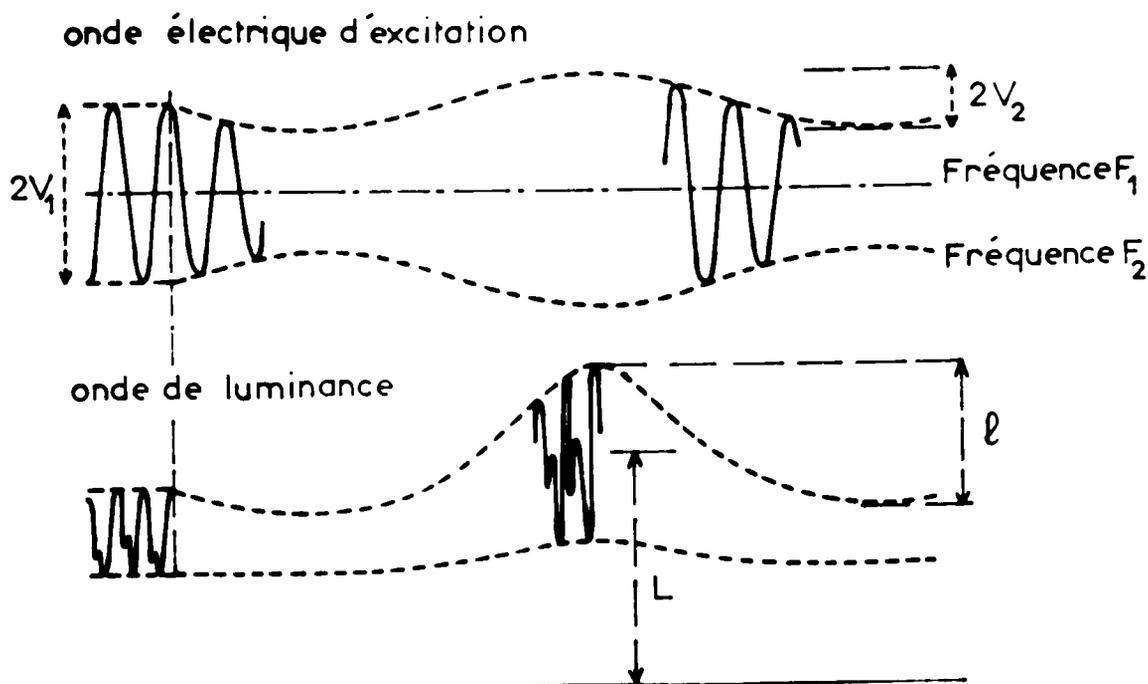
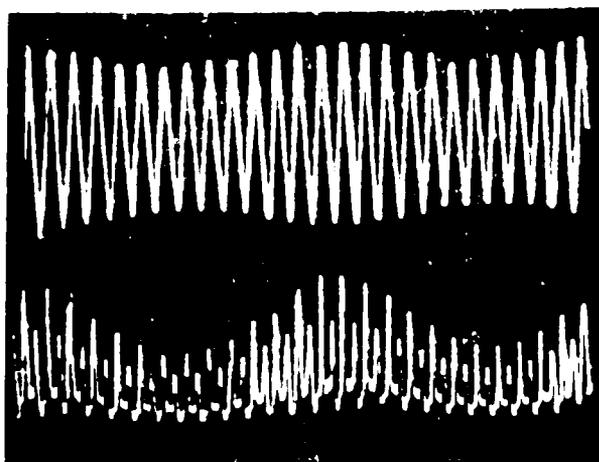


Fig.6-23.

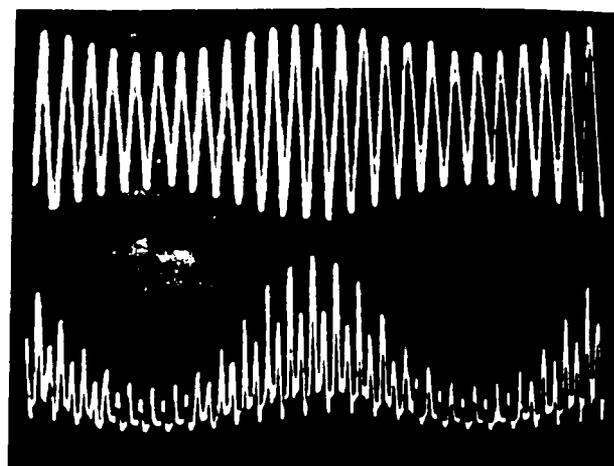
En appelant l la profondeur crête à crête de l'enveloppe des pics principaux nous définirons le taux de modulation de l'onde de luminance par le rapport ρ' :

$$\rho' = \frac{l}{L}$$

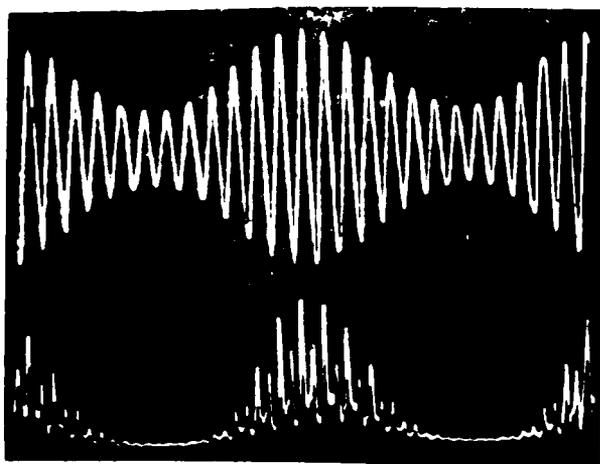
L'onde de luminance se déforme rapidement quand le taux de modulation augmente (Fig.6-24).



$\rho = 20\%$



$\rho = 20\%$



$\rho = 50\%$

462 μ
 + 20° C
 $V_1 = 140$ volts c. à c.
 $F_1 = 500$ Hz.
 $F_2 = 40$ Hz.

Ondes de luminance observées dans le cas d'une alimentation modulée.

Fig. 6-24.

Nous nous limiterons généralement à des taux de modulation assez faibles (inférieures à 20% par exemple).

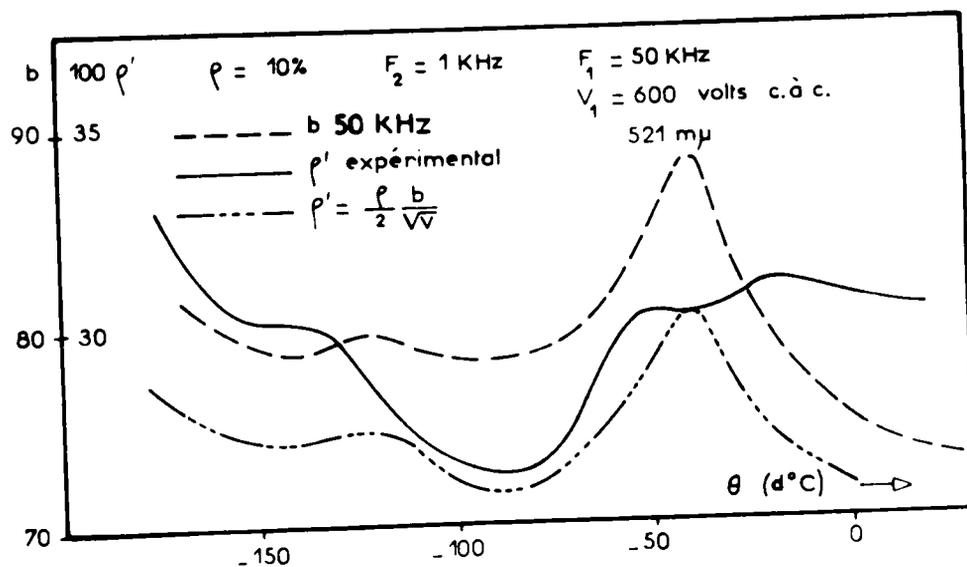
Un calcul simple permet de relier rapidement ρ' à ρ : partant de l'équation classique :

$$L_{\text{moyen}} = A \exp \left(- \frac{b}{\sqrt{V}} \right)$$

après l'avoir dérivée par rapport à V et en tenant compte du fait qu'alors $dL = 1$ on obtient :

$$\rho' = \frac{\rho b}{2 \sqrt{V}} \quad (6-1)$$

Les variations de ρ' devraient suivre celles de b . Cette correspondance semble exister pour une fréquence de la porteuse pas trop élevée (Fig.6-25). Nous notons que ρ' théorique et ρ' calculé présentent des valeurs numériques relativement voisines.

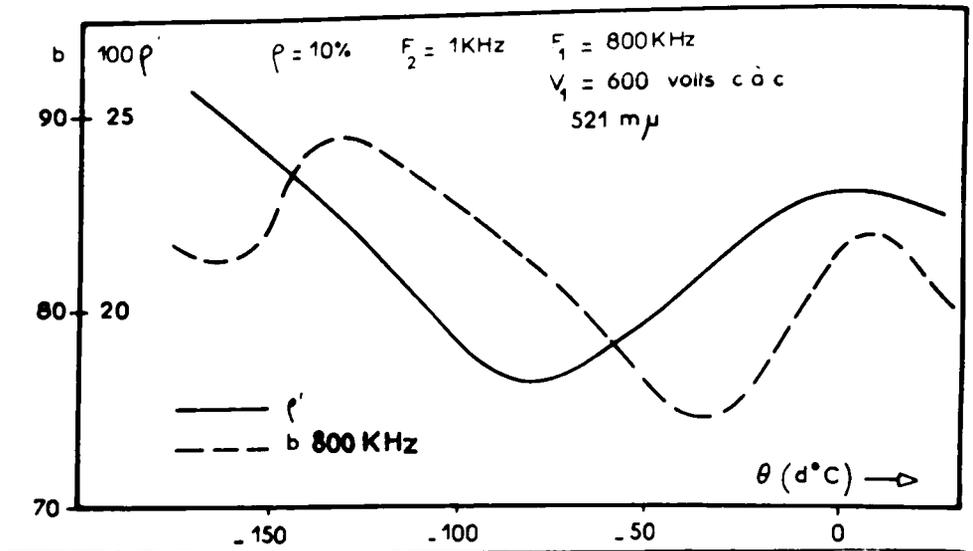


Variation du taux de modulation de l'onde de luminance calculé et expérimental en fonction de la température. Comparaison avec le coefficient b de la loi en \sqrt{V} .

Fig. 6-25.

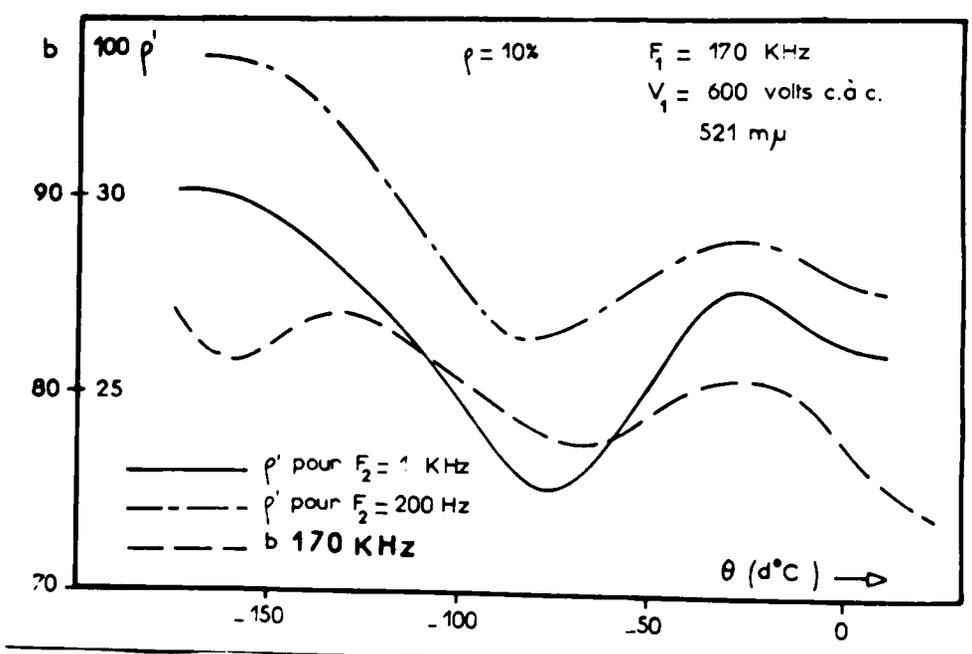
Lorsque la valeur F_1 augmente le décalage entre les évolutions de ρ' et celles de b est de plus en plus important (Fig.6-26). A fréquence porteuse égale nous notons également que ce décalage est d'autant plus important que F_2 est faible (Fig.6-27).

La formule (6-1) semble donc d'autant mieux vérifiée que la différence entre F_1 et F_2 est faible. C'est un résultat auquel on pouvait s'attendre puisque dans le rapide calcul précédent on n'a pas tenu compte des variations des termes A et b avec la fréquence.



Comparaison des évolutions expérimentales de ρ' et de b .

Fig. 6-26.



Comparaison des évolutions de ρ' et de b pour deux fréquences de modulation.

Fig. 6-27.

Une étude systématique de ρ' en fonction des différents paramètres a déjà été effectuée au Laboratoire /6-3/. Ce calcul dans lequel on tient compte de la durée de vie τ des électrons dans les pièges est basé sur l'hypothèse de HENISCH qui propose que la probabilité de production de nouveaux centres soit proportionnelle à la fréquence :

$$\frac{dN_L}{dt} = \chi(V) F (N - N_L) - \frac{N_L}{\tau}$$

N étant la concentration totale du sulfure en centres susceptibles de participer au processus d'excitation et de recombinaison, N_L centres se recombinant au temps t . La probabilité d'excitation χ sous l'action du champ a été supposée de la forme :

$$\chi = \chi_0 + \chi_1 \sin(2\pi F_2 t)$$

la luminance étant elle même modulée :

$$N_L = N_0 + N_1 \sin(2\pi F_2 t - \psi)$$

(ψ représente le déphasage entre les modulations de l'excitation et de la luminance).

En posant $\rho' = N_1 / N_0$ on arrive à l'expression suivante dans laquelle V_1 est la valeur efficace de la tension porteuse :

$$\rho' = \frac{\exp\left[-\frac{b}{\sqrt{V_1}} \frac{1 - \sqrt{1 + \rho}}{\sqrt{1 + \rho}}\right] - \exp\left[-\frac{b}{\sqrt{V_1}} \frac{1 - \sqrt{1 - \rho}}{\sqrt{1 - \rho}}\right]}{2 \sqrt{(1 + \chi_1 \tau F_2)^2 + 4 \pi^2 F_1^2 \tau}}$$

Soit dans le cas de taux de modulation faible :

$$\rho' \sim \frac{\exp \left[\frac{b}{\sqrt{v_1}} \frac{\rho}{2} \right] - \exp \left[-\frac{b}{\sqrt{v_1}} \frac{\rho}{2} \right]}{2 \sqrt{(1 + \chi_1 \tau F_2)^2 + 4 \pi^2 F_1^2 \tau^2}}$$

Le dénominateur est essentiellement fonction des valeurs relatives de τ vis à vis des deux fréquences.

On conçoit que l'on ait des variations différentes par zones de température. Ainsi, on peut être dans une plage de température qui, pour les groupes de pièges travaillant conduit à un dénominateur voisin de l'unité. Notons qu'alors, si de plus nous sommes dans des conditions de faible taux de modulation de l'excitation et de tensions assez élevées afin que $b \rho / 2 \sqrt{v_1}$ soit bien inférieur à l'unité, nous retrouvons l'expression (6-1).

Si un nouveau groupe de pièges commence à "travailler" le dénominateur deviendra, du fait de la nouvelle durée de vie, brusquement supérieur à l'unité.

Il s'ensuivra que l'évolution de ρ' sera non seulement tributaire des variations de b mais dépendra également de l'entrée en action de tout nouveau groupe de pièges.

On observe effectivement sur les figures 6-25 à 6-27 des évolutions de ρ' en fonction de θ présentant davantage d'accidents que les courbes $b(\theta)$.

L'alimentation de cellules par une onde "complexe" permet de mettre en évidence des évolutions explicables par l'intervention successive de différents niveaux discrets de pièges.

DISCUSSION ET CONCLUSION

Une étude systématique de la luminance d'une cellule électroluminescente a été réalisée dans un grand domaine de température, fréquence et tension, ces trois paramètres commandant l'évolution de la loi :

$$L = A \exp (- b / \sqrt{V}) \quad (1)$$

généralement vérifiée pour le sulfure de zinc dopé au cuivre.

La luminance observée et enregistrée est en fait celle correspondant au régime permanent de fonctionnement, résultant de l'établissement d'un équilibre entre deux phénomènes antagonistes : l'ionisation et la recombinaison.

L'examen critique des différents modèles nous a fait retenir le mécanisme d'accélération-collision selon le modèle de MAEDA inversé, basé sur une asymétrie du grain par rapport à chaque occlusion de Cu_2S .

La source des électrons primaires se trouve alors située dans la zone à bas champ, côté cathodique des micro-grains, l'accélération ayant lieu dans les zones de haut champ situées près de l'occlusion de Cu_2S . L'émission de lumière résulte de la recombinaison des électrons avec les trous créés lors de la demi-alternance précédente, à l'autre extrémité de l'occlusion, côté anodique des grains.

Les nombreuses études relatives à l'électroluminescence ont montré que le phénomène d'ionisation était celui qui retenait le plus l'attention : il constitue effectivement la phase génératrice. Le processus d'accélération-collision introduit une étroite dépendance entre celle-ci et la présence d'électrons libres primaires susceptibles d'être accélérés.

La signification habituellement donnée aux termes A et b de l'équation (1) est liée à la phase génératrice du mécanisme.

Le terme exponentiel étant généralement identifié à la probabilité d'ionisation $P_i = \exp(W_i / W)$, l'identification conduit à poser :

$$b = W_i / \eta e \bar{l}$$

e étant la charge de l'électron et \bar{l} son libre parcours moyen dans la zone accélératrice ; η apparaît donc comme le coefficient reliant le champ interne E au potentiel appliqué ($E = \eta \sqrt{V}$).

L'étude du terme b a prouvé que le ZnS:Cu présentait un seul type de centre (D. CURIE) et les évolutions que nous en avons observées à température et à fréquence variables ne peuvent être attribuées qu'à des variations du libre parcours moyen et des modifications du champ interne dans les zones accélératrices.

Le terme A apparaît comme la valeur maximum de la luminance correspondant à une valeur unitaire du terme exponentiel, ce qui est obtenu pour une tension très grande. La valeur de A est en fait obtenue par une

extrapolation à tension infinie de la droite représentative de l'équation (1) dans le plan ($\text{Log } L - 1 / \sqrt{V}$).

Il apparaît que la formule (1) bien qu'établie expérimentalement à partir de l'observation de la lumière émise, donc de la phase de recombinaison, traduit la loi de l'ionisation. Compte-tenu de la signification donnée au terme exponentiel on est naturellement conduit à poser que le terme A est égal au nombre d'électrons primaires "têtes de chaîne" arrivant par seconde dans la zone accélératrice, multiplié par le coefficient K qui est le nombre moyen de centres ionisés par un électron primaire traversant la zone à haut champ, dans les conditions d'ionisation maximum :

$$A = 2 F n K$$

n étant le nombre d'électrons primaires arrivant dans la zone accélératrice, par demi-période.

A température constante l'évolution du terme A en fonction de la fréquence nous a permis de vérifier cette hypothèse, c'est à dire de conclure à la proportionnalité avec la fréquence du nombre d'électrons participant par seconde au mécanisme d'ionisation, tant que la durée de vie τ des électrons dans les pièges est bien inférieure à la demi-période du champ appliqué. Une analyse fréquentielle de A (effectuée à fréquence croissante) permet de mettre en évidence des plages de fréquences pendant lesquelles on observe le figeage successif des différents niveaux : A cesse alors d'être proportionnel à F pendant ces phases de piègeage.

A ces paliers que présente la courbe A (F) nous avons associé des profondeurs de niveaux pièges. Le calcul a été envisagé dans le cadre de deux hypothèses :

- repiégeage important des électrons dans la zone à bas champ, lors de leur déplacement vers la zone accélératrice,
- repiégeage négligeable.

Les courbes A (F) tracées à la température de l'azote liquide et à l'ambiante conduisent respectivement selon ces deux hypothèses aux résultats :

0,07 eV	0,09 eV	...	0,18 eV	0,29 eV	0,33 eV
	0,10 eV	...	0,25 eV	0,30 eV	0,36 eV

Il nous a été difficile d'effectuer un choix entre ces deux déterminations : en effet, étant donné des difficultés d'ordre technique rencontrées au cours de l'étude de A (F) pour des températures intermédiaires, nous avons eu une discontinuité regrettable dans nos résultats et cela ne nous a pas permis d'effectuer une comparaison valable avec les profondeurs déterminées dans la suite de ce travail par d'autres méthodes. Néanmoins il est logique de penser que la réalité est un compromis entre ces deux hypothèses.

Cette analyse fréquentielle de A nous a permis une évaluation quantitative du nombre relatif de ces électrons primaires. Même si cette évaluation ne présente qu'une précision restreinte, elle nous a néanmoins permis de justifier l'importance du rôle joué par les pièges peu profonds lorsque la récurrence élevée de l'excitation électrique interdit toute participation aux pièges majoritaires mais à durée de vie trop grande : il ressort en effet qu'environ 98% des électrons restent piégés (à assez basse température ou haute fréquence) dans les niveaux d'une profondeur supérieure à 0,18 eV.

A fréquence constante, les variations de A (θ) constituent un phénomène complexe, moins pur que A (F). Si la dualité fréquence-température était parfaite, on devrait s'attendre à avoir, à température croissante, une augmentation régulière, par paliers, du terme A. En fait, la courbe A (θ) est constituée par une succession de maximums.

Nous avons émis diverses hypothèses pour expliquer ces diminutions du terme A lorsque la température augmente. Étant donné les températures auxquelles apparaissent les premiers minimums il est difficile d'attribuer cette

décroissance au phénomène d'extinction thermique. Nous avons retenu comme possibilités :

- le piégeage de n_T électrons dans la zone à haut champ. Dans l'hypothèse où la durée de vie dans ces pièges est importante vis à vis de la demi-période excitatrice, on peut relier la température θ_i^* d'un maximum de $A(\theta)$ à une profondeur de piège ξ_i par la relation :

$$\xi_i = k \theta_i^* \left[\text{Log} \frac{s}{2F} + \text{Log} \frac{2 n_i (K + 1)}{n_T} \right]$$

n_i étant la population du niveau (i). En supposant que le piégeage est assez important, on peut négliger le second terme vis à vis du premier, ce qui permet alors de calculer facilement les profondeurs de pièges à relier à chaque maximum. Les niveaux ainsi obtenus sont :

0,07 eV 0,09 eV 0,11 eV 0,13 eV 0,16 eV 0,18 eV 0,20 eV ...

- la modification du facteur multiplicatif K. Ayant observé expérimentalement une diminution de K à température croissante, il est alors possible d'expliquer les accidents successifs des courbes $A(\theta)$ par le jeu de la diminution de K et de l'augmentation des électrons primaires par dépiégeage thermique.

- la formation d'une charge d'espace négative dans la zone à bas champ. En appelant respectivement P_{thi} et β_i les probabilités de sortie thermique et de repiégeage dans un niveau (i) de population initiale n_i , nous obtenons pour la luminance l'expression :

$$L \sim \frac{n_i P_{thi}}{P_{thi} + \beta_i} \left[1 - \exp - \frac{P_{thi} + \beta_i}{2F} \right]$$

qui permet de justifier la décroissance des courbes $A(\theta)$ dans certaines plages de températures.

Les évolutions de la luminance à tension finie ne peuvent pas se déduire immédiatement du terme A, la distinction profonde entre A et L reposant sur le fait que la probabilité d'ionisation P_i n'est plus unitaire au cours de la demi-période de la tension sinusoidale.

L'étude de L en fonction de la température montre l'existence de maximums et de minimums. Le maximum des hautes températures étant généralement attribué au "quenching" thermique (recombinaison non-radiative à partir de la bande de valence), notre étude a porté sur le maximum et le minimum des basses températures.

Nous avons justifié la croissance non-monotone de l'électroluminescence en fonction de la température en étudiant l'efficacité du processus d'ionisation au cours de la demi-période du champ appliqué.

En supposant que P_i varie au cours du temps selon l'expression :

$$P_i = \exp - \frac{b}{\sqrt{V_0} \sin \omega t}$$

et que le débit des électrons primaires est de la forme :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0}{\tau} \exp - \frac{t}{\tau}$$

c'est à dire qu'ils sortent tous d'un même type de pièges supposé prépondérant. Nous avons construit pour différentes valeurs de $b/\sqrt{V_0}$ et de τ les courbes $P_i \frac{dn}{dt}$ sur un intervalle d'une demi-période. Leur intégrale graphique nous a permis de déterminer la valeur optimum de τ^* rapportée à T, conduisant à un maximum de l'ionisation et nous en avons déduit une relation entre la température θ^* à laquelle apparaît le maximum à la profondeur du piège :

$$\varepsilon = 2,3 k \theta^* \left[\log \frac{s}{16 F} + \log \left(3 + \log \frac{b(\theta, F)}{\sqrt{V_0}} \right) \right]$$

En outre cette formule permet de prévoir le sens de déplacements de la température du maximum des courbes $L(\theta)$ lorsque la tension et la fréquence de l'excitation varient.

Cette formule nécessitant la connaissance des courbes $b(\theta)$ et $b(F)$ est peu pratique, mais nous avons montré que dans le domaine d'utilisations usuelles de nos cellules elle pouvait se réduire à :

$$\varepsilon \simeq 2,3 k \theta^* \log \frac{23 s}{100 F}$$

relation qui nous a permis d'attribuer le maximum des basses températures des courbes $L(\theta)$ à un piège d'une profondeur d'environ 0,14 eV.

HAAKE ayant suggéré que la profondeur des pièges était modifiée par l'action du champ électrique selon la loi :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - f(V)$$

nous avons pu à l'aide de nos résultats expérimentaux et de nos calculs montrer que cette action n'était qu'une apparence due à la complexité de l'influence de tous les paramètres intervenant dans le processus et ne pouvait correspondre à une modification réelle de la profondeur du piège.

La notion de tension critique U_K , seuil en-dessous duquel l'ionisation ne peut avoir lieu (suggérée par H. GOBRECHT) nous a permis, bien que cette valeur soit propre à chaque grain, d'établir la formule :

$$\theta^* = \frac{\varepsilon}{k} \log \left[\frac{2 F}{s \sqrt{1 - U_K / V_0}} \log \frac{1 + \sqrt{1 - U_K / V_0}}{1 - \sqrt{1 - U_K / V_0}} \right]$$

Dans l'hypothèse où U_K et V_0 sont du même ordre de grandeur nous en déduisons la profondeur du piège par :

$$\theta^* \simeq \frac{\varepsilon}{k} \log \frac{4 F}{s}$$

relation voisine de l'expression obtenue précédemment.

Nous nous sommes attachés ensuite à étudier le phénomène transitoire de l'électroluminescence survenant lors de l'interruption de l'excitation électrique. Cette analyse a nécessité l'utilisation d'un appareillage spécial permettant non seulement de déconnecter le condensateur électroluminescent de la source d'excitation, mais également d'évacuer en un temps aussi court que possible (de l'ordre de la microseconde) les charges résiduelles des armatures, afin d'assurer la nullité du champ extérieur au sulfure.

Nous avons observé un déclin d'électroluminescence présentant une forte surintensité initiale I_1 par rapport à l'onde de luminance. Lorsque l'on fait varier l'instant de la coupure par rapport au début d'une demi-période du champ excitateur on constate, pour différentes températures (comprises de 34° K à l'ambiante) que I_1 passe par un maximum I_1^* lorsqu'apparaît le pic secondaire de l'onde de luminance. Cette phase, comme l'admettent de nombreux auteurs, correspond au moment où le champ de polarisation interne au grain devient supérieur au champ appliqué, le champ résultant passant par une valeur nulle.

La relation obtenue pour cette phase :

$$I_1^* \sim V_{\text{appliquée}}^5$$

montre que nous sommes en présence de déplacements de charges dans un isolant avec pièges profonds. Nous avons attribué la surintensité I_1 au retour radiatif dans les centres, sous l'action du champ de polarisation, d'électrons de la bande de conduction ou situés dans des pièges très peu profonds.

La suite du déclin présente en général un aspect classique de décroissance à tendance hyperbolique au départ. Dans un certain domaine de température nous avons pu noter une irrégularité de la courbe se présentant sous la forme d'un maximum adventif, se produisant de plus en plus tôt à température croissante. Nous avons pu relier l'existence de ce maximum à la présence d'une

charge d'espace localisée dans les pièges de 0,18 eV. En outre l'étude de la forme du déclin confirme l'existence des pièges de profondeur 0,10 et 0,14 eV.

L'alimentation de la cellule en onde sinusoïdale présentant une modulation basse fréquence du niveau continu fait apparaître un comportement sinulier de la luminance qui toutefois est en bon accord avec l'interprétation du rôle joué par les pièges.

La profondeur 0,28 eV a pu être mise en évidence par l'étude des formes d'onde ainsi obtenues.

Nous avons pu constater d'une manière générale que l'évolution des différents aspects de l'électroluminescence était toujours beaucoup plus nette à température constante qu'à température variable. En effet, celle-ci modifie en plus des durées de vie dans les pièges, différents paramètres tels que mobilité de porteurs, libres parcours moyens, sections de capture ... intervenant tous d'une manière plus ou moins directe non seulement dans le phénomène d'ionisation mais également dans le phénomène de recombinaison.

Il est bien évident que les sources d'électrons primaires qui, à chaque alternance, se remplissent au détriment de la recombinaison, auront une population très sensible aux évolutions de ce phénomène. Une étude plus approfondie actuellement en cours des formes d'ondes et du régime transitoire de l'électroluminescence, tant au début qu'à la fin de l'excitation, doit apporter des éclaircissements complémentaires à ce problème. Nous avons précisé la dualité existant entre fréquence et température ; l'observation du comportement des pièges peu profonds, à haute fréquence et aux températures usuelles présentent pour ces produits électroluminescents, des avantages pratiques certains sur les études classiques aux très basses températures.

B I B L I O G R A P H I E

- 1-1 GUDDEN B., POHL R.W. - Zeitschrift für Physik - 1920. Vol 2. P.192.
- 1-2 LOSSEW O.W. - Telegrafia i Telefonie - 1923 n° 18. P.61.
- 1-3 DESTRIAU G. - J. de Chimie Physique - 1936 Vol 33, P.620.
1937 Vol 34, P.117.
- 1-4 DESTRIAU G., IVEY H.F. - Proceeding of the IRE.- 1955 n° 12. P.1911.
- 1-5 THORNTON P.R. - The Physics of electroluminescent devices.
- 1-6 VAN GOOL W. - Philips Res. Repts. Suppl. 1961 n° 3.
- 1-7 SHIONOYA S., KODA T., ERA K., FUJIWARA H. - J. Phys. Soc. Japan -
1964 P.1157.
- 1-8 CURIE G. et CURIE D. J. de Phys et le Rad. 1960 vol. 21 P.127.
- 1-9 GRILLOT E. - J. de Phys. et le Rad.- 1956 t.17, P.624.
- 1-10 WILLIAMS F.E. - Solid State luminescence - Ad. in Electronics -
Acad. Press.1953.
- 1-11 FISCHER A. - J. of the electrochem. Soc. - 1963 n° 7, P.733.
- 1-12 CURIE D. - Luminescence cristalline - Dunod.
- 1-13 BAUR G., THOMA P. - Aerospace Reserach Labo. - 1967 n° 12.

- 1-14 RIEHL N., SIZMANN R., STADTER O. - Z. Naturf. - 1961 n° 16 a. P.17.
- 1-15 RIEHL N., SIZMANN R. - Phys. Status Solidi 1961 n°1, P.97.
- 1-16 WAYMOUTH J.F., BITTER F. - Phys. Rev. 1954 Vol.95, P.941.
- 1-17 DIEMER G. - Philips Res. Repts. 1955. Vol.10. P.194.
- 1-18 ZALM P. - Philips Res. Repts. 1956. Vol.11. P.353.
- 1-19 LEHMANN W. - J. Electrochemical Soc. 1960. Vol 107. P.657.
- 1-20 ZALM P. - J. de Phys. et le Rad. 1956. T.17. P.777.
- 1-21 DESTRIAU G. - Phil. Mag. 1947. Vol 38.
- 1-22 ZALM P., DIEMER G., KLABENS H.A. - Philips Res. Rep. 1955. Vol.10. P.205.
- 1-23 ALFREY G.F., TAYLOR J.B. - Proc. Phys. Soc. 1955 - B.6P. P.775.
- 1-24 LEHMANN W. - J. Electrochem. Soc. 1957. Vol.104. P.45.
- 1-25 LUYCKX A., STOKKINK A.J. - Brit. J. Appl. Phys. 1955 Vol 6. P.47.
- 1-26 HARMAN G.G., RAYBOLD R.L. - Phys. Rev. 1956. Vol 104. P. 1440.
- 1-27 DIEMER G. - Philips Res. Rep. 1955. Vol. 10. P.194.
- 1-28 VERESHCHAGIN I.K. - Opt. and Spectro. 1966. Vol. 20. n° 4. P.382.
- 1-29 VERESHCHAGIN I.K. - Opt. and Spectro. 1966. Vol. 20. n° 6. P.569.
- 1-30 LEHMANN W. - J. of the Electrochem. Soc. 1956 Vol.103. n° 12. P.667.
- 1-31 FRANZ W. - Ann. Phys. Lpz. 1952 n° 11. P.17.
- 1-32 VON HIPPEL A., ALGER R.S. - Phys. Rev. 1949- 76. P.127, 1953-91. P. 568.
- 1-33 CALLEN H. - Phys. Rev. 1949-76. P.1394.
- 1-34 GEORGOBIANI A.N., FOK M.V. - Optics and Spect. - 1960. T.9. P.407.

- 1-35 MATTLER J., CEVA. T. - Int. Conf. on luminescence N.Y. 1961
Ed. Wiley N.Y. 1962. P.537.
CEVA SEBASTIA T. - Thèse Faculté des Sciences PARIS 1970. CNRS AD 3896
- 1-36 DESTRIAU G. - Phil. Mag. - 1947. Vol.7 P. 700.
- 1-37 CURIE D - J. Phys. et Rad. - 1953 Vol.14 P.135, 510, 672.
- 1-38 PIPER W., WILLIAMS F.E. - Phys. Rev. 1952 Vol.81 P.151.
- 1-39 FISCHER A. - Physik Verhandl. - 1954 Vol. 3 P.64.
- 1-40 MAEDA M. - Physica - 1959 Vol.25 P.721.
- 1-41 GOLDBERG P., FARIA S. - J. of Electrochem. Soc. - 1960 Vol.107 P.521.
- 1-42 MAEDA M. - J. Phys. Soc. Japan - 1958. Vol.13 P.1352.
1960. Vol.15 P.2051
- 1-43 GOFFAUX R. - Mem. Acad. Roy. Belg. - Coll. 8 - 1965 T.34 n° 1772.
- 1-44 CURIE D. - J. de Phys. et le Rad. - 1953 t.14 P.672.
- 1-45 TAYLOR J.B., ALFREY G.F. - British. J. App. Phys. - Sup.4 - 1954 P.45.
- 1-46 JOHNSON P., PIPER W., WILLIAMS F. - Meeting Electrochem. Soc. Cin. 1955.
- 1-47 MOREHEAD F. - J. Electrochem. Soc. - 1958 Vol.105 P.461.
- 1-48 MIYASHITA K., WADA M., TAKAHASHI T. - Jap. J. of App. Phys. -1964 V.3 P.1.
- 1-49 VERESHCHAGIN I.K. - Opt. and Spectr. - 1963 P.355.
- 1-50 JOHNSON P.D., PIPER W.W., WILLIAMS F.E. - J. of the Electrochem. Soc.
1956 Vol.103 P.221.
- 1-51 HAAKE C. - J. of the Electrochem. Soc. - 1957 Vol.104 P.291.

- 1-52 GEORGOBIANI A.N., FUK N.D. - Opt. and Spectros. - 1961 Vol.10 P.95.
GEORGOBIANI A.N. - Electroluminescence of crystals, Transactions (Trudy) of the P.N. Lebedev, physics Institute vol.XXIII - 1964 consultants bureau N.Y.
- 1-53 BONFIGLIOLI G., BROVETTO P., BUSCA G. et MOJONI A. "on the theory of the Destriau effect" Sept. 1969 Grant n° A F. EDOAR 68-0007
- 2-1 WAGNER K.W. - Archiv. für Elektrotechnik - 1914 Vol.2 P.371.
- 2-2 IVEY H.F. - Electroluminescence and related effects Academic Press 1963 P.41.
- 2-3 LEHMANN W. - J. of the Electrochemical Society 1956 Vol.103 P.24.
- 2-4 KATONA G.P. - J. of the Electrochemical Soc. - Vol. 109 n° 8 P.695.
- 2-5 ROBERTS S. - J. of Optical Soc. of America 1952 Vol.42 P.850.
- 2-6 NAMBOT P. - Thèse de 3ème Cycle - POITIERS - 1964.
- 2-7 ROBERTS S. - J. of the Optical Soc. of America 1963 Vol.43 P.590
- 2-8 MATTLER J. - J. de Phys. et le Rad. 1956 t.17 P.42.
- 2-9 THORE J.M. - Thèse de 3ème Cycle POITIERS 1967.
- 3-1 HAHN D., MIMKES J. - Phys. Stat. Sol. 1968 - 27 K - P. 133.
- 3-2 DAUNAY J., BATAILLER G., DAUNAY Jac., - C.R. Acad. Sc. - 1969 t.268 P.1210
- 3-3 TREDGOLD R.H. - Space charge conduction in solids (Elsevier) 1966.
- 3-4 SCHOCKLEY W. - Bell. System. Tech. J. 1951 Vol n° 30 P.990.

- 3-5 GOFFAUX R. - J. de Phys. et le Rad. 1956 t.17 P.763
- 3-6 SCLAR N., BURSTEIN E. - Phys. Rev. 1955 Vol.98 P.1757
- 3-7 CEVA-SEBASTIA T. - Thèse Faculté des Sciences de PARIS -1970 CNRS AD 3896
- 4-1 BATAILLER G., CEVA T. - Int. Conf. on Luminescence - BUDAPEST 1966 P.185
- 4-2 ZALM P. - Philips Research Rep. 1956 Vol.11 P.353
- 4-3 GOFFAUX R. - Academie de Belgique - 1965 n° 8 P.5
- 4-4 GOBRECHT H., NELKOWSKI H., SCHLEGELMILCH R. International Conf.
BUDAPEST 1966 P.174
- 4-5 WRSESINSKA A., ARSOBA W. - Inter. Conf. on lum. BUDAPEST 1966 P.78
- 4-6 DAUNAY Jac., DAUNAY J., CEVA T. C.R. Acad. Sc. 1971 t.272 P.
- 5-1 ROBIN J.P. - Thèse de 3ème Cycle - POITIERS - 1964
- 5-2 TRAN R. - D.E.S. POITIERS - 1969
- 5-3 Les photomultiplicateurs, LA RADIOTECHNIQUE
- 5-4 DAUNAY Jac., DAUNAY J., BATAILLER G. - C.R. Acad. Sc. - 1969 t.268 P.506
- 5-5 ROSE A. - Photoconduction, modèles et problèmes annexes. DUNOD
- 5-6 TANAKA S. - J. of the Phys. Soc. of Japan - 1959 n° 9 vol.14 P.1123
- 5-7 DAUNAY J., DAUNAY Jac. - C.R. Acad. Sc. 1971 t.272 P.
- 6-1 BATAILLER G., PRAGOUT J. - C.R. Acad. Sc. 1964 T.258 P.2521
- 6-2 AUDEGEAN B. - Thèse de 3ème Cycle - POITIERS - 1965
- 6-3 BATAILLER G. - C.R. Acad. Sc. - 1966 t.262 P.285 T.262 P.363
- 6-4 BATAILLER G., PRAGOUT J. Bul. S.F.E. 1963 8ème Série - tome 4 n° 41
- 6-5 BATAILLER G., PRAGOUT J. - C.R. Acad. Sc. 1962 t.254 P.81

CHAPITRE II

- E_s champ règnant dans chaque grain de sulfure
- E_m champ moyen appliqué à la couche
- c concentration du sulfure dans la couche
- $\bar{K}_s = K'_s - jK''_s$ constante diélectrique du sulfure
- $\bar{K}_o = K'_o - jK''_o$ constante diélectrique de l'enrobant
- \bar{K}_{sv} constante diélectrique du sulfure à fréquence constante
- \bar{K}_{sf} constante diélectrique du sulfure à tension constante
- $R_s = R_o + \alpha t$ résistance de la sonde à la température t

CHAPITRE III

- L luminance intégrée
- A luminance intégrée extrapolée pour une tension infinie
- b coefficient de la loi $L = A \exp(-b / \sqrt{V})$
- $V = V_o \sin \omega t$ tension appliquée aux bornes de la cellule
- θ température
- F fréquence = $1 / T$
- A_o luminance intégrée par période pour une tension infinie
- ϵ_i profondeur d'un niveau (i)
- τ_i durée de vie dans le niveau (i)
- n_i population du niveau (i)
- n'_i nombre d'électrons du niveau (i) atteignant la zone à haut champ
- n nombre total d'électrons atteignant la zone à haut champ
- λ parcours moyen d'un électron dans le sens du champ entre deux repiégeages successifs
- l longueur de la zone à bas champ

k	nombre moyen de centres ionisés par un électron primaire traversant la zone à haut champ, dans les conditions d'ionisation maximum
m_i^j	nombre de repiégeages par seconde d'un électron issu du niveau (i) en présence du niveau (j) non saturé
n_T	nombre d'électrons piégés dans la zone à haut champ
n_o	nombre d'électrons traversant l'occlusion de Cu_2S
P_{thi}	probabilité de sortie thermique d'un électron du niveau (i)
α	probabilité de recombinaisons radiatives
β	probabilité de repiégeage
N^+	nombre de centres excités
n_i^n	nombre d'électrons restant dans le niveau (i) à un instant t
ψ	nombre d'électrons dans la bande de conduction à un instant t
μ	mobilité
η	coefficient reliant le champ local E à la tension
\bar{l}	libre parcours moyen d'un électron dans la zone accélératrice

CHAPITRE IV

θ_M	température du maximum des basses températures des courbes L (θ)
θ_m	température du minimum des courbes L (θ)
$V = V_o \sin \omega t$	tension appliquée
V_K	tension seuil
α	coefficient défini par : $\alpha = \sqrt{1 - V_K / V_o}$
P_{th}	probabilité de sortie thermique
n	nombre d'électrons primaires traversant la zone à haut champ pendant le temps où le champ est ionisant
θ^*	température pour laquelle le nombre d'électrons primaires actifs est maximum
n_o	population initiale du niveau piège considéré
ψ	nombre d'électrons dans la bande de conduction à un instant t
v	défini par le rapport V_o / b^2

- Z^* valeur de Z correspondant à la participation optimum du piège
- $\xi = \xi_0 - f(V)$ profondeur apparente du piège
- $\theta^* = 1 / k \theta^*$

CHAPITRE V

- I_0 intensité de l'onde de luminance au moment de la coupure du champ
- I_1 surintensité initiale du déclin d'électroluminescence
- I_0^* et I_1^* valeur maximum prise par I_0 et I_1 au cours de la demi-période
- Z durée de vie dans le piège
- Z' constante de temps du circuit de mesure
- C capacité du circuit de mesure
- $v(t)$ signal recueilli sur l'oscilloscope
- q charge anodique totale
- K_s constante diélectrique du sulfure
- L_c longueur du condensateur formé par les charges d'espace
- μ mobilité des électrons
- $\eta = n / n_t$ rapport du nombre d'électrons libres au nombre d'électrons piégés
- θ_c température caractéristique de la distribution exponentielle des pièges
- \mathcal{N} nombre d'états compris dans l'intervalle $\mathcal{E}_F, \mathcal{E}_{Fn}$
- ν densité de porteurs libres
- ν_c densité d'états dans la bande de conduction
- α coefficient de recombinaison
- n_0 nombre de centres excités au moment de la coupure
- σ section de capture des centres et des pièges