

les mêmes proportions à de l'oxygène, on observe que les droites  $\Delta H = A \text{ Log } p_{\text{O}_2} + B$  sont déplacées, la pente  $A$  restant constante.

Des mesures de  $\Delta H$  en fonction de la température ont été effectuées: on n'observe aucun élargissement de la raie pour des températures inférieures à 120° K. A des températures supérieures,  $\Delta H$  croît et passe par un maximum vers 300° K pour finalement ( $T \sim 500^\circ \text{K}$ ) tendre asymptotiquement vers  $\Delta H_0$ .

Le fait que l'élargissement de la raie diminue à haute température peut s'expliquer par une évaporation de l'oxygène adsorbé, ou par le temps de séjour trop court des molécules  $\text{O}_2$  au voisinage des centres paramagnétiques.

A basse température, la disparition de tout élargissement suggère que la couche adsorbée cesse d'être paramagnétique. On peut admettre qu'il y ait plutôt une adsorption d'oxygène sous la forme  $\text{O}_4$  diamagnétique qu'un arrangement antiferromagnétique des molécules  $\text{O}_2$ .

La raie au  $g = 2,0027$  a été retrouvée avec des semi-conducteurs tels que Ge, InAs et GaAs traités comme le Si et des expériences identiques à celles précédemment décrites ont pu être reproduites<sup>5</sup>). Une expérimentation systématique avec ces semi-conducteurs permettra sans doute de déterminer la nature des centres paramagnétiques observés.

#### Bibliographie

- 1) R. C. FLETCHER und G. FEHER, Bull. Am. Phys. Soc. II, 1, 125 (1956)
- 2) H. KUSUMOTO und M. SHOJI, J. Phys. Soc. Japan 17, 1678 (1962)
- 3) P. CHAN, K. A. MÜLLER und M. J. SPARNAAY, XII<sup>e</sup> Colloque Ampère (1963)
- 4) K. A. MÜLLER, P. CHAN, R. KLEINER, D. W. OVENALL und M. J. SPARNAAY, J. Appl. Phys. 35, 2254 (1964)
- 5) P. CHAN und A. STEINEMANN, private report to sponsor (1964)

### Excitation sélective de la luminescence de CsI par ultra-violet

par M. AEGERTER, E. GUCKER, R. HEUBI et J. ROSSEL

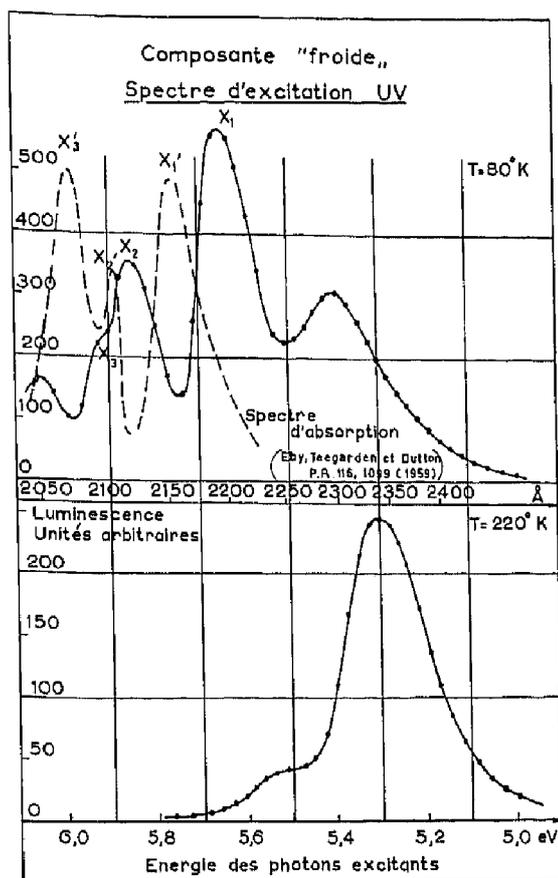
(Institut de Physique, Université de Neuchâtel)

L'excitation UV a été étudiée pour compléter les données déjà obtenues par irradiation  $\beta$  ou par protons de monocristaux de CsI purifiés ou dotés. Nous donnons ici quelques résultats concernant la composante «froide»  $\gamma_2$  observée sur des cristaux «purs» (temps de déclin  $\tau < 0,7 \mu\text{s}$ ,  $3250 < \lambda < 3800 \text{ \AA}$ ); la composante «chaude»  $\gamma_1$  ( $\tau > 1 \mu\text{s}$ ,  $4000 < \lambda < 5000 \text{ \AA}$ , à rendement anormalement bas au-dessous de 150° K) a été également étudiée, mais les informations nouvelles obtenues doivent encore être complétées.

L'irradiation UV permet d'exciter directement le cristal ou les centres luminescents et doit fournir des informations plus précises sur le rôle de l'exciton qui a été proposé pour rendre compte du mécanisme de la composante  $\gamma_2$ <sup>1</sup>).

L'enregistrement simultané de la température du cristal (de 77° à 300° K) et de l'émission lumineuse dans le domaine caractéristique de  $\gamma_2$  ( $3000 < \lambda < 4000 \text{ \AA}$ ), obtenu par filtre Schott UG 2 et UG 5 et photomultiplicateur 56 UVP, nous donne l'influence de la température sur le spectre d'excitation (lampe HSL-100 + monochromateur).

La figure présente deux spectres typiques relevés à 80° K et à 220° K. Les trois pics  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  tous trois situés au dessous de l'énergie de transition bande-bande ( $\sim 6,2 \text{ eV}$ ),



semblent correspondre aux maxima  $X'_1$ ,  $X'_2$ ,  $X'_3$  obtenus comme pics d'excitons dans le spectre d'absorption<sup>2)</sup> (courbe pointillée). On constate la même correspondance entre minima d'absorption et maxima d'émission que celle relevée déjà dans KI par TEEGARDEN<sup>3)</sup> et dans NaI par VAN SCIVER<sup>4)</sup>. Ce phénomène peut être rendu plausible si l'on remarque que les couches plus profondes du monocristal, dont l'émission a été observée à 90° par rapport à l'irradiation, ne sont excitées et ne contribuent à l'émission qu'à l'extérieur des maxima d'absorption.

A 220°K, on observe la disparition presque complète de la contribution des excitons alors que le maximum à 2300 Å reste presque inchangé. Ceci nous incite à expliquer ce maximum d'excitation comme étant dû à des défauts luminescents permanents indépendants de la composante froide  $\gamma_2$  et excitable par UV.

La disparition de  $\gamma_2$  aux températures plus élevées est une caractéristique bien connue pour l'excitation corpusculaire, que nous avons expliquée<sup>5)</sup> par le modèle simple du type Randall et Wilkins à 3 courbes de configuration. On retrouve donc par excitation UV cette même propriété.

En conclusion, ces expériences nous donnent pour la composante «froide» de CsI la confirmation du mécanisme déjà proposé pour l'excitation corpusculaire:

Une proportion majoritaire de la luminescence est produite par des excitons (créés directement ou immédiatement à la suite de paires électrons-trous) et intervient dans un temps très court<sup>6)</sup> correspondant à la migration des excitons et à leur recombinaison à l'état self-trappé (excitons dégénérés). L'intervention de trous self-trappés proposée par GWIN et MURRAY<sup>7)</sup> n'apparaît pas valable, du moins lors de l'excitation UV.

*Bibliographie*

- 1) H. ENZ et J. ROSSEL, *Helv. Phys. Acta* **31**, 25 (1958).
- 2) J. E. EBY, K. J. TEEGARDEN and D. B. DUTTON, *Phys. Rev.* **116**, 1099 (1959).
- 3) K. J. TEEGARDEN, *Phys. Rev.* **108**, 660 (1957).
- 4) W. J. VAN SCIVER, *Phys. Rev.* **120**, 1193 (1960).
- 5) J. BONANOMI et J. ROSSEL, *Helv. Phys. Acta* **25**, 725 (1952).
- 6) M. AEGERTER et J. ROSSEL, *Helv. Phys. Acta* **37**, 206 (1964).
- 7) R. GWIN et R. B. MURRAY, *Phys. Rev.* **131**, 508 (1963).

**Résonance paramagnétique du  $Mn^{+2}$  dans KI et CsI**

par F. PORRET, E. SAURER et J. ROSSEL

(Institut de Physique, Université de Neuchâtel)

L'étude de la luminescence du KI et du CsI<sup>1)</sup> montre que les lacunes cationiques et les impuretés divalentes  $Ca^{+2}$  ou  $Sr^{+2}$  jouent un rôle important dans le mécanisme d'émission de certaines composantes. Nous avons cherché à aborder l'étude de ces centres luminescents au moyen de la résonance paramagnétique en introduisant des ions  $Mn^{+2}$  qui sont paramagnétiques. Le but des mesures est d'obtenir des renseignements sur la position, l'environnement et la migration des ions  $Mn^{+2}$  en étudiant la forme des raies, la structure hyperfine et le facteur  $g$ .

Les échantillons utilisés sont des poudres préparées à partir de la solution par recristallisation sous vide (c.s.v.). Les cinq enregistrements reproduits ci-dessous montrent les différents spectres obtenus à 20°C, au moyen d'un spectromètre travaillant dans la bande X, avec une détection directe; la sensibilité mesurée est de  $5 \cdot 10^{14}$  spins/gauss. Le marquage du champ magnétique se fait au moyen d'une sonde à protons.

Pour des échantillons de KI et CsI à la température de  $N_2$  liquide, le spectre de structure hyperfine disparaît pour réapparaître ensuite à 20°C.

La forme lorentzienne trouvée pour la raie large unique montre que les interactions d'échange sont importantes. Une interprétation analogue à celle de SCHNEIDER<sup>2)</sup> pour d'autres halogénures d'alcalins est possible: cette raie unique est due à des ions  $Mn^{+2}$  formant des agrégats aux endroits des dislocations. Les distorsions du champ cristallin provoquent alors des interactions de structure fine qui noient complètement la structure hyperfine.

Le spectre de structure hyperfine obtenu à 20°C peut être attribué à la présence de  $Mn^{+2}$  «isolés» dans le réseau. La même constante de structure  $A$  trouvée pour les deux sels indique que l'interaction des couches électroniques avec le noyau est peu sensible à l'environnement, conformément aux résultats connus pour d'autres cristaux.

La différence entre le facteur  $g$  de la raie unique et le facteur  $g$  déterminé par le spectre hyperfin peut s'expliquer par le déplacement du centre de la raie unique vers les champs plus faibles, provoqué par les interactions de structure fine.

Le déplacement calculé par WATKINS<sup>3)</sup> est donné essentiellement par un terme en  $D^2$ . De cette formule, on tire  $\bar{D} = 0,03 \text{ cm}^{-1}$  pour KI et  $D = 0,05 \text{ cm}^{-1}$  pour CsI. La différence des  $D$  est probablement liée aux réseaux cristallins différents.