

# Luminescence bleue de Csl dans des cristaux purifiés et dotés en ions divalents

Par M. Aegerter, E. Gucker, R. Heubi et J. Rossel

Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel, Suisse

By zone melting purification and dotation with divalent ions specimens of Csl (pure), Csl/Ca<sup>2+</sup>, Csl/Sr<sup>2+</sup> and Csl/Mn<sup>2+</sup> crystals have been prepared. The blue 4300 Å component was found to be enhanced by the dotation but independent of the chemical nature of the impurity. The UV (exciton) component remained unaffected. Thermoluminescence and UV irradiation show that the complex formed by the association of an ion and a cation vacancy is probably responsible for both the electron traps and the luminescent centers which are characteristic of the blue emission. The thermal release of self-trapped holes and their recombination with trapped electrons and the IR release of electrons and their recombination with V<sub>k</sub> centers are studied and discussed.

## 1. Introduction

Ce travail fait suite aux recherches concernant la composante UV liée aux excitons (type a) et complète les observations décrites dans le rapport précédent [1] désigné par I. Nous présentons ici les résultats obtenus pour la composante du type b dans Csl, analogues à celle déjà signalée pour Rbl et Kl, entre autres par *Morgenstern* et *Vasiljeva* [2] et Nal par *van Sciver* et *Hofstadter* [3].

## 2. Caractéristiques des cristaux dotés et spectre d'émission lumineuse

Au cours d'essais préliminaires d'irradiation (<sup>90</sup>Sr, 40 mCi) sur 5 cristaux purifiés par fonte zonale dont la concentration en ions divalents variait de 30 à 300 ppm, l'insensibilité de la composante à 3400 Å ( $\gamma_2$ ) et l'influence progressive des impuretés sur l'intensité de la composante du type b à 4300 Å environ ( $\gamma_1$ ) ont été établies [4] (fig. 1, voir également fig. 1 de I).

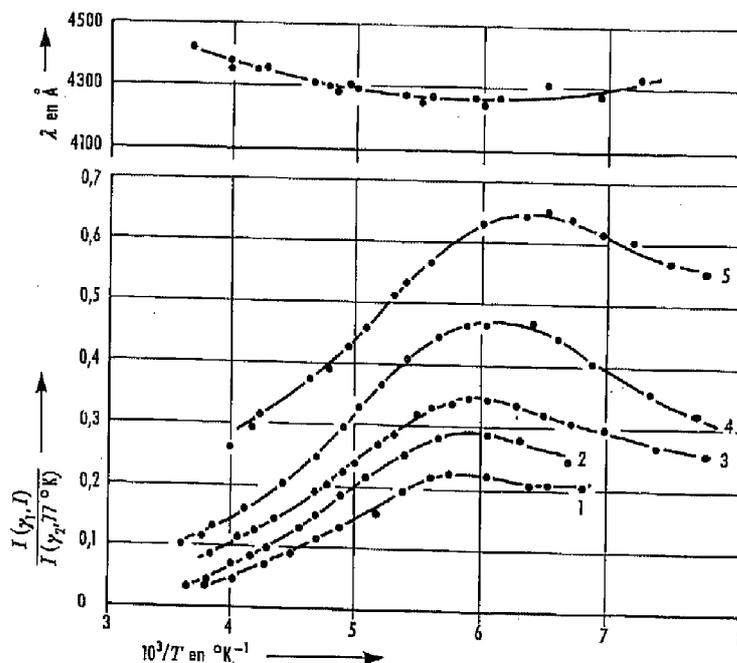


Fig. 1: Variation du rapport d'intensité  $I(\gamma_1, T)/I(\gamma_2, 77^\circ\text{K})$  sur 5 cristaux purifiés par fonte zonale. La concentration en ions divalents varie de 30 à 300 ppm respectivement pour les cristaux notés de 1 à 5

La position et l'intensité de la bande d'émission et leur évolution avec la température et la concentration en ions divalents y sont clairement visibles.

Une nouvelle série de cristaux purifiés au maximum (concentration en ions divalents  $< 0,1$  ppm) ont été dotés en  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$  ou  $\text{Mn}^{+2}$  par diffusion des ions à partir des iodures correspondants, soigneusement déshydratés et évaporés en surface (traitement thermique 1000 heures à  $400^\circ\text{C}$  sous atmosphère de  $\text{N}_2$ ).

a) *Cristal purifié*

Les résultats obtenus en étudiant les spectres en fonction de la température sous excitation  $\beta$  ( $^{90}\text{Sr}$ , 40 mCi) sont donnés dans la fig. 2. Les 2 principales constatations à retenir sont:

1. La persistance de la composante UV ( $\gamma_2$ ) et de 2 faibles composantes, l'une à  $3000 \text{ \AA}$  visible sur le spectre de la fig. 1, I, et l'autre entre  $4400$  et  $5100 \text{ \AA}$ , précédemment encore non observée du fait de sa très faible intensité.
2. La disparition complète de la composante  $\gamma_1$  à  $4300 \text{ \AA}$ .

b) *Cristaux dotés*

Les résultats obtenus se résument de la façon suivante:

1. La composante bleue  $\gamma_1$  réapparaît avec des caractéristiques totalement indépendantes de la nature chimique de l'ion introduit.
2. Les composantes UV restent identiques à elles-mêmes.
3. Des maxima de thermoluminescence sont observés lors du réchauffement du cristal à partir de  $57^\circ\text{K}$ .

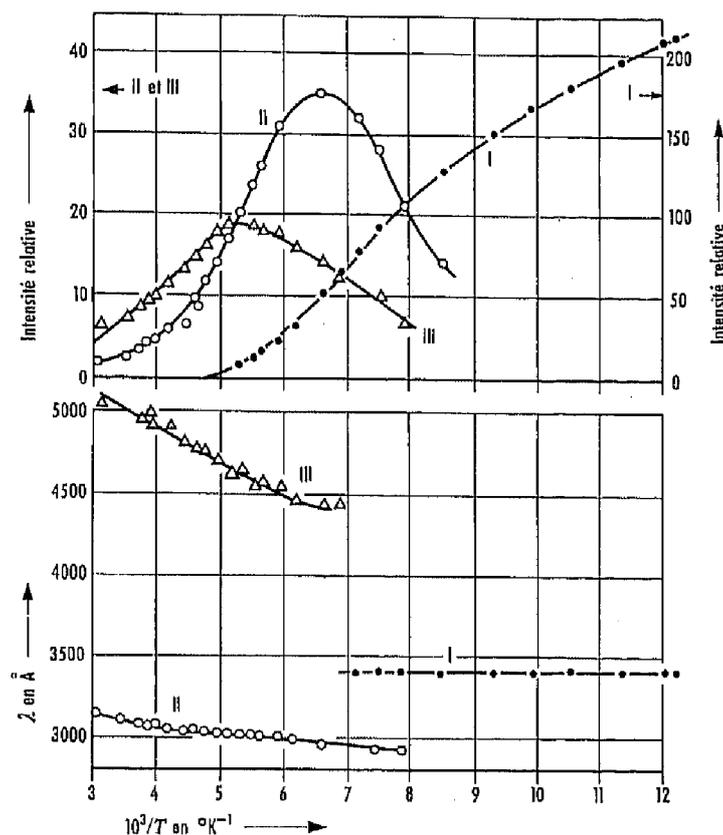


Fig. 2: Evolution avec la température du spectre d'émission d'un cristal purifié; seule la bande correspondant à  $\gamma_2$  subsiste (courbe I). Les faibles émissions à  $3000 \text{ \AA}$  et entre  $4400$  et  $5100 \text{ \AA}$  sont d'origine non identifiée

### 3. Thermoluminescence

Un exemple des résultats obtenus est présenté dans la fig. 3. Alors que pour le cristal pur l'émission thermoluminescente est presque négligeable pour tout le spectre, on observe pour les différents cristaux dotés des courbes essentiellement identiques présentant 2 maxima principaux à 86 °K et 122 °K pour une vitesse de réchauffement de 1,8 deg/min.

La lumière émise est toujours située à des longueurs d'ondes plus grandes que 4000 Å. Le spectre de celle-ci a pu être analysé pour les 2 premiers pics.

Le maximum d'émission pour le pic à 86 °K est à 4300 Å et pour celui de 122 °K à 4355 Å. Cette différence de longueur d'onde ainsi que la largeur à mi-hauteur des bandes sont égales à celles trouvées pour la composante  $\gamma_1$  sous excitation permanente.

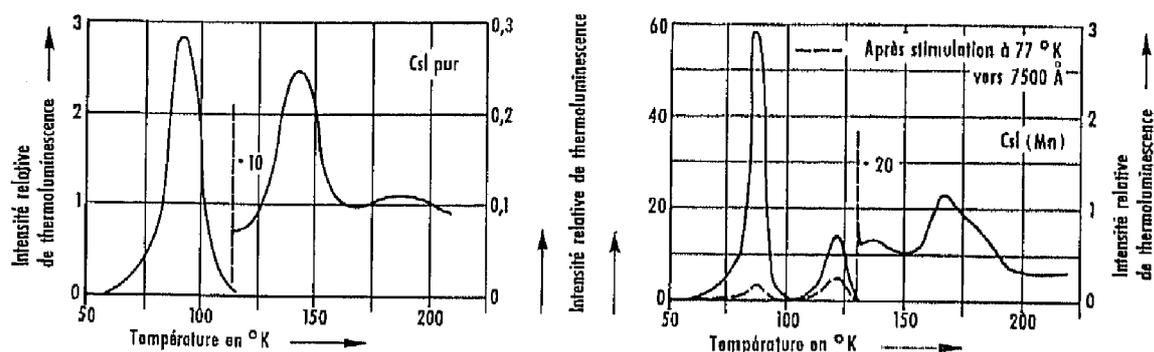


Fig. 3: Thermoluminescence de Csl pur et Csl(Mn), après irradiation  $\beta$  de 15 min à 57 °K (vitesse de réchauffement 1,8 deg/min)

Dans le cadre d'un modèle localisé à courbes de configuration, un calcul simple basé sur le déplacement de la température  $T_m$  du maximum des pics de la thermoluminescence permet d'estimer que la profondeur moyenne des pièges est de 0,11 eV et 0,18 eV respectivement pour les deux premiers pics.

L'analyse spectrale pour les autres pics thermoluminescents mineurs est impossible pour des raisons d'intensité, mais des indications pour un  $\lambda$  maximum voisin de 4300 Å existent.

Compte tenu des observations décrites dans I, on doit s'attendre à retrouver dans la thermoluminescence à 4300 Å (composante  $\gamma_1$ ), supposée correspondre essentiellement à la recombinaison de trous self-trappés (centres  $V_k$ ) sur des pièges à électrons jouant le rôle de centres luminogènes, la même somme de lumière que dans l'émission provoquée à 3450 Å par stimulation IR, (composante  $\gamma_2$ ).

### 4. Excitation UV

Si l'on sélectionne au moyen d'un filtre Wratten 2 B les longueurs d'ondes d'émission au-dessus de 4000 Å, on peut observer le spectre d'excitation des composantes du type b pour les différents cristaux. Une mesure plus complète du spectre d'émission observé pour les différentes longueurs d'ondes incidentes est indiquée dans la fig. 4 sous forme d'une représentation à 3 dimensions.

Quel que soit le cristal examiné, la forme du spectre d'excitation est la même. Seule l'intensité est fortement augmentée pour les cristaux dotés.

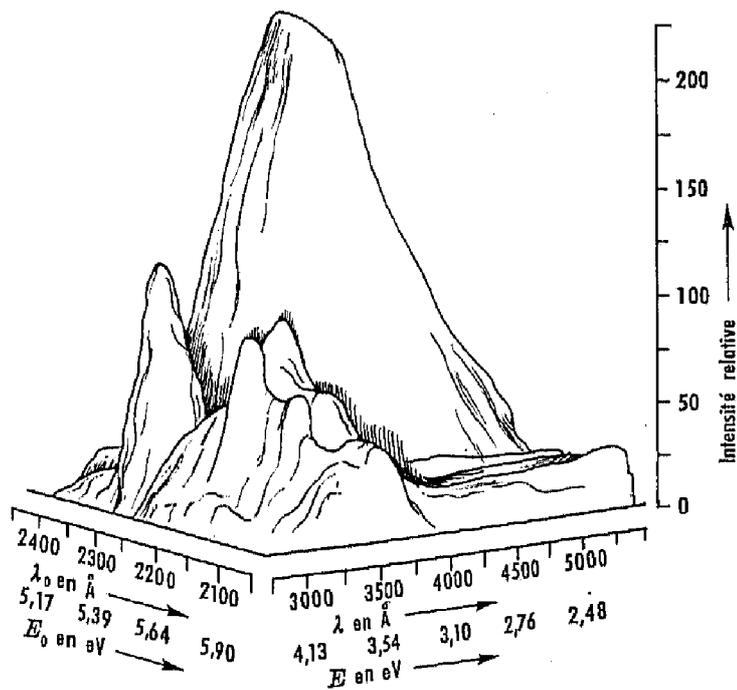


Fig. 4: Relief montrant le spectre de la lumière émise en fonction de la longueur d'onde d'excitation à 77°K pour un cristal pur. On observe les pics correspondant aux excitons avec l'émission dans la bande 3450 Å et le maximum d'émission correspondant à la composante  $\gamma_1$  (au voisinage de 4300 Å)

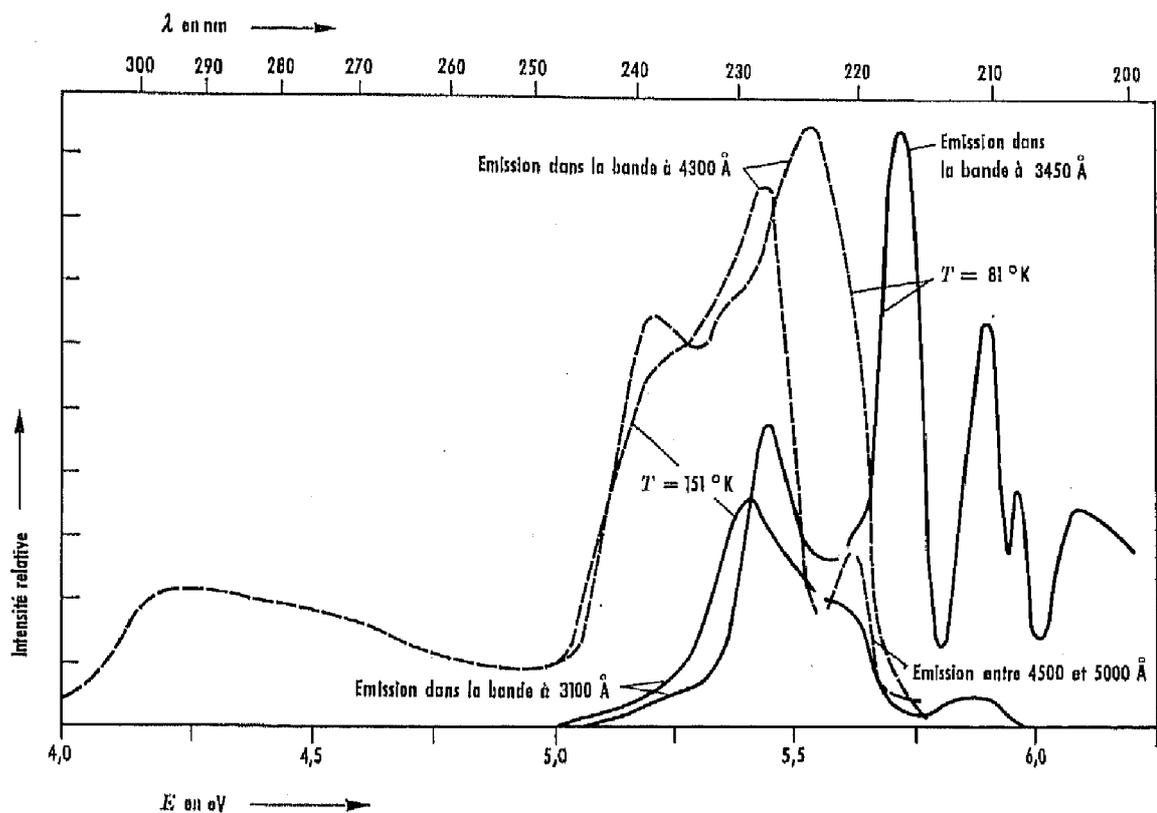


Fig. 5: Spectre d'excitation UV de  $\gamma_1$  et de  $\gamma_2$ , dans le CsI pur à 81°K et 151°K. La lumière émise est analysée respectivement par un filtre W2B et UG 11 et la position exacte des bandes déterminée par enregistrement spectrographique

La fig. 5 montre des enregistrements réalisés à 81 °K et 151 °K pour le cristal purifié. On constate que la bande d'excitation se trouve à des énergies inférieures à celles des excitons. Lorsque la température augmente, le spectre se déplace vers les énergies plus faibles et l'intensité diminue progressivement dès 150 °K. Toutefois, à partir de cette température, on observe l'apparition d'une composante «anormale» située exactement au même endroit que le premier pic d'excitons (5,62 eV). Son intensité croît jusqu'à 210 °K, puis diminue.

L'analyse spectrale de la lumière émise montre que l'excitation de la partie «normale» du spectre conduit à une émission vers 4300 Å, tandis que celle de la partie «anormale» émet entre 4500 et 5000 Å.

Il est possible d'effectuer un premier contrôle de l'hypothèse suivant laquelle les pièges à électrons seraient également les centres luminescents responsables de l'émission de la composante  $\gamma_1$ , soit par recombinaison des paires électrons-trous formées lors de l'excitation  $\beta$  ou X, soit par l'action directe des UV voisins de 2300 Å (fig. 5). On a montré dans I que l'irradiation  $\beta$  du cristal à 57 °K sature les pièges à électrons. On doit donc prévoir que ces centres, une fois remplis, seront insensibles à la radiation UV située dans la bande de 2300 Å. La fig. 6 montre 3 courbes d'excitation obtenues successivement a) pour un cristal non traité, b) irradié à 57 °K durant 60 min par les  $\beta$  de  $^{90}\text{Sr}$  et enfin, c) restitué dans son état primitif par vidange thermique des pièges.

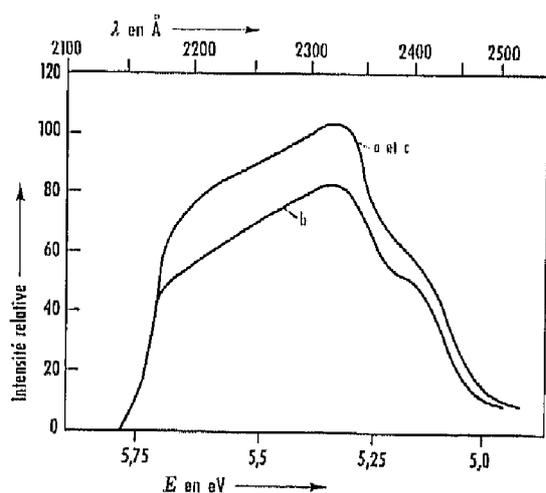


Fig. 6: Influence d'une irradiation  $\beta$  à 57 °K sur le spectre d'excitation UV de  $\gamma_1$  dans  $\text{CsI}/\text{Ca}^{14}$ . a) Avant irradiation, b) Après irradiation, c) Après vidange thermique des trappes. Le maximum d'excitation s'est déplacé d'environ 100 Å vers les grandes longueurs d'onde par rapport au cristal pur à 81 °K (fig. 5)

L'effet de l'irradiation à 57 °K sur l'excitation UV n'est pas totale, mais apparaît limitée à 20% environ. Ce résultat est plausible étant donné l'existence probable d'une mince couche désorganisée en surface qui, en favorisant les recombinaisons non radiatives, empêche le remplissage des pièges. Une telle couche intervient également dans l'interprétation du spectre d'excitons (voir I). Les mesures d'absorption UV de Eby, Teegarden et Dutton [5] permettent d'estimer que la profondeur réduisant à  $1/1000$  l'intensité d'une radiation de 2300 Å n'est pas supérieure à 0,5  $\mu\text{m}$ . Dans ces conditions, il est clair que seule une fraction de ce rayonnement pénètre dans la zone où les trappes ont été remplies par l'ionisation  $\beta$ . On peut voir aisément qu'une épaisseur de la couche perturbée en surface de l'ordre de 1000 Å permet d'expliquer raisonnablement le présent résultat de même que les caractéristiques du spectre d'excitons observées lors de l'excitation UV.

La fig. 7 présente 3 courbes de rendement de  $\gamma_1$  en fonction de la température pour 3 types d'excitation différents: protons, particules  $\beta$  et irradiation UV. La chute différente aux basses températures sera discutée ci-dessous.

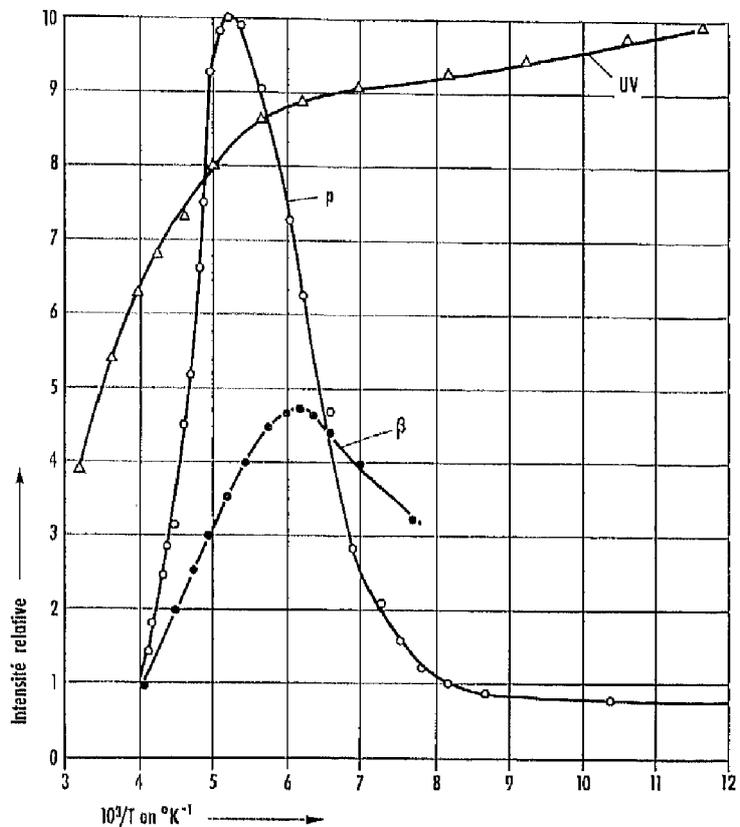


Fig. 7: Exemple de variation en fonction de la température de l'intensité de  $\gamma_1$  sous 3 excitations différentes: p,  $\beta$ , UV. Dans le cas UV, l'intensité se sature aux basses températures comme pour  $\gamma_2$

## 5. Discussion et interprétation

Les observations présentées dans ce travail et celles décrites précédemment dans I en relation avec la composante  $\gamma_2$ , nous conduisent à l'interprétation suivante:

L'introduction d'ions divalents de substitution dans un cristal ionique a pour effet d'introduire un nombre égal de lacunes cationiques. Ces lacunes s'associent aux ions divalents déjà à température ordinaire. Une irradiation ionisante au-dessous de  $77^\circ K$  crée un certain nombre de trous, qui, par analogie avec d'autres halogénures d'alcalins, sont self-trappés (centres  $V_k$ ), et d'électrons correspondants qui sont capturés par les complexes «ions divalents-lacunes cationiques» pour former des centres chargés négativement, analogues aux centres  $Z_1$  proposés par Pick [6].

Par excitation IR entre 7000 et 10'000 Å (bande d'absorption supposée de  $Z_1$ ), les électrons piégés sont libérés et se recombinent sur des centres  $V_k$  en donnant la même émission UV ( $\gamma_2$ ) que les excitons relaxés, ces deux états étant identiques (Knox [7]).

Lors du réchauffement du cristal, les centres  $V_k$  deviennent thermiquement fortement instables vers  $86^\circ K$ ; les trous rendus mobiles se recombinent alors sur des centres de type  $Z_1$  en donnant une émission à 4300 Å ( $\gamma_1$ ). Cette émission est essentiellement déterminée par les lacunes cationiques et non par la nature chimique des ions.

Ce mécanisme est aussi conforme à l'observation d'une forte diminution de l'intensité des pics de thermoluminescence, du premier en particulier, pour un cristal soumis à 77°K à une irradiation IR prolongée.

La réciprocity de la stimulation IR et de la thermoluminescence est confirmée par le fait que la somme  $S_1$  de lumière libérée par la stimulation IR d'une part et la somme totale  $S_2$  émise dans la thermoluminescence d'autre part ont été trouvées sensiblement égales. Les résultats obtenus pour  $S_2/S_1$  sont les suivants (erreur 5% environ): CsI(Ca<sup>2+</sup>) 0,98; CsI(Mn<sup>2+</sup>) 1,08; CsI(pur) 0,97.

La forte diminution d'intensité de  $\gamma_1$  au-dessous de 200°K s'explique par la migration ambi-polaire d'énergie qui précède l'émission lumineuse. A basse température, le mouvement de l'électron puis du trou positif de la paire, lors de leur capture par un complexe «ion divalent — lacune cationique», est nécessairement inhibé. L'effet de la grande densité de charge le long des trajectoires de protons est aussi de diminuer l'intensité de  $\gamma_1$  aux basses températures par élimination accrue des paires avant migration. Un tel effet est accentué pour les protons par l'existence d'une couche superficielle perturbée.

Le fait que sous irradiation UV l'intensité de la composante  $\gamma_1$  reste constante aux basses températures, conformément à un modèle simple de courbes de configuration, est significatif à ce point de vue. En effet, dans ce cas, l'excitation du complexe ion-lacune est directe et n'est pas précédée du phénomène de migration ambi-polaire d'énergie qui peut réduire l'intensité aux basses températures.

Dans la mesure où le cristal purifié contient un résidu d'ions divalents, le même mécanisme de formation de centres  $V_K$  et d'électrons trappés peut être invoqué; il ne sera toutefois que secondaire par rapport à la production d'excitons relaxés donnant directement naissance à la composante  $\gamma_2$ , même à basse température où les mesures rapportées dans I indiquent une proportion de l'ordre de 1% pour l'énergie stockée dans le cristal pur.

L'origine des petites bandes secondaires d'émission observées à 3000 Å et entre 4400 et 5100 Å, restent encore à expliquer.

Nous comptons obtenir des renseignements complémentaires par des mesures simultanées de photoconduction, de thermoconduction et de luminescence.

Dans sa partie chimique, ce travail a été grandement facilité par la collaboration de M. D. Ecklin et a d'autre part bénéficié de l'aide matérielle du Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique. La maison IBM, Extension Suisse, a mis gracieusement à notre disposition un ordinateur 1620 à sortie analogique 1627.

#### Références

- [1] Aegerter, M., R. Heubi et J. Rossel: p. 283
- [2] Morgenstern, Z. L., et N. N. Vasiljeva; Czech. J. Phys. B 13 (1963)
- [3] Sciver, W. J., van, et R. Hofstadler; Phys. Rev. 97, 1181 (1955)
- [4] Besson, H., D. Chauvy et J. Rossel; Helv. Phys. Acta 35, 211 (1962); Aegerter, M., A. Hoffmann et J. Rossel; Helv. Phys. Acta 37, 667 (1964)
- [5] Eby, J. E., K. J. Taegarden et D. B. Dullon; Phys. Rev. 116, 1099 (1959)
- [6] Pick, H.; Ann. Physik 35, 73 (1939)
- [7] Knox, R. S.; Theory of Excitons. Solid State Physics. London: Academic Press 1963