

LE RÔLE DES EXCITONS ET DES LACUNES CATIONIQUES DANS LES PROPRIÉTÉS LUMINESCENTES DE L'IODURE DE CÉSIIUM

par

MICHEL-ANDRÉ AEGERTER

AVEC 35 FIGURES ET 2 TABLEAUX

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
CHAPITRE 1. Introduction aux propriétés physiques des halogénures d'alcalins	6
1.1 Introduction	6
1.2 Les halogénures d'alcalins	6
1.3 Propriétés optiques fondamentales de quelques imperfections dans les halogénures d'alcalins	8
1.3.1 Les excitons	8
1.3.2 Les centres colorés	11
1.4 But du travail	14
CHAPITRE 2. Préparation des cristaux de CsI	15
2.1 Purification	15
2.2 Dotage en ions divalents	15
2.3 Analyse chimique des impuretés résiduelles	15
2.4 Discussion des résultats	16
CHAPITRE 3. Description des dispositifs et méthodes de mesures	18
3.1 Cryostat à azote liquide	18
3.2 Mesure de la température	18
3.3 Dispositifs d'excitation du cristal	20
3.3.1 Excitation pulsée (déflecteur électrostatique)	20
3.3.2 Excitation continue	22
3.4 Dispositifs de détection de l'émission lumineuse	23
3.5 Description des méthodes de mesures	23
3.5.1 Mesures des spectres d'émission par irradiation ionisante ou lumineuse	23
3.5.2 Mesures des spectres d'excitation UV et de stimulation IR	23

3.5.3	Thermoluminescence	24
3.5.4	Mesures de courant par stimulation optique et thermique	25
3.5.5	Mesures de déclin des impulsions lumineuses	25
3.6	Analyse des résultats à l'aide d'un ordinateur	27
3.6.1	Analyse des mesures spectrales	27
3.6.2	Analyse des mesures de déclin	27
CHAPITRE 4. Résultats expérimentaux et interprétation		28
4.1	Intensité et spectre d'émission	28
4.2	Spectres d'excitation UV	34
4.3	Scintillations lumineuses	40
4.4	Thermoluminescence, stimulation IR, thermo et photocourant	45
4.4.1	Thermoluminescence	47
4.4.2	Stimulation IR	50
4.4.3	Observation de la réciprocité des deux effets	52
4.4.4	Thermo et photocourant	55
CHAPITRE 5. Discussion et conclusion		57
Remerciements		59
BIBLIOGRAPHIE		60

CHAPITRE PREMIER

Introduction aux propriétés physiques des halogénures d'alcalins

1.1 Introduction

Depuis les travaux de R. W. POHL et de ses collaborateurs à Goettingen, les imperfections cristallines, telles que les excitons, phonons, défauts ponctuels, centres colorés, etc., se sont révélées de plus en plus fondamentales dans l'interprétation de nombreux phénomènes de la physique des corps solides et en particulier des propriétés lumineuses des halogénures d'alcalins.

Cependant, malgré l'intérêt constant de nombreux chercheurs pour de telles études, très peu de travaux ont été entrepris sur les sels de césium. Nous nous sommes proposés dans ce travail de fournir une contribution expérimentale à l'étude du rôle des excitons et des lacunes cationiques dans les propriétés lumineuses de l'iodure de césium.

1.2 Les halogénures d'alcalins

Les halogénures d'alcalins, à liaison chimique typiquement ionique, ont une structure électronique et cristalline particulièrement simple et peuvent être obtenus actuellement sans grande difficulté avec un degré de perfection et de pureté chimique élevés.

La plupart de ces substances cristallisent dans la structure du chlorure de sodium, NaCl (réseau cubique à faces centrées). Cependant les bromures, les chlorures (à température normale) et les iodures de césium possèdent un arrangement cristallographique du type CsCl (fig. 1), représenté par un réseau de Bravais cubique simple avec une base constituée par les deux ions : Cs (0, 0, 0) et Cl ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$).

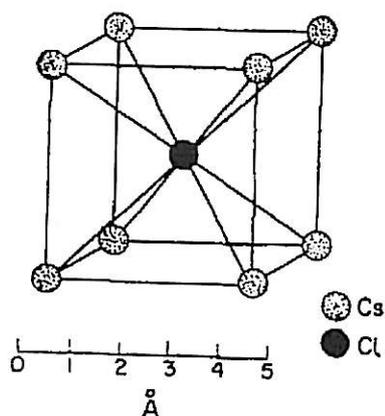


Fig. 1. Structure des halogénures d'alcalins du type CsCl.

Ils présentent une transparence optique dans un domaine spectral extraordinairement large ($\sim 2000 - \sim 50\,000$ Å), dans lequel les changements d'absorption optiques, produits par l'incorporation d'impuretés chimiques (A), de défauts ou de centres provenant de déformations plastiques ou d'irradiation par des particules ionisantes (F, V) peuvent être facilement détectés. Les halogénures d'alcalins, à température normale, étant d'excellents isolants, on décrit généralement leurs propriétés optiques et électroniques par un schéma de bandes avec une zone interdite de l'ordre de $E_G = 10$ eV (fig. 2).

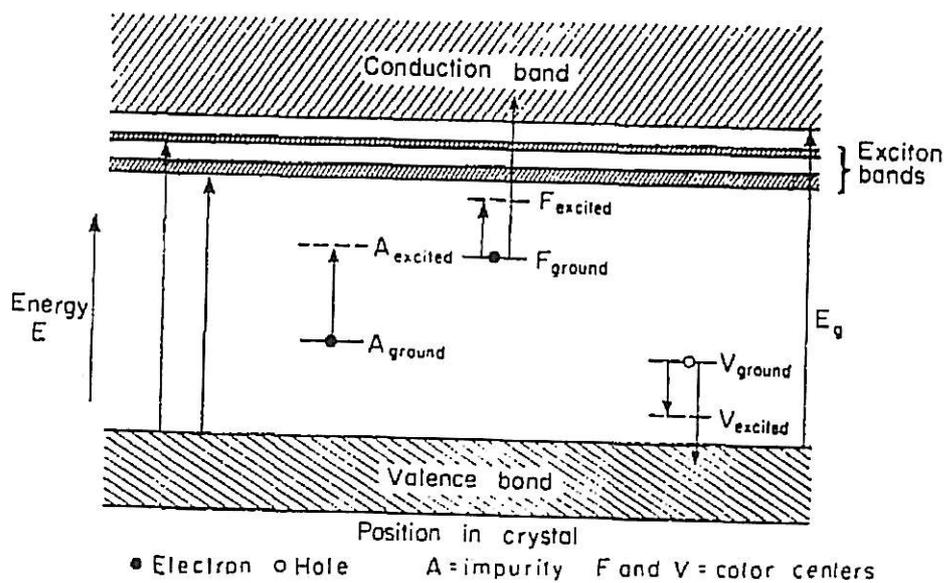


Fig. 2. Schéma de bandes pour les halogénures d'alcalins montrant les niveaux d'énergies et quelques absorptions optiques dues aux excitons, impuretés (A) et centres colorés (F, V).

1.3 Propriétés optiques fondamentales de quelques imperfections dans les halogénures d'alcalins

Nous présentons ici un bref résumé des caractéristiques de quelques imperfections présentes dans les halogénures d'alcalins. Nous reviendrons plus en détails sur certains de ces défauts lorsque nous analyserons et discuterons nos résultats aux chapitres 4 et 5.

Le lecteur se référera en outre pour plus d'informations aux travaux de synthèse parus ces dernières années, tels ceux de F. SEITZ (1954), J. H. SCHULMANN et W. D. COMPTON (1962), R. S. KNOX (1963), H. PICK (1965).

1.3.1 Les excitons

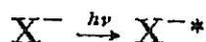
L'absorption de photons UV d'énergie $E_\nu > E_G$ conduit à la libération d'électrons de valence des ions halogènes, responsables de la bande de valence, dans la bande de conduction.

Si par contre $E_\nu \leq E_G$, les photons UV ne sont alors plus assez énergétiques pour séparer l'électron et le trou positif résultant. Ces derniers restent liés l'un à l'autre par attraction coulombienne et représentent des états excités du cristal appelés *excitons*. Ces entités sont électriquement neutres, mobiles et transportent de l'énergie dans le cristal. Leur libre parcours moyen est cependant limité à quelques dizaines ou centaines d'Angström à cause des fortes interactions excitons — autres « particules » ou champs.

La création de ces états excitoniques dans les halogénures d'alcalins a été observée expérimentalement pour la première fois lors des mesures d'absorption optique par HILSCH et POHL (1930), puis précisée et confirmée par d'autres auteurs tels MARTIENSSEN (1957 et 1959), EBY, TEEGARDEN et DUTTON (1959) et FISCHER et HILSCH (1959).

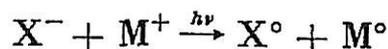
Simultanément à ces travaux expérimentaux divers modèles théoriques furent proposés, avec plus ou moins de succès, pour expliquer leur structure électronique. Les principaux travaux se sont appuyés généralement sur deux modèles :

- a) Le modèle d'*excitation* (Excitation Model) qui considère les excitons comme résultant de l'excitation, par absorption de photons UV, d'un électron de valence des ions halogènes :



Le ion excité X^{-*} peut alors transférer son énergie à un ion halogène X^- voisin (voir par exemple MUTO (1958 et 1959), DEXTER (1951 et 1957)).

- b) Le modèle du *transfert de l'électron* (Electron Transfer Model), qui associe les états excités du cristal au transfert, par absorption de photons UV, des électrons de valence des ions halogènes aux ions alcalins :



Le transport de l'énergie dans le cristal s'effectue dans le schéma de bandes par la migration sur des ions voisins de la paire formée par l'électron et le trou positif résultant (voir par exemple VON HIPPEL (1936), MOTT (1940, p. 98), SERTZ (1940, p. 41). Plus récemment PHILLIPS (1964 et 1966) proposa sur la base d'un schéma de bandes approprié de nouvelles interprétations. La notion de l'exciton utilisée par TAFT et PHILLIP (1957) serait erronée car la forte interaction coulombienne entre l'électron et le trou créés par absorption UV montre que seule une partie des bandes d'absorption observées serait liée à la création d'excitons. Le surplus des bandes proviendrait de transitions interbandes directes situées à divers endroits de la zone de Brillouin.

On s'accorde généralement pour considérer les deux premières bandes d'absorption comme provenant d'une séparation de la bande de valence en $\vec{k} = 0$ en deux niveaux de symétrie $\Gamma_{15}^{3/2}$ et $\Gamma_{15}^{1/2}$; cela est dû à la décomposition, introduite par le couplage spin-orbite, de l'état fondamental de l'atome d'halogène libre en deux niveaux $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$ (doublet de l'halogène). Ces deux premières bandes sont généralement suivies par un second doublet que PHILLIPS interprète comme des excitons L (structure NaCl) ou X (structure CsCl).

L'observation d'épaules au voisinage des excitons Γ est attribuée, à la suite des mesures de photoconductibilité de TAFT et PHILLIP (1957), à des transitions interbandes directes $\Gamma_{15}^{3/2} \rightarrow \Gamma_1$ et $\Gamma_{15}^{1/2} \rightarrow \Gamma_1$. De même les bandes observées à des énergies supérieures seraient liées à des transitions de même nature mais situées aux autres endroits de la zone de Brillouin (L ou X) (fig. 3 et 4).

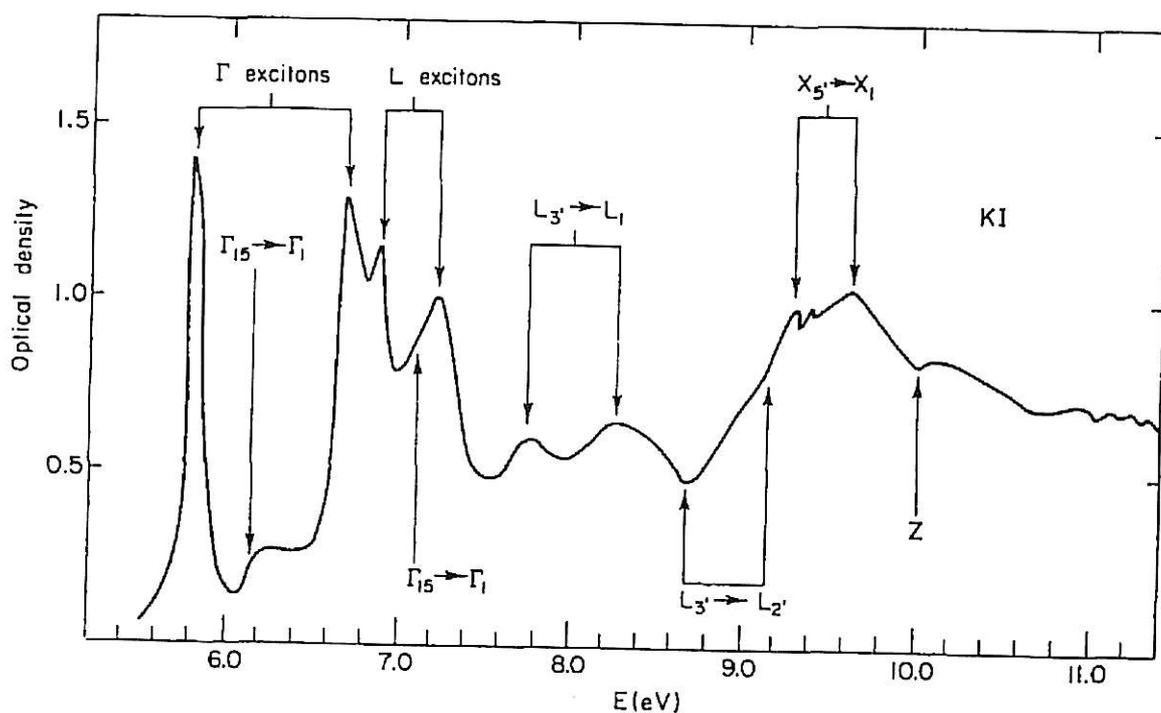


Fig. 3. Spectres d'absorption de films de KI à 80° K d'après EBY et al. (1959). On observe nettement les excitons Γ et L (doublet) ainsi que les diverses transitions interbandes permises en Γ , L et X.

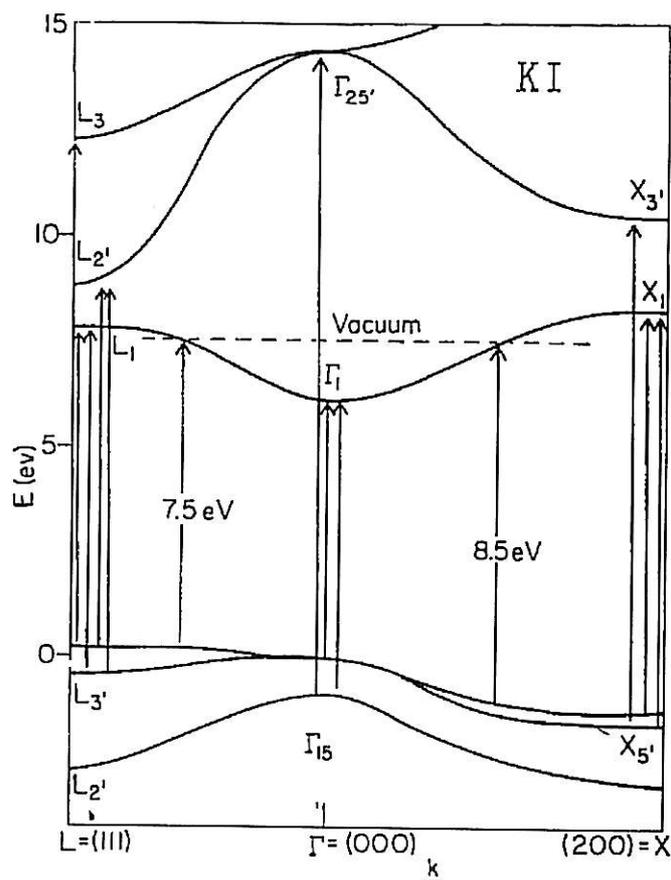


Fig. 4. Schéma de bandes d'énergies du KI le long des axes [100] et [111] d'après PHILLIPS (1964 et 1966).

Le transfert de l'énergie des excitons dans les halogénures d'alcalins est un phénomène encore mal connu, car leur temps de vie est bref (de 10^{-12} à 10^{-8} s à basse température). Les fortes interactions excitons-phonons, qui se manifestent par le très faible libre parcours moyen observé, indiquent que l'excitation se trouve fortement localisée sur certains sites (autopiégeages de l'exciton) et que le transfert à d'autres endroits du cristal doit se faire par saut (hopping transport). A partir de chaque localisation on peut s'attendre soit à un transfert de l'excitation, soit à des recombinaisons non radiatives (émission de phonons), soit à des recombinaisons radiatives caractérisées par un déclin rapide et un décalage en énergie considérable (Stoke shift).

Les premières observations d'émissions radiatives supportant cette interprétation furent celles de VAN SCIVER et HOFSTADTER (1955) et TEEGARDEN (1957) sur les cristaux purs de NaI et de KI.

Le transfert de l'excitation sur des défauts ou des impuretés correspondant à des états excités de ceux-ci, a également été mis en évidence (BASSANI et INCHAUSPÉ (1957)). On parle alors de piégeage des excitons.

1.3.2 Les centres colorés

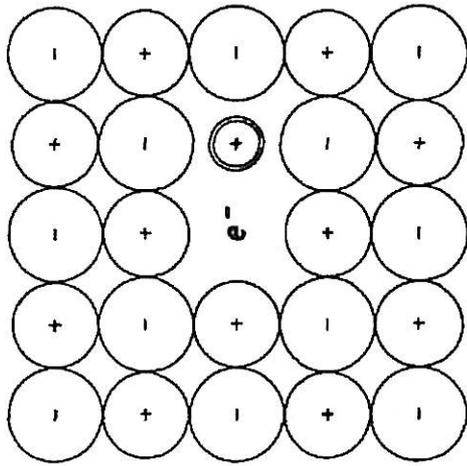
On distingue généralement deux catégories de centres colorés, selon que les défauts responsables peuvent piéger soit des électrons (centre du type F), soit des trous (centre du type V). La création de ces centres colorés se fait principalement par coloration additive produite par excès d'alcalins ou d'halogènes, ou par irradiation par des particules ionisantes.

a) Centre du type F (fig. 5)

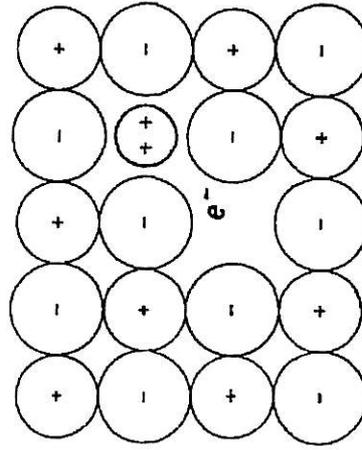
Un centre F est formé par un électron piégé sur une lacune d'anion. Cela se traduit par une bande d'absorption gaussienne située entre 2500 et 8000 Å suivant le cristal considéré. Sa formation s'accompagne généralement de plusieurs petites bandes d'absorption situées à des longueurs d'ondes inférieures à la bande F (centres K, L₁, L₂, L₃) et dont la structure électronique n'est pas encore bien établie. Par contre, la capture par le centre F d'un second électron (centre F'), ou l'association plus ou moins complexe de plusieurs centres F (centres M, R₁, R₂, N, O, etc.) conduit à l'observation de bandes situées à des énergies inférieures. On observe également d'autres centres qui peuvent piéger des électrons et qui sont associés à la présence d'ions étrangers. Ce sont les centres F_A (centre F créé au voisinage d'un ion alcalin étranger substitutionnel) et les centres Z, introduits par PICK (1939) et dont la formation nécessiterait la présence d'ions divalents Ca⁺⁺, Sr⁺⁺, Ba⁺⁺, Mn⁺⁺, etc. La structure des centres Z n'est pas encore connue. Signalons le modèle proposé par PICK pour le centre Z₁ consistant en un électron piégé sur un complexe ion divalent — lacune cationique. Cependant les récentes mesures de BUSHNELL (1964) indiquent que l'association d'un centre F à un complexe ion divalent — lacune cationique semble plus probable.

b) Centre du type V (fig. 6)

La création de centres V s'accompagne également de bandes d'absorption. Celles-ci sont généralement situées entre les bandes d'excitons et les bandes F. Plusieurs modèles ont été proposés mais aucun n'a reçu une affectation définitive. Actuellement, cependant, certaines indications montrent que la structure du centre V₁ serait conforme au modèle de l'antimorphe exact du centre F proposé par SEITZ. L'irradiation de certains halogénures d'alcalins à basse température a mis en évidence plusieurs types de centres nouveaux : V_K, V_F, V_I, H dont la structure est par contre tout à fait déterminée. Le plus connu est le centre V_K ou ion moléculaire X₂⁻ qui est un trou autopiégé sur deux ions halogènes. Le centre V_F proposé par KÄNZIG (1960) consiste en un centre V_K associé à une lacune cationique. Les structures encore plus complexes proposées pour les centres V_I (association de trois lacunes et d'un trou positif localisé sur trois ions halogènes) et H (ion moléculaire X₂⁻ substitutionnel et associé avec deux ions halogènes voisins) sont illustrées à la figure 6.

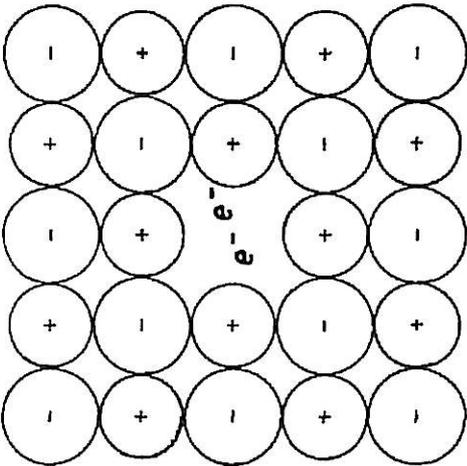


Centre F_A (plan (100))

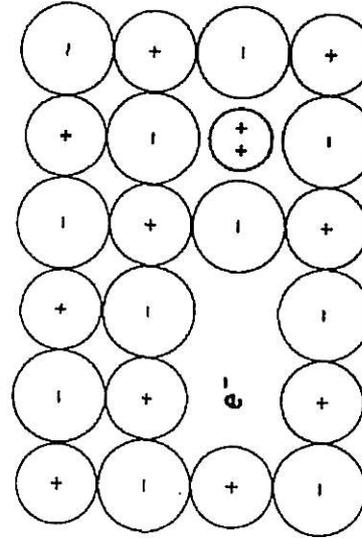


Centre Z_1 (ancien)

charge négative

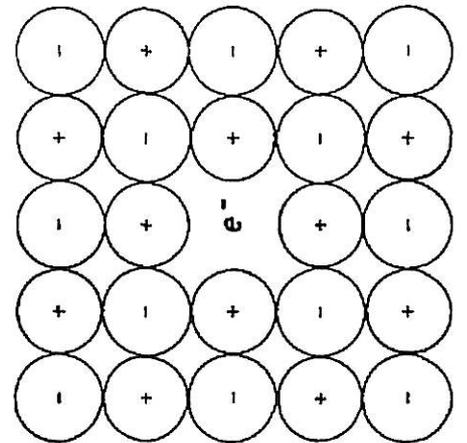


Centre F' (plan (100))



Centre Z_1 (nouveau)

charge nulle



Centre F (plan (100))

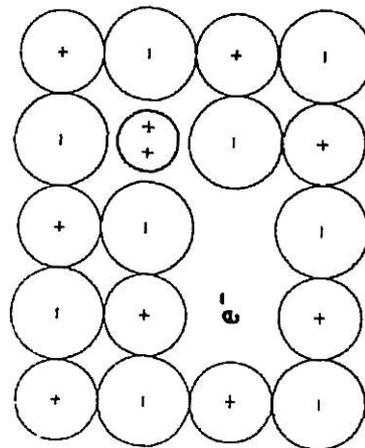


Fig. 5. Structure de quelques centres colorés du type F : Centre F, centre F' , centre F_A , centre Z_1 , ancien modèle (PICK (1939)), centre Z_1 , récents modèles (BUSHNELL (1964)).

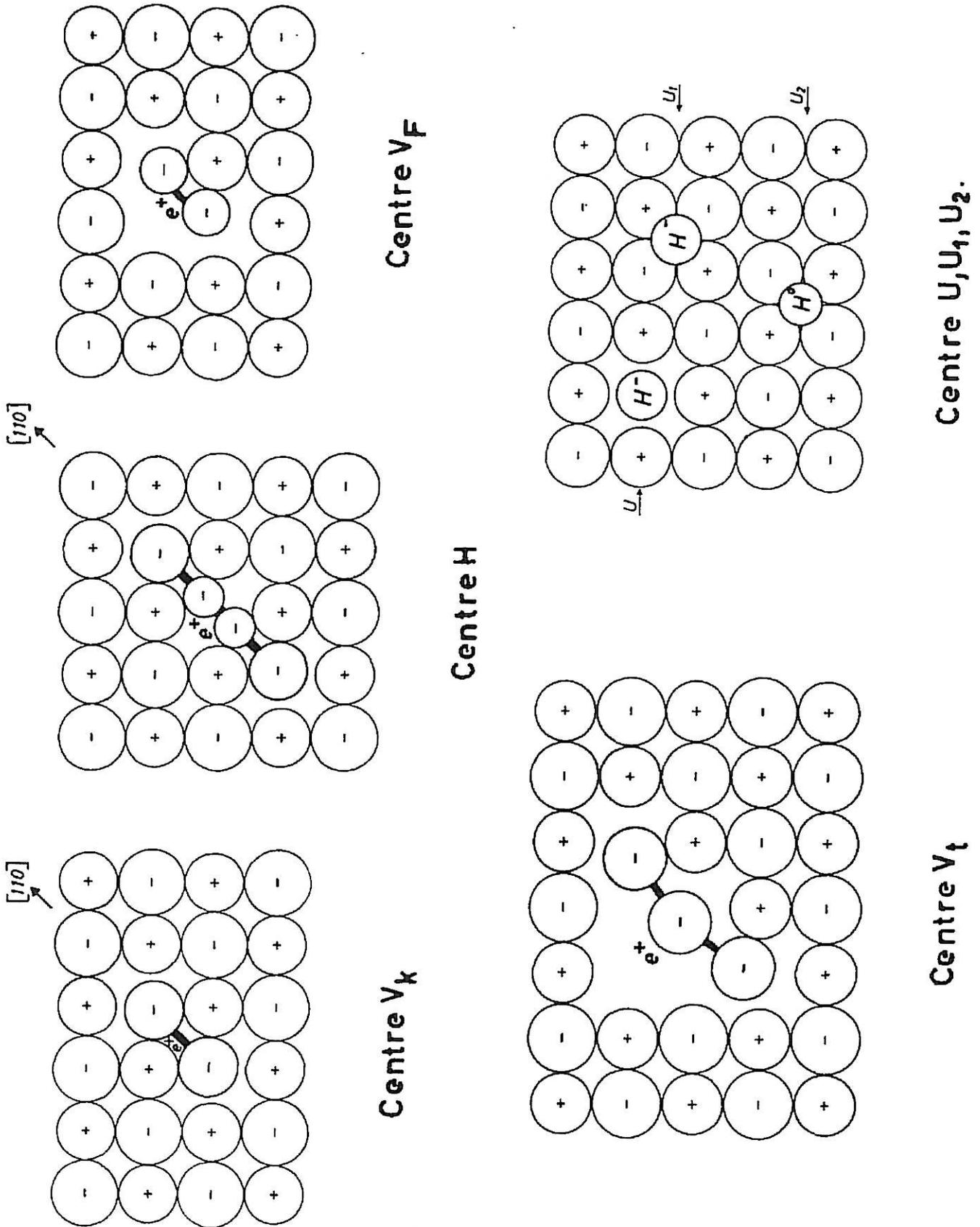


Fig. 6. Structure de quelques centres colorés du type V ou liés à des défauts de nature chimique. Centre V_K , centre V_F , centre V_t , centre H, centre U, U_1 , U_2 .

On distingue cependant actuellement une troisième catégorie de centres relativement importants qui sont liés plus spécialement à des défauts de nature chimique dus à l'incorporation d'impuretés tels que l'hydrogène (centre U, U₁, U₂), d'ions hydroxyles (centre OH⁻) d'oxygène (centre O₂⁻), d'azote (centre N₂⁻).

1.4 *But du travail*

L'étude de la luminescence des iodures alcalins non activés par BONANOMI et ROSSEL (1952), ENZ et ROSSEL (1958), CHAUVY et ROSSEL (1959), VAN SCIVER et HOFSTADTER (1955), MORGENSHTERN et VASILJEVA (1963) entre autres, a montré l'existence de deux types de composantes principales :

- a) Des composantes ultraviolettes, à déclin rapide ($< 1 \mu s$) peu dépendant de la température, et ayant une saturation d'intensité aux basses températures. Elles sont probablement liées au cristal pur et exempt de défauts et peuvent s'interpréter par l'existence d'excitons relaxés.
- b) Des composantes bleues à déclin plus lent, dont l'intensité lors d'excitation ionisante s'affaiblit aux basses comme aux hautes températures et qui semblent dépendre directement des imperfections de structure du cristal (BESSON, CHAUVY et ROSSEL (1962)).

Afin de clarifier ces deux hypothèses de travail, nous avons poursuivi l'étude de ces deux composantes sur des monocristaux de iodure de césium spécialement purifiés par fonte zonale puis dotés en ions divalents étrangers Ca⁺⁺, Sr⁺⁺, Mn⁺⁺, Mg⁺⁺. Dans une première partie (chapitre 2), nous décrirons brièvement les différentes méthodes utilisées pour la préparation des cristaux, ainsi que les résultats des analyses chimiques des concentrations des impuretés résiduelles. La description des dispositifs et méthodes de mesures, dont certaines sont originales, fera l'objet du chapitre 3.

Au chapitre 4, nous présenterons les résultats de nos travaux. Nous avons étudié premièrement les spectres d'émissions en régime stationnaire des cristaux excités soit par des particules ionisantes (β , protons p), soit par excitation sélective ultraviolette, entre 57 et 350° K. La détermination des spectres d'excitations UV ainsi que l'étude de la cinétique de l'émission de l'une des bandes, à l'aide d'une électronique rapide, a confirmé les hypothèses déjà avancées.

Les mesures originales de thermoluminescence, de stimulation infrarouge (I R) et de courant par stimulation optique ou thermique apporteront de nouvelles précisions concernant la nature des centres responsables des émissions lumineuses observées.

L'interprétation de ces nombreux résultats, sur la base de modèles phénoménologiques sera également donnée au cours de ce chapitre.

La dernière partie de ce travail (chapitre 5) sera réservée à une discussion et à la comparaison de nos résultats avec d'autres travaux expérimentaux récents.

CHAPITRE 2

Préparation des cristaux de CsI

L'essentiel du travail concernant la préparation et l'analyse chimique des impuretés résiduelles a été effectué par ECKLIN (1966). C'est la raison pour laquelle nous expliquerons et discuterons brièvement les méthodes et les résultats obtenus et renvoyons le lecteur au travail de thèse présenté par ECKLIN (1966).

2.1 Purification

La méthode utilisée pour purifier le iodure de césium fut celle de la fonte zonale. La poudre de départ, obtenue chez Merck AG (Darmstadt) ou Schuchardt (Münich), était introduite dans une nacelle en quartz Heralux de haute pureté et spécialement soufflée. Avant de la sceller sous atmosphère d'argon ou de vapeur d'iode (10^{-1} Torr), la poudre était chauffée plusieurs fois au-delà du point de fusion, sous atmosphère d'iode, de façon à éliminer les traces d'eau et d'oxygène. L'opération de fonte zonale comprenait en général 20 passages à la vitesse de 16,8 mm/heure.

Le découpage de la partie purifiée du lingot ainsi obtenu, en petits parallélépipèdes rectangles de $10 \times 5 \times 2$ mm. environ se faisait à la scie à fil mouillé à l'eau déminéralisée. Les surfaces du cristal étaient ensuite polies sur une polisseuse de laboratoire Struers, d'abord à l'eau distillée, puis à l'aide de pâte de diamant de 1μ en suspension dans l'alcool isopropylique.

2.2 Dotages en ions divalents

Deux méthodes différentes ont été utilisées pour doter les cristaux purifiés en ions divalents.

La première consiste à évaporer sur deux faces du cristal et sous un vide de 10^{-6} Torr une couche de CaI_2 , SrI_2 ou MnI_2 , soigneusement déshydratés.

Les cristaux ainsi préparés étaient scellés sous atmosphère d'azote (10^{-1} Torr) dans une nacelle de quartz Heralux et soumis à un traitement thermique de 1000 heures à 400°C .

La seconde méthode fut nécessaire pour doter le iodure de césium en Mg^{++} et utilise le principe bien connu du nivellement par zone (zone levelling).

2.3 Analyse chimique des impuretés résiduelles

Le contrôle chimique de la purification et du dotage en ions divalents a été effectué principalement par deux méthodes d'analyses quantitatives.

- a) Méthode de la dilution isotopique suivie d'une analyse au spectrographe de masse.

Celle-ci est actuellement l'une des plus sensibles et s'applique à tous les éléments qui ont au moins deux isotopes. Les mesures ont été effectuées par le Dr HIRT (1964) au laboratoire de Physique de l'Université de Berne pour la détermination de traces de Ca^{++} et Sr^{++} .

- b) Spectrophotométrie d'absorption atomique dans une flamme.

Cette méthode s'est révélée très efficace pour analyser les impuretés divalentes : Ca^{++} , Sr^{++} , Mn^{++} , Mg^{++} , lorsque les concentrations dans les échantillons sont supérieures à ~ 1 ppm. Ces contrôles ont été effectués par ECKLIN (1966) sur le spectrophotomètre d'absorption atomique Jarrell Ash.

Tous ces résultats, ainsi que ceux relatifs à des cristaux achetés ou préparés antérieurement sont consignés dans le tableau I.

2.4 Discussion des résultats

L'étude de ce tableau suggère plusieurs constatations :

- a) La purification du CsI par fonte zonale est efficace pour les éléments suivants :

Cu, Fe, Zn, Si, Na, Ca, Sr, Mg, Mn.

Les concentrations de ces impuretés ont pu être réduites d'un facteur 10 à 100.

NOTE EXPLICATIVE DU TABLEAU

Tous les renseignements techniques relatifs aux cristaux utilisés sont consignés ci-après. Les résultats d'analyses sont exprimés en ppm.

- a) Fonte zonale sous atmosphère d'iode avec nacelle en quartz de très haute pureté.
b) Fonte zonale sous atmosphère d'argon avec nacelle en quartz ordinaire.
c) Fonte zonale selon une ancienne technique effectuée par BESSON et al. (1962).
d) Cristaux ultrapurs préparés par Harshaw Co. Analyse des impuretés inconnues.
e) Analyse par spectrométrie d'arc.
f) Analyse par spectrométrie d'absorption atomique dans une flamme (Jarrell Ash). Selon ECKLIN (1966), les valeurs précédées de \ll sont les limites de détection dans le CsI pour une dilution de 300 mg dans 2 ml d'eau déminéralisée et en prenant les valeurs h comme références. Les concentrations réelles sont certainement très inférieures à ces valeurs (voir g et h).
g) Analyse par dilution isotopique et spectrographe de masse.
h) Méthode d'analyse inconnue. Ces valeurs sont les concentrations maximum garanties par le fabricant. Il s'agit selon ce dernier des limites de détection des appareils de mesures.
i) Estimation visuelle de la coloration de la flamme caractéristique du Na.
j) Déduction qualitative des mesures de spectres d'émission (chapitre 4).
k) Concentration calculée en supposant que le nivellement par zone a réparti uniformément le TII dans le lingot.

TABLEAU I

nomenclature	provenance	préparation	Pb Co Ni Al	Cu	Fe	Si	Zn	Tl	Mn	Ba	Sr	Ca	Mg	Li	Na	K	Rb
poudre de départ	B.D.H	?		1 ^e	10 ^e	10 ^e	100 ^e					300 ^e	1 ^e				
série B No1	"	fonte zonale c.		<1 ^e							1 ^g	~30 ^e	<1 ^e				
série B No2	"	"															
série B No3	"	"															
série B No4	"	"															
série B No5	"	"															
poudre de départ	Merck	?	h 0.01	h <0.01	h <0.01	h <0.01	h <0.01	h <0.01	h <0.01	h <50	h <5	h <0.01	h <0.1	h <0.4	h <5	h <5	h <10
série G2	"	fonte b. zonale							f <<0.4	f <<400	f 0.039 <<27 f	f 1.89 <<2.7 f	f <<0.01				
série G5	"	fonte zonale a.							f <<0.4	f <<400	f <<27	f <<2.7	f <<0.01				
G5 + Sr	"	a+dotage							f <<0.4	f <<400	f 63	f <<2.7	f <<0.01				
G5 + Ca	"	a+dotage							f <<0.4	f <<400	f <<27	f 42	f <<0.01				
G5 + Mn	"	a+dotage							f 12	f <<400	f <<27	f <<2.7	f <<0.01				
G6 + Tl	"	nivellement de zone						k ~1000									
H1, H2	Harshaw ^{d.}	?						j trace									

- b) Si l'on excepte K et Rb, pour lesquels aucune mesure n'a été effectuée, et Ba, où la sensibilité limite des analyses est insuffisante, la concentration totale des impuretés des cristaux de référence n'excède pas 1 ppm et celles des ions divalents (Ca, Sr, Mg et Mn) 0,1 ppm.

CHAPITRE 3

Description des dispositifs et méthodes de mesures

Une grande partie des méthodes utilisées pour nos différentes mesures sont conventionnelles. Il est indiqué cependant de décrire les caractéristiques des appareils utilisés et de montrer schématiquement la disposition de ceux-ci dans les expériences.

3.1 *Cryostat à azote liquide*

La construction d'un cryostat à azote liquide ne présente aucun problème technique difficile. Nous avons réalisé un appareil simple, facilement transformable de façon à être adapté à plusieurs manipulations. Il se compose de trois parties (fig. 7) :

- a) Un corps modulaire (1) en laiton sur lequel peut être fixé un système de pompage (2) et une jauge à vide (3).
- b) Une queue interchangeable (4) comportant au maximum 4 ouvertures circulaires, soit pour la pose de fenêtre de quartz Suprasil (5), d'Al ou de mylar, soit le raccord à des sources radioactives (6) ou à l'accélérateur van de Graaff.
- c) Un tube d'acier inoxydable (7) formant le réservoir à azote liquide et à l'extrémité inférieure duquel est soudé le porte-cristal de cuivre (8). Par rotation du tube (7) le cristal (9) peut être placé devant l'une quelconque des fenêtres.

3.2 *Mesure de la température*

Le bon contact thermique du cristal placé entre les deux plaques de cuivre était assuré par la pose au pinceau sur les deux faces de contacts d'une couche pâteuse de graphite colloïdal (Dag dispersion, Acheson Colloids Co.). Cette substance a été préférée à la graisse silicone ou à l'argent colloïdal parce qu'elle ne présente aucune luminescence susceptible de perturber nos mesures et aucun danger de contamination par diffusion de graphite dans le cristal.

Lors des mesures de courant par stimulation optique ou thermique, l'isolation électrique et le contact thermique étaient assurés par des plaquettes de BeO (type BD 98 de Coors Porcelain Co.) qui présentent des caractéristiques remarquables à ce point de vue. La température était mesurée par un thermocouple cuivre-constantan étalonné et enregistrée sur un appareil Sefram Graphispot.

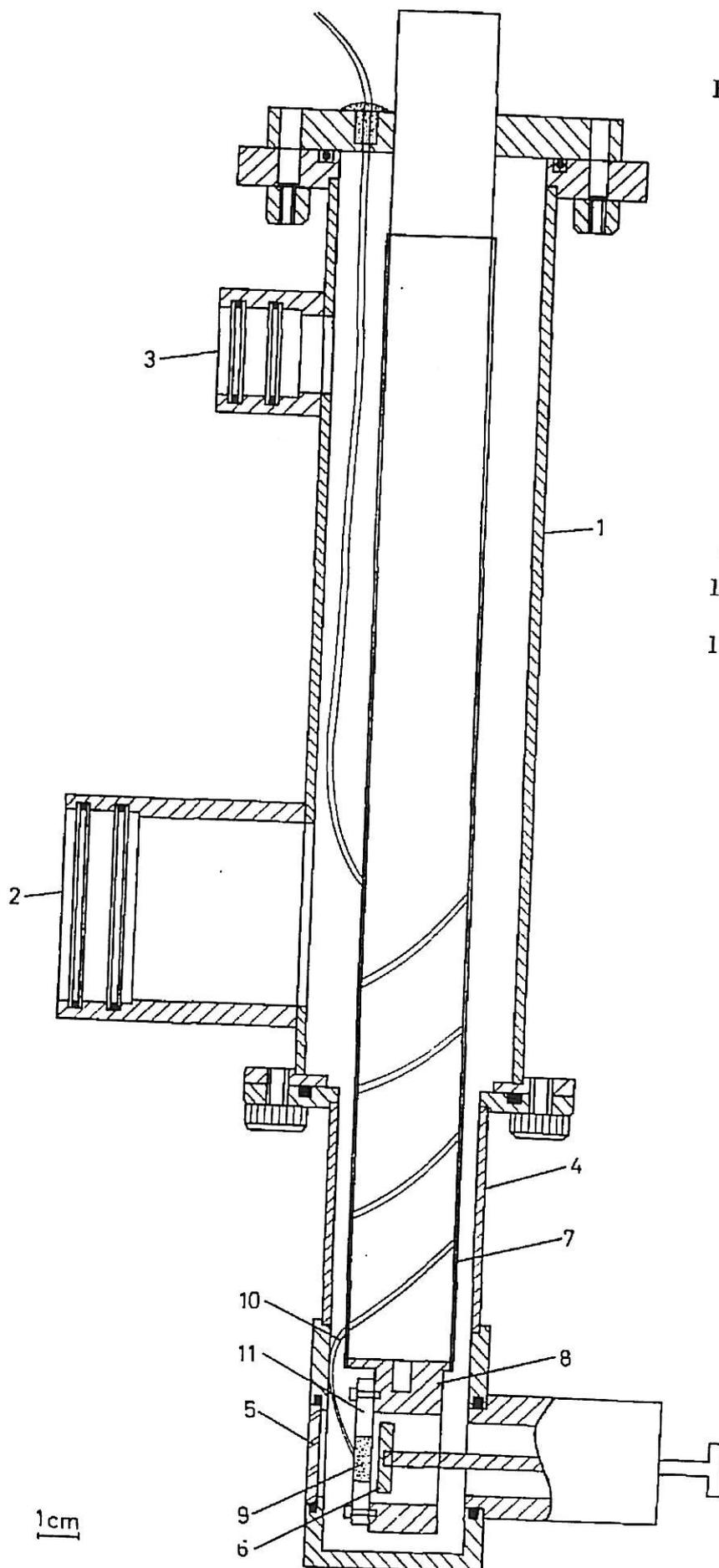


Fig. 7. Coupe schématique du cryostat à azote liquide.

- 1) Corps modulaire.
- 2) Fixation du système de pompage.
- 3) Jauge à vide.
- 4) Queue interchangeable.
- 5) Fenêtre (quartz Suprasil, Al ou mylar.).
- 6) Source β Sr⁹⁰.
- 7) Réservoir à azote liquide.
- 8) Porte-cristal.
- 9) Cristal.
- 10) Thermocouple Cu-Constantan.
- 11) Plaques de serrage.

3.3 Dispositifs d'excitation du cristal

La luminescence des halogénures d'alcalins peut s'étudier de deux façons différentes selon qu'on sépare temporellement ou non l'émission individuelle due à chaque quantum ou particule incidente (excitation transitoire ou stationnaire).

Dans le premier cas on observe l'amplitude et le déclin des scintillations lumineuses et leur étude nécessite soit des sources pulsées brèves (UV ou particules, $< 10 \text{ ns}$) soit des sources radioactives de faibles intensités ($< 10 \mu \text{ Ci}$).

Nous décrivons ci-après (3.3.1) un appareil donnant périodiquement en connexion avec une électronique rapide, une très brève impulsion de protons de 1 MeV produits par un accélérateur van de Graaff.

Dans le second cas l'excitation du cristal est continue et on observe la luminescence stationnaire.

Nous présentons en 3.3.2 les différentes sources utilisées.

3.3.1 Excitation pulsée (déflecteur électrostatique)

Le principe de fonctionnement du système est le suivant (fig. 8) :

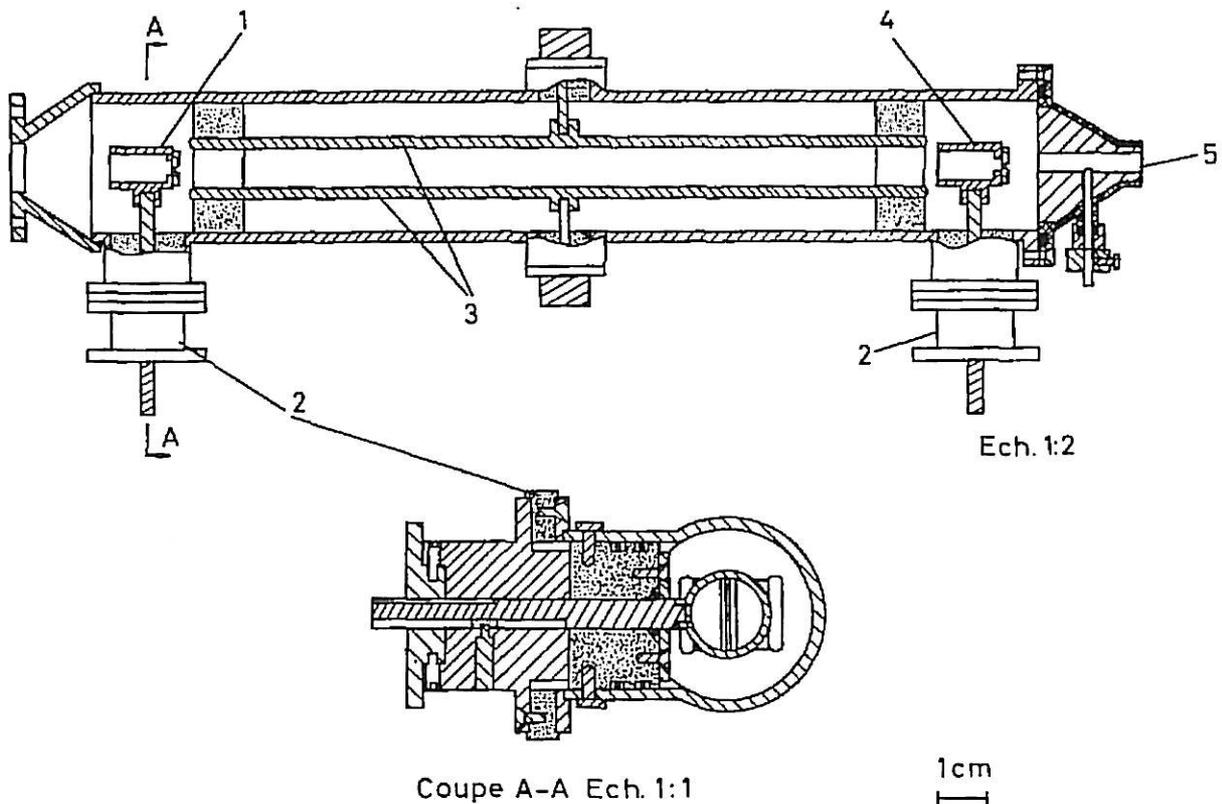


Fig. 8. Coupe schématique du déflecteur électrostatique.

- 1) Fente d'entrée de $25 \mu\text{m}$.
- 2) Vis micrométrique.
- 3) Plaques de déflection.
- 4) Fente de sortie de $25 \mu\text{m}$.
- 5) Extrémité du déflecteur et raccord au support de cible.

Le faisceau de protons, collimatés par les diaphragmes de 3 mm de diamètre de l'accélérateur Van de Graaff ($E_{\max} = 3 \text{ MeV}$), est admis dans un tube cylindrique dont une extrémité possède une fente de $25 \mu\text{m}$ (1). La position latérale de celle-ci est réglable à l'aide de la vis micrométrique (2). Le mince faisceau émergent est alors dévié par un champ électrique produit entre deux plaques parallèles longues de 30 cm et espacées l'une de l'autre de 1 cm (3). A la sortie du système déflecteur se trouve une seconde fente protégée par un tube cylindrique (4) analogue au premier, et permettant également la mesure du courant moyen. Lorsque le champ est brusquement inversé, le balayage du faisceau à travers la deuxième fente produit à la sortie de celle-ci (5) une brève impulsion de protons dont la largeur temporelle à demi-hauteur peut être rendue aussi faible que quelques nanosecondes. Les fentes et les plaques de déflexion ont été dorées sur une épaisseur de $20 \mu\text{m}$ pour éviter d'éventuelles réactions nucléaires avec émission γ .

Tout le système est monté sur un support réglable verticalement et horizontalement pour faciliter le centrage du faisceau de protons. Le champ électrique est alternatif et de forme carrée. Il est produit par une série de batteries de 90 V et est périodiquement inversé par un relais à contact de Hg (Clare type HGP 1036) (fig. 9).

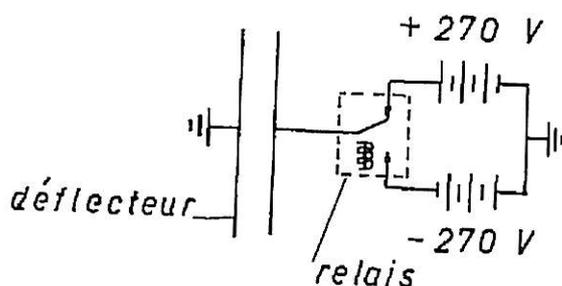


Fig. 9. Production du champ alternatif carré alimentant le déflecteur.

Ce système simple permet une très rapide variation du champ électrique. Le temps nécessaire pour que celui-ci passe de 10 à 90% de sa valeur finale est d'environ $\tau = 20 \text{ ns}$.

Si l'on suppose que la variation temporelle du champ est linéaire et que le passage du faisceau devant la seconde fente se fait à vitesse constante, un calcul simple nous permet d'estimer la durée Δt et le nombre de protons N_p contenu dans chaque impulsion.

$$\Delta t = \frac{8 \delta \left(\tau + \frac{l}{v} \right)}{e l (l + 2s)} \frac{E_p}{E_0} \cong 5 \text{ ns}$$

$$N_p = \frac{1}{2} \Delta t \frac{I}{e} \frac{d \cdot \delta}{\frac{\pi \cdot d^2}{4}} \cong 400 \text{ protons}$$

avec :

E_p	= énergie des protons (1 MeV)
v	= vitesse des protons
e	= charge électronique
I	= courant de protons mesuré sur la première fente ($2 \mu A$)
d	= diamètre du faisceau à la sortie du collimateur (0,3 cm)
E_0	= valeur du champ (200 V/cm)
l	= longueur des plaques de déflexion (30 cm)
$l + 2s$	= distance entre les fentes (37 cm)
δ	= largeur des fentes ($2,5 \cdot 10^{-3}$ cm)
τ	= temps de variation du champ (20 ns)

La figure 10 montre que pour ces conditions, la valeur Δt expérimentale est bien de l'ordre de grandeur prédit et n'excède pas 10 ns. Cette valeur a été réduite à 5 nanosecondes en augmentant le champ d'un facteur trois.

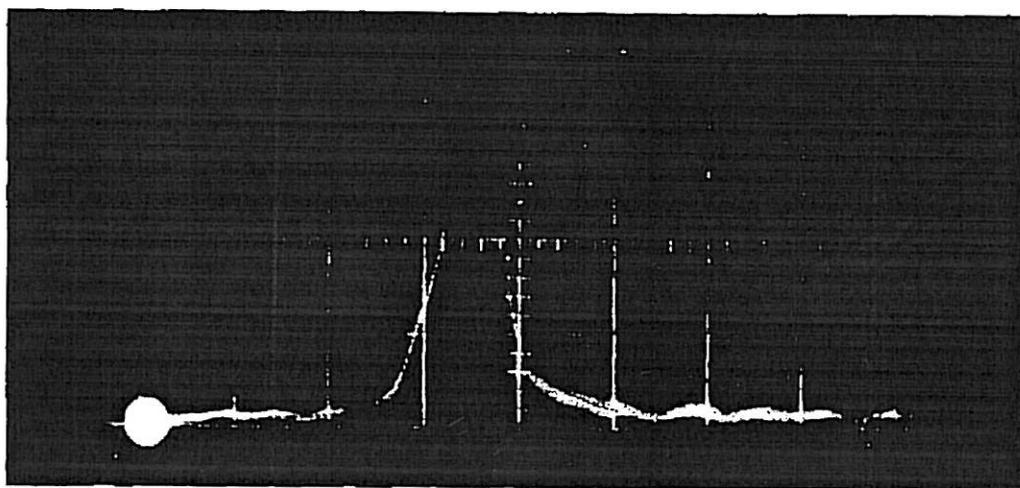


Fig. 10. Forme d'impulsion, recueillie à l'anode d'un PM 56 UVP ($R = 125 \Omega$), pour un scintillateur de Ne 102 soumis à une irradiation de protons pulsés de 1 MeV dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus.
1 division = 20 ns.

3.3.2 Excitation continue

Nous avons utilisé les différentes sources continues suivantes :

- Une source de lumière monochromatique sélectionnée entre 1850 et 12 000 Å par un monochromateur Leitz à miroir, du type Littrow, comportant un prisme Ultrasil (2500 — 12 000 Å) et un prisme Suprasil (1850 — 2550 Å) auquel pouvait être adapté soit une lampe à deutérium (DL 100 S) soit une lampe à incandescence bas voltage (Monla 6 V, 30 W).
- Une source β de Sr^{90} , 40 mCi.
- Une station de rayons X de 35 KeV, 20 mA.
- Un faisceau de protons de l'accélérateur van de Graaff ($E_{max} = 3$ MeV).

avec :

- E_p = énergie des protons (1 MeV)
- v = vitesse des protons
- e = charge électronique
- I = courant de protons mesuré sur la première fente ($2 \mu A$)
- d = diamètre du faisceau à la sortie du collimateur (0,3 cm)
- E_0 = valeur du champ (200 V/cm)
- l = longueur des plaques de déflexion (30 cm)
- $l + 2s$ = distance entre les fentes (37 cm)
- δ = largeur des fentes ($2,5 \cdot 10^{-3}$ cm)
- τ = temps de variation du champ (20 ns)

La figure 10 montre que pour ces conditions, la valeur Δt expérimentale est bien de l'ordre de grandeur prédit et n'excède pas 10 ns. Cette valeur a été réduite à 5 nanosecondes en augmentant le champ d'un facteur trois.

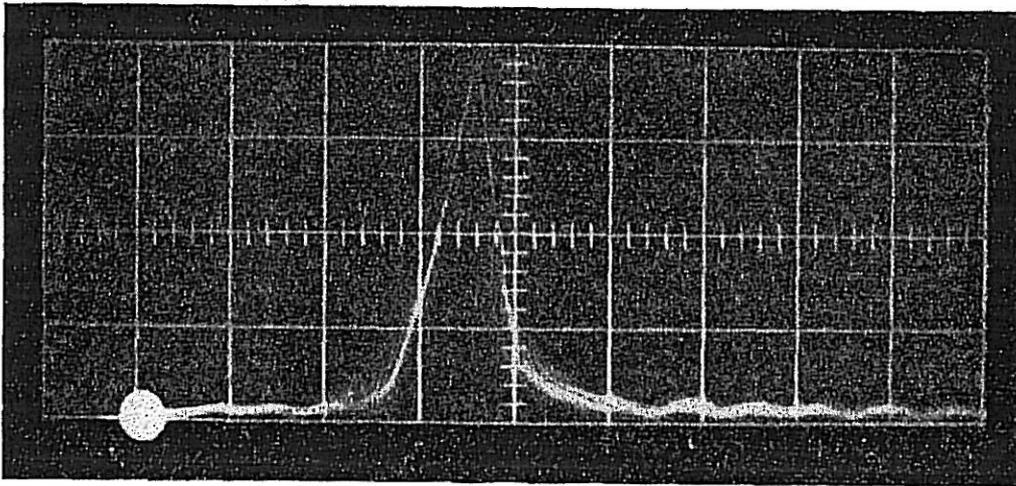


Fig. 10. Forme d'impulsion, recueillie à l'anode d'un PM 56 UVP ($R = 125 \Omega$), pour un scintillateur de Ne 102 soumis à une irradiation de protons pulsés de 1 MeV dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus.
1 division = 20 ns.

3.3.2 Excitation continue

Nous avons utilisé les différentes sources continues suivantes :

- a) Une source de lumière monochromatique sélectionnée entre 1850 et 12 000 Å par un monochromateur Leitz à miroir, du type Littrow, comportant un prisme Ultrasil (2500 — 12 000 Å) et un prisme Suprasil (1850 — 2550 Å) auquel pouvait être adapté soit une lampe à deutérium (DL 100 S) soit une lampe à incandescence bas voltage (Monla 6 V, 30 W).
- b) Une source β de Sr^{90} , 40 mCi.
- c) Une station de rayons X de 35 KeV, 20 mA.
- d) Un faisceau de protons de l'accélérateur van de Graaff ($E_{max} = 3$ MeV).

3.4 *Dispositifs de détection de l'émission lumineuse*

Nous disposons de différents appareils de détection :

- a) Un spectrographe Hilger E 17 F/4 dont la cassette des plaques photographiques a été remplacée par un système comprenant une fente de 0,75 mm, une lentille de quartz et un photomultiplicateur RCA 1 P 28, qui se déplacent dans le plan focal du spectre étudié à la vitesse de 10 mm/min.
- b) Un monochromateur Leitz, d'un modèle semblable à celui décrit en 3.3.2 a), mais comportant un prisme Ultrasil (2100 — 4200 Å) et un prisme de verre (3200 — 10 000 Å).
- c) Divers photomultiplicateurs : Dumont 7664, Philips 56 UVP, RCA 1 P 28 ainsi qu'un choix de filtres optiques Wratten ou Schott. Le courant de sortie des photomultiplicateurs utilisés était amplifié par un picoampèremètre Keythley 410 puis enregistré sur un enregistreur Moseley 680.

3.5 *Description des méthodes de mesures*

3.5.1 *Mesures des spectres d'émission par irradiation ionisante ou lumineuse*

Dans ces mesures nous analysons spectralement l'émission lumineuse d'un cristal irradié soit par une radiation lumineuse monochromatique donnée, soit par des particules ionisantes (p , β). La figure 11 montre schématiquement la disposition des appareils utilisés pour de telles manipulations.

Les résultats des enregistrements ont été corrigés en tenant compte des différentes sensibilités spectrales des appareils de détection ou d'excitation.

3.5.2 *Mesures des spectres d'excitation UV et de stimulation IR*

Le cristal à étudier, qui dans certains cas a subi préalablement une irradiation à basse température par des particules ionisantes, est excité avec une lumière monochromatique variable. La détection de la luminescence est effectuée en séparant au mieux les diverses bandes d'émission par des filtres optiques appropriés ou lorsque l'intensité est suffisante par le spectrographe. Le dispositif de mesure est donc semblable à celui décrit ci-dessus (fig. 11).

Les résultats ont été corrigés en tenant compte de la variation d'intensité dans le spectre de la radiation lumineuse incidente. Cependant d'autres facteurs de correction dont il n'est pas possible de tenir compte précisément peuvent intervenir.

C'est pourquoi seule une analyse systématique et simultanée des résultats des deux mesures décrites ci-dessus nous permettra d'éclaircir certains points délicats.

3.5.3 Thermoluminescence

Cette méthode consiste à exciter le cristal par des particules ionisantes à une température initiale assez basse pour que les pièges à étudier ne se vident pas. On réchauffe ensuite le cristal à une vitesse β aussi constante que possible. Les pièges créés se vident en commençant par les moins profonds et l'on observe alors des maxima d'émission pour une température de thermoluminescence T^* (β).

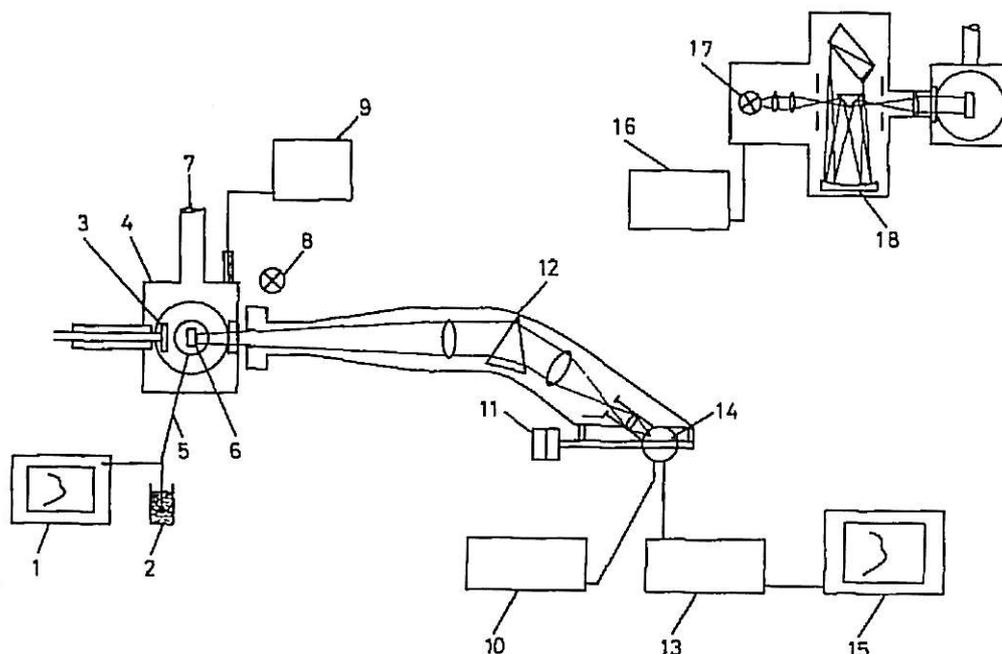


Fig. 11. Schéma de mesures des spectres d'émission d'un cristal irradié par une source β de Sr^{90} (40 mCi) ou une source de lumière monochromatique (illustration dans le coin supérieur droit).

Ce dernier montage a également été utilisé pour mesurer le spectre de l'émission stimulée par IR ou excitée par UV.

- 1) Enregistreur de la température du cristal.
- 2) Référence à 0°C .
- 3) Source ionisante (βSr^{90}).
- 4) Cryostat.
- 5) Thermocouple Cu-constantan.
- 6) Cristal.
- 7) Raccord au système de pompage.
- 8) Lampe d'étalonnage à vapeur de Hg.
- 9) Jauge à vide.
- 10) Alimentation Haute tension pour photomultiplicateur.
- 11) Moteur d'entraînement du photomultiplicateur.
- 12) Spectrographe Hilger E 17 F/4.
- 13) Picoampèremètre Keythley 410.
- 14) Photomultiplicateur RCA 1P 28.
- 15) Enregistreur Moseley 680.
- 16) Alimentation pour lampe au deutérium DL 100 S.
- 17) Lampe au deutérium DL 100 S.
- 18) Monochromateur Leitz.

La détection de la thermoluminescence a été effectuée simplement avec le photomultiplicateur 56 UVP. Dans quelques cas seulement, c'est-à-dire lorsque l'intensité était suffisamment grande, la détermination précise des spectres d'émission de thermoluminescence a pu être effectuée avec le spectrographe (fig. 11).

3.5.4 Mesures de courant par stimulation optique et thermique

Après avoir irradié un cristal à basse température, il est possible d'enregistrer en même temps que la thermoluminescence ou la stimulation IR, le courant électrique intervenant simultanément dans le cristal. Le spécimen est alors placé entre deux électrodes isolées (voir 3.2), entre lesquelles est produit un champ électrique continu d'environ 500 V/cm. Les courants sont mesurés par un picoampèremètre Keithley 410 et enregistrés sur un appareil Moseley 680 (fig. 12).

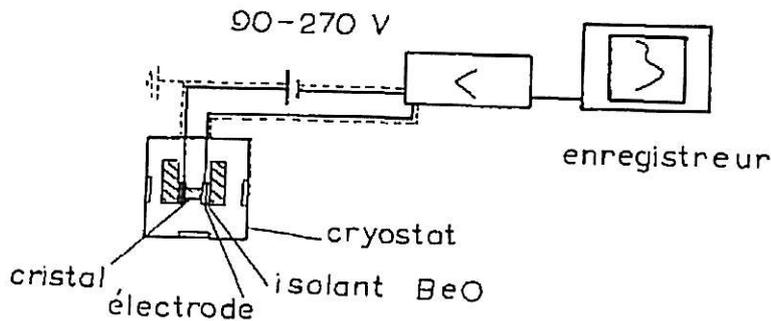


Fig. 12. Dispositif utilisé pour les mesures de faibles courants.

3.5.5 Mesures de déclin des impulsions lumineuses

Les scintillations lumineuses produites soit par une brève impulsion de protons (voir 3.3.1), soit par une source α ou γ de faible intensité sont amplifiées par le photomultiplicateur Philips 56 UVP, et photographiées par un appareil Polaroid Land sur un oscilloscope rapide Tektronix 581 étalonné (fig. 13).

La grande sensibilité des films utilisés nous permet d'enregistrer chaque impulsion séparément.

La charge totale Q recueillie à l'anode du PM s'écoule dans le circuit anodique constitué par la capacité parasite d'anode C placée en parallèle sur la résistance R . Si l'on suppose que le cristal émet N_0 photons suivant une loi monomoléculaire à constante de temps τ_0 ,

$$n(t) = n_0 e^{-t/\tau_0} \quad N_0 = \int_{t=0}^{t=\infty} n(t) dt = n_0 \tau_0$$

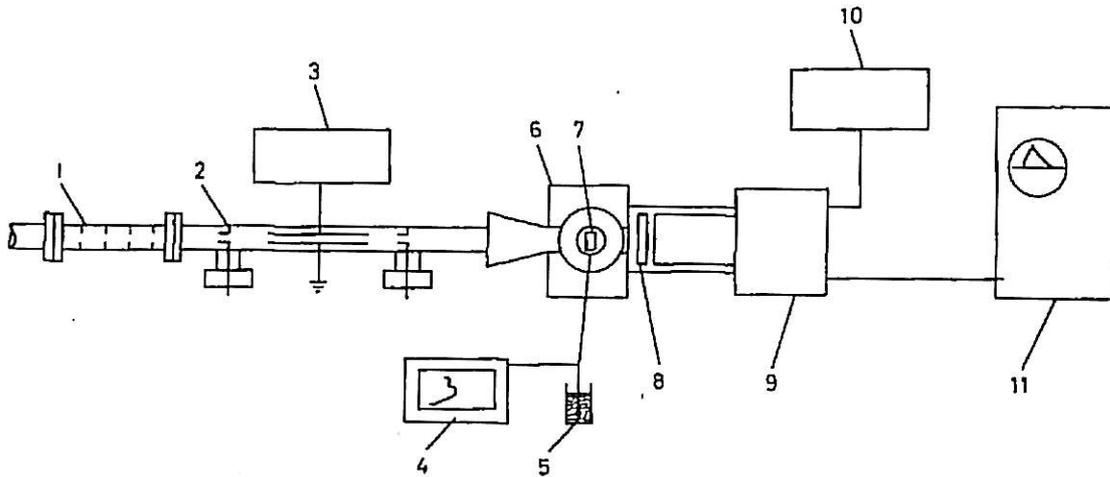


Fig. 13. Schéma de mesures des scintillations lumineuses par irradiation pulsée de protons de 1 MeV.

- 1) Collimateur (raccord au van de Graaff).
- 2) Déflecteur.
- 3) Alimentation pour le déflecteur.
- 4) Enregistreur de la température du cristal.
- 5) Référence à 0° C.
- 6) Cryostat.
- 7) Cristal.
- 8) Filtre optique (Schott ou Wratten).
- 9) Photomultiplicateur Philips 56 UVP.
- 10) Haute tension.
- 11) Oscilloscope Tektronix rapide 581 + caméra Polaroid Land.

et que l'on néglige le temps de transit des électrons entre la photocathode et l'anode, nous déduisons facilement que la tension aux bornes du circuit de charge est, en posant $RC = \tau_1$:

$$V(t) = \frac{Q}{\tau_0 - \tau_1} \frac{\tau_1}{C} (e^{-t/\tau_0} - e^{-t/\tau_1}) \quad \text{ou}$$

$$V(t) = \frac{RQ}{\tau_0} e^{-t/\tau_0} (1 - e^{t/\tau_1}) \quad \text{si } \tau_1 \ll \tau_0$$

Cette dernière équation est particulièrement simple et pour $t \geq 4 \tau_1$, se laisse représenter en ordonnée logarithmique par une droite avec une erreur inférieure à 1 ‰. Nous avons donc choisi pour τ_1 , et par conséquent pour R, une valeur aussi faible que possible mais assurant cependant un rapport signal/bruit acceptable. Des essais préliminaires ont montré qu'une valeur de R comprise entre 300 et 1000 Ω ($2 \leq \tau_1 \leq 6$ ns) était tout à fait valable. Par ce fait aucune information particulière n'a pu être obtenue sur la forme de la montée de l'impulsion de luminescence. Seule des techniques spéciales, telles celles développées par PFEFFER (1965) pourraient nous donner quelques renseignements.

Remarquons cependant que l'application d'un système semblable pour la détermination des temps de déclin dans CsI par PRÜNSTER (1965) n'a pas été possible, le rapport signal/bruit étant trop faible.

Les mesures de déclin en fonction de la longueur d'onde (par l'interposition soit d'un monochromateur, soit de filtres interférentiels entre le cristal et le photomultiplicateur) n'a pas été possible. Dans un cas particulier nous avons pu atténuer l'une des composantes lumineuses par rapport à l'autre en interposant un filtre de bande Schott convenablement choisi.

3.6 *Analyse des résultats à l'aide d'un ordinateur*

3.6.1 *Analyse des mesures spectrales*

On exprime généralement les spectres d'émission, d'excitation et de stimulation en nombre de photons émis par unités d'énergie (valeurs relatives). Tous nos enregistrements doivent par conséquent être corrigés :

- 1° en ordonnée, suivant les réponses spectrales des différents appareils de mesures utilisés (monochromateur, spectrographe, photomultiplicateur),
- 2° en abscisse, afin que l'on ait une échelle linéaire en énergie.

Ce travail long et fastidieux a été grandement facilité et accéléré par l'utilisation d'un coordinatographe à tête de lecture photoélectrique et d'un ordinateur électronique IBM 1620 à sortie analogique IBM 1627.

Le programme de calcul est très général et permet de corriger par interpolation linéaire 100 points par courbe.

3.6.2 *Analyse des mesures de déclin*

L'analyse des photographies des déclins luminescents peut être réalisée avec un programme semblable. Les corrections à apporter aux lectures du coordinatographe sont cependant d'un autre genre.

Un tel programme a été réalisé et pourra être utilisé pour des analyses futures.

Cependant à l'époque où nous avons étudié la cinétique de l'émission lumineuse, nous ne possédions pas encore de tels moyens d'investigation. Nous avons par conséquent utilisé la méthode suivante :

Chaque photographie était projetée par un épidiastroscope sur une feuille de papier A3. On élimine certaines aberrations introduites par la projection en superposant sur la feuille de papier un quadrillage curviligne, étalonné, finement divisé et réalisé à partir de la projection dans de mêmes conditions d'une photo-test.

La décomposition en une ou plusieurs exponentielles était effectuée après le report des coordonnées d'une trentaine de points sur un papier semi-logarithmique.

CHAPITRE 4

Résultats expérimentaux et interprétation

4.1 Intensité et spectre d'émission

La luminescence en régime stationnaire de cristaux de CsI purifiés par fonte zonale (série B) excités par des particules ionisantes γ , β , rayons X, et déjà étudiée par ENZ et ROSSEL (1958), CHAUVY et ROSSEL (1959, BESSON, CHAUVY et ROSSEL (1962), montre que le spectre d'émission, corrigé pour la réponse du spectrographe et du phototube RCA 1 P 28, a pour trois températures différentes l'allure indiquée à la figure 14.

L'une des composantes a son maximum vers 3,6 eV (3450 Å) et s'annule aux températures élevées ($> 200^\circ$ K). C'est la composante froide γ_2 . Bien que son profil soit sensiblement gaussien, il n'est cependant pas exclu qu'il s'agisse d'un doublet ; en effet, dans certains cristaux (surtout ceux tirés de la solution aqueuse) on observe nettement, par excitation à 77° K deux pics situés à 3,81 eV (3260 Å) et 3,49 eV (3550 Å) dont on peut suivre l'évolution avec la température (fig. 15). On constate aux basses températures la même saturation d'intensité caractéristique de ce type de composantes.

La même allure du rendement η (T) est observée par irradiation au moyen de protons de 1 MeV.

Une seconde composante, appelée chaude ou γ_1 , et voisine de 2,9 eV (4300 Å) est également observée (fig. 14). L'étude des cinq cristaux de la série B, dont la concentration en ions divalents varie de 30 à 300 ppm, montre clairement l'influence progressive des impuretés sur l'intensité de cette composante ainsi que l'insensibilité de γ_2 . La position, l'intensité de la bande d'émission et leur évolution avec la température et la concentration en ions divalents sont illustrées dans la figure 16.

Une troisième composante située vers 4,14 eV (3000 Å) et dont le rendement en fonction de la température est semblable à celui de γ_1 est aussi présente (fig. 14).

Une étude plus approfondie des différents spectres montre qu'il existe entre 125° K et 330° K une quatrième composante en partie masquée par γ_1 . Son intensité est relativement faible et sa position spectrale est estimée voisine de 2,7 eV (4600 Å).

Bien que notre étude porte essentiellement sur les deux composantes luminescentes les plus importantes γ_1 et γ_2 , nous mentionnerons à titre indicatif, certaines des caractéristiques intéressantes des deux dernières composantes.

La mesure des spectres d'émission des nouveaux cristaux purifiés (série G5) pour de mêmes conditions expérimentales confirme nos premières observations (fig. 17).

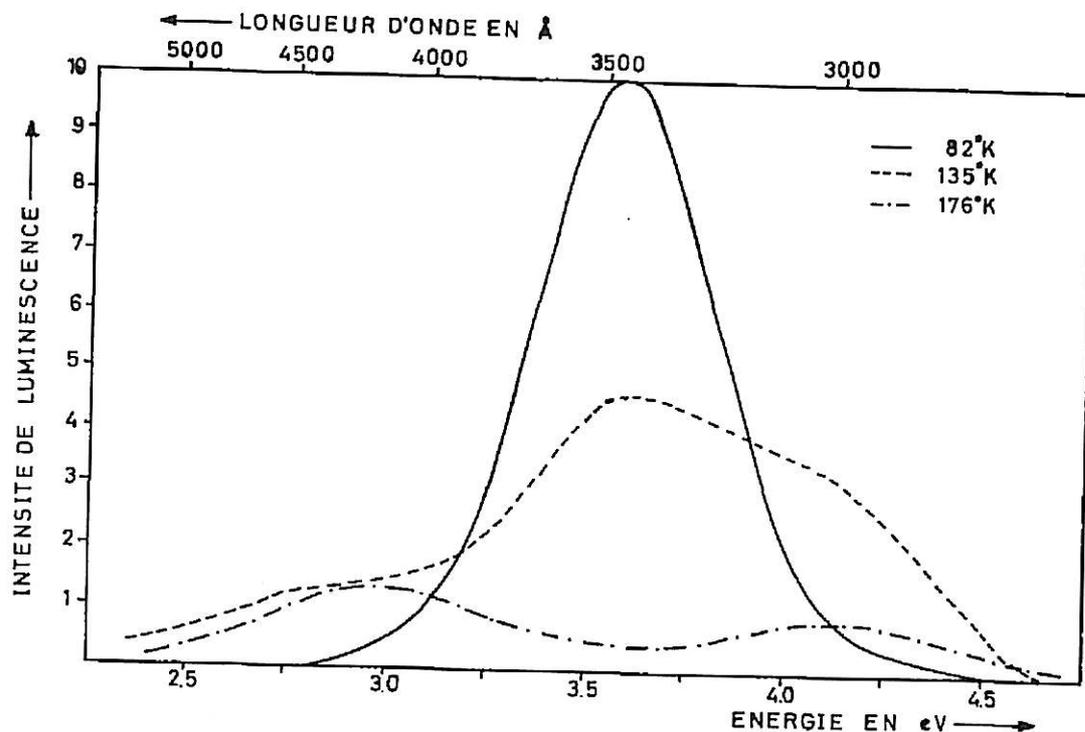


Fig. 14. Spectres d'émission corrigés d'un cristal de CsI (série B N° 3) irradié par une source β (Sr^{90}) et mesurés à 3 températures différentes. Le maximum à 3,6 eV (3450 Å) aux basses températures et qui disparaît au-dessus de 200° K correspond à la composante froide γ_2 . La bande d'émission voisine de 2,9 eV (4300 Å) constitue la composante chaude γ_1 .

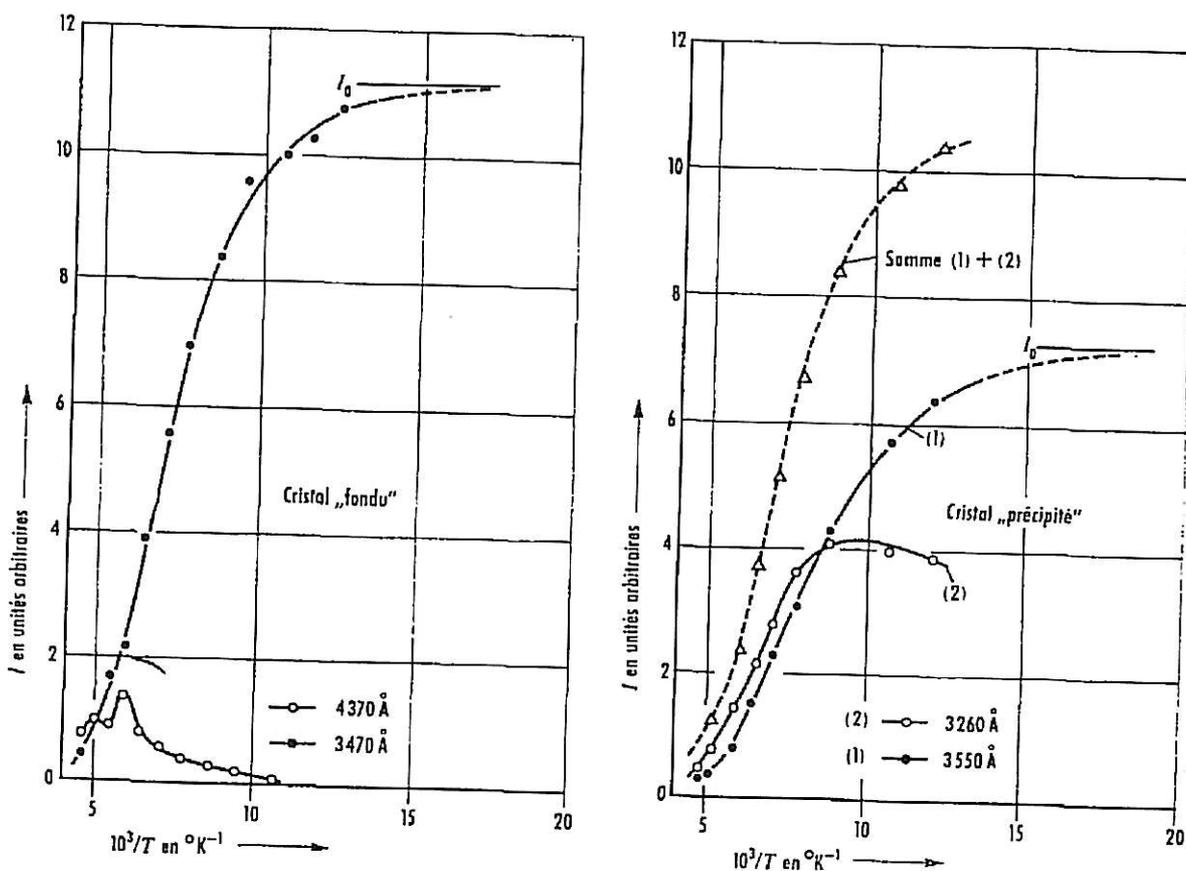


Fig. 15. Variation avec la température de l'intensité émise dans la composante γ_2 par excitation β (Sr^{90}). Pour le cristal « fondu » le doublet n'apparaît pas et l'émission a lieu à 3470 Å. Le rendement est identique à la somme des deux pics observés pour un cristal tiré de la solution aqueuse.

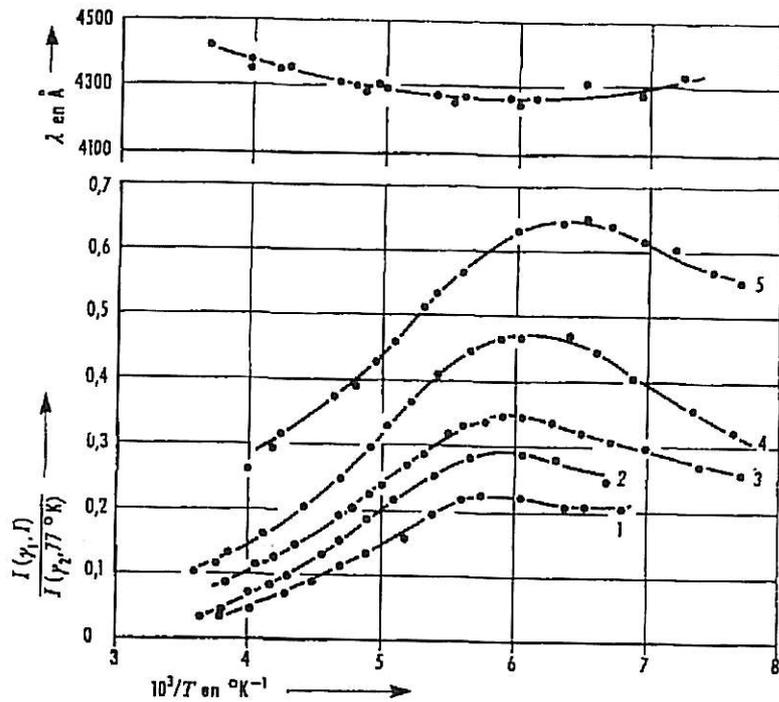


Fig. 16. Variation du rapport d'intensité $I \gamma_1 (T) / I \gamma_2 (77^{\circ} K)$ pour cinq cristaux purifiés par fonte zonale (série B). La concentration en ions divalents varie de 30 à 300 ppm respectivement pour les cristaux notés de 1 à 5.

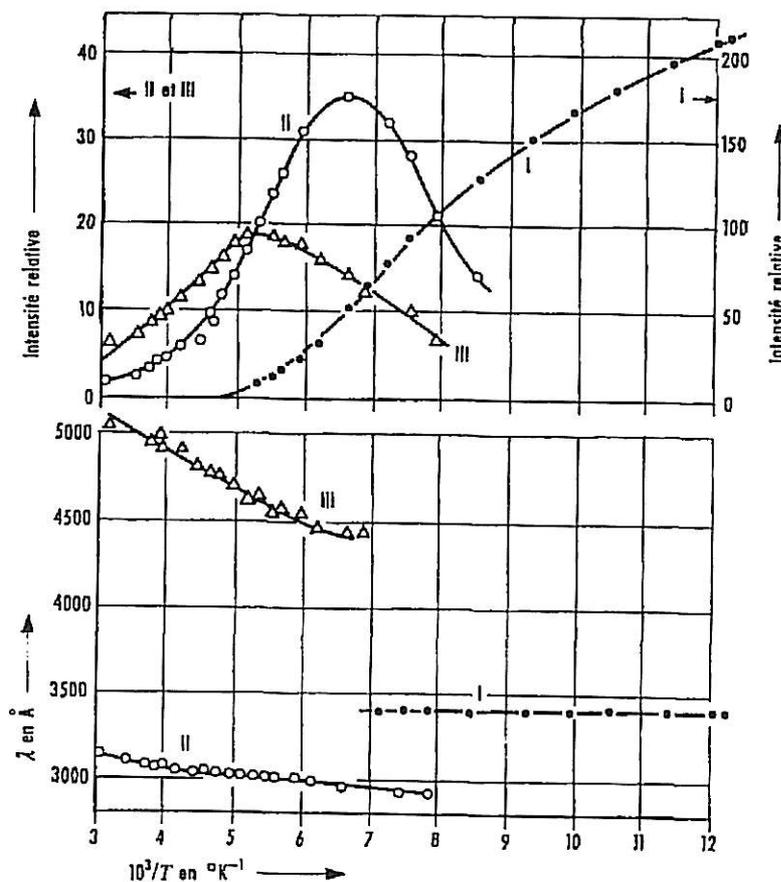


Fig. 17. Evolution avec la température du spectre d'émission d'un cristal purifié (série G5); seule la bande correspondant à γ_2 subsiste (I). La bande peu intense située entre 4500 et 5000 \AA qui semble lui être associée est notée III. L'émission à 3000 \AA également faible (II) est d'origine non identifiée.

Les principales constatations à retenir sont les suivantes :

- 1) La disparition complète de la composante chaude γ_1 à 2,9 eV.
- 2) La persistance de la composante froide UV, γ_2 à 3,6 eV. Sa structure est totalement gaussienne avec une largeur à demi-hauteur de 0,46 eV à 77° K.
- 3) La persistance des deux faibles composantes, l'une à 4,14 eV, l'autre située entre 2,7 et 2,4 eV.

L'analyse des cristaux purifiés spécialement par Harshaw Co. (série H) supporte les mêmes conclusions. Il apparaît cependant, pour des températures supérieures à 100° K, une forte composante jaune ($\sim 2,2$ eV) caractéristique de la présence de thalium, en concentration certainement inférieure à 1 ppm.

Les résultats obtenus pour les cristaux dotés en ions divalents se résument de la façon suivante :

- 1) La composante bleue γ_1 réapparaît fortement avec des caractéristiques totalement indépendantes de la nature chimique de l'ion introduit. La seconde composante bleue ($2,7 > E_{max} > 2,4$ eV) n'est par conséquent plus décelable.
- 2) Des maximums de thermoluminescence sont observés lors du réchauffement du cristal à partir de 57° K et dont la position spectrale est voisine de celle de γ_1 .
- 3) Les deux composantes UV restent identiques à elles-mêmes. Toutefois, la courbe du rendement de γ_2 à basse température ($T > 95^\circ$ K) présente une augmentation par rapport à celle des cristaux purifiés. Cette particularité s'expliquera tout naturellement lorsqu'on aura présenté les mesures de thermoluminescence.

Signalons que l'irradiation des cristaux, purifiés ou dotés, par des protons de 1 MeV ($\sim 10^{-9}$ A/cm²) conduit à l'observation d'une nouvelle composante lumineuse très intense située vers 2,6 eV et dont le rendement en fonction de la température $\eta(T)$ présente la même allure que celui des composantes bleues. Le maximum se trouve cependant vers 190° K et la chute observée aux basses températures est plus rapide qu'avec les β . A basse température (77° K) et lors d'une irradiation prolongée on observe une lente augmentation de l'intensité de cette composante parallèlement à une diminution de celle de la composante γ_2 .

GWIN et MURRAY (1963) l'ont également observée lors d'irradiation par des protons de 1 à 3 MeV (10^{-9} A/cm²). Des mesures récentes de REHMANN et SCHARMANN (1966) à 93° K avec des protons de 1 MeV ($2 \cdot 10^{-7}$ A/cm²) ont montré que la position spectrale de cette composante ainsi que le rapport de son intensité à celle de γ_2 étaient fonctions de

la dose d'irradiation (nombre de protons par cm^2). Il semble, par conséquent, que cette composante est liée à la nature particulière de l'excitation et que la création par les protons de défauts de structure responsables de cette composante est probable.

Ces premières constatations confirment l'origine des deux composantes que l'on se propose d'étudier plus complètement :

- 1) La composante chaude γ_1 est liée à la présence d'imperfections de structure du cristal due à la présence d'ions divalents.
- 2) La composante froide γ_2 est liée au réseau propre du cristal. Le modèle développé par RANDALL et WILKINS (1945) et repris pour les halogénures d'alcalins par BONANOMI et ROSSEL (1952), qui décrit un centre luminescent localisé par des courbes de configuration est en accord avec l'expérience.

Ce modèle prévoit que la désexcitation du centre se fait par deux voies : l'une radiative, l'autre non radiative, avec des énergies d'activation E_1 et E_2 . Les probabilités de passages k_1 et k_2 sont de la forme :

$$k_{1,2} = s_{1,2} \exp(-E_{1,2}/kT)$$

Il en résulte un rendement luminescent donné par :

$$\eta = k_1 / (k_1 + k_2)$$

Dans notre cas, on trouve que $E_1 = 0$ et par ajustement de la droite

$$\ln\left(\frac{1}{\eta} - 1\right) = \ln \frac{s_2}{s_1} - \frac{E_2}{kT} = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

aux points expérimentaux de la figure 17, on détermine les valeurs suivantes :

$$E_2 = 0.037 \text{ eV} \qquad \log_{10} \frac{s_2}{s_1} = 1,38$$

Il est à remarquer que l'on observe une déviation systématique des points expérimentaux par rapport à la droite dès 125° K . L'accord est cependant rétabli sur tout le domaine de température si l'on tient compte pour la valeur de l'intensité à la fois de la composante γ_2 et de la petite composante bleue située entre 2,7 et 2,4 eV.

Examinons la raison pour laquelle nous devons faire intervenir la somme de ces deux intensités :

Nous pouvons proposer un modèle de courbes de configuration différent et présentant deux états excités e_1 (émission γ_2) et e_2 (émission bleue anormale), se superposant de façon à permettre dès 125° K des passages

de e_1 à e_2 . On doit également admettre un décalage du minimum de e_1 par rapport à celui de e_2 pour expliquer l'énergie plus faible de l'émission anormale et sa légère variation avec la température (fig. 18).

Nous aurions ainsi :

$$\eta(\gamma_2) = \frac{s_1}{s_1 + k_2 + k_3}$$

L'intensité relative de la composante anormale étant donnée par

$$\eta \text{ anormal} = \frac{s_4 \cdot k_3}{(s_4 + k_5) (s_1 + k_2 + k_3)}$$

avec s_1 et s_4 représentant les probabilités de transitions radiatives à partir de e_1 et e_2 et

$$k_{2,3,5} = s_{2,3,5} \exp(-E_{2,3,5}/kT)$$

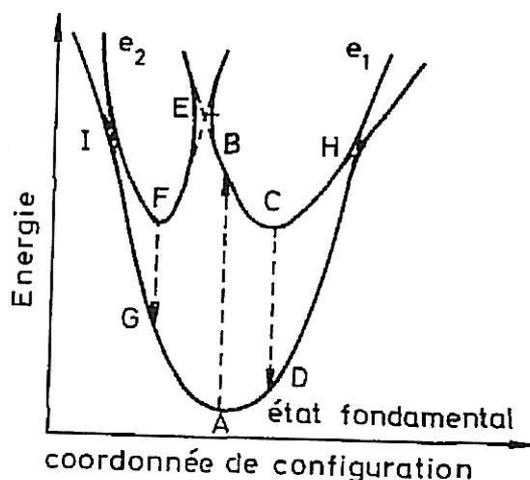


Fig. 18. Diagramme des courbes de configurations décrivant l'absorption ($A \rightarrow B$) et l'émission radiative de γ_2 ($C \rightarrow D$), de la composante anormale ($F \rightarrow G$), ainsi que les émissions non radiatives (phonons) ($C \rightarrow H \rightarrow A$) et ($F \rightarrow I \rightarrow A$).

donnant respectivement les probabilités de transitions non radiatives avec émission de phonons ($C \rightarrow H \rightarrow A$), de passage non radiatif de e_1 à e_2 ($C \rightarrow E \rightarrow F$) et de recombinaison non radiative à partir de e_2 ($F \rightarrow I \rightarrow A$). Par adaptation des courbes expérimentales entre $5 < \frac{10^3}{T} < 8$ il est alors possible de calculer les valeurs des paramètres :

$$E_3 = 0,18 \text{ eV}$$

$$E_5 = 0,048 \text{ eV}$$

$$\log_{10} \frac{s_3}{s_1} = 6,04$$

$$\log_{10} \frac{s_5}{s_1} = 2,04$$

4.2 Spectres d'excitation UV

La mesure des spectres d'excitation UV des cristaux purifiés (séries G2 et G5) ou dotés en ions divalents a permis d'établir l'origine de γ_2 et de clarifier celle de γ_1 .

La sélection des longueurs d'ondes caractéristiques des composantes UV par un filtre Schott UG 11 (filtre de bande avec un maximum de transmission à 3,76 eV (3300 Å)), a montré pour tous les cristaux utilisés une nette corrélation entre la forme de la courbe d'excitation de la composante γ_2 et les bandes d'absorption d'excitons mesurés en absorption, par EBY, TEEGARDEN et DUTTON (1959) à 77° K (fig. 19). FISCHER et HILSCH (1959) ont de plus observé à 14° K deux très petites bandes d'absorption à 6,23 et 6,33 eV (épaule). Des mesures d'excitation que nous avons effectuées à 57° K ont montré l'existence d'un très faible minimum à 6,33 eV seulement. Ce dernier n'est plus observable à 77° K.

La variation en fonction de la température de la position des minimums d'excitation est trouvée semblable à celles des maximums d'absorption reportés par FISCHER et HILSCH (1959) (fig. 20).

Par contre, l'intensité des bandes d'excitation diminue progressivement avec l'augmentation de la température pour n'être plus observable dans nos conditions expérimentales dès 180° K environ. C'est également la température à laquelle la composante γ_2 observée lors d'irradiation permanente β disparaît.

Dans un cristal de quelques millimètres d'épaisseur où toute la lumière incidente est absorbée et où le rendement quantique à basse température (77° K) est voisin de 100%, l'existence d'un spectre d'excitation essentiellement différent d'une constante est surprenant. L'apparition de pics distincts peut s'expliquer cependant par l'existence d'une couche de surface désorganisée où la recombinaison non radiative est prépondérante. Dans ces conditions on mesure, au moyen de l'émission lumineuse servant de détecteur, la proportion de la lumière incidente qui pénètre à travers cette couche morte dans la zone active du cristal où elle est transférée dans la bande caractéristique de γ_2 à 3,6 eV. Ce qu'on observe en échelle d'ordonnées logarithmiques est donc en principe le complément de la densité optique du cristal : à un pic d'absorption correspond ainsi un minimum d'émission du cristal. La courbe déduite des mesures de EBY et coll. (1959) portée sur la figure 18, où les maxima d'absorption de FISCHER et HILSCH (1959) sont également indiqués, tend à confirmer cette interprétation. Le même décalage complémentaire entre l'absorption et l'excitation a aussi été observé dans KI par TEEGARDEN (1957) et NaI par VAN SCIVER (1960) et très récemment dans KBr, KI et RbI par RAMAMURTI et TEEGARDEN (1966). Si l'on relève le spectre de la luminescence excitée dans les bandes d'absorption excitonique inférieure à 6,5 eV pour les cristaux purifiés ou dotés, celui-ci correspond totalement à celui observé pour la composante froide γ_2 lors d'irradiation ionisante permanente.

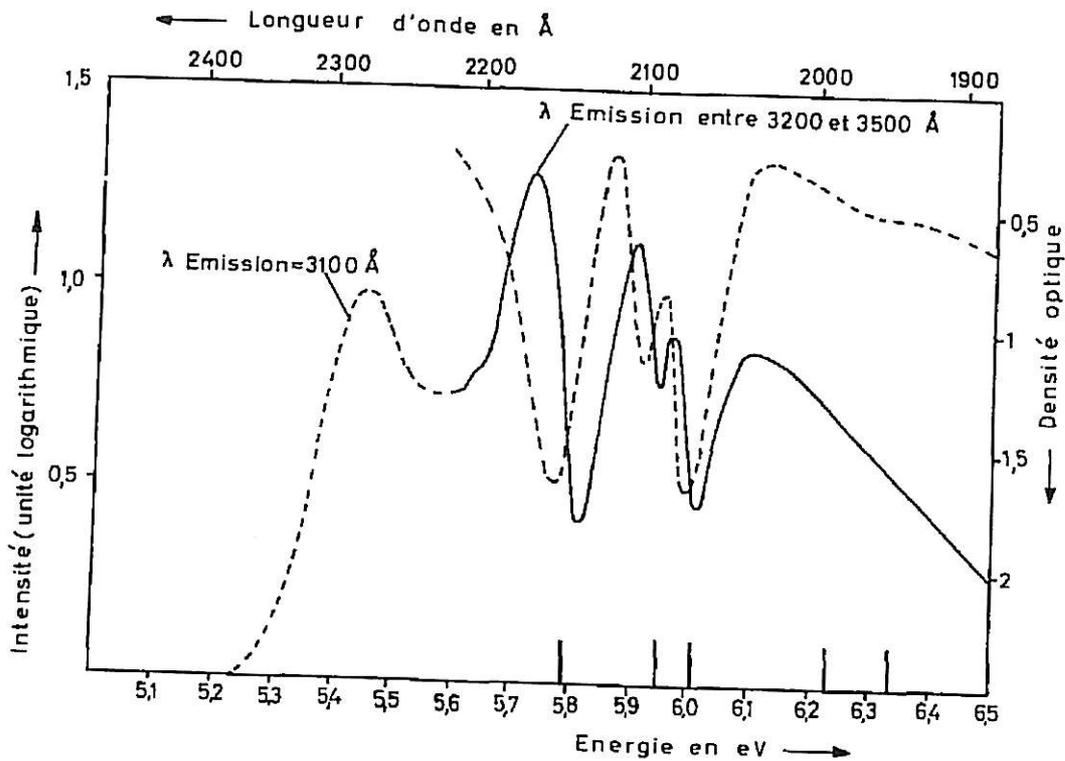


Fig. 19. Spectre d'excitation UV à 77° K montrant pour la composante γ_2 l'existence des maxima à 5,96 ; 5,90 et 5,73 eV correspondant aux pics d'excitons mesurés en absorption avec un décalage analogue à celui observé pour KI et NaI. La courbe en pointillés est le spectre d'absorption (EBY, TEEGARDEN et DUTTON (1959)) renversé. Les positions des maxima d'absorption d'après FISCHER et HILSCH (1959) sont également indiquées.

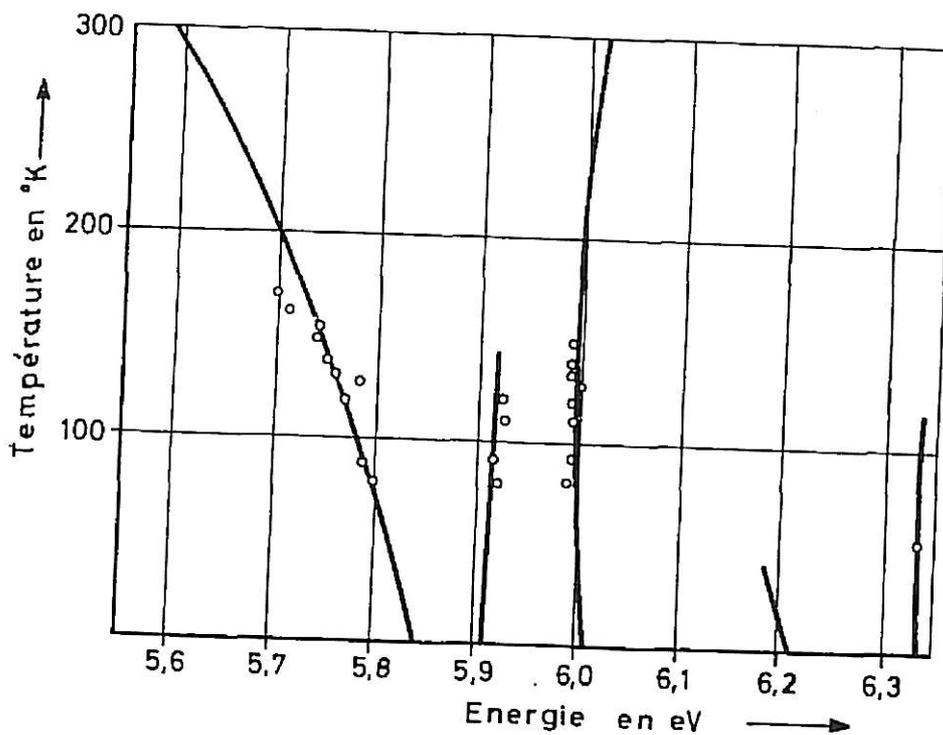


Fig. 20. Variation en fonction de la température de la position des minimums d'excitation UV de γ_2 (points expérimentaux). Les courbes en trait continu sont celles relevées d'après FISCHER et HILSCH (1959) et montrent la variation en fonction de la température des maximums d'absorption UV des excitons.

Le spectre de la luminescence excitée dans la bande située à 5,45 eV à 77° K est situé à 4 eV (3100 Å) et probablement lié à la seconde composante UV observée précédemment. La nature du centre luminogène responsable n'est pas encore établie. Remarquons qu'une bande semblable a également été observée dans NaI par VAN SCIVER (1960 et 1962).

Signalons un phénomène particulièrement intéressant. Si le spectre d'excitation des cristaux de la série G2, mesuré avec un filtre UG 11, est semblable à celui de la figure 19, l'irradiation dans les bandes d'excitons, a montré, dans quelques mesures, la présence d'un doublet d'émission UV située à 3,80 et 3,54 eV (3270 et 3500 Å). La figure 21 montre une mesure complète d'émission de ces cristaux observés pour les différentes énergies incidentes sous forme d'une représentation à 3 dimensions.

La présence du doublet ainsi que de la bande d'émission à 4 eV sont bien visibles.

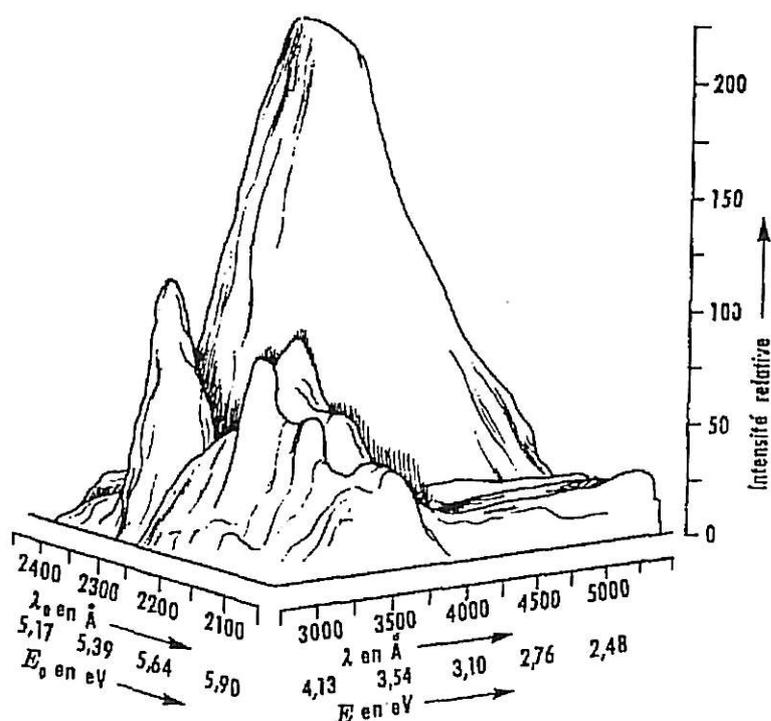


Fig. 21. Relief montrant le spectre de la lumière émise en fonction de la longueur d'onde d'excitation à 77° K pour un cristal purifié (série G2). On observe les pics correspondant aux excitons avec l'émission dans la bande à 3450 Å (doublet), le maximum d'émission à 3000 Å et celui correspondant au domaine spectral de la composante γ_1 (~ 4300 Å).

L'origine de ce phénomène est encore obscure. On peut cependant émettre l'hypothèse que la présence d'ions OH^- peut être responsable de ces observations. En effet, le doublet d'émission UV a toujours été observé dans des cristaux tirés de la solution aqueuse et parfois dans ceux de la série G 2 préparés par fonte zonale sous argon et non sous vapeur d'iode (favorisant l'élimination d'ions hydroxyles et d'oxygène). La présence d'oxygène, théoriquement plausible, semble exclue par les mesures de résonance paramagnétique de KÄNZIG (1966) effectuées sur l'un de nos échantillons. Un traitement thermique sous oxygène à 500° C

s'est également révélé négatif malgré la sensibilité de détection de 10^{13} centres/cm³ du spectromètre herztien.

Remarquons qu'une telle hypothèse est compatible avec le fait que ce doublet d'émission n'est pas toujours observable lors d'excitation UV, si l'on se rappelle qu'à 5,74 eV (premier pic d'excitation des excitons), le 90% de l'énergie incidente est absorbé dans une couche de 300 Å seulement qui peut subir d'une mesure à l'autre des modifications de composition et de contamination en oxygène indécélables.

La sélection, au moyen d'un filtre Wratten 2 B, des longueurs d'ondes supérieures à 4000 Å nous permet d'exciter les composantes bleues. La forme corrigée du spectre d'excitation des cristaux purifiés est la même quelque soit la série mesurée. La figure 22 montre des enregistrements à 81° K, 151° K et 210° K obtenus pour un cristal G 2. On constate que toutes ces bandes d'excitation se trouvent à des énergies inférieures à celles des excitons et que leur intensité diminue progressivement avec la température. Si par le fait du recouvrement partiel des différentes bandes d'excitation, il n'est pas possible de les décomposer et par conséquent de les suivre de façon précise en fonction de la température, nous pouvons néanmoins constater qu'à basse température le spectre est composé de 4 bandes : la principale est située vers 5,52 eV (2245 Å) ; une seconde plus petite se trouve vers 5,22 eV (2375 Å), tandis que la troisième et la quatrième, beaucoup plus faibles encore, sont voisines de 5,33 eV (2330 Å) et 5,64 eV (2200 Å) respectivement. La variation de la position spectrale des deux dernières bandes d'excitation en fonction de la température est complexe. Il semble néanmoins que la bande de 5,22 eV reste fixe, tout au moins dans un assez grand domaine de température, et que les trois autres sont fortement déplacées du côté des faibles énergies de façon telle qu'elles ne sont plus discernables les unes par rapport aux autres.

Dès 125° K apparaît cependant nettement une composante « anormale » située exactement au même endroit que le premier pic d'excitation des excitons (fig. 22). Son intensité croît jusque vers 200° K puis diminue. La variation de sa position spectrale en fonction de la température est parallèle à celle observée par FISCHER et HILSCH (1959) pour le premier pic d'absorption des excitons (fig. 20).

Remarquons que l'on observe également entre 5,0 et 4,0 eV une large bande sans structure apparente et dont l'intensité relativement faible est peut dépendante de la température. Celle-ci n'a pas été étudiée.

L'analyse spectrale de la lumière émise par excitation dans la partie normale du spectre conduit à une émission située vers 4300 Å (voir par exemple la représentation tridimensionnelle de la figure 21). Cette valeur doit être acceptée sous quelques réserves ; il est en effet possible que la bande d'émission observée soit composée de deux ou plusieurs bandes très voisines l'une de l'autre, que l'on ne peut exciter préférentiellement du fait du recouvrement partiel des bandes d'excitation et de la grande ouverture des fentes du monochromateur nécessaire pour effectuer de telles mesures.

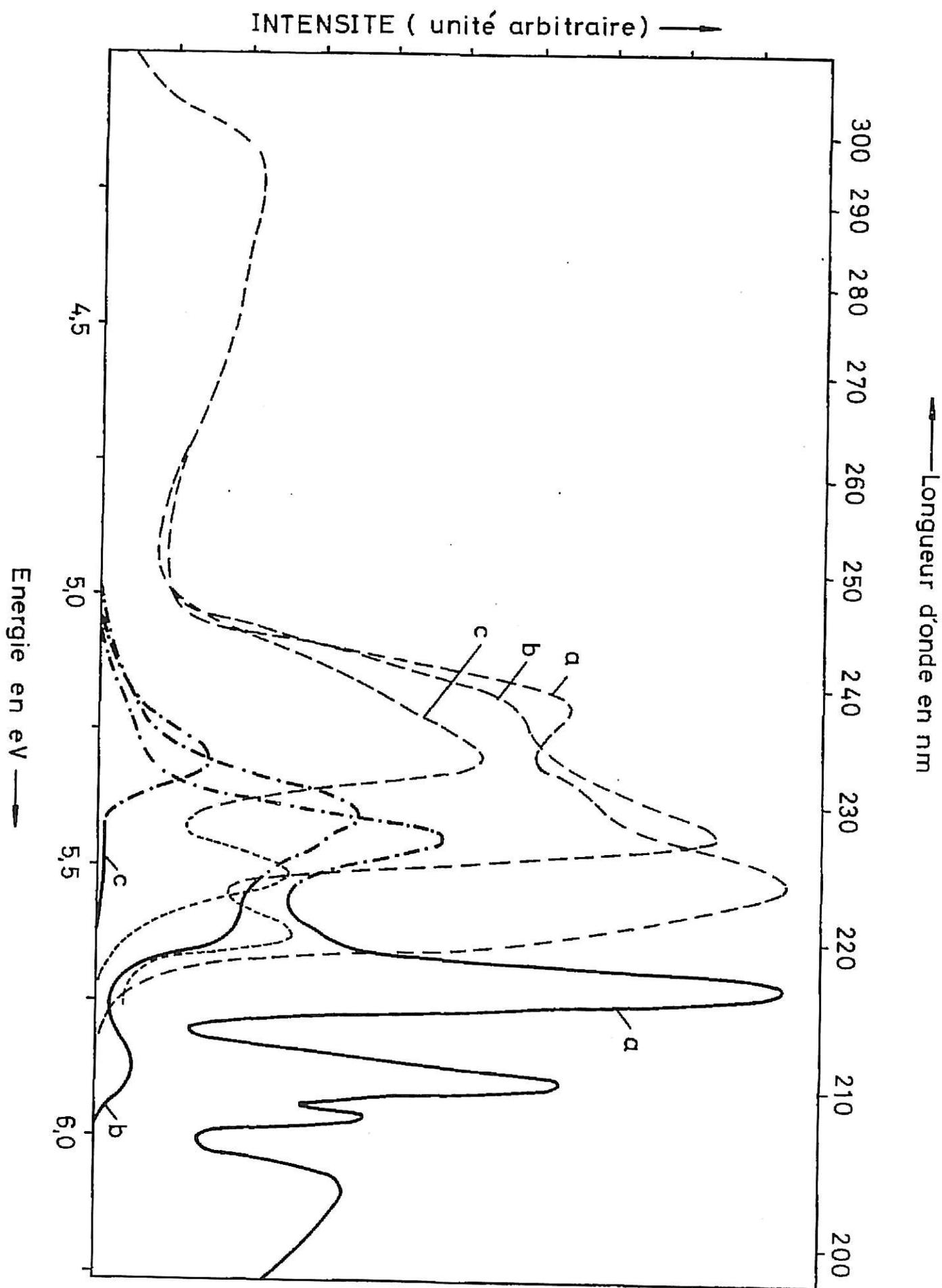


Fig. 22

Cependant l'excitation dans la partie « anormale », bien séparée du reste du spectre, montre que l'émission se situe entre 4500 et 5000 Å selon la température de mesure.

Les mesures semblables effectuées sur les cristaux dotés en ions divalents montrent que l'allure et le comportement général des spectres en fonction de la température sont semblables à ceux des cristaux purifiés.

On observe toutefois à basse température une forte augmentation des deux bandes situées à 5,33 eV et 5,64 eV. Celles-ci sont alors prépondérantes par rapport aux deux autres. Un exemple de spectre observé à 57° K dans CsI (Ca) est illustré par la courbe *a* de la figure 23.

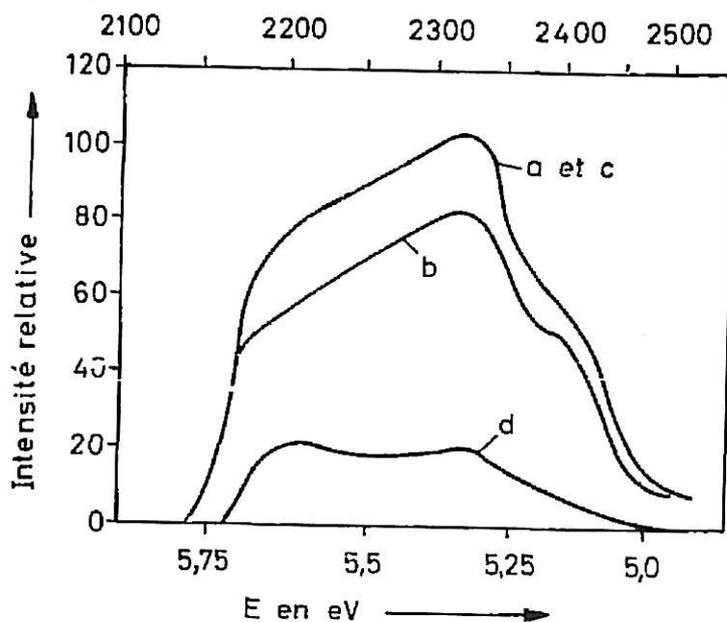


Fig. 23. Influence d'une irradiation β à 57° K sur le spectre d'excitation UV de γ_1 dans CsI : Ca.

- a) Avant irradiation
- b) Après irradiation
- c) Après vidange thermique des trappes
- d) Différence a - b.

Remarquons la nette augmentation des bandes à 5,33 eV et 5,64 eV par rapport à la figure 22.

Fig. 22. Spectre d'excitation UV des composantes UV et bleues dans CsI pur :

- a) 81° K
- b) 151° K
- c) 210° K.

La lumière émise est analysée respectivement par un filtre Schott UG 11 et Wratten 2 B. La position exacte des bandes est déterminée par des enregistrements spectrographiques

- émission vers 3400 Å.
- · - · - émission vers 3000 Å.
- - - - - émission vers 4300 Å.
- - - - - émission entre 4400 Å et 5100 Å.

On constate que l'allure du spectre est encore plus compliquée à analyser. Néanmoins les quatre bandes déjà observées précédemment sont distinguables. La détermination des positions d'émission spectrale semblent confirmer l'hypothèse déjà avancée.

En effet, les maximums d'émission à 77°K sont toujours voisins de 4300 \AA quelque soit l'énergie d'excitation (5,6 à 5 eV). Par contre, la largeur à demi-hauteur et dans une moindre proportion la forme de la bande sont fonction de l'énergie incidente. Ces résultats ainsi que ceux observés avec le spectrographe fixé à différentes longueurs d'onde nous permettent d'évaluer qu'à 77°K et pour tous les cristaux (dotés ou purifiés) :

- 1) L'excitation à 5,33 eV et 5,64 eV conduit à une émission vers 4250 \AA .
- 2) L'excitation à 5,52 eV et 5,22 eV conduit à une émission vers 4500 \AA .

La complexité évidente de ces déterminations et le fait que nous avons dû utiliser nos appareils de mesures dans de mauvaises conditions expérimentales, principalement pour des raisons d'intensité, ne nous permet pas actuellement d'établir ces résultats avec plus de certitude.

En conclusion, les mesures des spectres d'excitation UV nous permettent d'affirmer que :

- 1) L'hypothèse proposée par ENZ et ROSSEL (1958) et VAN SCIVER (1955) interprétant la composante UV (γ_2) située à 3,65 eV comme provenant de la recombinaison radiative d'un exciton autopiégé (relaxé) ou celle de MURRAY et KELLER (1965) d'un ion moléculaire X_2^- (centre V_K) ayant capturé un électron (ces deux états d'énergie étant identiques (KNOX (1963, p. 190)) est confirmée.
De plus les hypothèses nécessaires à l'établissement du modèle en courbes de configuration ne sont pas infirmées.
- 2) L'observation de l'émission bleue anormale située entre 4500 et 5000 \AA semble être en relation directe avec la création d'excitons et peut confirmer le fait que l'on ait dû introduire dans le modèle en courbes de configuration (fig. 18) un passage non radiatif k_3 favorisant l'émission anormale au détriment de γ_2 dès 125°K .
- 3) L'introduction d'ions divalents favorise nettement la formation de deux bandes d'excitation situées pour 77°K à 5,33 et 5,64 eV, indépendantes de la nature des ions introduits et dont l'excitation conduit à une émission voisine de 4250 \AA (composante γ_1).
- 4) Les autres bandes observées ne sont ni affectées par la purification ni par le dotage en ions divalents. Elles sont probablement liées à la présence d'autres impuretés ou défauts résiduels encore inconnus en très faible concentration. Leur excitation conduit à une émission voisine de 4500 \AA ou 3000 \AA suivant le cas.

4.3 Scintillations luminescentes

La loi de déclin des scintillations luminescentes des cristaux purifiés, montre que le courant émis $I(t)$ apparaît soit comme une simple exponentielle (série G 5) soit comme superposition de deux exponentielles

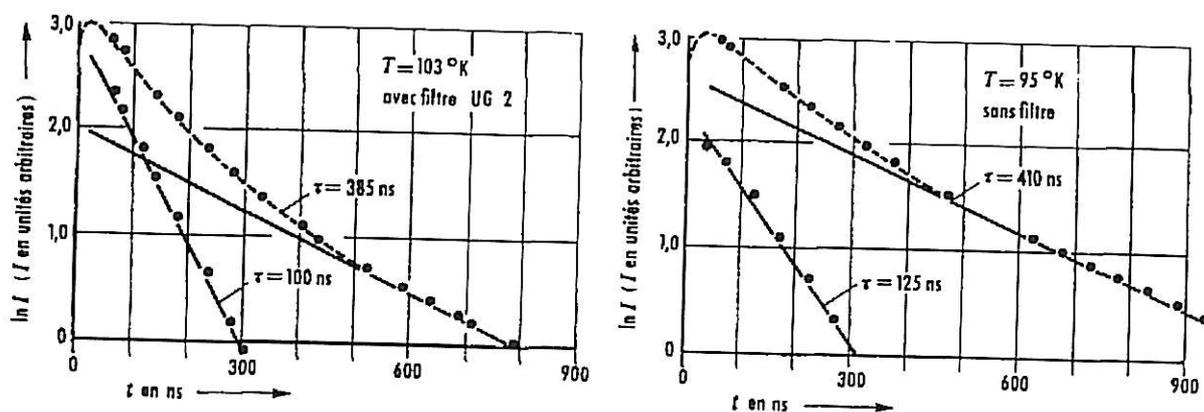


Fig. 24. Loi de déclin de la composante γ_2 (série G2). La décomposition en deux exponentielles est réalisée en représentation logarithmique. Le filtre UG2 qui atténue les longueurs d'onde inférieures à 3200 Å modifie le rapport en faveur de la composante rapide, donc de plus grande longueur d'onde. La croissance apparente près de l'origine est un effet instrumental.

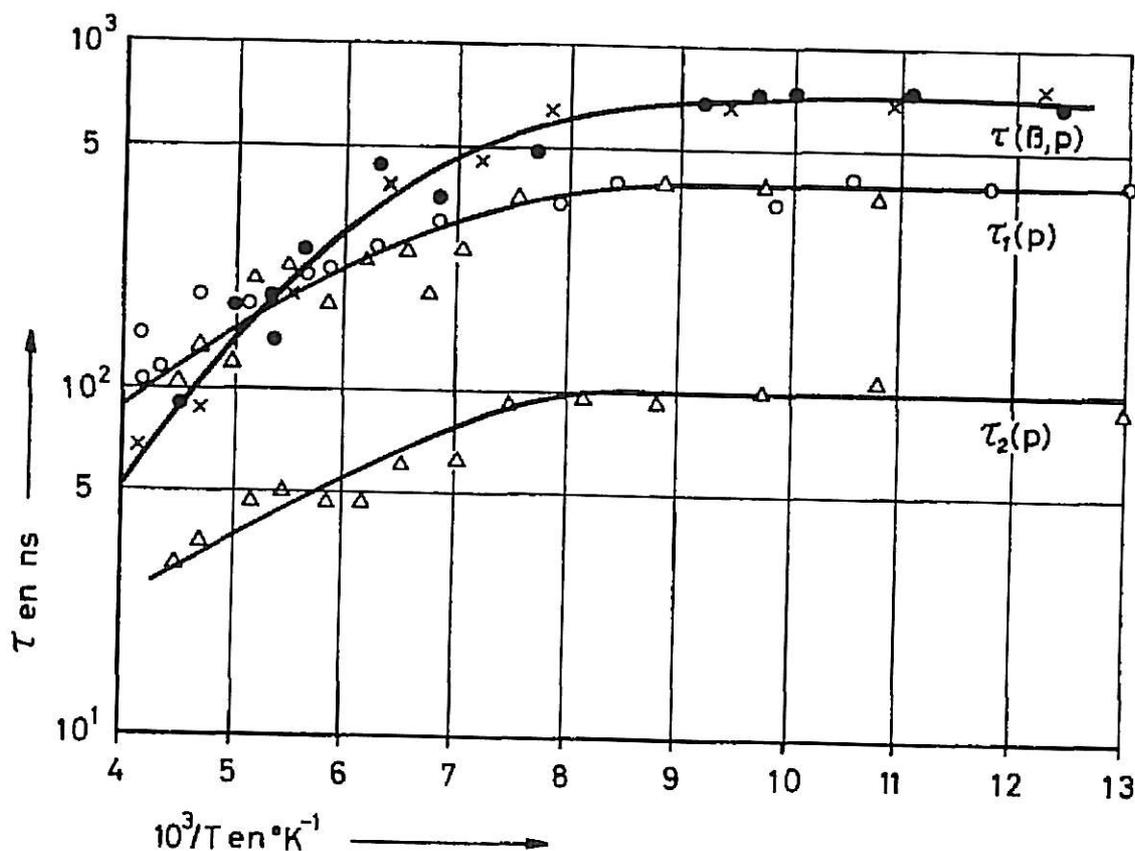


Fig. 25. Temps de déclin en fonction de la température pour irradiation par protons (\circ, Δ) (doublet, série G2) et pour irradiation β (\bullet) et protons (\times) (bande unique série G5).

(série G 2). Dans ce dernier cas, l'utilisation d'un filtre Schott UG 2 permet d'associer le déclin le plus court à la longueur d'onde la plus grande ($\sim 3500 \text{ \AA}$) du doublet (fig. 24).

Mesurés en fonction de la température, les temps de déclin τ (T) observés dans les deux séries sont indiqués à la figure 25. On retrouve également le comportement anormal des cristaux de la série G 2 par rapport à l'autre.

Le premier modèle en courbes de configuration décrit précédemment permet également de déterminer les constantes $s_{1, 2}$ et $E_{1, 2}$.

Pour un processus monomoléculaire, vérifié par nos mesures dès 30 ns, la décroissance est donnée par :

$$\frac{dn}{dt} = -n (k_1 + k_2)$$

où n est le nombre de centres excités.

L'intensité I décroît exponentiellement suivant la loi :

$$I = I_0 \exp ((- (k_1 + k_2) \cdot t))$$

avec la constante de déclin :

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_2} = \frac{1}{s_1 \exp (-E_1/kT) + s_2 \exp (-E_2/kT)}$$

Les valeurs des paramètres déterminées à partir des mesures de τ en fonction de la température, ainsi que celles obtenues par ENZ et ROSSEL (1958), PRUNSTER (1965), REHMANN, REIBER et SCHARMANN (1963) sont consignées dans le tableau II.

L'analyse de ce tableau montre que les valeurs déterminées pour E_1 , E_2 et s_1 sont comparables. Par contre, celles du paramètre s_2 varient fortement d'un auteur à l'autre. Celui-ci régit la probabilité par unité de temps du processus de transition non radiative. Nous pensons par conséquent que ce processus doit être influencé par la présence d'imperfections cristallines (dislocations, etc.) ou autres défauts non identifiés dont la concentration varie suivant la méthode de préparation des échantillons.

Remarquons que REHMANN et coll. (1963) ont également observé que la valeur de $s_1 = \lim_{T \rightarrow 0} 1/\tau$ pouvait être influencée par la présence d'impuretés. Celle-ci passe de $1,2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ à $5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 835 \text{ ns}$ et 500 ns respectivement) dans un cristal contenant 0,15% Tl.

Tous ces résultats sont compatibles avec un mécanisme où la migration d'énergie est très rapide ($t < 10^{-8} \text{ s}$) et l'émission localisée dans le cristal de haute pureté. Un argument que l'on peut invoquer pour exclure un mécanisme de transport d'énergie par migration ambipolaire est que le déclin exponentiel se manifeste déjà à partir de 10^{-8} s environ. Un processus d'établissement de la luminescence qui ferait intervenir la

TABLEAU II

Auteurs	E_1 (eV)	E_2 (eV)	$E_2 - E_1$ (eV)	s_1 (s^{-1})	$\log_{10} \frac{s_2}{s_1}$	Mesures
ENZ et ROSSEL (1958)			0,060		2,24	Rendement par excitation γ (Co^{60}), α (Am)
	0	0,055	0,055	$1,3 \cdot 10^6$	2,25	Déclin intégré α (Po) γ (Co^{60}). Rayons X pulsés
PRÜNSTER (1965)	0,005	0,086	0,081	$1,1 \cdot 10^6$	3,02	Déclin intégré protons pulsés 3 MeV
	—0,000 ₃	0,085	0,085	$1,1 \cdot 10^6$	3,38	Déclin intégré α (Po) 5,03 MeV
REHMANN et coll. (1963)	0	0,13	0,13	$1,2 \cdot 10^6$	4,63	Déclin non intégré α (Po)
AEGERTER (ce travail)			0,037		1,38	Rendement par excitation β (Sr^{90})
	0	0,055	0,055	$1,3 \cdot 10^6$	2,25	Déclin non intégré protons pulsés 1 MeV
	0	0,08	0,08	10^7	1,66	Déclin non intégré (doublet)
	0	0,08	0,08	$2,5 \cdot 10^6$	2,30	Protons pulsés 1 MeV

migration d'électrons et de trous positifs suivie de capture par un centre luminogène se déroulerait sur des temps τ plus longs, que l'on peut estimer à 10^{-6} s à 150° K. Cette valeur est basée sur une mobilité effective $\bar{\mu}$ donnée par $\frac{1}{\bar{\mu}} = \frac{1}{\mu^+} + \frac{1}{\mu^-}$ et qui coïncide essentiellement avec celle des trous :

$$\mu = \mu^+ = 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

une concentration de défauts luminogènes $n = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et la relation

$$\frac{\langle x^2 \rangle}{2\tau} = \bar{\mu} \frac{kT}{e} \quad \text{avec} \quad \langle x^2 \rangle = n^{-2/3}$$

Au contraire, pour le déplacement de Stokes observé de 2080 à 3450 Å ($\Delta E = 2,32 \text{ eV}$), le temps de relaxation pour un exciton à 150° K s'estime à :

$$\nu \cdot \Delta E/kT = 1,9 \cdot 10^{-11} \text{ s} \quad \text{avec} \quad \nu = \text{fréquence de vibration du réseau } 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Ces mesures renforcent encore les conclusions présentées à la fin des chapitres précédents.

L'application du second modèle proposé, avec les valeurs de $E_2 = 0,037 \text{ eV}$, $E_3 = 0,18 \text{ eV}$, $\frac{s_2}{s_1} = 24$, $\frac{s_3}{s_1} = 1,1 \cdot 10^5$ présente une sérieuse déviation par rapport aux mesures de déclin dès $\frac{10^8}{T} = 8$. On devrait en effet s'attendre à une très rapide chute du temps de déclin de γ_2 analogue à celle qu'ont observé REHMANN et coll. (1963). Il est donc difficile de se faire une opinion sur la validité de ce modèle et nous pensons que seules des mesures effectuées en analysant le déclin de la luminescence filtrée soit par un monochromateur soit par un filtre interférentiel, que nous avons vainement tenté de réaliser, permettra de clarifier la situation.

La détermination des constantes de temps des composantes bleues en fonction de la température soit par irradiation de protons pulsés soit par des particules α (Am) ou γ (Co 60) dans les cristaux dotés n'ont donné aucun résultat malgré la nette observation des bandes d'émission en régime permanent.

Nous avons également essayé de mesurer le déclin de γ_2 et de γ_1 par excitation par une lampe flash, construite selon le modèle de PFEFFER (1965), mais avec une fenêtre de Suprasil et remplie d'hydrogène ou de deutérium à une pression de 50 cm Hg. L'impulsion lumineuse observée est de quelques nanosecondes et sa fréquence est ajustable.

Jusqu'à ce jour, aucun déclin n'a pu être observé car l'intensité lumineuse pour une excitation sélective des composantes étudiées est encore

trop faible. Un modèle de lampe amélioré (réflecteur UV, meilleure collection de la lumière, etc.) est en construction, avec lequel nous espérons obtenir les résultats escomptés (déclin de γ_1 et confirmation de l'un des modèles pour γ_2).

Remarquons cependant que BONANOMI et ROSSEL (1952) avaient observé par excitation γ ou α , outre le déclin relatif à γ_2 une seconde composante qui avait été identifiée à γ_1 et dont le déclin pouvait être valablement représenté par la relation :

$$\ln \tau = \frac{E_1}{kT} - \ln s_1$$

$$E_1 = 0,18 \text{ eV} \quad s_1 = 1,5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$$

Nous ne nous expliquons pas le fait qu'aucune mesure n'a pu être réalisée sur nos cristaux.

MORGENSHTERN (1959) a par contre observé par excitation par un flash lumineux UV à 2400 Å, un temps de déclin variant entre $1,8 \cdot 10^{-6}$ s à 150° K et $0,55 \cdot 10^{-6}$ s à 290° K.

De même REHMANN et coll. (1963) ont mesuré par excitation par un flash émettant entre 2700 et 3700 Å, un déclin exponentiel variant entre $4 \cdot 10^{-6}$ s à 196° K et $0,1 \cdot 10^{-6}$ s à 500° K, dont le comportement est identique quelque soit la concentration en Tl (0 à 0,37 %).

Au vu de nos résultats concernant les spectres d'excitation UV des composantes bleues en fonction de la température, nous pensons que les valeurs observées doivent être acceptées avec beaucoup de réserves. Dans le cas de REHMANN et coll. (1963) il s'agit vraisemblablement d'une composante liée à la présence de thalium et appelée à tort « composante chaude ».

4.4 Thermoluminescence, stimulation IR, thermo et photocourant

L'origine de la luminescence intrinsèque à basse température dans d'autres halogénures d'alcalins (généralement activés au Tl) et analogue à la composante γ_2 dans CsI a été étudiée par KABLER (1964), MURRAY et KELLER (1965) et très récemment par RAMAMURTI et TEEGARDEN (1966) et WALKER (1966). Ces auteurs ont également conclu que dans KCl, KBr, KI, NaCl, RbBr et RbI, cette luminescence était due à la recombinaison d'excitons relaxés.

Ils ont observé cependant qu'une irradiation ionisante à basse température accumulait une certaine fraction d'énergie introduite, sous forme de centres V_K et d'électrons piégés (principalement sous forme de centres F et de centres liés à la présence de Tl).

La libération des électrons par stimulation IR est suivie d'une recombinaison radiative dans la bande d'émission intrinsèque et de la diminution simultanée des bandes d'absorption des V_K . D'un autre point de vue

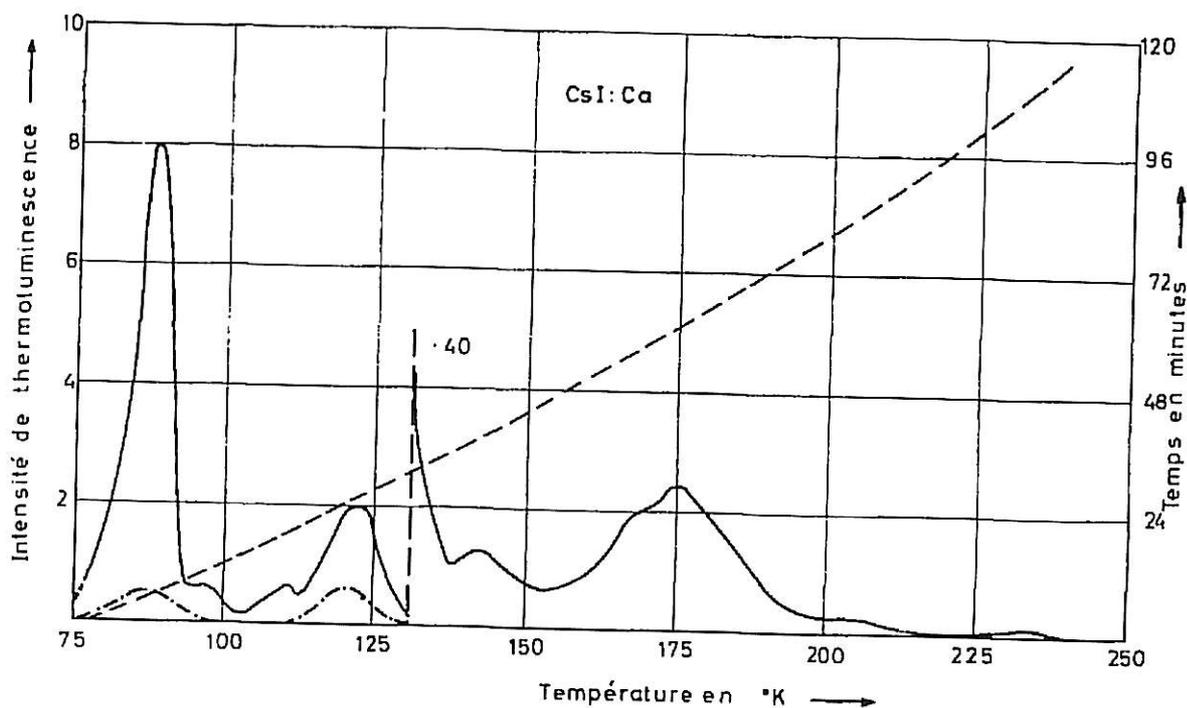


Fig. 26. Thermoluminescence de CsI : Ca après irradiation β de 15 minutes à 77° K. La courbe en trait discontinu correspond à la mesure de la température. Il est également représenté dans la figure l'enregistrement de thermoluminescence effectué après une stimulation IR à 750 nm. Les enregistrements de thermoluminescence de CsI : Sr et CsI : Mn sont essentiellement identiques.

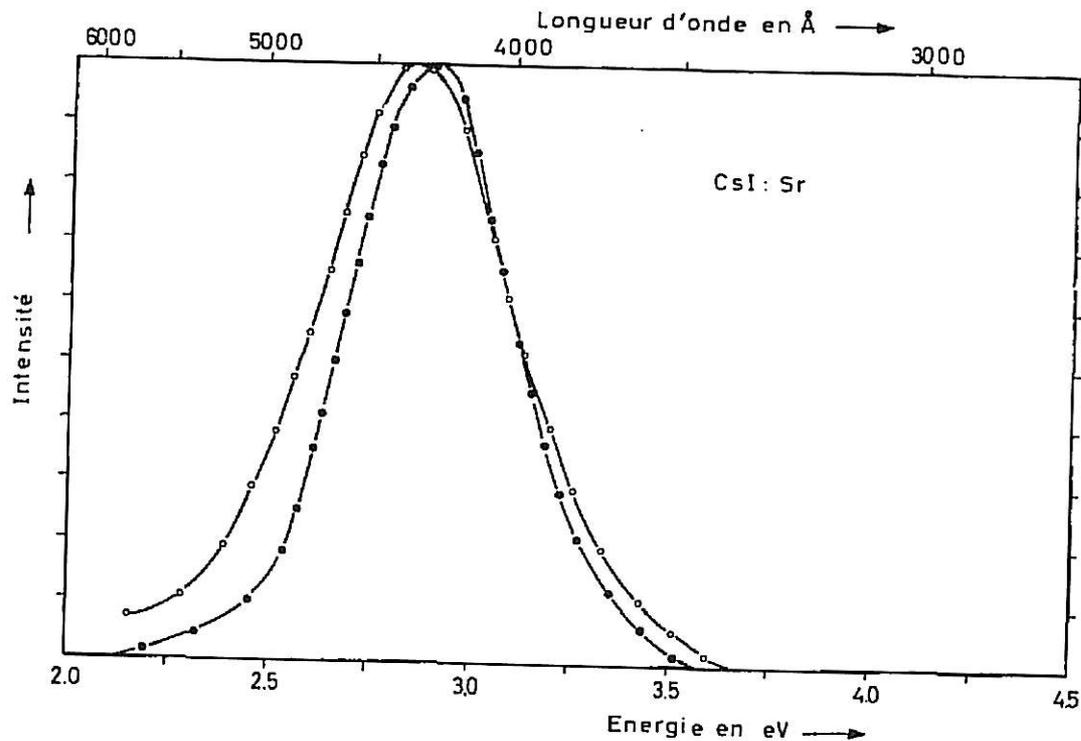


Fig. 27. Forme des bandes d'émission observées au maximum d'intensité des deux premiers pics thermoluminescents des cristaux dotés (exemple CsI : Sr).

- 86° K émission à 2,9 eV (4280 Å).
- 122° K émission à 2,85 eV (4350 Å).

la libération thermique des centres V_K pour des températures voisines de l'azote liquide (105°K dans KI par exemple) est suivie d'une recombinaison radiative sur les pièges à électrons caractéristique de la nature de ces pièges. Sur la base de ces observations le modèle de l'exciton relaxé a été complété dans le sens que le trou positif de la paire doit avoir la structure du centre V_K (trou autopiégé).

Ces intéressantes expériences nous ont suggéré une étude analogue dans le cas de CsI pour mettre en évidence une connexion éventuelle entre la composante froide γ_2 et la composante chaude γ_1 , liée à la relation réciproque de centres V_K et de pièges à électrons. Dans la mesure du possible, nous avons gardé les mêmes conditions de mesures pour les différents cristaux de façon à pouvoir établir une comparaison entre les résultats.

Il faut remarquer cependant que les tentatives pour mettre en évidence dans CsI, par irradiation ionisante entre 4 et 300°K des centres colorés du type F ou V par AVAKIAN et SMAKULA (1960) et RABIN et SCHULMANN (1962) sont restées vaines.

4.4.1 Thermoluminescence

La figure 26 montre un enregistrement de thermoluminescence pour un cristal de CsI : Ca, préalablement irradié 15 minutes à 77°K (ou 57°K) par la source β de Sr^{90} (40 mCi). La vitesse de réchauffement du cristal est de l'ordre de $2^\circ \text{K}/\text{min}$. et la lumière émise est détectée par un photomultiplicateur 56 UVP.

Les enregistrements obtenus avec les cristaux de CsI : Sr et CsI : Mn sont essentiellement identiques et présentent également deux maxima principaux, l'un à $T^* = 87 \pm 1^\circ \text{K}$, l'autre $T^* = 122 \pm 1^\circ \text{K}$. La lumière émise dans ces deux maxima a pu être analysée spectralement avec précision. La figure 27 montre que le maximum d'émission correspondant au premier pic est à 2,9 eV (4280 Å) et pour le second à 2,85 eV (4350 Å). Il s'agit d'un effet de température : en effet, cette variation de longueur d'onde ainsi que la largeur à demi-hauteur des bandes sont égales à celles trouvée pour la composante chaude γ_1 sous excitation permanente β .

L'analyse spectrale des autres pics thermoluminescents est actuellement impossible pour des raisons d'intensité. Cependant par l'interposition entre le cristal et le photomultiplicateur de différents filtres optiques, par exemple Schott UG 11, UG 2, Wratten 2 B, 2 E, 4, 16, nous avons pu estimer que toutes les bandes pour lesquelles $T^* < 140^\circ \text{K}$ ont un spectre voisin de 4300 Å et que celles, très faibles pour lesquelles $T^* > 140^\circ \text{K}$ sont situées vers 4800 — 5000 Å.

Remarquons qu'une irradiation à 57°K (température de l'azote solide) n'introduit ni de nouveau pic thermoluminescent, ni de modification dans la forme des spectres.

Des mesures semblables effectuées sur un cristal fortement doté en Tl montre que l'on observe également un pic thermoluminescent à 87°K , d'intensité semblable à celle observée pour les cristaux dotés en ions divalents. Celui-ci est suivi à 110°K par une seconde bande plus

importante. La longueur d'onde d'émission est par contre située (pour les deux pics) vers 5700 Å et caractéristique de l'ion Tl introduit.

Compte tenu des observations précédentes, il est donc plausible d'attribuer le premier pic de thermoluminescence à 87° K, à la recombinaison radiative de centres V_K , thermiquement instables à cette température, sur des pièges à électrons liés à la présence des impuretés introduites (ions divalents ou thalium). Le second pic thermoluminescent important, respectivement à 110° K (Tl) et 122° K (ions divalents), serait dû à la recombinaison, sur ces mêmes pièges, d'autres trous piégés ailleurs dans le réseau.

Dans le cas des cristaux dotés en ions divalents, les pièges à électrons sont également les centres luminescents responsables de la composante γ_1 , soit par recombinaison des paires électrons-trous formées lors de l'excitation β ou X, soit par l'action directe des UV voisins de 2300 Å (fig. 22 et 23). La figure 31 montre en effet que l'irradiation β à 57 ou 77° K conduit à une saturation de l'émission lumineuse de γ_2 pour les cristaux purifiés ou dotés, le temps nécessaire pour l'atteindre étant cependant plus long pour ces derniers. Cela signifie que les pièges à électrons une fois remplis, la concentration des trous autopiégés (centres V_K), qui sont les partenaires des électrons piégés, restent stationnaires et que dès lors toutes les paires électrons-trous nouvellement formées se recombinent directement via l'exciton relaxé. Il faut donc prévoir que les pièges une fois remplis seront insensibles à la radiation UV situées vers 2300 Å. La figure 23 montre quatre courbes d'excitation obtenues à 57° K successivement :

- a) pour un cristal non traité ;
- b) pour un cristal irradié à 57° K durant 60 minutes par la source β de Sr^{90} ;
- c) pour un cristal restitué dans son état primitif par vidange thermique des pièges ;
- d) la différence a) - b) et qui montre clairement la diminution des bandes à 2200 Å (5,64 eV) et à 2320 Å (5,35 eV).

L'effet de l'irradiation β n'est cependant pas total mais apparaît limité à 20% environ. Un tel 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 intervenait déjà dans l'interprétation du spectre d'excitons. Les mesures de EBY, TEEGARDEN et DUTTON (1959), 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 μ 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 β . On peut voir qu'une couche perturbée en surface de l'ordre de 1000 Å permet d'expliquer raisonnablement ce résultat.

Les mesures effectuées dans de mêmes conditions expérimentales sur les cristaux purifiés (série G 2 et G 5) sont illustrées par les figures 28

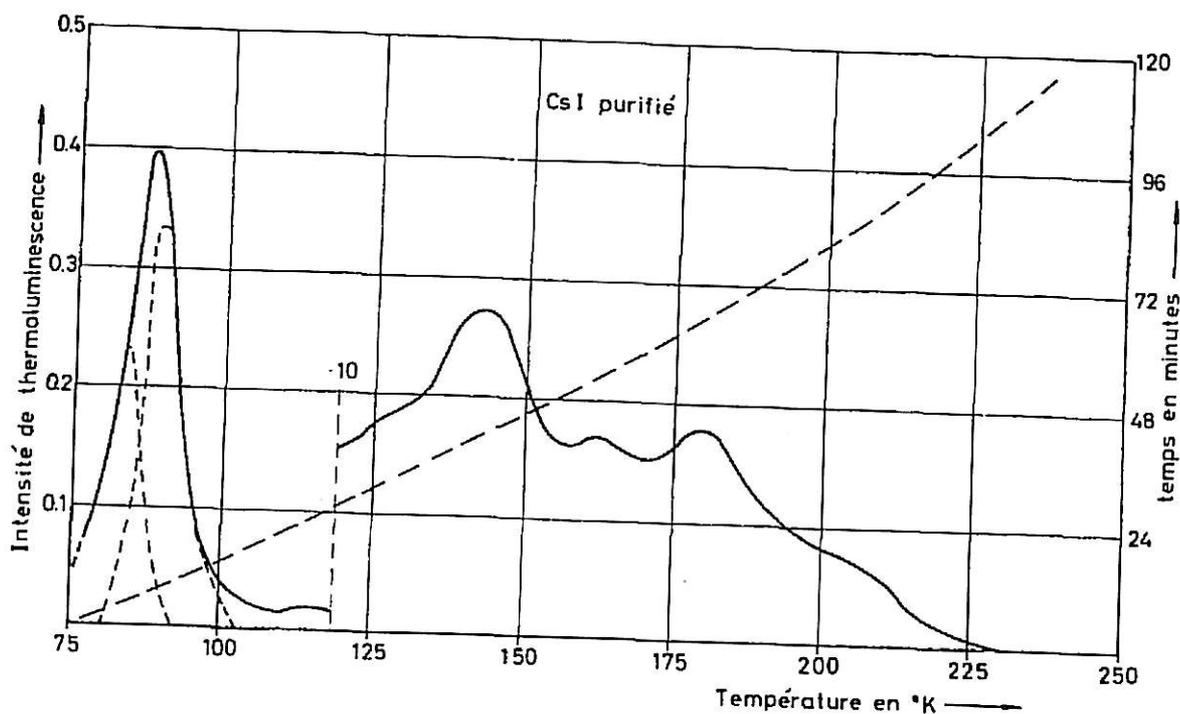


Fig. 28. Thermoluminescence de CsI purifié (série G2) après irradiation β de 60 minutes à 77° K. Le premier pic a été décomposé dans les deux bandes principales à 84° K (UV) et 92° K. La courbe en trait discontinu correspond à la mesure de la température.

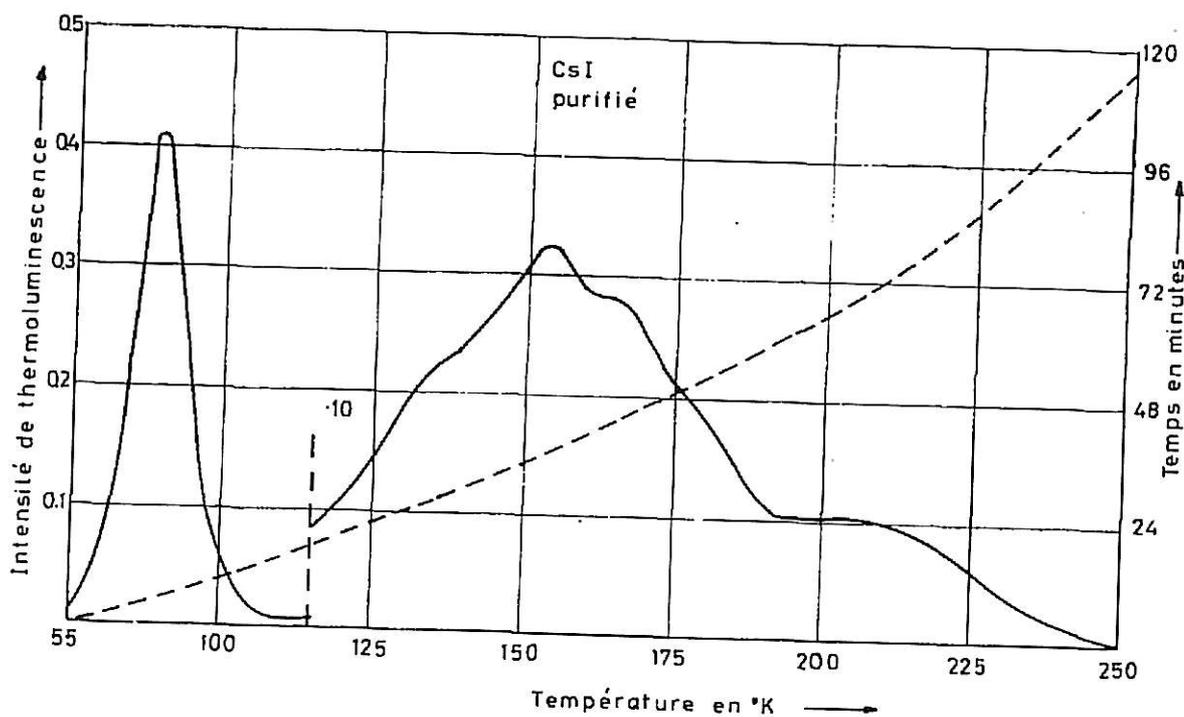


Fig. 29. Thermoluminescence de CsI purifié (série G 5) après irradiation β de 60 minutes à 77° K. La courbe en trait discontinu correspond à la mesure de la température.

et 29. Ces spectres ne présentent qu'un seul pic principal à basse température. Par rapport aux cristaux dotés, on constate que son intensité est en moyenne réduite d'un facteur 20, que sa largeur est plus grande et que la position T^* du maximum est déplacée vers 90° K . L'interposition de filtres optiques montrent de plus que ces spectres peuvent présenter plusieurs bandes d'émission :

- a) Dans la série G2, la première bande peut être décomposée en trois :
 - la première émettant vers 3400 \AA avec $T^* = 84^\circ \text{ K}$. Son intensité est fortement augmentée si l'irradiation ionisante est effectuée à 57° K . Le temps d'irradiation nécessaire à son établissement est extrêmement bref : quelques dizaines de secondes suffisent.
 - la seconde, très faible, émettant vers 4300 \AA avec $T^* = 87^\circ \text{ K}$.
 - la troisième émettant vers 4500 \AA avec $T^* = 92^\circ \text{ K}$.

La série G5 ne présente que la bande d'émission à 92° K avec émission voisine de 4500 \AA .

- b) Les bandes pour lesquelles $95^\circ \text{ K} < T^* < 135^\circ \text{ K}$ ont également une émission voisine de 4500 \AA .
- c) Celles situées à des températures supérieures, et dont les intensités et les positions en températures sont comparables à celles des cristaux dotés émettent vers $4800 - 5000 \text{ \AA}$.

On constate que dès 130° K , l'on retrouve, avec des intensités semblables, un certain nombre de pics thermoluminescents dans tous les cristaux (purifiés ou dotés). Il est donc probable que le pic observé à $T^* = 92^\circ \text{ K}$ soit également présent dans les cristaux dotés mais que son intensité soit trop faible par rapport au maximum à 87° K pour qu'il puisse être détecté. Il ne nous est pas possible actuellement de proposer un mécanisme de recombinaison concernant ces observations ; toutefois, il est plausible de penser que ce dernier fasse intervenir des pièges liés à des imperfections résiduelles contenues dans le cristal.

4.4.2 *Stimulation IR*

Après irradiation ionisante à basse température, on observe dans tous les cristaux, excepté $\text{CsI} : \text{Tl}$, par stimulation IR, une luminescence située dans le domaine spectral de la composante γ_2 (3450 \AA). Les figures 30 et 35 montrent respectivement des enregistrements non corrigés pour les cristaux dotés (exemple $\text{CsI} : \text{Sr}$) et les cristaux purifiés (série G5 et G2). On constate pour tous les cristaux une ou plusieurs bandes de même intensité vers 950 nm . Dans les cristaux dotés apparaît une bande supplémentaire très importante voisine de $750 \pm 30 \text{ nm}$ (également observable dans la série G2 mais avec une très faible intensité). Cependant, dans la série G2, nous observons une nouvelle bande voisine de 1200 nm et dont l'intensité est fortement accentuée si l'irradiation a lieu à 57° K .

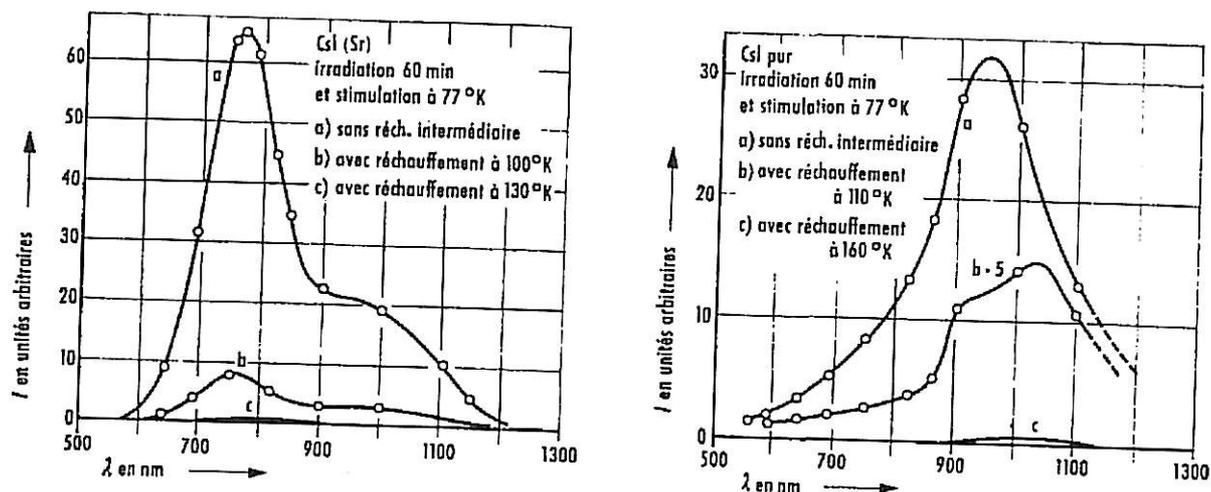


Fig. 30. Stimulation IR de cristaux préalablement irradiés par les β à 77° K.
La bande de stimulation à 750 nm présente dans les cristaux dotés est attribuée à la formation de centre Z_1 (électron piégé sur un complexe ion divalent — lacune cationique).

La bande non résolue vers 950 nm observée dans les cristaux dotés et dans les cristaux purifiés avec une intensité semblable est probablement liée à la présence d'impuretés inconnues.

La forte atténuation des bandes de stimulation après réchauffement intermédiaire à 110° K peut s'expliquer par la recombinaison de centres V_K thermiquement instables vers 87° K sur ces pièges à électrons.

D'après notre hypothèse, on s'attend à une corrélation entre certains pics thermoluminescents et certaines bandes de stimulation IR. Celle-ci est totalement vérifiée par les observations suivantes :

- a) Une irradiation IR à 1200 nm et 57° K (série G2) blanchit complètement cette bande, tout en laissant les autres sensiblement à leurs valeurs primitives et provoque la disparition du pic thermoluminescent UV à 84° K.
- b) Pour tous les cristaux étudiés, une irradiation vers 950 nm blanchit fortement cette bande et partiellement celle de 750 nm (lorsque cette dernière est présente).
- c) Dans les cristaux dotés, une irradiation IR entre 700 et 750 nm blanchit toutes les bandes du spectre. Une mesure de thermoluminescence effectuée après ce traitement montre que le premier et le second pic sont atténués. Les bandes mineures n'ont pas été enregistrées (fig. 26).
- d) La mesure du spectre de stimulation des cristaux dotés avant et après réchauffement intermédiaire montre que l'intensité du spectre est réduite globalement d'un facteur 10 et 100 environ lorsqu'on passe respectivement le premier et le second pic thermoluminescent (fig. 30). Cette figure illustre également une mesure semblable pour un cristal purifié.

Un mécanisme impliquant des centres V_K (encore non définitivement identifiés) et qui représente la réplique pour CsI de celui étudié dans d'autres halogénures d'alcalins existe donc également pour les cristaux de CsI préalablement irradiés. La nature des pièges à électrons n'est pas encore définitivement établie.

Ceux responsables de la bande à 750 nm sont indiscutablement liés à la présence d'ions divalents et peuvent être constitués par des complexes formés par un ion divalent d'impureté associé à une lacune cationique. En effet, l'introduction de ions divalents de substitution dans un cristal ionique a pour effet d'introduire un nombre égal de lacunes cationiques qui, selon LIDIARD (1957), sont associées aux ions divalents à température ordinaire déjà; il est donc logique de penser que les pièges à électrons sont ces complexes. La capture d'un électron forme alors un centre coloré chargé négativement, analogue au centre Z_1 , initialement proposé par PICK (1939). Actuellement, la structure de ce centre semble différente (fig. 5) et notre complexe pourrait être selon SEIDEL et WOLF (1965) analogue au centre paramagnétique Z_3 . Cette interprétation est renforcée par le fait que Z_3 a une bande d'absorption dans le même domaine que la stimulation de notre complexe. Cette bande est très voisine des bandes F trouvées dans le CsI avec excès de Cs à 7490 Å (1,655 eV) pour 78° K par LYNCH, BROTHERS et ROBINSON (1965).

Les bandes de stimulation vers 950 nm sont observables par contre dans tous les cristaux (dotés ou purifiés) avec une intensité semblable. Nous pensons que les pièges responsables doivent être liés à la présence d'imperfections résiduelles et qu'ils sont à l'origine de l'émission thermoluminescente à 4500 Å, observée principalement dans les cristaux purifiés (recombinaison de trous autotrappés ou piégés sur ces pièges).

La bande située à 1200 nm, observable uniquement dans les cristaux de la série G2 est sans aucun doute en relation avec le pic thermoluminescent UV à 84° K (recombinaison d'électrons dépiégés sur des trous probablement autopiégés (centre V_K) avant leur libération à 87° K. La nature de ce piège est encore inconnue, mais explique le comportement particulier de ces cristaux tout au long de nos mesures.

4.4.3 Observation de la réciprocité des deux effets

La réciprocité 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 (fig. 31) et la somme totale S_3 émise dans la thermoluminescence d'autre part ont été trouvées sensiblement égales. Les résultats obtenus pour $\rho = S_3/S_1$ sont les suivants (erreur 5%) :

CsI : Ca 0,98 CsI : Mn 1,08 CsI (pur) 0,97

En mesurant de plus la lumière totale émise à 3450 Å lors de l'irradiation IR, on peut déterminer la proportion d'énergie stockée dans le

crystal sous forme d'électrons piégés et de centres V_K . Les résultats obtenus pour $\varepsilon = S_1/S_2$ sont les suivants (fig. 32) :

CsI:Ca 11,7% CsI:Mn 7,1%

Ces données permettent de contrôler si le nombre total de V_K créés à saturation est bien en accord avec le nombre d'électrons piégés, c'est-à-dire principalement avec des trappes à électrons que nous supposons formées, dans les cristaux dotés, par des ions divalents (associés avec des lacunes cationiques) en concentration connue dans le cristal.

A partir de l'intensité de la source β (40 mCi de Sr^{90}), de l'angle solide sous-tendu par le cristal, de l'énergie moyenne des β ($E_\beta = 1 \text{ MeV}$), de l'énergie de formation d'une paire électron-trou (E_J supposé = 10 eV),

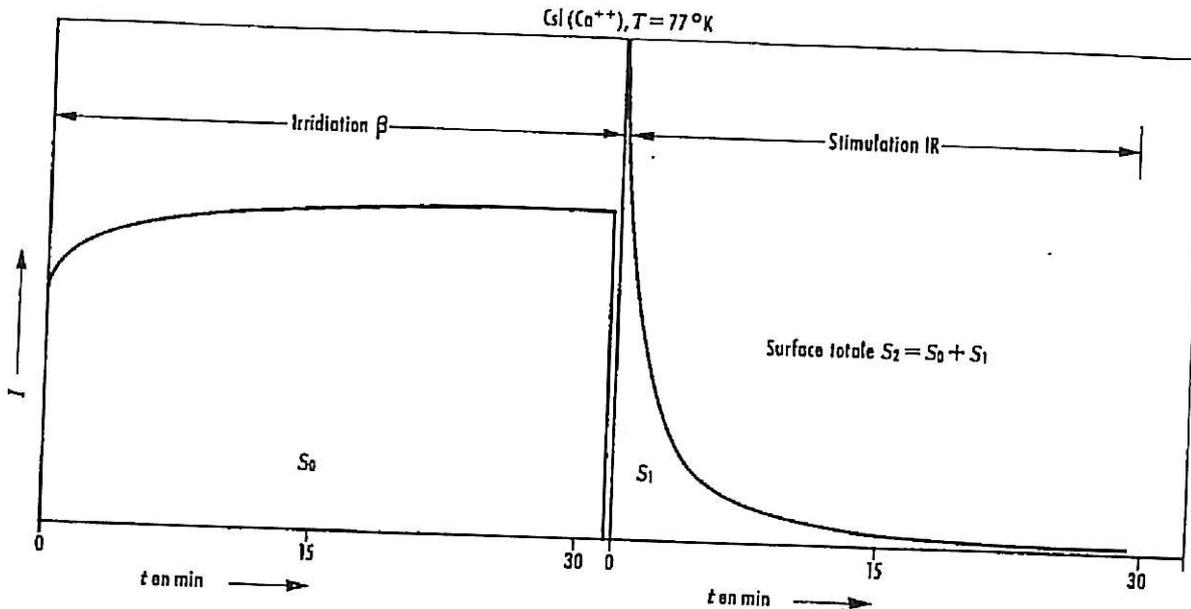


Fig. 31. Enregistrement de l'intensité de la composante γ_2 lors de l'irradiation à basse température et de la stimulation IR subséquente. Le rapport des surfaces S_1 et S_2 donne la proportion de l'énergie incidente « congelée » dans le cristal. La courbe de déclinaison en stimulation IR n'est pas une exponentielle.

de la pénétration des β dans CsI ($\sim 1 \text{ mm}$), on estime à $2,5 \cdot 10^{17}$ le nombre total de paires formées par cm^3 , dont 11,7% dans CsI:Ca et 7,1% dans CsI:Mn sont congelés à 57°K. Les résultats transformés en ppm de Ca et de Mn donne respectivement 0,4 et 0,35 ppm. Ces valeurs sont à comparer avec les concentrations mesurées qui sont de 42 ± 1 et de 12 ± 1 ppm pour les deux cristaux en question. Dans le cas de CsI purifié, un calcul semblable n'est pas tout à fait correct. Si les centres du type V_K semblent présents les pièges à électrons dus aux ions divalents ($\lambda_{\text{stimulation}} 750 \text{ nm}$) et $\lambda_{\text{excitation}} 2300 \text{ \AA}$), sont en concentration très inférieure à ceux créés par d'autres impuretés résiduelles ($\lambda_{\text{stimulation}}$

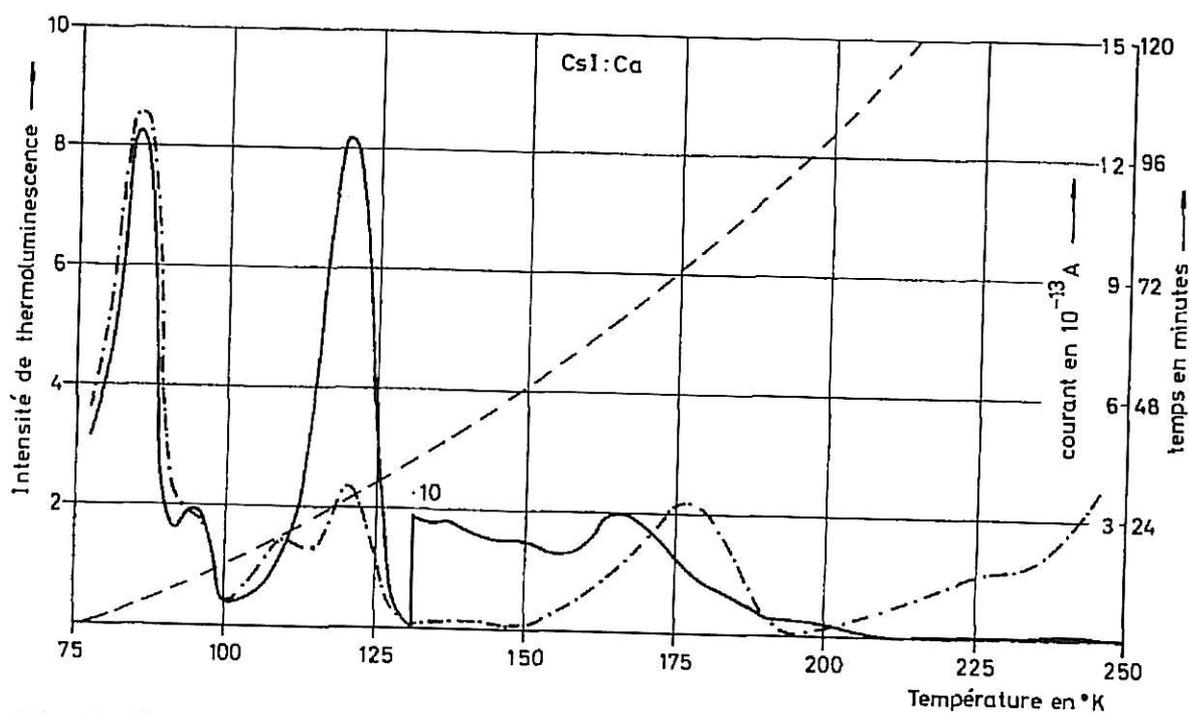


Fig. 32. Enregistrement simultané de thermocourant et de thermoluminescence dans CsI : Ca après irradiation β à 77° K. La tension appliquée aux électrodes est de 90 V.

— — — — — Thermoluminescence
 - · - · - · - Thermocourant
 - - - - - Température.

La croissance du courant dès 200° K est un effet instrumental.

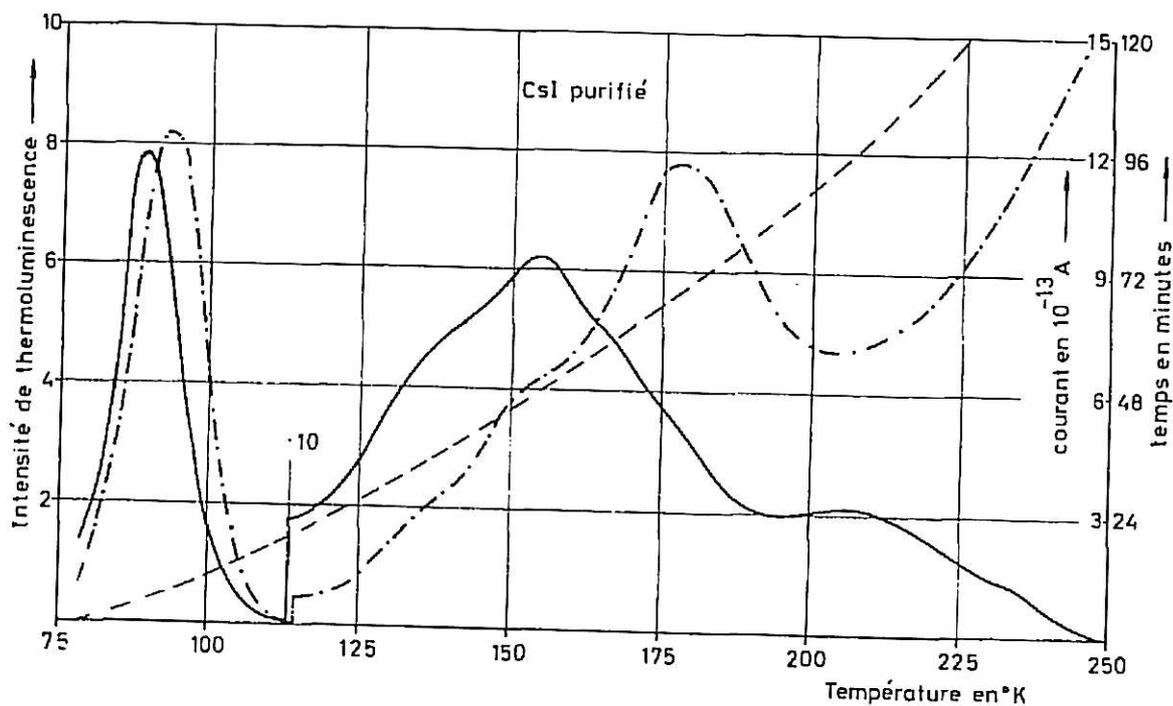


Fig. 33. Enregistrement simultané de thermocourant et de thermoluminescence dans CsI purifié (série G5), après irradiation β à 77° K. La tension appliquée aux électrodes est de 90 V.

— — — — — thermoluminescence
 - · - · - · - thermocourant
 - - - - - température.

La croissance du courant dès 200° K est un effet instrumental.

950 nm). La nature des impuretés encore présentes dans la poudre de départ montre cependant que la plupart de celles-là ont un poids moléculaire inférieur à celui du Ca. À partir de $\varepsilon = S_1/S_2 = 1,6\%$ la valeur calculée de 0,06 ppm, en prenant le Ca comme élément de référence, est ainsi un reflet de la concentration totale des pièges à électrons.

De la comparaison ci-dessus entre les paires formées et la concentration en ions divalents des cristaux, on peut conclure que seule une fraction inférieure à 10% des ions divalents introduits produit des pièges et centres de recombinaisons luminescents efficaces pour la composante γ_1 . Ce résultat semble indiquer la ségrégation d'une forte proportion des ions divalents, compatibles avec les conditions d'observations de la structure hyperfine de résonance paramagnétique de l'ion Mn^{++} dans CsI par PORRET, SAURER et ROSSEL (1964) et le fait que la composante γ_1 est sensible aux traitements thermiques du cristal (ENZ et ROSSEL (1958)).

4.4.4 *Thermo et photocourant*

Des informations supplémentaires sont apportées par des enregistrements de courant thermostimulé. La figure 32 illustre les résultats observés pour les cristaux dotés (exemple CsI : Ca). On constate une nette corrélation entre la plupart des pics thermoluminescents et les pics de courants. Remarquons que le rapport de l'intensité lumineuse à l'intensité de courant est le même pour les trois premiers pics ($T^* = 86, 95$ et $110^\circ K$). Celui-ci est réduit par contre d'un facteur 2,8 pour le quatrième pic ($T^* = 122^\circ K$). L'intensité est trop faible pour se prononcer au sujet des pics à 137 et $149^\circ K$. À des températures supérieures apparaît un fort courant qu'il est difficile de mettre en relation avec un partenaire thermoluminescent ($178^\circ K$), ainsi qu'une augmentation monotone due à un effet instrumental, la résistivité des plaquettes isolantes de BeO n'étant plus que de $10^{14} \Omega cm$.

Les mesures effectuées sur des cristaux purifiés (série G5) sont illustrées dans la figure 33. Nous remarquons toutefois un décalage en température de l'ordre de $4^\circ K$ pour le premier pic et comme précédemment un fort pic à $178^\circ K$ et une nette augmentation continue dès $200^\circ K$.

Nous avons également mesuré des courants stimulés lors d'irradiation IR à $57^\circ K$. Ceux-ci sont très faibles et nous avons dû augmenter le champ d'un facteur 3 et ouvrir quelque peu les fentes du monochromateur. Les figures 34 et 35 illustrent les enregistrements typiques obtenus respectivement pour les cristaux dotés (exemple CsI : Ca) et purifiés (exemple série G2). On constate, excepté pour la bande de stimulation de 1200 nm, une proportionalité entre l'émission lumineuse stimulée et le courant stimulé. Les petits décalages en abscisse sont d'ordre instrumentaux car la constante de temps du picoampèremètre utilisé est d'environ deux secondes.

Ces mesures de thermo et de photocourant corroborent partiellement notre modèle.

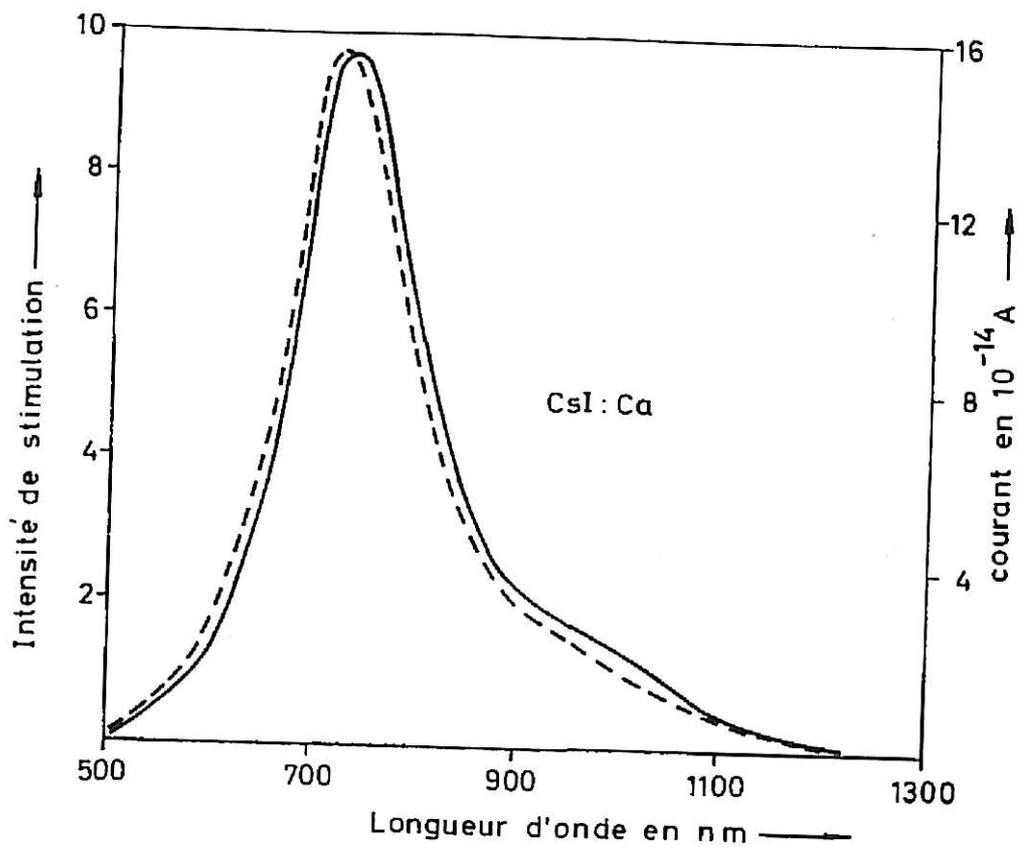


Fig. 34. Enregistrement simultané de photocourant et de stimulation IR dans CsI : Ca, après irradiation β à 57° K. La tension appliquée aux électrodes est de 270 V.
 ——— luminescence stimulée
 - - - - photocourant.

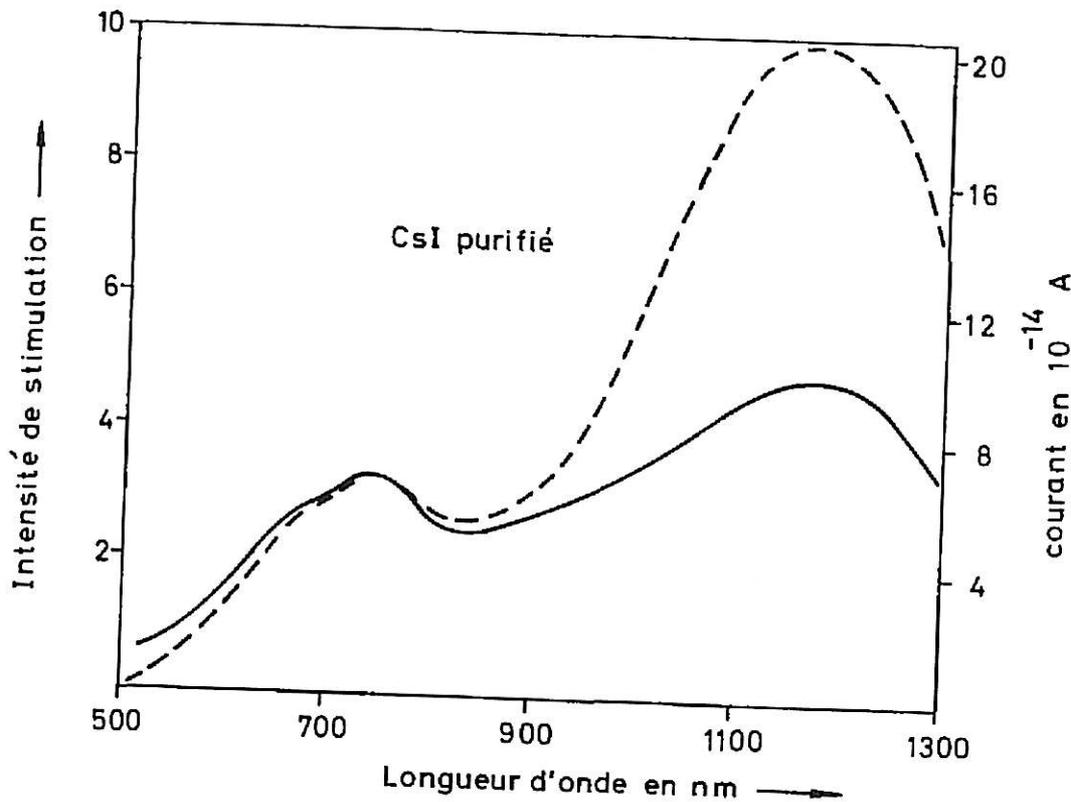


Fig. 35. Enregistrement simultané de photocourant et de stimulation IR dans CsI purifié (série G2) après irradiation β à 57° K. La tension appliquée aux électrodes est de 270 V.
 ——— luminescence stimulée
 - - - - photocourant.
 Il n'est pas possible d'établir une corrélation entre ces résultats et ceux de la figure 34, car les conditions expérimentales sont différentes.

CHAPITRE 5

Discussion et conclusion

Le iodure de césium présente, lors d'irradiation ionisante, une composante luminescente rapide à 3450 Å liée au réseau pur et non perturbé, qui peut s'interpréter en majeure partie par la recombinaison d'un exciton relaxé autopiégé qui se forme en 10^{-11} s environ et qui ensuite se désexcite suivant une loi exponentielle. Cette désexcitation s'interprète de façon cohérente par un modèle simple de courbes de configuration. La transition radiative est indépendante de la température mais paraît sensible aux défauts du cristal ou à la densité d'ionisation produite par les différentes particules. Pour nos cristaux, la transition non radiative est largement indépendante du spécimen cristallin ainsi que de la nature de la radiation ionisante excitatrice. Bien que nos mesures ne donnent pas d'information précise sur la très rapide migration d'énergie qui précède l'émission luminescente, le mécanisme ambipolaire proposé par MURRAY et KELLER (1965) et qui postule la séparation de l'électron et du trou autopiégé est difficilement compatible avec les pics d'excitons observés dans l'excitation UV de γ_2 .

Un tel mécanisme n'est pas spécifique au CsI mais a également été observé dans KI, RbI et NaI et partiellement dans KBr, KCl, NaCl et RbBr (voir par exemple les références TEEGARDEN (1957), VAN SCIVER (1960), KABLER (1964), MURRAY (1966), RAMAMURTI et TEEGARDEN (1966), WALKER (1966)). La plupart de ces composés présentent cependant deux bandes d'émission (doublet). Ce phénomène est encore mal compris. WOOD (1965) pense que la création d'excitons est suivie d'une forte relaxation du réseau dans la configuration d'un centre V_K lié à un électron. La dégénérescence de la symétrie du premier niveau excitonique est levée et conduit à un doublet d'émission qui peut être réduit à une seule bande, si le niveau supérieur est déplacé dans la bande de conduction.

Si l'on observe dans CsI généralement qu'une seule bande d'émission liée aux excitons, certaines mesures ont suggéré qu'un doublet d'émission est probable. En effet, la très faible composante bleue anormale (4500-5000 Å), observée dans tous les cristaux semble liée aux excitons et son comportement en régime d'excitation permanente peut s'expliquer valablement selon un modèle en courbes de configuration. D'autre part, certains cristaux (série G2 ou cristaux tirés de la solution aqueuse) présentent nettement un doublet d'émission UV lié à la formation d'excitons. Toutefois, il est possible dans ce dernier cas que la présence d'ions OH^- puisse jouer un rôle important.

Les cristaux soumis à basse température à une radiation ionisante accumulent une fraction relativement faible (de 1 à 10%) suivant la pureté des échantillons) de l'énergie introduite.

Les mesures analogues de thermoluminescence, de stimulation IR effectuées avec d'autres halogénures d'alcalins nous ont suggéré que les paires formées étaient également congelées sous forme de centres V_K et d'électrons piégés. Dans les cristaux dotés en ions divalents les pièges à électrons sont probablement essentiellement formés par des complexes « ions divalents — lacunes cationiques », le centre coloré résultant de la capture d'un électron étant alors analogue au centre paramagnétique appelé actuellement Z_3 .

Dans ce cas, le processus de recombinaison d'un électron, préalablement libéré par excitation IR vers 750 nm (bande d'absorption supposée de Z_3), sur un centre V_K peut intervenir à côté de l'émission par excitons relaxés et donne lieu à la même bande d'émission, car les deux états d'énergie sont identiques.

Lors du réchauffement du cristal, les centres V_K deviennent thermiquement instables vers 87° K ; les trous rendus mobiles se recombinent alors sur des centres du type Z_3 en donnant une émission à 4300 Å (γ_1). Cette émission est essentiellement déterminée par les lacunes cationiques et non par la nature chimique des ions.

Un tel 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.

De plus, la somme de lumière libérée par stimulation IR ayant été trouvée sensiblement égale à la somme totale de lumière émise dans la thermoluminescence a prouvé la réciprocity des deux phénomènes.

La forte diminution d'intensité de γ_1 au-dessous de 200° K peut s'expliquer par la migration ambipolaire 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.

Le fait que sous irradiation UV, l'intensité de la composante γ_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 ambipolaire d'énergie qui peut réduire l'intensité à basse température.

Dans la mesure où les cristaux purifiés contiennent des résidus d'impuretés (ions divalents ou autres) le même mécanisme de formation de centres V_K et d'électrons piégés peut être invoqué. Celui-ci ne sera toutefois que secondaire par rapport à la production d'excitons relaxés, donnant directement naissance à la composante γ_2 .

Nous espérons par cette étude avoir fourni une contribution valable pour une meilleure compréhension des propriétés luminescentes les plus importantes dans le iodure de césium purifié ou doté en ions divalents.

Neuchâtel, 30 juin 1966.

Remerciements

J'aimerais remercier très sincèrement M. le professeur J. Rossel qui m'a donné la possibilité d'effectuer ce travail à l'Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel. Ses conseils judicieux et l'intérêt constant qu'il a voué à cette étude m'ont été d'un précieux secours.

Mes chaleureux remerciements s'adressent également à M. le professeur P. Brauer, à MM. R. Heubi et A. Hoffmann pour leur fructueuse collaboration, ainsi qu'à mes collègues du groupe de la Physique du solide, en particulier au Dr D. Ecklin, à MM. F. Porret, C. Nadler et E. Gucker pour les nombreuses et efficaces discussions en commun.

J'exprime ma reconnaissance à M. le Dr E. Jeannet qui a mis à ma disposition le coordinatographe du groupe Haute Energie de l'Institut de Physique de l'Université de Berne, ainsi qu'à la maison IBM Extension Suisse et ses collaborateurs du bureau de Berne, qui m'a octroyé gratuitement dans le cadre de son aide aux Universités plusieurs heures de calcul sur un ordinateur IBM 1620.

Ce travail a été réalisé grâce à l'aide financière du Fonds National Suisse pour la Recherche scientifique.

Résumé

Les corrélations entre la composante excitonique (3470 Å) et l'émission à 4300 Å due aux complexes lacune cationique — ion $2+$ (centres Z) sont étudiées. Les trous autopiégés (centres V_K) instables au-dessus de 86° K se recombinent avec les électrons capturés dans les centres Z (thermoluminescence à 4300 Å). Une correspondance quantitative est établie avec l'émission (3470 Å) stimulée par I-R et produite par recombinaison électron — V_K . Temps de déclin et intensité sont différents pour une excitation ionisante ou U-V. Ces caractéristiques et les mesures de thermocourants et de courants stimulés sont présentées et discutées.

Summary

Correlations between the 3470 Å excitonic component and the 4300 Å emission due to Z centers (association of cationic vacancy and divalent ion) have been studied. Self-trapped holes (V_K centers) are instable above 86° K and recombine with electrons in the Z centers (thermoluminescence at 4300 Å). Conversely I-R stimulation allows the trapped electron to recombine with the V_K centers giving the exciton type emission at 3470 Å. Decay times and yields are different with ionizing or U-V irradiation. These characteristics and the observed thermo- and stimulated currents are presented and discussed.

BIBLIOGRAPHIE

- AEGERTER, M. et ROSSEL, J. — (1964). *Helv. Phys. Acta* 37 : 206.
- AEGERTER, M., GUCKER, E., HEUBI, R. et ROSSEL, J. — (1964). *Helv. Phys. Acta* 37 : 630.
- AEGERTER, M., HOFFMANN, A. et ROSSEL, J. — (1964). *Helv. Phys. Acta* 37 : 667.
- AEGERTER, M., HEUBI, R. et ROSSEL, J. — (1966). *International Symposium on Luminescence (Münich 1965)* : 283. Ed. N. Riehl et H. Kallmann.
- AEGERTER, M., GUCKER, E., HEUBI, R. et ROSSEL, J. — (1966). *International Symposium on Luminescence (Münich 1965)* : 292. *Ibid.*
- AVAKIAN, P. et SMAKULA, A. — (1960). *Phys. Rev.* 120 : 2007. Ed. N. Riehl et H. Kallmann.
- BASSANI, F. et INCHAUSPÉ, N. — (1957). *Phys. Rev.* 105 : 819.
- BESSON, H., CHAUVY, D. et ROSSEL, J. — (1962). *Helv. Phys. Acta* 35 : 211.
- BUSHNELL, J.-C. — (1964). *Thèse, University of Illinois.*
- BONANOMI, J. et ROSSEL, J. — (1952). *Helv. Phys. Acta* 25 : 725.
- CHAUVY, D. et ROSSEL, J. — (1959). *Helv. Phys. Acta* 32 : 481.
- DEXTER, D. L. — (1951). *Phys. Rev.* 83 : 435.
— (1957). *Ibid.* 108 : 707.
- EBY, J. E., TEEGARDEN, K. et DUTTON, D. — (1959). *Phys. Rev.* 116 : 1099.
- ECKLIN, D. — (1966). *Thèse, Université de Neuchâtel.*
- ENZ, H. et ROSSEL, J. — (1958). *Helv. Phys. Acta* 31 : 25.
- FISCHER, F. et HILSCH, R. — (1959). *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen II a*, 8 : 241.
- FISCHER, F. — (1960). *Zeits. f. Physik* 160 : 194.
- GWIN, R. et MURRAY, R. B. — (1963). *Phys. Rev.* 131 : 508.
- HILSCH, R. et POHL, R. W. — (1930). *Zeits. f. Physik* 59 : 812.
- HIPPEL, A. VON. — (1936). *Zeits. f. Physik* 101 : 680.
- HIRT, Dr. — (1964). *Communication privée.*
- KABLER, M. N. — (1964). *Phys. Rev.* 136 : A 1296.
- KÄNZIG, W. et WOODRUFF, T. O. — (1960). *J. Phys. Chem. Solids* 17 : 80.
- KÄNZIG, W. — (1966). *Communication privée.*
- KNOX, R. S. — (1963). *Theory of excitons. Solid State Physics Suppl. 5* (Academic Press).
- LIDIARD, A. B. — (1957). *Handbuch der Physik* 20 (Springer).
- LYNCH, W. D., BROTHERS, A. D. et ROBINSON, D. A. — (1965). *Phys. Rev.* 139 : A 285.
- MARTIENSSEN, W. — (1957). *J. Phys. Chem. Solids* 2 : 257.
— (1959). *Ibid.* 8 : 294.
- MARTINEZ, P., SENFTLE, F. E. et PAGE, M. — (1964). *Phys. Rev. Letters* 12 : 369.
- MORGENSHTERN, Z. L. — (1959). *Optics and Spectroscopy VII* : 146.
— (1960). *Ibid.* VIII : 355.

- MORGENSHTERN, Z. L. et VASILJEVA, N. N. — (1963). *Czech. J. Phys.* B 13 : 226.
- MOTT, N. F. — (1940). *Electronic Processes in ionic crystals* (Oxford Univ. Press).
- MURRAY, R. B. et KELLER, F. J. — (1965). *Phys. Rev.* 137 : A 942.
- MURRAY, R. B. — (1966). *International Symposium on Luminescence (Münich 1965)* : 253. Ed. N. Riehl et H. Kallmann.
- MUTO, T. et OYAMA, S. — (1958). *Progr. Theoret. Phys.* (Kyoto) 20 : 804.
- MUTO, T. — (1959). *Progr. Theoret. Phys.* (Kyoto). Suppl. 12 : 3.
- PFEFFER, G. — (1965). Thèse, Université de Strassburg.
- PHILLIPS, J.-C. — (1964). *Phys. Rev.* 136 : A 1705.
— (1966). *Solid State Physics* Vol. 18 (Academic Press).
- PICK, H. — (1939). *Ann. Physik* 35 : 73.
— (1965). *Springer Tracts in Modern Physics* Vol. 38 (Springer).
- PORRET, F., SAURER, E. et ROSSEL, J. — (1964). *Helv. Phys. Acta* 37 : 632.
- PRÜNSTER, S. — (1965). Thèse, Université de Hambourg.
- RABIN, H. et SCHULMANN, J. H. — (1962). *Phys. Rev.* 125 : 1584.
- RAMAMURTI, J. et TEEGARDEN, K. J. — (1966). *Phys. Rev.* 145 : 698.
- RANDALL, J. T. et WILKINS, M. H. F. — (1945). *Proc. Roy. Soc. (A)* 184 : 366.
- REHMANN, W., REIBER, K. et SCHARMANN, A. — (1963). *Z. Naturforschg* 18a : 1139.
- REHMANN, W. et SCHARMANN, A. — (1966). Communication privée.
- SCHULMANN, J. H. et COMPTON, W. D. — (1962). *Color Centers in Solids* (Pergamon Press).
- SCIVER, W. J. VAN et HOFSTADTER, R. — (1955). *Phys. Rev.* 97 : 1181.
- SCIVER, W. J. VAN. — (1960). *Phys. Rev.* 120 : 1193.
— (1962). *International Conference on Luminescence of Organic and Inorganic Material* (New York 1962).
- SEITZ, F. — (1940). *Modern Theory of Solids* (Mc. Graw-Hill).
— (1954). *Rev. Mod. Phys.* 26 : 7.
- SEIDEL, H. et WOLF, H. C. — (1965). *Phys. stat. sol.* 11 : 3.
- TAFT, E. A. et PHILIPP, H. R. — (1957). *Phys. Chem. Solids* 3 : 1.
- TEEGARDEN, K. — (1957). *Phys. Rev.* 105 : 1222.
— (1957). *Ibid.* 108 : 660.
- WALKER, W. C. — (1966). *Bull. Am. Phys. Soc.* 11 : 246.
- WOOD, R. F. — (1965). *Solid. State Commun.* 4 : 39.
— (1965). *Phys. Rev. Letters* 15 : 449.
-