

INSTITUT DE PHYSIQUE DE L'UNIVERSITÉ
DE NEUCHÂTEL

LES CENTRES V_k
DANS LE CsI

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel,
pour l'obtention du grade de docteur ès sciences

par

THOMAS SIDLER

Physicien diplômé

Décembre 1976
Lang Druck S.A., Liebefeld/Berne

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Les centres V_K dans le CsI

de Monsieur Thomas Sidler

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport des membres du jury,

Messieurs J. Rossel, C. Jaccard, M. Aegerter
et A. Nouailhat (CNRS Villeurbanne, Lyon)

autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer
d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 23 août 1976

Le doyen :

P. Huguenin

P. Huguenin

TABLE DES MATIERES

I	INTRODUCTION	
	1. Généralités	1
	2. Le centre V_k	5
	3. But de ce travail	10
II	TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
	1. Spectromètre d'absorption	11
	2. Mesures d'excitation et d'émission	16
III	RESULTATS EXPERIMENTAUX	
	1. Problème de production et de pureté des cristaux	19
	2. Caractéristiques individuelles des cristaux étudiés	24
	3. Production des centres V_k	27
	4. Influence des doses d'irradiation et des trappes à électrons	31
	5. Phosphorescence	34
	6. Propriétés d'orientation du centre V_k	44
	7. Thermoluminescence	54
IV	RESUME ET CONCLUSIONS	
	Remerciements	61
	Bibliographie	62

I. INTRODUCTION

1. Généralités

Depuis qu'on étudie les centres colorés dans les cristaux d'halogénures alcalins, l'intérêt n'a diminué ni sur le plan théorique ni sur le plan expérimental. Il faut cependant noter que l'expérience a toujours précédé la théorie, et ce n'est que récemment que des calculs de bandes d'énergie et de niveaux de défauts ont été faits.

Les premiers calculs de bandes empiriques de Phillips (1) en 1964 n'ont donné que des résultats grossiers et assez sommaires. C'est un groupe japonais (2) qui a développé des calculs pour les halogénures alcalins légers et en 1968 c'est Onodera (3) qui a effectué des calculs de bandes dans le CsI par une méthode relativiste de fonctions de Green. Pour KI, NaI et RbI des calculs complets et intéressants ont été repris et améliorés par U. Rössler (6) en 1969. Ce dernier a fait une étude comparative entre le CsI de structure CsCl et la structure de type NaCl; elle relève certaines différences fondamentales qu'on peut trouver pour tous les cristaux des deux types. Dans le cas de CsCl ces calculs peuvent être comparés aux mesures de réflectivité dans les deux structures (obtenues par évaporation sur un support adéquat) faites par Gavini et Cardona (7). Dans le cas de CsBr et CsI ces mesures n'ont pu être faites que pour la structure CsCl et une structure mixte CsCl-NaCl. Néanmoins les calculs de Rössler permettent une interprétation cohérente de ces mesures.

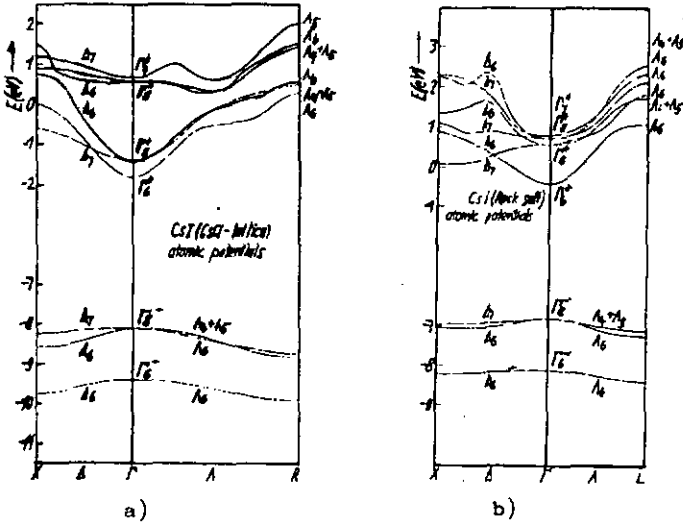


Fig. 1 Bandes d'énergie de CsI en structure CsCl a) et en structure NaCl b) d'après U. Rössler (6).

En comparant les caractéristiques principales des bandes d'énergie dans les deux structures considérées on constate deux différences essentielles. Premièrement, la séparation des niveaux Γ_6^+ provenant du niveau s de l'ion métal et Γ_8^+ du niveau d du même ion est très petite dans le cas des structures c.s. (expérimentalement juste résolue), tandis que pour les cristaux de structure c.f.c. on trouve toujours des minima relatifs aux points X_3 et L_1 proches du minimum de la bande de conduction Γ_6^+ . Cette structure est absente dans les cristaux du type CsCl.

Un autre point de comparaison intéressant est la séparation due au couplage spin-orbite du niveau 5p de l'ion halogène. C'est une grandeur facilement accessible expérimentalement et la valeur théorique donne une bonne indication des limites de validité du modèle.

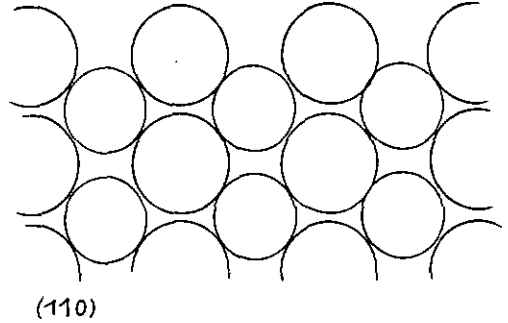
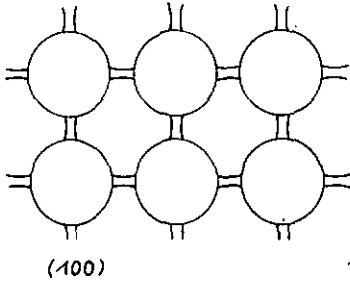
	Expérience		Théorie	
I ⁻ libre	0,94 eV			
LiI			1,24 eV	(4)
NaI	1,25 eV	(8)	1,14 eV	(4)
KI			1,10 eV	(5)
RbI	1,12 eV	(8)	0,97 eV	(5)
CeI c.f.c.	1,29 eV	(7)	1,29 eV	(6)
CeI c.e.	1,13 eV	(7)	1,24 eV	(6)
	1,09 eV	(9)	1,25 eV	(3)

Tableau 1 Séparation entre les niveaux Γ_6^- et Γ_8^- due au couplage spin-orbite.

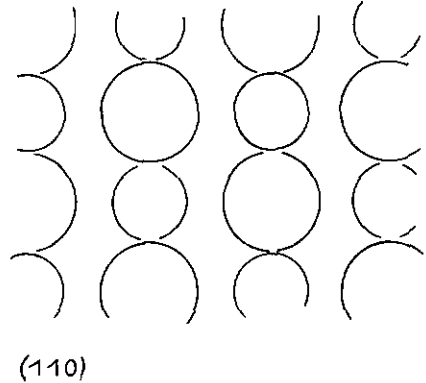
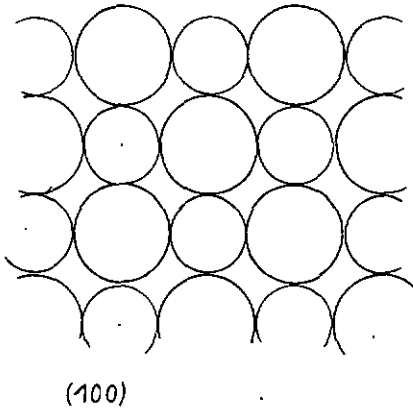
Notons encore que des considérations géométriques pures avec des ions sphériques indéformables peuvent donner une indication sur la structure la plus probable pour un composé ionique du type AX, et c'est la valeur du rapport des rayons ioniques des deux composantes qui est indicative.

	$r_A/r_X > 0,732$	structure CsCl
	$r_A/r_X > 0,414$	structure NaCl
$0,414 > r_A/r_X > 0,22$		structure ZnS

CsI : $a = 4,56 \text{ \AA}$ $r(\text{Cs}^+) = 1,67 \text{ \AA}$ $r(\text{I}^-) = 2,16 \text{ \AA}$
 $r(\text{Cs}^+)/r(\text{I}^-) = 0,774$



RbI : $a = 3,67 \text{ \AA}$ $r(\text{Rb}^+) = 1,48 \text{ \AA}$ $r(\text{I}^-) = 2,16 \text{ \AA}$
 $r(\text{Rb}^+)/r(\text{I}^-) = 0,685$



Toutefois, ce critère géométrique pour la structure ne peut être absolu, mais il est vérifié dans la plupart des cristaux d'halogénures alcalins. Il ne tient pas compte de la polarisabilité des ions qui est importante surtout pour les ions lourds comme I^- par exemple.

2. Le centre V_k

Le centre V_k a été étudié pour la première fois par Känzig en 1955 dans KCl, NaCl, KBr et LiF et celui-ci a montré qu'il s'agissait d'un défaut constitué par un trou piégé sur deux anions formant un ion moléculaire X_2^- . Par la suite on a trouvé de tels défauts dans à peu près tous les halogénures alcalins de structure NaCl, de même dans CsBr (11), CsCl et CsI (Cf p.ex.M.N. Kabler "Point Defects in Solids", Plenum Press, N.Y.). Beaumont et al. (12) ont trouvé des centres semblables dans les fluorures alcalino-terreux de structure CaF_2 , avec des propriétés proches de celles du centre V_k dans les halogénures alcalins de structure c.s. (le sous-réseau des ions F^- forme dans ces cas un réseau cubique simple).

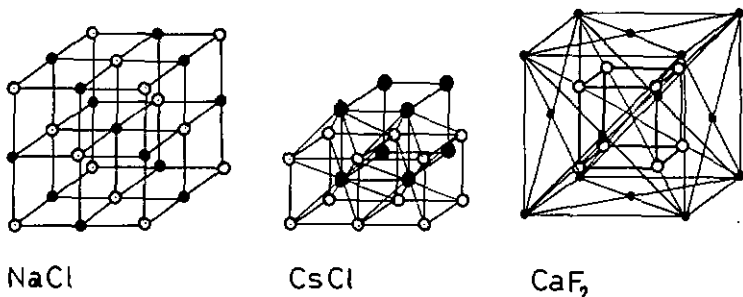


Fig. 2 Structures NaCl, CsCl et CaF₂

Selon la structure cristalline considérée le centre V_k peut avoir des configurations et orientations différentes.

Dans la structure NaCl le centre V_k ne peut avoir qu'une seule orientation selon une des directions équivalentes à (110) et la symétrie de l'ion moléculaire est D_{2h} . L'angle minimal entre deux configurations voisines est de 60° .

Dans les cristaux de structure CsCl le centre V_k peut du point de vue géométrique prendre deux orientations, soit (100) ou (110). Remarquons cependant qu'expérimentalement on n'a jamais observé encore l'orientation (110). Dans le cas du centre V_k orienté selon (100) la symétrie du centre est D_{4h} et l'angle minimum entre deux configurations voisines de 90° . Dans les cristaux de structure CaF_2 on est dans le même cas que pour les structures CsCl, vu le sous-réseau cubique simple formé par les ions F^- , mais la symétrie du centre est D_{2h} .

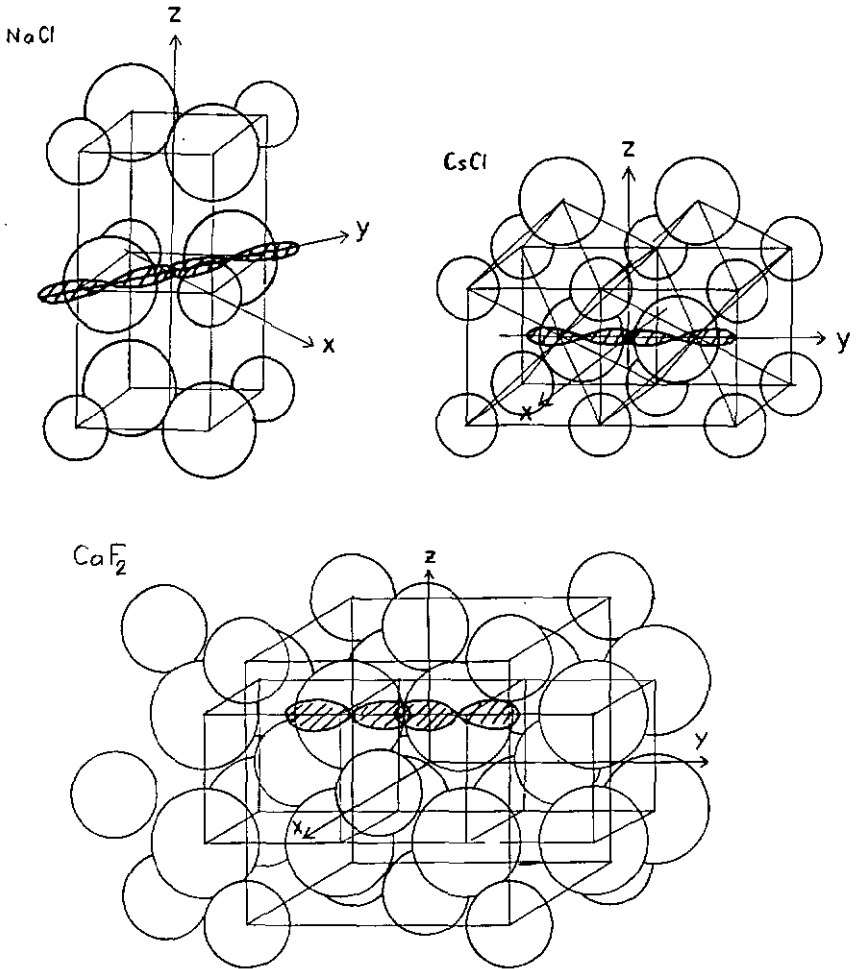


Fig. 3 Centres V_k dans NaCl, CsCl et CaF₂

Utilisant encore le modèle des ions sphériques indéformables, on peut estimer la stabilité thermique du centre V_k . C'est R.B. Murray (18) qui a donné comme paramètre le rapport R entre la distance séparant deux anions susceptibles de former un centre V_k et le diamètre anionique, soit $\sqrt{2} D/a_0$. En prenant ce critère et en l'appliquant aux grandeurs correspondantes également dans les cristaux de structure CsCl on trouve une température critique $T_c = 50$ K pour CsI, en bon accord avec l'expérience (loi heuristique).

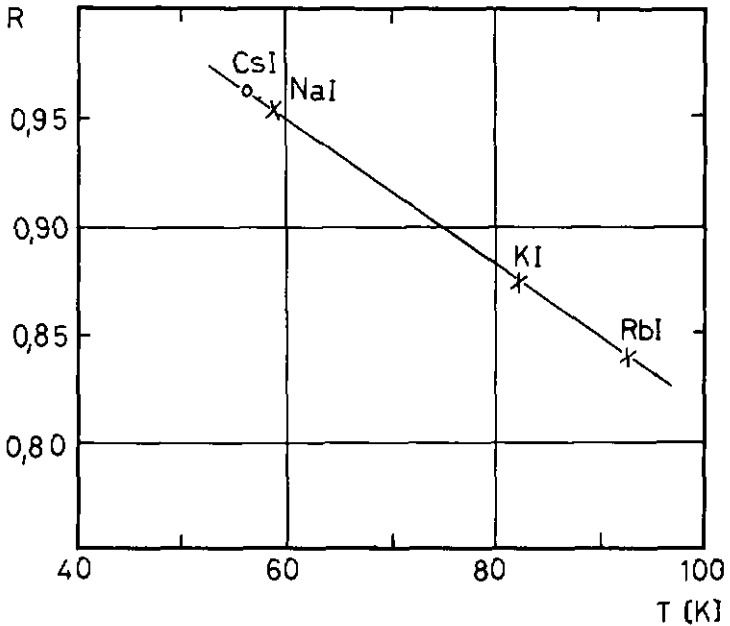


Fig. 4 $T_c = f(\sqrt{2} D/a_0)$

Une théorie du centre V_k dans les cristaux de structure NaCl (centres F_2^- et Cl_2^-) a été développée par Jette et al. (15) qui a calculé les transitions et les largeurs de bande des niveaux du centre V_k . C'est Song (13) qui a étudié le premier les propriétés dynamiques et les conditions de stabilité du centre V_k sur la base d'un modèle simplifié de petit polaron (cf (16) et (17)). Ses résultats sont qualitativement conformes à l'expérience dans le cas des cristaux de structure c.f.c. (10), mais inapplicables aux cristaux de structure c.s. Pour les fluorures alcalino-terreux ce sont Norgett et Stoneham (14) qui ont calculé les propriétés statiques et dynamiques du centre V_k avec un modèle semblable à celui de Song mais plus perfectionné. Mais ici aussi les résultats théoriques ne coïncident pas avec l'expérience (12). En particulier, dans tous les halogénures alcalins de structure c.s. et dans les fluorures alcalino-terreux l'énergie d'activation thermique de migration par sauts de 90° est supérieure à celle des sauts par 180° tandis que la théorie prédit le contraire. Citons en dernier un article traitant les propriétés statiques du centre V_k dans les halogénures alcalins de structure c.s. par Iida et Monnier (27) qui donne une relativement bonne correspondance entre théorie et expérience pour la transition $UV \ ^2\Sigma_g^+ - ^2\Sigma_u^+$ pour les trois substances considérées.

On constate donc encore à l'heure actuelle, que l'appui théorique pour la compréhension du centre V_k est plutôt faible, surtout pour les cristaux moins étudiés comme CsCl, CsBr et CsI.

3. But de ce travail

Le but de ce travail est l'étude du centre V_k dans le CsI. Dans une première partie nous étudions la production des centres V_k par le rayonnement ionisant, les conditions de pureté et le contrôle de dopage en impuretés des cristaux ainsi que leur influence sur le taux de production de centres.

Dans une deuxième partie nous essayons de déterminer les propriétés statiques des centres V_k et la recombinaison électron-trou par tunneling à basse température.

L'étude des propriétés et du mécanisme d'orientation des centres V_k constitue la troisième partie. Enfin, on s'intéresse aux propriétés dynamiques et la double mobilité en fonction de la température.

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. Spectromètre d'absorption

Le spectromètre d'absorption que nous avons utilisé est celui décrit par H. Lamatsch (24). Nous avons entièrement révisé et modernisé la partie électronique et nous avons équipé le système pour les mesures en lumière polarisée. Le principe optique est décrit dans la figure suivante.

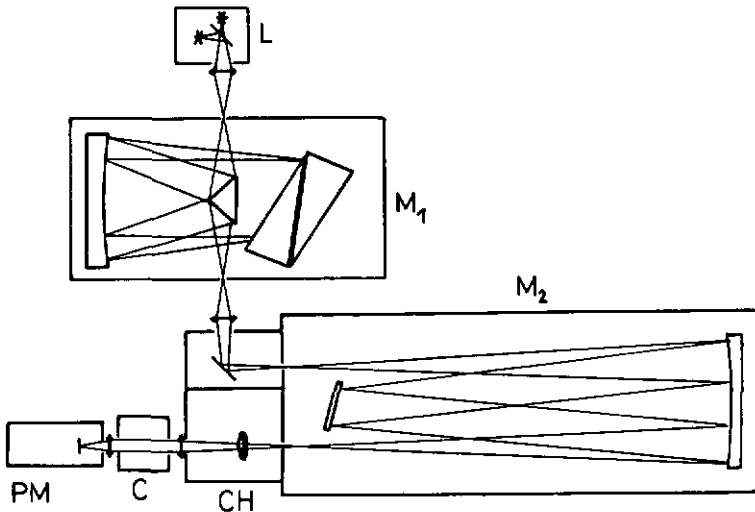


Fig. 5 Principe optique du spectromètre d'absorption

- L Source de lumière (lampe Deutérium D 100 S et lampe tungstène 7158 150W)
- M₁ Monochromateur à prisme "Leitz"
- M₂ Monochromateur à réseau "Jarrel-Ash" type Ebert 0,5m
- CH Hacheur à miroir tournant ($f = 55-75$ Hz)
- C Cryostat à He liquide
- PM Photomultiplicateur EMI 9558 QB

Le principe de l'analyse électronique du signal est le suivant. Le courant du photomultiplicateur (PM) est converti en tension et on en soustrait la partie continue correspondant au bruit de fond du PM et à d'éventuelles phosphorescences ou thermoluminescences du cristal. Le signal ainsi traité est séparé en signal de référence et signal de mesure à l'aide de hacheurs électroniques ("sample and hold") synchrones avec le hacheur mécanique (cf fig. 7). Enfin, des modules logarithmiques fournissent une tension proportionnelle au logarithme des signaux de référence et de mesure et on en enregistre la différence qui correspond à la densité optique de l'échantillon. Le système est muni d'un certain nombre d'accessoires qui rendent son utilisation plus souple et plus sûre. Il y a une protection du PM qui déclenche son alimentation dès que le courant anodique dépasse une valeur limite. On peut mesurer continuellement en parallèle avec l'absorption les tensions correspondant au courant de bruit de fond, de référence et de mesure. Ceci permet par exemple la mesure de l'absorption et de la thermoluminescence simultanément, ou bien on peut constamment surveiller la stabilité du signal de référence. Enfin, le système comprend une électronique de test qui peut simuler complètement une mesure d'absorption et qui sert au contrôle et à l'étalonnage de l'électronique. Dans la figure 6 nous donnons le schéma de principe de l'analyse électronique.

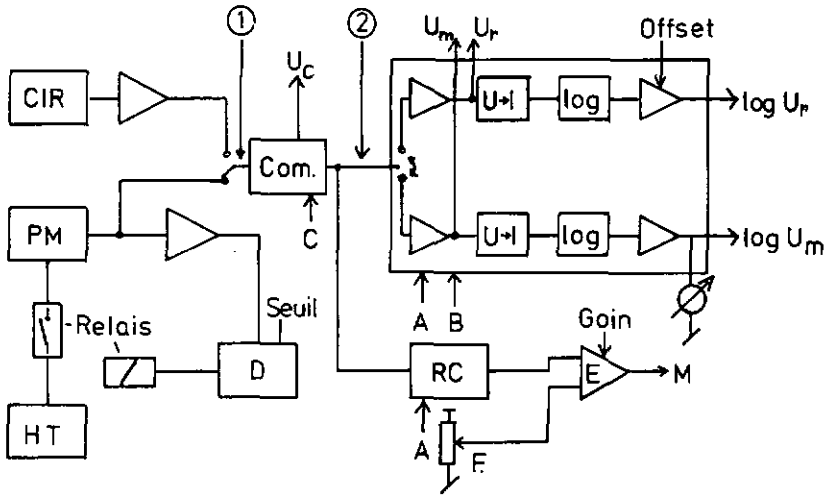


Fig. 6 Schéma de principe de l'électronique pour les mesures d'absorption optique.

- CIR Cellule infra-rouge au PbS, type 62 SV
- PM Photomultiplicateur EMI 9558 QB
- Com Compensation de bruit de fond avec sortie continue (U_c) de la valeur compensée
- E Amplificateur différentiel qui compare le signal d'ouverture de fente extérieure (F) avec le signal de référence filtré de façon appropriée
- D Discriminateur pour la protection du PM

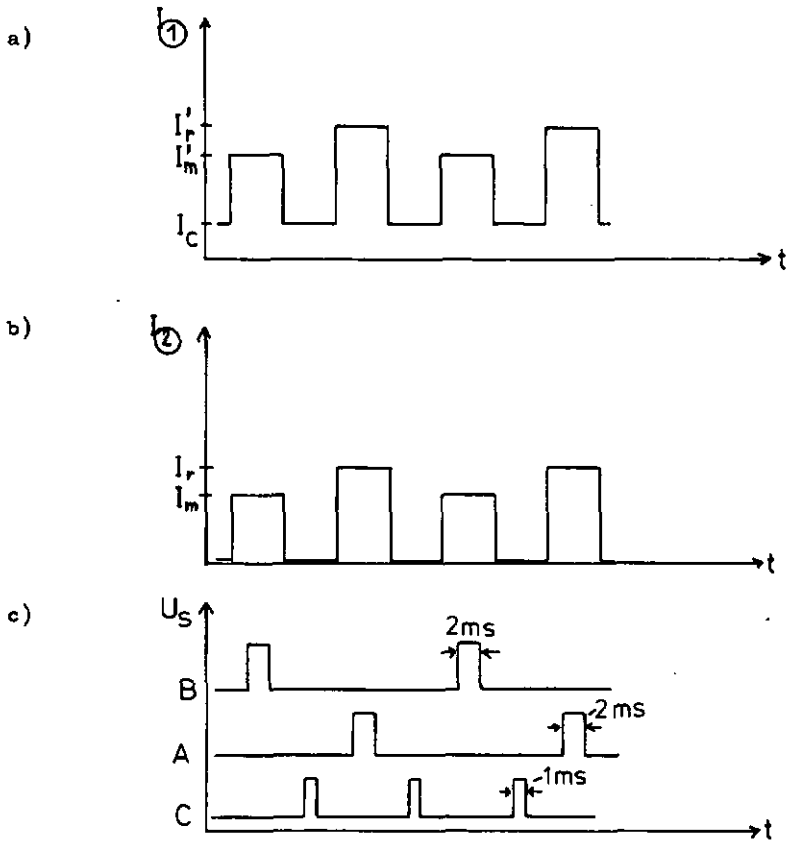


Fig. 7 a) Courant de sortie du photomultiplicateur
b) Signal après déduction des composantes continues.
c) Signaux de synchronisation fournis par des sondes de Hall et des marques magnétiques sur un disque solidaire de l'axe du hacheur mécanique.

Le spectromètre garantit une résolution de densité optique de 0,02 et les variations lentes de la ligne de base entre 200 et 850 nm correspondent au maximum à une densité optique de 0,1. Les mesures d'absorption en lumière polarisée sont réalisables entre 290 et 850 nm, on utilise des polariseurs de plastique "Polaroid" HNP'B.

2. Mesures d'excitation et d'émission

Le système idéal pour les mesures d'excitations et d'émissions d'un cristal consiste en un montage avec deux monochromateurs comme par exemple celui décrit dans la figure suivante.

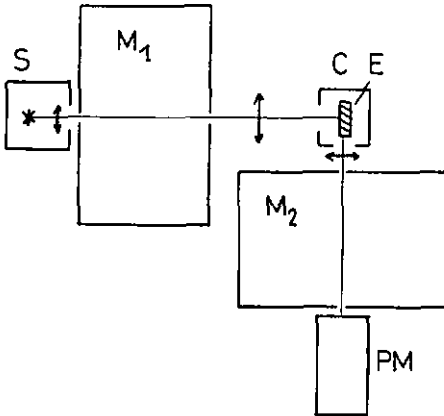


Fig. 9 Montage à deux monochromateurs pour les mesures d'excitations et d'émissions.

- | | |
|----------------|---|
| S | Source d'excitation (D 100 S dans l'UV ou 7748 250 W pour le visible et l'IR) |
| M ₁ | Monochromateur d'excitation |
| M ₂ | Monochromateur d'analyse |
| C | Cryostat à He liquide |
| E | Echantillon |
| PM | Photomultiplicateur EMI 9558 QB ou 9668 QB avec une meilleure sensibilité dans l'IR |

L'utilisation des filtres interférentiels à la place du monochromateur est toujours préférable pour les spectres d'excitation. Dès qu'il s'agit d'analyser les polarisations des émissions, l'utilisation d'un monochromateur à prisme ou à réseau pose le problème de la dépendance de la réponse de la polarisation de la lumière à analyser, problème qui ne se pose pas avec les filtres interférentiels qui sont insensibles à la polarisation (sauf les filtres travaillant en réflexion comme par exemple le filtre MV-R280 de Schott utilisé pour sélectionner la composante intrinsèque à 290 nm).

Le système présenté dans la figure 10 permet la mesure simultanée de l'intensité moyenne $(I_{\perp} + I_{\parallel})/2$ et de la polarisation $(I_{\perp} - I_{\parallel})$ d'une émission.

On utilise dans cette mesure la technique de la détection en phase. L'analyse de l'émission se fait à travers un polariseur tournant. Le courant moyen du PM (intégré par le microampèremètre) représente l'intensité de l'émission, la partie alternative la polarisation. Le polariseur analyseur tournant se compose d'une feuille de polariseur plastique HNP'B (Polaroid) fixée à l'intérieur d'un rotor annulaire soutenu et entraîné à l'air comprimé. Un petit capteur magnétique fournit un signal synchrone avec la rotation du polariseur analyseur. L'avantage de ce dispositif est une grande ouverture optique tout en gardant un encombrement réduit et un emploi souple. Un soin particulier doit être attribué au choix de la fréquence de travail pour éviter toutes les interférences avec les fréquences générées par le réseau 50 Hz.

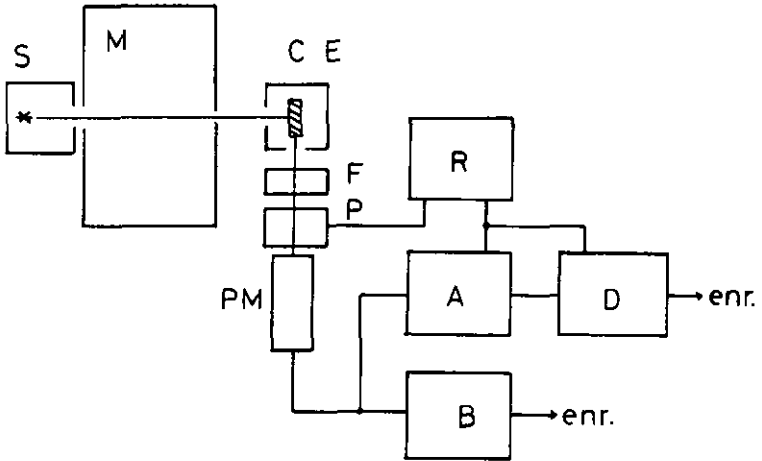


Fig. 10 Système d'analyse des polarisations des émissions

- S Source de lumière (lampe halogène 250W, type 7748)
- M Monochromateur d'excitation
- C Cryostat à He liquide
- E Echantillon
- F Filtre interférentiel
- P Polariseur analyseur tournant
- R Mise en forme (Reference unit Brookdeal, model 422)
- A Amplificateur (Low noise amplifier, Brookdeal, model 450 avec un filtrage RC de 6 dB/octave, ou bien Coherent filter, type 467 avec une largeur de bande de 3 Hz et un gain de 40 dB)
- D Détecteur en phase (Phase sensitive detector, Brookdeal, model 411)
- B Microampèremètre, Keithley 410

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. Problème de production et de contrôle de pureté des cristaux

Tout au long de notre travail nous nous sommes attachés à connaître exactement la composition chimique et la qualité cristallographique des échantillons étudiés.

Le problème essentiel est la détermination de la nature et de la quantité d'impuretés désirées ou indésirables dans les cristaux. La quantité de dopant par exemple mis dans la fonte ne correspond en général pas à la quantité dans le solide en raison des facteurs de ségrégation lors du passage liquide-solide. En plus, l'analyse chimique, si elle est réalisable, ne donne pas toujours la quantité d'impuretés optiquement efficace, en effet, elle ne tient pas compte d'agrégats ou d'une distribution inhomogène à l'intérieur d'un cristal. La méthode la mieux adaptée de détermination des impuretés est la mesure de leurs caractéristiques d'absorption optique, de luminescence ou de RPE, mais il est nécessaire alors d'avoir identifié et éventuellement dosé ces impuretés préalablement.

En ce qui concerne la qualité cristallographique, monocristallinité et orientation des échantillons, il faut remarquer d'abord que les halogénures du Cs du type c.s. ne se clivent pas, contrairement à la plupart des autres halogénures alcalins. On est donc obligé pour l'orientation de ces cristaux d'utiliser une méthode radiocristallographique. Dans notre cas nous avons photographié des diagrammes de von Laue en réflexion.

En plus de l'orientation de l'échantillon, l'interprétation de ces diagrammes nous donne aussi dans une certaine mesure la qualité cristallographique; un petit nombre de points mal définis sur un diagramme nous indique par exemple une mauvaise qualité cristallographique, un dédoublement de tous les points est caractéristique de petites variations de direction des axes cristallographiques. La figure suivante nous montre une copie d'une photographie d'une face perpendiculaire à un axe (110) du cristal. (L'utilisation de l'appareil à plaques polaroid donne une résolution médiocre, mais facilite les manipulations et la précision de l'orientation n'en souffre aucunement).

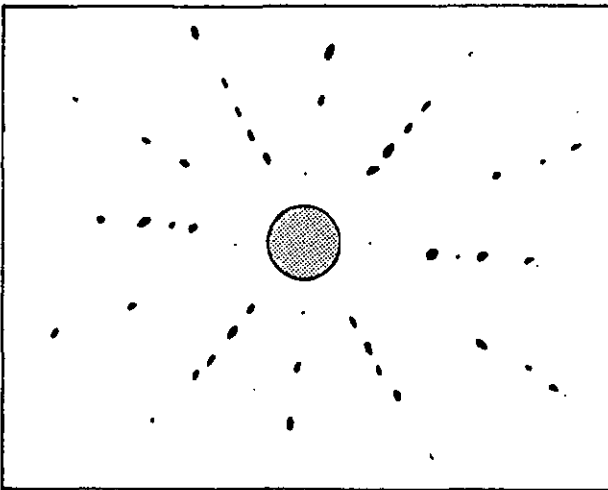


Fig. 12 Photographie d'un diagramme de von Laue, en réflexion

Une méthode de test des cristaux plus précise est la mesure de canalisation de protons (cf (19)). Elle permet de mesurer l'orientation cristallographique avec une précision supérieure à $0,1^{\circ}$ et de déceler des couches superficielles désordonnées sur quelques distances interatomiques. Par contre, elle est plus longue et fastidieuse et de plus, les échantillons subissent des dégâts de radiation qui peuvent modifier des mesures ultérieures.

Un rôle important doit aussi être attribué aux traitements thermiques. Leur but principal est d'assurer une bonne reproductibilité des caractéristiques optiques d'un cristal et de rendre les mesures indépendantes de son histoire. Ceci est particulièrement important si on veut comparer des cristaux de provenance et d'âge différents.

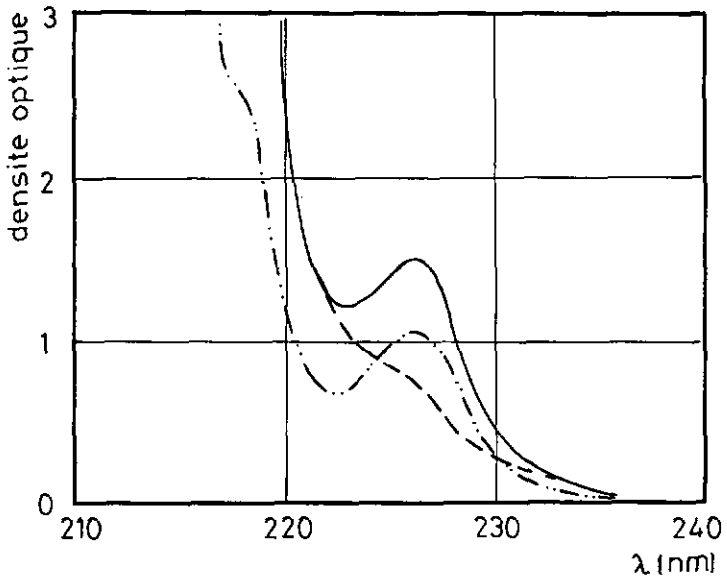


Fig. 13 Traitements thermiques sur CsI:Na⁺

- sans traitement thermique
- avec traitement 2 heures à 550°C suivi d'une trempe
- · - · - avec traitement à 480°C et descente lente

(Les trois spectres sont mesurés à 5°K)

Nous avons développé un cycle de traitement thermique standard sur un four "Borel" programmable consistant en une montée de 20°C à 500°C en 4 heures et une descente progressive jusqu'à température ambiante en 8 heures (fig. 14).

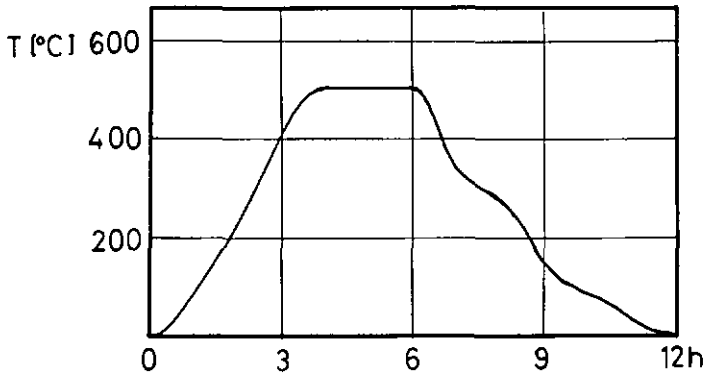


Fig. 14 Cycle de traitement thermique

Les effets principaux des traitements thermiques sont d'une part une dissolution des agrégats d'impuretés (20) et d'autre part une résolution des contraintes élastiques internes. Ceci a pour effet une augmentation de l'absorption (ou émission) due aux impuretés et un déplacement apparent de la première transition excitonique vers les grandes énergies qui peut être attribué à une amélioration de la qualité cristalline de l'échantillon. Ce déplacement n'est pas observé si on effectue une trempe rapide entre deux blocs de cuivre durant laquelle la dissolution des agrégats n'est pas affectée.

2. Caractéristiques individuelles des cristaux étudiés

CsI:Tl⁺ : Ces cristaux proviennent des laboratoires de K.Korth, Kiel, Allemagne. Nous avons trois dotages nominaux soit 0,1; 0,01 et 0,001 mol%. Il suffit de très faibles quantités de Tl⁺ (de l'ordre de quelques ppm) pour provoquer une transformation des propriétés optiques d'un cristal. Le Tl⁺ se mesure facilement en absorption (fig. 15) et aussi en émission ($\lambda = 550$ nm) sous excitation UV ou en radioluminescence. Par conséquent il est difficile d'estimer la présence d'autres impuretés "polluantes" (par exemple Na⁺ ou Rb⁺) dans un cristal doté en Tl⁺.

CsI:Na⁺ : Tous les cristaux provenant de l'extérieur de notre institut contiennent du Na⁺ en quantité telle qu'elle dissimule les propriétés du cristal pur. En particulier un cristal de CsI "suprapur" provenant de K.Korth contient 17 ppm de Na⁺ (cf fig. 16), comparé à un dotage de 80 ppm pour un cristal de "Teledyne Isotopes" avec 200 à 300 ppm dans la fonte. D'autres cristaux de provenance K.Korth et dotés en différentes quantités de Ca⁺⁺ contiennent tous plus ou moins de Na⁺, par contre on n'a pas d'évidence directe pour la présence du Ca⁺⁺.

CsI:pur : Comme nous avons déjà vu, les cristaux de CsI "suprapur" de K.Korth ne donnent pas du tout les résultats attendus au point de vue pureté. Finalement le seul échantillon de pureté acceptable que nous possédions pour nos mesures avait été obtenu dans notre institut par purification

et tirage par fonte zonale (21). C'est pour cette raison que nous avons remis en service le tirage de cristaux au moyen du four à fonte zonale. La difficulté principale dans ce procédé est d'obtenir un échantillon de bonne qualité cristalline. Cette difficulté a été résolue de la façon suivante. Après huit passages de fonte zonale (à partir de la matière de départ CsI "suprapur" de E. Merck, Darmstadt) on a tiré avec la partie centrale du lingot un monocristal par la méthode de Kyropoulos-Czochralski, en veillant à ce que la matière purifiée soit le moins longtemps possible à l'air libre pour éviter toute pollution. De cette façon nous avons obtenu un monocristal de très bonne qualité cristalline (moins de 1° de variation d'orientation sur 1 cm^2 , mesuré par canalisation de protons (22), et contenant $0,2 \text{ ppm}$ de Na^+). Ces qualités analytiques ont pu être confirmées par les mesures optiques qui indiquent une très faible absorption due aux impuretés Na^+ : de même la radioluminescence et la thermoluminescence après une irradiation X sont faibles. Les dosages de Na^+ , de $\text{CsI}:\text{Na}^+$ "Teledyne Isotopes", de CsI pur "maison" et de $\text{CsI}:\text{Na}^+$ "maison" ont été faites au laboratoire d'analyse de l'Institut de Catalyse du C.N.R.S. à Lyon par l'intermédiaire de A. Nouailhat (par absorption de flamme). D'autres analyses ont été effectuées à l'Institut de Géologie de notre Université (également par absorption de flamme).

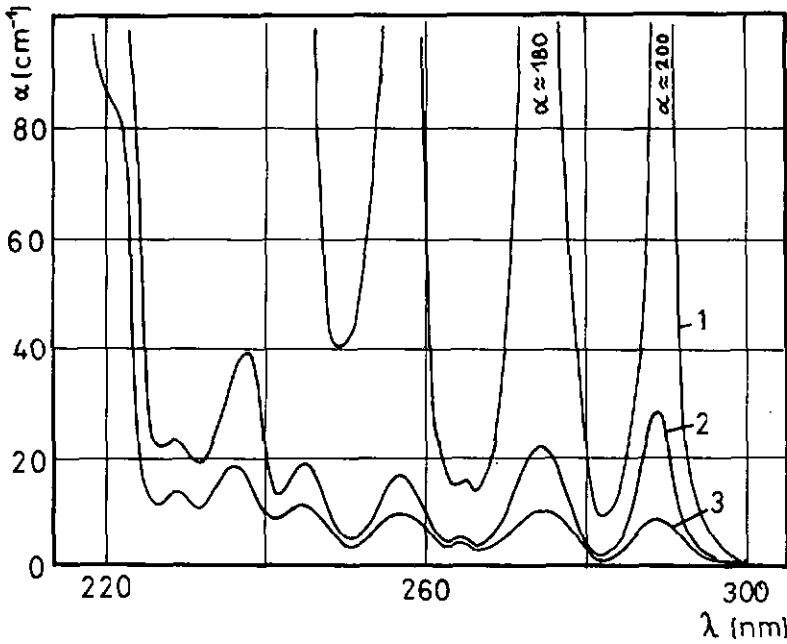


Fig. 15 Absorption du Tl^+ dans $\text{CsI}:\text{Tl}^+$, (1) 1000 ppm, (2) 100 ppm et (3) 10 ppm dans la fonte ($T = 5^\circ\text{K}$)

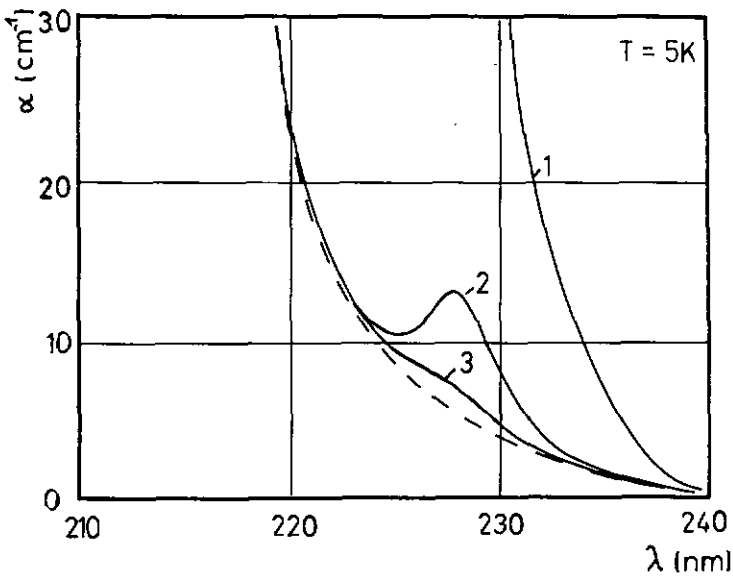


Fig. 16 Absorption du Na^+ , (1) $\text{CsI}:\text{Na}^+$ 80 ppm "Teledyne Isotopes", (2) CsI "pur" K.Korth, 17 ppm et (3) CsI "pur" purifié par fonte zonale, < 2 ppm.

3. Production de centres V_k

Une irradiation ionisante sur un cristal de CsI pur ou dopé ne conduit pas à la formation de centres F, contrairement à tous les autres halogénures alcalins. Un essai d'irradiation avec des doses massives au canon à électrons confirme de façon irréfutable cette situation particulière de CsI (communication privée, A.Nouailhat, INSA, Lyon). Après toutes les recherches effectuées jusqu'ici sur CsI on doit conclure que pour un cristal virtuellement pur on ne peut pas avoir création de défauts stables par irradiation, même à très basse température. En effet, les défauts électroniques créés par la radiation se recombinent avec une durée de vie de 10^{-5} à 10^{-9} s en donnant lieu aux luminescences excitoniques intrinsèques du cristal (290 nm et 338 nm, (23) (24)). Notons qu'en dessous de 50 K les trous sont auto-piégés par le réseau, en revanche les électrons ne peuvent pas se piéger en l'absence d'impuretés servant de trappes à électrons.

En présence d'ions étrangers au cristal (Na^+ , Tl^+ ...) on observe sous irradiation les radioluminescences caractéristiques des impuretés (méthode très sensible pour révéler des traces d'éléments). En dessous de 50 K, ces radioluminescences décroissent fortement au profit d'une création de défauts stables, trous auto-piégés (centres V_k) et électrons piégés sur les impuretés (Na^0 , Tl^0 ...).

Les centres V_k se manifestent par une bande d'absorption dans l'UV (transition ${}^2\Sigma_u^+ - {}^2\Sigma_g^+$ à 3,02 eV, $\Delta E = 0,35$ eV pour $T = 10$ K); on les détecte également par RPE (25).

Les électrons trappés présentent des bandes d'absorption spécifiques des impuretés servant de pièges (620 nm pour Tl^0 , 720 nm pour Na^0). Par contre ni Tl^0 ni Na^0 n'ont pu être mis en évidence par RPE. Il existe cependant des méthodes beaucoup plus sensibles pour la détection des centres V_k que l'absorption optique et la RPE, fournissant évidemment une information moins précise. Primo, après une irradiation ionisante un cristal de CsI doté émet une phosphorescence intense et quasi persistante proportionnelle à la densité de centres V_k . Secundo, la mesure de la thermoluminescence intégrée due à la recombinaison par migration thermique des centres V_k permet d'en détecter des quantités extrêmement faibles.

Une estimation du nombre absolu de centres V_k peut être faite à partir des mesures de RPE par comparaison avec un échantillon de DPPH étalonné (26). Ceci nous conduit à une valeur d'env. $5 \cdot 10^{16}$ centres/cm³ (CsI:Tl⁺ 0,1 mol%, irradié à 150 kV, 10 mA pour 20 min, anticathode de W). Il y correspond une constante d'absorption de la bande UV des centres V_k de 23 cm⁻¹ (densité optique de 1 pour un cristal de 1 mm d'épaisseur). Une limite raisonnable pour les mesures d'absorption optique est donnée par une densité optique de 0,02 ou 10^{15} centres/cm³. En comparant les mesures d'absorption optique et de thermoluminescence intégrée, on peut extrapoler

le nombre de centres V_k mesurables en thermoluminescence, ce qui donne une limite de l'ordre de 10^{12} centres/cm³. En utilisant la formule de Smakula (32) on obtient avec ces chiffres une force d'oscillateur pour le centre V_k de $f \approx 0,92$.

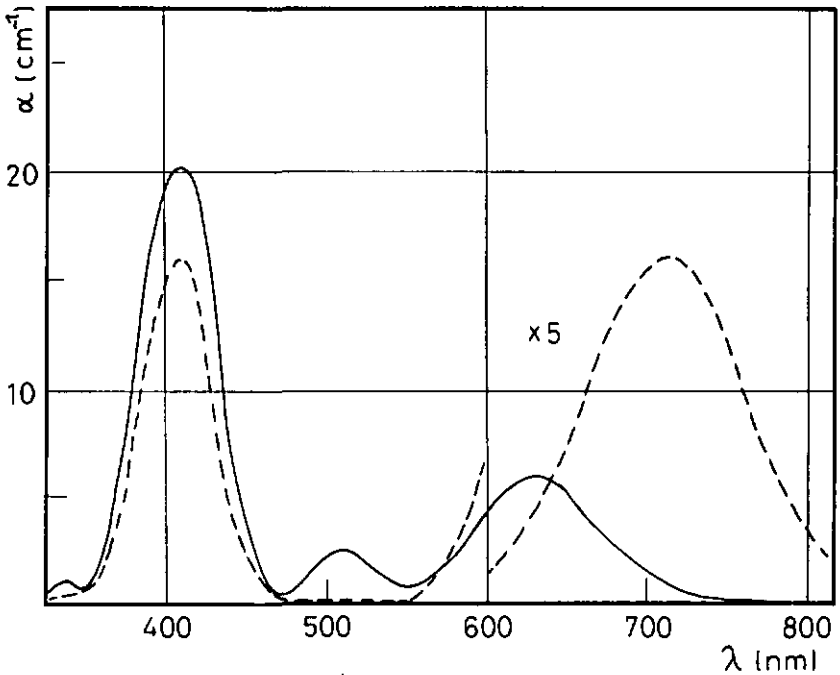


Fig. 17 Spectre d'absorption pour CsI:Tl⁺ et CsI:Na⁺ à 5°K. Les irradiations sont faites également à 5°K.

- CsI:Tl⁺ 1000 ppm
Irradiation X 150 kV, 10 mA, 20 min.
- CsI:Na⁺ 80 ppm
Irradiation X 150 kV, 10 mA, 1,5 min.

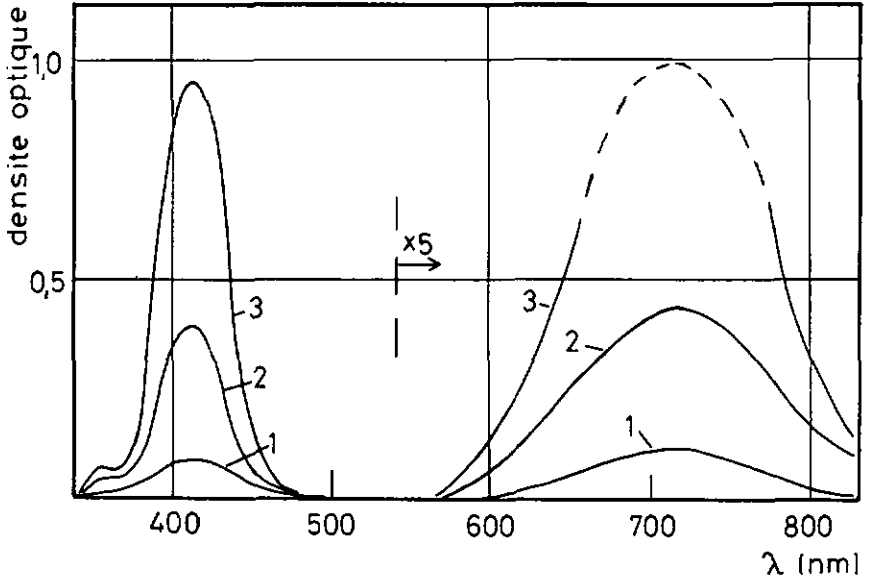


Fig. 18 CsI:Na⁺ 80 ppm irradié aux rayons X 150 kV,
10 mA.
(1) 15 s, (2) 60 s et (3) 600 s
(Irradiations et mesures à 5°K)

4. Influence des doses d'irradiation et des trappes à électrons

Pour les faibles doses d'irradiation, comme on les obtient par exemple avec une source β de Sr^{90} de 40 mCi (situation expérimentale correspondant à une dose de 1 rad/min), le nombre de centres V_k créés est assez bien proportionnel à la dose reçue. Il apparaît une saturation à partir de doses de l'ordre de 1000 à 2000 rad, dépendant du nombre et de l'efficacité des trappes à électrons disponibles. Une irradiation aux rayons X (150 kV, 10 mA, donnant env. 500 rad/min) permet de saturer tous les pièges en peu de temps (10 à 15 min). C'est cette saturation qui impose une limite supérieure au nombre de centres V_k que l'on peut créer pour un dopage déterminé. (Cf fig. 19).

L'influence de la quantité de dopant est beaucoup plus difficile à mettre en évidence de façon exacte en raison des difficultés de contrôle du dopage lors du tirage du cristal et de la possibilité de formation d'agrégats d'impuretés, particulièrement pour $\text{CsI}:\text{Na}^+$ (cf chap. précédent). Dans la figure 20 nous montrons l'influence du dopage pour trois cristaux de $\text{CsI}:\text{Tl}^+$; les irradiations sont saturantes dans les trois cas.

La comparaison des taux de création de centres V_k dans $\text{CsI}:\text{Na}^+$ et $\text{CsI}:\text{Tl}^+$ montre une efficacité de piégeage à peu près dix fois supérieure de $\text{CsI}:\text{Na}^+$. Nous avons aussi mesuré des cristaux de $\text{CsI}:\text{Pb}^{++}$, $\text{CsI}:\text{Mn}^{++}$ et $\text{CsI}:\text{Eu}^{++}$ de

même que CsI:Ca^{++} et CsI:Rb^+ . Toutes ces trappes montrent cependant des efficacités de piégeage moins bonnes que CsI:Na^+ et par conséquent nous n'en parlerons pas dans ce travail.

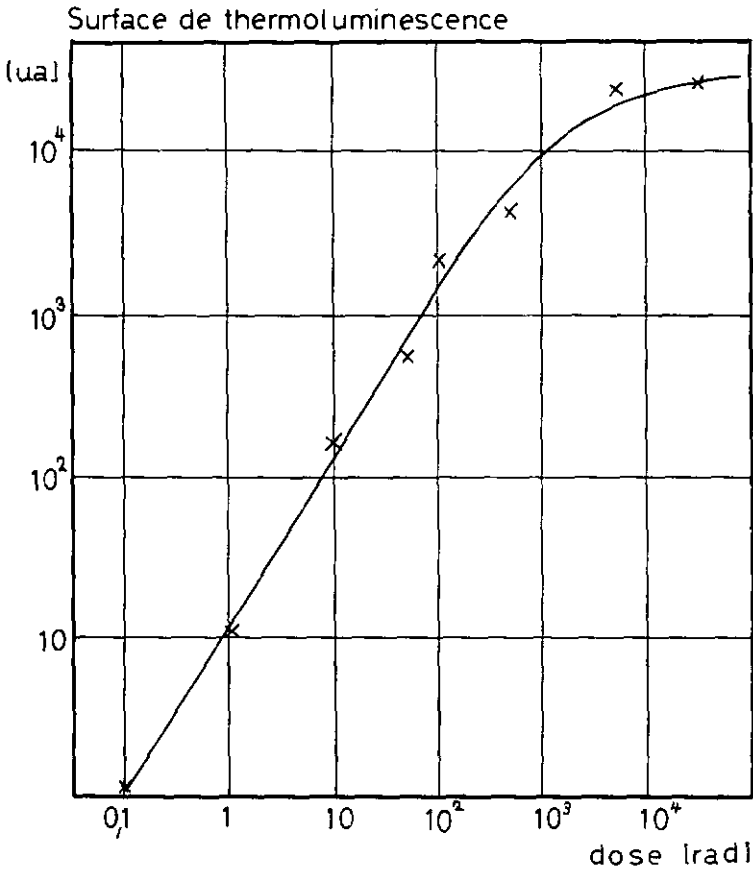


Fig. 19 Nombre de centres V_k créés en fonction de la dose d'irradiation, mesurés par thermoluminescence intégrée.

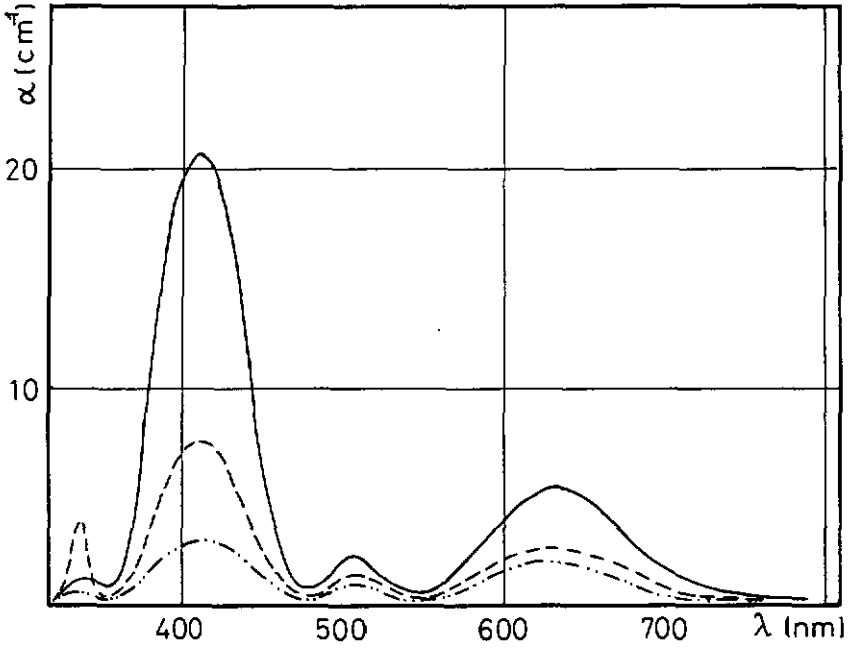


Fig. 20 Influence du dopage sur le nombre maximum de centres V_k qu'on peut créer par irradiation, montré pour trois dopages différents en Tl^+ .

- CsI:Tl⁺ 1000 ppm
- - - CsI:Tl⁺ 100 ppm
- · - · - CsI:Tl⁺ 10 ppm

5. Phosphorescence

Après une irradiation ionisante à basse température d'un cristal de CsI doté on observe une émission importante avec une décroissance extrêmement lente. Par exemple, pour un cristal moyennement doté en Na^+ (20 à 100 ppm) et irradié à saturation on peut suivre cette émission pendant plusieurs heures (fig. 21 et 22).

L'analyse spectrale révèle essentiellement les longueurs d'onde attribuées à la recombinaison radiative entre un centre V_k et un électron piégé avec les caractéristiques de l'impureté servant de piège. Ce sont les mêmes longueurs d'onde qu'on peut observer en radioluminescence et en excitation UV dans les bandes d'absorption des impuretés. Notons la présence d'une émission à 308 nm qui n'a pas pu être attribuée à une impureté spécifique et même semble plutôt augmenter avec la pureté des cristaux utilisés.

On attribue cette phosphorescence lente à la recombinaison radiative, après tunnelling, de paires V_k-M^0 (où M^0 peut être Tl^0 , Na^0 ...); effectivement son intensité ne dépend pas de la température tant que les centres V_k sont stables. En plus, une orientation préférentielle des centres V_k dans une des directions équivalentes à (100) produit une polarisation de la phosphorescence, dont le taux ne varie pratiquement pas au cours du temps (conformément à l'hypothèse de stabilité des centres V_k).

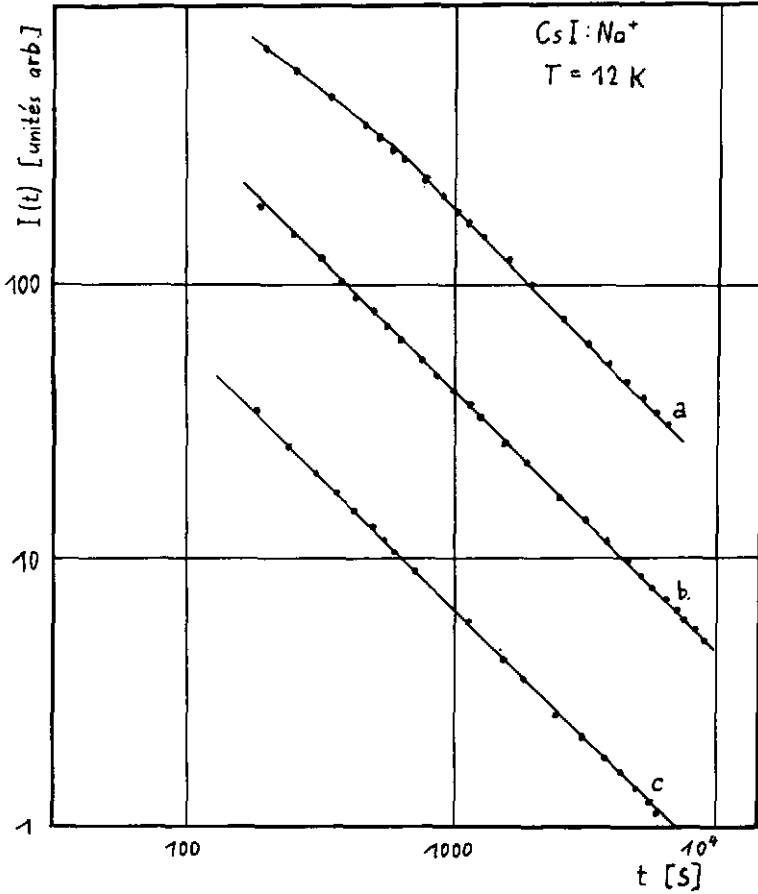


Fig. 21 Déclin de la phosphorescence pour trois doses d'irradiation aux rayons X (150 kV, 10 mA).

- a) $t_0 = 600$ s
- b) $t_0 = 60$ s
- c) $t_0 = 6$ s

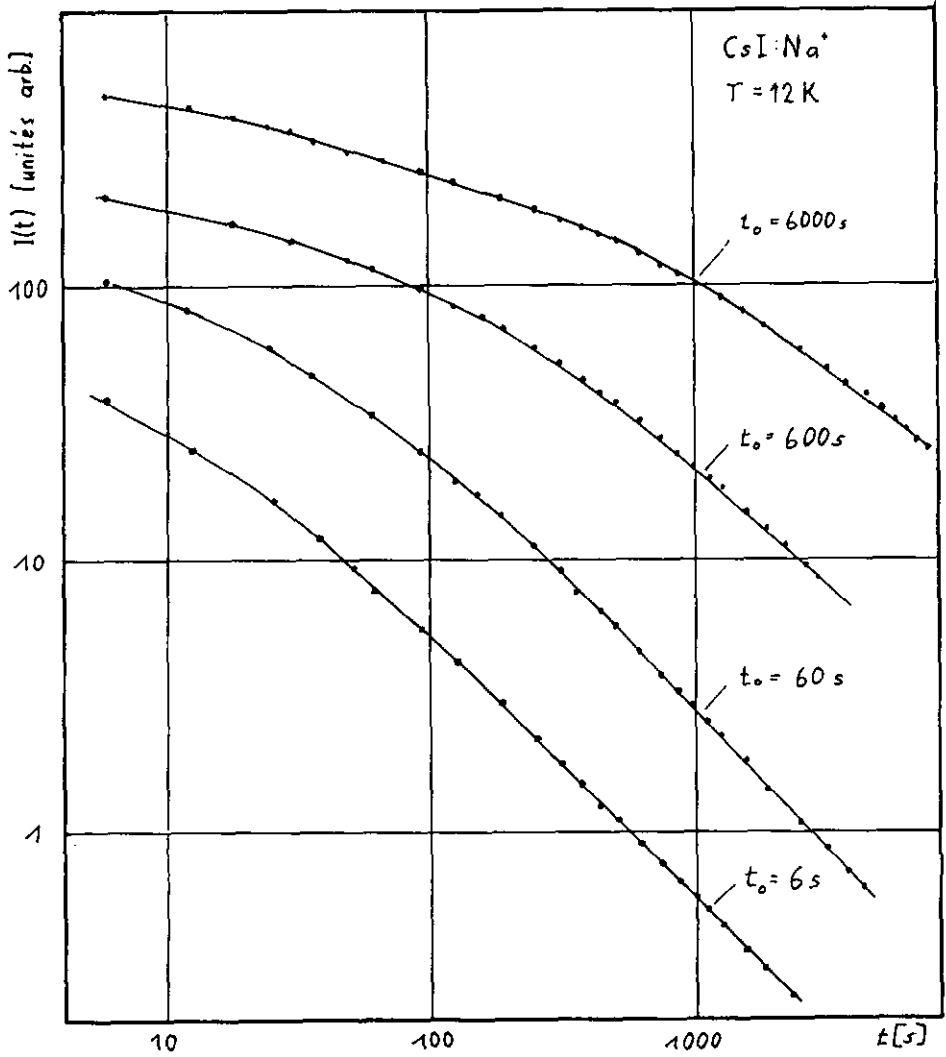


Fig. 22 Déclin de la phosphorescence pour différentes doses d'irradiation avec la source β .

Nous reprenons ici la théorie que Delbecq et al. ont développée pour $KCl:Ag^+$ et $KCl:Tl^+$ (28).

On suppose une probabilité de recombinaison radiative par tunnelling entre une paire V_k-M^0 de forme

$$p(R) = (1/\tau) \exp(-2\alpha R)$$

valable pour une variation de R faible ($\delta R \ll R$).

α contient en principe toute l'information concernant la barrière de potentiel entre les deux partenaires, et pour une variation importante de R on ne pourrait pas admettre une valeur constante pour α . τ est la durée de vie de l'exciton formé après le tunnelling et R la distance de séparation de la paire V_k-M^0 .

L'hypothèse concernant la variation de R est quand même justifiée par le fait que par phosphorescence il n'y a pas plus que 5 à 10% des centres qui peuvent se recombiner (par mesure du rapport des deux intégrales).

Pour une irradiation instantanée créant une concentration homogène N_0 de paires V_k-M^0 , nous avons au temps $t = 0$ une concentration de paires ayant une distance de séparation comprise entre R et $R + dR$

$$N(R, dR) = N_0^2 \cdot 4\pi R^2 dR \quad (\text{pour } n_0 R^3 \ll 1)$$

Si on introduit la grandeur sans dimension αR

$$N(\alpha R, d(\alpha R)) = ((N_0^2 \cdot 4\pi R^2) / \alpha) d(\alpha R)$$

En définissant

$$n(t/\tau, \alpha R) = \exp(-t/\tau) \cdot \exp(-2\alpha R)$$

on peut écrire

$$n(R, t)dR = (4\pi n_0^2 / \alpha^3) (\alpha R)^2 \cdot n(t/\tau, \alpha R) d(\alpha R)$$

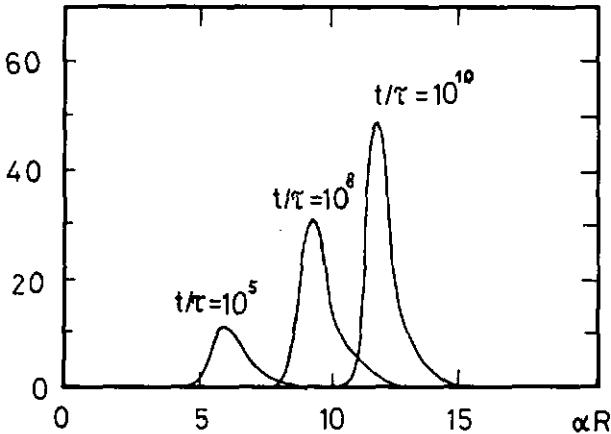
En faisant usage des relations fonctionnelles

$$g(t/\tau, \alpha R) = -df(t/\tau, \alpha R) / d(t/\tau) \\ = \frac{1}{2} (\tau/t) (\alpha R)^2 da(t/\tau, \alpha R) / d(\alpha R)$$

$$\int dn(R, t) / dt dR = (4\pi n_0^2 / \alpha^3 \tau) g(t/\tau, \alpha R) d(\alpha R)$$

$$I(t) = \int_0^{\infty} (-dn(R, t) / dt) dR \\ = (2\pi n_0^2 / \alpha^3 t) \int_0^{\infty} (\alpha R)^2 \cdot (da(t/\tau, \alpha R) / d(\alpha R)) d(\alpha R)$$

Pour intégrer cette expression, il faut remarquer que $(\alpha R)^2 \cdot da/d(\alpha R)$ a l'allure suivante :



Le maximum de cette fonction se trouve en $(\alpha R)_c = \frac{1}{2} \ln(t/\tau)$

En développant autour de $(\alpha R)_c$ et en ne retenant que le premier terme on trouve

$$I(t) = (2\pi n_0^2 / \alpha^3 t) \left\{ (\alpha R)_c^2 \int_0^{\infty} (da(t/\tau, \alpha R) / d(\alpha R)) d(\alpha R) + \dots \right\}$$

$$I(t) = (2\pi n_0^2 / \alpha^3 t) \frac{1}{4} (\ln t / \tau)^2 \cdot a(t/\tau, \alpha R) \Big|_0^\infty$$

$$\approx \frac{1}{2} (\pi n_0^2 / \alpha^3 t) [\ln t / \tau]^2$$

car pour $\tau \ll 10^{-6}$ s $\exp(-t/\tau) < 10^{-4}$ après 10^{-2} s...

Si on étudie le comportement de $(\alpha R)_c = \frac{1}{2} \ln(t/\tau)$ on voit que si τ est suffisamment petit, après un temps de quelques secondes $(\alpha R)_c$ ne varie pratiquement plus et on aura donc

$$t I(t) = C$$

Cette expression est valable pour des temps d'irradiation $t_0 \ll t$. Si on veut tenir compte du temps d'irradiation fini il faut déterminer les conditions initiales exactes en $t = 0$ en intégrant sur l'intervalle $(-t_0, 0)$ (pour un taux de création de centres constant) et on obtient

$$I(t) = (C/t_0) \int_{-t_0}^t dt' / (t-t')$$

d'où

$$t \cdot I(t) = C \cdot (t/t_0) \ln(1+t_0/t)$$

Les figures 21 et 22 montrent les déclinés de la phosphorescence pour différentes doses d'irradiation aux rayons X et avec la source β . Dans la figure 24 nous avons reporté $t I(t)$ (normalisé à 1) en fonction de t pour trois doses d'irradiation aux rayons X. Dans le cas de l'irradiation de 6 s le facteur $(t/t_0) \ln(1+t_0/t) > 0,99$ à partir de 300 s et effectivement la courbe a) ne montre pratiquement pas de déviation. Pour les courbes b) et c) il faut reporter $I(t)$ en fonction de $\ln(1+t_0/t)$ (fig. 25), l'accord entre la théorie et l'expérience est bon dans le cas b), pour l'irradiation

de 600 s il faut tenir compte en plus du fait qu'on a atteint la saturation dans la création des centres. Si on estime dans la figure 19 le temps minimum pour atteindre la saturation et on prend pour t_0 cette valeur ($t_0 = 200$ s) on retrouve bien la vérification du modèle proposé (fig. 26).

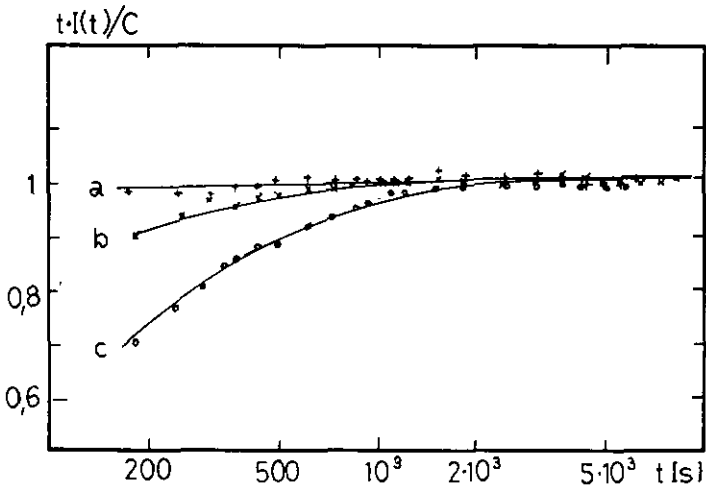


Fig. 24 $t I(t)$ en fonction de t pour trois irradiations aux rayons X; courbe a) 6 s, courbe b) 60 s et courbe c) 600 s ($\text{CsI}:\text{Na}^+$).

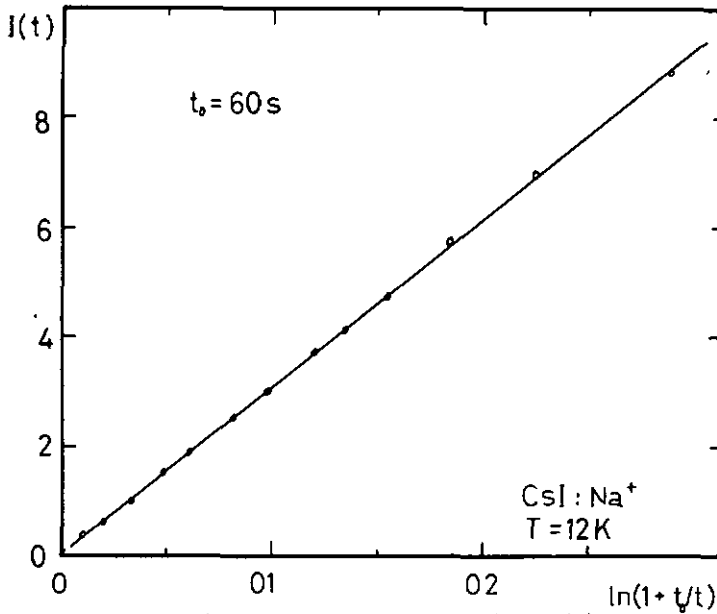


Fig. 25 $I(t)$ en fonction de $\ln(1+t_0/t)$ pour tenir compte du temps d'irradiation fini.

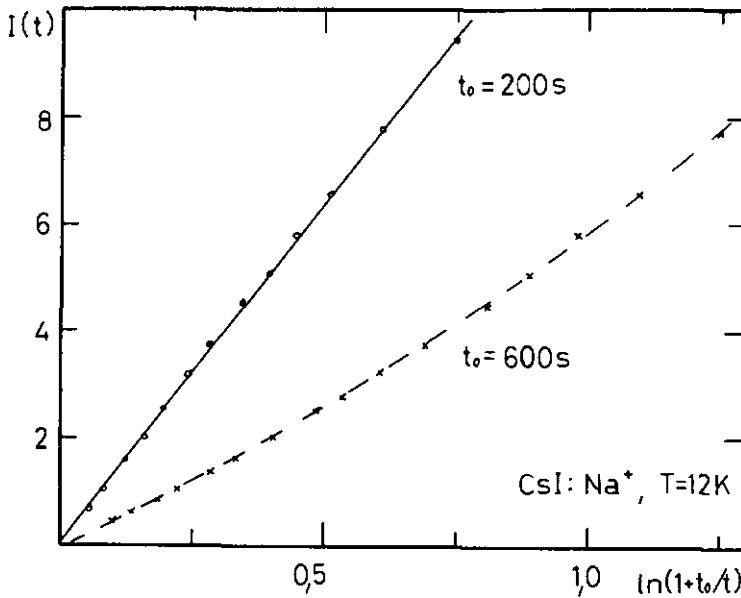
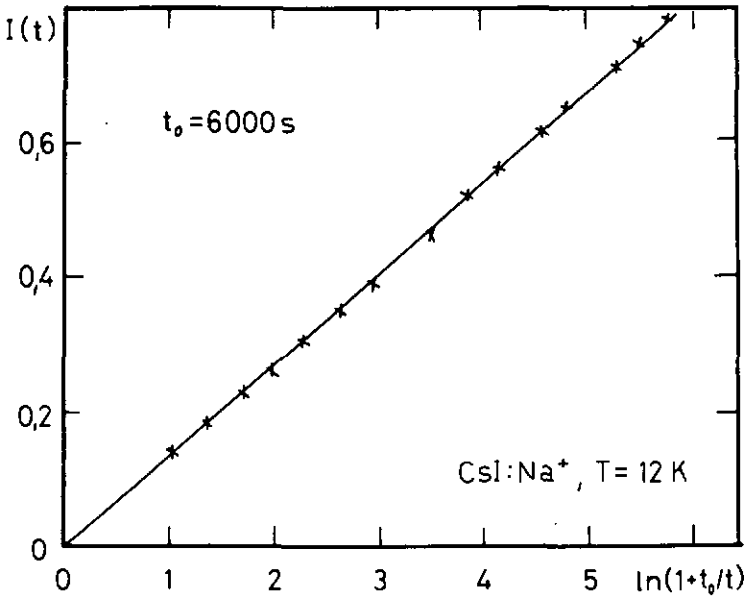
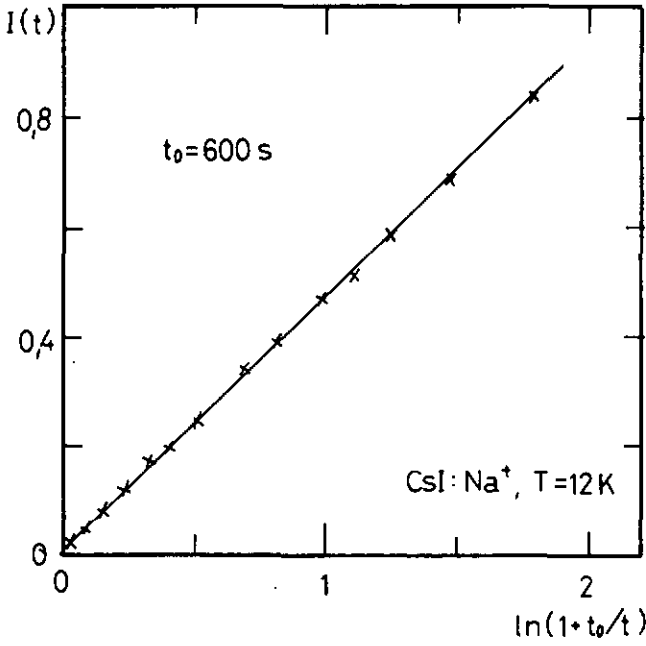


Fig. 26 $I(t)$ en fonction de $\ln(1+t_0/t)$ pour une irradiation de 600 s et en tenant compte du fait de la saturation de l'irradiation après 200 s.

Pour les irradiations β à la source Sr^{90} (40 mCi) il est possible de mesurer la cinétique de phosphorescence directement après l'arrêt de l'irradiation. Ainsi, il est possible de voir l'influence du temps d'irradiation même pour des temps d'irradiation de quelques secondes (fig. 22). En reportant $I(t)$ en fonction de $\ln(1+t_0/t)$ cependant, on trouve un accord satisfaisant dans tous les cas (fig. 27 et 28). On constate donc que pour des taux de dose aussi différents que ceux obtenus par irradiation X et β la cinétique ne dépend que du temps d'irradiation et pas du nombre de centres créés.



Figures 27 et 28 Test du modèle pour les irradiations β .

6. Propriétés d'orientation du centre V_k

Un moyen très efficace dans l'étude des centres V_k est la mesure du dichroïsme de son absorption et émission. Ces mesures, ainsi que les spectres de RPE permettent de déterminer la disposition géométrique et le comportement dynamique du centre V_k . Il est alors nécessaire de pouvoir induire une orientation préférentielle des centres. Ceci peut se réaliser par excitation dans les bandes associées à la transition UV ou IR du centre V_k (p.ex. (10)). Dans le CsI, on a pu attribuer la bande d'absorption à 410 nm à la transition UV $^2\Sigma_u^+ - ^2\Sigma_g^+$ du centre V_k ; la transition $^2\Sigma_u^+ - ^2\Pi_g$ n'est pas observable en absorption vu que dans son domaine, entre 600 et 900 nm, se trouvent les bandes d'absorption assez intenses des impuretés ayant piégé un électron.

Pour CeI:Na^+ la situation est assez particulière en ce sens que l'absorption UV du centre V_k se situe à la même énergie que l'émission de recombinaison $V_k\text{-Na}^0$. Une expérience intéressante consiste à exciter un cristal contenant des centres V_k dans la bande UV de ceux-ci et de mesurer l'émission ainsi produite. La difficulté consiste dans la distinction entre la lumière d'excitation diffusée par le cristal et la lumière émise résultant de l'excitation. Ce problème est résolu en excitant avec une forte intensité et une largeur de bande très faible, en utilisant par exemple la raie 404,7 nm du Hg (lampe HBO 200). Le spectre obtenu est reporté dans la figure 30.

Pour CsI:TL^+ la situation est plus simple car excitation et émission sont bien séparés. Les résultats sont en principe les mêmes.

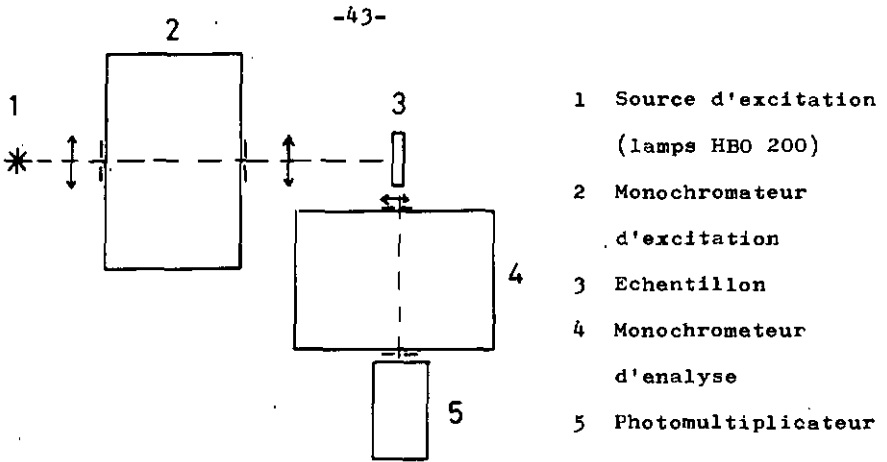


Fig. 29 Montage pour la mesure des spectres d'émission avec excitation en bande étroite dans la bande d'absorption UV des centres V_k .

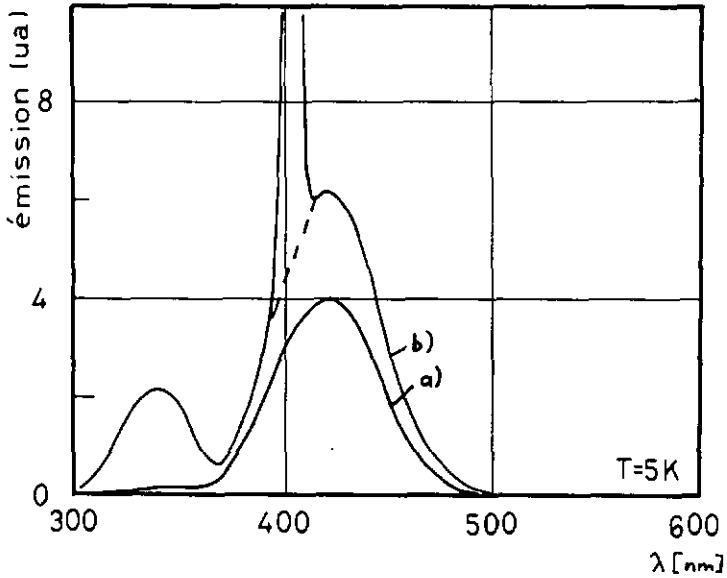


Fig. 30 Spectre d'émission de CsI:Na⁺ obtenu par excitation dans la bande UV des centres V_k. Spectre a) : émission due à la phosphorescence uniquement, spectre b) : avec excitation à 404,7 nm. Remarquons la présence de l'émission intrinsèque à 338 nm due à une stimulation simultanée des pièges à électrons.

Il faut relever deux faits importants dans ces résultats. Primo, une excitation à 410 nm produit une augmentation de l'émission de recombinaison V_k-M^0 ; secundo, après l'arrêt de l'excitation on constate un niveau de phosphorescence plus élevé qu'avant (du moins pour une excitation de courte durée, par exemple de 30 à 60 s).

Les deux faits peuvent s'interpréter par une migration produite par excitation optique des centres V_k , en dessous de leur température de migration thermique. Cette interprétation s'intègre bien dans le cadre de la théorie d'Iida et Monnier (27) développée à partir d'un modèle de petit polaron de Sewell (29). En particulier, ils ont pu déterminer l'énergie et la largeur à mi-hauteur de l'absorption UV du centre V_k dans les trois halogénures alcalins cristallisant dans le système c.s. avec un accord satisfaisant avec l'expérience.

	E_{th}	E_{exp}	ΔE_{th}	ΔE_{exp}
CaCl	3,34 eV	3,26 eV ^e	0,46 eV	---
CsBr	3,29 eV	3,18 eV ^a	0,40 eV	0,40 eV ^a
CsI	2,92 eV	3,02 eV	0,35 eV	0,35 eV

(^a communication privée, J.P. Pelleux)

Ils ont en plus déterminé le schéma de niveaux suivant pour le centre V_k .

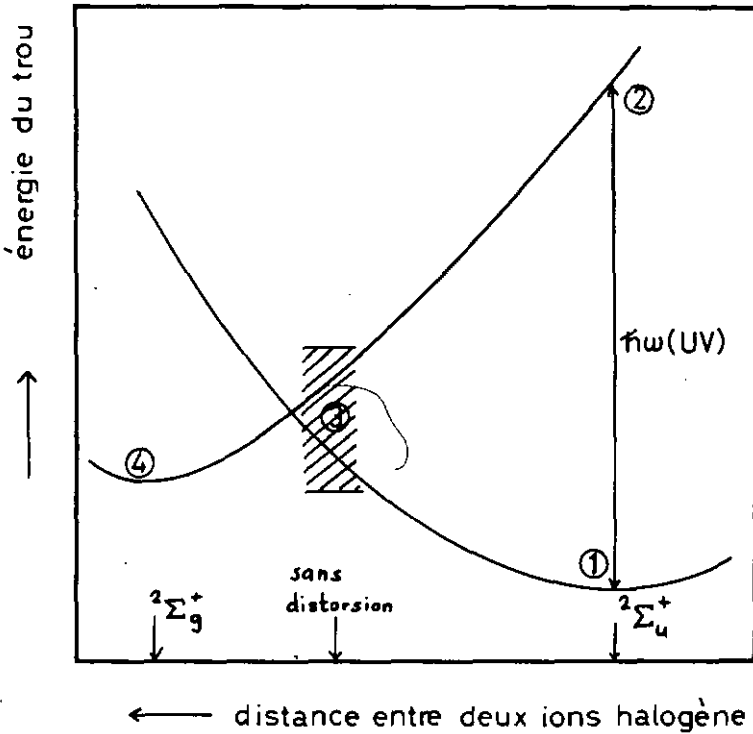


Fig. 31 Schéma de niveaux pour le centre V_k dans les halogénures alcalins du type CsCl (d'après (27)).

Dans ce schéma l'absorption UV à 410 nm correspond à la transition ① - ②, ② étant l'état excité non relaxé du centre V_k . Or, lors de la relaxation (② - ④) les niveaux $2\Sigma_u^+$ et $2\Sigma_g^+$ se croisent à l'intérieur de la bande de valence, ce qui expliquerait le fait qu'on ne peut pas atteindre

l'état excité relaxé du centre V_k , en plus, ce modèle pourrait expliquer la mobilité du trou pendant son séjour dans la bande de valence et permettrait ainsi l'excitation à 410 nm et la restimulation de la phosphorescence.

L'orientation préférentielle des centres V_k dans le CsI se fait par excitation dans leur bande UV en lumière polarisée (une orientation moins importante est aussi possible dans le domaine entre 600 et 900 nm). Les cinétiques d'orientation (33) ont montré que l'orientation se fait par retournement des centres V_k . Par suite du recouvrement de la bande V_k avec la bande d'absorption du Na^0 (ou Tl^0) on observe toujours parallèlement à l'orientation une recombinaison électron-trou qui diminue la population globale du centre V_k . Dans la figure 32 nous montrons l'absorption dichroïque $\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel}$ pour CsI:Na⁺ et CsI:Tl⁺. α_{\perp} (α_{\parallel}) - absorption en lumière polarisée \perp (\parallel) à la direction de blanchiment.

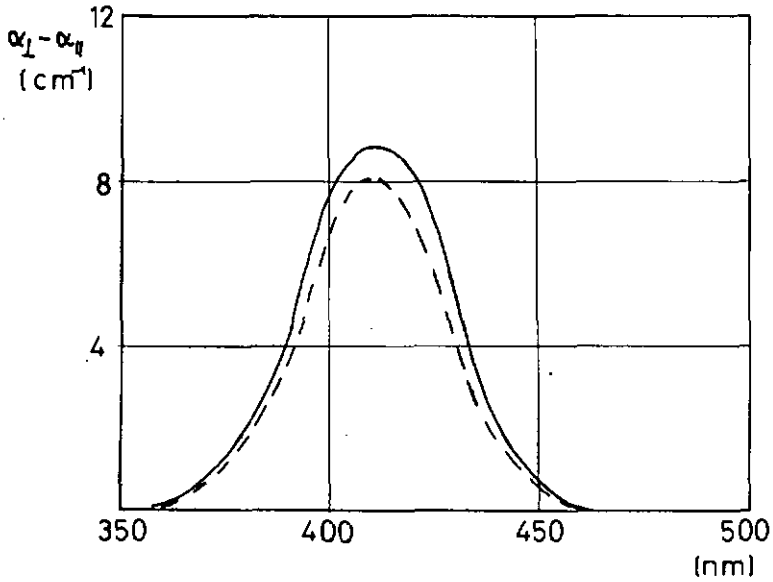


Fig. 32 Absorption dichroïque pour CsI:Na⁺ 80 ppm ———
et CsI:Tl⁺ 1000 ppm - - - - (T = 5° K)

Il est aussi possible d'obtenir une orientation préférentielle par blanchiment en lumière polarisée à 620 nm pour CsI:Tl⁺ et à 715 nm pour CsI:Na⁺, dans les deux cas on n'agit pas seulement sur les centres V_k mais également sur les pièges à électrons, diminuant ainsi le nombre total de centres V_k . Cette stimulation des pièges est particulièrement efficace dans CsI:Na⁺ où elle empêche pratiquement une orientation notable des centres et se manifeste même pour l'orientation à 410 nm (cf figure 30).

Si on ne peut pas mesurer la transition IR ${}^2\Sigma_u^+ - {}^2\Pi_g$ du centre V_k en absorption, ces expériences d'orientation nous permettent malgré tout de la situer entre 600 et 900 nm.

β_{λ_2} étant défini par d_{\perp}/d_{\parallel} avec blanchiment à λ_1 et mesuré à λ_2 .

P étant défini par $(I_{\perp} - I_{\parallel}) / (I_{\perp} + I_{\parallel})$:

	CsI:Na ⁺	CsI:Tl ⁺
${}^{410}\beta_{410}$	11 ± 1	11 ± 2
${}^{620}\beta_{410}$	--	$5,9 \pm 0,5$
${}^{745}\beta_{410}$	$3,5 \pm 0,5$	--
P_{238}	$-0,22 \pm 0,01$	$-0,185 \pm 0,01$
P_{290}	$-0,23 \pm 0,01$	$-0,20 \pm 0,01$
$P_{\text{phosphor.}}$	$0,12$	$0,0$

Les émissions intrinsèques (observées par stimulation des pièges à électrons) sont polarisées perpendiculairement à la direction du centre mesuré en absorption. On peut essayer d'expliquer cette polarisation en considérant les propriétés de symétrie de l'exciton auto-piégré dans le cristal. Le modèle le plus récent de cet exciton (d'après Iida) est constitué d'un ion moléculaire I_2^- et d'un électron réparti sur les quatre sites Cs⁺ voisins.

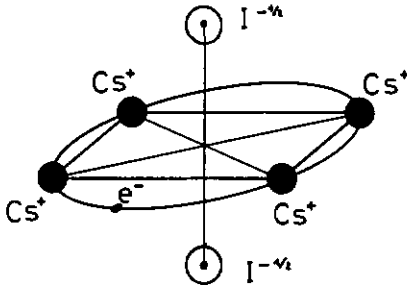
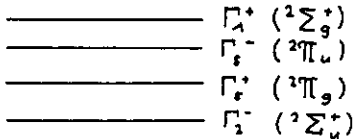
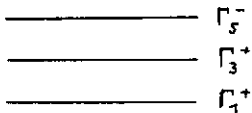


Fig. 33

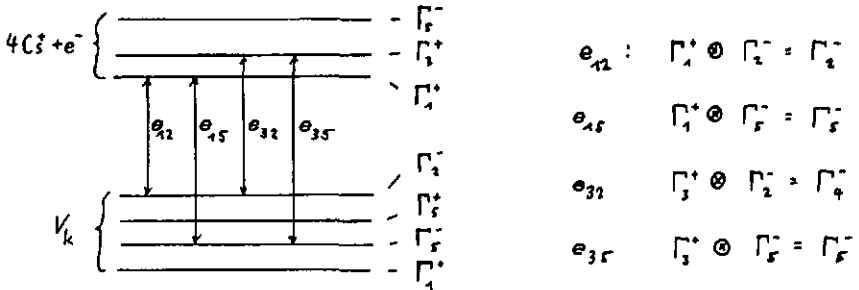
Un tel exciton a la symétrie D_{4h} . Pour trouver ses niveaux d'énergie, nous commençons par considérer séparément le centre V_k (molécule I_2^-) et l'ensemble des quatre ions Cs^+ qui l'entourent. Pour le centre V_k on trouve (en prenant des combinaisons linéaires d'orbitales 6s et 6p des ions I^-) les quatre niveaux suivants (cf.p.ex. (15)).



Pour l'électron localisé sur les quatre ions Cs^+ (combinaison linéaire des quatre orbitales 6s du Cs^+) entourant le centre V_k , les niveaux dans un environnement cristallin D_{4h} sont les suivants :

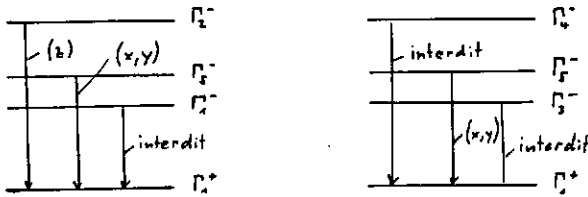


La combinaison de ces deux schémas nous donne les quatre excitons du schéma suivant.



Nous considérons ici les deux états excitoniques les plus bas, soit e_{12} et e_{32} , et en tenant compte du spin qui pour un singulet est représenté dans D_{4h} par Γ_1^+ et pour le triplet par Γ_2^+ et Γ_5^+ nous pouvons calculer alors les états excitoniques et les transitions possibles sur l'état fondamental Γ_1^+ .

e_{12}	$j=1/2$	$\Gamma_2^- \otimes \Gamma_1^+ = \Gamma_2^-$
	$j=3/2$	$\Gamma_3^- \otimes \Gamma_5^+ = \Gamma_5^-$ $\Gamma_2^- \otimes \Gamma_2^+ = \Gamma_1^+$
e_{32}	$j=1/2$	$\Gamma_4^- \otimes \Gamma_1^+ = \Gamma_4^-$
	$j=3/2$	$\Gamma_4^- \otimes \Gamma_5^+ = \Gamma_5^-$ $\Gamma_4^- \otimes \Gamma_2^+ = \Gamma_3^-$



Les polarisations de ces transitions se déterminent en appliquant les règles de sélection pour une transition dipolaire électrique dans le groupe D_{4h} (représentée par Γ_2^- selon l'axe quaternaire et Γ_5^- dans le plan perpendiculaire à cet axe) avec les résultats donnés dans la figure ci-dessus.

Des calculs numériques (assez délicats) sont actuellement en cours et nous ont permis de retracer ici en grandes lignes leur base, mais pour le moment, on n'a pas encore pu expliquer complètement les résultats expérimentaux (cf 31).

7. Thermoluminescence

La courbe de thermoluminescence d'un cristal de CsI présente après une irradiation ionisante à basse température deux pics liés aux centres V_k . L'allure générale est indépendante du dopant utilisé comme piège à électrons et la longueur d'onde de l'émission caractéristique de la recombinaison du centre V_k avec l'électron piégé.

Les mesures de dichroïsme en absorption à différentes températures montrent que le premier pic de thermoluminescence (correspondant à la recombinaison de 1/3 à 1/2 du nombre total de centres) n'entraîne pas de perte de dichroïsme. Avec le deuxième pic par contre, orientation et absorption des centres V_k disparaissent. Selon les impuretés présentes dans le cristal il peut y avoir un repiégeage de trous plus ou moins important qui produit alors des pics de thermoluminescence supplémentaires en dessous de 120 K.

Dans la figure 35 nous avons reporté la courbe de thermoluminescence globale, la perte de centres et le taux de dichroïsme en absorption et en émission en fonction de la température. La diminution lente de dichroïsme qu'on observe même en dessous de 50 K ne provient pas d'une mobilité thermique des centres V_k mais plutôt d'un effet d'auto-blanchiment produit par l'absorption dans la bande V_k (410 nm) de l'émission provenant de la phosphorescence selon le mécanisme décrit au chapitre précédent.

Une mesure plus directe de la réorientation des centres V_k nous est fournie par la polarisation de la thermoluminescence elle-même (courbe 4 de la figure 35). L'émission qu'on observe

en thermoluminescence est en principe la même que celle observée en phosphorescence, c'est-à-dire l'émission de recombinaison après tunnelling entre une paire V_k-M^O caractéristique de l'atome métallique. La seule différence consiste dans le fait que le centre V_k mobile thermiquement s'est rapproché du piège chargé. La polarisation de l'émission pendant la thermoluminescence reflète donc en tout moment la distribution des directions d'orientation des centres V_k . Le graphique 4 de la figure 35 montre le taux de polarisation à 420 nm en fonction de la température. Son comportement répond en gros à la théorie décrite ci-dessus, mais l'allure particulière de la courbe, c'est-à-dire le renforcement de la polarisation avec le premier pic et l'inversion de la polarisation au début du deuxième pic, permet de préciser le processus. Les impuretés ont un effet stabilisateur sur les centres V_k . Ceci se manifeste lors de l'orientation par blanchiment en lumière polarisée dans ce sens que l'efficacité d'orientation est plus faible pour un centre V_k proche d'une impureté que dans le cristal pur. Le résultat en est que la polarisation de la phosphorescence représentative de l'orientation proche des impuretés doit être plus faible que celle des émissions intrinsèques reflétant la distribution des centres dans le cristal non perturbé (cf tableau page 47). En plus, cette stabilisation explique l'inversion de la polarisation à 70 K. Lors du premier pic de thermoluminescence il y a un certain nombre de centres V_k qui par migration linéaire n'arrivent pas à se recombinaison, mais ils sont stabilisés à proximité d'une impureté de façon que par

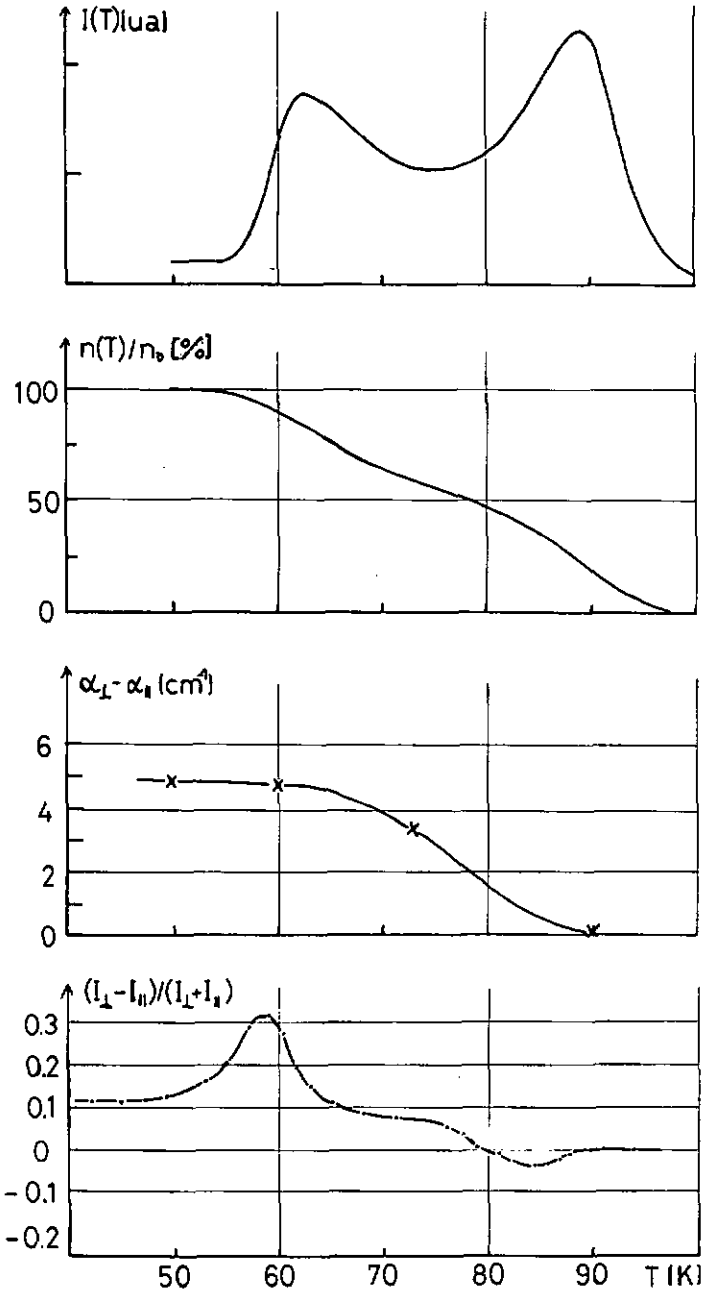


Figure 35 Thermoluminescence pour CsI:Na⁺

un simple saut de 90° ils puissent se recombiner. Ce sont tous ces centres qui seraient alors responsables de l'inversion de la polarisation dès que les sauts de 90° ne sont plus négligeables. La figure 36 résume toutes les possibilités de recombinaison dans $\text{CsI}:\text{Na}^+$.

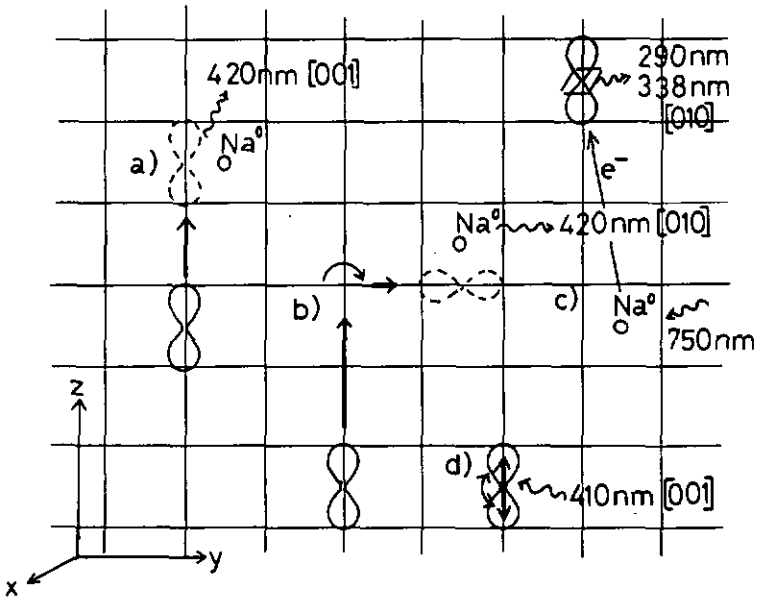


Fig. 36

- a) Situation lors du premier pic de thermoluminescence, le centre V_k se recombine avec un Na^+ après une translation sans perdre son orientation.
- b) Situation au début du deuxième pic, le centre V_k se recombine après une translation et un seul saut de 90° .
- c) Situation lors de la stimulation des pièges à électrons.
- d) Situation lors de l'excitation optique dans la bande d'absorption UV du centre V_k (rotation et translation).

Dans le cas de CsI:Tl⁺ les phénomènes liés à la mobilité des centres V_k sont tout à fait similaires; par contre, la stabilisation des centres avant la recombinaison semble être particulière aux pièges alcalins et ne s'observe pas avec le Tl⁺. Une explication possible pourrait se trouver dans le fait que les niveaux électroniques du Tl⁰ sont beaucoup plus localisés que ceux du Na⁰. Ce fait semble être confirmé par l'absence de polarisation de la phosphorescence avec CsI:Tl, la recombinaison V_k-Tl⁰ aurait donc lieu après un transfert total d'énergie sur le Tl⁺ et l'émission serait caractéristique du piège uniquement (Cf 30 p.ex.). Notons que pour CsI:Tl⁺ il y a un retrappage important par formation de Tl⁺⁺ probablement, qui se manifeste par une suite de pics de thermoluminescence en dessus de 120 K.

IV. RESUME ET CONCLUSIONS

La position particulière de CsI parmi les halogénures alcalins se manifeste par l'impossibilité de créer des centres F par une irradiation ionisante. De façon générale il est impossible de créer des défauts stables par irradiation en l'absence d'impuretés pièges, et ceci même à très basse température. Il s'en suit que la création de centres V_k est étroitement liée aux propriétés de piégeage des impuretés introduites dans le cristal. Ce sont elles qui déterminent le nombre maximum de centres V_k qu'on peut obtenir. En dessous de la saturation donnée par le dotage, le nombre de centres V_k créés est directement proportionnel à la dose d'irradiation. Le piège le plus intéressant autant du point de vue efficacité que du point de vue interaction avec les centres V_k est le Na^+ , mais les caractéristiques du trou auto-piégé dans le réseau sont aussi observables avec d'autres trappes comme Tl^+ ou Pb^{++} par exemple. Pour la phosphorescence lente suivant une irradiation ionisante, nous avons appliqué le modèle que Delbecq et al. (28) ont proposé pour $KCl:Tl^+$ et $KCl:Ag^+$, c'est-à-dire une recombinaison V_k-M^0 après un processus de tunnel entre la paire avec une probabilité de tunnelling de forme $p(R) = \exp(-2\kappa R)$. Ce modèle appliqué dans les bonnes conditions rend bien compte des cinétiques mesurées expérimentalement.

Les expériences d'orientation optique des centres V_k ont permis d'attribuer la bande d'absorption à 410 nm à la

transition UV ${}^2\Sigma_u^+ - {}^2\Sigma_g^+$ du centre V_k , la transition IR ${}^2\Sigma_u^+ - {}^2\Pi_g$ n'a pas pu être observée directement, mais par des mesures d'efficacité d'orientation on a pu la situer entre 600 et 900 nm. Sur la base du modèle théorique pour la transition UV de Iida et Monnier (27), nous avons pu proposer un mécanisme expliquant les propriétés d'orientation du centre V_k .

Enfin, les expériences de désorientation des centres en fonction de la température et les thermoluminescences ont permis de mettre en évidence deux stades de mobilité thermique du centre V_k , un premier qui ne fait intervenir qu'un mouvement linéaire, donc pas de perte d'orientation des centres, et un second stade où le centre est alors complètement mobile et peut bouger par des sauts de 90° .

Ce travail a révélé aussi un certain nombre de problèmes non résolus à l'heure actuelle, en particulier les interactions entre centres F (créés par dotage additif) et centres V_k qui donnent lieu à de nouvelles émissions, ainsi que certains phénomènes observables seulement dans les cristaux très purs (émission 308 nm, absorption 315 nm).

Nous espérons que ce travail a comblé quelques lacunes dans la connaissance du CsI et a ainsi contribué sa part à la compréhension des centres V_k dans les cristaux du type CsCl.

Remerciements

J'aimerais remercier très sincèrement le professeur J. Rossel, directeur de l'Institut de Physique de l'Université, promoteur de ce travail, de son appui et son intérêt constants.

Je remercie chaleureusement MM Drs E. Saurer et H. Lamatsch qui m'ont initié au sujet et à l'utilisation judicieuse de tous les instruments.

Mes vifs remerciements vont à M J.P. Pellaux dont la collaboration fructueuse et intéressante m'a été un encouragement constant.

Ma reconnaissance va également à mes collègues, les Drs C. Nadler, R. Monnier, T. Iida et A. Nouailhat, avec lesquels j'ai eu maintes discussions intéressantes.

Je voudrais également remercier MM C. Jaccard et M. Aegerter professeurs de physique du solide, de leur soutien tout au long de ce travail.

Les services techniques de l'Institut méritent aussi mes compliments pour l'ingéniosité et la minutie apportées dans la construction et l'entretien de l'appareillage, et je tiens à souligner la bonne collaboration autant des services de mécanique que des ateliers d'électronique; c'est grâce aux nombreuses discussions avec eux que notre appareillage a pu atteindre le perfectionnement et l'efficacité actuels.

Ce travail a bénéficié de l'aide financière du Fonds National Suisse pour la Recherche scientifique.

Bibliographie

- (1) J.C. Phillips Phys Rev 136 (1964) A 1705
- (2) S. Oyama, T. Miyakawa J Phys Soc Japan 21 (1966) 868
- (3) Y. Onodera J Phys Soc Japan 25 (1968) 469
- (4) A.B. Kunz Phys Rev 180 (1969) 935
- (5) A.D. Kunz J Phys Chem Solids 31 (1970) 265
- (6) U. Rössler Phys Stat Solids 34 (1969) 207
- (7) A.A. Gavini, M. Cardona Physics Letters 27A (1968) 112
- (8) Meir Menes Phys Rev B 10 (1974) 4469
- (9) K.J. Teegarden, G. Baldini Phys Rev 155 (1967) 896
- (10) C.J. Delbecq, W. Hayes, P.M Yuster Phys Rev 121 (1960)
1043
- (11) Ch. Lushchik, N. Lushchik, L. Pung, E. Vassilchenko
International Conference on colour centers in ionic
crystals Reading UK (1971)
- (12) J.M. Beaumont, W. Hayes, D.L. Kirk, G.P. Summer
Proc Roy Soc London A315 (1970) 479
- (13) K.S. Song J Phys Soc Japan 26 (1969) 1131
- (14) M.J. Norget, A.M. Stoneham J Phys C 6 (1973) 238
- (15) A.N. Jette, T.L. Gilbert, T.P. Das Phys Rev 184
(1969) 884
- (16) J. Yamashita, T. Kurozawa J Phys Chem Solids 5
(1958) 34
- (17) J. Yamashita, T. Kurozawa J Phys Chem Solids 15
(1960) 802
- (18) R.B. Murray The Scintillation Process in non activated
alkali helidee Intern. Symposium on Luminescence
(1965) Munich

- (19) M. Roulet Thèse (Université Neuchâtel 1974)
- (20) C. Nadler Thèse (Université Neuchâtel 1971)
- (21) D. Ecklin Thèse (Université Neuchâtel 1966)
- (22) M. Roulet Communication privée
- (23) H. Lamatsch, J. Rossel, E. Saurer Phys Stat Solidi 41
(1970) 605
- (24) H. Lamatsch Thèse (Université Neuchâtel 1971)
- (25) T. Sidler, J.P. Pellaux, A. Nouailhat, M. Aegerter
Sol State Comm 13 (1973) 479
- (26) J.J. Pilloud Communication privée
- (27) T. Iida, R. Monnier soumis à Phys Stat Solidi (1975)
- (28) C.J. Delbecq, Y. Toyozawa, P.H. Yuster Phys Rev B 9
(1974) 4497
- (29) G.H. Sewell Phil Mag 3 (1958) 1361
- (30) D.S. McClure Solid State Physics, vol. 9 p. 511
(Academic Press, 1959)
- (31) F. Bassani, G. Pastori-Parravicini Electronic States
and Optical Transitions in Solids Pergamon Press 1975
- (32) W.B. Fowler, Editor, Physics of Colour Centers
Academic Press 1968
- (33) J.P. Pellaux Thèse (Université Neuchâtel 1976)

CURRICULUM VITAE

Je suis né le 26 septembre 1945 à Bienne et suis originaire de Lucerne. Après avoir suivi les classes primaires et secondaires à Nidau (BE) je suis entré au Gymnase Municipal de Bienne où j'ai obtenu une maturité type B en 1965. J'ai commencé la même année mes études de physique à l'Université de Neuchâtel et j'ai obtenu le diplôme de physicien en 1971. Dès ce moment j'ai entrepris la recherche en physique du solide en tant qu'assistant du Professeur Rossel qui m'a amené au travail de thèse.