Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel
Directeur: Professeur Jean Rossel

CINÉTIQUE DES RECOMBINAISONS EXCITONIQUES DANS CsI

Thèse

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

par

Eric Saurer
physicien diplomé

avril 1971

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de Messieurs les professeurs J. Rossel, C. Jaccard et M. Aegerter autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 4 juin 1971

Le doyen: Roger Bader

TABLE DES MATIERES

page

CHAPITRE 1

1.1 Introduction 1

1.2 But de ce travail 5

1.3 Mesures préliminaires 6

CHAPITRE 2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES 8

2.1 Méthode de la coïncidence différée : principe de la mesure 8

2.2 Description de l'appareillage 12

2.3 Retard variable 14

2.4 Réalisation d'un générateur d'impulsions lumineuses rapides 16

2.5 Obtention du signal synchrone de l'excitation β 19

2.6 Utilisation du dispositif comme spectrophotomètre à photoélectrons isolés 22

2.7 Dispositifs de mesure 22

CHAPITRE 3 - ETUDE DE LA CINETIQUE DE RECOMBINAISON DE L'EXCITON AUTO-PIEGE 25

3.1 Excitation UV (T > 55°K) 25

3.2 Excitation UV (4,2°K < T < 55°K) 29

3.3 Interprétation des résultats 33

3.4 Excitation β 44

3.5 Essai d'interprétation des résultats 50

CHAPITRE 4 - ETUDE DE LA CINETIQUE DE RECOMBINAISON DE L'EXCITON AUTO-PIEGE LORS D'UNE STIMULATION IR 52

4.1 Introduction 52

4.2 Techniques expérimentales 52

4.3 Résultat des mesures 53

TABLE DES MATIERES (suite)

page

CHAPITRE 4 (suite)

4.4 Description de la cinétique de recombinaison lors d'une stimulation IR 57

CHAPITRE 5 - ETUDE DE LA CINETIQUE DE RECOMBINAISON DE L'EXCITON LOCALISE 62

5.1 Introduction 62

5.2 Excitation UV 63

5.3 Excitation β 66

5.3.1 Introduction 66

5.3.2 Hypothèses 67

5.3.3 Description de la cinétique 68

5.3.4 Résultat et analyse des mesures 70

RESUME ET CONCLUSIONS 73

REMERCIEMENTS

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE PREMIER

1.1 Introduction

L'étude de la recombinaison de l'exciton auto-piégé dans CsI a mis en évidence 2 bandes d'émission à 2900 Å et 3380 Å [1]. La bande à 2900 Å n'apparaît d'ailleurs qu'à très basse température ($T < 12^{o}K$) au détriment de celle à 3380 Å qui, après être restée constante depuis $80^{o}K$, diminue brusquement pour $T < 12^{o}K$. On peut montrer que la somme des intensités de ces 2 composantes reste constante pour tout le domaine de mesure ($2^{o}K < T < 80^{o}K$) [1], [3]. Ces 2 bandes apparaissent quel que soit le type d'excitation utilisée, soit

a) excitation dans les bandes d'absorption excitonique (5,81, 5,92 et 6,0 eV)

b) excitation ionisante (rayons X, β, α, protons ...)

Une situation analogue dans les halogénures alcalins cristallisant dans la structure NaCl (RbI, KI, NaI, etc.) a permis d'identifier la luminescence intrinsèque de ces cristaux et la recombinaison d'un électron avec un centre V_K (molécule I_2^-). Les états électroniques impliqués dans ces 2 processus sont les mêmes [3], [4]. L'exciton auto-piégé est simplement considéré comme l'état excité d'une molécule I_2^{--} d'axe <110> (dans le cas d'une structure FCC). Ce modèle est confirmé par des mesures de polarisation et de temps de vie des bandes d'émission de l'exciton auto-piégé [5], ainsi que par des mesures de stimulation IR dans des cristaux dotés.

Des mesures analogues dans CsI (Aegerter [6]) pouvaient être expliquées par un mécanisme impliquant la présence de trous auto-piégés stables en-dessous de $87^{o}K$. Malheureusement la présence de centre V_K dans CsI n'a pu être confirmé univoquement par RPE [7]. Récemment, des mesures d'absorption effectuées par Lamatsch [2] ont mis en évidence des bandes associées aux trous auto-piégés dans un cristal de CsI doté en ions divalents (Ca^{++}). Ces bandes disparaissent après thermoluminescence ou stimulation IR. La symétrie du centre responsable de ces bandes d'absorption n'a pu être précisée. La mesure du dichroïsme de celles-ci permettra de clarifier ce point.

En résumé, bien que l'existence du centre V_K sous la forme d'une molécule I_2^- ne puisse être invoquée pour l'instant dans CsI, l'évidence de trous auto-piégés semble être établie.

Dans un cristal de CsI doté en ions divalents (Ca^{+2}, Mn^{+2}, Sr^{+2}) deux nouvelles bandes d'absorption apparaissent au voisinage des bandes excitoniques. La position spectrale de ces bandes (2185 Å et 2280 Å respectivement) est indépendante du ion divalent introduit [1], [2]. L'irradiation sélective dans ces 2 bandes donne lieu à une bande d'émission à 4120 Å. Des calculs effectués par Lamatsch [2] confirment qu'il s'agit d'excitons localisés au voisinage d'un complexe ion divalent - lacune cationique associée. Ces complexes avaient été également mis en évidence par l'étude du spectre de RPE (Porret [7]). Le cation divalent associé à la lacune peut jouer le rôle de trappe à électron. En effet, après irradiation ionisante à basse température (Rx, β), le spectre d'émission de la thermoluminescence à 87°K montre une bande importante à 4120 Å, émission caractéristique de l'exciton localisé. Ce processus peut être interprété par la migration des trous mobiles suivie d'une recombinaison avec les électrons trappés sur les complexes ion divalent - lacune associée.

Une stimulation IR à basse température ($T \lesssim 70°K$) donne lieu à une émission à 3380 Å et 2900 Å (pour $T < 12°K$) caractéristique de l'exciton auto-piégé. Cette situation correspond au dépiégeage de l'électron suivi de la capture de celui-ci par le trou auto-piégé et d'une recombinaison radiative.

Ces différents mécanismes correspondent à ceux qui président à la recombinaison radiative de l'exciton auto-piégé dans les halogénures alcalins de structure NaCl, la différence résidant essentiellement dans le fait que le trou auto-piégé ne peut être identifié pour l'instant au centre V_K dans CsI.

Pour compléter cette introduction nous indiquerons que le calcul des bandes d'énergie dans CsI a été effectué dans un premier travail par Onodera [8] et dans un second par Rössler [9]. Les renseignements suivants sont tirés du travail d'Onodera :

Les ions Cs^+ et I^- ont la même configuration électronique avec une dernière couche $5s^2 5p^6$. L'état le plus haut apparaissant dans la bande de valence est l'état 5p du ion I^- qui est décomposé en 2 états par couplage spin orbite. Ces 2 bandes ont leur maximum en Γ et leur minimum en R. Ces bandes sont notées Γ_8^- et Γ_8^- respectivement (voir fig. 1.1.1). La séparation spin orbite de la bande 5p du iode au point Γ est de 1,15 eV. A environ 7 eV en dessous apparaît la bande 5p du Cs^+. Le bas de la bande de conduction notée Γ_6^+ et attribuée aux états 6s de Cs^+ et I^-; 0,38 eV au-dessus de Γ_6^+ se trouve 2 états Γ_8^+ et plus haut un état Γ_7^+, ces niveaux sont associés au niveau 5d du ion Cs^+.

Les pics d'absorption excitoniques mesurés par Teegarden et Baldini [10] (fig. 1.1.2) peuvent être interprétés dans le cadre du schéma de bande ci-dessus. Le ler pic à 5,81 eV peut être identifié à l'exciton ($\Gamma_8^- - \Gamma_6^+$) accompagné de son partenaire ($\Gamma_6^- - \Gamma_6^+$) à 6,9 eV (dû au couplage spin orbite), souvent connu sous le nom de doublet halogène. Le doublet 5,92 et 6,00 observé à la suite du ler pic excitonique est associé à la transition ($\Gamma_8^- - \Gamma_8^+$). Le partenaire (dû au couplage spin orbite) de ce doublet apparaît à 6,9 eV (le large pic observé à 6,9 eV contient ainsi 2 pics non résolus).

L'ensemble des pics observés expérimentalement est expliqué uniquement par des excitons Γ.

Pour plus de détails relatifs aux calculs complexes de ces bandes d'énergie nous renvoyons le lecteur aux articles originaux [9], [10].

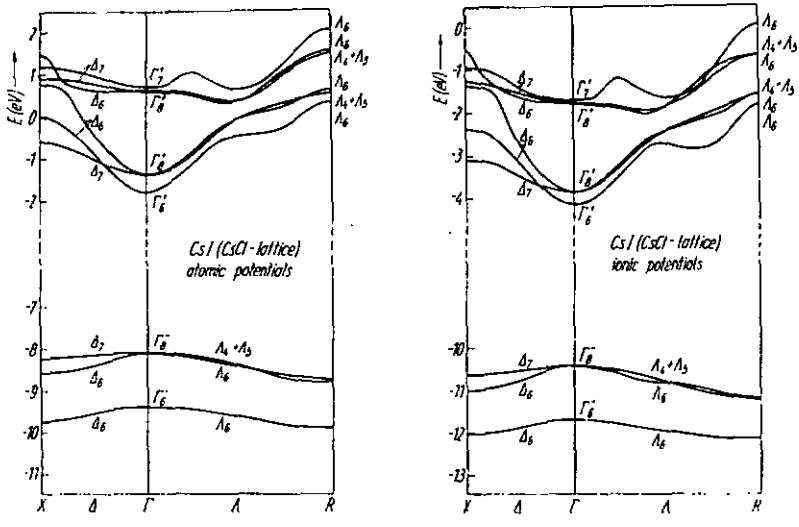


Fig. 1.1.1 Schéma de bande de CsI (d'après Rössler [9])

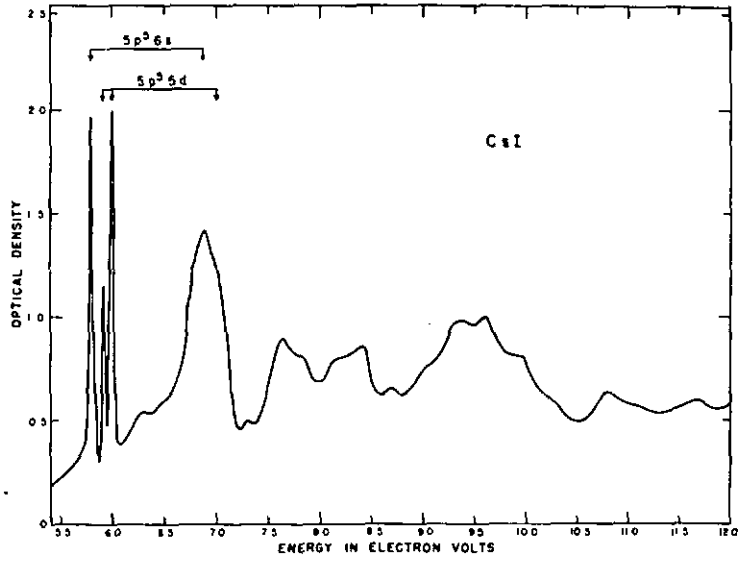


Fig. 1.1.2 Spectre d'absorption excitonique dans CsI
(d'après Baldini Teegarden [10])

1.2 But de ce travail

Dans ce qui précède on notera l'absence de renseignements concernant le mécanisme de désexcitation déterminant la loi temporelle d'émission de la luminescence. Ces mécanismes permettraient de préciser davantage les modèles envisagés au paragraphe précédent. Deux raisons essentielles expliquent ces lacunes. L'analyse des scintillations luminescentes au moyen d'un oscilloscope nécessite une excitation intense dans un temps très court. Cette condition est difficile à réaliser dans le cas de l'excitation UV ou IR [6].

L'excitation par des particules ionisantes permet plus facilement de réaliser cette condition. Aegerter [6] donne dans son travail un résumé de quelques résultats concernant l'étude du déclin de la composante à 3380 Å excitée par des particules ionisantes (α, β, p) ou par des rayons X pulsés. Ces résultats sont en général obtenus à partir des déclins intégrés (voir par exemple [11]). La deuxième raison provient du fait que le rendement de la luminescence peut diminuer fortement lorsque des transitions non radiatives concurrentielles apparaissent. La méthode oscillographique ne permet pas de suivre l'évolution de la loi de déclin mesurée dans un large domaine de température en raison de la faible intensité du signal.

Ces circonstances peuvent conduire à des erreurs importantes sur les paramètres caractérisant les probabilités de transition (radiatives ou non radiatives).

Il va sans dire que la possibilité de comparer les mécanismes de désexcitation correspondant à une excitation UV ou ionisante pourra apporter une contribution supplémentaire à la comparaison déjà évoquée de l'exciton auto-piégé et du trou auto-piégé + électron.

Le but de ce travail est de développer une méthode suffisamment sensible et précise permettant l'analyse des scintillations luminescentes caractérisées par des durées comprises entre 10 ns et 100 µs, et de l'appliquer à l'étude de la cinétique de recombinaison de l'exciton auto-piégé et de l'exciton localisé dans des monocristaux de CsI.

1.3 Mesures préliminaires

L'idée de la méthode proposée au chapitre 2 est issue d'une étude préalable des scintillations luminescentes excitées par éclair UV, au moyen d'un oscilloscope rapide. La scintillation est observée par l'intermédiaire d'un photomultiplicateur dont la charge à l'anode est constituée par un circuit RC (C : capacité parasite en parallèle à la charge R). En choisissant $RC \ll \tau$ (τ : constante de temps relative à la scintillation luminescente) on mesure aux bornes de la résistance une tension proportionnelle à l'intensité lumineuse (courant de photons) arrivant sur la photocathode. Quel que soit le soin apporté à la collection de la lumière émise par le cristal, le signal V(t) nous est toujours apparu sous la forme d'une distribution temporelle de photoélectrons isolés, dans l'impossibilité où nous étions d'augmenter l'intensité de l'éclair lumineux tout en conservant une largeur à mi-hauteur étroite.

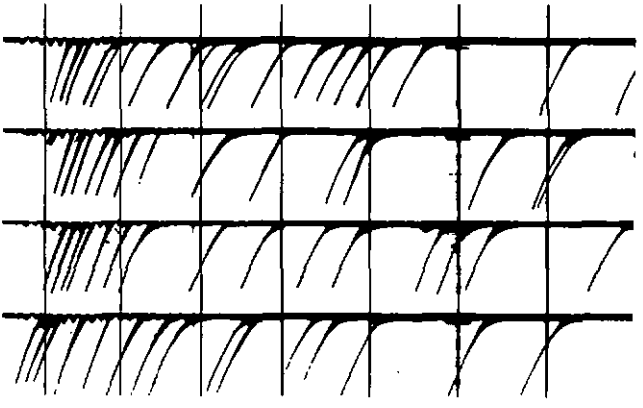


Fig. 1.3.1 Séquence temporelle de photoélectrons isolés observée sur l'écran d'un oscilloscope rapide

Dans la fig. 1.3.1 nous montrons une photo de l'écran de l'oscilloscope dont le balayage est déclenché à volonté (single sweep) par l'impulsion électrique synchrone de l'excitation. Chaque trace de la fig. 1.3.1 correspond à 4 - 5 balayages superposés, c'est-à-dire que le nombre des photoélectrons isolés obtenus correspond donc à 4 ou 5 flash excitateurs. En effectuant un grand nombre de photos de ce type, correspondant à un grand nombre d'événements mesurés, nous pouvons déterminer la fréquence des événements apparaissant dans un intervalle de temps Δt et de position t dans l'échelle temporelle et reproduire ainsi la loi temporelle d'émission.

Un certain nombre de mesures a pu être effectué au moyen de cette technique et les valeurs des temps de déclin déduits sont comparables aux résultats obtenus plus tard au moyen de la méthode de la coïncidence différée décrite au chapitre 2, bien qu'entachées d'une erreur plus grande en raison du nombre plus petit d'événements accumulés (100-500 excitations dans le cas de la méthode photographique, plus de 10^5 à 10^6 dans le cas d'une mesure électronique).

CHAPITRE 2

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

2.1 Méthode de la coïncidence différée :

Principe de la mesure (fig. 2.1.1)

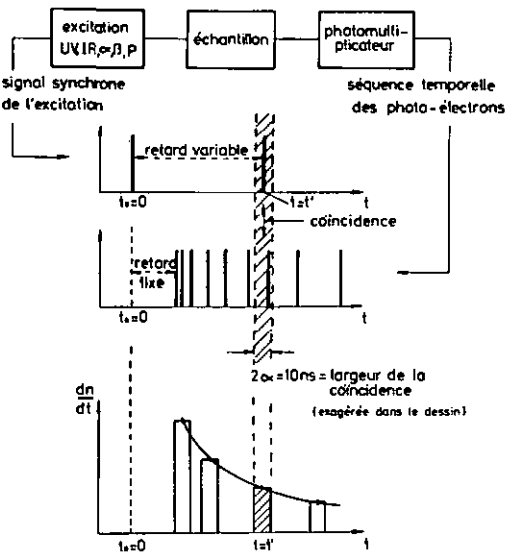
La séquence temporelle des photoélectrons isolés produite après brève excitation du cristal sur la photocathode d'un photomultiplicateur travaillant en compteur de photons, est analysée en fixant la position t de l'intervalle de mesure Δt dans l'échelle temporelle au moyen d'un retard variable. Il n'est donc pas nécessaire, comme l'impose la méthode dite du photoélectron unique, de réduire à un seul le nombre des photoélectrons détectés par impulsion excitatrice. La seule restriction est qu'un seul photoélectron au plus apparaisse dans l'intervalle Δt situé dans le domaine temporel exploré (15 ns à 100 μs). Dans le cas particulier où la loi temporelle d'émission consiste en un premier déclin rapide et intense suivi d'un second très lent et d'intensité plus faible, l'analyse de cette queue lente peut se faire rapidement en augmentant l'intensité excitatrice, même si un phénomène d'empilement a lieu dans la partie initiale.

Le principe de la mesure (fig. 2.1.1) consiste donc à déterminer le nombre Z(t) de coïncidences obtenues entre l'impulsion électrique synchrone de l'excitation, retardée d'une valeur t, et le signal du photomultiplicateur réduit à une séquence temporelle de photoélectrons isolés. L'intervalle de mesure $\Delta t = 2t^*$ est donc défini par la largeur t^* (~ 5 ns) de la coïncidence utilisée

si : ν caractérise la fréquence d'excitation (nbre de β ou d'éclairs lumineux par sec.)

No le nombre total de photoélectrons recueillis à l'anode du PM par excitation élémentaire

f(t) la distribution de probabilité représentative de la loi temporelle d'émission de photons.



Principe de la mesure des temps de déclin

Fig. 2.1.1 Méthode de la coïncidence différée : principe de la mesure

Le nombre de coïncidences par unité de temps Z(t) vaut

$$Z(t) = \nu \int_{t}^{t+2t^*} N_0 \, f(t')\, dt' \simeq 2t^* \nu N_0 f(t)$$

si la condition

$$t^* \ll |f(t)| \,/\, |f'(t)|$$

est satisfaite.

On aura dans ce cas une représentation fidèle de la loi d'émission cherchée dans le taux de comptage mesuré Z(t).

Cas particulier de la loi d'émission exponentielle

Un tel processus est caractérisé par un courant de photons :

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = +\frac{n}{\tau} \longrightarrow I(t) = N_0 \frac{e^{-t/\tau}}{\tau}$$

avec

$$f(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}$$

et la condition nécessaire $t^* \ll |f(t)| \,/\, |f'(t)|$ devient

$$t^* \ll \tau$$

Cela fixe dans notre cas ($t^* \cong 5$ ns) une limite inférieure $\tau \cong 20$ ns pour obtenir une mesure encore satisfaisante de la loi de déclin.

Remarque 1 Dans le cas particulier du bruit de fond le nombre des coïncidences obtenues vaut

$$Z = 2t^* \nu N_{BF}$$

qui représente bien le taux de coïncidence fortuite .

Dans notre cas :

$\nu = 5\ 10^{3}$ Hz

$N_{BF} = 200$ c/s

$t^{*} = 5\ 10^{-9}$ s

$Z_{fortuites} = 10^{-2}$ c/s

qui représente la contribution du PM au bruit de fond de la mesure.

Remarque 2 La méthode du photoélectron unique développée par Bollinger et Thomas consiste à mesurer les intervalles de temps compris entre l'excitation du scintillateur et la formation d'un photoélectron unique à la cathode du photomultiplicateur. Les intervalles de temps t sont convertis en impulsions de hauteurs proportionnelles à t au moyen d'un convertisseur temps-amplitude et sélectionnées dans un analyseur multicanaux. Le nombre d'événements $N_i(t)$ dans chaque canal sera représentatif de la loi d'émission cherchée. [12]

La technique du photoélectron unique nous semble d'un usage moins souple que la méthode proposée, la largeur d'un canal étant définie une fois pour toutes par le convertisseur temps-amplitude. Il est de ce fait difficile d'étendre ou de contracter à volonté l'échelle temporelle en fonction de la loi d'émission mesurée (voir § 2.3).

Nous remarquerons d'autre part que la restriction au photoélectron unique est d'un usage peu pratique lorsque le rendement de la bande d'émission varie en fonction de la température. En effet, pour chaque mesure, la condition de photoélectron unique doit être vérifiée.

2.2 Description de l'appareillage

Le schéma de principe est donné dans la fig. 2.2.1. L'intensité de l'impulsion excitatrice est réglée de manière à réaliser la condition d'obtention de photoélectrons isolés sur l'anode du photomultiplicateur de mesure (PM III). Le signal amplifié attaque l'entrée d'un détecteur à croisement de zéro [13] (zero crossing detector) qui a l'avantage d'éliminer la dispersion temporelle inhérente à la détection par discriminateur. Le détecteur à croisement de zéro fournit des impulsions normalisées de largeur à mi-hauteur d'environ 5 ns. Un retard fixe d'environ 200 ns retarde le signal par rapport au temps t = 0 correspondant à l'excitation de l'échantillon. Ce retard permet l'analyse en coïncidence du signal sur toute son étendue. La mise en évidence d'un temps de montée éventuel est ainsi possible (pour autant que celui-ci ne soit pas plus court que 20 ns). La mesure du bruit de fond peut ainsi se faire dans les meilleures conditions, c'est-à-dire avant l'apparition du signal. Le signal est alors appliqué à l'une des entrées de la coïncidence de mesure C_2 de largeur $2t^* = 10$ ns. L'autre entrée de la coïncidence est attaquée par l'impulsion synchrone de l'excitation, mise en forme (MEF) et retardée d'une valeur t ($0{,}1\ \text{ns} < t < 100\,\mu\text{s}$) par le bloc à retard variable décrit plus loin. La sortie de la coïncidence C_2 est connectée à une échelle de mesure reliée à une imprimante. Le bloc PTM (présélection du temps de mesure) fixe la durée d'une mesure et commande l'avance pas à pas du générateur de tension programmable. La tension fournie par celui-ci est appliquée au bloc retard. Comme nous le verrons plus loin, le retard t est proportionnel à la tension U appliquée. Les points de mesure correspondant à des retards déterminés t_i peuvent être programmés en fixant la hauteur des "marches" U_i du générateur de tension programmable. La hauteur des pas peut être ajustée à la valeur désirée au moyen de potentiomètres de précision. Le nombre de retards programmés est de 10. Le bloc PTM commande également l'impression du contenu des échelles et la remise à zéro à la fin de chaque mesure. L'analyse automatique de la loi temporelle d'émission est spécialement utile dans le cas de composantes de faible intensité où le temps de mesure peut varier de 200 à 2000 s par point mesuré.

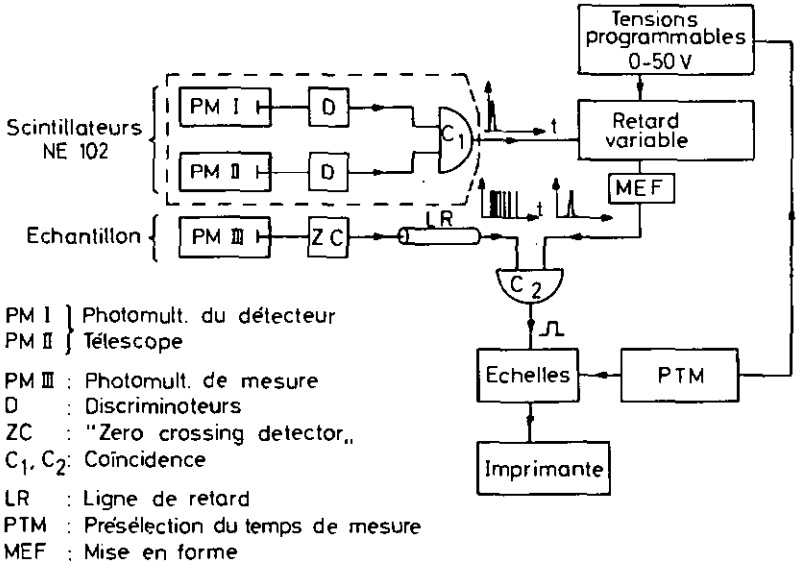


Fig. 2.2.1 Schéma de principe

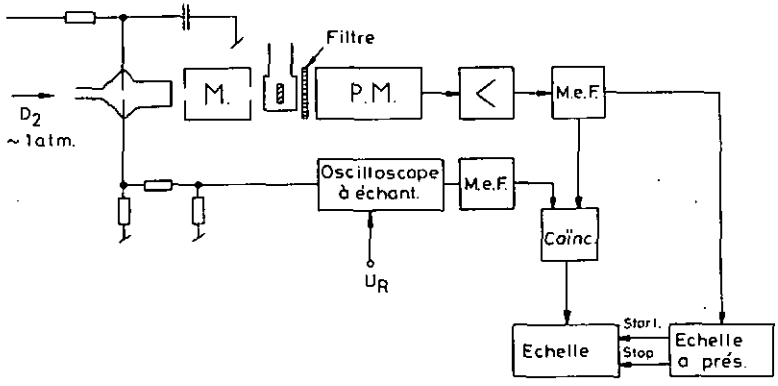


Fig. 2.2.2 Schéma de principe (version non automatique)
description de l'arrangement expérimental dans le cas de l'excitation UV ou IR

L'obtention du signal électrique synchrone de l'excitation est décrit dans les paragraphes 2.3 et 2.4 correspondant au cas de l'excitation UV et β respectivement.

Remarque La fig. 2.2.2 décrit le schéma de principe du système de mesure utilisé dans sa version non automatique. De plus la mesure se fait ici à nombre d'excitations constant. La grande stabilité en fréquence de la lampe (mieux que 5 pour 10000)nous permet aussi de travailler à temps fixe (voir fig. 2.2.1). De plus, cette figure montre le dispositif expérimental utilisé lors de l'étude du déclin de la luminescence excitée par UV et stimulation IR pulsée.

2.3 Retard variable

La souplesse de la méthode proposée réside essentiellement dans la possibilité de retarder l'impulsion synchrone de l'excitation dans un très large domaine (0,1 ns - 100μs).

Nous utilisons pour ce faire les ressources d'un oscilloscope à échantillonnage ou, plus précisément, de l'unité d'échantillonnage de celui-ci (Tektronix 3T77 Sampling sweep unit).

L'impulsion synchrone de l'excitation appliquée à l'entrée "trigger" de l'unité déclenche une tension en dent de scie rapide dont la pente variable peut être sélectionnée extérieurement (sweep mode switch).

Cette dent de scie attaque l'une des entrées d'un comparateur. Par l'intermédiaire de l'entrée "external sweep input" on applique à l'autre entrée du comparateur une tension continue dont le niveau peut varier entre 0 et 50 V. La sortie du comparateur livre une impulsion dont le retard mesuré par rapport à l'impulsion d'entrée est proportionnel à la tension continue appliquée. Le principe de fonctionnement décrit ci-dessus est résumé dans la fig. 2.3.1.

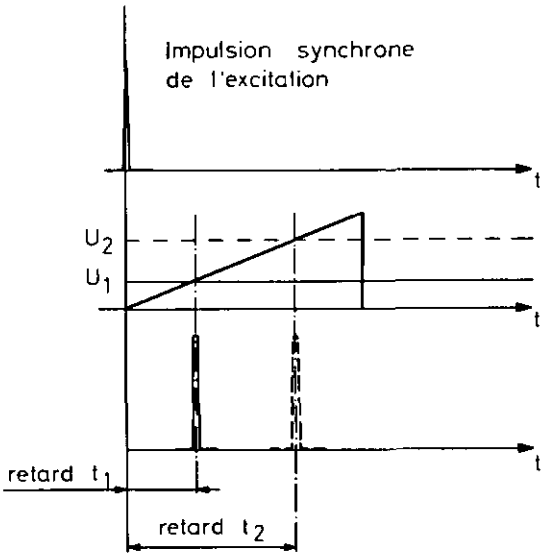


Fig. 2.3.1 Schéma de principe du bloc retard

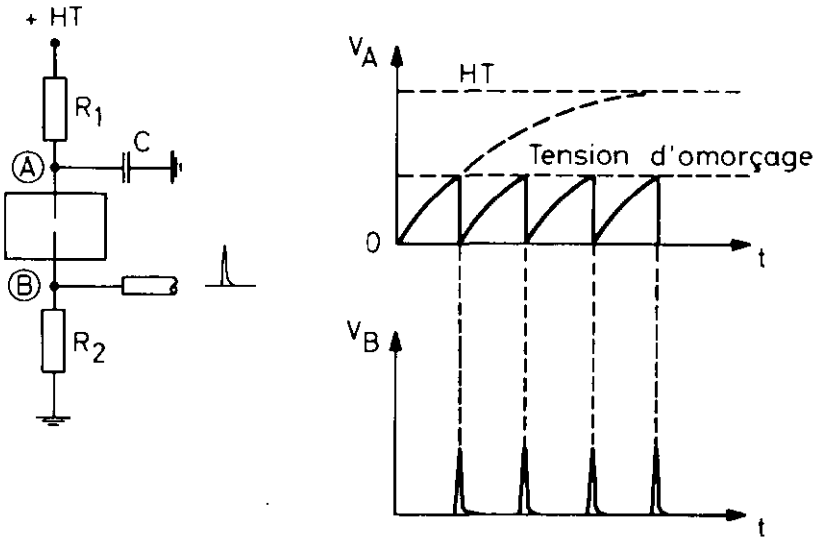


Fig. 2.4.1 Principe de fonctionnement du générateur d'éclairs rapides (d'après Pfeffer [18])

La tension continue utilisée est fournie par un générateur de tension stabilisée à 1 ‰. Le réglage de cette tension se fait au moyen d'un multipot à 10 divisions (1 tour par division) permettant une lecture précise (3 chiffres significatifs) entre 0 et 10. Le retard choisi manuellement se fait avec une erreur absolue de : 0,005 x échelle de la base de temps choisie (10 ns/div, ..., 1μs/div, ..., etc.). Ainsi sur l'échelle 100 ns/div le retard est mesuré à 0,5 ns près alors que sur l'échelle 10μs l'erreur est de 0,05μs.

Remarque L'impulsion retardée décrite ci-dessus n'est pas directement accessible à l'une des sorties de l'unité 3T77 livrée par Tektronix; une sortie spéciale a été aménagée dans ce but.

2.4 Réalisation d'un générateur d'impulsions lumineuses rapides

Lorsqu'on veut exciter un scintillateur pour en étudier la loi de décroissance, il est nécessaire de disposer de générateurs d'éclairs lumineux très brefs. Deux types de générateurs ont été étudiés en détail par différents auteurs : [14] à [18]:

Le relais à contacts mouillés de mercure dont la durée de l'étincelle est inférieure à 1 ns [17] et le tube à décharge dans l'hydrogène qui délivre des impulsions moins brèves mais travaille à des fréquences plus élevées. Cette dernière condition déterminante pour la durée de la mesure nous impose le choix du tube à décharge comme moyen d'excitation. Une étude complète de ce tube à décharge a été faite par Pfeffer [14], [18]. La solution technique proposée par celui-ci consiste en un tube de quartz aux extrémités duquel sont soudées 2 électrodes de tungstène coniques dont les pointes sont distantes de $\sim$ 0,4 mm. On réalise tout d'abord un vide poussé à l'intérieur du tube, puis après quelques remplissages et vidages successifs, l'enceinte est remplie d'hydrogène à une pression déterminée.

Ces tubes fonctionnent en oscillateur de relaxation. La capacité ($C \simeq 50$ pF dans notre cas) se charge à travers une résistance R_1 (7 MΩ). Quand la tension aux bornes de la lampe atteint la valeur d'amorçage une étincelle se produit et la capacité se décharge à travers le tube. La fréquence de répétition dépend de la constante de temps RC et de la haute tension appliquée. La figure 2.4.1 résume le principe de fonctionnement du tube à décharge. L'impulsion électrique synchrone de l'éclair lumineux est prélevée sur la résistance R_2 et transmise à l'unité de retard variable par l'intermédiaire d'un câble coaxial.

Nous proposons ici quelques améliorations techniques de ce type de tube à décharge. Voir Fig. 2.4.2.

1) Les électrodes de tungstène sont amovibles et l'étanchéité de l'enceinte est assurée au moyen de joints O-Ring; on a ainsi la possibilité de les nettoyer régulièrement, leur état de propreté ayant une nette influence sur la stabilité de l'impulsion.

2) Lorsqu' on étudie des processus impliquant des longueurs d'onde d'excitation allant de l'UV à l'IR, il est très utile de pouvoir changer rapidement l'atmosphère gazeuse du tube. Nous avons par exemple utilisé du deutérium pour le domaine de 1900 à 3500 Å et du krypton ou du néon dans le domaine de l'IR.
   La fermeture de la lampe au moyen d'une vanne, elle-même connectée au système de remplissage, nous permet ce changement sans modifier l'alignement optique du dispositif de mesure.

3) La fenêtre amovible de Suprasil dont l'étanchéité est également assurée au moyen d'un joint O-Ring a une transmission moyenne de 0,98 dans le domaine UV considéré (2000 - 2500 Å).

4) Nous avons placé les électrodes au centre d'un miroir sphérique de telle manière que la collection de lumière soit optimale. Dans le même but, ces électrodes se trouvent au foyer d'une lentille accolée à la fenêtre de Suprasil. Le faisceau de lumière obtenue est focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur au moyen d'une 2e lentille. Ces lentilles sont également en Suprasil pour favoriser la transmission du système dans l'UV.

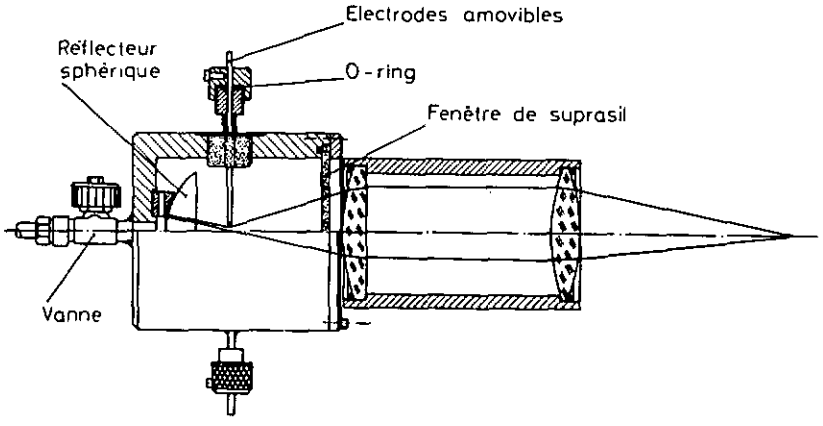


Fig. 2.4.2 Tube à décharge : réalisation pratique

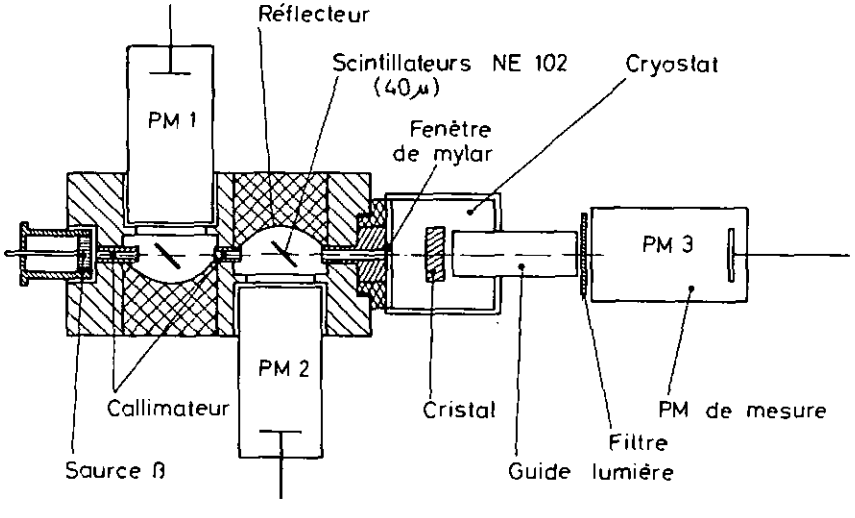


Fig. 2.5.1 Obtention du signal synchrone de l'excitation ß

5) Les caractéristiques de la résistance R_2 sur laquelle est prélevé le signal synchrone de l'éclair lumineux sont très critiques. Les résistances courantes présentent des inductivités qui ont tendance à provoquer des oscillations. Nous avons porté notre choix sur des résistances spéciales constituées d'une couche cylindrique d'oxyde métallique et dont l'inductivité est extrêmement faible.

La largeur à mi-hauteur obtenue en utilisant la capacité parasite de la lampe est de 5 ns, elle passe à 11 ns en utilisant une capacité supplémentaire de 50 pf. Nous avons vérifié que la forme de l'impulsion lumineuse était indépendante de la longueur d'onde. L'amplitude de l'impulsion est stable à mieux de 1 ‰ près, sa stabilité à long terme est excellente aussi : après 2 semaines d'utilisation continue l'amplitude n'avait pas varié de manière détectable. La fréquence est fixée à 25 kHz pour éviter un recouvrement des déclins étudiés.

2.5 Obtention du signal synchrone de l'excitation β

Le problème consiste à obtenir une impulsion électrique synchrone de l'arrivée d'un β individuel sur le cristal. Le dispositif expérimental est décrit dans la fig. 2.5.1.

La source β (Sr 90) montée en canon à électron est suivie d'un détecteur télescope consitué de 2 feuilles minces de scintillateur plastique (Ne 102 40μ) dont les scintillations rapides (largeur à mi-hauteur 2 ns) sont détectées en coïncidence par les photomultiplicateurs PM1 et PM2. *Le temps* de vol des β (pour l'énergie utilisable > 0,5 MeV) entre le 1er scintillateur et l'échantillon est négligeable. Le raccord du système au cryostat se fait par une fenêtre de mylar de 12μ. La face de l'échantillon côté télescope est recouverte d'une mince feuille d'aluminium pour éviter l'effet des scintillateurs plastiques sur le photomultiplicateur de mesure.

Dans un premier test le cristal a été remplacé par un scintillateur de plastique Ne 102 de 0,5 cm d'épaisseur. La comparaison entre le taux de comptage du PM de mesure (suivi d'un discriminateur dont le seuil a été placé suffisamment haut pour que le BF puisse être négligé) et celui de la sortie de la coïncidence des PM1 et PM2 montre que 70 % des β détectés par le télescope sont capables d'exciter le cristal.

Cette différence provient du fait qu'une fraction des électrons est absorbée d'une part dans les scintillateurs et d'autre part dans la fenêtre de mylar. Les signaux correspondant au passage d'un β entre les 2 scintillateurs mais ne donnant lieu à aucune excitation de l'échantillon, apparaissent simplement comme une augmentation des coïncidences fortuites du système de mesure. Ceci se traduit par une légère diminution du rapport signal/bruit, comparé à celui obtenu lors de la mesure avec excitation UV. Une version du télescope permettant d'éliminer l'absorption dans la fenêtre de mylar est décrite dans la fig. 2.5.2. Dans cette configuration, le 2e scintillateur plastique est placé directement sur l'échantillon, mais séparé de celui-ci par une feuille d'aluminium afin d'éviter une grave interférence télescope-mesure. Cette solution n'a pu être utilisée à basse température (4°K), les pertes par radiation produites par les guides lumière proches d'environ 1 mm des surfaces froides entraînaient une consommation d'hélium trop élevée.

Le taux moyen d'impulsions β sur le cristal est limité à environ 5 kHz. Ainsi la probabilité de recouvrement des déclins étudiés consécutifs à l'émission statistique des β par la source peut être négligée.

Les PM1 et PM2 sont suivis de discriminateurs rapides livrant des impulsions standard étroites ($\sim$ 10 ns) qui attaquent l'entrée de la coïncidence C_1 (voir fig. 2.2.1). Cette dernière fournit une impulsion synchrone de l'arrivée d'un β individuel sur l'échantillon (tenant compte des restrictions déjà formulées) et fixe ainsi le temps t = 0 correspondant à l'excitation de l'échantillon.

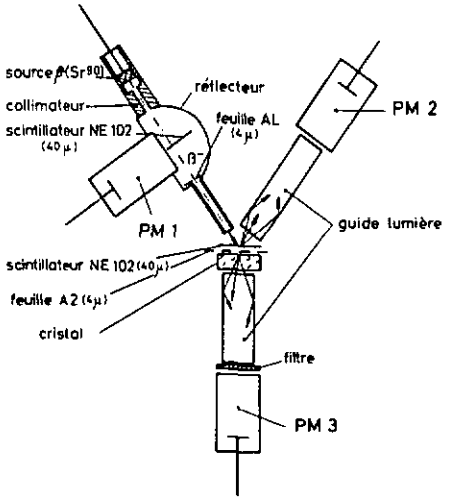


Fig. 2.5.2 2ème version du télescope ß

2.6 Utilisation du dispositif comme spectrophotomètre à photoélectrons isolés

Il est difficile de mesurer des bandes d'émission au moyen d'un spectrophotomètre conventionnel sitôt que le signal devient du même ordre de grandeur que le bruit de fond du détecteur. Dans le cas du dispositif décrit au paragraphe 2.1 et 2.2, le phototube de mesure travaille en compteur de photons. Le bruit de fond est très fortement réduit par le système de coïncidence qui fait suite. Ceci rend possible l'enregistrement point par point d'une bande spectrale de très faible intensité .L'enregistrement peut se faire automatiquement en déplaçant pas à pas la position spectrale du monochromateur d'analyse par un moteur commandé par le présélecteur de temps de mesure. Le nombre de photons détectés dans un temps donné et une longueur d'onde déterminée est imprimé. Le même dispositif peut s'utiliser pour la mesure du spectre d'excitation correspondant à une bande d'émission détermipée. La forme du spectre d'émission peut s'enregistrer directement en remplaçant l'échelle de comptage par un intégrateur suivi d'un traceur de courbe.

Une particularité de cette méthode de mesure réside dans la possibilité d'enregistrer un spectre d'émission différé. Cela est utile lorsque la loi d'émission de la luminescence présente des composantes rapides et lentes. Si l'on fixe un retard approprié à l'impulsion synchrone de l'excitation, seuls les photons correspondant à la composante lente sont détectés.

2.7 Dispositifs de mesure

Excitation pulsée ou continue

1) On utilise une source de lumière monochromatique choisie entre 1900 et 12000 Å au moyen d'un monochromateur Leitz à prisme sur lequel est ajusté la lampe a décharge décrite au § 2.4. L'atmosphère a été adaptée au domaine spectral choisi.

2) Une source β de Sr 90 40 m Ci.

3) Une source Sn 113 (11 % électrons de conversion E = 390 keV).

4) Une station de rayons X Philips 150 kV 30 mA.

Dispositifs de détection de l'émission lumineuse

1) Monochromateur à prisme Leitz et monochromateur Jarrell Ash type EBERT 0,5 m.

2) Photomultiplicateurs Philips :
56 UVP ou 56 DUVP utilisés comme PM de mesure travaillant en compteur de photons. La largeur à mi-hauteur du signal anodique lorsqu'un seul photoélectron est émis par la photocathode est d'environ 2,5 ns [18].
La fenêtre de quartz de ce type de PM étend la réponse spectrale jusque dans le domaine UV (< 2000 Å).
56 AVP ou 56 DVP utilisés en connexion avec les scintillateurs Ne 102 (Nuclear Enterprise) dans le détecteur télescope décrit au paragraphe 2.5.

3) Choix de filtres interférentiels Schott permettant une sélection précise des bandes d'émission étudiées.

Mesures à basse température

Les mesures effectuées entre 3°K et 300°K ont été faites dans un cryostat Andonian modifié par nos soins. La température était mesurée au moyen d'un thermocouple (or-fer) - chromel en montage différentiel, la référence étant plongée dans l'hélium liquide ou dans l'azote liquide suivant le domaine de température considéré. La sensibilité d'un tel thermocouple est de l'ordre de 10μV par °K.

La tension thermoélectrique était mesurée au moyen d'un voltmètre digital SOLARTRON assurant une précision de $\pm 1\mu$V. Le thermocouple était fixé sur le porte-échantillon et le contact thermique assuré par de minces feuilles d'indium laminées. Le contact thermique entre le cristal et le porte-échantillon requiert également un grand soin; à basse température les feuilles d'indium minces assurent un contact excellent.

Entre 4,2°K et 55°K la stabilisation de température était assurée par une chambre d'échange dans laquelle une certaine pression d'hélium était maintenue. Le réglage de cette pression permet de varier continûment la température dans le domaine considéré.

Les températures comprises entre 55°K et 77°K ont été obtenues en pompant sur l'azote liquide introduit au préalable dans la chambre d'échange. Au-delà de 77°K la stabilisation est obtenue grâce à un élément chauffant en contact thermique avec le porte-échantillon, lui-même refroidi en permanence par le gaz contenu dans la chambre d'échange. Une température constante est obtenue en commandant le courant de chauffage par le thermocouple.

CHAPITRE 3

ETUDE DE LA CINETIQUE DE RECOMBINAISON DE L'EXCITON AUTO-PIEGE

3.1 Cas de l'excitation UV (T > 55°K)

La luminescence intrinsèque de CsI stimulée par illumination dans la bande d'absorption fondamentale a été étudiée en détail par différents auteurs pour des températures > 55°K. [6], [2], [11]. Le rendement de cette composante intrinsèque (3380 Å) diminue très rapidement au-dessus de 90°K. Cette diminution d'intensité peut être expliquée en admettant un processus non radiatif concurrentiel de la transition radiative. La loi de déclin des scintillations luminescentes excitées dans la bande excitonique n'ayant pu être mesurée en raison de la faible émission obtenue en régime pulsé [6], nous avons utilisé la méthode de la coïncidence différée décrite au chapitre 2 pour étudier la forme et l'évolution en fonction de la température de ces scintillations. La fig. 3.1.1 montre les résultats obtenus dans le domaine de température 60 < T < 160°K.

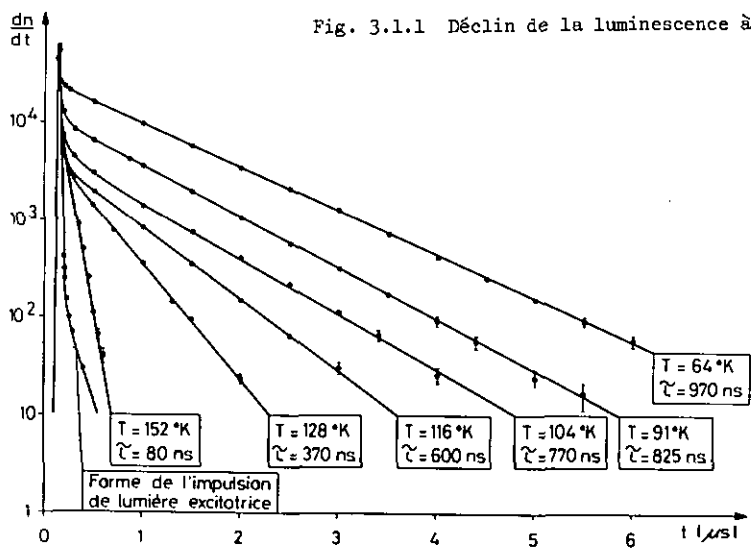


Fig. 3.1.1 Déclin de la luminescence à 3380 Å

On constate que le déclin est exponentiel sur plusieurs décades, ce qui nous permet de le caractériser par son temps de déclin τ. L'évolution de τ en fonction de 1/T est donnée dans la fig. 2.1.2. τ montre une tendance à la saturation pour $T < 90°K$ ($T = 1\mu s$) et une chute rapide aux environs de 90°K. En introduisant une probabilité de transition non radiative de la forme

$$k = s \exp(-E/KT)$$

avec E : énergie d'activation

s : facteur de fréquence,

l'équation différentielle décrivant la cinétique de recombinaison sera :

$$\frac{dn}{dt} = -n\left(\frac{1}{\tau_o} + K\right)$$

ce qui entraîne :

$$n(t) = n_o \exp\left(-t/\tau\right)$$

(n(t) : population au temps t)

avec

3.1.1 $$\boxed{\tau(T) = \frac{\tau_o}{1 + \tau_o S \exp\left(-E/KT\right)}}$$

On constate que l'expression

$$\log\left(\tau_o/\tau - 1\right) = \log \tau_o S - E \frac{\log e}{K} \frac{1}{T}$$

reportée en fonction de 1/T doit donner une droite pour que le modèle proposé soit valable. La fig. 3.1.3 montre la droite obtenue à partir des mesures données dans la fig. 3.1.2. Les valeurs de E et s sont

3.1.2

E	= 11 ± 1	10^{-2} eV
S	= 2 ± 1,5	10^{10} s^{-1}

Ces mesures sont à comparer avec les valeurs obtenues par Lamatsch [2] au moyen des courbes de rendement de la composante excitonique qui livrent les valeurs

$$E = 8 \pm 3 \quad 10^{-2} \text{ eV}$$

$$s = 2 \pm 1 \quad 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

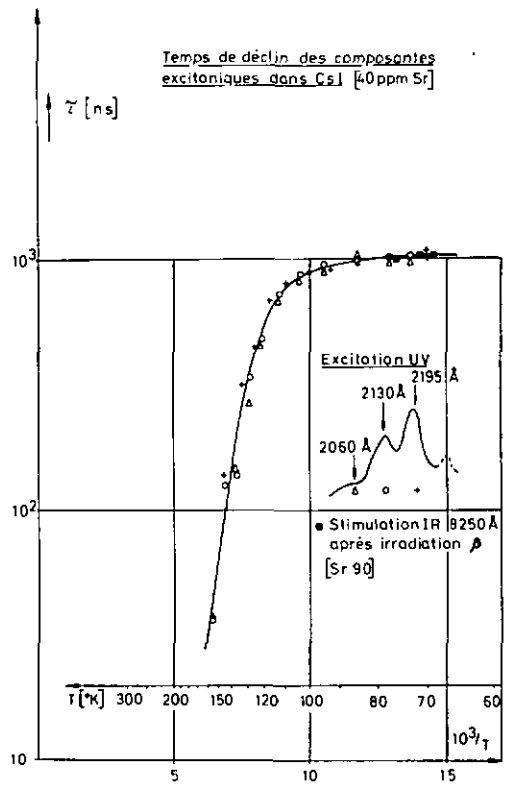


Fig. 3.1.2 Evolution de τ en fonction de 1/T (composante à 3380 Å)

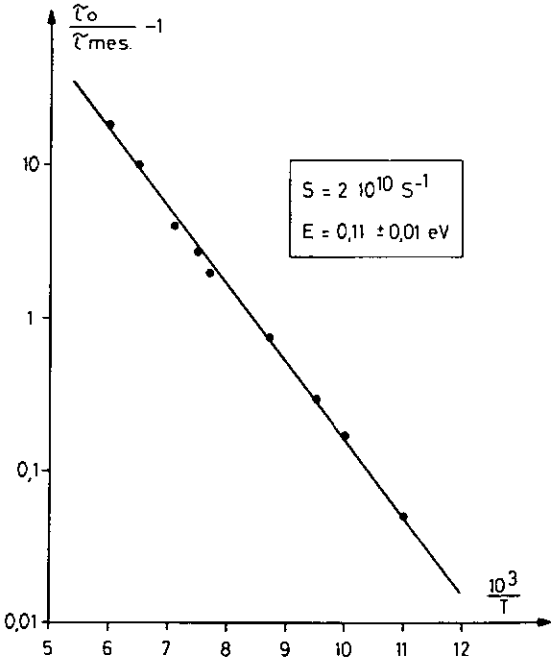


Fig. 3.1.3 Test du modèle

Remarques

1 Ces mesures ont été répétées pour différents cristaux de CsI dotés ou non. Les courbes obtenues se superposent dans les limites du domaine d'erreur à la courbe présentée dans la fig. 3.1.2.

2 Le dispositif expérimental utilisé a été décrit au paragraphe 2.2. La composante à 3380 Å étudiée a été sélectionnée au moyen d'un filtre interférentiel Schott (3390 Å). L'illumination sélective dans la bande excitonique a été réalisée au moyen d'un monochromateur Leitz à prisme de Suprasil.

3 Comme nous le verrons dans le paragraphe 3.3 le modèle présenté ci-dessus n'est que la limite pour le domaine de température $T > 60°K$ d'un modèle plus général nécessaire pour décrire l'évolution de τ entre 4,2 et 150°K.

3.2 Cas de l'excitation UV ($4,2°K < T < 55°K$)

L'étude du rendement à basse température de la composante à 3380 Å, [1], [2] a montré qu'une diminution brusque de celui-ci apparaissait aux environs de 15°K, au profit d'une nouvelle bande d'émission centrée à 2900 Å (4,27 eV). On a pu montrer qu'à l'augmentation d'intensité de la bande 2900 Å correspondait une diminution symétrique de la bande 3380 Å, le rendement total restant constant. Cette caractéristique de l'émission intrinsèque a été testée par Lamatsch [2] sur divers monocristaux de CsI purs ou dotés. L'interprétation phénoménologique des résultats précédents peut être résumée par un modèle schématique en courbe de configuration dans lequel un transfert thermique du niveau 2900 Å au niveau 3380 Å est envisagé. L'évolution en fonction de la température du rendement de la composante 2900 Å montre que la probabilité de transfert doit être de la forme $s \exp(-E/KT)$. [1], [2].

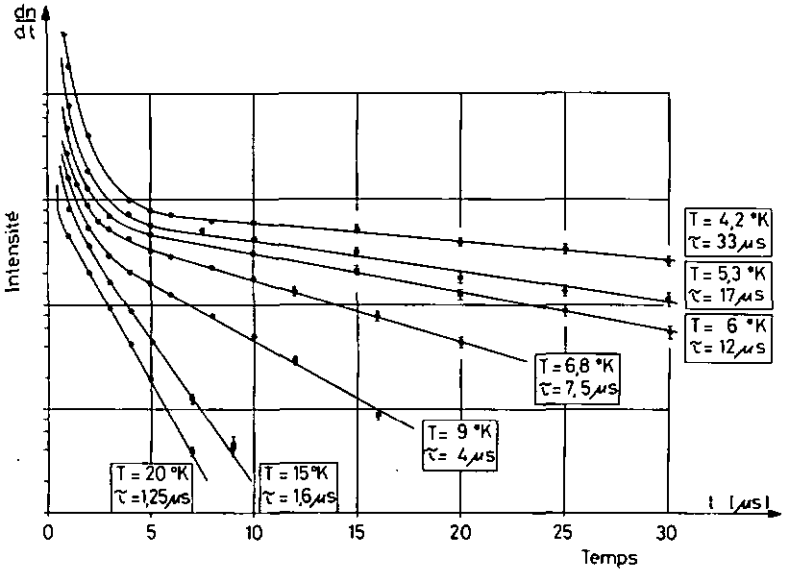


Fig. 3.2.1 Déclin de la luminescence à 3380 Å ($T \leq 20^{\circ}K$)
(Courbes décalées selon l'ordonnée)

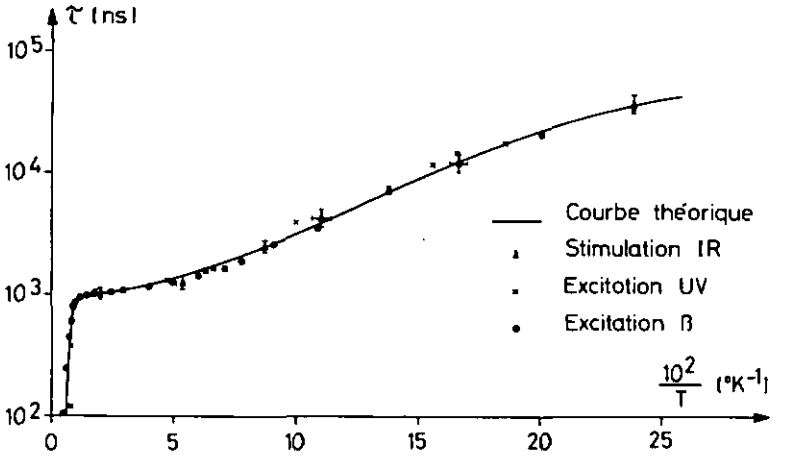


Fig. 3.2.2 Evolution de τ_2 (composante 3380 Å) en fonction de $10^2/T$

Dans le but de confirmer et préciser le modèle proposé, nous avons effectué des mesures du déclin de la luminescence de ces 2 composantes. La fig. 3.2.1 montre quelques exemples de mesures du déclin à 3380 Å effectuées à basse température ($T < 50°K$). Nous remarquons que pour $T > 20°K$ le déclin est largement exponentiel. En dessous de 15°K (température pour laquelle le rendement de cette composante diminue rapidement) une composante rapide se dégage ($\tau = 0{,}6 - 0{,}7 \mu s$), vraisemblablement masquée à plus haute température par l'intensité très forte de la composante lente. Cette composante rapide, d'intensité pratiquement constante dans le domaine de température où elle peut être observée est certainement responsable de la saturation anormale du rendement de la composante 3380 Å pour $T < 5°K$ (Lamatsch [2]).

La composante plus lente dont nous avons déjà suivi l'évolution pour $T > 55°K$ (voir § 3.1) est exponentielle et caractérisée par un temps de déclin τ_2. L'évolution de τ_2 en fonction de $10^2/T$ donné dans la fig. 3.2.2 présente une saturation aux environs de $60 \mu s$ lorsque $T \to 0$. Comme nous le verrons plus loin, cette augmentation de τ_2 aux basses températures peut s'interpréter dans le cadre d'un modèle impliquant, pour la composante 3380 Å, l'équilibre thermique de 2 états excités relaxés ayant des probabilités de transitions radiatives différentes $1/\tau_2^{o\prime}$ et $1/\tau_2^{o\prime\prime}$

Le déclin de la composante à 2900 Å sélectionnée par un filtre interférentiel Schott UV-R280 est exponentiel et caractérisé par un temps de déclin τ_1. L'évolution de τ_1 en fonction de $10^2/T$ est donnée dans la fig. 3.2.3. On observe une décroissance rapide de τ_1 à partir de 7°K. En introduisant une probabilité de transfert $K_1 = s_1 \exp(-E_1/KT)$ du niveau 1 au niveau 2 (voir fig. 3.3.1), la cinétique de recombinaison de cette composante sera décrite par l'équation différentielle

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{n_1}{\tau_1} - K_1 n_1$$

qui conduit à $n_1(t) = n_0 \exp(-t/\tau_1)$

avec

3.2.1 $$\boxed{\tau_1(T) = \frac{\tau_1^o}{1 + \tau_1^o s_1 \exp(-E_1/KT)}}$$

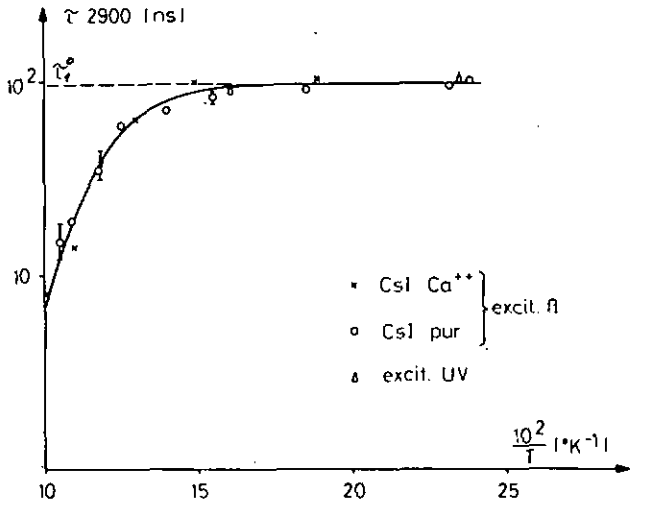


Fig. 3.2.3 Evolution de τ_1 (composante 2900 Å) en fonction de $10^2/T$

Les valeurs des paramètres S_1 et E_1 ajustant la courbe de la fig. 3.2.3 sont

S_1	=	(5 ± 2)	10^{10} s^{-1}
E_1	=	$(5{,}4 \pm 0{,}5)$	10^{-3} eV

La mesure du rendement de la composante à 2900 Å effectuée par Lamatsch fournit

$$S_1 = (6 \pm 3)\ 10^{10}\ s^{-1} \qquad E_1 = (5{,}5 \pm 1)\ 10^{-3}\ eV$$

3.3 Interprétation des résultats

Il n'y a pas à notre connaissance d'étude théorique de l'exciton auto-piégé dans CsI semblable à celle de Wood pour KI, NaI et RbI [4]. Cette étude utilise les résultats de Kabler [19] et Murray - Keller [20] qui mettent en évidence l'identité des états électroniques impliqués lors de la recombinaison d'un exciton auto-piégé ou d'un trou auto-piégé et d'un électron ($V_K + e^-$). La configuration bien connue du centre V_K dans ces cristaux (molécule I_2^- en position <110>)[19] - [21], a permis à Wood, en tenant compte à la fois d'une relaxation cubique et de la relaxation axiale caractéristique du centre V_K, de donner une interprétation des bandes d'émission de l'exciton auto-piégé dans les halogénures alcalins cristallisant dans la structure NaCl (fcc).

Bien qu'on ait pu mettre récemment en évidence dans CsI des bandes d'absorption liées à des trous auto-piégés [2], nous n'avons encore aucune information concernant la structure et la symétrie du centre lié au trou auto-piégé dans les halogénures alcalins cristallisant dans la structure CsCl (S.C.). Notons tout de même que dans CsI la recombinaison de l'exciton auto-piégé met en jeu des états électroniques identiques à ceux du complexe (trou auto-piégé + e^-) puisque les bandes d'émission sont identiques ([1], [2], [6]). Pour l'instant, un calcul du type de Wood [4] pour CsI n'est pas possible, la symétrie du réseau relaxé au voisinage du trou auto-piégé n'étant pas connue.

A partir des résultats expérimentaux décrits au § 3.2 et des mesures de rendement (Lamatsch [2]) nous proposons un modèle phénoménologique décrivant la cinétique de l'exciton auto-piégé entre 4°K et 150°K.

La figure 3.3.1 schématise le modèle proposé.

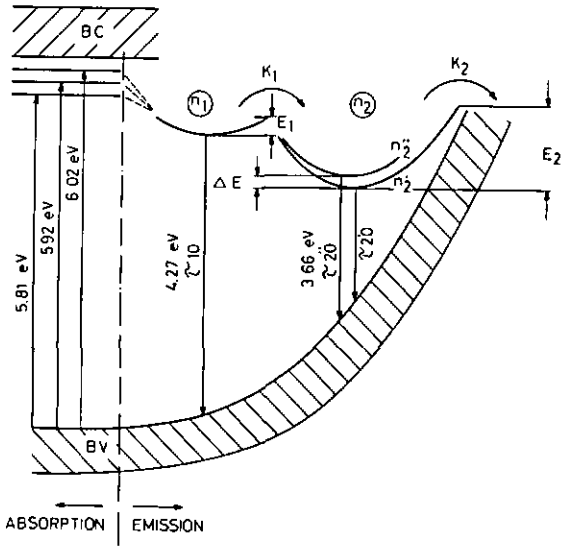


Fig. 3.3.1 Modèle proposé pour l'état relaxé de l'exciton auto-piégé

L'intensité et la cinétique de l'émission à 2900 Å (4,27 eV) sont déterminées par 2 processus :

La transition radiative de l'état excité relaxé noté 1 (de population n_1 et de probabilité de transition $1/\tau_1^\circ$) au fondamental et une transition par activation thermique $K_1 = s_1 \exp(-E_1/KT)$ du niveau 1 au niveau 2 (état excité correspondant à l'émission à 3380 Å (3,66 eV)). Cette première partie du modèle est induite par la comparaison du rendement des composantes à 2900 Å et 3380 Å, et de l'évolution du temps de déclin τ_1 en fonction de la température (décrit au § 3.2). La partie du modèle décrivant l'émission à 3380 Å repose essentiellement sur le comportement particulier du temps de déclin τ_2 de cette composante (voir fig. 3.2.2) : entre 55°K et 4,2°K τ_2 passe de 1 μs à 35 μs avec une nette tendance à la saturation vers 60 μs lorsque $T \to 0$.

Etant donné la variation particulière de τ_2 en fonction de T, nous admettons que l'état 2 (de population n_2) est constitué de 2 niveaux de population n_2' et n_2'', de probabilité de transition radiative $1/\tau_2^{o\prime}$ et $1/\tau_2^{o\prime\prime}$ respectivement, en équilibre thermique [21], [22]. Soient E' et E" l'énergie des 2 états excités en équilibre thermique. Le rapport des populations n_2'' et n_2' est donné par

3.3.1 $$\frac{n_2''}{n_2'} = \frac{d_2''}{d_2'} \exp\left[-(E''-E')/KT\right]$$

avec d_2'' et d_2' le degré de dégénérescence des niveaux. Nous poserons par la suite

$D = \frac{d_2''}{d_2'}$: rapport des dégénérescences

$E'' - E' = \Delta E$: séparation en énergie de ces 2 niveaux.

Si l'équilibre s'établit dans un temps plus court que le temps de vie radiatif de chacun des niveaux, on aura

3.3.2 $$\frac{dn_2}{dt} = -\frac{n_2'}{\tau_2^{o\prime}} - \frac{n_2''}{\tau_2^{o\prime\prime}}$$

En désignant par $n_2 = n_2' + n_2''$ la population totale de l'état excité, on obtient à partir de 3.3.1 et 3.3.2

$$\frac{dn_2}{dt} = -\frac{n_2}{\tau_2}$$

avec

3.3.3 $$\boxed{\tau_2 = \frac{\tau_2^{o\prime}\tau_2^{o\prime\prime}\left(1 + D\exp(-\Delta E/KT)\right)}{D\,\tau_2^{o\prime}\exp(-\Delta E/KT) + \tau_2^{o\prime\prime}}}$$

Ainsi, même si ΔE est trop petit pour permettre de résoudre le doublet dans l'analyse spectroscopique de l'émission, la cinétique de recombinaison globale sera purement exponentielle et l'évolution du temps de déclin correspondant sera donnée par la relation 3.3.3.

Notons encore qu'à basse température (T→0)

$$\lim_{T \to 0} \tau_2 = \tau_2^{o'}$$

et à haute température (T→∞)

$$\lim_{T \to \infty} \tau_2 = \frac{\tau_2^{o'} \tau_2^{o''} [1 + D]}{D \tau_2^{o'} + \tau_2^{o''}}$$

Ces deux limites nous seront utiles pour la détermination de $\tau_2^{o'}$ et $\tau_2^{o''}$ à partir des courbes mesurées.

L'étude globale de la cinétique de recombinaison de l'exciton auto-piégé implique encore (à plus haute température) une transition non radiative nécessitant une activation thermique de probabilité $K_2 = S_2 \exp(-E_2/KT)$ (voir § 3.1). En tenant compte en plus de la probabilité de transfert K_1 du niveau 1 au niveau 2 (voir § 3.2), la cinétique de la composante à 3380 Å sera régie par l'équation différentielle :

3.3.4 $$\frac{dn_2}{dt} = -n_2 \left(\frac{1}{\tau_2} + K_2 \right) + n_1 K_1$$

avec $n_1 = n_o \exp(-t/\tau_1)$

Résolvant l'équation différentielle on obtient pour l'intensité de la compsoante à 3380 Å :

3.3.5 $$I(t) = n_o \left(\frac{K_1 \tau_1/\tau_2}{1 - (\tau_1/\tau_2 + \tau_1 K_2)} \right) \left(e^{-\left(\frac{1}{\tau_2} + K_2\right) t} - e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right)$$

Cette expression montre que le déclin de la luminescence sera exponentiel à partir de $t \gg \tau_1$ ce qui intervient après 200-300 ns dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire à basse température (T = 4,2°K, τ_1 = 100 ns).

Le temps de déclin sera alors donné par

$$\tau_{3380} = \frac{1}{1/\tau_2 + K_2}$$

c'est-à-dire

3.3.6
$$\tau_{3380} = \frac{\tau_2^{o'} \tau_2^{o''} \left[1 + D \exp(-\Delta E/KT)\right]}{\left[\tau_2^{o'} D \exp(-\Delta E/KT) + \tau_2^{o''}\right] + S_2 \tau_2^{o'} \tau_2^{o''} \left[1 + D \exp(-\Delta E/KT)\right] \exp(-E_2/KT)}$$

A partir de T < 40°K environ exp $(-E_2/KT)$ est négligeable de sorte que l'expression ci-dessus se simplifie et devient identique à l'expression 3.3.3.

$\tau_2^{o'}$ et $\tau_2^{o''}$ peuvent être estimés par extrapolation à partir de la courbe mesurée (voir fig. 3.2.2). Notre modèle peut être testé sur l'ensemble des valeurs expérimentales obtenues en mettant la relation 3.3.3 sous la forme

$$3.3.7 \quad \log D - \left[\frac{\log e}{10^2 K}\Delta E\right]\frac{10^2}{T} = \log\left[\left(\frac{\tau_2^{o''}}{\tau_2^{o'}}\right)\left(\frac{\tau_2^{o'} - \tau_1}{\tau_2 - \tau_2^{o''}}\right)\right]$$

Le membre de droite reporté en fonction de $10^2/T$ doit donner une droite dont nous pourrons tirer les valeurs de D et ΔE (fig. 3.3.2).

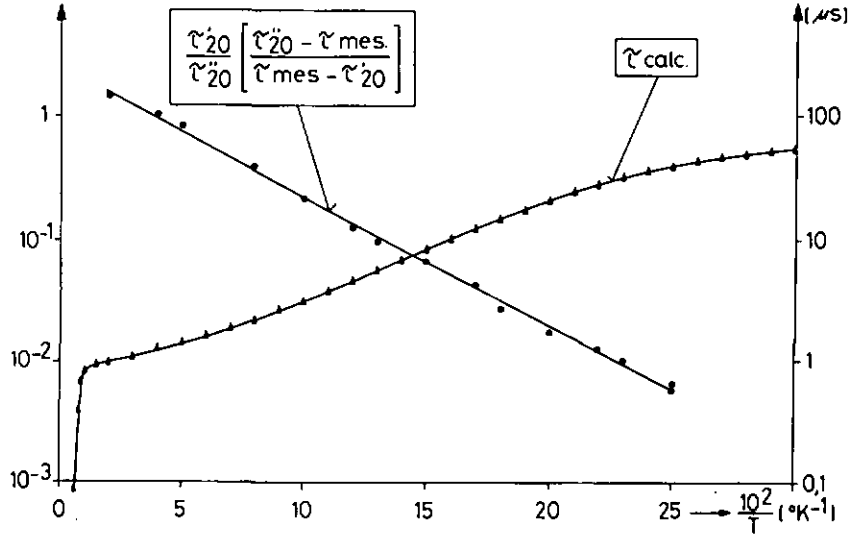


Fig. 3.3.2 Test du modèle et calcul de τ_{3380} en fonction de $10^2/T$

L'ensemble des paramètres intervenant dans la relation 3.3.6 sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I

S_2	$(2 \pm 1{,}5)\ 10^{10}\ s^{-1}$	v. fig. 3.1.3
E_2	$(11 \pm 1)\ 10^{-2}$ eV	
$\tau_2^{o'}$	65 ± 5 µs	v. fig. 3.2.2
$\tau_2^{o''}$	$0{,}6 \pm 0{,}1$ µs	
D	$2{,}4 \pm 0{,}4$	v. fig. 3.3.2
ΔE	$(2 \pm 0{,}2)\ 10^{-3}$ eV	

L'expression 3.3.6 a été programmée et calculée sur un petit ordinateur Hewlett Packard avec bloc mémoire additionnel. La courbe calculée à partir des valeurs des paramètres résumés dans le tableau ci-dessus est représentée dans les fig. 3.3.2 et 3.2.2.

On constatera que l'accord entre la courbe calculée et les mesures est très satisfaisant. Un ajustement plus précis des paramètres est possible en utilisant un programme de minimalisation (voir chap. 5 § 5.3).

Remarque 1 L'intégration entre t = 0 et t = ∞ de I(t) donnée par l'expression 3.3.5 permet la détermination du rendement η de la composante à 3380 Å. On obtient :

3.3.8 $$\eta = \frac{(1 + \tau_1^{o} S_1)\ exp\ (-E_1/KT)}{1 + \tau_1^{o} S_1\ exp\ (-E_1/KT)}$$

qui décrit bien le rendement mesuré (voir [1] et [2]).

Répétons toutefois que l'évolution anormale au-dessous de 5°K du rendement mesuré par Lamatsch [4] peut être due à la composante rapide mise en évidence au-dessous de 15°K et dont nous n'avons pu tenir compte dans la cinétique ci-dessus. Le temps de déclin de l'ordre de 0,6 à 0,7 μs et la "Lichtsumme" de cette composante sont pratiquement constants entre 15°K et 4°K (domaine où cette composante est mesurable). Une perturbation de l'exciton relaxé réduisant l'émission au niveau n_2" seul (fig. 3.3.1) de temps de déclin $\tau_2'' = 0,6\,\mu$s serait une explication possible. D'autre part la valeur de D voisine de 2 nous indique une dégénérescence d'ordre 2 du niveau n_2". L'état 2 serait un état triplet à dégénérescence partiellement levée et n_1 un état singulet de l'exciton relaxé.

Kabler et Patterson [5] ont mis en évidence l'état triplet et singulet de l'exciton auto-piégé dans un certain nombre d'halogénures alcalins à partir de mesures de polarisation et de temps de vie. Il ne semble pas exclu que dans CsI la situation soit identique, même si pour l'instant aucun modèle précis de l'exciton auto-piégé ne peut le confirmer.

Il serait intéressant de tester le modèle ci-dessus dans le cas des autres iodures alcalins du type NaCl (RbI, KI, NaI) en examinant l'état triplet prédit par Kabler et Patterson [5] à partir de l'évolution du temps de déclin en fonction de la température dans ces cristaux. Réciproquement, des mesures de polarisation pour les composantes 2900 Å et 3380 Å dans CsI pourraient apporter des renseignements supplémentaires sur la symétrie de l'exciton relaxé.

Remarque 2 Utilisation du modèle développé dans le cas de l'état excité relaxé du centre F

Nous avons pu mettre notre modèle à l'épreuve dans le cas particulier de l'état excité relaxé du centre F étudié par Ruedin et coll. [26], [27],[28] par détection optique de RPE. L'état excité relaxé du centre F se compose de 2 niveaux 2s' et 2p' extrêmement proches ($E \simeq 9$ meV) [26], [30].

Ces états sont partiellement mélangés, ce qui explique la transition possible de l'état 2s' au fondamental 1s. L'étude du déclin de la luminescence du centre F dans KF, KCl, RbCl montre un comportement exponentiel sur plusieurs décades [29]. La variation du temps de déclin τ en fonction de la température pour KCl par exemple est donnée dans la fig. 3.3.3. Nous supposons un équilibre thermique entre les niveaux 2s' et 2p' (dégénérescence d'ordre 3) de temps de vie $\tau_{2s'}$ et $\tau_{2p'}$ respectivement. Comme en outre la probabilité de ioniser thermiquement le centre F est de la forme $\frac{1}{\nu}$ exp (-E/KT) pour expliquer la chute rapide de τ à haute température, on peut appliquer le modèle ci-dessus. La relation 3.3.6 permet d'obtenir l'écart en énergie ΔE entre les niveaux 2s' et 2p' et le degré de dégénérescence de ce dernier.

On obtient les valeurs suivantes pour KCl

$E = [16 \pm 2]10^{-3}$ eV	$D = 3 \pm 0,3$

qui vérifient d'une part les hypothèses faites sur l'état excité du centre F : c'est-à-dire niveau 2p' au-dessus de 2s', et d'autre part la valeur de ΔE obtenue par Ruedin [26] ($E = [13 \pm 2]10^{-3}$ eV) au moyen de la détection optique de RPE.

Connaissant les valeurs de S et E tirées du travail de Stiles [29]

$$\frac{1}{\nu} = 10^{-12}\ s^{-1} \qquad E = 0,146\ eV$$

on peut calculer $\tau(T)$ à partir de la relation 3.3.6. La courbe théorique est donnée dans la fig. 3.3.3. On doit constater un très bon accord entre la courbe calculée et les points mesurés. Nous avons pu vérifier notre modèle dans le cas de KF avec le même succès (voir Ruedin [26]).

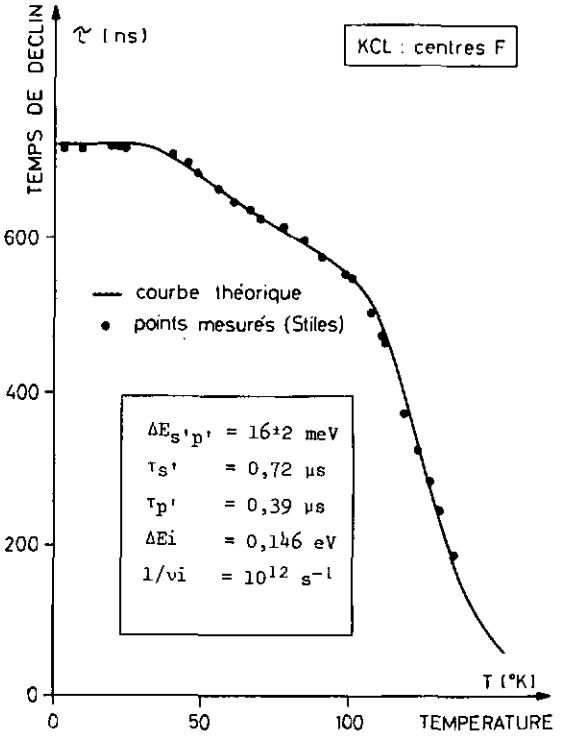


Fig. 3.3.3 Calcul de τ(T) et comparaison avec les valeurs mesurées (KCl centres F)

Les valeurs de ΔE obtenues par ajustement du modèle aux mesures de $\tau(T)$ effectuées par Stiles [29] sont comparées dans le tableau ci-dessous aux résultats de Ruedin.

TABLEAU II

	ΔE (meV)	
	modèle ci-dessus	D.O 26
KCl	16 ± 2	13 ± 2
KF	9,7 ± 1,5	8,4 ± 2

Nous donnons encore dans la fig. 3.3.4 les résultats du calcul de Wood et Gilbert [31] concernant l'état excité relaxé du centre F. Le calcul prédit que l'état 2p' est au-dessus de l'état 2s' après relaxation. Ceci est en accord avec l'analyse du temps de déclin du centre F par le modèle proposé.

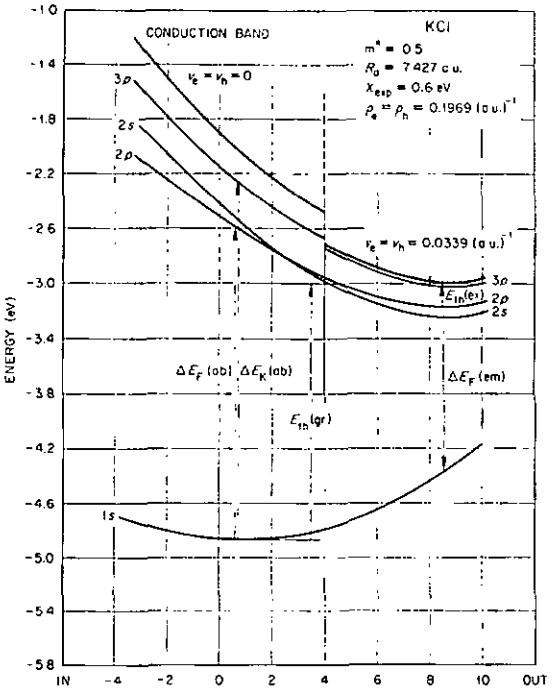


Fig. 3.3.4 Etat relaxé du centre F pour KCl d'après Wood [31]

3.4 Cas de l'excitation β

Les bandes d'émission de la luminescence intrinsèque mesurées dans CsI excité par des β (Sr 90) montrent une parfaite identité avec celles mesurées par excitation UV [2], [24]. Les positions des pics, les largeurs à mi-hauteur correspondent, ce qui indique que les états électroniques impliqués dans la recombinaison de l'exciton auto-piégé ou de la paire trou auto-piégé + e^- ont un caractère commun. Cependant la loi temporelle d'émission dans le cas d'une excitation ionisante doit être mesurée spécialement car l'on peut s'attendre en effet à un processus plus complexe que dans le cas de l'excitation UV, c'est-à-dire :

- Association d'un électron et d'un trou auto-piégé (processus bimoléculaire) équivalent à la formation d'un exciton relaxé.
- Présence de paires électron-trou dissociées mobiles et migration de charges à partir de la température correspondant au 1er pic de thermoluminescence.
- Recombinaison radiative du trou auto-piégé + e^- avec transition concurrentielle non radiative à l'état fondamental.

Nous avons utilisé pour ce type de mesures le canon à électron décrit au § 2.6 permettant l'excitation du cristal par des β individuels. Cette technique permet de diminuer dans une large mesure les dommages de radiation que pourrait produire l'impact de l'intense paquet de particules d'un faisceau pulsé. La fig. 3.4.1 montre le caractère largement exponentiel de la loi d'émission à 3380 Å mesurée dans le domaine de température T > 55°K. Nous noterons τ_β le temps de déclin de cette composante.

Sa variation avec la température est reportée dans la fig. 3.4.2 où sont indiquées, à titre de comparaison, les valeurs de τ_{UV}. Une différence apparaît nettement pour T > 90°K. Cette différence ne dépend pas de l'énergie des β incidents, ce qui serait possible par un effet de surface pour des pénétrations différentes des β dans le cristal : les valeurs de τ_β mesurées en utilisant les électrons de conversion d'une source de Sn 113 (E = 390 keV) sont reportées dans la fig. 3.4.2; nous remarquons qu'ils s'inscrivent parfaitement sur la courbe mesurée avec les β d'une source de Sr 90 (E max = 2,2MeV).

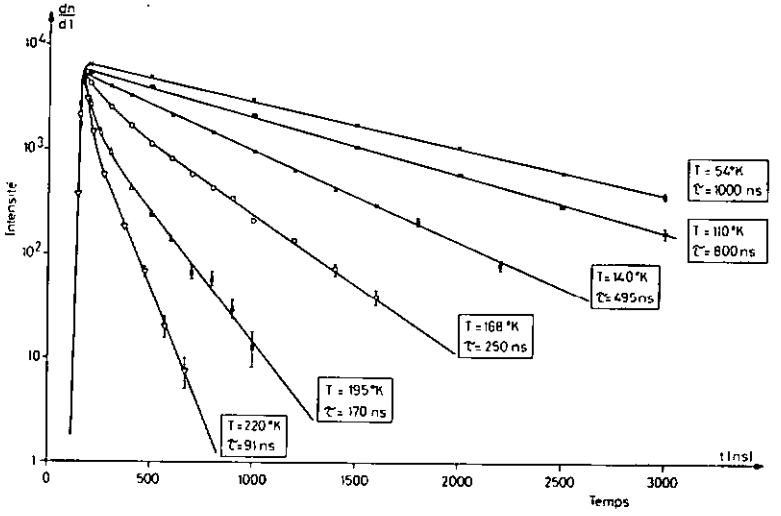


Fig. 3.4.1 Exemples de mesures de déclin dans le cas de l'excitation β (composante 3380 Å)

Nous avons voulu vérifier également si la présence d'impuretés en concentrations différentes modifiait la cinétique de recombinaison. La fig. 3.4.3 montre l'ensemble des résultats obtenus pour différents monocristaux de CsI dotés diversement. Là encore, nous obtenons une reproductibilité remarquable et aucun effet apparent ne semble indiquer une modification de la cinétique de recombinaison de l'exciton relaxé en présence d'impuretés.

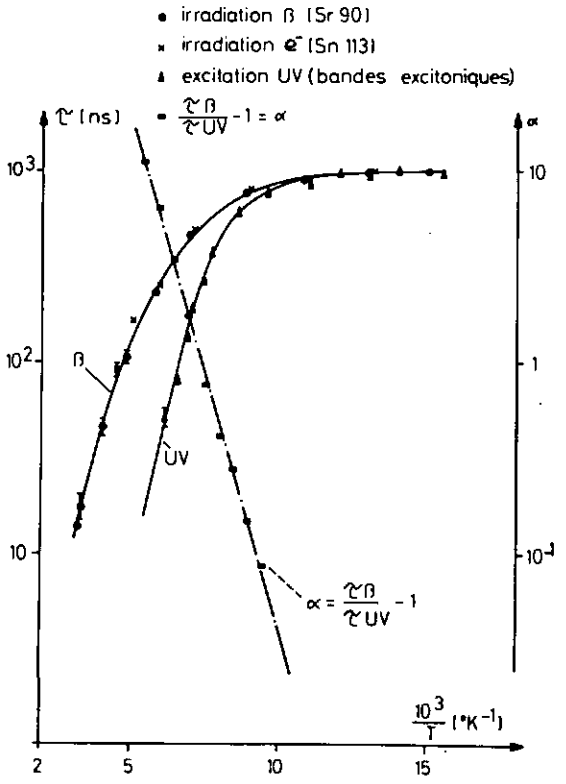


Fig. 3.4.2 Comparaison entre τ_β et τ_{UV} dans le domaine T > 55°K (composante 3380 Å)

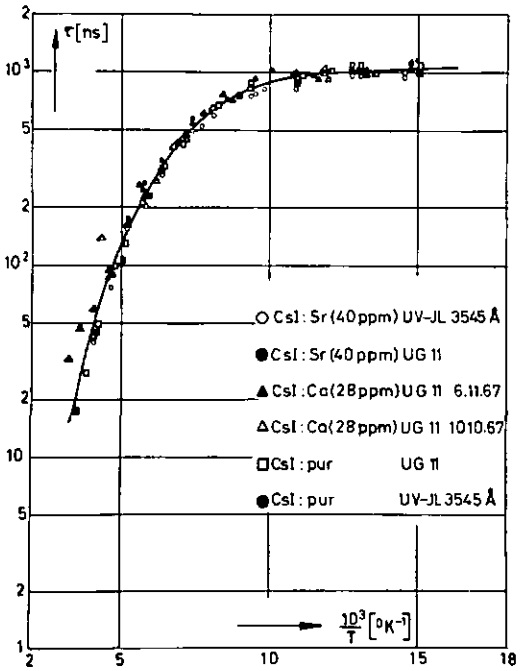


Fig. 3.4.3 Mesures en fonction de la température de τ_β pour la composante à 3380 Å dans différents cristaux de CsI

Une relation empirique tirée de la comparaison entre τ_β et τ_{UV} est mise en évidence dans la fig. 3.4.2; elle correspond à l'expression :

$$\frac{\tau_\beta}{\tau_{UV}} = 1 + A \exp(-E'/KT)$$

Comme τ_{UV} pouvait s'exprimer sous la forme (voir § 3.1)

3.4.1 $$\tau_{UV}(T) = \frac{\tau_o}{1 + \tau_o S \exp(-E/KT)}$$

il vient

3.4.2 $$\boxed{\tau_\beta(T) = \frac{\tau_o(1 + A \exp(-E'/KT)}{1 + \tau_o S \exp(-E/KT)}}$$

Cette relation nous démontre que l'évolution de $\tau_\beta(T)$ ne peut être interprétée par un simple processus non radiatif concurrentiel. Il est probable que la divergence des valeurs de S et E obtenues par excitation ionisante (voir [6], [25]) et celles obtenues lors d'une excitation UV (voir § 3.1) s'explique par cet effet.

Pour le domaine de température $4{,}2°K < T < 55°K$, l'identité entre τ_{UV} et τ_β de la composante à 3380 Å est parfaite, ce qui est visible dans la fig. 3.2.2. Cette correspondance dans un domaine de température où les trous sont auto-piégés suggère une modification de la cinétique à haute température ($T > 90°K$) sous l'influence des paires dissociées. L'évolution de τ_β de la composante 3380 Å pour $T < 55°K$ est décrite par la relation 3.3.7.

La cinétique de recombinaison de la composante à 2900 Å excitée par des β est identique au cas de l'excitation UV. Les valeurs de τ_{2900} sont reportées dans la fig. 3.2.5 et la cinétique est décrite par la relation 3.2.1.

3.5 Essai d'interprétation des résultats

La comparaison entre les valeurs de τ_β et τ_{UV} induisent les remarques suivantes :

1) L'identité de τ_β et τ_{UV} pour le domaine $T \leq 90°K$ suggère que le processus bimoléculaire correspondant à la formation d'un exciton auto-piégé à partir d'un trou auto-piégé et d'un électron libre doit être très rapide ($t < 20$ ns), aucune différence ne pouvant être décelée entre les lois temporelles d'émission relatives aux 2 types d'excitation.

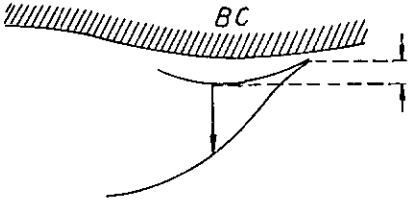
2) La différence entre τ_β et τ_{UV} apparaît nettement pour le domaine de température $T > 90°K$. Les mesures de thermoluminescence dans CsI montrent qu'à cette température apparaît un pic intense mettant en jeu un grand nombre de trous mobiles [6] [32].

Il semble plausible de supposer que le phénomène observé ($\tau_\beta > \tau_{UV}$ pour $T > 90°K$) soit associé à la présence de trous mobiles. Quel mécanisme peut-on envisager pour expliquer le ralentissement de la recombinaison excitonique lors d'une irradiation ionisante ? Le modèle que nous proposons repose sur l'hypothèse suivante :

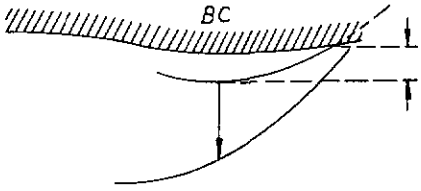
La présence d'un trou mobile au voisinage d'un exciton auto-piégé modifie la symétrie de la distorsion caractérisant l'état relaxé. Wood [4] montre l'importance de la modification des courbes de configuration lorsque la symétrie de la distorsion est changée. Dans le schéma de courbe de configuration utilisé pour représenter la recombinaison de l'exciton auto-piégé la transition non radiative était associée au "crossing" de l'état excité et du fondamental (voir fig. 3.3.1).

La modification de la symétrie de la distorsion affectant essentiellement l'état fondamental, deux possibilités peuvent être envisagées :

1) La courbe de configuration de l'état excité croise l'état fondamental en un point différent



2) La courbe de configuration de l'état excité ne coupe plus l'état fondamental mais la bande de conduction



Le point 1) entraînerait un processus non radiatif concurrentiel de l'émission radiative et la cinétique de recombinaison lors de l'excitation β pourrait être représentée par une expression donnée par une relation du type 3.3.1. Le résultat de nos mesures exclut cette possibilité.

Le point 2) entraîne une possibilité de dissociation thermique de l'exciton. Nous conservons ce point comme hypothèse de travail en admettant qu'il y a équilibre thermique entre excitons auto-piégés et paires électron-trou dissociées.

Soient $N(t)$: nombre total d'excitons auto-piégés et de paires dissociées au temps t

$n_e(t)$: nombre d'excitons auto-piégés au temps t

$n_p(t)$: nombre de paires dissociées au temps t

avec

$$N(t) = n_e(t) + n_p(t)$$

l'équilibre thermique suggéré s'écrit

3.5.1 $$n_p(t) = n_e \; A \; \exp(-E'd/KT)$$

La cinétique de recombinaison des paires électron-trou via l'exciton auto-piégé s'écrit

3.5.2 $$\frac{dN}{dt} = -\frac{n_e}{\tau_{UV}}$$

ce qui entraîne en utilisant 3.5.1

$$\frac{dn_e}{dt} = -\frac{n_e}{\tau_{uv}\left[1 + A \exp(-E'd/KT)\right]} = -\frac{n_e}{\tau_\beta}$$

connaissant l'expression de τ_{UV} (§ 3.1) on a :

3.5.3 $$\boxed{\tau_\beta = \frac{\tau_o\left[1 + A\exp(-E'd/KT)\right]}{1 + \tau_o S \exp(-E/KT)}}$$

La relation 3.5.3 rend compte de la relation empirique 3.4.2 tirée de nos mesures dans le domaine $T > 90°K$.

Remarque. Nous insistons sur le fait que le modèle ci-dessus n'est valable que pour une excitation ionisante faisant apparaître à la fois des excitons auto-piégés et des paires dissociées mobiles (Pour $T > 90°K$).

CHAPITRE 4

ETUDE DE LA CINETIQUE DE RECOMBINAISON ELECTRONS-TROUS AUTO-PIEGES LORS D'UNE STIMULATION IR

4.1 Introduction

Une irradiation ionisante d'un cristal de CsI doté en ions divalents (50 - 1000 ppm de Sr^{+2}, Ca^{+2}, etc.) suivie d'une stimulation IR dans une bande à 7200 Å [2], [6] donne lieu à l'émission caractéristique de l'exciton auto-piégé (3380 Å, 2900 Å). Cette émission stimulée a été interprétée dans le cadre d'un modèle phénoménologique simple faisant intervenir des électrons piégés sur un complexe cation divalent-lacune cationique et les trous auto-piégés ($T < 80°K$) [33][34][2]. L'électron libéré et pris dans le champ coulombien du trou auto-piégé s'associe avec celui-ci créant de ce fait une situation identique à la recombinaison de l'exciton auto-piégé.

Nous nous proposons de préciser ce modèle en étudiant la cinétique du processus de recombinaison au moyen de la méthode de la coïncidence différée décrite au chapitre 1.

4.2 Techniques expérimentales

Un cristal de CsI doté de 1000 ppm de Ca^{+2} a été soumis à une irradiation ionisante de 1 h à 4,2°K (RX 150 KeV, 20 mA, W). La stimulation pulsée a été effectuée au moyen de la lampe à décharges décrites au § 2.3. Pour obtenir une intensité suffisante à 7200 Å la lampe a été remplie de 1,2 atm de krypton. Les caractéristiques de l'éclair lumineux étaient dans ces conditions : largeur à mi-hauteur 15 ns; fréquence de répétition ~ 5 KHz; le 80 % de l'énergie totale est émise dans les 100 ns suivant l'allumage de l'arc.

Le dispositif utilisé pour la mesure est en tout point identique à celui utilisé lors de la mesure avec excitation UV.

4.3 Résultat des mesures

Les fig. 4.3.1 et suivantes montrent quelques exemples choisis de la loi d'émission mesurée. L'analyse des déclins mesurés à basse température met en évidence 2 composantes exponentielles τ_1 et τ_2 identiques à celles mesurées lors de l'excitation UV ou β (voir fig. 3.2.1). Toutefois la différence fondamentale entre la stimulation IR et l'excitation UV apparaît dans le fait que pour la stimulation IR la loi d'émission est caractérisée par un temps de montée τ_m, spécialement mis en évidence pour la composante lente (τ_2).

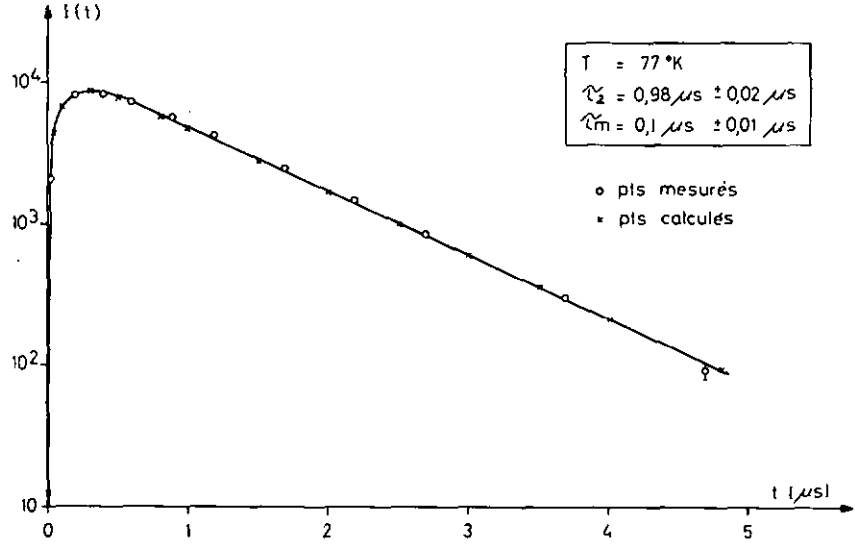
La loi de recombinaison pour cette dernière composante peut être mise sous la forme

$$4.3.1 \qquad I(t) = I_0 \left[\exp(-t/\tau_2) - \exp(-t/\tau_m) \right]$$

τ_m étant relié à la position t^* du maxima observé par la relation

$$4.3.2 \qquad \left. \frac{dI(t)}{dt} \right|_{t=t^*} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \frac{t^*}{\tau_2} = \frac{\ln \tau_2/\tau_m}{\tau_2/\tau_m - 1}$$

Des lois d'émission mesurées nous déterminons facilement t^* et τ_2. La connaissance de la loi $\ln x/(x-1)$ nous permet de déterminer τ_m. Connaissant les valeurs de τ_m et τ_2 l'expression 4.3.1 a été calculée au moyen d'un petit ordinateur Hewlett Packard modèle 9100 A. Les courbes théoriques sont reportées dans les fig. 4.3.1. Nous résumons dans le tableau III les résultats pour les paramètres déterminés.



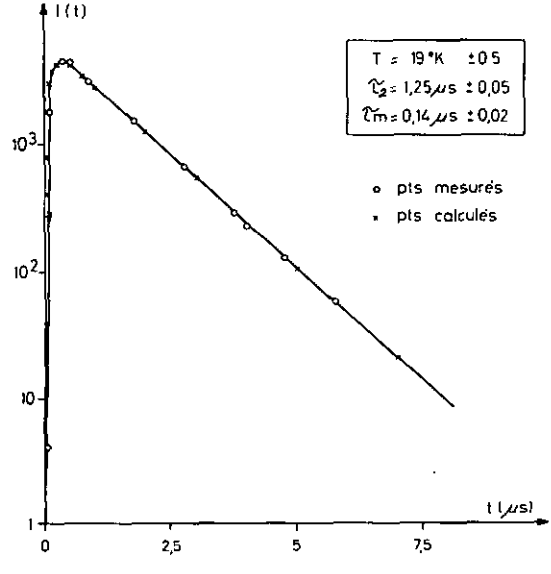
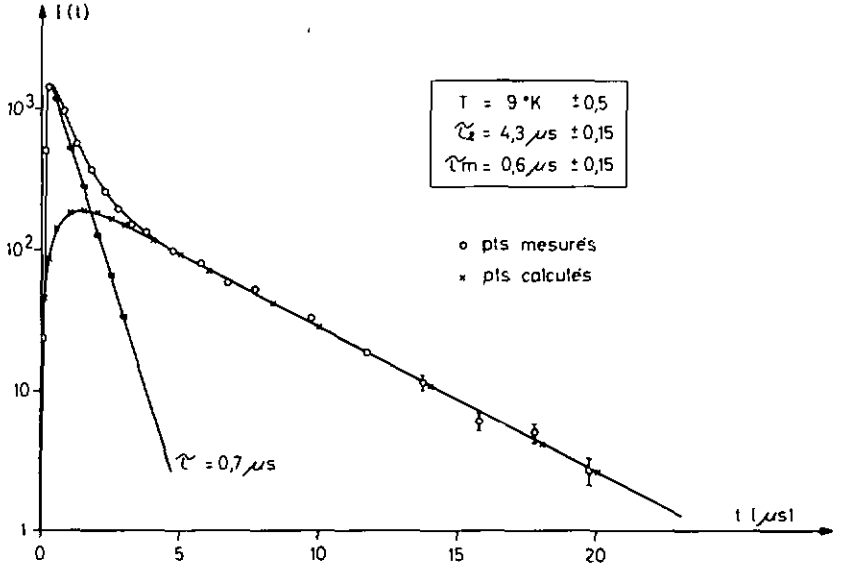


Fig. 4.3.1 a,b Exemple de lois d'émission mesurées par stimulation IR



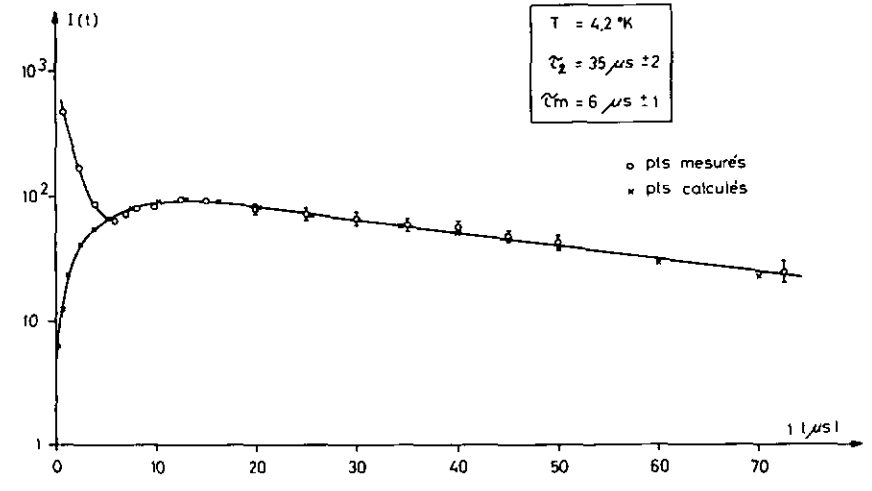


Fig. 4.3.1 c,d Exemple de lois d'émission mesurées par stimulation IR

TABLEAU III

T	τ	$\tau_2(T)$	$\tau_m(T)$
°K	µs	µs	µs
4,2	∿ .8	35 ± 3	6 ± 1
6	∿ .8	10,5 ± 1	1,5 ± .3
9	∿ .7	4,3 ± .5	.6 ± .15
11	∿ .7	2,2 ± .2	.4 ± .1
19	-	1,25 ± .05	.14 ± .02
77	-	.97 ± .05	.1 ± .02

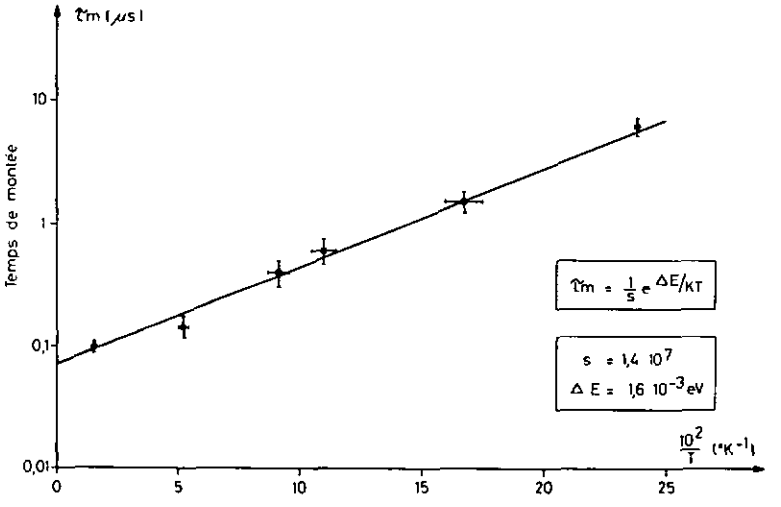


Fig. 4.3.2 Représentation du temps de montée τ_m en fonction de $10^2/T$

La fig. 4.3.2 représentant $\log \tau_m$ en fonction de $10^2/T$ met en évidence une dépendance exponentielle. Le modèle développé au § 4.4 est capable de donner une confirmation phénoménologique de cette dépendance de la température.

4.4 Description de la cinétique de recombinaison lors d'une stimulation IR

La présence d'une bande d'absorption centrée à 7200 Å [2] correspondant à la bande de stimulation IR et la mesure du spectre d'émission lors de la stimulation, caractérisée par 2 pics centrés à 2900 Å et 3380 Å [2] (bandes d'émission intrinsèques), impliquent que la cinétique de recombinaison peut être caractérisée par les différents stades suivants :

a) stimulation de l'électron piégé dans un niveau excité proche de la bande de conduction (stimulation IR)

b) dépiégeage thermique de l'électron dans la bande de conduction

(Une transition radiative assistée par des phonons directement dans la bande de conduction n'aurait pas, à basse température, une dépendance du type exp (const/T))

c) migration de l'électron pris dans le champ coulombien d'un trou auto-piégé voisin suivie de sa capture et relaxation du système électron trou auto-piégé (exciton relaxé)

d) recombinaison radiative (3380 Å respectivement 2900 Å)

que nous résumons dans le schéma suivant : (fig. 4.4.1)

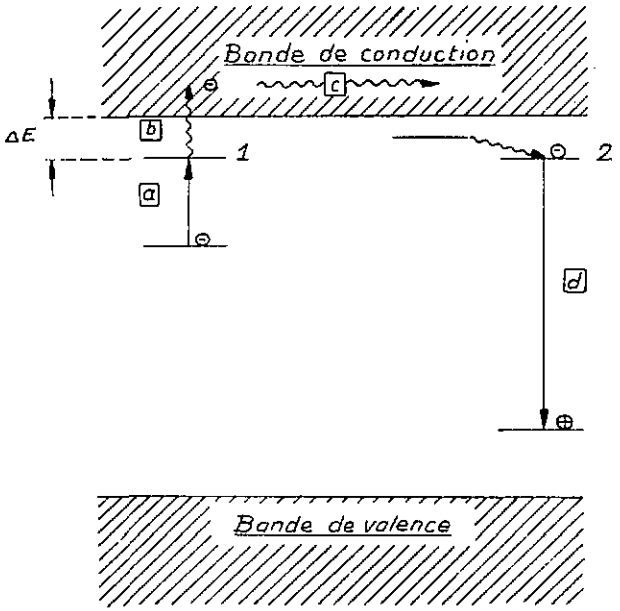


Fig. 4.4.1

Nous négligerons en première approximation la contribution du temps de migration dans la cinétique considérée. Cette hypothèse est raisonnable vu la grande concentration de trappes introduites (1000 ppm de Ca^{++}) impliquant une distance moyenne électron trappé - trou auto-piégé petite. De même le processus de capture peut-être considéré comme très rapide [35]

Soit $n_1(t)$: la population au temps t du niveau 1

$n_2(t)$: la population au temps t du niveau 2

$n_o = n_1(o)$: la population au temps t = 0 du niveau 1, population établie par la brève impulsion IR.

On peut écrire :

$$\text{a)}\quad \frac{dn_1}{dt} = -\, n_1 S \exp\left[-\Delta E/KT\right]$$

4.4.1

$$\text{b)}\quad \frac{dn_2}{dt} = -\frac{n_2}{\tilde{\tau}_2} + n_1 S \exp\left[-\Delta E/KT\right]$$

On en tire aisément

$$n_1(t) = n_o \exp\left[-t/\tilde{\tau}_m\right]$$

4.4.2

$$\frac{n_2(t)}{\tilde{\tau}_2} = \frac{n_o}{\tilde{\tau}_2 - \tilde{\tau}_m}\left[\exp\left(-t/\tilde{\tau}_2\right) - \exp\left(-t/\tilde{\tau}_m\right)\right]$$

avec

4.4.3 $$\tilde{\tau}_m = \frac{1}{S}\exp\left[\Delta E/KT\right]$$

D'après 4.4.3 on remarquera que la représentation $\log \tilde{\tau}_m$ en fonction de 1/T donnera une droite permettant la détermination de ΔE et de S.

On obtient les valeurs suivantes

$\Delta E = (1{,}6 \pm 0{,}2)$	10^{-3}	eV
$S = (1{,}5 \pm 0{,}3)$	10^{7}	s^{-1}

avec S : facteur de fréquence

ΔE : écart d'énergie entre la bande de conduction et le niveau excité atteint par stimulation IR.

Remarque 1 Dans la cinétique décrite nous avons considéré le niveau 1 métastable; en fait si nous admettons la possibilité d'un retour à l'état fondamental via une transition radiative dans l'infra-rouge de probabilité $1/\tilde{\tau}_1^o$, la probabilité de désexcitation du niveau 1 sera

4.4.4 $$\frac{1}{\tilde{\tau}_1} = \frac{1}{\tilde{\tau}_1^o} + s \exp\left[-\Delta E/KT\right]$$

L'équation 4.4.1 a) s'écrira alors

4.4.5 $$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{n_1}{\tau_1}$$

ce qui entraîne la loi d'émission du niveau 2

4.4.6 $$\frac{n_2(t)}{\tau_2} = c\left[\exp(-t/\tau_2) - \exp(-t/\tau_1)\right]$$

où le temps de montée est déterminé maintenant par τ_1. L'expression 4.4.4 montre que ln τ_1 reporté en fonction de 1/T ne donnerait plus une droite. Notre mesure implique donc que le niveau 1 ait un caractère métastable. tel que

$$\tau_1 \gg \frac{1}{S}\exp(+\Delta E/KT)$$

c'est-à-dire

$$\tau_1 \gg 6\,\mu s \qquad \text{(calculé à } 4{,}2^{\circ}K)$$

Remarque 2 Lors de l'excitation UV ou β apparaît pour T < 12°K une nouvelle bande d'émission à 2900 Å (voir § 3.2). Lors d'une stimulation IR cette bande d'émission peut être mise en évidence (voir Lamatsch [2]). L'étude de la loi d'émission est particulièrement intéressante dans ce cas. En effet, τ_{2900} = 100 ns à 4,2°K (voir fig. 3.2.3), et τ_m de l'ordre de 6μs (voir Tableau III).

Notre modèle peut donc être vérifié par la mesure du déclin de la composante à 2900 Å dans le domaine de température T < 12°K. La relation 4.4.2 s'écrira ici

4.4.7 $$\frac{n_2}{\tau_{2900}} = \frac{n_0}{\tau_m - \tau_{2900}}\left[\exp(-t/\tau_m) - \exp(-t/\tau_{2900})\right]$$

$\tau_m = \frac{1}{S}\exp(\Delta E/KT)$ donnera lieu dans ce cas à un déclin lent de la composante à 2900 Å, le temps de vie radiatif τ_{2900} apparaissant comme temps de montée.

Une mesure de ce type a été réalisée à 5°K. Nous avons obtenu une loi d'émission composée de 2 déclins exponentiels soient τ'_{2900} = 100 ns et τ''_{2900} = 3,5 ± 0,5 μs. La valeur de τ''_{2900} correspond bien à la valeur de τ_m (temps de montée) mesurée lors de la stimulation IR de la composante à 3380 Å, ce qui confirme notre modèle. Par contre, nous ne nous attendions pas à la présence de la composante rapide correspondant au temps de déclin de la composante à 2900 Å (voir fig. 3.2.3, § 3.2). Pour expliquer celle-ci nous devons admettre l'existence d'un deuxième niveau plus proche de la bande de conduction, ou d'une transition dans celle-ci. Des mesures sont en cours pour vérifier ce point.

Remarque 3 Lors d'une stimulation continue d'intensité I_0 les équations décrivant le régime stationnaire s'écriront (voir relations 4.4.1)

$$\frac{dn_1}{dt} = 0 = -\frac{n_1}{\tau_1} - n_1 s \exp(-\Delta E/KT) + I_0$$

4.4.8

$$\frac{dn_2}{dt} = 0 = -\frac{n_2}{\tau_2} + n_1 s \exp(-\Delta E/KT)$$

La solution des équations 4.4.8 permet d'obtenir l'intensité $I_2 = n_2/\tau_2$ qui est indépendante de la température si $\tau_1 \gg \frac{1}{s} \exp(E/KT)$.

Une mesure de l'intensité totale émise I(2900)Å +I(3380)Å lors de la stimulation IR en régime stationnaire a montré que celle-ci était indépendante de la température dans le domaine 4,2°K < T < 77°K [2]. Ceci est une confirmation supplémentaire du modèle proposé.

CHAPITRE 5

ETUDE DE LA CINETIQUE DE RECOMBINAISON DE L'EXCITON LOCALISE

5.1 Introduction

Lorsqu'on dote un cristal de CsI avec des impuretés sous forme de ions divalents (20 - 1000 ppm Sr^{+2}, Mn^{+2}, Ca^{+2}) deux nouvelles bandes d'absorption (2185 Å et 2280 Å) apparaissent au voisinage des pics excitoniques [2]. La position de ces bandes est indépendante de la nature chimique de l'impureté. Il en est de même pour l'émission à 4120 Å obtenue lors d'une excitation dans ces bandes. Ceci suggère d'attribuer ces bandes aux excitons localisés au voisinage du complexe ion divalent - lacune cationique. Le minimum d'énergie d'excitation des impuretés est considérablement plus grand que l'énergie nécessaire pour une transition interbande; on peut donc supposer que le rôle essentiel du complexe est de perturber localement le réseau et de modifier de ce fait le spectre d'énergie excitonique. Le travail de Lamatsch met d'ailleurs en évidence que le spectre d'absorption, de même que le spectre d'émission, de l'exciton localisé est modifié plus par la dimension du ion introduit que par sa nature chimique [2]. On obtient une émission à 4120 Å lorsqu'après avoir irradié un cristal de CsI doté en ions divalents à basse température ($T < 77°K$) on enregistre les bandes d'émission correspondant aux différents pics de thermoluminescence [6].
On peut interpréter le mécanisme de la thermoluminescence en invoquant le dépiégeage thermique des trous trappés suivi d'une recombinaison radiative avec l'électron piégé; nous retrouvons une situation qu'on peut interpréter comme la recombinaison d'un exciton localisé.

Nous nous proposons d'étudier les 2 points suivants :

a) L'étude de la cinétique de recombinaison de l'exciton localisé créé par excitation sélective UV dans la bande d'absorption à 2280 Å.

b) La cinétique de la recombinaison trous - électrons sur le complexe cation divalent - lacune cationique lors de l'excitation β.

5.2 Excitation UV

La technique expérimentale utilisée est identique à celle décrite au § 2.2. Pour sélectionner la composante 4120 Å nous utilisons un filtre interférentiel. La loi de recombinaison a été étudiée sur un large domaine de température (4,2°K< T< 300 K). La fig. 5.2.1 met en évidence, pour deux températures, le caractère largement exponentiel de la loi d'émission mesurée que nous définirons par son temps de déclin τ_{4120}.

Dans la fig. 5.2.2 nous avons reporté τ_{4120} en fonction de $10^3/T$. Nos mesures mettent en évidence une saturation très nette du temps de déclin à basse température (les mesures de rendement montrent également ce caractère de saturation [2]). La diminution de τ_{4120} à haute température (T > 60°K) semble impliquer un processus concurrentiel non radiatif. La cinétique sera alors exponentielle avec

$$\frac{1}{\tau(T)} = \frac{1}{\tau_o} + s \exp(-E/KT)$$

- τ : temps de déclin de la loi de recombinaison exponentielle
- τ_o : valeur de saturation de τ à basse température ($1/\tau_o$ probabilité de transition radiative)
- S : facteur de fréquence

La grandeur $\log\left[\frac{\tau}{\tau_o} - 1\right]$ portée en fonction de 1/T doit conduire à une droite. La fig. 5.2.3 montre la droite obtenue dont on déduit les valeurs des paramètres E et S caractérisant le processus non radiatif.

τ_o	= 5 ± 0,2 µs
E	= 0,4 ± 0,05 eV
S	= [1,6 ± 0,5] 10^7 s^{-1}

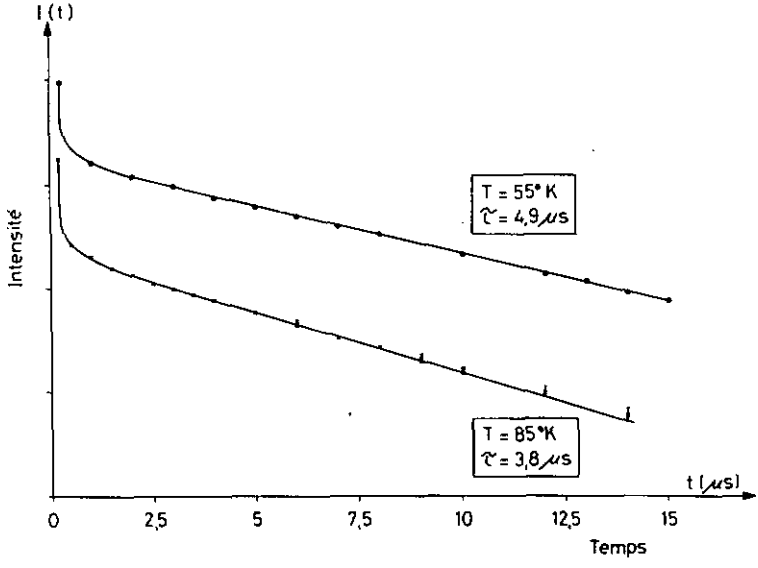


Fig. 5.2.1 Exemple de déclins de la luminescence à 4120 Å de l'exciton localisé

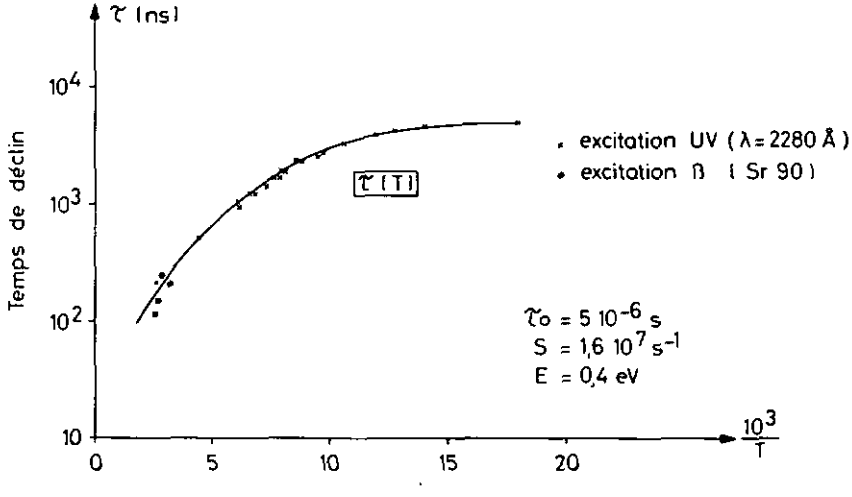


Fig. 5.2.2 Evolution du temps de déclin τ_{4120} en fonction de la température

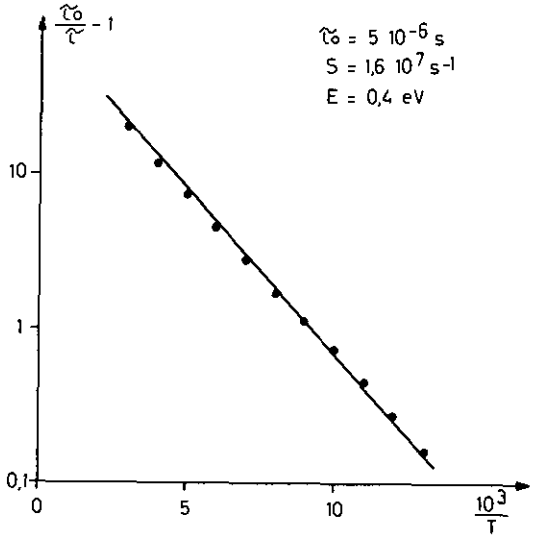


Fig. 5.2.3 Détermination des paramètres E et S *caractérisant le processus non radiatif* (composante 4120 Å)

5.3 Excitation β

5.3.1 Introduction

Après irradiation à basse température d'un cristal de CsI doté de ions divalents (20-1000 ppm Ca^{+2}, Sr^{+2}, Mn^{+2}) on peut observer lors du réchauffement du cristal, une série de pics de thermoluminescence dont l'analyse spectrale révèle une bande d'émission importante située à 4120 Å, caractéristique de la recombinaison de l'exciton localisé [2], [6], [20]. Cette thermoluminescence peut donc être attribuée à la recombinaison des trous piégés; ceux-ci une fois libérés thermiquement vont se recombiner avec l'électron trappé sur le complexe ion divalent - lacune cationique [6], [34].

Notre but dans ce travail est de compléter l'étude de la cinétique de l'exciton localisé lors d'une excitation β.

L'impact d'une particule ionisante sur le cristal produit à la suite de ionisations multiples un grand nombre de trous et d'électrons qui atteignent très rapidement, en 10^{-10} à 10^{-12} s, un état d'équilibre avec le réseau [35]. Une fraction non négligeable de ces paires électrons - trous se recombine sous la forme d'excitons auto-piégés (émission à 3380 Å). Une autre fraction des électrons ira se piéger sur des trappes, les trous correspondants étant auto-piégés à basse température. Ceux-ci peuvent être libérés thermiquement et, par recombinaison avec les électrons trappés, donner lieu à l'émission caractéristique de l'exciton localisé (4120 Å dans CsI doté en ions divalents). Ce modèle phénoménologique explique de plus la diminution du rendement de la composante à 4120 Å excité par β à basse température.

Pour obtenir une expression analytique simple de la cinétique envisagée, il est nécessaire que tous les trous créés lors d'une brève excitation β puissent être considérés comme mobiles. Expérimentalement cette situation est réalisée pour des températures plus élevées que la température ambiante (le dernier pic de thermoluminescence observable est situé aux environs de 20°C [2]).

5.3.2 Hypothèses

1) Au temps t = 0 le nombre de trous libres est égal au nombre des électrons trappés.(Cette hypothèse est réalisée pour T > 300°K dans CsI)

2) Chaque trou libre a la possibilité d'atteindre n'importe quel électron trappé. Cette hypothèse implique que la concentration en impuretés ne soit pas trop grande de manière à éviter un effet d'écran autour du trou mobile.

3) Une fraction des électrons est trappée rapidement sur les complexes cation divalent - lacune cationique avant que le processus de recombinaison électrons - trous commence, ce qui implique que le temps de migration électronique est plus petit que le temps de migration du trou. (L'étude de la thermoluminescence à 4120 Å avec un filtre interférentiel permet d'éliminer de ces considérations la fraction des paires électrons - trous qui se recombinent via l'excitation auto-piégée.)

4) La probabilité de créer directement (sans migration préalable du trou) une paire électron - trou au voisinage du complexe déjà évoqué est négligeable en raison de la faible concentration d'impuretés introduites (hyp. 2).

5) Nous admettons que les états électroniques impliqués lors de la recombinaison trou - électron piégé sont identiques à ceux de l'exciton localisé. Nous supposerons donc que la loi de recombinaison est exponentielle et caractérisée par un temps de déclin τ_{4120}.

Notation

$n_p(t)$: population au temps t des paires trou - électron piégé relaxées (exciton localisé)

$n_-(t)$: nombre d'électrons piégés au temps t

$n_+(t)$: nombre de trous libres au temps t

$$n_-(t) = n_+(t)$$

avec $n_-(o) = n_+(o)$: concentration d'électrons piégés et de trous libres au temps t = o

Soit γ' la probabilité par unité de temps qu'un trou se recombine avec un électron piégé. Cette probabilité γ' peut être exprimée comme le produit de la section efficace de capture du centre par la vitesse moyenne du trou : $\gamma' = \sigma \bar{v}$. Dans les expressions qui suivront apparaîtra le terme $\gamma' n_o$, avec n_o concentration d'électrons trappés au temps t = o, nous poserons

$$\gamma' n_o = \frac{1}{\tau_m} \longrightarrow \tau_m = 1 / n_o \sigma \bar{v}$$

où τ_m a le sens d'un temps moyen de migration.

5.3.3 Description de la cinétique

Le taux de diminution des trous mobiles sera

5.3.1 $$\frac{dn_+}{dt} = -\gamma' n_+ n_- = -\gamma' n_+^2$$

dont la solution est

$$n_+(t) = \frac{n_o}{1 + \gamma' n_o t} \longrightarrow$$

5.3.2 $$\frac{dn_+}{dt} = -\frac{n_o}{\tau_m} \frac{1}{[1 + t/\tau_m]^2}$$

Cette dernière équation représente, au signe près, la loi de population des excitons localisés.

La loi de recombinaison de l'exciton localisé étant exponentielle de temps de déclin τ on peut écrire l'équation différentielle régissant la cinétique considérée

5.3.3 $$\frac{dn_p}{dt} = \frac{n_o}{\tau_m} \frac{1}{[1 + t/\tau_m]^2} - \frac{n_p}{\tau}$$

La solution de cette équation pour la condition à la limite $n_p(o) = 0$ est

5.3.4

$$n_p = n_o \tau_m \left\{ \frac{e^{-t/\tau}}{\tau_m} - \frac{1}{t + \tau_m} + \frac{e^{-\frac{(t+\tau_m)}{\tau}}}{\tau} \left[Ei\left(\frac{t+\tau_m}{\tau}\right) - Ei\left(\frac{\tau_m}{\tau}\right) \right] \right\}$$

où la fonction E_i est l'intégrale exponentielle [36] définie par

$$E_i(x) = \int_{-\infty}^{x} \frac{e^u}{u}\, du \qquad (\int : \text{valeur principale})$$

La loi d'émission est donnée par $I(t) = \frac{n_p}{\tilde{\tau}}$ ce qui entraîne

5.3.5 $$I(t) = K\left\{e^{-t/\tilde{\tau}} - \frac{1}{t/\tilde{\tau}_m - 1} + \frac{\tilde{\tau}_m}{\tilde{\tau}}\left[F\left(\frac{t+\tilde{\tau}_m}{\tilde{\tau}}\right) - e^{-t/\tilde{\tau}} F\left(\frac{\tilde{\tau}_m}{\tilde{\tau}}\right)\right]\right\}$$

où $$F(x) = e^{-x} E_i(x)$$ (voir [36] et [37])

La fonction I(t) a été programmée et les paramètres $\tilde{\tau}$, $\tilde{\tau}_m$ et K ont été obtenus par minimalisation de l'expression :

5.3.6 $$D^2(\tilde{\tau}, \tilde{\tau}_m, K) = \sum_{i=1}^{n} \left[\frac{I_{calc}(t_i) - I_{mes}(t_i)}{\sigma_i}\right]^2$$

Cette minimalisation a été rendue possible grâce à l'utilisation du programme "MINDEF" développé par J. Beiner du département de physique théorique de l'Université de Neuchâtel [38] avec :

Icalc (ti) : valeur de l'expression 5.3.5 calculée au temps ti

Imes (ti) : nombre de coïncidences différées mesurées par seconde au temps t = ti après l'excitation, le bruit de fond I_{BF} ayant été déduit

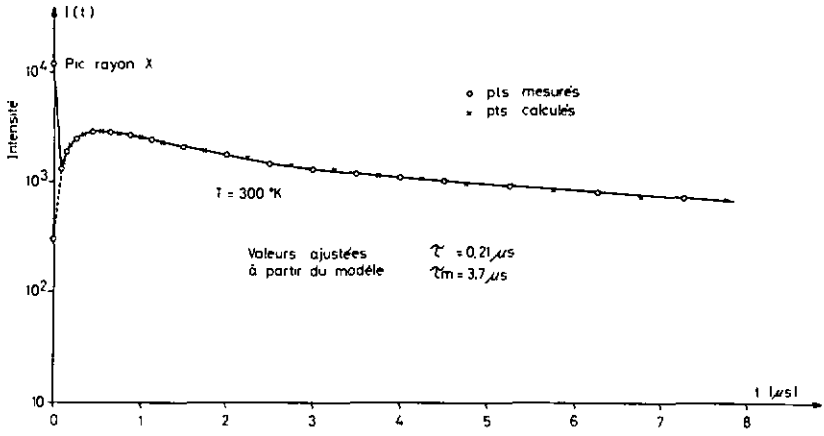
σ_i : $\sqrt{\text{Imes}^2(\text{ti}) + \text{I}^2\text{BF}}$

n : nombre des points de mesure.

Les calculs ont été effectués sur un ordinateur IBM 7040.

5.3.4 Résultats et analyse des mesures

Le déclin de la luminescence à 4120 Å excitée par β individuels a été mesuré dans le domaine de température T > 300°K. Les fig. 5.3.1 a et b montrent 2 exemples de mesures à 300 et 380°K. Le pic étroit précédant le déclin étudié correspond à une brève émission de rayons X due à l'impact des β énergétiques sur le cristal et sur le porte-échantillon (Cu). Le pic observé correspond à une interaction directe du flash rayons X avec le photomultiplicateur de mesure, car nous l'avons observé en plaçant un écran d'aluminium de 5 mm d'épaisseur entre l'échantillon excité et la photocathode. Cette "composante rapide" qui a été déjà observée par Langkau [39] dans CsI excité par des γ (^{60}Co) n'a donc rien à faire avec la cinétique étudiée. Les courbes calculées au moyen du modèle proposé sont reportées dans les fig. 5.3.1 a et b ainsi que les valeurs des paramètres τ et τ_m obtenus par minimalisation de l'expression 5.3.6. On remarquera que l'accord entre courbe calculée et points mesurés est très satisfaisant. Les valeurs obtenues pour τ à partir du modèle proposé sont à comparer avec les valeurs de τ_{4120} (exc. UV, voir fig. 5.2.2). L'accord pour le domaine de température considéré est également satisfaisant, les valeurs de τ_β viennent s'inscrire sur la courbe $\tau_{UV}(T)$. Cette correspondance est une confirmation supplémentaire de la cinétique proposée. Nous donnons dans le tableau IV le résultat de l'ajustement des 6 mesures effectuées entre 300 et 380°K.



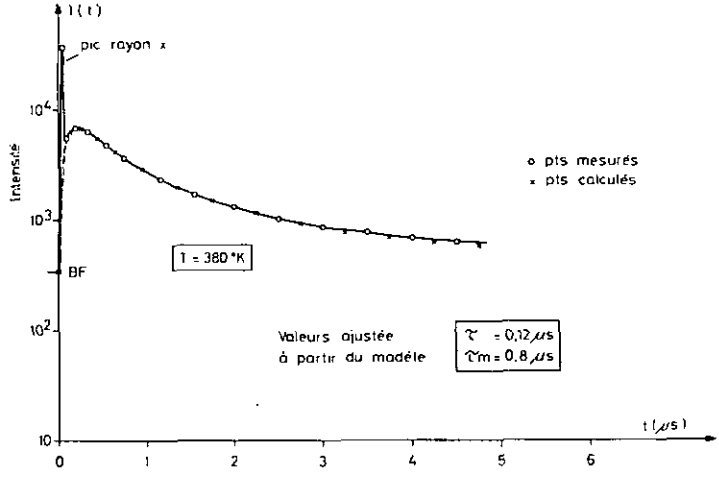


Fig. 5.3.1 a,b Cinétique de recombinaison de l'exciton localisé (excitation β)

TABLEAU IV

T [°K]	τ_β (4120 Å) µs	τ_m µs
380	0,12	0,80
370	0,15	0,87
355	0,23	1,41
340	0,25	2,08
330	0,22	2,68
300	0,21	3,7

Le programme "MINDEF" ne fournissant pas, dans la version utilisée, l'erreur sur les paramètres ajustés, il nous est impossible de donner un domaine d'erreur pour τ et τ_m.

Etant donné le domaine de température restreint ($300°K < T < 380°K$) dans lequel τ_m a pu être obtenu, il serait abusif de tirer des conclusions sur la vitesse de migration du trou et sa dépendance en fonction de la température. Notons simplement que d'après l'évolution en fonction de T du temps de migration τ_m, la vitesse moyenne des trous augmente avec la température.

RESUME ET CONCLUSIONS

L'étude de la cinétique de recombinaison de l'exciton auto-piégé ou localisé dans CsI a nécessité la mise au point d'une méthode électronique d'analyse de la loi d'émission réduite à une séquence temporelle de photoélectrons isolés. Cette méthode dite de la coïncidence différée a été décrite au chapitre 2. Nous avons utilisé cette technique de mesure pour l'étude de la loi d'émission de la luminescence intrinsèque dans CsI dans le domaine $4,2°K < T < 150°K$. Le modèle développé au chapitre 3 décrit de manière très satisfaisante l'évolution en fonction de la température du temps de déclin des composantes à 2900 Å et 3380 Å ainsi que les rendements respectifs [2]. La fig. 3.3.1 résume sous forme d'un schéma en courbe de configuration l'image que nous nous faisons de l'état relaxé de l'exciton dans CsI. Le modèle proposé a pu être testé avec succès dans le cas du déclin de la luminescence du centre F (dans KCl (voir p. 40) et dans KF) dont l'évolution en fonction de la température présente une analogie certaine avec la situation obtenue dans le cas de l'exciton auto-piégé. Les résultats obtenus correspondent aux prédictions théoriques de Wood et Gilbert [31] concernant l'état excité relaxé du centre F et aux résultats de détection optique de RPE de Ruedin [26] dans les mêmes cristaux. Nous espérons que le calcul de l'état relaxé de l'exciton dans CsI pourra être entrepris sitôt que la symétrie caractérisant le trou auto-piégé aura été définie univoquement. Des mesures de ce type sont en cours dans cet Institut (mesure du dichroïsme des bandes d'absorption associées aux trous auto-piégés).

La mesure d'une éventuelle polarisation de l'émission à 2900 Å et 3380 Å pourra mettre en évidence la symétrie de l'état relaxé de l'exciton auto-piégé.

Nous nous sommes proposé, dans une autre phase de cette étude, de comparer la cinétique de recombinaison de l'exciton auto-piégé et celle des paires électrons - trous créées par excitation β. Nous avons pu montrer nettement que si, dans le domaine $T < 90°K$, le comportement en fonction de T

de τ_{UV} était identique à celui de τ_β (pour l'émission à 3380 Å identique pour les deux types d'excitation), pour T > 90°K par contre le processus de recombinaison était ralenti avec excitation β. Ce fait a pu être interprété en tenant compte, dans ce domaine de température, de la coexistence d'excitons auto-piégés et de paires dissociées mobiles dont la présence au voisinage de l'exciton perturbait l'état relaxé de celui-ci et favorisait sa dissociation thermique.

Nous avons voulu compléter cette étude de la cinétique de l'exciton auto-piégé en étudiant la loi d'émission relative à la recombinaison électrons - trous auto-piégés obtenue lors d'une stimulation IR de CsI doté en ions divalents [6], [33], [2]. (Chapitre 4). L'analyse de la loi de déclin de l'émission caractéristique de l'exciton auto-piégé obtenue dans ce cas a fourni des renseignements nouveaux relatifs au niveau excité des électrons piégés stimulés dans la bande à 7200 Å (voir § 4.4). Remarquons encore que l'analyse de la loi d'émission à 2900 Å stimulée par IR mériterait une étude plus systématique que la mesure de contrôle effectuée.

Une deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'étude de la cinétique de recombinaison de l'exciton localisé au voisinage des complexes ion divalent - lacune cationique (émission à 3080 Å et 4120 Å). L'exciton localisé peut être créé soit par excitation UV dans les bandes à 2280 Å et 2180 Å ([1], [2]), soit par excitation β (mis en évidence par la recombinaison du trou auto-piégé sur l'électron trappé). De manière évidente cette recombinaison ne peut avoir lieu que dans la mesure où les trous trappés peuvent être dépiégés thermiquement. Cette situation est bien vérifiée par la mesure du rendement η lors d'une excitation β [2] qui montre que η tend vers zéro dans le domaine de température où tous les trous sont auto-piégés (T < 60°K). L'étude de la cinétique dans le domaine T > temp. ambiante, région où pratiquement tous les trous créés par l'excitation ionisante sont mobiles, nous a conduit à un modèle qui tient compte du processus d'association trou - électron trappé. Cette étude a été faite à haute température par souci de simplicité, car la solution des équations différentielles représentant la cinétique de recombinaison peut être donnée par une expression analytique relativement simple dans ce domaine de température.

Une rapide inspection du problème à plus basse température nous montre qu'une solution numérique s'impose. Nous pensons, bien que nous n'ayons pas attaqué ce problème, qu'il apporterait une compréhension supplémentaire des phénomènes en connexion avec la thermoluminescence. Il nous semble de même que l'étude de cette cinétique en présence d'un champ électrique pourrait être un complément précieux à l'étude de l'effet du champ électrique sur l'intensité de la thermoluminescence (mesures en cours à l'Université de Neuchâtel [40]). Du point de vue de l'exciton localisé, l'étude de la composante à 3080 Å, apparaissant simultanément avec celle à 4120 Å étudiée ici, serait également très intéressante.

Nous espérons avoir apporté par notre travail une contribution à la connaissance de l'état relaxé de l'exciton auto-piégé et à la cinétique de recombinaison de celui-ci. Nous pensons avoir précisé encore davantage l'identité de l'état final associé à la recombinaison d'une paire électron-trou dissociée, et de l'exciton auto-piégé ou localisé déjà évoquée dans les travaux de nos prédécesseurs [2], [6], [33], [34] (relatifs aux émissions comparées de ces différents types de recombinaisons).

Le cas échéant, nous pensons fournir aux théoriciens qui s'intéresseront au problème de l'exciton relaxé dans CsI un grand nombre de données à la mesure desquelles nous avons voué tous nos soins.

REMERCIEMENTS

Je remercie chaleureusement le professeur J. Rossel qui m'a donné la possibilité d'effectuer ce travail à l'Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel. Il a été l'instigateur de cette étude et je lui témoigne ici ma gratitude pour son soutien constant tout au long de ce travail. Ses critiques et ses conseils me furent d'un précieux secours.

Nous remercions également vivement nos collègues et amis, H. Lamatsch pour sa collaboration fructueuse et le Dr E. Graf qui a mis à notre disposition ses larges connaissances de l'électronique rapide pour la mise au point et la réalisation de la méthode de la coïncidence différée.

Nous exprimons notre reconnaissance au professeur de physique théorique P. Huguenin et à ses assistants MM. J. Beiner, R. Kessi et R. Viennet pour l'audience qu'ils ont bien voulu nous accorder, et pour avoir mis à notre disposition le programme "MINDEF" [38] qui nous a été particulièrement utile.

Nous sommes reconnaissant au professeur C. Jaccard et au Dr M. Aegerter pour leur intérêt et les nombreuses discussions dont ils nous ont fait profiter.

Il m'est agréable de souligner aussi combien l'esprit de collaboration et de camaraderie de mes collègues de l'Institut de Physique m'a été profitable et je les remercie tous en bloc afin de ne pas allonger une liste déjà longue mais combien incomplète.

Nous tenons aussi à remercier le personnel technique de l'Institut et leurs chefs respectifs, MM. Margot, Schindelholz, Robert-Grandpierre et Grandjean pour l'excellence de leurs travaux et Mlle C. Voumard pour avoir mis son talent de secrétaire à notre service.

Nous serions très incomplet en oubliant l'administrateur de cet Institut, M. J.-P. Wagner, pour ses très nombreux services dont nous le remercions spécialement.

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

Neuchâtel, le 25 février 1971

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. Lamatsch, E. Saurer, J. Rossel, Phys. Stat. Sol. 41 (1970) 605

(2) H. Lamatsch, Thèse (Inst. de Physique Université, Neuchâtel 1971)

(3) R.F. Wood, Phys. Rev. Letters 15 (1965) 449

(4) R.F. Wood, Phys. Rev. 151 (1966) 629

(5) M.N. Kabler, D.A. Patterson, Phys. Rev. Letters 19 (1967) 652

(6) M. Aegerter, Thèse (Bull. Soc. Neuch. Sc. Nat. 90, 1967)

(7) F. Porret, Thèse (Inst. de Physique Université, Neuchâtel 1968)

(8) Y. Onodera, J. Phys. Soc. Japan 25 (1968) 469

(9) U. Rössler, Phys. Stat. Sol. 34 (1969) 207

(10) K.J. Teegarden, G. Baldini, Phys. Rev. 155 (1967) 896

(11) J. Bonanomi, J. Rossel, Helv. Phys. Acta 25 (1952) 725

(12) L.M. Bollinger, G.E. Thomas, Rev. Scient. Instr. 32 (1961) 1044

(13) E. Graf, J. Math. Phys. Appl. (ZAMP) 20 (1969) 113

(14) G. Pfeffer, H. Lami, G. Laustriat, A. Coche, Nucl. Instr. & Meth. 23 (1963) 74

(15) S.S. Brody, Rev. Scient. Instr. 28 (1957) 1021

(16) J.H. Malmberg, Rev. Scient. Instr. 28 (1957) 1027

(17) Q.A. Kern, F.A. Kirsten, G.C. Cox, Rev. Scient. Instr. 30 (1959) 31

(18) G. Pfeffer, Thèse (Fac. des Sci. Université Strasbourg 1965)

(19) M.N. Kabler, Phys. Rev. 136 (1964) A1296

(20) R.B. Murray, F.J. Keller, Phys. Rev. 137 (1965) A942

(21) J. Ramamurti, K.J. Teegarden, Phys. Rev. 145 (1966) 698

(22) R.K. Ahrenkiel, Solid State Comm. 6 (1968) 493

(23) P.P. Feofilov, M.N. Tolstoĭ, Opt. i Spektr. 13 (1962) 294

(24) J. Rossel, M. Aegerter, J. Phys. 28, suppl. no 8-9, C4 140 (1967)

(25) H. Enz, J. Rossel, Helv. Phys. Acta 31 (1958) 25

(26) Y. Ruedin (à publier) Institut de Physique, Université Neuchâtel

(27) M. Aegerter, C. Jaccard, Y. Ruedin, P.A. Schnegg, Compte-rendu Coll. Ampère, Bucarest 1970

(28) F. Porret, Y. Ruedin, Helv. Phys. Acta 41 (1968) 1294

(29) L.F. Stiles Jr, Thesis Cornell University 1970

(30) L.D. Bogan, PhD Thesis Cornell University 1968

BIBLIOGRAPHIE (Suite)

(31) R.F. Wood, R.L. Gilbert, J. of Lum. 1,2 (1970) 610
(Proc. Int. Conf. on Luminescence, Delaware 1969)

(32) J. Bonanomi, J.Rossel, Helv. Phys. Acta 25 (1952) 725

(33) M. Aegerter, E. Gucker, R. Heubi, J. Rossel,
Intern. Symp. Luminescence, München (1965) I, II

(34) F. Porret, J. Rossel, Helv. Phys. Acta 42 (1969) 191

(35) R. Fieschi, C. Paracchini, Recent development of thermoluminescence studies in alkali halides crystals : Photostimulated thermoluminescence. Istituto di Fisica dell' Università, Parma (Italy) 1969

(36) Handb. Math. funct. with form., graphs and math. tables
(Edited by M. Abramowitz and I. Stegun : Nat. Bur. of Stand. 1966)

(37) J. Miller, R.P. Hurst, Math. Tables Aids Comp. 12 (1958) 187

(38) J. Beiner (Institut de Physique Université, Neuchâtel 1969)(à publier)

(39) R. Langkau, Z. Naturforschung 21a (1966) 470

(40) R. Perrenoud, J. Rossel (à publier) Institut de Physique, Univers. Neuchâtel

(41) H. Lamatsch, E. Saurer, J. Rossel, Helv. Phys. Acta 41 (1968) 997

(42) H. Lamatsch, E. Saurer, J. Rossel, Int. Symp. Colors Centers in Alkali Halides, Rome 1968, p. 184

(43) H. Lamatsch, E. Saurer, J. Rossel, 10th European Congress on Molecular Spectroscopy, Liège (1969) (Abstract II-23)

CURRICULUM VITAE

Je suis né le 11 octobre 1936 à St-Imier (BE) et suis originaire de Sigriswil (BE).

Après avoir suivi les classes primaires et secondaires à St-Imier, je suis entré dans un département spécialisé de l'Ecole d'Horlogerie de St-Imier (actuellement Technicum Jurassien) où j'ai obtenu en 1956 un diplôme d'électricien en courant faible. J'ai continué mes études techniques au Technicum cantonal de Bienne, section électronique. En 1959 je suis sorti de cette institution muni du diplôme de technicien (ingénieur ETS). Après un stage de quelques mois dans le bureau technique d'Ebauches S.A. à Neuchâtel, j'ai poursuivi mes études à l'Université de Neuchâtel où j'ai obtenu le diplôme de physicien en 1964. Dès cette année j'ai entrepris une activité de recherche au Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères dans le domaine des rayons X et de la microscopie électronique, tout en menant une activité didactique parallèle au Gymnase cantonal dans le cadre de l'enseignement de la physique. A partir de 1966, j'ai entrepris des recherches en physique du solide sous la direction du professeur J. Rossel à l'Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel, recherches présentées dans ce travail de thèse et dans un certain nombre de publications [41], [42], [43].

Neuchâtel, le 25 février 1971

Sauer