

# Sur la luminescence de CsI et NaI

Autor(en): **Enz, H. / Rossel, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **31 (1958)**

Heft I

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-112898>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Sur la luminescence de CsI et NaI

par **H. Enz** et **J. Rossel**

(Institut de Physique, Université de Neuchâtel)

(30. IX. 1957)

*Summary.* Improved measurements of the decay law and of the temperature dependence of the decay time and luminescent yield have been made for two types of scintillations in pure CsI and NaI. The results show that the one type is described by a relatively simple model and may be explained, as already suggested<sup>2)</sup> for NaI, as the recombination of degenerated excitons, self-trapped in the crystal lattice.

The other type of scintillations, however, is related to permanent defects produced in the crystal by thermal treatment or plastic deformation and is only partially accounted for by the simple general model valid in the first case.

## I. Introduction

L'étude systématique des scintillations lumineuses dans les iodures d'alcalins, effectuée dans cet institut<sup>1)</sup> a montré l'existence de centres lumineux *liés au réseau propre du cristal*.

Un certain nombre de composantes étudiées se conforment au mécanisme suivant :

1° La recombinaison radiative directe des paires électrons-trous +, produits par l'action des radiations nucléaires ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) ou  $X$  est interdite.

2° Electron et trou positif doivent être capturés par le centre, successivement ou comme paire liée (exciton), pour que le cycle lumineux se referme.

3° Le centre possède un état métastable suffisamment au-dessous de la bande de conduction pour empêcher un dépiégeage thermique de l'électron avec recapture ultérieure possible (même situation également pour le trou +).

4° La désexcitation du centre se fait par deux voies : l'une radiative, l'autre non-radiative, avec des énergies d'activation  $E_1$  et  $E_2$ . Les probabilités de passage  $k_1$  resp.  $k_2$  sont de la forme  $k_{1,2} = s_{1,2} \exp. (-E_{1,2}/kT)$ . Il en résulte un temps de déclin pour le processus « monomoléculaire » (exponentiel)  $\tau(T)$  et un rendement lumineux  $\eta(T)$  donnés par

$$\frac{1}{\tau} = k_1 + k_2 \quad \eta = \frac{k_1}{k_1 + k_2}.$$

Le début ( $0 < t \leq 10^{-7}$  s) du processus d'émission lumineuse peut être perturbé par une cinétique du 2<sup>e</sup> ordre plus ou moins complexe corres-

pendant à la migration et à la capture des trous + et des électrons par les centres, effet qui serait surtout sensible pour les déclinés très courts (aux températures élevées).

VAN SCIVER<sup>2)</sup> a étudié, entre autres, plus spécialement une composante rapide ( $\tau \simeq 10^{-8}$  s) de NaI pur qui avait échappée à notre investigation<sup>1)</sup>, très probablement par suite de la présence d'impuretés dans notre matériel de base (SIEGFRIED), et que nous avons maintenant observée avec de la substance d'autre provenance (Mallinckrodt, Merck). Cette composante se conforme également au modèle ci-dessus, mais avec  $k_1 = \text{Const.}$ , c'est-à-dire  $E_1 = 0$ . VAN SCIVER<sup>2)</sup> interprète ces scintillations rapides comme dues à la recombinaison d'un *exciton dégénéré* et trappé par polarisation dans le réseau de base du cristal.

Nous donnons ici les résultats d'une étude plus complète de la composante «froide» de CsI<sup>1)3)</sup> qui nous semblait intéressante à ce point de vue particulier. L'autre type de scintillation observée dans CsI (composante «chaude») est de caractéristiques différentes<sup>1)3)</sup> bien que très probablement liée, elle aussi, au réseau du cristal pur. La situation paraît très semblable dans NaI et c'est pourquoi nous avons reconsidéré également quelques caractéristiques de la composante lumineuse de ce cristal appelée<sup>1)</sup>  $\gamma_4$ , homologue possible de la composante «chaude» de CsI.

## II. Dispositif expérimental

Plus spécialement choisi pour étudier la *forme* du déclin des scintillations brèves ( $10^{-7}$  à  $10^{-6}$  s) il utilise une excitation par rayons X pulsés (durée de l'éclair  $\sim 10^{-8}$  s) et est représenté schématiquement dans la figure 1.

Différentes mesures de  $\tau$  et de  $\eta$  ont été également faites par excitation  $\gamma(\text{Co}^{60})$  et  $\alpha(\text{Po})$ ; on utilisait soit un arrangement du même type, soit un dispositif où le cristal était porté par un bloc de cuivre refroidi placé dans une enceinte à vide poussé munie d'une fenêtre de quartz. Les photomultiplicateurs utilisés étaient le tube DuMont 6291, le tube RCA 1P28 et un tube spécial AFIF (Zurich) pour l'ultra-violet.

Les monocristaux de CsI, préparés à partir de la *solution aqueuse* ne contenaient que Mg comme impureté spectroscopiquement détectable\*) (substance de base des British Drug Houses (BDH)).

Le cristal de NaI provenait de notre première investigation<sup>1)</sup> (préparé à partir de la *substance fondue*, condition nécessaire à l'apparition de la composante  $\gamma_4$ ).

\*) Nous remercions M. S. STEINEMANN du L. S. R. H. (Neuchâtel) d'avoir effectué cette analyse pour nous.

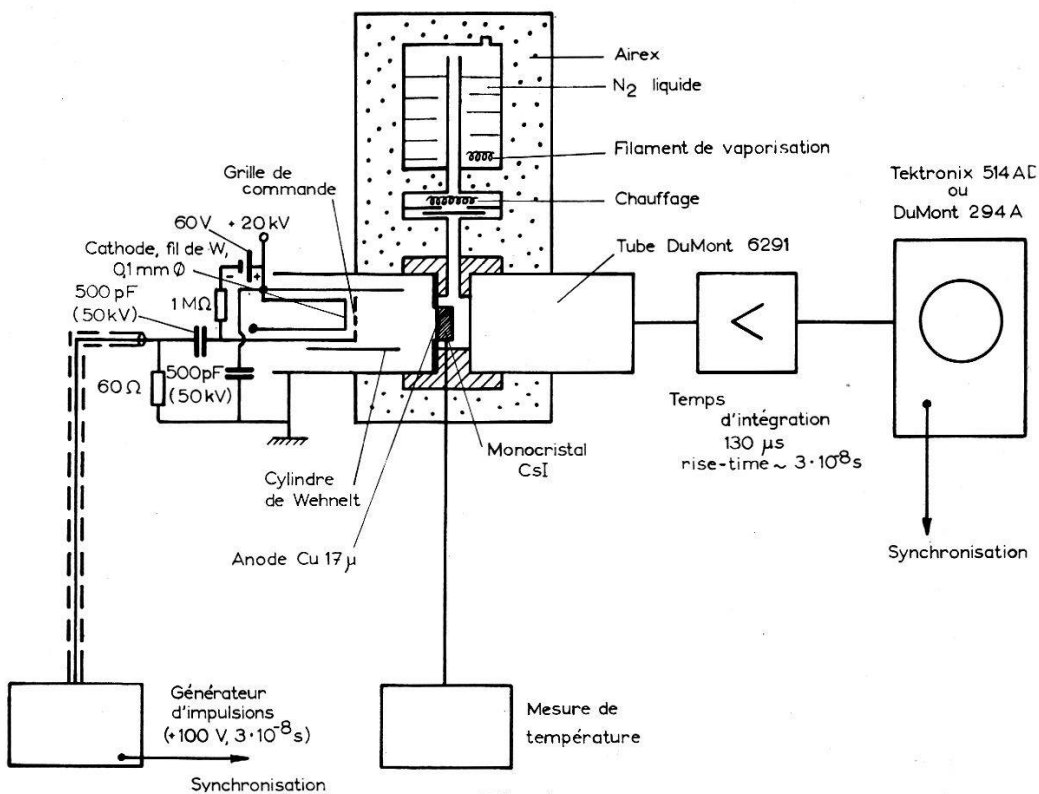
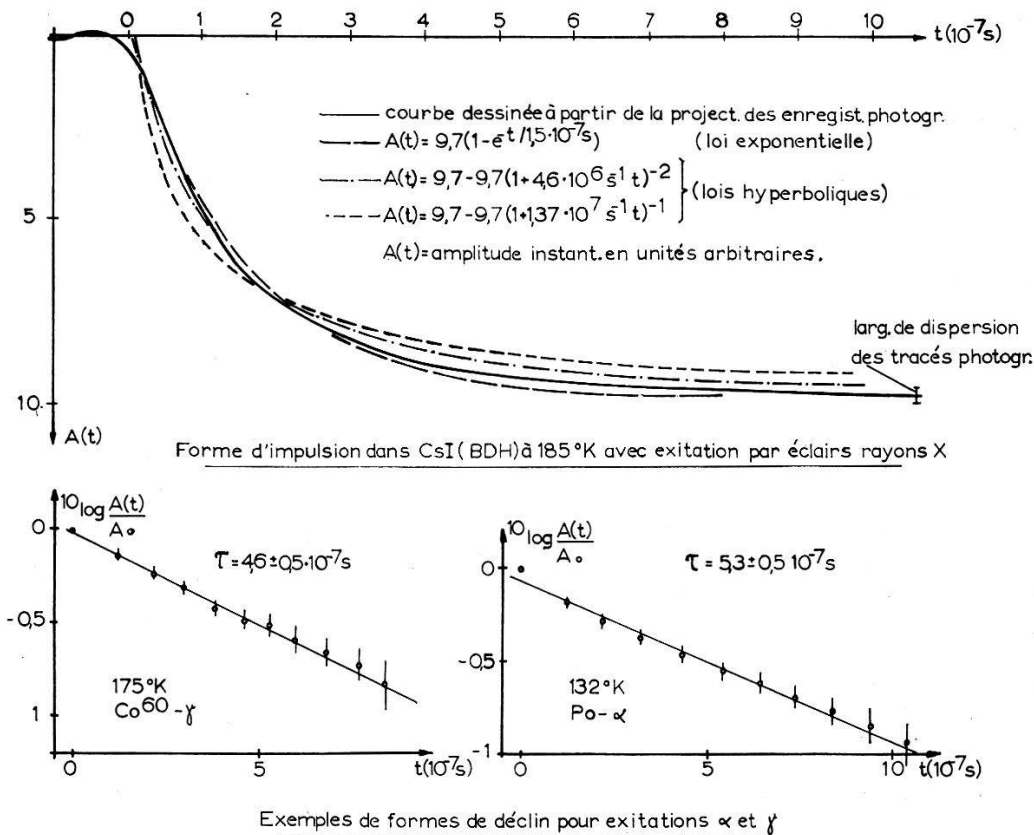


Fig. 1.

Schéma de principe du dispositif de mesure du temps de déclin.



Exemples de formes de déclin pour excitations α et γ

Fig. 2.

### III. Résultats et discussion

CsI composante «froide».

La fig. 2 montre que le déclin luminescent est assez bien représenté par une exponentielle alors que des formes de type hyperbolique accusent des déviations plus grandes, surtout même au début de la scintillation. Le fait que la forme générale et la durée des scintillations sont identiques, que l'excitation se fasse par  $\alpha$  ou par  $\gamma$  (fig. 3), est une indication plus certaine d'une cinétique du 1<sup>er</sup> ordre. Pour un processus à cinétique du 2<sup>nd</sup> ordre, la forme et le temps de déclin dépendent en effet de la densité d'ionisation et devraient donc être différents ( $\tau$  plus court) pour l'excitation par les  $\alpha$ .

L'impossibilité de détecter une perturbation du déclin exponentiel même pour les durées les plus courtes de la scintillation est un argument en faveur de l'interprétation de la composante «froide» comme *recombinaison d'un exciton dégénéré*:

Admettant, comme VAN SCIVER<sup>2)</sup> des sauts de l'ordre de  $kT$  (soit  $\sim 1/60$  eV à 200° K) dans la dégradation d'énergie de l'exciton et une fréquence de  $10^{13}$  sauts/s, il ne faut pas plus de  $10^{-11}$  s à l'exciton libre pour perdre son énergie de surplus ( $\sim 2$  eV) et être trappé dans le réseau.

Au contraire la capture successive des électrons et trous + par des centres dont la section efficace peut s'estimer à  $\sigma \simeq 10^{-15}$  cm<sup>2</sup> et la concentration guère supérieure à  $n = 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> exigerait un temps de l'ordre de  $1/n\sigma v_{th}$  soit  $\sim 10^{-7}$  s (pour  $v_{th} = 10^7$  cm/s). La perturbation du déclin exponentiel se manifesterait donc à 200° K, contrairement aux observations, sur une durée du même ordre que les scintillations elles-mêmes (voir fig. 3).

A partir des mesures de  $\tau$  en fonction de  $T$  représentées dans la fig. 3, on déduit les valeurs suivantes:

$$\begin{aligned} s_1 &= (1,30 \pm 0,05) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} & {}^{10}\log \frac{s_2}{s_1} &= 2,25 \pm 0,05 \\ E_1 &= 0 & E_2 &= (0,055 \pm 0,005) \text{ eV.} \end{aligned}$$

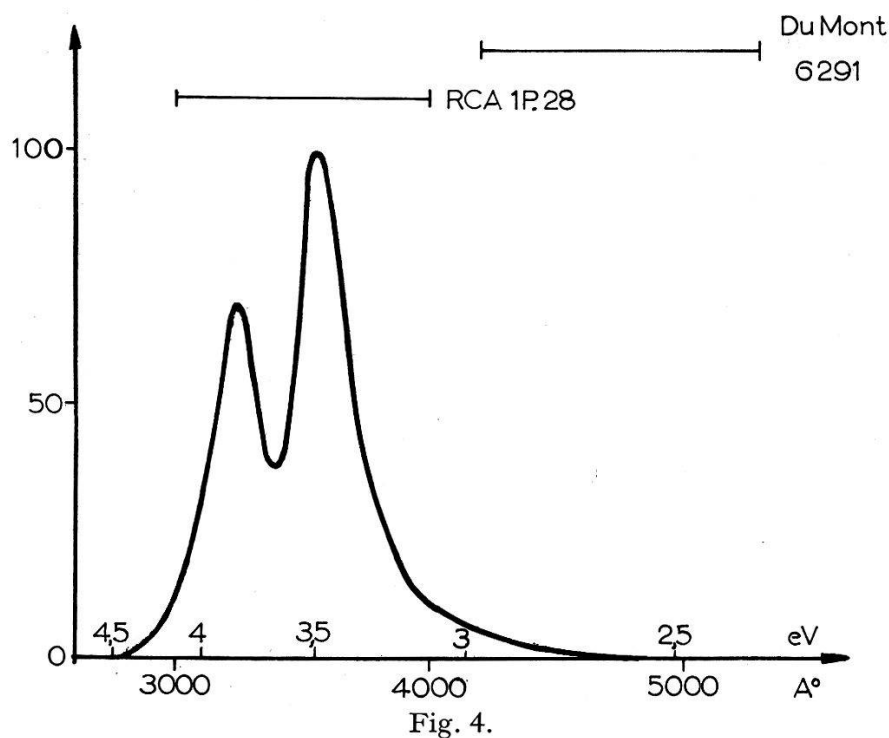
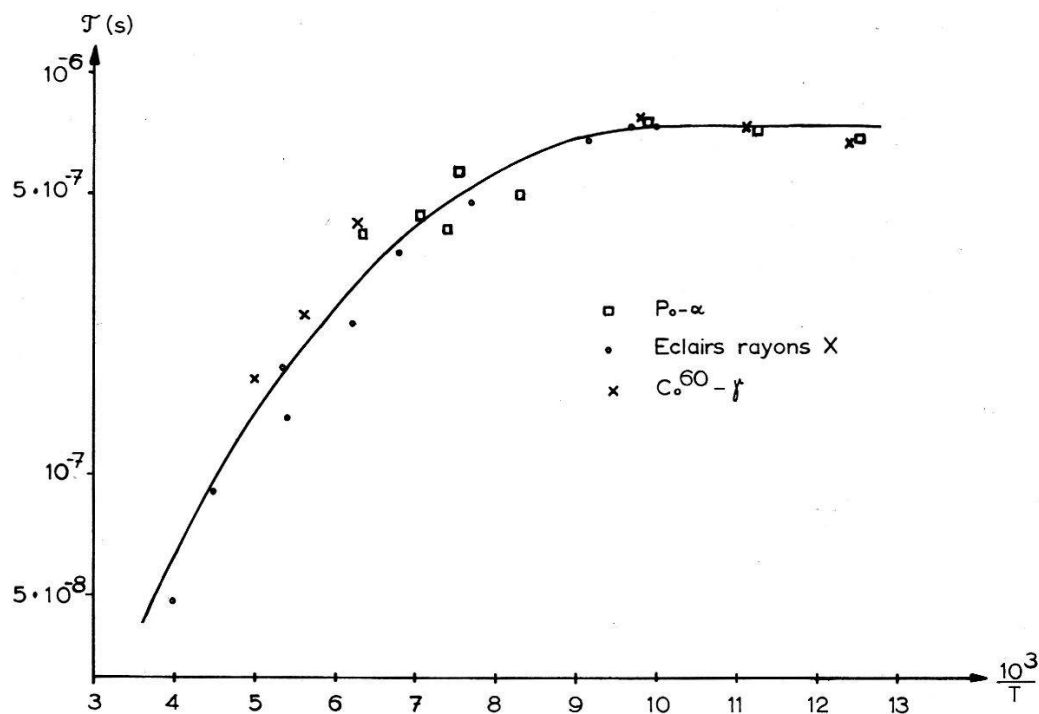
En accord avec le résultat  $E_1 = 0$ , nous n'avons décelé aucune thermoluminescence dans le domaine des températures accessibles ( $\geq 77^\circ$  K).

$s_1$  paraît un peu faible pour une transition permise (dans NaI,  $s_1 \simeq 3 \cdot 10^7$  s<sup>-1</sup>) mais il est possible que la structure cristalline différente pour CsI soit responsable de cet empêchement de transition.

Le spectre d'émission de la composante froide a été mesuré sur l'un de nos cristaux avec excitation  $\gamma(\text{Co}^{60})$  ou  $\alpha(\text{Am})$  par HAHN et VAN SCIVER\*) et présente à 77° K l'allure indiquée dans la fig. 4. Aux températures croissantes les deux maxima s'affaiblissent sans se déplacer sen-

\*) Nous sommes reconnaissants au Dr. B. HAHN de nous avoir obligeamment transmis ces résultats non publiés.

siblement mais leur rapport d'intensité s'inverse. Alors qu'entre  $77^\circ\text{K}$  et  $200^\circ\text{K}$  le pic situé à  $3,8\text{ eV}$  décroît d'un facteur 15 environ, celui situé à  $3,5\text{ eV}$  diminue approximativement d'un facteur 150 pour ne plus re-



Spectre d'émission de CsI(BDH) à  $77^\circ\text{K}$  avec excitation par les  $\gamma$  de  $\text{Co}^{60}$ . Les intervalles indiqués |—| correspondent au domaine de sensibilité spectrale maximum ( $>80\%$ ) des deux premiers tubes utilisés. Le tube AFIF a une réponse spectrale pratiquement constante entre  $4500$  et  $2800\text{ \AA}$ .

présenter alors que 1/15 du maximum d'énergie supérieure. L'allure des spectres est la même et leur comportement analogue avec l'excitation par les  $\gamma$  ou par les  $\alpha$ .

La mesure de  $\eta(T)$  pour le spectre global n'est bien assurée que par les tubes 1P28 et AFIF dont la réponse spectrale est nettement mieux adaptée que celle du tube 6291. Les mesures du rendement par la hauteur d'impulsion intégrée ou par le courant moyen en régime stationnaire d'excitation ont bien été trouvées compatibles dans les limites d'erreur. Dans tous les cas on observe une nette approche de la saturation vers les basses températures et l'extrapolation à la limite constante se fait avec une bonne précision. Ceci est en désaccord avec les observations de KNOEPFEL, LOEPFE et STOLL<sup>4</sup>); ces auteurs observent également un maximum d'émission vers 4600 Å. Nous ne nous expliquons pas l'origine de ces discordances, sinon qu'il s'agit d'une composante lumineuse différente de celle que nous étudions.

Utilisant parmi nos mesures celles qui nous paraissent le plus exactes (courant luminescent moyen avec cristal dans enceinte évacuée et photomultiplicateur à température constante) nous obtenons, par ajustement\* de la droite

$$\ln\left(\frac{1}{\eta} - 1\right) = \ln \frac{s_2}{s_1} - \frac{E_2 - E_1}{k} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

aux points expérimentaux fournis par les tubes 1P28 et AFIF avec excitation  $\gamma(\text{Co}^{60})$ , les valeurs suivantes:

$${}^{10}\log \frac{s_2}{s_1} = 2,24 \pm 0,10 \quad E_2 - E_1 = (0,060 \pm 0,004) \text{ eV} (= E_2 \text{ si } E_1 = 0).$$

On constate que l'accord avec les valeurs déduites de l'étude de  $\tau(T)$  est satisfaisant.

Les mesures d'absorption spectrales dans les iodures d'alcalins de MARTIENSSEN<sup>5</sup>) nous permettent de déduire que la formation d'un exciton libre dans CsI exige une énergie minimum de 5,74 eV à 100° K (5,81 eV à 20° K).

Suivant que nous prenons comme caractéristique de la recombinaison de l'exciton dégénéré le pic d'émission à 3,5 eV (3560 Å) ou celui de 3,8 eV (3250 Å) on en conclut que l'exciton libre dissipe en phonons, avant d'être trappé dans le réseau polarisable, une énergie de 2,2 eV ou de 1,9 eV. Tous les deux pics d'ailleurs peuvent provenir de la recombinaison d'excitons, plusieurs niveaux d'excitation étant possibles; dans CsI en particulier on observe<sup>5</sup>) deux maxima d'absorption dans le domaine spectral précédant l'absorption par transition bande-bande.

Ces résultats devraient être comparés, comme le tente VAN SCIVER<sup>2</sup>) pour NaI, aux observations sur l'émission photoélectrique externe in-

\* Pour cet ajustement nous n'utilisons que le domaine de températures inférieures à 170 °K sur lequel, pour les cristaux étudiés, la composante „chaude“ est négligeable.



duite par excitons sur les centres  $F$ . Des mesures bien connues de APKER et TAFT<sup>6</sup>) de cet effet pour RbI on déduit pour l'exciton une énergie dégradée de 1,9 eV. Dans CsI les mesures de PHILIPP et TAFT<sup>7</sup>) ne fournissent malheureusement pas de précisions suffisantes sur l'émission d'électrons par excitons pour permettre une comparaison avec nos résultats.

\* \* \*

NaI-composante  $\gamma_4$ .

Nous nous sommes limités dans cette étude à remesurer, pour la composante  $\gamma_4$ ,  $\tau$  en fonction de  $T$  pour les durées courtes de la scintillation et à en contrôler la forme exponentielle du déclin. Les résultats donnés dans la fig. 5 se laissent représenter par la loi  $\tau = 1/k_1 = (1/s_1) \exp(E_1/kT)$  jusqu'aux températures les plus élevées avec

$$s_1 = 2,9 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \quad \text{et} \quad E_1 = 0,12 \text{ eV.}$$

Ces valeurs confirment celles mesurées antérieurement<sup>1</sup>) pour le domaine des températures plus basses.

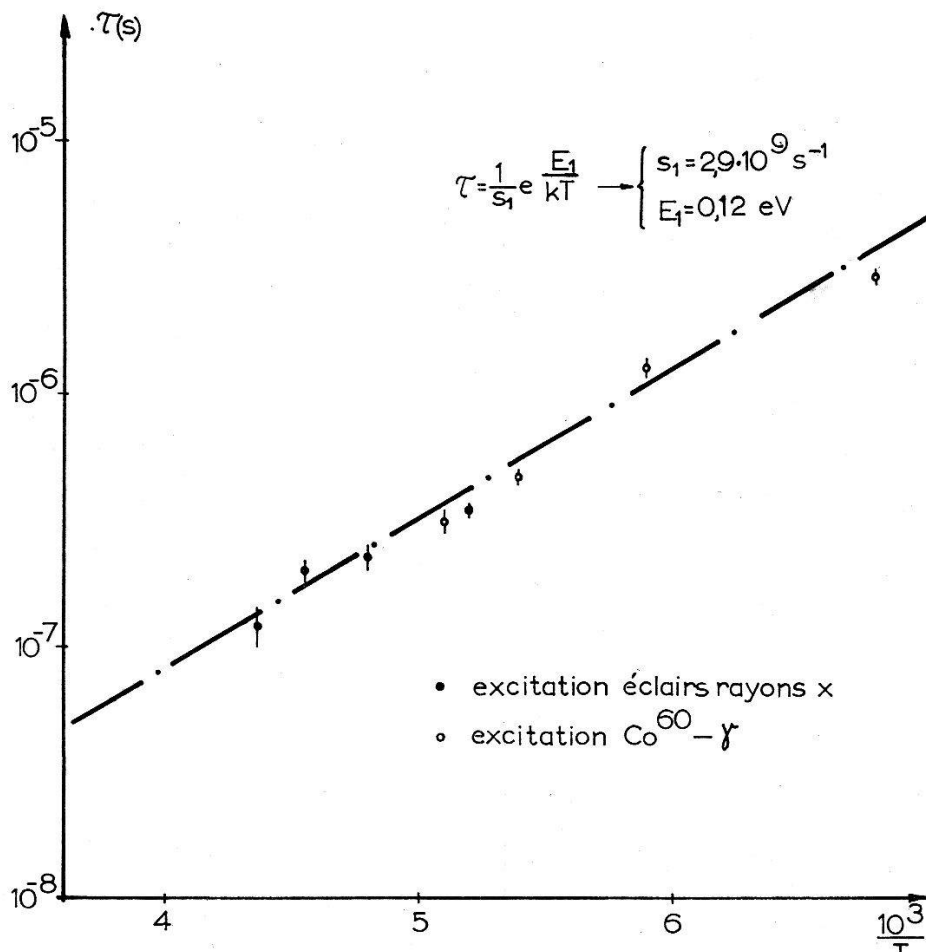


Fig. 5.  
NaI composante  $\gamma_4$ .

Il est évident que le résultat  $k_2 = 0$ , c'est-à-dire l'exclusion d'un processus non radiatif pour le type de centre luminescent responsable de la



composante en question, exigerait, d'après le modèle utilisé, que le rendement  $\eta$  soit constant ( $\equiv 1$ ). Ceci n'est pas confirmé par l'expérience<sup>1)</sup> qui fournit une variation typique  $\eta(T)$  dont on tire :

$$E_2 - E_1 = 0,18 \text{ eV} \quad \text{et} \quad {}^{10}\log \frac{s_2}{s_1} = 4,7.$$

La question de savoir comment le modèle doit être modifié pour expliquer ces résultats ne pourra être élucidé que par une étude détaillée du spectre d'émission de la composante  $\gamma_4$ .

Nous aimerions souligner ici que la composante «chaude» de CsI présente également des caractéristiques anormales comparables<sup>2)4)</sup>.

Elle aussi est liée à des défauts de réseau propre qui n'apparaissent qu'après *traitement thermique* du cristal ou après introduction d'éléments étrangers déformant le réseau (Tl, Na)<sup>4)</sup>. Nous avons pu, au cours des présents essais, la faire apparaître par simple déformation plastique du cristal pur de CsI. Comme pour  $\gamma_4$  de NaI, la courbe de rendement — qui peut même présenter un maximum — n'est pas directement compatible, dans le cadre du modèle, avec la variation simplement exponentielle observée pour  $\tau(T)$ .

En conclusion il apparaît comme probable que les scintillations lumineuses dans les cristaux purs de CsI et NaI soient de deux types différents :

a) Des scintillations correspondant à la recombinaison d'excitons dégénérés, auto-trappés dans le réseau du cristal (par conséquent liées à des défauts non permanents du réseau de base) et pouvant être décrites par un modèle simple de centre luminescent.

b) Des scintillations dues à la présence de défauts cristallins permanents produits par traitement thermique ou déformation plastique du réseau et dont le comportement ne pourra s'expliquer que par un mécanisme plus complexe.

Nous remercions M. J. A. MONARD, candidat physicien, de son aide pour différentes mesures de contrôle. Ce travail a bénéficié de l'appui financier de la Commission Suisse de l'Energie Atomique.

Neuchâtel, Institut de Physique de l'Université.

### Bibliographie

- 1) J. BONANOMI et J. ROSSEL, *Helv. Phys. Acta* 25, 725 (1952).
- 2) W. J. VAN SCIVER, Stanford H. E. P. L., Report No. 38 (1955).
- 3) B. HAHN et J. ROSSEL, *Helv. Phys. Acta* 26, 271 (1953) et *Helv. Phys. Acta* 26, 803 (1953).
- 4) H. KNOEPFEL, E. LOEPFE et P. STOLL, *Z. Naturforschg.* 12a, 348 (1957).
- 5) W. MARTIENSSSEN, *J. Phys. Chem. Solids* 2, 257 (1957).
- 6) L. APKER et E. A. TAFT, *Phys. Rev.* 82, 814 (1951).
- 7) H. R. PHILIPP et E. A. TAFT, *J. Phys. Chem. Solids* 7, 159 (1956).