

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 35 (1962)

Heft: III

Artikel: Note sur la conductivité ionique et la luminescence de Csl purifié par fonte zonale

Autor: Besson, H. / Chauvy, D. / Rossel, J.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-113275>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 21.12.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Note sur la conductivité ionique et la luminescence de CsI purifié par fonte zonale

par **H. Besson***, **D. Chauvy****) et **J. Rossel**

(Institut de Physique, Université de Neuchâtel)

(5. II. 1962)

Summary. Zone refining has been used to investigate the role of foreign ions in extrinsic conductivity and luminescent emission of CsI by comparing these two phenomena in gradually purified crystals.

The temperature dependence of conductivity appears to be compatible with the model of associated divalent ions and cationic vacancies. The intrinsic conductivity obeys the law $\sigma = \sigma_0 \exp(-W/kT)$ with $W = (1,49 \pm 0,04)$ eV and $\sigma_0 \simeq 1,0 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

The intensity of the 'cold'-3500-Å-component of luminescence is independent of purification, showing definitely its connection with the basic crystal lattice. In contrast, the 'warm'-4370-Å-component disappears gradually with increasing crystal purity, in a manner similar to the conductivity. This finding, together with previous data, suggests that the 'warm' component is due to the free vacancies in equilibrium with divalent ions; such a connexion provides a natural explanation for the particular temperature dependence of that component.

Les études faites dans notre institut¹⁾²⁾³⁾ sur la luminescence de monocristaux de CsI «pur» ont démontré un comportement essentiellement différent des deux composantes dominantes: L'une γ_2 , est intense aux basses températures, à déclin rapide $\tau \simeq 7,5 \cdot 10^{-7}$ s, peu sensible à la température et présente deux bandes spectrales à 3550 et 3260 Å avec des caractéristiques très voisines. L'autre γ_1 , est décelable aux températures ordinaires mais son rendement au lieu de croître comme γ_2 tombe aux basses températures après avoir passé par un maximum; son temps de déclin plus lent est très sensible à la température et elle apparaît comme une seule bande spectrale vers 4370 Å.

*) Actuellement à l'Université de Bonn (Allemagne).

***) Maintenant au Département des Semi-Conducteurs de Ebauches S.A. à Neuchâtel.

Pour déterminer dans quelle mesure l'hypothèse déjà avancée que la composante γ_2 est plus particulièrement liée au réseau chimiquement pur alors que γ_1 dépendrait de la présence d'ions étrangers est vérifiée, nous avons entrepris une purification graduelle du cristal par fonte zonale. En mesurant pour une série de spécimens découpés le long de l'axe du barreau cristallin la conductivité ionique extrinsèque et l'intensité de la luminescence on doit pouvoir tirer de la comparaison des deux phénomènes des renseignements sur le rôle précis qu'il faut attribuer aux ions d'impureté.

I. Purification et contrôle du degré de pureté par conduction ionique

Le dispositif de fonte zonale utilisé est indiqué dans la figure 1. La poudre de CsI de départ provient des British Drug Houses. Une analyse spectroscopique a indiqué la présence de traces de Ca, Cu, Fe, Mg et Si. La purification a été faite par 10 passages consécutifs avec une vitesse de 0,1 mm/min. Pour éviter l'adhérence du cristal à la nacelle de quartz, la zone fondue se déplaçait dans une atmosphère inerte chargée de vapeur d'iode.

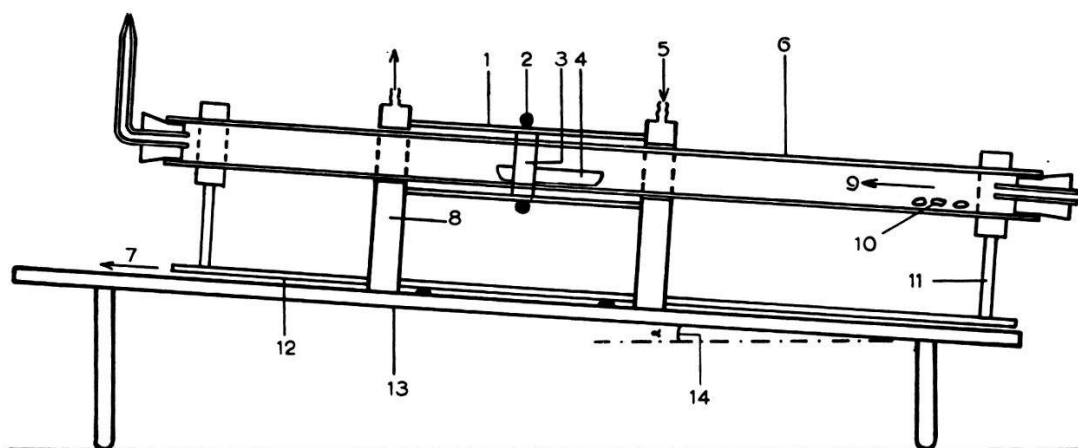


Fig. 1

Dispositif de fonte zonale

- | | |
|---|--|
| 1. Tube de quartz support de l'anneau chauffant | 9. Courant de gaz protecteur $2/3 N_2 + 1/3 H_2$ |
| 2. Spire d'induction | 10. Cristaux d'iode |
| 3. Anneau chauffant en silibore | 11. Support du four |
| 4. Nacelle de quartz | 12. Chariot |
| 5. Eau de refroidissement | 13. Banc support |
| 6. Tube de quartz | 14. Angle d'inclinaison ajusté pour compenser le flux de matière dans la nacelle |
| 7. Déplacement du chariot | |
| 8. Supports métalliques refroidis | |

L'analyse spectroscopique de l'extrémité la plus purifiée du barreau cristallin a décelé des traces tout juste perceptibles de Cu et Mg alors que Ca, Fe et Si n'étaient plus détectables.

Pour soumettre la purification obtenue à un contrôle plus complet et obtenir une première information sur le rôle des ions étrangers, la mesure de la conductivité électrique en fonction de la température a été utilisée.

D'après GRÜNDIG⁴⁾, la conductivité des halogénures d'alcalins est dominée par la migration des lacunes cationiques et leur équilibre d'association avec des ions d'impuretés divalentes. Cette théorie décrit bien le comportement observé de la conductivité de nos cristaux dans le domaine de température utilisé de 50 à 500°C et nous permet donc d'atteindre le but cherché.

Les premiers essais de mesure de σ ont été faits en courant continu; il est indispensable dans ce cas de mesurer le courant initial pour éviter les effets de polarisation qui se développent après l'enclenchement du champ électrique; de plus il n'est pas aisé de trouver des électrodes assurant un contact ohmique suffisant.

Les résultats n'étant pas très reproductibles, une méthode de mesure en courant alternatif a été utilisée. Le schéma du dispositif électrique et les caractéristiques des appareils sont donnés dans la figure 2. Le porte cristal dans son enceinte à température ajustable entre 50° et 520°C est indiqué dans la figure 3. La mesure de la résistance R des monocristaux en forme de parallépipèdes plus ou moins réguliers de dimensions variables de 3 à 10 mm pour les différentes arêtes fournit la conductivité par l'expression $\sigma = 1/R \cdot l/S$. Le facteur géométrique l/S est affecté d'une erreur relative maximum de 5% qui représente essentiellement l'erreur relative sur σ . La valeur absolue de σ est affectée d'une erreur de l'ordre de 10%.

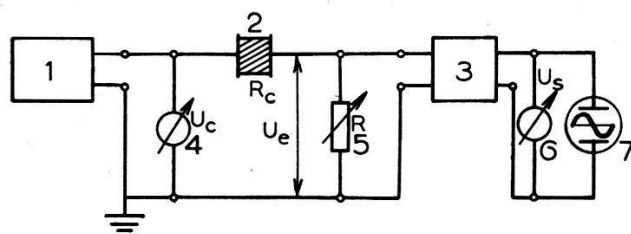


Fig. 2

Dispositif de mesure de σ

- | | |
|--|---|
| 1. Générateur de tension alternative
250 Hz | 5. Résistance variable (max. 16 k Ω)
réglant la tension d'entrée U_e |
| 2. Cristal de CsI | 6. Voltmètre de sortie |
| 3. Amplificateur de mesure | 7. Oscilloscope de contrôle |
| 4. Voltmètre d'entrée | |

Les mesures ont porté sur 7 échantillons monocristallins découpés transversalement en des positions successives le long de l'axe du barreau (abscisse x).

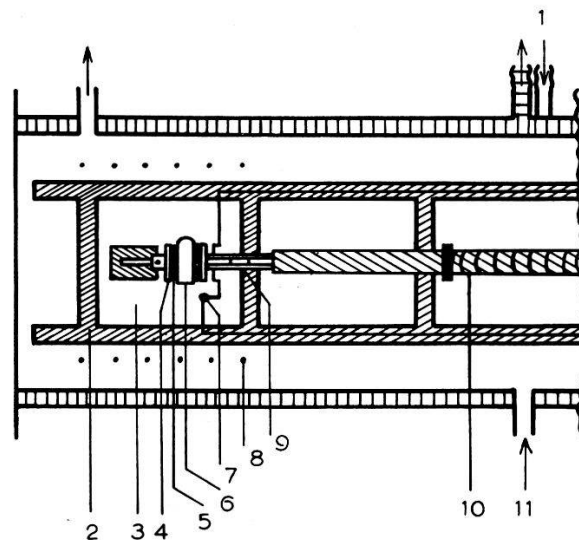


Fig. 3

Support de cristal pour la mesure de σ en fonction de la température

- | | |
|---|---|
| 1. Eau de refroidissement de l'enceinte du four | 6. Cristal de CsI |
| 2. Support en acier | 7. Thermocouple |
| 3. Plaque de porcelaine | 8. Enroulement de chauffage |
| 4. Electrode de molybdène | 9. Tube isolant de quartz |
| 5. Feuille souple de contact en Al | 10. Ressort de compression |
| | 11. Gaz de protection $2/3 N_2 + 1/3 H_2$ |

a) Mesure de σ en fonction de x (température normale).

Les résultats pour les 4 séries de mesures effectuées à la température du laboratoire (fig. 4) montrent une reproductibilité satisfaisante (3%). La relation exacte entre σ et la concentration c des ions divalents d'impuretés n'est pas simple; grossièrement on peut admettre (4) que dans le cas d'une impureté dominante et aux températures peu élevées la relation $\sigma \sim \sqrt{c}$ peut être utilisée. La courbe obtenue peut être comparée sur cette base à la distribution de concentration prévue pour une purification par fonte zonale. On constate que son allure est assez typique de l'effet attendu.

b) Vérification du critère de conduction extrinsèque d'après GRÜNDIG.

Les mesures de σ effectuées à température croissante puis à température décroissante sont reproductibles à 1% près. A part le domaine inférieur à 200°C où les effets capacitifs et de contacts imparfaits influent sur les faibles valeurs de σ , la représentation $\log \sigma = f(1/T)$ se décompose pour tous les échantillons (sauf un pour lequel les mesures sont douteuses) en deux segments sensiblement rectilignes (fig. 5). Le segment situé du côté des hautes températures est commun à tous les spécimens et représente la conductivité ionique intrinsèque du cristal obéissant à la loi $\sigma = \sigma_0 \exp(-W/kT)$.

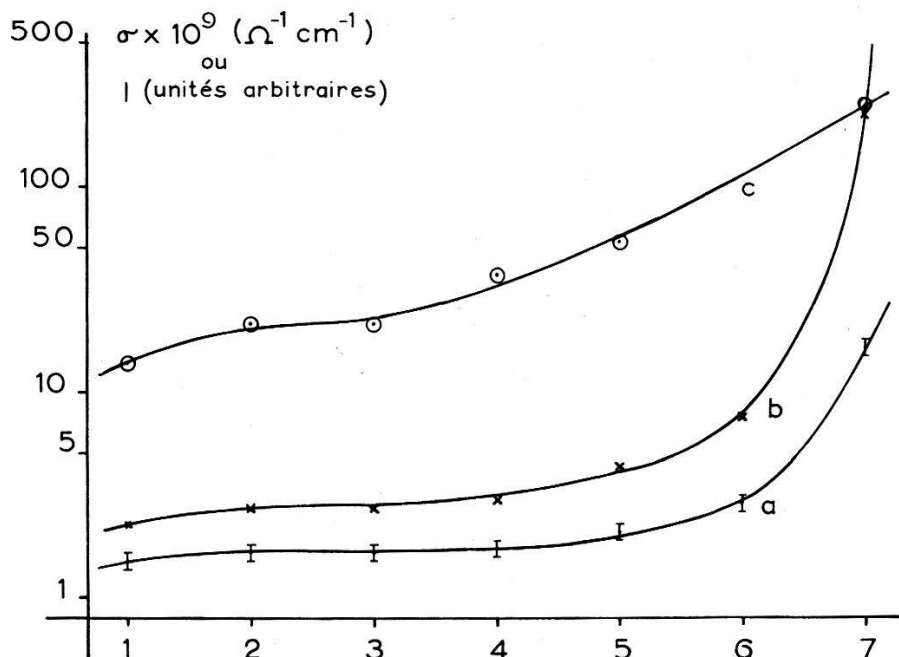


Fig. 4

Conductivité et intensité lumineuse pour 7 cristaux de pureté décroissante. Les courbes *a* et *b* donnent σ resp. σ^2 et la courbe *c* l'intensité *I* de la composante «chaude».

La pente mesurée est la même à 3% près et fournit une énergie d'activation $W = (1,49 \pm 0,04)$ eV; l'extrapolation de la droite donne une constante $\sigma_0 \simeq 1,0 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Ces valeurs sont à rapprocher des données expérimentales connues pour les autres iodures d'alcalins:

pour LiI: $W = 0,92$ eV et $\sigma_0 = 1,8 \cdot 10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

NaI: $W = 1,23$ $\sigma_0 = 8,1 \cdot 10^3$

KI: $W = 1,62$ $\sigma_0 = 4 \cdot 10^4$

Du côté des températures inférieures, la pente, au contraire, varie avec la pureté du spécimen, comme le prévoit le changement d'équilibre d'association des lacunes et des ions étrangers lorsque leur concentration diminue.

Le degré de pureté obtenu dans notre cas et les différences entre spécimens paraissent trop faibles pour permettre une évaluation quantitative des résultats*).

*) Dans l'hypothèse où le cristal no 1 serait de pureté limite, la pente de la partie extrinsèque donne pour énergie d'activation de la migration des lacunes $\varepsilon = (1,10 \pm 0,02)$ eV et par différence avec la pente intrinsèque la valeur $E \simeq 0,78$ eV pour l'énergie de formation d'une lacune. GRÜNDIG⁴⁾ trouve pour KCl et KBr les valeurs $\varepsilon = 0,77$ et $0,65$ eV.

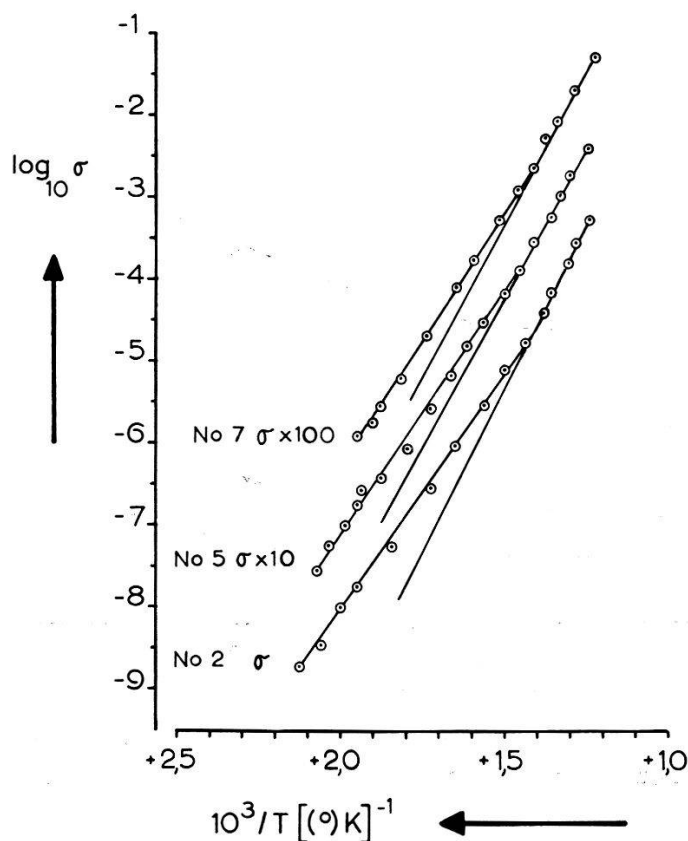


Fig. 5

Exemples de comportement de σ en fonction de la température.

Les segments de droite aux hautes températures ont sensiblement la même pente (conduction intrinsèque); les portions sensiblement rectilignes aux températures plus basses ont une pente qui dépend de la pureté du cristal.

II. Mesure de la luminescence

La distribution spectrale de l'intensité de la luminescence a été déterminée en fonction de la température en régime d'excitation permanente par les β de Sr^{90} .

Le dispositif utilisé comporte une enceinte à vide poussé dans laquelle le cristal est maintenu à une température ajustable par un bain d'azote liquide. Le cristal est excité par une source plane de 10 mC de Sr^{90} placée à quelques millimètres d'une des faces. La lumière sortant par la face opposée est observée à travers une fenêtre mince de quartz par un spectrographe ultra-violet Hilger F/4 E 517 suivi d'un photomultiplicateur RCA 1P28 qui se déplace avec sa fente de collection le long du spectre à étudier. Le courant de sortie est amplifié par un picoampèremètre électronique Keithley mod. 410 et envoyé sur un enregistreur à plume. De cette façon ont été enregistrés les spectres d'émission de 6 spécimens de pureté décroissante pour 8 températures comprises entre 77° K et 180° K.

Ces diverses séries de mesures font ressortir très nettement le résultat suivant: la composante «froide» γ_2 n'est pas modifiée par la purification, tandis que la composante «chaude» γ_1 a une intensité qui diminue progressivement. De plus la variation avec la température du rendement lumineux des composantes pour un spécimen donné qu'on déduit de ces mesures confirme les résultats obtenus antérieurement³⁾.

A titre d'illustration nous donnons dans la figure 6 les séries de spectres mesurés à 100° K, 120° K, 145° K et 180° K.

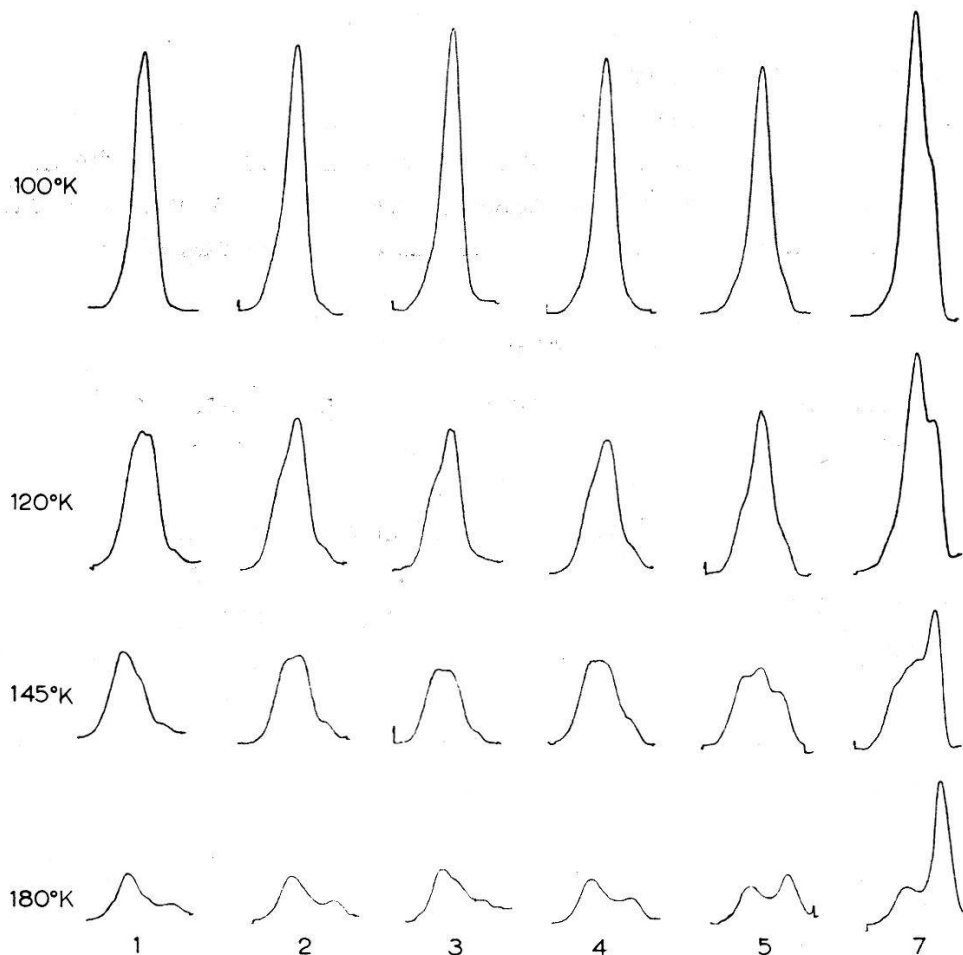


Fig. 6

Séries de spectres mesurés pour 6 spécimens cristallins de pureté décroissante (de 1 à 7).

Pour le cristal No 7, la composante «chaude» représentée par le pic de droite (4370 Å) est bien visible. Les deux pics de la composante «froide» sont séparés pour le cristal No 1 uniquement.

Un contrôle complémentaire de la permanence de γ_2 vis-à-vis du traitement par fonte zonale consiste dans la mesure du temps de déclin τ et du rendement η des scintillations en fonction de la température sur deux spécimens provenant des extrémités opposées du barreau. La mesure

effectuée par excitation au moyen des γ de Co^{60} , détection par photomultiplicateur à réponse ultraviolette du type DuMont 7664 et observation photographique des impulsions sur oscilloscope Tektronix 581 n'a pas montré de différence entre les spécimens ou par rapport à nos mesures antérieures²⁾³⁾.

Dans ces conditions, il apparaît possible d'examiner de façon plus quantitative la variation d'intensité (surface du pic) de la composante «chaude» pour la succession des échantillons cristallins, malgré leurs grandeurs et leurs formes différentes, en prenant pour référence l'intensité correspondante de la composante «froide» à 77° K. On obtient ainsi la courbe *c* de la figure 3 correspondant à la température de 165° K. Son allure correspond assez bien à une distribution de concentration produite par fonte zonale et accuse un certain parallélisme avec la courbe de conductivité. Il n'est pas possible toutefois d'établir s'il y a proportionnalité entre l'intensité lumineuse et la concentration des impuretés.

III. Discussion et conclusions

La permanence par rapport au processus de purification de la composante lumineuse «froide» γ_2 à déclin rapide et comportant deux pics spectraux voisins de 3550 et 3260 Å indique qu'elle est due au cristal chimiquement pur, en confirmation de nos conclusions antérieures. Dans le cas où cette émission lumineuse dépend de défauts cristallins, il apparaît exclu que ce soit des lacunes de cations; ces défauts sont tels en effet que le passage de la zone fondue à travers le cristal ne modifie pas leur concentration.

Nous rappelons que la cinétique de cette composante est compatible avec un modèle simple de centre luminescent¹⁾²⁾³⁾ tel que

$$\frac{1}{\tau} = k_1 + k_2 \quad \text{et} \quad \eta = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad \text{avec} \quad k_1 = s_1 e^{-E_1/kT} \quad \text{et} \quad k_2 = s_2 e^{-E_2/kT}$$

où pour notre cas $E_1 \simeq 0$ et $E_2 = 5,5 \cdot 10^{-2}$ eV.

La purification par fonte zonale ne devrait pas modifier de façon notable l'excès d'iode dans les différentes parties du barreau, d'autant plus que la zone fondue se trouvait dans une atmosphère chargée de vapeur d'iode. La nette décroissance de l'intensité de la composante «chaude» γ_1 (à un seul pic situé vers 4370 Å), lorsque la pureté chimique du cristal croît montre donc que cette composante est liée à la présence d'ions étrangers incorporés au cristal. Elle ne peut s'expliquer comme le propose VAN SCIVER⁵⁾, pour une composante de type voisin apparaissant dans NaI, simplement par un excès d'iode.

Les caractéristiques observées pour la conduction ionique extrinsèque et sa dépendance de la température rendent très plausibles une connexion

de γ_1 avec la présence d'ions divalents, notamment Ca, Fe, Mg et par conséquent *avec l'existence de lacunes cationiques*. En effet l'observation antérieure (2) d'une intensification de γ_1 par déformation plastique du cristal ou par traitement thermique suggère une relation avec des défauts du cristal, qui sont produits en particulier par l'incorporation d'ions étrangers bien plus qu'avec ces ions directement.

L'interprétation de γ_1 comme propriété des lacunes de cations permet de rendre compte de façon simple du fait que le comportement thermique du rendement $\eta(T)$ pour cette composante est anormal par rapport au modèle simple: pour les basses températures ($< 300^\circ \text{K}$) la concentration y des lacunes *libres* est donnée par une loi exponentielle simple (GRÜNDIG⁴), formule 12) $y = \text{const.} \sqrt{c} \exp(-E/2kT)$ ($c =$ concentration des ions + divalents); comme il est plausible d'admettre que les lacunes associées aux ions sont inactives pour la luminescence, l'ensemble lacune + ion formant un complexe neutre auquel électrons et trous + sont peu sensibles, on aurait pour efficacité une expression de la forme

$$\eta = \frac{k_1}{k_1 + k_2} y = \text{const.} \frac{\exp(-E/2kT)}{(1 + (s_2/s_1) \exp[-(E_2 - E_1)/kT])}$$

où $E_2 > E_1$ et $s_2 \gg s_1$.

Une telle expression peut rendre compte de la décroissance de η aux basses températures observée pour γ_1 et du maximum intervenant vers 170°K , déjà décelé³) et confirmé par les présentes mesures. Toutefois pour la fonction donnée explicitement ci-dessus, un maximum n'existe que si $E < 2(E_2 - E_1)$, condition probablement trop restrictive. Des expériences pour tester cette interprétation plus complètement sont en préparation.

Nous tenons à remercier M. D. ECKLIN pour son aide précieuse dans la préparation, la purification et l'analyse spectrale des cristaux ainsi que M. E. GUCKER qui a exécuté les mesures de contrôle par les scintillations de CsI.

Ce travail a bénéficié de l'appui financier de la C.S.A.

Bibliographie

- 1) J. BONANOMI et J. ROSSEL, *Helv. Phys. Acta* 25, 725 (1952).
- 2) H. ENZ et J. ROSSEL, *Helv. Phys. Acta* 31, 25 (1958).
- 3) D. CHAUVY et J. ROSSEL, *Helv. Phys. Acta* 32, 481 (1959).
- 4) H. GRÜNDIG, *Z. für Physik* 158, 577 (1960).
- 5) W. J. VAN SCIVER, *Phys. Rev.* 120, 1193 (1960).