

**Internationales Lumineszenz-Symposium
über die Physik und Chemie der Szintillatoren**

**International Symposium on Luminescence
The Physics and Chemistry of Scintillators**

**Symposium International de Luminescence
La Physique et la Chimie des Scintillateurs**

Herausgeber:

Professor Dr. N. RIEHL

Physik-Department, Technische Hochschule, München
und

Professor Dr. H. KALLMANN

Radiation and Solid State Laboratory, Department of Physics,
New York University, New York

Redaktion:

Priv.-Doz. Dr. H. VOGEL

Physik-Department, Technische Hochschule, München

Tagung vom 5. bis 9. September 1965 in München

unter Förderung des Bundesministeriums für wissenschaftliche Forschung



VERLAG KARL THIEMIG KG MÜNCHEN

1965

Composante luminescente de CsI pur à 3450 Å

Par M. Aegerter, R. Heubi et J. Rossel

Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel, Suisse

From the investigation between 57 and 300 °K of the kinetics of the scintillations produced by beta rays and by pulses of 1 MeV protons, from the UV excitation spectrum and the IR stimulation, it is concluded that the 3450 Å component in pure CsI may be explained by the recombination of relaxed excitons. A simple model of center with configuration curves describes the recombination kinetics adequately. Below 100 °K, V_k centers are produced by beta particles excitation in an amount varying from 1 to 10% of the total irradiation. The relations between pair recombination by IR stimulation and by thermal instability of the V_k are discussed in connexion with the blue 4300 Å component.

1. Introduction

L'étude de la luminescence des halogénures d'alcalins et plus spécialement des iodures [1—4] a montré l'existence de deux types de composantes principales dans les cristaux non-activés:

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

Nous avons étudié plus spécialement ces 2 types de composantes dans des monocristaux de CsI purifiés par fonte zonale et dotés ensuite d'ions étrangers divalents (Ca^{+2} , Sr^{+2} , Mn^{+2} , en concentration variant entre 10^{-2} et 100 ppm environ et mesurée par absorption atomique de flamme). Les scintillations et la luminescence en régime stationnaire pour les cristaux excités par radiations ionisantes (γ ou β , rayons X, protons) et sélectivement par ultra-violet (UV) et infra-rouge (IR) ont été étudiées entre 57 °K et la température normale.

Dans le présent travail (que nous désignerons par I) les caractéristiques et la nature d'une composante du type a) (composante « froide » γ_2) à bandes d'émission voisines de 3450 Å sont analysées et discutées. Une seconde communication dans ce volume [5] (désignée par II) présente les résultats de l'étude d'une composante du type b) ayant son maximum d'émission à 4300 Å (composante « chaude » γ_1) et interprète son mécanisme en connexion avec la composante γ_2 .

2. Scintillations luminescentes (cinétique de l'émission)

Le spectre d'émission observé sous irradiation β (^{90}Sr) et corrigé pour la réponse du spectrographe (Hilger F/4 E 517) et des différents phototubes utilisés (DuMont 6291 et 7664, RCA 1 P 28, Philips 56 UVP) a, pour 3 températures, l'allure indiquée en fig. 1. La composante qui nous intéresse ici (composante « froide » γ_2) a son maximum vers 3500 Å et s'annule aux températures élevées (> 200 °K). Bien que le profil soit sensiblement gaussien, il n'est pas exclu qu'il s'agisse d'un doublet; en effet, dans certains cristaux (surtout ceux tirés de la solution aqueuse), on observe nettement par excitation β à 77 °K deux pics situés à 3260 Å et 3550 Å dont on peut suivre l'évolution avec la température (fig. 2). On constate aux basses températures la

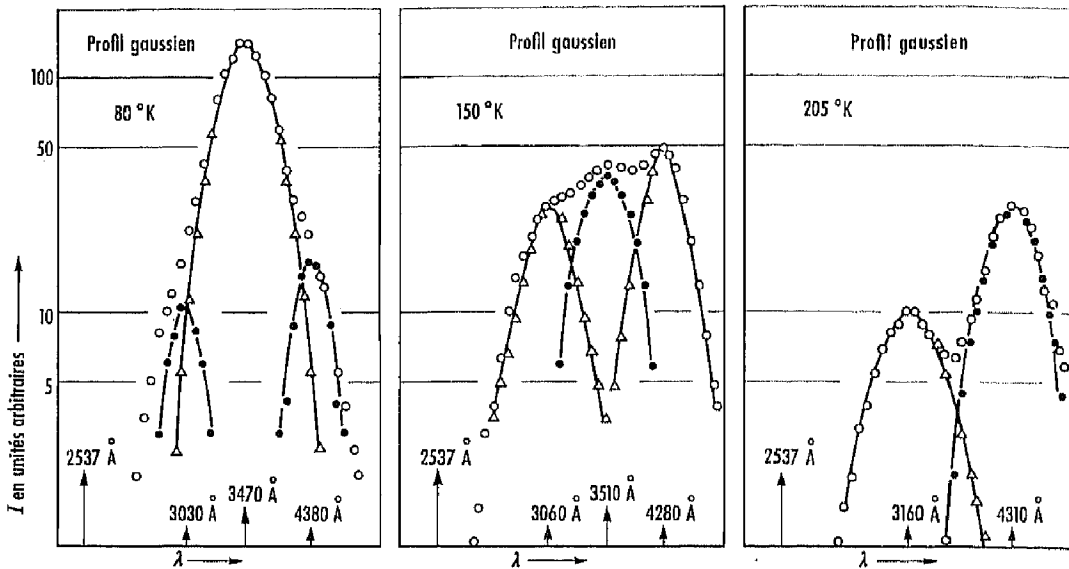


Fig. 1: Spectre d'émission analysé en échelle logarithmique pour 3 températures différentes. Le maximum à 3470 Å aux basses températures et qui disparaît au-dessus de 200 °K environ correspond à la composante « froide » γ_2

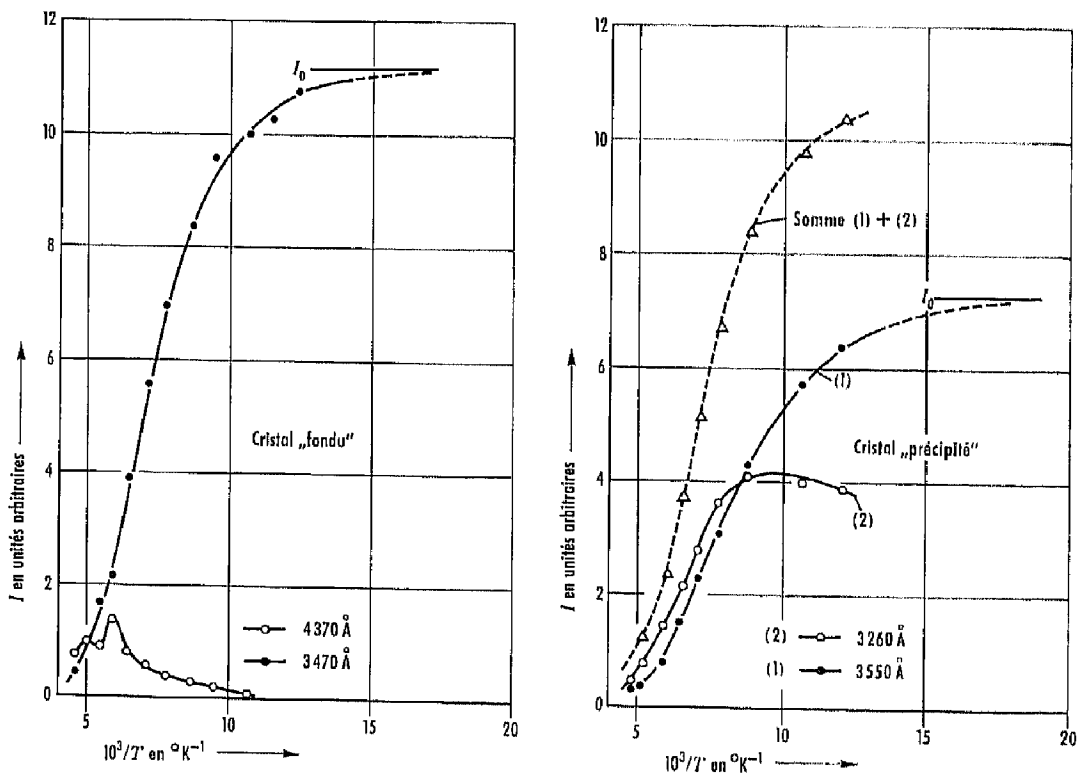


Fig. 2: Variation avec la température de l'intensité émise dans la composante γ_2 par excitation β (^{90}Sr). Pour le cristal « fondu » le doublet n'apparaît pas et l'émission a lieu à 3470 Å. Le rendement est identique à la somme des deux pics observés pour un cristal tiré de la solution aqueuse

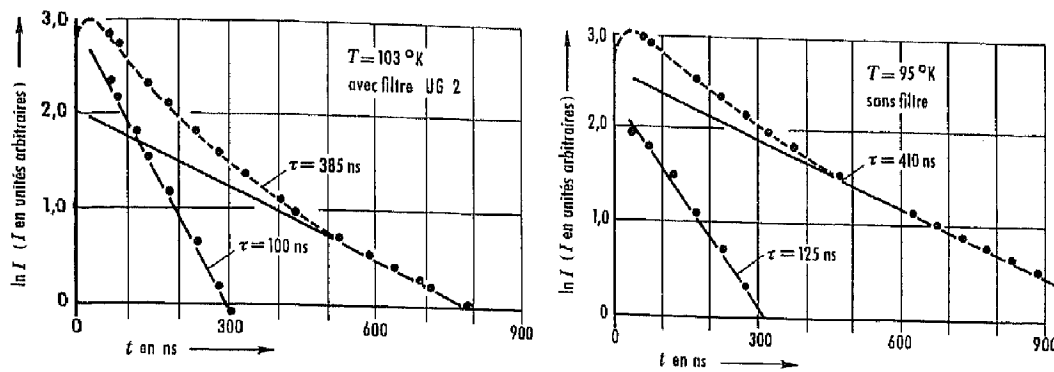


Fig. 3: Loi de déclin de la composante γ_2 . La décomposition en deux exponentielles est réalisée en représentation logarithmique. Le filtre UG 2 qui atténue les $\lambda < 3200 \text{ \AA}$ modifie le rapport en faveur de la composante rapide, donc de plus grande longueur d'onde. La croissance apparente près de l'origine est un effet instrumental

saturation d'intensité caractéristique de ce type de composantes. La même allure du rendement $\eta(T)$ est observée par irradiation au moyen de protons de 1 MeV. La loi de déclin a été étudiée en photographiant sur l'écran d'un oscilloscope (Tektronix 581) la forme de la scintillation produite par excitation au moyen d'une source de protons de 1 MeV pulsée (impulsions de 10^{-9} s environ contenant 500 à 1000 protons). Le courant de photons émis $I(t)$ apparaît comme superposition de deux exponentielles. L'utilisation d'un filtre (Schott UG 2) permet d'associer le déclin le plus court à la longueur d'onde la plus grande (environ 3550 Å) du doublet (fig. 3). Mesuré en fonction de la température, le temps de déclin $\tau(T)$ est indiqué (fig. 4) pour les composantes séparées, en irradiation par protons, et pour le doublet non résolu, en irradiation β . Les mesures par protons et par β n'ayant pu être effectuées sur le même cristal, il est difficile de dire si le temps de déclin plus court observé pour la scintillation des protons est dû à la plus grande densité de charge ou aux caractéristiques légèrement différentes des cristaux.

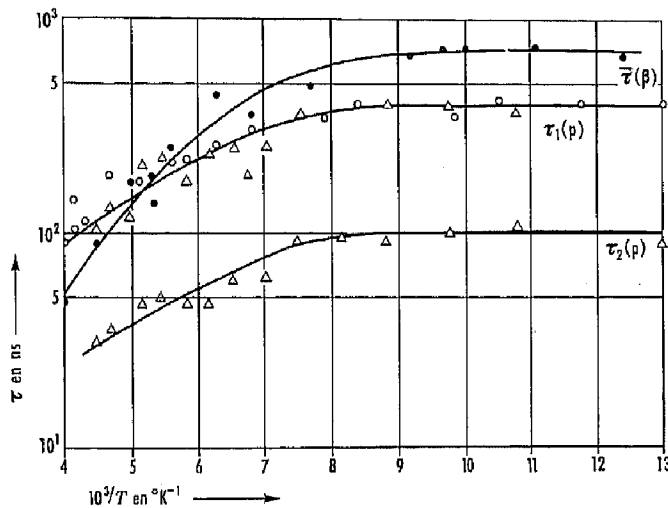


Fig. 4: Temps de déclin en fonction de la température pour irradiation β (doublet non résolu) et pour irradiation par protons (superposition de deux exponentielles)

Les propriétés observées de l'émission lumineuse suggèrent une interprétation par un modèle simple en courbes de configuration du type *Randall et Wilkins*, caractérisée par une probabilité de transition radiative $k_1 = s_1$, indépendante de la température, et de transition non radiative $k_2 = s_2 \exp(-E_2/kT)$. Les lois prédites par ce modèle, $1/\tau = k_1 + k_2$ et $\gamma(T) = k_1/(k_1 + k_2)$, rendent compte de façon satisfaisante des résultats expérimentaux dans le cas du doublet non résolu, pour l'excitation β et pour l'excitation par protons. Les paramètres ont des valeurs communes compatibles qui sont les suivantes (à 30% près environ):

$$E_2 = 0,07 \text{ eV}, \quad s_2 = 5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}.$$

Par contre, la probabilité de transition radiative $s_1 = k_1 = \lim_{T \rightarrow 0} 1/\tau$ diffère pour les différents cristaux ou les deux types d'irradiation.

Les résultats précédents sont compatibles avec un mécanisme où la migration d'énergie est très rapide ($t < 10^{-8}$ s) et l'émission localisée dans le cristal de haute pureté (l'effet des impuretés divalentes a été trouvé négligeable pour la composante γ_2).

Un argument qu'on peut invoquer pour exclure un mécanisme de transport d'énergie par migration ambi-polaire est que le déclin exponentiel se manifeste déjà à partir de 10^{-8} s environ. Un processus d'établissement de la luminescence qui ferait intervenir la migration d'électrons et de trous positifs suivie de capture par un centre luminogène, se déroulerait sur des temps τ plus longs, de l'ordre de 10^{-6} s à 150°K . Cette estimation est basée sur une mobilité $\bar{\mu} = \mu^* = 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$, une concentration de défauts luminogènes $n = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et la relation $\bar{x}^2/2\tau = \bar{\mu}kT/\theta$ avec $\bar{x}^2 = n^{-1}$.

Au contraire, pour le déplacement de Stokes observé de 2080 Å à 3450 Å, ce qui correspond à $\Delta E = 2,32 \text{ eV}$, le temps de relaxation pour un exciton à 150°K s'estime à $\tau = \Delta E/kT = 1,9 \cdot 10^{-11} \text{ s}$ avec $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ fréquence de vibration du réseau. L'interprétation déjà proposée [6] d'un exciton self-trappé et se recombinant par une loi de déclin exponentielle apparaît renforcée.

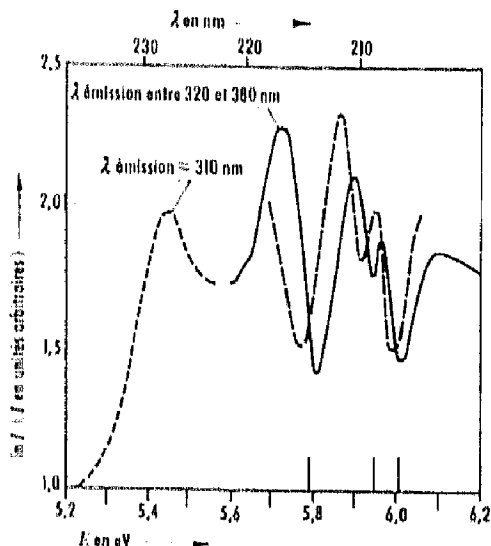
3. Excitation sélective UV

Le rôle de l'exciton self-trappé peut être clarifié par la mesure du spectre d'excitation par UV et l'observation éventuelle de pics caractéristiques des excitons dans CsI. Quelques résultats typiques sont donnés dans la fig. 5.

On constate une corrélation évidente entre la forme de la courbe d'excitation pour la lumière émise à 3450 Å et les pics d'excitons mesurés en absorption.

Pour un cristal de quelques mm d'épaisseur où toute la lumière incidente est absorbée et où le rendement quantique à basse température est voisin de 100%, l'existence d'un spectre d'excitation essentiellement différent d'une constante est surprenant et demande une explication. L'apparition de pics nettement distincts peut être due à l'existence d'une couche de surface désorganisée où la recombinaison non-radiative est prépondérante. Dans ces conditions on mesure, au moyen de l'émission lumineuse servant de détecteur, la proportion de la lumière incidente qui pénètre à travers cette couche morte dans la zone active du cristal où elle est transférée dans la bande caractéristique de γ_2 à 3450 Å. Ce qu'on observe en

Fig. 5: Spectre d'excitation UV montrant pour la composante γ_2 l'existence des maxima 5,96; 5,90 et 5,73 eV correspondant aux pics d'excitons mesurés en absorption avec un décalage analogue à celui observé pour KI et NaI. — La courbe en pointillés est le spectre d'absorption [7] renversé. Les positions des maxima d'absorption d'après [8] sont également indiquées.



échelle d'ordonnées logarithmiques est donc en principe le complément de la densité optique du cristal: A un pic d'absorption correspond ainsi un minimum d'émission. La courbe déduite des mesures d'absorption de Eby et coll. [7] portée sur la fig. 5, où les maxima d'absorption de Fischer et Hilsch [8] sont également indiqués, tend à confirmer cette interprétation. Le même décalage complémentaire entre l'absorption et l'excitation a aussi été observé dans le cas de KI [9] et de NaI [10]. Les résultats de la fig. 5 nous paraissent essentiels pour notre interprétation de la composante γ_2 , comme émission de recombinaison d'un exciton self-trappé.

4. Stimulation IR de cristaux irradiés

Les intéressantes observations de Murray et Keller [11] sur la luminescence de KI en relation avec la formation de centres V_k suggèrent pour CsI une expérience analogue de stimulation IR après irradiation à basse température.

Les cristaux irradiés par les β de ^{90}Sr (40 mCi) à 57 °K et 77 °K durant 60 min sont ensuite observés sous stimulation IR dans le domaine spectral de la composante γ_2 . Remarquons, en connexion avec cette mesure, qu'aucun maximum de thermoluminescence n'est détecté pour cette composante au-dessus de 57 °K (voir II).

Un exemple de spectre observé à 77 °K est donné dans la fig. 6. On constate une bande de stimulation située vers 0,95 μm pour le cristal purifié et une bande supplémentaire vers 0,75 μm pour le cristal doté.

La production, par irradiation β , d'électrons piégés et de centres V_k (jusqu'ici non encore définitivement identifiés dans CsI) se manifestant lors de l'action des IR par recombinaison de l'électron libéré et du trou auto-piégé, apparaît donc comme très plausible.

Dans cette perspective, la stabilité thermique des V_k a été étudiée en réchauffant le cristal entre l'irradiation préalable par β et la stimulation IR à 77 °K. Il apparaît qu'au-dessus de 100 °K la concentration des V_k est réduite d'un facteur 10 environ. Dans II, nous examinons plus en détail ce point en connexion avec la composante bleue à 4300 Å et l'émission thermoluminescente.

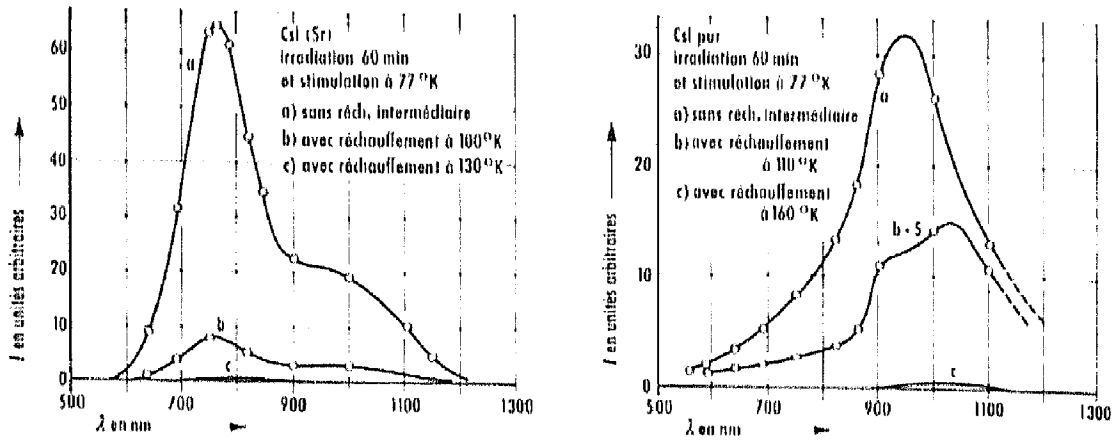


Fig. 6: Stimulation IR de cristaux préalablement irradiés par les β à 77°K. Vers 950 nm on trouve un maximum qui s'atténue fortement pour un réchauffement intermédiaire supérieur à 110°K. Ce pic peut s'expliquer par la recombinaison d'électrons dépiégés avec des centres V_k thermiquement instables. Il en est probablement de même pour le pic à 750 nm du cristal doté

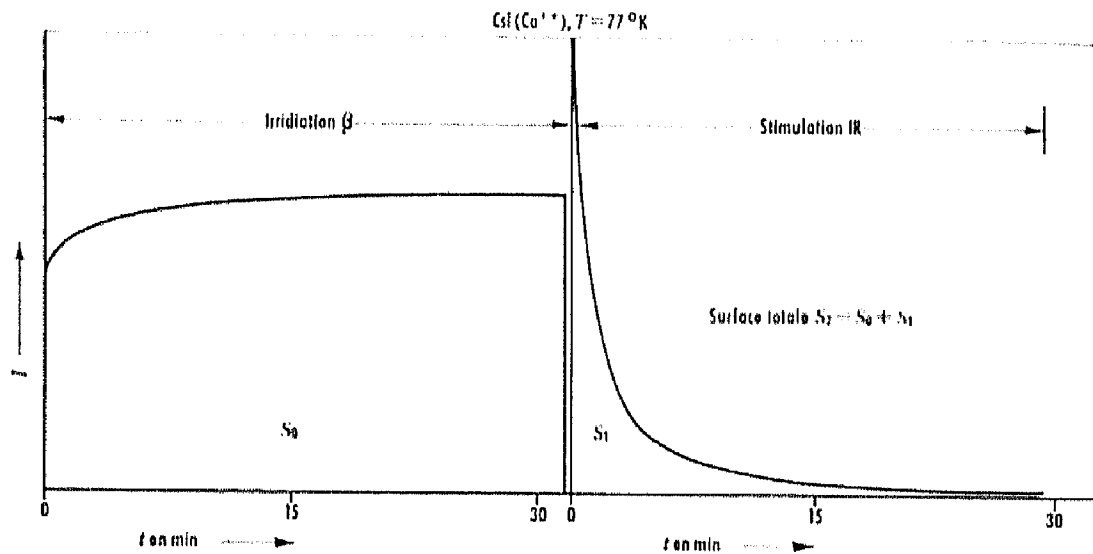


Fig. 7: Enregistrement de l'intensité de la composante γ_2 lors de l'irradiation β à basse température et de la stimulation IR subséquente. Le rapport des surfaces S_1 et S_2 donne la proportion de l'énergie incidente « congelée » dans le cristal. La courbe de déclin en stimulation IR n'est pas une exponentielle. (Dans cet exemple, la durée de l'irradiation β a été exceptionnellement réduite à 30 min)

Un tel mécanisme impliquant des centres V_k et qui représente la réplique pour CsI de celui déjà étudié dans KI par Murray et Keller [11] semble donc exister également pour les cristaux de CsI préalablement irradiés. Remarquons qu'ici les pièges à électrons produits par irradiation à 77°K ne sont pas encore identifiés. Une partie ou la totalité de ces pièges pourrait être constituée par des complexes formés d'un ion divalent d'impureté associé à une lacune cationique comme l'étude de la composante γ_1 à 4300 Å le laisse supposer.

Il est intéressant de remarquer que l'irradiation β à 57°K et 77°K conduit à une saturation de l'émission lumineuse de γ_2 pour un cristal purifié et également pour

un cristal doté (fig. 7). Cela signifie que les pièges à électrons une fois remplis, la concentration des trous self-trappés (centres V_k), qui sont les partenaires des électrons piégés, restent stationnaires et que, dès lors, toutes les paires électron-trou nouvellement formées se recombinaient directement via l'exciton relaxé. En mesurant la lumière totale émise à 3450 Å lors de l'irradiation IR, on peut déterminer la proportion d'énergie stockée dans le cristal sous forme de V_k et d'électrons piégés. Les résultats (en unités arbitraires) sont les suivants:

Temp. °K	Cristal Csl	Surface S_1 IR	Surface S_2 totale	$\epsilon = S_1/S_2$
57	Ca^{++}	335	2865	11,7%
	Mn^{++}	718,5	10173,5	7,1%
	pur	57,5	3276,5	1,6%

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

A partir de l'activité de la source β (40 mCi de ^{90}Sr) de l'angle solide sous-tendu par le cristal, de l'énergie moyenne des β (≈ 1 MeV), de l'énergie de formation d'une paire électron-trou (≈ 10 eV) et de la pénétration des β dans Csl (≈ 1 mm) on estime à $2,5 \cdot 10^{17}$ le nombre total de paires formées par cm^3 dont 1,6% dans Csl pur et 11,7% dans Csl(Ca) sont congelées à 57 °K. Le résultat transformé en ppm de Ca^{++} donne 0,06, respectivement 0,4 ppm. Ces valeurs sont à comparer avec les concentrations en Ca^{++} qui sont de l'ordre de 0,1 ppm et 50 ppm pour les deux cristaux en question.

Nous montrons dans II que la somme de lumière émise par thermoluminescence dans la composante γ_1 à 4300 Å est égale à l'émission totale stimulée par IR dans la bande γ_2 . Un tel résultat montre clairement la réciprocity des 2 processus: libération thermique des V_k et recombinaison sur les électrons piégés (émission thermoluminescente de γ_1) d'une part et dépiégeage par IR des électrons, suivi de recombinaison sur les V_k stables aux basses températures (composante γ_2 stimulée) d'autre part.

De la comparaison ci-dessus entre les paires formées et la concentration en ions divalents des cristaux, on peut conclure que seule une fraction inférieure à 10% des ions divalents introduits, produit des pièges et centres de recombinaison luminescents efficaces pour la composante γ_1 . Ce résultat semble indiquer la ségrégation d'une forte proportion des ions divalents. Il est compatible avec les conditions d'observation de la structure hyperfine de résonance paramagnétique de l'ion Mn^{++} dans Csl [12] et le fait que la composante γ_1 est sensible aux traitements thermiques du cristal [6].

5. Discussion et conclusions

Le déclin exponentiel observé pour les scintillations à 3450 Å se rapporte à l'émission à partir de l'état excité et ne donne pas d'information sur la très rapide migration d'énergie qui précède. Cependant, le mécanisme ambi-polaire proposé par Murray

et Keller, et qui postule la séparation de l'électron et du trou auto-piégé est difficilement compatible avec les pics d'excitons observés dans l'excitation UV de la composante γ_2 .

Par contre, la stimulation IR de γ_2 dans les cristaux préalablement irradiés au-dessous de 100°K s'interprète de façon naturelle par la création de centres V_k , la capture des électrons correspondants et leur recombinaison ultérieure dans le trou auto-piégé.

Notre étude suggère donc les conclusions suivantes:

- a) Dans CsI et probablement dans d'autres halogénures d'alcalins, la composante lumineuse rapide liée au réseau pur et non perturbé peut s'interpréter en majeure partie par la recombinaison d'un exciton relaxé self-trappé qui se forme en 10^{-11} s environ et qui ensuite se désexcite suivant une loi exponentielle. La présence d'un doublet d'émission avec un écartement $\Delta E = 0,1$ eV n'est pas surprenante [13].
- b) Les cristaux soumis à basse température à une radiation ionisante accumulent une fraction relativement faible (de 1 à 10% suivant la pureté des cristaux) de l'énergie introduite, sous forme de centres V_k et d'électrons piégés. Dans ce cas, le processus de recombinaison d'un électron sur un centre peut intervenir à côté de l'émission par exciton relaxé et donne lieu à la même bande d'émission lumineuse.
- c) Les pièges à électrons sont essentiellement des complexes favorisés par la présence d'ions divalents. Ces complexes sont également responsables de la composante γ_1 à 4300 Å.
- d) La désexcitation étudiée s'interprète de façon cohérente par un modèle simple de courbes de configuration. La transition radiative est indépendante de la température, mais paraît sensible aux défauts du cristal et à la densité d'ionisation produite par les différentes particules. La transition non radiative est largement indépendante du spécimen cristallin ainsi que de la nature de la radiation ionisante excitatrice.

Une étude théorique de la légitimité et des caractéristiques d'un modèle à courbes de configuration pour un exciton relaxé et une explication de l'origine du doublet d'émission seraient souhaitables.

Nous désirons remercier M. E. Gucker qui a participé activement à l'amélioration des dispositifs de mesure et à la collection des données expérimentales. Ce travail a bénéficié de l'appui du Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique.

Références

- [1] Bonanomi, J., et J. Rossel: *Helv. Phys. Acta* 25, 725 (1952)
- [2] Van Sciver, W. J., et R. Hofstadler: *Phys. Rev.* 97, 1181 (1955)
- [3] Chauvy, D., et J. Rossel: *Helv. Phys. Acta* 32, 481 (1959)
- [4] Morgenstern, Z. L., et N. N. Vasiljeva: *Czech. J. Phys.* 8 13, 226 (1963)
- [5] Aegerter, M., E. Gucker, R. Heubi et J. Rossel: p. 292
- [6] Enz, H., et J. Rossel: *Helv. Phys. Acta* 31, 25 (1958); W. J. van Sciver: *Stanford Univ. Rep. HEPL* 38 (1955)
- [7] Eby, J. E., K. J. Teagarden et D. B. Dutton: *Phys. Rev.* 116, 1099 (1959)
- [8] Fischer, F., et R. Hilsch: *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, II a*, Nr. 8 (1959)
- [9] Teagarden, K. J.: *Phys. Rev.* 108, 640 (1957)
- [10] Van Sciver, W. J.: *Phys. Rev.* 120, 1193 (1960)
- [11] Murray, R. B., et F. J. Keller: *Phys. Rev.* 137, A 942 (1965)
- [12] Porret, F., E. Saurer et J. Rossel: *Helv. Phys. Acta* 37, 632 (1964)
- [13] Wood, R. F.: *Solid State Comm.* 4, 39 (1965)

Diskussion

Hanle: Ich möchte Herrn Rossel folgendes fragen: Wenn man CsI bei tiefer Temperatur etwa mit β -Teilchen bestrahlt, kann ein Teil der aufgenommenen Energie sofort als Scintillation oder später durch Thermo- oder Ultrarot-Stimulationslicht abgegeben werden. Wie ist das Intensitätsverhältnis der Scintillation und der stimulierten Emission?

Rossel: Für ganz reine Kristalle wird unserer Meinung nach praktisch die ganze Anregungsenergie durch rasche Scintillationen wieder emittiert. Das heißt, die »self-trapped« Exzitonen haben eine Lebensdauer von max. 0,5 μ s.

Bei dotierten Kristallen oder solchen mit residuellen I^+ -Verunreinigungen in Konzentrationen \approx 50 ppm kann ein wahrscheinlich kleiner Bruchteil der Energie in Form von V_K -Zentren und eingefangenen Elektronen im Kristall bei tiefen Temperaturen zurückbleiben.

(Dieser Punkt wird bestätigt und quantitativ präzisiert in der vorliegenden Publikation.)