

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 25 (1952)

Heft: VII

Artikel: Scintillations de luminescence dans les iodures d'alcalins

Autor: Bonanomi, J. / Rossel, J.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-112332>

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: 30.03.2025

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

Scintillations de luminescence dans les iodures d'alcalins

par J. Bonanomi et J. Rossel (Université de Neuchâtel).

(6. VI. 1952.)

Summary: The following characteristics of luminescent scintillations produced by γ -rays and α -particles in pure and Tl-activated alkali-iodides have been measured between 77° K and 290° K:

- a) Decay law of the light pulses.
- b) Decay times ($10^{-7} < \tau < 10^3$ sec).
- c) Glow-curves.
- d) Luminescent yield.

The results could be interpreted quantitatively in terms of a model of luminescent center which describes the process as a monomolecular one and allows consistent determinations of the activation energy of the metastable state of the center.

Comparison of the behaviour of activated and unactivated crystals suggests that the action of Tl be limited on the trapping function of the center and the associated non-radiative transition, the emission process being left nearly unperturbed.

I. Introduction.

La luminescence des halogénures d'alcalins activés au thallium a été étudiée de façon approfondie par POHL et ses nombreux collaborateurs¹⁾. Une explication théorique des phénomènes observés a été proposée par SEITZ²⁾. Le principal objet des recherches de l'école de Göttingen était les bandes d'absorption dans l'ultraviolet, bandes dues à la présence dans les cristaux d'halogénures de traces de Tl, et reconnues identiques aux bandes d'excitation lumineuse de la phosphorescence. Le processus d'émission proprement dit n'a été que relativement peu étudié; v. MEYEREN³⁾ a déterminé les spectres d'émission, BÜNGER et FLECHSIG⁴⁾ ont mesuré le phénomène de décroissance de la phosphorescence faible de KCl:Tl.

Les composantes luminescentes à déclin rapide n'ont guère fait l'objet de mesures jusqu'ici en ce qui concerne le temps de décroissance. Depuis l'avènement des compteurs à scintillations en physique nucléaire, elles présentent, outre leur très grand intérêt in-

trinsèque pour la luminescence des solides, un intérêt considérable d'application à la mesure des radiations ionisantes; de plus elles peuvent maintenant être étudiées de façon relativement aisée et complète.

Nous nous sommes proposé de fournir dans ce travail une contribution à la connaissance de la luminescence des halogénures d'alcalins par la méthode du compteur à scintillations, ceci dans le cadre d'une recherche générale sur leurs possibilités comme détecteurs de radiations nucléaires.

Le fait que dans notre cas l'excitation de la luminescence est produite par des particules matérielles de grande vitesse et non par la lumière ultraviolette n'exclut aucunement une comparaison avec les résultats antérieurs obtenus par les méthodes classiques. Nous nous sommes limités au cas des iodures du fait que seul leur spectre d'émission se trouve dans la région spectrale de sensibilité de notre cellule photomultiplicatrice.

II. Préparation des cristaux.

Les cristaux étudiés ont été les iodures de Li, Na, K, Rb, Cs. Comme substances de départ n'ont servi que les produits les plus purs disponibles dans le commerce. Ces substances n'ont pas été soumises à une purification ultérieure.

Les cristaux ont été obtenus soit à partir de la substance fondue, soit à partir de la solution saturée du sel correspondant.

Pour les cristaux formés dans le sel fondu nous avons employé une méthode inspirée de KYROPOULOS⁵). Dans la substance fondue, contenue dans un creuset de platine placé dans un four électrique, plonge verticalement un tube de platine, dont l'extrémité fermée est refroidie par un courant intérieur d'air comprimé. Le cristal croît sur cette extrémité dans le sel fondu vers l'intérieur du creuset. Le fond et le manchon du four possèdent des enroulements chauffants distincts; l'enroulement du manchon a un pas se resserrant vers le haut. En réglant séparément les courants de chauffe, il est ainsi possible d'atteindre une température homogène dans la masse fondue, ce qui permet au cristal de croître uniformément dans toutes les directions. Le four se trouve dans un cylindre de pyrex pouvant être évacué. En cours de croissance, le cristal est lentement sorti du sel en fusion grâce à une écluse étanche permettant à la tige-support du four de coulisser vers le bas. Les cristaux ont été produits, suivant les cas, dans l'air ou dans le vide; pour le iodure de Li, une atmosphère d'argon a été nécessaire du fait de la forte at-

taque chimique par l'air et par suite de la trop rapide vaporisation dans le vide. L'activation des cristaux par le Tl se faisait par addition au sel fondu d'une faible quantité de TlJ (environ 0,1‰). Tous les cristaux ont été produits avec ou sans Tl. La grandeur des monocristaux n'est limitée en principe que par le volume du creuset de platine (diamètre de 3 cm environ).

III. Dispositifs et méthodes de mesure.

L'ensemble des mesures de luminescence ont été effectuées avec un photomultiplicateur RCA 5819. Sa sensibilité spectrale ayant un maximum à 4800 Å, cette cellule est spécialement adaptée aux phosphores émettant dans le bleu.

L'excitation du cristal s'obtenait par irradiation de rayons γ ou α (Co^{60} , $\text{Th}(\text{C} + \text{C}')$, Ra, Po).

Le dispositif expérimental est visible sur la figure 1.

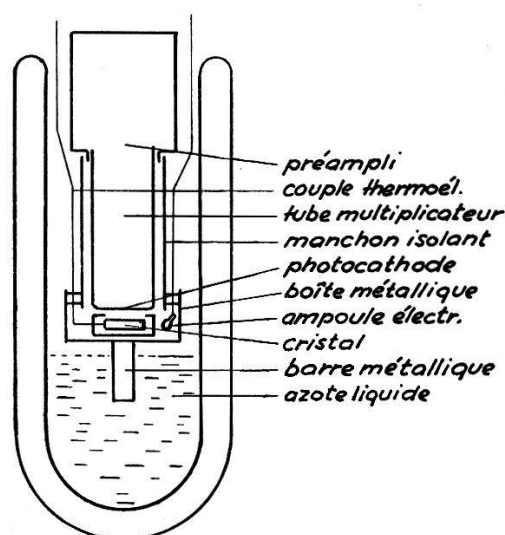


Fig. 1.
Dispositif expérimental.

Les mesures se sont étendues sur un domaine de températures compris entre 290° K et 77° K (azote liquide). La température du cristal pouvait être maintenue constante avec une précision de 0,5° environ. La construction particulière du tube 5819 permet de maintenir la photocathode à -200°C sans que le socle et le système des électrodes se refroidisse sensiblement.

La petite ampoule à incandescence placée à côté du cristal assure, le cas échéant, par sa radiation rouge et infrarouge, le dépiégeage des électrons capturés dans le cristal.

Les mesures ont porté sur 1^o la forme et la durée du déclin de la luminescence, 2^o son intensité en fonction de la température, 3^o sur la thermoluminescence et 4^o les spectres d'émission.

1^o Mesure du processus de décroissance.

Dans l'hypothèse que, après excitation, l'intensité de l'émission décroît exponentiellement, on peut attribuer à chaque processus luminescent une durée de vie τ (indépendante de l'excitation). Les mesures complètes que nous avons effectuées montrent que c'est effectivement le cas pour tous nos phosphores étudiés.

Les valeurs de τ rencontrées dans nos mesures se distribuent entre $2 \cdot 10^{-7}$ sec et 10^4 sec; la méthode de mesure doit s'adapter de cas en cas à l'ordre de grandeur de τ .

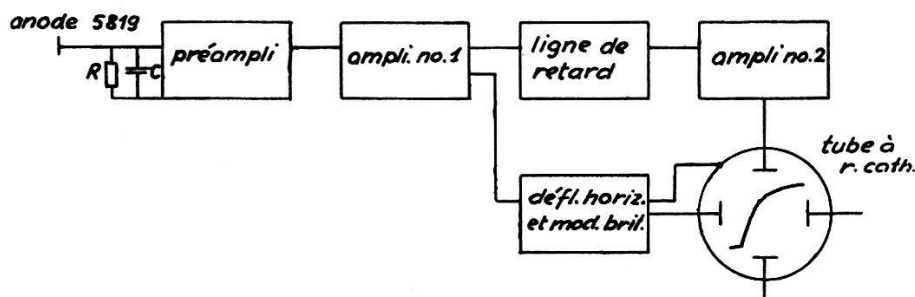


Fig. 2.

Schéma de principe des circuits électriques pour la mesure de τ ;
 10^{-7} sec $< \tau < 10^{-3}$ sec.

a) 10^{-7} sec $< \tau < 10^{-3}$ sec. Ces durées de vie sont mesurées par la méthode du synchroscope, illustrée dans la figure 2. L'impulsion de courant produite par la scintillation dans le tube 5819 est intégrée par la capacité C ($RC \gg \tau$) à l'entrée de l'amplificateur. La durée du front de l'impulsion qui apparaît sur l'oscilloscope permet la détermination directe de τ (fig. 3).

b) 10^{-7} sec $< \tau < 10^{-2}$ sec. Au lieu d'intégrer l'impulsion $J(t)$ comme sous a) on peut choisir $RC \ll \tau$. Chaque électron libéré à la photocathode (par un quantum unique de lumière) produit alors une très courte impulsion à la sortie de l'amplificateur. τ se déduit de la succession temporelle de ces impulsions séparées sur la trace de l'oscillographe.

c) 10^{-2} sec $< \tau < 10^{+2}$ sec. On mesure la décroissance de l'intensité lumineuse après irradiation par une source très intense. Un dispositif pneumatique projetant la source de Ra à quelques mètres derrière un écran de Pb nous a permis de réduire au minimum

(environ 10^{-2} sec) le temps mort entre la fin de l'irradiation et le début de la mesure. Les détails de cette méthode de mesure ressortent du schéma de principe de la figure 4. La courbe décrite par le

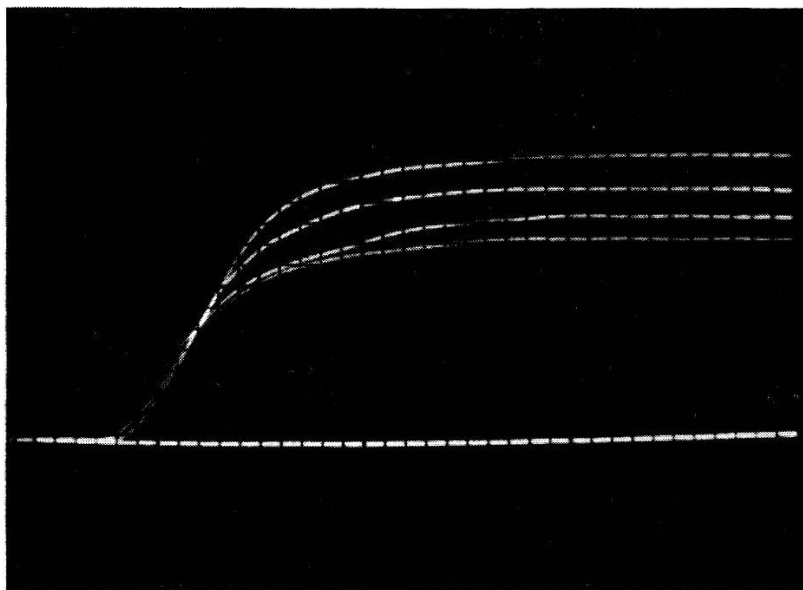


Fig. 3.

Impulsions de scintillation du cristal NaJ:Tl, composante γ_2 , 300° K, $\tau = 0,2 \mu$ sec; excitation par particules α ; $RC \gg \tau$; vitesse de balayage: $0,05 \mu$ sec/division; oscillographe DUMONT 294-A.

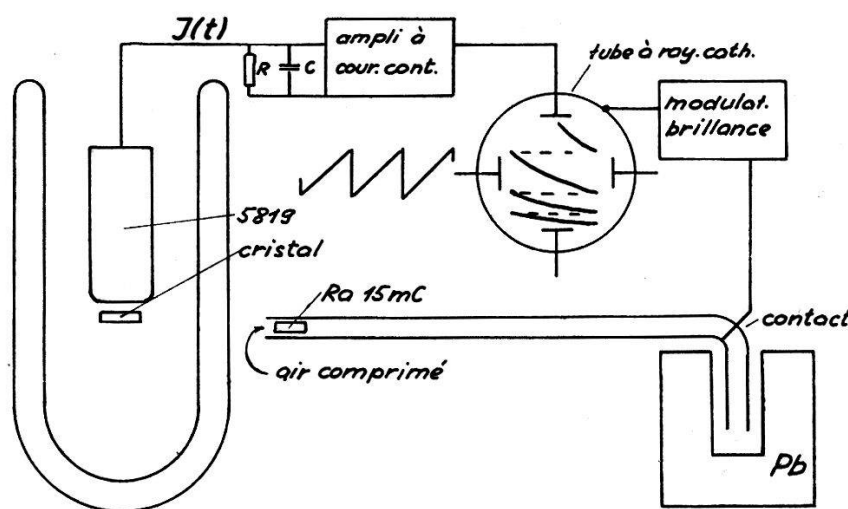


Fig. 4.

Schéma de principe pour la mesure de τ ; $10^{-2} < \tau < 10^{+2}$ sec.

spot de l'oscilloscope est enregistrée photographiquement. La figure 5 donne un exemple d'un tel enregistrement.

d) $10^2 \text{ sec} < \tau < 10^3 \text{ sec}$. Pour la mesure de $J(t)$ l'amplificateur à courant continu peut être remplacé par un galvanomètre sensible

pourvu que $\tau \gg T$ (T = période d'oscillation du galvanomètre). Avec cette méthode il est possible de suivre le déclin de $J(t)$ sur plusieurs ordres de grandeur.

Les lentes et inévitables fluctuations de température de l'ordre de $0,5^\circ \text{C}$ produisent dans le cristal des éruptions de thermoluminescence. C'est cet effet zéro variable qui impose une limite à la sensibilité de la méthode.

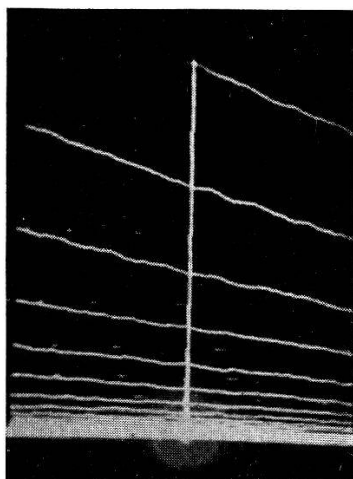


Fig. 5.

Exemple d'une mesure de τ par la méthode c), page 728; cristal KJ:Tl, $T=217^\circ \text{K}$, fréquence de balayage: 16,7 cycles/sec; oscillographe Cossor Mod. 1035.

2^o Mesure de l'intensité I des scintillations.

Outre le temps de déclin τ des scintillations, leur variation d'intensité avec la température est une donnée importante. En général les scintillations contiennent plusieurs composantes à temps de déclin différents. Par un choix approprié de l'élément RC à l'entrée de l'amplificateur, il est possible de suivre séparément la variation d'intensité de chaque composante.

Dans le cas d'un cristal à une seule composante lumineuse, la mesure peut se faire en déterminant au galvanomètre le photocourant total en fonction de la température.

3^o Mesure de la thermoluminescence.

Lorsque le cristal à étudier a été irradié à basse température et est ensuite lentement réchauffé, il émet pendant le processus de réchauffement une radiation lumineuse dont l'intensité I en fonction de la température T peut être mesurée au galvanomètre. La courbe $I(T)$ («glow-curve»), dont la forme est caractéristique

de la substance, présente généralement des maxima prononcés pour certaines températures T_G . La forme de ces courbes et, en particulier, la position des maxima a été mesurée, ainsi que leur dépendance de la vitesse de réchauffement $\beta = dT/dt$.

La figure 6 présente deux « glow-curves » du même cristal (NaJ:Tl) pour différentes vitesses de réchauffement. Notons que pour β petit, non seulement les maxima sont déplacés vers les températures plus basses, mais encore la résolution est accrue.

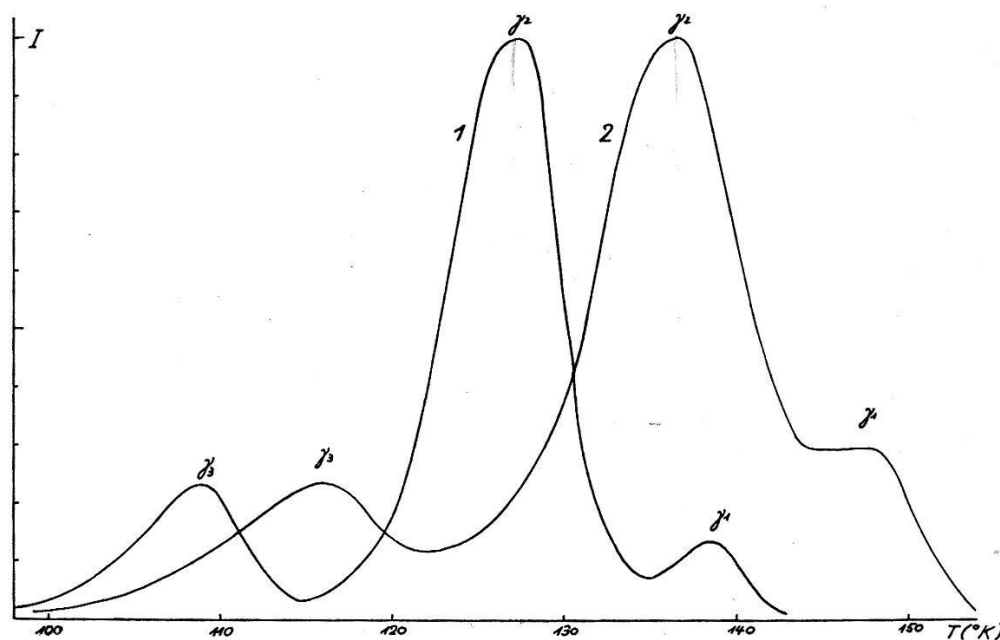


Fig. 6.

NaJ:Tl, glow-curves. Courbe 1: $\beta = dT/dt = 0,4 \cdot 10^{-2} (^{\circ})/\text{sec}$.

Courbe 2: $\beta = dT/dt = 5 \cdot 10^{-2} (^{\circ})/\text{sec}$.

4^o Mesure des spectres d'émission.

N'ayant pas à disposition un spectrographe de grande luminosité, nous avons déterminé approximativement le domaine spectral des bandes d'émission à l'aide de filtres interférentiels.

IV. Modèle théorique.

Les résultats expérimentaux obtenus nous ont suggéré pour la description du phénomène de luminescence et la corrélation des différentes observations un modèle simple du type proposé par RANDALL et WILKINS⁶). Ce modèle permet de rendre compte à la fois des décroissances exponentielles caractéristiques des substances étudiées ainsi que de leur dépendance de la température et de la loi

de variation du rendement lumineux avec la température. Il est fondé sur l'hypothèse de défauts du réseau cristallin localisés et servant, à la fois, de trappes pour les électrons et de centres d'émission lumineux.

Immédiatement après l'excitation du cristal par une particule ionisante rapide, des électrons libres qui se trouvent dans la bande de conduction sont capturés par les centres lumineux. Nous devons admettre que ce processus de capture se déroule en un temps suffisamment court par rapport au phénomène lumineux, pour qu'il n'ait pas d'influence mesurable sur l'évolution temporelle de ce dernier. Il faut admettre de plus que les trous positifs laissés

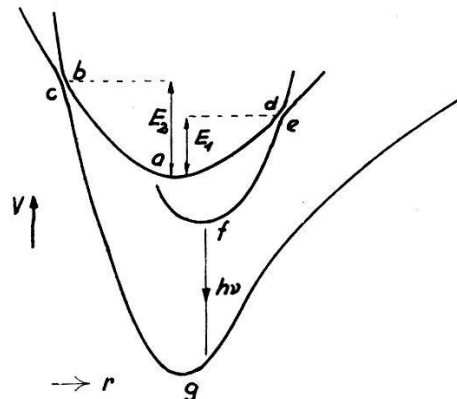


Fig. 7.

dans la bande remplie sont suffisamment mobiles pour se combiner en un temps très court avec les électrons primitivement liés aux centres lumineux. Cette hypothèse paraît plausible si l'on tient compte des mesures récentes de diffusion et de mobilité dans les cristaux de diamant⁷⁾, AgCl⁸⁾ et germanium⁹⁾. Elle n'implique pas d'ailleurs que les cristaux lumineux soient nécessairement photoconducteurs.

Enfin la cohérence des différentes observations assurée par ce modèle simple indique que les processus de repiégeage, s'ils existent, sont négligeable.

Le centre lumineux excité est décrit (fig. 7) par les courbes de potentiel V en fonction de r , la coordonnée de configuration généralisée de l'électron dans le défaut cristallin. L'électron est parvenu de la bande de conduction dans le niveau métastable a (piège). De là, le niveau fondamental ne peut être atteint que par activation thermique ou optique (infrarouge).

Après absorption d'une énergie d'activation E_1 , l'électron peut atteindre le niveau fondamental par $d \rightarrow e \rightarrow f$ et l'émission simultanée

d'un quantum de lumière $h\nu$; l'autre possibilité est la transition non-radiative par $b \rightarrow c$ nécessitant une activation égale à E_2 . Les probabilités par unité de temps du processus radiatif et de la transition non-radiative seront notées respectivement k_1 et k_2 ; elles seront de la forme:

$$k = s \cdot e^{-E/kT}. \quad (1)$$

L'intensité relative de la lumière émise à l'état stationnaire a pour valeur*):

$$\frac{I}{I_0} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} = \frac{1}{1 + \frac{s_2}{s_1} e^{-(E_2 - E_1)/kT}} \quad (2)$$

soit

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{1 + c \cdot e^{-\Delta E/kT}} \quad (3)$$

ou

$$\ln \frac{I_0 - I}{I} = \frac{-\Delta E}{kT} + \ln c. \quad (4)$$

Ces expressions donnent la variation de l'intensité de la luminescence avec la température en régime d'irradiation constante.

Le processus d'émission décrit par notre modèle est *monomoléculaire pour les temps accessibles aux mesures* ($t > 10^{-7}$ sec). La décroissance est donnée par la condition:

$$\frac{dn}{dt} = -n \cdot (k_1 + k_2).$$

où n est le nombre de centres excités (égal au nombre d'électrons libérés). Toutes les mesures de τ effectuées semblent indiquer que $k_1 \gg k_2$ (à une exception près qui sera discutée plus tard) si bien que l'intensité I décroît exponentiellement suivant la loi:

$$I = I_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (5)$$

avec la constante de déclin (vie moyenne)

$$\tau = \frac{1}{k_1} = \frac{1}{s_1} \cdot e^{E_1/kT}. \quad (6)$$

La mesure de τ en fonction de T permet ainsi la détermination des constantes s_1 et E_1 .

*) Il est clair qu'il en est de même pour l'intensité intégrée d'une scintillation.

Si, après avoir irradié la cristal à basse température (τ très grand), on le réchauffe à la vitesse constante $\beta = dT/dt$, le nombre de photons émis par seconde sera :

$$-\frac{dn}{dt} = n k_1 = I(T).$$

Cette équation intégrée fournit la loi d'intensité de la thermoluminescence («glow-curve») :

$$I(T) = n_0 \cdot k_1 \cdot e^{-\frac{1}{\beta} \cdot \int_{T_0}^T k_1 \cdot dT}. \quad (7)$$

La courbe $I(T)$ présente un maximum pour la température T_G qui dépend de β suivant la relation :

$$\ln \beta = -\frac{E_1}{kT_G} + \ln s_1 + 2 \cdot \ln T_G - \ln \frac{E_1}{k}. \quad (8)$$

Si l'on mesure T_G pour différentes vitesses de réchauffement, β , on voit que la thermoluminescence permet également de déterminer les deux grandeurs caractéristiques s_1 et E_1 .

Le contrôle expérimental de l'une quelconque des relations (2) à (8) n'est pas suffisant pour démontrer la validité du modèle choisi. C'est davantage la cohérence interne du système, assurée par la compatibilité des différentes prédictions théoriques, qui sera une preuve de son efficacité. C'est de ce point de vue que nous allons présenter les résultats des mesures effectuées.

V. Résultats expérimentaux.

Nous allons discuter ici successivement chacune des substances étudiées, quant au temps de déclin τ , à l'intensité d'émission et à la thermoluminescence. Nous divisons la luminescence de chaque substance relativement à τ en différentes composantes $\gamma_1, \gamma_2, \dots$. Seules les composantes les plus intenses ont été mesurées.

Les résultats des mesures sont donnés schématiquement dans les figures synoptiques 8, 9, 13, 16 et 18. Les courbes qui y sont présentées n'ont qu'un caractère qualitatif indiquant le comportement général des substances; les graphiques des mesures exactes sont donnés séparément.

Dans les cas où la dépendance de τ de la température est faible ($E_1 < 0,1 \text{ eV}$, formule (6)), E_1 n'a pas été déterminé et τ est considéré comme constant.

1° Iodure de Lithium.

Le matériel pur (fourni par MERCK) ne donne à la température ordinaire que de très faibles scintillations dont la hauteur cependant s'accroît rapidement en refroidissant (fig. 8 et 19).

En ajoutant au sel fondu des traces de TlJ, on observe à la température ordinaire déjà, des scintillations considérables dont la

LiJ composante γ

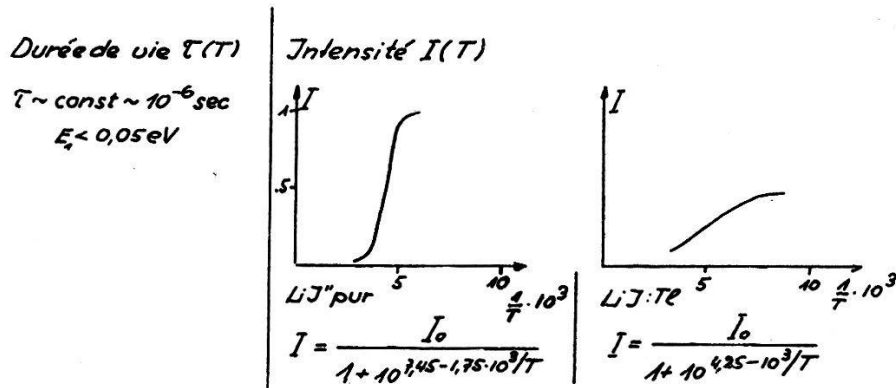


Fig. 8.

Résultats des mesures pour le iodure de lithium.

NaJ, composantes $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$.

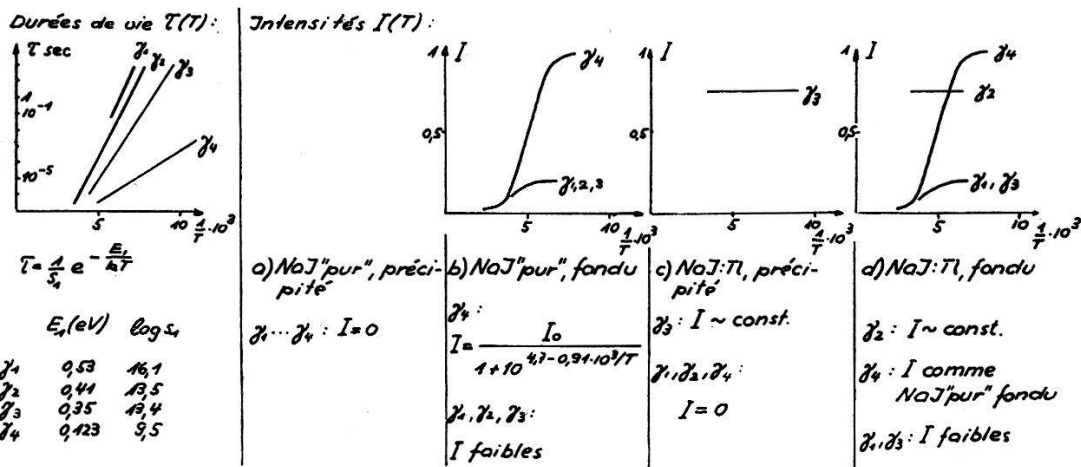


Fig. 9.

Résultats des mesures pour le iodure de sodium.

hauteur augmente également lorsqu'on abaisse la température. La rapidité de l'accroissement de même que l'intensité maximum atteinte sont cependant notablement plus faibles que pour le cristal pur*) (voir tableau I).

La couleur de la lumière émise est jaune dans les deux cas.

*) Cette propriété du cristal pur nous paraît devoir fournir une très intéressante possibilité de réalisation de détecteur de neutrons lents à haute efficacité et grande résolution.

2° Iodure de sodium.

Nous distinguons quatre composantes différentes $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ en ce qui concerne τ (fig. 9).

La figure 10 donne pour les différents cristaux mesurés la valeur de $\log \tau$ en fonction de $1/T$. Les points de mesure se groupent de façon bien distincte sur quatre droites $\gamma_1 \dots \gamma_4$ et démontrent ainsi l'accord avec la formule (6). Remarquons que sur chacune des

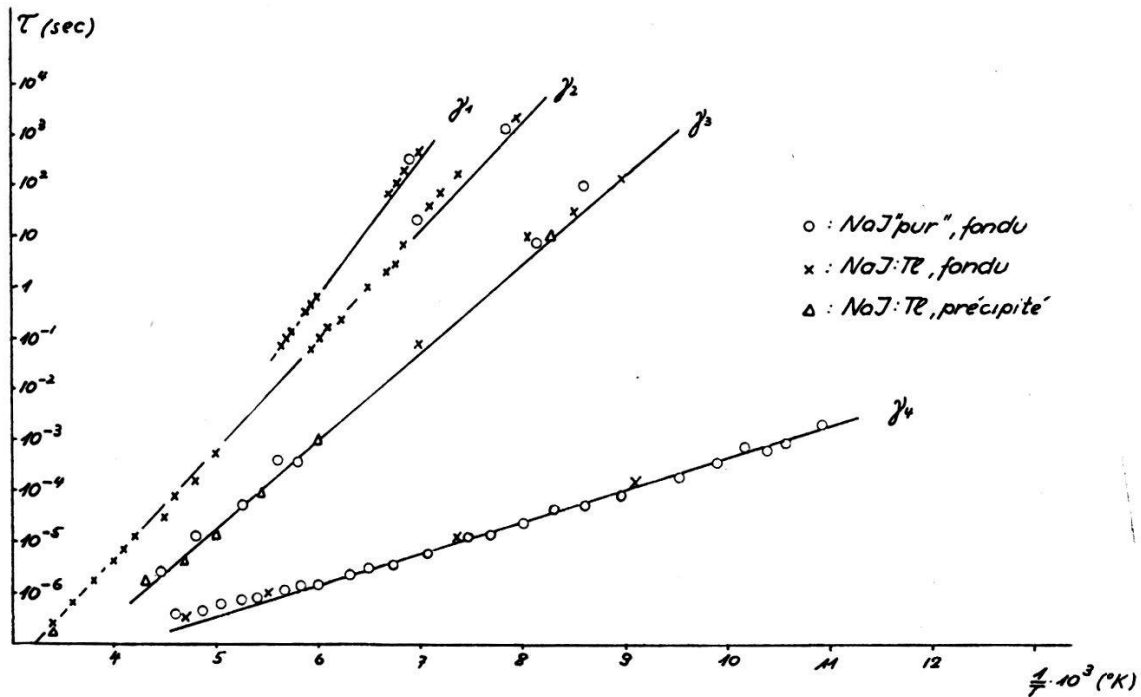


Fig. 10.

NaJ; $\log \tau = f(1/T)$. Les droites γ_1, γ_2 et γ_3 sont calculées à partir de la thermoluminescence.

droites se trouvent des points appartenant aussi bien aux cristaux purs qu'aux cristaux activés au Tl.

Le mécanisme luminescent que nous avons admis exige suivant la relation (5) une décroissance exponentielle de l'intensité $I(t)$. L'expérience ne confirme qu'approximativement ce résultat pour NaJ. La figure 11 donne une mesure de $I(t)$ à -137°C pour la composante γ_2 du cristal NaJ:Tl. On voit que la courbe $\log I = f(t)$ n'est pas une droite exacte, mais présente une certaine concavité. Cette légère déviation de la loi exponentielle n'est pas un argument contre le modèle choisi. Il est permis en effet d'admettre, comme le font RANDALL et WILKINS⁶⁾ pour KCl:Tl, que l'énergie d'activation E_1 des pièges fluctue autour d'une valeur moyenne; on peut, en fait, s'y attendre si les pièges ont une légère interaction et sont

soumis à des fluctuations de distribution spatiale, ce qui est physiquement très possible⁹). Dans notre cas, une variation de E_1 de 1% conduit à une variation de τ de 40% environ. Cette dispersion de τ suffit à expliquer la déviation de la forme exponentielle observée. Les valeurs de τ données dans la figure 10 sont donc en réalité des valeurs moyennes.

En dépit de cette légère indétermination de τ ($\Delta\tau/\tau = 40\%$) le temps de déclin est suffisamment bien défini pour séparer facilement dans tous les cas rencontrés les différentes composantes, quand elles interviennent simultanément. Nous en donnons un exemple

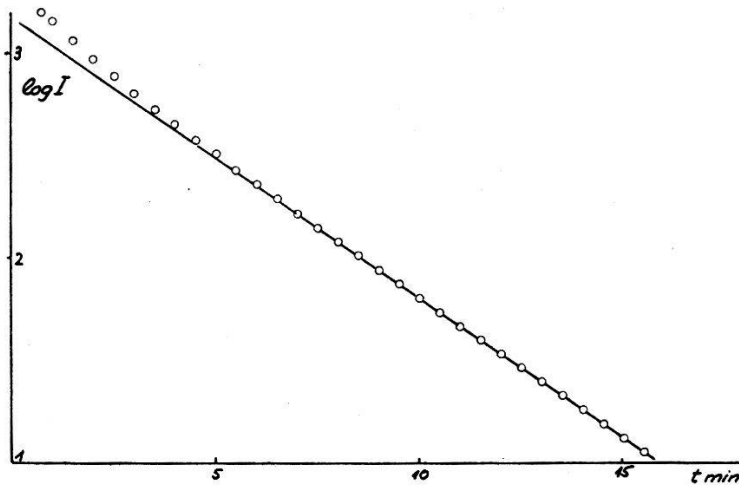


Fig. 11.

NaJ:Tl, composante γ_2 , décroissance de l'intensité $I(t)$, $T = 136^\circ \text{ K}$; déviation de la loi exponentielle.

pour le cristal NaJ:Tl à une température de -107° C . A cette température, les quatre composantes sont excitées en même temps, de telle sorte que l'intensité est donnée par l'expression:

$$I(t) = a_1 \cdot e^{-t/\tau_{\gamma_1}} + a_2 \cdot e^{-t/\tau_{\gamma_2}} + a_3 \cdot e^{-t/\tau_{\gamma_3}} + a_4 \cdot e^{-t/\tau_{\gamma_4}}$$

où aucun des 4 coefficients a_1, a_2, \dots n'est petit vis-à-vis des autres.

$\tau_{\gamma_4} = 1,7 \cdot 10^{-6}$ sec se détermine par la méthode a), page (6); $\tau_{\gamma_3} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ sec est mesuré par la méthode b), page (9); $\tau_{\gamma_2} = 0,10$ sec et $\tau_{\gamma_1} = 0,65$ sec s'obtiennent par la méthode c), page (9) et la courbe correspondante est donnée figure 12. Les composantes rapides γ_4 et γ_3 sont depuis longtemps éteintes lorsque débute la mesure si bien que la courbe obtenue est la superposition de γ_1 et γ_2 . La représentation comme somme de deux décroissances exponen-

telles est absolument nette bien que les deux temps de déclin ne se distinguent que d'un facteur 6,5.

La courbe de thermoluminescence a été mesurée pour les quatre exemplaires de cristaux soumis aux différents traitements. Dans le domaine de température qui nous est accessible se trouvent trois maxima (fig. 6) correspondant aux composantes γ_1 , γ_2 et γ_3 ; le maximum appartenant à γ_4 se trouve au-dessous de 77° K. La distribution des intensités sur les trois maxima est en accord avec l'intensité relative des trois composantes de scintillations pour les différents cristaux, à savoir:

- a) NaJ«pur», non fondu, aucun des maxima n'est observé.
- b) NaJ«pur», fondu, les trois maxima sont présents.
- c) NaJ:Tl, fondu, le maximum γ_2 est prépondérant (voir fig. 6).
- d) NaJ:Tl, tiré de la solution, seul le maximum γ_3 est observé.

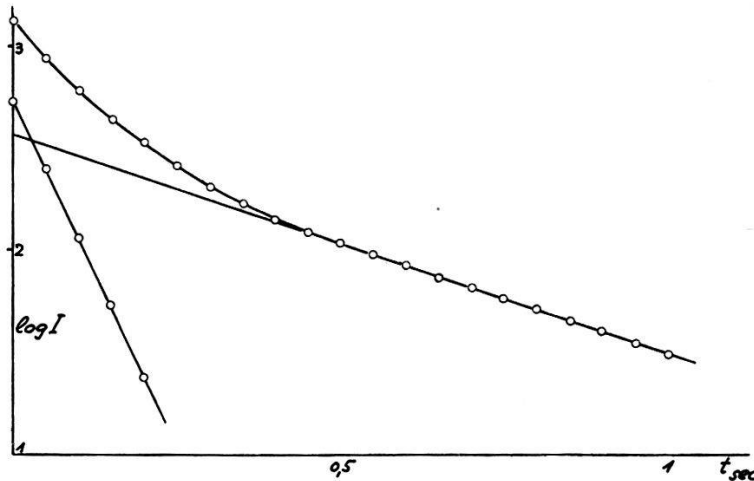


Fig. 12.

NaJ:Tl, décroissance de l'intensité $I(t)$, superposition des 2 composantes γ_1 et γ_2 ,
 $\tau_{\gamma_1} = 0,65$ sec, $\tau_{\gamma_2} = 0,10$ sec, $T = 166^\circ$ K.

Les deux «glow-curves» de la figure 6 (cristal b)) permettent au moyen de l'équation (8) de déterminer les constantes E_1 et s_1 . Les droites $\ln \tau = + E_1/eT - \ln s_1$ correspondant aux trois paires de valeurs E_1, s_1 calculées sont tracées figure 10 et désignées par $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$. Elles passent de façon très satisfaisante par les points mesurés.

Les «glow-curves» des cristaux c) et d) ont été utilisées de la façon suivante: l'équation (8) peut s'écrire sous la forme

$$\ln \beta - 2 \cdot \ln T_G + \ln \frac{E_1}{k} = - \frac{E_1}{k} \cdot \frac{1}{T_G} + \ln s_1 \equiv \ln \tau(T_G) \quad (9)$$

faisant apparaître le logarithme de τ pour la température T_G . Comme il suffit d'introduire pour E_1 sous le logarithme une valeur

approximative et que β ainsi que T_G ont été mesurés, le membre de gauche de (9) fournit une valeur de τ pour la température T_G du maximum. Les valeurs ainsi calculées de $\tau(T_G)$ ont été portées dans la figure 10 où elles coïncident parfaitement avec les temps mesurés directement.

Le maximum du spectre d'émission se trouve à 4000 Å environ et se déplace légèrement vers les longueurs d'ondes plus longues aux basses températures.

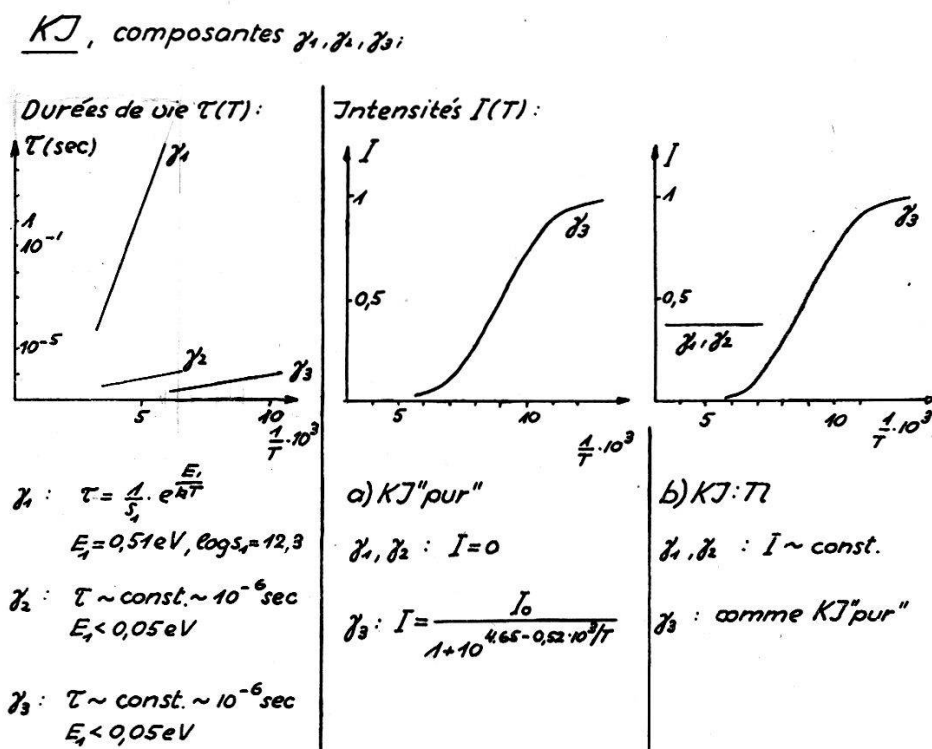


Fig. 13.

Résultats des mesures pour le iodure de potassium.

³⁰ Iodure de potassium.

Les scintillations se laissent décomposer en trois composantes γ_1 , γ_2 et γ_3 (fig. 13).

Comme pour le iodure de sodium, les cristaux ont été produits à partir de la solution concentrée ou de la substance fondue, à la fois avec ou sans addition de thallium. Cependant au contraire de NaJ, les cristaux de iodure de potassium ne présentent, quant aux propriétés qui nous intéressent ici, aucune différence s'ils sont produits par précipitation en solution, ou après fusion de la substance, autrement dit le traitement thermique n'a pas d'influence. Il suffit donc de distinguer entre KJ «pur» et KJ:Tl.

La décroissance de l'émission $I(t)$ de la composante γ_1 , est, aux erreurs de mesure près, exactement exponentielle comme nous l'avions déjà indiqué dans une communication précédente¹⁰⁾.

La figure 14 représente les mesures de τ en fonction de $1/T$. La droite tracée par les points expérimentaux donne les valeurs des constantes $E_1 = 0,51$ eV et $s_1 = 2,1 \cdot 10^{12}$ sec⁻¹.

La thermoluminescence du cristal KJ:Tl donne des courbes possédant plusieurs maxima. Parmi ceux-ci le plus important à -100°C est dû à la composante γ_1 ; les autres appartiennent à des composantes trop faibles pour être étudiées utilement.

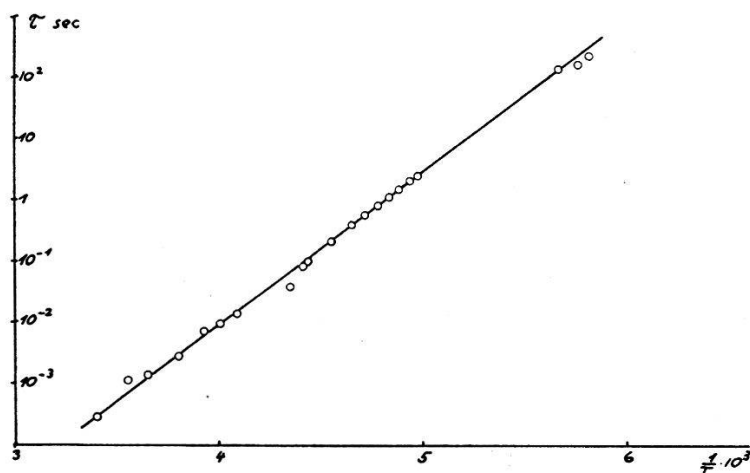


Fig. 14.

KJ:Tl, composante γ_1 , $\tau = \frac{1}{s_1} \cdot e^{\frac{E_1}{kT}}$, $E_1 = 0,51$ eV et $s_1 = 2,1 \cdot 10^{12}$ sec⁻¹.

Nous avons entrepris de calculer théoriquement la forme de la courbe du maximum à -100°C d'après la relation (7) qui peut s'écrire sous la forme

$$\frac{I(T)}{I_0} = e^{-\left(\frac{E_1}{kT} + \frac{s_1}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E_1/kT} dT\right)}.$$

Cette expression ne contient que des grandeurs connues à savoir $\beta = dT/dt$ qui est directement mesuré et les constantes E_1 et s_1 qui ont été déterminées ci-dessus à partir du comportement expérimental $\tau(T)$. L'intégrale dans l'exposant conduit à la fonction

$$-Ei(-x) = \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u} du$$

pour laquelle il existe des tables complètes¹¹⁾. La figure 15 donne la courbe ainsi calculée et en même temps les points expérimentaux.

Insistons sur le fait qu'aucun des paramètres de la courbe théorique n'a été emprunté à la mesure de la thermoluminescence elle-même, mais uniquement à celle totalement indépendante des temps de déclin. La concordance de la courbe calculée et des points de mesure est très remarquable (la petite discrédance sur le flanc droit provient de la contribution du maximum voisin).

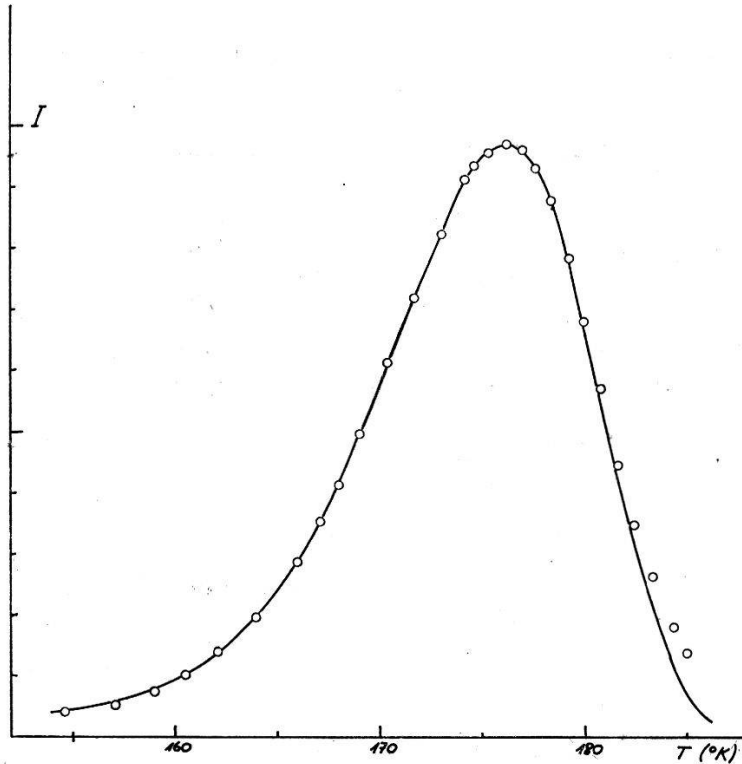


Fig. 15.

KJ:Tl, «Glow-curve», points mesurés, courbe calculée:

$$I(T) = I_0 e^{\left(-\frac{\alpha}{T} + \frac{s_1}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{\alpha}{T}} dT \right)}$$

avec: $\alpha = 5,9 \cdot 10^3(^{\circ})$ $s = 2,1 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ $\beta = 3,33 \cdot 10^{-2} (^{\circ})/\text{sec}$

(α et s déduits de la loi de $\tau(T)$)

Le maximum du spectre d'émission se trouve à 4200 Å environ et se déplace légèrement vers les longueurs d'ondes plus courtes aux basses températures.

4^o Iodure de rubidium.

Pour RbJ, les scintillations sont la superposition de trois composantes $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ dont les temps de déclin sont indiqués figure 16.

Nous distinguons les deux cristaux RbJ«pur» et RbJ:Tl.

RbJ composantes $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$.

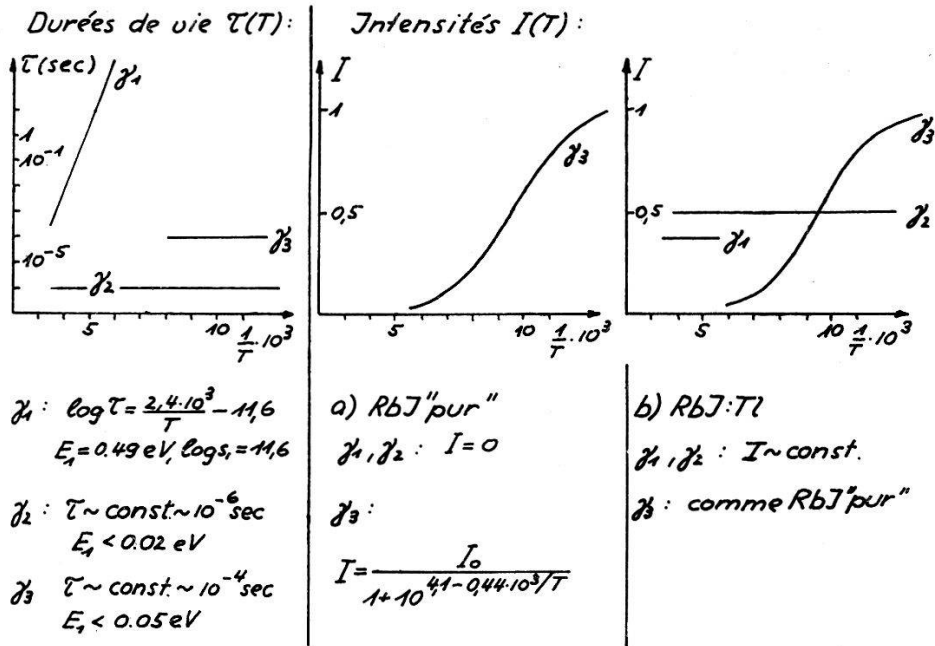


Fig. 16.

Résultats des mesures pour le iodure de rubidium.

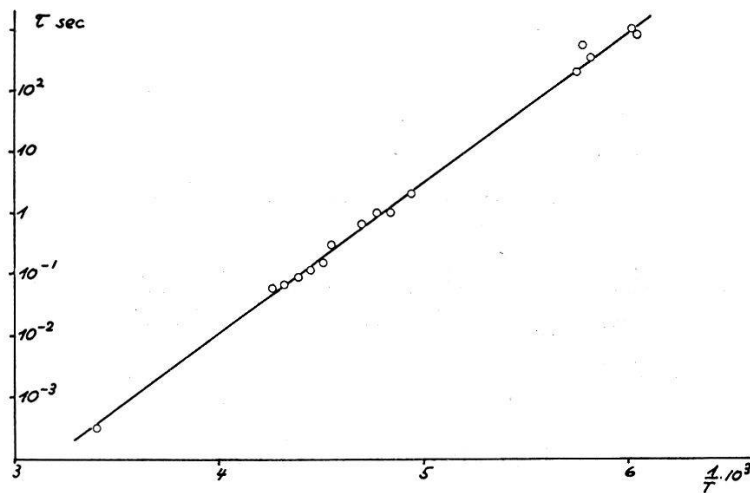


Fig. 17.

RbJ:Tl, composante γ_1 , $\tau = \frac{1}{s_1} e^{\frac{E_1}{kT}}$, $E_1 = 0,49 \text{ eV}$ et $s_1 = 4 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$.

Seule la composante γ_1 a été étudiée avec quelque précision. Le déclin de l'intensité $I(t)$ dévie de la loi exponentielle; cependant, ici comme dans le cas du iodure de sodium, il est possible de donner une valeur moyenne du temps de déclin τ . A la température ordinaire $\tau = 6 \cdot 10^{-4}$ sec et varie suivant la loi $\tau = 1/s_1 \cdot \exp(E_1/kT)$ avec $E_1 = 0,49$ eV et $s_1 = 4 \cdot 10^{11}$ sec $^{-1}$. La figure 17 donne la courbe expérimentale.

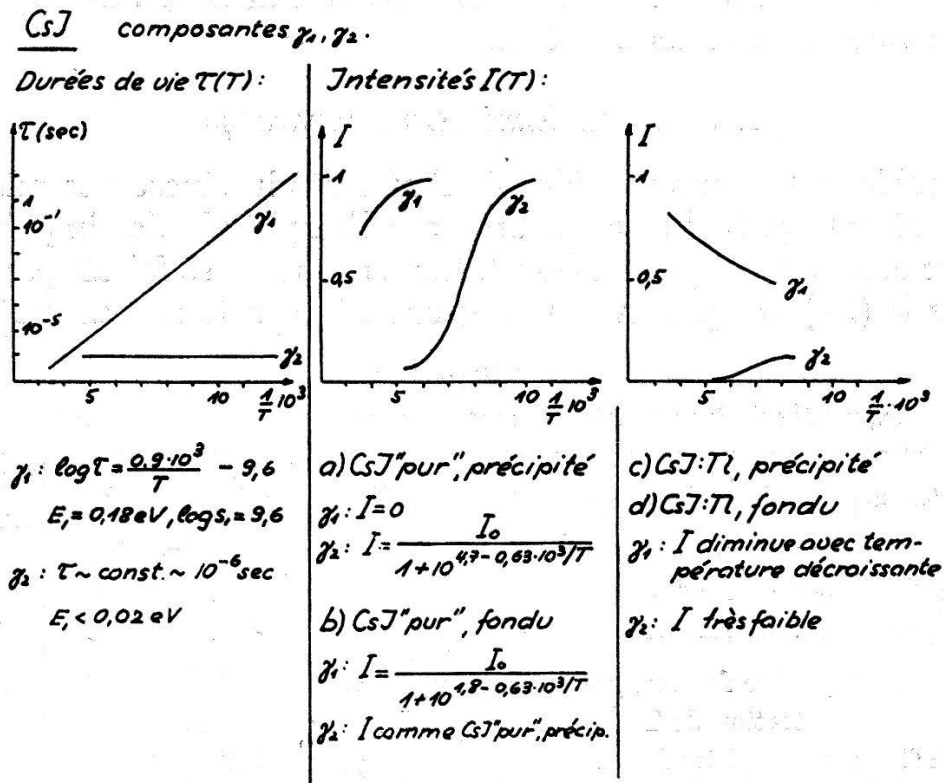


Fig. 18.

Résultats des mesures pour le iodure de césium.

La thermoluminescence du cristal présente un maximum à -100° C environ. A partir de la variation de cette température T_G avec la vitesse de réchauffement $\beta = dT/dt$, on obtient suivant l'équation (8) les constantes caractéristiques $E_1 = 0,46$ eV et $s_1 = 10^{11}$ sec $^{-1}$, en accord satisfaisant avec les valeurs déduites ci-dessus de la variation de τ avec la température.

5^o Iodure de césium.

Parmi les différentes composantes deux, désignées par γ_1 et γ_2 ont été plus spécialement étudiées. Les propriétés des défauts cristallins dont elles résultent sont données sur la figure 18.

Il semble que pour la production de la composante γ_1 — la seule existant à température ordinaire — un traitement thermique soit

nécessaire en l'absence de Tl, mais par contre qu'un tel traitement soit superflu en présence de Tl.

Qu'il s'agisse effectivement, avec ou sans Tl, de la même imperfection cristalline γ_1 semble démontré par le fait que le temps de déclin τ est dans les deux cas le même et la dépendance de température de τ également.

La thermoluminescence ne conduit ici à aucun résultat, les maxima de température T_G correspondant aux deux centres γ_1 et γ_2 se trouvant au-dessous de 77° K.

Rendements lumineux comparatifs.

Le tableau I donne une idée de l'intensité lumineuse relative des différents phosphores mesurée par l'amplitude des impulsions sur l'anode du multiplicateur. L'excitation en surface se faisait par particules α (Po) ce qui, avec une géométrie constante, assurait un

Tableau I.

Intensité relative des scintillations. (Excitation par particules α .)

Substance	Méthode de préparation	Composante	τ μ sec	T	Intensité J
LiJ:Tl	poudre fondue	γ_1	~ 1	20° C	7
LiJ«pur»	poudre fondue	γ_1	~ 1	77° C	60
NaJ:Tl	poudre fondue, grande concentration de Tl	γ_2	0,13	20° C	100*)
NaJ:Tl	monocristal fondu	γ_2	0,13	20° C	30
NaJ:Tl	poudre précipitée de la solution	γ_3	0,13	20° C	120
NaJ«pur»	fondu	γ_4	~ 1	-100° C	55
KJ:Tl	fondu ou précipité	γ_2	0,2	20° C	50
KJ«pur»	fondu ou précipité	γ_3	~ 1	77° K	180
RbJ:Tl	fondu	γ_2	~ 1	20° C	35
CsJ:Tl	fondu ou précipité	γ_1	0,6	20° C	60
CsJ«pur»	fondu	γ_1	0,6	20° C	60
CsJ«pur»	précipité	γ_2	~ 1	77° K	700

*) Valeur de référence, posée arbitrairement égale à 100.

rendement optique sensiblement identique dans tous les cas. Les valeurs indiquées ne sont qu'approximatives par suite de l'influence sensible des conditions de préparation des cristaux. Notons spécialement la grandeur des scintillations de CsJ«pur» à la température de 77° K; le rendement absolu n'est pas loin d'atteindre ici 100%.

VI. Discussion et conclusions.

1^o Loi de déclin.

Il est usuel dans les études de luminescence de considérer deux types de déclin, hyperbolique ou exponentiel, correspondant aux mécanismes les plus simples susceptibles de décrire le phénomène. Un modèle théorique où la vitesse du processus est conditionnée par la recombinaison des électrons libres de la bande de conduction avec les trous positifs laissés dans la bande remplie, correspond à une réaction bimoléculaire obéissant à l'équation différentielle

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = \alpha n^2$$

dont la solution est représentée par la courbe (hyperbole):

$$I(t) = \frac{I_0}{(1 + \alpha t)^2}.$$

Par contre si l'on admet que le processus déterminant le déclin de la luminescence se produit à l'intérieur d'un seul centre luminescent — comme c'est le cas pour notre modèle — on a alors affaire à une réaction monomoléculaire définie par l'équation

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = k_1 \cdot n$$

conduisant à la loi exponentielle:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-k_1 t}.$$

Remarquons que parmi les nombreux phosphores connus, seuls un nombre très réduit obéissent à une loi de déclin hyperbolique ou exponentielle pure.

De tous les iodures d'alcalins étudiés par nous, seul KJ:Tl possède un déclin exactement exponentiel; tous les autres présentent en représentation logarithmique des courbes déviant plus ou moins des droites de décroissance idéales (fig. 11). Ces courbes ne sont cependant pas en contradiction avec le modèle proposé, sitôt que l'on admet une certaine distribution de temps de déclin $\tau = 1/k_1$ autour d'une valeur moyenne. Cette façon de faire nous semble physiquement plausible vu que la dispersion de valeurs nécessaire pour rendre compte des déviations est faible. Il est clair que ce procédé de superposition de décroissances exponentielles ne saurait être

exagérément utilisé; il peut en effet rendre compte, par un choix approprié de la distribution des τ et de sa largeur, de toute forme de déclin y compris l'hyperbolique comme l'ont montré RANDALL et WILKINS⁶). Nous nous garderons pour cette raison d'attacher une trop grande importance à la loi de déclin observée; en particulier elle n'apparaît pas dans notre cas comme étant une preuve suffisante du caractère monomoléculaire du processus de luminescence.

2° Variation du temps de déclin avec la température.

Le modèle théorique utilisé exige une dépendance du type:

$$k_1 = 1/\tau = s_1 \cdot e^{-E_1/kT}. \quad (6)$$

Notre étude confirme cette loi dans une mesure qui ne semble avoir jamais été trouvée pour aucun phosphore. Dans NaJ:Tl, la composante γ_2 par exemple suit la loi (6) sur 10 ordres de grandeur de τ avec uniquement quelques déviations infimes (fig. 10).

La mesure de τ en fonction de T nous a permis de reconnaître la validité de la loi (6) et de déterminer l'énergie E_1 pour 7 composantes en tout. Les valeurs trouvées pour E_1 sont comprises entre 0,6 et 0,1 eV.

Pour les autres composantes il a été possible de constater une augmentation de τ par abaissement de la température comme l'exige l'expression (6), cependant la dépendance de T était trop faible pour permettre le contrôle précis de la loi.

De la validité de la formule (6) il découle que dans les iodures d'alcalins le phénomène de luminescence rapide est en fait une phosphorescence liée à l'existence de pièges d'où les électrons ne peuvent sortir, après capture, que par activation thermique. La dépendance de la température du type (6) qui en résulte n'est cependant pas caractéristique d'un processus monomoléculaire et pourrait également s'appliquer à une réaction bimoléculaire¹²).

En fait, seuls les résultats que nous avons obtenus pour la thermoluminescence indiquent que les pièges coïncident spatialement avec les centres luminescents ce qui établit le caractère monomoléculaire du processus.

3° Thermoluminescence.

Forme et positions des «glow-curves» sont déterminées uniquement par les équations (7) et (8) aussitôt que l'on se donne les deux paramètres E_1 et s_1 qui simultanément définissent totalement $\tau(T)$ par la relation (6).

Nous avons pu contrôler la validité des équations (7) et (8) sur 3 phosphores différents :

a) Les 3 paires de valeurs E_1 , s_1 , déterminées par les 3 composantes γ_1 , γ_2 , γ_3 de NaJ à partir des « glow-curves » et de l'équation (8) sont en complet accord avec celles obtenues au moyen de la dépendance de température de τ et de l'équation (6) (fig. 10).

b) La « glow-curve » définie par l'équation (7) a été calculée au moyen des valeurs E_1 , s_1 correspondant à la composante γ_1 de KJ:Tl et obtenues à partir de la variation expérimentale de τ avec la température. Cette courbe coïncide de façon parfaite avec la courbe expérimentale (fig. 15). Au contraire la forme de la courbe relative à un processus bimoléculaire serait essentiellement différente¹²⁾ et ne pourrait pas être adaptée aux points expérimentaux.

c) Pour RbJ:Tl, nous avons à nouveau trouvé une bonne concordance entre les valeurs E_1 , s_1 déterminées indépendamment d'une part à partir de $\tau(T)$ et d'autre part au moyen de la thermoluminescence.

Les équations (7) et (8) sont des conséquences directes de l'équation différentielle $dn/dt = -k_1 \cdot n$ caractéristique de la décroissance exponentielle. Le fait qu'elles sont en accord avec l'expérience justifie donc après coup notre procédé consistant à considérer les courbes de déclin comme superposition d'expressions exponentielles. L'incompatibilité des relations (7) et (8) et du processus bimoléculaire nous apparaît comme l'argument le plus probant en faveur du modèle théorique choisi.

4° Luminescence des cristaux « purs ».

Très peu de données existent sur la luminescence des halogénures d'alcalins « purs ». Il n'est donc pas possible « a priori » de dire avec certitude si la luminescence que nous avons observée n'est pas provoquée par la présence d'impuretés incontrôlables en quantités minimales ; il suffit de se rappeler en effet que l'addition d'une substance étrangère dans une proportion de 1:10⁶ peut transformer un cristal inerte en un phosphore de forte luminosité.

Nous pensons toutefois pouvoir attribuer la luminescence observée au cristal pur, sur la base des arguments suivants :

a) Les substances utilisées pour la préparation des cristaux étaient de provenances différentes. L'intensité de la luminescence

et son comportement avec la température sont parfaitement reproductibles (fig. 19).

b) Les courbes $I(T)$ de la figure 19 présentent un *déplacement systématique* très frappant dans le sens d'une diminution de température pour la suite croissante de numéros atomiques des alcalins de LiJ à RbJ; l'énergie ΔE (tableau de la fig. 19) diminue régulièrement de LiJ à RbJ. En termes de notre modèle, cela signifie que les énergies d'activation pour les transitions radiative et non-radiative ont tendance à s'égaliser. (L'exception manifestée par CsJ peut s'expliquer par le fait que sa structure cristalline — réseau cubique type CsCl — est différente, alors que les 4 premières substances cristallisent dans le même réseau cubique type NaCl.)

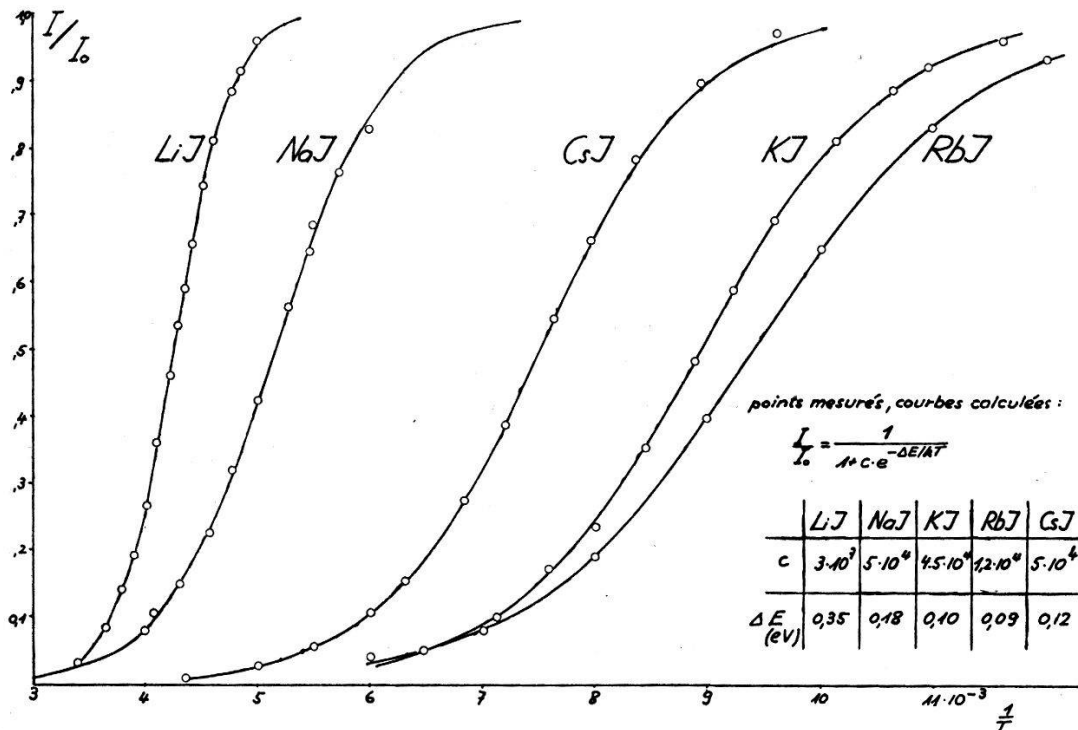


Fig. 19.

Intensité de la luminescence des *cristaux «purs»* en fonction de la température.

Le fait que pour toute la série des iodures «purs» l'intensité de la luminescence est en accord avec les prédictions du modèle, démontre que le mécanisme de la luminescence est ici pratiquement indépendant de réseau cristallin; il est uniquement lié à des *défauts cristallins de même nature* dont seules les caractéristiques varient avec la substance. Cette conclusion est supportée d'autre part par l'observation que les composantes γ_4 de NaJ«pur» et γ_1 de CsJ«pur» n'apparaissent qu'après traitement thermique du cristal.

5° *Influence du thallium.*

Dans son étude théorique des halogénures d'alcalins activés au Tl, SEITZ²⁾ considère le ion Tl^+ comme responsable de toutes les propriétés luminescentes de ces cristaux. Il ne fait pas de doute que l'absorption ultra-violette et l'*excitation* de la luminescence par la lumière U.V. doivent être attribuées au thallium. L'influence du thallium sur le processus d'*émission* est cependant beaucoup moins direct. Il nous semble plutôt que les imperfections cristallines qui déterminent le temps de déclin des différentes composantes et à partir desquelles se fait l'émission de lumière sont présentes dans le cristal même sans aucune addition de thallium. Le Tl n'aurait donc une influence que sur le rendement luminescent et serait sans action déterminante quant au temps de déclin et au spectre émis. Nos mesures fournissent quelques arguments à l'appui de ces considérations:

a) Le rendement luminescent de LiJ en fonction de la température est presque identique avec ou sans Tl; la seule différence est que la courbe $I = f(1/T)$ est un peu plus raide et atteint un maximum plus élevé en l'absence de Tl (fig. 8). τ n'est pas influencé par l'adjonction de Tl.

b) Pour NaJ:Tl fondu, la luminescence à température ordinaire est due entièrement à la composante γ_2 dont l'intensité n'est pas sensiblement affectée par abaissement de la température (fig. 9). Pour NaJ«pur» fondu, cette même composante se manifeste au-dessous de $-100^\circ C$ avec une intensité 10 fois plus faible environ. Le fait que cette composante puisse apparaître dans NaJ«pur» démontre que les défauts cristallins correspondants ne doivent pas leur existence au Tl; cependant celui-ci exerce une forte action de renforcement.

c) Pour la composante γ_1 de CsJ, l'action du Tl a les mêmes effets qu'un traitement thermique du cristal.

d) Dans tous les cristaux étudiés, les spectres d'émission avec ou sans Tl sont peu différents, du moins pour des concentrations de Tl pas trop fortes ($< 1\%$ environ).

Il semble donc difficile d'attribuer au ion thallium un rôle d'une importance directe dans l'émission des scintillations à déclin rapide.

6° *Limites de validité du modèle théorique et extension possible.*

La relation $1/\varepsilon = k_1$ (6) n'est valable qu'à la condition que $k_1 \gg k_2$. Il est clair cependant que ceci n'est pas réalisé sur tout le domaine de température étudié. Aux hautes températures pour lesquelles l'intensité est faible on se trouve au-dessous du point d'inflexion T_k

des courbes $I(T)$ (fig. 19 et équation 3), température pour laquelle $k_1 = k_2$; au-dessus de T_k il s'ensuit même que $k_1 < k_2$. Comme l'expérience indique que toujours $E_1 < E_2$, le segment de courbe $\log \tau = f(1/T)$ est plus raide pour $T > T_k$ que pour $T < T_k$. Notre modèle exige donc, du moins dans un domaine de température restreint au voisinage des intensités faibles et des temps de déclin les plus courts, une déviation vers le bas de la « droite » $\log \tau = f(1/T)$.

L'expérience ne semble pas confirmer cette prédiction du modèle. Pour la plupart des cristaux, la mesure de τ dans le domaine critique ($T > T_k$) n'a pas une précision suffisante pour donner une indication certaine sur ce point. Seul NaJ (composante γ_4 , fig. 14) présente au-dessus de 190°K un net désaccord avec la prédiction théorique.

La raison de cette divergence peut être cherchée dans la durée très courte de déclin de ces composantes ($\tau \leq 0,5 \mu\text{sec}$) dans le domaine critique de température ($T > T_k$). Il est en effet fort plausible que les déclins très rapides ne soient pas conditionnés par $k_1 + k_2$, mais bien par la vitesse de capture des trous positifs et des électrons par les centres luminescents: les processus de déclin très rapides — ainsi que le début des plus lents — encore accessibles aux mesures seraient donc déjà du type bimoléculaire.

L'intervention du processus bimoléculaire ne suffit pas cependant à rendre compte également de deux faits expérimentaux assez étonnants et physiquement inexplicables et qui rendent souhaitable une légère extension du modèle théorique utilisé jusqu'ici. Ces deux faits sont les suivants:

a) Le rendement lumineux augmente dans tous les cas lorsque la température diminue; ΔE de l'équation (3) doit donc être positif c'est-à-dire qu'il faut, dans notre modèle, avoir toujours $E_1 < E_2$.

b) Comment expliquer que dans certains cas examinés plus haut l'adjonction de thallium n'a d'influence que sur les constantes E_2 et s_2 (modification du rendement) et aucune sur E_1 et s_1 ou sur le spectre d'émission?

Une légère modification du modèle permet d'éliminer les trois difficultés ci-dessus; on admettra qu'en réalité le piège, avec l'énergie d'activation E_2 , et le centre d'émission luminescent, caractérisé par E_1 , ne forment pas un tout unique, mais sont séparés l'un de l'autre dans le sens que la probabilité de transition λ de l'électron de l'un à l'autre est indépendante de la température et de l'ordre de 10^8 sec^{-1} .

On peut voir facilement alors que le déclin lumineux et sa dépendance de la température ne sont plus conditionnés que par k_1 ;

d'autre part l'équation de rendement (3) avec les paramètres c et ΔE est maintenant remplacée par $I/I_0 = \lambda/(\lambda+k_2) = [1 + s_2/\lambda \exp. (-E_2/kT)]^{-1}$, c'est-à-dire que $c = s_2/\lambda \sim 10^{-8} s_2$ et $\Delta E = E_2$. Il est plausible dans ces conditions d'admettre que le Tl n'agit que sur le piège ce qui ne modifie plus que la grandeur E_2 .

7° *Nature physique du complexe piège-centre luminescent.*

Il est difficile de préciser uniquement sur la base des expériences réalisées, à quelle situation physique au sein de la substance et à quel type de défaut cristallin particulier peut correspondre le modèle de centre luminescent qui nous a permis d'effectuer la corrélation des résultats expérimentaux. Il semble qu'il s'agisse avant tout de centres où la fonction de piège à électron et celle d'émission luminescente sont dans une large mesure indépendantes. Il existe plusieurs types de centres dont les caractéristiques luminescentes sont semblables, mais de formation différente: les uns sont déjà présents dans la poudre cristalline non traitée, d'autres sont produits ou favorisés par traitement thermique du cristal, une troisième catégorie enfin par l'introduction de Tl dans le réseau.

La fonction piège et en particulier le processus non radiatif qui y est associé, est en général fortement influencée par l'addition de Tl. Par contre la cohérence des temps de déclin pour les défauts produits de façon différente rattache le processus d'émission à une barrière de potentiel de plus grande stabilité.

D'autre part la très faible variabilité des spectres émis laisserait supposer que la transition radiative est largement conditionnée par le ion halogène du réseau. La bande d'émission voisine de 4000 Å indique un écart d'énergie considérable entre le niveau métastable et le niveau final de la transition radiative; ceci probablement exclut la possibilité pour ce processus d'être lié à la formation d'un centre F . Une indication dans un sens analogue est fournie par le rendement luminescent en énergie très élevé observé dans le cas de CsJ.

Récemment¹³⁾ des investigations par absorption de lumière ou par thermoluminescence ont indiqué une relation entre le processus d'émission luminescente et la modification (éventuellement destruction) de centres de coloration (color centers), qui pourraient être des centres V. La possibilité d'un rôle plus direct du trou positif dans le processus d'émission, que celui que nous avons envisagé, n'est donc pas exclu.

Nous espérons que l'étude systématique de l'influence du traitement thermique ainsi que l'influence d'impuretés et de centres F introduits dans les cristaux en concentrations connues, permettra

d'identifier de façon complète la nature physique des imperfections cristallines luminescentes dans les iodures d'alcalins.

Ce travail a été rendu possible grâce à l'appui financier de la commission suisse d'énergie atomique (C.S.A.). Nous sommes d'autre part reconnaissants à *Ebauches SA.* de l'appui matériel qui nous a été fourni.

Bibliographie.

- 1) R. HILSCH, Z. f. Ph. **44**, 860 (1927). A. SMAKULA, *ibid.* **46**, 558 (1928). R. HILSCH et R. W. POHL, *ibid.* **48**, 384 (1928); **57**, 145 (1929); **59**, 812 (1930).
 - 2) F. SEITZ, J. of Chem. Phys. **6**, 150 (1938).
 - 3) VON MEYEREN, Z. f. Physik, **61**, 321 (1930).
 - 4) W. BÜNGER et W. FLECHSIG, Z. f. Physik **67**, 42 (1931).
 - 5) KYROPOULOS, Z. f. anorg. Ch. **154**, 308 (1926).
 - 6) J. T. RANDALL et M. H. F. WILKINS, Proc. Roy. Soc. (A) **184**, 366 (1945).
 - 7) E. A. PEARLSTEIN et R. B. SUTTON, Phys. Rev. **79**, 907 (1950).
 - 8) L. P. SMITH, Semi-Conducting Materials, p. 114 (Butterworth's Scientific Publications, London 1951).
 - 9) W. SHOCKLEY, Electrons and Holes in Semiconductors, Van Nostrand, New York, 1950.
 - 10) J. BONANOMI et J. ROSSEL, Helv. Phys. Acta **24**, 310 (1951).
 - 11) T. AKAHIRA, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, Tab. 3, 181—215 (1929).
 - 12) FERD. E. WILLIAMS et H. EYRING, J. Chem. Phys. **15**, 289 (1947), G. F. J. GARLICK, Cornell Symposium of the Am. Phys. Soc., Preparation and Characteristics of Solid Luminescent Materials (John Wiley and Sons, Inc., 1948).
 - 13) C. J. DELBECO, P. PRINGSHEIM et P. JUSTER, J. of Chem. Phys. **19**, 574 (1951); J. SHARMA, Phys. Rev. **85**, 692 (1952).
-