



HAL
open science

SPECTRES D'ÉMISSION PHOTOLUMINESCENTE DU SULFURE DE ZINC ACTIVÉ PAR LES ÉLÉMENTS DES TERRES RARES

Mme Bancie-Grillot, M. Bourtayre

► **To cite this version:**

Mme Bancie-Grillot, M. Bourtayre. SPECTRES D'ÉMISSION PHOTOLUMINESCENTE DU SULFURE DE ZINC ACTIVÉ PAR LES ÉLÉMENTS DES TERRES RARES. Journal de Physique Colloques, 1966, 27 (C2), pp.C2-116-C2-121. 10.1051/jphyscol:1966223 . jpa-00213083

HAL Id: jpa-00213083

<https://hal.science/jpa-00213083>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SPECTRES D'ÉMISSION PHOTOLUMINESCENTE DU SULFURE DE ZINC ACTIVÉ PAR LES ÉLÉMENTS DES TERRES RARES

Mme M. BANCIE-GRILLOT et M. P. BOURTAYRE

C. N. R. S., Faculté des Sciences, 12 Rue Cuvier, Paris

Résumé. — Nous avons préparé toute une série d'échantillons de sulfure de zinc activé par les divers éléments de la série des lanthanides (sauf Pm et Lu). L'adjonction de cobalt, supprimant l'émission lumineuse des traces résiduelles de cuivre, n'intervient généralement pas sur les transferts d'énergie vers les ions lanthanides et en améliore la visibilité des spectres d'émission. On traite plus particulièrement ici de la découverte d'une photoluminescence visible du *gadolinium*, ainsi que des spectres obtenus avec le praséodyme, le terbium, l'erbium et le dysprosium.

Abstract. — We prepared a series of zinc sulphide samples doped with various lanthanide elements (except Pm and Lu). The addition of cobalt suppresses the luminescent emission of the always remaining copper traces but generally does not disturb the energy transfer to lanthanide ions and, consequently, improves the visibility of the emission spectra. We describe particularly the discovery of a photoluminescent line emission in the visible region, and also the spectra we obtained with praseodymium, terbium, erbium and dysprosium.

On sait que le sulfure de zinc est l'un des lumino-phores les plus étudiés : activé par du cuivre, de l'argent, de l'or ou du manganèse, il a donné lieu à plusieurs milliers de publications. Dans tous ces cas, il s'agit d'impuretés en étroit couplage avec le réseau, qui donnent une ou deux bandes d'émission assez larges (de l'ordre de $3\,000\text{ cm}^{-1}$ à mi-hauteur). En revanche, jusqu'à ces derniers temps, il n'y a eu qu'un nombre extrêmement restreint de travaux sur les spectres de raies d'émission lumineuse des éléments des terres rares dans ce réseau cristallin. Tomaschek, dans les années 20, avait essayé d'introduire ce genre d'activateurs : il avait obtenu un seul échantillon faiblement lumineux avec du samarium, mais n'était jamais parvenu à le reproduire. En 1950, Kroeger et Dickhoff ont employé certaines terres rares parmi les oxydes de cations trivalents capables, selon eux, de faciliter l'activation du sulfure de zinc par le cuivre ou l'argent [1]. Ils ont alors rapidement signalé l'existence de quelques raies supplémentaires caractéristiques de ces éléments, notamment le praséodyme. Mais, avant 1960, la seule série importante de recherches est celle de Z. A. Trapeznikova, seule ou avec V. V. Antonov-Romanovski et leurs collaborateurs [2]. Plusieurs de ses publications concernent le sulfure de zinc activé par le samarium. Elle y observe trois séries de raies : verte, orange et rouge. La dernière, de beaucoup la plus intense, est formée de 7 raies dont elle trouve que l'intensité relative varie avec divers facteurs : concen-

tration d'activateur, température, irradiation infrarouge complémentaire. Elle en conclut à l'existence d'au moins trois sortes de centres luminogènes, c'est-à-dire trois états différents du samarium dans le réseau. D'un autre côté, avec V. E. Oranovski, elle a comparé la photo- et l'électroluminescence du sulfure de zinc doublement activé, d'une part avec du néodyme ou de l'erbium et d'autre part avec des proportions doubles (mises en œuvre), soit de cuivre, soit de manganèse. Des bandes d'émission habituelles de ces derniers émergeaient des pics caractéristiques des premiers.

Plus récemment, le Professeur V. L. Levchin et ses collaborateurs [3] ont montré que, sous excitation cathodique, presque tous les ions lanthanides pouvaient activer le sulfure de zinc. Le cérium et l'euro-pium donnent une bande large ; huit autres, un spectre de raies. Seuls trois éléments ne leur ont pas donné d'émission : le gadolinium, l'ytterbium et le lutétium.

Dans les toutes dernières années, l'intérêt que suscitent les terres rares, notamment pour la possibilité d'une émission laser pour certaines de leurs transitions, a amené plusieurs chercheurs anglais et américains à les essayer également comme activateurs du sulfure de zinc : dysprosium, avec R. A. Ford et M. R. R. Williams [4], thulium avec S. Ibuki et D. Langer [5], terbium avec W. W. Anderson [6].

Depuis quelques temps, nous nous sommes également intéressés au comportement des lanthanides dans

différents réseaux cristallins dans lesquels ils ont été jusqu'ici peu étudiés. Et naturellement, notre activité scientifique antérieure nous incitait à examiner en priorité le sulfure de zinc [7].

La comparaison des propriétés d'absorption optique et d'émission fluorescente d'un même élément lanthanide introduit dans le même état électronique dans deux réseaux cristallins différents apporte, on le sait, de très précieux renseignements sur les champs cristallins eux-mêmes. De très nombreux travaux ont été effectués dans ce sens principalement avec les halogénures alcalins et les fluorures alcalino-terreux. Tous les calculs proposés sont basés sur la considération que des ions lanthanides introduits à un état de valence donnée, généralement trivalents, conservent dans le réseau exactement leur configuration électronique. Cela semble tout à fait justifié dans un cristal purement ionique, où les voisins de l'impureté introduite n'ont aucune tendance, ni à prendre, ni à céder d'électron.

Mais cela est beaucoup moins évident dans un réseau de caractère partiellement ionique et partiellement covalent, comme c'est le cas du sulfure de zinc. Et, par conséquent, notre but était de rechercher si les différences de comportement d'un même élément lanthanide dans ce cristal particulier et dans les réseaux purement ioniques étaient ou non de même nature qu'entre ces derniers entre eux et pouvaient s'expliquer seulement par la structure, dans l'approximation du champ cristallin (variation de probabilité des transitions bien connues et déplacement spectral des raies correspondantes).

Comparons avec ce qui se passe pour un activateur classique du sulfure de zinc : le cuivre [7]. Avant calcination, on l'introduit sous forme d'ions divalents ; mais, dès qu'il a pu commencer à diffuser dans le cristal, il s'y montre diamagnétique. On ne peut pas dire qu'il est devenu monovalent mais, comme nous l'avons montré précédemment [8], il établit avec ses voisins soufre des liaisons telles qu'il n'y subsiste plus d'électron non couplé dans une paire à spins antiparallèles. Si l'on s'efforce de donner un sens à la notion de charge effective des ions zinc et soufre du réseau, en y découpant fictivement autour d'eux des volumes égaux, on est conduit à admettre que la probabilité de présence de l'électron de liaison est environ trois fois plus grande autour du soufre qu'autour du zinc. M. V. Fok [9] a montré que cette charge effective serait approximativement $+ 1/2$ pour le zinc et $- 1/2$ pour le soufre. Celle de l'impureté cuivre est probablement aussi peu différente de $+ 1/2$. Ce sont ces considérations qui nous paraissent rendre parfaitement superflues toute recherche de « compensation locale de charge » dans un

tel cristal [10] et, par là, toute nécessité d'introduction simultanée d'un soit-disant « co-activateur ».

Bien entendu, la différence de configuration électronique entre les éléments lanthanides et le zinc est bien plus grande qu'entre ce dernier et le cuivre. Mais pourtant, nous avons dans nos expériences parfaitement pu activer, donc introduire et faire diffuser tous les éléments des terres rares dans le réseau cristallin déjà formé du sulfure de zinc, sans qu'il soit besoin d'adjoindre aucune « addition fusible » ou autre « co-activateur ». Certes, cette activation est notablement plus malaisée qu'avec les impuretés luminogènes classiques. Les ions lanthanides trivalents ont un rayon variant de 1 à 1,15 Å, voisin de celui des activateurs habituels, mais, dans cet état, les barrières de potentiel à vaincre pour diffuser seraient beaucoup plus difficiles à surmonter. Si, dans le réseau, leur charge effective est moindre, ces facteurs énergétiques s'amenuisent mais leur rayon augmente et les facteurs d'empêchement stérique deviennent en contrepartie plus importants. Leur difficulté de s'incorporer au sulfure de zinc n'est donc pas en contradiction formelle avec une tendance, lorsqu'ils y sont parvenus, à établir des liaisons covalentes avec les ions soufre voisins. Du fait de ces échanges d'électrons et éventuellement d'une capture possible, leurs états excités peuvent donc se trouver beaucoup plus profondément perturbés qu'ils ne le seraient sous le seul effet d'une structure et de la distribution du potentiel intracristallin qui en résulte.

C'est probablement ce qui se passe dans le cas du gadolinium dont il nous a été donné de découvrir une émission lumineuse de raies situées dans le domaine visible [11].

On sait que la position médiane que le gadolinium occupe dans la série des lanthanides lui confère des propriétés particulières : la configuration $4f^7$ de Gd^{3+} rend ces électrons fortement liés. Alors que les autres ions lanthanides trivalents donnent des émissions de raies visibles, celle de Gd^{3+} n'a lieu que dans l'ultraviolet. Dans le chlorure de sodium, on connaît deux groupes de raies : l'un (7 composantes) centré sur 3 130 Å ; l'autre (3 composantes) sur 3 080 Å [12]. Dans le fluorure de calcium, les raies sont comprises entre 3 060 et 3 160 Å [13]. Il faudrait au moins 4 eV pour amener Gd^{3+} à l'état excité le plus bas. Puisque, dans le sulfure de zinc, la largeur de la bande interdite n'est que de 3,7 eV, le transfert d'énergie du réseau à l'ion ne serait pas possible. L'absence de fluorescence sous excitation cathodique, constatée par V. L. Levchin et ses collaborateurs [3], paraît donc justifiée.

A fortiori, une excitation par photons de moins de 4 eV ne pourrait agir sur Gd^{3+} .

Cependant, comme annoncé ci-dessus, nos résultats sont tout différents. Prenant comme matière première du disulfure obtenu par la méthode de E. Grillot [14], nous préparons couramment des échantillons de sulfure de zinc activés par le seul gadolinium qui, sous excitation de Wood, montrent une émission lumineuse dont le spectre de raies s'étale dans tout le domaine visible. Il ne ressemble à aucun de ceux des autres lanthanides dans le sulfure de zinc. Son enregistrement à l'aide du photomultiplicateur RCA 1 P 21 est reproduit sur la figure 1. La courbe supérieure se

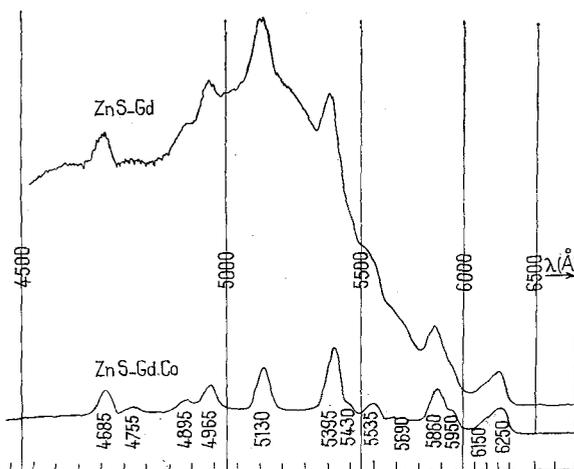


FIG. 1

rapporte à un échantillon calciné avec 5×10^{-3} de gadolinium : on y voit divers pics se détachant d'une large bande d'émission. Celle-ci est en réalité due à d'infimes concentrations résiduelles de cuivre. L'un de nous a démontré il y a longtemps [15], par l'emploi de traceurs radioactifs, que le sulfure de zinc le plus pur que l'on puisse obtenir n'est jamais totalement débarrassé du cuivre : il en contient encore un peu moins de 10^{-6} at.g./mole, concentration suffisante pour que se manifeste une luminescence non négligeable. Bien que faible dans le cas présent, elle est encore plus intense que celle du gadolinium. Ce faible rendement de luminescence peut s'expliquer par la difficulté des transferts d'énergie d'excitation du réseau vers ces atomes, mais peut-être plus encore par le fait que la concentration de l'impureté pénétrant réellement dans le réseau serait très inférieure à celle mise en œuvre. Nous poursuivons les recherches pour tenter de le préciser.

La courbe inférieure de la même figure 1 est l'enregistrement dans les mêmes conditions de l'émission

d'un autre échantillon de sulfure de zinc calciné, non seulement avec 5×10^{-3} d'ion gadolinium, mais en plus, avec 10^{-6} d'ion cobalt. Ce poison classique de la luminescence du cuivre en supprime l'émission sans intervenir notablement sur celle du gadolinium. Le spectre de ce dernier apparaît bien plus net. Les pics principaux se retrouvent exactement dans la même position spectrale, tandis que ceux, initialement plus ou moins douteux, correspondant à des raies moins intenses, se détachent maintenant clairement. En raison du faible rendement de luminescence et de la sensibilité médiocre de notre appareillage, nous avons été dans l'obligation d'ouvrir assez grandes les fentes d'entrée et de sortie du spectromètre : c'est probablement pourquoi les raies apparaissent si larges ; leur position n'est pas non plus donnée à mieux de 2 ou 3 Å près. Il s'agit ici des premiers résultats obtenus que nous nous efforçons maintenant d'améliorer. D'un autre côté, le photomultiplicateur employé n'est pas particulièrement bien adapté à un spectre aussi étendu : il est peu sensible dans le rouge. La répartition énergétique spectrale de l'émission donnée sur la figure 2 montre plus correctement que les raies rouges sont les plus intenses. Il n'est pas encore certain que le spectre ne se continue pas plus loin dans le rouge et dans

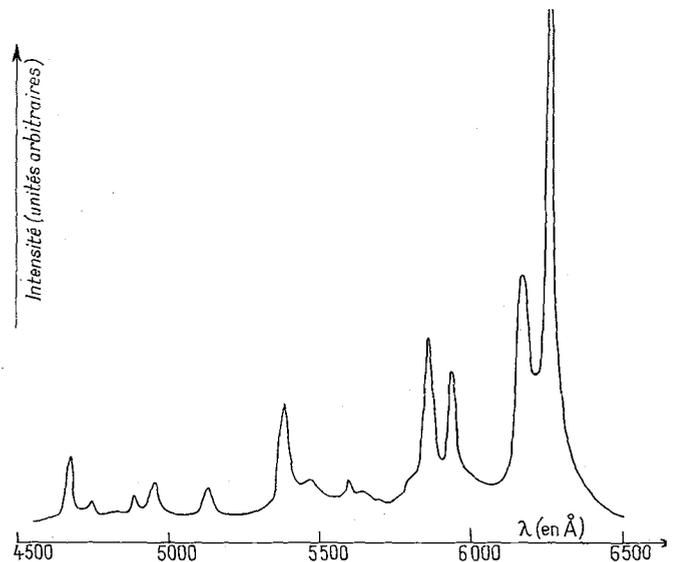


FIG. 2

l'infrarouge. Ici encore, les investigations continuent.

En tous cas, une différence aussi considérable de comportement du gadolinium dans le sulfure de zinc et dans les cristaux ioniques ne semble pas pouvoir être expliquée par seulement l'influence du champ

intracristallin sur les transitions propres d'un même ion. Il apparaît bien plus vraisemblable qu'au profit des échanges d'électrons avec les ions soufre voisins, le gadolinium soit ici capable d'en capturer un de façon serrée et par conséquent que nous ayons affaire à un ion d'état fondamental $4f^7 5d^1$ et de charge efficace égale ou inférieure à 2. Nous avons entrepris des expériences de résonance paramagnétique électronique pour tenter d'élucider cette question.

Le spectre de bande de l'euporium dans le sulfure de zinc, que V. L. Levchin avait observé et que nous avons retrouvé, pourrait s'expliquer par un phénomène du même genre, avec un couplage plus serré avec le réseau cristallin. Il en va probablement de même pour le cérium.

Par contre, pour les autres ions lanthanides introduits comme activateurs, les spectres de leur émission lumineuse dans le sulfure de zinc ne se distinguent pas aussi fondamentalement de ceux qu'ils donnent dans les halogénures alcalins ou alcalino-terreux. En revanche, dans presque tous les cas, nous avons constaté que, comme pour le gadolinium, l'introduction simultanée de traces de cobalt ne gêne pas les transferts d'énergie d'excitation du réseau vers l'ion lanthanide. Débarrassé des deux bandes d'émission du cuivre résiduel, le spectre apparaît beaucoup plus net. L'intensité relative de certaines raies a pu être rétablie avec certitude. De nouvelles raies ou des groupes de raies, jusqu'ici non décrits, ont pu être mis en évidence. C'est le cas notamment pour le praséodyme, le terbium, l'erbium et le dysprosium, que nous allons examiner succinctement.

La figure 3 transcrit deux enregistrements de l'émission d'un sulfure de zinc activé au praséodyme, sans adjonction (courbe du haut) ou avec addition de

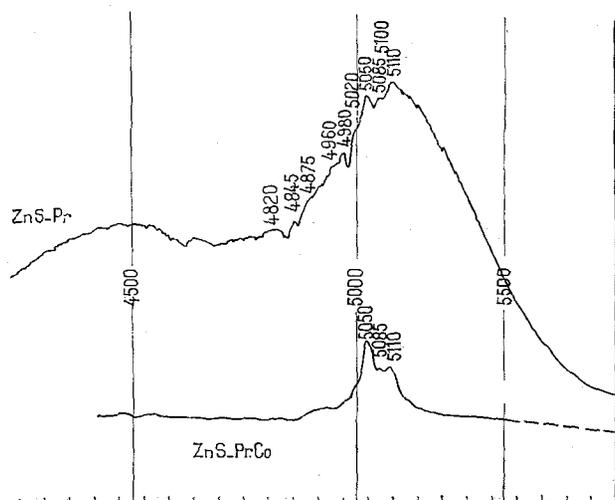


FIG. 3

10^{-6} de cobalt (courbe du bas). Dans la région verte, en plus de la raie à 5 045 Å donnée par V. L. Levchin, nous en avons trouvé deux autres, un peu moins intenses à environ 5 085 et 5 110 Å. D'autres, encore moins intenses, que nous n'avons pu individualiser jusqu'ici, se situent d'une part entre 4 850 et 4 950 Å, et d'autre part vers 5 020 Å.

Un autre exemple est fourni par le terbium. V. L. Levchin indique que la raie la plus intense est à 5 486 Å [3]; W. W. Anderson en trouve plusieurs dans cette région, dont une à 5 455 Å, plus intense que celle à 5 487 Å [6]. Sur la courbe du haut de la figure 4, ou sur l'intermédiaire qui correspond au même spectre

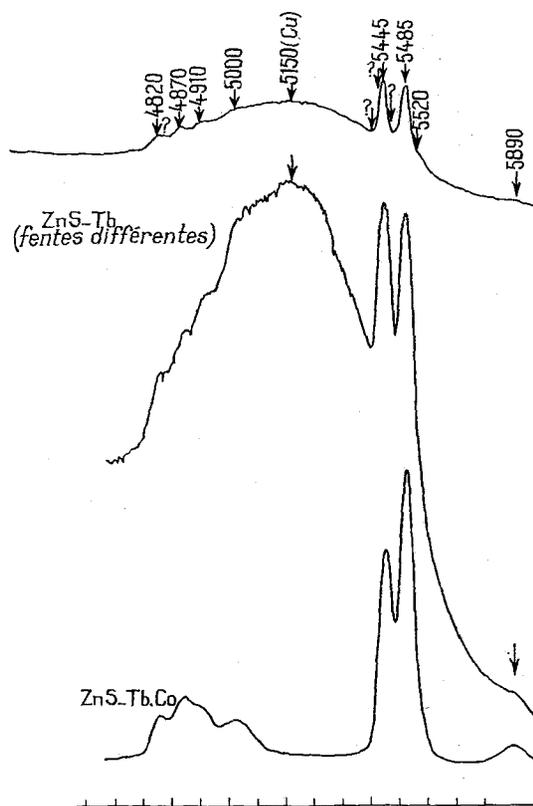


FIG. 4

enregistré avec une fente plus large, on retrouve bien ces deux raies, à peu près d'égale intensité. Mais avec l'introduction de cobalt, dans la courbe du bas, on rétablit le rapport d'intensité : la raie à 4 885 Å est la plus intense. En outre, on voit bien apparaître un pic correspondant à plusieurs transitions non signalées, vers 5 890 Å, et trois ou quatre autres, groupés entre 4 850 et 5 000 Å.

Pour l'erbium, V. L. Levchin [3] avait décrit trois raies à 5 490 Å, 5 335 Å et 5 276 Å. Nous en avons trouvé au moins quatre (Fig. 5) en des positions sen-

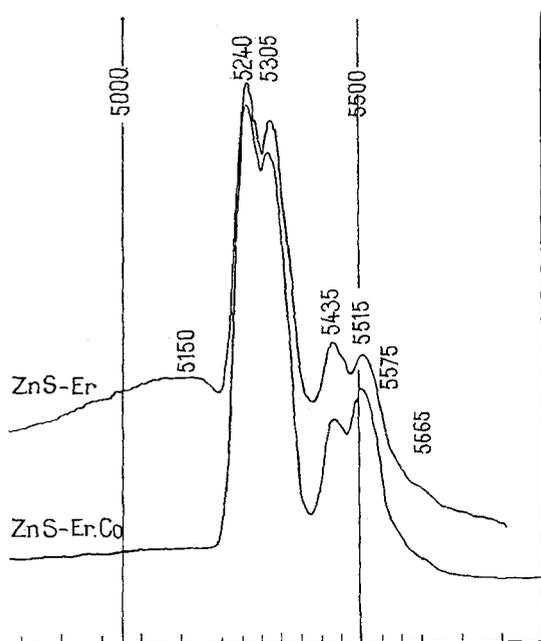


FIG. 5

siblement décalées : 5 515 Å, 5 435 Å, 5 305 Å et 5 240 Å, les deux dernières étant les plus intenses. L'addition de cobalt (courbe du bas) a révélé nettement que la première est plus intense que la seconde.

Dans divers cas précédents, nous avons pu préparer les microcristaux de sulfure de zinc activés par les lanthanides, indifféremment à partir de la matière première classique (produit de précipitation de Zn^{2+} par S^{2-}) ou à partir du disulfure (méthode de Grilrot [14]). Les propriétés des échantillons étaient identiques. Au contraire, avec le dysprosium et avec le thullium, nous avons constaté que les spectres présentent des différences marquées. Les courbes de la figure 6 se rapportent toutes à des échantillons de sulfure de zinc calciné avec 5×10^{-3} de dysprosium. Mais la courbe 1 est l'enregistrement du spectre d'émission de celui obtenu à partir de la matière première classique, tandis que les courbes 2 a, 2 b et 2 c sont ceux correspondants à trois fractions d'une même préparation à partir de disulfure, dont la non-homogénéité apparaissait par simple observation visuelle, sous irradiation ultraviolette. Effectivement, les fractions 2 b et surtout 2 c contiennent plus de cuivre que 2 a. Mais les raies du dysprosium y sont les mêmes, alors que, dans la courbe 1, le spectre est différent. Nous retrouvons bien deux groupes de raies, dans le jaune et dans le bleu-vert, comme R. A. Ford et M. R. R. Williams [4], mais dans la courbe 1, ils sont tous deux décalés vers les courtes longueurs

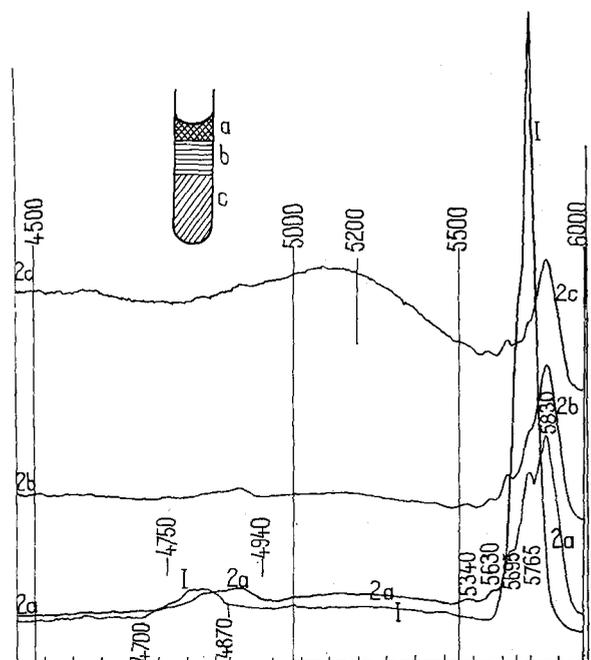


FIG. 6

d'onde, par rapport aux courbes 2. La raie jaune la plus intense de la courbe 1 se situe à environ 5 765 Å ; mais elle n'est pas unique : sur d'autres enregistrements plus fins, un accident à 5 712 Å est bien apparent ; il y en a probablement d'autres moins intenses en superposition, rendant compte de la largeur totale observée pour ce groupe (environ 600 cm^{-1}). Dans les trois courbes 2, on trouve un groupe plus étendu (environ 900 cm^{-1}) de raies jaunes mieux résolues, de mêmes positions spectrales, retrouvées d'ailleurs dans d'autres échantillons : 5 560 Å, 5 630 Å, 5 695 Å, 5 784 Å et la plus intense 5 830 Å, presque en dehors du groupe de la courbe 1. Seules, les deux dernières pourraient correspondre à deux des sept raies décrites par Ford et Williams : leur n° 4 : $17 285 \text{ cm}^{-1}$ (5 785 Å) et leur n° 5 : $17 162 \text{ cm}^{-1}$ (5 826 Å) ; mais le rapport de leurs intensités est bien différent. Enfin, entre nos trois courbes 2 a, 2 b et 2 c, on note en outre des différences dans les intensités relatives des raies, notamment l'avant dernière (5 784 Å), bien apparente sur 2 a, estompée sur 2 b et à peine indiquée sur 2 c.

Il semble que ces particularités révèlent l'existence possible de plusieurs états du dysprosium dans le réseau ; mais il nous paraît prématuré d'en proposer ici des explications. Avec le thullium, nous avons également observé un déplacement du maximum principal, mais cette fois-ci vers les grandes longueurs d'ondes pour l'échantillon préparé à partir de la matière première classique.

Nous avons voulu donner ci-dessus une vue d'ensemble des résultats obtenus les plus caractéristiques. Nous poursuivons toutes ces recherches pour analyser plus minutieusement tous ces faits.

Bibliographie

- [1] KROEGER F. A. et DIKHOFF (J.), *Physica* XVI, 1950, 297.
- [2] TRAPEZNIKOVA (Z. A.), *Izv. Akad. Nauk SSSR*, XXIII, 1959, 1319 et *Opt. i Spekr.*, 1959, IV, 512.
 TRAPEZNIKOVA (Z. A.) et CHTCHAENKO (V. V.), *Dokl. A. N. SSSR*, 1956, 106, 230.
 ANTONOV-ROMANOVSKI (V. V.) et TRAPEZNIKOVA (Z. A.), *Opt. i Spekr.*, 1956, 1, 204.
 ORANOVSKI (V. E.) et TRAPEZNIKOVA (Z. A.), *Opt. i Spekr.*, 1958, V, 302.
- [3] LEVCHIN (V. L.), FRIDMAN (S. A.), TCHIKHATCHEVA (V. A.) et CHTCHAENKO (V. V.), *Izv. A. N. SSSR*, 1965, XXIX, 500.
- [4] FORD (R. A.) et WILLIAMS (M. R. R.), *Spectrochimica Acta*, 1960, XVI, 721.
- [5] IBUKI (S.) et LANGER (D. W.), *Appl. Physics Letters*, 1963, II, 95.
- [6] ANDERSON (W. W.), *Phys. Rev.*, 1964, 116, A 556.
- [7] BANCIE-GRILLOT (Marg.), Recherches sur la constitution des centres luminogènes cuivre dans le sulfure de zinc. Monographie, 237 p., Paris, 1965.
- [8] BANCIE-GRILLOT (Marg.) et GRILLOT (Ed.), *Acta Physica Polonica*, 1964, XXVI, 539.
- [9] FOK (M. V.), *Tchecosl. J. Phys.*, 1963, XIII, 99.
- [10] GRILLOT (Ed.), *J. Physique Rad.*, 1956, 17, 648.
- [11] BANCIE-GRILLOT (Marg.) et BOURTAYRE (P.), *Physica Status Solidi*, Août 1966.
- [12] SKOROBOGATOV (S. S.), SAZANOVA (S. A.), DOLGOPOLOVA (A. V.) et KOVALEVA (L. V.), *Izv. A. N. SSSR* : 1965, XXIX, 407.
- [13] STEPANOV (I. V.) et FEOFILOV (P. P.): *Dokl. A. N. SSSR* : 1956, 108, 616.
 FEOFILOV (P. P.), *Izv. A. N. SSSR* : 1962, XXVI, 435.
- [14] GRILLOT (E.), *C. R. Acad. Sci.*, 1950, 230, 543 et *Bull. Soc. Chim. F.*, 1951, 19, 39.
- [15] BANCIE-GRILLOT (Marg.) et GRILLOT (Ed.), *C. R. Acad. Sc.*, 1951, 233, 1 062.

DISCUSSION

Mme Germaine CURIE. — Demande si ces émissions sont intenses — et des détails sur la préparation (températures de calcination et durées — atmosphères utilisées).

M. D. CURIE. — Lorsqu'on introduit certains éléments de transition (Mn, Fe) dans le sulfure de zinc, il semble qu'il faille perturber l'ion luminogène par un ion Cl voisin ou une lacune [S] pour que la transition d'émission lumineuse ait lieu avec une probabilité observable, ceci n'ayant d'ailleurs rien à voir avec une « compensation de charge » éventuelle. Par contre pour Ni et Co les transitions semblent observables sans qu'une perturbation soit aussi nécessaire.

Des cas analogues ne se présenteraient-ils pas avec certaines des terres rares dans vos sulfures de zinc ?

Mme GRILLOT. — La perturbation est très probablement beaucoup plus faible dans le cas des lanthanides dont le couplage avec le réseau est moindre.