



HAL
open science

Quelques considérations sur la transmission d'énergie dans les halophosphates

J.L. Ouweltjes

► **To cite this version:**

J.L. Ouweltjes. Quelques considérations sur la transmission d'énergie dans les halophosphates. Journal de Physique et le Radium, 1956, 17 (8-9), pp.641-644. 10.1051/jphysrad:01956001708-9064100 . jpa-00235505

HAL Id: jpa-00235505

<https://hal.science/jpa-00235505>

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.

QUELQUES CONSIDÉRATIONS SUR LA TRANSMISSION D'ÉNERGIE DANS LES HALOPHOSPHATES

Par J. L. OUWELTJES,
Laboratoires de Recherches Philips, Eindhoven.

Summary. — Measurements have been made of the quantum efficiency of halophosphates activated by Sb and Mn, and of the killer effect of iron. The energy transfers between activator, sensitizer and killer ions are discussed. Possibly the greatest part of the killer effect of iron is a mere absorption.

1. Introduction. — La diminution du rendement quantique d'une substance luminescente en présence de centres extincteurs (impuretés, défauts du réseau) peut être causée par divers mécanismes :

a) Si les centres extincteurs absorbent le rayonnement exciteur, le rayonnement ainsi absorbé sera perdu pour l'excitation de la luminescence.

b) Le centre extincteur pourrait absorber la lumière émise par la substance. On n'en connaît pas d'exemples importants. Les substances utilisées en électroluminescence ont souvent une teinte gris clair, ce qui comporte une diminution du rendement.

c) Une troisième possibilité est que l'énergie d'excitation absorbée par l'activateur soit transférée à un centre extincteur. Cette possibilité est surtout à considérer en pratique pour les substances luminescentes dans lesquelles, outre cette transmission directe d'énergie à un centre extincteur, il peut également y avoir transmission d'énergie entre atomes activateurs. D'après Botden [1], cela se présente dans divers systèmes sensibilisés, parmi lesquels figurent les halophosphates. Chez les halophosphates, l'énergie excitatrice est absorbée par l'antimoine. Celui-ci transforme cette énergie partiellement en émission propre, l'autre partie étant transmise au manganèse et donnant naissance à l'émission du manganèse. Lorsque la teneur en manganèse est maintenue constante l'émission du manganèse croît avec la teneur en antimoine. Botden explique ce phénomène par des transferts d'énergie entre atomes d'antimoine. La probabilité d'excitation du manganèse augmente alors dans la mesure où l'énergie excitatrice peut se promener plus aisément dans le réseau.

Il peut aussi, d'après Botden, se produire une transmission de l'antimoine au centre extincteur, où aurait lieu une transition sans émission. Ici aussi on s'attend à ce que l'influence des extincteurs soit renforcée par la transmission d'énergie entre atomes d'antimoine (extinction de concentration).

Fonda [2] a étudié le rendement d'halophosphates activés à l'antimoine seul ou avec du

manganèse. Il a constaté en effet que le rendement des substances luminescentes sans manganèse diminue pour une teneur croissante en antimoine. L'adjonction de manganèse provoquait également une diminution du rendement. L'explication de Fonda s'écarte quelque peu de celle de Botden ; en effet, d'après Fonda, les pertes de rendement ont lieu pendant les transferts alors que Botden ne voit dans les transferts qu'un moyen pour l'énergie excitatrice d'atteindre un centre extincteur.

Il n'est pas tout à fait exact que l'incorporation de manganèse accroît toujours le nombre de transferts et diminuerait le rendement total. Or les halophosphates fabriqués actuellement à grande échelle, et qui renferment à la fois l'antimoine et le manganèse, ont un rendement supérieur aux préparations activées à l'antimoine seul. Aussi avons-nous soumis à une nouvelle étude l'influence du manganèse sur le rendement des halophosphates, ce dans des conditions de préparation correspondant à celles qui sont appliquées à l'usine.

Nous avons étudié en outre le rendement d'halophosphates activés à l'antimoine et auxquels avaient été ajoutés différentes quantités de fer. Finalement, nous avons confronté les résultats avec l'hypothèse de Botden.

2. Préparation des substances luminescentes. — Les 6 corps suivants ont servi à la préparation des substances luminescentes : CaHPO_4 , CaCO_3 , Sb_2O_3 , MnCO_3 , CaF_2 et SrCl_2 . Les corps pesés ont été mélangés pendant 2 heures puis calcinés pendant 3 heures à 1 160 °C par quantités d'environ 800 g dans des récipients fermés.

La proportion moléculaire de la somme des métaux (Ca + Sr), à la quantité de phosphate était de 1,6. Le rapport de la quantité totale d'halogène à la quantité de phosphate était 1,01.

3. Influence de la teneur en manganèse sur le rendement lumineux des halophosphates. — On a préparé une série d'halophosphates en variant leur teneur en manganèse. Ces substances ont servi à la fabrication de lampes de 40 W, dont on a mesuré le

rendement lumineux. Les résultats sont représentés sur la figure 1. La courbe présente une discontinuité aux teneurs très faibles en manganèse, puis

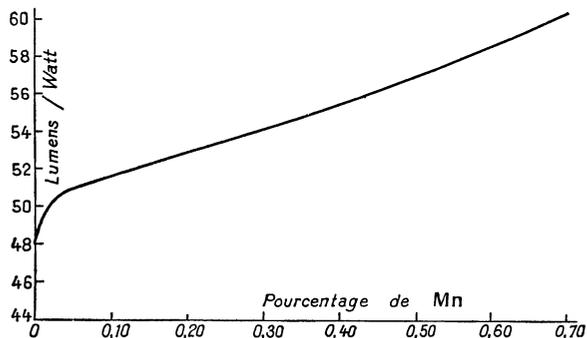


FIG. 1. — Influence de la teneur en manganèse sur le rendement lumineux des halophosphates.

une branche graduellement montante. La montée lente résulte du renforcement du spectre du manganèse, dont le rendement lumineux dépasse celui de l'antimoine. On a mesuré la distribution spectrale d'un certain nombre de lampes. A l'aide de ces mesures, on a effectué une correction éliminant l'influence de la différence de rendement des deux spectres. Ici aussi, le rendement présente une discontinuité. *Le rendement en quanta des substances luminescentes contenant peu de manganèse est donc effectivement plus élevé que celui d'une substance sans manganèse.*

Fonda a constaté que l'incorporation de manganèse dans de l'apatite de fluor *diminue* le rendement.

Nos expériences ont toutefois été faites avec des apatites de fluor et de chlore. La discussion qui suivit la conférence de Fonda fit déjà ressortir que pour les halophosphates contenant du manganèse et du chlore, le rendement est notablement plus élevé que pour ceux qui ne renferment pas de chlore.

Comme le Dr Wanmaker l'a exposé dans sa conférence, la présence d'une atmosphère protectrice pendant la calcination des halophosphates est des plus importantes. Une telle atmosphère protectrice fait défaut dans la préparation de l'apatite de fluor. Il y a lieu de penser que pour cette raison le manganèse ne s'incorpore pas bien. Telle pouvait être la raison des pertes de rendement.

Les résultats ci-dessus conduiraient à admettre, dans l'hypothèse des transferts, que l'incorporation de manganèse contrarierait la transmission d'énergie entre les atomes activateurs et réduirait de la sorte l'action des extincteurs. C'est pourquoi nous avons fait les expériences décrites ci-dessous pour étudier l'influence du manganèse sur le rendement d'halo-phosphates auxquels on a ajouté du fer comme extincteur. La présence de manganèse devrait alors diminuer l'influence du fer. Nous verrons que ce n'est pas le cas.

4. Influence du fer sur le rendement d'halophosphates avec et sans manganèse. — On a mesuré la luminance de la poudre par comparaison à un étalon (halophosphate blanc normal). Les teneurs en antimoine et en fer sont exprimées en pour cent du poids du matériau chauffé.

TABLE I

LUMINANCE D'HALOPHOSPHATES AVEC ET SANS MANGANÈSE ET POUR DIVERSES TENEURS EN FER

SANS MANGANÈSE			AVEC MANGANÈSE		
TENEUR EN Fe(%)	TENEUR EN Sb (%)	LUMINANCE	TENEUR EN Fe(%)	TENEUR EN Sb (%)	LUMINANCE
0	0	82	0	1,09	84
0,01	1,14	80	0,01	1,05	81
0,04	1,04	78	0,04	1,10	81
0,07	0,97	76	0,07	0,70	77
0,19	0,87	71	0,19	0,79	73
0,42	0,74	56	0,42	0,71	57

Ces données ont été soumises à une analyse de corrélation et l'on a admis que le rendement lumineux dans la zone de concentration étudiée est une fonction linéaire des teneurs en antimoine et en fer. La meilleure approximation linéaire est donnée par :

. sans manganèse :

$$\text{luminance} = 72 + 0,09 \text{ Sb} - 0,53 \text{ Fe}$$

. avec manganèse :

$$\text{luminance} = 79 + 0,04 \text{ Sb} - 0,57 \text{ Fe},$$

où les teneurs Sb et Fe sont exprimées en centièmes

de pour cent du poids. On voit qu'en première approximation,

1. la présence du manganèse n'a pas d'influence sur l'action du fer,

2. l'influence de l'antimoine est contraire à ce que nous pourrions prévoir selon les hypothèses de Botden et de Fonda. Dans la zone de concentration choisie, la transmission antimoine — antimoine devrait dépendre de la teneur en antimoine et l'on s'attendrait à un coefficient négatif assez notable pour l'antimoine.

Cela pourrait s'expliquer par l'influence de l'absorption propre du fer. Pour permettre une évaluation du rapport entre les absorptions de l'antimoine et du fer, nous avons déterminé l'absorption des radiations ultraviolettes d'un certain nombre de préparations et avons calculé séparément les parts de l'antimoine et du fer, au moyen de l'analyse de corrélation que nous venons de décrire. Les valeurs trouvées figurent dans la Table II.

TABLE II

ABSORPTION DE LA BANDE DE 2 537 Å PAR DES HALOPHOSPHATES CONTENANT DE L'ANTIMOINE ET DU FER.

TENEUR EN Sb	TENEUR EN Fe	ABSORPTION EN % DE L'ÉTALON
0,23 %	0,01 %	82
0,10	0,04	67
0,26	0,07	88
0,13	0,19	83
0,12	0,42	93

On en déduit :

Absorption = 53 + 1,24 Sb + 0,63 Fe.

Il en résulterait que l'absorption de l'antimoine est à peu près le double de celle du fer. Si nous admettons que l'influence du fer sur le rendement lumineux est uniquement due à l'absorption par celui-ci, il devrait être possible de calculer le rendement lumineux par

$$\frac{\text{rendement lumineux}}{\text{rendement (Fe} = 0)} = \frac{2 \times \text{teneur en Sb}}{2 \times \text{teneur en Sb} + \text{teneur en Fe}}$$

Dans la table III, le rendement lumineux ainsi calculé est comparé aux valeurs expérimentales de la table I.

TABLE III

COMPARAISON DU RENDEMENT LUMINEUX OBSERVÉ D'HALOPHOSPHATES AU RENDEMENT CALCULÉ.

TENEUR EN Sb	TENEUR EN Fe	RENDEMENT LUMINEUX CALCULÉ	RENDEMENT LUMINEUX OBSERVÉ
0,93	0	82	82
1,14	0,01	81	80
1,04	0,04	80	78
0,97	0,07	78	76
0,87	0,19	74	71
0,74	0,42	64	56

Il résulterait de cette comparaison que la majeure partie des pertes de rendement par l'adjonction de fer est due à l'absorption directe plutôt qu'à la transmission d'énergie. Nous nous rendons compte que nos mesures n'ont pas été suffisamment précises pour nous permettre de tirer cette conclusion avec une certitude absolue. La théorie (§ 5) montrera toutefois que la contribution des transferts aux pertes de rendement dues à la présence d'extincteurs est tout au plus du même ordre d'importance que l'absorption directe.

5. Considérations théoriques sur l'influence de la transmission d'énergie sur l'action des extincteurs.

— Pour calculer l'influence des extincteurs sur le rendement lumineux des halophosphates, nous appliquons la méthode de Botden, avec une simplification autorisée dans ce cas. Nous admettons que la transmission de l'énergie excitatrice se produit toujours lorsque l'atome extincteur se trouve dans l'une des k places du réseau entourant un atome d'antimoine excité. Il peut, en outre, y avoir transmission à un autre atome d'antimoine, à la condition que celui-ci occupe l'une des l places voisines. Soit p la probabilité d'une telle transmission.

La probabilité d'une transmission directe activateur-extincteur est

$$P_{K_s} = 1 - (1 - X_k)^k$$

et la probabilité d'une transmission à un autre activateur A' est

$$P_{A'} = (1 - X_k)^k p [1 - (1 - X_a)^l]$$

Dans ces formules, X_k et X_a représentent les teneurs en extincteur et en activateur, exprimées par le nombre total d'ions du métal dans le réseau cristallin. La probabilité de la transmission d'énergie à un atome extincteur par l'intermédiaire d'un atome A' est

$$P_{K'} = (1 - X_k)^k p [1 - (1 - X_a)^l] [1 - (1 - X_k)^k]$$

La différence entre k et k' , qui résulte du chevauchement des régions de transmission est faible pour une basse teneur en activateur, de sorte que nous la négligerons. On a alors $k' = k$.

Nous calculerons les termes dus à l'intermédiaire de plusieurs atomes A' de manière analogue ; en faisant la somme de tous les termes on trouve

$$P_{\text{tot}} = \frac{1 - (1 - X_k)^k}{1 - p(1 - X_k)^k [1 - (1 - X_a)^l]}$$

Le terme figurant au numérateur indique la transmission directe. On peut l'évaluer comme suit : la teneur en métaux des halophosphates utilisés en pratique est d'environ 0,005 %, ce qui correspond à 1 atome sur 10 000 atomes de Ca. Admettons que, comme pour le manganèse, la transmission à un extincteur peut s'opérer sur 30 places du réseau. Nous chiffrons alors à 0,3 % la probabilité de transmission directe. La teneur en impuretés correspond à 0,5 % du poids d'activateur. Lorsque, comme pour le fer, l'absorption de l'antimoine est le double de celle de l'extincteur, la perte de rendement consécutive à l'absorption directe est à peu près égale à celle qui résulte de la transmission directe de l'antimoine au fer.

Le terme figurant au dénominateur représente la probabilité de transmission d'un atome activateur à l'autre. Suivant les expériences de Botden, la valeur du produit lp est de 60 pour les halophosphates. En supposant que $l = 100$ et $p = 0,6$,

nous trouvons une valeur de 0,63 pour le dénominateur. Si nous tenons également compte de la transmission entre activateurs, les pertes de rendement dues à la transmission d'énergie pourront à peu près être le double de celles résultant de la transmission directe.

Il ressort donc de ces calculs qu'en principe les transferts peuvent avoir sur les pertes de rendement une influence atteignant le double de la perte due à l'absorption directe du rayonnement excitateur. On a constaté expérimentalement (§ 4) que l'absorption directe est la plus importante. Cela pourrait être une indication qu'il n'y a pas toujours transmission d'antimoine à fer lorsque celui-ci se trouve dans les 30 places voisines du réseau ou bien que la zone de transmission est inférieure à 30 places.

Signalons pour finir que l'influence du manganèse sur le rendement lumineux étudiée au § 3 est sensiblement supérieure à celle calculée sur la base du mécanisme de transmission. L'augmentation du rendement due au manganèse est maximum dès que la concentration atteint 1 atome Mn pour 1 000 atomes de calcium. En admettant que la zone de transmission embrasse 30 places du réseau, nous trouvons que la probabilité de transmission antimoine-manganèse égale 0,03. Il faut donc réduire de 0,03 la probabilité de transmission entre atomes activateurs. Au lieu de $p = 0,60$, nous avons donc $p = 0,57$. Les pertes de rendements en trouveraient diminuées d'environ 1 1/2 %. Le rendement en quanta est de l'ordre de 85 %, de sorte que les pertes dues aux extincteurs s'élèvent à 15 % au maximum. L'adjonction de manganèse pourrait réduire ces 15 % à 14,8 %. Il en résulte qu'un accroissement du rendement en quanta ne peut être expliqué par une réduction de la probabilité que l'énergie excitatrice atteigne un extincteur.

Ainsi la cause de la discontinuité trouvée au § 3 n'est toujours pas claire.

DISCUSSION

Prof. Dr H. W. Leverenz (Princeton). — Il existe une méthode convenable pour la détermination de l'action de simple absorption des photons par les impuretés poisons, c'est-à-dire leur fonction pour le retour sans radiation vers l'état fondamental des électrons excités et piégés. La méthode consiste simplement à mesurer l'intensité de phosphorescence des phosphores excités, avec ou sans poison et avec ou sans radiation photostimulante ou photoextinctrice (par ex. infrarouge). On observe dans ZnS(Cu) et ZnS(Cu, Fe) par exemple que les radiations infrarouges proches stimulent ZnS(Cu) et éteignent ZnS(Cu, Fe). La différence d'intensité de phosphorescence immédiatement après la cessation de l'excitation est proportionnelle à l'absorption simple de photons et la différence d'intensité après l'irradiation infrarouge indique l'action de transition non-radiative des centres Fe. Dans ces cas, la thermostimulation à 300 °K cause apparemment le retour direct au centre ionisé le plus proche des électrons relâchés par les pièges, tandis que la radiation photoextinctrice (infrarouge) a apparemment pour effet de permettre aux électrons relâchés d'errer beaucoup plus loin, d'où accroissement de la probabilité de transitions non-radiatives produites par les atomes de Fe poisons.

Dr Ouweltjes. — L'étude du phénomène de déclin des sulfures offre vraiment les moyens de distinguer entre une absorption directe des centres poisons et un phénomène de transfert. Nous n'avons pas fait d'expériences avec les sulfures.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BOTDEN (T. P. J.), *Philips Res. Rep.*, 1952, 7, 197.

[2] FONDA (G. R.), *Luminescence*, Suppl. n° 4, *Brit. J. Appl. Phys.*, 1954, 69.