

Influence sur la loi de déclin de la phosphorescence de l'existence de plusieurs systèmes de pièges et du phénomène de recapture

V. Levchine

► **To cite this version:**

V. Levchine. Influence sur la loi de déclin de la phosphorescence de l'existence de plusieurs systèmes de pièges et du phénomène de recapture. *J. Phys. Radium*, 1956, 17 (8-9), pp.684-687. <10.1051/jphysrad:01956001708-9068400>. <jpa-00235519>

HAL Id: jpa-00235519

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00235519>

Submitted on 1 Jan 1956

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.

INFLUENCE SUR LA LOI DE DÉCLIN DE LA PHOSPHORESCENCE DE L'EXISTENCE DE PLUSIEURS SYSTÈMES DE PIÈGES ET DU PHÉNOMÈNE DE RECAPTURE

Par V. LEVCHINE,

Institut de Physique Lébédév (Moscou).

Summary. — The empirical hyperbolic decay law (1) results from *a*) the dispersion of trap depths inside the different systems of traps ; *b*) the electron retrapping. The author discusses the importance of these phenomena and the dependence of the decay law on temperature with respect to the glow temperatures of the phosphor.

L'émission durable des phosphores photo-conducteurs obéit à la loi de déclin hyperbolique :

$$\mathcal{J} = A(b + t)^{-\alpha} \quad (1)$$

qui, sauf dans les premiers instants, est exprimée avec une bonne approximation par

$$\mathcal{J} = A_1 t^{-\alpha_1} \quad (2)$$

où ordinairement α et $\alpha_1 < 2$ [1, 2]. Les formules (1) et (2) sont empiriques, et n'ont pas une interprétation théorique précise (1).

Il existe deux possibilités d'expliquer l'émission durable des phosphores cristallins :

1) Dans la première, on admet que la longue durée d'émission est due à la localisation répétée

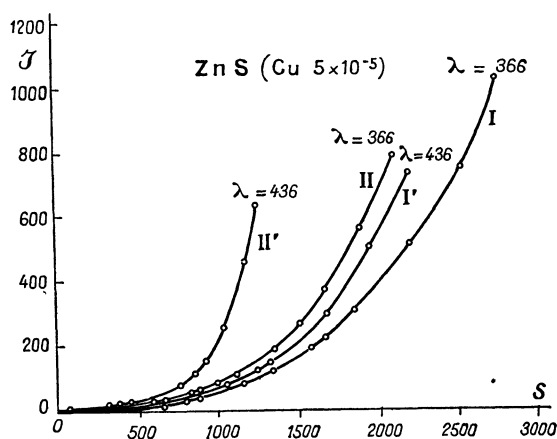


FIG. 1. — Intensité d'émission \mathcal{J} d'un $\text{ZnS}(\text{Cu } 5.10^{-5})$ en fonction de la somme de lumière S restant dans le phosphore au même instant. Courbes I et II : Excitation par la raie $366 \text{ m}\mu$, I excitation forte, II excitation faible. Courbes I' et II' : même effet pour excitation par la raie $436 \text{ m}\mu$.

un grand nombre de fois des électrons dans des défauts identiques du réseau jusqu'à recombinaison

(1) Nous ne considérerons pas, pour simplifier, l'interaction de certains activateurs, l'influence des processus d'extinction, l'absorption secondaire de la lumière émise, etc.

avec les centres ionisés. Ce point de vue ne peut expliquer seul le processus, c'est-à-dire en ne considérant qu'une seule sorte de niveaux.

En effet, avec cette hypothèse tous les électrons se trouveraient dans le cristal dans le même état. L'intensité de l'émission à un instant quelconque ne devrait dépendre que du nombre des électrons localisés. Or E. G. Baranova, L. A. Vinokourov et l'auteur [3] ont montré que la loi de déclin peut être exprimée par la formule simple

$$\mathcal{J} = BS^n \quad 3 < n < 4$$

où S est la somme de lumière restante ; le paramètre B dépend fortement du mode d'excitation du phosphore.

Un effet analogue avait été obtenu auparavant par l'auteur [4] sous illumination par les rayons infra-rouges, avec des $\text{SrS}(\text{Ce}, \text{Sm}, \text{La})$ excités au préalable.

Ces faits, et plus spécialement encore l'existence de plusieurs pics aux courbes de thermoluminescence, montrent que les localisations répétées ne peuvent pas expliquer seules la cinétique de la luminescence de longue durée ; il nous faut tenir compte de l'existence de différents niveaux d'électrons localisés à des profondeurs diverses.

2) L'hypothèse opposée à celle des localisations répétées est celle d'une fixation de durée variable sur les différents niveaux, suivie d'émission lumineuse sans localisation répétée (« recapture »). A une certaine température constante, après excitation, les différents niveaux pièges rendent leurs électrons avec des probabilités différentes. L'émission lumineuse provient principalement, au début des niveaux peu profonds, ensuite des niveaux profonds.

Par échauffement progressif du phosphore, les électrons localisés sur des niveaux de profondeur croissantes se libèrent progressivement et donnent lieu aux maxima séparés des courbes de thermoluminescence. Les températures des maxima successifs sont proportionnelles aux profondeurs des

systèmes successifs de niveaux $E = a k T_{\max}$.

Cette conclusion est qualitativement conforme à l'expérience [5-9] mais cette description de l'émission est insuffisante car elle ignore la recapture des électrons. On sait qu'aux premiers instants de l'excitation, beaucoup de phosphores s'illuminent lentement, presque tous les électrons excités dans le cristal ne se recombinant pas avec les centres mais avec les pièges, qui sont alors vides et en plus grand nombre que les centres ionisés.

Le phénomène de recapture sous stimulation optique se manifeste par la phosphorescence secondaire, qui apparaît après l'action d'impulsions de rayons infra-rouges sur les phosphores SrS(Ce, Sm, La) préalablement excités et déjà éteints. L'auteur

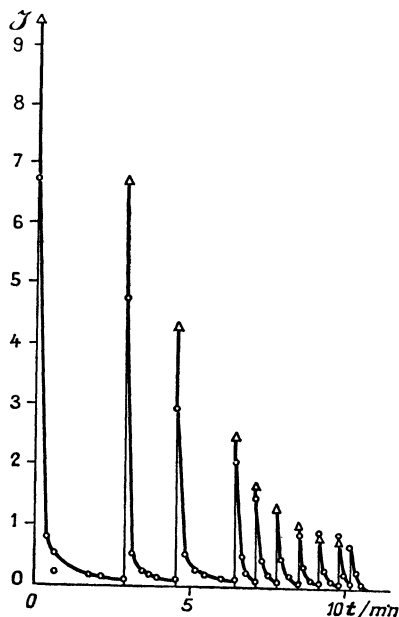


FIG. 2. — Phosphorescence secondaire d'une SrS(Ce, Sm La). Les triangles représentent, à l'échelle 0,1, l'intensité lumineuse lors des applications successives de l'infra-rouge ; durées de celles-ci : 1 seconde.

a pu observer cette phosphorescence des dizaines de fois successives (fig. 2). Après l'application des impulsions infra-rouges il reste encore une phosphorescence notable qui indique le déplacement d'une partie des électrons, à travers la bande de conductibilité, jusqu'à des pièges peu profonds.

Avec libération thermique des électrons pendant le déclin naturel de la phosphorescence et pendant l'émission de thermoluminescence, le phénomène de recapture se manifeste plus faiblement. Siou-Siou-Ioun [10] a montré que le rapport des sections efficaces de recombinaison à celles de piégeage dans les phosphores ZnS(Cu, Co) est égal à 2 pour les électrons optiques et de l'ordre de 100 pour les électrons thermiques. Il faut noter la différence considérable observée dans le comportement des électrons libérés par voie optique ou

thermique. Non seulement les électrons optiques remplissent plus aisément les pièges, mais aussi les électrons optiques peuvent se recombiner avec d'autres centres luminogènes, fournissant un spectre d'émission différent ; c'est ainsi que dans SrS(Ce, Sm), l'excitation optique fournit l'émission du cérium, tandis que l'excitation thermique provoque l'émission du samarium.

En résumé, pour étudier la cinétique de la phosphorescence, il faut tenir compte à la fois de l'existence de plusieurs systèmes de niveaux localisés et du phénomène de recapture des électrons libérés, spécialement sur les niveaux proches de ceux dont ils proviennent.

Les 3 questions suivantes se posent :

1) Quelle est la largeur de l'intervalle de température sur lequel, lors du réchauffement du phosphore, s'étend l'émission des niveaux d'une seule profondeur ? Corrélativement, quelle est la largeur du système de niveaux qui prennent part à l'émission à une température donnée ?

2) Quelle est l'influence de la recapture sur la largeur des pics de la courbe de thermoluminescence ?

3) Peut-on attribuer chaque pic à des pièges d'une même profondeur ou faut-il considérer des groupes de pièges de profondeurs voisines ?

Aux deux premières questions, on ne peut donner qu'une réponse d'ordre de grandeur, étant donnée l'influence de la vitesse d'échauffement du phosphore, de ses propriétés et des conditions d'excitation. Nous avons montré ainsi que [11, 12], que des systèmes de niveaux dont la profondeur diffère de 0,2 eV (100°) peuvent être considérés dans beaucoup de cas comme à émissions séparées.

Expérimentalement, on a observé dans certains cas [13] que des changements des conditions de préparation des phosphores n'avaient pas la même action sur les différentes parties d'un même pic de thermoluminescence : Cela indique que ce pic provient d'un groupe complexe de niveaux, d'origines diverses et de profondeurs voisines.

N. V. Joukova [14] a étudié le déclin des groupes séparés de pièges de divers phosphores : ZnS ; ZnS(Cu) sans fondant ; ZnS(Cu), 10 % KCl ; ZnS(Cu), 10 % NaCl, $6 \cdot 10^{-6}$ g/g Ni. On a préalablement déterminé les différents maxima T_1, T_2, T_3, \dots de thermoluminescence. Ensuite on excitait le phosphore et étudiait son déclin à ces mêmes températures T_1, T_2, T_3, \dots . A cause de la grande distance entre ces températures, on suppose qu'à la température de déclin T_1 l'émission lumineuse provient à peu près uniquement des pièges dont la température de thermoluminescence est T_1 . Dans ces conditions la probabilité de sortie des pièges est identique pour toutes ces expériences

$$E_1/kT_1 = E_2/kT_2 = E_3/kT_3 = \dots$$

et l'on s'attend à ce que la loi de déclin soit la même, bien que les températures limites des expériences aient différé les unes des autres de

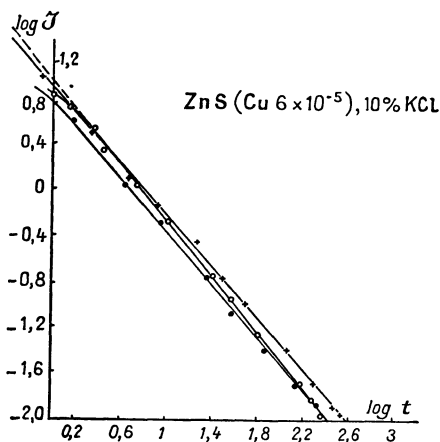


FIG. 3. — Déclin de la phosphorescence de ZnS(Cu), 10 % KCl, dû à la libération des électrons des systèmes de pièges séparés ($T_m = -110^\circ, -40^\circ, +20^\circ$ C), lorsque le déclin est suivi à ces mêmes températures T_m . Les points \cdot sont relatifs au groupe -110° , les croix \times au groupe -40° , les ronds \odot au groupe $+20^\circ$.

150° environ. L'expérience (fig. 3) a confirmé ces prévisions : Toutes les droites y sont parallèles. Dans le Tableau I sont rassemblés les résultats de Joukova pour tous les phosphores étudiés. La constante α de la formule (2) y reste inchangée ou peu changée malgré les modifications de température, pour chaque type de phosphore choisi.

Cependant, les variations de température influent fortement sur le déclin de la luminescence due à un groupe donné de pièges. On a étudié un ZnS(Cu), 10 % KCl, excité à 35° C. Dans ces conditions, seul se remplit le groupe le plus profond. Après excitation du phosphore, on l'amenait à des températures diverses, variant de 0° à 70° C. La constante α était environ 3 fois plus grande à 70° qu'à 0° (Voir aussi Iastrebov [15], Garlick et Wilkins [16]). D'après Iastrebov, dans un large intervalle de température, α varie peu, mais à partir d'une certaine température l'accroissement ultérieur de celle-ci produit une très rapide augmentation de α . Les résultats de Joukova expliquent simplement les expériences de Iastrebov. α reste constant dans la mesure où, à la température choisie, l'émission est due à un groupe de pièges qui à cette température pour température de thermoluminescence ; α croît très vite à partir du moment où la température du déclin est supérieure à la température de thermoluminescence du dernier groupe de pièges. Dans ce cas, les valeurs initiales de α étaient presque doublées.

L'influence des conditions d'excitation sur la répartition initiale des électrons dans les différents pièges et le déclin ultérieur a montré un effet de blocage par les électrons déjà piégés : Aux basses

températures où les électrons ont la possibilité d'occuper des pièges peu profonds, les niveaux profonds se remplissent mal [14, 17]. C'est seulement à des températures plus élevées, qui empêchent le remplissage des pièges peu profonds, que commence un remplissage plus intense des systèmes de

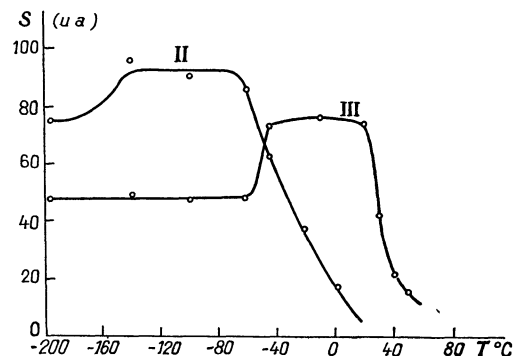


FIG. 4. — Variation en fonction de la température d'excitation T de la somme de lumière accumulée : II dans les pièges $T_m = -60^\circ$; III dans les pièges $T_m = +20^\circ$.

pièges profonds. La figure 4 montre la variation de la somme de lumière émise par la libération des électrons des systèmes de pièges de $T_m = -60^\circ$ (courbe II) et $+20^\circ$ (courbe III) en fonction de la température d'excitation. On voit que le remplissage du groupe profond ($+20^\circ$) s'accroît fortement quand le remplissage de la bande à -60° diminue en raison de l'activation thermique.

En conclusion, nous distinguons dans le déclin de la phosphorescence 3 stades : Dans les premiers instants du déclin, tous les niveaux émettent très fortement, leur température de thermoluminescence T_m se trouvant inférieure à la température d'excitation ; pendant ce court intervalle de temps on a une chute très rapide de la luminescence. Ensuite se vident les pièges pour lesquels T_m correspond à la température d'excitation, phénomène qui se produit à une vitesse modérée. Enfin les derniers stades du déclin sont dus au vidage très lent des pièges très profonds. La T_m des pièges en fonctionnement varie constamment au cours du déclin, sur un intervalle d'environ 100° . Le développement relatif de ces 3 régions dépend de la position de la température d'excitation par rapport aux pics de la courbe de thermoluminescence. L'excitation du phosphore à la température de l'un de ces pics favorise un déclin initial plus lent ; l'excitation à une température plus élevée que celle des pics favorise le développement de la chute rapide de la phosphorescence et augmente α , l'excitation à une température comprise entre deux pics oblige les deux systèmes de pièges correspondants à fonctionner, ce qui conduit à une très rapide diminution initiale de l'intensité lumineuse, suivie d'un

déclin beaucoup plus lent. La loi de déclin la plus simple correspond à l'excitation à la température de thermoluminescence de l'un des pics. Cependant, même en ce cas, le déclin n'est pas exponentiel simple, mais s'effectue plutôt suivant la loi hyper-

bolique (2). La loi d'extinction hyperbolique est le résultat de l'influence de la dispersion des profondeurs des pièges à l'intérieur de chaque groupe et du rôle important de la recapture électronique.

TABLEAU I

VALEURS DE LA CONSTANCE DE DÉCLIN α
POUR DIFFÉRENTS SYSTÈMES DE PIÈGES, DE TEMPÉRATURES DE THERMOLUMINESCENCE RESPECTIVES T_m .

ÉCHANTILLON	ZnS		ZnS(Cu)			ZnS(Cu), 10 % KCl			ZnS(Cu) 10 % NaCl $6 \cdot 10^{-6}$ Ni			
	T_m	α	T_m	α	T_m	T_m	α	T_m	α	T_m	α	
	-140°	1,08	-60°	1,09	-130°	-50°	+20°	-110°	-40°	+20°	-130°	-55°
					1,21	1,08	1,17	1,15	1,12	1,22	1,47	1,28

DISCUSSION

1. *Dr Gy. Gergely* (Budapest). — Levchine et Adirovitch ont discuté les lois de déclin de la phosphorescence. Le déclin des substances luminescentes du type ZnS peut être influencé par chauffage ou par stimulation infra-rouge.

Le nickel a une influence sur le déclin, il est bien connu que le nickel est un extincteur efficace de la fluorescence et un extincteur encore plus efficace

de la phosphorescence des ZnS (Arpiarian, Lévy-West, Leverenz, etc...). Nous avons trouvé que le nickel cause une émission infra-rouge proche de ZnS(Ag) hex. L'extinction de la luminescence visible par le nickel peut être expliquée par la stimulation de l'émission infra-rouge. Dumbleton, Antonov-Romanovsky et Klasens ont trouvé une forte bande d'absorption due au nickel : il y a self-absorption de l'émission I. R. avec répercussion sur la loi de déclin.