

SUR LE DÉCLIN DE LA PHOSPHORESCENCE DES SULFURES DE ZINC

Par M. JEAN SADDY,

Laboratoire de Luminescence de la Faculté des Sciences de Paris
(avec la collaboration technique de M^{lle} M.-C. Huard)

Résumé. — La loi de déclin de la phosphorescence en fonction du temps permet de remonter à la distribution des pièges à électrons présents dans le corps étudié. Mais pour obtenir des renseignements valables sur cette distribution, il faut, d'une part avoir mesuré l'intensité lumineuse avec précision sur un grand intervalle de temps, et d'autre part avoir décomposé la loi de déclin en exponentielles d'une façon suffisamment correcte. La distribution des pièges ainsi déterminée est bien représentée par un groupe de Gauss.

La distribution des pièges ainsi déterminée est bien représentée par un groupe de Gauss.

La loi de déclin en résulte par une intégrale portant sur l'ensemble des profondeurs du groupe ; cette intégrale se laisse représenter, en pratique, par une décomposition en somme d'exponentielles convenables. La meilleure décomposition fait intervenir des exponentielles représentant les contributions successives de pièges de profondeurs équidistantes, pris au sein du groupe.

Abstract. — The phosphorescence decay law, as a time-function, allows one to reconstruct the distribution of the electron traps present in the material studied. But, to obtain valid informations about that distribution, it was necessary, on the one hand, to measure the brightness over a long interval of time, and, on the other hand, to analyse the decay law exponentials with sufficient accuracy.

The trap distribution so determined is well represented by a Gaussian group. The decay law results from it by an integral concerning the depth of the group, as a whole. That integral may be represented, in practice, by an analysis into a suitable sum of exponential functions. The best analysis makes use of exponentials representing the successive contribution of traps of equidistant depth, taken within the group.

I. Introduction : Recherche de la meilleure représentation mathématique du déclin.

1. — La théorie du déclin des « phosphores » a été recherchée par de nombreux observateurs, en particulier celle relative au sulfure de zinc activé par des traces de cuivre. Dans le but de trouver quelques éclaircissements à ce problème, j'ai repris depuis deux ans des études antérieures [1] après avoir apporté certains perfectionnements au photomètre utilisé pour les mesures de luminance [2]. C'est en effet la méthode photométrique qui donne les meilleures résultats tant que l'intensité lumineuse à évaluer reste supérieure à 1 % de l'intensité sous excitation. Il est commode expérimentalement d'étudier le déclin au moyen d'un photomultiplicateur, et c'est ce qui est fait par la plupart des auteurs ; mais l'intervalle de sensibilité de l'appareil de mesure est alors généralement insuffisant pour permettre l'observation d'une *longue durée* de déclin, condition essentielle pour que la méthode exposée ci-dessous ne fournisse pas simplement un étroit morceau de la distribution des pièges.

De nouvelles expériences, portant sur un sulfure de zinc contenant $7 \cdot 10^{-5}$ g de cuivre par gramme de SZn, permettent de confirmer que l'on peut représenter le déclin d'un SZn(Cu) — *excité au préalable « à saturation »* — par une *somme de termes de forme exponentielle* en fonction du temps :

$$\mathcal{L} = \sum \mathcal{L}_i e^{-k_i t} \quad (1)$$

\mathcal{L}_i = luminance du produit au temps t .

2. — Rappelons brièvement la méthode suivie

pour obtenir cette décomposition : On admet qu'au bout d'un temps suffisamment grand l'expression de la luminance se réduit à un seul terme exponentiel $\mathcal{L}_1 e^{-k_1 t}$, tous les autres termes étant devenus pratiquement nuls.

On a :

$$\log \mathcal{L} = \log \mathcal{L}_1 - k_1 M t \quad (M = \log e = 0,4343).$$

Log \mathcal{L} est donc une fonction linéaire de t , pour les grandes valeurs de t , ce qui permet de déterminer graphiquement les paramètres \mathcal{L}_1 et k_1 de la première exponentielle (fig. 1).

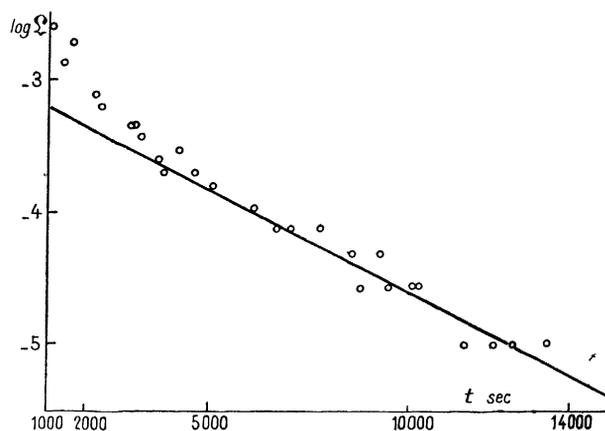


FIG. 1. — Droite logarithmique pour la décomposition Σ . Détermination de la 1^{re} exponentielle.

Pour des temps plus courts, on admet que l'on peut écrire :

$$I = I_1 e^{-k_1 t} + I_2 e^{-k_2 t}$$

D'où :

$$\log (I - I_1 e^{-k_1 t}) = \log I_2 - k_2 t$$

Le premier membre est maintenant connu ; on procède comme ci-dessus pour obtenir I_2 et k_2 .

De proche en proche, on obtient ainsi un ensemble de plusieurs exponentielles (généralement entre cinq et douze, suivant le produit étudié, les conditions d'excitation et les circonstances du déclin : température notamment). Chaque exponentielle correspond, comme on le verra, à un point de la distribution des pièges, de sorte qu'on n'a pas intérêt à réduire le nombre des exponentielles pour avoir une formule plus simple de la loi de déclin ; au contraire, plus le nombre des termes est grand, plus cette distribution est déterminée avec précision.

Afin de rendre plus précise la méthode de décomposition, on détermine les limites entre lesquelles chaque droite logarithmique peut être considérée comme valable : à cet effet on cherche dans quel domaine des temps un point de la droite logarithmique correspond à un point convenablement placé sur la courbe réelle de déclin. On peut ainsi diviser cette courbe en arcs successifs correspondant chacun à un nombre déterminé de termes exponentiels (fig. 2a et 2b). La méthode d'étude de la distribution des pièges par analyse du déclin est ainsi nettement plus longue à appliquer que la méthode, aujourd'hui classique, des « courbes de thermoluminescence » (glow curves) ; mais on atteint cette distribution avec une bien meilleure précision.

3. — Les observations ont porté sur un temps total de déclin de plus de trois heures et demie (à température de 22 °C) et ont donné lieu à une centaine de mesures photométriques. La décomposition en exponentielles a donné :

$$I = 1\,820 \cdot 10^{-4} e^{-1234,6 \cdot 10^{-4} t} + 7\,943 \cdot 10^{-4} e^{-755,3 \cdot 10^{-4} t} + 1\,738 \cdot 10^{-4} e^{-149,2 \cdot 10^{-4} t} + 422 \cdot 10^{-4} e^{-47,9 \cdot 10^{-4} t} + 63,1 \cdot 10^{-4} e^{-15 \cdot 10^{-4} t} + 9,1 \cdot 10^{-4} e^{-3,45 \cdot 10^{-4} t} \quad (2)$$

Le tableau I compare un certain nombre de

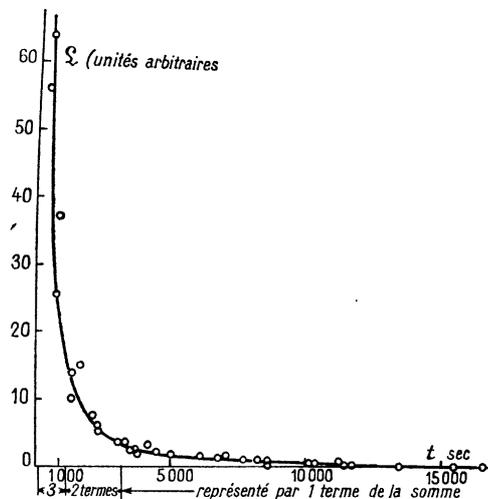
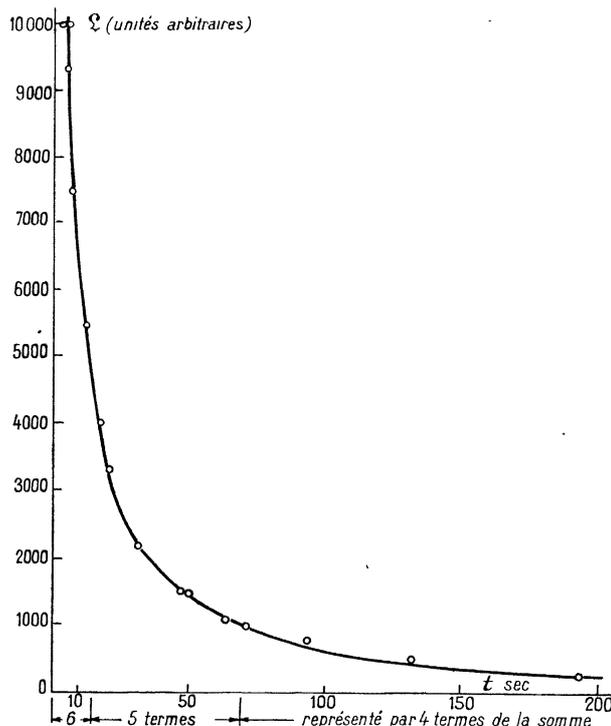


Fig. 2. — Courbes de déclin : a) déclin $I = f(t)$ $t < 200$ s ; b) déclin $I = f(t)$ $200 < t < 20\,000$ s.

TABLEAU I

| t (sec) | 7 | 9 | 21 | 49 | 133 | 194 | 309 | 390 6 mn 30 s | 1 398 | 2 390 40 mn | 6 114 1 h 42 mn | 10 091 2 h 3/4 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------------------|-------|----------------|--------------------|-------------------|
| $I \times 10^4$ (expéri.) | 7 515 | 6 562 | 3 300 | 1 420 | 514 | 308 | 153 | 106 | 13,4 | 5,97 | 1,097 | 0,274 |
| $I \times 10^4$ (calculée) | 7 462 | 6 596 | 3 462 | 1 419 | 510 | 309 | 156 | 109,8 | 13,9 | 5,77 | 1,104 | 0,279 |
| erreur relat. % | -0,6 | +0,5 | +4,6 | 0 | -0,7 | +0,3 | +1,9 | +3,6 | +3,7 | -3,3 | +1,5 | +1,8 |

valeurs expérimentales de \mathcal{L} et les valeurs calculées par la formule (2).

Le déclin observé peut donc se représenter d'une manière satisfaisante par la formule (1).

II. Détermination des profondeurs des pièges responsables de la phosphorescence.

1. — On sait que les coefficients k_i de la formule (1) représentent les inverses des durées de vies moyennes τ_i des électrons répartis au temps $t = 0$ dans les différents niveaux où ils sont piégés. Plus précisément : chaque τ_i constitue une *moyenne* des vies d'un certain intervalle de la distribution des pièges.

On peut en déduire [3] la distribution des pro-

fondeurs E_i , de ces pièges en utilisant la formule :

$$k_i = 1/\tau_i = s \cdot \exp(-E_i/KT) \quad (\text{Mott et Gurney})$$

avec : $1/s = 10^{-9}$ seconde, valeur généralement adoptée pour le SZn(Cu) (Randall et Wilkins).

On a :

$$E_i = \frac{KT}{M} \cdot \log \frac{s}{k_i} \quad (\text{en ergs}) \quad (3)$$

ou :

$$E_i = \frac{KT}{M} \cdot \log \frac{s}{k_i} \cdot \frac{1}{1,6 \cdot 10^{-12}} \quad (\text{en eV}) \quad (4)$$

T = température ambiante en degrés K (ici : 295).

K = constante de Boltzmann = $13,7 \cdot 10^{-17}$

M = log e.

TABLEAU II

$$\mathcal{L} \times 10^4 = 1\,820 e^{-1234 \cdot 10^{-4}t} + 7\,943 e^{-755 \cdot 10^{-4}t} + 1\,738 e^{-149 \cdot 10^{-4}t} + 4 \cdot 22 e^{-47,9 \cdot 10^{-4}t} + 63 e^{-15 \cdot 10^{-4}t} + 9,12 e^{-3,45 \cdot 10^{-4}t}$$

| Numéro d'ordre ν de l'exponentielle | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| E en eV par formule (3) | 0,576 | 0,588 | 0,630 | 0,658 | 0,688 | 0,724 |
| E en eV par formule (7) | 0,566 | 0,597 | 0,628 | 0,659 | 0,690 | 0,722 |

La ligne 3 du tableau II résume l'ensemble des calculs effectués et montre que les valeurs de E sont en bon accord avec les théories admises pour le mécanisme de la phosphorescence (E compris entre 0,5 et 0,7 eV) [3].

2. — J'ai constaté que si l'on porte sur un graphique les valeurs de $\log k$ en fonction du *numéro d'ordre* ν du terme exponentiel dans la somme Σ , les points obtenus se placent sur une droite Δ d'équation :

$$\log k = \alpha \nu + \beta \quad (5)$$

avec ν successivement égal à : 1, 2, 3, ... 6 (voir fig. 3).

α et β : constantes que l'on détermine par le graphique.

Si l'on combine les équations (3) et (5) :

$$E = \frac{KT}{M} (\log s - \alpha \nu - \beta) = A \nu + B \quad (6)$$

A et B constantes.

Donc E est une fonction linéaire du numéro d'ordre du terme exponentiel et les exponentielles de Σ représentent les contributions successives de pièges de profondeurs équidistantes.

Pour le produit étudié

$$E = 0,0311 \cdot \nu - 0,535 \quad (7)$$

donnant des valeurs en accord avec celles obtenues par la formule (3).

L'équidistance des pièges est ici de 0,031 eV.

Remarque. — Les intervalles ΔE sont équi-

distants, mais les intervalles $\Delta \tau$ ne le sont pas, à cause de la loi logarithmique entre E et τ :

$$E = \frac{KT}{M} (\log s + \log \tau)$$

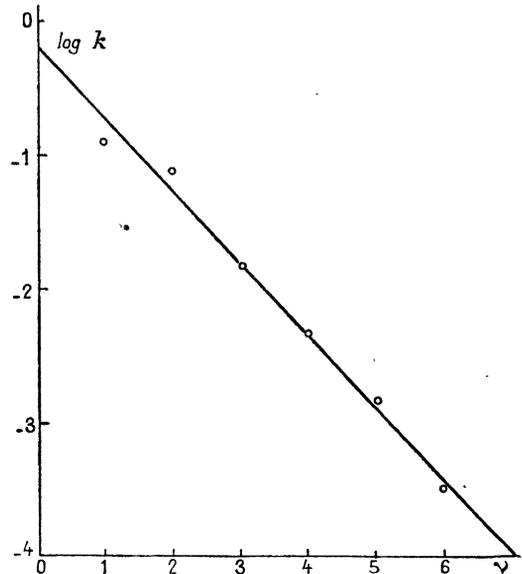


FIG. 3. — Droite Δ . Log k en fonction de ν .

qui donne

$$\Delta E = \frac{KT}{M} \cdot \frac{\Delta \tau}{\tau}$$

Les intervalles $\Delta \tau$ sont proportionnels à τ .

Il est à remarquer que d'autres représentations en exponentielles de la loi de déclin peuvent être données, dans lesquelles cette loi d'équidistance ne serait pas satisfaite. Le problème de la représentation de l'intégrale (8) par une somme à nombre de termes indéterminé admet naturellement une infinité de solutions si l'on ne demande qu'une précision limitée (la précision des expériences). Mais en recherchant la *meilleure* représentation, on est systématiquement parvenu à une somme d'exponentielles satisfaisant à cette loi ; cela, du moins, tant qu'il s'agit de produits étudiés dans un intervalle de temps où un seul groupe de pièges contribue effectivement au déclin ⁽¹⁾. Inversement, l'emploi de cette loi peut aider à la recherche de la meilleure représentation.

3. — Nous allons chercher l'explication de la relation linéaire entre E et v . Écrivons que la manière dont sont introduites les exponentielles successives amène nécessairement à des exponentielles satisfaisant à peu près à la loi ci-dessus : Par la construction graphique qui a été décrite plus haut, on annule l'écart entre l'exponentielle et la somme Σ ,

au temps t avec une seule exponentielle

$$p_1 = \mathcal{L}_1 e^{-t/\tau_1};$$

au temps $t_2 < t_1$ avec deux exponentielles p_1 et $p_2 = \mathcal{L}_2 e^{-t/\tau_2}$;

au temps $t_3 < t_2$ avec trois exponentielles p_1, p_2, p_3 , etc....

Au temps t_1 , l'exponentielle p_2 est réduite dans un certain rapport $p \ll 1$ en comparaison de p_1 ; au temps t_2 , l'exponentielle p_3 est de même réduite dans le rapport p (approximativement le même) en comparaison de p_2 , etc... (Ceci traduit le fait qu'on introduit les exponentielles quand le besoin s'en fait sentir, c'est-à-dire toujours de la même façon, puisqu'on répète la même opération graphique pour chaque exponentielle).

Donc :

$$\frac{p_2(t_1)}{p_1(t_1)} = \frac{p_3(t_2)}{p_2(t_2)} = \dots = \frac{p_{i+1}(t_i)}{p_i(t_i)} = p \ll 1$$

mais :

$$p_i(t_i) = \mathcal{L}_i \exp\left(-\frac{t_i}{\tau(E_i)}\right);$$

$$p_{i+1}(t_i) = \mathcal{L}_{i+1} \exp\left(-\frac{t_i}{\tau(E_{i+1})}\right)$$

$$\frac{\mathcal{L}_{i+1}}{\mathcal{L}_i} \exp\left[-t_i \left(\frac{1}{\tau(E_{i+1})} - \frac{1}{\tau(E_i)}\right)\right] \# p \ll 1.$$

⁽¹⁾ Nous verrons au paragraphe IV que \mathcal{L} peut se mettre sous la forme : $\int_0^\infty e^{-t/\tau} \frac{1}{\tau} d\tau$. Si $n = f(\tau)$ ne varie pas trop vite, l'intégrande $\frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}$ est maximum pour $\tau = t$: au temps t , ce sont les pièges de vie $\tau = t$ qui contribuent le plus à l'intensité de phosphorescence.

Le facteur $\mathcal{L}_{i+1}/\mathcal{L}_i$ étant de l'ordre de 1 :

$$t_i \frac{\tau(E_i) - \tau(E_{i+1})}{\tau(E_i) - \tau(E_{i+1})} \# -\log p$$

$\tau(E_i) - \tau(E_{i+1}) = \Delta\tau$ par définition ; $t_i \# \tau(E_i)$ [voir note (1)].

Donc :

$$\Delta\tau/\tau \# \text{Constante.}$$

Les intervalles $\Delta\tau$ sont bien sensiblement proportionnels à τ ; c'est-à-dire que les τ eux-mêmes sont en progression géométrique, et les E en progression arithmétique.

III. Lois de répartition des durées de vies moyennes et des profondeurs des pièges.

1. — La formule en somme de termes exponentiels permet de déterminer la répartition des durées de vie au cours du déclin.

Soit en effet [1] au temps $t = 0$, $n_{0\tau_i}$ le nombre d'électrons fixés sur un certain niveau ; le nombre d'électrons existant dans ce niveau au temps t est : $n_{t\tau_i} = n_{0\tau_i} e^{-k_i t}$. La libération de $dn_{t\tau_i}$ de ces électrons pendant le temps dt produit la luminance

$$\mathcal{L}_i = -c \frac{dn_{t\tau}}{dt} = ck_i n_{0\tau_i} e^{-k_i t}$$

$n_{0\tau_i}$ est donc proportionnel à \mathcal{L}_i/k_i , c'est-à-dire à $\mathcal{L}_i \cdot \tau_i$.

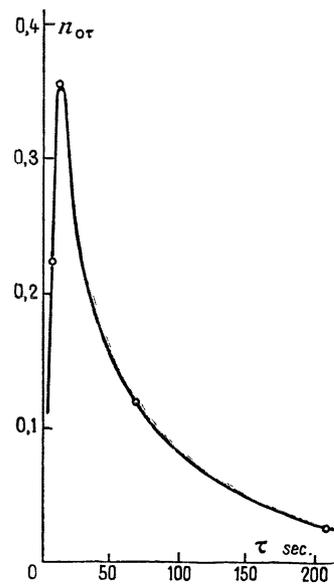


FIG. 4. — $n_{0\tau} = f(\tau)$.

Soit donc :

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_1 e^{-k_1 t} + \mathcal{L}_2 e^{-k_2 t} + \dots$$

On dresse le tableau suivant (tableau III) dans lequel on tient compte de ce que les τ , experi-

mentaux sont des moyennes de durées de vies moyennes :

TABLEAU III

| VIES MOYENNES τ | MOYENNES DES τ | INTERVALLES $\Delta\tau$ | $n_{0\tau}$ |
|----------------------|-----------------------------|--|---|
| 0 | $\frac{\tau_1}{2}$ | | |
| τ_1 | $\frac{\tau_1 + \tau_2}{2}$ | $\Delta\tau_1 = \frac{\tau_2}{2}$ | $n_{0\tau_1} = \frac{\tau_1^2}{\Delta\tau_1}$ |
| τ_2 | $\frac{\tau_2 + \tau_3}{2}$ | $\Delta\tau_2 = \frac{\tau_3 - \tau_1}{2}$ | $n_{0\tau_2} = \frac{\tau_2^2}{\Delta\tau_2}$ |
| τ_3 | | $\Delta\tau_3 = \frac{\tau_4 - \tau_2}{2}$ | $n_{0\tau_3} = \frac{\tau_3^2}{\Delta\tau_3}$ |

Ce tableau permet de tracer la courbe $n_{0\tau}$ en fonction de τ (ou mieux : de $\log \tau$). Le produit étudié donne la courbe de la figure 4.

2. — Il est plus intéressant de considérer la répartition des profondeurs E des pièges [4], [5].

La relation $1/\tau = s \cdot e^{-E/KT}$ donne, en posant $n_{0,E} \cdot dE = n_{0,\tau} \cdot d\tau$:

$$n_{0,E} = n_{0,\tau} \cdot \tau \cdot 1/KT.$$

On obtient la répartition des profondeurs E des pièges en représentant le produit $n_{0,\tau} \cdot \tau$ en fonction de $\log \tau$.

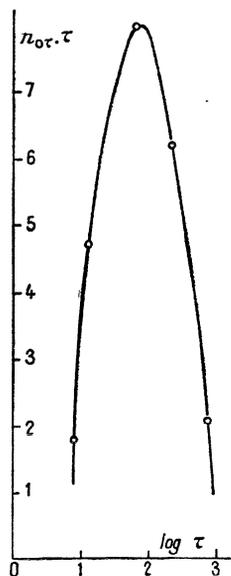


FIG. 5. — $n_{0E} = f(\log \tau)$.

Cette distribution se présente, dans le cas général, suivant un graphique à un ou plusieurs « pics » ressemblant à des courbes de Gauss.

Dans le cas du sulfure de zinc expérimenté, et dans les conditions suivant lesquelles il a été excité, il n'apparaît nettement qu'un seul pic, donc une seule espèce de pièges (fig. 5). Je me propose d'étudier ultérieurement le cas de substances comportant plusieurs espèces de pièges bien différenciées.

IV. Forme intégrale de la « véritable » loi de déclin. Comparaison avec la forme expérimentale en somme d'exponentielles.

1. — On peut admettre que, dans la réalité, les profondeurs E des pièges du groupe étudié ont toutes les valeurs possibles entre une certaine valeur minimum $E_0 > 0$ et une valeur maximum E_{m+1} non infinie :

$$\varepsilon = F(t) = \int_{E_0}^{E_{m+1}} \frac{n_{0E}(E)}{\tau(E)} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau(E)}\right) dE. \quad (8)$$

Il nous sera commode de poser :

$$\varepsilon = \int_{E_0}^{E_{m+1}} \psi(E) \cdot dE$$

avec les conditions :

$$\psi(E_0) = \psi(E_{m+1}) = 0. \quad (9)$$

Décomposons l'intervalle (E_0, E_{m+1}) en intervalles successifs, non encore précisés pour l'instant :

$$(E_0, E_1), (E_1, E_2), \dots, (E_m, E_{m+1}).$$

On a :

$$\int_{E_0}^{E_{m+1}} \psi(E) dE = \int_{E_0}^{E_1} \psi(E) dE + \int_{E_1}^{E_2} \psi(E) dE + \int_{E_2}^{E_3} \psi(E) dE + \dots \text{etc.}$$

En remplaçant par les aires des trapèzes successifs (fig. 6) :

$$F(t) = (E_1 - E_0) \frac{\psi(E_0) + \psi(E_1)}{2} + (E_3 - E_1) \frac{\psi(E_1) + \psi(E_2)}{2} + (E_3 - E_2) \frac{\psi(E_2) + \psi(E_3)}{2} + \text{etc.}$$

$$F(t) = (E_1 - E_0) \frac{\psi(E_0)}{2} + (E_2 - E_1) \frac{\psi(E_1)}{2} + (E_3 - E_2) \frac{\psi(E_2)}{2} + \text{etc.}$$

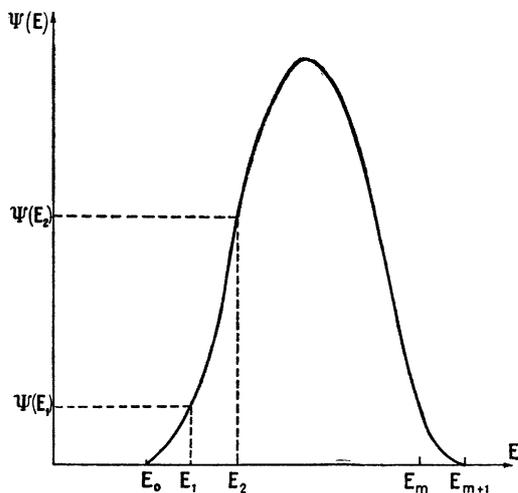


FIG. 6.

et, d'après les conditions (9) et l'équation (8) :

$$F(t) = \frac{E_2 - E_0}{2} \psi(E_1) + \frac{E_3 - E_1}{3} \psi(E_2) \times + \frac{E_4 - E_2}{2} \psi(E_3) + \text{etc.} \quad (10)$$

Si l'on exprime en fonction de τ :

$$F(t) = \frac{\tau_2 - \tau_0}{2} \psi(\tau_1) + \frac{\tau_3 - \tau_1}{2} \psi(\tau_2) + \frac{\tau_4 - \tau_2}{2} \psi(\tau_3) + \text{etc.} \quad (11)$$

Comparons à la formule expérimentale en somme de termes exponentiels :

$$\kappa = \kappa_1 e^{-t/\tau_1} + \kappa_2 e^{-t/\tau_2} + \kappa_3 e^{-t/\tau_3} + \text{etc.}$$

La somme Σ trouvée expérimentalement équivaut donc à l'intégrale $\kappa = \int_0^\infty \frac{n_{0E}(E)}{\tau(E)} e^{-t/\tau(E)} dE$ calculée par la méthode des trapèzes.

Il nous faut montrer maintenant pourquoi le

choix d'intervalles de profondeurs équidistantes conduit à la meilleure représentation en termes finis, ce qui entraîne, en particulier, que ce n'est pas l'application de la méthode des trapèzes à

$$\kappa^c = \int_{\tau_0}^{\tau_{m+1}} \frac{n_{0\tau}(\tau)}{\tau} e^{-t/\tau} d\tau$$

qui fournit une bonne représentation.

2. Recherche de l'erreur commise en substituant à $\int_{E_j}^{E_{j+1}} \psi(E) dE$ l'aire du trapèze correspondant.

Appliquons la formule de Taylor à $\varphi(E)$:

$$\psi(E) = \psi(E_j) + \frac{E - E_j}{1!} \psi'(E_j) + \frac{(E - E_j)^2}{2!} \psi''(E_j) + \dots$$

D'où :

$$\int_{E_j}^{E_{j+1}} \psi(E) dE = \int_{E_j}^{E_{j+1}} \psi(E_j) dE + \psi'(E_j) \int_{E_j}^{E_{j+1}} (E - E_j) dE + \dots$$

c'est-à-dire :

$$\int_{E_j}^{E_{j+1}} \psi(E) dE = (E_{j+1} - E_j) \psi(E_j) + \frac{1}{2} (E_{j+1} - E_j)^2 \frac{\psi'(E_j)}{1!} + \frac{1}{3} (E_{j+1} - E_j)^3 \frac{\psi''(E_j)}{2!} + \dots$$

Donc :

$$\int_{E_j}^{E_{j+1}} \psi(E) dE = (E_{j+1} - E_j) \times \left[\psi(E_j) + \frac{\psi'(E_j)}{1!} \frac{E_{j+1} - E_j}{2} + \frac{\psi''(E_j)}{2!} \frac{(E_{j+1} - E_j)^2}{3} + \dots \right]$$

Comparons à l'aire du trapèze, soit :

$$(E_{j+1} - E_j) \left[\frac{\psi(E_j)}{2} + \frac{\psi(E_{j+1})}{2} \right]$$

ou encore, en développant le second terme du crochet en série de Taylor :

$$(E_{j+1} - E_j) \left[\frac{\psi(E_j)}{2} + \frac{\psi(E_j)}{2} + \frac{\psi'(E_j)}{1!} \frac{E_{j+1} - E_j}{2} + \frac{\psi''(E_j)}{2!} \frac{(E_{j+1} - E_j)^2}{2} + \dots \right]$$

Ainsi :

$$\text{Aire du trapèze} = \text{Valeur exacte} + (E_{j+1} - E_j)^3 \frac{\psi''(E_j)}{12}$$

Si maintenant nous envisageons l'ensemble des trapèzes correspondant au domaine total (E_0, E_{m+1}) :

$$\text{Valeur posée} = \text{Valeur exacte} + \frac{\psi''(E_j)}{12} \cdot \sum_{E_0}^{E_{m+1}} (E_{j+1} - E_j)^3$$

En effet, $\psi^*(E_j)$ est sensiblement constant pour l'ensemble des niveaux d'un même groupe à répartition gaussienne (vers son maximum la courbe peut être assimilée à un arc de parabole).

L'écart sera minimum lorsque $\Sigma(E_{j+1} - E_j)^2$ le sera. On voit aisément que cela impose :

$$E_1 - E_0 = E_2 - E_1 = E_3 - E_2 = \text{etc.}$$

(le nombre $m + 1$ d'intervalles étant fixé).

L'écart entre la valeur posée et la valeur exacte est minimum lorsque les profondeurs de pièges sont équidistantes.

En résumé : La décomposition en somme d'exponentielles (1) du paragraphe I-1 représente avec le minimum d'erreur la loi « véritable » de déclin, à forme intégrale (8) parce qu'elle revient à appliquer à cette intégrale la méthode de décomposition en trapèzes de hauteurs égales.

Il est bien entendu qu'en acceptant (8) comme loi véritable de déclin, nous admettons du même coup pour la phosphorescence un mécanisme à cinétique du premier ordre (« mécanisme monomoléculaire » de Lenard) et, en particulier, nous supposons négligeable la recapture d'électrons par les pièges. (Le but de ce travail n'est pas de discuter la validité de ce mécanisme, ce qui a déjà été fait d'une manière détaillée ; voir, par exemple [3]).

3. — Nous avons vu, au paragraphe II-2, que les profondeurs de pièges E sont équidistantes et nous

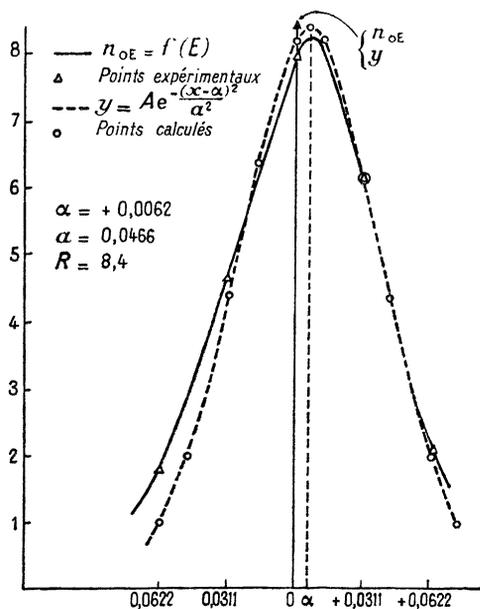


FIG. 7. — Distribution n_{0E} en fonction de E . A la dernière ligne de la légende, lire $A = 8,4$.

avons calculé les valeurs de E pour le produit expérimenté. Si nous traçons la courbe de répartition des pièges en fonction des valeurs expéri-

mentales de E , la forme obtenue suggère une courbe de Gauss (fig. 7). Nous allons nous proposer de vérifier cette remarque.

Prenons comme axe des y l'ordonnée passant par le point expérimental le plus élevé, et correspondant à $E = 0,628$ eV. Il y a un axe de symétrie passant par l'abscisse $\alpha = +0,0062$. S'il s'agit d'une courbe de Gauss, son équation est de la forme :

$$y = A \cdot \exp\left(-\frac{(x-\alpha)^2}{a^2}\right). \quad (12)$$

Déterminons les valeurs de A et a qui permettraient de faire coïncider la courbe avec le graphique expérimental, et, dans ce but, écrivons que y doit passer par les points expérimentaux. On trouve :

$$A = 8,4 \quad \text{et} \quad a = 0,0466$$

et l'on constate que les deux graphiques se superposent d'une manière satisfaisante (fig. 7). La maximum de y est au point $x = \alpha = 0,0062$; $y = A = 8,4$.

La distribution des profondeurs des pièges se laisse donc effectivement représenter avec précision suivant la loi de Gauss. Au bout d'un temps d'excitation suffisant, il s'établit un régime d'équilibre et les électrons piégés sont répartis statistiquement entre les différents niveaux ; le niveau le plus rempli est, ici, celui dont l'énergie est $E = 0,628 + 0,006 = 0,634$ eV, qui caractérise l'espèce de pièges responsable de la luminance observée.

4. — D'après la relation entre $n_{0\tau}$ et n_{0E} , la distribution $n_{0\tau} = f(E)$ doit avoir une forme semblable à la précédente (1).

Prenons le même système d'axes ; l'axe de symétrie de la nouvelle courbe passe par l'abscisse $\beta = -0,0373$. On obtient cette fois :

$$y = B \cdot \exp\left(-\frac{(x-\beta)^2}{b^2}\right) \quad (13)$$

avec :

$$B = 0,375 \quad \text{et} \quad b = 0,0376.$$

Ici aussi, la superposition des courbes est satisfaisante (fig. 8).

Le maximum est au point

$$x = \beta = -0,0373 ; \quad y = B = 0,375.$$

La distribution des durées de vie se présente sous la forme d'une courbe de Gauss.

La valeur la plus probable de τ correspond à une énergie voisine de $E = 0,628 - 0,037$, soit : 0,591 eV.

(1) $n_{0\tau} = n_{0E} \cdot \frac{1}{\tau} = A e^{-(x-\alpha)^2/a^2} \cdot s e^{-x/KT} = B e^{-(x-\beta)^2/b^2}$.

Les maxima des deux courbes $n_{0\tau}$ et n_{0E} sont nettement séparés.

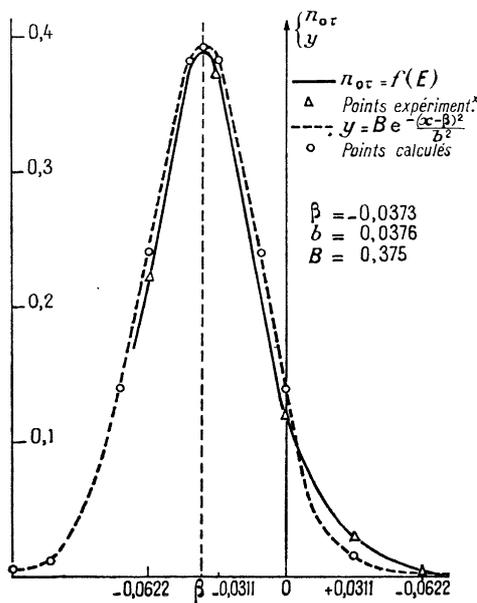


FIG. 8. — Distribution $n_{0\tau}$ en fonction de E .

5. — Indiquons enfin l'expression de la luminance en fonction des résultats donnés ci-dessus :
Puisque :

$$n_{0,x} = A \cdot \exp\left(-\frac{(x-\alpha)^2}{a^2}\right)$$

et

$$\frac{1}{\tau(x)} = s \cdot \exp\left(-\frac{(x+0,628)}{KT}\right),$$

on a :

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} A \cdot \exp\left(-\frac{(x-\alpha)^2}{a^2}\right) \cdot s \exp\left(-\frac{x+0,628}{KT}\right) \cdot e^{-ts} \exp[-(x+0,628)/KT] \cdot dx$$

ou :

$$I = F(t) = C \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x-\alpha)^2/C^2} \cdot e^{-\sigma t} \exp(-x/KT) \cdot dx$$

C, c, γ, σ : constantes.

I peut se calculer à l'aide des tables d'intégrales établies par Jahnke et Emde [6]. Voir à ce sujet [4].

V. Conclusions. — Étant donné la diversité des phénomènes auxquels on parvient suivant les produits étudiés, la manière dont ils ont été préparés et les conditions de leur expérimentation, il serait vain et dangereux de tirer des conclusions générales de cette étude. Il faut s'en tenir au cas précis qui nous a retenu, c'est-à-dire : un sulfure de zinc activé au cuivre, préparé d'une certaine façon, excité à saturation par U. V. de Wood et dont le déclin est observé à 22 °C.

Il semble que, dans ces conditions, on puisse admettre l'existence de profondeurs de pièges équidistantes et une répartition « gaussienne » des électrons de luminescence entre ces différents niveaux. La loi de déclin en fonction du temps se représenterait par une intégrale portant sur un grand nombre de niveaux, ce qui se traduit, en fait, par une représentation apparente en somme de termes exponentiels, parce que l'intégrale se trouve déterminée expérimentalement par la méthode des trapèzes. Le calcul des durées de vies moyennes et des profondeurs de pièges, à partir de la somme Σ , donne satisfaction et la loi reliant les profondeurs aux numéros d'ordre des exponentielles corrobore l'hypothèse de l'intervention dans cette somme de niveaux équidistants.

J'étudie actuellement l'influence de la durée d'excitation sur le déclin du même « phosphore » ; d'autre part, je me propose de reprendre l'étude ci-dessus dans le cas d'un produit présentant plusieurs « pics » bien distincts dans la distribution des pièges, alors que le corps précédent possède un seul pic nettement prépondérant.

Je ne veux pas terminer cet exposé sans exprimer tous mes remerciements à M. Daniel Curie pour l'intérêt qu'il a pris à cette étude et pour les entretiens fructueux que nous avons eus à ce sujet.

Manuscrit reçu le 25 mai 1959.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Voir en particulier : SADDY (J.), *Thèse*, Paris, 1946 et *Annales de Physique*, 1947, **2**, 414.
[2] SADDY (J.), *Photomètre pour la luminescence*. *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, n° 12.
[3] CURIE (D.), *Cours de luminescence cristalline*, 1957-1958.

- [4] CURIE (D.), *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 193 et **229**, 1321,
[5] NAZARIAN (J.), Spring meeting, The Electrochemical Soc., Philadelphie, 4-8 mai 1952.
[6] JAHNKE (E.) et EMDE (F.), *Funktionentafeln*, p. 38-39.