

# Luminescence de l'iodure de cadmium activé par le chlorure de manganèse

Par

NGUYỄN CHUNG-TÚ et PHÓ-ĐỨC-MINH

RÉSUMÉ. — Après avoir rappelé les recherches qui ont été faites avant eux sur la luminescence de l'iodure de cadmium activé par le manganèse, les auteurs donnent les spectres d'émission de plusieurs échantillons de cet iodure, placé dans l'azote liquide, contenant de différentes quantités de manganèse et excité par la lumière de Wood. Ils ont aussi étudié la concentration optimum en manganèse de ce corps luminescent.

## HISTORIQUE

La luminescence de l'iodure de cadmium, activé par le chlorure de manganèse et excité par la lumière de Wood, fut décrite pour la première fois en 1936 par A. KUTZELNIGG (1). Il a recommandé l'iodure de cadmium parce que celui-ci possède un point de fusion bas ( $387^{\circ}$ ) et une bonne solubilité. Activé par le chlorure de manganèse, cet halogénure acquiert une luminescence écarlate. Mais l'émission n'a lieu que si l'on chauffe rapidement vers  $150-200^{\circ}\text{C}$ . Ce fait tend à montrer que seul le chlorure de manganèse desséché peut agir. Quant à la concentration en substance activatrice, le nouveau corps se distingue essentiellement des corps de Lenard par le fait que des quantités bien plus grandes d'activateur peuvent être présentes. Les préparations contenant 50, 25, 10, 5 % de chlorure de manganèse sont à peu près également luminescentes tandis que celles contenant 0,1 ou 0,05 % seulement ne sont guère moins luminescentes.

L'année suivante, dans une deuxième note (2), A. KUTZELNIGG a signalé la différence de comportement devant les rayons X de l'iodure de cadmium activé par le plomb (luminescence notable) et du même iodure activé par le chlorure de manganèse (luminescence à peine perceptible). L'auteur a signalé aussi qu'avec 5 % de chlorure de manganèse, le spectre d'émission de l'iodure de cadmium présente un maximum vers  $6.200 - 6.300 \text{ \AA}$ .

Enfin, dans la même note, l'auteur a longuement étudié l'influence de la température. La luminescence rouge de  $\text{CdI}_2$  (Mn) disparaît quand on refroidit les préparations avec l'air liquide ; au contraire, elle persiste même à  $200^{\circ}\text{C}$ . Dans l'air liquide,  $\text{CdI}_2$  (Mn) émet dans le jaune verdâtre.

En 1939, J.T. RANDALL (3) signala l'iodure de cadmium comme un curieux exemple de corps dont la luminescence est affectée à la fois par les impu-



retés et la température. L'iodure contenant quelques pour cent de manganèse donne une large bande asymétrique à 90°K, s'étendant approximativement de 5.200 à 6.500 Å, tandis qu'à la température ordinaire il donne une bande étroite symétrique, dont le maximum est situé vers 6.500 Å (fig. 1, a et b). Ce cas constituerait une curieuse exception car d'ordinaire c'est l'inverse qui se produit : à la température dite « de la salle », le spectre d'émission des corps anorganiques comprend le plus souvent plusieurs bandes très diffuses dont la largeur varie de 500 à 1.000 Å ; il faut descendre aux très basses températures pour obtenir un rétrécissement net des bandes (4). Par contre, le déplacement vers les petites longueurs d'onde provoqué par le refroidissement de la bande ou plus exactement du centre de gravité de de la bande est tout à fait habituel.

Enfin, quoiqu'elle ne nous intéresse qu'indirectement, signalons la communication de S. SCHLIVITCH (5) sur la luminescence de composés à base de manganèse : le chlorure de manganèse agit comme activateur dans beaucoup de corps cristallins auxquels il donne une luminescence rouge ou verte. La pyridine, base organique, donne avec l'acide chlorhydrique et le chlorure de manganèse des sels connus en Chimie organique (6). En solution, ceux-ci ne sont pas luminescents. Lorsqu'on évapore l'ensemble pyridine +  $MnCl_2$  + HCl, on voit apparaître à la lumière de Wood une luminescence rouge ou verte rappelant celle qu'on connaît dans les phosphores minéraux activés par le manganèse. A froid, la luminescence devient verte et ce changement de spectre d'émission est réversible.

On peut par ailleurs remplacer la pyridine par la quinoléine qui est aussi une base organique.

Figure extraite des Proc. Roy. Soc. A. 1939, 170, 290

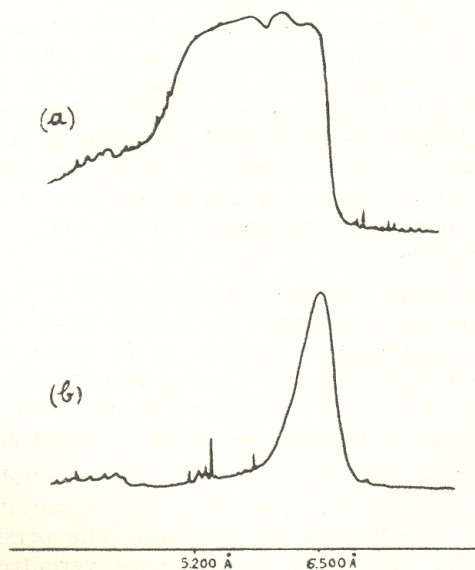


Fig. 1



## SPECTRES D'EMISSION DE L'IODURE DE CADMIUM ACTIVE PAR LE CHLORURE DE MANGANESE

Une dizaine de poudres  $CdI_2 (Mn)$  dont les concentrations (masse Mn/masse  $CdI_2$ ) s'échelonnent entre  $10^{-5}$  et 10, a été préparée suivant l'une des méthodes qui avait été exposée dans (7) : les masses d'iodure de cadmium et de chlorure de manganèse correspondant à la concentration que l'on veut étudier ayant été déterminées, on procède d'abord à sec à un broyage préliminaire au mortier ; on ajoute ensuite de l'acétone en quantité juste suffisante pour que le mélange soit totalement recouvert. On continue ensuite à broyer jusqu'à l'obtention d'une bouillie pâteuse, puis jusqu'à dessiccation partielle de celle-ci. On termine la dessiccation dans une étuve à une température de l'ordre de 50-60°C. Cette dernière opération demande environ une journée.

Les poudres obtenues ont donné satisfaction au point de vue de leur homogénéité.

Nous attirons l'attention du lecteur sur la façon de définir et de calculer la concentration d'une poudre en activateur. Dans le cas du chlorure de manganèse, ce détail est important car la masse atomique de Mn est 55 tandis que la masse molaire de  $MnCl_2$  est  $55 + 2 \times 35,5 = 126$  ou  $126 + 4 \times 18 = 198$  si l'on tient compte des 4 molécules d'eau de cristallisation. Ainsi, suivant la définition, la concentration d'une même poudre  $CdI_2 (Mn)$  peut être égale à

$$m/M \text{ ou } 2,3 \frac{m}{M} \text{ ou } 3,6 \frac{m}{M}$$

Le montage spectrophotométrique comprend :

1. — la source ;
2. — le monochromateur ;
3. — le détecteur.

La préparation, serrée entre un disque de cuivre et un disque de verre (fig. 2) est immergée dans l'azote liquide contenu dans un vase Dewar V placé dans une chambre noire ABCDE (8). La face AE (fig. 3) est fermée par un verre de Wood filtrant la lumière émise par un arc au mercure M placé au foyer d'un miroir parabolique P. L'air chaud provenant de l'arc sort par l'interstice entre la boîte contenant la lampe et AE.

Un miroir M', incliné à 45° et une lentille L renvoient l'émission de la préparation sur la fente d'entrée F du monochromateur qui est un grand modèle Desvignes (9).

Le mouvement du prisme est assuré par un palmer au  $\frac{1}{100}$  de 80 mm de course.

La lumière sortant de la fente F' du monochromateur tombe sur un photomultiplicateur 150 AVP de la Radiotechnique, dont le pont diviseur de tension est alimenté par un générateur de courant continu Mesco APN 5.003 et dont le courant anodique est mesuré soit par un galvanomètre Scalamp de sensibilité 0,0104  $\mu A/mm$  soit par un picoampèremètre Lemouzy PA 14.

L'étalonnage du monochromateur a été fait à l'aide des lampes spectrales Philips 9 E<sub>2</sub>. La courbe 4 donne les résultats obtenus.



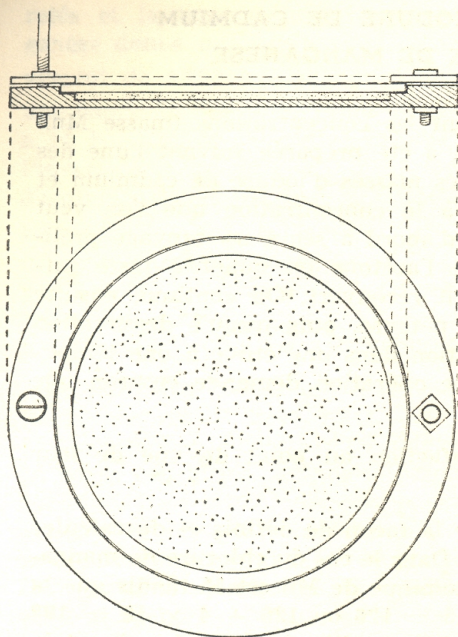


Fig. 2

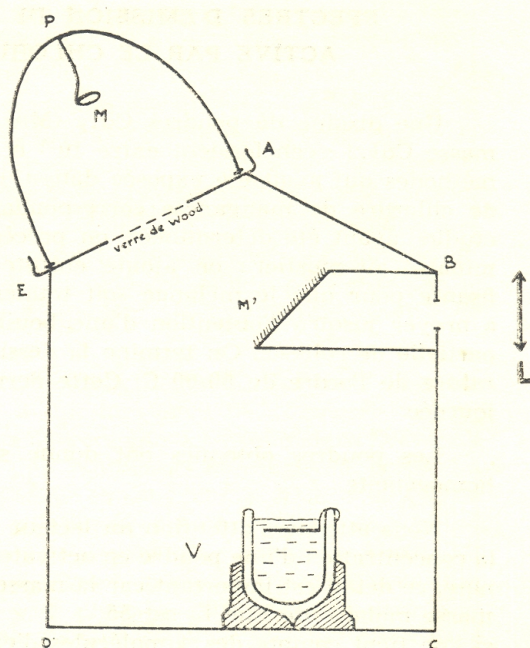


Fig. 3

On a alors établi par points le spectre d'émission d'une lampe à ruban de tungstène Philips fonctionnant sous 6 V 17,5 A, prise comme étalon d'émission, dans des conditions où toute saturation du photomultiplicateur était évitée. La sensibilité globale de l'appareil est donnée par la figure 5: le domaine accessible va de 4.000 à 7.700 Å avec un maximum de sensibilité à 5.900 Å. La courbe a été rectifiée en tenant compte de la luminance spectrale énergétique de la lampe (fig. 6).

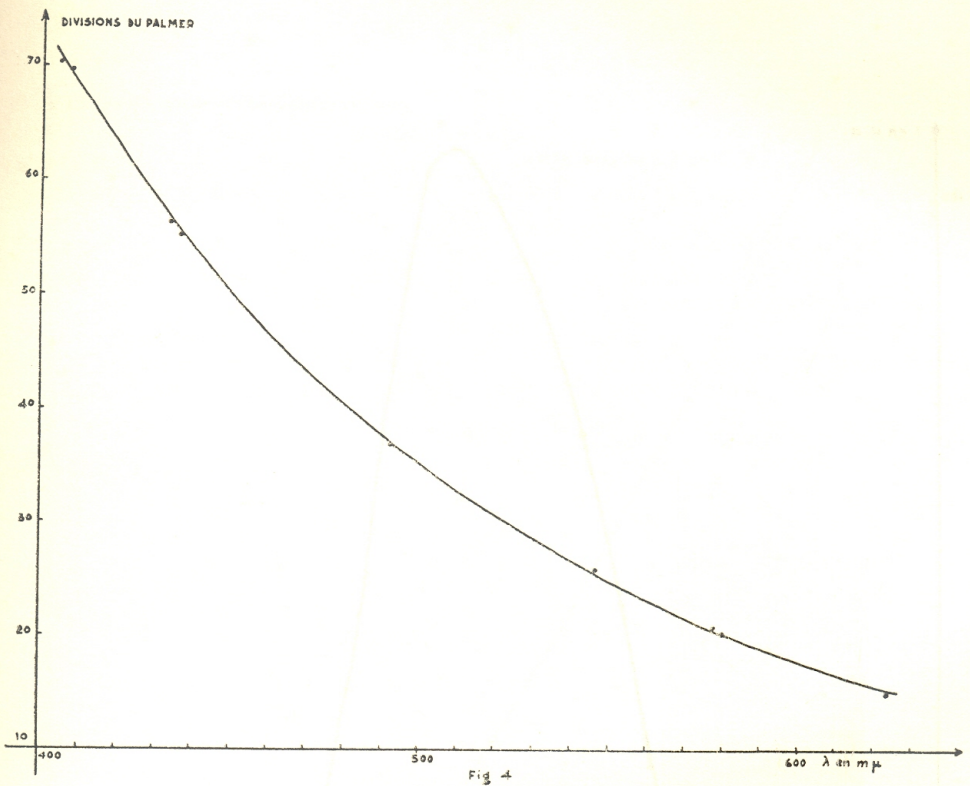
Le processus opératoire est le suivant: une demi-heure avant l'expérience, on immerge la préparation dans l'azote liquide et allume la lampe de Wood, tandis que le photomultiplicateur est mis sous tension et le picoampère-mètre chauffé.

Nous avons étudié successivement des poudres de concentration :

0 % (iodure de cadmium pur)	
$10^{-5}$	$10^{-3}$
$5.10^{-5}$	$5.10^{-3}$
$10^{-4}$	$10^{-2}$
$5.10^{-4}$	$10^{-1}$
	1 (la masse de manganèse est égale à la masse d'iodure de cadmium)
	10

La figure 7 représente un faisceau de spectres correspondant aux concentrations précédentes. Toutes ces courbes présentent le même maximum situé vers  $0,56 \mu$ .





Le tableau suivant réunit les nombres relatifs à la concentration  $10^{-3}$  qui donne, pour les mêmes valeurs de la longueur d'onde, les plus grandes valeurs de l'intensité lumineuse :

Longueur d'onde en Angstroms	Intensité en unités arbitraires	Longueur d'onde en Angstroms	Intensité en unités arbitraires
6900	7	5440	38,5
6600	8	5380	36
6350	11	5330	33,5
6250	14	5280	31
6160	18	5240	29
6080	22,5	5150	24,5
6000	27	5070	20
5900	31	4980	16
5830	35,5	4880	14
5760	37,5	4800	12
5700	39,5	4640	9,5
5620	40,5	4500	8,5
5560	41	4240	7
5500	40,5	4150	6,5



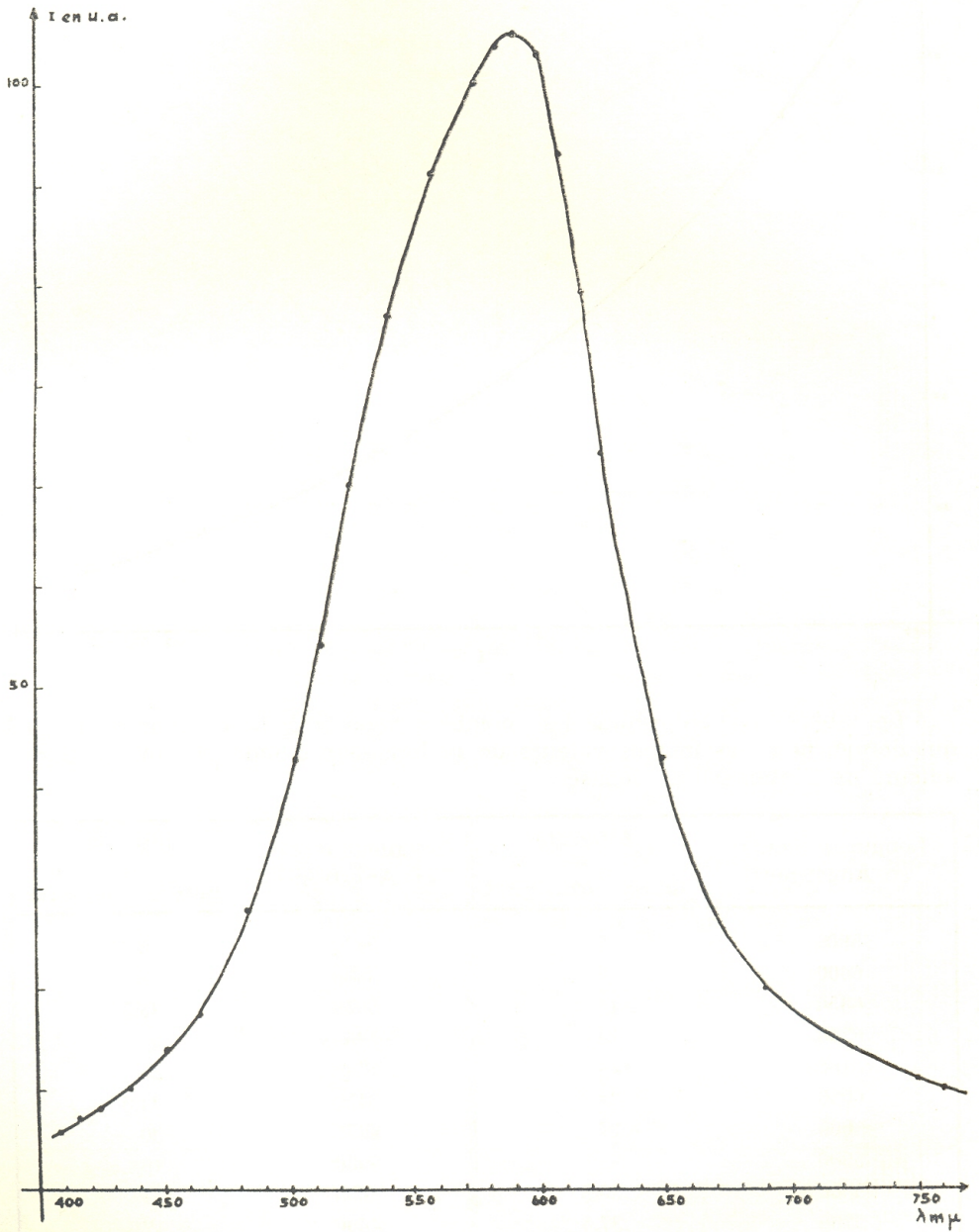


Fig. 5



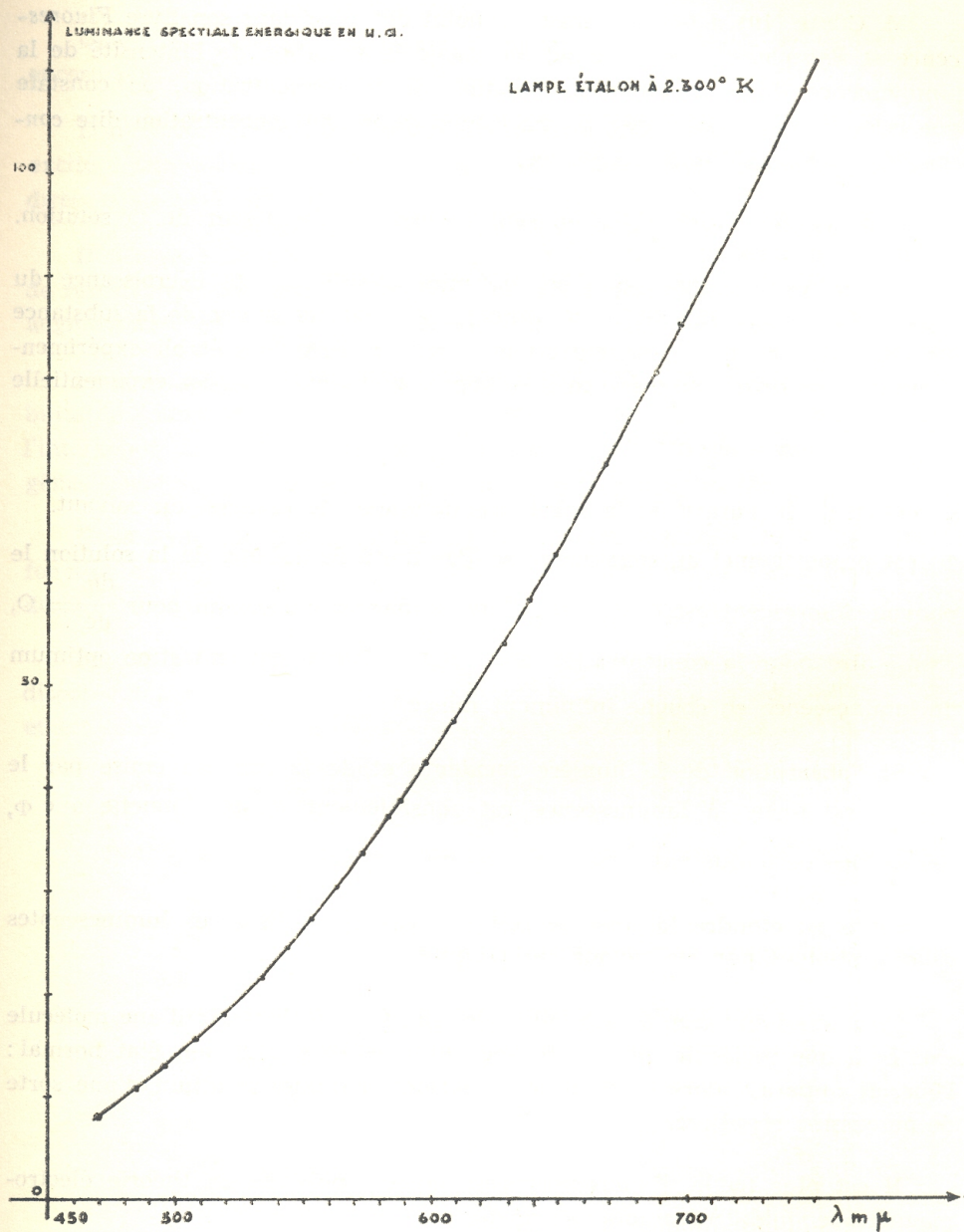


Fig 6



### CONCENTRATION OPTIMUM DE LUMINESCENCE

M. CURIE (10) a fait une mise au point détaillée dans son livre *Fluorescence et Phosphorescence* : Quand on étudie la variation de l'intensité de la luminescence d'une solution en fonction de la concentration, on constate que cette intensité passe par un maximum pour une concentration dite *concentration optimum de luminescence*.

Cette concentration varie en sens inverse de l'épaisseur de la solution.

J. PERRIN a montré que cet optimum résulte de la décroissance du pouvoir fluorescent spécifique  $\Phi$  (rapporté à l'unité de masse de la substance luminescente) quand la concentration  $c$  croît. F. PERRIN a établi expérimentalement que cette décroissance suit approximativement la loi exponentielle

$$\Phi = \Phi_0 e^{-kc}$$

$k$  dépend de la nature de la substance luminescente et aussi du solvant.

$\Phi$  est proportionnel au rendement  $\rho$ . Par unité de volume de la solution le pouvoir fluorescent est  $\varphi = c \Phi$ . Il passe par un maximum pour  $\frac{d\varphi}{dc} = 0$ , c'est-à-dire pour la concentration  $c = \frac{1}{k}$ . Ce sera la concentration optimum de luminescence en couche infiniment mince.

Si l'absorption de la lumière incidente et de la lumière émise par le solvant est forte, la luminescence est sensiblement proportionnelle à  $c \Phi$ , c'est-à-dire  $ce^{-kc}$  qui passe par un maximum pour  $c = \frac{1}{k}$ .

On a pu étendre la formule  $ce^{-kc}$  au cas des substances luminescentes solides excitées par les rayons cathodiques.

On a aussi envisagé la possibilité de transfert de l'énergie d'une molécule excitée à une molécule de la substance luminescente dans son état normal : l'énergie apparaît alors sous forme d'énergie cinétique, résultant d'une sorte de percussion répulsive.

Il est plus facile d'interpréter ces forces répulsives en théorie électromagnétique qu'en mécanique quantique.

N. WALTER fait intervenir la formation de molécules associées de la substance luminescente au sein de la solution. Cette hypothèse s'appuie en particulier sur le fait que l'extinction de la luminescence par concentration s'altère quand la température croît, ce qui peut résulter d'une diminution du nombre des molécules polymérisées.



D'après F. PERRIN, il y a transfert de l'énergie d'une molécule à une molécule polymérisée : la désactivation sans émission se ferait dans l'association.

Quand on passe aux substances luminescentes *solides*, le problème est encore plus difficile à expliquer.

D'après M. CURIE (11), le transfert d'activation des centres luminogènes excités aux molécules non activées doit amener une baisse du rendement direct des centres luminogènes.

D. CURIE (12) invoque l'augmentation probable du nombre de défauts de réseau avec les concentrations élevées en luminogènes et par suite il y a augmentation de la probabilité de rentrée sans émission.

Mais il cite aussi une autre possibilité : l'augmentation de la probabilité de transition sans radiation pourrait résulter de la perturbation due à l'interaction des centres. Celle-ci peut avoir lieu sans que les ions luminogènes soient voisins au point de rentrer dans le même centre.

Nous avons étudié la variation de la luminescence de  $\text{CdI}_2(\text{Mn})$  en fonction de la concentration de la poudre en activateur, à l'aide du dispositif de la figure 3 légèrement modifié.

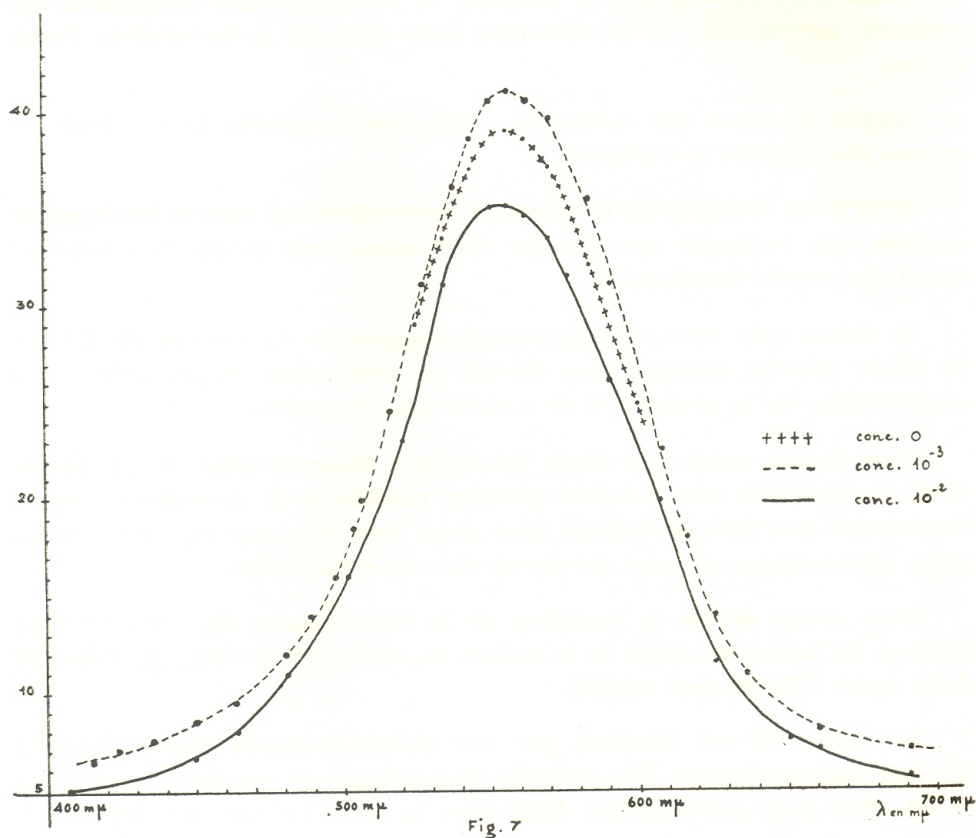
Le miroir M' est remplacé par une cellule à couche d'arrêt Leybold disposée horizontalement. Elle présente un maximum de sensibilité vers  $0,59 \mu$  et est reliée à un galvanomètre AOIP dont la sensibilité est  $10^{-8}$  A/mm.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus :

Concentration en Mn	Intensité en unités arbitraires
0	62
$10^{-5}$	57
$5 \cdot 10^{-5}$	56,5
$10^{-4}$	57
$5 \cdot 10^{-4}$	60
$10^{-3}$	63
$5 \cdot 10^{-3}$	61
$10^{-2}$	55
$10^{-1}$	50
1	46
10	24

Il en ressort que l'optimum de concentration se trouve vers  $10^{-3}$ . Remarquons que l'étude spectrophotométrique précédemment exposée (fig. 7) a donné les mêmes résultats.





## BIBLIOGRAPHIE

- 1 — A. KUTZELNIGG. — *Angew. Chem.*, 1936, **49**, 267-268.
- 2 — A. KUTZELNIGG. — *Angew. Chem.*, 1937, **50**, 366-367.
- 3 — J.T. RANDALL. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 1939, **170**, 272-293.
- 4 — M. CURIE. — *Fluorescence et Phosphorescence*, Hermann, Paris, 1946, 98.
- 5 — S. SCHLIVITCH. — *Compt. Rend.*, 1957, **245**, 2047.
- 6 — F. SHERWOOD TAYLOR. — *J. Chem. Soc.*, 1934, 699.  
E.G. COX, A.J. SHORTER, W. WARDLAN, W.J.R. WAY. — *J. Chem. Soc.*, 1937, 1556.  
W.S. FYFE. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 790.
- 7 — G. MONOD-HERZEN, NGUYEN-CHUNG-TU et H. MULOT. — *Bul. Soc. Chem. France*, 1959, 1019.
- 8 — NGUYEN-CHUNG-TU et PHO-DUC-MINH. — *Ann. Fac. Sci. Saigon*, 1961, 29.
- 9 — NGUYEN-CHUNG-TU. — *Thèse*, Masson, 1960.
- 10 — M. CURIE. — *Fluorescence et phosphorescence*, Herman, 1946, 74.
- 11 — M. CURIE. — *loc. cit.*, 111.
- 12 — D. CURIE. — *Questions actuelles en luminescence cristalline*, Revue d'Optique théorique et instrumentale, Paris, 1956, 72.

Labratoire d'Optique  
du Département de Physique