

# Fluorescence et Phosphorescence de l'Iodure de Cadmium aux basses températures

par

NGUYÉN CHUNG-TU ET PHO-DUC MINH

RÉSUMÉ. — Après l'exposé chronologique des recherches sur la fluorescence et la phosphorescence de l'iodure de cadmium « pur » aux basses températures, les auteurs décrivent les différents dispositifs expérimentaux utilisés à ce sujet et concluent qu'il existe deux interprétations possibles du phénomène : les impuretés chimiques ou les imperfections du réseau.

ABSTRACT. — After a historical record of research performed on fluorescence and phosphorescence of « pure » cadmium iodide at low temperatures, the authors describe the various experimental set ups used in this work and conclude by stating two possible interpretations of this phenomenon : the chemical impurities or the imperfections of the crystal lattice.

La fluorescence de l'Iodure de cadmium a été décrite pour la première fois par A. KUTZELNIGG en 1936 (1) : l'iodure de cadmium « pur » du commerce, soumis à la lumière de Wood, manifeste, à la température de l'azote liquide, une brillante fluorescence jaune vert qu'il conserve très atténuée à la température ordinaire (2).

Trois ans plus tard, J.T. RANDALL (3) a donné la liste d'une quarantaine de composés organiques et anorganiques, dont l'iodure de cadmium, fluorescents aux basses températures (entre 90°K et 20°K). L'émission de cet halogénure se compose d'une large bande ayant deux maximums de longueurs d'onde 570 m $\mu$  et 590 m $\mu$  (4) (Figure 1, 1<sup>re</sup> courbe). L'auteur a signalé d'autre part l'atténuation progressive de cette luminescence par une élévation continue de la température.

G. MONOD-HERZEN (5) en 1958, reprenant cette étude à 293°K au moyen d'un spectrophotomètre Lerès, a pu enregistrer le rayonnement émis qui se compose d'une bande unique, dissymétrique, s'étendant dans le domaine visible de 410 m $\mu$  à 630 m $\mu$  avec un maximum pour 490 m $\mu$  (Figure 2).

Poursuivant le même travail à la température de l'azote liquide, l'auteur précédent, A. t'KINT de Roodenbeke et l'un de nous (6) avons constaté le



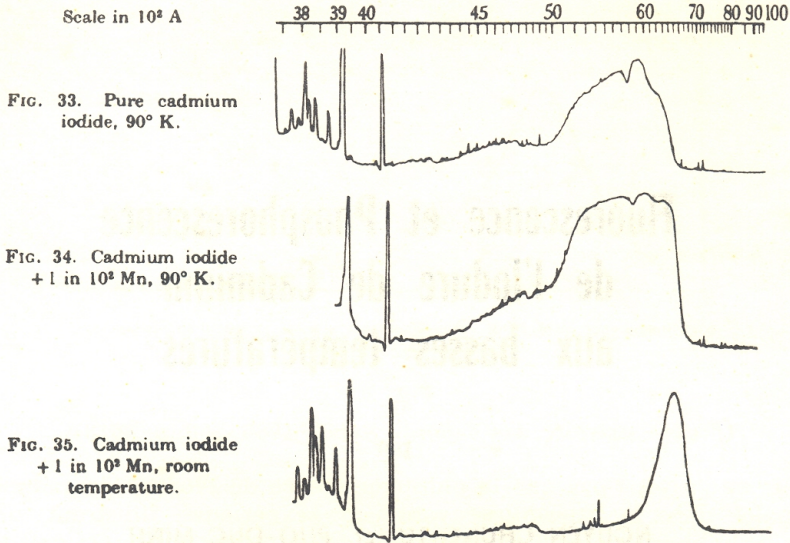


Fig. 1

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

déplacement du maximum vers  $567 \text{ m}\mu$  alors que le second maximum de  $590 \text{ m}\mu$  signalé par J.T. RANDALL n'a pas apparu.

Nous terminons cet historique en signalant l'importante expérience suivante sur la phosphorescence de l'iodure de cadmium faite le 15 décembre 1959 au Laboratoire de Luminescence de la Faculté des Sciences de Rennes (6) :

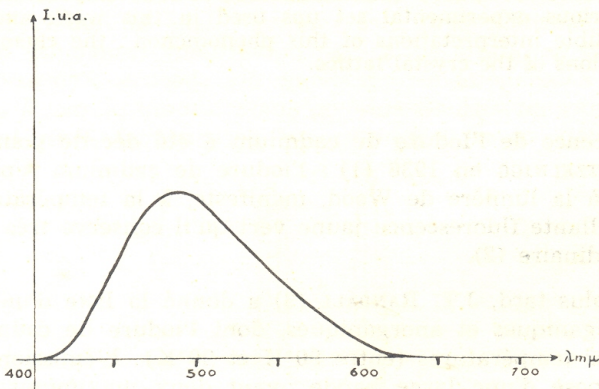
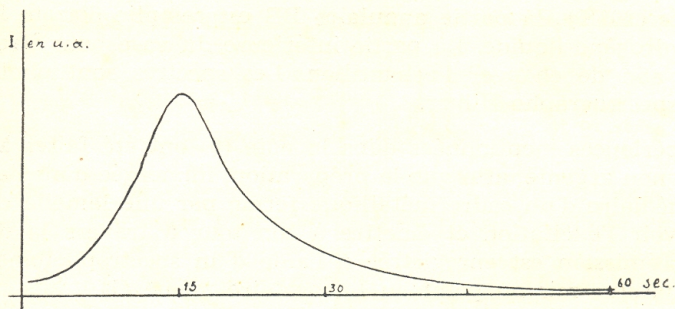


Fig. 2

(Figure extraite des Compt. Rend., 1958, 246, p. 2605)

Après avoir excité à la température de l'azote liquide, et après interruption du rayonnement irradiateur, l'halogénure, réchauffé lentement, émet, aux environs de  $120^\circ \text{ K}$ , une lumière de même couleur que son émission de fluorescence, et dont l'intensité, à mesure que la température s'élève, ne présente qu'un seul maximum (Figure 3). Sa décroissance est d'autant plus rapide que le réchauffement se fait plus vite, l'émission se terminant au bout de 1 ou 2 minutes.





Luminescence, au cours de son réchauffement, d'iodure de cadmium non activé, irradié dans l'air liquide.

Fig. 3

(Figure extraite des *Compt. Rend.*, 1960, 250, p. 3618)

Nous ne croyons pas que la phosphorescence de l'iodure de cadmium ait été signalée dans la littérature avant cette expérience, illustrant, une fois de plus, ce qu'il est convenu d'appeler « le gel de la lumière ». On voit bien ici que la thermoluminescence n'est qu'un cas particulier de la phosphorescence.

Depuis, des recherches sont poursuivies parallèlement à Rennes et au Laboratoire d'Optique de la Faculté des Sciences de Saigon pour préciser ces différents points.

\*  
\* \*

Pour faire ces expériences, J.T. RANDALL a utilisé un vase à double vide (Figure 4). L'échantillon peut être immergé dans le liquide froid à l'intérieur du tube DD en quartz ou, s'il est pulvérulent, saupoudré sur l'extérieur de ce tube. Les deux méthodes ont donné des spectres d'émission identiques. La partie extérieure du vase est aussi en quartz, ce qui permet à un faisceau de rayons ultra-violet de se concentrer sur l'échantillon. Pour les très basses

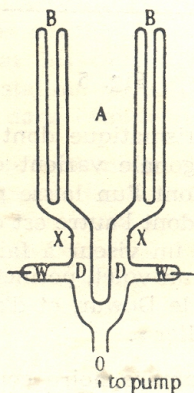


FIG. 1. Double vacuum flask for investigation of fluorescence spectra at low temperatures.

Fig. 4

(Figure extraite des *Proc. Roy. Soc., A*, 1939 170, p. 274)



températures ( $20^{\circ}\text{K}$ ), la partie annulaire BB est remplie d'azote liquide et le vase A d'hydrogène liquide. La partie inférieure du vase peut être séparée au niveau XX afin de changer l'échantillon. Les spectres sont photographiés à l'aide d'un spectrographe Hilger.

Les expériences mentionnées dans la note (6) ont été faites à l'aide d'un vase Dewar non argenté, afin que la préparation, immergée dans l'azote liquide par l'intermédiaire d'un cadre métallique fermé par une lamelle couvre-objet, puisse recevoir l'excitation et émettre à son tour à travers la double paroi en pyrex. L'émission est enregistrée à l'aide d'un spectrophotomètre entièrement automatique mis au point au Laboratoire même (7).

Pour l'observation de la fluorescence et surtout de la phosphorescence, nous avons construit l'appareil suivant (Figure 5) :

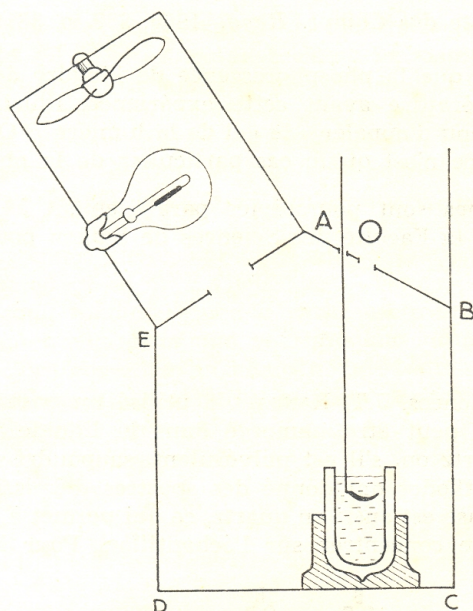


Fig. 5

1. — Une chambre noire prismatique dont la hauteur mesure 25 cm et dont les côtés de la base pentagonale varient entre 20 et 35 cm, est percée sur la face AB de deux trous dont l'un laisse passer la tige d'une « cuiller » contenant la poudre à étudier et dont l'autre est destiné à l'observation visuelle. On pourrait d'ailleurs y adapter un viseur à faible grossissement. La face BC peut être ouverte ou fermée par un volet, permettant ainsi d'une part le renouvellement du liquide froid dans le Dewar, et d'autre part la mise en place de la poudre à étudier sur la « cuiller ».

2. — La face AE de la chambre noire communique, par l'intermédiaire d'un obturateur escamotable, avec une boîte métallique renfermant une lampe de Wood que refroidit un petit ventilateur placé derrière.



Pour essayer d'expliquer la fluorescence et la phosphorescence de l'iodure de cadmium les auteurs ont considéré :

- les traces d'impuretés dans ce sel,
- les imperfections de son réseau cristallin.

Il s'agit en effet de voir si ce cas de luminescence est dû à la présence d'impuretés ou si c'est une propriété cristalline de la substance elle-même. Il n'est pas impossible d'ailleurs que ces deux causes agissent simultanément. La dualité de l'origine de la luminescence de corps dits « purs » est générale et, depuis une trentaine d'années, a été l'objet de très nombreuses études expérimentales et de considérations théoriques, et les discussions ne sont pas près de se terminer ! Dans ce qui suit, nous citerons surtout les travaux intéressant l'iodure de cadmium.

Les impuretés que l'on considère en luminescence sont métalliques. Ainsi, l'iodure de cadmium commercial, même sous ses variétés les plus pures, peut contenir une concentration de métaux lourds de l'ordre de  $10^{-5}$ . Or, l'iodure de cadmium activé par le plomb à la concentration  $10^{-4}$  devient fortement fluorescent (7) : l'émission aux températures ordinaires (de 15 à 30° C) se compose d'une bande unique dans le jaune (560 m $\mu$ ) tandis que la fluorescence et la phosphorescence aux basses températures ont été observées en même temps que celles de l'iodure de cadmium non activé (6). Cet halogénure a été aussi excité par le manganèse (4) : notons ici le curieux comportement de CdI<sub>2</sub> + 1 % Mn vis-à-vis de la température (Figure 1, 2° et 3° courbes) ; alors qu'à 90°K, l'émission se compose d'une large bande s'étendant approximativement du bleu-vert au rouge, à la température ambiante, elle donne une raie de longueur d'onde 640 m $\mu$  ! On sait qu'en général c'est le contraire qui se produit et c'est précisément en cela que consiste l'intérêt des expériences aux basses et très basses températures (azote et hélium liquides, c'est-à-dire 77 et 4°K), l'augmentation de l'intensité de luminescence mise à part.

Il est normal de chercher d'autre part à obtenir des produits plus purs (99,9999 par exemple, c'est possible), mais ce degré de pureté exigerait un matériel spécialisé et des manipulations extrêmement délicates.

Les renseignements sur les positions des impuretés dans les atomes d'un corps peuvent être donnés par les rayons X. Ceux-ci peuvent aussi nous renseigner sur la structure cristalline du corps, et nous sommes ainsi amenés à examiner le rôle du réseau dans l'émission d'un « phosphore ».

Comme nous l'avons vu précédemment, à la température ordinaire, le maximum de la bande d'émission de l'iodure de cadmium activé par le plomb est différent de celui de la lumière émise par le corps « pur » (respectivement 560 m $\mu$  et 490 m $\mu$ ). Il en est de même de l'iodure de cadmium dopé par le manganèse. Ce sont là des faits « troublants » qui portent à croire que dans le corps pur, l'émission pourrait être attribuée au réseau.

La littérature mentionne par ailleurs la photoluminescence de corps tels que le sulfure de cadmium, le sulfure de zinc, l'oxyde de zinc, etc... quand même des tests chimiques et spectroscopiques les considèrent comme « purs ». Leur spectre d'émission aux basses températures porte le nom de spectre d'Ewles-Kröger (8 et 9). Dans le cas du sulfure de cadmium, on voit une belle fluorescence verte. Actuellement on a tendance à attribuer cette propriété à des imperfections physiques du réseau plutôt qu'à des impuretés chimiques.



En effet, les cristaux réels sont plus ou moins imparfaits : ces imperfections peuvent être des *lacunes*, des *diffusions* ou des *centres colorés* (10). Les *lacunes* peuvent être des défauts de Schottky ou des défauts de Frenkel. Les *diffusions* peuvent être une permutation par rotation autour d'un point intermédiaire et un éloignement des atomes voisins ; ou encore une migration à travers les interstices du réseau ; ou enfin un échange de position entre atome et lacune (11). Les *centres colorés* peuvent être des *centres F* (lacune anionique avec électron associé) ou ces *centres V* (lacune cationique avec trou associé) (14).

Etant donnée la complexité du problème du point de vue théorique, on aurait intérêt à faire des expériences non pas avec des poudres d'iodure de cadmium mais avec de monocristaux préparés dans des conditions spéciales (12 et 13) et à descendre plus bas encore dans l'échelle de températures, vers 4°K.

Laboratoire d'Optique du  
Département de Physique  
de la Faculté des Sciences de Saigon

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. KUTZELNIGG, *Angew. Chem.*, 1936, **49**, 267-268.
- (2) A. KUTZELNIGG, *Angew. Chem.*, 1937, **50**, 366-367.
- (3) J.T. RANDALL, *Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1-14.
- (4) J.T. RANDALL, *Proc. Roy. Soc. A.*, 1939, **170**, 272-293.
- (5) G. MONOD-HERZEN, *Compt. Rend.*, 1958, **246**, 2605.
- (6) G. MONOD-HERZEN, NGUYEN-CHUNG-TU et A. T'KINT DE ROODENBEKE, *Compt. Rend.*, 1960, **250**, 3618.
- (7) NGUYEN-CHUNG-TU, *Thèse*, Masson, Paris, 1960.
- (8) EWLES, *Proc. Rcy. Soc. A.*, 1938, **167**, 34.
- (9) F.A. KRÖGER, *Some aspects of Luminescence of solids*, Elsevier, New York, 1958.
- (10) C. KITTEL, *Introduction à la Physique de l'état solide*, Dunod, Paris, 1958.
- (11) P. SEITZ, *Théorie moderne des solides*, Masson, Paris, 1949.
- (12) S. NIKITINE et G. PERNY, *Jour. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 1017.
- (13) E. GRILLOT, *Journ. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 822.
- (14) D. CURIE, *Luminescence cristalline*, Dunod, Paris, 1960.