

# THERMOLUMINESCENCE DE QUELQUES CRISTAUX DE QUARTZ TEINTÉS DE MADAGASCAR

PAR

R. JACQUIER, G. TURPIN, B. VANBRUGGHE et R. REISS

(Laboratoires de Physique)

## RÉSUMÉ

Un cristal d'améthyste pure ne montre aucune thermoluminescence, ni à l'état naturel, ni après irradiation aux rayons X. Une améthyste en fumée et un cristal de quartz enfumé ont permis d'obtenir cinq pics d'émission, mais seulement après irradiation ; de plus cette émission est reproductible. Un échantillon d'améthyste, dont l'absorption présentait par ailleurs un « pseudo-spectre cannelé », a donné six maximums d'intensité d'émission, aussi bien à l'état naturel qu'après irradiation, mais correspondant à des profondeurs de pièges différentes selon le cas.

## ABSTRACT

A « pure » amethyst crystal shows no thermoluminescence, neither before nor after X-ray irradiation. Five emission peaks have been obtained, but only after irradiation, with a smoky amethyst and with a smoky quartz crystal, and the emission is reproductible. Another amethyst, which has shown also a « pseudo-canneled spectrum », has given six thermoluminescence peaks, before and also after irradiation, but at different levels.

## INTRODUCTION

L'étude de la thermoluminescence des cristaux de quartz teinté permet d'obtenir des renseignements intéressants sur les bandes d'absorption optique, et en particulier sur les centres de couleur responsables de ces bandes. Nos premiers essais, qui font l'objet de la présente note, nous ont déjà permis d'obtenir des résultats nouveaux.

Les échantillons utilisés ne présentaient ni macle optique ni macle électrique ; les améthystes provenaient des régions du lac Alaotra, de Tsitsieka et d'Antenina et étaient de teinte violette très pâle ; les quartz enfumés provenaient de la région de Vondrozo.

Les mesures d'absorption optique ont été effectuées sur des lames d'environ 4 millimètres d'épaisseur perpendiculairement à l'axe optique, à l'aide d'un spectrophotomètre à monochromateur double équipé d'un polariseur Glan et Thompson pour les mesures en lumière polarisée. La thermoluminescence a été étudiée sur les mêmes échantillons. Les cristaux qui ont été irradiés aux rayons X à l'aide d'un tube à anticathode de tungstène, ont reçu des doses de l'ordre de 15 000 r.

Le dispositif expérimental de mesure de la thermoluminescence comprend un four à montée linéaire en température et un ensemble de mesure et d'enregistrement de l'émission lumineuse du cristal.

La montée linéaire du four en température a été obtenue en utilisant d'une part un cœur en bronze augmentant l'inertie thermique du four, d'autre part un thermocouple régulant la partie chauffante et à faible inertie du four, autour de la droite de montée linéaire théorique.

La régulation de la partie chauffante est assurée par un régulateur à 4 voies permettant 8 allures de chauffe et supprimant de ce fait les inconvénients de la régulation par tout ou rien. La courbe de montée en température du cristal, enregistrée à l'aide d'un thermocouple solidaire du cristal, ne s'est pas écartée de plus de 3 p. 100 de la courbe théorique aux températures supérieures à 80° C.

La détection de l'émission lumineuse du cristal est assurée par un photomultiplicateur de type 53 UVP couvrant le domaine spectral de 2 000 à 5 500 Å avec un rendement quantique supérieur à 50 p. 100. Le courant anodique de ce photomultiplicateur est enregistré en fonction du temps simultanément avec la température du cristal. Des mesures absolues de température ont été faites à intervalles réguliers avec un pont de mesure AOIP.

L'analyse qualitative des impuretés par spectrographie d'émission nous a permis de déceler dans tous nos échantillons les éléments suivants : Cr, Ni, Mg, Al, Pb, Mn, Cu, Na, Ca, Li.

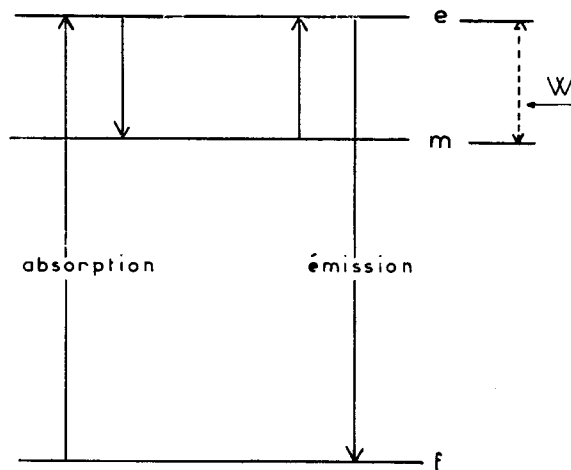


FIGURE 1

Schéma des transitions optiques qui interviennent lors de l'émission de thermoluminescence.

## RAPPEL THÉORIQUE

Dans le schéma de la phosphorescence (fig. 1), lorsque le système cristallin absorbe de l'énergie, il passe de l'état fondamental  $f$  à l'état excité  $e$ , puis par desexcitation partielle à l'état métastable  $m$  appelé piège lorsqu'il a capté un électron. La transition  $m-f$  étant interdite par les règles de sélection, le système ne pourra revenir à l'état  $f$  que si on lui fournit l'énergie  $W$  nécessaire pour le faire passer de l'état  $m$  à l'état  $e$ . Cette énergie est en général faible et peut être fournie par chauffage. La transition  $e-f$  est alors possible et provoque l'émission lumineuse.

Dans la théorie semi-classique (1), on conçoit un modèle de piège à niveaux équidistants  $h\nu_c$ . Par absorption successive de phonons, le piège atteint des niveaux de plus en plus excités. Lorsqu'il atteint le niveau  $j h\nu_c$ , le passage de l'électron piégé au niveau excité  $e$  est possible.

La probabilité d'absorption est proportionnelle au nombre de phonons de fréquence  $\nu_c$  :

$$A = a \frac{1}{\exp(h\nu_c/KT) - 1}$$

La probabilité d'émission est :

$$E = a(1 - A)$$

Entre les diverses transitions montantes et descendantes s'établit un équilibre de régime dans lequel le nombre  $n_k$  de pièges sur le niveau  $k$  décroît exponentiellement. Finalement, la probabilité de sortie du piège par seconde est donnée par la relation :

$$p = \alpha \frac{\exp(h\nu_c/KT - 1)^2}{\exp(h\nu_c/KT + \alpha/A - 1) \exp[-(j+1)h\nu_c/KT]}$$

où  $\alpha$  est la probabilité de passage du niveau excité  $j$  à la bande de conduction. On voit que  $p$  peut se mettre sous la forme :

$$(1) \quad p = S \exp(-W/KT)$$

Dans l'hypothèse d'un mécanisme monomoléculaire, RANDALL et WILKINS ont donné la théorie suivante :

Soit  $n$  le nombre d'électrons piégés à l'instant  $t$ , leur vitesse de libération suit une cinétique du premier ordre représentée par la relation :

$$\frac{dn}{dt} = -pn$$

où  $p$  est la probabilité de sortie du piège donnée par la relation (1).

Si la température croît avec le temps suivant la loi :

$$dT = \beta dt$$

$p$  qui est fonction de la température varie, et le nombre  $n$  est donné par la relation :

$$n = n_0 \exp \left[ - \int_{T_i}^{T} S \exp(-W/KT) \frac{dT}{\beta} \right]$$

où  $n_0$  est le nombre de centres au début du chauffage.

L'intensité de l'émission lumineuse du cristal est donnée par :

$$I = \left| \frac{dn}{dt} \right|$$

donc on a :

$$I(T) = n_0 S \exp(-W/KT) \exp \left[ - \int_{T_i}^{T} S \exp(-W/KT) \frac{dT}{\beta} \right]$$

Si on choisit maintenant  $\beta = \text{constante}$  (cas de la montée linéaire de la température en fonction du temps), la courbe représentative de l'émission lumineuse  $I(T)$  présente des maximums pour certaines valeurs de  $T$  notées  $T^*$  et définies par la relation :

$$\frac{dI(T)}{dT} = 0$$

On a alors :

$$\beta \frac{W}{KT^{*2}} = S \exp(-W/KT^*)$$

Par calculs numériques, on peut expliciter cette formule avec une précision meilleure que 1 p. 100 et on obtient :

$$W = \frac{T^* - T_0 (\beta/S)}{C (\beta/S)}$$

où  $W$  est exprimé en électron-volts, et  $C$  et  $T_0$  donnés par des graphiques.

Si l'on ne peut pas déterminer expérimentalement la valeur de  $S$ , on peut utiliser en première approximation une formule empirique comme celle d'Urbach :

$$W = \frac{T^*}{500}$$

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les notations employées sont les suivantes :

- A : améthyste de la région du lac Alaotra ;
- B : améthyste de la région de Tsitsieka ;
- C : améthyste de la région d'Antenina ;
- D : quartz enfumé de la région de Vondrozo.

Suivant que l'échantillon est à l'état naturel (non traité thermiquement et non irradié) ou à l'état irradié (après décoloration thermique puis irradiation aux rayons X), les lettres A, B, C, D seront prises respectivement non affectées ou affectées d'une étoile\*.

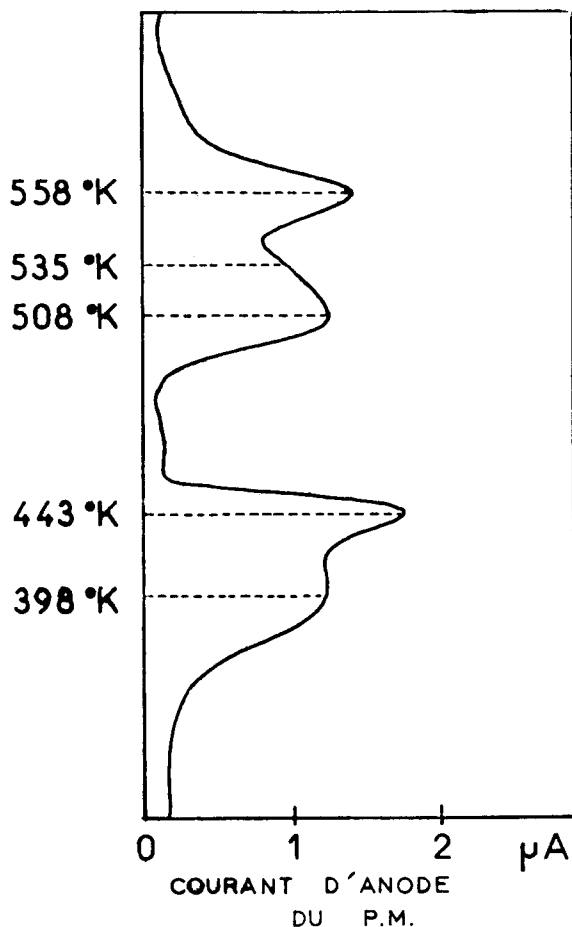


FIGURE 2

Thermoluminescence d'une améthyste enfumée décolorée par chauffage puis irradiée aux rayons X.

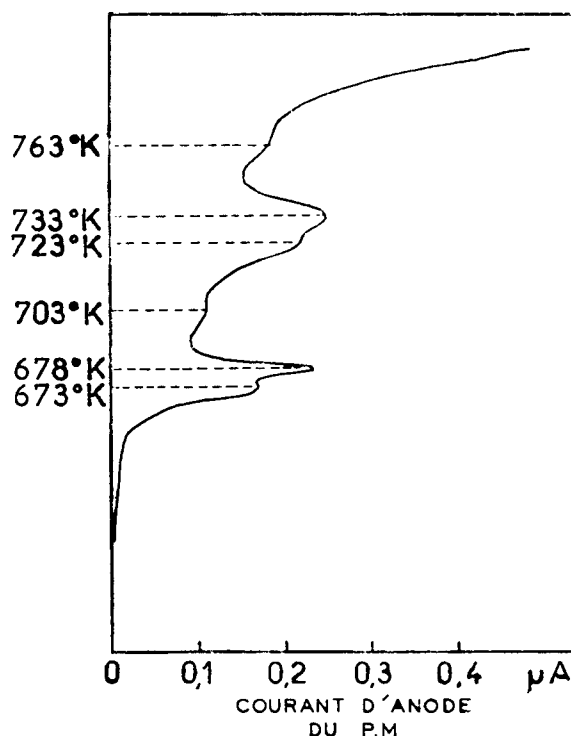


FIGURE 3

Thermoluminescence d'une améthyste naturelle, dont l'absorption optique présente par ailleurs un « pseudo-spectre cannelé ».

Le cristal A n'a pas présenté d'émission lumineuse dans le domaine de température étudié, ni à l'état naturel, ni à l'état irradié.

Le cristal B n'a pas présenté non plus de thermoluminescence. A l'état irradié, B\* nous a permis d'obtenir la courbe de thermoluminescence représentée en figure 2. Cinq maximums d'émission ont été obtenus, dont quatre très nettement marqués.

L'échantillon C a présenté une thermoluminescence dont l'intensité est donnée par la courbe de la figure 3, sur laquelle on peut distinguer six pics. Par rapport à toutes nos autres courbes et à celles obtenues par OBEGI (2) et YOKOTA (3), la profondeur des pièges (calculée d'après la formule d'URBACH) est exceptionnellement élevée, et le nombre de pièges très important. Ce caractère de notre échantillon est à rapprocher des particularités de son absorption optique : le cristal en effet est l'un de ceux qui nous ont permis d'obtenir un « pseudo-spectre cannelé » (4). Celui-ci subsiste après l'émission de thermoluminescence et même après un chauffage à 700° C.

Sous l'effet de l'irradiation, le cristal C\* a pris une teinte nettement enfumée, alors qu'à l'état naturel, C présentait une faible coloration violette. La thermoluminescence de C\*, représentée par la figure 4, a présenté une intensité environ six fois plus grande que celle observée avec le même

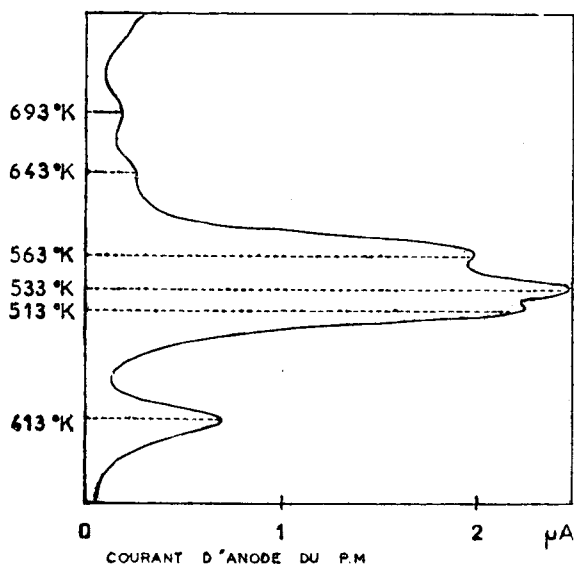


FIGURE 4

Thermoluminescence de l'améthyste citée en figure 3, après décoloration par chauffage et irradiation aux rayons X.

échantillon non irradié. Nous avons encore obtenu six pics, mais à des niveaux inférieurs à ceux trouvés avec C. Le premier pic à 413° K est nettement isolé ; le maximum d'intensité de thermoluminescence se produit pour 533° K, encadré par deux pics à 513° K et 563° K. Les deux autres maximums à 643° K et 693° K sont peu marqués. Au cours du traitement thermique, le cristal émettait une lumière bleu-pâle virant vers le violet en fin de chauffage.

Avec l'échantillon D, nous n'avons enregistré aucune thermoluminescence. Après irradiation, D\* nous a permis d'obtenir cinq pics d'émission, d'intensité relativement faible (figure 5).

Le tableau qui suit résume les résultats obtenus avec les cristaux ayant permis d'obtenir une thermoluminescence. La température des pics d'émission est déterminée à 5° K près ; la profondeur correspondante des pièges a été déterminée à l'aide de la formule empirique d'Urbach et ne peut donc être considérée comme exacte qu'à environ 10 p. 100 près.

Echantillon	Numéros des pics	Température des pics	Profondeur des pièges
B*	1	398°K	0,79 eV
	2	443°K	0,86 eV
	3	508°K	1,01 eV
	4	535°K	1,07 eV
	5	558°K	1,11 eV
C	1	673°K	1,34 eV
	2	678°K	1,35 eV
	3	703°K	1,40 eV
	4	723°K	1,44 eV
	5	733°K	1,46 eV
	6	763°K	1,52 eV

Echantillon	Numéros des pics	Température des pics	Profondeur des pièges
C*	1	413°K	0,82 eV
	2	513°K	1,02 eV
	3	533°K	1,06 eV
	4	563°K	1,12 eV
	5	643°K	1,28 eV
	6	693°K	1,38 eV
D*	1	443°K	0,88 eV
	2	493°K	0,98 eV
	3	533°K	1,06 eV
	4	558°K	1,11 eV
	5	633°K	1,26 eV

D'une façon générale, le nombre important de maximums d'émission qui ont été obtenus est remarquable. On peut voir d'ailleurs qu'un certain nombre d'entre eux sont communs à tous les échantillons irradiés.

Les échantillons B\* et C\* ont été irradiés à nouveau après le blanchiment optique subi pendant la mesure de l'émission. Les mêmes maximums d'intensité ont été obtenus lors d'une nouvelle mesure de thermoluminescence, avec seulement

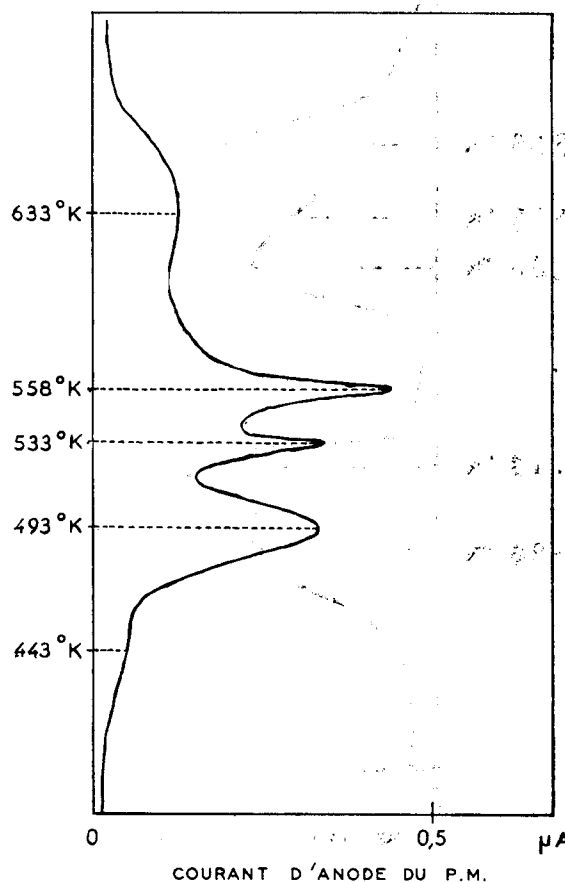


FIGURE 5

Thermoluminescence d'un quartz enfumé, après décoloration par chauffage et irradiation aux rayons X.

des différences d'amplitude. Cette reproductibilité de l'émission est aussi très remarquable, et pourra nous permettre de déterminer expérimentalement le facteur  $S$  de la formule (1) en procédant à des mesures successives avec diverses allures de chauffe.

## ESSAI D'INTERPRÉTATION

Nous laisserons de côté pour le moment le cas de l'échantillon C qui présente des particularités spéciales par rapport aux améthystes que l'on rencontre généralement, aussi bien en ce qui concerne la thermoluminescence que l'absorption optique.

La décomposition en courbes de Gauss du spectre d'absorption optique de l'échantillon B (5) a permis de mettre en évidence les bandes 4200 Å, 4600 Å et 8500 Å, qui se superposent aux bandes d'absorption caractéristiques des améthystes, et qui en général caractérisent les cristaux de quartz enfumés. L'échantillon B peut donc être qualifié d'« améthyste enfumée ».

La décomposition du spectre d'absorption du cristal A n'a montré qu'une composante faible à 4200 Å, et une autre très faible à 8500 Å. Le caractère enfumé de l'échantillon A est donc négligeable et nous conviendrons de nommer ce type de cristal « améthyste pure ».

KATS et STEVELS (6) ont attribué la bande 4200 Å au modèle de centre  $LiP^-$ , la bande 4600 Å au centre  $NaP^-$ , et la bande 8500 Å à un centre de type T.

Si l'on adopte les modèles proposés, l'émission de thermoluminescence peut être due soit à des transitions optiques à l'intérieur des atomes interstitiels, soit à des transitions à l'intérieur de l'un des centres  $LiP^-$  ou  $NaP^-$  en considérant ces centres comme des modèles hydrogénéoïdes.

Si le modèle  $LiP^-$  est considéré comme un centre luminogène, l'absence de thermoluminescence des

améthystes pures peut provenir du fait que le nombre de centres de ce type est trop faible et que l'émission n'est pas décelable dans ce cas.

Les centres de type  $NaP^-$  et  $XTh$  (où X représente un atome interstitiel et  $h$  son excès électronique déterminé selon la théorie de KATS et STEVELS) sont vraisemblablement responsables de l'émission lumineuse des échantillons B\* et D\*.

Les premiers résultats que nous avons obtenus en ce qui concerne la thermoluminescence des quartz teintés naturels de Madagascar montrent l'intérêt de ces recherches pour l'interprétation des propriétés optiques des cristaux. Nous nous proposons de déterminer de façon plus précise la profondeur des pièges en calculant le facteur  $S$  de la formule (1) à partir des résultats de mesures à différentes vitesses de chauffe. D'autre part nous envisageons également de déterminer la composition spectrale de l'émission de thermoluminescence, ce qui permettra de préciser les diverses transitions optiques qui ont lieu.

*Manuscrit, reçu le 25 février 1969.*

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) CURIE (D.). — *Luminescence cristalline*. Monographies Dunod (1960).
- (2) OREGI (P.). — *Etude de la thermoluminescence du quartz cristallin irradié aux rayons X*. Thèse Paris (Orsay) (1964).
- (3) YOKOTA (R.). — *Thermoluminescence of quartz and fused quartz colored by X-Ray irradiation*. « Phys. Rev. », t. 91, pp. 1013-1014 (1953).
- (4) VANBRUGGHE (B.), JACQUIER (R.), TURPIN (G.) et REISS (R.). — *Pseudo-spectres cannelés*. « Ann. Univ. Mad. », sér. sciences, t. 7, pp. (1969).
- (5) LAURENT-DUHAMEL (M.J.) et JACQUIER (R.). — *Décomposition d'une courbe d'absorption optique en ses composantes d'allure gaussienne*. « Ann. Univ. Mad. », sér. sciences, t. 7, pp. (1969).
- (6) KATS (A.) et STEVELS (J.M.). — *The effect of UV and X-Ray radiation on silicate glasses, fused silica and quartz crystals*. « Phil. Res. Rep. », t. 11, pp. 115-156 (1956).

des différences d'amplitude. Cette reproductibilité de l'émission est aussi très remarquable, et pourra nous permettre de déterminer expérimentalement le facteur  $S$  de la formule (1) en procédant à des mesures successives avec diverses allures de chauffe.

## ESSAI D'INTERPRÉTATION

Nous laisserons de côté pour le moment le cas de l'échantillon C qui présente des particularités spéciales par rapport aux améthystes que l'on rencontre généralement, aussi bien en ce qui concerne la thermoluminescence que l'absorption optique.

La décomposition en courbes de Gauss du spectre d'absorption optique de l'échantillon B (5) a permis de mettre en évidence les bandes 4200 Å, 4600 Å et 8500 Å, qui se superposent aux bandes d'absorption caractéristiques des améthystes, et qui en général caractérisent les cristaux de quartz enfumés. L'échantillon B peut donc être qualifié d'« améthyste enfumée ».

La décomposition du spectre d'absorption du cristal A n'a montré qu'une composante faible à 4200 Å, et une autre très faible à 8500 Å. Le caractère enfumé de l'échantillon A est donc négligeable et nous conviendrons de nommer ce type de cristal « améthyste pure ».

KATS et STEVELS (6) ont attribué la bande 4200 Å au modèle de centre  $LiP^-$ , la bande 4600 Å au centre  $NaP^-$ , et la bande 8500 Å à un centre de type T.

Si l'on adopte les modèles proposés, l'émission de thermoluminescence peut être due soit à des transitions optiques à l'intérieur des atomes interstitiels, soit à des transitions à l'intérieur de l'un des centres  $LiP^-$  ou  $NaP^-$  en considérant ces centres comme des modèles hydrogénéoïdes.

Si le modèle  $LiP^-$  est considéré comme un centre luminogène, l'absence de thermoluminescence des

améthystes pures peut provenir du fait que le nombre de centres de ce type est trop faible et que l'émission n'est pas décelable dans ce cas.

Les centres de type  $NaP^-$  et  $XTh$  (où X représente un atome interstitiel et  $h$  son excès électronique déterminé selon la théorie de KATS et STEVELS) sont vraisemblablement responsables de l'émission lumineuse des échantillons B\* et D\*.

Les premiers résultats que nous avons obtenus en ce qui concerne la thermoluminescence des quartz teintés naturels de Madagascar montrent l'intérêt de ces recherches pour l'interprétation des propriétés optiques des cristaux. Nous nous proposons de déterminer de façon plus précise la profondeur des pièges en calculant le facteur  $S$  de la formule (1) à partir des résultats de mesures à différentes vitesses de chauffe. D'autre part nous envisageons également de déterminer la composition spectrale de l'émission de thermoluminescence, ce qui permettra de préciser les diverses transitions optiques qui ont lieu.

*Manuscrit, reçu le 25 février 1969.*

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) CURIE (D.). — *Luminescence cristalline*. Monographies Dunod (1960).
- (2) OREGI (P.). — *Etude de la thermoluminescence du quartz cristallin irradié aux rayons X*. Thèse Paris (Orsay) (1964).
- (3) YOKOTA (R.). — *Thermoluminescence of quartz and fused quartz colored by X-Ray irradiation*. « Phys. Rev. », t. 91, pp. 1013-1014 (1953).
- (4) VANBRUGGHE (B.), JACQUIER (R.), TURPIN (G.) et REISS (R.). — *Pseudo-spectres cannelés*. « Ann. Univ. Mad. », sér. sciences, t. 7, pp. (1969).
- (5) LAURENT-DUHAMEL (M.J.) et JACQUIER (R.). — *Décomposition d'une courbe d'absorption optique en ses composantes d'allure gaussienne*. « Ann. Univ. Mad. », sér. sciences, t. 7, pp. (1969).
- (6) KATS (A.) et STEVELS (J.M.). — *The effect of UV and X-Ray radiation on silicate glasses, fused silica and quartz crystals*. « Phil. Res. Rep. », t. 11, pp. 115-156 (1956).