

INFLUENCE DES IMPURETÉS SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DU FLUORURE DE LITHIUM IRRADIÉ

Par M. DUBOIS, P. BERGE, M. BENVENISTE et G. BLANC,

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, C. E. N., Saclay, France.

Résumé. — La présence d'impuretés divalentes positives, telles que le magnésium, influe sur les propriétés optiques du fluorure de lithium. Notamment, le magnésium augmente la vitesse de croissance des centres *F* et intervient dans la guérison de ce centre. Dans certaines conditions, il y a formation d'une bande *Z* à 2 220 Å et d'une bande à 3 400 Å qui pourrait être une bande *V*. Ces résultats ont pu être reliés à des états différents du magnésium dans le réseau.

Abstract. — The optical properties of LiF are dependent on the divalent positive impurities, such as magnesium, present in the crystal. The magnesium increases the rate of *F*-centre formation and influences the bleaching of this centre. In some cases, we observed a *Z* band at 2 220 Å, and a band at 3 400 Å which could be due to a *V* center. These results can be related to the state of the magnesium in the lattice.

Nous avons étudié l'influence des impuretés divalentes positives, notamment du magnésium, sur les propriétés optiques de monocristaux de fluorure de lithium irradié. Nous disposons de cristaux de provenance industrielle de deux types que nous appellerons A et B. Les dosages par activation révèlent une teneur globale en magnésium de 2×10^{-5} pour les cristaux A et de 2×10^{-4} pour les cristaux B. D'autre part, la conductibilité électrique, qui est due aux lacunes de lithium, est reliée aux impuretés divalentes en substitution dans le réseau et notamment à la température ambiante où les cristaux A présentent mille fois moins de porteurs que les cristaux B [1]. La plupart des résultats obtenus sur ces deux types de cristaux ont été vérifiés sur des cristaux fabriqués au laboratoire dont nous connaissons la teneur en impuretés volontairement introduites [2].

Rappelons que ces impuretés peuvent se présenter, dans les cristaux de LiF, sous différentes formes qui auront chacune leur influence particulière sur le comportement optique.

1° Le magnésium substitutionnel donne naissance à une lacune lithium pour compenser sa charge. La lacune et le magnésium, associés en premiers ou deuxièmes voisins, forment des dipôles dont le nombre varie avec la température. Cette forme du magnésium correspondant à des dipôles dispersés est surtout présente à moyenne température ou à température ambiante après trempe (forme I).

2° A température ambiante, le magnésium substitutionnel est généralement rassemblé, sous forme de complexes, par exemple de trimères formés par association de trois dipôles [3] (forme II).

3° Dès que le taux de dopage dépasse 10^{-4} environ, une grande partie du magnésium est précipitée sous forme de phase séparée de MgF_2 (forme III), sa mise en solution s'effectuant à partir de 450 °C [2].

Cependant, les propriétés électrique et optique ne sont pas toujours parallèles. Ainsi les cristaux A, apparemment purs du point de vue électrique, donc peu conducteurs, présentent une absorption optique importante dès 1 300 Å alors que les cristaux de type B, très conducteurs, sont transparents jusqu'à 1 050 Å, seuil de l'absorption fondamentale de LiF.

I. Croissance des centres colorés. — 1° CROISSANCE DES CENTRES *F* ET DES CENTRES *M*. — Les monocristaux irradiés X ou γ , à faible dose, ne

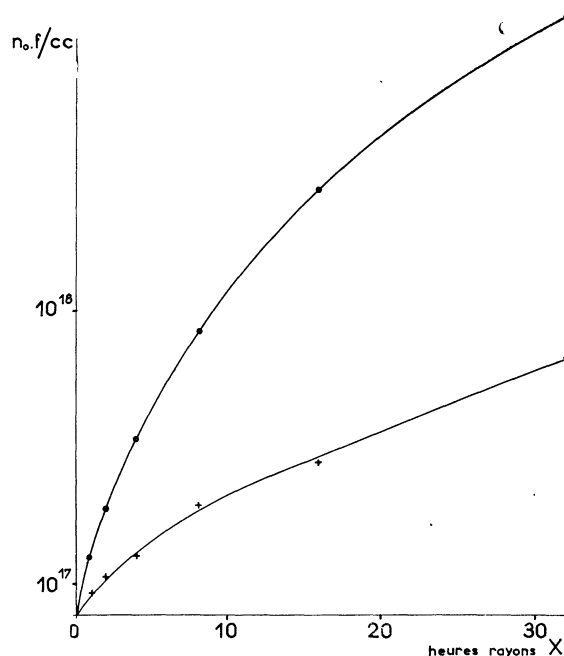


FIG. 1. — Nombre de centres *F* en fonction de la dose reçue de rayons X pour les cristaux A et B.

• type B (normal).
+ type A (pur).

présentent pratiquement que des centres F (bande d'absorption à 2 500 Å). Leur nombre, calculé à partir de la formule de Smakula ⁽¹⁾, dépend, pour une dose donnée, de la pureté du cristal (*fig. 1*) et il apparaît que la présence d'impuretés divalentes positives, telles que le magnésium, augmente la vitesse de croissance. Ce fait, constaté sur des cristaux de type A et B, est fortement confirmé sur des cristaux volontairement dopés. Si nous retenons le processus Varley pour la formation de centres F , nous pouvons invoquer une augmentation du temps de vie (donc de la probabilité de l'effet Varley) des états excités F et F^+ , par la présence des impuretés. Celles-ci joueraient le rôle

de pièges pour les électrons, diminuant ainsi la recombinaison électrons — F (ou F^+). Cet effet diminue quand la dose augmente du fait du piègeage des impuretés et peut expliquer la courbure de la loi de croissance des centres F en fonction de la dose.

Nous avons cependant constaté que les impuretés divalentes positives ne sont pas les seules susceptibles d'augmenter la vitesse de croissance des centres F . Notamment des cristaux fabriqués à partir d'une poudre exempte d'impuretés cationiques, mais contenant notamment des quantités non négligeables d'oxygène, présentent une vitesse de croissance importante de la bande F .

A	A*	A* + Mg 10 ⁴	JM	B
$1,73 \times 10^{17}$	$1,9 \times 10^{17}$	$3,44 \times 10^{17}$	$4,8 \times 10^{17}$	$3,29 \times 10^{17}$

Nombre de centres F pour différents cristaux irradiés X — 3h.

A* : Cristaux fabriqués à partir d'une poudre « pure » servant de produit de départ dans la fabrication de cristaux dopés.

JM : Cristaux fabriqués à partir d'une poudre contenant de l'oxygène

Pour de plus fortes doses, X ou γ , il y a formation de centres F et de centres M . Dans le cas particulier des cristaux A et B, nous avons observé une inversion des vitesses de croissance par irradiation γ c'est-à-dire qu'à partir d'une certaine dose (environ 10^8 R) le cristal apparemment pur A présente plus de centres F que le cristal B. Cette inversion est spécifique de ces deux types de cristaux, car sur les cristaux volontairement dopés, même à forte dose, le nombre de centres F croît avec le taux de magnésium introduit jusqu'à 10^{-4} Mg, puis se sature pour des taux de dopage supérieurs.

Nous avons essayé de retrouver la relation quadratique entre le nombre de centres F et le nombre de centres M , devant justifier le modèle du centre M formé à partir de deux centres F . Les résultats relatifs à un cristal de type B (tableau ci-dessous) sont assez dispersés mais se rapprochent néanmoins de la loi quadratique recherchée. Il en est de même pour les cristaux de type A.

DOSE EN R	10^7	7×10^7	$1,8 \times 10^8$
N_F	$1,7 \times 10^{18}$	$3,6 \times 10^{18}$	5×10^{17}
N_M	$0,42 \times 10^{17}$	$1,4 \times 10^{17}$	$4,3 \times 10^{18}$
N_F/N_M	$6,9 \times 10^{19}$	$9,3 \times 10^{19}$	$5,4 \times 10^{19}$

2° BANDES LIÉES AUX IMPURETÉS. — Nous ne trouvons pas de bandes spécifiques des impuretés

$$(1) \quad n_0 f = 1,31 \times 10^{17} \frac{n'}{(n'^2 + 2)^2} \alpha_m W$$

où f : force d'oscillateur = 0,8,

n' : indice de réfraction de LiF = 1,4,

W : largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption en eV,

α_m : coefficient d'absorption au maximum, tel que $I/I_0 = e^{-\alpha x}$.

notamment des impuretés divalentes positives (bandes Z) directement après irradiation X ou γ , à température ambiante. A cette température les mesures de pertes diélectriques prouvent l'absence de dipôles Mg \square Li, c'est-à-dire d'une forme du magnésium dispersée, sensible à l'irradiation. Par contre, ces dipôles apparaissent après trempe de 500 °C dans le cas de cristaux dopés.

Nous avons donc irradié X et γ des cristaux trempés de 500 °C dans le but d'augmenter l'efficacité du magnésium et nous avons effectivement observé, uniquement dans le cas des cristaux dopés ou de type B :

— une bande d'absorption à 3 400 Å (*fig. 2*),

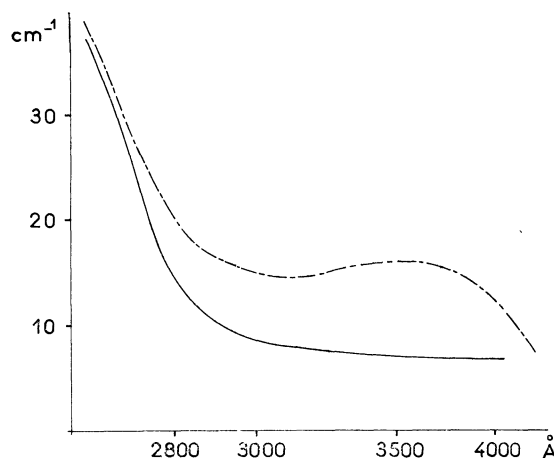


FIG. 2. — Absorption après irradiation d'un cristal trempé et d'un cristal non trempé.

Cristal dopé 5×10^{-5} Mg irradié X.

— — — non trempé.

- - - - - trempé.

large et qui disparaît à la température ambiante en quelques heures ;

— une bande *F* de largeur anormale 1 eV (fig. 3 et 4) (au lieu de 0,75 — 0,80 eV). Le nombre de

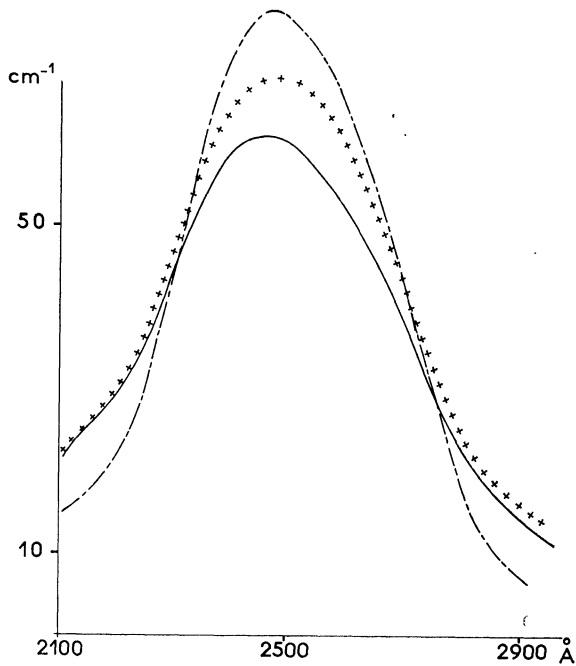


FIG. 3. — Bande *F* d'un cristal trempé et d'un cristal non trempé de type B.

Type B (normal) irradié aux γ .
 - - - - - non trempé } irradié.
 + + + + + trempé }
 - - - - - trempé irradié, après 4 jours dans l'obscurité.

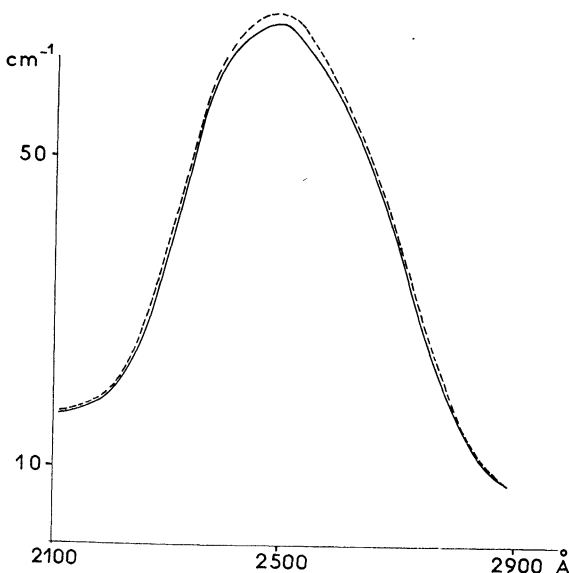


FIG. 4. — Bande *F* d'un cristal trempé et d'un cristal non trempé de type A.

Type A (pur).
 - - - - - non trempé.
 - - - - - trempé irradié rayons X.

centres *F* est cependant pratiquement le même sur un cristal trempé et non trempé, ce qui montre que l'on ne réussit pas à tremper les lacunes intrinsèques d'origine thermodynamique. La bande *F* d'un cristal trempé régresse légèrement à température ambiante tout en gardant sa largeur anormale.

II. Guérison des centres *F*. — La régression de la bande *F* a été suivie au cours de recuits thermiques de 100 à 350 °C et de blanchiments par la radiation 2 537 Å, ces deux processus étant qualitativement équivalents.

DÉCROISSANCE DES CENTRES *F*. — Dans le cas des cristaux purs la diminution des centres *F* est un phénomène intrinsèque c'est-à-dire que la bande d'absorption *F* diminue tout en gardant ses caractéristiques (maximum d'absorption à 2 500 Å, largeur à mi-hauteur : 0,78 — 0,80 eV) (fig. 5).

Dans le cas de cristaux impurs (B) ou dopés au magnésium la guérison des centres *F* se fait à une température nettement inférieure à celle de cristaux purs irradiés à la même dose. La guérison

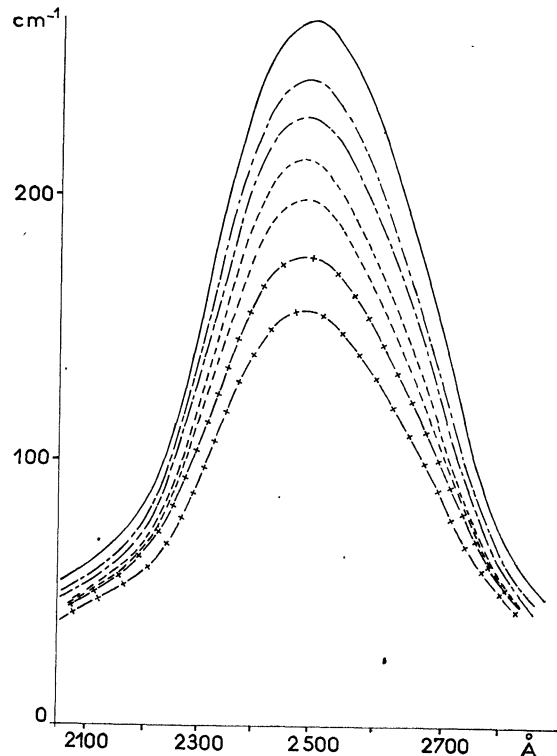


FIG. 5. — Évolution de la bande *F* au cours de recuits thermiques pour un cristal pur.

Cristal pur irradié $1,6 \times 10^7$ R γ .
 - - - - - recuits 198° | 15'
 | 30'
 - - - - - recuits 230° | 5'
 | 30'
 - + + + + recuits 262° | 5'
 | 30'

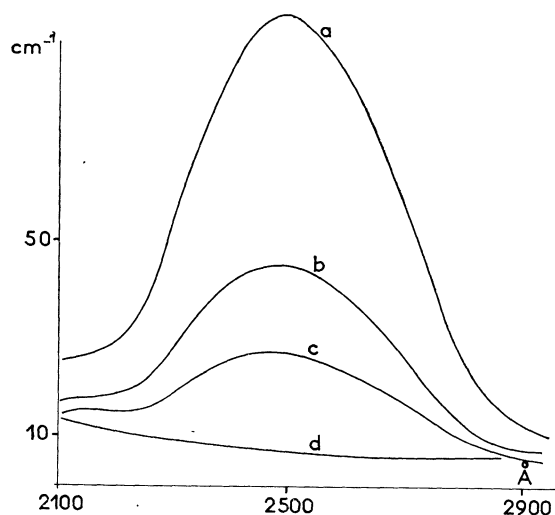


Fig. 5 bis. — Évolution de la bande F au cours de recuits thermiques pour un cristal pur.

Type A (pur).

- a) irradié 19 h 30 rayons X.
- b) recuit 10 mn à 244 °C.
- c) + recuit 10 mn à 309 °C.
- d) + recuit 40 mn à 510 °C.

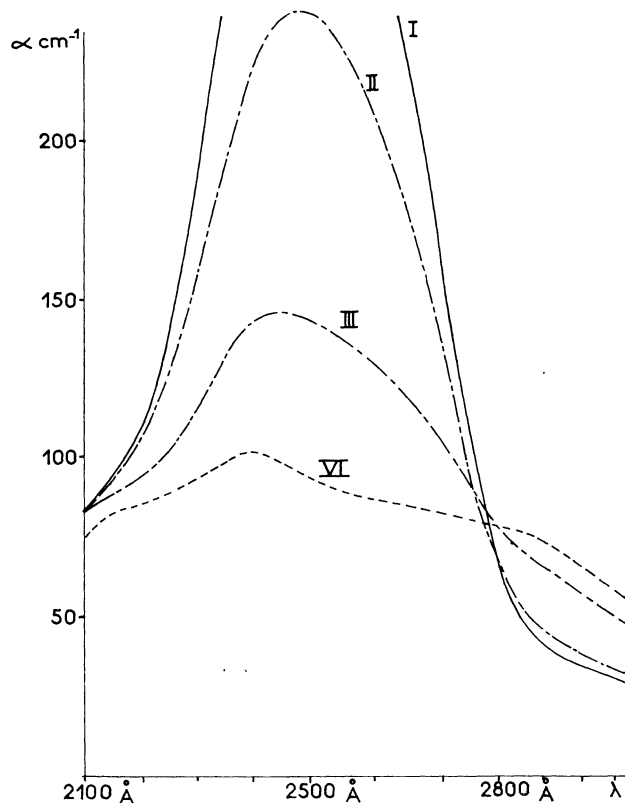


Fig. 6. — Évolution de la bande F au cours de recuits thermiques pour un cristal dopé ou de type B.

Type B (normal) irradié 10^8 R Co 60.

- I. Avant blanchiment.
- II. Blanchi 4 h 30.
- III. Blanchi 9 h 30.
- IV. Blanchi 23 h 30.

aboutit rapidement à la déformation ⁽²⁾ de la bande F : elle s'élargit et le sommet se déplace vers les courtes longueurs d'ondes (fig. 6).

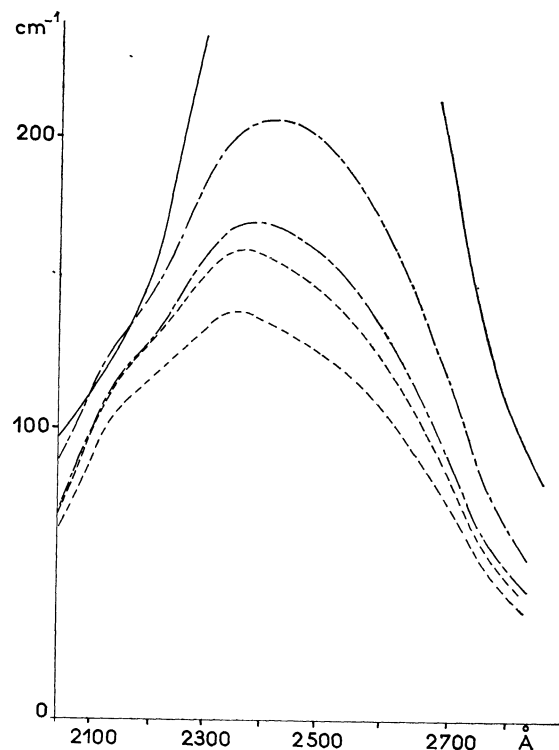


Fig. 6 bis. — Évolution de la bande F au cours de recuits thermiques pour un cristal dopé ou de type B.

Cristal dopé 8×10^{-4} Mg irradié γ $1,6 \times 10^7$ R.

- recuits 198° | 15'
- | 1 h
- recuits 230° | 5'
- | 30'

BANDE D'ABSORPTION A 2 200 — 2 300 Å. — En fin de recuit thermique ou de blanchiment optique de cristaux dopés (jusqu'à 10^{-4} Mg) (fig. 7) ayant reçu une dose moyenne d'irradiation (7×10^7 R), il y a apparition d'une bande bien définie dont le sommet se situe vers 2 220 Å. Elle apparaît de façon encore plus nette lors de l'évolution thermique ou optique de cristaux dopés trempés (fig. 8-10) alors que les cristaux purs, trempés ou non trempés (fig. 9) présentent l'évolution intrinsèque des centres F .

D'autre part si l'on irradie X ou γ à la température de 250 °C des cristaux dopés, il y a formation

(2) Dans le cas de cristaux de provenance industrielle (B) et irradiés à forte dose on aboutit en fin de guérison à un ensemble de bandes larges non résolues dont les sommets principaux se situent environ à 2 200 et 2 850 Å. Les centres responsables de cette absorption doivent être liés à des centres F perturbés par interaction avec certaines impuretés. En effet une réirradiation d'un cristal présentant une telle absorption de 2 200 à 2 900 Å reconverit tous ces centres complexes en centres F .

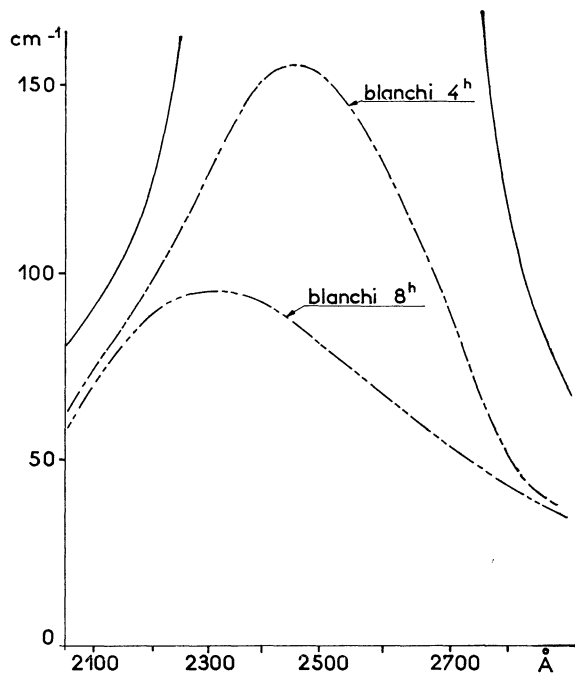


FIG. 7. — Bande à 2 220 Å obtenue par blanchiment d'un cristal dopé et irradié γ .
Cristal dopé 5×10^{-5} Mg irradié $6,4 \times 10^7$ R γ .

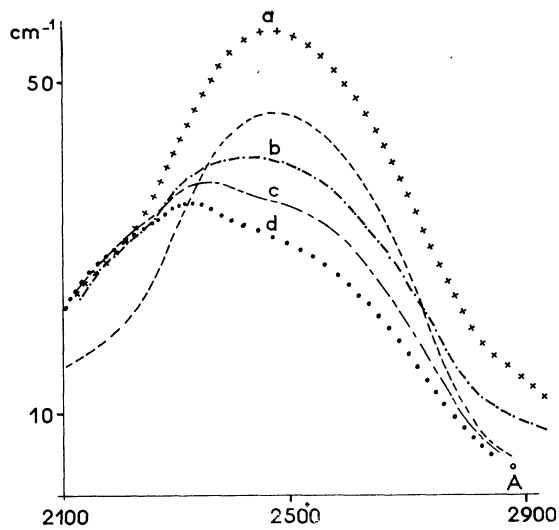


FIG. 8. — Évolution de la bande F au cours de recuits thermiques pour un cristal de type B trempé.
a, type B normal trempé irradié γ .
b, recuit 10 mn 145 °C.
c, recuit 40 mn 145 °C.
d, recuit 15 mn 176 °C.
— — — même cristal non trempé ayant subi même irradiation et mêmes recuits que d.

FIG. 10. — Évolution au cours de blanchiment de la bande F d'un cristal de type B trempé.
Type B (normal) trempé irradié 24 h aux rayons X.
I. Avant blanchiment.
II. Après 15 mn de blanchiment.
III. Après 30 mn de blanchiment.
IV. Après 2 h de blanchiment.

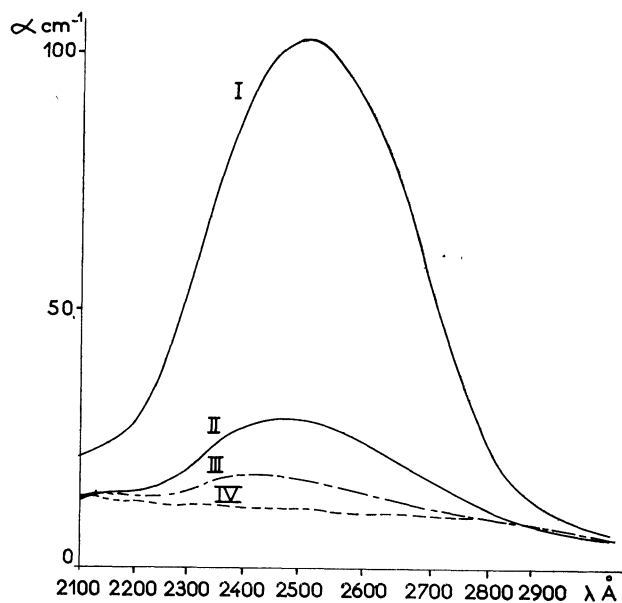
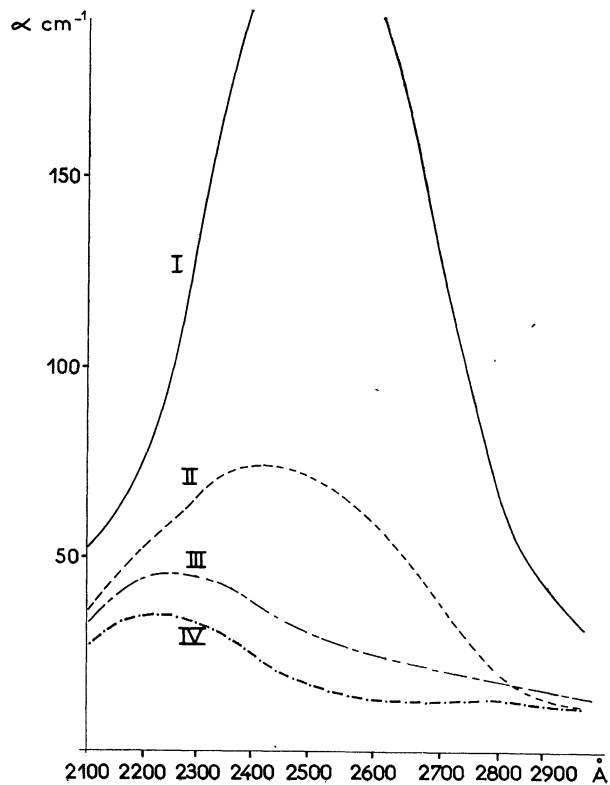


FIG. 9. — Évolution de la bande F au cours de recuits thermiques pour un cristal de type A trempé.*
Type A (pur) trempé irradié 24 h aux rayons X.
I. Avant blanchiment.
II. Après 10 mn de blanchiment.
III. Après 20 mn de blanchiment.
IV. Après 1 h 10 mn de blanchiment (blanchiment : 2 537 Å).



d'une bande d'absorption pouvant se résoudre en une bande F et une importante bande à 2 200 Å (fig. 11). Cette dernière est bien résolue après blan-

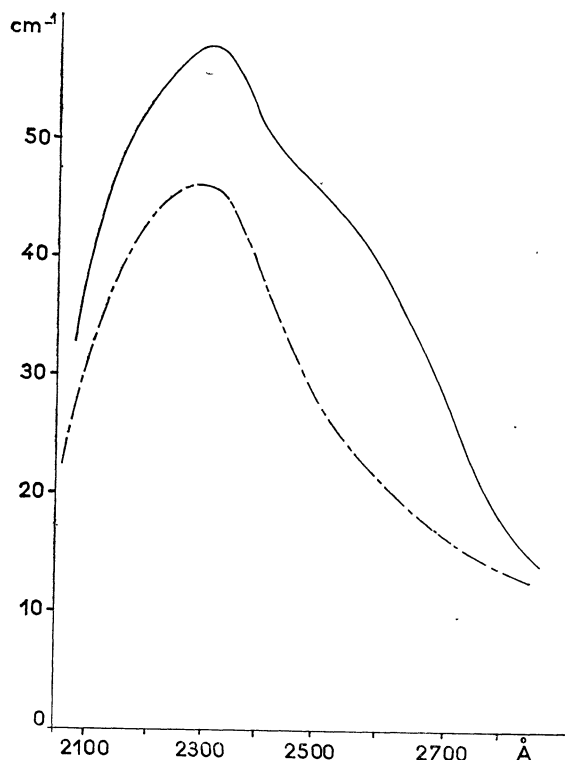


FIG. 11. — Bandes F et à 2 220 Å obtenues par irradiation X à 260 °C sur un cristal dopé.
Cristal dopé 5×10^{-3} Mg irradié X, 7 h à 260 °C.
————— après irradiation.
- - - - - blanchi 2 h (2 537 Å).

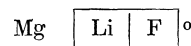
chiment par 2 537 Å et son intensité est d'autant plus grande que le taux de dopage est plus important, même si ce taux de dopage dépasse la limite de solubilité du magnésium à la température de l'irradiation (voir introduction). Des cristaux non dopés, irradiés dans les mêmes conditions, ne présentent pratiquement qu'une très faible absorption F .

III. Discussion et conclusion. — Nous avons pu voir l'importance fondamentale du magnésium sur les propriétés optiques du fluorure de lithium irradié, influence qui dépend de l'état dans lequel il se trouve.

L'augmentation de la vitesse de croissance des centres F fait intervenir la quantité totale de magnésium en solution aussi bien sous forme dipolaire dispersée (forme I) que sous forme plus complexe (forme II), par augmentation de la probabilité de l'effet Varley. Par contre, le magnésium précipité n'intervient pas, les cristaux dopés au-delà de la limite de la solubilité présentent le même nombre de centres F .

Cette influence se retrouve lors de l'évolution de la bande F . Sa largeur anormale obtenue soit directement par irradiation après trempe, soit au cours du recuit thermique indique bien l'interaction des centres F avec le magnésium sous forme dipolaire. Il est probable que ces dipôles facilitent la guérison des centres F dans les cristaux dopés, par la présence des lacunes mobiles $\boxed{\text{Li}}$. A ce comportement des cristaux dopés s'oppose très nettement celui des cristaux purs, où la régression des centres F est vraiment un phénomène intrinsèque et bien défini qui pourrait permettre par des mesures de cinétique de bien comprendre le processus d'annihilation du centre F .

L'existence de la bande à 2 200 Å, très favorisée par la trempe et par l'irradiation à chaud, est donc essentiellement liée au magnésium sous forme dipolaire dispersée (forme I). Par ailleurs pour les cristaux irradiés à température ambiante, cette bande n'apparaît qu'après blanchiment ou recuit thermique des centres F ; on peut donc penser que c'est un défaut secondaire, formé au détriment d'un petit nombre de centres F au cours de leur guérison, par exemple par diffusion de ces derniers vers les dipôles Mg $\boxed{\text{Li}}$, donnant ainsi naissance à un centre Z bien déterminé. Des mesures de conductivité faites en parallèle avec le blanchiment de la bande à 2 200 Å montrent une diminution du nombre de porteurs reliée qualitativement à la diminution du nombre de centres à 2 200 Å. Il est donc possible que ce centre soit une source de porteurs, donc de lacunes $\boxed{\text{Li}}$. Ce centre Z pourrait être représenté par le schéma du type suivant :



Nous avons vu d'autre part que cette bande à 2 200 Å, lorsqu'elle est obtenue par irradiation à 250 °C, croît avec le taux de dopage même si une partie du magnésium est sous forme précipitée (forme III) à la température d'irradiation. Or la forme dispersée seule intervient dans la formation propre du centre indiqué. Il est donc possible que l'irradiation X ou γ mette en solution une partie des précipités ou que la présence des précipités augmente le taux de dispersion du magnésium sous forme dipolaire (forme I).

La formation de la bande à 3 400 Å, obtenue par irradiation après trempe, est liée à la présence des dipôles Mg $\boxed{\text{Li}}$ dispersés. Elle pourrait être due soit à un centre V_k , stabilisé à température ambiante par la présence des dipôles, soit à un centre plus directement lié à ces dipôles.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BERGE (P.), *Thèse*, Paris, 1961.
[2] BENVENISTE (M.), *Thèse*, Paris, 1963.
[3] CURIEN (H.), PETIAU, RICQUEBOURG (J.), PETIT et JEAN, Proc. Int. Conf. Crystal lattice defects, 1962 ; *J. Phys. Soc.*, Japan, 1963, 18, suppl. III, 133.
[4] FARADAY (J.), RABIN (H.) et COMPTON (W.), *Phys. Rev. Letters*, 1961, 7, n° 2, 57.
[5] CURIEN (H.) et RICQUEBOURG (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1961, 253, 850.
[6] KANZIG (W.), *Phys. Rev. Letters*, 1960, 4, n° 3, 117.
-
-