



# Propriétés des états excités supérieurs du centre m dans le fluorure de lithium

M. Dubois, P. Bergé

## ► To cite this version:

M. Dubois, P. Bergé. Propriétés des états excités supérieurs du centre m dans le fluorure de lithium. Journal de Physique, 1967, 28 (10), pp.815-820. <10.1051/jphys:019670028010081500>. <jpa-00206587>

**HAL Id: jpa-00206587**

**<https://hal.science/jpa-00206587v1>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

## PROPRIÉTÉS DES ÉTATS EXCITÉS SUPÉRIEURS DU CENTRE $M$ DANS LE FLUORURE DE LITHIUM

Par M. DUBOIS et P. BERGÉ,

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, Centre d'Études Nucléaires de Saclay  
B.P. n° 2, 91-Gif-sur-Yvette.

**Résumé.** — Des mesures de blanchiment et de fluorescence en lumière polarisée ont permis de mettre en évidence la présence de deux niveaux excités du centre  $M$ , situés sous la bande  $F$  et correspondant à des dipôles orientés suivant les directions  $[110]$  et  $[001]$ . L'irradiation avec de la lumière correspondant à l'absorption de la bande  $F$ , polarisée suivant la direction  $[110]$ , conduit à une réorientation des centres  $M$ , parallèlement à la direction du champ électrique du rayonnement incident.

**Abstract.** — Two excited levels of the  $M$ -center, located below the  $F$  band, have been found by measurements of bleaching and fluorescence with polarized light.

Irradiation with light in the  $F$ -center absorption band, polarized in the  $[110]$  direction, leads to a reorientation of the  $M$  centers in a direction parallel to the electric field.

Les propriétés de la fluorescence émise par excitation dans la bande  $F$  de la plupart des halogénures alcalins posent quelques problèmes d'interprétation, étant donné l'apparition successive des émissions spécifiques des centres  $F$ ,  $M$  et  $R$ , quand la concentration de ces centres augmente. L'interprétation la plus souvent invoquée [1] est celle de la présence sous la bande  $F$  de niveaux excités supérieurs des centres  $M$  puis  $R$ , lorsque la concentration de ces derniers est suffisante. La présence de tels niveaux excités a d'ailleurs été prévue théoriquement par Meyer et Wood [2] dans le cas de  $\text{LiF}$  et  $\text{LiCl}$ . Cependant, certains auteurs [3], [4] font intervenir, pour expliquer leurs résultats, la possibilité d'un transfert d'énergie des centres  $F$  aux centres  $M$ .

Un cristal de fluorure de lithium contenant des centres  $F$  et des centres  $M$ , excité dans la bande  $F$ , émet la lumière caractéristique des centres  $M$ . Nous avons essayé, par des mesures de fluorescence en lumière naturelle et polarisée et par des mesures de blanchiment en lumière polarisée, de confirmer la présence sous la bande  $F$  de niveaux excités du centre  $M$  et de préciser la symétrie des transitions dipolaires correspondantes.

**Conditions expérimentales.** — Les cristaux utilisés sont très purs, de provenance Harshaw. Ils ont été irradiés (à des flux variables) à une source de  $^{60}\text{Co}$  à des doses variant de  $5 \times 10^5$  R à  $1,3 \times 10^7$  R. Le spectre d'absorption typique de tels cristaux est représenté figure 1. Les blanchiments ont été effectués par le rayonnement d'un brûleur à vapeur de mercure haute pression, filtré par un filtre Schott 2 500 Å. L'excitation de la fluorescence a été faite, après monochromatisation, par le rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure haute pression (fig. 2). Des filtres

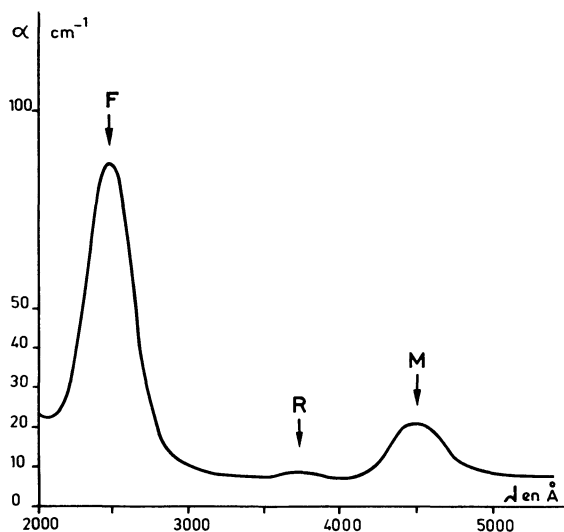


FIG. 1. — Courbe d'absorption d'un cristal de  $\text{LiF}$  irradié aux  $\gamma 2,5 \times 10^6$  R.

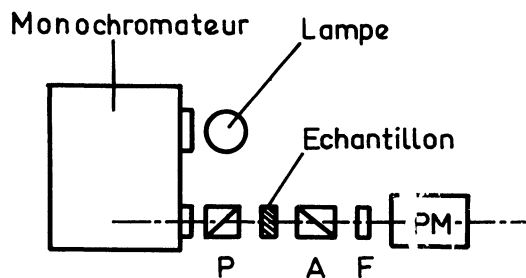


FIG. 2. — Schéma du montage ayant servi aux mesures de fluorescence. — P = polariseur ; A = analyseur ; F = filtre interférentiel 6 350 Å.

ont permis d'annihiler pratiquement la lumière parasite. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante.

**Résultats expérimentaux.** — **FLUORESCENCE EXCITÉE DANS LA BANDE  $F$ .** — *Fluorescence en lumière naturelle.* — Lorsque l'on soumet un monocristal de LiF contenant des centres  $F$  et  $M$  à un rayonnement ultra-violet de 2 500 Å, correspondant à la longueur d'onde d'absorption des centres  $F$ , il fluoresce. L'analyse de cette fluorescence montre que la bande d'émission, centrée autour de 6 800 Å, est rigoureusement identique à celle émise par excitation dans la bande  $M$  (4 500 Å) (fig. 3). Le spectre d'excitation de fluores-

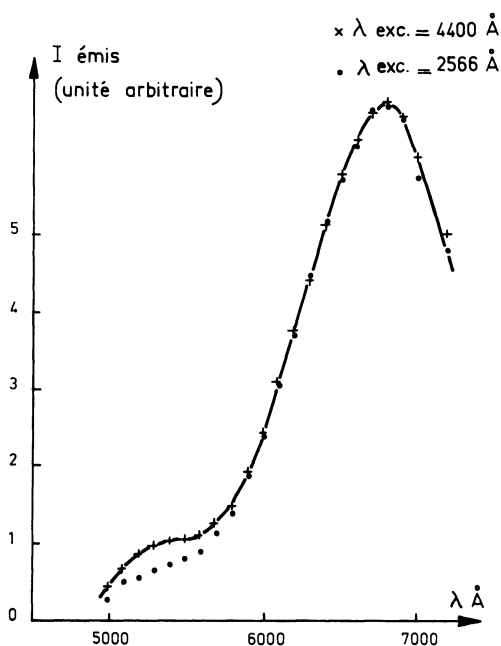


FIG. 3. — Spectre d'émission d'un cristal excité respectivement dans la bande  $M$  (4 400 Å) et dans la bande  $F$  (2 566 Å).

cence dans l'ultra-violet est voisin du spectre d'absorption de la bande  $F$ , mais sa largeur à mi-hauteur est moindre (0,55 eV au lieu de 0,75 eV) et il est légèrement dissymétrique et décalé vers les courtes longueurs d'onde.

Ce résultat a été précédemment interprété [5] par la présence, sous la bande  $F$ , d'un ou de plusieurs niveaux excités du centre  $M$ . Des mesures en lumière polarisée vont permettre de préciser la symétrie de tels niveaux.

*Fluorescence en lumière  $F$  polarisée.* — Si la lumière d'excitation à 2 500 Å est polarisée, la fluorescence observée à 6 800 Å est polarisée. Les résultats, pour un cristal contenant  $6,5 \times 10^{17}$  centres  $F$  et  $2,2 \times 10^{16}$  centres  $M$ , sont résumés dans le tableau I. Les directions de propagation du faisceau incident et d'observation de la fluorescence sont confondues avec

la direction [001] du cristal.  $\theta$  représente l'angle de la direction de polarisation du faisceau d'excitation avec la direction [100].

TABLEAU I

$$\lambda_{\text{exc}} = 2\,560 \text{ Å}$$

$\theta$	0°	22° 5	45°	67° 5	90°
$P$	— 25 % ± 4 %	— 23,5 % ± 4 %	— 23,7 % ± 4 %	— 24,6 % ± 4 %	— 25 % ± 4 %

$P$ , facteur de polarisation, est défini comme  $\frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}$

où  $I_{\parallel}$  et  $I_{\perp}$  représentent l'intensité émise par le cristal, analysée parallèlement et perpendiculairement à la direction de polarisation de la lumière incidente. Les valeurs obtenues pour  $P$  sont inférieures à la valeur réelle, les polariseurs utilisés dans l'ultra-violet n'étant pas parfaits (polarisation de 75 % environ). On remarque que  $P$  est négatif et varie peu avec la direction de polarisation du faisceau incident. On peut noter toutefois une légère diminution du facteur de polarisation  $P$  lorsque le cristal est excité avec de la lumière polarisée suivant la direction [110]. Ces résultats ont été obtenus sur des cristaux ayant un nombre variable de centres,  $1,2 \times 10^{17}$  à  $9 \times 10^{17}$  pour les centres  $F$  et  $2 \times 10^{15}$  à  $4 \times 10^{16}$  pour les centres  $M$  et pour des longueurs d'onde d'excitation  $\lambda = 2\,560 \text{ Å}$  et  $\lambda = 2\,480 \text{ Å}$ .

*Blanchiment en lumière  $F$  polarisée.* — Un cristal de LiF, contenant des centres  $F$  et des centres  $M$ , exposé à un rayonnement de 4 500 Å correspondant à l'absorption du centre  $M$ , ne subit aucun blanchiment mesurable. S'il est soumis au même rayonnement, polarisé suivant la direction [110] du cristal, aucun dichroïsme observable n'est induit dans nos conditions expérimentales (1).

Par contre, l'exposition du même cristal à un rayonnement de 2 500 Å, correspondant à l'absorption du centre  $F$ , conduit à la diminution des bandes  $F$  et  $M$ . (On peut noter cependant au cours d'un premier stade de blanchiment une augmentation de la bande  $F$ ; par contre, nous n'avons jamais observé d'augmentation de la bande  $M$ .) Lorsque la lumière de blanchiment est polarisée, il s'ensuit un dichroïsme dans les bandes  $F$  et  $M$ .

La direction du faisceau de blanchiment étant dirigée suivant la direction [001] du cristal, deux types de blanchiment ont été effectués, la direction de polarisation de la lumière incidente étant parallèle soit à la direction [110], soit à la direction [100]. Les mesures d'absorption ont été faites suivant la même

(1) Il faut toutefois noter que Kaufman et Clark [6] ont induit un dichroïsme dans la bande  $M$  après 150 h d'exposition au rayonnement filtré d'une lampe à vapeur de mercure de 250 W.

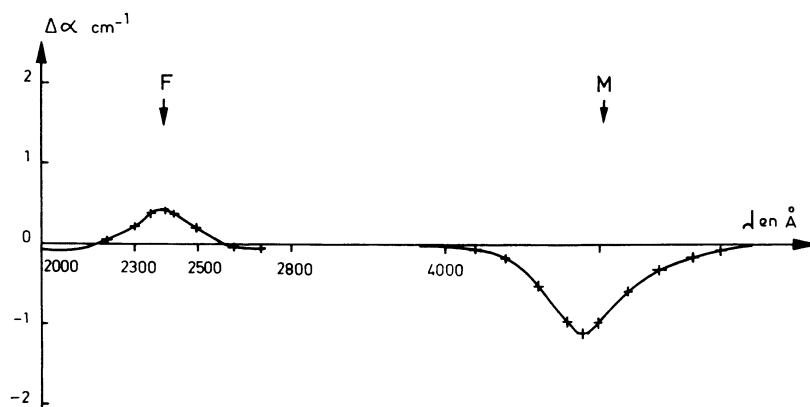


FIG. 4. —  $\alpha_{[\bar{1}10]} - \alpha_{[110]}$  en fonction de la longueur d'onde pour un cristal irradié à la lumière 2 500 Å polarisée suivant la direction  $[110]$ .

géométrie, d'où la définition du dichroïsme pour la bande *F* :

$$\begin{aligned}\delta_{[110]}^F &= \alpha_{[\bar{1}10]}^F - \alpha_{[110]}^F \\ \delta_{[100]}^F &= \alpha_{[010]}^F - \alpha_{[100]}^F\end{aligned}$$

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption mesuré en lumière polarisée parallèlement et perpendiculairement à la direction de polarisation du faisceau de blanchiment. Nous adoptons les mêmes définitions pour la bande *M*.

Les résultats peuvent se résumer ainsi :

- le dichroïsme est positif sous la bande *F* et négatif sous la bande *M*, quel que soit le type de blanchiment. La courbe  $\delta = f(\lambda)$  correspondant à la bande *M* a, dans les deux cas, les mêmes caractéristiques que cette dernière, c'est-à-dire  $\lambda = 4\,450$  Å pour la position du maximum de la bande et largeur à mi-hauteur de 0,18 eV (fig. 4);
- le rapport  $\delta^F/\delta^M$  est pratiquement constant au cours du temps de blanchiment  $\delta_{[100]}^F/\delta_{[100]}^M = -0,7$ ,  $\delta_{[110]}^F/\delta_{[110]}^M = -0,4$ ;

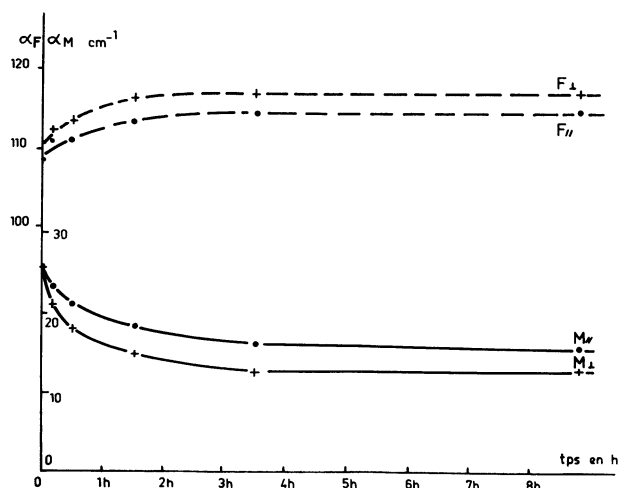


FIG. 5. — Variation du coefficient d'absorption des bandes *F* et *M* en fonction du temps de blanchiment par un rayonnement polarisé suivant la direction  $[100]$ .

— l'évolution en fonction du temps montre que, lorsque le blanchiment a été effectué avec de la lumière polarisée suivant la direction  $[100]$  (fig. 5), la diminution du nombre de centres *M* est plus grande et le dichroïsme plus faible pour un même flux total reçu que lorsque le blanchiment a été effectué avec de la lumière polarisée suivant la direction  $[110]$ . Dans ce dernier cas, il y a même augmentation du coefficient  $\alpha_{[110]}^M$  en fonction du temps de blanchiment (fig. 6), ce qui indique qu'au

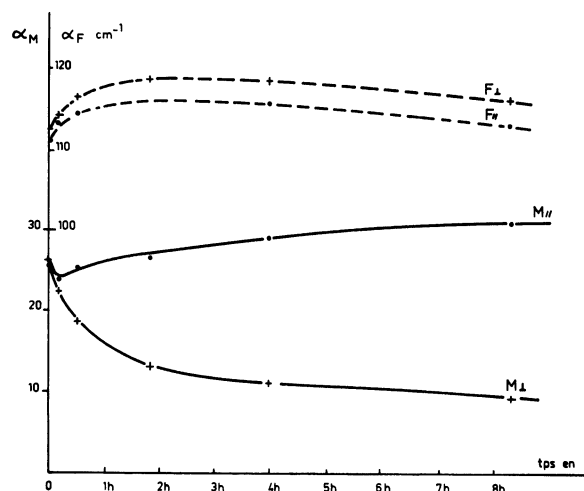


FIG. 6. — Variation du coefficient d'absorption des bandes *F* et *M* en fonction du temps de blanchiment par un rayonnement polarisé suivant la direction  $[110]$ .

phénomène de blanchiment s'ajoute une orientation des centres *M*.

**Discussion.** — Tous les résultats précédents affirment la présence sous la bande *F* de niveaux excités liés au centre *M*. Ce dernier étant formé de deux centres *F* en premiers voisins suivant une direction  $[110]$ , Meyer et Wood ont calculé les différents niveaux d'énergie possibles de ce centre à partir d'un

modèle moléculaire semblable à celui de la molécule d'hydrogène, soient  $A_{1g}$ ,  $A_{1u}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{1u}$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{2u}$ ,  $B_{3g}$ ,  $B_{3u}$  (fig. 7). Les transitions optiques permises ne peuvent s'effectuer que d'un niveau  $g$  (pair) à un niveau  $u$  (impair).

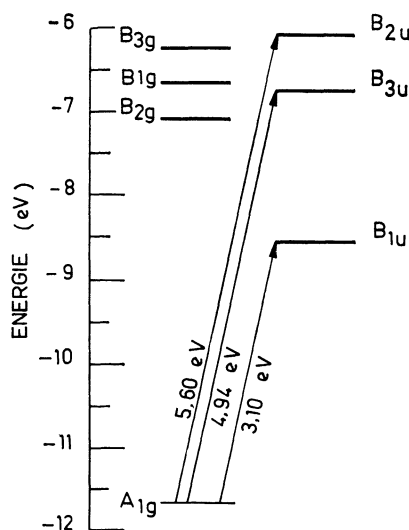


FIG. 7. — Niveaux d'énergie du centre  $M$  d'après le calcul de Meyer et Wood.

La transition  $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$  ( $A_{1g}$  représentant le niveau fondamental) correspond à l'absorption propre du centre  $M$  ( $\lambda = 4\,500 \text{ \AA}$ , soit 2,78 eV dans LiF); les deux autres transitions  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  et  $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$  correspondent à des absorptions voisines de la bande  $F$  ( $\lambda = 2\,500 \text{ \AA} \rightarrow 5 \text{ eV}$ ). Pour un centre  $M$  dont l'axe joignant les deux lacunes est orienté suivant la direction  $[110]$ , la transition dipolaire  $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$  a pour symétrie l'axe  $[110]$ ; les transitions dipolaires  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  et  $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$  ont alors leur axe de symétrie parallèle

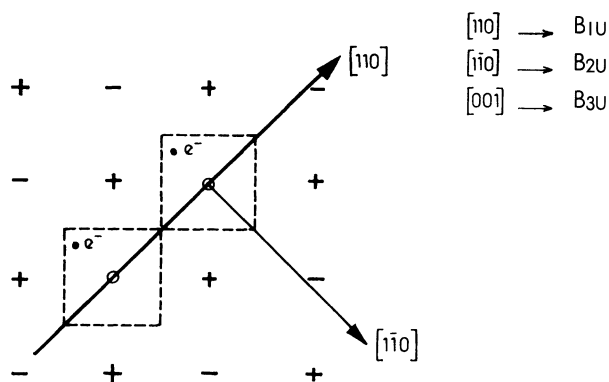


FIG. 8. — Schéma du centre  $M$ .

respectivement aux directions  $[1\bar{1}0]$  et  $[001]$  (fig. 8). Donc, si un centre  $M$  est orienté suivant la direction  $[110]$ , il absorbera une lumière polarisée suivant

la direction  $[110]$  à  $4\,500 \text{ \AA}$  et suivant les directions  $[1\bar{1}0]$  et  $[001]$  vers  $2\,500 \text{ \AA}$ .

A partir de ce modèle, on peut calculer les effets du blanchiment en lumière  $F$  polarisée et le facteur de polarisation attendu par excitation en lumière  $F$  polarisée.

BLANCHIMENT EN LUMIÈRE  $F$  POLARISÉE. — Des transitions dipolaires, orientées uniquement suivant les directions  $[110]$  ou  $[100]$ , donneraient les résultats consignés dans le tableau II.

TABLEAU II

ORIENTATION DE LA TRANSITION DIPOLAIRE	DIRECTION DE POLARISATION DU FAISCEAU DE BLANCHIMENT	
	$[100]$	$[110]$
$[100]$	$\delta^M < 0$ $\delta^F > 0$	$\delta^M = 0$ $\delta^F = 0$
$[110]$	$\delta^M > 0$ $\delta^F > 0$	$\delta^M < 0$ $\delta^F > 0$

Le blanchiment avec un faisceau polarisé suivant la direction  $[110]$  ayant donné un dichroïsme positif sous la bande  $F$  et négatif sous la bande  $M$ , on peut affirmer la présence, sous la bande  $F$ , d'une transition dipolaire liée au centre  $M$  et dont la symétrie est  $[110]$ , soit  $M_{F[110]}$ , toute transition de symétrie  $[100]$  ne donnant pas dans ce cas de contribution au dichroïsme. De la courbe  $\delta = f(\lambda)$  on peut déduire les caractéristiques de la bande d'absorption relative à cette transition, soient l'énergie  $E_{M_{F[110]}} = 5,16 \text{ eV}$  et la largeur à mi-hauteur  $H$  de l'ordre de 0,6 eV à température ambiante. La force d'oscillateur de cette transition, relative à celle de la bande  $M$ , est  $f = 0,4 f_M$ .

Le blanchiment avec un faisceau polarisé suivant la direction  $[100]$ , ayant également donné un dichroïsme positif sous la bande  $F$  et négatif sous la bande  $M$ , montre la présence d'une transition dipolaire de symétrie  $[100]$ , soit  $M_{F[100]}$ . Dans ce cas, cependant, l'effet dû à la transition dipolaire  $M_{F[110]}$  vient se superposer à celui de la transition  $M_{F[100]}$ . La courbe  $\delta = f(\lambda)$ , correspondant à la transition dipolaire  $M_{F[100]}$ , s'obtient alors par addition de la bande obtenue expérimentalement avec celle de la transition  $M_{F[110]}$ , construite d'après les caractéristiques définies précédemment. On peut alors déterminer l'énergie de  $M_{F[100]}$ , soit 5,05 eV, et la largeur à mi-hauteur qui est de l'ordre de 0,6 eV. Ces dernières valeurs ne sont pas précises, étant donné la faiblesse du dichroïsme obtenu par blanchiment en lumière polarisée suivant la direction  $[100]$ , et la superposition de l'effet dû à la transition  $M_{F[110]}$ .

La faiblesse du dichroïsme s'explique très bien par la compétition entre le blanchiment des centres  $M$  induit par absorption d'un « photon  $M_{F(100)}$  » et le blanchiment induit par absorption d'un « photon  $M_{F(110)}$  ».

Par contre, le blanchiment en lumière polarisée suivant la direction  $[110]$ , pour lequel le dichroïsme obtenu est grand, indique non seulement un blanchiment préférentiel, mais aussi une orientation des centres  $M$ , suivant la direction  $[110]$  (fig. 6). Le phénomène d'orientation existe probablement par exposition du cristal à de la lumière polarisée suivant la direction  $[100]$ , mais il est alors masqué par un effet global de blanchiment. Par contre, lorsque la lumière de blanchiment est polarisée suivant la direction  $[110]$ , la disposition géométrique est telle (fig. 9)

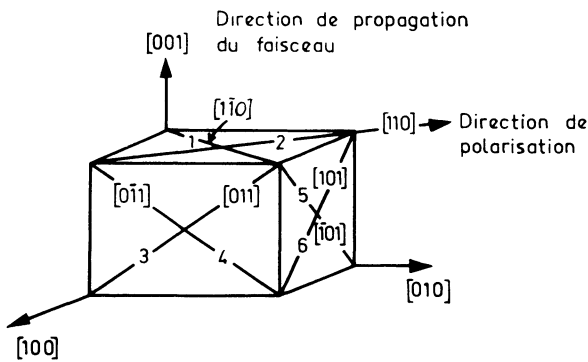


FIG. 9. — Orientation des différentes directions  $[110]$  dans un cristal cubique.

que les centres  $M$  orientés suivant la direction  $[110]$  ne sont pas affectés, que ce soit par l'intermédiaire de la transition dipolaire  $M_{F(110)}$  ou par celle  $M_{F(100)}$ , d'où une augmentation pure du nombre de centres  $M$  suivant cette direction.

**FLUORESCENCE EN LUMIÈRE  $F$  POLARISÉE.** — L'excitation de la fluorescence du centre  $M$  par l'intermédiaire de niveaux excités supérieurs donnerait les résultats consignés sur la figure 10. Les courbes donnent la variation du facteur de polarisation  $P$  en fonction de  $\theta$ , angle de la direction de polarisation du faisceau d'excitation avec la direction  $[100]$  du cristal, le faisceau d'excitation se propageant suivant la direction  $[001]$ . Les différentes courbes sont relatives aux différentes symétries de la transition dipolaire intéressée à l'excitation. A la désexcitation, donc à l'émission, seule la transition  $B_{1u} \rightarrow A_{1g}$  de symétrie  $[110]$  est considérée. En effet, le spectre d'émission étant identique par excitation dans la bande  $M$  et dans la bande  $F$ , il y a désexcitation non radiative des niveaux  $B_{2u}$  et  $B_{3u}$  au niveau  $B_{1u}$  relaxé, puis retour de ce niveau au niveau fondamental, par l'émission caractéristique du centre  $M$ .

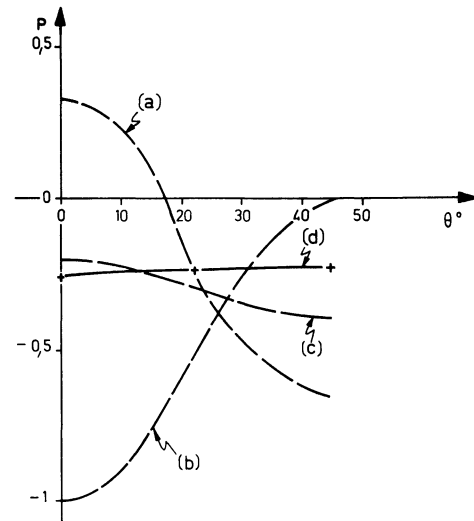


FIG. 10. — Variation du facteur de polarisation  $P$  en fonction de  $\theta$ , angle de la direction de polarisation du faisceau d'excitation avec la direction  $[100]$  du cristal, pour un faisceau se propageant suivant la direction  $[001]$ .

Les transitions dipolaires intéressées à l'excitation de la fluorescence ont pour symétrie :

- (a)  $[\bar{1}10]$  ;
- (b)  $[001]$  ;
- (c)  $[\bar{1}10] + [001]$ .

La courbe (d) donne les résultats expérimentaux.

On a donc :

- (fig. 10, courbe a) :  $P = -\frac{1}{6} (1 - 3 \cos 4\theta)$  pour une transition de symétrie  $[\bar{1}10]$  ( $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ ) à l'excitation et  $[110]$  à l'émission ;
- (fig. 10, courbe b) :  $P = -\frac{1}{2} (1 + \cos 4\theta)$  pour une transition de symétrie  $[001]$  ( $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$ ) à l'excitation et  $[110]$  à l'émission ;
- (fig. 10, courbe c) :  $P = -\frac{1}{10} (3 - \cos 4\theta)$  dans le cas de probabilité égale des deux transitions à l'excitation ( $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  et  $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$ ).

La courbe (d) représentant les résultats expérimentaux n'est pas très éloignée de la courbe (c). Cette dernière est obtenue en supposant les forces d'oscillateur égales pour les deux types de transitions. La valeur légèrement plus faible obtenue expérimentalement pour  $P$  lorsque la direction de polarisation du faisceau d'excitation varie de  $[100]$  à  $[110]$  peut s'expliquer par une plus grande importance de la fluorescence excitée par l'intermédiaire de la transition dipolaire  $M_{F(100)}$ . Ceci est en accord avec les résultats trouvés par blanchiment :  $\lambda = 2\,560 \text{ \AA}$  et  $\lambda = 2\,480 \text{ \AA}$  (pics d'émission de la lampe à vapeur de mercure)

sont plus proches de l'énergie maximum de la transition  $M_{F[100]}$  que de celles de la transition  $M_{F[110]}$ .

On a donc bien, en éclairant avec de la lumière  $F$  ( $\lambda = 2\,500\text{ \AA}$ ), excitation directe des deux niveaux

excités supérieurs du centre  $M$ , de symétrie  $[110]$  et  $[100]$ , dont la présence a été par ailleurs confirmée par les mesures de blanchiment en lumière polarisée.

Manuscrit reçu le 11 janvier 1967.

#### BIBLIOGRAPHIE

- |   |  |
|---|--|
| [1] COMPTON (W.) et RABIN (H.), <i>Solid State Physics</i> , 1964, <b>16</b> , 211. | [4] SCHNEIDER (I.), <i>Phys. Rev. Letters</i> , 1966, <b>17</b> , 19, 1009.                            |
| [2] MEYER (A.) et WOOD (R. F.), <i>Phys. Rev.</i> , 1964, <b>133</b> , 5 A, 1436.   | [5] DUBOIS (M.), BERGÉ (P.), BLANC (G.), ADAM-BENVENISTE (M.), <i>C. R. Acad. Sc.</i> , 1966, 263-771. |
| [3] LAMBE (J.) et COMPTON (W.), <i>Phys. Rev.</i> , 1957, <b>106</b> , 684.         | [6] KAUFMAN (J.) et CLARK (C.), <i>J. Chem. Physics</i> , 1963, <b>30</b> , 6, 1388.                   |