REVUE DE PHYSIQUE APPLIQUÉE

Classification
Physics Abstracts
8.830 — 8.860

ÉTUDE DES TRANSITIONS ÉLECTRONIQUES AU VOISINAGE DU SEUIL INTERBANDE DANS DES COUCHES MINCES DE MgF_2 ET AlF_3 EN FONCTION DES CONDITIONS DE PRÉPARATION

A. BARRIÈRE, A. LACHTER

Laboratoire de Recherches en Electrotechnique et Physique du Solide
de l'Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence, France

Y. BERTRAND

Laboratoire de Spectroscopie II, de l'Université des Sciences et Techniques
du Languedoc, Place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier, France

(Reçu le 17 novembre 1976, accepté le 11 janvier 1977)

Résumé. — Dans des couches minces de fluorure de magnésium, on essaie de déterminer les transitions électroniques qui sont la cause d'un large bord d'absorption optique. L'interprétation des phénomènes observés est déduite d'une bonne connaissance de l'état de cristallisation et de la composition des échantillons ainsi que de la comparaison des spectres d'absorption avec ceux de couches minces de fluorure d'aluminium. Des transitions entre les états de OH^- ou F^- et ceux de Na^+ , qui entrent dans la composition des films, sont invoquées pour expliquer les résultats obtenus.

Abstract. — The strong broadening of the optical absorption edge observed in magnesium fluoride thin films is discussed in this paper. The electronic transitions responsible for this effect are deduced from a good knowledge of the crystallization state and of the composition of the samples as well as from the comparison of the absorption spectra of aluminium fluoride thin films. Transitions between states of OH^- , of F^- and Na^+ , which are included in the layers, are invoked to explain the observations.

1. **Introduction.** — La mesure des pertes d'énergie subies par un faisceau d'électrons, lors du bombardement d'une lame monocristalline de fluorure de magnésium, a permis d'évaluer à 13 eV l'énergie associée à la première transition permise dans ce matériau [1].

FIG. 1. — Spectre du coefficient d'absorption (α) d'un monocristal de fluorure de magnésium [2].

[The absorption coefficient as a function of ω for a single crystal of MgF_2 [2].]

A partir d'une étude du pouvoir réflecteur de monocristaux de MgF_2 , Stephan *et al.* [2] obtiennent le spectre du coefficient d'absorption (α) que nous avons reporté sur la figure 1. Ce spectre reflète une image des densités d'états combinées des bandes de valence et de conduction [3]. Les auteurs évaluent à 12,2 eV la valeur du *gap* optique correspondant aux premières transitions $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$ entre les états occupés $2p^6$ de F^- et les états vides $3s$ de Mg^{2+} [4].

Fabre [5] enfin, étudiant l'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) de couches minces de fluorure de magnésium cristallisées, obtient des spectres analogues à ceux que nous avons reportés à la figure 2. L'absorption anormale, centrée sur 11,8 eV, a été interprétée par Williams *et al.* [6] en terme de bande excitonique. Le large bord d'absorption observé pour des énergies inférieures à celles des excitons pourrait être le fait d'un étalement de ces niveaux sous l'effet de l'agitation thermique du réseau [7] ou de champs électriques internes [8, 9] conséquence d'un désordre structural [10].

FIG. 2. — Spectre de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction du MgF_2 en couches minces [5].

[Refractive index and extinction coefficients as a function of λ for MgF_2 thin films [5].]

Le présent travail a pour objet l'étude détaillée de ce bord d'absorption dans des couches minces de MgF_2 réalisées par vaporisation thermique sous vide. Une telle caractérisation nécessite une bonne connaissance de l'état de cristallisation et de la composition des échantillons. La comparaison des résultats obtenus avec ceux de couches de nature différente (AlF_3) conduit également à des remarques intéressantes.

2. Résultats expérimentaux. Discussion. — Nous avons montré qu'un contrôle rigoureux des paramètres de fabrication qui fixent l'état de cristallisation et la composition des couches (réalisées par évaporation thermique sous vide) peut être obtenu à partir d'une étude de diffraction X des dépôts et d'analyses nucléaires (rétrodiffusion de particules α , réactions $(\alpha-X)$) [11].

La température du substrat lors de la fabrication conditionne le degré de cristallisation des couches

minces de MgF_2 et de AlF_3 . Leur composition varie de façon sensible en fonction du temps de préchauffage des poudres de base avant le recueil des vapeurs [12]. Tous les échantillons de notre fabrication contiennent du sodium ; celui-ci provient d'une évaporation préférentielle [13] de traces contenues, soit dans la poudre de base (99,9999 %, Sem. Elem. Incorp.), refluorée avant son introduction sous vide [14], soit dans le matériau du creuset. Une augmentation de la teneur en cet élément s'accompagne d'un défaut de fluor à partir duquel s'interprètent les mécanismes de conduction électrique sous le vide initial [12] [15]. La mise à l'air des échantillons conduit à un comblement progressif des lacunes anioniques par des ions OH^- , mis en évidence en absorption infrarouge [12]. C'est ce remplissage qui explique le phénomène de *stabilisation* électrique de ces isolants et leurs conductivités lors d'un retour sous vide [16, 17]. Il a été établi que NaF et MgF_2 ne pouvaient coexister [18]. La présence de sodium conduit à un mélange de MgF_2 et NaMgF_3 . L'étude électrique préliminaire montre qu'après passage à l'air les matériaux étudiés se présentent, à l'état de couches minces, sous la forme d'un mélange du produit initial (MgF_2 ou AlF_3) et de composés hydroxyfluorés ($\text{NaMgF}_{3-x}(\text{OH})_x$ ou $\text{NaAlF}_{4-x}(\text{OH})_x$), formant des inclusions dans la matrice de base [12]. Ce résultat est confirmé par une étude des courants stimulés thermiquement et de la thermoluminescence des dépôts [19].

Nous avons reporté sous forme d'un tableau les principales caractéristiques des couches qui font l'objet de l'étude présentée.

Les mesures optiques ont été réalisées sous un vide de l'ordre de 10^{-6} torr grâce à un ensemble expérimental mis au point par Divrechy [20]. La source lumineuse est une lampe à décharge dans l'hydrogène sous une pression de l'ordre du torr, dont le spectre est continu entre 4 et 7,5 eV, discret de 7,5 à 14,5 eV. Les spectres d'absorption optique des couches minces de MgF_2 et de AlF_3 obtenus sont reportés sur les figures 3 et 4. Chaque courbe se rapporte à des conditions particulières de fabrication, leurs caractéristiques essentielles sont consignées à la troisième ligne du

TABEAU I

Caractéristiques des échantillons : $\theta \text{‰}$ représente la teneur de l'impureté principale, exprimée en pour mille du métal de base (Mg ou Al). E. C. désigne l'état de cristallisation de la couche (c. signifie cristallisée, am. amorphe).

Nature des échantillons	MgF_2						AlF_3				
Désignation	a	b	c	d	e	f	a	b	c	d	e
Epaisseurs	3 270	4 000	4 000	5 240	5 140	6 140	6 300	6 300	3 000	10 000	2 480
$\theta \text{‰}$	$\text{Na} < 1$	$\text{Na} \lesssim 1$	$\text{Na} \gtrsim 1$	$\text{Na} \sim 1$	$\text{Na} \geq 10$	$\text{Ta} \geq 10$	$\text{Na} < 1$	$\text{Na} \sim 1$	$\text{Na} > 10$	$\text{Na} \sim 1$	$\text{Ta} \geq 10$
E. C.	c.	c.	(1)	am.	c.	c.	c.	c.	am.	am.	am.

(1) La température du substrat lors de la condensation de cette couche est de 450 K. C'est cette température qui fixe la transition entre la phase amorphe et cristallisée (à la sensibilité près des spectres de diffraction X) [12].

FIG. 3. — Spectres d'absorption de couches minces de fluorure de magnésium. La numérotation des courbes renvoie à la deuxième ligne du tableau, la courbe (a_2) a été obtenue avec la couche qui correspondait à la courbe (a_1) après un vieillissement de 3 mois à l'air.

[Optical absorption spectra of MgF_2 thin films. The labelling of the curves corresponds to the samples reported in the table. The curve a_2 was obtained with the film which produced the curve a_1 after aging in air for 3 months.]

FIG. 4. — Spectres d'absorption de couches minces de fluorure d'aluminium. La numérotation des courbes renvoie à la deuxième ligne du tableau, la courbe b_2 a été obtenue avec la couche qui correspondait à la courbe b_1 après un vieillissement de 3 mois à l'air.

[Optical absorption spectra of AlF_3 thin films. The labelling of the curves corresponds to the samples reported in the table. The curve b_2 was obtained with the film which produced the curve b_1 , after aging in air for 3 months.]

tableau. On remarquera la similitude des résultats se rapportant à ces deux matériaux.

Si on admet que l'ordre atomique à courte distance caractérisant les matériaux cristallisés est encore respecté dans les composés ioniques que nous étudions, même lorsqu'ils sont amorphes [21] et si on suppose de plus que leurs états peuvent être décrits par une combinaison linéaire des fonctions de Bloch du cristal correspondant [22, 23], on montre alors que le coefficient d'absorption optique α est proportionnel à la convolution des densités d'états des bandes de valence et de conduction. Dans l'hypothèse de bords de bandes paraboliques, en appelant E_g le *gap* optique, qui d'après Mott [21] définit la différence d'énergie existant entre le niveau de délocalisation de la dernière bande occupée ou de la première bande vide et l'extrémité extrapolée de l'autre, on obtient une relation simple entre α et E_g :

$$\alpha h\omega = M(h\omega - E_g)^2.$$

— Par transformation graphique des courbes des figures 3 et 4, on montre [12, 24] que cette loi est respectée dans la partie haute énergie des spectres. Pour les couches les plus pures et les mieux cristallisées, les valeurs limites de E_g sont 10,95 eV pour MgF_2 et 10,8 eV pour AlF_3 . Tauc a montré que le *gap* opti-

que d'un polycristal est très peu différent de celui du monocristal dont il dérive [25]. Pour MgF_2 monocristallin, E_g étant voisin de 12,2 eV, il ne nous semble pas possible d'expliquer la valeur trouvée ici par les transitions entre les états du fluor et ceux du magnésium étendus sous l'effet du désordre. Le seuil des fortes absorptions dans NaF étant de l'ordre de 11 eV [5], la valeur limite de 10,95 eV est vraisemblablement due à des transitions électroniques, entre les états $2p^6$ de F^- et $3s$ de Na^+ , dans les inclusions que nous avons évoquées précédemment.

— On note, sur les courbes des figures 3 et 4, des bandes d'absorption centrées sur 6,5 eV et 6,65 eV respectivement pour MgF_2 et AlF_3 dont l'intensité croît avec la teneur en sodium et le vieillissement à l'air des dépôts [12]. Une interprétation de ces bandes en terme de centres F est à rejeter puisque les lacunes anioniques ont été, pour la plupart, comblées lors du passage à l'air des échantillons. On montre de plus que lorsque de tels centres sont induits par irradiation X [24], la bande d'absorption correspondante est centrée sur 4,9 eV [26]. Une excitation électronique des états occupés de OH^- vers des états vides de Na^+ dans NaOH cristallisé correspondant à une absorption très intense centrée sur 6,7 eV [27], nous pensons

expliquer nos résultats par des transitions analogues dans les inclusions, principalement constituées des hydroxyfluorures que nous avons mentionnés.

Les courbes f de la figure 3 et de la figure 4, relatives à des couches de MgF_2 et de AlF_3 obtenues par vaporisation à partir de creusets en tantale, montrent un début de fortes absorptions entre 5 et 6 eV qui correspondent vraisemblablement à un début de transitions interbandes dans de nouvelles inclusions de TaO_2F [28].

— Entre ces deux domaines on montre [12, 24], que pour une plage d'énergie des radiations incidentes comprises entre 8 et 10 eV pour MgF_2 , entre 7,5 et 9,5 eV pour AlF_3 , le coefficient d'absorption peut être décrit par :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{E_d}\right).$$

Ces larges queues [29] semblent devoir être interprétées par une combinaison de divers mécanismes. C'est ainsi que l'on peut envisager :

1. un recouvrement des spectres de transitions interbandes des différents constituants ;
2. des transitions entre un continuum d'états, tel que la bande de valence, et des états localisés [19] situés à proximité de l'énergie de délocalisation de la bande de conduction [30] ;
3. un élargissement des bandes d'absorption, précédemment analysées, auquel on doit ajouter l'éventualité d'un étalement de niveaux excitoniques, du moins pour MgF_2 [7, 10, 31].

3. Conclusion. — Nous avons vu que le large bord d'absorption, relevé par d'autres auteurs sur des couches minces de MgF_2 , pouvait être décrit à partir d'une bonne connaissance de leur état de cristallisation, de leur composition et d'une étude comparée des résultats de ce composé et de ceux que l'on obtient sur un matériau voisin (AlF_3). On montre, grâce à une étude d'absorption optique, que s'il peut être interprété en partie *classiquement* en envisageant un étalement du bord d'absorption fondamental ou d'éventuels états excitoniques dans le matériau de base, ce bord d'absorption reflète aussi des excitations électroniques dans les inclusions de la couche, celles-ci n'ayant avec le composé d'origine que de faibles interactions aux interfaces. Nous donnons la position relative des divers états envisagés dans ces inclusions sur la courbe de densité d'états qualitative de la figure 5.

FIG. 5. — Diagramme d'énergies des états électroniques dans les inclusions de $\text{Na MgF}_{3-x}(\text{OH})_x$.

[Energy diagram of the electronic states in the clusters of $\text{Na MgF}_{3-x}(\text{OH})_x$.]

Bibliographie

- [1] GOUT, C., LAHAYE, B. et PERRIER, P., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **265** (1967) 1460.
- [2] STEPHAN, G., LE CALVEZ, Y., LEMONIER, J. C. et ROBIN, S., *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1969) 601.
- [3] BASSANI, G. T., *Rendiconti del la scuola Internazionale di Fisica « Enrico Fermi »*. (Acad. Press., N. Y.) 1966, p. 33.
- [4] PINCHERERLE, L. et LEE, P. M., *Proc. Phys. Soc.* **78** (1961) 1195.
- [5] FABRE, D., Thèse de Doctorat Es Sciences, Paris 1964.
- [6] WILLIAMS, M. V., MACREA, R. A. et ARAKAWA, E. T., *J. Appl. Phys.* **38** (1967) 1701.
- [7] TOYOZAWA, Y., *Prog. Theor. Phys.* **12** (1959) 111. *Prog. Theor. Phys.* **22** (1959) 455.
- [8] FRANZ, W. Z., *Naturforsch.* **13a** (1958) 484.
- [9] KELDYSH, L. V. et KOPAIEV, Yu. D., *Sov. Phys. Solid State* **6** (1965) 2219.
- [10] DOW, J. D. et REDFIELD, D., *Phys. Rev.* **B 1** (1970) 3358.
- [11] SABOYA, B., CHEMIN, J. F., ROTURIER, J., BARRIÈRE, A., DANTO, Y. et SALARDENNE, J., *J. Phys. D. Appl. Phys.* **8** (1975) 1008.
- [12] BARRIÈRE, A., Thèse de Doctorat Es Sciences Physiques, Bordeaux 1976.
- [13] SALARDENNE, J., DANTO, Y., BARRIÈRE, A., *Ann. Chim.* **10** (1975) 201.
- [14] BARRIÈRE, A., DANTO, Y., SALARDENNE, J. et SCHALLON, A., *Thin Solid Films* **12** (1972) S. 39.
- [15] DANTO, Y., Thèse de Doctorat Es Sciences, Bordeaux 1976.
- [16] BARRIÈRE, A., DANTO, Y. et SALARDENNE, J., *Thin Solid Films* **18** (1973) 201.
- [17] BARRIÈRE, A., DANTO, Y. et SALARDENNE, J., *Thin Solid Films* **26** (1975) 273.
- [18] BERGMAN, A. G. et DERGOUNOV, E. P., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. U. R. S. S.* **31** (1941) 753.
- [19] BARRIÈRE, A., Communication-Inter. Workshop T. S. P., Montpellier (1976).
- [20] DIVRECHY, A., Thèse de Doctorat Es Sciences Physiques, Montpellier (1974).
- [21] MOTT, N. F. et DAVIS, E. A., *Electronic processes in non crystal. materials* (Clarendon Press, Oxford) 1971.
- [22] TAUC, J. et MENTH, A., *J. Non-Cryst. Solids* **8** (1972) 569.
- [23] TAUC, J., *Optical properties of Solids*, Ed. F. Abeles (North Holland) Amsterdam, 1972, 277.
- [24] BARRIÈRE, A., et LACHTER, A., Topical meeting on optical phenomena in I. R. materials, Annapolis, Maryland USA, 3 déc. 1976.
- [25] TAUC, J., *Rendiconti del la scuola Internazionale di Fisica « Enrico Fermi »*. (Acad. Press., N. Y.) 1966, 63.
- [26] FACEY, O. E. et SIBLEY, W. A., *Phys. Rev.* **186** (1969) 926.
- [27] KESSLER, A. et KUPCA, S., *Phys. Stat. Sol.* **25** (1974) 69.
- [28] BLASSE, G., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **23** (1971) 11.
- [29] URBACH, F., *Phys. Rev.* **92** (1953) 1324.
- [30] MOTT, N. F., Communication privée, Cambridge (1975).
- [31] REDFIELD, D., *Phys. Rev.* **130** (1963) 916.