

## QUELQUES EXPÉRIENCES SUR L'ÉVOLUTION DES CENTRES COLORÉS DANS LiF SOUS L'INFLUENCE COMBINÉE DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA DÉFORMATION PLASTIQUE

J. SERUGHETTI, B. SCHAEFFER, C. H. S. DUPUY et H. SAUCIER

Laboratoire de Minéralogie et Pétrographie de la Faculté des Sciences, 67-Strasbourg

**Abstract.** — Plastic deformation of  $\gamma$  irradiated LiF single crystals gives, at room temperature, an absorption band at  $\lambda = 545 \text{ m}\mu$  ( $N_2$ ) and increases the absorption peak of the  $440 \text{ m}\mu$  band ( $M$ ). These bands are anisotropic. Similar results are found on crystals thermally annealed at  $250^\circ\text{C}$ , however we note that the  $525 \text{ m}\mu$  band ( $N_1$ ) decreases with plastic deformation.

Then, some crystals are deformed at  $150^\circ$ ,  $250^\circ$  and  $300^\circ\text{C}$ , we were unable to observe any variations of the absorption band of any given centers; however the  $400^\circ\text{C}$  thermal annealing of these crystals shows that the deformed zones are darker than the other parts of the crystals. The  $F$  and  $M$  center « persistence » increases linearly with the plastic strain.

**Résumé.** — La déformation plastique, à température ambiante, de cristaux de LiF, irradiés aux rayons  $\gamma$ , fait apparaître une bande d'absorption fortement anisotrope pour  $\lambda = 545 \text{ m}\mu$  ( $N_2$ ); elle augmente aussi l'absorption de la bande  $M$  ( $\lambda = 440 \text{ m}\mu$ ). Si l'on fait subir une déformation analogue à des cristaux préalablement recuits à  $250^\circ\text{C}$ , on constate les mêmes phénomènes, mais il apparaît en plus une diminution de la bande d'absorption située à  $525 \text{ m}\mu$  ( $N_1$ ), diminution qui pourrait être due à la destruction, par la déformation plastique des centres  $N_1$ .

On a ensuite étudié au spectrophotomètre des cristaux irradiés préalablement déformés à  $150^\circ$ ,  $250^\circ$  et  $300^\circ\text{C}$ , on ne constate alors aucune variation dans les bandes d'absorption des centres déjà cités. Par contre, si après une telle déformation on effectue un recuit à  $400^\circ\text{C}$ , on remarque que les zones déformées sont plus colorées que le reste du cristal.

L'analyse spectrophotométrique montre que la persistance des centres  $F$  et  $M$  augmente avec la déformation, leur coefficient d'absorption variant linéairement avec elle.

L'essai d'interprétation donné pour les déformations à la température ambiante est basé sur la possibilité qu'auraient les dislocations de transformer les centres existants.

Pour la persistance des centres après recuit des cristaux déformés à chaud, on peut supposer que sous l'action du champ de contrainte il se produit une ségrégation des défauts : les défauts de type lacunaire migrent dans les parties en compression, ceux du type interstitiel se dirigent vers les parties en tension.

**Introduction.** — L'influence de la déformation plastique sur le mécanisme de formation des centres colorés dans LiF au cours d'irradiation a fait l'objet de recherches par Wiegand, Turner et Smoluchowski [1] et [2], recherches au cours desquelles ces auteurs opéraient à basse température afin de diminuer la complexité des phénomènes.

Au cours d'expériences que nous avons déjà publiées [3] [4] [5], la déformation plastique était postérieure à l'irradiation; nous avons pu ainsi étudier son influence sur les centres colorés préexistants.

Dans le présent travail les observations correspondent à des températures progressivement croissantes. Les cristaux utilisés et les méthodes de déformation ont été indiquées antérieurement [6]. Les cristaux ont été irradiés aux rayons  $\gamma$  à l'aide d'une

source au cobalt 60, la dose étant d'environ  $10^7$  rd. Les spectres d'absorption ont été faits avec un spectrophotomètre Beckman DK 2 A. Le montage microspectrophotométrique a déjà été décrit [3]. Les recuits ont une durée uniforme d'une demi-heure; ils étaient suivis d'une trempe à l'air ambiant.

### I. Cristaux irradiés déformés à température ambiante.

— Les premières expériences ont été conduites à température ambiante. Les cristaux sont déformés en compression jusqu'à l'apparition d'une bande de glissement. L'analyse du spectre d'absorption correspondant à cette bande de glissement se fait grâce à un montage microspectrophotométrique [3].

On constate qu'il apparaît à  $545 \text{ m}\mu$  une bande d'absorption; c'est vraisemblablement la raie  $N_2$  signalée

par Kubo à  $540 \text{ m}\mu$  [7]. On observe aussi une augmentation de l'absorption correspondant à la bande  $M$  à  $440 \text{ m}\mu$ . Cette bande est anisotrope. L'absorption est maximale lorsque la direction de vibration de la lumière polarisée transmise est perpendiculaire à l'axe de compression [001]. Il semble que ce soit la même direction que celle correspondant aux centres  $N_2$ . Sur la figure 1 on constate que le dichroïsme manifesté pour la raie  $N_2$  se retrouve, plus marqué, pour la bande  $M$ .

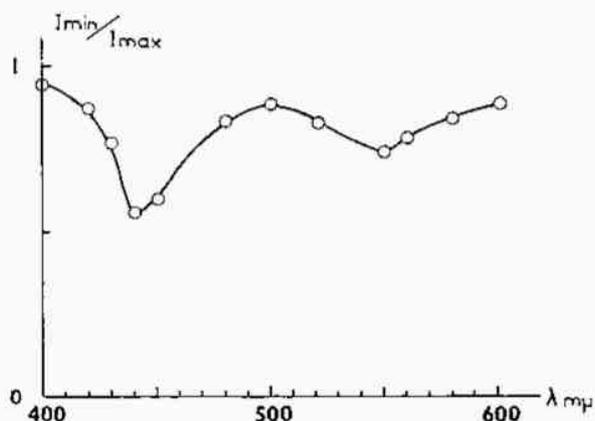


FIG. 1. — Anisotropie observée dans un spectre d'absorption donné par une bande de glissement (110) — cristal de LiF irradié aux rayons  $\gamma$  et déformé par compression à température ambiante.

On remarquera d'ailleurs qu'en éclairant les cristaux irradiés non déformés par de la lumière polarisée rectiligne vibrant suivant une direction [110] on obtient pour la bande  $M$  un dichroïsme analogue à celui observé par Van Doorn et Haven [8] dans le chlorure de potassium. Par contre pour cette orientation de la vibration lumineuse, la bande  $N_2$  ne présente aucun dichroïsme.

**II. Cristaux irradiés partiellement recuits, déformés à température ambiante.** — Lors du recuit des cristaux à  $250^\circ\text{C}$ , on constate un renforcement de la bande  $N$ , où s'individualisent les bandes  $N_1$  et  $N_2$ .

Après déformation, on observe les mêmes phénomènes que pour les cristaux non recuits, mais l'absorption diminue dans la zone déformée pour une longueur d'onde de  $525 \text{ m}\mu$  (centres  $N_1$ ). Le dichroïsme déjà signalé pour la bande  $M$  est visible.

**III. Cristaux irradiés déformés à chaud.** — Les spectres d'absorption des cristaux irradiés déformés à chaud ont été faits à température ambiante, pour des taux de déformation plastique variant de 0 à 3 %. Cette déformation plastique était obtenue par flexion en quatre points.

A la différence de ce que l'on observe pour une déformation à froid, il n'apparaît pas de variation significative du coefficient d'absorption après déformation, pour la bande  $M$ . Il en est de même pour les autres bandes.

**IV. Cristaux irradiés, déformés à chaud puis recuits à  $400^\circ\text{C}$ .** — N'ayant pas observé, dans la série précédente, de variation significative du coefficient d'absorption, nous avons procédé à une nouvelle série de mesures en recuisant ces cristaux à une température de  $400^\circ\text{C}$ . Cette température avait été choisie, pour se situer peu au-dessous de la température de blanchiment total qui se produit en quelques minutes à  $450^\circ\text{C}$ .

Dans une expérience un cristal irradié avait été déformé en flexion en trois points à  $250^\circ\text{C}$ . Le taux de déformation maximale était de 4 %. Après recuit à  $400^\circ\text{C}$  pendant une demi-heure on constate (Fig. 2a) que les zones déformées plastiquement sont colorées, alors que le reste du cristal apparaît totalement incolore. Entre polariseurs croisés on peut observer (Fig. 2b) les plans de glissement dont la localisation coïncide avec celle de la coloration, et avec celle des charges électriques observées en xérogaphie [6]. Cette coloration est donc en relation avec le mouvement des dislocations.

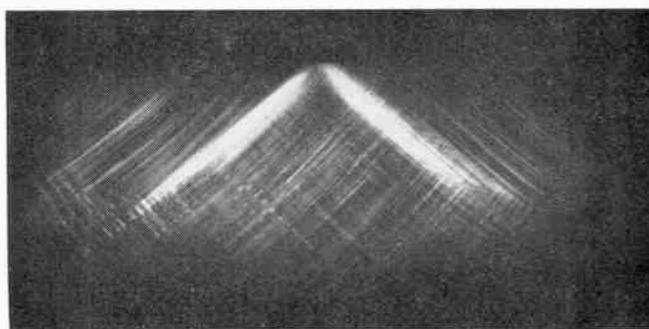
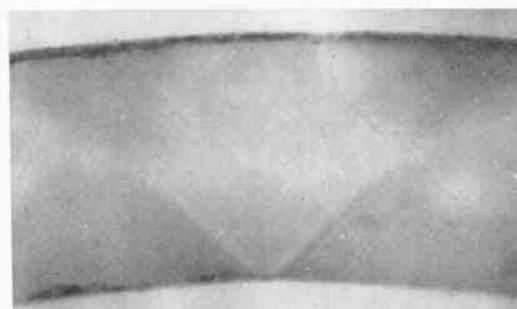


FIG. 2. — a) Cristal de LiF irradié, déformé en flexion à  $250^\circ\text{C}$ , recuit à  $400^\circ\text{C}$ .  
b) Le même cristal, entre polariseurs croisés.

Dans les expériences suivantes, la déformation a été faite à des températures différentes, 150, 250, 300°C; le recuit étant toujours effectué à 400°. La figure 3 donne les spectres d'absorption pour deux cristaux de LiF irradiés ayant subi à 300°C une déformation de 0,59 et 2 % respectivement et recuits à 400°C une demi-heure. Ces spectres ont été faits dans la zone déformée plastiquement; on constate un renforcement très net de la bande  $M$ ; l'absorption correspondant à la bande  $F$  augmente aussi, mais de façon moins significative. On remarquera vers 400  $m\mu$  et vers 480  $m\mu$  les épaulements  $S_1$  et  $S_2$  dont l'origine incertaine pourrait être attribuée soit aux centres  $F_3^+$  étudiés par Farge, Toulouse et Lambert [9], soit à un centre d'impuretés.

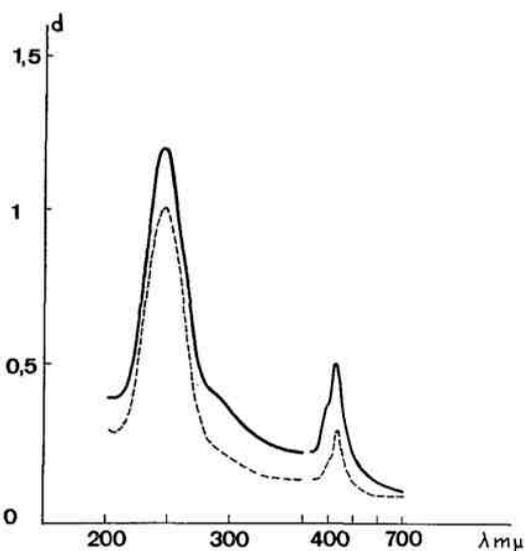


FIG. 3. — Spectres d'absorption de deux cristaux de LiF irradiés déformés en flexion à 300°C et recuits à 400°C. En ordonnée  $d$ , densité optique. Courbe en tirets : déformation de 0,59 %; courbe en trait continu : déformation de 2 %. L'interruption dans les courbes correspond à un changement dans l'échelle des abscisses.

Les figures 4 et 5 donnent en fonction du taux de déformation la valeur du coefficient d'absorption pour les différentes températures. On constate tout d'abord sur la figure 4 que pour les centres  $M$ , le fait que le cristal ait été chauffé d'abord à 150°, 250° ou 300°C ne modifie pratiquement pas, pour une déformation nulle, le coefficient d'absorption après recuit à 400°C. Par contre la persistance des centres  $M$  après recuit augmente linéairement avec la déformation, le phénomène étant surtout marqué à 300°C.

Sur la figure 5 sont reportés les résultats corres-

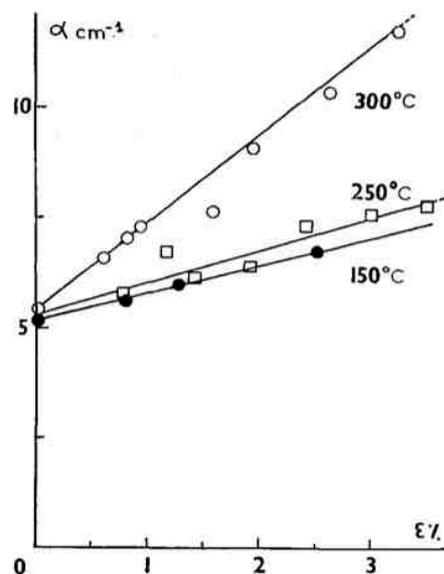


FIG. 4. — Variation du coefficient d'absorption pour la bande  $M$ , en fonction du taux de déformation maximale. — Cristaux déformés à diverses températures et recuits uniformément à 400°C.

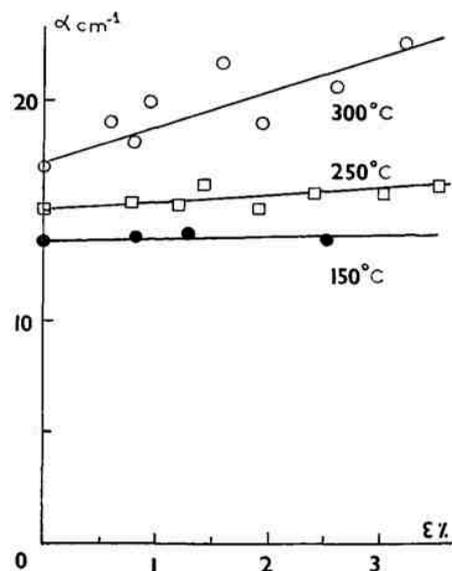


FIG. 5. — Variation du coefficient d'absorption pour la bande  $F$ . Mêmes cristaux que pour la figure 4.

pondant à la bande  $F$ . Les différences qu'on observe pour une déformation nulle, à diverses températures, ne doivent pas être considérées comme significatives, si

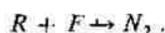
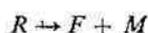
l'on tient compte des erreurs de mesures, l'absorption étant beaucoup plus forte que pour la bande *M*. On trouve, comme pour les centres *M*, une persistance accrue des centres *F* pour les cristaux déformés. Mais ce fait est moins marqué que pour la bande *M*.

Pour la bande *R*<sub>1</sub>, ainsi que pour *S*<sub>1</sub> et *S*<sub>2</sub> on observe de même un persistance accrue avec la déformation.

Partant de cristaux irradiés où l'absorption pour la bande *F* est de 200 cm<sup>-1</sup> environ, après chauffage à 300°C pendant une demi-heure sans déformation, suivi d'un recuit à 400°C pendant une demi-heure, on trouve une absorption de 17 cm<sup>-1</sup>. Pour un échantillon ayant subi le même traitement thermique, mais déformé de 3 % maximum alors qu'il était à 300°, on trouve une absorption de 22 cm<sup>-1</sup>. Bien que la déformation ait augmenté de 30 % le nombre des centres *F* résiduels, on voit qu'il ne subsiste qu'environ 11 % des centres présents initialement. Pour les centres *M* l'absorption était initialement de 40 cm<sup>-1</sup>. La même déformation augmente de 125 % le nombre des centres *M* résiduels, qui représentent 39 % des centres initiaux.

**V. Discussion des résultats expérimentaux.** —

Le premier fait qu'il conviendrait d'expliquer c'est l'augmentation des centres *M* et *N* provoquée par la déformation à température ambiante. Il est vraisemblable que ces centres se forment par transformation d'autres centres ; les spectres réalisés ne nous permettent malheureusement que de faire des hypothèses sur leur nature. Dans les cristaux avant déformation on constate la présence de bandes *R*<sub>1</sub> et *R*<sub>2</sub> assez importantes. Admettons pour les centres *R* le modèle donné par Pick [10]. Au cours du passage des dislocations ces centres peuvent être détruits en donnant naissance à un centre *M* et à un centre *F* ; dans une autre possibilité la dislocation pourrait transporter au moins sur une courte distance un centre *F*, qui venant s'agglomérer au centre *R*, donnerait un centre *N*<sub>2</sub>. Ces mécanismes peuvent être représentés par les schémas suivants :



Ces schémas permettraient d'expliquer l'augmentation des bandes *M* et *N*<sub>2</sub> après déformation. Sur la zone déformée, les mesures faites avec le montage microspectrophotométrique, sont limitées au domaine spectral visible, c'est-à-dire que la diminution à prévoir des bandes *R*<sub>1</sub> et *R*<sub>2</sub> n'a pu être observée. L'anisotropie constatée dans les centres *M* et *N*<sub>2</sub> s'expliquerait soit par l'orientation préférentielle donnée à ces centres lors de leur formation par un ensemble de dislocations

à vecteurs de Burgers parallèles, soit par une polarisation de ces centres dans le champ des contraintes résiduelles.

Le recuit des cristaux irradiés augmente la proportion des centres complexes, d'où individualisation des centres *N*<sub>1</sub> et *N*<sub>2</sub>. Au cours de la déformation subséquente, le passage des dislocations peut détruire des centres *N*<sub>1</sub> et *N*<sub>2</sub>. Mais nous avons vu que cette déformation pouvait aussi amener la formation de centres *N*<sub>2</sub>. Le bilan de l'opération pourra donc être une augmentation des centres *N*<sub>2</sub> et une diminution des centres *N*<sub>1</sub>.

En ce qui concerne les cristaux déformés à chaud, il convient de noter que par suite du mode opératoire différent, le taux de la déformation atteint était plus faible que dans les essais faits à froid en compression. C'est probablement ce qui explique l'absence de modification après déformation.

Il reste à interpréter l'influence du recuit sur les cristaux déformés à chaud : dans les zones déformées tous les défauts semblent persister davantage que dans la zone non déformée. Pour préciser nous avons essayé de calculer le taux de centres piégés par unité de longueur de dislocation, d'une façon analogue à celle que nous avons utilisée pour les charges électriques [6]. La densité des dislocations par cm<sup>3</sup>, *Nd*, peut être estimée à partir de la déformation plastique  $\epsilon_p$  grâce à la formule donnée par Johnston et Gilman [11] :

$$Nd = 10^9 \epsilon_p \text{ en cm/cm}^3$$

La densité des centres de couleurs peut se calculer par la formule de Smakula [12] ; nous prendrons pour le facteur numérique la valeur  $0,87 \times 10^{17}$ , correspondant à une forme gaussienne pour la bande d'absorption. Pour les centres *F* nous adopterons pour la force de l'oscillateur la valeur  $f = 0,997$ . Dans un cristal déformé à 300° nous avons constaté que la persistance des centres *F* pour une déformation moyenne de 1,3 % se traduit par rapport au cristal non déformé par une variation du coefficient d'absorption  $\Delta\alpha_F = 3,70 \text{ cm}^{-1}$ . On obtient alors pour le nombre de centres *F* piégés par cm de dislocation la valeur  $1,7 \times 10^9$ . En supposant pour la ligne de dislocation la direction [100], le paramètre sur cette ligne est  $4,02 \times 10^{-8} \text{ cm}$ . Le nombre de centres *F* correspondant au paramètre sera donc de 68. D'après les résultats reportés sur les figures 4 et 5, il existe une relation linéaire entre  $\epsilon_p$  et  $\alpha$ . Il en résulte que le nombre de centres par unité de dislocations est indépendant du degré de déformation. Le calcul effectué pour les centres *F* et *M* à différentes températures donne les résultats suivants :

$T^{\circ}\text{C}$	Centres $F$		Centres $M$	
	par cm de dislocation	par unité paramétrique de dislocation	par cm de dislocation	par unité paramétrique de dislocation
150° ....	$1,1 \times 10^9$	44	$0,5 \times 10^9$	20
250° ....	$1,1 \times 10^9$	44	$0,5 \times 10^9$	20
300° ....	$1,7 \times 10^9$	68	$1,5 \times 10^9$	60

Le nombre de centre par unité de dislocation est beaucoup trop élevé pour qu'on puisse supposer que les centres sont situés sur des crans le long de la ligne de dislocation. Par contre il s'explique si on considère que ces centres de type lacunaire se répartissent à l'intérieur de la zone en compression qui est associée à chaque ligne de dislocation. On notera d'ailleurs que les centres complexes, tels  $M$  ou  $R$ , qui correspondent à un défaut de matière plus important, paraissent davantage attirés que les centres  $F$ . On peut supposer que sous l'action du champ de contrainte il se produit une ségrégation des défauts. Tandis que ceux de type lacunaire tendront à migrer vers les parties en compression, ceux de type interstitiel se dirigeront vers les parties en tension. Il en résulte que la destruction des centres au chauffage, qui peut se faire par annihilation

d'un défaut de type lacunaire par un défaut de type interstitiel, va voir son processus ralenti dans la zone déformée. Ceci est en accord avec les observations faites sur KCl par Damm [13] qui conclut que les dislocations freinent la diffusion des centres colorés.

#### Bibliographie

- [1] WIEGAND (D. A.), SMOLUCHOWSKI (R.), *Phys. Rev.*, 1959, **116**, p. 1069.
- [2] WIEGAND (D. A.), TURNER (R. G.), SMOLUCHOWSKI (R.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1966, **27**, p. 1251.
- [3] SCHAEFFER (B.), DUPUY (C. H. S.), SAUCIER (H.), *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1965, **261**, p. 5424.
- [4] DUPUY (C. H. S.), SCHAEFFER (B.), SAUCIER (H.), *J. Physique*, 1966, **T 27**, S. 7, 8, p. C3-21.
- [5] DUPUY (C. H. S.), SCHAEFFER (B.), *Proc. British Ceramic Soc.*, 1966, **6**, p. 257.
- [6] DUPUY (C. H. S.), *Bull. Soc. Franç. Mineral. Cristal.*, 1965, **88**, p. 533.
- [7] KUBO (K.), *J. Phys. Soc. Jap.*, 1961, **16**, p. 2294.
- [8] VAN DOORN (C. Z.), HAVEN (Y.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, p. 753.
- [9] FARGE (Y.), TOULOUSE (G.), LAMBERT (M.), *J. Physique*, 1966, **27**, 5-6, p. 287.
- [10] PICK (H.), *Z. Physik*, 1960, **159**, p. 69.
- [11] JOHNSTON (W. G.), GILMAN (J. J.), *J. Appl. Physics U. S. A.*, 1959, **30**, p. 129.
- [12] SMAKULA (A.), *Z. Physik*, 1930, **59**, p. 603.
- [13] DAMM (J. Z.), KOWALCZYK (J.), *Phys. Stat. Sol.*, 1964, **6**, p. 693.