

Etude par Diffusion des Rayons X aux Petits Angles de Monocristaux de Fluorure de Lithium Renfermant du Nickel en Faible Concentration*

PAR A. M. LEVELUT, M. LAMBERT ET A. GUINIER

Laboratoire de Physique des Solides,† Faculté des Sciences, 91 Orsay, France

(Reçu le 3 janvier 1968)

The clustering of nickel has been studied in a single crystal of lithium fluoride with about 2×10^{-3} Ni²⁺ ions per mole. The divalent ions cluster even at room temperature in samples quenched from dissolution temperature. The size of clusters is about 15 Å and their structure is not well defined. With annealing the clusters grow in size quickly, and their structure becomes that of spinel Li(LiNi)F₄ at 250°C.

Des monocristaux de fluorure mixte de lithium et de nickel contenant une forte proportion de nickel ont été étudiés par Jehanno & Péro (1968). Ces auteurs ont montré que le nickel qui se trouve à l'état d'ions divalents dispersés vers 500°C, précipite pour une température voisine de 500°C sous forme de cristaux cubiques de même orientation que la matrice et de paramètre environ deux fois plus grand (8,30 Å). La structure de cette seconde phase serait celle d'une spinelle inverse (Wyckoff, 1964) de composition correspondant probablement à la formule Li[LiNi]F₄.

D'autre part Bergé, Dubois, Blanc & Adam-Benveniste (1965) ont fabriqué un monocristal par fusion d'un mélange de poudres de NiF₂ et LiF. La concentration du produit de départ était d'une molécule de NiF₂ pour 100 molécules de LiF. Ces auteurs ont effectué sur ce cristal des mesures de conductivité électrique et d'absorption optique qui montrent qu'au delà de 400°C l'ion Ni²⁺ se substitue à deux ions lithium introduisant une lacune cationique dans le réseau (Fig. 1); il y a alors 5×10^{-3} lacunes d'ions positifs par molécule et par conséquent autant d'ions positifs divalents par anion fluor. L'écart entre cette concentration et celle de la poudre initiale s'explique par la présence d'inclusions de nickel métallique et d'oxyde de nickel dans certaines parties du cristal. A température ordinaire le nombre de lacunes mobiles est très faible. Enfin Petiau (1966) a mesuré les pertes diélectriques d'échantillons

provenant de ce même monocristal et constate qu'à basse température une grande partie des dipôles (Ni²⁺-lacune de lithium) est regroupée, le nickel aurait donc tendance à se rassembler au dessous de 400°C. Pour mieux connaître l'état de dispersion du nickel, la taille et la forme des amas, s'ils existent, nous avons fait des mesures de diffusion des rayons X lorsque le nickel est dissous à 400°C puis pour des cristaux trempés depuis une température supérieure à 400°C et recuits progressivement.

Pour cette étude nous avons utilisé les méthodes de diffusion des rayons X aux petits angles. Avec un montage classique de diffusion centrale avec compteur nous pouvons observer des hétérogénéités ayant de 20 à 500 Å de diamètre environ et en mesurer la taille et le nombre. Nous avons utilisé un second montage plus sensible qui permet de mesurer l'intensité diffusée par de très petits défauts et même par des atomes étrangers isolés, si leur facteur de diffusion atomique est suffisamment différent de celui des atomes qu'ils remplacent. Le pouvoir diffusant, c'est-à-dire le nombre d'électrons indépendants qui donneraient la même intensité diffusée dans le même angle solide avec le même faisceau incident est alors donné par la formule de Laue (si la substitution se fait sans distorsion du réseau):

$$I = Cf^2, \quad (1)$$

où I est le pouvoir diffusant rapporté à une molécule, C la concentration moléculaire du soluté et f le nombre d'électrons supplémentaires introduits par un atome étranger. Ce pouvoir diffusant est indépendant de l'angle de diffusion. Lorsque les atomes se regroupent le pouvoir diffusant décroît de plus en plus rapidement lorsque l'angle de diffusion augmente et à nombre total d'atomes constant, le pouvoir diffusant extrapolé pour un angle nul est proportionnel au nombre moyen d'atomes dans un amas. Le montage que nous utilisons (Levelut, Lambert & Guinier, 1962) est à symétrie cylindrique autour d'un faisceau monochromatique ponctuel et nous recueillons toute l'énergie diffusée dans une couronne circulaire augmentant ainsi l'énergie reçue à pouvoir diffusant égal par rapport à un montage clas-

* Cet article recouvre en partie le travail de la thèse de doctorat ès-sciences physiques enregistrée au C.N.R.S. sous le n° AO 1555 et qui sera soutenue par A. M. Levelut à la Faculté des Sciences d'Orsay en 1967-1968.

† Laboratoire associé au C.N.R.S.

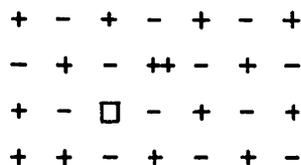


Fig. 1. Schéma du réseau d'un halogénure alcalin renfermant un ion divalent ++ associé à une lacune □.

sique, et par conséquent la sensibilité du montage. Nous pouvons ainsi mesurer le pouvoir diffusant d'atomes dispersés si leur concentration dépasse un millième; notre appareil est donc bien adapté à l'étude de la coagulation du nickel dans le monocristal fabriqué par P. Bergé.

Etat du nickel à haute température

Avec notre appareillage il est possible de chauffer les échantillons et de faire des mesures de pouvoir diffusant à différentes températures jusqu'à 400°C. Lorsqu'on chauffe les cristaux à 400°C le pouvoir diffusant (déduction faite de celui du fluorure de lithium à même température) est indépendant de l'angle de diffusion; la valeur trouvée est la même pour tous les échantillons observés (Fig. 2) soit:

$$I = 0,6 \text{ el. mol}^{-1}.$$

Lorsqu'on effectue des mesures sur des cristaux portés à 400°C ou plus puis refroidis à l'air le plus rapidement possible, le pouvoir diffusant est toujours supérieur à la valeur obtenue ci-dessus, ce qui semble prouver que les atomes de nickel se regroupent au cours de la trempe. Lorsque celle-ci a été rapide le pouvoir diffusant varie entre 0,7 et 1 el.mol⁻¹ (Fig. 3). L'agglomération est encore très faible. D'autre part nous avons vérifié qu'il n'y a pas d'autre phase par des diagrammes de cristal tournant. Le nickel se trouve donc dispersé dans le réseau au dessus de 400°C et reste dans cet état après trempe.

Nous pouvons alors évaluer la concentration du nickel au moyen de la formule (1): si nous supposons que chaque ion divalent est accompagné d'une lacune cationique voisine la substitution de deux ions Li⁺ par un ion Ni²⁺ apporte 22 électrons supplémentaires. Si l'on tient compte de la correction de dispersion sur le facteur de structure du nickel soit $Af = -3,6, 18,4$ électrons seulement participent à la diffusion des rayons X, et la concentration en ions Ni²⁺ par ion F⁻ est alors:

$$C = \frac{0,6}{(18,4)^2} = 1,8 \times 10^{-3}.$$

Cette concentration est trois fois plus faible que celle déduite des mesures de conductivité. Plusieurs hypothèses peuvent être discutées pour expliquer cette différence.

(a) La formule de Laue ne s'applique pas s'il y a une distorsion du réseau autour de l'impureté. L'ion Ni²⁺ a pour rayon 0,58 Å comme l'ion Li⁺, la distorsion si elle existe ne peut donc provenir que de la présence d'un champ électrostatique, or les déplacements des ions autour du dipôle formé par l'ion étranger et la lacune devraient entraîner une variation du paramètre du fluorure de lithium. La variation de paramètre mesurée est faible et telle que le pouvoir diffusant par ion Ni²⁺ diminuerait de 13% environ, donc ne peut expliquer la faible concentration mesurée.

(b) La formule de Laue ne s'applique pas parce que la répartition des atomes n'est pas celle que nous avons supposée, soit parce que les lacunes et les ions divalents ne sont pas associés deux à deux (en réalité cet effet tendrait à augmenter le pouvoir diffusant à concentration égale et ne peut donc expliquer la valeur observée), soit parce qu'il existe un ordre à petite distance, ce qui est en contradiction avec la tendance à la coagulation du nickel observée en dessous de 400°C.

(c) Il se peut, et c'est l'hypothèse la plus vraisemblable qu'il y ait un écart réel entre la concentration que nous avons mesurée et celle qui est déduite des mesures de conductivité électrique. En effet Petiau

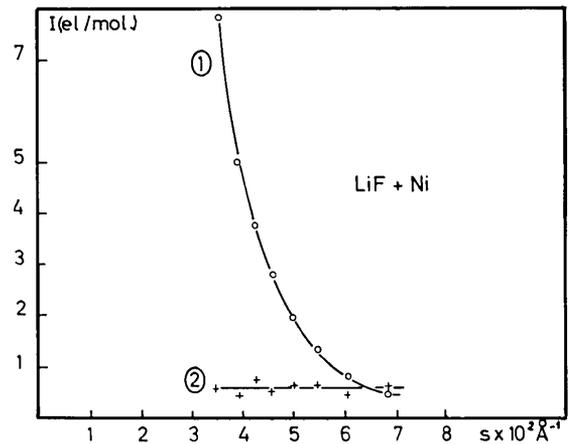


Fig. 2. Pouvoir diffusant d'un échantillon en fonction de $s = 2 \sin \theta / \lambda$, θ angle de diffusion (le pouvoir diffusant de fluorure de lithium pur a été retranché), (1) avant traitement thermique, (2) à 400°C.

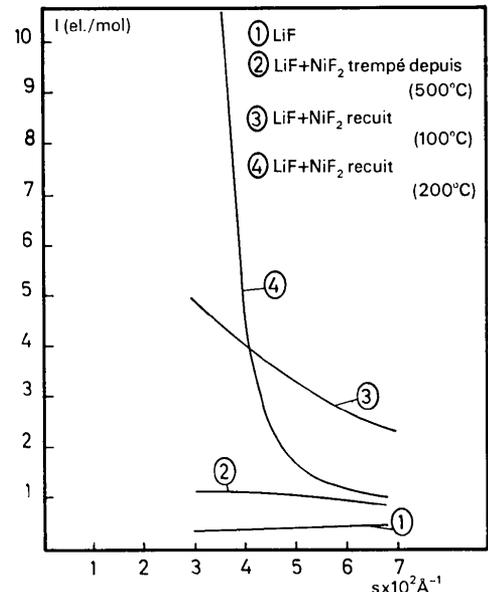


Fig. 3. Pouvoir diffusant d'échantillons trempés et recuits: (1) fluorure de lithium pur, (2) fluorure de lithium dopé trempé depuis 500°C, (3) fluorure de lithium dopé trempé puis recuit à 100°C, (4) fluorure de lithium dopé trempé puis recuit à 200°C.

(1966) n'observe jamais plus de 2×10^{-3} dipôles isolés (Ni^{2+} -lacune de Li^+) mobiles dans les cristaux trempés depuis haute température, valeur qui est tout à fait en accord avec nos mesures. On pourrait donc admettre que le nombre de lacunes de lithium mesurées par conductivité est différent du nombre de cations divalents. Une autre explication plus simple serait que les échantillons étudiés par les différentes méthodes sont différents car le cristal est inhomogène. Nous admettons donc que nos échantillons contiennent $1,8 \times 10^{-3}$ ions Ni^{2+} par molécule LiF .

Précipitation par recuits à température variable de cristaux trempés

Lorsque nous refroidissons lentement les cristaux depuis 400°C il y a coagulation du nickel mais la taille des précipités varie très rapidement et continue d'évoluer pendant la mesure. Le regroupement se fait plus progressivement dans les cristaux trempés et recuits ensuite à des températures croissantes; c'est pourquoi nous avons limité notre étude à ces derniers.

Nous avons trempé des cristaux depuis 450 à 500°C et les avons recuits pendant 10 h à 50°C puis 1 h 30 à des températures variant de 100 à 370°C . La taille des amas diffusants est bien définie à chaque température: la loi approchée de Guinier (variation exponentielle du pouvoir diffusant en fonction du carré de l'angle de diffusion) est toujours vérifiée dans le domaine angulaire exploré. Le rayon de giration mesuré varie depuis $5,7 \text{ \AA}$ pour un recuit à 50°C jusqu'à 100 \AA pour un recuit à 370°C (Figs. 3 et 4). Nous avons constaté qu'en prolongeant le recuit à 100°C la courbe de diffusion ne variait pas, par conséquent, l'état d'équilibre est toujours atteint. Il semble donc que l'énergie mise en jeu lors du passage du nickel de la solution dans les agglomérats soit très faible, ce qui est confirmé par le fait qu'un cristal refroidi évolue dès la température ambiante.

La loi de Guinier étant bien vérifiée, nous pouvons, à partir des mesures quantitatives d'intensité diffusée essayer de déterminer le nombre d'amas diffusant dans le cristal. En effet la valeur $I(0)$ obtenue en extrapolant

la courbe de diffusion pour l'angle de diffusion nul est fonction de la densité électronique des particules diffusantes et de leur nombre:

$$I(0) = \eta V^2 (\rho - \rho_0)^2, \quad (2)$$

où $I(0)$ représente le pouvoir diffusant d'un volume donné de l'échantillon, η le nombre moyen de particules présentes dans ce même volume, V le volume moyen d'une particule et $(\rho - \rho_0)$ la différence entre la densité électronique du précipité et celle de la matrice. La formule (2) nous fournit donc une relation entre la quantité totale de précipité et leur densité électronique et pour interpréter complètement les mesures de pouvoir diffusant il nous faut connaître l'une ou l'autre de ces quantités.

Nous avons donc tenté de déterminer la nature des précipités en étudiant la diffraction des rayons X aux grands angles.

Lorsque la température de recuit est supérieure à 230°C on peut observer sur un diagramme de cristal tournant des taches de diffraction supplémentaires qui correspondent à la phase spinelle identifiée par Jehanno & Pério (1968). Nous pouvons aussi observer l'évolution de cette phase sur des photographies obtenues en irradiant l'échantillon fixe perpendiculairement au plan (100): les noeuds $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ du réseau réciproque (3, 1, 1, de la phase spinelle) sont alors dans les conditions de réflexion (Fig. 5). Nous constatons alors qu'à chaque température la largeur de ces taches est compatible avec la dimension des agglomérats observés par diffusion centrale.

Lorsque la température de recuit est inférieure à 230°C nous voyons apparaître sur les photographies de cristal fixe des trainées de diffusion réparties principalement sur des portions de plan $\left(\frac{2h+1}{2}, \frac{2h+1}{2}, 0\right)$ du réseau réciproque du fluorure de lithium (Fig. 5). Il n'y a pas de diffusion sur les axes $\langle 100 \rangle$ du réseau réciproque entre l'origine et les noeuds 200 du fluorure de lithium et en particulier pas de diffusion anisotrope au voisinage du faisceau incident. Si le diagramme de diffraction était celui de petits cristaux, on retrouverait le même domaine de diffusion autour de chaque noeud du réseau réciproque et l'anisotropie observée aux grands angles existerait aussi pour le noeud (000). Il semble donc que ces trainées soient plutôt la conséquence d'un désordre dans l'arrangement des chaînes $\langle 110 \rangle$ de l'une des deux phases en présence.

Interprétation des résultats

Soit C_0 la concentration totale du nickel mesurée à haute température ($C_0 = 1,8 \times 10^{-3}$), C_p la concentration du nickel dans la phase précipitée (c'est-à-dire les agglomérats observés par diffusion aux petits angles) et C celle du nickel en solution dans le fluorure. Toutes ces concentrations atomiques sont définies en nombre d'ions Ni^{2+} par nombre d'anions, ainsi à la phase Li_2NiF_4 correspond la concentration $C_p = 0,25$ (1 nickel

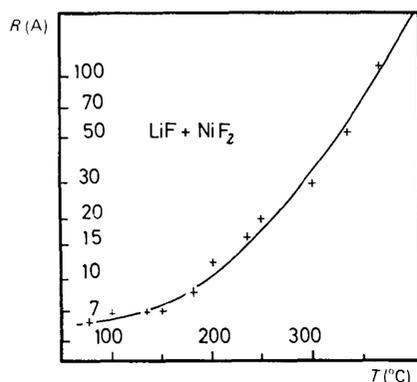


Fig. 4. Variation de la taille des agglomérats avec la température.

pour 4 fluors). Si ρ_p est la densité électronique du précipité et ρ celle de la solution solide on a :

$$\rho_p - \rho = f \times (C_p - C) N_0,$$

où f est le nombre effectif d'électrons introduits par un ion Ni^{2+} soit 18,4 et N_0 le nombre de molécules par unité de volume du cristal. La relation (2) s'écrit alors :

$$I(0) = \eta V^2 (C_p - C)^2 N_0^2 f^2, \quad (2 \text{ bis})$$

où $I(0)$ et η sont rapportés tous les deux à une molécule de l'échantillon.

Si nous écrivons que le nickel décelé par diffusion des rayons à haute température se partage entre les agglomérats et la solution solide nous obtenons la relation (3) :

$$C_0 = C + \eta V N_0 (C_p - C), \quad (3)$$

des relations (2 bis) et (3) nous tirons :

$$(C_0 - C) (C_p - C) = \frac{I(0)}{N_0 V f^2}, \quad (4)$$

en négligeant C devant C_p nous obtenons :

$$(C_0 - C) C_p = \frac{I(0)}{N_0 V f^2}. \quad (4 \text{ bis})$$

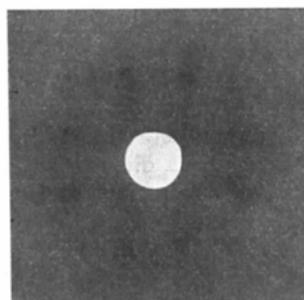
La relation (4) bis nous permet de déterminer l'une des deux concentrations de la matrice et du précipité connaissant l'autre.

Nous pouvons distinguer deux étapes dans l'évolution du précipité puisque ce n'est qu'au dessus de 230°C que nous connaissons la structure de la deuxième phase, donc les phénomènes sont alors plus simples à interpréter :

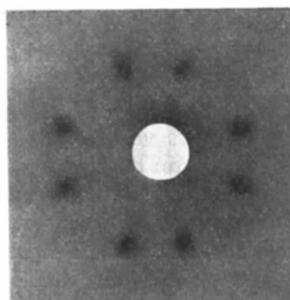
(a) *Recuits à des températures supérieures à 230°C*

Nous attribuerons à la phase précipitée la composition Li_2NiF_4 et par conséquent la composition $C_p = 0,25$. Si nous supposons que les particules diffusantes sont des cubes* nous pouvons déterminer $C_0 - C$ à

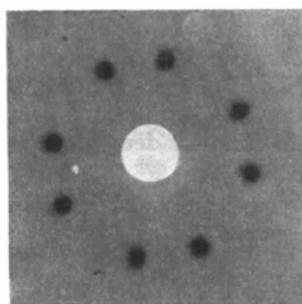
* Le calcul conduirait sensiblement aux mêmes résultats si nous supposons que les particules sont sphériques, mais il est particulièrement simple dans le cas de cubes car le rayon de giration est égal à la demi-arête.



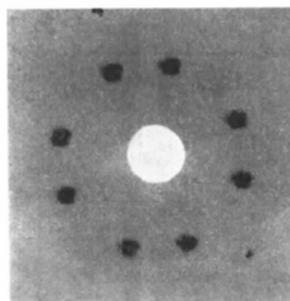
Recuit 1 h. 30 à 150°
Durée d'exposition 30'



Recuit 1 h. 30 à 200°
Durée d'exposition 30'



Recuit 1 h. 30 à 250°
Durée d'exposition 30'



Recuit 1 h. 30 à 300°
Durée d'exposition 30'

Fig. 5. Evolution au cours des traitements thermiques : photographie de cristal fixe plan (100) perpendiculaire au faisceau incident.

partir de la formule (4 bis). La quantité $C_0 - C$ de nickel précipité reste très faible et ne dépasse pas le quart du nickel total. Nous avons représenté Fig. 6 – courbe 1 continue – la variation de la concentration de la solution en fonction de la température. Comme il s'agit d'un état d'équilibre cette concentration C est liée à la température absolue T par la formule :

$$C = A \exp(-W/kT), \quad (5)$$

où W est l'énergie nécessaire pour faire passer un ion Ni^{2+} du précipité dans la solution. On a de plus pour $T = T_s$ température de dissolution totale $C_0 = A \exp(-W/kT_s)$.

Nous pouvons donc déterminer W en traçant la courbe $\log C = f(1/T)$ soit :

$$W = 0,05 \text{ eV}.$$

Cette valeur est sûrement très faible mais elle n'est pas déterminée avec précision.

(b) Recuits à des températures inférieures à 230°C

Entre 50 et 230°C nous ne connaissons pas la structure des amas qui est sans doute mal définie. La quantité $I(0)/N_0 V f^2$ décroît de 50°C à 130°C pour rester sensiblement constante ensuite. Donc si nous admettons que la composition de la phase riche en nickel reste celle qui a été définie à haute température la solution serait sursaturée et contiendrait à 50°C deux fois plus de nickel que ne le voudrait l'équilibre (Fig. 6

courbe 2 pointillé). Or ceci soit étonnant puisqu'il semble que l'équilibre est toujours atteint. Bien plus la concentration d'une solution sursaturée ne peut augmenter lorsque la température croît (ce qui serait le cas dans cette hypothèse entre 50 et 130°C). C'est pourquoi nous avons été amenés à admettre que dans le premier stade de l'évolution la composition des agglomérats de nickel pouvait varier.

En effet d'après la formule (4 bis) la quantité de nickel précipité ($C_0 - C$) varie en raison inverse de la concentration C_p du précipité. Nous supposons pour décrire schématiquement l'évolution du cristal que l'équilibre thermodynamique est atteint dès 50°C (pendant la durée du recuit) et que l'énergie W nécessaire pour faire passer le nickel des amas dans la matrice ne dépend pas de la composition de celle-ci. La concentration de la solution solide est alors donnée par la formule (4) (Fig. 6 courbe 1), et de la formule (3) nous pouvons tirer la concentration C'_p de la seconde phase. Si $C_0 - C$ est la concentration calculée pour la composition $C_p = 0,25$ et $C_0 - C'$ celle correspondant à l'équilibre, on a :

$$C_p(C_0 - C) = C'_p(C_0 - C').$$

Nous voyons donc d'après la Fig. 5 que la composition du précipité varie entre $0,125$ pour 50°C et $0,25$ pour 230°C (courbe 3 Fig. 6). La formule varie donc entre Li_6NiF_8 et Li_2NiF_4 .

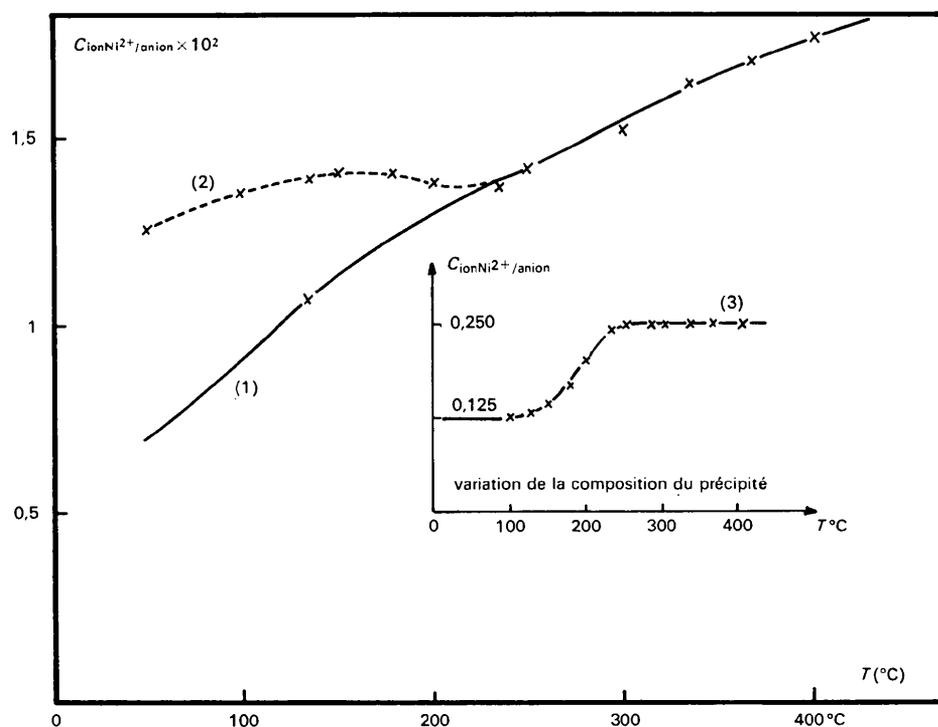


Fig. 6. Variation de la composition de la solution et du précipité avec la température: (1) concentration de la solution solide à l'équilibre, (2) concentration de la solution solide dans l'hypothèse où la composition du précipité reste constante, (3) variation de la composition du précipité lorsque la solution solide est toujours en équilibre.

Une telle variation de composition est confirmée par l'absence de taches de diffractions remplacées par des diffusions aux grands angles qui semblent traduire l'existence d'un désordre dans le précipité. Ce désordre entraînerait une variation dans la composition de la maille spinelle. Le précipité serait constitué de chaînes $\langle 110 \rangle$ ordonnées, plus ou moins rapprochées les unes des autres selon la composition du précipité.

Le diagramme de diffraction aux grands angles se transforme bien vers 200°C, les traînées de diffusion disparaissent lorsque la composition du précipité devient constante. C'est aussi à partir de 200°C que la taille des précipités croît rapidement (Fig. 3). Jusqu'à 200°C les cristaux contiennent moins d'une trentaine de mailles de structure spinelle ce qui explique probablement que leur composition soit mal définie.

L'évolution telle que nous venons de la décrire n'est évidemment qu'un schéma permettant de préciser le type de précipitation. Pour faire une description plus exacte il faudrait tenir compte de la variation de l'énergie de liaison de l'ion nickel avec la composition du précipité et de l'influence de l'énergie superficielle entre les deux phases; cette dernière doit être importante dans les premiers stades de l'agglomération.

Conclusion

L'étude d'un monocristal renfermant $1,8 \times 10^{-3}$ ions Ni^{2+} par molécule nous a permis de préciser le proces-

sus de précipitation après trempe qui se fait en deux étapes.

Par recuit à basse température il apparaît une phase de composition mal définie et qui varie avec la température. On peut considérer que cette étape est une pré-précipitation: les agglomérats formés restent de petite taille et ne contiennent pas plus d'un millier d'ions de chaque signe. Par recuit ces cristaux s'enrichissent en nickel pour atteindre la composition de la phase stable à haute température Li_2NiF_4 vers 30°C et grossissent ensuite. Au delà de cette température on peut véritablement parler de précipitation. Nous avons déterminé la composition de la solution solide à l'équilibre et mesuré l'énergie nécessaire pour faire passer l'ion Ni^{2+} d'une phase à l'autre: cette énergie très faible 0,05 eV explique la relativement grande solubilité du nickel dans le fluorure de lithium.

Références

- BERGE, P., DUBOIS, M., BLANC, G. & ADAM-BENVENISTE, M. (1965). *J. de Phys.* **26**, 339.
 JEHANNO, G. & PERIO, P. (1968). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* A paraître.
 LEVELUT, A. M., LAMBERT, M. & GUINIER, A. (1961). *C.r. Acad. Sci. Paris*, **255**, 319.
 PETIAU, J. (1966). Thèse, Faculté des Sciences de Paris.
 WYCKOFF, R. W. G. (1964). *Crystal Structures*, Vol. 2, Chap. 8. New York: Interscience Publishers.

Acta Cryst. (1968). **A24**, 464

Periodic Slip Processes and the Formation of Polytypes in Zinc Sulphide Crystals

By S. MARDIX, Z. H. KALMAN AND I. T. STEINBERGER*

Department of Physics, Hebrew University, Jerusalem, Israel

(Received 24 April 1967 and in revised form 21 December 1967)

Inherent deformations of ZnS polytype regions are determined by measuring angles between linear markings. The deformations are correlated to the crystallographic structures of the polytypes as well. The relations clearly indicate that polytype formation occurred by a periodic slip process after crystal growth had been completed. Further observations substantiating this model are quoted.

Introduction

Various theories were put forward to explain the phenomenon of polytypism. Frank (1951) explained the formation of polytypes in silicon carbide by a growth mechanism around a screw dislocation. Frank's theory was improved by Mitchell (1957*a,b*) and Krishna & Verma (1965) to account for polytypism in silicon carbide and cadmium iodide.

Considering polytypes in ZnS, it was stated in previous publications (Lendvay & Kovács, 1966; Mardix & Steinberger, 1966; Daniels, 1966), that polytypes may be formed after growth by allotropic transformations governed by a periodic slip process. In this paper we show that this mechanism of allotropic transformation is the most common, if not the only, mechanism involved in polytype formation in ZnS.

Linear features appearing on a crystal's faces are investigated as to the correlation between their tilt plane, angle of tilt and the structure of the region on which they appear.

* On leave of absence at the Department of Chemistry, University of Southern California, Los Angeles, Calif. 90007, U.S.A.