



**HAL**  
open science

## Effet photoplastique dans ZnS de structure blende entre 300 et 620 K

J.J. Couderc, C. Levade, A. Kara

► **To cite this version:**

J.J. Couderc, C. Levade, A. Kara. Effet photoplastique dans ZnS de structure blende entre 300 et 620 K. *Revue de Physique Appliquée*, 1990, 25 (11), pp.1129-1138. 10.1051/rphysap:0199000250110112900 . jpa-00246283

**HAL Id: jpa-00246283**

**<https://hal.science/jpa-00246283v1>**

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.

Classification

Physics Abstracts

46.30J — 62.20F — 81.40L

## Effet photoplastique dans ZnS de structure blende entre 300 et 620 K

J. J. Couderc, C. Levade et A. Kara

Laboratoire de Physique des Solides associé au C.N.R.S., U.P.S. et I.N.S.A. Avenue de Rangueil, 31077 Toulouse Cedex, France

(Reçu le 5 février 1990, accepté le 5 mars 1990)

**Résumé.** — Des essais de déformation par compression uniaxiale suivant [110] ont été réalisés sur des monocristaux naturels de ZnS entre 300 et 620 K dans le noir et sous illumination U.V. pour étudier l'effet photoplastique (E.P.P.). Un E.P.P. positif (durcissement), disparaissant vers 620 K est mis en évidence ainsi que des oscillations de contrainte dont la période et l'amplitude diminuent lorsque la température croît. Les observations par M.E.T., les variations de la contrainte d'écoulement plastique (C.E.P.) avec la température et les faibles valeurs du volume d'activation montrent que, dans le noir comme sous illumination, le mécanisme de Peierls contrôle le glissement des dislocations. Pour une température ou une contrainte données, le volume d'activation est toujours plus grand sous illumination, ce qui conduit à une enthalpie d'activation plus élevée. L'E.P.P. trouverait donc essentiellement son origine dans l'élévation de la barrière de Peierls sous illumination.

**Abstract.** — Deformation tests by uniaxial compression in the [110] direction have been performed on ZnS natural single crystals between 300 and 620 K in the dark and under illumination to study the photoplastic effect (P.P.E.). A positive P.P.E. (hardening), vanishing near 620 K, was revealed as well as a repeated yielding effect, the frequency and the amplitude of which were decreasing with increasing temperature. T.E.M. observations, the temperature dependence of the flow stress and the low values of the activation volume are consistent with dislocation glide being controlled by a Peierls mechanism in the dark as well as under illumination. The activation volume is always larger under illumination for a given  $T$  or  $\tau$ . This suggests an activation enthalpy larger under illumination. The P.P.E. could mainly originate from an illumination induced increase of the Peierls barrier.

### 1. Introduction.

Les composés du type  $A^{II}B^{VI}$  sont des matériaux de structure blende ou wurtzite dont les liaisons ionocovalentes ont une forte composante ionique. La plasticité de ces matériaux présente une particularité remarquable : l'effet photoplastique (E.P.P.) [1]. Il se traduit par une modification de la contrainte d'écoulement plastique (le plus souvent, une augmentation : E.P.P. positif) lorsque l'on illumine l'échantillon avec une radiation dont la longueur d'onde est voisine de la limite d'absorption optique intrinsèque du matériau.

L'E.P.P. dans les composés  $A^{II}B^{VI}$  montre clairement que les changements de l'état électronique du matériau affectent le mouvement des dislocations ; il présente donc un intérêt fondamental. Cependant il reste encore mal expliqué. D'une manière générale, l'illumination d'un semi-conducteur par une lon-

gueur d'onde voisine de la limite d'absorption entraîne d'une part l'augmentation de la charge des dislocations, d'autre part une variation de la charge des centres localisés qui captent les porteurs hors d'équilibre induits par l'illumination (formation de photo-obstacles). L'E.P.P. positif serait dû à une modification — liée à ces variations de charges — des mécanismes élémentaires du mouvement des dislocations.

Jusqu'à ce jour très peu de travaux ont été consacrés spécifiquement à la photoplasticité de ZnS [2-4]. Par ailleurs, la déformation plastique de monocristaux naturels de ZnS (blende) a déjà été étudiée par les auteurs [5, 6] entre 300 et 873 K, c'est-à-dire entre 0,2 et 0,6  $T_s$  ( $T_s$  : température de sublimation = 1 450 K). Le présent travail est consacré à l'analyse de l'E.P.P. dans ce composé entre 300 et 620 K (0,2 à 0,43  $T_s$ ). Les différents modèles proposés seront discutés à la lumière de nos résultats.

Tableau I. — Fréquence et période des oscillations de contrainte en fonction de la température.

[Frequency and period of the repeated yielding vs. temperature.]

T(K)	300	345	375	429
Fréquence (mn <sup>-1</sup> )	≅ 0,33	≅ 1	≅ 1,25	—
Période (mn)	≅ 3	≅ 1-1,2	≅ 0,8	0

## 2. Techniques expérimentales.

Les échantillons sont des monocristaux naturels de blende miellée (provenance : Picos de Europa, Santander, Espagne) dont la teneur totale en impuretés est inférieure à 1 000 p.p.m., les impuretés principales étant le fer ( $\leq 0,07$  at.%) et le cadmium ( $\leq 0,03$  at.%) d'après les analyses à la microsonde électronique. En outre des traces d'ions  $Mn^{2+}$  ont été détectées par R.P.E. Les échantillons extraits de blocs différents présentent en général des teneurs en impuretés variables.

Les monocristaux sont découpés à la scie à fil en parallélépipèdes ( $\cong 2 \times 4 \times 6$  mm<sup>3</sup>) dont la plus grande dimension est parallèle à [110], choisie comme axe de compression. Afin d'homogénéiser la densité initiale de dislocations, chaque échantillon est prédéformé de 1% à 573 K, la densité de dislocations étant alors de l'ordre de  $10^8$  cm<sup>-2</sup>. Les essais de compression à vitesse de cisaillement constante ( $\dot{\gamma} \cong 3,7 \times 10^{-5}$  s<sup>-1</sup>) sont effectués sous atmosphère d'hélium sur un bâti Instron équipé d'un four à regard. L'illumination de l'échantillon est réalisée à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure de 125 W dont le rayonnement est focalisé sur l'échantillon par une lentille de quartz. Un filtre de verre coloré limite une bande de 50 nm de largeur centrée sur 350 nm, l'énergie des photons étant légèrement inférieure à la largeur de la bande interdite (3,66 eV à 300 K). Le flux reçu par l'échantillon est  $\cong 0,7$  mWcm<sup>-2</sup>. Par ailleurs, l'échantillon est isolé électriquement du bâti par deux rondelles d'alumine.

Les observations par microscopie électronique en transmission (MET) sont effectuées sur un appareil JEOL 200 CX opérant à 200 kV (Service TEM-SCAN de l'Université Paul Sabatier, Toulouse). Les échantillons sont amincis par polissage chimique.

## 3. Résultats expérimentaux.

**3.1 EFFET PHOTOPLASTIQUE POSITIF.** — Comme tous les composés A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> de structure blende, ZnS présente un E.P.P. positif (durcissement); la variation relative de la contrainte  $\Delta\tau/\tau$  peut atteindre 100%. Si l'illumination est maintenue, des oscillations de la contrainte s'amortissant avec le temps

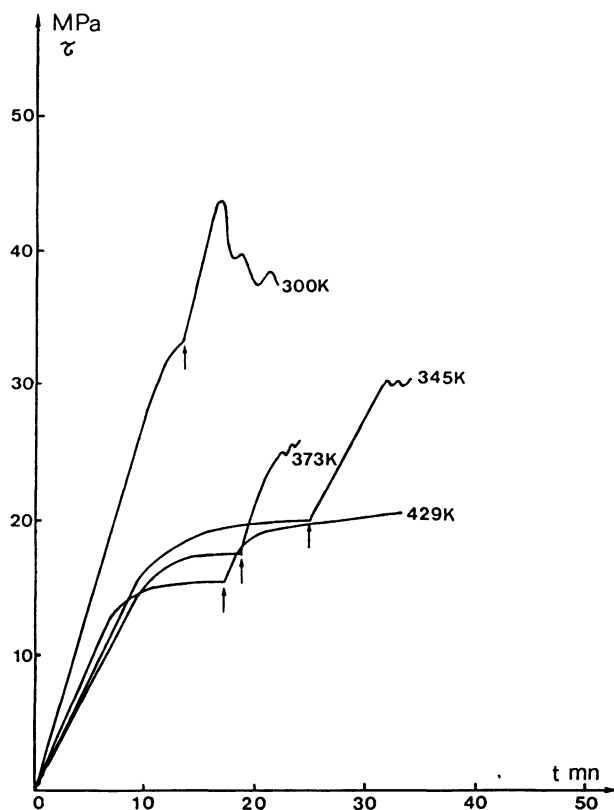


Fig. 1. — E.P.P. positif et oscillations de la contrainte réduite sous illumination à diverses températures. La flèche (↑) indique le début de l'illumination avec  $\lambda \cong 350$  nm.

[Resolved stress vs. strain (time) showing positive P.P.E. and repeated yielding under illumination at several temperatures. The arrow (↑) shows the start of the illumination with  $\lambda \cong 350$  nm.]

apparaissent (Fig. 1). Un phénomène analogue (« repeated yielding ») a été signalé sur ZnO [7] et CdS [8], tous deux de structure wurtzite, où un E.P.P. positif apparaît lorsque le glissement basal est activé. Dans ZnS, l'amplitude des oscillations est maximale à la température ambiante et diminue lorsque cette dernière s'élève. Ces oscillations disparaissent vers 400 K. D'autre part, à l'inverse des observations de Mayer et Galligan [8], la fréquence des oscillations augmente avec la température (tableau I).

La variation de l'E.P.P. en fonction de la déformation a été étudiée à 373 K : 11 illuminations successives ont été réalisées sur le même échantillon (Fig. 2a). La figure 2b représente la variation correspondante de  $\Delta\tau$  qui mesure l'E.P.P., en fonction du cisaillement  $\gamma$  : l'E.P.P. est maximal au tout début de la déformation puis reste pratiquement constante jusqu'à  $\gamma \cong 12$  %.

L'E.P.P. n'est pas totalement réversible puisque le taux de consolidation est toujours plus élevé sous illumination que dans le noir (rapport 1,2 à 1,6) :

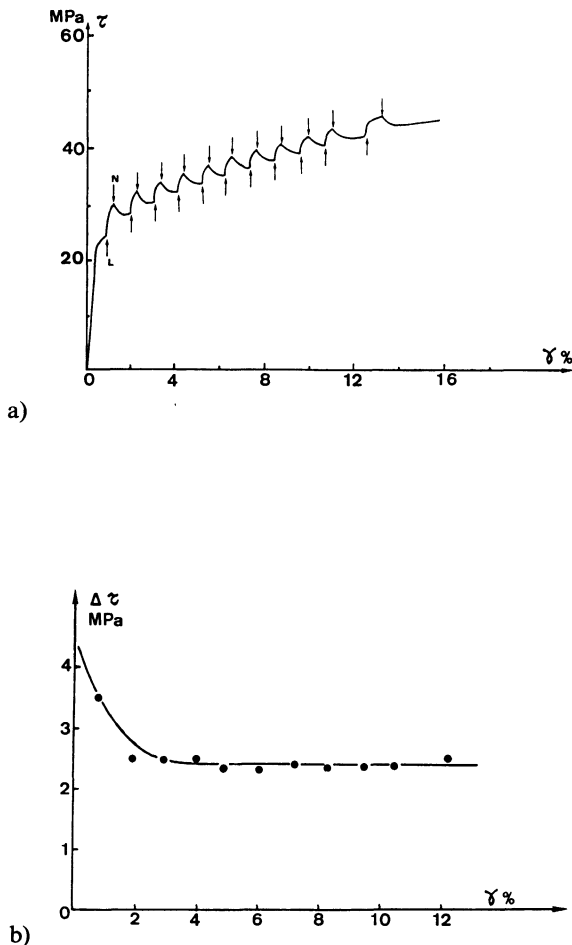


Fig. 2. — a) Courbe contrainte réduite-cisaillement à 373 K avec illuminations successives ( $\uparrow$ : illumination,  $\downarrow$ : noir). b) E.P.P. ( $\Delta\tau$ ) en fonction du cisaillement  $\gamma$ .

[a) Resolved stress-shear curve at 373 K. Influence of successive illumination ( $\uparrow$ : light on,  $\downarrow$ : light off) b) P.P.E. ( $\Delta\tau$ ) vs. shear stress  $\gamma$ .]

ainsi lorsque l'on supprime l'illumination, le niveau de contrainte ne revient jamais à la valeur obtenue par extrapolation de la courbe dans le noir mais reste toujours supérieur.

3.2 CONTRAINTE D'ÉCOULEMENT PLASTIQUE. (C.E.P.). — On a mesuré, à une température donnée et sur un même échantillon, la C.E.P. à

tion pour deux séries d'échantillons extraits de blocs distincts et qui diffèrent principalement par leur teneur en fer ( $\approx 500$  ppm pour la première série et  $\approx 750$  ppm pour la deuxième série), la teneur en cadmium étant voisine ( $\approx 300$  ppm) <sup>(1)</sup>. La figure 3a représente les variations des C.E.P. ainsi définies en fonction de la température pour la première série

<sup>(1)</sup> La valeur de  $\tau$  dans le noir à  $\gamma_p = 1$  % peut être estimée par extrapolation de la courbe contrainte-déformation. Cette nouvelle valeur est supérieure de 8 % environ à la valeur obtenue à  $\gamma_p = 0,5$  %.

d'échantillons : à partir de 400 K (dans le noir) et de 430 K (sous illumination) les deux courbes présentent un palier plus ou moins marqué, puis elles se rejoignent vers 620 K où apparaît le début d'un nouveau palier. L'E.P.P. ( $\Delta\tau$ ) diminue lorsque la température croît et disparaît totalement vers  $T_d = 620$  K.

Des mesures identiques effectuées sur la deuxième série d'échantillons (Fig. 3b), confirment l'existence du palier vers 400 K, mais la contrainte correspondante est plus élevée.

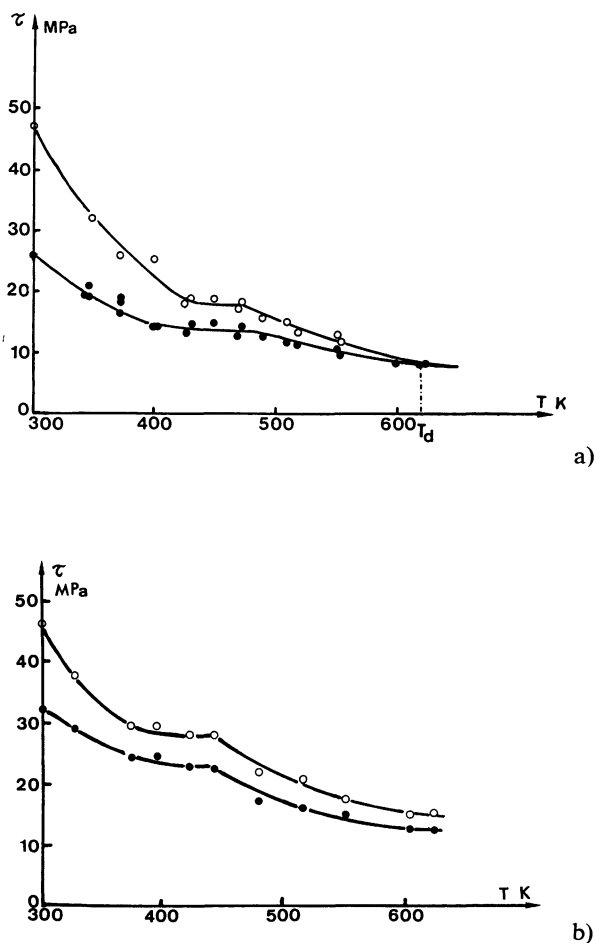


Fig. 3. — Variations de la C.E.P. dans le noir (●) et sous illumination (○) en fonction de la température.  $T_d$ : d'échantillons ; b) deuxième série.

[Flow stress vs. temperature in the dark (●) and under illumination (○).  $T_d$ : vanishing temperature of the P.P.E. : a) first set of samples ; b) second set.]

3.3 VOLUME D'ACTIVATION. — Le volume d'activation apparent est mesuré sur un même échantillon successivement dans le noir, puis sous illumination par des essais de relaxation de la contrainte (1<sup>re</sup> série d'échantillons) et des essais de sauts de vitesse (2<sup>e</sup> série d'échantillons). Les résultats expérimentaux

taux sont analysés dans le formalisme de l'activation thermique [9] :

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp[-\Delta G(\tau)/kT] \quad (1)$$

avec  $\dot{\gamma}$  = vitesse de cisaillement,  $\Delta G(\tau)$  = enthalpie libre d'activation du processus microscopique. Le facteur préexponentiel  $\dot{\gamma}_0$  dépend essentiellement de la sous-structure de dislocations.

Si l'on suppose  $\dot{\gamma}_0 = \text{Constante}$  (sous-structure de dislocations constante), le volume d'activation est donné par

$$V = -(\partial \Delta G / \partial \tau)_T = (kT \partial \ln \dot{\gamma} / \partial \tau)_T. \quad (2)$$

**3.3.1 Essais de relaxation de la contrainte.** — A chaque température un essai est effectué dans le noir à  $\gamma_p = 0,5\%$ , puis sous illumination après  $0,5\%$  de déformation supplémentaire. La figure 4a montre que, à température donnée,  $V$  est plus élevé sous illumination jusqu'à  $T \approx 500$  K. Au-dessus (E.P.P. faible), les valeurs de  $V$  dans le noir et sous

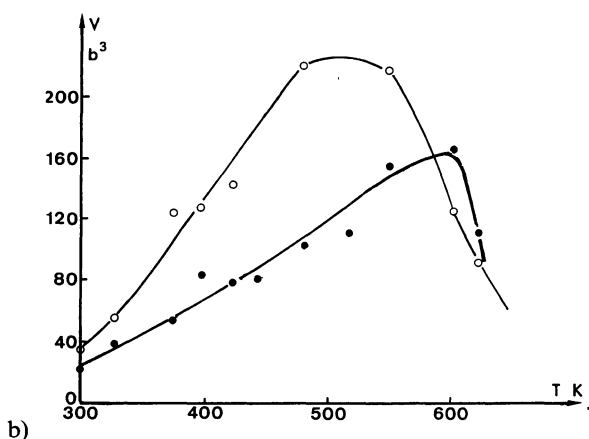
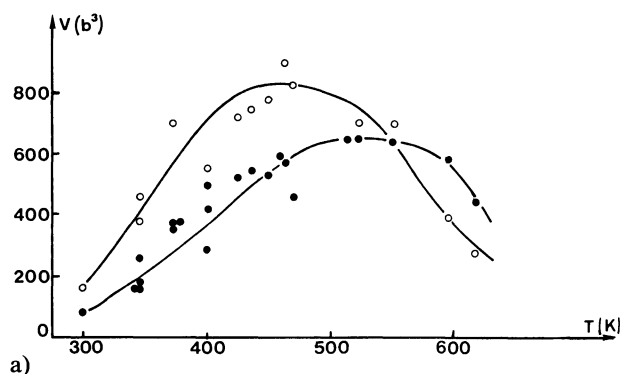


Fig. 4. — Volume d'activation apparent en fonction de la température ((●) : dans le noir, (○) : sous illumination) : a) d'après les essais de relaxation de la contrainte ; b) d'après les essais de sauts de vitesse croissante.

[Activation volume vs. temperature ((●) : in the dark ; (○) under illumination) : a) from stress relaxation tests ; b) from increasing rate jump tests.]

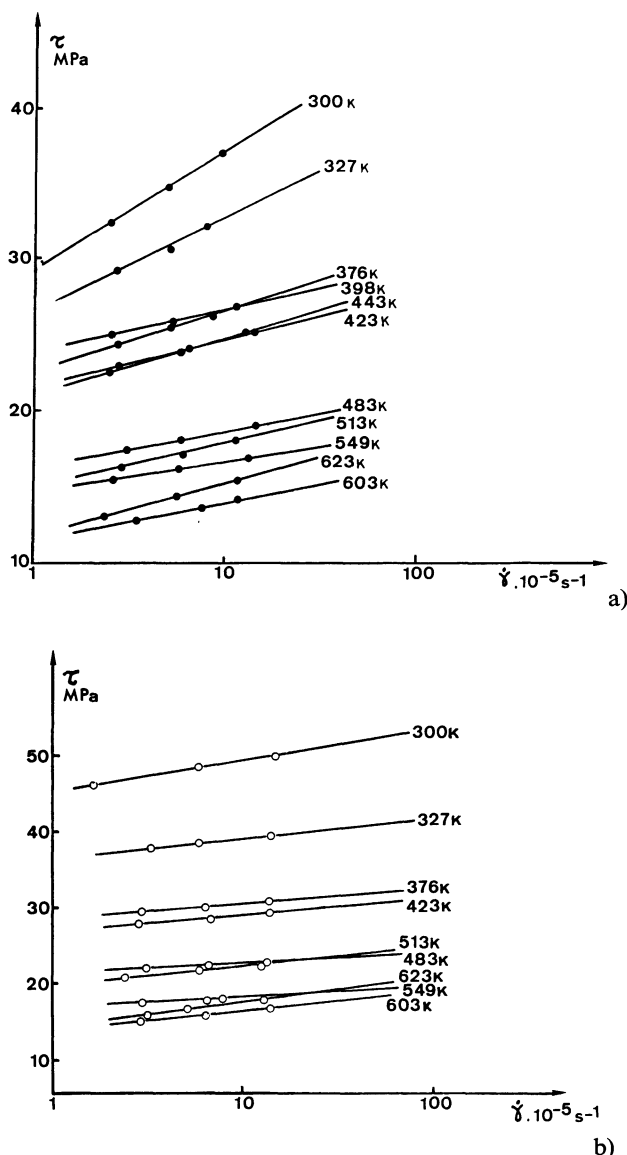


Fig. 5. — Variation de la C.E.P. en fonction de la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  à différentes températures dans les essais de sauts de vitesse : a) dans le noir ; b) sous illumination.

[Flow stress vs. shear rate at several temperatures from rate jump tests : a) in the dark ; b) under illumination.]

illumination sont comparables. L'erreur relative sur les mesures de  $V$  est estimée à 15 % environ.

**3.3.2 Essais de sauts de vitesse.** — Sur le même échantillon et à une température donnée, on effectue à partir de  $\gamma_p = 0,5\%$ , deux sauts de vitesse successifs avant puis, arrière (correspondant à des vitesses de déplacement de la traverse de 5,10 et 20  $\mu\text{m}/\text{mn}$ ) puis on répète l'opération sous illumination à partir de  $\gamma_p = 1,25\%$ . On peut vérifier que, dans le domaine de vitesses de déformation choisi, il existe bien une relation logarithmique entre  $\tau$  et  $\dot{\gamma}$  comme l'exige la relation (1) si  $\dot{\gamma}_0 = \text{Cte}$  (Fig. 5a et b). Le volume d'activation est alors défini d'une façon unique par (2).

Les mesures par sauts de vitesse croissante permettent de tracer les courbes  $V(T)$  de la figure 4b. On constate tout d'abord que ces valeurs de  $V$  sont plus faibles que celles obtenues par relaxation de contrainte. Ceci ne semble pas lié à la variation du taux d'impuretés mais pourrait être attribué à une plus grande incertitude dans la détermination de  $\Delta\tau$  par sauts de vitesse. En effet, étant donné la fragilité des échantillons, seuls des sauts de vitesse de faible rapport ( $\cong 2$ ) étaient réalisables, de sorte que les variations de contrainte correspondantes étaient de faible amplitude.

On retiendra de ces deux séries de mesures que :

— la variation de  $V$  en fonction de  $T$  a la même allure pour les deux séries de mesures : croissante jusqu'à environ 450 K, puis stable et décroissante vers 600 K ;

— les volumes d'activation sous illumination sont toujours plus grands que les volumes mesurés dans le noir jusqu'à 500 K et sont comparables au-delà.

**3.4 OBSERVATIONS PAR M.E.T.** — Nous avons comparé les sous-structures de dislocations d'échantillons déformés de la même quantité et dans les mêmes conditions ( $\dot{\gamma}$ ,  $T$ ) d'une part dans le noir et d'autre part sous illumination. Les configurations de dislocations dans les deux cas ne présentent pas de différences significatives : densité de dislocations analogue  $\cong 10^9 \text{ cm}^{-2}$ , dislocations groupées en échelons, lignes de dislocations approximativement parallèles à  $\langle 110 \rangle$ , même distance de dissociation (20 à 40 nm). Ces observations sont en accord avec la faible augmentation du taux de consolidation notée sous illumination (facteur 1,2 à 1,6).

#### 4. Discussion des résultats.

Plusieurs modèles ont été proposés pour interpréter l'E.P.P. :

i) *Élévation de la barrière de Peierls* [2]. — Il est généralement admis que le processus qui contrôle la déformation des composés  $A^{II}B^{VI}$  dans le noir et à basse température est un mécanisme du type Peierls [1, 2]. L'élévation de la charge des dislocations sous illumination provoquerait une augmentation des forces de frottement du réseau (forces de Peierls) ;

de Peierls serait déterminée principalement par l'interaction électrostatique de la ligne de dislocation chargée avec les rangées atomiques (potentiel périodique de nature électrostatique). Cette élévation de la barrière de Peierls entraînerait un durcissement du matériau.

ii) *Diminution de la densité des dislocations mobiles*  $\rho_m$  [10]. — Pour un matériau du type  $n$ , ce modèle est fondé sur l'hypothèse d'une interaction coulombienne entre les dislocations, supposées par exemple chargées négativement, et les pièges photoionisés

qui contiennent un excès de charge positive. Il conduit à une diminution de  $\rho_m$  par suite de l'augmentation de la force d'épinglage de certaines dislocations par les défauts ponctuels.

iii) *Diminution de l'énergie de formation des doubles décrochements*  $F_{dk}$  [11]. — D'après ce modèle, l'illumination abaisserait  $F_{dk}$  et, par conséquent, augmenterait la mobilité des dislocations ; il conduirait donc à un adoucissement (E.P.P. négatif) et ne semble pas convenir à l'interprétation de nos résultats.

iv) *Diminution du libre parcours moyen des dislocations*  $l$  [1, 12]. — D'après les observations *in situ* de [1] sur CdS, la vitesse des dislocations n'est pas influencée par l'illumination. La formation de crans par glissement dévié, qui provoque l'immobilisation des dislocations, serait facilitée par l'illumination et, de ce fait, leur densité augmente. L'E.P.P. positif serait donc dû à une diminution du libre parcours moyen des dislocations. Il faut rappeler (cf. paragraphe 3.4) que nous avons montré que dans ZnS la densité de dislocations reste à peu près constante après déformation dans le noir ou sous illumination ;  $l$  restant donc sensiblement constant ; ainsi, ce modèle ne paraît pas adapté à ZnS.

La plupart des résultats expérimentaux que nous avons obtenus s'interprètent dans le cadre du modèle i) ; nous allons montrer en particulier que, comme dans le noir [6], un mécanisme du type Peierls gouverne encore le mouvement des dislocations sous illumination.

**4.1 MECANISME DE PEIERLS, VOLUME ET ENERGIE D'ACTIVATION.** — Les courbes  $\tau(T)$  (Figs. 3a et b) montrent tout d'abord que le mécanisme qui gouverne le déplacement des dislocations est thermiquement activé dans le noir comme sous illumination.

Il semble, en outre, que l'on peut déduire de nos expériences que ce mécanisme est du type Peierls : les observations par MET ont révélé (paragraphe 3.4), sur des échantillons déformés dans le noir comme sous illumination par U.V., des lignes de dislocations aux orientations voisines de  $\langle 110 \rangle$ , caractéristiques d'un frottement du réseau.

Le palier qui apparaît sur les courbes  $\tau(T)$  vers  $T_1$  pourrait indiquer l'apparition d'un nouveau mécanisme qui se superposerait au mécanisme de Peierls, mais aucune preuve décisive de ce phénomène n'a pu être obtenue. En particulier, la M.E.T. conventionnelle sur des échantillons déformés à la température correspondante à ce palier ne révèle aucune différence importante dans les sous-structures de dislocations. Nos observations *in situ* [13], par contre, ont permis de montrer que le mouvement des dislocations restait contrôlé principalement par le frottement de réseau jusqu'à des températures de l'ordre de 500 K ; cependant il faut noter que les

conditions expérimentales des essais *in situ* sont très différentes de celles des essais macroscopiques de déformation : essentiellement, les contraintes appliquées et les vitesses de déplacement des dislocations sont plus élevées dans le premier type d'essai.

4.1.1 *Volume d'activation.* — Les valeurs de  $V$ , de l'ordre de quelques dizaines de  $b^3$  aux plus basses températures, sont compatibles avec un mécanisme de Peierls dans le noir comme sous illumination.

Cependant, la stabilisation de  $V$  vers 450-500 K, que nous avons déjà signalée dans [5], pourrait indiquer une modification des mécanismes microscopiques responsables de la déformation.

Dans le tableau II sont rassemblés les résultats connus concernant les volumes d'activation, dans le

noir ( $V_n$ ) et sous illumination ( $V_i$ ) des composés  $A^{II}B^{VI}$ . Dans nos expériences nous avons toujours  $V_n < V_i$  à  $T$  ou  $\tau$  donné, alors que pour ZnSe, ZnS, CdS et CdSe [2, 11] on trouve  $V_n = V_i$  à  $T$  donné. Pour CdS, par contre  $V_n > V_i$  d'après [14, 15].

Les valeurs plus élevées du volume d'activation sous U.V. ne peuvent s'expliquer par des effets classiques de contrainte : dans le cadre de la théorie de Hirth et Lothe [16], la longueur critique de nucléation du double décrochement stable  $x^*$  varie comme  $\tau^{-1/2}$  et  $V$  devrait donc diminuer sous illumination puisque  $\tau$  augmente. Il est par conséquent vraisemblable que  $x^*$  n'est pas seulement une fonction de la contrainte mais dépend aussi de la charge des dislocations et en particulier de celle des décrochements opposés.

Tableau II. — *Volumes et énergies d'activation des composés  $A^{II}B^{VI}$  dans le noir et sous illumination d'après les données bibliographiques.*

[Activation volume and energy of II-VI compounds in the dark and under illumination from literature data.]

Composés	$V(b^3)$	$\Delta G$ (eV)	$T(K)$	$T/T_f^*$	Ref.	Technique
CdS (Wurtz.)	$V_n > V_i$ à $\tau$ donné	$\Delta G_n(0,86)$ $> \Delta G_i(0,5)$	295	0,24	[14]	Relaxation de contrainte
	$V_n(30-50)$ $> V_i$ à $T$ donnée		300	0,24	[15]	id.
ZnSe (blende) ZnS (Blende + Wurtz.) CdS (Wurtz.)	$20 \pm 2$ $25 \pm 4$ $50 \pm 10$ $V_n = V_i$ à $T$ donnée		300	0,22 0,2 0,24	[2]	Sauts de vitesse
CdTe (Blende)	80-300 $V_n = V_i$ à $T$ donnée $V_n < V_i$ à $\tau$ (*) donné	$\Delta G_n = \Delta G_i$ 0,46 à 300 K	220 à 400	0,17 à 0,3	[11]	Sauts de température et de contrainte
	10-200 $V_n = V_i$ à $\tau$ (*) donné	$\Delta G_n = \Delta G_i$	70 à 300	0,05 à 0,23	[22]	Relaxation de contrainte
		$\Delta G_n = \Delta G_i$ 0,61	300 à 498	0,23 à 0,38	[10]	Sauts de vitesse cycliques
ZnS (Blende)	$V_n < V_i$ à $T$ et $\tau$ donnés	$\Delta G_n < \Delta G_i$	300 à 450	0,2 à 0,3	présent travail	Sauts de vitesse et relaxation de contrainte

(\*) Pour CdS et ZnS,  $T_f = T_s$  (Température de sublimation).

4.1.2 *Enthalpie d'activation.* — Si le mouvement des dislocations n'est pas gouverné par un mécanisme unique dans toute la gamme de températures étudiée, il n'est pas possible de calculer l'enthalpie libre d'activation  $\Delta G$  par intégration de la courbe  $V(\tau^*)$ , les contraintes internes n'étant pas, en outre, connues. Une évaluation de  $\Delta H$  peut être obtenue par l'expression

$$\Delta H = -VT \left( \frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_\dot{\gamma}$$

en se limitant à  $T \leq 400$  K. En utilisant les résultats de la figure 4b (essais de sauts de vitesses), les valeurs de  $\Delta H$  trouvées par cette méthode varient entre 0,38 et 0,44 eV dans le noir tandis que sous illumination elles vont de 1,61 à 1,70 eV. L'extrapolation à une contrainte effective nulle n'est pas possible puisqu'on ne connaît pas la contrainte interne, mais une limite supérieure  $\Delta H^{\max}$  peut être obtenue si l'on extrapole à une contrainte appliquée nulle ( $\tau = 0$ ):

$$\begin{aligned} \Delta H_n^{\max} &= 0,60 \text{ eV} \\ \Delta H_i^{\max} &= 1,85 \text{ eV} . \end{aligned}$$

On peut donc admettre

$$\begin{aligned} 0,4 \text{ eV} &\leq \Delta H_n^0 \leq 0,60 \text{ eV} \\ 1,60 \text{ eV} &\leq \Delta H_i^0 \leq 1,85 \text{ eV} . \end{aligned}$$

Ces valeurs pourraient être sous-estimées vu l'incertitude des mesures de  $V$ . Les mêmes calculs en utilisant les résultats de la figure 4a donnent des valeurs d'énergie très élevées ( $\cong 8$  fois plus grandes) mais confirment le résultat essentiel: l'enthalpie d'activation sous illumination ( $\Delta H_i$ ) est supérieure à l'enthalpie d'activation dans le noir ( $\Delta H_n$ ).

En négligeant le terme entropique, comme dans le noir [6], on en déduit que la barrière d'énergie  $\Delta G$  est rehaussée par l'action du rayonnement sur les dislocations. Ceci est cohérent avec l'augmentation de la contrainte de Peierls  $\tau_p$  mesurée par extrapolation des courbes  $\tau(T)$  à  $T = 0$  K: dans le noir  $\tau_p = 110$  MPa et sous U.V.  $\tau_p = 180-200$  MPa. En suivant Osip'Yan et Petrenko [17-19], le rayonnement U.V. introduirait une élévation de la charge des dislocations et par conséquent augmenterait les interactions électrostatiques dislocation-réseau. Il faut donc penser qu'un terme d'énergie électrostatique vient s'ajouter aux termes d'origine mécanique dans l'expression de  $\Delta G$ .

Un calcul de la contrainte de Peierls sous illumination peut aussi être fait à partir du modèle de Guyot et Dorn [20], connaissant la valeur de l'énergie d'activation. Cependant, l'incertitude soulignée plus haut sur  $\Delta G$  ne permet pas de mener une discussion sur les valeurs comparées de  $F_{dk}$  (énergie de formation du double décrochement) et  $W_m$  (énergie de

migration du décrochement) dans le noir et sous illumination. Une estimation plus précise de  $\Delta G$  permettrait de mieux comprendre les modifications qui se produisent, sous illumination, dans les mécanismes élémentaires de formation et de migration des doubles décrochements. De plus il faut noter que les valeurs expérimentales de  $V$  et de  $\Delta G$  que nous avons données correspondent à des mesures moyennes puisqu'il semble que, d'après nos essais *in situ* [13], la déformation s'effectue par déplacement de dislocations vis et  $60^\circ$  ( $\alpha$  et  $\beta$ ). Par ailleurs, étant donné la grande largeur de dissociation, il est probable qu'il n'y a pas de corrélation entre les sites de nucléation sur les deux dislocations imparfaites.

Comme on le voit dans le tableau II, les mesures comparées de  $\Delta G$  ou de  $\Delta H$  dans le noir et sous illumination sur des composés  $A^{II}B^{VI}$ , d'après les données bibliographiques, sont assez contradictoires.

4.2 VARIATIONS DE L'E.P.P. EN FONCTION DE LA TEMPERATURE. — Les phénomènes physiques qui peuvent être à l'origine de ce résultat classique, observé dans tous les composés  $A^{II}B^{VI}$ , sont vraisemblablement de deux types.

a) *L'activation thermique du mouvement des dislocations.* — Du fait que le mouvement des dislocations est thermiquement activé, celles-ci pourront, si la température augmente, mieux surmonter les obstacles (obstacles localisés ou barrière de Peierls).

b) *L'ionisation thermique.* — Elle intervient d'une manière générale pour annuler les effets de l'illumination.

D'une part il y a augmentation de l'ionisation thermique des électrons sur les dislocations vers la bande de conduction. Ce phénomène est pris en compte dans la théorie de la charge  $q$  des dislocations

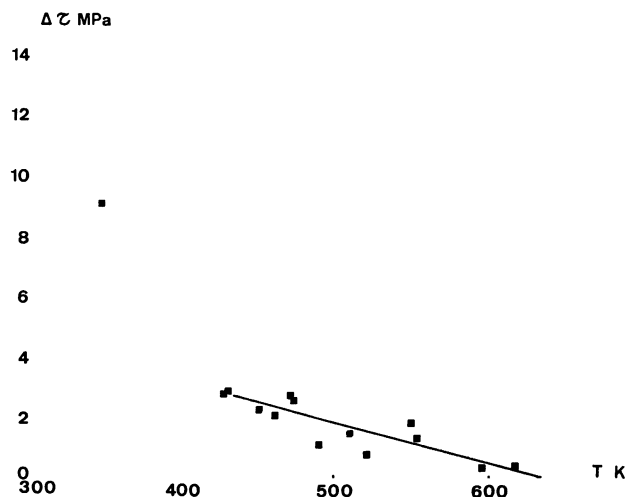


Fig. 6. — Variation de l'E.P.P. ( $\Delta\tau$ ) en fonction de la température  $T$ .

[Temperature dependence of P.P.E. ( $\Delta\tau$ ).]



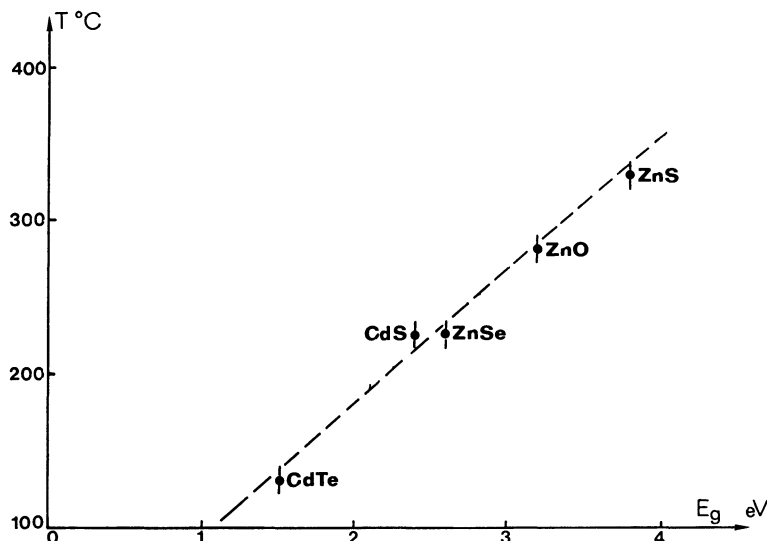


Fig. 7. — Température de disparition  $T_d$  de l'effet photoplastique en fonction de l'énergie de la bande interdite  $E_g$  pour divers composés  $A^{II}B^{VI}$ .

[Vanishing temperature of the P.P.E. vs. gap energy for several  $A^{II}B^{VI}$  compounds.]

par Osip'Yan *et al.* [18] ce qui conduit à une dépendance presque linéaire de  $q$  en fonction de  $T$ :  $q \simeq A - kT \ln B$ ,  $A$  et  $B$  étant peu dépendant de  $q$ . Il y a donc diminution de la charge des dislocations lorsque la température croît. D'autre part, l'ionisation thermique produit une diminution de la densité des photoobstacles.

Notons de plus que la courbe  $\Delta\tau = f(T)$  (Fig. 6) présente un changement de pente très net vers 420 K, température qui, comme nous l'avons souligné au paragraphe 4.1, pourrait correspondre à une modification du mécanisme élémentaire de déformation.

La figure 7 montre clairement que la température  $T_d$  de disparition de l'E.P.P. est une fonction linéaire de l'énergie de la bande interdite pour tous les composés  $A^{II}B^{VI}$ ; la valeur obtenue pour ZnS confirme cette linéarité. Ce résultat est en accord avec le fait que plus l'énergie de la bande interdite est grande, plus profonds sont les niveaux des centres pièges par rapport à la bande de conduction et par conséquent plus l'ionisation thermique est difficile.

**4.3 VARIATION DE L'E.P.P. EN FONCTION DE LA DEFORMATION.** — Une diminution de l'E.P.P. lorsque le taux de déformation augmente a été observée dans CdTe [1, 10] et CdS [17, 19] où l'E.P.P. disparaît presque complètement pour  $\varepsilon \geq 15\%$ . Klassen *et al.* [20] trouvent par contre que jusqu'à  $\varepsilon \cong 6\%$ , l'E.P.P. dans CdS augmente avec  $\varepsilon$ . Dans le cas de ZnS, nous constatons (cf. Figs. 2a et b) que si l'on excepte la première illumination réalisée à un taux de cisaillement de  $\gamma = 0,5\%$  ( $\varepsilon = 0,2\%$ ), l'E.P.P. reste pratiquement constant jusqu'à

$\gamma = 12\%$  ( $\varepsilon = 5\%$ ) <sup>(2)</sup>. Dans tout le domaine macroplastique, on peut considérer en effet que la densité de dislocations mobiles reste constante, il est donc logique que l'illumination à divers taux de cisaillement conduise à une valeur pratiquement constante de  $\Delta\tau$ .

La valeur de l'E.P.P. mesurée au voisinage de la limite élastique est nettement plus élevée; on peut envisager deux hypothèses pour expliquer ce résultat :

a) Comme dans les semi-conducteurs  $A^{III}B^V$  on peut supposer que la nature des dislocations mobiles ( $60^\circ$  ou vis) est différente dans les 2 régimes de déformation : les dislocations mobiles seraient majoritairement du type  $60^\circ$ , donc chargées (fort E.P.P.) dans le domaine microplastique de la déformation, puis plutôt du type vis, donc moins chargées (faible E.P.P.) dans le domaine macroplastique. Cette hypothèse suppose une forte différence de vitesse de ces différents types de dislocations, ce qui ne semble pas être le cas d'après les résultats de nos essais *in situ* [13].

b) Le rapport entre la densité de défauts créés par l'illumination ( $n_i$ ) et la densité de dislocations mobiles  $\rho_m$  est grand au début de la déformation ( $\rho_m$  faible), puis diminue ( $\rho_m$  augmente et se stabilise) et reste pratiquement constant. L'E.P.P. serait donc logiquement plus élevé au début de la déformation.

<sup>(2)</sup> Rappelons que le taux de cisaillement est lié à la déformation ( $\varepsilon$ ) par  $\gamma = \varepsilon/\phi$  où  $\phi$  est le facteur de Schmid.

**4.4 OSCILLATIONS DE LA CONTRAINTE SOUS ILLUMINATION.** — A l'inverse des résultats ci-dessus, ce phénomène — peu marqué — ne peut s'interpréter dans le cadre du modèle i) de frottement du réseau puisque, une fois la nouvelle valeur de la C.E.P. atteinte, la courbe contrainte-déformation devrait évoluer sans anomalies.

Une interprétation de ce phénomène a été donnée par Carlsson et Svensson (modèle ii)) [7] pour ZnO contenant des ions  $Zn^+$  en position d'interstitiels. Ces ions situés au voisinage des dislocations, supposées chargées négativement, et ayant donc une charge d'espace positive, perdent un électron sous l'effet de l'illumination et se chargent en  $Zn^{2+}$ . Il y a donc renforcement des interactions (type coulombien) entre les dislocations et ces défauts. Les dislocations sont alors bloquées et la déformation redevient purement élastique. Une nouvelle valeur de la C.E.P. est atteinte et certaines dislocations, désancrées, se déplacent alors rapidement dans une région où la charge d'espace n'a pas le temps de s'établir. L'interaction coulombienne demeurant plus faible, l'échantillon s'adoucit. Après la chute de contrainte correspondante, ce dernier se déforme à nouveau à la vitesse imposée et le phénomène se reproduit. Les oscillations de contrainte seraient ainsi liées au temps nécessaire pour qu'une nouvelle charge d'espace soit reconstruite autour de la dislocation. Puisque les trous sont d'autant plus mobiles que la température est élevée, il est logique que la fréquence des pics de contrainte augmente avec la température (cf. Tab. I).

Enfin signalons que Osip'Yan et Petrenko [18] ont observé des oscillations de contrainte dans le domaine plastique et dans l'obscurité pour ZnS. Ils attribuent ce résultat à une décharge périodique dans l'air entre les faces de l'échantillon qui se chargent par suite du courant de dislocations. Dans nos expériences, les oscillations de contrainte n'apparaissent que sous illumination : il semble donc que le phénomène décrit dans [18] n'intervienne pas ; l'utilisation d'une atmosphère d'hélium pur pourrait éviter les décharges électriques.

## 5. Conclusion.

Nos expériences montrent que l'E.P.P. dans ZnS semble dû essentiellement à deux phénomènes d'inégale importance qui entraînent un durcissement de l'échantillon :

i) Elévation de la barrière de Peierls sous illumination. Cet effet qui est sans doute le principal responsable de l'E.P.P. est lié directement à l'augmentation de la charge des dislocations sous illumination. Ces conclusions rejoignent celles d'Osip'Yan *et al.* [2, 3, 4, 17, 18] comme nous l'avons déjà souligné.

ii) Diminution du nombre de dislocations mobiles ; elle provient de l'augmentation de la force électrostatique d'interaction entre les dislocations chargées et les défauts ponctuels qui acquièrent une charge en piégeant les porteurs minoritaires engendrés par l'illumination. Cet effet, sans doute moins important que le précédent, conduirait aux oscillations de contrainte observées aux plus basses températures (Cf. paragraphe 3.1).

Nous montrons de plus une augmentation de la taille de l'obstacle sous illumination, qui pourrait être due à une variation de la longueur critique de nucléation avec la charge de la dislocation. L'incertitude sur les mesures d'énergie d'activation ne nous permet pas de mettre en évidence les modifications du mécanisme élémentaire introduites par l'excitation lumineuse et en particulier d'éventuelles variations de  $F_{dk}$  et  $W_m$ .

Par ailleurs, de nouvelles expériences en cours (mesure de l'E.P.P. en fonction du temps d'illumination par exemple) devraient apporter des informations complémentaires, en particulier concernant le temps de vie des excitations créées lors de l'illumination.

## Remerciements.

Les auteurs remercient G. Vanderschaeve (I.N.S.A. Toulouse) pour les intéressantes suggestions qu'il a proposées pour la rédaction de cet article.

## Bibliographie

- [1] TAKEUCHI S., MAEDA K. et NAKAGAWA K., Symposium Proceedings. Defects in Semi-Conductors II (North Holland N.Y.) (1983) p. 461.
- [2] OSIP'YAN Yu. A. et PETRENKO V. F., *Sov. Phys. J.E.T.P.* **48** (1978) 147.
- [3] OSIP'YAN Yu. A., PETRENKO V. F. et SHIKHSAIDOV M. Sh., *J.E.T.P. Lett.* **20** (1974) 163.
- [4] OSIP'YAN Yu. A. et PETRENKO V. F., *Soviet. Phys. Dokl.* **21** (1976) 87.
- [5] LEVADE C., COUDERC J. J., DUDOUIT I. et GARIGUE J., *Philos. mag. A* **54** (1986) 259.
- [6] LEVADE C., COUDERC J. J. et KARA A., *Phys. Status Solidi (a)* **112** (1989) 89.
- [7] CARLSSON L. et SVENSSON C., *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 1652.
- [8] MAYER V. F. et GALLIGAN J. M., *Appl. Phys. Lett.* **40** (1982) 1020.
- [9] CONRAD H. et WIEDERSICH H., *Acta Met.* **8** (1960) 128.
- [10] CARLSSON L. et AHLQUIST C. N., *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 2529.

- [11] GUTMANAS E. Y. et HAASEN P., *Phys. Status Solidi A* **63** (1981) 193.
- [12] NAKAGAWA K., MAEDA K. et TAKEUCHI S., *J. Phys. Soc. Jap.* **49** (1980) 1909.
- [13] LEVADE C., COUDERC J. J., CAILLARD D. et COURRET A., Int. Symp. on Electron Microscopy in Plasticity and Fracture Research of Materials, Holzgau, R.D.A., 8-13 Oct. 1989 (in press).
- [14] AHLQUIST C. N., CARROLL M. J. et STROEMPL P., *J. Phys. Chem. Solids* **33** (1972) 337.
- [15] BULATOVA M., *Soviet Phys. Solid State* **29** (1987) 1237.
- [16] HIRTH J. P. et LOTHE J., *Theory of Dislocations* (Mc Graw Hill) 1968.
- [17] OSIP'YAN Yu. A. et PETRENKO V. F., *Sov. Phys. J.E.T.P.* **42** (1975) 695.
- [18] OSIP'YAN Yu. A. et PETRENKO V. F., *Sov. Phys. J.E.T.P.* **36** (1973) 916.
- [19] OSIP'YAN Yu. A., PETRENKO V. F., ZARETSKII A. V. et WHITWORTH R. W., *Adv. Phys.* **35** (1986) 115.
- [20] GUYOT P. et DORN J. E., *Can. J. Phys.* **43** (1967) 893.
- [21] KLASSEN N. V., OSIP'YAN Yu. A. et SHIKHSAIDOV M. Sh., *Sov. Phys. Solid State* **18** (1976) 922.
- [22] NAKAGAWA K., MAEDA K. et TAKEUCHI S., *J. Phys. Soc. J.* **50** (1981) 3040.
-