

Les défauts de Frenkel dans la fluorine

Frédéric HATERT

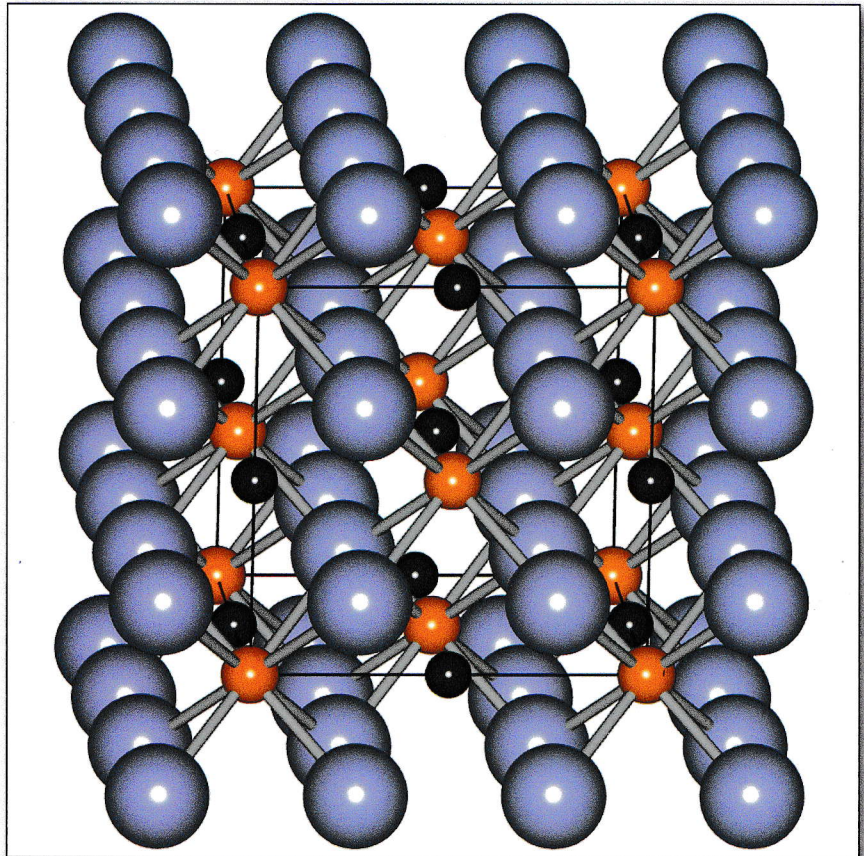
Laboratoire de Minéralogie, Université de Liège B18
B-4000 Liège, Belgique (fhatert@uliege.be)

La fluorine est un minéral remarquable, car les variations de couleurs qu'elle présente sont illimitées. La cause de la couleur des minéraux est un sujet complexe, qui ne peut se comprendre qu'en étudiant en détail les transitions énergétiques qui affectent les électrons localisés autour des atomes du minéral. Ces variations énergétiques sont tellement subtiles, qu'une très faible quantité d'un élément chimique peut modifier drastiquement la couleur d'un minéral. L'exemple le plus frappant qui illustre la complexité de ces mécanismes concerne le rubis et l'émeraude, dont les couleurs rouge et verte, respectivement, sont liées à de très faibles teneurs en un élément identique, le chrome trivalent.

Les couleurs de la fluorine sont liées à des causes multiples, connues sous le terme générique de "centres de couleurs". Ces centres de couleurs sont en réalité des défauts cristallins ponctuels, c'est-à-dire des irrégularités locales qui affectent la structure cristalline. Parmi ces défauts, on rencontre des défauts extrinsèques, qui modifient la composition chimique globale du minéral ; par exemple, en substituant un atome par un autre ou par une lacune. Les défauts intrinsèques sont de deux types : les défauts de Schottky provoqués par l'apparition de paires de lacunes dans la structure, et les défauts de Frenkel produits par la migration d'un ion dans un site interstitiel.

Les défauts extrinsèques dans la fluorine provoquent fréquemment des couleurs variables, notamment liées à la substitution du calcium par les terres rares (Ce, Sm, Y, etc.). La coloration mauve de nombreux échantillons est également liée à un défaut extrinsèque, où une lacune apparaît sur un site du fluor, compensée par un électron libre. Cet électron "dans une boîte" peut occuper différentes positions, et donc différents niveaux énergétiques ; les transitions entre ces niveaux provoquent la coloration.

Les défauts de Frenkel dans la fluorine sont produits par la migration d'un ion fluor vers une position interstitielle lacunaire, c'est-à-dire vers le centre d'un polyèdre de coordination cubique formé par 8 autres ions fluor (Jacobs *et al.*, 1982 – voir figure ; Brown, 1988). Si ces défauts sont bien connus dans la littérature scientifique, leurs effets sur les fluorines naturelles sont



Structure cristalline de la fluorine. Les sphères les plus grosses, en gris, représentent les ions fluor F , alors que les sphères plus petites, en orange, représentent les ions calcium Ca^{2+} . Tous les sites du fluor sont occupés, et ces atomes définissent des polyèdres de coordination cubique. Les ions calcium viennent se placer au centre de la moitié de ces polyèdres seulement, laissant ainsi lacunaires la moitié des sites cubiques (les positions lacunaires sont représentées par des sphères noires).

mal documentés. Plusieurs sources appellent "défauts de Frenkel" les lignes vertes, observées sur certaines fluorines naturelles, partant du centre d'un cristal cubique et se dirigeant vers un sommet. Toutefois, il est difficile de confirmer que cette coloration est bien liée à un défaut de Frenkel, car elle pourrait également être produite par un défaut extrinsèque. La localisation de cette coloration verte, selon la grande diagonale du cristal cubique, reste également énigmatique, même si l'on peut supposer que les défauts responsables de la couleur se concentrent probablement le long de cette diagonale.

BIBLIOGRAPHIE

- BROWN, I. D. (1998) - A chemical model of Frenkel defects in fluorite. *Solid State Ionics*, vol. 31, pp. 203-208.
JACOBS, P. W. M., NERENBERG, M. A. H., GOVINDARAJAN, J. and HARIDASAN, T. M. (1982) - The entropy of formation of anion Frenkel defects in fluorites : a quasiharmonic calculation for calcium fluoride. *Journal of Physics C - Solid State Physics*, vol. 15, n°20, 4245.