



HAL
open science

Autodiffusion et défauts ponctuels

J. Philibert

► **To cite this version:**

J. Philibert. Autodiffusion et défauts ponctuels. Journal de Physique, 1963, 24 (7), pp.430-437.
10.1051/jphys:01963002407043001 . jpa-00205503

HAL Id: jpa-00205503

<https://hal.science/jpa-00205503>

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.

AUTODIFFUSION ET DÉFAUTS PONCTUELS

Par J. PHILIBERT,

Département Physique. IRSID. St-Germain-en-Laye.

Résumé. — La diffusion dans les solides cristallins s'effectue soit par défauts ponctuels, soit par échange simple ou cyclique de sites réticulaires, soit par des mécanismes mettant en jeu un assez grand nombre d'atomes. Les défauts ponctuels sont mis en jeu dans 3 mécanismes simples : le mécanisme lacunaire, le mécanisme interstitiel direct et le mécanisme interstitiel indirect. On étudie ici les résultats expérimentaux qui constituent des preuves (ou du moins des présomptions) pour — ou contre — tel ou tel mécanisme. On montre ainsi qu'il n'existe de preuves en faveur du mécanisme lacunaire ou du mécanisme interstitiel indirect que dans un nombre limité de cas.

Abstract. — Diffusion in crystalline solids occurs either through point defects, or by simple or ring exchange or by mechanisms involving a large number of atoms. Point defects are involved in 3 mechanisms, namely : the vacancy, the interstitial and the indirect interstitial mechanisms. Experimental results bringing proofs — or presumptions — in favour of or against those mechanisms are discussed. It is shown that definite proofs in favour of the vacancy and indirect interstitial mechanisms have been found only in a small number of cases.

Les défauts ponctuels sont à l'origine des phénomènes de diffusion dans les solides cristallins. Cependant les mécanismes de diffusion peuvent être très différents, suivant la nature des défauts ponctuels en jeu. On sait en effet que la théorie du mouvement aléatoire conduit à l'expression suivante pour le coefficient de diffusion :

$$D = (1/6) \sum \Gamma_s \delta l_s^2, \quad (1)$$

où Γ_s et δl_s désignent la fréquence et la longueur du saut suivant une direction cristallographique, la somme étant étendue à toutes les directions. Dans un cristal cubique, tous les sauts ont même lon-

gueur s'ils sont limités aux sites proches voisins et l'expression ci-dessus devient :

$$D = (1/6) \zeta \Gamma_s \delta l^2 = (1/6) \Gamma \delta l^2, \quad (2)$$

si ζ est la coordinance, c'est-à-dire le nombre de proches voisins de l'atome considéré ; Γ est le nombre total de sauts par unité de temps. Si a est le paramètre, il est facile de voir que l'expression de D se réduit à $\Gamma_s a^2$ pour toutes les structures cubiques. Rappelons que les relations (1) et (2) ne sont valides que pour un mouvement parfaitement aléatoire (sauts successifs indépendants les uns des autres) et en l'absence de tout gradient chimique, électrique ou thermique. Nous voudrions dresser

ici un bref inventaire des mécanismes de diffusion décrits par (1) ou (2) et des preuves expérimentales qui peuvent être apportées pour ou contre tel ou tel mécanisme.

1) Relation entre les énergies de formation et de migration des défauts et l'énergie d'activation pour l'autodiffusion : $Q = E_f + E_m$.

Il est facile d'établir cette relation dans les cas d'un mécanisme lacunaire et interstitiel. Dans ce dernier cas, pour qu'un atome donné (un atome « marqué » d'un radioisotope du métal de base) puisse sauter en un site donné, il faut d'abord qu'il soit en position interstitielle : probabilité N_d , puis qu'il puisse sauter : probabilité ω_0 , d'où $\Gamma_s = N_d \cdot \omega_0$. Il est évident que N_d est la fraction d'atomes en position interstitielle et est proportionnelle à $\exp(-E_f/kT)$. La mécanique statistique montre par ailleurs que ω_0 est proportionnel à $\exp(-E_m/kT)$. On en déduit que Γ_s varie comme $\exp[-(E_f + E_m)/kT]$, c'est-à-dire que d'après (2) l'énergie d'activation pour l'autodiffusion est égale à :

$$Q^* = E_f + E_m. \quad (3)$$

Le même raisonnement s'applique au mécanisme lacunaire. Les valeurs de E_f et E_m sont maintenant bien connues pour les lacunes dans un certain nombre de métaux de structure C. F. C. Le tableau I compare ces valeurs aux énergies d'activation Q^* mesurées dans des monocristaux par radioindicateurs (1). La bonne vérification de la relation (3) constitue une preuve du mécanisme lacunaire dans ces métaux. On ne dispose malheureusement pas de résultats semblables dans les métaux de structure cubique centrée.

2) Facteur de corrélation. — La relation (1) n'est pas rigoureusement exacte, car dans certains cas les sauts successifs d'un atome ne sont pas indépendants les uns des autres. Un tel écart aux lois du mouvement aléatoire n'est possible que lorsque les atomes ne sont pas tous indiscernables, ce qui se passe dans les essais d'autodiffusion lorsque l'on suit le mouvement d'un atome marqué. Alors que dans la plupart des mécanismes (échange direct ou cyclique, interstitiel direct) les divers sauts successifs sont indépendants, il n'en est pas de même pour les mécanismes lacunaire et interstitiel indirect, comme on le voit sur les figures 1-2. En effet dans le cas d'un mécanisme par échange ou d'un mécanisme interstitiel direct, après un saut quelconque de l'atome marqué, rien dans le réseau n'impose la direction du saut suivant.

(1) Ce tableau n'offre nullement une bibliographie exhaustive, mais ne présente qu'un choix parmi des valeurs expérimentales nombreuses dans plusieurs cas.

TABLEAU I

VÉRIFICATION DE LA RELATION $Q^* = E_f + E_m$

MÉTAL	LACUNES		AUTODIFFUSION
	E_f	E_m	Q^*
Al	0,75 ^(a)	0,65 ^(b)	1,48 ^(c)
Au	0,98 ^(d)	0,82 ^(d)	1,81 ^(e)
Cu	1,17 ^(f)	1,1 ^(g)	2,05 ^(h) -2,15 ⁽ⁱ⁾
Ag	1,10 ^(j)	0,83 ^(j)	1,92 ^(k)
Pt	1,2 ^(l) -1,4 ^(m)	1,45 ^(l, n)	2,9 ^(o)

- (a) SIMMONS (R. O.), BALUFFI (R. W.), *Phys. Rev.*, 1960, **117**, 52.
 (b) SORBO (W. DE), TURNBULL (D.), *Acta Met.*, 1959, **7**, 83.
 (c) LUNDY (T. S.), MURDOCK (J. F.), *J. Appl. Physics*, 1962, **33**, 1671.
 (d) BAUERLE (J. E.), KOEHLER (J. S.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 1493.
 (e) MAKIN (S. M.), ROWE (A. H.), LE CLAIRE (A. D.), *Proc. Phys. Soc.*, 1957, B **70**, 545.
 (f) SIMMONS (R. O.), BALUFFI (R. W.), Int. Conf. Lattice Defects, Kyoto, 1962.
 (g) SCHULE (W.), SEEGER (A.), RAMSTEINE (F.), SCHUMACHER (D.), KING (K.), *Z. Naturf.*, 1961, **16a**, 323.
 (h) KUPER (A.), LETAW (H.), SLIFKIN (L.), SANDER (E.), TOMIZUKA (C. T.), *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1224.
 (i) MERCER (W. L.), cité par LE CLAIRE (A. D.), *Phil. Mag.*, 1962, **7**, 141.
 (j) DOYAMA (M.), KOEHLER (J. S.), *Phys. Rev.*, 1962, **127**, 21.
 (k) TOMIZUKA (C. T.), SONDER (E.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 1182.
 (l) BACCHELLA (G. L.), GERMAGNOLI (E.), GRANATA (S.), *J. Appl. Physics*, 1959, **30**, 748.
 (m) BRADSHAW (F. J.), PEARSON (S.), *Phil. Mag.*, 1957, **2**, 379.
 (n) PIERCY (G. R.), *Phil. Mag.*, 1960, **5**, 201.
 (o) KIDSON (G. V.), ROSS (R.), *Radioisotopes in Scient. Res.*, 1958, **1**, 185.

Considérons au contraire deux sites voisins B et A, occupés respectivement par une lacune et un atome marqué M (fig. 1). Si M saute en B, la

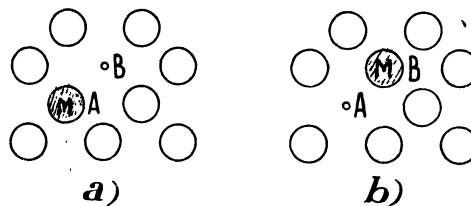


FIG. 1. — Diffusion par lacunes.
(En grisé, l'atome marqué M).

lacune se trouve en A et, comme la concentration de lacunes est faible, elle se trouve probablement la seule lacune voisine de l'atome M. Il y a donc des chances pour que le saut suivant ramène l'atome M en A. Mais la lacune peut sauter vers n'importe lequel des ζ sites proches voisins : il y a donc une chance $1/\zeta$ qu'elle saute en B, c'est-à-dire que le second saut de l'atome marqué annule le premier.

Sur N sauts successifs il y aura N/ζ paires de sauts pour rien, soit $N(1 - 2/\zeta) = fN$ sauts effectifs. f est le facteur de corrélation qui d'après l'évaluation grossière ci-dessus est de l'ordre de $1 - (2/\zeta)$. On montre que la relation (2) doit s'écrire :

$$D = (1/6) f \cdot \Gamma \delta l^2, \quad (2 \text{ bis})$$

où le facteur de corrélation f est plus petit que l'unité.

En général il y a corrélation entre sauts successifs si, et seulement si, trois sortes de particules au moins interviennent au cours du processus élémentaire, soit, dans l'exemple précédent, les atomes du réseau, les atomes marqués (même s'ils sont de même espèce chimique que les atomes du réseau), les lacunes.

Dans le cas de la diffusion interstitielle directe n'interviennent qu'une ou deux sortes de particules : les interstitiels, les atomes marqués. Au contraire, dans le mécanisme interstitiel indirect, nous devons considérer : les atomes du réseau-hôte, les atomes marqués, les interstitiels (marqués ou non). Suivons l'atome marqué M au cours d'une séquence de sauts qui le font passer alternativement de positions en substitution et en insertion : $(i) \rightarrow (s) \rightarrow (i) \rightarrow (s)$ etc... (fig. 2). Dans un saut

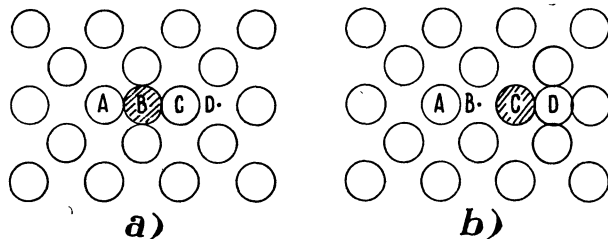


FIG. 2. — Diffusion par le mécanisme interstitiel indirect colinéaire (en grisé l'atome marqué M).

$(i) \rightarrow (s)$, l'atome M situé initialement en insertion en B chasse un atome du réseau de son site C , cet atome devenant interstitiel D : le défaut interstitiel a donc effectué un saut BD double des sauts individuels des deux atomes qui ont participé au processus en supposant pour simplifier que ces deux sauts sont colinéaires.

Que sera le prochain saut de M ? Ce sera un saut qui le fait passer en position interstitielle. Or il se trouve après le saut $(i) \rightarrow (s)$ voisin d'un défaut interstitiel. L'atome porteur de ce défaut en D a q voisins en substitution, il a une chance $1/q$ de chasser M de son site C : d'où un second saut de M qui annule le premier. Les sauts de la paire $(i) \rightarrow (s) \rightarrow (i)$ sont donc corrélés. Il n'en est pas de même pour la paire $(s) \rightarrow (i) \rightarrow (s)$ car une fois l'atome marqué (M) en position (i) il a une probabilité égale de sauter en n'importe lequel des sites

voisins, le saut $(i) \rightarrow (s)$ est indépendant du saut $(s) \rightarrow (i)$.

Le facteur de corrélation est égal à 0,727 et 0,781 respectivement pour les structures C. C. et C. F. C. dans le cas d'un mécanisme lacunaire [1]. Les choses se compliquent dans le mécanisme interstitiel indirect, car en plus des sauts colinéaires des deux atomes, sont possibles des sauts non colinéaires. Si ceux-ci sont exclus $f = 0,80$ pour une structure C. F. C. Pour tous les autres mécanismes $f = 1$.

Il n'est malheureusement pas possible de mesurer f directement pour l'autodiffusion. D'ailleurs ceci demanderait une précision très élevée sur le terme dépendant de la température, terme que l'on connaît toujours avec une large incertitude. Nous allons voir que la situation est cependant plus favorable dans les cristaux ioniques.

3) **Relation d'Einstein.** — La conductivité des cristaux hétéropolaires type NaCl ou AgCl étant due aux sauts des ions comme la diffusion, il existe une relation simple entre conductivité σ et coefficient d'autodiffusion D^* , c'est la relation d'Einstein :

$$\sigma_1 / D_1^* = Ne^2 / kT, \quad (4)$$

si le cristal comporte au total $2N$ sites par unité de volume. σ_1 n'est pas la conductivité totale σ , mais le produit $\sigma \cdot t_1$ de σ par le nombre de transport t_1 de l'ion dont on a mesuré la diffusion D_1^* . Les expérimentateurs constateront il y a une dizaine d'années que cette relation n'est pas exactement

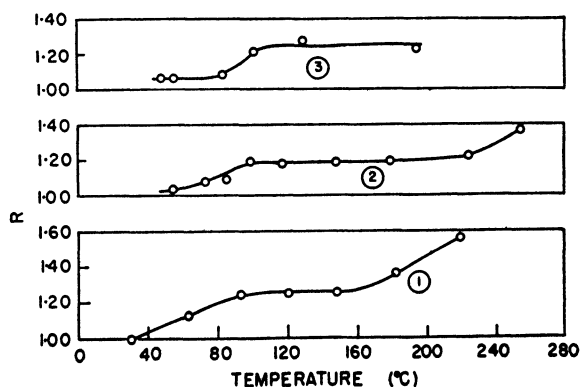


FIG. 3. — Variation de $R = (\sigma/D) (kT/Ne^2)$ dans AgBr dopé par des quantités croissantes de $CdBr_2$. D'après Miller et Maurer [3].

vérifiée. Le rapport $R = (\sigma/D) (kT/Ne^2)$ est supérieur à l'unité, contrairement à la relation (4). Des mesures poussées ont été effectuées dans AgCl ou AgBr où le rapport R a été mesuré dans les domaines intrinsèque et extrinsèque [2], [3] (fig. 3). Dans le domaine extrinsèque on trouve $R \simeq 1,25$, autrement dit la relation (4) s'applique avec

1,25 D_1^* , au lieu de D_1^* . Cette différence est due aux effets de corrélation, qui n'interviennent que pour les sauts des ions marqués dans les expériences d'autodiffusion, mais non pour les sauts des ions du réseau et des défauts ponctuels dans la conduction électrolytique. Il faut donc faire intervenir tous les sauts et comparer à σ la quantité D^*/f , f étant le facteur de corrélation. Les résultats ci-dessus montrent que $f \simeq 0,8$ ce qui correspond à un mécanisme lacunaire, à l'exclusion d'un mécanisme interstitiel direct ou indirect, dans le réseau de BrAg dans le domaine extrinsèque.

Dans le domaine intrinsèque, on trouve une valeur de R plus élevée : il ne s'agit donc plus de diffusion lacunaire. Il faut interpréter les résultats en faisant appel aux défauts de Frenkel. Cependant l'interprétation est un peu plus compliquée car il faut tenir compte de la participation des lacunes cationiques et des cations interstitiels. Il est facile de voir que la relation d'Einstein devient :

$$\frac{D_1^* Ne^2}{\sigma_1 kT} = \frac{f_1 + \Phi f_1}{1 + \Phi}, \quad (5)$$

en désignant par f_1 et f_i les facteurs de corrélation pour les lacunes ou les interstitiels et par Φ le rapport des mobilités des interstitiels et des lacunes. On sait que $f_1 \simeq 0,78$. Quant à f_i , le calcul montre que dans une structure type AgCl pour un mécanisme interstitiel indirect $f_i = 2/3$.

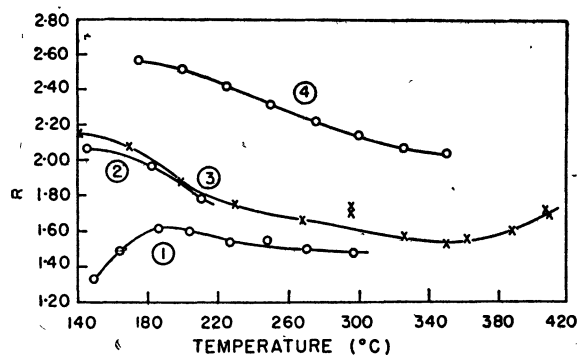


FIG. 4. — Variation de $R = (\sigma/D) (kT/Ne^2)$ dans des monocristaux d'AgBr. d'après Miller et Maurer [3].
1) Qualité PA ; 2) Cristaux de haute pureté d'après Miller et Maurer ; 3) Cristaux de haute pureté d'après Friauf [2] ; 4) Calculé par la relation (5) en négligeant les sauts non colinéaires.

Mais on ne peut pas introduire ce facteur $2/3$ brutalement dans la relation (5). Imaginons négligeable la contribution des lacunes, c'est-à-dire Φ très grand : le rapport ci-dessus (cf. (5)) se réduit à f_1 . Mais le mécanisme interstitiel présente une particularité que nous avons déjà soulignée, le défaut fait un saut double de l'ion marqué. La contribution d'un saut est donc deux fois plus élevée pour σ que pour D . Le rapport $(D/\sigma) \cdot (Ne^2/kT)$ sera donc égal à $f_1/2 = 1/3$. Introduisant cette

valeur de f_1 dans (5), on peut à l'aide des mesures de Φ calculer le rapport $R = (\sigma/D) (kT/Ne^2)$: on trouve des valeurs de R trop élevées (de 50 % environ) (fig. 4).

On peut montrer que cet écart est dû à une proportion (variable avec la température) de sauts non colinéaires. A ceux-ci correspondent des valeurs plus élevées de f_1 et plus faibles du rapport des longueurs des sauts du défaut et de l'ion marqué : ces deux effets contribuent tous deux à réduire R . Une interprétation quantitative complète permet le calcul des énergies d'activation pour les divers types de sauts colinéaires et non colinéaires et apporte une preuve très nette du mécanisme interstitiel indirect dans le domaine intrinsèque pour les halogénures d'argent [2].

Il n'existe pas de mesures précises qui apportent une preuve aussi directe pour le mécanisme lacunaire par défauts de Schottky dans les halogénures alcalins. Le coefficient f apparaît d'une grandeur compatible avec un mécanisme par lacunes dans NaCl comme le montre la comparaison des mesures de diffusion et de conductivité de divers auteurs [4].

4) **Effet isotopique.** — On peut songer à comparer les coefficients de diffusion D' et D'' de deux isotopes de masse m' et m'' d'un même élément. On appelle facteur isotopique la quantité :

$$E = \frac{D'/D'' - 1}{\sqrt{m''/m'} - 1}. \quad (6)$$

Supposons que les fréquences de saut des deux isotopes soient entre elles comme le rapport inverse de la racine carrée des masses :

$$\omega'/\omega'' = \sqrt{m''/m'}. \quad (7)$$

En l'absence d'effets de corrélation :

$$D'/D'' = \omega'/\omega'', \quad (8)$$

et par suite $E = 1$. Ce sera le cas par exemple de la diffusion des interstitiels en solution solide d'insertion. Cette conclusion a été vérifiée [5] pour le carbone en solution dans le fer α par traînage magnétique, à l'aide des deux isotopes ^{12}C et ^{13}C : le rapport des temps de relaxation est égal à $1,044 \pm 0,005$, alors que $\sqrt{m''/m'} = 1,041$. Des résultats analogues ont été obtenus pour le lithium dans le silicium et le tungstène (cf. tableau II).

Il s'agit là du cas le plus simple, et ceci pour deux raisons : d'une part il n'y a pas d'effet de corrélation, d'autre part la masse des atomes qui diffusent est faible devant celle des atomes du réseau.

Si la première condition n'est pas réalisée (effets de corrélation), il faut considérer trois probabilités d'échange atome-lacune : ω_0 , ω' et ω'' qui se rapportent respectivement aux atomes du réseau-hôte

(supposés constitués d'un seul isotope) et aux deux radio-isotopes. On montre [5], [7] que dans le cas d'un mécanisme lacunaire les deux facteurs de corrélation f' et f'' pour ceux-ci sont reliés par :

$$\frac{1}{f''} = 1 + \frac{w''}{w'} \left(\frac{1-f'}{f'} \right). \quad (9)$$

On peut en déduire les expressions de f' et de f'' ; pour le premier de ces facteurs :

$$f' = \frac{D'/D'' - 1}{\sqrt{w'/w'' - 1}} \quad (10)$$

Si la relation (7) s'applique :

$$E = f',$$

l'effet isotopique est une mesure du facteur de corrélation. En général f' et f'' ne sont pas très différents : pour l'autodiffusion de ^{55}Fe et ^{59}Fe par exemple $\Delta f/f = 0,8\%$. On en déduit $\Delta D/D \sim 3\%$. C'est là une différence assez difficile à mesurer et qui, à notre connaissance, n'a pas été mesurée pour l'autodiffusion.

En fait, l'effet isotopique E n'est égal au facteur de corrélation que si la condition (7) est vérifiée ; c'est la deuxième des conditions que nous avons mentionnée plus haut. La mécanique statistique montre bien que la fréquence de saut d'un atome est inversement proportionnelle à sa masse quand on se limite au problème d'une particule en mouvement dans un réseau immobile. En réalité il s'agit d'un problème à N corps, et l'on montre [8] alors qu'au lieu de la masse m de l'atome, il faut considérer une masse efficace m^* telle que toute l'énergie cinétique de translation puisse s'exprimer sous la forme $1/2 m^* v^2$. Dans ces conditions :

$$m^* = C_1^2 m + (1 - C_1^2) m_0, \quad (11)$$

en désignant par m_0 la masse des atomes du réseau-hôte. C_1 désigne le cosinus directeur suivant la direction du saut du vecteur vitesse du point représentatif du système dans l'espace des configurations. Ceci revient à dire que l'atome qui saute ne transporte qu'une fraction de l'énergie cinétique de translation : $\Delta K = C_1^2 m/m^*$. Appliquant ces relations aux deux isotopes m' et m'' il vient :

$$\Delta K' = C_1^2 m'/m'^* = \frac{1 - m''^*/m'^*}{1 - m''/m'}, \quad (12)$$

d'après l'équation (11). D'où une relation entre les rapports des masses réelles et des masses efficaces. Puisque :

$$w'/w'' = \sqrt{m''^*/m'^*},$$

on peut calculer f' ou f'' en fonction de m'/m'' . Lorsque $m' \approx m''$ l'expression se simplifie et l'on trouve [9] :

$$E = f' \cdot \Delta K'. \quad (13)$$

L'effet isotopique est donc le produit du facteur de corrélation par un terme ΔK qui représente la fraction de l'énergie cinétique transportée par l'atome au cours d'un saut. Dans le cas du mécanisme lacunaire pour lequel on établit la relation (10), on aura dans un cristal de structure C. F. C. $f \leq 0,78$, de structure C. C. $f \leq 0,73$.

Passons maintenant aux autres mécanismes, laissant de côté le mécanisme interstitiel direct dont nous avons parlé au début de ce paragraphe, où $E = f = 1$. Dans un mécanisme interstitiel indirect 2 atomes sont en jeu, dans un mécanisme cyclique n atomes, dont l'un est l'atome marqué. La théorie du saut dans le problème à N corps montre que :

$$\frac{D'}{D''} = \frac{w'}{w''} = \sqrt{\frac{m'' + (n-1)m_0}{m' + (n-1)m_0}} \quad (14)$$

avec $n = 2$ pour le mécanisme interstitiel indirect. L'expression (6) montre que dans ces conditions $E < 1$. Reprenons le cas de l'autodiffusion du ^{55}Fe et ^{59}Fe . On calcule $E \leq 0,5$, la limite supérieure correspondant au mécanisme interstitiel indirect.

En résumé, de faibles valeurs de l'effet isotopique E sont le signe d'un mécanisme interstitiel indirect ou cyclique, des valeurs plus voisines de 0,7 le signe d'un mécanisme lacunaire. Il n'existe pas à notre connaissance de mesures de cet effet pour l'autodiffusion dans les métaux, où seule a été étudiée de ce point de vue l'hétérodifusion à dilution infinie. Dans les cristaux ioniques, l'effet peut être amplifié par l'application d'un champ électrique (séparation isotopique) [13]. Les résultats expérimentaux dans NaCl avec ^{22}Na et ^{24}Na donnent $E \approx 1$ mais ne sont pas assez précis pour constituer une preuve nette d'un mécanisme lacunaire (où E ne devrait pas dépasser 0,78).

Cependant, en l'absence d'isotopes convenables pour l'étude de l'effet isotopique dans le cas de l'autodiffusion, on peut trouver des conditions plus favorables pour l'hétérodifusion d'atomes étrangers qui entrent en solution solide de substitution dans le métal de base. Dans le cas d'atomes étrangers voisins des métaux de base (c'est-à-dire tous deux métaux de transition ou métaux nobles), le mécanisme de l'hétérodifusion est probablement le même que celui de l'autodiffusion. Quelques mesures de l'effet isotopique ont été effectuées pour l'hétérodifusion à dilution infinie (^{55}Fe et ^{59}Fe dans Ag, Cu, Ti ; ^{109}Cd et ^{115}Cd dans Ag et Cu, cf. tableau II). Malheureusement dans ce cas, en dehors de l'incertitude sur la valeur de ΔK il n'y a plus toujours relation biunivoque entre la valeur de E et le type de mécanisme. En effet le facteur de corrélation f pour les sauts de l'atome étranger revêt une forme complexe, qui fait intervenir trois

fréquences d'échange atome-lacune (fig. 5). Dans la structure C. F. C., f s'écrit [10], [11] :

$$f = \frac{\omega_1 + 2,576 \omega_3}{\omega_1 + \omega_2 + 2,576 \omega_3} \quad (15)$$

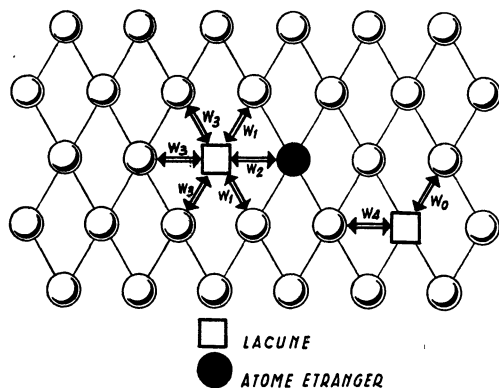


FIG. 5. — Fréquences de saut dans la diffusion d'un atome étranger.

On suppose l'atome étranger voisin d'une lacune et l'on considère non seulement la probabilité d'échange entre ces deux particules : ω_2 , mais également les probabilités d'échange de la lacune avec les 11 atomes voisins du réseau-hôte ; on distingue ω_3 et ω_1 suivant que ces sauts dissocient ou non la paire lacune-atome étranger.

Le facteur de corrélation f peut alors varier entre 0 et 1 suivant qu'il y a très forte corrélation ou décorrélation. Supposons pour simplifier que ω_3 soit négligeable. Dans le premier cas ($f = 0$) l'atome étranger et la lacune s'échangent sans cesse, et de temps à autre seulement la lacune s'échange avec un atome du réseau ($\omega_2 \gg \omega_1$), ce qui fait tourner la paire associée : corrélation forte. Dans le second cas ($f = 1$), la lacune tourne autour de l'atome étranger, car $\omega_2 \ll \omega_1$: elle se présente donc en un site quelconque voisin de l'atome étranger lorsque celui-ci vient s'échanger avec la lacune, ses sauts ne sont donc plus corrélés ; on dit qu'il y a eu décorrélation.

Ainsi un effet isotopique voisin de 1 peut correspondre à un mécanisme interstitiel direct ou un mécanisme lacunaire décorrélé. Un effet isotopique de l'ordre de 0,25 à 0,5 correspondrait à un mécanisme interstitiel indirect ou cyclique ou bien à un mécanisme lacunaire corrélé, mais si l'effet isotopique est voisin de 0, il s'agit très probablement d'un mécanisme lacunaire très fortement corrélé, ou éventuellement d'un mécanisme mettant en jeu un très grand nombre d'atomes. Les diverses mesures de l'effet isotopique sont rassemblées dans le tableau II.

Remarquons qu'il existe un moyen de recouplement dans ces évaluations du facteur de corrélation. L'étude expérimentale de l'influence des impu-

TABLEAU II

MESURE DE L'EFFET ISOTOPIQUE

ÉLÉMENT DIFFUSANT	MÉTAL DE BASE	E	RÉFÉRENCES
^1H , ^2H	Pd	$0,85 \pm 0,3$	JOST (W.), WIDMANN (A.), <i>Z. Phys. Chem.</i> , 1935, B 29 , 247
^{12}C , ^{13}C	Fe	1	BOSMAN (A. J.), Thèse, Amsterdam, 1960.
^6Li , ^7Li	Si	$0,94 \pm 0,25$	PELL (E. M.), <i>Phys. Rev.</i> , 1960, 119 , 1014.
^6Li , ^7Li	W	$0,88 \pm 0,25$	MCCRACKEN (G. M.), LOWE (H. W.), <i>Phys. Rev.</i> , Letters, 1960, 5 , 201.
^{109}Cd , $^{115\text{m}}\text{Cd}$	Ag et Cu	$0,0 \pm 0,1$	SCHOEN (A. H.), <i>Phys. Rev.</i> , Letters, 1958, 1 , 138.
^{55}Fe , ^{59}Fe	Ag	$4,3 \pm 1,0$	OKKERSE (B.), LAZARUS (D.), <i>Phys. Rev.</i> , 1957, 105 , 1677.
	»	0,48 à 0,71	MULLEN (J. G.), <i>Phys. Rev.</i> , 1961, 121 , 1649.
	Cu	0,59 à 0,74	MULLEN (J. G.), <i>Phys. Rev.</i> , 1961, 121 , 1649.
	Ti	$0,1 \pm 0,1$	PEART (R. F.), TOMLIN (D. H.), <i>Acta Met.</i> , 1962, 10 , 123.
Ni (isotopes stables)	Cu	$0,93 \pm 0,3$	JOHNSON (W. A.), <i>Trans. A. I. M. E.</i> , 1946, 166 , 144.
^{22}Na , ^{24}Na	NaCl	≈ 1	CHEMLA (M.), <i>Ann. Physique</i> , 1956, 1 , 959.

retés sur le coefficient d'autodiffusion du solvant a montré que :

$$D(X) = D(0) [1 + bX], \quad (16)$$

si $D(0)$ et $D(X)$ désignent le coefficient d'autodiffusion du solvant pur et du solvant contenant

X at. % d'un élément donné. Un modèle basé sur le mécanisme lacunaire [12] permet d'évaluer f en fonction du paramètre expérimental b . Ce même modèle permet le calcul de b en fonction de $D_X/D(0)$, D_X désignant le coefficient d'hétérodifusion à dilution infinie de X dans le solvant.

L'accord des diverses détermination de f offre un bon critère du mécanisme lacunaire, ce qui est assez bien vérifié, par exemple pour la diffusion du fer dans l'argent et le cuivre, mais non pour la diffusion du cadmium.

5) **Effet Kirkendall.** — La présence d'un effet Kirkendall, c'est-à-dire d'un flux de matière net dans une direction préférentielle dans un couple de diffusion est une preuve formelle contre les mécanismes ne mettant pas en jeu les défauts ponctuels. Mais elle ne permet pas de départager entre mécanismes lacunaire et interstitiel indirect. Il faut bien remarquer que l'observation de l'effet Kirkendall ne prouve, *sensu stricto*, l'existence de tels mécanismes qu'en présence de gradient chimique, et non dans le cas de l'autodiffusion. On sait que l'effet Kirkendall a été observé dans un grand nombre de systèmes de structure C. F. C. et C. C.

On peut apporter une preuve mieux définie en faisant appel aux relations de Dehlinger et de Darken. Dans un couple de diffusion A/B, le déplacement Kirkendall observé est celui des repères où l'on mesure des concentrations atomiques C_A et $C_B = 1 - C_A$. On peut alors évaluer les coefficients de diffusion intrinsèques correspondants D_A et D_B :

$$D_A = \mu_A kT \left[1 + \frac{\partial \log \gamma_A}{\partial \log C_A} \right], \quad (17)$$

μ_A est la mobilité et le terme entre crochet le facteur thermodynamique où γ_A désigne le coefficient d'activité de l'élément A. Pour l'élément B, on a une relation analogue, mais en vertu de la relation de Gibbs-Duhem, les facteurs thermodynamiques sont les mêmes pour les deux éléments.

Si l'on prépare un alliage homogène de concentrations C_A, C_B on pourra mesurer les coefficients d'autodiffusion des radioindicateurs des deux métaux D_A^* et D_B^* :

$$D_A^* = \mu_A^* kT. \quad (18)$$

On aura donc :

$$D_A/D_B = \mu_A/\mu_B = D_A^*/D_B^*; \quad (19)$$

si $\mu_A = \mu_A^*$ et $\mu_B = \mu_B^*$, c'est-à-dire en fait si les fréquences de saut sont identiques pour A et A*, c'est-à-dire si le mécanisme de diffusion est le même pour l'autodiffusion et pour la diffusion chimique à composition identique de la solution AB. La relation ci-dessus a été vérifiée dans diverses solutions C. F. C. ou C. C., en particulier U-Zr. Par exemple pour U 5 % — Zr 95 % à 1 000 °C, $D_U^*/D_{Zr}^* = 0,47$ (mesures par radioindicateur dans l'alliage homogène) tandis que $D_U/D_{Zr} = 0,58$ (mesures dans le plan des fils repères) [16].

6) **Variation du coefficient d'autodiffusion au point de Curie.** — Les résultats expérimentaux concernant l'autodiffusion dans le fer et le cobalt, dans les alliages Co — Ni et l'hétérodifusion dans le fer montrent une « anomalie » au point de Curie [14], [15]. Dans tout le domaine de transition paramagnétique → ferromagnétique le coefficient de diffusion varie rapidement, l'énergie d'activation passant de Q dans le domaine paramagnétique à $Q + \Delta H_x$ dans le domaine ferromagnétique, le facteur de fréquence D_0 étant peu différent dans les deux domaines (fig. 6) ; on note

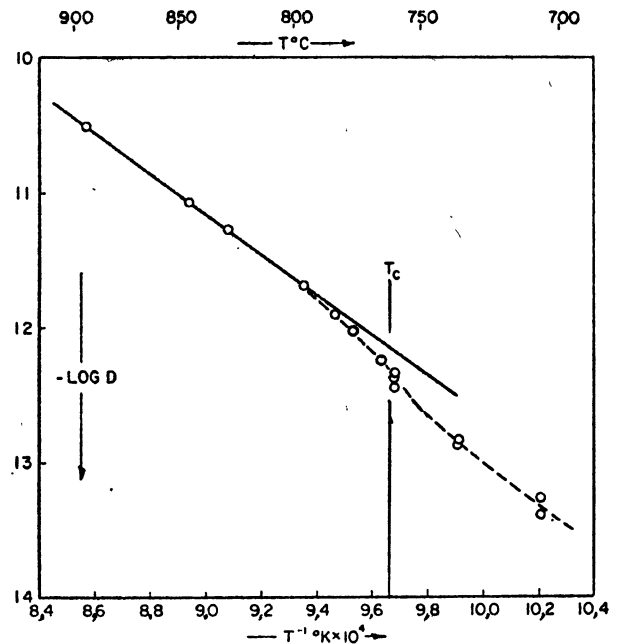


Fig. 6. — Autodiffusion dans le fer α .
D'après Buffington et al. [15].

que $\Delta H_x \approx RT_c$. Ce comportement peut s'expliquer par une plus forte valeur des énergies de formation et de migration des lacunes dans le domaine ferromagnétique (le premier terme étant le plus important et de l'ordre de RT_c) et apporte probablement un argument en faveur du mécanisme lacunaire dans le fer α et le cobalt.

7) **Composés non stoechiométriques.** — Les oxydes présentent des écarts à la stoechiométrie dont on peut rendre compte en écrivant les relations d'équilibre entre le cristal, les défauts ponctuels, lacunes ou interstitiels, responsables des écarts à la stoechiométrie et la pression d'oxygène $P(O_2)$ ou de métal $P(M)$ sous laquelle est placé le cristal [17]. La loi d'action de masse permet alors d'écrire que la concentration de défauts est proportionnelle à $P(O_2)^n$ ou $P(M)^m$, l'indice n (ou m) étant fonction du type de défauts et de leur degré d'ionisation (c'est-à-dire de l'association des défauts

ponctuels avec les défauts électroniques ou les cations hétérovalents). La seule mesure de l'indice n (ou m) n'est malheureusement pas suffisante pour permettre un critère définitif comme le montre le tableau III, valable pour un oxyde MO.

TABLEAU III

ÉCART A LA STOECHIMÉTRIE	DÉFAUT	n
$M/O > 1$	interstitiel $\left\{ \begin{array}{l} M_1^+ \\ M_1^{2+} \end{array} \right.$	— 1/4 — 1/6
	lacune de O^-	— 1/6
	$M/O < 1$	interstitiel $\left\{ \begin{array}{l} O_i \\ O_i^- \\ O_i^+ \end{array} \right.$
lacune de M^{2+}		1/6
[lac (M^{2+}) + M^{3+}] ¹		1/4

¹ complexe associé.

On déduirait des valeurs correspondantes pour M_2O ou MO_2 .

Les résultats expérimentaux relatifs à l'exposant n sont rassemblés dans le tableau IV.

Dans FeO, CoO ou Cu_2O les valeurs de n ($\approx 0,3$ pour CoO, $\approx 1/7$ pour Cu_2O) conduisent à un mécanisme lacunaire, les lacunes étant fortement associées aux trous électroniques ou, ce qui est équivalent, aux ions hétérovalents tels Fe^{3+} ou Cu^{2+} . Dans ZnO où $m \sim 0,65$ (dans la vapeur de zinc) on est conduit à un mécanisme de diffusion par cations interstitiels Zn^+ , une partie des interstitiels pouvant n'être pas ionisée.

En ce qui concerne l'oxygène, il s'agit nettement de lacunes anioniques dans CdO ($n = 1/6$). Par contre dans MgO, NiO ou Cu_2O la valeur voisine de 1/2 de l'exposant n conduit à l'hypothèse d'une diffusion interstitielle d'atomes neutres d'oxygène. Les écarts à la stoechiométrie dans ces oxydes seraient donc dus pour la plus grande part à des lacunes cationiques, mais pour une part non négligeable à des oxygènes neutres interstitiels.

TABLEAU IV

OXYDE	ÉLÉMENT DIFFUSANT	n loi $P(O_2)^n$	m loi $P(M)^m$	RÉFÉRENCES
FeO	Fe	$\approx 0,35$		HIMMEL (L.), MEHL (R. F.), BIGCHENALL (C. E.), <i>Trans.</i> , A. I. M. E., 1953, 197 , 822.
CoO	Co	0,28 à 0,35		CARTER (E. F.), RICHARDSON (F. D.), <i>Trans.</i> , A. I. M. E., 1954, 200 , 1244.
Cu_2O	O	$0,5 \pm 0,08$		EBISUZAKI (Y.), MOORE (W. J.), Physical Chemistry Solid State, Indiana University Report 1961.
ZnO	Zn		0,65	SECCO (L.), MOORE (W. J.), <i>J. Chem. Physics</i> , 1957, 26 , 942.
	O	$\approx 0,5$		MOORE (W. J.), WILLIAMS (E.), <i>Disc. Faraday Soc.</i> , 1959, n° 28, 86.
CdO	O	$0,17 \pm 0,02$		HAUL (R.), JUST (D.), DÜMBGEN (G.), Reactivity of Solids, Proc., 4th Int. Symposium, 1961, 65.
MgO	O	$\approx 0,6$		O'KEEFFE (M.), <i>Phys. Chem.</i> , Solid State, Indiana University Report.
NiO	O	0,5 à 0,57		O'KEEFFE (M.), MOORE (W. J.), <i>J. Phys. Chemistry</i> , 1961, 65 , 1438.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] COMPAAN (K.), HAVEN (Y.), *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 786.
 [2] FRIAUF (R. J.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 843.
 [3] MILLER (A. S.), MAURER (R. J.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **4**, 196.
 [4] COMPAAN (K.), HAVEN (Y.), Proc. 3rd Int. Conf. Reactivity Solids, Madrid, 1956, 255.
 [5] BOSMAN (A. J.), Thèse, Amsterdam, 1960.
 [6] SCHOEN (A. H.), *Phys. Rev.*, Letters, 1958, **1**, 138.
 [7] THARMALINGAM (R.), LIDIARD (A. B.), *Phil. Mag.*, 1959, **4**, 899.
 [8] VINEYARD (G. H.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **3**, 424.
 [9] MUELLEN (J. G.), *Phys. Rev.*, 1961, **121**, 1649.
 [10] LE CLAIRE (A. D.), LIDIARD (A. B.), *Phil. Mag.*, 1955, **1**, 518.
 [11] MANNING (J. R.), *Phys. Rev.*, 1959, **116**, 819.
 [12] LIDIARD (A. B.), *Phil. Mag.*, 1960, **5**, 1171.
 [13] CHEMLA (M.), *Ann. Physique*, 1956, **1**, 959.
 [14] BORG (R. J.), BIRCHENALL (C. E.), *Trans. A. I. M. E.*, 1960, **218**, 980.
 [15] BUFFINGTON (F. S.), HIRANO (K.), COHEN (M.), *Acta Met.*, 1961, **9**, 434.
 [16] ADDA (Y.), MAIRY (C.), ANDREU (J. L.), *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 1960, **57**, 549.
 [17] VON BAUMBACH (H. H.), WAGNER (C.), *Z. Phys. Chem.*, 1933, B **22**, 199 et 1934, B **24**, 59.