

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

1. Introduction:

* Dans ce chapitre, nous nous penchons sur l'origine physique des processus de relaxation anélastique et, dans la mesure du possible, à en discuter en termes de modèles atomiques.

* Nous allons d'abord examiner les processus de relaxation qui proviennent de la classe des imperfections cristallines connues sous le nom de défauts ponctuels.

* Ces défauts peuvent être considérés comme des défauts ponctuels élémentaires, par opposition aux défauts composites ou aux complexes de défauts qui peuvent être créés en combinant deux ou plusieurs défauts élémentaires. La figure 17 fournit une représentation schématique de certains des défauts possibles.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

2. Types de défauts ponctuels dans les cristaux:

* Les types de défauts ponctuels les plus simples sont ceux produits dans un cristal par les opérations consistant à:

- Enlever un atome d'un volume structuré: Créer une lacune.
- En substituant un atome d'une espèce différente: Créer un atome de substitution.
- En amenant un atome supplémentaire (de la même espèce ou d'une espèce différente) dans une position qui n'est pas un site de réseau normal: Créer un atome interstitiel.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

2. Types de défauts ponctuels dans les cristaux:

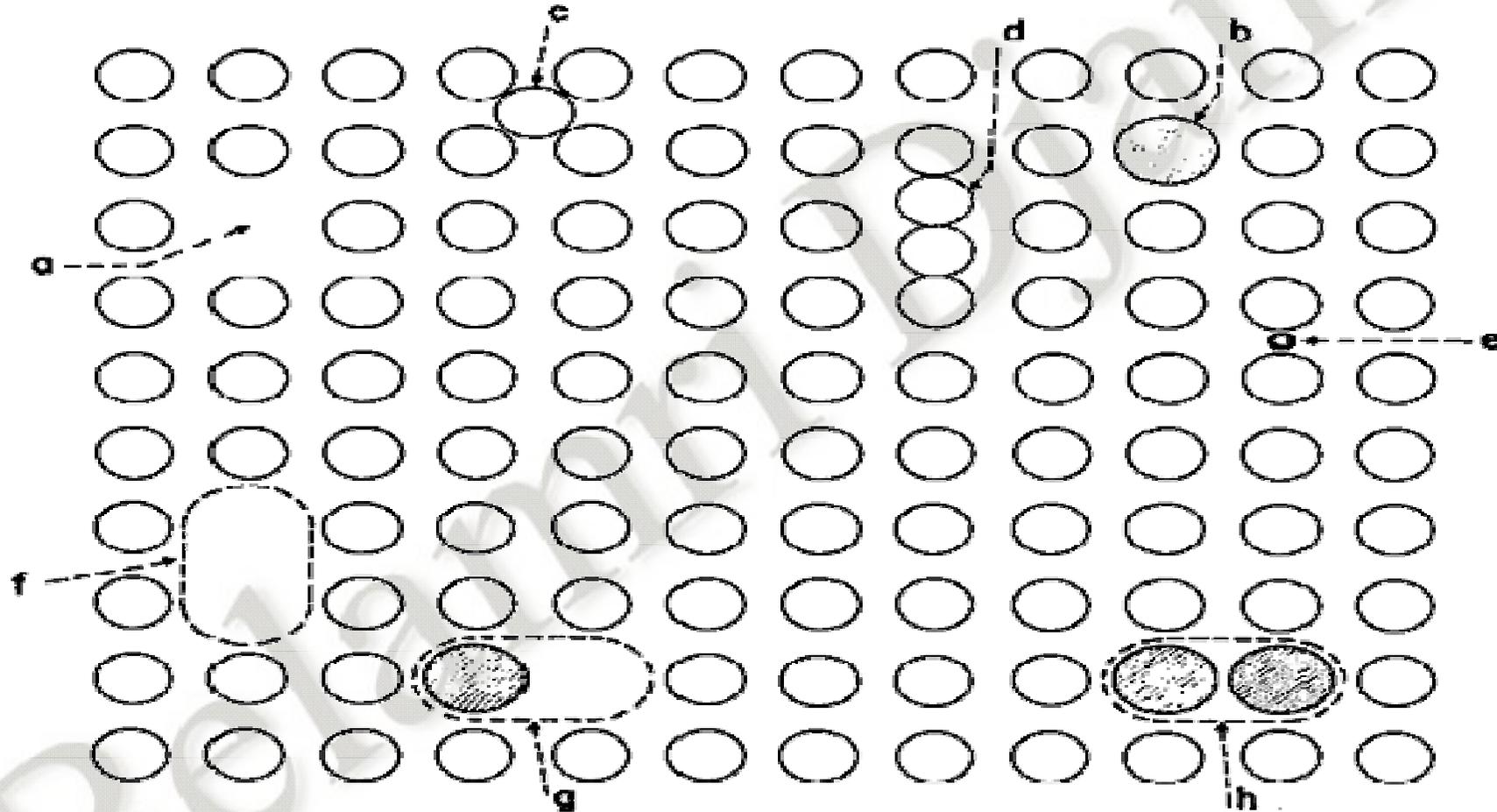


Figure 17 Illustration schématique de certains défauts ponctuels dans un cristal mono-atomique

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

2. Types de défauts ponctuels dans les cristaux:

Type de défauts ponctuels	Description
a	Lacune
b	Atome de substitution
c	Auto-interstitiel type 01
d	Auto-interstitiel type 02
e	Atome interstitiel étranger.
f	Une paire de lacune
g	Une paire de lacune-substitutionnelle
h	Une paire d'atomes de substitution adjacents

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

2. Types de défauts ponctuels dans les cristaux:

* Du point de vue de l'anélasticité, les défauts ponctuels présentent plusieurs caractéristiques générales d'une importance particulière:

- Premièrement, ils sont en général mobiles, c'est-à-dire capables de migrer dans le cristal.
- Deuxièmement, un défaut déforme le réseau, de sorte que son introduction dans le cristal s'accompagne d'une modification des dimensions du cristal.
- Troisièmement, les paramètres thermodynamiques qui servent à définir la concentration d'équilibre des espèces défectueuses dans le cristal dans des conditions données.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

2. Types de défauts ponctuels dans les cristaux:

* Le plus important de ces paramètres est:

- L'énergie de formation du défaut (L'enthalpie de la formation Δh_d):

Dans certains cas, cette quantité peut être mesurée expérimentalement. Cependant, les informations sur le Δh_d ne sont souvent disponibles qu'à partir de calculs théoriques, qui peuvent être effectués par la plupart du temps à l'aide de potentiels d'interaction atomique.

- L'entropie vibratoire ΔS_d du défaut:

Qui est la variation de l'entropie du réseau lorsqu'un défaut est inséré à un endroit précis (c'est-à-dire en excluant l'entropie de configuration). Pour l'instant, on suppose que ΔS_d est positive pour un défaut relativement ouvert, par exemple une lacune, alors qu'elle tend à être négative pour un défaut qui encombre les atomes environnants.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

2. Types de défauts ponctuels dans les cristaux:

A- Cristaux monoatomiques:

- * Parmi les cristaux de cette catégorie, la plupart sont connus pour leurs défauts dans les métaux cubiques à face centrée (CFC).
- * Des calculs détaillés ont été effectués sur les énergies de formation des défauts dans les métaux nobles, principalement le cuivre. Ces calculs ne sont pas très fiables, mais sont néanmoins indicatifs de grandeurs approximatives.
- * Pour le cuivre, les meilleurs calculs donnent une valeur pour l'enthalpie de formation d'une lacune Δh_v d'environ 1,0 eV, tandis que pour l'interstitiel, on obtient une valeur $\Delta h_x \sim 4$ eV.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

2. Types de défauts ponctuels dans les cristaux:

A- Cristaux monoatomiques:

* Plusieurs configurations possibles ont été postulées pour l'interstitiel dans le réseau (CFC), dont deux ont été largement discutées.

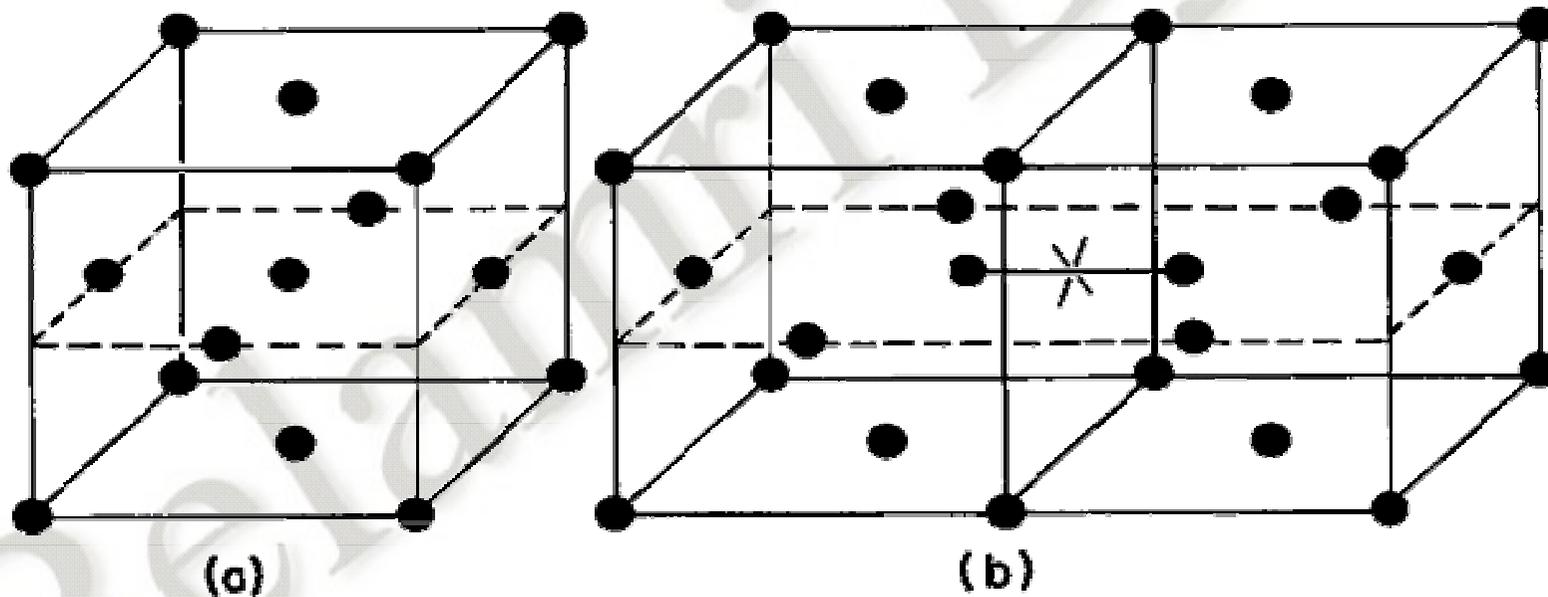


Figure 18 (a) Centré sur le corps, et (b) l'interstice $\langle 100 \rangle$ divisé dans le réseau du (CFC) .

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

2. Types de défauts ponctuels dans les cristaux:

A- Cristaux monoatomiques:

- * Le premier se trouve au centre du cube (CFC). (voir figure 18a).
- * Dans le second cas, l'atome supplémentaire plus un atome du réseau forment ensemble une configuration en « haltère » . (voir figure 18b).
- * La différence d'énergie entre ces deux configurations est faible, mais plusieurs calculs indiquent que, pour le cuivre au moins, la configuration en haltère est la plus stable.
- * Des estimations approximatives des entropies de formation ΔS_v de lacune, et de ΔS_i (défauts interstitiels) ont été faites.
- * Les défauts composites ont également été pris en compte pour les métaux nobles. Un défaut important est le « bi-lacunes » (ici désigné par vv), qui est constitué d'une paire de lacunes dans une configuration de voisinage le plus proche.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

2. Types de défauts ponctuels dans les cristaux:

A- Cristaux monoatomiques:

* En considérant la réduction du nombre de liaisons brisées ainsi que la réduction de l'énergie de déformation du réseau, il est clair que la formation d'un bi-lacune à partir d'une paire de lacunes uniques devrait réduire l'enthalpie du cristal. L'enthalpie d'association ou de liaison Δh_b est définie par:

$$\Delta h_b = 2\Delta h_v - \Delta h_{vv}$$

* Les calculs de Δh_b dans les métaux nobles donnent une gamme de valeurs allant d'environ 0,1 à 0,3 eV.

* Les vides et certaines impuretés de substitution peuvent également se lier pour former des complexes.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

2. Types de défauts ponctuels dans les cristaux:

A- Cristaux monoatomiques:

* D'autres défauts composites comprennent des paires d'impuretés interstitielles, des paires d'impuretés interstitielles-substitutionnelles et des complexes plus élevés de lacunes et/ou d'impuretés.

* Alors que les mêmes types de défauts doivent également se produire dans les métaux cubiques (CC) centrés et dans les semi-conducteurs élémentaires de la structure du diamant, on ne connaît pas autant de défauts dans ces matériaux que dans les métaux CFC.

* Il semble que le Δh_v soit relativement élevé dans la structure cubique du diamant, d'environ 2 eV dans le Germanium et encore plus élevé dans le silicium. (Bennemann, 1965).

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

2. Types de défauts ponctuels dans les cristaux:

B- Les composés stœchiométriques:

* Cette classe de matériaux comprend des cristaux ioniques ainsi que des composés intermétalliques hautement ordonnés, qui ont les tous deux des sous-réseaux séparés pour les atomes A et B .

* Pour simplifier, nous allons nous concentrer sur les composés de type AB. Afin de maintenir la composition chimique (ou, dans les cristaux ioniques, la neutralité électrique), des vides ne peuvent pas se former sur un seul sous-réseau, mais il est possible d'avoir un nombre égal de vides sur les deux sous-réseaux.

* Une paire (dissociée) de lacunes sur des sous-réseaux opposés est connue sous le nom de défaut Schottky. De même, une paire de défauts interstitiels est également une possibilité (« Défaut anti-Schottky").

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

2. Types de défauts ponctuels dans les cristaux:

B- Les composés stœchiométriques:

* Un autre défaut qui maintient la composition chimique exacte est le défaut de Frenkel, se compose de lacune sur le sous-réseau A plus un interstice A, ou le même pour le sous-réseau B. La figure 19 illustre les défauts de Schottky et de Frenkel.

* En plus de ces défauts, les cristaux qui ne sont pas ioniques permettent un désordre de l'anti-structure, ce qui correspond à un A sur le sous-réseau B plus un atome B sur le sous-réseau A.

* Un important complexe de défauts est la bi-lacune AB (c'est-à-dire une paire Schottky associée), également représentée sur la figure 19.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

2. Types de défauts ponctuels dans les cristaux:

B- Les composés stœchiométriques:

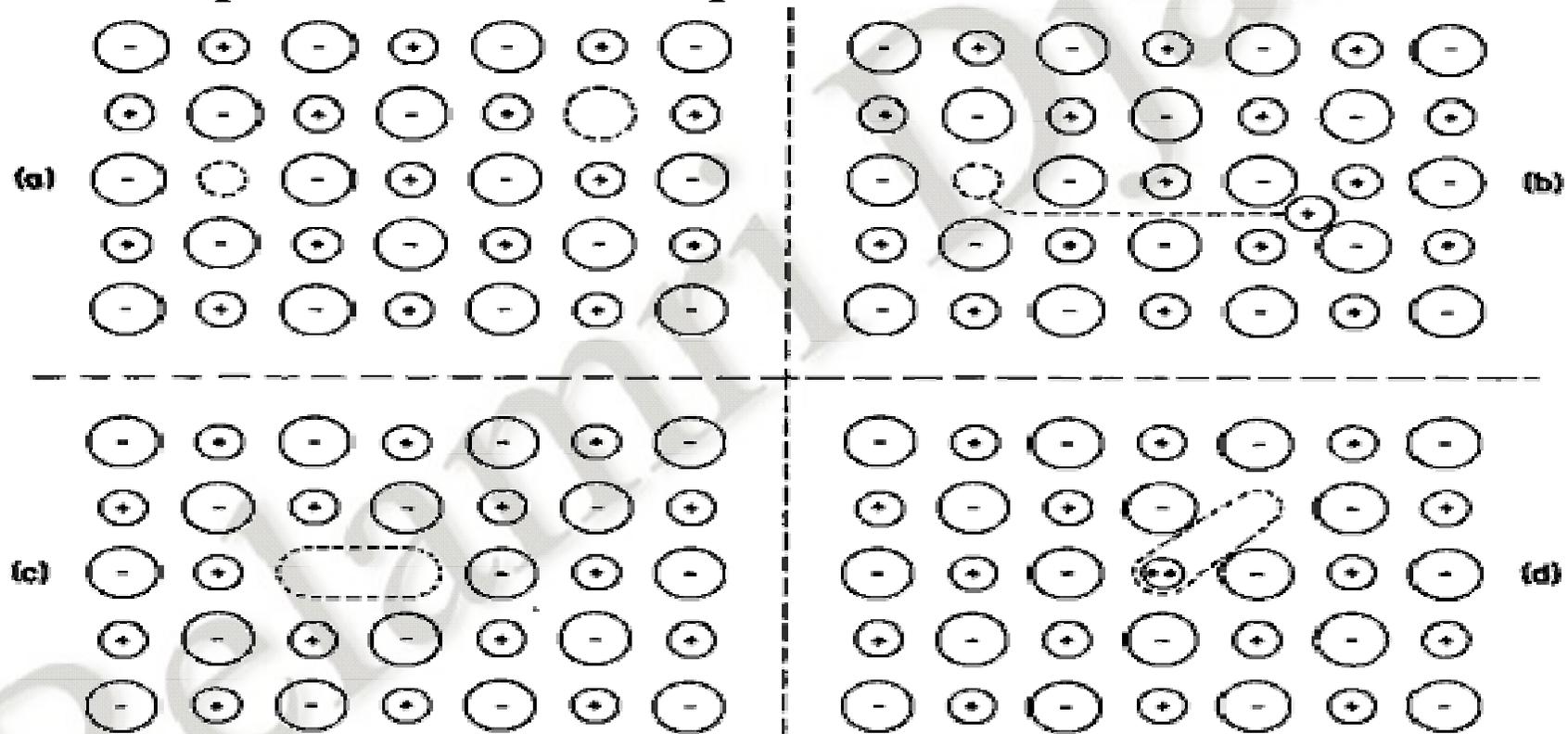


Figure 19 Défauts ponctuels dans un cristal ionique: (a) Défaut Schottky. (b) Défaut Frenkel. (c) Paire Schottky associée. (d) impureté-lacune.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

2. Types de défauts ponctuels dans les cristaux:

B- Les composés stœchiométriques:

- * A^+B^- , le poste A vacant est un centre de charge négative (c'est-à-dire l'absence de charge positive) et le poste B vacant un centre de charge positive.
- * Ainsi, les deux membres d'une paire Schottky devraient avoir une attraction Coulombienne l'un pour l'autre lorsqu'ils sont à une grande distance, et une énergie d'association relativement élevée.
- * Une autre possibilité intéressante se présente lorsque l'on ajoute des impuretés dont la valence diffère de celle des atomes du cristal-hôte correspondant.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

2. Types de défauts ponctuels dans les cristaux:

B- Les composés stœchiométriques:

* Ainsi, par exemple, si une petite concentration d'un composé CB_2 est dissoute dans un réseau AB ionique, une compensation de charge électrique doit avoir lieu afin de maintenir la neutralité de charge du cristal dans son ensemble.

* Une telle compensation peut avoir lieu par l'introduction d'une lacune sur le sous-réseau A pour chaque molécule de CB_2 . C'est précisément ce qui se produit lorsque le $CaCl_2$ est dissous dans le $NaCl$, par exemple. L'ion Ca^{2+} et la lacune s'attirent alors mutuellement avec une force de Coulomb pour former des complexes impureté-lacune liés (figure 19d).

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

2. Types de défauts ponctuels dans les cristaux:

B- Les composés stœchiométriques:

* En général, pour compenser une impureté avec un excès de charge, il faut une lacune sur le même sous-réseau ou un interstice sur le sous-réseau opposé; la situation est inversée pour une impureté qui est déficiente en charge. Tout comme le cuivre est devenu le prototype du cristal mono-atomique compact, le NaCl (ou KCl) est le cristal stœchiométrique le plus étudié.

* Le calcul théorique de l'énergie de formation des défauts dans les cristaux ioniques est un peu plus facile que pour les métaux, car une grande partie des l'énergie provient de forces électrostatiques.

* Pour le cristal de NaCl, l'enthalpie de formation du défaut Schottky Δh_s se situe dans la plage 1,9-2,1 eV selon le choix du potentiel répulsif.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

2. Types de défauts ponctuels dans les cristaux:

B- Les composés stœchiométriques:

- * Pour le défaut de Frenkel Δh_F sur le sous-réseau Na^+ , on obtient une valeur d'environ 3,5 eV.
- * En revanche, pour les halogénures d'argent, qui ont également été largement étudiés, il existe de bonnes preuves que $\Delta h_F < \Delta h_s$.
- * Ceci est une conséquence du faible rayon de l'ion Ag^+ ainsi que de la grande énergie de van der Waals dans les halogénures d'argent.
- * L'énergie des complexes simples dans les halogénures alcalins a également été calculée.
- * La valeur calculée pour l'énergie de liaison des deux lacunes du défaut de Schottky est d'environ 0,72 eV, tandis que la liaison d'un ion Ca^{2+} divalent à un vide cationique est de 0,4 eV.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

2. Types de défauts ponctuels dans les cristaux:

C- Les composés non stœchiométriques:

* De nombreux composés qui ne sont pas fortement ioniques présentent une forte tendance à s'écarter des proportions stœchiométriques exactes et, en fait, peuvent être difficiles à préparer dans un état stœchiométrique.

* La non-stœchiométrie implique inévitablement la présence de défauts, puisque le nombre de sites du réseau pour les atomes A et pour les atomes B dans un cristal est toujours dans un rapport intégral simple.

* Dans un ensemble AB, par exemple, la non-stœchiométrie peut se produire lorsque l'élément (A ou B) est présent en excès entre dans des positions interstitielles, ou lorsque des lacunes dans le réseau sont présentes dans le type de site opposé.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

2. Types de défauts ponctuels dans les cristaux:

C- Les composés non stœchiométriques:

* Quelques exemples notables de composés qui tendent à être non stœchiométriques sont les composés II - VI tels que ZnO et CdS , et certains oxydes de métaux de transition tels que FeO et TiO.

* Ces derniers composés présentent une non-stœchiométrie extrême, impliquant des plages de composition telles que $\text{TiO}_{0.6}$ à $\text{TiO}_{1.35}$ et $\text{Fe}_{0.85}\text{O}$ à $\text{Fe}_{0.96}\text{O}$.

* Un moyen courant de contrôler le degré de non-stœchiométrie, et donc la concentration de défauts ponctuels, consiste à mettre le cristal en équilibre avec une atmosphère extérieure contrôlée (par exemple, O_2 gaz dans le cas des oxydes).

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

3. Défauts en équilibre:

* Les défauts peuvent être produits dans un cristal de différentes manières. Par exemple, une grande variété de défauts (même ceux qui ont une enthalpie de formation élevée) peuvent être créés par irradiation avec des particules à haute énergie ou par déformation à froid.

* Cependant, les défauts qui sont présents en équilibre à une température donnée présentent un intérêt plus général, car ces défauts jouent généralement un rôle majeur dans le contrôle des mouvements des atomes.

* Pour être plus précis, il est bien connu que la concentration d'équilibre des lacunes dans un cristal monoatomique à n'importe quelle température T est donnée par l'expression de type Boltzmann:

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

3. Défauts en équilibre:

$$\hat{C}_V = \exp\left(\frac{-\Delta g_V}{kT}\right) = \left[\exp\left(\frac{\Delta S_V}{k}\right)\right] \left[\exp\left(\frac{-\Delta h_V}{kT}\right)\right]$$

\hat{C}_V : La fraction molaire d'équilibre des lacunes

Δg_V : L'énergie libre de formation des lacunes

Avec: $\Delta g_V = \Delta h_V - T \Delta S_V$

* Cette équation est obtenue en minimisant l'énergie libre totale de Gibbs d'un cristal contenant des lacunes, et n'est strictement valable que lorsque la valeur de: $\hat{C}_V \ll 1$

* Pour les défauts interstitiels, une équation similaire s'applique, sauf qu'il y aura un facteur supplémentaire β_i égal au rapport entre le nombre de sites interstitiels et le nombre de sites de substitution:

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

3. Défauts en équilibre:

$$\hat{C}_i = \beta_i \exp\left(\frac{-\Delta g_i}{kT}\right) = \beta_i \left[\exp\left(\frac{\Delta S_i}{k}\right)\right] \left[\exp\left(\frac{-\Delta h_i}{kT}\right)\right]$$

\hat{C}_i : La concentration des interstices

Δg_i : L'énergie libre de formation des interstices

Avec: $\Delta g_i = \Delta h_i - T \Delta S_i$

* À partir d'expressions de ce type, il est clair que seuls des défauts, d'enthalpie de formation relativement faible, peuvent être présents à l'équilibre.

* Ainsi, d'après les chiffres cités précédemment, il est clair que pour les métaux nobles, tels que le cuivre, pour toutes les températures on à:

$$\hat{C}_V \ll \hat{C}_i$$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

3. Défauts en équilibre:

* L'excès des lacunes par rapport aux interstices (ou vice versa) dans un cristal peut être mesuré directement en comparant l'expansion thermique macroscopique avec les mesures précises des paramètres du réseau, par diffraction des rayons X, en fonction de la température.

* Pour un cristal cubique, la fraction de l'excès de sites lacunaires du réseau à n'importe quelle température T est donnée par:

$$\frac{\Delta N(T)}{N} = 3 \left[\frac{\Delta l(T)}{l_0} - \frac{\Delta a(T)}{a_0} \right]$$

Δl est le changement de longueur d'un échantillon entre la température T et une température de référence T_0 (où la longueur est l_0), et de même pour les valeurs des paramètres du réseau a et a_0 .

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

3. Défauts en équilibre:

* La température T_0 doit être choisie suffisamment basse pour que la concentration de défauts soit négligeable.

* S'il n'y a que des lacunes simples en quantité appréciable, $\Delta N/N = \hat{C}_v$, et les mesures peuvent alors être analysées conformément à l'équation précédente pour obtenir Δh_v et ΔS_v .

Le tableau ci-dessous énumère certaines des valeurs pour un certain nombre de métaux purs (Q: Energie d'activation pour l'autodiffusion):

Métaux	$\hat{C}_v(T_{\text{fusion}}) * 10^{-4}$	Δh_v (eV)	Q(eV)
Ag	1.7	1.09	1.91
Al	9.0	0.75	1.40
Au	7.2	0.94	1.81
Pb	1.7	0.49	1.05
Na	7.0	0.42	0.45

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

3. Défauts en équilibre:

* Pour les composés stœchiométriques, la condition auxiliaire selon laquelle les concentrations des deux types des lacunes doivent être égales donne, pour les défauts de Schottky, la relation suivante:

$$\hat{C}_s^2 = \exp\left(\frac{-\Delta g_s}{kT}\right)$$

Où l'indice s fait référence au défaut Schottky. Ainsi, \hat{C}_s est proportionnel à une exponentielle impliquant $(1/2)\Delta g_s$.

* Un résultat similaire s'applique dans le cas des défauts de Frenkel.

* Les défauts complexes peuvent être considérés comme produits par une "réaction" entre deux défauts. Ainsi, par exemple, la combinaison de deux lacunes pour former une lacune dans un cristal monoatomique peut être représentée par la réaction d'association réversible $2v \leftrightarrow vv$.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

3. Défauts en équilibre:

* De la mécanique statistique élémentaire, il découle que:

$$\frac{C_{VV}}{C_V^2} = \frac{z}{2} \exp\left(\frac{\Delta g_b}{kT}\right)$$

C_{VV} et C_V sont les concentrations (fractions molaires) de bi-lacunes et des lacunes simples, respectivement, z est le nombre de coordination, et Δg_b est l'énergie libre de liaison des deux lacunes, donnée par:

$$\Delta g_b = 2\Delta g_v - \Delta g_{VV}$$

Δg_{VV} est l'énergie libre de formation de la bi-lacune.

* L'équation ci-dessus, est une forme de loi de l'action de masse pour une réaction de l'association des lacunes.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

3. Défauts en équilibre:

* De manière analogue, la réaction entre une lacune v et un soluté d'atomes s (où le soluté est présent en faible concentration) pour former la paire lacune-soluté peut être exprimée comme suit:



L'équation d'action de masse correspondante est

$$\frac{C_{vs}}{C_v C_s} = z \exp\left(\frac{\Delta g_b}{kT}\right)$$

où Δg_b est maintenant l'énergie libre de la liaison de la paire (vs).

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

4. Cinétique de la migration des atomes ou des défauts:

* Le saut d'un atome ou d'un défaut d'un site à un autre dans le réseau cristallin est un exemple simple de processus de vitesse, et peut être traité par la théorie qui a été largement appliquée à la cinétique chimique.

* Zener a apparemment été le premier à reconnaître que le problème des mouvements des atomes est beaucoup plus simple que la plupart des réactions chimiques.

* Il a montré qu'une formule pour le taux de saut peut être dérivée à partir de la mécanique statistique classique, en partant des principes de base.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

4. Cinétique de la migration des atomes ou des défauts:

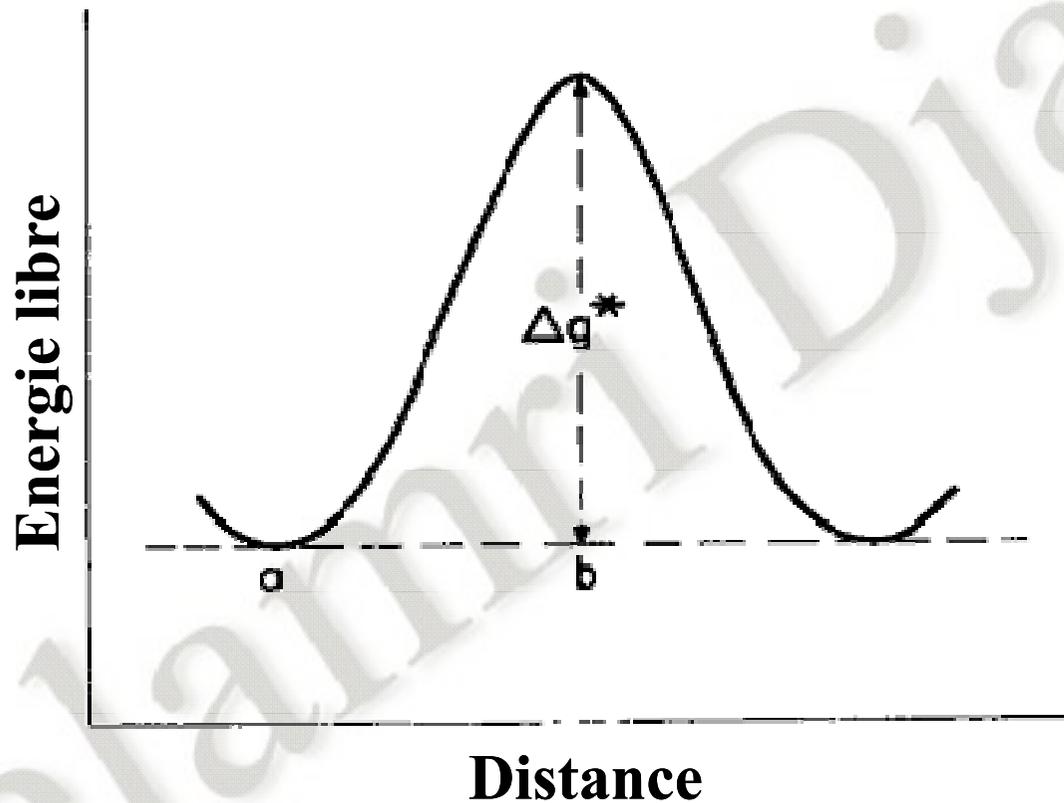


Figure 20 Schéma de la barrière d'énergie libre qui doit être surmontée lorsqu'un atome migre à travers une distance de réseau . La position b représente l'état activé.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

4. Cinétique de la migration des atomes ou des défauts:

* Le résultat, qui décrit la vitesse à laquelle un atome ou un défaut surmonte une barrière du type de celle illustrée sur la Figure 20, peut être exprimé sous la forme:

$$\omega = \omega_0 \exp\left(\frac{-\Delta g^*}{kT}\right) = \omega_0 \left[\exp\left(\frac{\Delta S^*}{k}\right)\right] \left[\exp\left(\frac{-\Delta h^*}{kT}\right)\right]$$

ω : La probabilité d'un saut par seconde.

ω_0 : Fréquence de vibration moyenne appropriée du réseau.

Δg^* : Energie libre d'activation donnée par: $\Delta g^* = \Delta h^* - T\Delta S^*$

Δh^* : Enthalpie d'activation

ΔS^* : Entropie vibratoire d'activation

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

4. Cinétique de la migration des atomes ou des défauts:

* La quantité Δg^* peut être interprétée comme une véritable énergie thermodynamique libre, puisqu'elle représente le travail effectué pour amener l'atome en question de la position minimale « a » à la position de l'état activé « b » tout en lui permettant de vibrer librement dans le plan perpendiculaire (Figure 20).

* En même temps, les mouvements de tous les autres atomes du cristal ne sont pas contraints.

* L'équation, de la probabilité de saut par seconde, peut être comparée à l'équation empirique du taux d'Arrhenius écrite sous la forme:

$$\omega = W_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right)$$

W_0 et Q sont des constantes.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

4. Cinétique de la migration des atomes ou des défauts:

- * Le processus d'activation thermique n'est pas le seul moyen par lequel une particule peut franchir une barrière potentielle.
- * Il est également possible pour la particule en question d'effectuer une transition d'un minimum de potentiel à un autre, même au zéro absolu de la température, par un effet tunnel de la mécanique quantique.
- * Cette possibilité se produit parce que les fonctions d'onde qui décrivent le système avec la particule localisée dans l'une ou l'autre vallée ne sont pas orthogonales et, par conséquent, ne sont pas de véritables fonctions propres.
- * L'effet tunnel de la mécanique quantique sera le plus susceptible de se manifester dans le cas d'électrons ou d'atomes de lumière, de petites hauteurs de barrière et de basses températures.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

4. Cinétique de la migration des atomes ou des défauts:

* Il existe une similitude entre l'équation pour la concentration d'équilibre des défauts, et celle pour le taux de migration; à savoir, dans les deux cas, l'équation prend la forme:

$$\ln(y) = \ln(D) + (\Delta S/k) - (\Delta h/kT)$$

* Dans les deux cas, ΔS est une entropie vibratoire appropriée et Δh une enthalpie. En raison de cette similitude, certaines caractéristiques du traitement et de l'interprétation de cette équation peuvent être données dans une seule discussion applicable aux deux situations.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

4. 1. Détermination graphique de ΔS et Δh :

- * L'équation ci-dessus est représenté par une courbe de $\ln(y)$ en fonction de la température T .
- * On se basant sur l'hypothèse que Δh et ΔS sont des constantes, indépendantes de T , dans ces conditions, la pente négative du tracé n'est que $\Delta h/k$.
- * De plus, l'intersection à $1/T = 0$ donne une valeur à « $\ln(D) + (\Delta S/k)$ ». Si « D » est connu, on obtient alors une valeur pour « ΔS ».
- * Dans le cas de processus activés, une valeur raisonnable de ω_0 ($= K$) est généralement estimée à partir de la fréquence de Debye, c'est-à-dire en fixant $\omega_0 = k\Theta/h$ où Θ est la température de Debye et h est la constante de Planck.
- * Pour une température Debye typique de 300°K , $\omega_0 = 6 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1}$.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

4. 1. Détermination graphique de ΔS et Δh :

* Il s'avère qu'il n'existe aucune base théorique permettant d'attendre que Δh et ΔS soient strictement indépendants de T ; une lente dépendance de ces quantités à la température due, par exemple, à la dilatation thermique du réseau, est en fait très raisonnable.

* Pour analyser ce cas en général, il est utile de se rappeler que tant pour la formation des défauts que pour l'activation, les quantités Δh et ΔS sont de véritables quantités thermodynamiques représentant les différences entre deux états spécifiques du cristal.

* Il est donc possible d'appliquer les première et deuxième lois combinées de la thermodynamique en mettant en relation Δh , ΔS et le volume de formation ou d'activation approprié Δv :

$$\ll d(\Delta h) = Td(\Delta S) + \Delta v dp \gg$$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

4. 2. La théorie de ΔS :

* L'entropie vibratoire de la formation d'un défaut ΔS_d , ou l'entropie vibratoire de l'activation ΔS^* est le changement d'entropie du cristal associé à la formation du défaut ou à l'activation d'un défaut, respectivement, à un endroit spécifique (changement des fréquences de vibration du réseau associé à la formation (ou à l'activation) du défaut).

* Ainsi, si le cristal de N atomes possède initialement un ensemble de $3N$ fréquences, ν_i ($i = 1, 2, \dots, 3N$) pour ses modes de vibration normaux, et qu'après la formation (ou activation) du défaut ces fréquences deviennent ν_i' , la quantité ΔS est donnée par (Huntington et al., 1955):

$$\frac{\Delta S}{k} = \sum_{i=1}^{3N} \ln\left(\frac{\nu_i}{\nu_i'}\right)$$

* Il est clair que dans un grand cristal, seul un petit nombre des fréquences $3N$ sera sensiblement modifié par le défaut.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

4. 2. La théorie de ΔS :

- * En calculant ΔS , il est pratique de séparer les effets des fréquences de vibration locales des effets à plus longue portée.
- * Ces seconds effets proviennent généralement du champ de déformation à longue distance autour d'un défaut ponctuel, qui est principalement une contrainte de cisaillement.
- * Zener (1951) suppose que la partie de l'énergie libre, $\Delta g_2 = \Delta h_2 - T\Delta S_2$ due au champ de contrainte représente le travail effectué pour produire la contrainte, et qu'elle est donc proportionnelle à G (le module de cisaillement moyen).

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

4. 2. La théorie de ΔS :

* A partir de cette hypothèse, il est facilement démontré que:

$$\Delta S_2 = - \left[\frac{\partial(\Delta g_2)}{\partial T} \right]_P \approx -\Delta h_2 \left(\frac{1}{G_0} \cdot \frac{dG}{dT} \right)$$

G_0 : La valeur du module de cisaillement à $T = 0$.

Δh_2 : La valeur de Δg_2 à $T = 0$.

* Comme dG/dT est généralement négatif, la contribution ΔS_2 due au champ de contrainte à longue distance est positive.

* Pour les simples processus activés, il semble possible d'attribuer ΔS^* entièrement à cet effet de contrainte, c'est-à-dire de calculer ΔS^* à partir de l'équation:

$$\frac{\Delta S}{k} = \sum_{i=1}^{3N} \ln\left(\frac{v_i}{v_i'}\right)$$

avec une précision raisonnable (Wert et Zener, 1949).

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

4. 3. La formation et l'activation des volumes:

* La quantité Δh est une enthalpie et peut donc s'écrire comme suit:

$$\Delta h = \Delta u + P\Delta v$$

P: La pression. Δu : La variation d'énergie interne

Δv : La variation de volume associées à la formation ou à l'activation du défaut.

* À pression nulle, il n'y a pas de distinction entre Δh et Δu . Par contre, les expériences à haute pression offrent la possibilité d'obtenir Δv séparément.

* En combinant l'équation de « $\ln(y)$ » et celle de Δh écrite ci-dessus on obtient (La constante est indépendante de la pression):

$$\ln(y) = C^{te} - (\Delta v/kT)P$$

* À partir de la pente de la courbe de $\ln(y)$ en fonction de P, on peut obtenir le volume de formation ou d'activation Δv .

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

4. 3. La formation et l'activation des volumes:

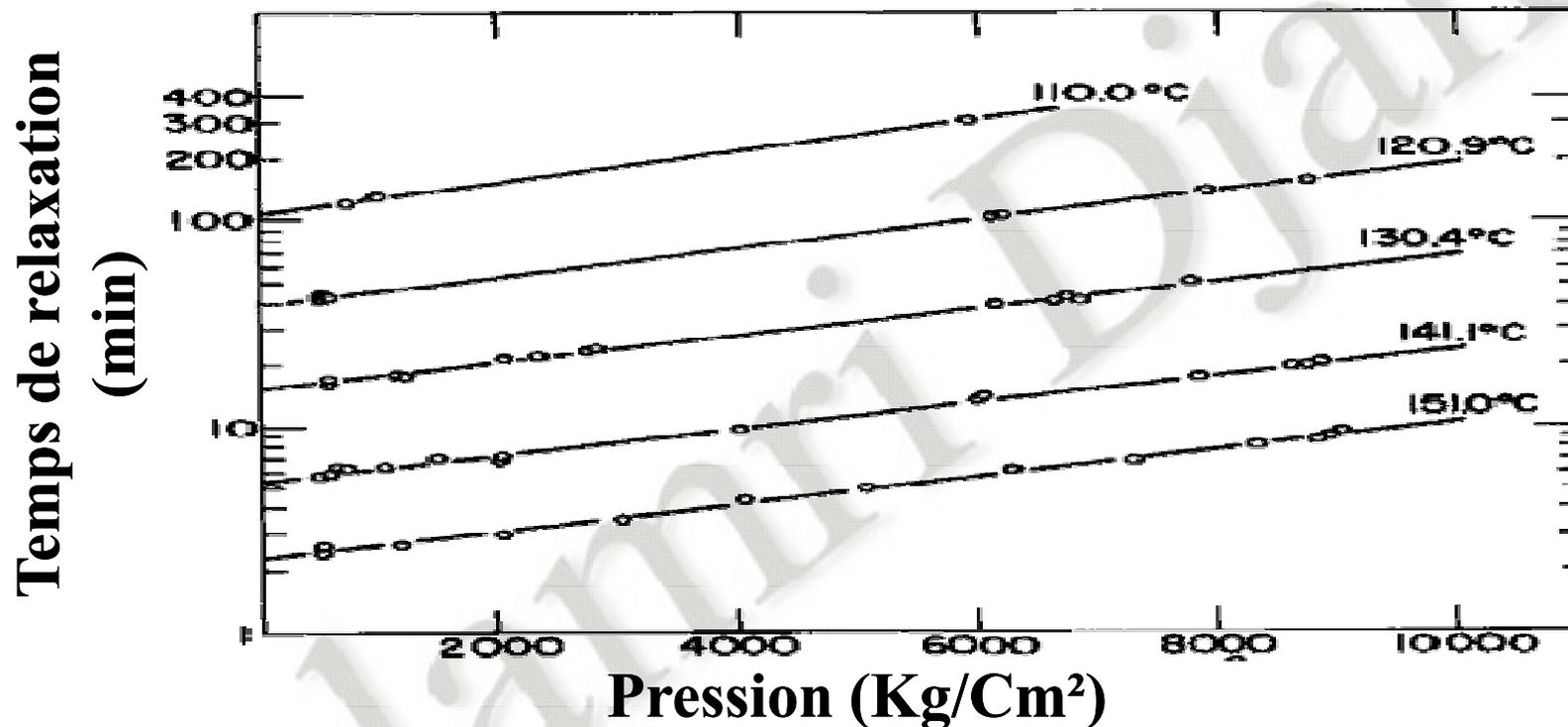


Figure 21 Variation du temps de relaxation avec la pression pour la relaxation Zener en Ag-27,7 at. %Zn.

A partir de la pente des lignes, on obtient un volume d'activation de $5,36\text{cm}^3/\text{gm}$ d'atome, ce qui correspond à 54% du volume atomique.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

5. La diffusion:

* La définition la plus simple du coefficient de diffusion « D » est celle donnée par la première loi de Fick, qui relie le flux de matière « J » (par exemple, le nombre d'atomes par centimètre carré par seconde) au gradient de concentration:

$$J = -D(\partial N / \partial x)$$

N: Le nombre d'atomes diffusants par unité de volume

D: en unités de $\text{Cm}^2 \text{sec}^{-1}$.

* Cette équation est exprimée sous la forme unidimensionnelle pour plus de simplicité; elle est facilement extensible à trois dimensions.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

5. La diffusion:

* Cette équation peut être convertie en une équation différentielle en $N(x,t)$, lorsque le principe de conservation de la matière est appliqué à une région infiniment petite, pour obtenir la deuxième loi de Fick :

$$\partial N / \partial t = D(\partial^2 N / \partial x^2)$$

* Cette équation différentielle peut être résolue pour diverses conditions aux limites, comme l'indiquent les traités standards sur la diffusion.

* L'un des problèmes les plus importants est celui qui consiste à appliquer une quantité totale fixe de soluté (généralement un traceur radioactif) sous la forme d'un film mince à la surface d'une longue tige d'échantillonnage, puis à la laisser diffuser vers l'intérieur pendant un temps « t » à la température « T ».

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

5. La diffusion:

* La solution pour la concentration de l'espèce diffusé « $N(x, t)$ » en fonction de la profondeur « x » et du temps de diffusion « t » est:

$$N(x, t) \propto (Dt)^{-1/2} \exp(-x^2/4Dt)$$

où la constante de proportionnalité dépend de la quantité totale de matière déposée initialement.

* L'équation en $\log N$ en fonction de x^2 donne une ligne droite dont la pente négative est de $1/4Dt$. Un tel diagramme fournit une méthode pratique pour obtenir « D » expérimentalement.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

5. La diffusion:

* La solution pour la concentration de l'espèce diffusé « $N(x, t)$ » en fonction de la profondeur « x » et du temps de diffusion « t » est:

$$N(x, t) \propto (Dt)^{-1/2} \exp(-x^2/4Dt)$$

où la constante de proportionnalité dépend de la quantité totale de matière déposée initialement.

* L'équation en $\log N$ en fonction de x^2 donne une ligne droite dont la pente négative est de $1/4Dt$. Un tel diagramme fournit une méthode pratique pour obtenir « D » expérimentalement.

* Le coefficient de diffusion « D » est facilement exprimée en termes de taux de saut moyen « Γ », de l'atome en migration.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

5. La diffusion:

* D'après la théorie de la marche aléatoire, en supposant que les sauts successifs se produisent de manière totalement aléatoire, l'équation est obtenue:

$$D = (1/6)\Gamma d^2$$

d: La distance parcourue par un atome en un seul saut atomique.

* Dans le cas des cristaux cubiques, il est plus utile d'exprimer « D » en termes de paramètre de réseau « a », et en termes de taux de saut « ω » entre des sites spécifiques « $\omega = \Gamma/z$ » où « z » est le nombre de directions équivalentes dans lesquelles le saut peut se produire:

$$D = \alpha a^2 \omega$$

α : Une constante numérique

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

5. La diffusion:

* La diffusion substitutive dans le (CFC):

$$d = \frac{a}{\sqrt{2}} \text{ et } z = 12$$

* La diffusion substitutive dans le (CC) avec « $\alpha = 1$ » dans les deux cas:

$$d = \frac{a\sqrt{3}}{2} \text{ et } z = 8$$

* Dans la structure cubique en diamant avec « $\alpha = 1/8$ »:

$$d = \frac{a\sqrt{3}}{4} \text{ et } z = 4$$

* En revanche, pour la diffusion des solutés interstitiels entre sites octaédriques dans le (CC) avec « $\alpha = 1/8$ »:

$$d = \frac{a}{2} \text{ et } z = 4$$

Ce dernier cas concerne la relaxation de Snoek.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

5. La diffusion:

* Plusieurs raisons ont été trouvées pour croire que la diffusion, en particulier dans les métaux très purs, se produit au moyen d'un mécanisme de lacune.

* L'une de ces raisons est que l'enthalpie d'activation calculée pour le processus d'échange direct, et même pour la diffusion "en anneau" (Zener, 1950) est trop importante pour tenir compte de l'énergie d'activation observée.

* L'observation des mouvements des marqueurs (l'effet Kirkendall) dans la diffusion de substitution, montre que les atomes de soluté et de solvant ne se déplacent pas à la même vitesse.

* L'observation par anélasticité du développement de mouvements atomiques après la trempe, montre l'implication directe des défauts trempés à partir de températures élevées.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

5. La diffusion:

- * La mesure directe des concentrations de lacune et des énergies de formation a encore renforcé l'idée que les lacunes individuelles sont responsable de la diffusion.
- * Les deux équations de coefficient de diffusion « D » ont été dérivées à partir de considérations générales, indépendamment du mécanisme détaillé, et semblent donc valables pour le mécanisme lacunaire.
- * Toutefois, ces deux équations reposent sur l'hypothèse que les sauts successifs sont totalement aléatoires, c'est-à-dire non corrélés.
- * Dans le cas d'un mécanisme lacunaire, cependant, un atome qui vient de sauter a toujours la lacune à côté de lui ; il a donc une probabilité plus élevée qu'aléatoire de faire le saut inverse qui annule l'effet du saut initial.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

5. La diffusion:

* Pour corriger cet effet, il faut introduire un facteur f , appelé "facteur de corrélation", dans les deux équations.

* Pour l'auto-diffusion (c'est-à-dire la diffusion du traceur), il s'agit simplement d'un facteur numérique inférieur à l'unité.

Par exemple, pour le (CFC) et le (HC) $f = 0,781$ alors que pour le cas (CC) $f = 0,727$.

* D'autre part, pour la diffusion dans les alliages, le facteur de corrélation implique les fréquences de saut individuelles du soluté et du solvant, ainsi que le taux de dissociation d'une paire impureté-vacance.

* Dans une telle situation, le facteur de corrélation peut dépendre fortement de la température.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

5. La diffusion:

Par exemple, pour la diffusion d'impuretés par un mécanisme lacunaire dans les cristaux (CFC), et dans l'hypothèse simplificatrice que les effets de corrélation ne s'étendent qu'au voisinage immédiat, l'expression suivante est obtenue :

$$f = [\omega_1 + (7/2)\omega_3]/[\omega_1 + \omega_2 + (7/2)\omega_3]$$

ω_1 et ω_2 : Les taux d'échange de lacune-solvant et de lacune-impuretés respectivement. (les deux sauts conservant une paire impureté-lacune).

ω_3 : Le taux de dissociation d'une lacune d'un atome d'impureté.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

5. La diffusion:

* Une autre complication à prendre en compte lorsqu'on a un mécanisme lacunaire est que la fréquence de saut « ω » n'est plus donnée par une simple expression. Donc, « ω » est désormais le produit de la probabilité qu'une lacune se trouve dans un site spécifique à côté de l'atome considéré (qui est égal à « \hat{C}_v », la concentration d'équilibre des lacunes) et de la fréquence de saut d'une lacune.

$$\omega = \hat{C}_v \cdot \omega_v = \hat{C}_v \left[\omega_0 \exp\left(\frac{-\Delta g^*}{kT}\right) \right]$$

* On retrouve la forme d'Arrhenius:

$$\omega = A \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right)$$

sauf que:

$$Q = \Delta h_v + \Delta h^* \text{ et } W_0 = \omega_0 \exp[(\Delta S_v + \Delta S^*)/k]$$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

5. La diffusion:

* En combinant ces résultats avec la relation « $D = \alpha a^2 \omega$ » et en introduisant le facteur de corrélation f , on obtient (pour les cristaux cubiques) la forme bien connue de D :

$$D = D_0 \exp(-Q/kT)$$

$$Q = \Delta h_v + \Delta h^*$$

$$D_0 = \alpha f a^2 \omega \cdot \exp[(\Delta S_v + \Delta S^*)/k]$$

* Les mesures les plus fiables de l'autodiffusion dans les métaux (CFC) montrent que le D_0 se situe généralement entre 0,1 et 1,0 cm²/sec.

* Cela correspond à un facteur d'entropie de l'ordre de:

$$\exp[(\Delta S_v + \Delta S^*)/k] \sim 100.$$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

5. La diffusion:

* D'après ces résultats, il apparaît que ΔS^* ainsi que ΔS_v sont positifs. Cela correspond qualitativement au concept de Zener selon lequel ΔS^* peut être calculé à partir de l'effet de déformation élastique.

* Les valeurs de l'énergie d'activation Q pour la diffusion du traceur dans les métaux ainsi que Δh_v sont indiquées dans le tableau des métaux mentionné précédemment.

* Il convient de noter que Δh_v est généralement un peu plus de la moitié de la valeur de Q . En conséquence, Δh^* est légèrement inférieur à la moitié de Q .

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

5. La diffusion:

- * Le cas de la diffusion dans un gradient chimique est beaucoup plus compliqué que la diffusion par traceur, car dans le premier cas, il peut y avoir un flux net de lacunes pendant le processus de diffusion.
- * Dans une telle situation, les dislocations peuvent jouer un rôle de source et de puits pour les lacunes, tandis que si une forte sursaturation de ces lacunes se développe, une porosité peut se produire.
- * En raison de ces complications, les données de diffusion habituellement utilisées pour comparer les temps de relaxation anélastiques dans les alliages de substitution sont celles obtenues par des méthodes de traçage.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

6. Défauts non équilibrés:

* Lorsque le mécanisme de diffusion se fait à l'aide des défauts présents, ces derniers sont considérés en équilibre thermique, à des concentrations données par les équations précédentes. De même pour les phénomènes anélastiques qui dépendent des défauts.

* Il existe cependant des effets anélastiques qui sont produits par des défauts hors équilibre. Ces défauts peuvent être introduits par les quatre méthodes suivantes :

- Trempe
- Irradiation
- Travail à froid
- Dépôt par vapeur (formation de couches minces)

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

6. Défauts non équilibrés:

* **La trempe:** est la plus simple; le processus de trempe tend simplement à retenir dans le cristal une concentration de défauts qui était en équilibre à une température élevée.

* Si la trempe est totalement efficace, l'enthalpie de formation du défaut peut être obtenue à partir de la concentration de défauts trempés en fonction de la température de trempe.

* Les expériences les plus complètes de ce type ont été réalisées pour l'or (généralement, en utilisant des mesures de résistivité). La valeur de l'enthalpie de formation d'une lacune Δh_v obtenue par la trempe est de $0,98 \pm 0,03$ eV, ce qui est en excellent accord avec la valeur obtenue à partir de mesures de l'expansion thermique à la température en utilisant l'équation:

$$\frac{\Delta N(T)}{N} = 3 \left[\frac{\Delta l(T)}{l_0} - \frac{\Delta a(T)}{a_0} \right]$$

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

6. Défauts non équilibrés:

- * Il semblerait également que le recuit après l'effet de trempe à des températures relativement basses devrait permettre d'obtenir l'énergie d'activation pour la migration des lacunes individuels.
- * Les expériences sur l'or et d'autres métaux indiquent cependant que l'association des lacunes individuels pour former des bilacunes se fait rapidement.
- * Étant donné que l'énergie d'activation pour la migration des bi-lacunes est inférieure à celle de la migration des lacunes individuelles, le mouvement des bi-lacunes a tendance à dominer le processus de recuit.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

6. Défauts non équilibrés:

* **L'irradiation:** offre la possibilité d'introduire des défauts ponctuels dont les énergies de formation peuvent être si élevées que leurs concentrations d'équilibre, même au point de fusion, sont négligeables.

* De nombreuses particules différentes ont été utilisées pour produire des "dommages par irradiation", notamment des neutrons, des électrons, des rayons et des deutérons.

* La possibilité la plus simple est la création d'une paire de Frenkel (Lacune-interstice).

* Il existe deux classes de telles paires:

- La première, l'interaction entre la lacune et l'interstice est suffisamment forte pour qu'ils puissent être considérés comme liés. Ces défauts sont appelés "paires proches".

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

6. Défauts non équilibrés:

- La deuxième classe comprend une paire de Frenkel dans laquelle il n'y a pas de liaison, de sorte que lorsque l'interstice devient mobile (en supposant que $\Delta h_i^* < \Delta h_v^*$), son mouvement est aléatoire.

* Des groupes de défauts plus complexes peuvent également se former, en particulier en cas d'irradiation neutronique.

* Il existe une méthode importante pour déduire quels défauts sont formés est l'étude de la cinétique de recuit d'une propriété physique appropriée (par exemple, la résistivité électrique) à des températures successivement croissantes. On obtient ainsi une série d'étapes de recuit.

* Dans le cas très étudié du cuivre métallique irradié à basse température ($< 20^\circ\text{K}$), par exemple, il y a trois températures de recuit en dessous de la température ambiante.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

6. Défauts non équilibrés:

* La phase I se situe en dessous de 60° K est en fait constituée d'un groupe de sous-niveaux, tandis que la phase II est large et relativement mal définie, se situant entre 60 et 220° K . Enfin, le stade III (entre 220 et 330° K) est un stade relativement bien défini avec une énergie d'activation proche de $0,7 \text{ eV}$ qui présente souvent une cinétique de second ordre.

* La phase I comprend des sous-niveaux dus à divers types de paires rapprochées, ainsi qu'au moins un sous-niveau impliquant une migration de défauts à longue distance (probablement un défaut interstitiel quelconque).

* La principale controverse a porté sur l'étape III, que différents auteurs ont attribuée à la migration des lacunes, des bi-lacunes et des interstitiels, et d'autres encore à la libération des interstitiels des pièges ou des l'éclatement des di-interstitiels.

Propriétés Physique de la matière condensée 1

VI. Mouvement des défauts ponctuels et atomiques

6. Défauts non équilibrés:

* **La déformation plastique ou « travail à froid »** : Peut produire des défauts ponctuels. La complication ici est qu'en plus des défauts ponctuels générés, un réseau complexe de dislocations est également formé.

* En conséquence, les étapes de recuit ne sont pas aussi bien définies que celles qui suivent l'irradiation.

* **Les cristaux sous forme de couches minces:** Produits par les méthodes d'évaporation sous vide sont généralement connus pour posséder des concentrations élevées de défauts ponctuels. Il n'y a, cependant, pas encore eu de tentative significative d'étudier les défauts de ces films par l'utilisation de l'anélasticité.