

12. Mécanismes de diffusion et effets de corrélation

L'hypothèse du mouvement aléatoire (indépendance des sauts successifs de la particule diffusante) n'est pas toujours vérifiée : suivant la nature de la particule et le mécanisme de saut, deux sauts successifs sont indépendants — ou non. Dans ce dernier cas on dit qu'il y a corrélation entre sauts. Les fréquences de saut d'une particule dans les diverses directions s'écartent des probabilités calculées sur une base purement aléatoire, cet écart dépendant de la nature du saut précédent.

12.1 Mécanismes de diffusion.

Comment un atome peut-il migrer dans le réseau ? La figure 12.1 rappelle mécanismes les plus simples qui permettent cette migration.

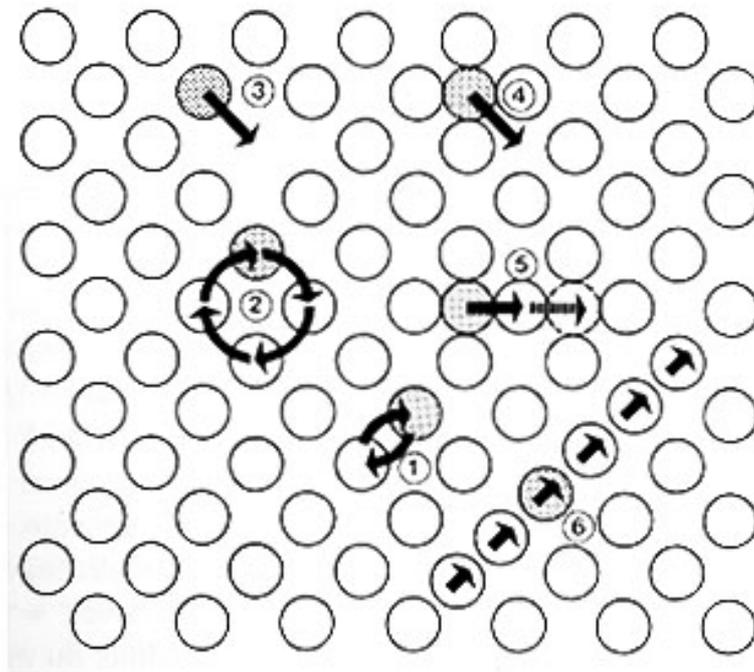


Fig. 12.1 — Schéma des principaux mécanismes de diffusion : 1) échange simple ; 2) échange cyclique ; 3) lacunaire ; 4) interstitiel direct ; 5) interstitiel indirect ; 6) « crowdion ».

12.1.1. ECHANGE INTERATOMIQUE.

Pour un atome restant sur les sites du réseau on peut concevoir un mécanisme d'échange simple entre deux atomes, un mécanisme d'échange cyclique mettant en jeu trois ou plus de trois atomes. Le premier est très improbable vu la forte répulsion des atomes à courte distance qui interdit la position intermédiaire où les deux atomes sont à mi-chemin. Dans l'échange cyclique au contraire, les forces de répulsion jouent un rôle actif, chaque atome « poussant » son voisin au cours d'une sorte de permutation circulaire. Il exige le jeu de plusieurs sauts atomiques coordonnés — ce qui le rend peu probable. S'il permet la migration dans une direction, tel qu'il a été observé dans la diffusion chimique, le fluage, le frittage etc. Il ne peut pas rendre compte d'un transport de matière. Il est invoqué pour la diffusion du traceur dans des alliages ordonnés, certains cycles préservant l'ordre contrairement aux mécanismes faisant appel aux défauts ponctuels.

12.1.2 MÉCANISMES FAISANT APPEL À DES DÉFAUTS PONCTUELS.

La plupart des mécanismes de diffusion exigent la présence de défauts ponctuels :

1) *Mécanisme lacunaire.*

Si un site n'est pas occupé, un atome proche voisin peut sauter sur ce site, faisant apparaître une lacune au site qu'il vient de quitter. Il y a conservation du nombre de lacunes : on parle de migration de la lacune et/ou de migration de l'atome—mais les comportements ne sont pas identiques. Dans un cristal formé d'un élément pur, à tout moment la lacune peut sauter vers n'importe lequel des sites premiers voisins : ses sauts successifs sont bien indépendants les uns des autres. Par contre, il n'en est pas de même pour un atome repéré : soit un isotope des atomes du cristal (autodiffusion du traceur A^* dans A), soit un atome chimiquement différent (hétérodiffusion à dilution infinie de B dans A). Plaçons-nous dans le cas de l'autodiffusion.

Soit un premier saut de l'atome repéré situé en A vers le site lacunaire B. Après ce saut (Fig. 12.2), l'atome situé en B, se trouve voisin de la lacune en A : un second saut BA est possible, avec une probabilité supérieure à celle qui résulterait d'une distribution aléatoire : dans le calcul du parcours, nous avons deux sauts sans déplacement net. Bien entendu d'autres éventualités sont possibles. La lacune sise en A peut sauter vers n'importe lequel des

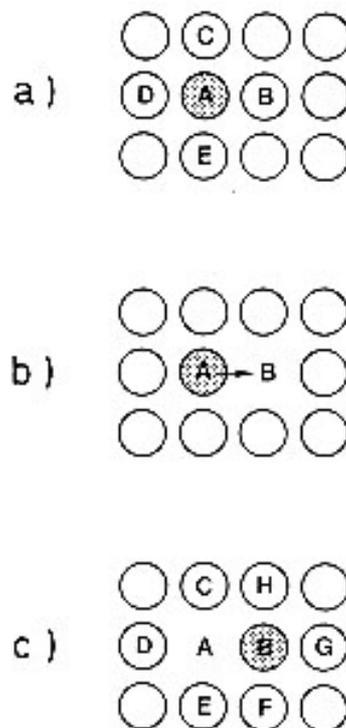


Fig. 12. 2. : Corrélation entre sauts successifs pour un mécanisme lacunaire : a) L'atome de traceur situé en A ne peut sauter que si une lacune arrive en un site voisin B, D ou E. b) Une lacune est arrivée en B ; le traceur peut effectuer le saut AB. c) Après le saut AB du traceur, la lacune se trouve à nouveau en position de voisin du traceur. Elle a des probabilités égales de sauter vers B, C, D ou E. Mais le traceur ne peut sauter qu'en A, à moins qu'une lacune n'arrive en F, G ou H : il adonc une probabilité accrue (rapport à une possibilité purement aléatoire) d'effectuer le saut BA après un premier saut AB.

ζ sites premiers voisins : elle sautera en B avec une probabilité $1/\zeta$. La probabilité que le second saut de l'atome repéré annule le premier est $1/\zeta$. Sur n sauts, il y aura $n(1/\zeta)$ paires de ce type, soit $2n(1/\zeta)$ sauts perdus, ou $n(1-2/\zeta)$ sauts effectifs, c'est-à-dire donnant lieu à une migration aléatoire. On considérera donc une fréquence effective de saut $\Gamma_{eff} = f\Gamma$, avec $f = 1 - 2/\zeta$, un parcours quadratique et un coefficient de diffusion réduits du même facteur par rapport aux valeurs calculées dans le cas d'un mouvement purement aléatoire. f est appelé facteur de corrélation, pour noter qu'il est dû à l'effet de non-indépendance (= corrélation) entre sauts successifs. Il est toujours compris entre 0 et l'unité. Noter que cette corrélation est liée au fait que l'atome de traceur est repérable (Bardeen et Herring, 1950).

La description précédente est très simplifiée, car la lacune sise en A peut migrer sur divers sites successifs et après n sauts se retrouver en l'un des sites premiers voisins de l'atome repéré et alors s'échanger avec lui : le deuxième saut de l'atome n'est pas indépendant du premier bien qu'il ne soit pas nécessairement l'inverse du premier : l'évaluation $1 - 2/\zeta$ est approchée par excès, puisque le second saut de l'atome n'annule pas nécessairement à 100% le premier.

Si l'atome repéré est de nature chimique différente (hétérodiffusion à dilution infinie de B dans A), la situation est encore plus compliquée, les probabilités d'échange d'une lacune avec les atomes A et B n'étant pas égales. En plus, dans un alliage concentré, les sauts de la lacune sont corrélés. Supposons par exemple que la lacune s'échange plus souvent avec A qu'avec B ; après un premier échange avec un atome A, l'échange inverse sera favorisé : les sauts successifs de la lacune ne sont pas indépendants.

2) Mécanisme interstitiel.

Un atome interstitiel sautant de site interstitiel en site interstitielle est un défaut ponctuel dont les sauts successifs ne sont pas corrélés. C'est le mécanisme interstitiel direct. Il est typique des atomes qui se trouvent normalement en solution solide interstitiel («interstitiel chimiques»).

Une variante de ce mécanisme est possible, si l'atome repéré peut se trouver en position substitutionnelle et interstitielle : c'est le mécanisme interstitiel indirect (ou « interstitialcy »). Supposons cet atome positionné en un site de substitution (Fig. 12.3). Il ne pourra sauter que si un interstitiel arrive en position voisine — et le chasse de son site, le mettant ainsi lui-même en position interstitielle. Notre atome repéré pourra ensuite sauter vers n'importe quel site substitutionnel voisin, créant de ce fait un défaut interstitiel. A ce stade, la configuration ressemble au cas du mécanisme lacunaire, puisqu'un défaut ponctuel (un interstitiel) est voisin de l'atome repéré ; le saut inverse de l'interstitiel ramène la configuration au stade précédent : atome repéré en position interstitielle ; ces deux sauts sont « corrélés ». Mais l'effet de corrélation s'arrête là, car une fois l'atome repéré en position interstitielle, il n'y a plus dans la configuration mémoire du saut précédent, et tous les sauts possibles sont équiprobables. Les effets de corrélation sont limités aux paires de sauts : « insertion → substitution → insertion » — alors que dans le mécanisme lacunaire tous les sauts successifs sont corrélés de proche en proche.

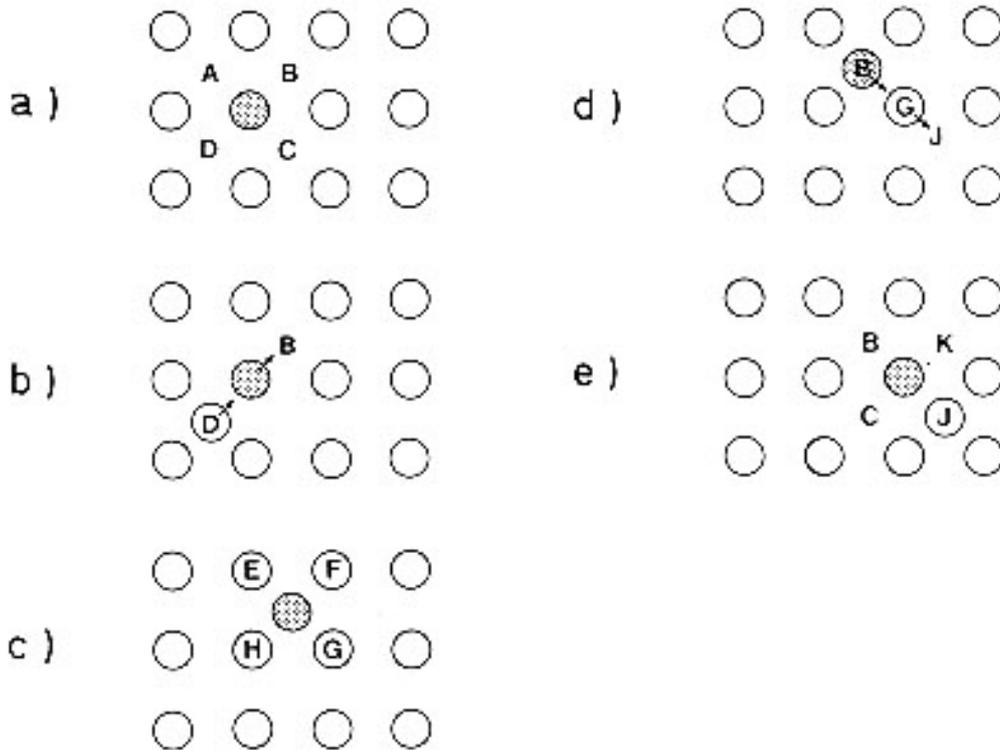


Fig. 12.3. : Corrélation entre sauts successifs pour un mécanisme interstitiel indirect : a) Les 4 sites interstitiels ABCD voisins de l'atome de traceur sont équivalente : la direction du saut du traceur est purement aléatoire, b) Un auto-interstitiel arrive en D; le traceur va se retrouver par exemple en B si l'interstitiel le chasse (hypothèse les sauts colinéaires). Le défaut interstitiel passe alors de D à B. c) L'atome de traceur maintenant en position interstitielle a des probabilités égales de sauter vers lequel des 4 sites voisins EFGH, quelle qu'ait été la direction du saut précédent, d) Par exemple le défaut interstitiel passe de B à J et le traceur arrivant en G e) Maintenant un auto-interstitiel est voisin du traceur; celui-ci a donc une probabilité (accrue par rapports à une possibilité purement aléatoire) de sauter en B. La séquence deux sauts BG, GB ($A_i^* \rightarrow A_A^* \rightarrow A_i^*$) du traceur est corrélée. (A_i^*, A_A^* = positions interstitielles, substitutionnelles.)

12.2. Définition du facteur de corrélation.

La théorie du mouvement aléatoire conduit à des valeurs du parcours quadratique moyen $\langle X^2 \rangle$ qui servent de référence :

$$\langle X^2 \rangle_{al} = \sum \langle x_i^2 \rangle$$

En présence d'effet de corrélation les moyennes des doubles produits $\langle x_i x_j \rangle$ ne sont plus nulles. On écrit par définition :

$$\langle X^2 \rangle = f \langle X^2 \rangle_{al}$$

$$f = \frac{\langle X^2 \rangle}{\langle X^2 \rangle_{al}} = 1 + \frac{2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle x_i x_j \rangle}{\sum_{i=1}^n \langle x_i^2 \rangle} \quad (12.1)$$

En utilisant l'expression générale de $\langle X^2 \rangle$ calculée au chapitre 11. Pour un mouvement purement aléatoire $\langle x_i x_j \rangle = 0$ et $f = 1$. En fait, f est défini à la limites pour $n \rightarrow \infty$ afin de tenir compte de tous les effets de corrélation: si tous les sauts successifs sont corrélés (mécanisme lacunaire), il s'ensuit que le j -ième saut est corrélé au i -ième à travers la chaîne des $(j-i)$ sauts intermédiaires: toutes ces corrélations sont à prendre en compte dans les doubles produits ce qui exige le passage à la limite $n \rightarrow \infty$. Remarquons à ce stade que si les sauts successifs d'un atome repéré sont causés par deux défauts différents, ils ne sont pas corrélés. Les termes $\langle x_i x_j \rangle$ sont nuls, si les sauts i et j sont dus à 2 défauts différents.

12.2.1 APPLICATION AUX STRUCTURES CUBIQUES.

Dans le mécanisme interstitiel indirect, seuls deux sauts qui se succèdent peuvent être corrélés : $\langle x_i x_j \rangle = 0$ si $j > i+1$ et de plus seulement dans un cas sur deux : $A_i^* \rightarrow A_A^* \rightarrow A_i^*$, et non $A_A^* \rightarrow A_i^* \rightarrow A_A^*$ en désignant par A_i^* et A_A^* l'atome de traceur respectivement en position interstitielle et substitutionnelle. La double somme se réduit à $(1/2)2 \sum \langle x_i x_{i+1} \rangle$.

Dans une structure cubique tous les sauts ont la même longueur (si un seul type de site interstitiel est mis en jeu) ; les doubles produits moyens peuvent écrire $\langle x_i^2 \cos \theta \rangle$, où θ est l'angle entre les sauts $i, i+1$. Ce produit moyen est indépendant de i :

$$\sum \langle x_i^2 \rangle = n \langle x_i^2 \rangle \quad \text{et} \quad \sum \langle x_i x_j \rangle = n \langle \cos \theta \rangle \langle x_i^2 \rangle$$

d'où

$$f = 1 + \langle \cos \theta \rangle \quad (12.2)$$

Examinons maintenant le mécanisme lacunaire. En notant (structure cubique)

$$\langle x_i x_j \rangle = \langle x_i^2 \cos \theta_{ij} \rangle,$$

où θ_{ij} est l'angle des vecteurs sauts i et j , et comme $\sum \langle x_i^2 \rangle = n \langle x_i^2 \rangle$ l'équation (12.1) devient :

$$f = 1 + \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=j+1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle$$

D'après un calcul qui ne sera pas donné ici en détail ⁽¹⁾ :

$$\langle \cos \theta_{i,i+m} \rangle = (\langle \cos \theta \rangle)^m$$

en désignant par θ l'angle entre 2 sauts successifs $i, i+1$ on a :

$$\begin{aligned} f &= 1 + \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{2}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \langle \cos \theta_{i,i+1} \rangle + \langle \cos \theta_{i,i+2} \rangle + \dots \\ &= 1 + \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{2}{n} (n-1) \{ \langle \cos \theta \rangle + \langle \cos \theta \rangle^2 + \dots + \langle \cos \theta \rangle^{n-1} \} \\ &= 1 + 2 \langle \cos \theta \rangle / [1 - \langle \cos \theta \rangle] \end{aligned}$$

d'où

$$\boxed{f = \frac{1 + \langle \cos \theta \rangle}{1 - \langle \cos \theta \rangle}} \quad (12.3)$$

$\langle \cos \theta \rangle$ est toujours négatif pour un mécanisme lacunaire de sorte qu'on a bien $f < 1$.

Remarque : Dans un cristal non cubique, le facteur de corrélation dépend de la direction cristallographique. De même que généralement $D_x \neq D_y \neq D_z$, on aura $f_x \neq f_y \neq f_z$ pour le calcul de $\langle X^2 \rangle, \langle Y^2 \rangle$ et $\langle Z^2 \rangle$ à l'aide des formules du type (12.1).

(¹) Cette relation n'est valable que si le vecteur saut est un axe de symétrie de rotation d'ordre 2 ou 3. Cette condition est réalisée pour l'autodiffusion dans un cristal cubique pur. Elle ne l'est pas pour un mécanisme par bilacunes, ni dans la plupart des structures non cubiques. Elle est valable pour la diffusion d'une impureté dans un cristal cubique, mais pas pour l'atome de solvant voisin d'une impureté.