CEA-R-3487

8.4

PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

CEA-R-3487

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DE LA THERMODIFFUSION DE DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES MÉTAUX

par

Maurice GERL

DIRECTION DES PILES ATOMIQUES
CENTRE D'ÉTUDES NUCLÉAIRES DE SACLAY

Rapport CEA-R-3487

1968

Ga

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

C.E.N - SACLAY B.P. n° 2, 91 - GIF-sur-YVETTE - France

CEA-R-3487 - GERL Maurice

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DE LA THERMODIFFUSION DE DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES MÉTAUX.

Sommaire :

L'étude expérimentale de la diffusion sous gradient de température montre que la chaleur de transport d'autodiffusion des métaux nobles est très faible (quelques centièmes d'eV), alors que celle de Fe$_\alpha$ est relativement élevée ($+ 1{,}7 \pm 0{,}8$ eV). La chaleur de transport apparente de Sb dans Cu, mesurée par la technique de la couche mince, est ($-0{,}21 \pm 0{,}05$ eV).
L'influence de la densité de sources et puits de lacunes sur le flux de lacunes observé est déterminée en appliquant le formalisme de la thermodynamique des processus irréversibles ; si la distance moyenne entre sources et puits excède une certaine valeur limite, le flux de lacunes devient pratiquement nul.
La contribution des chocs électrons-défaut (q^*e) et phonons-défaut (q^*p) à la chaleur de transport, est calculée théoriquement à l'aide de deux méthodes — semi-classique et quantique — complémentaires ; q^*e est reliée à la résistivité $\Delta_{\rho d}$ et au pouvoir thermoélectrique du défaut en position stable et en position de col. Une relation établie entre q^*e et la valence efficace Z^* du défaut permet de déterminer $\Delta_{\rho d}$ en position de col.
Les valeurs numériques de q^*e sont données pour quelques impuretés dans les métaux nobles.

1968 82 pages

Commissariat à l'Energie Atomique — France

CEA-R-3487 - GERL Maurice

CONTRIBUTION TO THE THECRETICAL STUDY OF THE THERMAL DIFFUSION OF POINT DEFECTS IN METALS.

Summary:

An experimental study of diffusion under a thermal gradient shows that the heat of transport $\overline{Q}^*$ for self-diffusion in the noble metals is very low (a few hundredths of 1 eV) and relatively large in Fe$_\alpha$ ($+ 1{,}7 \pm 0{,}8$ eV). The apparent heat of transport of Sb in Cu, measured by the "thin layer technique" is $-0{,}21 \pm 0{,}05$ eV.
The influence of the density of sources and sinks of vacancies on the observed vacancy flux is determined by a calculation involving the thermodynamics of irreversible processes; when the mean distance between sources and sinks is larger than a certain limiting value, the vacancy flux vanishes. The contribution to the heat of transport of electron-defect (q^*e) and phonon-defect (q^*p) collisions is calculated using a semi-classical approach and by a quantum mechanical method; q^*e is related to the resistivity $\Delta_{\rho d}$ and to the thermoelectric power of the defect at its stable position and at its saddle-point. A relation between q^*e and the effective valency Z^* of the defect allows a determination of $\Delta_{\rho d}$ at the saddle-point.
Numerical values of q^*e are given for some impurities in noble metals.

1968 82 pages

Commissariat à l'Energie Atomique — France

A partir de 1968, les rapports CEA sont classés selon les catégories qui figurent dans le plan de classification ci-dessous et peuvent être obtenus soit en collections complètes, soit en collections partielles d'après ces catégories.

Ceux de nos correspondants qui reçoivent systématiquement nos rapports à titre d'échange, et qui sont intéressés par cette diffusion sélective, sont priés de se reporter à la lettre circulaire CENS/DOC/67/4690 du 20 décembre 1967 que nous leur avons adressée, et qui précise les conditions de diffusion.

A cette occasion nous rappelons que les rapports CEA sont également vendus au numéro par la Direction de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, Paris 7e.

PLAN DE CLASSIFICATION

1. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ISOTOPES ET DES RAYONNEMENTS

2. BIOLOGIE ET MEDECINE

2. 1 Biologie générale
2. 2 Indicateurs nucléaires en biologie
2. 3 Médecine du travail
2. 4 Radiobiologie et Radioagronomie
2. 5 Utilisation des techniques nucléaires en médecine

3. CHIMIE

3. 1 Chimie générale
3. 2 Chimie analytique
3. 3 Procédés de séparation
3. 4 Radiochimie

4. ETUDES DU DOMAINE DE L'ESPACE

5. GEOPHYSIQUE, GEOLOGIE, MINERALOGIE ET METEOROLOGIE

6. METAUX, CERAMIQUES ET AUTRES MATERIAUX

6. 1 Fabrication, propriétés et structure des matériaux
6. 2 Effets des rayonnements sur les matériaux
6. 3 Corrosion

7. NEUTRONIQUE, PHYSIQUE ET TECHNOLOGIE DES REACTEURS

7. 1 Neutronique et physique des réacteurs
7. 2 Refroidissement, protection, contrôle et sécurité
7. 3 Matériaux de structure et éléments classiques des réacteurs

8. PHYSIQUE

8. 1 Accélérateurs
8. 2 Electricité, électronique, détection des rayonnements
8. 3 Physique des plasmas
8. 4 Physique des états condensés de la matière
8. 5 Physique corpusculaire à haute énergie
8. 6 Physique nucléaire
8. 7 Electronique quantique, lasers

9. PHYSIQUE THEORIQUE ET MATHEMATIQUES

10. PROTECTION ET CONTROLE DES RAYONNEMENTS. TRAITEMENT DES EFFLUENTS

10. 1 Protection sanitaire
10. 2 Contrôle des rayonnements
10. 3 Traitement des effluents

11. SEPARATION DES ISOTOPES

12. TECHNIQUES

12. 1 Mécanique des fluides - Techniques du vide
12. 2 Techniques des températures extrêmes
12. 3 Mécanique et outillage

13. UTILISATION ET DEVELOPPEMENT DE L'ENERGIE ATOMIQUE

13. 1 Centres d'études nucléaires, laboratoires et usines
13. 2 Etudes économiques, programmes
13. 3 Divers (documentotion, administration, législation, etc...)

*Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2 200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII*e*.*

*The C.E.A. reports starting with n° 2 200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII*e*.*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice GERL

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude théorique et expérimentale de la thermodiffusion de défauts ponctuels dans les métaux

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Facteur de corrélation et effet isotopique en diffusion

Soutenues le 13 Janvier 1968 devant la Commission d'examen

MM. P. LACOMBE — Président
J. FRIEDEL, M. CHEMLA, Y. ADDA — Examinateurs

- Rapport CEA-R-3487 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Département de Métallurgie
Service de Recherches de Métallurgie Physique et Chimique
Section de Recherches de Métallurgie Physique

CONTRIBUTION A L'ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA THERMODIFFUSION DE DEFAUTS PONCTUELS DANS LES METAUX

par

Maurice GERL

Novembre 1968

REMERCIEMENTS

Nous prions le Professeur P. LACOMBE de bien vouloir accepter nos remerciements pour avoir dirigé ce travail.

Que le Docteur Y. ADDA, qui nous a proposé le sujet et constamment guidés, trouve ici l'expression de notre reconnaissance.

Nous tenons également à remercier le Professeur J. FRIEDEL, le Docteur A. BLANDIN et le Professeur H. B. HUNTINGTON pour leurs conseils au cours de l'élaboration de la partie théorique de ce travail.

Nous exprimons enfin notre gratitude à tous nos collègues de la section SRMP de Saclay, et notamment Mademoiselle LEVY et Messieurs G. BREBEC, N.V. DOAN et G. MARTIN qui, par leur aide matérielle, des conseils et de nombreuses idées, ont contribué aux travaux expérimentaux.

INTRODUCTION

Quand une solution binaire solide, liquide ou gazeuse est placée dans un gradient de température, on constate expérimentalement que la concentration d'un des deux composants croît dans la région chaude et décroît dans la région froide. Ce phénomène, appelé thermodiffusion, diffusion thermique ou effet SORET, fut observé indépendamment par LUDWIG [1] en 1856 et SORET [2] en 1879 dans les liquides, puis après les prédictions théoriques de ENSKOG (1911) et CHAPMAN (1917), par CHAPMAN et DOOTSON [3] en 1917 dans les gaz. L'étude de la thermodiffusion d'impuretés dans les solides, beaucoup plus récente, suscite de plus en plus d'intérêt depuis que l'on utilise des alliages à propriétés très particulières et dans des conditions critiques. Les barreaux de matière fissile par exemple, utilisés dans les réacteurs nucléaires, sont constitués en général d'alliages assez mauvais conducteurs, donc soumis à un fort gradient thermique et à une température élevée. Il est donc très important techniquement de prévoir l'évolution métallurgique d'alliages irradiés sous gradient de température, notamment en ce qui concerne le déplacement des produits de fission.

D'autre part, l'intérêt théorique de la thermodiffusion d'impuretés d'un solide réside dans le fait qu'elle permet de préciser la structure des défauts ponctuels dans ce solide. Une impureté d'un métal provoque en effet des modifications locales de deux natures : un déplacement des voisins de l'impureté par rapport aux positions réticulaires normales du cristal parfait et une modification de structure électronique. Lorsque le solide est placé dans un gradient de température, la chaleur est transmise par les électrons de conduction et les ondes élastiques. L'impureté subit donc une « force de friction » de la part de ces agents caloporteurs, dont l'analyse peut apporter des renseignements sur la structure de l'impureté. De plus, des expériences de thermodiffusion peuvent permettre de préciser le mécanisme de diffusion dans un système isotherme. En effet, dans un solide homogène à température constante, on peut considérer que le mouvement brownien d'un défaut ponctuel est provoqué par les interactions des phonons du solide avec ce défaut. L'absence de flux net de défauts ponctuels dans un tel système isotherme ne permet évidemment pas de préciser ces interactions, du moins par des expériences de diffusion. Par contre, dans un solide soumis à un gradient de température, on peut analyser expérimentalement les interactions électrons-défauts et phonons-défauts, en mesurant le flux qui en résulte.

Un des principaux défauts ponctuels est la lacune, car elle contribue aux phénomènes de diffusion dans la plupart des métaux. Aussi, bien que l'analyse théorique présentée dans le chapitre III concerne la thermodiffusion des défauts ponctuels en général (lacunes, impuretés en insertion ou substitution), l'étude expérimentale du chapitre II est orientée principalement vers la thermodiffusion des lacunes ; seul le système Cu Sb en solution diluée a fait l'objet d'une étude d'hétérodiffusion en gradient de température.

Avant d'entreprendre l'exposé de manière plus détaillée, une analyse critique des travaux les plus importants concernant la thermodiffusion de défauts ponctuels est présentée dans le chapitre I. Cette analyse permet en particulier de choisir les méthodes expérimentales appropriées à l'étude des phénomènes attendus et de montrer quels sont les points où la théorie nécessite une amélioration.

CHAPITRE I

ETUDES PRECEDENTES CONCERNANT LA THERMODIFFUSION DE DEFAUTS PONCTUELS

Avant d'analyser les résultats obtenus par les auteurs qui ont étudié l'autodiffusion et l'hétérodiffusion sous gradient de température, on peut examiner sommairement quel est le mécanisme conduisant à cette thermodiffusion. Si l'on considère une impureté substitutionnelle dans un réseau métallique soumis à un gradient de température, on peut séparer a priori en trois catégories les causes tendant à la faire ségréger :

- la force d'entraînement de l'impureté due à son interaction avec les électrons de conduction et les phonons de la matrice métallique provoque une anisotropie dans la fréquence de saut de l'impureté : entre deux sites donnés, alignés dans le sens du gradient de température, la fréquence de saut dans le sens de ∇T est différente de la fréquence de saut dans le sens de $-\nabla T$.

- d'autre part, le coefficient de diffusion de l'impureté varie le long du gradient de température, de sorte que la fréquence de saut entre deux sites varie d'un point à un autre du système.

- finalement, le gradient de concentration en lacunes favorise également, pour un site donné, les sauts vers les zones de forte concentration en lacunes par rapport aux sauts dans le sens contraire.

Ces trois catégories de phénomènes existent aussi bien pour l'autodiffusion que pour l'hétérodiffusion sous gradient de température, mais provoquent des vitesses de ségrégation assez faibles. Aussi, les expériences de diffusion thermique sont-elles difficiles et les résultats expérimentaux peu nombreux et souvent contradictoires. Pourtant, depuis quelques années, vu l'importance théorique du phénomène, le nombre des expérimentateurs s'intéressant au problème de la diffusion thermique ne cesse de croître.

I.1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT L'AUTODIFFUSION SOUS GRADIENT DE TEMPERATURE

Dans le cas de l'autodiffusion, on écrit généralement le flux de matière sous la forme :

$$J = -\frac{D^* n}{f k T^2} (Q^* - \Delta H_F) \nabla T \qquad (I.1)$$

où D^* est le coefficient de diffusion obtenu par traceurs, f le facteur de corrélation pour le mécanisme le plus probable d'autodiffusion.

n est le nombre d'atomes de métal par unité de volume ;

ΔH_F est l'enthalpie de formation d'une lacune dans le métal pur ;

et Q^* est la chaleur de transport des atomes du métal considéré, notion qui sera précisée dans le chapitre III.

Du flux de matière J, résulte un déplacement du réseau métallique d'autant plus important que la température est élevée, que l'on détecte à l'aide de deux méthodes principales : rayures superficielles repérées entre elles au cours de l'expérience, ou marques internes placées dans l'échantillon (fils de quartz, de tungstène ou particules d'oxyde), repérées par rapport à un système de référence fixe (barrières de diffusion ou isotope radioactif de la matrice métallique). Le déplacement relatif des rayures ou des marques permet de déterminer expérimentalement $Q^* - \Delta H_F$. Le tableau I.1 donne les principaux résultats obtenus par différents auteurs ainsi que la méthode utilisée.

La théorie de L.E CLAIRE [30] et de BRINKMAN [31] conduit à identifier Q^* à ΔH_M. Dans le tableau I.1, sont données les valeurs expérimentales connues de ΔH_M et ΔH_F, ainsi que la différence $\Delta H_M - \Delta H_F$.

TABLEAU I.1 - Autodiffusion sous gradient de température.

Matrice	$Q^* - \Delta H_F$ (+) eV/at.	Méthode*	Référence	ΔH_M eV/at.	ΔH_F eV/at.	$\Delta H_M - \Delta H_F$ eV/at.
Na	- 0,07	1	43	~ 0	0,4	- 0,4
Li	+ 0,52	1	37	~ 0	0,4	- 0,4
Zn	- 0,1 + 0,15 < 0,01 - 0,01	1 1,2 1 1	7 34 8 44			
Al	- 0,06 0	1 1	24 26	0,40 à 0,65	0,73 à 0,79	- 0,39 à - 0,08
Pb	+ 0,01	1	44			
Cu	- 0,31 + 0,22	1 2	4 5	1,08 à 1,3	1 à 1,4	- 0,32 à + 0,3
Ag	0 0	1 3	8,9,27 25	0,83 à 0,88	1,01 à 1,10	- 0,27 à - 0,13
Au	- 0,37 - 0,30	1 2	4 5	0,52 à 0,83	0,79 à 0,98	- 0,46 à + 0,04
Ni	2,75 à 4,3	1,2	35			
Pt	+ 0,52 (1430°C) + 0,83 (1680°C)	1	6	1,08 à 1,48	1,18 à 1,4	- 0,32 + '0,30
Co	+ 7 à + 27	1	29			
Fe	< 0,1 1,1 à 4,3	2 1	11 36			
Zr β	- 1,05	1	10			
Ti β	+ 8	1	10			

*méthode : (1) marques superficielles
(2) marques internes
(3) traceurs radioactifs

(+) $Q^* - \Delta H_F > 0$ les atomes migrent vers le côté froid.

L'examen des résultats expérimentaux appelle quelques commentaires :

(i) Les mesures de $Q^* - \Delta H_F$ sont assez peu reproductibles d'un auteur à l'autre. Ainsi, alors que JAFFE et SHEWMON [4] obtiennent pour Cu : $Q^* - \Delta H_F = - 0,31$ eV par une technique de marques superficielles, MEECHAN et LEHMAN [5] obtiennent + 0,22 à l'aide de marques internes en quartz. Pourtant, une anomalie de comportement du cuivre n'est a priori pas impossible car des expériences sous champ électrique [23] ont montré une inversion du phénomène à haute température, bien que ceci n'ait jamais été prouvé de manière absolument probante, ni expérimentalement, ni théoriquement.

Dans Zn, par la même technique de marques superficielles, ARCHBOLD et Mc CORMICK [34] obtiennent $Q^* - \Delta H_F$ positif, SWALIN et coll. [7] obtiennent une valeur négative et SHEWMON [8] une valeur nulle. Pour Al, on observe des divergences du même ordre.

Il faut pourtant noter le bon accord des différents auteurs pour :
Ag ($Q^* - \Delta H_F \simeq 0$) et Au ($Q^* - \Delta H_F \simeq - 0,3$ à $- 0.37$ eV).

(ii) Des métaux de nature différente semblent se comporter de manière difficilement prévisible : dans certains métaux normaux (Ag, Au, Al), il semble que $Q^* - \Delta H_F$ soit nulle ou négative, c'est-à-dire que les atomes de métal migreraient vers les régions chaudes. Par contre, dans Li, les atomes migrent vers les zones froides [37].

Les métaux de transition auraient un comportement spécial, avec des chaleurs de transport considérables, à tel point qu'il semble discutable d'imputer les déplacements de marqueurs observés à un pur effet de diffusion. Les énergies d'activation observées pour le déplacement des marqueurs sont d'ailleurs en général [35] très inférieures à l'énergie d'activation pour l'autodiffusion. WEVER [42] interprète ce phénomène en supposant que sous l'effet de la force due à ∇T, le mécanisme de diffusion dans les dislocations serait prédominant par rapport à la diffusion en volume. Notons cependant que les énergies d'activation trouvées peuvent faire penser que les marques de surface se déplacent, non par diffusion en volume, mais par diffusion superficielle, ce qui justifierait les valeurs considérables trouvées pour $Q^* - \Delta H_F$.

(iii) Il semble donc nécessaire de perfectionner les résultats expérimentaux concernant l'autodiffusion sous ∇T, avant de poursuivre toute recherche en hétérodiffusion. En effet, la ségrégation des impuretés et des lacunes se produit simultanément. On détecte donc expérimentalement la ségrégation d'impuretés par rapport à un repère mobile dont il est nécessaire de connaître la vitesse.

C'est pourquoi le travail présenté ici a commencé par une étude d'autodiffusion sous ∇T dans les métaux nobles (Cu, Ag, Au) à cause de leur relative simplicité de structure électronique et parce que les paramètres d'autodiffusion y sont bien connus. D'autres auteurs ont, simultanément à notre travail, développé l'étude expérimentale des métaux de transition et de l'hétérodiffusion dans les métaux en général.

I.2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT L'HETERODIFFUSION SOUS ∇T

Il n'existe pas de différence fondamentale entre l'autodiffusion et la diffusion thermique d'impuretés. Les atomes d'impureté tendent à ségréger dans le gradient de température, par rapport à une

matrice métallique qui est elle-même mobile par autodiffusion. La méthode expérimentale consiste généralement à préparer une solution solide homogène de l'impureté et à placer le système sous gradient de température jusqu'à obtenir un état stationnaire pour la diffusion de l'impureté. Par sectionnement de l'échantillon, on détermine la concentration en tout point du système, que l'on écrit sous la forme suivante :

$$\frac{(\nabla C / C)}{(\nabla T / T)} = - \frac{\bar{Q}^*}{kT\left(1 + \frac{\partial \text{ Log } \gamma}{\partial \text{ Log } c}\right)} \qquad (I.2)$$

C est la concentration de l'impureté, γ le coefficient d'activité.

$\bar{Q}^*$ est une chaleur de transport moyenne, mesurant la tendance de l'impureté à ségréger dans le gradient de température.

$\bar{Q}^* > 0$ traduit un déplacement de l'impureté vers les zones froides du système.

$\bar{Q}^* < 0$ exprime une ségrégation vers les régions chaudes.

Le tableau (I.2) donne les principaux résultats concernant l'hétérodiffusion sous gradient de température dans des solutions solides d'insertion et de substitution.

TABLEAU I.2 - Hétérodiffusion sous gradient de température.

Solvant	Structure	Soluté	$\bar{Q}^*$ eV/at.	Référence	Type de solution solide
Fe α	C.C.	C	- 1,04	12	INSERTION
		N	- 1,04	15	
		H	- 0,35 à - 0,24	16	
		D	- 0,34 à - 0,23	16	
Fe γ	C.F.C.	C	- 0,09	12	
Ni	C.F.C.	H	- 0,06 à - 0,09	16	
		D	- 0,05 à + 0,04	16	
Zr α	H.C.	H	+ 0,26	13	
Zr β	C.C.	H	+ 0,15 à + 0,26	14	
Ti	C.C.	H	+ 0,23	17	
Zn//	H.C.	Ag	+ 0,04	18	SUBSTITUTION
		Tl	- 0,13	18	
Zn ⊥	H.C.	Ag	+0,02	18	
		In	- 0,26	18	
		Tl	- 0,22	18	
Cu	C.F.C.	Co	+0,17	19	
		Ag	- 0,22	19	
		Au	- 0,22	19	
		Ge	- 0,35	19	
AG	C.F.C.	Ru	> 0	20	
		Au	0	19	
		Sb	- 1,25	20	
Au	C.F.C.	Ag	- 0,17	19	
		Tl	- 0,35	19	

Ces résultats expérimentaux sont beaucoup mieux reproductibles d'une expérience à l'autre et les effets observés sont suffisamment importants pour qu'une théorie puisse être élaborée, au moins sous certaines hypothèses simplificatrices. En fait, les seuls calculs concernant $\bar{Q}^*$ antérieurs aux travaux de FIKS [21] [22] et SCHOTTKY [23], sont des estimations phénoménologiques [83]. Dans ces calculs, le processus de saut est étudié à l'échelle atomique, alors que les calculs de FIKS et SCHOTTKY concernent les interactions entre agents caloporteurs et défauts ponctuels, ce qui est une approche de la théorie de la chaleur de transport présentée dans le chapitre III de ce travail.

I.3 - THEORIES DE LA CHALEUR DE TRANSPORT

I.3.1 - Théories phénoménologiques

Les premières études phénoménologiques sont dues à LE CLAIRE [30] et BRINKMAN [31]. Ces auteurs considèrent deux plans réticulaires voisins distants de λ et perpendiculaires au gradient de température (fig. I.1). Chacun de ces deux plans est considéré à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire que la densité de lacunes y est celle de l'équilibre local. Pour qu'un atome A saute du plan (1) au plan (2), il faut :

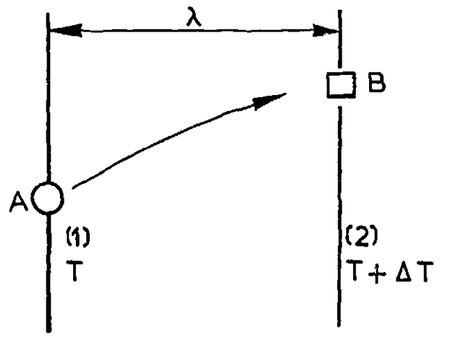


Figure I.1
Théorie phénoménologique de LE CLAIRE et BRINKMAN.

a) qu'il existe une lacune B dans le plan (2), au voisinage de A. La probabilité pour qu'il existe une telle lacune en un site donné est :

$$P_B = \exp\left[-\frac{\Delta H_F}{k'(T + \Delta T)}\right] \exp\left[\frac{\Delta S_F}{k}\right]$$

où ΔS_F est l'entropie de formation d'une lacune, exclusion faite de l'entropie de mélange.

b) que l'atome A et son voisinage possèdent une enthalpie libre ΔG_M suffisante pour que A puisse s'extraire du plan (1).

Cette configuration se produit :

$$\bar{\nu} \exp \left[-\frac{\Delta H_M}{kT}\right] \exp \left[\frac{\Delta S_M}{k}\right] \text{ fois par seconde.}$$

$\bar{\nu}$ étant une moyenne des fréquences des modes de vibration au voisinage de la lacune et ΔS_M l'entropie de migration.

c) que le site B possède une énergie suffisante pour recevoir l'atome A. Dans le cas de l'autodiffusion, cette énergie (c) est certainement faible par rapport à (b). Le nombre de sauts atomiques du plan (1) vers le plan (2) est donc, en une seconde :

$$J_{12} = \bar{\nu} N \exp\left(-\frac{\Delta H_M}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_F}{k(T+\Delta T)}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_F + \Delta S_M}{k}\right) \qquad (I.3)$$

N étant le nombre de sites réticulaires par cm2 des plans (1) et (2).

ΔT différence de température entre deux plans réticulaires voisins est suffisamment faible pour que l'on puisse écrire le flux net d'atomes sous la forme :

$$J = J_{12} - J_{21} = - Dn \left(\frac{\Delta H_M - \Delta H_F}{kT^2}\right) \nabla T \qquad (I.4)$$

Par comparaison avec la formule (I.1), ce calcul montre donc que pour l'autodiffusion, la chaleur de transport des atomes est :

$$Q^* = \Delta H_M$$

ALLNATT et RICE [32] ont généralisé ce calcul en utilisant le formalisme du mouvement brownien. Ils obtiennent le même résultat, mais leur méthode met en relief quelques approximations sous-entendues dans le calcul de LE CLAIRE et BRINKMAN : le mouvement de l'atome A vers la lacune résulte d'une mise en phase temporaire de modes normaux de haute fréquence. La fréquence de saut de A ne dépend donc pas seulement de la position de A, mais de l'état énergétique d'un élément de volume de dimensions finies entourant le groupe A-lacune: Quand l'atome saute, cette distribution d'énergie se déplace, ce qui donne naissance à la chaleur de transport. Mais pour déterminer convenablement celle-ci, il faudrait bien connaître l'état énergétique de l'environnement du groupe A-lacune.

Une tentative dans ce sens est faite par GIRIFALCO [33], qui relie Q^* à ΔH_M, par l'intermédiaire d'un paramètre empirique x_c :

$$Q^* = - \left(\frac{x_c}{\lambda}\right) \Delta H_M .$$

Ce paramètre est interprété de la manière suivante : si l'on examine la distribution d'énergie dans un volume entourant l'atome diffusant, celle-ci présente un maximum qui, d'après GIRIFALCO, n'a pas la même position si le saut a lieu dans le sens de ∇T ou dans le sens contraire; x_c repère la distance entre les deux maxima. Le signe de x_c, déduit de comparaisons avec l'expérience, conduit à des

hypothèses sur la nature du saut : si x_c est positif, l'énergie nécessaire au saut est concentrée sur les voisins plutôt que sur l'atome lui-même, alors que c'est le contraire pour $x_c < 0$.

Un calcul du même genre dû à ORIANI [38], décompose Q^* en deux contributions : l'une, cinétique, traduit la redistribution d'énergie de vibration du système quand la paire lacune-atome est inversée ; l'autre, thermo-dynamique, est l'énergie à fournir au site laissé vacant par l'atome qui saute, de manière à garder inchangée la température locale.

Toutes ces théories aboutissent à des résultats difficilement comparables à l'expérience. Le tableau I.1 mentionne par exemple les valeurs extrêmes de ΔH_M et ΔH_F d'après les résultats d'expériences de trempe de lacunes. La corrélation entre Q^* et ΔH_M est très difficile à faire, car, d'une part, les résultats de diffusion thermique sont rares et dispersés et, d'autre part, les valeurs de $\Delta H_M - \Delta H_F$ peuvent varier considérablement selon le choix des valeurs expérimentales. Cependant, d'après les résultats expérimentaux dans les métaux de transition, ainsi que la détermination théorique de chaleur de transport présentée dans le chapitre III de ce travail, il semble que cette corrélation soit tout à fait insuffisante.

I.3.2 - Autres théories

SCHOTTKY [23] détermine théoriquement l'influence de ∇T sur la diffusion des lacunes dans une chaîne linéaire. Il utilise la théorie dynamique de RICE et MANLEY [39] [40], où la fréquence de saut $\Gamma(\varepsilon_1, \ldots \varepsilon_k)$ est exprimée en fonction des énergies ε_k des modes propres de vibration k. La résolution de l'équation de BOLTZMANN relative aux phonons du système montre que les ε_k contiennent un terme dû à ∇T. On détermine ainsi le rapport de la chaleur de transport relative à l'autodiffusion à l'énergie de migration, en fonction du temps de relaxation τ des phonons et d'une moyenne w_1 des vitesses v_k des phonons du système. Les valeurs théoriques obtenues pour Cu, Ag, Au sont beaucoup trop fortes par rapport aux estimations expérimentales, ce qui provient sans doute du fait que SCHOTTKY suppose que l'environnement de la lacune se comporte comme un système isotherme auquel on applique une force due à ∇T ; cet auteur suppose en particulier que pour deux atomes situés de part et d'autre d'une lacune, la fréquence de saut ne diffère que par le terme dû à ∇T, et non par le fait que la température elle-même est différente pour les deux atomes.

Dans le calcul de SCHOTTKY, le déplacement d'atomes sous ∇T résulte d'une modification de la distribution des phonons. Dans le calcul de FIKS [22], l'effet des phonons est considéré comme une force agissant sur l'atome ; les phonons diffusant sur l'impureté ou l'atome de solvant, lui transfèrent une certaine quantité de mouvement. Un calcul analogue est fait pour la diffusion des électrons par l'impureté [21], et montre que la chaleur de transport contient un terme relié au pouvoir thermoélectrique de l'impureté. HUNTINGTON [41], à l'aide d'arguments analogues, aboutit aux mêmes conclusions.

I.4 - OBJET DE CETTE ETUDE

La mauvaise corrélation entre la théorie simple de LE CLAIRE et BRINKMAN et les résultats expérimentaux nous a incités :

- à approfondir l'étude expérimentale de l'autodiffusion des métaux nobles sous ∇T, en utilisant une technique analogue à celle de KIRKENDALL, qui permet une détermination précise des flux de lacunes ;

- à discuter l'influence de différents paramètres sur les résultats observés. En particulier, nous estimons l'influence de la structure métallurgique du système (densité de dislocations, dimension des grains, etc...) sur les effets observés ;

- à améliorer les déterminations théoriques de Q^* en estimant la contribution à la chaleur de transport des interactions entre les agents caloporteurs et l'espèce diffusante ;

- à vérifier dans le cas du système Cu Sb en dilution infinie les résultats théoriques ainsi obtenus.

CHAPITRE II

ETUDE EXPERIMENTALE

Dans ce chapitre, sont exposés, d'une part, les méthodes que nous avons utilisées pour étudier l'auto et l'hétérodiffusion sous ∇T, d'autre part, les expériences et les résultats concernant les métaux nobles et le fer, ainsi que le système Cu Sb.

A. CHOIX DES METHODES

Les expériences que nous avons faites consistent à appliquer pendant un temps relativement long un gradient de température connu à un échantillon en vue de détecter le flux de lacunes ou le flux de soluté provoqué par ce gradient. La méthode d'étude doit permettre de connaître tous les paramètres de l'expérience avec la meilleure précision possible :

- pureté de l'échantillon de départ,
- température et gradient pendant l'expérience,
- valeur du flux de matière déduite d'une mesure de déplacement.

Examinons successivement les différentes méthodes que nous avons mises au point dans l'étude présentée ici.

A.1 - NATURE ET PURETE DES MATERIAUX UTILISES

Les études précédentes relient la valeur de $(Q^* - \Delta H_f)$ à l'enthalpie de formation et de migration des lacunes dans le métal, grandeurs bien connues dans les métaux nobles.

Ceux-ci sont donc les mieux adaptés à une vérification de la théorie simple reliant $(Q^* - \Delta H_F)$ à ΔH_M et ΔH_F. Nous avons également étudié l'autodiffusion dans Fe car, d'après les résultats de certains auteurs [36], l'autodiffusion thermique serait particulièrement importante dans les métaux de transition.

A.1.1 - Influence de la pureté des échantillons

A faible concentration ($Ci < 2\ \%$) d'impuretés, le coefficient d'autodiffusion D_s varie de façon sensiblement linéaire avec Ci [45] :

$$D_s(C_i) = D_s(o)(1 + b\,C_i) \qquad (II.1)$$

avec :

$$b = -18 + \frac{36}{11\,(1 - f_i)}\left[\frac{D_i}{D_s\,(o)}\right]$$

où D_i est le coefficient de diffusion de l'impureté et f_i son facteur de corrélation dans la matrice étudiée.

Si l'on suppose que l'interaction entre une impureté et une lacune n'est notable qu'en position de proches voisins (ce qui est vérifié par les déterminations de structure électronique d'impureté [46]), la concentration de lacunes libres dans l'alliage est :

$$c'_1 = c_1\,(o)\,(1 - 12\,C_i) \qquad (II.2)$$

$c_1\,(o)$ étant la concentration idéale du métal pur à la température T.

Le coefficient b est de l'ordre de 10 à 100 pour les impuretés les plus courantes; une concentration d'impuretés de l'ordre de 100 ppm peut donc modifier D_s de 1 %, bien que l'influence sur c_1 soit négligeable. Il est donc impératif d'utiliser des métaux de pureté meilleure que 100 ppm.

A.1.2 - Pureté des métaux utilisés

La pureté du cuivre que nous avons utilisé, déterminée par le Laboratoire de Spectrographie du CEN Saclay, est la suivante, en ppm d'impuretés :

	Ag	As	Bi, Be, Cr, Mn, Ni, Sb, Sn, Pb	Co	Fe	P	Si	Te
Cu J.M.	$\leqslant 1$	< 50	< 1	< 2	< 5	< 10	< 5	< 10
Cu Asarco	< 1	< 50	< 1	< 2,	< 5	< 10	< 5	< 10

La pureté des échantillons est telle qu'une analyse spectrographique de la teneur en impuretés est aléatoire. D'autre part, les éléments gazeux ne sont pas dosés. Des mesures de résistivité d'échantillons de cuivre ont été alors réalisées et sont consignées dans le tableau suivant :

	ρ295°K/ ρ77°K	R = (ρ295°K/ ρ20,4°K)	C_i ppm
Cu J.M.	8,65	239	60
Cu ASARCO	8,75	696	14

La teneur en impuretés est obtenue par la méthode suivante :

- la résistivité idéale (ρ_{id}) de Cu à 295°K et 20,4°K est connue (G.K. WHITE, [47]),
- la résistivité de l'alliage très dilué à 295°K est peu différente de ρ_{id}, d'où :

$$\rho_{all}\,(20{,}4\ ^oK) \simeq \frac{\rho_{id}\,(295\ ^oK)}{R}$$

et, d'après la règle de MATTHIESSEN :

$$\rho_i = \rho_{all}\,(20{,}4\,^oK) - \rho_{id}\,(20{,}4\,^oK)$$

- de ρ_i, on déduit la concentration C_i d'impuretés en supposant que 1 at % d'impuretés contribuent pour 1 $\mu\Omega$. cm à ρ_i ; ce qui est une hypothèse défavorable.

La pureté du cuivre utilisé (de l'ordre de 50 ppm) est donc suffisante pour les expériences de diffusion, conformément à (A.1.1).

Les échantillons d'Ag et Au utilisés ont des puretés comparables à celles de Cu J.M. : l'analyse est la suivante, en ppm :

	Fe	Cu	Cd, Ca, Hg, Sn
Ag J.M.	5	2	1

	Fe	Ag	Cu, Mg
Au J.M.	1	2	< 1

Le fer utilisé pour les expériences d'autodiffusion sous ∇T est du type ARMCO, à 150 ± 15 ppm, et l'antimoine utilisé pour l'hétérodiffusion dans le système CuSb est du type Johnson-Matthey (~ 10 ppm d'impuretés).

A.2 - DETECTION DES FLUX

Dans le cas de l'autodiffusion, il faut détecter un flux de lacunes par rapport au repère fixe. En hétérodiffusion, solvant et soluté ont une vitesse d'entraînement différente dans le gradient de température. Examinons les méthodes que nous avons utilisées pour estimer ces vitesses.

A.2.1 - Autodiffusion

La majeure partie des auteurs étudiant la diffusion sous ∇T ou sous champ électrique observent le déplacement de marques faites sur la surface des échantillons, et en déduisent le flux de lacunes. Nous avons éliminé a priori cette méthode pour détecter un flux de lacunes en volume car d'autres phénomènes physiques peuvent faire déplacer une marque superficielle :

- évaporation de matière sur un côté de la marque et déposition sur l'autre, la marque se déplaçant alors vers le côté chaud du système;

- diffusion superficielle, sous ∇T, le long de la marque (fig. II.1).

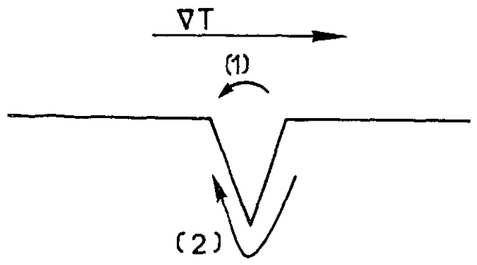


Figure II.1

Déplacement d'une marque superficielle sous ∇T

1) Evaporation et déposition

2) Diffusion superficielle

Nous avons donc choisi de détecter le flux de lacunes dans le système à l'aide de marques internes constituées de fils réfractaires de très petit diamètre (7 à 10 μ). Cette technique s'est révélée très utile dans les expériences concernant l'effet KIRKENDALL, le déplacement des marqueurs étant assez peu sensible au diamètre du fil utilisé. Cette technique a déjà été utilisée en ∇T par MEECHAN et LEHMAN [5], ainsi que BRAMMER [11]. Ces auteurs observent le déplacement relatif de fils réfractaires placés dans des interfaces à différentes températures et la précision des mesures est assez mauvaise. Nous avons remédié à cet inconvénient en utilisant, comme pour l'effet KIRKENDALL, un repère fixe constitué par des feuilles de réfractaires d'épaisseur 10 μ placées dans le même interface de soudure que les fils (fig. II.2).

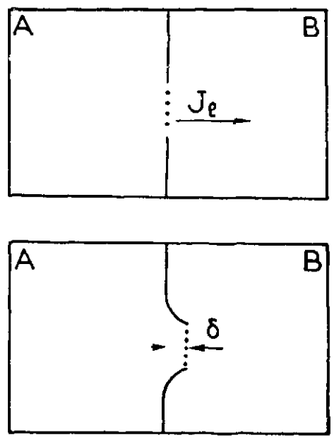


Figure II.2

Détection du flux de lacunes dans le système.

Au flux de lacunes J_1 est associé un flux de matière dans la direction opposée, donc le domaine A a tendance à s'accroître aux dépens de B, ce qui se traduit par un déplacement δ des fils, relié au flux de lacunes. En effet, d'après (I.1) :

$$J_1(T) = \frac{D^* n}{f k T^2} (Q^* - \Delta H_f) \nabla T$$

Si la création et l'élimination des lacunes se produit dans des plans perpendiculaires à ∇T, la vitesse de déplacement des marques est :

$$v(T) = \frac{J_1(T)}{n}$$

Au contraire, si création et élimination des lacunes se produisent de manière isotrope :

$$v(T) = \frac{J_1(T)}{3n}$$

De manière plus générale, PENNEY [26] a montré que :

$$v(T) = \frac{J_1(T)}{\alpha n} \qquad (II.3)$$

où α est un paramètre qui dépend des dimensions et des constantes élastiques de l'échantillon. Dans le cas $\alpha \neq 1$, l'élimination des lacunes sur les parois latérales produit des variations des dimensions transversales de l'échantillon.

Le déplacement δ est alors relié à $v(T\delta)$, où $T\delta$ est la température au voisinage des fils, par l'équation :

$$t = \frac{1}{\nabla T} \int_{T_o}^{T\delta} \frac{dT}{v(T)} \qquad (II.4)$$

si ∇T est supposé constant entre T_o et $T\delta$, hypothèse raisonnable étant donné la faible valeur de δ.

En développant $[v(T)]^{-1}$ au voisinage de T_o, on obtient au troisième ordre une relation entre $v(T_o)$, $\Delta T = T\delta - T_o$ et $\beta = \frac{E}{k T_o}$, où E est l'énergie d'activation pour l'autodiffusion :

$$\frac{\Delta T}{T_o} + \frac{1}{2}(2-\beta)\left(\frac{\Delta T}{T_o}\right)^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{\Delta T}{T_o}\right)^3 [2 - 2\beta + \beta^2] = v(T_o)\left(\frac{\nabla T}{T_o}\right) t \qquad (II.5)$$

Une mesure de δ, T_o, ∇T permet de déduire ΔT, donc d'estimer $v(T_o)$ et $(Q^* - \Delta H_F)$ d'après l'équation (I.1).

A.2.2 - Hétérodiffusion

En ce qui concerne l'hétérodiffusion de Sb dans Cu, nous avons mis au point une méthode qui, à l'inverse des méthodes utilisées par d'autres auteurs, évite d'attendre l'état stationnaire de diffusion dans le système. Une couche mince de radiotraceur Sb^{124} est placée à l'interface de soudure de deux cylindres de Cu. Les flux de Sb et de Cu, dans le gradient de température, s'écrivent respectivement :

$$J_{Sb} = - D^*_{Sb} \left(\frac{\partial c}{\partial x} + c \frac{\overline{Q^*}_{Sb}}{k T^2} \nabla T \right) \qquad (II.6)$$

$$J_{Cu} = - \frac{D^*_{Cu}\, n}{f_{Cu}\, k T^2} \overline{Q^*}_{Cu} \nabla T \qquad (II.7)$$

où $\overline{Q^*}_{Cu} = Q^*_{Cu} - \Delta H_F$

Le flux J_{Cu} est matérialisé par des marques internes, comme cela est expliqué dans la partie B de ce chapitre. On repère alors J_{Sb} par rapport à J_{Cu}, et d'après les mesures faites en autodiffusion, on en déduit J_{Sb}.

Cette méthode permet de déterminer avec une précision satisfaisante Q^*_{Sb}, ainsi que la température T_o de l'interface de soudure.

α) Analyse de l'équation (II.6). Détermination de T_o

L'équation (II.6) peut s'écrire de façon à séparer le terme de diffusion proprement dit du terme d'entraînement $c < v_F >$:

$$J_{Sb} = - D^*_{Sb} \frac{\partial c}{\partial x} + c < v_F > \qquad (II.8)$$

où $< v_F >$ est la vitesse d'entraînement du soluté.

La seconde équation de FICK s'écrit alors sous une forme compliquée et difficilement soluble :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial c}{\partial x} \left(- < v_F > + \frac{\partial D}{\partial x} \right) - c \frac{\partial < v_F >}{\partial x} \qquad (II.9)$$

Pour analyser cette équation, examinons ce qu'elle devient dans le cas isotherme ($\nabla T = 0$), mais avec $< v_F > = cte \neq 0$.

α_1 - CAS D'UN SYSTEME ISOTHERME

Si $\nabla T = 0$, $\frac{\partial D}{\partial x}$ et $\frac{\partial < v_F >}{\partial x}$ s'annulent.

L'équation (II.9) est alors aisément soluble avec une condition initiale de couche mince [49] : La solution est une gaussienne caractéristique de la température T, déplacée par rapport à l'interface initiale de la quantité $< v_F > t$ (fig. II.3).

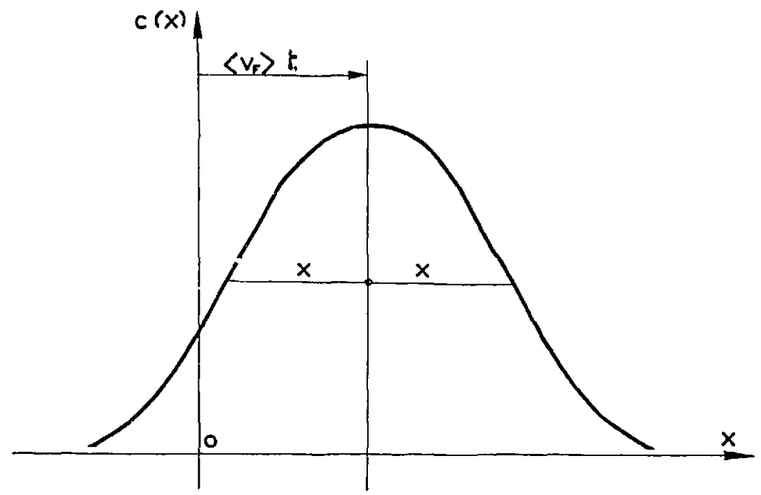


Figure II.3

Diffusion isotherme avec $< v_F > \neq 0$, Condition initiale : couche mince.

Cette gaussienne est caractérisée par la demi-largeur X à mi-hauteur, telle que :

$$\exp - \frac{X^2}{4 Dt + 4 D_s t_s} = \frac{1}{2}$$

soit : $X^2 - x_s^2 = (4 \text{ Log } 2)\, Dt \qquad (II.10)$

où : $x_s = (4 \text{ Log } 2)\, D_s t_s$

D et t sont respectivement le coefficient de diffusion et la durée de l'expérience de diffusion proprement dite ;

D_s et t_s sont les mêmes grandeurs, correspondant au traitement de soudure de l'échantillon.

Dans le système isotherme considéré ici, la mesure de X permet donc, connaissant x_s, de déterminer le coefficient D à la température de l'expérience. Si l'on connaît le facteur de fréquence D_o et l'énergie d'activation E de D, on en déduit la température T avec une très bonne précision [49]. En effet, si :

$$D = D_o \exp \left(- \frac{E}{kT} \right)$$

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{kT}{E}\,\frac{\Delta D}{D} \qquad (II.11)$$

Or, d'après l'équation (II.10) :

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta (X^2 - x_s^2)}{X^2 - x_s^2}$$

Dans les expériences courantes, $x_s \sim 50\ \mu$ et $X \sim 1.000\ \mu$, de sorte que cette égalité devient en première approximation :

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{2\,\Delta X}{X} + \frac{x_s^2}{X^2}\left(\frac{\Delta D_s}{D_s} + \frac{\Delta t_s}{t_s}\right) \qquad (II.12)$$

Examinons successivement les erreurs de mesure de chacune de ces grandeurs :

. t, de l'ordre de 5.10^5 s, peut être estimé à mieux que 10^3 s près : $\left(\frac{\Delta t}{t} = 0{,}2\ \%\right)$;

. X, de l'ordre de 1.000 μ, est mesuré à 20 μ près $\left(\frac{\Delta X}{X} = 2\ \%\right)$

. $\frac{\Delta D_s}{D_s} = \frac{E}{kT_s}\left(\frac{\Delta T_s}{T_s}\right)$ est de l'ordre de 10 % pour $\Delta T_s = 5°C$;

. t_s, temps de soudure de l'ordre de 7.10^3 s, est estimé à environ 7.10^2 s près $\left(\frac{\Delta t_s}{t_s} = 10\ \%\right)$.

L'équation (II.12) montre que l'erreur sur t et sur les conditions de soudure sont tout à fait négligeables devant $\frac{\Delta X}{X}$, d'où :

$$\frac{\Delta D}{D} \sim 2\,\frac{\Delta X}{X}$$

et : $$\frac{\Delta T}{T} = \frac{2\,kT}{E}\,\frac{\Delta X}{X} \sim 0{,}1\,\frac{\Delta X}{X} \qquad (II.13)$$

A cette incertitude relative due à la mesure de X s'ajoutent les erreurs de mesure de température (~ 0,1 %) dans la détermination expérimentale de D. On peut donc, par une mesure de X dans un système isotherme, déterminer T à 0,3 % près. Cette méthode est utilisée quand l'interface de soudure est inaccessible, ou qu'un thermocouple perturberait trop les conditions expérimentales.

α_2 - CAS OU $\nabla T \neq 0$

Dans un gradient de température, la distribution c (x) devient dissymétrique car D est variable avec x (fig. II.4) :

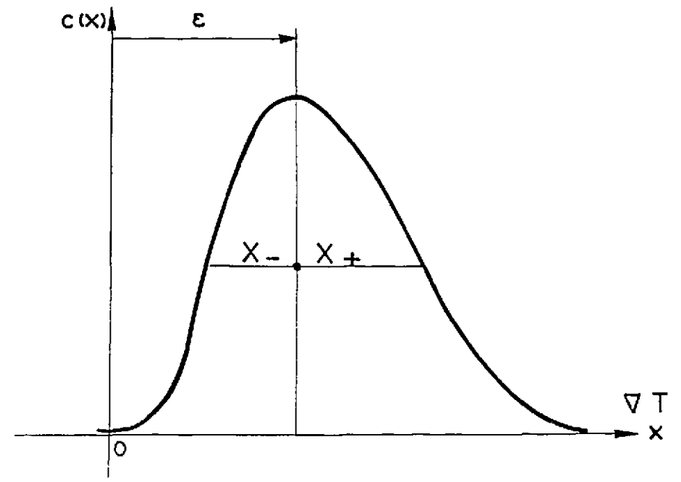


Figure II.4

Diffusion sous gradient de température. Condition initiale : couche mince.

Cette dissymétrie peut être caractérisée par les demi-largeurs X_- et X_+ à mi-hauteur : X_+ et X_-, différant de 5 à 10 % pour des durées d'expérience courantes et $\nabla T \sim 500\,°C/cm$, permettent de déterminer les bornes T_+ et T_- de l'intervalle de température auquel appartient T_ε, la température du maximum à la fin de l'expérience.

Une approximation simple consiste à supposer que T_o est la moyenne, pondérée par X_+ et X_-, de T_+ et T_- :

$$T_o \sim T'_o = \frac{X_+ T_- + X_- T_+}{X_+ + X_-} \qquad (II.14)$$

La précision sur T_o est alors :

$$\frac{\Delta T_o}{T_o} = \left(\frac{T_+ - T_-}{2\,T_o}\right) \sim 0{,}5 \text{ à } 1\ \%.$$

Cette méthode permet donc une estimation grossière de T_o (± 6 à $12\,°C$ pour $T = 1.000\,°C$). Un perfectionnement de cette approximation résulte de l'observation suivante : au cours de l'étalement de la couche mince, le soluté explore des régions de coefficient de diffusion variable. X_+^2 et X_-^2 sont donc en fait des moyennes pondérées par D :

$$X_{\pm}^2 = (4 \text{ Log } 2)\, t \left(\frac{1}{X_{\pm}} \int_0^{X_{\pm}} D\,dx\right) \qquad (II.15)$$

Après développement au second ordre de D au voisinage de T_o, on obtient deux équations implicites permettant la détermination de deux températures T'_+ et T'_- :

$$\frac{X_{\pm}^2}{(4 \text{ Log } 2)\, t} = D(T'_{\pm}) \left[1 + \frac{\beta_{\pm}}{T'^2_{\pm}} - \frac{\gamma_{\pm}}{T'^3_{\pm}} + \frac{\delta_{\pm}}{T'^4_{\pm}}\right] \qquad (II.16)$$

avec :

$$\beta_{\pm} = \frac{E \nabla T}{2k} X_{\pm}$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{2E(\nabla T)^2}{3k} X_{\pm}^2$$

$$\delta_{\pm} = \frac{4}{3} \beta^2$$

La moyenne de T'_+ et T'_- fournit une valeur probable T''_o de T_o.

Les valeurs obtenues pour T'_o et T''_o ne diffèrent en général pas de plus de 2 °C, et la précision de mesure de T_o peut être estimée à 5 °C pour $T_o \sim 1.000$ °C.

β) *Analyse de l'équation (II.6) - Relation entre ε et* $\overline{Q^*_{Sb}}$:

D'après l'équation (II.6), le maximum de la distribution se déplace par rapport au repère fixe à la vitesse v_M telle que :

$$v_M = -D^*_{Sb} \frac{\overline{Q^*_{Sb}}}{kT^2} \nabla T \qquad (II.17)$$

Le réseau métallique se déplace lui-même à la vitesse :

$$v_R = \frac{-D^*_{Cu}}{f} \frac{\overline{Q^*_{Cu}}}{KT^2} \nabla T \qquad (II.18)$$

Le déplacement du réseau est repéré à l'aide de marqueurs radioactifs inertes, par exemple de petites particules d'oxyde de hafnium $Hf^{181}O_2$. Le déplacement du maximum de la distribution de Sb^{124} par rapport à l'interface ainsi repéré donne la valeur de $\overline{Q^*_{Sb}} - \overline{Q^*_{Cu}}$, à l'aide de la formule d'approximation (II.5).

Les ordres de grandeur relatifs de ε et $\overline{X}$ conditionnent la précision de mesure de $\overline{Q^*_{Sb}} - \overline{Q^*_{Cu}}$. Or, ε varie linéairement avec $D^*_{Sb}t$, alors que $X_{\pm}$ varient comme $(D^*_{Sb}\, t)^{1/2}$ de sorte que :

$$\frac{\varepsilon}{X} \sim -\frac{\overline{Q^*_{Sb}}\, \nabla T}{kT^2} \left[\frac{D^*_{Sb}\, t}{4 \text{ Log } 2}\right]^{1/2} \qquad (II.19)$$

La précision de mesure de ε est donc d'autant meilleure que ∇T et $D^*_{Sb}t$ sont importants. Il est donc avantageux de faire des expériences longues, à haute température, dans un gradient fort.

A.3 - METHODES EXPERIMENTALES UTILISEES POUR LES MESURES DE CHALEUR DE TRANSPORT

D'après les formules (I.1) pour l'autodiffusion et (II.17) pour l'hétérodiffusion, les vitesses de déplacement que l'on cherche à mesurer sont fonctions croissantes de T et ∇T :

$$v = -D \frac{Q^*}{kT^2} \nabla T$$

C'est-à-dire qu'à 960 °C, pour $Q^* = 0{,}1$ eV et $\nabla T = 1.000$ °C/cm, les déplacements attendus sont de 0,5 μ/jour pour l'autodiffusion de Cu et 8 μ/jour pour la diffusion de Sb dans Cu. La difficulté expérimentale est mise en évidence par l'ordre de grandeur de ces déplacements : pour obtenir un déplacement de marques internes mesurables, au moins égal à 3 μ, rayon des fils de réfractaire utilisés, il faut appliquer un *gradient de 1.000 °C/cm pendant 6 jours. Dans un échantillon où le gradient de température* serait constant, l'interface d'étude serait à environ 1 mm de la zone liquide du système, d'où la difficulté d'obtenir à la fois un fort gradient et une haute température.

Les systèmes de chauffage que nous avons utilisés sont de deux types : l'un à four à résistance, réalise dans l'interface d'étude un gradient non uniforme; l'autre, utilisant un four à haute fréquence, permet d'obtenir un gradient sensiblement uniforme dans la zone d'étude.

A.3.1 - Méthode I : Chauffage par résistance

La figure (II.5) représente l'ensemble de l'appareil réalisant un gradient fort, mais non uniforme, dans un échantillon de forme spéciale (*fig.* II.6) déjà utilisé par MEECHAN et LEHMAN [5]. Un système de régulation par « tout ou peu » permet de régler la température du point chaud à la valeur désirée à ±5°C pendant des durées de l'ordre du mois.

Les avantages et inconvénients de ce système sont les suivants :

(i) Un gradient de température de l'ordre de 1.000 °C/cm est obtenu facilement avec des puissances de chauffage de l'ordre de 1 kW.

(ii) La température dans l'interface d'étude est déterminée par un calcul, à partir de la mesure au point chaud, à environ 1 mm de cet interface. D'autre part, le gradient dans la zone de diffusion n'est pas constant. Un étalonnage de ce système de mesure donne néanmoins une corrélation satisfaisante entre la température de l'interface mesurée à l'aide de fils Pt et Pt-Rh piqués dans l'échantillon et la mesure donnée par un thermocouple classique (fig. II.7).

L'incertitude de mesure de la température dans l'interface peut alors être estimée, dans ces conditions, à 20 °C.

(iii) La faible taille des échantillons ne permet pas de faire d'étude avec des traceurs radioactifs.

La position de l'interface d'étude (fig. II.6) est déterminée en calculant la répartition de température le long de l'axe de l'échantillon; dans ce calcul, dû à LEHMANN [50], on suppose que les surfaces sont adiabatiques (pas de rayonnement vers l'extérieur). L'interface choisi pour l'étude de diffusion thermique est tel que la fonction $f(x) = \frac{D}{kT^2} \nabla T$ intervenant dans les flux de matière, est maximale. La figure II.8 montre que l'interface est alors situé dans le cylindre de diamètre D, à environ 0,25 mm de l'épaulement.

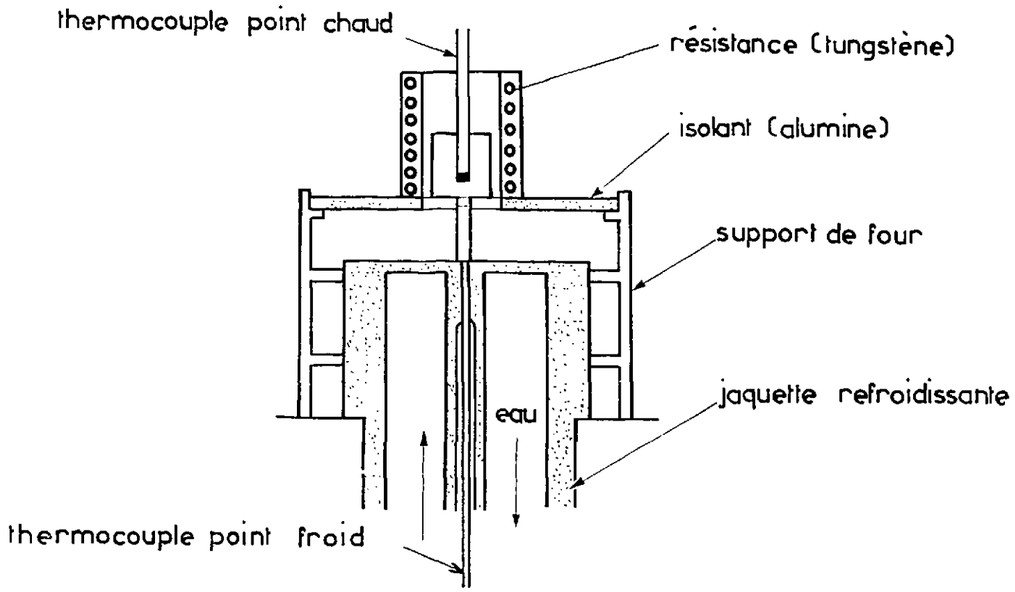


Figure II.5

Appareil à four à résistance.

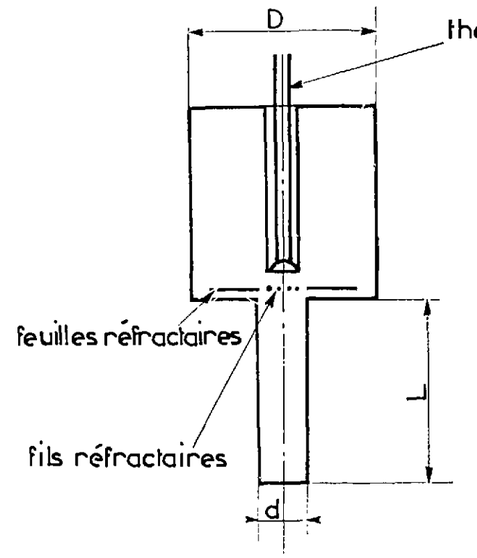


Figure II.6

Forme des échantillons

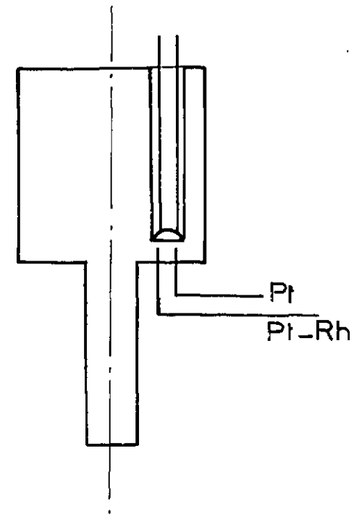


Figure II.7

Etalonnage de la mesure de température.

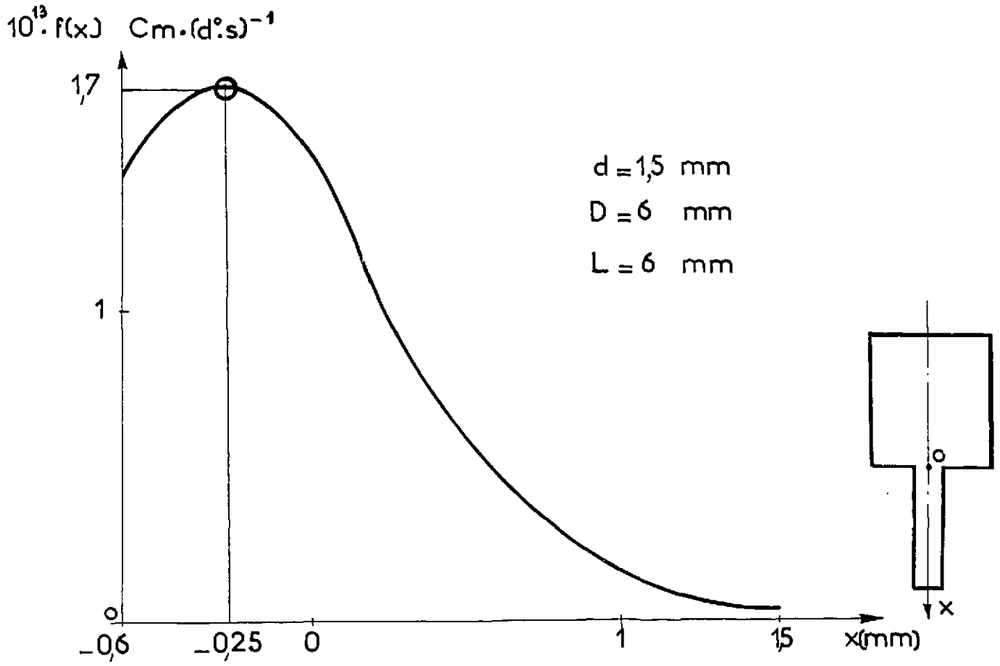
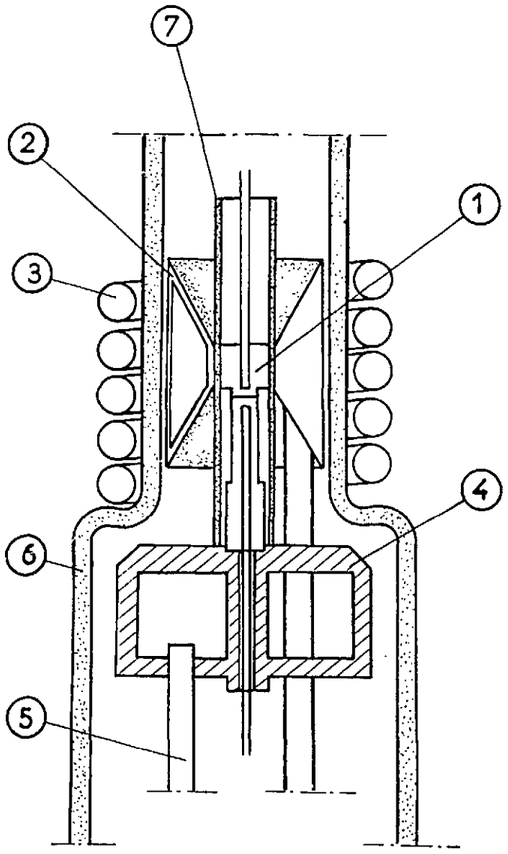


Figure II.8

Fonction $f(x) = \frac{D}{T^2} \nabla T$ le long de l'axe de l'échantillon.

A.3.2 - Méthode II : Chauffage par Haute Fréquence

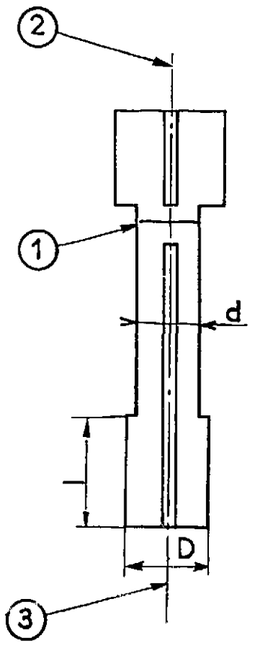
Pour pallier les inconvénients du système précédent (température mal définie, gradient non uniforme), nous avons mis au point un appareil de chauffage par haute fréquence qui présente le seul inconvénient de réaliser des gradients de température un peu plus faibles (400 à 600 °C), mais déterminés avec beaucoup plus de précision. La figure II.9 représente l'ensemble du système de chauffage et de refroidissement.



1 Echantillon
2 Concentrateur de H.F.
3 Spire H.F.
4 Jaquette refroidissente
5 Circuit de refroidissement
6 Enceinte à vide
7 Bague d'alumine

Figure II.9

Système de chauffage par H.F.



1 Interface d'étude
2 Thermocouple point chaud
3 Thermocouple point froid

Figure II.10

Forme des échantillons utilisés dans le système de chauffage H.F.
(x 2)

La spire à 5 enroulements est alimentée par un poste H.F. Philips type PH 1 012 à régulateur de température incorporé, de puissance nominale 12 kVA à 1 MHerz. La puissance H.F. est transmise à l'échantillon par l'intermédiaire d'un concentrateur de haute fréquence représenté sur la figure II.9, et permet un chauffage pratiquement homogène de la tête. Le refroidissement est assuré par la jaquette refroidissante sur laquelle est soudée la partie de l'échantillon de diamètre D, prolongeant la tige de diamètre d (figure II.10). On peut faire varier le gradient de température dans l'interface d'étude en modifiant la longueur l et le diamètre D de l'échantillon.

La zone de diffusion, à l'inverse du système précédent, est située dans une région de gradient constant ; la température est mesurée de part et d'autre de cet interface à l'aide de thermocouples introduits dans l'échantillon et de ce fait, parfaitement blindés de la H.F. L'intervalle séparant l'extrémité des thermocouples n'excède pas 1 mm (≃60 °C) dans les expériences d'autodiffusion et 3 mm (≃ 180 °C) dans les expériences d'hétérodiffusion. L'étalonnage des mesures de température a été fait de la manière suivante :

- une détermination de point de fusion a montré que la mesure de la température T_M du point chaud est exacte à quelque 2 degrés près ;

- de la valeur de T_M et de la mesure de la température T_m du point froid, on peut déduire la température théorique T_{calc} de l'interface, en supposant que la température varie linéairement de T_m à T_M. D'autre part, des étalements X_+ et X_- d'une couche mince de Sb^{124}, on a pu déduire la température réelle T_o à l'interface de soudure. La très bonne corrélation obtenue entre T_o et T_{calc} montre que le gradient de température est sensiblement constant dans la zone de diffusion (Tableau II.1).

t	T_M	T_m	$T_{calc} = \frac{T_M + T_m}{2}$	T_o mesuré	∇T
4,047 s	1.005 ± 5 °C	885 ± 5 °C	945 ± 5 °C	944 ± 5 °C	396 °C/ cm

Tableau II.1 - Etalonnage des mesures de température (Méthode II).

B. EXPERIENCES EFFECTUEES ET RESULTATS

Des expériences d'autodiffusion dans Cu, Ag, Au et Fe, et d'hétérodiffusion dans le Système Cu Sb ont été effectuées.

B.1 - AUTODIFFUSION

B.1.1 - Préparation des échantillons

Pour mettre en évidence les déplacements faibles prévus par la théorie, les échantillons d'autodiffusion doivent avoir une forme géométrique et une soudure aussi bien contrôlées que possible. Une

soudure correcte est réalisée grâce à la méthode suivante : après polissage mécanique, on effectue un polissage électrolytiqu puis la soudure est effectuée à 900 °C pendant 10 heures, sous une pression d'environ 200 kg/cm^2. Les grains du métal traversent alors le plan de soudure, ce qui est un critère de qualité.

La planéité de l'interface de soudure est obtenue en réalisant le traitement de diffusion dans une presse constituée de deux demi-coquilles centrées parfaitement l'une par rapport à l'autre. Ce système (figure II.11) permet de placer les marqueurs inertes parallèlement entre eux et au voisinage de l'axe de l'échantillon et un positionnement précis des feuilles réfractaires par rapport aux fils.

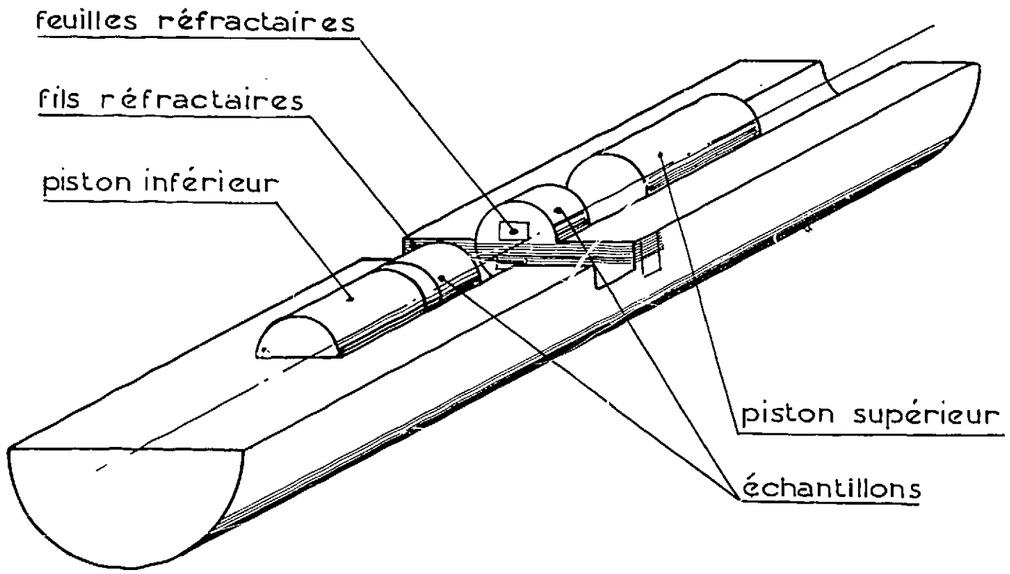


Figure II.11

Presse de soudure des échantillons.

Dans les métaux nobles, nous avons utilisé le tungstène comme réfractaire, en raison de sa faible vitesse de dissolution. Les feuilles sont obtenues à partir de feuilles laminées d'épaisseur 25 μ par amincissement chimique dans une solution à 37,5 % d'acide fluorhydrique et 12,5 % d'acide nitrique. Cette méthode permet d'obtenir aisément des feuilles d'épaisseur inférieure à 10 μ.

Dans le Fer α, on utilise comme marqueurs inertes des fils de sillimanite de diamètre 5 μ environ et des feuilles minces de mica.

Après soudure, les échantillons traités ultérieurement avec la méthode I sont taillés à leur forme définitive par électroérosion, car leurs petites dimensions ne permettent pas l'usinage mécanique, pratiqué sur les échantillons du type II.

B.1.2 - Résultats expérimentaux

Les principales expériences effectuées sur les métaux nobles et le fer α sont résumées dans le tableau (II.2).

Le coefficient de diffusion D (T_o) est obtenu en divisant le coefficient de diffusion obtenu par traceurs par le facteur de corrélation (0,78 pour Cu, Ag, Au ; 0,72 pour Fe α).

Dans les échantillons de Cu traités en gradient de température avec le système I, aucun déplacement des fils de tungstène par rapport aux feuilles n'a été mise en évidence, alors que la technique de mesure permet la détection de déplacements supérieurs ou égaux à 5 μ. Cela permet de donner une limite supérieure de la chaleur de transport de Cu. L'imprécision dans la mesure de T_o, température de l'interface d'étude étant assez grande dans le système I, nous avons recommencé des expériences avec le système II. La température de l'interface est alors estimée à 5 °C près et le déplacement minimum que l'on peut détecter est de l'ordre de 3 μ. Nous avons également utilisé du cuivre de pureté supérieure (Asarco $\simeq$ 15 ppm). Dans ce cas encore, nous n'avons observé aucun déplacement des fils de tungstène par rapport aux feuilles. On peut donc affirmer que d'après la technique de mesure que nous avons utilisée :

$$| \bar{Q}^*_{Cu} | = | Q^*_{Cu} - \Delta H_f | < 0{,}07 \text{ eV},$$ valeur minimale obtenue à l'aide du système II.

De même pour Ag : $| Q^*_{Ag} | < 0{,}030$ eV

Au : $| Q^*_{Au} | < 0{,}025$ eV

Alors que pour Fe_α, les mesures que nous avons faites donnent :

$\bar{Q}^* = +1{,}7 \pm 0{,}8$ eV.

Ces mesures sont à rapprocher des résultats obtenus par d'autres auteurs.

Dans Cu, JAFFE et SHEWMON [4] obtiennent $\bar{\bar{Q}}^*_{Cu} = -0{,}31$ eV alors que MEECHAN et LEHMAN [5] mesurent + 0,22 eV. La valeur la plus probable de $\Delta H_M - \Delta H_F$ (+ 0,05 eV) diffère de l'une et l'autre de ces deux estimations mais peut expliquer la faible valeur de $\bar{Q}^*_{Cu}$ que nous avons déterminée.

Dans Ag, tous les travaux précédents [8] [9] [25] [27] donnent un résultat en accord avec nos observations ($\bar{Q}^*_{Ag}$ sensiblement nul), alors que $\Delta H_M - \Delta H_F$ varie de – 0,27 à – 0,13 eV selon les valeurs expérimentales choisies.

Dans Au, les deux résultats précédents [4] [5] sont en bon accord, et de même signe que $\Delta H_M - \Delta H_F$ mais en désaccord avec nos mesures.

Quant à Fe_α, nos résultats sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par HERING et WEVER [36], mais semblent supérieurs à $\Delta H_M - \Delta H_F$, étant donné que l'énergie d'activation d'autodiffusion ($Q = \Delta H_M + \Delta H_F$) est de l'ordre de 2,5 eV.

Tableau II.2

Résultats expérimentaux concernant l'autodiffusion dans les métaux nobles et Fe_α.

Les coefficients de diffusion sont déterminés d'après les valeurs de D_o et Q correspondant aux références :

[51] *pour Cu* [52] *pour Ag* [53] *pour Au et* [54] *pour* Fe_α

Expérience	Système de chauffage	T_M (°K)	T_m (°K)	T_o (°K)	∇T (°K/cm)	τ (10^6 s)	$D^*(T_o)$ ($cm^2.s^{-1}$)	δ observé (μ)	$\overline{Q^*}$ métal (eV)
Cu (J.M) 1	I	1253 ± 5	293 ± 5	1194 ± 10	820 ± 20	1,361	$4,4 . 10^{-10}$	< 5	$\lvert\overline{Q^*}\rvert$ < 0,095
Cu (J.M) 2	1	1233 ± 5	291 ± 5	1176 ± 10	790 ± 20	3,370	$3,3 . 10^{-10}$	< 5	< 0,055
Cu(Asarco)3	II	1288 ± 5	1191 ± 5	1240 ± 5	398 ± 5	1,163	$9,4 . 10^{-10}$	< 3	< 0,07
Cu(Asarco)4	II	1240 ± 5	1152 ± 5	1196 ± 5	387 ± 5	1,304	$4,4 . 10^{-10}$	< 3	< 0,13
Ag (J.M)	I	1148 ± 5	293 ± 5	1086 ± 10	660 ± 15	3,956	$0,50.10^{-9}$	< 5	< 0,031
Au (J.M) 1	I	1233 ± 5	293 ± 5	1167 ± 10	810 ± 20	1,901	$1,32.10^{-9}$	< 5	< 0,024
Au (J.M) 2	I	1233 ± 5	293 ± 5	1115 ± 10	1230 ± 30	3,002	$0,56.10^{-9}$	< 5	< 0,024
Fe_α(Armco) 1	I	1153 ± 5	293 ± 5	1104 ± 10	1320 ± 30	1,825	$2,95.10^{-11}$	13 ± 3	+ 1,5 ± 0,7
Fe_α(Armco) 2	I	1143 ± 5	293 ± 5	1098 ± 10	1300 ± 30	1,267	$2,61.10^{-11}$	10 ± 3	+ 1,9 ± 0,9

Ces remarques nous ont conduits à examiner ce qui peut empêcher la diffusion des lacunes dans le cas de Ag et Au, et quelle est l'origine de la forte chaleur de transport observée dans Fe_α et les métaux de transition. Ceci fait l'objet du chapitre III :

- Dans la section A, nous montrons que le phénomène d'autodiffusion thermique dépend de la répartition des sources et puits de lacunes, et que si la dimension moyenne du réseau de sources et puits excède une certaine valeur l comprise entre 100 et 1.000 μ, le flux de lacunes s'annule. Cela peut expliquer l'absence d'effet observable dans Cu, Ag et Au, métaux d'énergie de faute assez faible pour que les dislocations soient peu activées. Les seules sources efficaces seraient alors les joints de grains, formant un réseau de dimensions voisines de la valeur limite l.

Par contre, dans les expériences faites à l'aide de marques superficielles, la surface joue le rôle de source et puits de lacunes, ce qui explique qu'on puisse observer le déplacement de marques superficielles alors que des marques internes resteraient immobiles.

- Dans les sections B et C, nous déterminons l'effet sur les défauts ponctuels (lacunes et impuretés) d'un métal, du gaz d'électrons de conduction. Le résultat montre que la force due aux électrons est relativement faible dans les métaux nobles, ce qui peut également expliquer l'absence d'effet. Par contre, il est possible que dans les métaux de transition, cette force soit assez importante pour expliquer les fortes valeurs de Q^* [6] [10] [29] [35].

B.2 - DIFFUSION DE Sb^{124} DANS Cu

B.2.1 - Préparation des échantillons

Les échantillons de cuivre Asarco ont la forme correspondant au système II (cf. A.3.2). Les surfaces de la soudure sont polies mécaniquement puis au diamant. Sur l'un des éléments du couple, est déposé de l'oxyde de hafnium radioactif $Hf^{181}O_2$ par une technique due à MEYER et SLIFKIN, et indiquée par GILDER et LAZARUS [49] : Hf^{181} est fourni sous forme de solution $HfOCl_2$ dans HCl d'activité volumique 15 mCi/ml. Une goutte de cette solution est déposée sur la surface du métal, HCl est évaporé par maintien dans un dessicateur placé sous une lampe à infra-rouges pendant 3 heures environ. Le précipité blanchâtre de $HfOCl_2$ est alors oxydé en badigeonnant la surface à l'aide d'un mélange: $NO_3H + PO_4H_3$. On réalise ainsi un dépôt de fines particules de $Hf^{181}O_2$ sur la surface de soudure. Ces particules jouent le rôle de marques internes, de la même manière que les fils de tungstène dans les expériences d'autodiffusion.

Une couche mince (de l'ordre de 100 Å) de Sb^{124} est ensuite déposée sur chacun des éléments du couple par évaporation sous vide meilleur que 10^{-6} mm Hg. La soudure du couple est faite à 825 °C pendant 2 heures (dans la presse représentée fig. II.11); la répartition initiale de Sb^{124} dans l'échantillon est donc une gaussienne de demi-largeur 53 μ.

Le couple ainsi réalisé est taillé mécaniquement à sa forme définitive au tour de précision, permettant d'obtenir une surface de soudure perpendiculaire à l'axe de l'échantillon.

Le traitement de diffusion thermique est alors réalisé dans le système II, permettant une mesure à 5 °C près des températures et du gradient.

Après le traitement de diffusion, on effectue un sectionnement de l'échantillon. On révèle l'interface de soudure par polissage chimique de la surface latérale à l'aide du bain aux 3 acides : ($\frac{1}{3}$ NO_3H, $\frac{1}{3}$ PO_4H_3, $\frac{1}{3}$ CH_3CO_2H) ; on peut ainsi positionner l'interface de soudure de manière qu'il soit perpendiculaire à l'axe du tour, à ± 5 μ près.

La distribution de Sb^{124} est déterminée par pesée des copeaux et mesure d'activité des copeaux. Le poids des copeaux, de l'ordre de 5 mg (45 μ) pour la plupart des passes, de 1,5 mg (13,5 μ) pour les passes voisines du maximum, est déterminé à ± 0,03 mg, à l'aide d'une balance de précision Sartorius. La précision de pesée est donc de l'ordre de 1 % pour les grosses passes et 2 % pour les plus petites. La précision sur le positionnement de la courbe est donc de l'ordre de 1 %.

Après découpe au tour, les copeaux sont dissous dans 1 ml d'une solution d'acide nitrique dilué à 50 %, de manière que la géométrie de comptage soit la plus constante possible. Les capsules contenant la solution active sont ensuite placées dans un scintillateur à puits (INa activé au Tl), associé à un sélecteur d'énergie à 400 canaux Interrechnique SA 40 B. Ce détecteur permet une correction automatique de temps mort, et il est équipé d'un stabilisateur de spectre évitant une translation de celui-ci vers les fortes énergies lorsque l'activité à mesurer devient élevée.

De plus, pour tenir compte des possibilités de dérive de l'appareil, les activités des sections symétriques par rapport au sommet de la courbe sont mesurées successivement. L'erreur statistique et la reproductibilité des mesures d'activité sont meilleures que 1 %.

La séparation des spectres du Sb^{124} et du Hf^{181} (fig. II.12) est obtenue aisément, de sorte qu'on peut déterminer séparément l'activité correspondant à chacun des rayonnements.

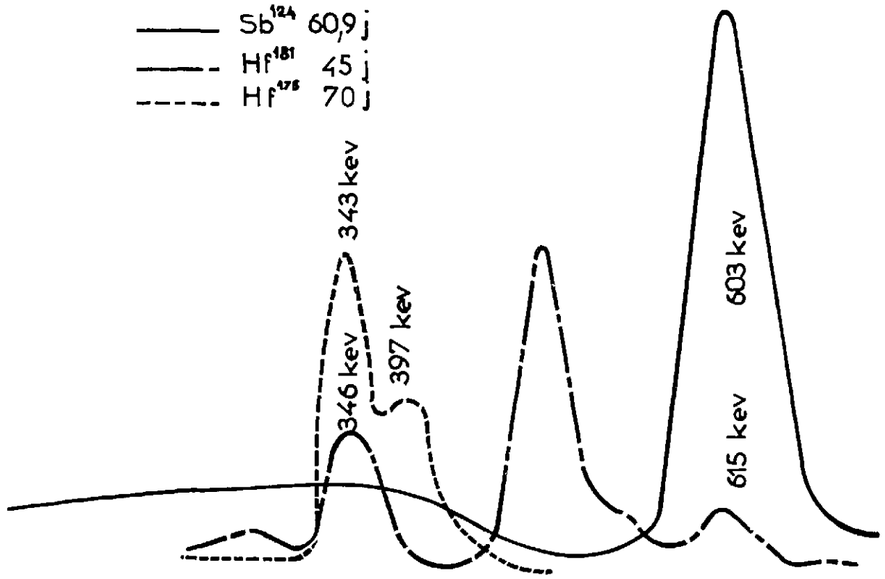


Figure II.12

Spectres de Sb^{124}, Hf^{181} et Hf^{175}. (Hf^{175} est inclus en faible quantité dans la solution de $HfOCl_2$ utilisée).

Seule la section correspondant à l'interface initiale est affectée par la présence des particules de HfO_2.

Une distribution typique de Sb^{124} et de Hf^{181} est représentée fig. (II.13).

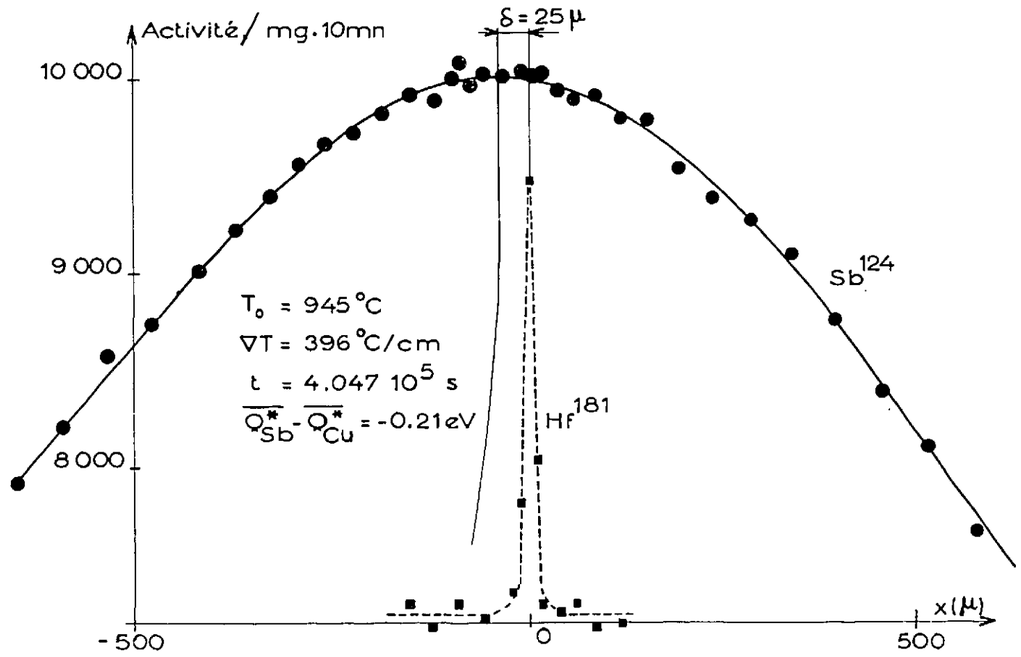


Figure II.13

Distribution de Sb^{124} et Hf^{181}.

Au voisinage du maximum, la dispersion des points provient de l'incertitude dans la pesée des copeaux. On peut y remédier en déterminant l'épaisseur des copeaux à l'aide de la mesure d'activité dans le domaine d'activité spécifique constante.

Le maximum de la distribution de Sb^{124} est ainsi déterminé avec précision. D'autre part, d'après la position de l'interface de soudure, déterminée par visée optique ou par la distribution de Hf^{181}, on détermine le déplacement du maximum, donc $\overline{Q^*}_{Sb} - \overline{Q^*}_{Cu}$ d'après la formule (II.5).

B.2.2 - Résultats expérimentaux

Les résultats des mesures effectuées, ainsi que le calcul d'erreur, sont donnés dans le tableau (II.3).

Tableau II.3

Diffusion de Sb^{124} dans Cu

Expérience	T_M (°K)	T_m (°K)	T_o (°K)	∇T (°K/cm)	t (10^5 s)	D ($cm^2 . s^{-1}$)	$\overline{Q}^*_{Sb} - \overline{Q}^*_{Cu}$ (eV)
1	1278 ± 5	1158 ± 5	1218 ± 5	396 ± 10	4,047 ± 0,003	$9,3 . 10^{-9}$	− 0,21 ± 0,05
2	1243 ± 5	1083 ± 5	1164 ± 5	630 ± 10	6,158 ± 0,003	$4,1 . 10^{-9}$	−0,22 ± 0,05

Comme la valeur absolue de $\overline{Q}^*_{Cu}$ est inférieure à 0,07 eV d'après les expériences d'autodiffusion, on peut déduire de ce tableau que :

$$-0,28 \pm 0,05 < \overline{Q}^*_{Sb} < -0,14 \pm 0,05 \quad (eV)$$

Il n'existe actuellement aucune valeur expérimentale de $\overline{Q}^*_{Sb}$ dans Cu; seuls JAFFE et SHEWMON [4] ont déterminé $\overline{Q}^*_{Sb}$ dans Ag par la technique de l'alliage homogène. La valeur qu'ils ont obtenue (− 1,25 eV) est beaucoup plus forte en valeur absolue que celle que nous avons mesurée dans Cu, ce qui peut s'expliquer par les considérations suivantes :

(i) Le calcul présenté dans les paragraphes III B et III C montre qu'une importante contribution q^*_e à la chaleur de transport $\overline{Q}^*$ est due à la diffusion des électrons de conduction par le soluté; q^*_e est fonction de grandeurs atomiques caractérisant cette diffusion, telles que section efficace de résistivité, pouvoir thermoélectrique de l'impureté ..., or, ces grandeurs sont en général plus fortes dans Ag que dans Cu, donc q^*_e doit être faible dans Cu que dans Ag.

(ii) D'autre part, q^*_e et valence efficace pour la diffusion sous champ électrique sont reliées par la formule très simple (3.68) du paragraphe C.7. Le fait que $Z^*_{soluté}$ diminue fortement quand on passe d'une matrice d'or à une matrice d'argent, puis à une matrice de cuivre permet de prévoir des chaleurs de transport q^*_e dans l'ordre suivant :

q^*_e dans Cu < q^*_e dans Ag < q^*_e dans Au

(iii) Le résultat du calcul de q^*_e pour le système Cu Sb est (Tableau III.3) :

$q^*_e = -0,15$ eV.

Une comparaison avec la valeur que nous avons trouvée expérimentalement montre donc que q^*_e est une très importante contribution à la chaleur de transport totale du soluté.

CHAPITRE III

ETUDE THEORIQUE ET INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'ensemble des résultats concernant la diffusion d'impuretés ou l'autodiffusion sous gradient de température se caractérise par une dispersion assez grande, due à la difficulté de mettre en évidence les faibles déplacements attendus. D'autre part, aucune étude théorique complète du phénomène de diffusion thermique n'est publiée, alors qu'une analyse thermodynamique existe pour les liquides et les gaz. En ce qui concerne la détermination des chaleurs de transport, la situation est un peu meilleure pour les solides que pour les liquides et les gaz. Des théories atomiques existent, qui ne donnent pas entière satisfaction, mais qui permettent une première analyse physique du phénomène. Enfin, les effets de structure électronique des impuretés diffusantes ont été complètement ignorés jusqu'aux travaux de FIKS [21] [22] sur les métaux liquides, et HUNTINGTON [41].

Dans ce qui suit, on développe les différents aspects du problème de la diffusion thermique dans les cristaux :

a) dans la **théorie phénoménologique classique,** on suppose que tous les paramètres gouvernant le phénomène sont connus. On prévoit l'ordre de grandeur des effets attendus en fonction de ces différents paramètres. Comme les critères généraux (enthalpie libre, énergie libre minimales) ne sont plus valables dans un système soumis à un gradient de température, on utilise des critères beaucoup plus généraux déduits de la thermodynamique des processus irréversibles. On peut ainsi tenir compte explicitement de la structure cristalline des solides étudiés et du fait que les lacunes sont une espèce non conservative. L'étude des états stationnaires est particulièrement commode avec cette méthode, en utilisant le critère général d'évolution des systèmes macroscopiques obtenu par P. GLANSDORFF et I. PRIGOGINE [55]. On montre d'autre part que cette méthode est applicable à d'autres cas d'états stationnaires, dans des conditions non-uniformes de température ou de pression (fluage par exemple).

b) dans la **théorie microscopique classique,** on cherche à estimer l'ordre de grandeur des forces exercées sur une impureté ou une lacune d'un métal soumis à un gradient thermique, par les électrons de conduction et les phonons. Ce calcul, utilisant des approximations assez grossières (électrons libres, diffusion élastique des électrons et des phonons, approximation adiabatique, temps de relaxation isotrope), est une généralisation au cas du gradient de température du calcul de HUNTINGTON et GRONE [28] concernant la diffusion sous champ électrique. Il consiste à déterminer la quantité de mouvement cédée par les porteurs à l'impureté, au cours de leur diffusion par le potentiel perturbateur du défaut. Ce calcul microscopique montre que la force agissant sur l'impureté est reliée à son pouvoir thermoélectrique dans la matrice métallique. Il peut être appliqué numériquement au cas d'impuretés en insertion dans la matrice métallique, mais ne peut rendre compte de l'effet d'une lacune voisine sur une impureté en substitution. L'influence des phonons sur la thermodiffusion des impuretés est également estimée par cette méthode, mais les approximations faites sont beaucoup trop mauvaises pour que l'on puisse faire une application numérique sérieuse.

c) la **théorie microscopique quantique,** traduction en Mécanique Quantique du calcul semi-classique précédent, consiste à déterminer la polarisation de l'écran d'un défaut ponctuel sous l'influence du gradient de température. On y utilise les mêmes approximations et la sommation sur la distribution de BOLTZMANN, comme dans le cas semi-classique. Le seul intérêt de cette méthode réside dans le fait - souligné par BOSVIEUX et FRIEDEL [56], auteurs de ce calcul dans le cas du champ électrique, que l'on peut estimer l'effet sur l'impureté de la la polarisation de l'écran d'une lacune voisine. On peut ainsi faire une application numérique au cas d'impuretés en substitution, dans les métaux nobles, où les approximations du calcul ne sont pas trop mauvaises.

A- THEORIE PHENOMENOLOGIQUE CLASSIQUE

Cette théorie est appliquée principalement au cas de la thermodiffusion des lacunes dans un solide cristallin, en vue d'interpréter les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre II. On dégage l'influence de la structure métallurgique du solide, en particulier de la densité des sources et puits de lacunes, sur le phénomène de thermodiffusion.

A.1 - GENERALITES

La thermodynamique classique fournit une description générale des situations d'équilibre des systèmes macroscopiques. Par exemple, dans un système isolé à l'équilibre, l'entropie est maximale, alors que si V et T sont fixés, c'est l'énergie libre $F = U - TS$ qui est minimale.

Il est évidemment intéressant de généraliser de tels critères à des systèmes hors d'équilibre, soit qu'ils évoluent vers un état d'équilibre (régimes transitoires), soit que les conditions aux limites les empêchent d'atteindre l'équilibre thermodynamique (états stationnaires hors d'équilibre). Dans le cas de l'hétérodiffusion ou de l'autodiffusion avec traceurs, les conditions expérimentales correspondent en général au régime transitoire, alors que pour l'autodiffusion sans traceur radioactif, les expériences sont faites à l'état stationnaire de concentration en lacunes. Un tel état stationnaire est bien décrit à l'aide du critère général de production minimale d'entropie, établi par GLANSDORFF et PRIGOGINE [55]. Pour décrire les états transitoires, il suffit en général d'utiliser les équations phénoménologiques d'évolution du système, qui sont établies dans ce qui suit.

L'étude de l'entropie d'un système physico-chimique fournit des équations d'évolution de ce système. En effet, l'entropie peut varier pour deux raisons fondamentalement distinctes :

- par un flux d'entropie d_eS dû aux interactions avec le milieu extérieur au système ($d_eS = \frac{dQ}{T}$, où dQ est la chaleur fournie par l'extérieur) ;

- par suite d'une production d'entropie d_iS due aux processus irréversibles se déroulant au sein du système :

$$dS = d_eS + d_iS$$

Le second principe de la thermodynamique peut alors s'écrire :

$$dS \geqslant \frac{dQ}{T}$$

et fournit donc le sens de l'évolution du système :

$$d_iS \geqslant 0 \qquad \text{(III.1)}$$

Ce critère englobe d'ailleurs tous les critères habituels d'énergie libre F minimale, d'enthalpie libre G minimale, etc... Par exemple, si p et V sont constants, la variation de G lors d'une transformation infinitésimale du système s'écrit :

$$\left(\frac{dG}{T}\right)_{T,\,p} = \frac{1}{T}\,d\,(U + pV - TS) = \frac{dQ}{T} - dS = -\,d_iS$$

Le système évolue de manière de $\frac{d_iS}{dt}$ soit positif donc $\frac{dG}{dt}$ négatif, jusqu'à l'équilibre où G est minimale.

Le critère $\frac{d_iS}{dt} \geqslant 0$ peut s'appliquer à la situation plus compliquée de la diffusion sous gradient de température, en faisant un minimum d'hypothèses sur la nature des processus à l'échelle atomique. Le calcul de diS dans ce cas est relativement aisé (ADDA et PHILIBERT [57] ; ADDA et coll. [58]). Seules les principales hypothèses du calcul sont mises en évidence dans ce qui suit, sans que les détails eux-mêmes soient présentés.

A.1.1 - Equation de GIBBS

Pour calculer ds (entropie par particule), on suppose que l'équation de GIBBS établie pour les états d'équilibre reste valable dans un petit domaine autour de l'équilibre :

$$T\,\frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} + p\,\frac{dv}{dt} - \sum_i \mu_i\,\frac{dCi}{dt} \qquad \text{(III.2)}$$

où s, u, v et Ci sont les grandeurs spécifiques classiques, définies par particule. Cette approximation signifie que même dans les systèmes hors d'équilibre, l'entropie dépend seulement des mêmes variables indépendantes qu'à l'équilibre. Pour les processus de transport, PRIGOGINE a montré que le domaine de validité de cette hypothèse est limité au cas de lois phénoménologiques linéaires.

A.1.2 - Bilans de particules

La détermination des $\frac{dCi}{dt}$ est simple pour les espèces conservatives, pour lesquelles la loi de conservation de la masse est satisfaite. Pour le bilan de lacunes, on fait les hypothèses simplificatrices suivantes :

(i) le nombre de sites par unité de volume est uniforme, ce qui néglige les effets de dilatation ;

(ii) le volume d'une lacune est égal au volume atomique, contrairement aux observations expérimentales classiques ;

(iii) les lacunes peuvent se créer et s'annihiler en tout point du système : r_l est la source de lacunes, nombre net de lacunes créées par unité de volume et par seconde. Or les sources et puits (crans de dislocations, joints de grains) sont répartis de façon discrète dans le système ; r_l est donc une moyenne étendue à tout le volume des sources discrètes du système. Les équations de conservation pour un système à deux constituants (lacunes et atomes A) s'écrivent alors :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial n_A}{\partial t} = -\operatorname{div}\,(n_A \vec{v}_A) \\ \dfrac{\partial n_l}{\partial t} = -\operatorname{div}\,(n_l \vec{v}_l) + r_l \end{cases} \qquad \text{(III.3)}$$

Les hypothèses (i) et (ii) se traduisent alors par :

$$r_l = \operatorname{div}\,(n_A \vec{v}_A + n_l \vec{v}_l) = \operatorname{div}\,(n \vec{v}) \qquad \text{(III.4)}$$

où :

$\vec{v} = \dfrac{n_A \vec{v}_A + n_l \vec{v}_l}{n}$ est appelée vitesse atomique moyenne du système.

L'équation (III.4) signifie que si l'on veut créer une lacune à l'intérieur d'un élément de volume Ω, il faut extraire un site atomique dans Ω, soit par diffusion proprement dite, soit par relaxation de l'ensemble, de manière à garder la même densité de sites atomiques.

La vitesse $\vec{v}$ est la vitesse de déplacement de marqueurs inertes placés dans le réseau cristallin. Pour s'en rendre compte, on peut examiner ce qui se passe à un interface de soudure entre deux morceaux A et B de métal pur entre lesquels on a placé une barrière de diffusion et des marqueurs inertes (fig. III.1).

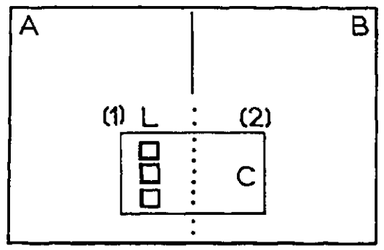


Figure III.1

Relation entre vitesse atomique moyenne et déplacement de repères inertes.

Pour simplifier, on suppose qu'il y a continuité cristallographique entre A et B. On peut isoler une petite cellule C de cristal parfait traversé par un flux de lacunes dont l'image est donnée par un plan complètement lacunaire L se déplaçant à la vitesse v_l. Seules les faces (1) et (2) sont sources et puits de lacunes.

D'après l'hypothèse (ii), le mouvement du plan L de gauche à droite ne provoque aucun déplacement des marqueurs inertes. Or, dans ce mouvement, les lacunes sont conservatives, car il ne peut y avoir création ou élimination que sur les faces (1) et (2). Le déplacement des repères est donc lié à la nature non-conservative des lacunes. En effet, supposons (fig. III.2) qu'il existe n plans cristallographiques à gauche et à droite de l'interface initial avant la création du plan de lacunes. Après création d'un plan de lacunes à gauche, on a n + 1 plans à gauche et n à droite. Si les extrémités sont maintenues fixes, la cellule est en compression et le plan repéré subit une faible relaxation vers la droite (fig. III.2 b). Le plan lacunaire traverse ensuite l'interface (fig. III. 2 c), sans modification de la position des marqueurs. Par contre (fig. III.2 d et e), quand le plan de lacunes s'élimine à droite, on obtient l'état final suivant :

n + 1 plans d'atomes à gauche du plan repéré
n − 1 à droite.

Les contraintes de compression peuvent alors se relâcher, ce qui provoque un déplacement des marqueurs inertes d'une distance interatomique, dans le sens du flux de lacunes.

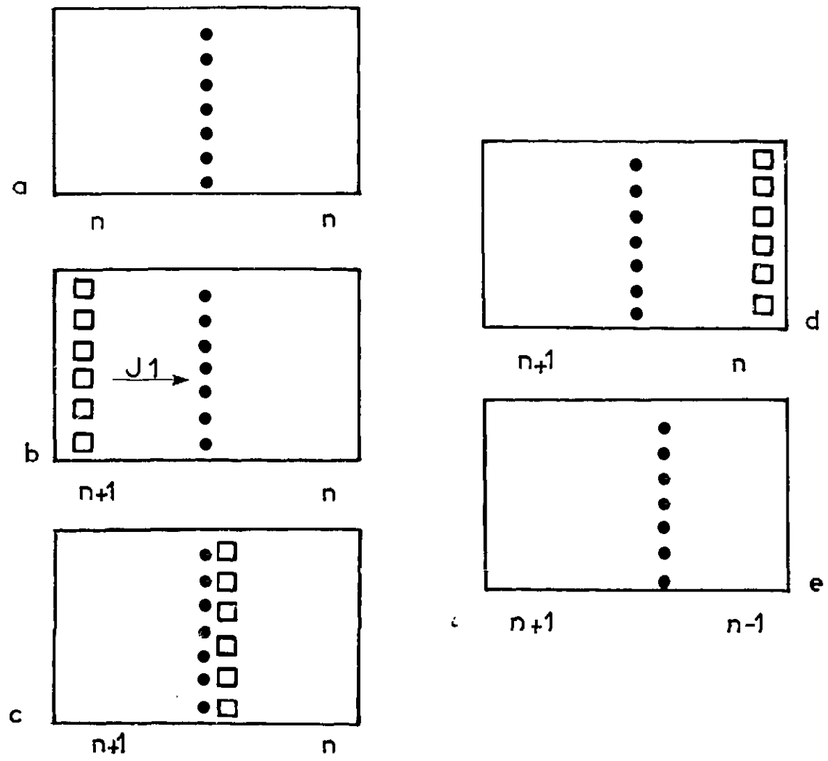


Figure III.2

r est reliée à l'élimination et la création des lacunes et non à leur déplacement.

Ce raisonnement simplifié est l'interprétation macroscopique de l'équation (III.4) qui, elle, est microscopique : elle suppose en effet que r_1 est une fonction continue des coordonnées d'espace, ce qui implique une très grande densité de sources et puits de lacunes.

En fait, les phénomènes ne sont pas aussi simples dans un cristal réel mais restent qualitativement de même nature que dans ce système idéal :

- déplacement des marqueurs dans la direction du flux de lacunes,
- déplacement relié à r_1 par une équation du type (III.4).

A.1.3 - Bilan d'énergie

Le calcul de $\frac{du}{dt} + p\frac{dv}{dt}$ intervenant dans l'équation de GIBBS résulte du bilan énergétique du système, supposé à l'équilibre mécanique [58], ce qui est une hypothèse raisonnable dans le cas de la diffusion.

A.2 - CALCUL DE LA SOURCE D'ENTROPIE : EQUATIONS PHENOMENOLOGIQUES

Dans le domaine des approximations précédentes, la source d'entropie du système métal pur A - lacunes placé sous ∇T s'écrit [58] :

$$\sigma = \vec{J'}_q \cdot \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{1}{T}\vec{J}_1 \cdot \vec{\nabla}_T(\mu_1 - \mu_A) - r_1\frac{\mu_1}{T} \qquad \text{(III.5)}$$

Les grandeurs $\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)$, $\vec{\nabla}_T(\mu_1 - \mu_A)$, $\frac{\mu_1}{T}$ sont les forces thermodynamiques agissant sur le système. $\vec{J'}_q$ est le flux de chaleur réduit, égal au flux total $\vec{J}_q$ duquel on déduit la participation du flux de lacunes. $\vec{\nabla}_T$ signifie que le gradient est pris à température constante.

A.2.1 - Equations phénoménologiques

Si les forces s'annulent toutes, les flux associés s'annulent. On peut donc établir des relations phénoménologiques entre flux et forces qui, dans le domaine de validité de l'équation de GIBBS, sont linéaires :

$$\begin{cases} \vec{J'}_q = -\frac{1}{T}\overline{\overline{L_{q1}}} \cdot \vec{\nabla}_T(\mu_1 - \mu_A) + \overline{\overline{L_{qq}}} \cdot \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) \\ \vec{J}_1 = -\frac{1}{T}\overline{\overline{L_{11}}} \cdot \vec{\nabla}_T(\mu_1 - \mu_A) + \overline{\overline{L_{1q}}} \cdot \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) \\ r_1 = -A\frac{\mu_1}{T} \end{cases} \qquad \text{(III.6)}$$

Les coefficients phénoménologiques sont tensoriels dans le cas le plus général, mais se réduisent à des tenseurs sphériques dans les systèmes de haute symétrie (cristaux cubiques par exemple). Ils sont d'autre part reliés entre eux par les relations d'ONSAGER [59], déduites du principe de réversibilité microscopique du mouvement des particules par renversement du temps. Ces relations permettent alors de réduire à quatre le nombre de coefficients indépendants.

A.2.2 - Interprétation physique des coefficients phénoménologiques

α) Définition de la chaleur de transport des lacunes :

Si l'on considère une expérience de diffusion isotherme, les équations (III.6) deviennent :

$$\begin{cases} \vec{J'}_q = -\frac{L_{q1}}{T}\vec{\nabla}_T(\mu_1 - \mu_A) \\ \vec{J}_1 = -\frac{L_{11}}{T}\vec{\nabla}_T(\mu_1 - \mu_A) \\ r_1 = -A\frac{\mu_1}{T} \end{cases} \qquad \text{(III.7)}$$

ce qui montre qu'au flux de lacunes $\vec{J}_1$ est associé le flux de chaleur réduit :

$$\vec{J'}_q = \vec{J}_1\frac{L_{q1}}{L_{11}} = \vec{J}_q - \vec{J}_1\,\Delta H_F$$

On peut alors définir la chaleur de transport des lacunes associées à $\vec{J'}_q$:

$$Q^*_1 = \frac{L_{q1}}{L_{11}} \qquad \text{(III.8)}$$

ou associée à $\vec{J}_q$:

$$Q^{**}_1 = Q^*_1 + \Delta H_F \qquad \text{(III.9)}$$

β) Interprétation de L_{11} et L_{qq} :

Dans un système isotherme où la concentration d'équilibre des lacunes est n^e_1 :

$$\mu_1 = kT\,\mathrm{Log}\,\frac{n_1}{n^e_1}$$

d'où :

$$\vec{J}_1 = -k\frac{L_{11}}{n_1}\left(1 + \frac{n_1}{n_A}\right)\vec{\nabla}n_1 \sim -\frac{kL_{11}}{n_1}\vec{\nabla}n_1$$

Donc $L_{11} = \frac{D_1 n_1}{k}$, où D_1 est le coefficient de diffusion des lacunes. Il est à noter que dans un gradient de température, n_1 diffère de n^e_1 donc $D_1 n_1$ n'est pas le coefficient d'autodiffusion du système. Pourtant, l'écart à l'équilibre est suffisamment faible pour que l'on puisse poser :

$$L_{11} = \frac{D_1 n_1}{k} \sim \frac{Dn}{k} \qquad \text{(III.10)}$$

Les équations phénoménologiques montrent alors que le coefficient de conductibilité thermique K contient un terme dû à la thermodiffusion des lacunes :

$$\begin{cases} \vec{J'}_q = - \dfrac{L_{qq}}{T^2} \left[1 + Q^*_1 \dfrac{L_{11}}{L_{qq}} \dfrac{kT^2}{n_1} \dfrac{\partial n_1}{\partial T} \right] \vec{\nabla} T \\ \vec{J}_1 = - D_1 \left[\vec{\nabla} n_1 + n_1 \dfrac{Q^*_1}{kT^2} \vec{\nabla} T \right] \qquad \text{(III.11)} \\ r_1 = - A \dfrac{\mu_1}{T} \end{cases}$$

Pour estimer l'influence de n_1 sur K, on peut supposer n_1 très peu différent de n^e_1 ; d'où :

$$K \simeq \frac{L_{qq}}{T^2} \left(1 + Q^*_1 \ \Delta H_F \frac{L_{11}}{L_{qq}} \right) \qquad \text{(III.12)}$$

Pour Cu à 1.000°C, avec $Q^*_1 = \Delta H_F = 1$ eV, la contribution du second terme est de l'ordre de 10^{-8}. On peut donc interpréter $\frac{L_{qq}}{T^2}$ comme le coefficient de conductibilité thermique K.

La formule (III.11 b) montre d'autre part que $\vec{J}_1$ dépend de $\vec{\nabla} n_1$ par l'intermédiaire de la loi de FICK, et de $\vec{\nabla} T$. Dans le cas où $n_1 \sim n^e_1$, cette formule devient :

$$\vec{J}_1 = - \frac{D_1 n_1}{kT^2} \left(\Delta H_F + Q^*_1 \right) \vec{\nabla} T$$

L'effet global de $\vec{\nabla} T$ se traduit donc par la force $\vec{F}$ agissant sur les lacunes :

$$\vec{F} = - \left(\Delta H_F + Q^*_1 \right) \frac{\vec{\nabla} T}{T}$$

F est de l'ordre de 1 eV/cm, dans une expérience à 1.000°C où $\nabla T = 10^3$ °C/cm, alors que dans une expérience d'autodiffusion sous champ électrique, F est de l'ordre de 20 eV/cm, ce qui explique la difficulté des expériences de thermodiffusion.

γ) Interprétation du coefficient A :

Le coefficient A dépend de la densité de sources et de puits de lacunes : en effet, si τ est le temps de vie local des lacunes, la source r_1 s'écrit [57] :

$$r_1 = \frac{n_1 - n^e_1}{\tau}$$

D'autre part, si la sursaturation en lacunes est suffisamment faible :

$$\mu_1 = kT \operatorname{Log} \frac{n_1}{n^e_1} \sim - kT \frac{n^e_1 - n_1}{n^e_1}$$

donc : le coefficient A de l'équation (III.11) est, dans l'hypothèse d'un continuum de sources et puits :

$$A = \frac{n^e_1}{k\tau}$$

A.3 - ETATS STATIONNAIRES DU SYSTEME SOUS ∇T

L'équation phénoménologique (III.11 b) donne le flux de lacunes en fonction de leur concentration locale n_1. Il est intéressant de déterminer dans quelle mesure n_1 diffère de la concentration d'équilibre n^e_1 ; ce problème s'apparente à la recherche d'états stationnaires dans des systèmes hors d'équilibre, où les coefficients phénoménologiques (coefficient de diffusion ...) sont variables dans l'espace. Le formalisme général concernant ce problème est rapidement exposé dans ce qui suit, ainsi qu'une application au cas du gradient de température.

A.3.1 - Recherche des états stationnaires dans un système non linéaire

Un premier critère d'évolution des systèmes macroscopiques avait été établi par PRIGOGINE [60], sous la forme suivante : la production globale d'entropie P du système ne peut que décroître au cours du temps, et l'état stationnaire correspond à un minimum de P. Ce critère est valable dans certaines conditions : relations linéaires entre flux et forces, coefficients phénoménologiques constants, validité des relations de réciprocité d'ONSAGER.

GLANSDORFF et PRIGOGINE [55] ont généralisé ce critère au cas de relations non linéaires, de la manière suivante :

(i) la source d'entropie est une forme bilinéaire des flux J_i et des forces X_i :

$$\sigma = \sum_i J_i X_i \geqslant 0$$

On décompose alors la variation temporelle de σ en deux termes, décrivant la variation des flux et des forces :

$$d\sigma = d_X \sigma + d_J \sigma$$

où :

$$d_X \sigma = \sum_i J_i \, dX_i$$

$$d_J \sigma = \sum_i X_i \, dJ_i$$

La variation de la production globale d'entropie $P = \int_V \sigma \, dV$ s'écrit de la même façon :

$$dP = d_x P + d_J P$$

(ii) on montre alors que, pour des conditions aux limites indépendantes du temps, l'inégalité :

$$d_x P = \int dV \, (\sum_i J_i \, d X_i) \leqslant 0 \qquad \text{(III.13)}$$

est vérifiée pendant toute l'évolution du système, sans qu'il soit fait aucune hypothèse sur les relations $J_i (X_i)$ Dans le cas où ces relations sont linéaires :

$d_x P = d_J P = \frac{1}{2} dP$ et l'inégalité (III.13) équivaut à :

$dP \leqslant 0$

On retrouve alors le critère de production minimale d'entropie.

(iii) en général, $d_x P$ ne peut pas se ramener à une différentielle exacte, en dehors du domaine linéaire. On peut néanmoins déduire de (III.13) un principe variationnel en introduisant la notion de potentiel local : si l'on adopte pour L_{ij} les valeurs constantes L^o_{ij} qu'ils prennent à l'état stationnaire que l'on cherche, on obtient l'expression :

$$\sigma^* = \sum_{ij} L^o_{ij} \, X_i \, X_j \qquad \text{(III.14)}$$

qui n'est plus la source d'entropie, sauf à l'état stationnaire où $\sigma^*_o = \sigma_o$. L'expression $dP^* = d(\int \sigma^* dV)$ est alors une différentielle totale exacte si les relations d'ONSAGER sont vérifiées ($L^o_{ij} = L^o_{ji}$).

Le critère d'évolution s'écrit alors :

$$\frac{\partial P^*}{\partial t} \leqslant 0 \qquad \text{(III.15)}$$

et l'état stationnaire est obtenu pour :

$$\begin{cases} \delta P^* = 0 \\ \delta^2 P > 0 \end{cases}$$

Dans le paragraphe suivant est exposé un exemple d'application de cette méthode au cas de la conductibilité thermique avec un coefficient de conductivité $\lambda(T)$ variable avec T.

A.3.2 - Exemple : application à la conductivité thermique [55]

On peut montrer sur cet exemple simple comment est obtenu le critère général (III.15).

Dans un solide homogène, la loi de conservation de l'énergie s'écrit :

$$\rho \frac{\partial e}{\partial t} = - \text{div.} \, \vec{J}_q$$

où J_q est le flux de chaleur, ρ la masse volumique.

En multipliant cette équation par $\frac{\partial T^{-1}}{\partial t}$, on obtient :

à gauche : $$\Psi = \rho \frac{\partial T^{-1}}{\partial t} \frac{\partial e}{\partial t} = - \frac{\rho C_v}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)^2 \leqslant 0 \qquad \text{(EI.16)}$$

à droite : $$\Psi = \text{div} \left(- J_q \frac{\partial T^{-1}}{\partial t}\right) + \vec{J}_q \cdot \frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} T^{-1}) \qquad \text{(III.17)}$$

En intégrant sur tout le volume du système, dans le cas où les conditions aux limites sont indépendantes du temps :

($\frac{\partial T^{-1}}{\partial t} = 0$ à la surface), il vient :

$$\int \Psi \, dV = \int \vec{J}_q \cdot \frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} T^{-1}) \, dV \leqslant 0 \qquad \text{(III.18)}$$

Cette relation est exactement identique à (III.13) : la variation à flux constant de la production globale d'entropie est toujours négative ou nulle. Si l'on introduit alors la relation phénoménologique non linéaire :

$\vec{J}_q = - \lambda(T) \, \vec{\nabla} T$, (III.18) peut s'écrire :

$$\frac{1}{2} \int dV \; \lambda(T) \; T^2 \frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} T^{-1})^2 \leqslant 0 \qquad \text{(III.19)}$$

L'état stationnaire cherché correspondant à la distribution de température $T_o(x)$, on remplace $\lambda(T) T^2$ par $\lambda(T_o) \; T^2_o = \lambda_o T^2_o$ et l'on obtient l'inégalité :

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \int dV \; \lambda_o \; T^2_o \; (\nabla T^{-1})^2 \leqslant 0$$

L'intégrale $\Phi (T_o, T) = \frac{1}{2} \int dV \; \lambda_o \; T^2_o \; (\vec{\nabla} T^{-1})^2$ ne peut donc que décroître au cours du temps et prend sa valeur minimale à l'état stationnaire. Ce critère est la traduction, dans le cas de la conductivité thermique, de l'inégalité (III.15).

Les minima de la fonctionnelle $\Phi (T_o, T)$ appelée potentiel local sont soumis à la condition :

$$T_{(x)} = T_o (x)$$

On peut alors faire un calcul self-consistant, type Rayleigh-Ritz ; dans ce cas, on suppose que T et T_o sont deux fonctions d'espace de même forme analytique, mais avec des coefficients différents:

$T = T(\{\alpha\})$

$T_o = T_o(\{\beta\})$, les α et β satisfaisant aux conditions aux limites.

Les conditions d'extremum conduisent alors à des équations entre $\{\alpha\}$ et $\{\beta\}$:

$f(\{\alpha\}, \{\beta\}) = 0$

De plus, T et T_o devant être indentiques à l'état stationnaire :

$\{\alpha\} = \{\beta\}$

Ces deux dernières équations permettent alors de déterminer l'état stationnaire $T_o(x)$ de température.

Un calcul analogue peut être fait dans le cas du gradient de température, ce qui fait l'objet du paragraphe suivant.

A.3.3 - Application à la diffusion thermique des lacunes

α) Equations aux variations :

Les équations (III.5) et (III.6) permettent d'écrire la source d'entropie σ en fonction des forces thermodynamiques seules :

$$\sigma = \frac{L_{11}}{T^2} (\nabla_T \mu_1)^2 + \frac{L_{1q} + L_{q1}}{T^3} \nabla T \cdot \nabla_T \mu_1 + \frac{L_{qq}}{T^4} (\nabla T)^2 + A \frac{\mu^2_1}{T^2}$$

car $\nabla_T \mu_1 \gg \nabla_T \mu_A$ d'après la relation de GIBBS-DUHEM.

On peut alors trouver l'expression de σ^* (équation III.14) et si on suppose vérifiées les relations d'ONSAGER :

$$\sigma^* = \frac{L^o_{11}}{T^2_o} (\nabla_T \mu_1)^2 + \frac{2L^o_{q1}}{T^3_o} \nabla T \cdot \nabla_T \mu_1 + \frac{L^o_{qq}}{T^4_o} (\nabla T)^2 + A^o \frac{\mu^2_1}{T^2_o} \qquad \text{(III.20)}$$

$\sigma^* (T, T_o ; \mu_1, \mu_1{}^o)$ dépend donc des deux fonctions inconnues T (x) et μ_1 (x) et de deux fonctions supposées connues pendant le calcul de variations. La forme de σ^* montre que la méthode de GLANSDORFF et PRIGOGINE est en principe bien adaptée au cas de la diffusion thermique car les coefficients phénoménologiques sont essentiellement variables avec T.

L'état stationnaire du système est obtenu en résolvant les équations d'EULER relatives à T (x) et μ_1 (x) :

$$\begin{cases} \left[\dfrac{\delta \sigma^* (T, T_o ; \mu_1, \mu^o_1)}{\delta T}\right]_{T_o \cdot \mu^o_1} = 0 \\ \left[\dfrac{\delta \sigma^* (T, T_o ; \mu_1, \mu^o_1)}{\delta \mu_1}\right]_{T_o, \mu^o_1} = 0 \end{cases} \qquad \text{(III.21)}$$

avec :

$T(x) = T_o(x)$

$\mu_1(x) = \mu^o_1(x)$

soit :

$$\begin{cases} \text{div} \left[\dfrac{L^o_{11}}{T_o} \nabla_T \mu_1 + \dfrac{L^o_{q1}}{T^2_o} \nabla T\right] - \dfrac{A^o}{T_o} \mu_1 = 0 \\ \text{div} \left[\dfrac{L^o_{q1}}{T_o} \nabla_T \mu_1 + \dfrac{L^o_{qq}}{T^2_o} \nabla T\right] = 0 \end{cases} \qquad \text{(III.22)}$$

Ces deux équations différentielles ne peuvent théoriquement pas se résoudre indépendamment car chacune d'elles contient les deux fonctions inconnues μ_1 (x) et T (x). Il faudrait alors utiliser une méthode self-consistante, par exemple paramétrer T (x) et μ_1 (x) et minimiser $\sigma^* dV$ par rapport à ces paramètres. Dans le cas de la diffusion thermique des lacunes, une grande simplification résulte du fait que les équations (III.22) sont faiblement couplées, d'après (III.12) : le terme $\frac{L_{q1}{}^o}{T_o} \nabla_T \mu_1$ est faible par rapport à $\frac{L_{qq}{}^o}{T_o{}^2} \nabla T$, ce qui signifie que les lacunes ont peu d'influence sur le coefficient de conductivité K. Si l'on suppose celui-ci indépendant de T, les équations (III.22) sont complètement découplées :

$$\begin{cases} \text{div} \left[\dfrac{L^o_{11}}{T_o} \nabla_T \mu_1 + \dfrac{L^o_{q1}}{T^2_o} \nabla T\right] - \dfrac{A^o}{T_o} \mu_1 = 0 \\ \nabla T = \text{cte} \end{cases} \qquad \text{(III.24)}$$

On peut alors résoudre (III.24 a), T (x) étant connu.

β) Résolution de l'équation (- div $J_1 + \vec{r_1} = 0$)

L'équation (III.24 a) se ramène, lorsque l'état stationnaire est atteint, à une équation du second ordre en μ_1 :

$$- \text{div } J_1 + r_1 = 0 \qquad \text{(III.25)}$$

Les deux conditions aux limites nécessaires peuvent être par exemple :

$$\begin{cases} \mu_1 (X = 0) = 0 \\ \mu_1 (X = 1) = \alpha \end{cases} \qquad \text{(III.26)}$$

On peut alors étudier comment varie la concentration de lacunes dans le système lorsque l'équilibre est atteint au point froid et que l'écart à l'équilibre au point chaud varie. L'expression (III.9) de Q^{**} et le développement de $\nabla_T \mu_1$ permet d'écrire (III.25) sous la forme :

$$\frac{d}{dx} \left\{ \frac{L_{11}}{T} \left(\nabla \mu_1 + \frac{Q^{**} - \mu}{T} \nabla T \right) \right\} - A \frac{\mu 1}{T} = 0 \qquad \text{(III.27)}$$

Les différents paramètres de cette équation sont les suivants :

$$. L_{11} = \frac{D_1 n_1}{k} \sim \frac{D_1 n^e_1}{k} = \frac{D_o n}{fk} \exp \left(- \frac{Q}{kT} \right)$$

où Do et Q sont le facteur de fréquence et l'énergie d'activation mesurés par traceurs et f le facteur de corrélation.

$$. A = \frac{n_1^e}{k \tau}$$ où τ, temps de vie des lacunes, est tel que le parcours quadratique moyen $\bar{X}^2(\tau)$ est de l'ordre de 1^2, où 1 est le côté de la maille cubique du réseau formé par les sources et puits de lacunes. Donc :

$$\tau = \frac{1^2}{2 D_1} = \frac{f 1^2}{2 D_o} \exp \left(\frac{\Delta H_M}{kT} \right) \exp \left(\frac{\Delta S_M}{k} \right)$$

d'où :

$$A = \frac{2 D_o n}{k f 1^2} \exp \left(- \frac{Q}{kT} \right) \qquad \text{(III.28)}$$

La résolution de l'équation (III.27) a été effectuée à l'aide du calculateur IBM 7 094 du Service de Calcul Electronique de Saclay. Les résultats principaux sont les suivants :

. Influence de la condition aux limites α :

La figure III.3 montre que la condition aux limites choisie pour le point chaud influe peu sur la courbe de sursaturation en lacunes obtenue. Les courbes tracées pour différentes valeurs de α se superposent dès que le point considéré est éloigné de l'extrémité d'une distance égale à 5 fois le parcours quadratique moyen des lacunes. En fait, cette condition aux limites est fixée par le dispositif expérimental, en particulier par la facilité qu'ont les lacunes de se créer à la face chaude du système. Mais, dans l'hypothèse continue que nous avons choisie, les lacunes peuvent se créer ou s'annihiler en tout point du système, de sorte qu'à une distance relativement faible de la face chaude, la condition aux limites n'a plus d'influence.

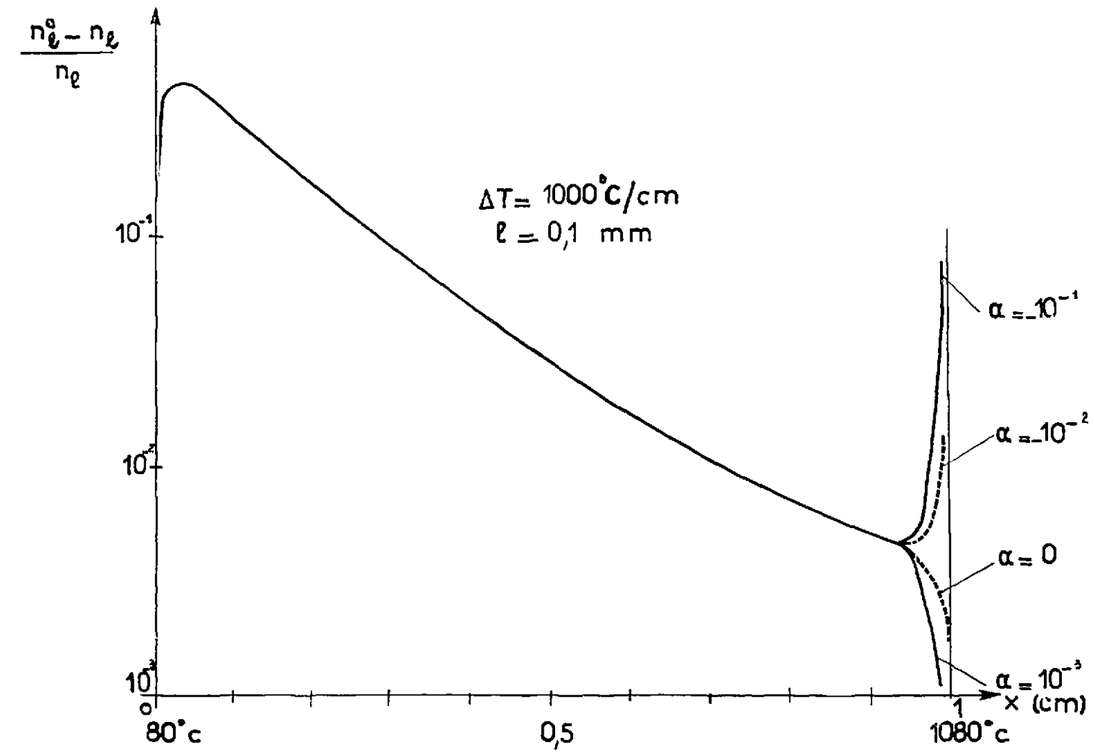


Figure III.3

Sursaturation en lacunes dans un système $\mu_1 (o) = 0$; $\mu_1 (1) = \alpha$ variable ; $Q^* = - 2 \Delta H_F$.

. Sursaturation en lacunes en fonction de Q^*_1 et 1 :

La figure (III.4) donne les valeurs obtenues pour la sursaturation en lacunes en fonction de $Q^* = - Q^*_1$, pour des distances moyennes 1 entre sources et puits variant de I à 100 μ. La sursatu-

ration devient de l'ordre de 10^{-2} quand l est de l'ordre de 100 μ. Il semble donc possible de provoquer la nucléation de pores dans un métal où les sources et puits sont assez peu denses et où la température est suffisante pour que la précipitation puisse se produire.

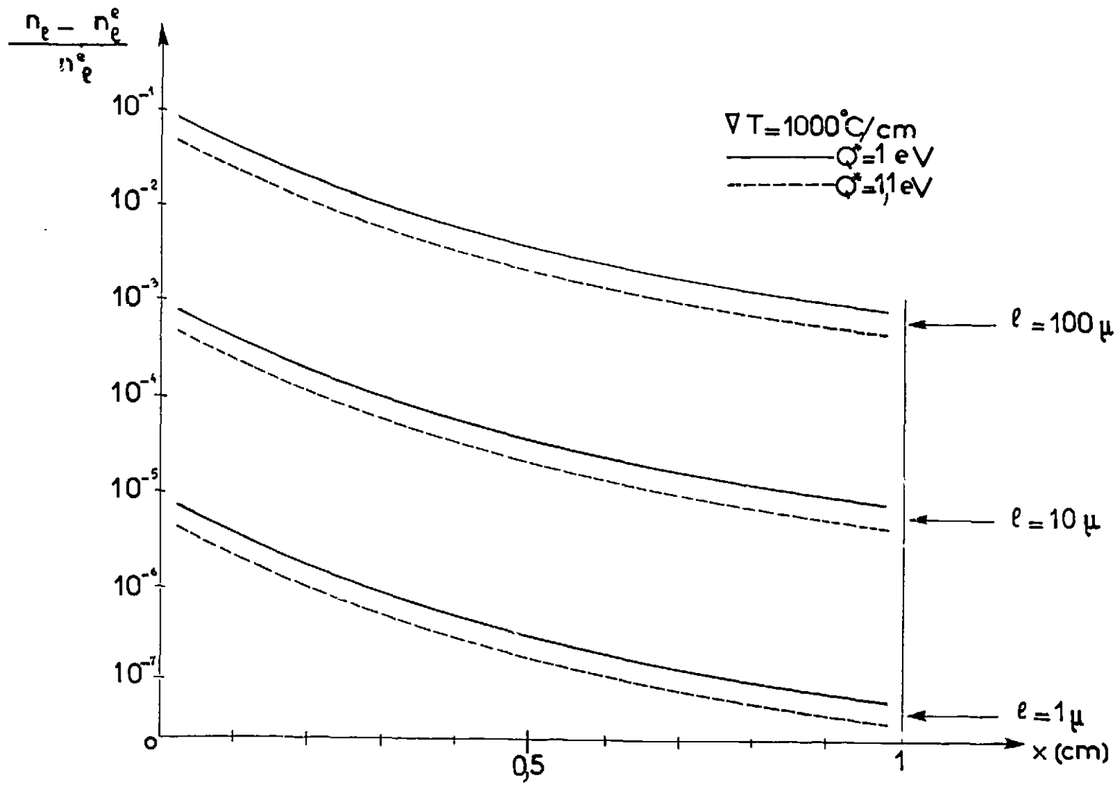


Figure III.4

Sursaturation en fonction de Q et de l.*

. *Flux de lacunes en fonction de l :*

Tant que l reste inférieure à 100 μ, le flux de lacunes a la valeur donnée par la formule de LE CLAIRE et BRINKMAN (I.4). Il devient pratiquement nul lorsque l est de l'ordre de 1 mm. Cela peut expliquer que dans la plupart des expériences où l'on utilise des marqueurs internes, aucun flux n'est détecté car il se peut que la densité de sources et puits de lacunes soit insuffisante. Par contre, dans les expériences avec marques superficielles, la surface joue le rôle de sources et on observe en général un flux non nul. Ce point est développé dans le paragraphe suivant, où l'on ne fait plus l'hypothèse d'une source de lacunes r_1 continue.

γ) *Etude du flux de lacunes quand* r_1 *est discontinue :*

Dans le calcul de LE CLAIRE et BRINKMAN, on suppose que lorsqu'une lacune saute du plan au plan 1, elle est immédiatement remplacée dans o et annihilée dans 1, de sorte que l'équilibre thermodynamique local n'est pas modifié par le saut. Ceci suppose une densité et une efficacité très grandes des sources et puits.

En introduisant la fonction r_1 définie en tout point du système, nous avons fait l'hypothèse d'une distribution continue de sources et puits, mais dont l'efficacité est fonction de la densité réelle (III.2.8).

Dans ce paragraphe, nous étudions un système dont les sources et puits sont des surfaces. Une tentative de ce genre a déjà été faite par BRAMMER [11], pour expliquer l'absence de flux dans Fe α soumis à un gradient de l'ordre de 2.500°C/cm pendant 550 heures.

On considère (fig. III.5) une cellule de longueur l dont les parois, perpendiculaires à ∇T, sont à l'équilibre thermodynamique :

$$C(l_1^o) = n \exp\left(-\frac{P}{l^o_1}\right) \qquad \text{(III.29)}$$

avec :

$$T = \alpha x \; ; \qquad P = \frac{\Delta H_F}{k\,\alpha}$$

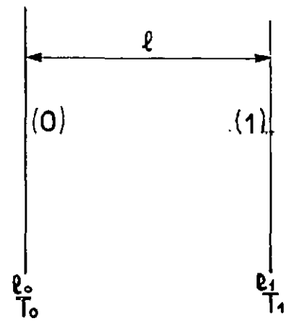


Figure III.5

Calcul de BRAMMER [11]. Seuls les plans (0) et (1) sont sources et puits de lacunes.

L'intérieur de la cellule étant exempt de sources et puits, le flux doit y être constant à l'état stationnaire, ce qui est contraire à (I.4).

Or, le flux d'atomes en tout point de la cellule s'écrit, d'après LE CLAIRE et BRINKMAN, sans supposer les lacunes à l'équilibre thermique local :

$$J = \bar{\nu}\ \lambda^2\ [\ \frac{\partial c}{\partial x} - c\,(x)\ \frac{M}{x^2}]\ \exp\ (-\frac{M}{x}) \qquad \text{(III.30)}$$

où : $M = \dfrac{\Delta H_M}{k\ \alpha}$

Cette équation différentielle, jointe aux conditions aux limites (III.29) montre que la seule valeur possible du flux à l'état stationnaire est :

$$J_o = n\ \bar{\nu}\ \lambda^2\ \frac{\exp\ (\frac{M - P}{l_1}) - \exp\ (\frac{M - P}{l_o})}{\int_{l_o}^{l_1} \exp\ (\frac{2\ M}{x})\ dx} \qquad \text{(III.31)}$$

Quand $l_1 - l_o = 1$ tend vers zéro, cette équation se ramène exactement à (I.4), ce qui montre que cette dernière équation n'est exacte que dans un système où la densité volumique de sources et puits est très grande.

Quand l est différent de zéro, il faut appliquer aux flux (I.4) un facteur correctif $K < 1$ dépendant peu de $\Delta H_M - \Delta H_F$ mais lié à l.

K ne devient proche de zéro que si $l > 10^{-2}$ cm, ce qui montre que la formule de LE CLAIRE et BRINKMAN est valable dans le domaine $l < 10^{-2}$ cm. Or il semble [61] que dans les métaux nobles à haute température, l soit de l'ordre de 10^{-4} cm. Pourtant, il faut remarquer que le modèle utilisé pour faire le calcul précédent est très imparfait, pour les raisons suivantes :

. les sources et puits ne sont pas uniquement distribués sur les surfaces, mais également sur les lignes de dislocations. Or, dans les métaux nobles, la densité N_d de dislocations au voisinage de 900°C est de l'ordre de 4.10^7 cm/cm^3, c'est-à-dire que la distance moyenne entre dislocations est :

$$2\ R \sim \frac{1}{(N_d)^{1/2}} = 1{,}6\ .\ 10^{-4}\ \text{cm.}$$

Si ces dislocations étaient efficaces sur toute leur longueur, on pourrait estimer la dimension moyenne l des grains d'un système sans dislocations qui réaliserait sensiblement la même situation physique. Cette distance l serait d'un ou deux ordres de grandeur supérieure à 2 R, mais resterait dans le domaine de validité de la formule de LE CLAIRE et BRINKMAN.

. dans les métaux nobles, les dislocations sont dissociées et ne peuvent monter que si le potentiel thermodynamique μ_1 des lacunes est suffisant [62]. Or, dans le cas d'une distance l entre joints de grains de l'ordre de 1 mm, la sursaturation maximale pour $\Delta H_M - \Delta H_F = 0{,}1$ eV est de l'ordre de 0,01. Celle-ci est probablement insuffisante pour faire monter des dislocations dissociées, qui

deviennent alors inefficaces pour l'élimination et la création de lacunes. Dans ce cas, la distance l à considérer pour calculer J_1 serait de l'ordre des dimensions du grain, et les flux de lacunes observés expérimentalement seraient très inférieurs à ceux prédits par LE CLAIRE et BRINKMAN.

Ce phénomène est à rapprocher du fait que SEIDMAN et BALLUFFI [61] ont observé que l'efficacité des sources et puits semble diminuer avec la sursaturation. Ce résultat semble également concorder avec certaines observations expérimentales concernant le fluage NABARRO : dans les métaux où les dislocations sont fortement dissociées et ne peuvent facilement émettre ou absorber des lacunes, la vitesse de fluage à haute température et faible contrainte est régie par la taille du grain et non par les dimensions du réseau de dislocations [63]. Dans les métaux d'énergie de faute plus grande, donc d'énergie de cran plus faible, le fluage peut par contre être régi par la dimension des sous-grains [64]. Il serait donc intéressant de faire des expériences d'autodiffusion thermique dans des métaux de forte énergie de faute.

B - THEORIE MICROSCOPIQUE CLASSIQUE

Les calculs de chaleur de transport, mis à part ceux de FIKS [21] [22] et SCHOTKY [23], négligent la force due à la diffusion des agents caloporteurs (phonons, électrons ou trous positifs) et à l'action du champ thermoélectrique sur l'espèce diffusante. L'objet des chapitres B et C est d'estimer cette force ; l'intérêt de ce calcul est double :

a) Dans un système isotherme, les vibrations d'une impureté proche d'une lacune sont la superposition de modes normaux et de modes locaux introduits par la lacune. Le saut se produit lorsque ces modes se mettent en phase et que l'élongation de l'impureté atteint une valeur critique q_o. De même, les électrons de conduction du système diffusent sur l'impureté et lui communiquent une certaine quantité de mouvement. Dans un système isotherme, les fonctions de distribution des phonons et des électrons sont uniformes, de sorte que le déplacement des impuretés est purement aléatoire. Par contre, dans un système non uniforme, la fonction de distribution des électrons et des phonons n'est plus uniforme : lorsqu'on soumet le solide à un champ électrique, on précise l'effet des chocs électrons-impureté sur la diffusion de celle-ci ; dans un gradient de température, la diffusion de l'impureté dépend des chocs phonons-impureté et électrons-impureté.

b) La contribution des chocs phonons-impureté et électrons-impureté à la chaleur de transport peut être très importante. En effet, la concentration de lacunes est définie à l'intérieur de petites cellules où l'on peut définir les grandeurs thermodynamiques classiques (T, G, etc...). Les dimensions de ces cellules sont certainement grandes par rapport au paramètre cristallin du métal. Dans une cellule, la position même de la lacune n'est pas fixée, de sorte qu'une impureté a une probabilité égale de voir cette lacune à sa gauche ou à sa droite, ce qui est contraire à l'hypothèse de LE CLAIRE et BRINKMAN.

De même, le fait que la température du système ne soit pas définie par plan cristallographique entraîne que la fréquence de saut de l'impureté est la même dans le sens de ∇T et dans le sens contraire.

Dans ces hypothèses, la chaleur de transport q^* serait due uniquement à la diffusion des agents caloporteurs sur l'impureté :

$$q^* = q^*_e + q^*_p \qquad \text{(III.32)}$$

q^*_e est la contribution des électrons, séparée de celle des phonons (q^*_p).

Ce calcul a fait l'objet de deux publications [65] [66], il suffit donc ici d'en faire ressortir les principales hypothèses.

B.1 - CALCUL DE q^*_e POUR DES IMPURETES INTERSTITIELLES

En diffusant sur l'impureté de charge d'écran z, les électrons lui communiquent par unité de temps la quantité de mouvement (1) :

$$\underset{\sim}{F}_z(o) = \frac{1}{4\pi^3} \int \underset{\sim}{k} f(\underset{\sim}{k})\, \underset{\sim}{v}(\underset{\sim}{k})\, A_z(k)\, d_3 k$$

où $f(\underset{\sim}{k})$ est la fonction de distribution des électrons de vecteur d'onde $\underset{\sim}{k}$, $\underset{\sim}{v}(\underset{\sim}{k})$ leur vitesse et $A_z(k)$ la section efficace de résistivité de l'impureté pour les électrons $\underset{\sim}{k}$.

Cette formule est obtenue dans l'approximation élastique et adiabatique, justifiée par le fait que la vitesse de vibration de l'impureté (10^5 cm/s) est faible par rapport à la vitesse des électrons de FERMI (10^8 cm/s).

La distribution $f(\underset{\sim}{k})$ est obtenue en résolvant l'équation de BOLTZMANN linéarisée, où s'introduit le temps de relaxation $\tau(\underset{\sim}{k})$ de conductivité thermique électronique :

$$f(\underset{\sim}{k}) = f_o(\underset{\sim}{k}) + \tau(\underset{\sim}{k})\, \underset{\sim}{v}(\underset{\sim}{k}) \frac{\partial f_o}{\partial E} \left[-e \underset{\sim}{\varepsilon} + \left(E + T^2 \frac{d}{dT}\left(\frac{E_F}{T}\right)\right) \frac{\underset{\sim}{\nabla} T}{T} \right] \qquad \text{(III.33)}$$

On peut alors calculer :

. le champ thermoélectrique dû à $\underset{\sim}{\nabla} T$

$$e \underset{\sim}{\varepsilon} = \left[\frac{\langle \tau E \rangle}{\langle \tau \rangle} + \frac{d}{dT}\left(\frac{E_F}{T}\right) \right] \frac{\underset{\sim}{\nabla} T}{T} \qquad \text{(III.34)}$$

. la force $F_z(o)$ agissant sur l'impureté :

$$F_z(o) = -(2m^*)^{1/2}\, \sigma \left[\frac{\langle \tau A E^{3/2} \rangle \langle \tau \rangle - \langle \tau E \rangle \langle \tau A E^{1/2} \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \right] \frac{\nabla T}{T} \qquad \text{(III.35)}$$

(1) Les unités atomiques $|e| = \hbar = m = 1$ sont utilisées dans ce calcul

σ est la conductibilité électrique de la matrice, et les moyennes $\langle\ \rangle$ sur la distribution dérivée de la la distribution de FERMI $f_o(\underset{\sim}{k})$ sont définies par :

$$\langle \tau A E^n \rangle = \frac{\int 2 \left(-\frac{\partial f_o}{\partial E}\right) E^{n+1} A(E)\, \tau(\underset{\sim}{k}) \cos^2\theta\, d_3 k}{\int f_o(E)\, d_3 k} \qquad \text{(III.36)}$$

L'équation (III.35) montre que la force $F_z(o)$ a son origine dans le fait que la distribution de FERMI est étalée autour de E_F. Avec une distribution créneau, $F_z(o)$ s'annule. Cela laisse prévoir que $F_z(o)$ est reliée au pouvoir thermoélectrique S de l'impureté dans la matrice.

Dans l'approximation d'un temps de relaxation isotrope ($\tau(\underset{\sim}{k}) = \tau(E)$), valable dans des métaux de surface de FERMI presque sphérique, on obtient pour $F_z(o)$:

$$\frac{F_z(o)}{\nabla T} = -K_e \left(\frac{m^*}{2E_F}\right)^{1/2} A_z(E_F) \left[1 + 2 \left(\frac{dA/A}{dE/E}\right)_{E_F} \right] \qquad \text{(III.37)}$$

où K_e est le coefficient de conductibilité thermique électronique.

DISCUSSION DE LA FORMULE (III.37) :

a) La forme (III.37) de $F_z(o)$ était qualitativement prévisible. En effet, dans un système isolé sous ∇T, le flux macroscopique d'électrons est nul, mais en fait est la superposition de deux flux J_+ et J_- à l'échelle microscopique. J_+, dans le sens de ∇T, est un flux d'électrons «froids», de plus faible énergie que J_-, ce qui donne naissance à un flux de chaleur W_e. Si l'on suppose que la section efficace de l'impureté est la même pour les électrons + et −, on obtient alors une force dirigée vers les régions froides du système. Le fait que A_z est une fonction de E introduit le deuxième terme de (III.37), relié au pouvoir thermoélectrique de l'impureté. Le sens de $F_z(o)$ résulte de la compétition entre deux phénomènes :

- la quantité de mouvement cédée à l'impureté par un porteur chaud est supérieure à celle que cède un porteur froid, à section efficace égale;

- la section efficace des porteurs chauds est en général plus faible que celle des porteurs froids. L'application numérique montre que ce terme est prépondérant et que $F_z(o)$ est généralement dirigée dans le sens de ∇T.

b) D'après FRIEDEL [67], quand on introduit une concentration c_i d'impuretés dans un métal, la résistivité ρ_o varie de la quantité ρ_i et le pouvoir thermoélectrique S_o de la quantité S_i. A faible concentration d'impuretés :

$$\frac{S_i}{S_o} = -\left(1 - \frac{\Delta x}{x}\right)\left(1 + \frac{\rho_o}{\rho_i}\right)^{-1} \qquad \text{(III.38)}$$

où :

$$x = -E_F \left(\frac{\partial \text{Log } \rho_o}{\partial E}\right)_{E_F}$$

$$\Delta x = -E_F \left(\frac{\partial \text{Log } \rho_i}{\partial E}\right)_{E_F}$$

Or, à faible concentration d'impuretés :

$$\rho_i = \beta\, c_i\, E^{1/2}\, A_z(E) \qquad \text{(III.39)}$$

ce qui montre que l'équation (III.37) contient le terme Δx définie par FRIEDEL :

$$\Delta x = -\frac{1}{2}\left(1 + \left(\frac{dA/A}{dE/E}\right)_{E_F}\right) \qquad \text{(III.40)}$$

De l'équation (III.38), on déduit aisément, dans le domaine où Δx ne dépend pas de la concentration c_i d'impuretés :

$$1 - \frac{\Delta x}{x} = -\frac{S_i/\rho_i}{S_o/\rho_o}\left(\frac{d\,\text{Log}\,S_i}{d\,\text{Log}\,c_i}\right)^{-1}_{c_i = 0} \qquad \text{(III.41)}$$

La variation de S_i à $c_i = 0$ permet de déterminer Δx, comme on le verra dans l'application numérique.

c) La formule (III.37) donne la force sur une impureté isolée, sans tenir compte de la présence d'une lacune voisine. Elle permet donc une application directe au cas de la diffusion d'impuretés interstitielles.

On peut admettre alors que celles-ci sont complètement écrantées, ce qui a deux conséquences :

a) la force Fz (o) reste sensiblement constante au cours du saut de l'impureté ;

b) le champ thermoélectrique n'a pas d'influence sur l'impureté.

La chaleur de transport définie par (III.32) est alors directement :

$$q_e^* = -\frac{F_z(o)}{\nabla T} \cdot T = K_e\, T \left(\frac{m^*}{2 E_F}\right)^{1/2} A_z(E_F)\left[1 + 2\left(\frac{dA/A}{dE/E}\right)_{E_F}\right] \qquad \text{(III.42)}$$

B.2 - CALCUL DE q^*_p

On peut faire pour les phonons le même calcul semi-classique que pour les électrons. Les approximations adiabatique et élastique sont alors beaucoup plus discutables, car la vitesse de groupe V_g

des phonons tend vers zéro au voisinage des limites de zones de BRILLOUIN. On suppose que lors d'une transition $\vec{q} \rightarrow \vec{q}'$, le phonon diffusé transmet à l'impureté la quantité de mouvement $\hbar(\vec{q} - \vec{q}')$. Cette hypothèse n'est pas contenue dans le calcul de SCHOTTKY [23] et on peut se demander si le phonon cède effectivement son pseudo-moment à l'impureté [68]. De toutes façons, les processus «Umklapp» sont négligés et on doit donc obtenir une limite supérieure de la contribution q^*_p.

Avec ces approximations, la force due aux phonons s'écrit :

$$\underset{\sim}{F}_p = \frac{1}{8\pi^3} \int \underset{\sim}{q}\, f(\underset{\sim}{q})\, v_g(\underset{\sim}{q})\, A(q)\, d_3\, q \qquad \text{(III.43)}$$

où A (q) est la section efficace de résistivité thermique de l'impureté.

En linéarisant l'équation de BOLTZMANN, en supposant que le temps de relaxation est isotrope et que les courbes de dispersion $\omega(\underset{\sim}{q})$ des trois polarisations de phonons sont identiques, on obtient :

$$\frac{F_p}{\nabla T} = -\frac{1}{3} K_p \frac{\int_o^\infty \frac{\partial f_o}{\partial \omega}\left(\frac{\partial \omega}{\partial q}\right)^2 \omega\,\tau(q)\, A(q)\, q^3\, dq}{\int_o^\infty \frac{\partial f_o}{\partial \omega}\left(\frac{\partial \omega}{\partial q}\right)^2 \omega^2\,\tau(q)\, q^2\, dq} \qquad \text{(III.44)}$$

A (q), section efficace de l'impureté pour les phonons, est une quantité très mal connue. On sait pourtant qu'à faible vecteur d'onde q, A (q) varie comme q^4 [69].

$$A(q) = \beta\, q^4 \qquad \text{(III.45)}$$

β est un coefficient qui tient compte de la variation de masse $\frac{\delta M}{M}$ introduite par l'impureté, de la variation de constante de force $\frac{\delta f}{f}$ et du champ de déplacement $\frac{\delta R}{R}$ au voisinage de l'impureté, dans la matrice de paramètre a.

$$\beta = \frac{a^6}{8\pi}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\delta M}{M}\right)^2 + \left(\frac{\delta f}{f} - 12\frac{\delta R}{R}\right)^2\right] \qquad \text{(III.46)}$$

Dans le modèle de DEBYE ($\omega = sq$), où s est la vitesse du son, on obtient pour F_p :

$$\frac{F_p}{\nabla T} = -\frac{1}{3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \frac{\beta}{s^5} K_p\, I \qquad \text{(III.47)}$$

où : $$I = \frac{\int_o^{\theta_D/T} \frac{\partial f_o}{\partial u}\, u^8\, du}{\int_o^{\theta_D/T} \frac{\partial f_o}{\partial u}\, u^4\, du}$$

Notons que d'après ce calcul, F_p est dirigée dans le sens de $(-\nabla T)$, quel que soit le métal étudié.

APPLICATION : DETERMINATION DE q^*_p POUR L'AUTODIFFUSION DANS Cu

On peut estimer $\frac{\delta f}{f}$ et $\frac{\delta R}{R}$ dans le cas d'un ion de la matrice proche voisin d'une lacune; celui-ci est en effet déplacé d'une quantité δR telle que la force exercée par la lacune est équilibrée par la force exercée par l'ensemble du réseau sur l'ion.

Or HUNTINGTON [70] a montré qu'on retrouve bien les constantes élastiques de Cu en choisissant comme potentiel d'interaction entre deux ions :

$$V = 0{,}053 \exp\left[-13{,}9 \frac{\delta R}{R}\right] \qquad (eV)$$

La variation de constante de force au voisinage de la lacune est donc :

$$\frac{\delta f}{f} = \exp\left[-13{,}9 \frac{\delta R}{R}\right] - 1$$

Quant au coefficient K_p de conductivité thermique par phonons, il est difficile de le connaître avec précision dans les métaux, car la conductivité électronique est très supérieure à la conductivité de réseau. On peut utiliser les résultats expérimentaux obtenus en dopant les métaux étudiés de manière à éliminer la conductivité électronique [71]. Pour un ion de Cu à 1.000 °C, on a $K_p = 2{,}4.10^5$ erg/cm.s.deg., et avec $\frac{\delta R}{R} = -0{,}02$ [72], $\frac{\delta f}{f} = +0{,}3$. On trouve ainsi $q^*_p = +0{,}18$ eV, ce qui signifie que l'ion a tendance à diffuser vers les zones froides du système. Cette valeur est très inférieure à celle obtenue par SCHOTTKY, et beaucoup plus proche des résultats expérimentaux.

C - THEORIE MICROSCOPIQUE QUANTIQUE

Alors que les calculs du paragraphe B ne permettent d'évaluer q^*_e que pour des impuretés en insertion, le calcul présenté ici estime l'influence d'une lacune sur une impureté voisine, et permet une estimation de q^*_e pour des impuretés en substitution.

En mécanique quantique, la force $\underset{\sim}{F}_z(\underset{\sim}{b})$ agissant sur une charge z' placée au site $\underset{\sim}{b}$ par rapport à l'impureté de charge d'écran z placée à l'origine est [58] :

$$\underset{\sim}{F}_z(\underset{\sim}{b}) = z' \int \frac{\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{b}}{|\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{b}|^3} \delta\rho(\underset{\sim}{r})\, d_3 r \qquad (III.48)$$

$\delta\rho(\underset{\sim}{r})$ est la variation de densité électronique due à la présence de l'impureté et aux perturbations extérieures.

Le potentiel $V(\underset{\sim}{r})$ est décomposable en $V_o(\underset{\sim}{r})$ dû à l'impureté, et $V_1(\underset{\sim}{r})$ dû aux perturbations extérieures :

$$V(\underset{\sim}{r}) = V_o(\underset{\sim}{r}) + V_1(\underset{\sim}{r}) \qquad (III.49)$$

$V(\underset{\sim}{r})$ et $\delta\rho(\underset{\sim}{r})$ sont reliés par l'équation de POISSON :

$$\Delta V(\underset{\sim}{r}) = -4\pi\delta\rho(\underset{\sim}{r}) + 4\pi z\,\delta(\underset{\sim}{r}) \qquad (III.50)$$

où z est la charge d'écran de l'impureté.

La détermination de $\delta\rho(\underset{\sim}{r})$ doit permettre le calcul de $\underset{\sim}{F}_z(\underset{\sim}{b})$.

C.1 - DETERMINATION DE $\delta\rho(\underset{\sim}{r})$

Dans l'approximation de BORN pour des électrons libres(1), les fonctions d'onde diffusées par le potentiel $V(\underset{\sim}{r})$ s'écrivent :

$$\Psi_k(\underset{\sim}{r}) = e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{r}} + h_k(\underset{\sim}{r})$$

où : $$h_k(\underset{\sim}{r}) = -\frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{\exp i\underset{\sim}{k'}(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{r'})}{k'^2 - k^2 - i\lambda} \exp(i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{r'})\, V(r')\, d_3 k' d_3 r'$$

La variation de densité électronique $\delta\rho(\underset{\sim}{r})$ est, au premier ordre en perturbation :

$$\delta\rho(\underset{\sim}{r}) = \sum_k \delta\rho_k(\underset{\sim}{r}) f(\underset{\sim}{k}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int [h_k(\underset{\sim}{r}) e^{-i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{r}} + C.C]\, f(\underset{\sim}{k})\, d_3 k$$

soit : $$\delta\rho(\underset{\sim}{r}) = -\frac{4}{(2\pi)^6} \int \frac{\exp i(\underset{\sim}{k'} - \underset{\sim}{k})(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{r'})}{k'^2 - k^2 - i\lambda} V(\underset{\sim}{r'})\, f(\underset{\sim}{k})\, d_3 k\, d_3 k'\, d_3 r' + C.C \qquad (III.51)$$

La fonction $f(\underset{\sim}{k})$ est obtenue en résolvant l'équation de BOLTZMANN linéarisée (III.33) :

$$f(\underset{\sim}{k}) = f_o(\underset{\sim}{k}) + \underset{\sim}{k}.\frac{\partial f_o}{\partial E}\left[\underset{\sim}{a_o}(\underset{\sim}{k}) + \underset{\sim}{a_2}(\underset{\sim}{k})(k^2 - k_F^2)\right]$$

où l'on a fait l'hypothèse d'un niveau de FERMI indépendant de T,

et où : $$\begin{cases} \underset{\sim}{a_o}(\underset{\sim}{k}) = -e\,\tau(\underset{\sim}{k})\,\underset{\sim}{\varepsilon} \\ \underset{\sim}{a_2}(\underset{\sim}{k}) = \frac{1}{2}\tau(\underset{\sim}{k})\,\frac{\underset{\sim}{\nabla} T}{T} \end{cases} \qquad (III.52)$$

(1) L'approximation de BORN est valable quand l'énergie des électrons diffusés est grande par rapport au potentiel diffuseur. Les résistivités d'impuretés ainsi observées sont en bon accord avec l'expérience dans les métaux polyvalents [73], mais deviennent assez mauvaises pour des métaux monovalents [74] [75] ou pour de forts potentiels diffuseurs (lacunes, impuretés de transition). La méthode des déphasages est alors mieux appropriée au calcul $\delta\rho(\underset{\sim}{r})$. Malheureusement dans cette méthode, les composantes de Fourier $\delta\rho(\underset{\sim}{k})$ sont indépendantes de la direction de $\underset{\sim}{k}$, ce qui ne met pas en évidence la polarisation d'écran par le champ extérieur).

Posant :

$\underset{\sim}{K} = \underset{\sim}{k}' - \underset{\sim}{k}$ dans la première intégrale de (III.51)

$\underset{\sim}{K} = \underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{k}'$ dans l'intégrale complexe conjuguée, il vient :

$$\delta\rho(\underset{\sim}{r}) = -\frac{4}{(2\pi)^3}\int \exp(i\,\underset{\sim}{K}\,\underset{\sim}{r})\; V(\underset{\sim}{K})\; F(\underset{\sim}{K})\; d_3K \qquad (III.53)$$

où : $V(\underset{\sim}{K}) = \dfrac{1}{(2\pi)^3}\int V(\underset{\sim}{r}')\, e^{-i\,\underset{\sim}{K}\,\underset{\sim}{r}'}\, d_3r'$ est la transformée de FOURIER de $V(\underset{\sim}{r})$

et : $$F(\underset{\sim}{K}) = \int f(\underset{\sim}{k})\left[\frac{1}{\underset{\sim}{K}.(\underset{\sim}{K}+2\underset{\sim}{k}) - i\lambda} + \frac{1}{\underset{\sim}{K}.(\underset{\sim}{K}-2\underset{\sim}{k}) + i\lambda}\right] d_3k$$

$$= F_o(\underset{\sim}{K}) + H(\underset{\sim}{K})$$

Calculons successivement $F_o(\underset{\sim}{K})$ et $H(\underset{\sim}{K})$:

$$F_o(\underset{\sim}{K}) = \int f_o(\underset{\sim}{k})\left\{PP\,\frac{1}{\underset{\sim}{K}.(\underset{\sim}{K}+2\underset{\sim}{k})} + PP\,\frac{1}{\underset{\sim}{K}.(\underset{\sim}{K}-2\underset{\sim}{k})} + i\pi\delta[\underset{\sim}{K}.(\underset{\sim}{K}+2\underset{\sim}{k})] - i\pi\delta[\underset{\sim}{K}.(\underset{\sim}{K}-2\underset{\sim}{k})]\right\} d_3k$$

soit : $$F_o(K) = \pi k_F\left[1 + \frac{k_F}{K}\left(1 - \frac{K^2}{4k_F^2}\right)\mathrm{Log}\left|\frac{K+2k_F}{K-2k_F}\right|\right] = \pi k_F\, G_o(K) \qquad (III.54)$$

De même :

$$H(\underset{\sim}{K}) = \int \frac{\partial f_o}{\partial E}\,\underset{\sim}{k}.[\underset{\sim}{a_o}(k) + \underset{\sim}{a_2}(k)(k^2 - k_F^2)]\left\{PP\,\frac{1}{\underset{\sim}{K}.(\underset{\sim}{K}+2\underset{\sim}{k})} + PP\,\frac{1}{\underset{\sim}{K}.(\underset{\sim}{K}-2\underset{\sim}{k})} + i\pi\delta[\underset{\sim}{K}.(\underset{\sim}{K}+2\underset{\sim}{k})] - i\pi\delta[\underset{\sim}{K}.(\underset{\sim}{K}-2\underset{\sim}{k})]\right\} d_3k$$

$\underset{\sim}{a_o}(\underset{\sim}{k})$ et $\underset{\sim}{a_2}(\underset{\sim}{k})$ dépendent de la direction de $\underset{\sim}{k}$ par l'intermédiaire du temps de relaxation. Si l'on fait l'hypothèse d'un temps de ralaxation isotrope, c'est-à-dire d'une surface de FERMI sphérique, on obtient aisément :

$$H(\underset{\sim}{K}) = i\pi^2\, a(K)\cos\theta_K \qquad (III.55)$$

avec :

$$a(K) = \int_{K^2/8}^{\infty} -\frac{\partial f_o}{\partial E}\left[-e\varepsilon + (E - E_F)\frac{\nabla T}{T}\right]\tau(E)\, dE \qquad (III.56)$$

L'expression (III.53) de $\delta\rho(\underset{\sim}{r})$ conduit alors à :

$$\delta\rho(\underset{\sim}{r}) = \int \exp(i\,\underset{\sim}{K}.\underset{\sim}{r})\; V(\underset{\sim}{K})\left[-\frac{k_F}{2\pi^2}G_o(K) - \frac{i\cos\theta_K}{2\pi}a(\underset{\sim}{K})\right] d_3K \qquad (III.57)$$

Cette forme diffère de celle obtenue par BOSVIEUX et FRIEDEL parce fait que $a(\underset{\sim}{K})$ n'est pas simplement égal à $-e\varepsilon\tau$, mais fait intervenir des moyennes du temps de relaxation $\tau(E)$ sur la distribution dérivée $\dfrac{\partial f_o}{\partial E}$.

En résolvant le système des équations (III.57) et (III.50), on obtient les composantes de FOURIER $V_o(\underset{\sim}{K})$ et $V_1(\underset{\sim}{K})$ du potentiel :

$$V_o(\underset{\sim}{K}) = \frac{-4\pi(2\pi)^{-3}z}{K^2 + (2k_F/\pi)G_o(K)}$$

$$V_1(\underset{\sim}{K}) = \frac{-2i\,a(K)\cos\theta_K\, V_o(K)}{K^2 + (2k_F/\pi)G_o(K) + 2i\,a(K)\cos\theta_K}$$

L'effet du ∇T sur la densité électronique se traduit donc au premier ordre par l'apparition de deux termes :

(i) le terme $V_1(\underset{\sim}{K})\,G_o(\underset{\sim}{K})$ qui traduit la diffusion des électrons de la distribution de FERMI isotherme par la variation de potentiel due au ∇T.

(ii) le terme $V_o(\underset{\sim}{K})\,a(\underset{\sim}{K})\cos\theta_K$ qui exprime la diffusion par le potentiel de l'impureté, des électrons de la distribution de FERMI déplacée par ∇T.

C.2 - DETERMINATION DE LA FORCE $F_z(o)$

La force $F_z(o)$ est celle qui agit sur l'impureté elle-même, et due à la polarisation de son propre écran. De manière analogue au calcul de BOSVIEUX et FRIEDEL [56], on trouve :

$$F_z(o) = -\frac{4z^2}{3\pi}\int_o^{\infty}\frac{K^3}{[K^2 + (2k_F/\pi)G_o(K)]^2}\, a(K)\, dK \qquad (III.58)$$

D'autre part, la section efficace de résistivité de l'impureté pour des électrons de vecteur d'onde $\underset{\sim}{k}$, calculée dans l'approximation de HARTREE self-consistante, s'écrit :

$$A_z(\underset{\sim}{k}) = \frac{4\pi z^2}{k^4}\int_o^{2k}\frac{K^3\, dK}{[K^2 + (2k_F/\pi)G_o(K)]^2} \qquad (III.59)$$

ce qui permet d'écrire (III.58) sous la forme :

$$F_z(o) = -\frac{1}{3\pi^2}\int_o^\infty \frac{d}{dy}(A(y)\,y^4)\left[\int_y^\infty -\frac{\partial f_o}{\partial k}\left[-e\varepsilon+\frac{1}{2}\frac{\nabla T}{T}(k^2-k_F^2)\right]\tau(k)\,dk\right]dy$$

L'intégration par parties de cette équation conduit immédiatement à :

$$F_z(o) = \frac{4}{3\pi^2}\int_o^\infty A(E)\,E^2\,\tau(E)\,\frac{\partial f_o}{\partial E}\left[-e\varepsilon+\frac{\nabla T}{T}(E-E_F)\right]dE$$

En tenant compte de l'expression (III.34) du champ thermoélectrique ε, on obtient pour $F_z(o)$ la même formule que dans l'approximation semi-classique (III.35) :

$$F_z(o) = -(2m^*)^{1/2}\,\sigma\left[\frac{\langle\tau A E^{3/2}\rangle\langle\tau\rangle-\langle\tau E\rangle\langle\tau A E^{1/2}\rangle}{\langle\tau\rangle^2}\right]\cdot\frac{\nabla T}{T} \qquad \text{(III.60)}$$

La force agissant sur l'ion d'impureté, due à la polarisation de son propre écran, s'identifie donc à la force due à la diffusion des porteurs par le potentiel de l'impureté.

C.3 - FORCE SUR L'IMPURETE DUE A LA POLARISATION DE L'ECRAN D'UNE LACUNE PROCHE VOISINE

Il est intéressant de déduire du calcul quantique la force $F_{-Z}(b)$ exercée sur l'impureté de charge Z' par la polarisation de l'écran de la lacune voisine, ce qui est impossible à faire dans le calcul semi-classique.

L'impureté en position réticulaire a la charge d'écran :

$z = Z' - Z$ de sorte que la lacune, de charge $-Z$, « voit » une impurcté de charge Z.

La force $F_{-Z}(b)$ s'écrit alors, par une généralisation du calcul de BOSVIEUX et FRIEDEL :

$$F_{-Z}(b) = \frac{4Z^2}{\pi}\left[I_o(b) - 2\,I_2(b)\right]$$

où : $$I_{2p}(b) = \int_o^{2k_F}\frac{K^3\,j_{2p}(Kb)}{\left[K^2+(2k_F/\pi)\,G_o(K)\right]^2}\,a(K)\,dK \qquad \text{(III.61)}$$

j_{2p} étant la fonction de BESSEL sphérique d'ordre 2p.

On peut exprimer $F_{-Z}(b)$ en fonction de $F_Z(o)$:

$$F_{-Z}(b) = m\,F_Z(o) \qquad \text{(III.62)}$$

où : $$m = -\frac{\left[I_o(b) - 2\,I_2(b)\right]}{I_o(o)} \qquad \text{(III.62)}$$

C.4 - FORCE ELECTROSTATIQUE

Aux forces $F_z(o)$ et $F_{-Z}(b)$ s'ajoute la force électrostatique $\underset{\sim}{F}_s$ agissant sur l'ion d'impureté. D'après BOSVIEUX et FRIEDEL, l'impureté en substitution s'écrante de manière à avoir même valence Z que la matrice, et subit donc la force électrostatique :

$$\underset{\sim}{F}_s = \underset{\sim}{Z}\,\varepsilon$$

C.5 - DETERMINATION DE LA FORCE EFFECTIVE $\underset{\sim}{F}_e$

agissant sur une impureté substitutionnelle (ou sur un atome de solvant) voisine d'une lacune.

Au cours du saut d'une impureté interstitielle, la force $F_z(o)$ ne varie pas si on suppose que l'impureté reste complètement écrantée pendant le saut. Il n'en est pas de même au cours du déplacement d'une impureté d'un site réticulaire b voisin d'une lacune à la position de col b/2. Nous supposerons qu'en position de col, l'impureté est complètement écrantée, comme sur un site inrerstitiel, donc que la force F_s est nulle en ce point.

Pour obtenir la force équivalente $\underset{\sim}{F}_e$ pour la diffusion à l'ensemble des forces appliquées à l'impureté au cours du saut, nous raccordons la valeur de la force totale F_t en position réticulaire à sa valeur en position de col par une sinusoïde de période b. La figure III.6 décrit la situation.

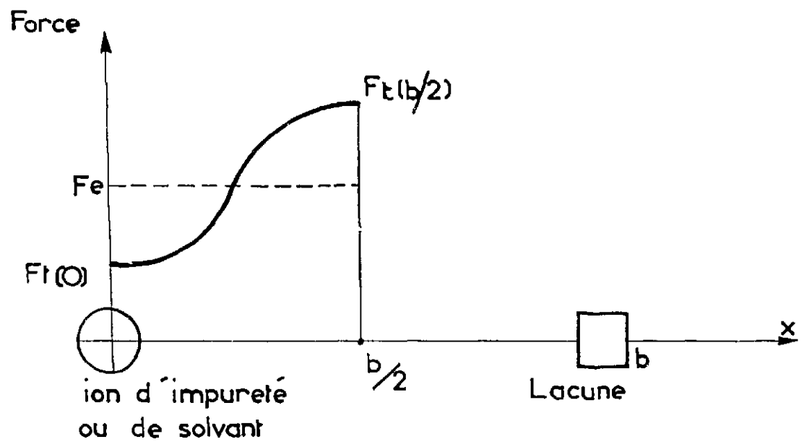


Figure III.6

Force subie par une impureté substitutionnelle au cours du saut position stable position de col.

Dans le tableau (III.1), est détaillé le calcul de F_e.

Impureté substitutionnelle voisine d'une lacune	b	Z' − Z	$Z\,\varepsilon + F_{-Z}(b) + F_{Z'-Z}(o)$
	b/2	Z'	$F_{Z'}(o)$
	x		$[Z\,\varepsilon + F_{-Z}(b) + F_{Z'-Z}(o)] + [F_{Z'}(o) - Z\,\varepsilon - F_{-Z}(b) - F_{Z'-Z}(o)] \cdot \sin^2(\frac{\pi x}{b})$
			$F_e = \frac{1}{2} \cdot [Z\,\varepsilon + F_{-Z}(b) + F_{Z'-Z}(o) + F_{Z'}(o)]$
Atome du solvant voisin d'une lacune	b	0	$Z\,\varepsilon + F_{-Z}(b) = Z\,\varepsilon + m F_Z(o)$
	b/2	Z	$F_Z(o)$
	x		$[Z\,\varepsilon + m F_Z(o)] + [F_Z(o) - Z\,\varepsilon - m F_Z(o)] \cdot \sin^2(\frac{\pi x}{b})$
			$F_e = \frac{1}{2} \cdot [Z\,\varepsilon + (1+m) F_Z(o)]$

Tableau III.1

Variation de la force sur un ion d'impureté au cours d'un saut.

La contribution q^*_e à la chaleur de transport, due aux interactions électrons - impureté est alors calculable :

$$q^*_e = - F_e \frac{T}{\nabla T} \qquad \text{(III.63)}$$

Le paragraphe C.6 donne une application de ce calcul à la diffusion d'impuretés dans Cu, Ag et Au.

C.6 - VALEUR DE q^*_e POUR UNE IMPURETE SUBSTITUTIONNELLE D'UN METAL NOBLE

C.6.1 - Forces sur l'impureté en position réticulaire

D'après l'équation (III.37) :

$$\frac{F_z(o)}{\nabla T} = - M A_z(E_F) [1 + 2 \alpha_1 E_F] \qquad \text{(III.64)}$$

a) $M = (\frac{m^*}{2 E_F})^{1/2} K_e$ est une caractéristique de la matrice métallique. Dans les métaux nobles, la conductivité thermique par phonons est suffisamment faible pour qu'on puisse identifier K_e au coefficient de conductibilité thermique total K. Pour Ag et Au dans lesquels n'existe aucune valeur expérimentale de K à haute température, K_e est déterminé par la loi de WIEDEMANN-FRANZ.

b) $A_z(E_F)$ peut être obtenu expérimentalement d'après des mesures de résistivité ρ_i d'alliages de concentration croissante [76].

$$\xi_i = (\frac{d\rho_i}{dc_i})_{c_i = 0} = 0{,}211\ E_F^{1/2}\ A_z(E_F) \quad \mu\Omega \cdot cm/at\ \%.$$

c) $\alpha_1 = (\frac{dA}{A\,dE})_{E_F}$, dérivée au niveau de FERMI de la section efficace de résistivité de l'impureté, peut être déduite de la variation à $c_i = 0$ du pouvoir thermoélectrique S d'alliages. Selon OTTER [77] :

$$(\frac{dS}{dc_i})_{c_i = 0} = (\alpha_1 - \alpha_c) \frac{0{,}0243\ \xi_i T}{\rho_T}$$

où :

. $\alpha_c = \frac{S_T}{0{,}0243\ T} - \frac{1}{2 E_F}$ est le paramètre α critique, caractéristique de la matrice métallique.

. S_T, ρ_T sont respectivement le pouvoir thermoélectrique et la résistivité du métal pur à la température de mesure de S.

Nous avons utilisé pour α_1 les valeurs obtenues par OTTER [77], DOMENICALI et OTTER [78], dans les alliages où ils ont fait les mesures. Pour les autres alliages, nous avons repris leur analyse, à partir des mesures de S publiées [76] [79]. Les valeurs de α_1 manquent alors souvent de précision, car il existe peu de mesures à concentration faible d'impureté.

Le détail du calcul des forces $F_z(o)$ agissant sur une impureté en substitution dans Cu est donné dans le Tableau (III.2).

Soluté	z	ξ_i $\mu\Omega$. cm/at %	$10^{16}.A_z(E_F)$ cm^2	$(dS/dc)_o$ $\mu V/°C$. at %	α_1 $(eV)^{-1}$	$10^4.F_z(o)/\nabla T$ (eV/deg)
ion Ag	0	0,14	0,25	- 0,094	+ 0,02	- 0,04
Au		0,55	0,98	- 0,12	+ 0,13	- 0,35
Zn		0,32	0,57	- 0,47	- 0,18	+ 0,11
Cd	1	0,30	0,54		(- 0,18)	+ 0,10
Hg		1	1,79		(- 0,18)	+ 0,34
Al		1,25	2,24		(- 0,06)	- 0,04
Ga	2	1,42	2,54	- 1,41	- 0,06 □	- 0,05
In		1,06	1,9		(- 0,06)	- 0.04
Si		3,95	7,07		- 0,22 *	+ 1,84
Ge	3	3,79	6,8	- 5,5	- 0,18 □	+ 1,3
Sn		2,88	5,15		- 0,22 *	+ 1,34
P		6,7	12		(- 0,14)	+ 1,44
As	4	6,8	12,2	- 8,67	- 0,14 □	+ 1,47
Sb		5,4	9,7		(- 0,14)	+ 1,16
Pd		0,89	1,59		- 0,48 *	+ 1,14
Pt		2,1	3,8		- 0,88 *	+ 5,4
Mn		2,9	5,2		+ 0,20 *	- 2,47
Ni		1,25	2,24		- 1,6 *	+ 6

* Valeurs obtenues par OTTER [77] ou DOMENICALI et OTTER [78]
□ Valeurs déduites des mesures de CRISP et HENRY [79]

Tableau III.2

Force F_z (o) agissant sur une impureté de charge d'écran z dans une matrice de Cu.

C.6.2 - Forces sur l'impureté en position de col

Aucune mesure directe de la section efficace et du pouvoir thermoélectrique d'une impureté en position de col n'existe. On peut, en utilisant l'approximation des OPW déterminer théoriquement la section efficace de l'ion du solvant au cours du saut [80]. Dans le calcul que nous présentons ici, cette section efficace est déterminée à partir de mesures expérimentales, en utilisant les approximations suivantes :

(i) l'ion en position de col est complètement écranté, c'est-à-dire que, si sa charge d'écran était z en position stable, elle est z + 1 en position de col. Nous identifions alors les propriétés électroniques de l'élément considéré en position de col à celles de l'élément qui le suit dans la classification périodique. Par exemple, la résistivité et le pouvoir thermoélectrique de Cd en position de col sont supposés identiques à ceux de In en position stable, alors que Zn en position de col se comporte comme Ga. Cette hypothèse peut être acceptée pour des impuretés normales, de bande d pleine, car l'écran est alors purement (s, p). D'autre part, le fait de choisir l'élément de même période dans la classification permet de tenir compte de l'effet de taille de l'impureté.

(ii) on néglige la polarisation de l'écran de l'ion en position de col, due à la présence des sites vacants qui l'encadrent. Cette approximation revient à négliger la variation δA de section efficace de résistivité d'une impureté quand elle est associée à un défaut. On peut estimer théoriquement cet effet [81] [82], mais la correction serait un peu illusoire étant donné le degré d'approximation du calcul de q^*_e. Notons que cette hypothèse est faite également pour la position stable de l'impureté.

(iii) dans le cas des impuretés de transition Pd, Pt, Mn et Ni, on suppose que la force agissant sur l'ion reste constante au cours du saut, car la structure électronique de l'impureté en position de col est mal connue. Le calcul donne alors un ordre de grandeur assez grossier de q^*_e, mais on peut au moins espérer un signe correct.

C.6.3 - Comparaison des valeurs de q^*_e aux valeurs expérimentales de Q^*

Les tableaux (III.3), (III.4) et (III.5) donnent le résultat du calcul, dans le domaine d'approximation indiqué, pour quelques impuretés dans Cu, Ag et Au.

Le calcul montre que la contribution à q^*_e provenant de la polarisation d'écran de la lacune est en général faible ; ceci provient probablement du fait que nous avons considéré que l'écran de l'impureté et de la lacune sont indépendants et sont polarisés indépendamment l'un de l'autre.

La contribution q^*_e est de l'ordre de 10^{-2} eV dans le cas de l'autodiffusion, ce qui montre que le phénomène est régi par la valeur relative de ΔH_F et ΔH_M, et par le terme q^*_p dû aux phonons.

Les impuretés normales ont tendance à ségréger vers les zones chaudes du système, conformément à la majeure partie des résultats expérimentaux. Les impuretés qui diminuent le pouvoir thermoélectrique de la matrice sont entraînées vers les points chauds, alors que le contraire se produit pour des impuretés à pouvoir thermoélectrique positif. Ainsi dans Cu Mn, les ions Mn se déplaceraient dans le sens de $-\nabla T$. Aucun résultat expérimental ne permet actuellement cette confirmation dans Cu Mn. Le sens de déplacement de Co dans Cu n'est pas conforme à la théorie puisque Co décroît le pouvoir thermoélectrique de Cu.

D'après la théorie, il existe un effet de valence assez marqué sur la valeur de q^*_e. q^*_e est en effet très faible pour z = 0, et de l'ordre de 10^{-2}, 10^{-2} et 10^{-1} eV respectivement pour z = 1, 2 et 3. Enfin, la valeur absolue de q^*_e est toujours inférieure aux valeurs expérimentales de Q^*, ce qui montre que q^*_e n'est effectivement qu'une contribution à Q^*.

Soluté	Z'	Substitution $\cdot 10^4 . \frac{F_{Z'-Z^{(o)}}}{\nabla T}$ (eV/deg)	Col $10^4 . \frac{F_{Z'(o)}}{\nabla T}$ (eV/deg)	Lacune $10^4 . \frac{mF_{Z(o)}}{\nabla T}$ (eV/deg)	$10^4 . \frac{Fe}{\nabla T}$ (eV/deg)	$q^*_c = -\frac{F.T.}{\nabla T}$ (eV)	Sens de la force	$\overline{Q^*}_{exp}$ (eV)
ion Cu		0	+ 0,11 (Zn)	+ 0,02	+ 0,10	- 0,013	Force vers	
Ag	1	- 0,04	+ 0,10 (Cd)		+ 0,08	- 0,010	le côté	- 0,22
Au		- 0,35	+ 0,34 (Hg)		+ 0,04	- 0,005	chaud (C)	- 0,22
Zn		+ 0,11	- 0,05 (Ga)	+ 0,02	+ 0,08	- 0,01	Force vers	
Cd	2	+ 0,10	- 0,04 (In)		+ 0,08	- 0,01	le côté	
Hg		+ 0,34	- 0,04 (In)		+ 0,20	- 0,025	chaud (C)	
Al		- 0,04	+ 1,84 (Si)	+ 0,02	+ 0,95	- 0,12	Force vers	
Ga	3	- 0,05	+ 1,30 (Ge)		+ 0,72	- 0,09	le côté	
In		- 0,04	+ 1,34 (Sn)		+ 0,70	- 0,09	chaud (C)	
Si		+ 1,84	+ 1,44 (P)	+ 0,02	+ 1,69	- 0,22	Force vers	
Ge	4	+ 1,30	+ 1,47 (As)		+ 1,43	- 0,18	le côté	- 0,35
Sn		+ 1,34	+ 1,16 (Sb)		+ 1,30	- 0,17	chaud (C)	
P		+ 1,44	(+ 1,44)	+ 0,02	(+ 1,49)	(- 0,19)	Force vers	
As	5	+ 1,47	(+ 1,47)		(+ 1,52)	(- 0,19)	le côté	
Sb		+ 1,16	(+ 1,16)		(+ 1,21)	(- 0,15)	chaud (C)	
Pd		+ 1,14			+ 1,2	- 0,15	C	
Pt		+ 5,4			+ 5,4	- 0,69	C	
Mn		- 2,47			- 2,4	+0,30	F	
Ni		+ 6			+ 6	- 0,76	C	

Tableau III.3 - Force effective Fe sur différents solutés dans le cuivre.

Soluté	Z'	ξ_i $\mu\Omega$.cm/at %	$10^{16} . A_{Z'-Z}$ cm^2	$(dS/dc)_o$ $\mu V/^oC$.at %	α_1 $(eV)^{-1}$	$10^4 . \frac{F_{Z'-Z(o)}}{\nabla T}$ eV/deg	$10^4 . \frac{F_{Z'(o)}}{\nabla T}$ eV/deg	$10^4 . \frac{Fe}{\nabla T}$ eV/deg	q^*_e eV	$\overline{Q^*}_{exp}$ eV
ion Ag		0				0	+ 0,04 (Cd)	+ 0,07	- 0,008 (C)	
Cu	1	0,077	0,156		(- 0,28)	0,052	+ 0,07 (Zn)	+ 0,11	- 0,013 (C)	
Au		0,36	0,73	- 0,59	- 0,28	0,25	+ 0,08 (Hg)	+ 0,21	- 0,025 (C)	0
Zn □		0,64	1,29	- 0,64	- 0,12	+ 0,067	+ 1,02 (Ga)	+ 0,6	- 0,070 (C)	
Cd	2	0,38	0,77	- 0,38	- 0,12	+ 0,044	+ 0,76 (In)	+ 0,45	- 0,053 (C)	
Hg		0,79	1,6		(- 0,12)	+ 0,081	+ 0,97 (Tl)	+ 0,57	- 0,067 (C)	
Al □		1,95	3,94		(- 0,21)	+ 0,84	+ 2,74 (Ge)	+ 1,84	- 0,22 (C)	
Ga		2,36	4,76	- 3,3	- 0,21	+ 1,02	+ 2,74 (Ge)	+ 1,93	- 0,23 (C)	
In	3	1,78	3,6		(- 0,21)	+ 0,76	+ 2,18 (Sn)	+ 1,52	- 0,18 (C)	
Tl		2,27	4,58		(- 0,21)	+ 0,97	+ 2,32 (Pb)	+ 1,69	- 0,20 (C)	
Ge □		5,5	11,1	- 8,2	- 0,23	+ 2,74	+ 4,90 (As)	+ 3,86	- 0,45 (C)	
Sn	4	4,36	8,8		(- 0,23)	+ 2,18	+ 4,20 (Sb)	+ 3,24	- 0,38 (C)	
Pb		4,65	9,4		(- 0,23)	+ 2,32	+ 4,20 (Bi)	+ 3,31	- 0,39 (C)	
As □		8,5	17,2	- 13,2	- 0,25	+ 4,90	(+ 4,90)	(+ 4,9)	(- 0,57) (C)	
Sb	5	7,25	14,7		(- 0,25)	+ 4,20	(+ 4,20)	(+ 4,2)	(- 0,5) (C)	- 1,25
Bi		7,3	14,8		(- 0,25)	+ 4,20	(+ 4,20)	(+ 4,2	(- 0,5) (C)	
Pd		0,44	0,89		- 1,13 *	+ 1,6	(+ 1,6)	(+ 1,6)	(- 0,19) (C)	
Pt		1,60	3,23		- 0,95 *	+ 4,9	(+ 4,9)	(+ 4,9)	(- 0,58) (C)	
Mn		1,60	3,23		+ 0,28 *	- 2,1	(- 2,1)	(- 2,1)	(+ 0,25) (F)	

* Valeurs obtenues par OTTER [77], DOMENICALI et OTTER [78].

□ Valeurs déduites des mesures de CRISP et HENRY [79]

Tableau III.4 - Force effective Fe sur différents solutés dans l'argent.

Tableau (III.5)

Force effective Fe sur différents solutés dans l'or.

Soluté	Z'	ξ_i	$10^{16} . A_{Z'-Z}$	$(dS/dc)_o$	α_1	$10^4 . \frac{F_{Z'-Z^{(o)}}}{\nabla T}$	$10^4 . \frac{F_{Z'(o)}}{\nabla T}$	$10^4 . \frac{Fe}{\nabla T}$	q^*_e	$\overline{Q^*_{exp}}$
		$\mu\Omega.cm/at\,\%$	cm^2	$\mu V/°C.at\,\%$	eV	eV/deg	eV/deg	eV/deg	eV	eV
ion Au		0				0		0	0	
Cu	1	0,45	0,91	- 0,11	+ 0,02	- 0,12	- 0,05 (Hg)	0		
Ag		0,36	0,73	- 0,29	- 0,17	+ 0,07	- 0,14 (Zn)	- 0,11	- 0,014 (F)	- 0,17
							- 0,08 (Cd)	0	0	
Zn		0,95	1,92	- 0,37	- 0,03	- 0,14				
Cd	2	0,63	1,27	- 0,26	- 0,04	- 0,08				
Hg		0,44	0,89		(- 0,04)	- 0,05				
Pd		0,41	0,83		- 1,70*	+ 1,56	(+ 1,56)	(+ 1,6)	- 0,2 (C)	
Pt		1,01	2,04		- 1,75*	+ 3,94	(+ 3,94)	(+ 4)	- 0,5 (C)	
Mn		2,41	4,87		+ 0,10*	- 1,1	(- 1,1)	(- 1,1)	+ 0,14 (F)	

* Valeurs obtenues par OTTER [77], DOMENICALI et OTTER [78].

C.7 - RELATION ENTRE q^*_e ET VALENCE EFFICACE Z^* (solutés de forte valence)

Les approximations faites pour déterminer la force sur l'ion de soluté le long de sa trajectoire de saut ne sont plus nécessaires si l'on connaît la valence efficace Z^* de ce soluté pour la diffusion sous champ électrique. En effet, d'après [84], la somme des résistivités du défaut ($\Delta \rho_d^{Z'}$ en position de col et $\Delta \rho_d^{Z'-Z}$ en position stable) est reliée à Z^* par l'équation :

$$\Delta \rho_d^{Z'} + \Delta \rho_d^{Z'-Z} = \rho_o \left[1 + f - 2 Z^* \right] \qquad \text{(III.65)}$$

où ρ_o est la résistivité de la matrice et f un terme traduisant l'influence de la lacune sur l'impureté proche voisine.

La contribution 1 + f est assez faible ($\sim 1\,\%$) par rapport à $- 2Z^*$ dans le cas de solutés de forte valence, d'où la formule simplifiée :

$$\Delta \rho_d^{Z'} + \Delta \rho_d^{Z'-Z} \sim - 2 \rho_o Z^* \qquad \text{(III.66)}$$

Si on néglige de la même façon l'influence de la lacune et la force électrostatique due au champ thermoélectrique dans l'expression de q^*_e, on obtient :

$$q^*_e = - F_e \frac{T}{\nabla T} \sim - \frac{1}{2} \left[F_{Z'-Z}(o) + F_{Z'}(o) \right] \frac{T}{\nabla T}$$

En tenant compte de (III.37) et (III.40), on peut alors exprimer q^*_e en fonction des résistivités $\Delta \rho_d^{Z'-Z}$ et $\Delta \rho_d^{Z'}$:

$$q^*_e \simeq - \frac{K_e T}{2 E_F} \left[\Delta_x^{Z'-Z} \; \Delta \rho_d^{Z'-Z} + \Delta_x^{Z'} \; \Delta \rho_d^{Z'} \right]$$

$\Delta x = - \frac{1}{2} \left[1 + 2 \alpha_1 E_F \right]$ est le terme défini par FRIEDEL [67]; il varie assez peu en fonction de la charge d'écran de l'impureté dans la matrice [73] pour que l'on puisse écrire en première approximation :

$$q^*_e \simeq - \frac{K_e T}{2 E_F} \Delta x \left[\Delta \rho_d^{Z'-Z} + \Delta \rho_d^{Z'} \right] \qquad \text{(III.67)}$$

En utilisant les résistivités de défaut déterminées à l'aide de mesures de valence efficace, on obtient alors une relation entre q^*_e et Z^* :

$$q^*_e = \frac{K_e T}{E_F} \rho_o \Delta x \; Z^*$$

Cette expression peut encore se simplifier dans les métaux normaux où la loi de Wiedemann-Franz est bien suivie ; q^*_e devient alors :

$$q^*_e = \frac{\pi^2}{3} \frac{(kT)^2}{E_F} \Delta \times Z^* \qquad \text{(III.68)}$$

Les $(q^*_e)_\varepsilon$ ainsi calculés négligent les contributions faibles de la force électrostatique due au champ thermoélectrique, et de la lacune voisine de l'impureté. Mais les valeurs sont obtenues sans faire d'approximation quant à la valeur de $\Delta \rho_d^{Z'-Z}$, comme dans le calcul précédent.

On peut alors comparer les $(q^*_e)_1$ calculés précédemment aux $(q^*_e)_\varepsilon$ ainsi déduits de mesures de Z* :

Tableau III.6

Comparaison entre $(q^*_e)_\varepsilon$ et $(q^*_e)_1$

Système	Cu Sb 1.000 °C	Ag Sb 900 °C	Au Sb 1.000 °C
Z*	- 45 [48]	- 95 [85]	- 140 [49]
$(q^*_e)_\varepsilon$ eV	- 0,12	- 0,50	- 0,47
$(q^*_e)_1$ eV	- 0,15	- 0,50	

L'accord entre $(q^*_e)_1$ et $(q^*_e)_\varepsilon$ montre que les approximations que nous avons faites précédemment, quand la valeur de $(\Delta \rho_d^{Z'} + \Delta \rho_d^{Z'-Z})$ est inconnue, sont assez satisfaisantes.

CONCLUSION

Dans la première théorie de LE CLAIRE et BRINKMAN, des expériences d'autodiffusion sous gradient de température permettent d'obtenir des informations sur la différence entre les enthalpies de migtation et de formation des lacunes, alors que les expériences de trempe de lacunes donnent individuellement ces grandeurs, et que l'énergie d'activation pour l'autodiffusion en est la somme.

Les divergences entre résultats d'auteurs différents nous ont conduits à faire des expériences d'autodiffusion sous gradient de température dans les métaux nobles et Fe α. Les chaleurs de transport obtenues sont inférieures à 0,1 eV dans ces métaux nobles et de l'ordre de 1,7 eV dans Fe α. Ces résultats semblent indiquer que la théorie de LE CLAIRE et BRINKMAN est insuffisante pour expliquer les résultats expérimentaux.

La théorie macroscopique présentée dans le chapitre III de la présente étude met en relief l'influence de la structure métallurgique du métal sur le phénomène de diffusion thermique ; elle permet d'expliquer les divergences entre les différents résultats expérimentaux publiés, notamment entre les expériences avec marques superficielles et marques internes.

La théorie microscopique exposée dans la suite de ce chapitre indique un nouveau type d'interprétation de la chaleur de transport : le phénomène de diffusion thermique d'impuretés ou de lacunes serait gouverné par les interactions entre agents caloporteurs et espèces diffusantes. On explique ainsi la faible chaleur de transport des lacunes dans les métaux nobles, et la possibilité pour les métaux de transition d'avoir une chaleur de transport considérable.

Bien que la théorie microscopique présentée ici soit très approchée, car les approximations faites sont très grossières, on peut espérer des ordres de grandeur corrects pour la chaleur de transport d'impuretés normales dans les métaux nobles. Il serait d'autre part très intéressant de la généraliser au cas de matrices de transition, en séparant la polarisation des différentes bandes.

L'analyse expérimentale du comportement d'impuretés de transition dans les métaux nobles, ou d'impuretés quelconques dans les métaux de transition permettrait également d'apprécier la validité de cette théorie.

REFERENCES

[1] C. LUDWIG
Sitzungsber., Akad. Wiss. Wien, Math. Naturwiss, 20, 539 (1856).

[2] C. SORET
Arch. de Genève 3, 48 (1879).

[3] S. CHAPMAN and F. DOOTSON
Phil. Mag. 33, 248 (1917).

[4] D. JAFFE and P.G. SHEWMON
Acta Met. 12, 515 (1964).

[5] C. J. MEECHAN and G. W. LEHMAN
J. Appl. Phys. 33, 634 (1962)

[6] S. C. HO, Th. HEHENKAMP and H. B. HUNTINGTON
J. Phys. Chem. Solids 26, 251 (1965)

[7] R. A. SWALIN, W. C. OLANDER and P. LIN
Acta Met. 13, 1063 (1965)

[8] P.G. SHEWMON
J. Chem. Phys. 29, 1032 (1958)

[9] J. W. CAHN
Cité par W.G. BRAMMER dans la référence [11]

[10] H.G. FELLER and H. WEVER
J. Phys. Chem. Solids 24, 969 (1963)

[11] W.G. BRAMMER
Acta Met. 8, 630 (1960)

[12] P.G. SHEWMON
Acta Met. 8, 605 (1960)

[13] A. SAWATSKY
J. Nucl. Materials 2, 62 et 321 (1960)
J. Nucl. Materials 9, 364 (1963)

[14] J.W. DROEGE
Battelle Memorial Institute Report, 1502 (1961)

[15] L.S. DARKEN and R. A. ORIANI
Acta Met. 2, 841 (1954)

[16] O.D. GONZALEZ and R. A. ORIANI
Trans. AIME 233, 1878 (1965)

[17] R.P. MARSHALL
Trans. AIME 233, 1449 (1965)

[18] F.R. WINTER and H.G. DRICKAMER
J. Chem. Phys. 24, 492 (1956)

[19] D. JAFFE and P.G. SHEWMON
Acta Met. 12, 515 (1964)

[20] W. BIERMANN, D. HEITKAMP and T.S. LUNDY
Acta Met. 13, 71 (1965)

[21] V.B. FIKS
Sov. Phys. Solid. State 5 (12), 2549 (1964)

[22] V.B. FIKS
Sov. Phys. Solid State 3 (3), 724 (1961)

[23] G. SCHOTTKY
Phys. Stat. Solidi 8, 357 (1965)

[24] R.A. SWALIN, C.A. YIN
Acta Met. 15, 245 (1967)

[25] P.P. KUZ'MENKO
Ukr. Fiz. Zh. 7, 117 (1962)

[26] R.V. PENNEY
J. Phys. Chem. Solids 25, 335 (1964)

[27] P.S. HO, H.B. HUNTINGTON
J. Phys. Chem. Solids 27, 1319 (1966)

[28] H.B. HUNTINGTON, A.R. GRONE
J. Phys. Chem. Solids 20, 76 (1961)

[29] P.S. HO
J. Phys. Chem. Solids 27, 1331 (1966)

[30] A.D. LE CLAIRE
Phys. Rev. 93, 344 (1954)

[31] J.A. BRINKMAN
Phys. Rev. 93, 345 (1954)

[32] A.R. ALLNATT, S.A. RICE
J.Chem. Phys. 33, 573 (1960)

[33] L.A. GIRIFALCO
Phys. Rev. 128, 2630 (1962)

[34] T.F. ARCHBOLD, P.G. Mc-CORMICK
Trans. AIME 236, 713 (1966)

[35] H. HERING, H. WEVER
Zeit. Physik. Chemie N. Folge 53, 1 (1967)

[36] H. HERING, H. WEVER
Acta Met. 15, 377 (1967)

[37] A. LODDING, P. THERNQVIST
Z. Naturforsch. 21 a, 857 (1966)

[38] R.A. ORIANI
J. Chem. Phys. 34 (5), 1773 (1961)

[39] S.A. RICE
Phys. Rev. 112, 804 (1958)

[40] O.P. MANLEY, S.A. RICE
Phys. Rev. 117, 632 (1960)

[41] H.B. HUNTINGTON
Bull. Am. Phys. Soc. II, 11, 265 GC5 (1966)

[42] H. WEVER
Acta Met. 15, 443 (1967)

[43] G. A. SULLIVAN
Phys. Rev. 154, 605 (1967)

[44] P. THERNQVIST, A. LODDING
Zeit. Naturforsch. 21 a, 1310 (1966)

[45] A. B. LIDIARD
Phil. Mag. 5, 1171 (1960)

[46] A. BLANDIN, J. L. DEPLANTE
Metallic Solid Solutions, Benjamin, 1963

[47] G. K. WHITE
Exp. Techniques in Low Temp. Phys. Oxford, 1959

[48] P. P. KUZ'MENKO
Soviet Phys. Solid State 4 (2), 356 (1962)

[49] H. M. GILDER, D. LAZARUS
Phys. Rev. 145, 507 (1966)

[50] G. W. LEHMAN
J. Appl. Phys. 33 (2), 629 (1962)

[51] A. KUPER, H. LETAW, L. SLIFKIN, E. SONDER, C. T. TOMIZUKA
Phys. Rev. 96, 1224 (1954)

[52] C. T. TOMIZUKA, E. SONDER
Phys. Rev. 103, 1182 (1956)

[53] S. M. MAKIN, A. H. ROWE, A. D. LE CLAIRE
Proc. Phys. Soc. B 70, 545 (1957)

[54] P. L. GRUZIN
Prob. Metallov. Fiz. Metallov. Metallurgizdat 201 (1952)

[55] P. GLANSDORFF, I. PRIGOGINE
Physica 30, 351 (1964)

[56] C. BOSVIEUX, J. FRIEDEL
J. Phys. Chem. Solids 23, 123 (1962)

[57] Y. ADDA, J. PHILIBERT
La Diffusion dans les Solides
Bib. des Sc. et Techn. Nucléaires, Paris

[58] Y. ADDA, G. BREBEC, N. V. DOAN, M. GERL, J. PHILIBERT
Thermodynamics, IAEA SM 66/54 et 52 (1966)

[59] L. ONSAGER
Phys. Rev. 38, 2265 (1931)

[60] I. PRIGOGINE
Ac. Roy. Belg. Bull. Cl. Sc. 31, 600 (1945)

[61] D. N. SEIDMAN, R. W. BALLUFFI
Phys. Rev. 139, A 1824 (1965)

[62] B. ESCAIG
Acta Met. II, 565 (1963)

[63] A. L. PRANATIS, G. M. POUND
J. Met. 7, 664 (1955)

[64] J. G. HARPER, L. A. SHEPARD, J. E. DORN
Acta Met. 6, 507 (1958)

[65] M. GERL
Rapport CEA R 3096 (1966)

[66] M. GERL
J. Phys. Chem. Solids 28, 725 (1967)

[67] J. FRIEDEL
J. Phys. Rad. 14, 561 (1953)

[68] H. B. HUNTINGTON
Communication privée

[69] P. G. KLEMENS
Proc. Phys. Soc. A 68, 1113 (1955)

[70] H. B. HUNTINGTON
Phys. Rev. 91, 1092 (1953)

[71] G. K. WHITE, S. B. WOODS
Canad. J. Phys. 33, 58 (1955)

[72] L. TEWORDT
Phys. Rev. 109, 61 (1958)

[73] P. LEONARD
J. Phys. 28, 328 (1967)

[74] J. FRIEDEL
Low Temperature Physics, Les Houches (PUF 1961)

[75] J. FRIEDEL
J. Phys. Rad. 23, 692 (1962)

[76] LANDOLT-BORNSTEIN
II. Band, 6. Teil, 930-956 (1959)

[77] F. A. OTTER
J. Appl. Phys. 27, 197 (1956)

[78] C. A. DOMENICALI, F. A. OTTER
Phys. Rev. 95, 1134 (1954)

[79] R. S. CRISP, W. G. HENRY
Phil. Mag. 11, 841 (1965)

[80] N. V. DOAN
Rapport CEA (à paraître)

[81] M. T. BEAL, J. FRIEDEL
Phys. Rev. A 135, 446 (1964)

[82] C. P. FLYNN
Metallic Solid Solutions, Benjamin (1963)

[83] A. B. LIDIARD
IAEA SM 66/30 (1966)

[84] G. BREBEC N. V. DOAN, M. GERL
Scripta Metallurgica - à paraître (1968), Scripta Met. 2, 323 (1968).

[85] G. BREBEC, N. V. DOAN
Rapport CEA R 3480 - (1968).

Manuscrit reçu le 6.2.1968

FIN