

La migration des lacunes dans les métaux

Autor(en): **Paltenghi, J.-J. / Zahnd, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **41 (1968)**

Heft 1

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113873>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

La migration des lacunes dans les métaux¹⁾

par **J.-J. Paltenghi** et **J. Zahnd**

Laboratoire de Génie atomique de l'EPUL, Lausanne

(18 IX 67)

Résumé. Il est suggéré que le déplacement des défauts de structure cristalline est activé par des fluctuations thermodynamiques hétérophases locales. Cette conception conduit à l'expression de la fréquence de saut d'une lacune dans un métal. Les valeurs des paramètres de migration, calculées sur la base de leur définition expérimentale, sont en accord avec les résultats de mesure.

Introduction

Les traitements théoriques de la mobilité des défauts de structure ponctuels dans un cristal font en commun l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique global du cristal et de son milieu. Qu'ils tiennent le défaut pour une espèce chimique [1], que l'approche microscopique soit statistique [2] ou dynamique [3], ces deux dernières méthodes étant équivalentes [4], ils admettent en particulier l'équilibre thermique total du cristal.

Contrairement à cette conception, nous pensons que la migration des défauts ponctuels de structure est un processus hors équilibre thermodynamique pour le cristal, qui concerne la théorie des fluctuations thermodynamiques. Nous désirons montrer que le phénomène est relié à un type particulier de fluctuation.

1. Les fluctuations thermodynamiques

1.1. La fonction de distribution

Il est souvent nécessaire de considérer un système durant une période inférieure à son temps de relaxation. On reconnaît alors l'existence d'états d'équilibre partiel pour lesquels des parties du système total sont en équilibre statistique pour elles mêmes, tandis que le système total ne l'est pas [5].

Soit un système fermé, d'énergie interne E_t et de volume V_t constants, composé de deux sous-systèmes en équilibre statistique séparément, dont l'un, caractérisé par l'énergie interne E le volume V et l'entropie S est microscopique devant l'autre, appelé réservoir. La distribution ω de la probabilité de réaliser cette configuration est donnée par l'entropie S_t du système total, rapportée à la constante de Boltzmann k :

$$\omega = c t e \exp \frac{S_t}{k}. \quad (1)$$

¹⁾ Ce travail est subsidié par le Fond National Suisse de la Recherche Scientifique sous le No 4050.

Notons S_r l'entropie du réservoir. A l'équilibre, l'entropie n'est fonction que de l'énergie interne et du volume. Ainsi:

$$S_t = S_r(E_t - E; V_t - V) + S(E; V).$$

En développant S_r selon les variables E et V :

$$S_t = S_r(E_t; V_t) - E \frac{\partial S_r}{\partial E}(E_t; V_t) - V \frac{\partial S_r}{\partial V}(E_t; V_t) + S(E; V).$$

Le sous-système étant microscopique, nous avons:

$$\frac{\partial S_r}{\partial E}(E_t; V_t) = \frac{1}{T_0} \quad \frac{\partial S_r}{\partial V}(E_t; V_t) = \frac{P_0}{T_0}.$$

Où T_0 et P_0 sont respectivement les température absolue et pression du réservoir. La distribution cherchée s'écrit:

$$\omega(E, V) = c t e \exp - \frac{E + P_0 V - T_0 S}{k T_0}. \quad (2)$$

Il est important de remarquer que la grandeur $G = E + P_0 V - T_0 S$ n'est pas l'énergie libre de Gibbs du sous-système.

Il est facile de vérifier que la valeur de la distribution est maximale pour l'état d'équilibre total dans lequel le sous-système a la température T_0 et la pression P_0 du réservoir, ainsi que l'énergie interne E_0 , le volume V_0 et l'entropie S_0 correspondants. L'énergie $G = E_0 + P_0 V_0 - T_0 S_0$ est l'énergie libre de Gibbs du sous-système. En rapportant la distribution à sa valeur maximale $\hat{\omega}$:

$$\omega(E, V) = \hat{\omega} \exp - \frac{G - G_0}{k T_0}. \quad (4)$$

La probabilité de trouver le sous-système dans l'état $[E, E + dE]$ et $[V, V + dV]$ est:

$$d\phi(E, V) = \omega(E, V) dE dV. \quad (5)$$

Dans la suite il sera plus judicieux d'utiliser la fonction de distribution $\omega(T, V)$ où T est la température absolue du sous-système. Si $\partial(E, V)/\partial(T, V)$ est le Jacobien de la transformation choisie,

$$\omega(T, V) = \omega(E, V) \left| \frac{\partial(E, V)}{\partial(T, V)} \right|. \quad (6)$$

Introduisons la définition de la chaleur spécifique à volume constant C_v :

$$\omega(T, V) = \hat{\omega} C_v \exp - \frac{G(T, V) - G_0}{k T_0}. \quad (7)$$

Et la probabilité infinitésimale analogue à (5) devient:

$$d\phi(T, V) = \hat{\omega} C_v \exp - \frac{G(T, V) - G_0}{k T_0} dT dV. \quad (8)$$

1.2. *La normalisation*

A priori, nous ne pouvons normer la probabilité (8), car la constante de normalisation dépend de la forme de l'entropie S . Nous avons formellement :

$$\hat{\omega}^{-1} = \iint_0^{\infty} C_v \exp - \frac{G(T, V) - G_0}{k T_0} dT dV. \quad (9)$$

Cependant l'intégrale convergeant en général très rapidement loin de la valeur minimale G_0 de $G(T, V)$, nous nous bornons à considérer les petites fluctuations :

$$\begin{aligned} G(T, V) = G_0 + (T - T_0) \frac{\partial G}{\partial T} (T_0, V_0) + (V - V_0) \frac{\partial G}{\partial V} (T_0, V_0) \\ + \frac{1}{2} (T - T_0)^2 \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} (T_0, V_0) + \frac{1}{2} (V - V_0)^2 \frac{\partial^2 G}{\partial V^2} (T_0, V_0) \\ + (T - T_0) (V - V_0) \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial V} (T_0, V_0). \end{aligned} \quad (10)$$

A l'équilibre total les termes du premier ordre sont nuls, ainsi que la dérivée mixte. La distribution peut alors être approchée par une distribution doublement Gaussienne. On vérifie que les variables T et V , ainsi d'ailleurs que les variables S et P , sont statistiquement indépendantes.

Les variables E et V ne le sont pas :

$$\overline{(T - T_0)(V - V_0)} = 0 \quad \overline{(E - E_0)(V - V_0)} \neq 0. \quad (11)$$

La condition d'indépendance statistique pour les variables X et Y

$$\overline{(X - X_0)(Y - Y_0)} = 0 \quad (12)$$

est équivalente dans l'approximation à :

$$\frac{\partial^2 G(X, Y)}{\partial X \partial Y} (X_0, Y_0) = 0. \quad (13)$$

Introduisons, en plus de la chaleur spécifique C_{v0} le coefficient de compressibilité isotherme \varkappa à la température T_0 et volume V_0 :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} (T_0, V_0) = \frac{C_{v0}}{T_0} \quad \frac{\partial^2 G}{\partial V^2} (T_0, V_0) = \frac{1}{\varkappa V_0}.$$

L'intégration de (9) à l'aide de l'approximation (10) est possible :

$$\begin{aligned} \hat{\omega}^{-1} = C_{v0} \int_0^{\infty} \exp - \frac{(T - T_0) C_{v0}}{2 k T_0^2} dT \int_0^{\infty} \exp - \frac{(V - V_0)^2}{2 k T_0 \varkappa V_0} dV \\ \hat{\omega} = (2 \pi k T_0)^{-1} (C_{v0} T_0 \varkappa V_0)^{-1/2}. \end{aligned} \quad (14)$$

Les écarts quadratiques moyens de température et de volume sont :

$$\overline{(T - T_0)^2} = \frac{k T_0^2}{C_{v0}} \quad \text{et} \quad \overline{(V - V_0)^2} = \varkappa V_0 k T_0. \quad (15)$$

La fonction de distribution devient :

$$\omega(T, V) = (2 \pi k T_0)^{-1} (C_{v0} T_0 \varkappa V_0)^{-1/2} C_v \exp - \frac{G(T, V) - G_0}{k T_0}. \quad (16)$$

1.3. Les fluctuations thermodynamiques hétérophases

Les fluctuations thermodynamiques peuvent donner lieu à des changements de phase localisés. De telles fluctuations sont dites hétérophases. Nous ne nous intéresserons dans la suite qu'à la disparition de la phase solide, pour laquelle la température fluctue au-delà de la température de fusion.

2. L'activation de migration des défauts de structure ponctuels

Nous formulons dans cette section les hypothèses qui concernent le déplacement spontané des défauts de structure ponctuels dans les cristaux.

a) La migration d'un défaut qui nécessite un transfert de matière est activée par des fluctuations hétérophases locales. Le mouvement du défaut n'est possible que, lorsque dans son voisinage immédiat, la phase solide disparaît au profit de la phase liquide.

b) Accompagnant la fluctuation de température, une fluctuation de volume est requise, dont l'intensité dépend de la nature du défaut.

c) Le nombre d'atomes participant à la fluctuation est le plus petit nombre d'atomes dont le déplacement est nécessité par celui du défaut.

Remarquons que les hypothèses précédentes s'adaptent particulièrement au traitement des défauts à faible perturbation élastique (lacunes, bilacunes).

3. La migration des lacunes

3.1. La fréquence de saut

Le saut d'une lacune correspond au déplacement d'un atome. Le nombre de liaisons concernées par la fluctuation d'un atome est le nombre z de ses plus proches voisins. Or dans un cristal, à chaque atome sont attribuées $z/2$ liaisons en moyenne.

Nous négligerons la fluctuation de pression.

La probabilité de trouver un atome dans un état où la température T est supérieure à la température de fusion T_m , et le volume V supérieur à un volume d'activation V^* est (16):

$$\begin{aligned} p(T_m, V^*) &= (2 \pi k T_0)^{-1} \left(\frac{2 C_v}{N} T_0 \approx \frac{2 V_0}{N} \right)^{-1/2} \\ &\times \int_{T_m}^{\infty} \int_{2V^*/N}^{\infty} 2 \frac{C_v}{N} \exp - \frac{2 G(T, V) - 2 G_0}{N k T_0} dT dV \end{aligned}$$

dans laquelle N est le nombre d'Avogadro, et les grandeurs C_v , V , G sont molaires.

La fluctuation est large, devant les écarts quadratiques moyens; aussi nous utilisons l'approximation bien connue:

$$\begin{aligned} &\int_{T_m}^{\infty} \int_{2V^*/N}^{\infty} \frac{2 C_v}{N} \exp - \frac{2 G(T, V) - 2 G_0}{N k T_0} dT dV \\ &= \frac{2 C_v}{N} (T_m, V^*) \frac{(N k T_0)^2 2}{4 N \partial G / \partial T \partial G / \partial V (T_m, V^*)} \exp - \frac{2 G(T_m, V^*) - 2 G_0}{N k T_0} \end{aligned}$$

Introduisons les définitions de la fluctuation de pression P^*-P et du coefficient de dilatation volumique à pression constante β :

$$\begin{aligned}\frac{\partial G}{\partial T}(T_m, V^*) &= C_v(T_m, V^*) \left(1 - \frac{T_0}{T_m}\right) \\ \frac{\partial G}{\partial V}(T_m, V^*) &= \frac{\beta}{\alpha}(T_m - T_0) + P_0 - P^*.\end{aligned}\quad (18)$$

D'autre part, en différenciant $G = E - T_0 S + P_0 V$,

$$dG = dE - T_0 dS + P_0 dV \quad (19)$$

et quand on néglige la fluctuation de pression:

$$dG = dS(T - T_0) = C_p \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT \quad (20)$$

où C_p est la chaleur spécifique à pression constante, molaire. Si ΔS_m est l'entropie molaire de fusion, nous avons:

$$G(T_m, P_0) = G_0 + \int_{T_0}^{T_m} C_p \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT + (T_m - T_0) \Delta S_m. \quad (21)$$

La probabilité de trouver un atome marqué dans une fluctuation requise est donc: (17), (18), (21).

$$\begin{aligned}p(T_m, P_0) &= \left(\frac{T_0 \alpha}{C_{v0} V_0}\right)^{1/2} \frac{N k}{4 \pi \beta} \frac{T_m}{(T_m - T_0)^2} \exp \left\{ - \frac{2}{N k T_0} \right. \\ &\quad \left. \times \left[\int_{T_0}^{T_m} C_p \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT + \Delta S_m (T_m - T_0) \right] \right\}.\end{aligned}\quad (22)$$

Si la durée moyenne d'une fluctuation est τ , la fréquence de saut Γ d'une lacune est exprimée par: (22)

$$\Gamma = \frac{z}{\tau} p(T_m, P_0). \quad (23)$$

Les équations (22) et (23) rendent compte de la migration des lacunes dans un cristal monoatomique.

3.2. L'enthalpie de migration

Afin de confronter notre théorie aux résultats expérimentaux, nous introduisons les définitions expérimentales des paramètres de migration. Le plus important est l'enthalpie de migration H_V^M :

$$H_V^M = - \frac{\partial}{\partial(1/kT_0)} \ln \Gamma. \quad (24)$$

La variation prépondérante de Γ en fonction de la température de recuit T_0 est donnée par la variation de la fonction exponentielle:

$$H_V^M = \frac{2 \partial}{\partial(1/kT_0)} \frac{G - G_0}{N k T_0}. \quad (25)$$

L'enthalpie de migration coïncide avec la fluctuation $E - E_0 + P_0 (V - V_0)$.

$$H_V^M = \frac{2}{N} \left[\int_{T_0}^{T_m} C_p dT + \Delta H_m \right]. \quad (26)$$

où ΔH_m est l'enthalpie molaire de fusion.

3.3. L'énergie de migration

L'énergie de migration E_V^M est définie expérimentalement comme l'enthalpie de migration à pression nulle: $P_0 = 0$.

$$E_V^M = \frac{2}{N} \left[\int_{T_0}^{T_m(P_0=0)} C_p dT + \Delta H_m(P_0=0) \right]. \quad (27)$$

La table I donne pour différents métaux quelques valeurs de l'énergie de migration (27). La variation de ce paramètre est d'environ $5 \cdot 10^{-4}$ eV/°K. D'autre part, la chaleur spécifique et l'énergie de migration des métaux qui subissent des transitions de phases solides présentent des discontinuités (Ni, U, Fe). La température de recuit doit donc être précisée avec la valeur de l'énergie de migration.

Table I
Energies de migration (27) en eV pour différentes températures de recuit

Elément	200 °K	300 °K	400 °K	500 °K
Ag	0,84	0,79	0,74	0,68
Al	0,65	0,60	0,55	0,49
Au	0,91	0,86	0,80	0,75
Cu	0,93	0,88	0,83	0,78
Fe	1,54	1,50	1,44	1,38
Ge	1,26	1,22	1,17	1,11
Na	0,15	0,10	–	–
Ni	1,41	1,36	1,30	1,24
Pt	1,61	1,56	1,51	1,45
Si	1,83	1,79	1,75	1,70

Les déterminations expérimentales des énergies de migration des lacunes sont encore rares et controversées. La seule valeur qui semble bien établie concerne l'or. Dans la table II, quelques valeurs parmi les plus représentatives sont compilées avec les températures de recuit correspondantes. On constate qu'elles s'accordent avec les valeurs prédites par l'équation (27).

3.4. *Le volume de migration*

La définition expérimentale du volume de migration V_V^M d'une lacune est :

$$V_V^M = -k T_0 \frac{\partial}{\partial P_0} \ln \Gamma. \quad (28)$$

Avec la relation de Clapeyron,

$$\frac{dT_m}{dP_0} = \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m}$$

dans laquelle ΔV_m est le volume molaire de fusion, et l'équation (22) :

$$V_V^M = \frac{2 \Delta V_m}{N} \left[\frac{C_p(T_m)}{\Delta S_m} \left(1 - \frac{T_0}{T_m} \right) + 1 \right]. \quad (29)$$

Table II

Confrontation des valeurs expérimentales et théoriques des énergies de migration des lacunes dans les métaux

Elément	T_0 [°K]	$E_V^M(27)$ [eV]	E_V^M exp. [eV]	Références
Au	328	0,84	0,83	[6]
Au	333	0,83	0,82	[7]
Ag	300	0,79	0,78 ^{a)}	[8]
Ag	390	0,83	0,74	[9]
Al	220	0,63	0,62	[10]
Al	300	0,60	0,58	[11]
Cu	300	0,88	0,80	[12]
Cu	390	0,84	0,85	[13]
Na	320	0,09	env. 0,03 ^{b)}	[14]
Ni	380	1,32	1,4	[15]
Ni	520	1,23	1,35	[16]
Pt	688	1,36	1,38	[17]

a) Valeur extrapolée vers les faibles taux d'écroutissage.
b) Valeur indirecte déduite de l'autodiffusion du sodium.

Quelques valeurs du volume de migration V_V^M rapporté au volume atomique Ω à pression nulle et température ambiante sont données en table III.

Table III

Volumes de migration des lacunes (29)

Elément	K	Al	Ag	Au	Fe	Ge	Pb	Cu	Te	Bi
V_V^M/Ω	0,07	0,35	0,26	0,36	0,31	-0,18	0,19	0,25	0,07	-0,12

Le volume de migration (29) doit probablement être le paramètre le plus affecté par la perturbation élastique que nous avons négligée. Les valeurs données par la table III sont pourtant de l'ordre de grandeur des valeurs attendues [18].

Conclusion

Nos résultats confirment que la migration des défauts ponctuels dans les cristaux s'apparente aux processus de fluctuations thermodynamiques. Aussi la conception en usage, qui admet implicitement que la migration est un phénomène lent devant la relaxation thermique cristalline doit être modifiée. A notre sens, de nombreux renseignements sur le mouvement des imperfections de structure cristalline, et en particulier sur les coefficients de diffusion doivent être obtenus par l'étude des fluctuations thermodynamiques hétérophases.

Bibliographie

- [1] C. ZENER, in *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, p. 265 (Wiley, New York 1952).
- [2] G. H. VINEYARD, *J. phys. Chem. Sol.* **3**, 121 (1957).
- [3] S. A. RICE, *Phys. Rev.* **112**, 804 (1958).
- [4] H. R. GLYDE, *Rev. modern Phys.* **39**, 373 (1967).
- [5] LANDAU and LIFSHITZ, *Statistical Physics* (Pergamon Press, London 1959).
- [6] W. SCHÜLE, A. SEEGER, D. SCHUMACHER, K. KING, *Phys. Stat. Solidi* **2**, 1199 (1962).
- [7] J. E. BAUERLE, J. S. KOEHLER, *Phys. Rev.* **107**, N° 6 (1957).
- [8] R. KAMEL, E. ATTIA, *Acta Met.* **9**, 1047 (1961).
- [9] M. DOYAMA, J. S. KOEHLER, *Phys. Rev.* **127**, 21 (1962).
- [10] T. FEDERIGHI, in *Lattice Defects in Quenched Metals* p. 228. (Academic Press, New-York 1965).
- [11] C. PANSERI, T. FEDERIGHI, *Phil. Mag.* **3**, 1223 (1958).
- [12] C. BUDDIN, F. DENAYRON, A. LUCASSON, P. G. LUCASSON, *Acad. des Sciences* **256**, 1518 (1963).
- [13] P. WRIGHT, J. H. EWANS, *Phil. Mag.* **13**, 521 (1966).
- [14] R. FEDER, H. P. CHARBNAU, *Phys. Rev.* **149**, 464 (1966).
- [15] H. MUGHRABI, A. SEEGER, *Phys. Stat. Solidi* **19**, 251 (1967).
- [16] F. BELL, Thesis, (Aachen 1964).
- [17] J.-J. JACKSON, in *Lattice Defects in Quenched Metals* p. 475 (v. réf. [10]).
- [18] R. A. JOHNSON, E. BROWN, *Phys. Rev.* **127**, 446 (1962).