

TOUL
1967/DS

THÈSES

1967.2
(043)D.E

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

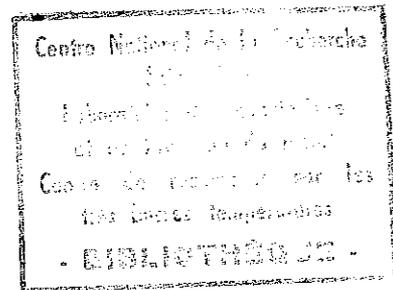
POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE PERETTO

PREMIÈRE THÈSE



LES DEFAUTS PONCTUELS DANS LE NICKEL

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 26 Avril 1967 devant la commission d'examen

MM. L. NEEL

Président

J. FRIEDEL

B. DREYFUS

D. DAUTREPPE

} Examineurs

GASTINEL A.	Mathématiques Appliquées
ANGLES-d'AURIAC	Mécanique des Fluides
DUCROS P.	Minéralogie Cristallographie
GLEMET R.	Chimie
LACAZE A.	Thermodynamique
BARRA J.	Mathématiques Appliquées
COUMES A.	Electronique
DECRANGE C.	Zoologie
PEBAY PEROULA	Physique
PERRELAUX J.	Géologie et Minéralogie
ROBERT A.	Chimie Papetière
BLAZET J.P.	Mécanique Physique
BONNET G.	Electronique
CAUQUIS G.	Chimie Générale
BOUFETIER L.	Chimie Minérale
DEPOMMIER P.	Etude Nucléaire et Génie Atomique

PROFESSEURS ASSOCIES

: MM. NAPP-ZINN	Botanique
AMAR H.	Physique du Solide
PARTIE E.	Physique du Solide
MURAKAMI-SHINGO	Mathématiques Pures

MAITRES DE CONFERENCES :

MM. DODU J.	Mécanique des Fluides
HACQUES G.	Calcul Numérique
LAUCIA R.	Physique Automatique
Mme KAHANE J.	Physique
POLOUJADOFF M.	Electrotechnique
DEPORTES C.	Chimie
Mme BOUCHE L.	Mathématiques
SARROT-REYNAUD	Géologie Propédeutique
Mme BONNIER M.J.	Chimie
KAHANE A.	Physique Générale
DOLIQUE J.M.	Electronique
BRIERE G.	Physique M.P.C.
DESRE P.	Chimie S.P.C.N.
LAJZEROWICZ J.	Physique M.P.C.
VALENTIN P.	Physique M.P.C.
BERTRANDIAS J.P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
LAURENT P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
CAUBET J.P.	Mathématiques Pures
PAYAN J.J.	Mathématiques
Mme BERTRANDIAS F.	Mathématiques Pures M.P.C.
LONGQUEU J.P.	Physique
NIVAT M.	Mathématiques Appliquées
SOHM J.C.	Electrochimie
ZADWORY F.	Electronique
DURAND F.	Chimie Physique
CARLIER G.	Biologie Végétale
AUBERT G.	Physique M.P.C.
DELPUECH J.J.	Chimie Organique
PFISTER J.C.	Physique C.P.E.M.
CHIBON P.	Biologie Animale
IDELMAN S.	Physiologie Animale
BLOCH D.	Electrotechnique
BRUGEL L.	I.U.T.
SIBILLE R.	I.U.T.

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES :

MM. RADELLI L.	Géologie
KEYSTON J.	Thermodynamique
WAKIYAMA T.	Physique du Solide
SAWCZUK A.	Mécanique des Fluides
CHEEKE J.	Thermodynamique
YAMADA O.	Physique du Solide
WITKOWSKI A.	Physique Générale

LISTE des PROFESSEURS

DOYEN HONORAIRE : M. MORET

DOYEN M. WEIL Chaire de Thermodynamique

-oOo-

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. NEEL Louis	Chaire de Physique Expérimentale
HEILMANN René	Chaire de Chimie
KRAVTCHEVCO Julien	Chaire de Mécanique Rationnelle
CHABAUTY Claude	Chaire de Calcul Différentiel et Intégral
BENOIT Jean	Chaire de Radioélectricité
CHEVE Marcel	Chaire de Chimie Papetière
WEIL Louis	Chaire de Thermodynamique
FELICI Noël	Chaire d'Electrostatique
KUNTZMANN Jean	Chaire de Mathématiques Appliquées
BARBIER Reynold	Chaire de Géologie Appliquée
SANTON Lucien	Chaire de Mécanique des Fluides
OZENDA Paul	Chaire de Botanique
FALLOT Maurice	Chaire de Physique Industrielle
KOSZUL Jean-Louis	Chaire de Mathématiques M.P.C.
MOUSSA André	Chaire de Chimie Nucléaire
TRAYNARD Philippe	Chaire de Chimie Générale
SOUTIF Michel	Chaire de Physique Générale
CRAYA Antoine	Chaire d'Hydrodynamique
BESSON Jean	Chaire de Chimie
BLAMEERT Maurice	Chaire de Mathématiques
MICHEL Robert	Chaire de Minéralogie et Pétrographie
BONNIER Etienne	Chaire d'Electrochimie et Electrometallurgie
DESSAUX Georges	Chaire de Physiologie Animale
PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et Electrotech
YOCOZ Jean	Chaire de Physique Nucléaire Théorique
DEBELMAS Jacques	Chaire de Géologie Générale
VAUQUOIS B.	Chaire de Calcul Electronique
BARBIER J-Claude	Chaire de Physique
BUYLE-BODIN Maurice	Chaire d'Electronique
ARNAUD Paul	Chaire de Chimie M.P.C.
SENGEL P.	Chaire de Zoologie
BARNOUD F.	Chaire de Biosynthèse de la Cellulose
GAGNAIRE Didier	Chaire de Chimie Physique
RASSAT A.	Chaire de Chimie Systématique

<u>PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL</u> : MM.	GALVANI O.	Mathématiques
	REULOS R.	Théorie des Champs
	AYANT Y.	Physique Approfondie
	GALLISSOT	Mathématiques
Mlle	L'JTZ E.	Mathématiques
	BOUCHEZ R.	Physique Nucléaire
	LLIBOUTRY L.	Géophysique
	GERNER R.	Mathématiques
	PAUHENET R.	Electrotechnique
	BARJON R.	Physique Nucléaire
	SILBER R.	Mécanique des Fluides
	DREYFUS B.	Thermodynamique
	KLEIN J.	Mathématiques
	VAILLANT F.	Zoologie et Hydrobiologie
	BRISCONNEAU P.	Physique
Mme	KOFLER L.	Botanique

<u>PROFESSEURS SANS CHAIRE</u> :	MM.	GIDON P.	Géologie et Minéralogie
		GIRAUD P.	Géologie
		PERRET R.	Servomécanismes
Mme		BARBIER M.J.	Electrochimie
Mme		SCUTIF J.	Physique
		CORAN J.	Electrotechnique
		DEFASSEL R.	Mécanique des Fluides

GASTINEL A.	Mathématiques Appliquées
ANGLES-d'AURIAC	Mécanique des Fluides
DUCROS P.	Minéralogie Cristallographie
GLEMET R.	Chimie
LACAZE A.	Thermodynamique
BARRA J.	Mathématiques Appliquées
COUMES A.	Electronique
DEGRANGE C.	Zoologie
PEBAY PEROULA	Physique
PERREAUX J.	Géologie et Minéralogie
ROBERT A.	Chimie Popetière
BLAZEP J.P.	Mécanique Physique
BONNET G.	Electronique
CAUQUIS G.	Chimie Générale
BONNETIERE L.	Chimie Minérale
DEPOMMIER P.	Etude Nucléaire et Génie Atomique

PROFESSEURS ASSOCIES

: MM. NAPP-ZINN	Botanique
AMAR H.	Physique du Solide
PARTHE E.	Physique du Solide
MUEAKAMI-SHINGO	Mathématiques Pures

MAITRES DE CONFERENCES :

MM.	DODU J.	Mécanique des Fluides
	HACQUES G.	Calcul Numérique
	LAUCIA R.	Physique Automatique
Mme	KAHANE J.	Physique
	POLOUJADOFF M.	Electrotechnique
	DEPORTES C.	Chimie
Mme	BOUCHE L.	Mathématiques
	SARROT-REYNAUD	Géologie Propédeutique
Mme	BONNIER M.J.	Chimie
	KAHANE A.	Physique Générale
	DOLIQUE J.M.	Electronique
	BRIERE G.	Physique M.P.C.
	DESRE P.	Chimie S.P.C.N.
	LAJZEROWICZ J.	Physique M.P.C.
	VALENTIN P.	Physique M.P.C.
	BERTRANDIAS J.P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
	LAURENT P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
	CAUBET J.P.	Mathématiques Pures
	PAYAN J.J.	Mathématiques
Mme	BERTRANDIAS F.	Mathématiques Pures M.P.C.
	LONGQUEU J.P.	Physique
	NIVAT M.	Mathématiques Appliquées
	SOHM J.C.	Electrochimie
	ZADWORNY F.	Electronique
	DURAND F.	Chimie Physique
	CARLIER G.	Biologie Végétale
	AUBERT G.	Physique M.P.C.
	DELPUECH J.J.	Chimie Organique
	PFISTER J.C.	Physique C.P.E.M.
	CHIBON P.	Biologie Animale
	IDELMAN S.	Physiologie Animale
	BLOCH D.	Electrotechnique
	BRUGEL L.	I.U.T.
	SIBILLE R.	I.U.T.

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES :

MM.	RADELLI L.	Géologie
	KEYSTON J.	Thermodynamique
	WAKIYAMA T.	Physique du Solide
	SAWCZUK A.	Mécanique des Fluides
	CHEEKE J.	Thermodynamique
	YAMADA O.	Physique du Solide
	WITKOWSKI A.	Physique Générale

Remercier est un art difficile.

Je remercie Mr. le Professeur L. NEEL de m'avoir permis de réaliser ce travail de thèse.

Je remercie MM. les Professeurs J. FRIEDEL et B. DREYFUS de leur participation à la Commission d'Examen.

Je remercie Mr. D. DAUTREPPE des conversations nombreuses, contradictoires et amicales que nous avons eues.

Je remercie Mr. P. MOSER de la part éducative et efficace qu'il a prise à la réalisation des expériences.

Il est impossible de citer nommément tous ceux envers qui je suis débiteur, tant il est vrai que les travaux entrepris ici, sont des travaux d'équipe. Je tiens cependant à remercier particulièrement Mr. A. BOURRET, Mr. E. BONJOUR, Mr. G. GARNIER de son aide amicale, Mr. F. VANONI, Mme E. CASTEJON et Mr. J. LE CALVEZ, ainsi que le personnel des Sections de Physique du Solide, de Physico-Chimie Basse-Température, des Accélérateurs et du Service des Piles.

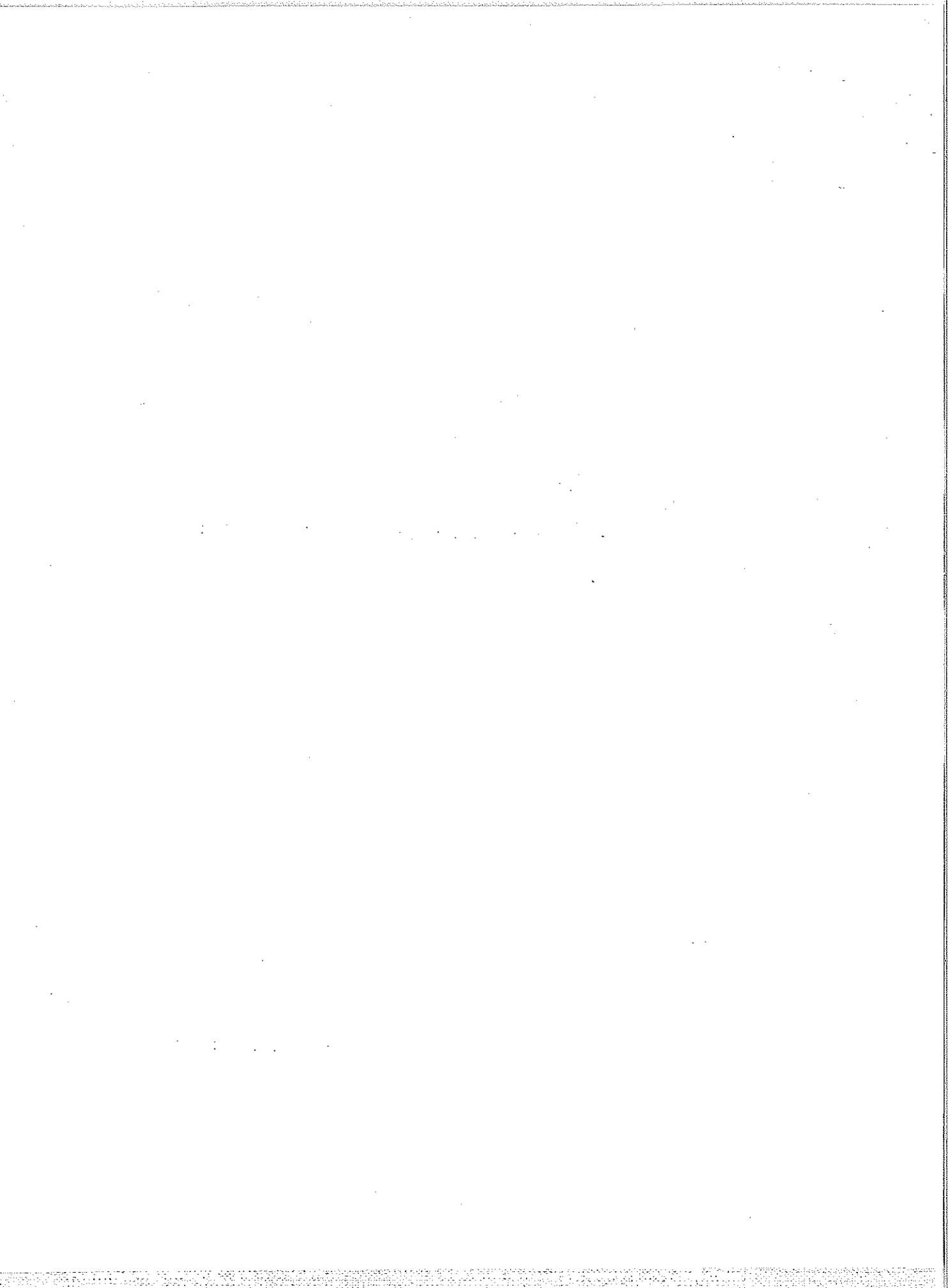


TABLE DES MATIERES

	Page
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>1 - UNE DESCRIPTION DES DEFAUTS PONCTUELS DANS LES METAUX</u>	5
<u>1-1 - Statique des défauts ponctuels</u>	5
1-1-1 - Le rôle de la symétrie dans la statique des cristaux perturbés.	5
1-1-2 - Représentation des défauts par un point de l'espace à 3 dimensions	7
1-1-3 - Structures possibles pour les défauts strictement ponctuels dans les cristaux C.F.C.	10
1-1-4 - Structures possibles pour les défauts complexes à 2 composantes dans les cristaux C.F.C.	14
<u>1-2 - Cinématique des défauts ponctuels</u>	27
1-2-1 - Processus d'évolution des défauts ponctuels.	27
1-2-2 - Evolution des défauts dans un cristal non perturbé par une action extérieure.	28
1-2-3 - Evolution des défauts dans un cristal perturbé par une action extérieure.	36
1-2-4 - Couplage des défauts avec l'aimantation.	40
1-2-5 - Le traînage magnétique	46
<u>1-3 - Annihilation des défauts ponctuels</u>	
1-3-1 - Processus d'annihilation des défauts ponctuels.	52
1-3-2 - Résolution des problèmes d'annihilation par la méthode des équations de cinétique chimique.	54

1-3-3	- Critique de la méthode des équations de cinétique chimique.	62
1-3-4	- Interaction possible entre défauts ponctuels.	65
2	- <u>UN MODELE POUR LA NATURE DES DEFAUTS PONCTUELS DANS LE NICKEL</u>	69
2-1	- <u>Création des défauts ponctuels</u>	69
2-2	- <u>Le nickel irradié avec des électrons</u>	73
2-2-1	- Etude de la résistivité électrique.	74
2-2-2	- Etude des propriétés magnétiques - Le traînage magnétique.	85
2-2-3	- Résultats d'autres moyens d'investigations.	93
2-3	- <u>Le nickel irradié avec des neutrons</u>	94
2-3-1	- Etude de la résistivité électrique	97
2-3-2	- Etude du traînage magnétique.	101
2-3-3	- Etude par microscopie électronique.	112
2-4	- <u>Trempe et déformation à froid</u>	117
2-4-1	- La trempe.	117
2-4-2	- La déformation à froid.	121
3	- <u>LE STADE I : L'INTERSTITIEL</u>	125
3-1	- <u>Structure des défauts qui s'annihilent au stade I.</u>	125
3-1-1	- Le défaut I_E .	125
3-1-2	- Les défauts I_B et I_C .	126
3-1-3	- Les défauts I_D .	136
3-2	- <u>La réorientation des défauts au stade I</u>	139
3-2-1	- L'énergie d'activation de réorientation de l'interstitiel.	139
3-2-2	- Le processus de réorientation de l'interstitiel libre.	140
3-2-3	- La réorientation des paires proches I_B et I_C .	151

3-3 - <u>L'annihilation des défauts au stade I</u>	152
3-3-1 - Evolution de la réorientation de l'interstitiel libre au cours de son annihilation.	152
3-3-2 - Nombre de sauts effectués par l'interstitiel avant l'annihilation.	157
3-3-3 - Cinétique d'annihilation de l'interstitiel libre.	163
3-3-4 - Interprétation de la cinétique d'annihilation de l'interstitiel libre.	164
3-3-5 - Absorption des interstitiels dans les parois de Bloch.	173
3-3-6 - Annihilation des paires proches I_B et I_C .	174
3-3-7 - Annihilation des paires proches I_D .	177
3-3-8 - Energie de couplage magnétocristallin de l'interstitiel libre.	178
3-3-9 - Résistivité des paires de Frenkel.	182
4 - <u>LE STADE II : LES COMPLEXES D'INTERSTITIELS</u>	184
4-1 - <u>Le stade II_B : le di-interstitiel</u>	184
4-1-1 - Création des di-interstitiels.	184
4-1-2 - Réorientation des di-interstitiels.	187
4-1-3 - Annihilation des di-interstitiels.	188
4-1-4 - Structure du di-interstitiel.	193
4-2 - <u>Le stade II'_A : le complexe interstitiel-impureté</u>	193
4-2-1 - Création du complexe.	193
4-2-2 - Réorientation et structure du complexe.	200
4-2-3 - Annihilation du complexe.	202
4-3 - <u>Les complexes d'interstitiels i_n ou I^+-i_n</u>	203
4-3-1 - Création des complexes : la nucléation.	203
4-3-2 - Réorientation des complexes.	209
4-3-3 - Evolution et annihilation des complexes.	210

5 - <u>LES STADES III ET IV : LES LACUNES ET LES COMPLEXES DE LACUNES</u>	219
5-1 - <u>Le stade III : la bilacune</u>	219
5-1-1 - Création des bilacunes.	219
5-1-2 - Réorientation et structure des bilacunes.	221
5-1-3 - Annihilation des bilacunes.	225
5-2 - <u>Le stade IV : la monolacune et les complexes de lacunes</u>	231
5-2-1 - Le stade IV : la monolacune.	231
5-2-2 - Les complexes de lacunes.	233
<u>CONCLUSION</u>	235
<u>TABLEAU RECAPITULATIF DU MODELE PROPOSE</u>	240
<u>APPENDICE</u>	244

I N T R O D U C T I O N

Les défauts sont des écarts à la périodicité de la structure cristalline. La perturbation, pour les défauts ponctuels, n'est importante que sur quelques volumes atomiques et, par conséquent, est invisible en microscopie électronique. Aussi l'étude des défauts ponctuels s'appuie sur les modifications macroscopiques qu'ils provoquent sur les propriétés du cristal. Des renseignements tirés de l'exploration de différentes propriétés physiques sur des échantillons perturbés de différentes façons, on espère établir les points suivants :

a) - La *nature* du défaut ou de l'ensemble des défauts responsables de telle modification déterminée d'une certaine propriété physique. La nature du défaut est définie par une manipulation génératrice. Par exemple, l'introduction dans le cristal d'un ion de même nature que la matrice définit un défaut de nature interstitielle.

b) - La *structure* du défaut. Elle est déterminée par la répartition dans l'espace des ions qui le compose. En fait nous considérons que la position du centre de gravité et le groupe de symétrie du défaut c'est-à-dire l'ensemble des opérations de symétrie qui laissent les ions invariant dans leur ensemble, suffisent pour définir la structure du défaut (voir § 1.1).

c) - Les caractéristiques de l'*évolution de la structure* du défaut. Ces caractéristiques sont la structure du défaut en position de col, l'énergie d'activation qui pilote l'évolution et le réseau de diffusion sur lequel se déplace le centre de gravité (voir § 1.2).

d) - Les caractéristiques de l'*annihilation* du défaut. Ces caractéristiques sont la nature du défaut avec lequel le défaut réagit pour s'annihiler ou se transformer, l'énergie de guérison qui pilote la transformation et la structure du nouveau défaut ainsi créé. Elles sont liées à l'énergie d'interaction entre les défauts et, éventuellement, à leur répartition topographique originelle.

Le premier problème important parce qu'il commande toutes les interprétations ultérieures, est la détermination de la nature des défauts. Il existe des désaccords entre les différents groupes qui travaillent sur le sujet. Pour un ensemble donné d'expériences, plusieurs modèles sont possibles. Dans le plan que nous avons adopté, *le modèle de la nature des défauts dans le nickel est proposé d'emblée (au chapitre 2)*. Il est appuyé d'une part sur des expériences de base qui ont été réalisées soit par d'autres chercheurs soit par nous-mêmes, et d'autre part sur l'idée que l'on a de la nature des défauts créés dans tel type d'expérience. Il est sans contradictions internes (critère de cohérence) et il est le plus simple (critère de simplicité).

La charpente du modèle est alors étayée par des expériences complémentaires qui cherchent à préciser la struc-

ture, l'évolution et l'annihilation des défauts (chapitres 3, 4 et 5).

Au voisinage du centre de la perturbation, le cristal doit être considéré non comme un continuum mais comme un ensemble d'ions individualisés. Le recours aux calculateurs à grande vitesse est donc indispensable à la détermination des structures des défauts et des énergies d'activation. Un modèle de quelques centaines d'ions a été traité par les méthodes du calcul mécanique⁽¹⁾⁽²⁾. Mais les résultats sont très sensibles aux potentiels d'interactions interioniques choisis et l'utilisation dans le cas des métaux, de potentiels d'interaction par paires, de forces centrales, est criticable (voir § 1-3 de l'annexe). Aussi, dans l'incapacité de décrire correctement les potentiels cristallins, nous a-t-il paru intéressant d'utiliser des *considérations de symétrie pour proposer des caractéristiques qualitatives possibles* pour un défaut de nature donnée : structures, processus d'évolution et même processus d'annihilation. C'est l'expérience qui décide laquelle de ces caractéristiques est réalisée. Les expériences de relaxation (magnétique, élastique, etc...), sensibles aux propriétés de symétrie des défauts, sont bien adaptées à cette identification. Par ailleurs, la comparaison avec des expériences qui y sont insensibles (résistivité, énergie stockée, etc...) met en évidence ceux des défauts qui induisent des phénomènes de relaxation et ceux qui n'en induisent

(1) R.A. JOHNSON - Phys. Rev. 145, 423 (1966)

(2) J.B. GIBSON, A.N. GOLAND, M. MILGRAM et G.M. VINEYARD
Phys. Rev. 120, 1229 (1960)

pas : elle aide puissamment à l'élaboration du modèle. Les considérations de symétrie sont développées dans une annexe qui est résumée dans le chapitre 1⁽¹⁾.

Si le modèle est confirmé par des expériences ultérieures, on peut y voir un moyen de préciser les interactions fortes de quelques eV entre les ions et de tester les potentiels utilisés pour les calculs mécaniques.

(1) Les dispositifs et les techniques expérimentaux sont décrits dans les thèses de Mme C. MINIER-CASSAYRE (Grenoble 1965), de MM. P. MOSER (Grenoble 1965) et P. VIGIER (Grenoble 1966).

1 - UNE DESCRIPTION DES DEFAUTS PONCTUELS DANS LES METAUX

1-1 - STATIQUE DES DEFAUTS PONCTUELS

Nous proposons une méthode de recherche systématique des structures possibles pour les défauts ponctuels.

1-1-1 - Le rôle de la symétrie dans la statique des cristaux perturbés

La limite de validité de la théorie de l'élasticité est atteinte si l'on ne peut plus considérer les déplacements des noyaux des atomes du cristal déformé comme très petits devant la distance qui les sépare. La manipulation génératrice du défauts provoque une perturbation du réseau par rapport au réseau parfait qui est localement importante et qui va diminuant pour s'annuler à l'infini. Ainsi le cristal est divisé en deux régions.

a) - Une région R fermée, fortement perturbée, dans laquelle la théorie de l'élasticité ne s'applique pas. Elle contient N noyaux de coordonnées \vec{r}_i .

b) - Une régions R', le restant du cristal, faiblement perturbée, dans laquelle la théorie de l'élasticité des milieux anisotropes peut s'appliquer.

Il est possible d'exprimer l'énergie potentielle du cristal en fonction des seuls \vec{r}_i :

$$V = V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (1)$$

La structure du défaut est la solution du système de $3N$ équations à $3N$ inconnues :

$$\nabla_{\vec{r}_i} V = 0, \quad (i=1, \dots, N) \quad (2)$$

Si à la solution du système d'équations (2) correspond un vrai minimum de l'énergie, on dit que le défaut est en position de puits. Sinon, on dit que le défaut est en position de col.

C'est l'action de la région R' sur la région R qui assure la cohérence entre la zone perturbée et le cristal parfait. Cette action est invariante dans les opérations du groupe du système cristallin G_C : la structure doit présenter quelques-uns des caractères de symétrie du cristal parfait.

Nous utilisons donc le critère suivant : nous cherchons les structures possibles pour le défaut parmi celles qui sont les plus cohérentes avec le cristal parfait, c'est-à-dire qui présentent le plus d'éléments de

symétrie qui soient communs aux régions R et R'. L'ensemble des éléments de symétrie qui laissent les régions R et R' invariantes est appelé groupe de symétrie du défauts : G_d (1).

1-1-2 - Définition du centre de gravité d'un défaut ponctuel

Nous n'avons pas besoin, dans les problèmes qui nous préoccupent, de connaître le détail de la structure du défaut, c'est-à-dire l'ensemble des positions \vec{r}_i des ions de la région R. Une structure d'un défaut de nature donnée est simplement caractérisée par le groupe G_d , déjà défini, qui détermine les propriétés de symétrie du défaut et par un point, appelé centre de gravité du défaut, qui permet de le repérer dans un système d'axe lié au cristal.

Le centre de gravité G est défini par la relation :

$$\vec{G} = \sum_{i} \vec{r}_{io} \phi_i \quad (3)$$

(1) Voir A.S. NOWICK, - IBM Research Laboratory - Research paper n° 1310 (1964).

avec

$$\phi_i = \lim_{\vec{r}_i \rightarrow \vec{r}_{i0}} \frac{|\nabla_{\vec{r}_i} V|^2}{\sum_{\vec{r}_i} |\nabla_{\vec{r}_i} V|^2} \quad (4)$$

où \vec{r}_{i0} est la solution du système (2).

Un ensemble d'ions de coordonnées \vec{r}_i peut de même être doté d'un centre de gravité défini par :

$$\vec{G} = \sum_{\vec{r}_i} \vec{r}_i \phi_i \quad (5)$$

$$\phi_i = \frac{|\nabla_{\vec{r}_i} V|^2}{\sum_{\vec{r}_i} |\nabla_{\vec{r}_i} V|^2} \quad (6)$$

L'évolution d'un défaut d'une structure en position de puits à une autre structure en position de puits peut, alors, être suivie par le mouvement du centre de gravité des arrangements intermédiaires des ions.

Soit P le point du cristal parfait qui correspond au point G du cristal perturbé. Nous appelons groupe du centre de gravité G_P , l'ensemble des éléments de symétrie qui laissent à la fois le point P et le cristal parfaits invariants.

Le groupe G_d est nécessairement inclus dans G_P puisque si $S \in G_d$, $S\vec{G} = \vec{G}$ (d'après les relations 3 et 4 et l'invariance de $|\nabla_{\vec{r}} V|^2$ dans les opérations S) : \vec{G} est donc invariant dans S .

Dans cette représentation des défauts, le critère de symétrie s'énonce de la façon suivante :

On cherche les structures possibles pour le défaut parmi celles dont :

a) - Les centres de gravité G sont aux points P de la cellule de Wigner-Seitz, de groupe G_P d'ordres les plus élevés.

b) - Les groupes de symétrie G_d sont parmi les sous-groupes de G_P ($G_d \subseteq G_P$) ceux d'ordres les plus élevés, compte-tenu de la nature du défaut.

En général $G_d = G_P$, mais si cette condition nécessite la superposition de deux ions, la structure est abandonnée au profit de structures de symétrie G_d immédiatement inférieure obtenues en éliminant un sous-groupe de G_P , ($G_d \subseteq G_P$).

Notons les points suivants :

Les groupes envisagés obéissent à la relation d'ordre :

$$G_d \subseteq G_P \subseteq G_c$$

En particulier une structure dont le centre de gravité ne se trouve sur aucun élément de symétrie ($G_P = I$) ne présente aucun élément de symétrie.

A tout point d'une cellule de Wigner-Seitz qui est un centre d'inversion pour le cristal parfait est nécessairement associée une structure (un extrémum pour l'énergie) dont le centre de gravité est en ce point.

Soit en un point P de groupe G_P (ordre N_P) le centre de gravité d'une structure de groupe G_d (ordre N_d). On montre que le nombre de structures de même centre de gravité identiques à une rotation près est N_P/N_d .

Les réseaux des centres de gravité des structures identiques à un déplacement près, se déduisent des centres de gravité de ces structures dans une cellule de Wigner-Seitz par application de groupe des translations dans son ensemble. Par contre, si les centres de gravité sont sur la cellule de Wigner-Seitz, les réseaux s'obtiennent par application du groupe des translations associé au système cristallin seulement (par exemple les translations du réseau cubique simple pour les cristaux de symétrie cubique).

1-1-3 - Structures possibles pour les défauts strictement ponctuels dans les cristaux C.F.C.

Dans la cellule de Wigner-Seitz des cristaux C.F.C. on distingue quatre points particuliers. α , β et δ sont des centres d'inversion, γ est un centre d'inversion-rotation (d'ordre 4). Aux points α et β les groupes G_P sont des holoédries du système cubique (groupe $(m\bar{3}m)$): $G_P = G_c$. En γ le groupe G_P est l'hémiédrie tétraédrique du système cubique (groupe $(\bar{4}3m)$). En δ le groupe G_P est l'holoédrie du système

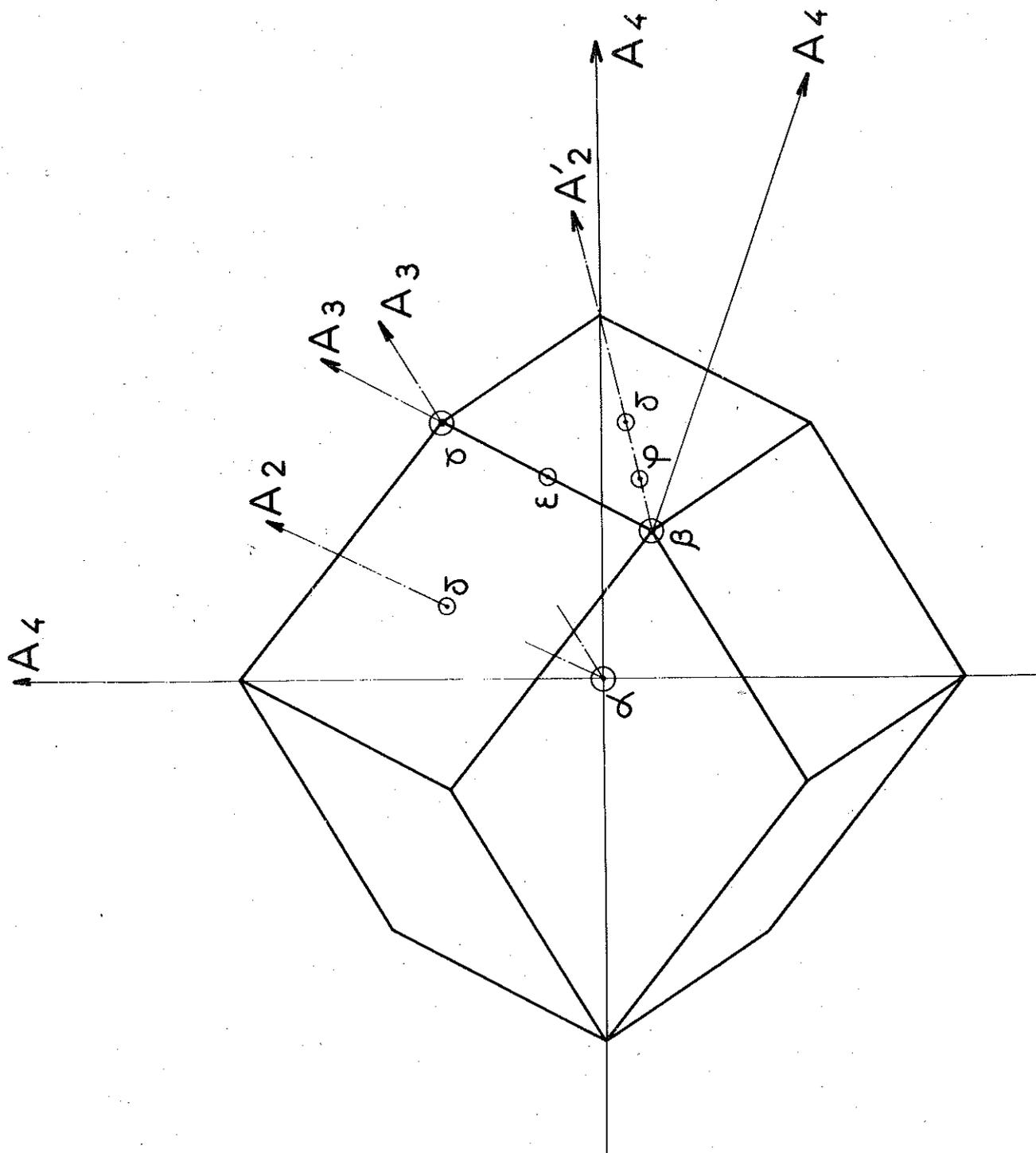


Figure 1 - Points de grande symétrie de la cellule de WIGNER-SEITZ des structures C.F.C.

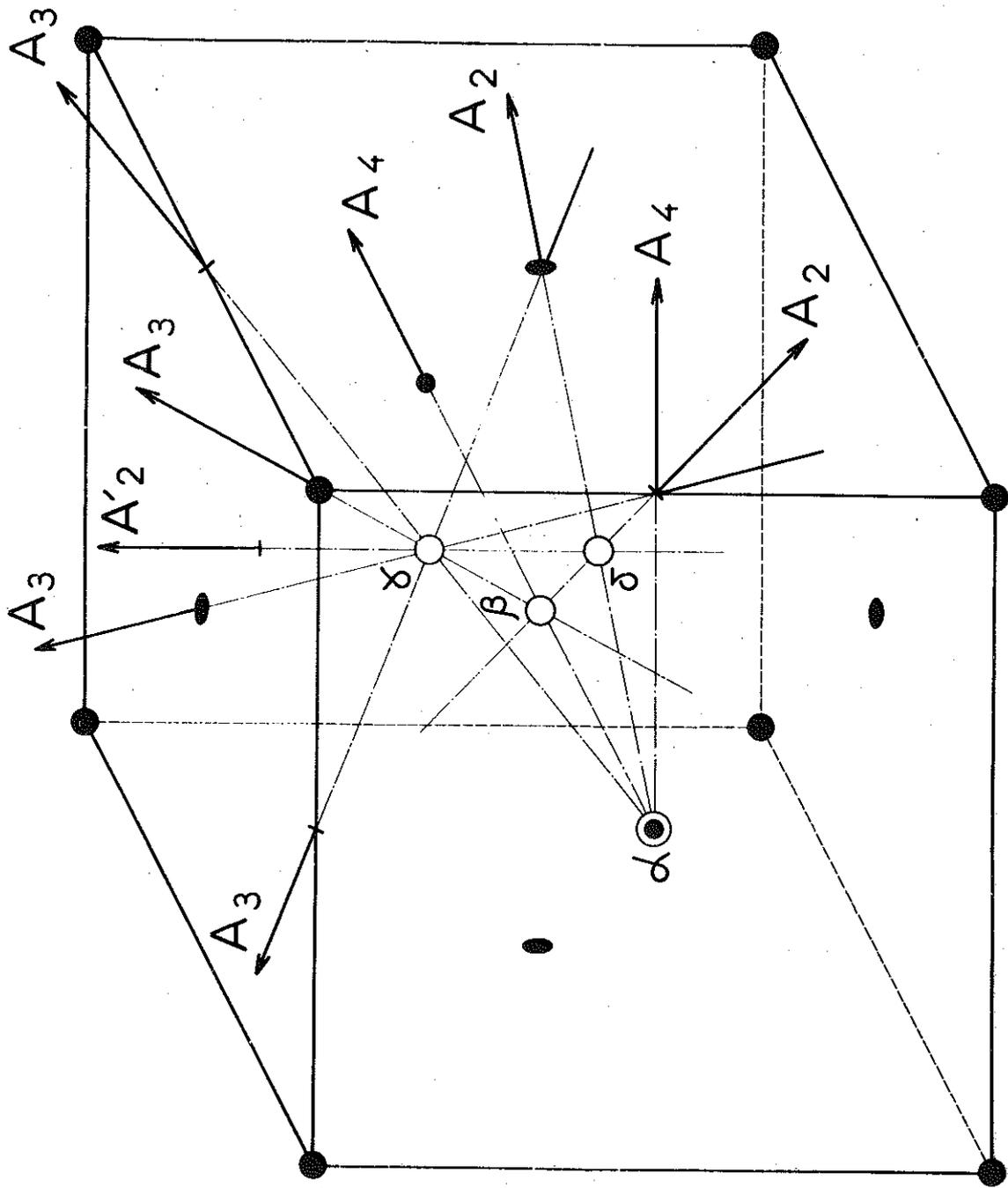


Figure 2 - Disposition des points de grande symétrie dans la maille des réseaux C.F.C.

orthorhombique (groupe (mmm)). Des points tels que ϵ entre β et α , et ϕ entre β et δ moins symétriques peuvent correspondre à des extrêmes d'énergie car ils occupent une position particulière par rapport aux ions proches-voisins. Ils en sont les centres de gravité : ce sont des extrêmes pour l'énergie potentielle dans une interaction de premiers-voisins (fig. 1 et 2).

On ne change pas la symétrie G_P au point P si l'on y place un ion supplémentaire. On obtient ainsi trois structures possibles pour le défaut interstitiel dans les cristaux C.F.C. pour lesquelles $G_d = G_P$; ce sont :

- l'interstitiel $i\beta$, $G_d = (m3m)$: interstitiel octaédrique
- l'interstitiel $i\gamma$, $G_d = (\bar{4}3m)$: interstitiel tétraédrique
- l'interstitiel $i\delta$, $G_d = (mmm)$: crowdion (en position de col ou de puits).

On ne peut pas placer un ion supplémentaire au point α , mais il est possible de trouver des structures de centre de gravité α et de symétrie plus faible que celle du point α ($m3m$). On construit ainsi des interstitiels dédoublés qui conservent un axe de symétrie A_2 , A_3 ou A_4 . Ce sont :

- l'interstitiel $i\alpha(110)$, $G_d = (mmm)$: crowdion (en position de puits ou de col)
- l'interstitiel $i\alpha(111)$, $G_d = (\bar{3}m)$: interstitiel trigonal
- l'interstitiel $i\alpha(100)$, $G_d = (\frac{4}{m}mm)$: interstitiel tétragonal (ou interstitialcy).

L'interstitiel $i\epsilon$ est l'interstitiel triangulaire $G_d = (3)$ et $i\phi$ un interstitiel tétraédrique (mais d'un tétraèdre irrégulier) $G_d = (2)$ (fig. 3).

Les manipulations génératrices des lacunes et des interstitiels sont complémentaires. Là où l'on construit une seule structure pour l'interstitiel, il est possible d'en construire plusieurs pour la lacune et vice-versa (fig. 4).

Enfin les structures possibles pour l'atome étranger en insertion se déduisent de celles de l'interstitiel, à cela près que les structures dédoublées ne présentent plus de centre d'inversion (fig. 5).

1-1-4 - Structures possibles pour les défauts complexes à deux composantes dans les cristaux C.F.C.

Si l'interaction entre les composantes n'est pas trop forte, un défaut complexe à deux composantes peut être considéré comme un ensemble de deux défauts strictement ponctuels, chacun perturbant la structure de l'autre. Une interaction forte transforme le complexe en un défaut de structure entièrement différente. Lorsque la première approximation est valable le complexe est noté $A-B \begin{matrix} G_1 G_2 (|G_1 G_2\rangle) \\ S_1 S_2 \end{matrix}$

où A et B sont les deux composantes du défaut, G_1 et G_2 les points de la cellule de Wigner-Seitz où se trouvent leurs centres de gravité et S_1 et S_2 leurs structures avant relaxation. $|G_1 G_2\rangle$ indique la position de G_2 dans le cristal, G_1 étant fixé. On ne s'intéresse qu'aux structures du complexe qui sont construites sur les structures les plus stables de chaque composante.

Si n_1 est le nombre de structures S_1 au point G_1 et n_2 au point G_2 , au couple $(G_1 G_2)$ sont associées $n_1 \cdot n_2$ structures différentes pour le complexe. Lorsque $n_1 = n_2 = 1$, à un couple $(G_1 G_2)$ est associée une seule structure : le couple $(G_1 G_2)$ est caractéristique du défaut. On appelle groupe

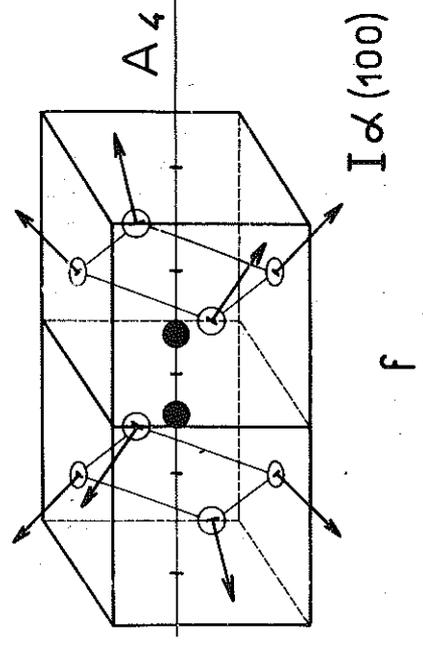
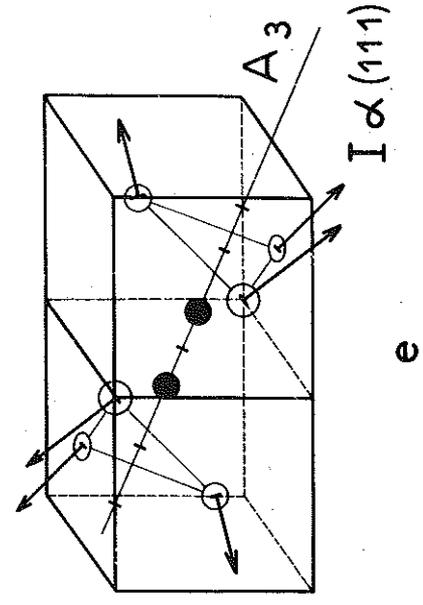
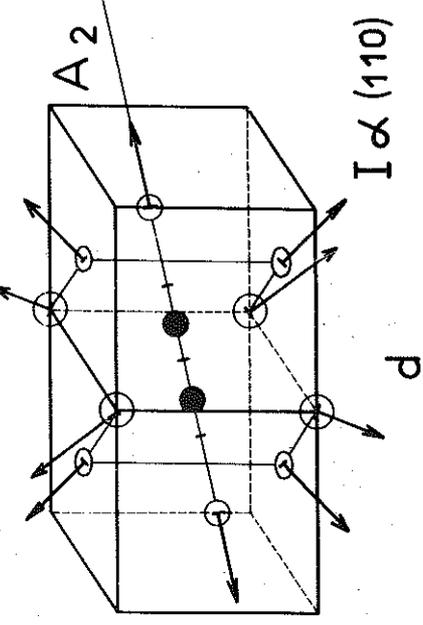
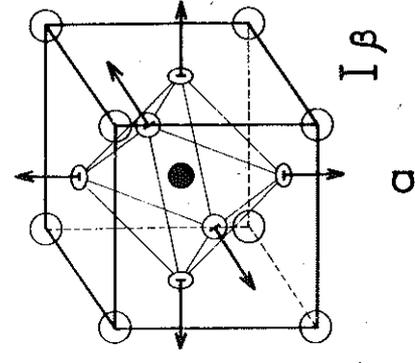
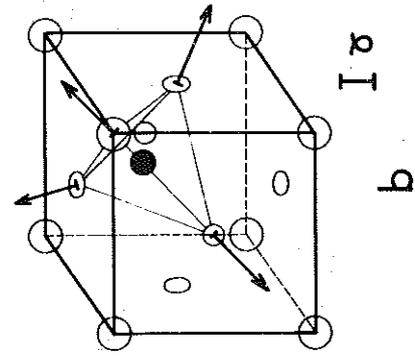
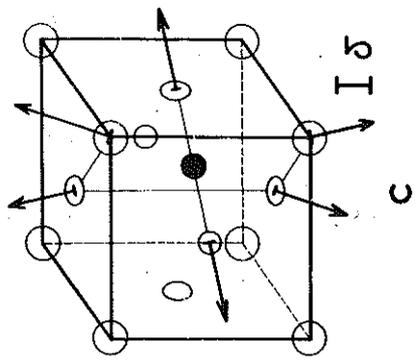


Figure 3 - Structures possibles pour les interstitiels dans les cristaux C.F.C.

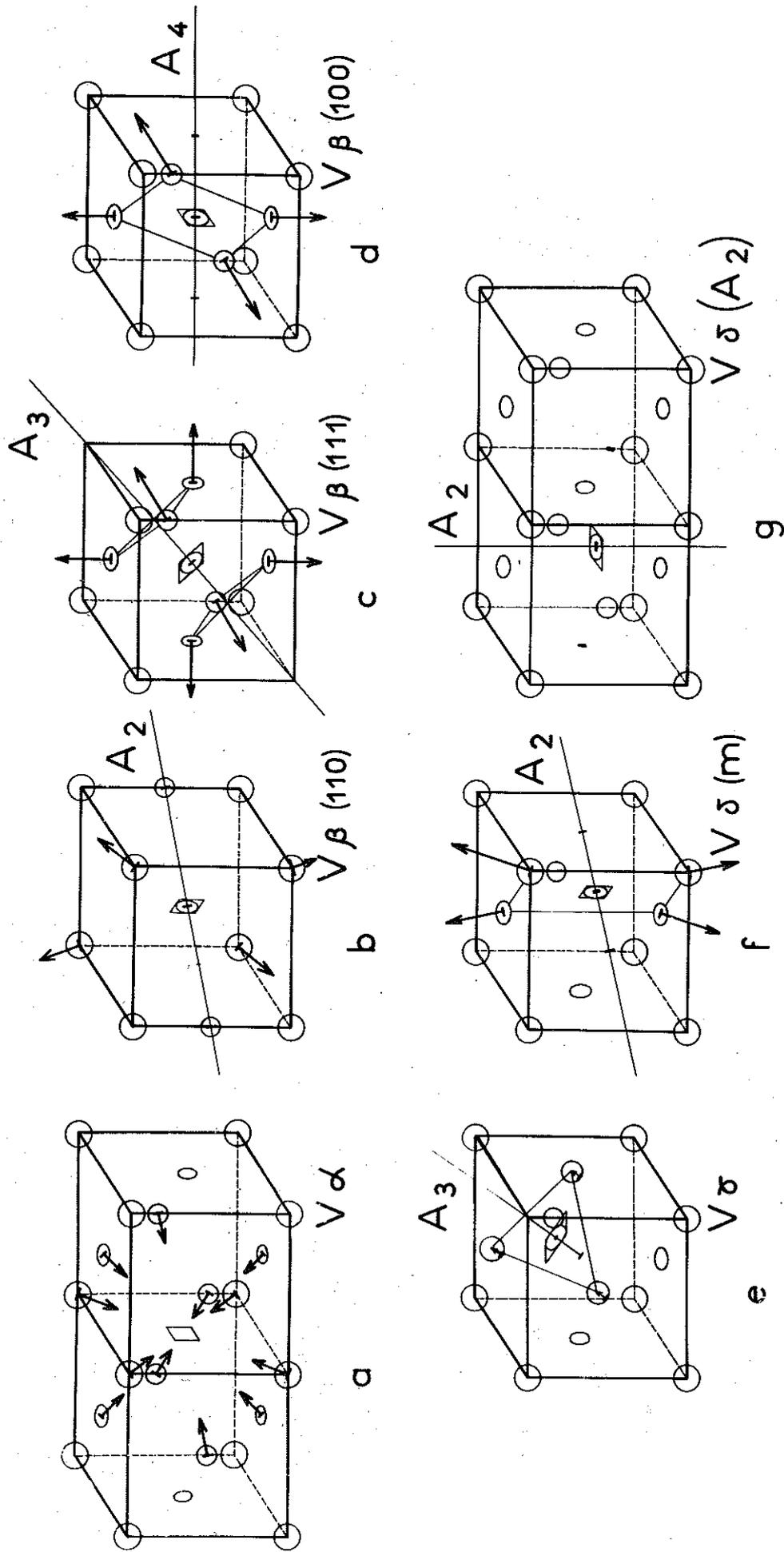


Figure 4 - Structures possibles pour les lacunes dans les cristaux C.F.C.

de sites l'ensemble des couples $(G_1 G_2)$ tels que $|G_1 G_2| = c \frac{te}{c}$. Ces groupes sont divisés en sous-groupes de sites G_2 proches-voisins qui sont invariants dans un ou plusieurs sous-groupes cycliques de G_c . Les groupes dont les sous-groupes comprennent plus d'un site sont appelés groupes du type a. Ceux dont les sous-groupes ne comprennent qu'un seul site sont appelés groupes du type b. Dans le cas où G_1 et G_2 sont des points α , le tableau I donne la répartition des sites en groupes et sous-groupes.

$$|G_1 G_2\rangle = \frac{a}{2} (h|i\rangle + k|j\rangle + l|k\rangle), \text{ avec } h+k+l \text{ pair (fig. 6).}$$

La position stable de l'interstitiel est $i_\alpha(100)$ (voir § 3.1.1.). Celle de la lacune est v_α (voir § 5.2.2.). Il est donc possible de répartir les structures des bilacunes $v_2^{\alpha\alpha(hkl)}$, celles des di-interstitiels $i_2^{\alpha\alpha(hkl)}$ (100)(100) et celles des paires-proches $v-i^{\alpha\alpha(hkl)}$ (100) suivant les groupes et les sous-groupes. A un couple $(G_1 G_2)$ sont associées 9 structures pour le di-interstitiels, 3 pour la paire-proche et une seule pour la bilacune. Des dégénérescences dues aux symétries du cristal ou à la permutabilité des composantes diminuent le nombre des structures indépendantes c'est-à-dire qui ne se correspondent pas dans un déplacement. Chaque structure indépendante à une énergie de formation et de processus d'évolution qui lui sont propres.

Les tableaux II, III et IV donnent les caractéristiques des diverses structures possibles pour la bilacune, la paire-proche et le di-interstitiel de type A-B $^{\alpha\alpha}$ dans les cristaux C.F.C. (voir fig. 7).

Les structures v-I et i-I se déduisent des structures de v-i et de i_2 en remplaçant un ion i par l'impureté I. Une structure courante de v-I est l'impureté en substitution. L'impureté en substitution v-I est notée I † .

ordre de voisinage	indices h,k,l des groupes	$ G_1 G_2 $	nombre des sites du groupe	type du groupe nombre et sym. des sous-g.
1	110	$a\sqrt{2}/2$	12	a-1-(m3m)
2	200	a	6	b-6
3	211	$a\sqrt{6}/2$	24	a-8-(3)
4	220	$a\sqrt{2}$	12	b-12
5	310	$a\sqrt{10}/2$	24	a-6-(4)
6	222	$a\sqrt{3}$	8	b-8
7	321	$a\sqrt{14}/2$	48	a-8-(3m)
8	400	2a	6	
9	411 et 330	$3a\sqrt{2}/2$	24 et 12	
10	420	$a\sqrt{5}$	24	
11	332	$a\sqrt{22}/2$	24	
12	422	$a\sqrt{6}$	24	

Tableau I - Répartition des sites en groupes et en sous-groupes

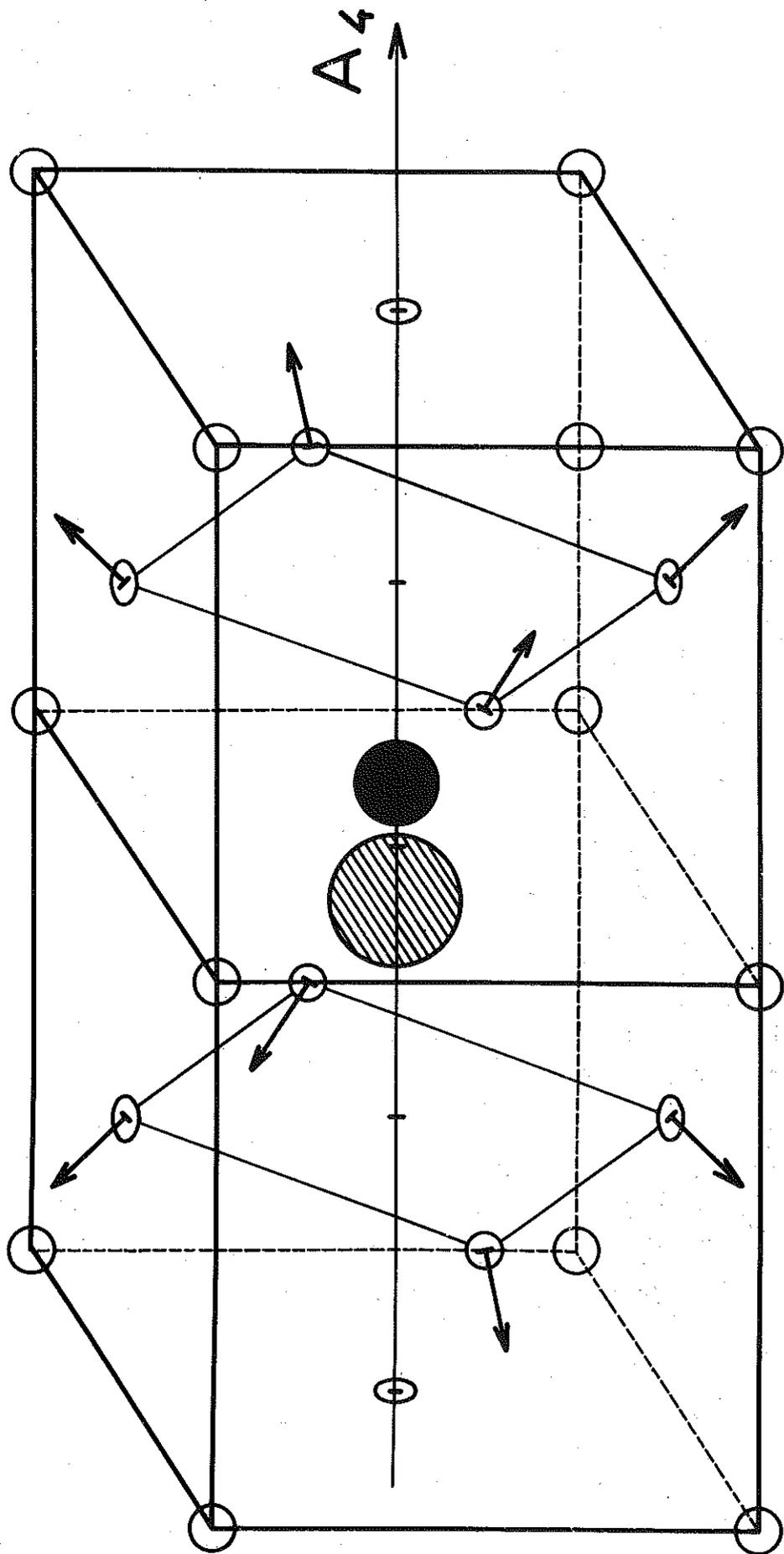


Figure 5 - Impureté interstitielle dissociée de type I α (100)

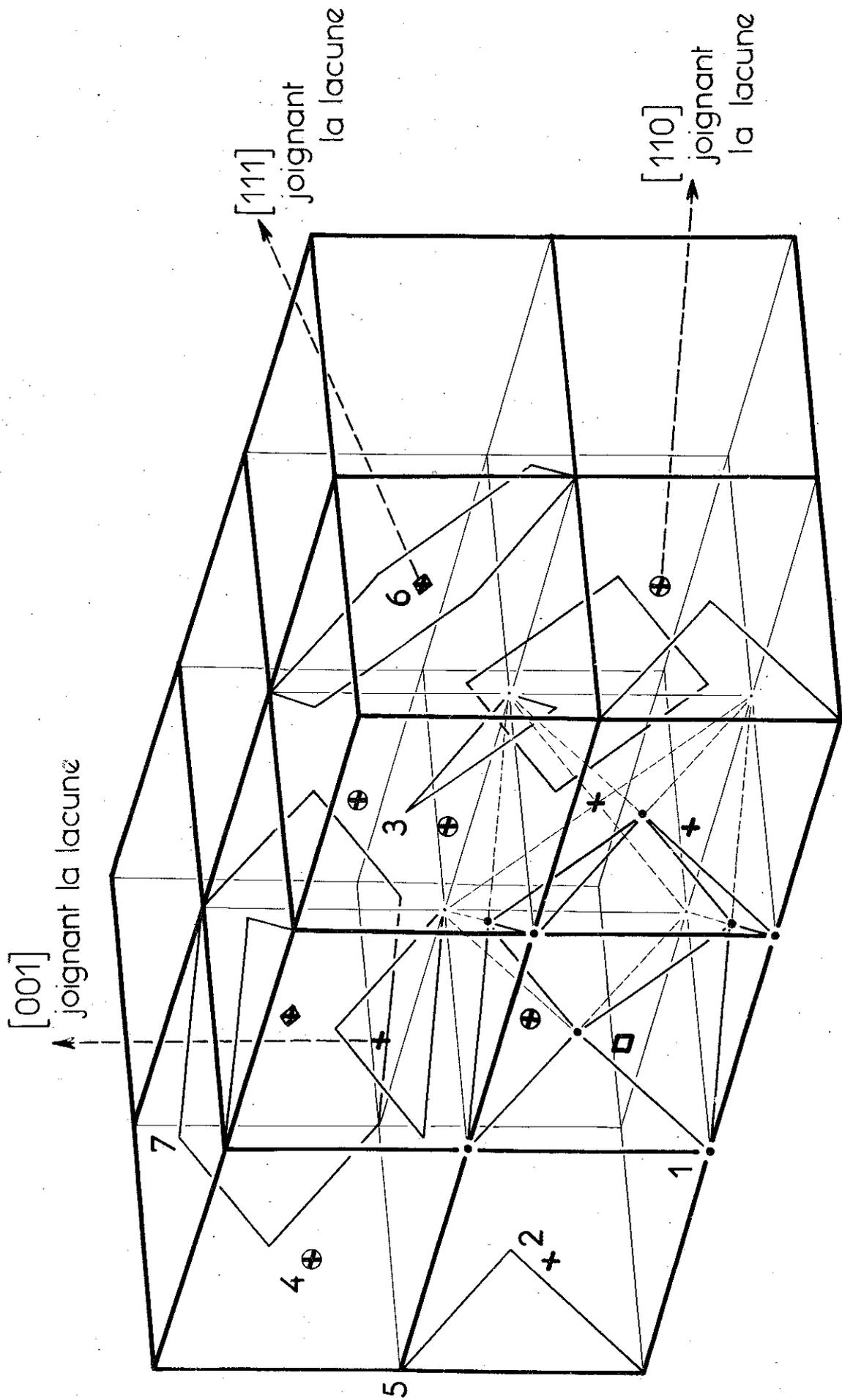
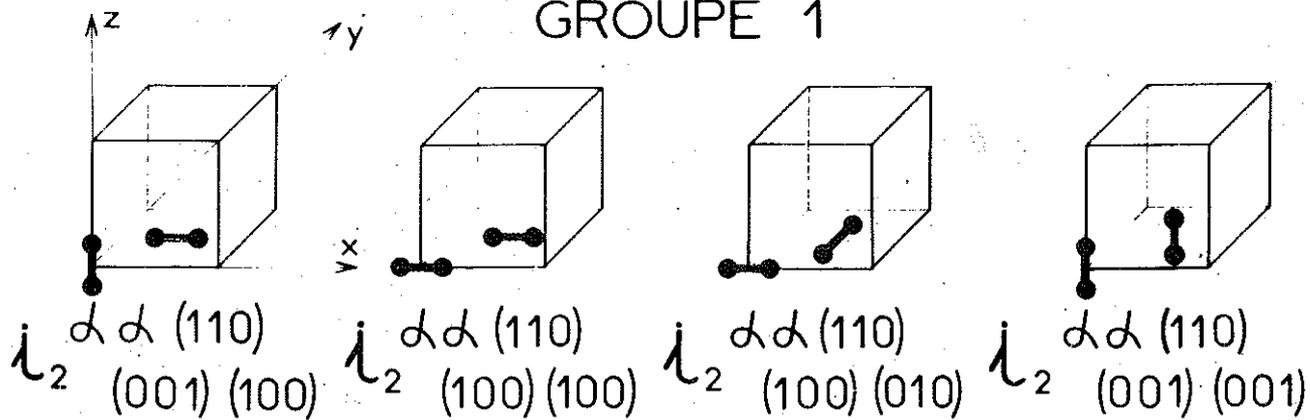
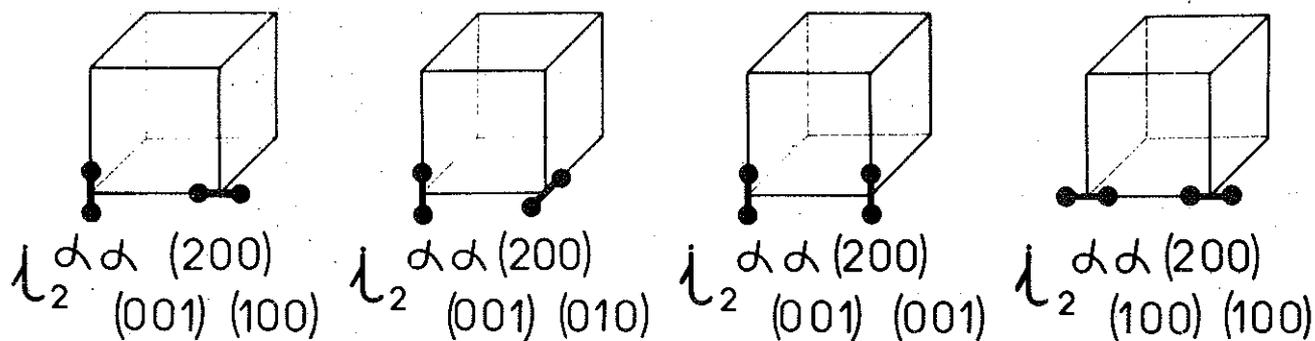


Figure 6 Décomposition des sites voisins d'un site donné en groupes et en sous-groupes.

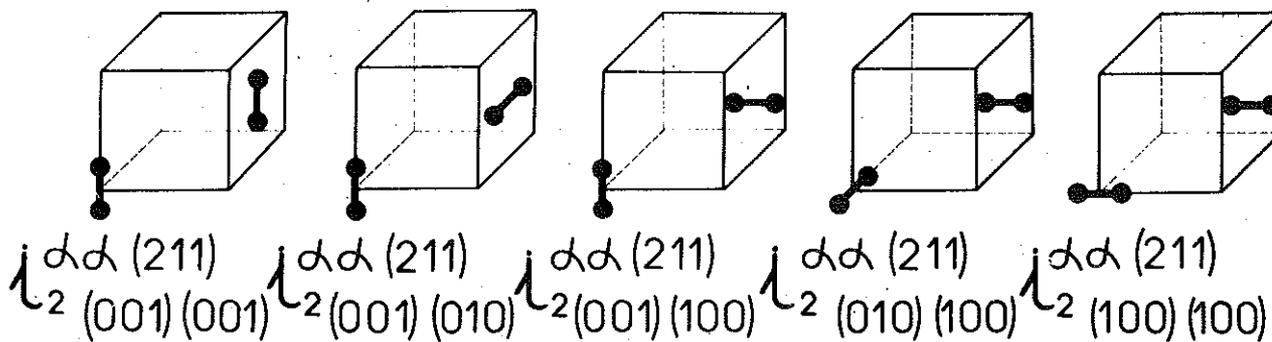
GRUPE 1



GRUPE 2



GRUPE 3



GRUPE 4

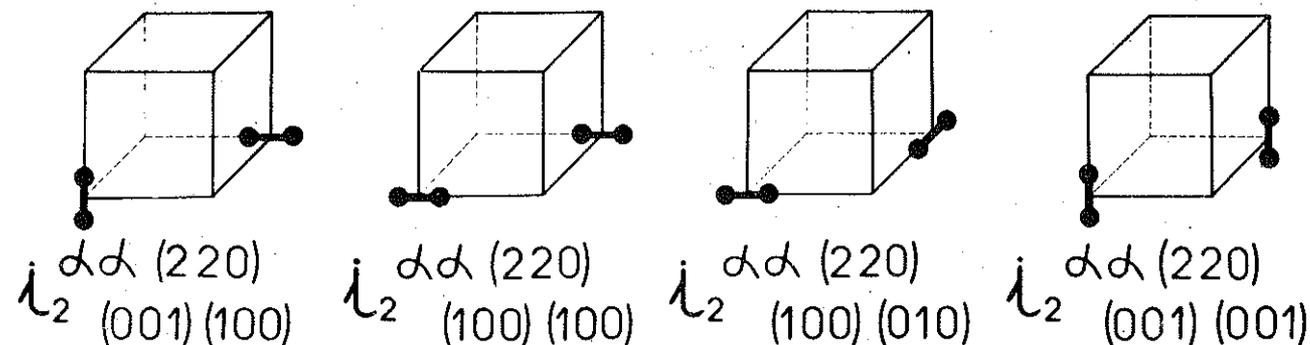


Figure 7 - Structures possibles pour les di-interstitiels dans les cristaux C.F.C.

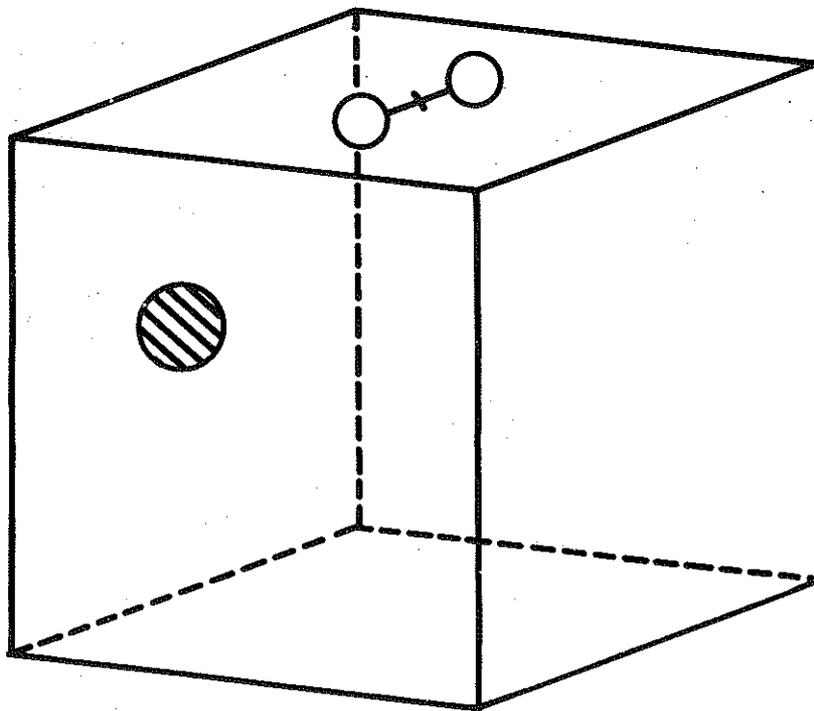
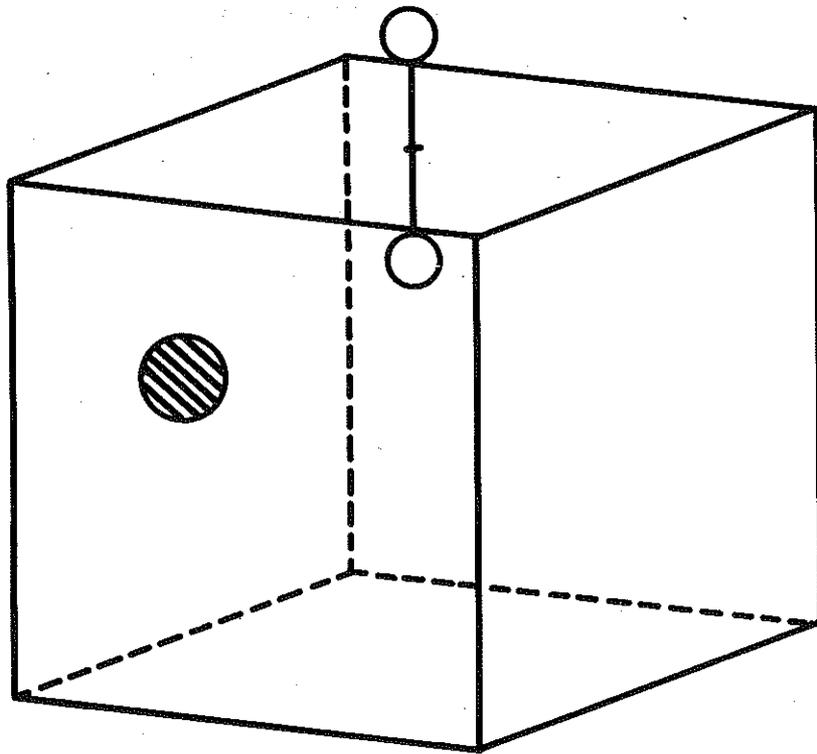


Figure 8 - Les 2 structures de $i-I^+$ pour le premier groupe.

ordre de voisinage	Position du centre de gravité du complexe	G_d	Nomenclature du défaut
1	δ	(mmm)	$v_2^{\alpha\alpha(110)}$
2	β	$(\frac{4}{m}mm)$	$v_2^{\alpha\alpha(200)}$
3	δ	$(\frac{2}{m})$	$v_2^{\alpha\alpha(211)}$
4	α	(mmm)	$v_2^{\alpha\alpha(220)}$
5	δ	$(\frac{2}{m})$	$v_2^{\alpha\alpha(310)}$
6	β	(3m)	$v_2^{\alpha\alpha(222)}$
7	-	-	$v_2^{\alpha\alpha(321)}$
8	α	$(\frac{4}{m}mm)$	$v_2^{\alpha\alpha(400)}$

Tableau II - Nomenclature et groupes de symétrie des bilacunes pour les 8 premiers groupes.

Les structures $(v-I)-v^{\alpha\alpha(hkl)}$ (ou $v-I^\dagger$ avec l'impureté en substitution) et $(v-I)-i^{\alpha\alpha(hkl)}_S$ (ou $I^\dagger-i$ ou encore I) se déduisent de v_2 et de $v-i$ en remplaçant une lacune v par l'impureté I (fig. 8).

ordre de voisin.	Nbre des struct. indép.	Position du cent. de grav. du complexe	G_d	Nomenclature des défauts	
1	4	← plan {100}	(m)	$i_{2(001)(100)} \alpha\alpha(110)$	$i_{2(001)(010)} \alpha\alpha(110)$
				$i_{2(100)(001)} \alpha\alpha(110)$	$i_{2(010)(001)} \alpha\alpha(110)$
		δ	$(\frac{2}{m})$	$i_{2(100)(100)} \alpha\alpha(110)$	$i_{2(010)(010)} \alpha\alpha(110)$
		← axe A'_2	(2m)	$i_{2(100)(010)} \alpha\alpha(110)$	$i_{2(010)(100)} \alpha\alpha(110)$
		δ	(mmm)	$i_{2(001)(001)} \alpha\alpha(110)$	
2	4	β	(mmm)	$i_{2(001)(100)} \alpha\alpha(200)$	$i_{2(010)(100)} \alpha\alpha(200)$
				$i_{2(100)(010)} \alpha\alpha(200)$	$i_{2(100)(001)} \alpha\alpha(200)$
		← axe A_2	(2m)	$i_{2(001)(010)} \alpha\alpha(200)$	$i_{2(010)(001)} \alpha\alpha(200)$
		β	(mmm)	$i_{2(001)(001)} \alpha\alpha(200)$	$i_{2(010)(010)} \alpha\alpha(200)$
		β	$(\frac{4}{m}\text{-mm})$	$i_{2(100)(100)} \alpha\alpha(200)$	
3	5	-	-	$i_{2(001)(001)} \alpha\alpha(211)$	dégénèresc.
				$i_{2(010)(010)} \alpha\alpha(211)$	
		-	-	$i_{2(001)(010)} \alpha\alpha(211)$	de symétrie
				$i_{2(010)(001)} \alpha\alpha(211)$	

3	-	-	$i_2 \alpha\alpha(211)$ $i_2(001)(100)$	dégénèresc.	
	-	-	$i_2 \alpha\alpha(211)$ $i_2(100)(001)$		
	-	-	$i_2 \alpha\alpha(211)$ $i_2(010)(100)$	de permutat.	
-	-	$i_2 \alpha\alpha(211)$ $i_2(100)(010)$			
	← plan {100}	(m)	$i_2 \alpha\alpha(211)$ $i_2(100)(100)$		
4	4	← plan {100}	(m)	$i_2 \alpha\alpha(220)$ $i_2(001)(100)$	$i_2 \alpha\alpha(220)$ $i_2(001)(010)$
				$i_2 \alpha\alpha(220)$ $i_2(100)(001)$	$i_2 \alpha\alpha(220)$ $i_2(010)(001)$
	α	$(\frac{2}{m})$	$i_2 \alpha\alpha(220)$ $i_2(100)(100)$	$i_2 \alpha\alpha(220)$ $i_2(010)(010)$	
	← axe A'_2	(2m)	$i_2 \alpha\alpha(220)$ $i_2(100)(010)$	$i_2 \alpha\alpha(220)$ $i_2(010)(100)$	
	α	(mmm)	$i_2 \alpha\alpha(220)$ $i_2(001)(001)$		

Tableau III - Nomenclature et groupes de symétrie des di-interstitiels pour les 4 premiers groupes.

Ordre de voisin.	Nbre des Struct. indép.	Nomenclature des défauts		
1	2	$v-i^{\alpha\alpha}(110)$ (100)	$v-i^{\alpha\alpha}(110)$ (010)	
		$v-i^{\alpha\alpha}(110)$ (001)		
2	2	$v-i^{\alpha\alpha}(200)$ (010)	$v-i^{\alpha\alpha}(200)$ (001)	
		$v-i^{\alpha\alpha}(200)$ (100)		
3	2	$v-i^{\alpha\alpha}(211)$ (010)	$v-i^{\alpha\alpha}(211)$ (001)	
		$v-i^{\alpha\alpha}(211)$ (100)		
4	2	$v-i^{\alpha\alpha}(220)$ (100)	$v-i^{\alpha\alpha}(220)$ (010)	
		$v-i^{\alpha\alpha}(220)$ (001)		
5	3	$v-i^{\alpha\alpha}(310)$ (001)		
		$v-i^{\alpha\alpha}(310)$ (010)		
		$v-i^{\alpha\alpha}(310)$ (100)		
6	1	$v-i^{\alpha\alpha}(222)$ (001)	$v-i^{\alpha\alpha}(222)$ (010)	$v-i^{\alpha\alpha}(222)$ (100)
7	3	$v-i^{\alpha\alpha}(321)$ (001)		
		$v-i^{\alpha\alpha}(321)$ (010)		
		$v-i^{\alpha\alpha}(321)$ (100)		

:	:	:	$v-i^{\alpha\alpha}(400)$	$v-i^{\alpha\alpha}(400)$:
:	:	:	(001)	(010)	:
:	8	2			:
:	:	:	$v-i^{\alpha\alpha}(400)$:
:	:	:	(100)		:

Tableau IV - Nomenclature et structures indépendantes des paires-proches pour les 8 premiers groupes.

1-2 - CINEMATIQUE DES DEFAUTS PONCTUELS

Nous cherchons à décrire l'évolution des défauts dans le cristal en négligeant les interactions entre défauts.

1-2-1 - Processus d'évolution des défauts ponctuels

L'évolution d'une structure de type déterminé connecte des structures qui sont superposables par déplacement (rotation + translation) et éventuellement par retournement. Si les centres de gravité du défaut en position de puits et en position de col d'énergie la plus basse sont dans et non sur la cellule de Wigner-Seitz, les migrations se font nécessairement entre puits d'une même cellule qui se correspondent dans les symétries G_P où P est au centre de la cellule ($G_P = G_C$). Le réseau de diffusion est formé de lignes sans connexions qui sont autant de sous-réseaux. Dans ce cas, il y a *migration sans diffusion*. Ce processus s'accompagne nécessairement d'une rotation des structures (éventuellement d'un retournement). Les sous-réseaux peuvent être réduits à des points : il y a alors *rotation pure* des structures (réorientation). Ces points ne peuvent être autres que des cen-

tres d'inversion pour le cristal parfait (annexe § 2.3.4.).

Si la position de puits ou la position de col ou les deux se trouvent sur la cellule de Wigner-Seitz, la connexion entre cellules voisines est possible. Il peut y avoir *migration avec diffusion*. Si, à la position du centre de gravité qui se trouve sur la cellule de Wigner-Seitz correspond une et une seule position de puits, le processus de migration est nécessairement une migration avec diffusion. La rotation des structures n'est pas obligatoire. En général toutes les structures ne sont pas connectées entre elles et le réseau de diffusion se décompose en un petit nombre de sous-réseaux disjoints non fermés.

L'évolution peut être plus complexe, par exemple un grand nombre de migrations à l'intérieur d'une cellule simultanément avec un petit nombre de migrations intercellulaires.

1-2-2 - Evolution des défauts dans un cristal non perturbé par une action extérieure

La probabilité pour le cristal imparfait de passer d'un état de puits P de la structure du défaut à un autre état de puits par un état de col C dans l'intervalle de temps dt est :

$$\begin{aligned} dp &= -v dt \\ \text{avec } v &= v^\infty \exp\left(-\frac{V_c - V_P}{kT}\right) \end{aligned} \quad (7)$$

et

$$v^\infty = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{S_c - S_P}{k}\right)$$

où V_c et V_p sont les enthalpies du défaut en position de col ou de puits, S_c et S_p les entropies correspondantes $\Delta S = S_c - S_p$ est somme d'un terme de configuration,

$$\Delta S_1 = k \text{ Log } \frac{W_c}{W_p}$$

où W_c et W_p sont les nombres de complexion des sites possibles pour les structures en position de cols et en position de puits, et d'un terme de vibration,

$$\Delta S_2 = k \text{ Log } \frac{\prod_i v_i^c}{\prod_j v_j^p}$$

où v_i^c et v_j^p sont les fréquences associées à un mode de vibration de réseau contenant le défaut en position de col et de puits (1).

Les différentes structures de même énergie $P_1, P_2, \dots, P_\alpha, \dots, P_N$ d'un défaut en position de puits sont connectées par les différentes structures de même énergie $C_1, C_2, \dots, C_\beta, \dots, C_M$ du défaut en position de col. Si C_2 par exemple, se déduit de C_1 par une opération du groupe G_d de P_1 , ils peuvent être rangés dans un même ensemble. Ainsi, on construit une partition des structures de puits. A chaque ensemble de la partition est associée une énergie d'activation. A cause de la variation rapide des facteurs de fréquence avec l'énergie, le processus d'évolution par dessus la barrière de potentiel d'énergie la plus faible est seul retenu.

(1) G.H. VINEYARD - Radiation Effects in Solids - Interscience publishers - N.Y. (1957)

Les facteurs de fréquence associés aux autres ensembles de la partition sont nuls.

Soient n_α et n_β^\dagger les populations des structures P_α et C_β . L'évolution de ces populations est solution du système d'équations :

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} = -n_\alpha(|r\rangle, t) \cdot \sum_\beta v + \sum_\beta n_\beta^\dagger(|r+\delta r_\beta\rangle, t) \cdot v^\dagger \quad (8)$$

$$\frac{\partial n_\beta^\dagger}{\partial t} = -n_\beta^\dagger(|r\rangle, t) \cdot \sum_\alpha v^\dagger + \sum_\alpha n_\alpha(|r+\delta r_\alpha\rangle, t) \cdot v$$

avec $\alpha = 1, 2, \dots, N$ et $\beta = 1, 2, \dots, M$

Posant $\sum_\beta v = Zv$, $\sum_{s_\beta} v = Z_\alpha v$

$$\sum_\alpha v^\dagger = Z^\dagger v^\dagger, \quad \sum_{t_\alpha} v^\dagger = Z_\beta^\dagger v^\dagger$$

où s_β et t_α sont les opérations de G_d qui engendrent les structures de puits ou de cols d'un ensemble pris dans la partition des cols ou des puits. Lorsque les groupes s_β et t_α comportent un centre d'inversion ,

$$\sum_{s_\beta} s_\beta |\delta r_\beta\rangle = 0, \dots$$

Le système d'équation (8) peut alors se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{\partial |n\rangle}{\partial t} = A |n\rangle + D |n\rangle$$

où $|n\rangle$ est un vecteur construit sur les populations des défauts dans les positions de puits et dans celles de col. A est appelée matrice de réorientation :

$$A = \left(\begin{array}{c|c} \begin{array}{cccc} -Z_v & & & \\ & \ddots & & \\ & & 0 & \\ & & & \ddots \\ & & & & -Z_v \end{array} & \begin{array}{cccc} Z_{\beta v}^{\dagger\dagger} & \dots & Z_{\beta v}^{\dagger\dagger} 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & Z_{\beta v}^{\dagger\dagger} & \dots & Z_{\beta v}^{\dagger\dagger} \dots \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & \end{array} \\ \hline \begin{array}{cccc} Z_{\alpha v} & 0 & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & & & 0 \\ & & & Z_{\alpha v} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ Z_{\alpha v} & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & & & Z_{\alpha v} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & \vdots & \vdots & \vdots \end{array} & \begin{array}{cccc} -Z_{v}^{\dagger\dagger} & & & \\ & \ddots & & \\ & & 0 & \\ & & & \ddots \\ & & & & 0 \\ & & & & & -Z_{v}^{\dagger\dagger} \end{array} \end{array} \right)$$

et D est appelée matrice de diffusion : ses éléments sont des opérateurs différentiels linéaires. Elle est nulle dans le cas des migrations sans diffusion.

Lorsque la concentration locale initiale $\sum n_{\alpha} + \sum n_{\beta}^{\dagger}$ est homogène, les phénomènes de diffusion ne jouent aucun rôle et,

$$\frac{d|n\rangle}{dt} = A|n\rangle \quad (10)$$

Le problème de la recherche des valeurs propres et des vecteurs propres de A qui déterminent la solution du système (10) est facilité par la décomposition de A suivant les représentations irréductibles du groupe G_c (voir annexe § 4.3.2.).

Généralement $v^{\dagger} \gg v$ et les populations des défauts en position de col sont négligeables. L'évolution des défauts peut être décrite alors par l'évolution des structures de puits seuls.

$$\frac{\partial |n'\rangle}{\partial t} = A'|n'\rangle + D'|n'\rangle \quad (11)$$

et si la concentration locale initiale est homogène

$$\frac{\partial |n'\rangle}{\partial t} = A'|n'\rangle$$

Considérons par exemple l'évolution des structures de l'interstitiel $i_{\alpha}(100)$, i_{β} étant la structure du défaut en position de col. Les partitions sont les suivantes :

C	<table style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px 10px;">2P₁</td> <td style="padding: 2px 10px;">2P₂</td> <td style="padding: 2px 10px;">2P₃</td> </tr> </table>	2P ₁	2P ₂	2P ₃
2P ₁	2P ₂	2P ₃		
P ₁	2C			
P ₂	2C			
P ₃	2C			

Soit $Z=2$, $Z^{\dagger}=6$, $Z_{\beta}^{\dagger}=2$, $Z_{\alpha}=2$

$$A = \left[\begin{array}{ccc|c} -2v & . & . & 2v^\dagger \\ . & -2v & . & 2v^\dagger \\ . & . & -2v & 2v^\dagger \\ \hline 2v & 2v & 2v & -6v^\dagger \end{array} \right] \quad \text{et } D = \frac{a^2}{4} \left[\begin{array}{ccc|c} . & . & . & v^\dagger \frac{\partial^2}{\partial x^2} \\ . & . & . & v^\dagger \frac{\partial^2}{\partial y^2} \\ . & . & . & v^\dagger \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ \hline v \frac{\partial^2}{\partial x^2} & v \frac{\partial^2}{\partial y^2} & v \frac{\partial^2}{\partial z^2} & \end{array} \right]$$

La matrice de réorientation A se réduit suivant $2\Gamma_1 + \Gamma_{12}$ ⁽¹⁾. L'équation séculaire admet donc 2 racines simples et une racine double :

$$\text{Det } (A - \lambda J) = \lambda(\lambda + 2v + 6v^\dagger) (\lambda + 2v)^2$$

$$\text{et } A' = \left[\begin{array}{ccc} -\frac{4}{3}v & \frac{2}{3}v & \frac{2}{3}v \\ \frac{2}{3}v & -\frac{4}{3}v & \frac{2}{3}v \\ \frac{2}{3}v & \frac{2}{3}v & -\frac{4}{3}v \end{array} \right]$$

$$D' = \frac{va^2}{3} \left[\begin{array}{ccc} \frac{\partial^2}{\partial x^2} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) & \frac{\partial^2}{\partial y^2} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) & \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{array} \right]$$

$$\text{avec } \text{Det } (A' - \lambda J) = \lambda (\lambda + 2v)^2$$

(1) Notation des représentations irréductibles du groupe (m3m) de Köster.

On trouve une solution approchée au système (11) si au point $|r\rangle$ les concentrations initiales sur les sites sont peu différentes entre elles. Dans la base qui diagonalise A' en \mathcal{A}' , on a :

$$\mathcal{A}' = S^{-1}A'S = v \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & -2v & \cdot \\ \cdot & \cdot & -2v \end{pmatrix}$$

$$= S^{-1}D'S = \frac{a^2v}{6} \begin{pmatrix} \vec{\nabla}^2 & \left| \sqrt{\frac{3}{8}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \right| & \left| \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{2\partial^2}{\partial z^2} \right) \right| \\ \hline \sqrt{\frac{3}{8}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) & 0 & 0 \\ \hline \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{2\partial^2}{\partial z^2} \right) & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

avec $|\mathcal{R}\rangle = S^{-1}|n'\rangle$

$$\text{et } S = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \cdot & -\frac{2}{\sqrt{6}} \end{pmatrix}$$

donc si $n_1 \approx n_2 \approx n_3$, $\mathcal{N}_1 = \frac{n_1 - n_2}{\sqrt{2}} = 0$

et $\mathcal{N}_2 = \frac{n_1 + n_2 - 2n_3}{\sqrt{6}} = 0$, $\mathcal{N}_0 = \frac{n_1 + n_2 + n_3}{\sqrt{3}}$

$$\frac{\partial \mathcal{N}_0}{\partial t} = \frac{a^2 v}{6} \nabla^2 \mathcal{N}_0 \quad (12)$$

La solution de l'équation (12) est :

$$\mathcal{N}_0(|r\rangle, t) = \int_{-\infty}^t dt_0 \int_{\text{espace}} |dr_0\rangle \mathcal{N}_0(|r\rangle, 0) G(|r\rangle, t | |r_0\rangle, t_0)$$

où $\mathcal{N}_0(|r\rangle, 0)$ est la concentration locale initiale et G la fonction de Green de l'opérateur (12)

$$G(|r\rangle, t | |r_0\rangle, t_0) = \left(\frac{1}{4\pi D(t-t_0)} \right)^{d/2} \cdot \exp \left(-\frac{|r-r_0|^2}{4D(t-t_0)} \right) \cdot u(t-t_0)$$

u est la fonction échelon, d le nombre de dimension du cristal. Alors :

$$\frac{\partial \mathcal{N}_1}{\partial t} = -2v \mathcal{N}_1 + \frac{a^2 v}{6} \sqrt{\frac{3}{8}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \mathcal{N}_0(|r\rangle, t)$$

$$\frac{\partial \mathcal{N}_1}{\partial t} = \lambda \mathcal{N}_1 + F(|r\rangle, t)$$

La fonction de Green de l'opérateur $\frac{\partial}{\partial t} - \lambda$ est :

$$G(t | t_0) = \exp \lambda (t - t_0) \cdot u(t - t_0)$$

$$\text{Soit : } \mathcal{X}_1 = \int_{-\infty}^t dt_0 F(|r\rangle, t) G(t|t_0)$$

$$\text{De même : } \mathcal{X}_2 = \int_{-\infty}^t dt_0 H(|r\rangle, t) G(t|t_0)$$

La population sur les divers sites est :

$$|n'\rangle = S|\mathcal{X}\rangle$$

1-2-3 - Evolution des défauts dans un cristal perturbé par une action extérieure

Une action extérieure perturbe les énergies des structures et par conséquent les fréquences de saut. Néanmoins lorsque la perturbation est faible devant les énergies d'activation, on peut encore écrire :

$$\frac{\partial |n\rangle}{\partial t} = A|n\rangle + D|n\rangle$$

avec $A = A_0 + \epsilon$ où A_0 est la matrice de réorientation dans le cristal non perturbé. Les opérateurs de la matrice de diffusion dépendent également des énergies perturbatrices.

Examinons le cas de la réorientation des défauts dans un cristal soumis à une action extérieure.

$$\frac{\partial |n\rangle}{\partial t} = (A_0 + \epsilon)|n\rangle$$

La solution de cette équation est (annexe § 4.5.1.)

$$|n\rangle = e^{A_0 t} \left(\mathbb{I} + \int_0^t e^{-A_0 t_0} \epsilon e^{A_0 t_0} dt_0 \right) |n_0\rangle \quad (13)$$

$|n_0\rangle$ est la population initiale. Si $|ik\rangle$ et λ_i sont les vecteurs et les valeurs propres de A_0 , l'équation (13) dans le cas des matrices A_0 hermitiques, s'écrit :

$$|n\rangle = \left(\sum_{ik} |ik\rangle e^{\lambda_i t} \langle ik| + \sum_{ikl} |ik\rangle \langle il| \epsilon_{iikl} \cdot t \cdot e^{\lambda_i t} + \sum_{i \neq j} \sum_{kl} |ik\rangle \langle jl| \epsilon_{ijkl} \frac{e^{\lambda_j t} - \lambda_i t}{\lambda_j - \lambda_i} \right) |n_0\rangle \quad (14)$$

avec : $\epsilon_{ijkl} = \langle ik| \epsilon |jl\rangle$

L'état origine est souvent le vecteur propre de A_0 à la valeur propre nulle. Il est réalisé par une désaimantation dans les expériences de relaxation magnétique. Avec une perturbation de la forme :

$$\epsilon = \epsilon^1 + \epsilon^2 e^{i\omega t}$$

l'équation (14) devient :

$$|n\rangle = |n_0\rangle + \sum_{ik(i \neq 1)} |ik\rangle \left(\frac{e^{\lambda_i t} - 1}{\lambda_i} \epsilon_{iikl}^1 + \frac{e^{\lambda_i t} - e^{i\omega t}}{\lambda_i - i\omega} \epsilon_{iikl}^2 \right)$$

les formules sont les mêmes lorsque les matrices A_0 ne sont pas hermitiques à cela près que :

$$\epsilon_{ijkl} = \langle \hat{ik} | S^{-1} \epsilon S | \hat{jl} \rangle$$

avec $|\hat{i}k\rangle = \begin{pmatrix} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ 1 \end{pmatrix}$

La matrice ϵ , pour les interstitiels $ic(100)$ (position de col en $i\beta$) s'écrit :

$$\epsilon = \left[\begin{array}{ccc|c} 2\epsilon_1 & \cdot & \cdot & -2\epsilon^\dagger \\ \cdot & 2\epsilon_2 & \cdot & -2\epsilon^\dagger \\ \cdot & \cdot & 2\epsilon_3 & -2\epsilon^\dagger \\ \hline -2\epsilon_1 & -2\epsilon_2 & -2\epsilon_3 & 6\epsilon^\dagger \end{array} \right]$$

avec $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3 = \frac{v}{kT} \left[E_c - E_{1,2,3}^P \right]$ où E_c et E^P sont les énergies perturbatrices sur les structures de col et de puits.

On trouve :

$$\begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n^\dagger \end{pmatrix} = \frac{c}{3+\alpha} \begin{pmatrix} 1 + \frac{1-e^{-2vt}}{2v} \left(\frac{4\epsilon_1 - 2\epsilon_2 - 2\epsilon_3}{3} \right) + \frac{1-e^{-(2v+6v^\dagger)t}}{3(v+3v^\dagger)} (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 - 3\alpha\epsilon^\dagger) \\ 1 + \frac{1-e^{-2vt}}{2v} \left(\frac{4\epsilon_2 - 2\epsilon_1 - 2\epsilon_3}{3} \right) + \frac{1-e^{-(2v+6v^\dagger)t}}{3(v+3v^\dagger)} (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 - 3\alpha\epsilon^\dagger) \\ 1 + \frac{1-e^{-2vt}}{2v} \left(\frac{4\epsilon_3 - 2\epsilon_1 - 2\epsilon_2}{3} \right) + \frac{1-e^{-(2v+6v^\dagger)t}}{3(v+3v^\dagger)} (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 - 3\alpha\epsilon^\dagger) \\ \alpha \frac{1-e^{-(2v+6v^\dagger)t}}{v+3v^\dagger} (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 - 3\alpha\epsilon^\dagger) \end{pmatrix}$$

avec $\alpha = \frac{v}{v^\dagger}$

Les éléments de la matrice de diffusion dans un cristal soumis à une action extérieure sont obtenus par développement des fréquences de sauts au deuxième ordre en $|\delta r\rangle$. Dans l'exemple qui nous intéresse (et dans lequel les populations des structures de col sont négligées), ce sont :

$$D_{ii} = \frac{va^2}{6} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial(2E_i - E_c)}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{\partial^2 E_c}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 E_i}{\partial x_i^2} \right) \right)$$

et

$$D_{ij} = \frac{va^2}{6} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \right) + \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial(E_j - E_c)}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{\partial E_j}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial}{\partial x_j} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_c}{\partial x_i^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E_j}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 E_i}{\partial x_j^2} \right) \right) \right)$$

$$i, j = 1, 2, 3$$

Si les populations initiales sont peu différentes entre les divers sites au point $|r\rangle$, la population locale s'écrit :

$$\frac{\partial \mathcal{N}_0}{\partial t} = \frac{va^2}{6} \left(\nabla^2 \mathcal{N}_0 + \frac{1}{kT} \left(\nabla(\bar{E} - E_c) \cdot \nabla \mathcal{N}_0 + \sum_i \frac{\partial \mathcal{N}_0}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial E_i}{\partial x_i} + \frac{\mathcal{N}_0}{2} \left(\nabla^2 \bar{E} + \sum_i \frac{\partial^2 E_i}{\partial x_i^2} \right) \right) \right) \quad (15)$$

$\bar{E} = \frac{1}{3}(E_1 + E_2 + E_3)$ est l'énergie de perturbation moyenne au point $|r\rangle$. Cette équation redonne l'équation classique de la diffusion si $E_i = E_c = \bar{E}$.

$$\frac{\partial \mathcal{N}_0}{\partial t} = \frac{va^2}{6} \left(\nabla^2 \mathcal{N}_0 + \frac{1}{kT} \left(\nabla \bar{E} \cdot \nabla \mathcal{N}_0 + \mathcal{N}_0 \nabla^2 \bar{E} \right) \right) \quad (\text{voir annexe § 4.5.3.}).$$

1-2-4 - Le couplage des défauts avec l'aimantation

Pour expliquer les phénomènes de relaxation magnétique L. Néel⁽¹⁾ associe une énergie magnétique à un défaut de structure donnée. Elle dépend de l'orientation de l'aimantation locale \vec{J}_s et son expression en fonction des cosinus directeurs $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ de \vec{J}_s est invariante dans les opérations de \mathcal{G}_d .

Les énergies de couplage des défauts les plus courants sont les suivantes :

$$\mathcal{G}_d = (2m) \quad A_2 \quad // (100), \dots \quad (6 \text{ défauts})$$

$$W_1 = A + B\alpha_1 + C\alpha_2^2 + C'\alpha_3^2$$

$$W_2 = A - B\alpha_1 + C\alpha_2^2 + C'\alpha_3^2$$

+ 4 autres expressions

$$A_2 \quad // (110) \dots \quad (12 \text{ défauts}) \text{ ex: } I-v_2^{\alpha\alpha(110)}$$

$$W_1 = A + B(\alpha_2 + \alpha_3) + C\alpha_1^2 + C'(\alpha_2 - \alpha_3)^2$$

$$W_2 = A - B(\alpha_2 + \alpha_3) + C\alpha_1^2 + C'(\alpha_2 - \alpha_3)^2$$

$$W_3 = A - B(\alpha_2 - \alpha_3) + C\alpha_1^2 + C'(\alpha_2 + \alpha_3)^2$$

$$W_4 = A + B(\alpha_2 - \alpha_3) + C\alpha_1^2 + C'(\alpha_2 + \alpha_3)^2$$

+ 8 autres expressions

$$\mathcal{G}_d = (4mm) \quad A_4 \quad // (100) \dots \quad (3 \text{ défauts})$$

$$W_1 = A + B\alpha_1 + C(\alpha_2^2 + \alpha_3^2)$$

+ 2 autres expressions

(1) L. NEEL - J. Phys. Rad. 13, 249 (1952)

$$G_d = (\text{mmm}) A_2, A'_2, A''_2 // (100) \dots \quad (3 \text{ défauts})$$

$$W_1 = A + \sum_{i=1}^3 B_i \alpha_i^2 + \sum_i C_i \alpha_i^4 + \sum_{i \neq j} D_i \alpha_i^2 \alpha_j^2$$

+ 2 autres expressions

$$A_2 // (100), A'_2, A''_2 // (011) \dots (6 \text{ défauts})$$

ex : le crowdion, $v_2^{\alpha\alpha(110)}$

$$W_1 = A + B(\alpha_2 - \alpha_3)^2 + C(\alpha_2 + \alpha_3)^2$$

$$W_2 = A + B(\alpha_2 + \alpha_3)^2 + C(\alpha_2 - \alpha_3)^2$$

+ 4 autres expressions

$$G_d = \left(\frac{4}{m}\right) A_4 // (100) \dots \quad (3 \text{ défauts}) \text{ ex : } i\alpha(100)$$

$$W_1 = A + B\alpha_1^2 + C\alpha_1^2(\alpha_2^2 + \alpha_3^2) + D\alpha_2^2\alpha_3^2 + E\alpha_1^4$$

+ 2 autres expressions

$$G_d = (\bar{3}m) A_3 // (111) \dots \quad (4 \text{ défauts}) \text{ ex : } i\alpha(111)$$

$$W_1 = A + B \sum_{i \neq j} \alpha_i \alpha_j + C \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \cdot \sum_i \alpha_i + D \sum_{i \neq j} \alpha_i^2 \alpha_j^2$$

+ 3 autres expressions obtenues par changement de signe des α_i .

$$G_d = (m\bar{3}m) \quad (1 \text{ défaut}) \text{ ex : } i\beta$$

$$W = A + B \sum_{i \neq j} \alpha_i^2 \alpha_j^2$$

$$G_d = (\bar{4}3m) \quad (1 \text{ défaut}) \text{ ex : } i\alpha$$

$$W = A + B\alpha_1\alpha_2\alpha_3 + C \sum_{i \neq j} \alpha_i^2 \alpha_j^2$$

(voir annexe § 5.2.).

A cause des énergies de couplage, la répartition des défauts à l'équilibre n'est pas une répartition homogène. Elle dépend en particulier de la position du site par rapport au milieu de la paroi de Bloch la plus proche. La répartition d'équilibre est un minimum pour l'énergie de la paroi. Le champ magnétique qu'il faut ajouter au champ appliqué à un cristal dépourvu de défauts, pour obtenir une même induction est donné par : (annexe § 5.5.1.)

$$h = \frac{-1}{f \int_s} \frac{c}{NkT} \cdot \frac{d}{v} \cdot \frac{d}{dX} \int_{o_i} \int_{-\infty}^{+\infty} w_i(X-X_o) w_i(X) dX \quad (16)$$

Il est appelé *champs de traînage* par L. Néel.

N est le nombre des structures i d'énergie $w_i(X)$ où X est compté à partir du centre de la paroi.

\int_s l'aimantation à saturation.

$\frac{c}{v}$ la concentration en volume de défauts

f un facteur géométrique qui dépend du type de paroi.

Dans le cas des parois à 71° , dont on sait qu'elles existent dans le nickel du moins à la température ambiante,⁽¹⁾

$$f = \frac{\sqrt{3}}{2} \text{ et } \alpha_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad \alpha_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\cos\phi + \sin\phi), \quad \alpha_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\cos\phi - \sin\phi)$$

$$\text{avec } \text{tg}\phi = \exp \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \frac{x}{b_o} \quad (1)$$

(1) E. KNELLER - Ferromagnetismus, p. 327, fig. 21 et 28
Springer-Verlag - Berlin - 1962

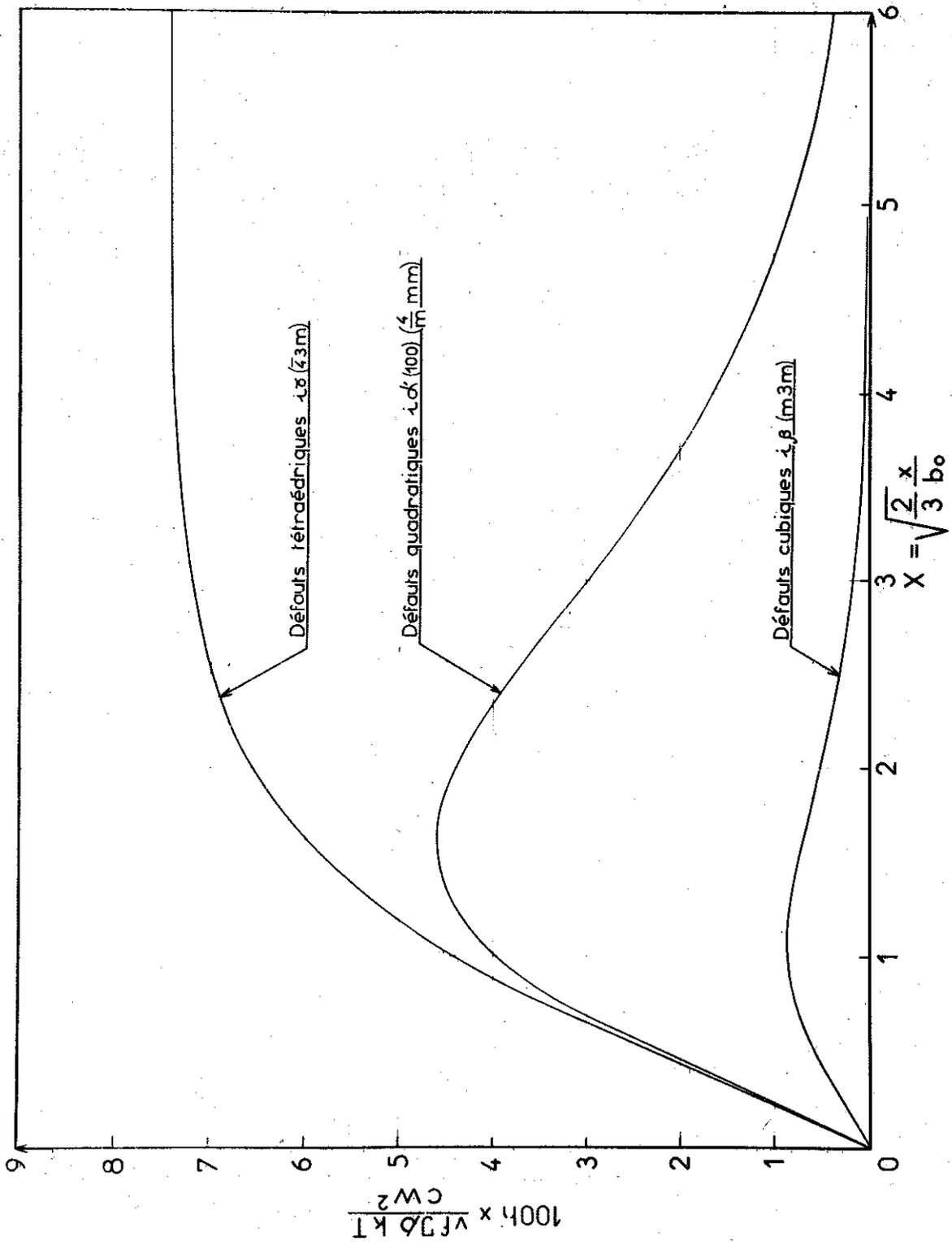


Figure 9 - Champs de traînage des défauts quadratiques, cubiques et tétraédriques dans une paroi de BLOCH à 71°.

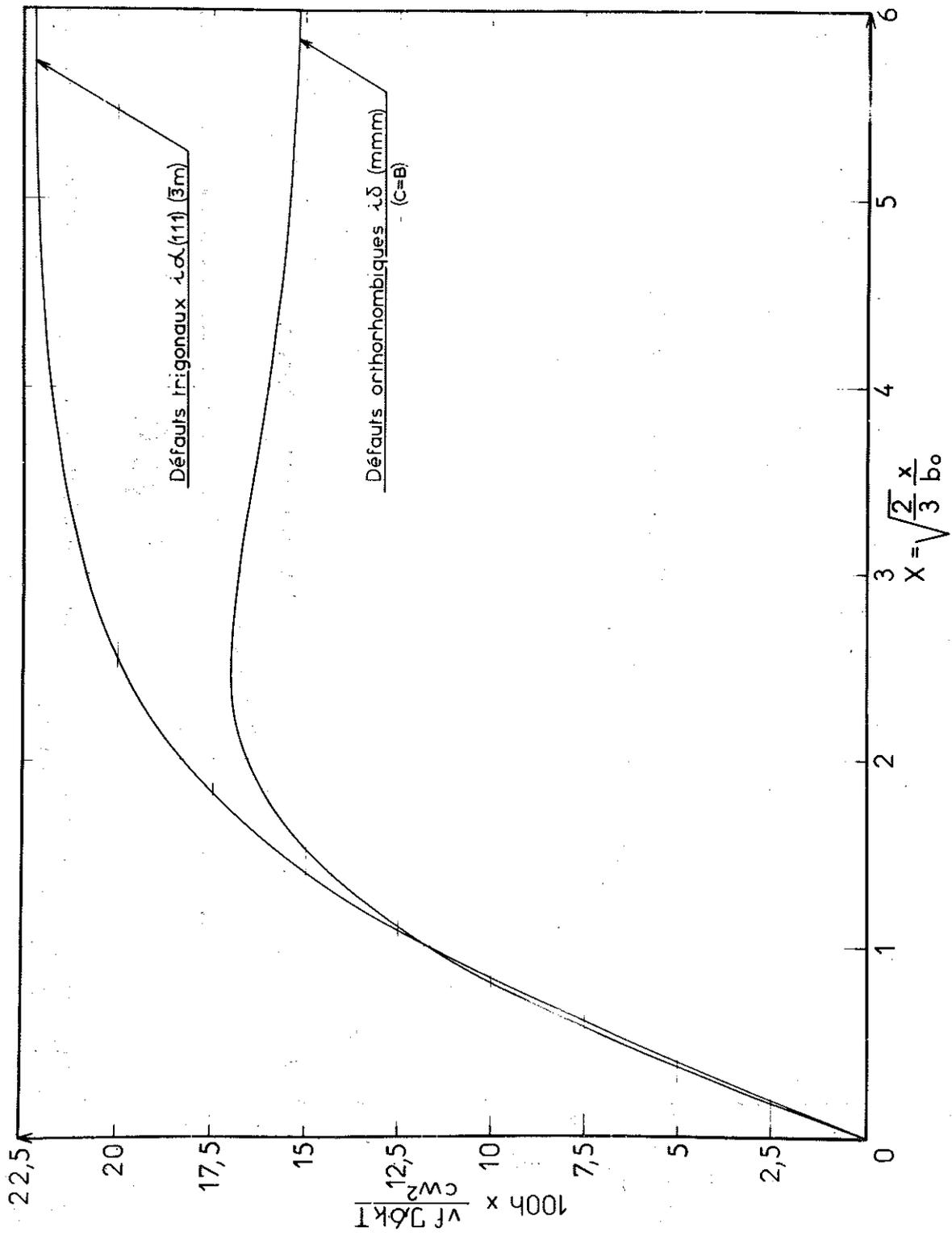


Figure 10 - Champs de traînage des défauts trigonaux et orthorhombiques dans une paroi de BLOCH à 71°.

On obtient ainsi les champs de trainage des défauts usuels :

défauts quadratiques $h = \frac{2\Gamma}{9} I_4$, $\Gamma = - \frac{1}{3f \nu_s kT} \cdot \frac{c}{v} \cdot B^2$

défauts trigonaux $h = \frac{4\Gamma}{9} (2I_1 + I_3)$, $\Gamma = - \frac{1}{4f \nu_s kT} \cdot \frac{c}{v} \cdot B^2$

défauts orthorhombiques $h = \frac{2\Gamma}{9} (C^2(2I_1 + I_3) + 2B^2 I_4)$ (17)

$$\Gamma = - \frac{1}{6f \nu_s kT} \cdot \frac{c}{v}$$

défauts cubiques $h = \frac{\Gamma}{81} \cdot I_5$; $\Gamma = - \frac{1}{f \nu_s kT} \cdot \frac{c}{v} \cdot B^2$

défauts tétraédriques $h = \frac{\Gamma}{27} \cdot I_3$ $\Gamma = - \frac{1}{f \nu_s kT} \cdot \frac{c}{v} \cdot B^2$

avec :

$$I_1 = -\text{th} \frac{X_0}{2}$$

$$I_3 = \frac{2(X_0 - \text{sh} X_0 \text{ch} X_0)}{\text{sh}^2 X_0}$$

$$I_4 = \frac{2(\text{sh} X_0 - X_0 \text{ch} X_0)}{\text{sh}^2 X_0}$$

$$I_5 = \frac{2(3\text{sh} 2X_0 - 2X_0 (\text{ch} 2X_0 + 2))}{\text{sh}^4 X_0}$$

(voir annexe §5.5.2. et fig. 9 et 10)

Enfin le champ de traînage des défauts polaires est de la forme : $W_1 = A + B\alpha_1, (W_2, W_3)$

$$h = \frac{2\Gamma}{3} \cdot I_1$$

avec :
$$\Gamma = - \frac{1}{3f} \frac{1}{\sigma_s kT} \cdot \frac{c}{v} \cdot B^2$$

1-2-5 - Le traînage magnétique

Soit $|w(|r\rangle, t)\rangle$ un vecteur construit sur les énergies de couplage des sites au point $|r\rangle$ et $|n(|r\rangle, t)\rangle$ la population de ces sites au temps t . L'énergie du cristal au temps t est :

$$E(t) = \int_V \frac{d|r\rangle}{v} \langle w(|r\rangle, t) | n(|r\rangle, t) \rangle$$

Supposant qu'à l'instant t le centre de la paroi soit à la distance r_0 petite et comptée de l'origine normalement au plan médian de la paroi :

$$E(t, r_0(t)) = \int \frac{d|r\rangle}{v} \langle w(x) - r_0 \frac{\partial W}{\partial X} + \frac{1}{2} r_0^2 \frac{\partial^2 W}{\partial X^2} | n \rangle \quad (18)$$

Introduisons dans (18) la matrice S qui diagonalise A , avec $|\pi\rangle = S^{-1} |n\rangle$ et $\langle \bar{w} | = \langle w | S$. Il est possible d'étudier séparément les contributions des diverses composantes de $|\pi\rangle$ à l'énergie. Ainsi la contribution de π_0 est :

$$E_{\pi_0} = \int_V \frac{d|r\rangle}{v} (\bar{E} \pi_0 - r_0 \frac{\partial \bar{E}}{\partial X} \pi_0 + \frac{r_0^2}{2} \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial X^2} \pi_0)$$

a) - Si $\bar{E}(X) = c^{te}$, \mathcal{N}_0 ne dépend pas de r_0 : la contribution de ce terme au champ de traînage est nulle. Si de plus $\bar{E}(X) = c^{te}$ entraîne $\mathcal{N}_0(|r\rangle, t) = c^{te}$ (avec $\mathcal{N}_0(|r\rangle, 0) = c^{te}$) la concentration locale de défauts est constante : la relaxation des défauts et l'évolution du champ de traînage avec le temps (traînage magnétique) sont pilotées par la matrice de réorientation seule : le traînage est un traînage de réorientation. La variation de la réductivité magnétique est donnée par :

$$R(t) - R(0) = \frac{1}{f^2 \mu_s^2 kT} \cdot \frac{c}{v} \cdot \frac{V}{S} \sum_i \xi_i K_i (e^{t/\theta_i} - 1)$$

où $\frac{V}{S}$ est la distance moyenne entre paroi.

$$\theta_i = \frac{1}{\lambda_i}$$

$$\xi_i = \sum_k \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \frac{\partial w(X)}{\partial X} | ik \right\rangle^2 dx$$

$$K_i = - \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (\text{annexe 5.5.3.})$$

Si $\mathcal{N}_0(|r\rangle, t) \neq c^{te}$ au traînage de réorientation s'ajoute un terme de diffusion peu important dans les cas usuels.

b) - Si $\bar{E}(X) \neq c^{te}$

$$E \mathcal{N}_0 = \int_V \frac{|dr\rangle}{v} \mathcal{N}_0(|r\rangle, t) \bar{E}(X) + \frac{r_0^2}{2} \int_V \frac{|dr\rangle}{v} \mathcal{N}_0(|r\rangle, t) \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial X^2}$$

La contribution de π_0 à la réductivité est ainsi :

$$R(t) - R(0) = \frac{1}{f^2 \nu_s^2} \cdot \frac{V}{S} \cdot H(t)$$

avec $H(t) = \frac{1}{S} \int_V \frac{|dr\rangle}{v} \pi_0(|r\rangle, t) \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial X^2}$

Les contributions de π_1, π_2, \dots au traînage de diffusion sont négligeables.

Ainsi le phénomène de traînage magnétique se manifeste en deux étapes. A basse température un *traînage de réorientation* est piloté par les π_1, π_2, \dots dont l'évolution dépend de A. A plus haute température un *traînage de diffusion* pilotée par π_0 . Ce traînage ne se manifeste pas si $\bar{E} = c \frac{te}{\theta}$.

Dans le cas de l'interstitiel $\alpha(100)$, le traînage de réorientation est donné par :

$$R(t) - R(0) = 0,19 \cdot \frac{V}{S} \cdot \frac{c}{v} \cdot \frac{B^2}{b_0} \cdot \frac{1}{\nu_s^2 kT} (1 - e^{-2t/\theta}) \quad (19)$$

Le traînage de réorientation dépend des termes en α^2 du développement de l'énergie de couplage.

Le traînage de diffusion est d'autre part, donné par :

$$R(\tau) - R(0) = \frac{2}{3} \cdot \frac{4}{f^2 \nu_s^2} \cdot \frac{V}{S} \cdot \frac{c}{v} \cdot \frac{2C+D-2E}{3b_0} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \pi_0(x, \tau) \frac{\partial^2 F(x)}{\partial X^2}$$

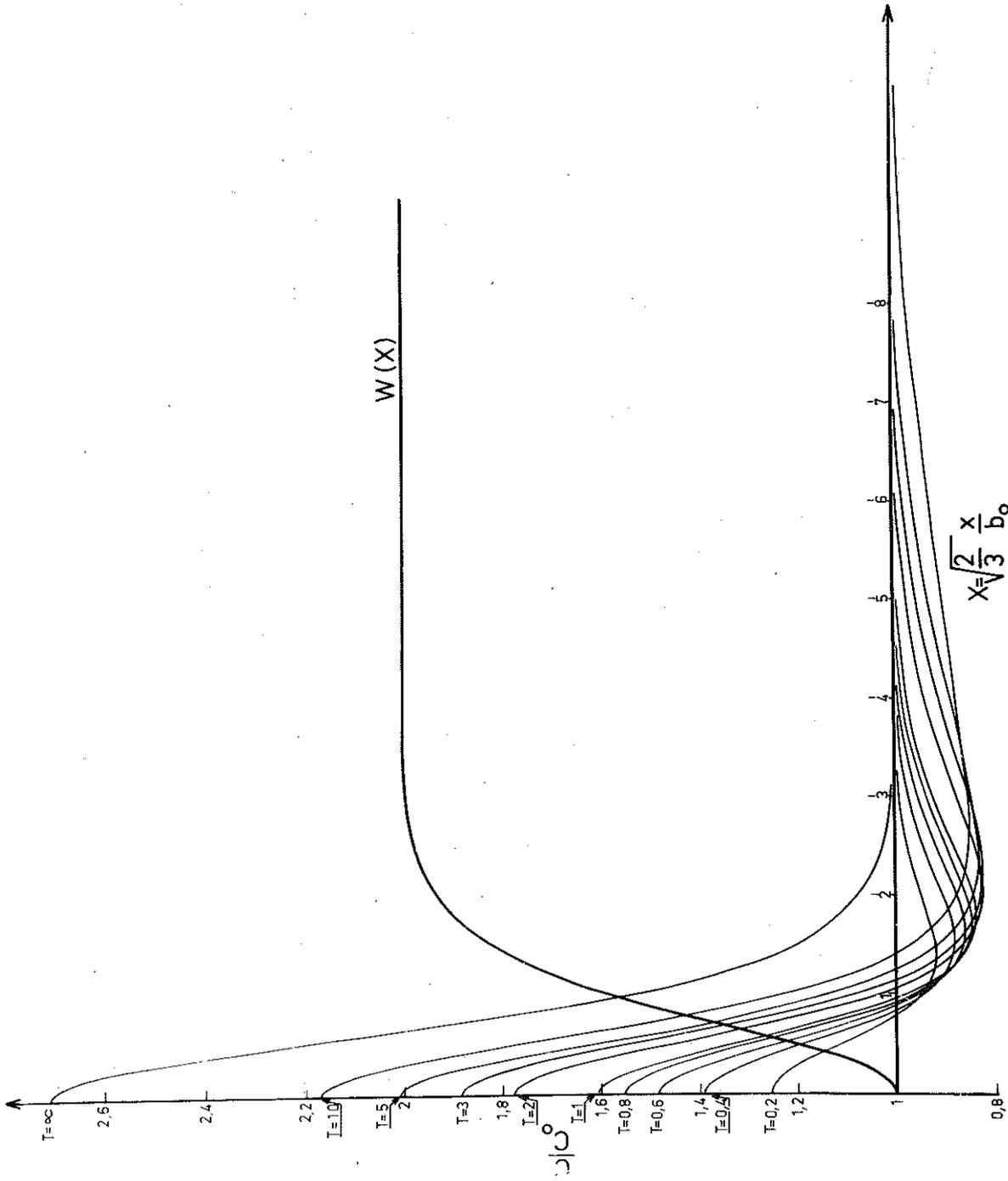


Figure 11 - Evolution de la concentration locale de défauts dans une paroi de BLOCH à 71° en fonction du temps (cas où $P = Q$). Calcul fait par M. SCHAUER sur C.A.B. 500.

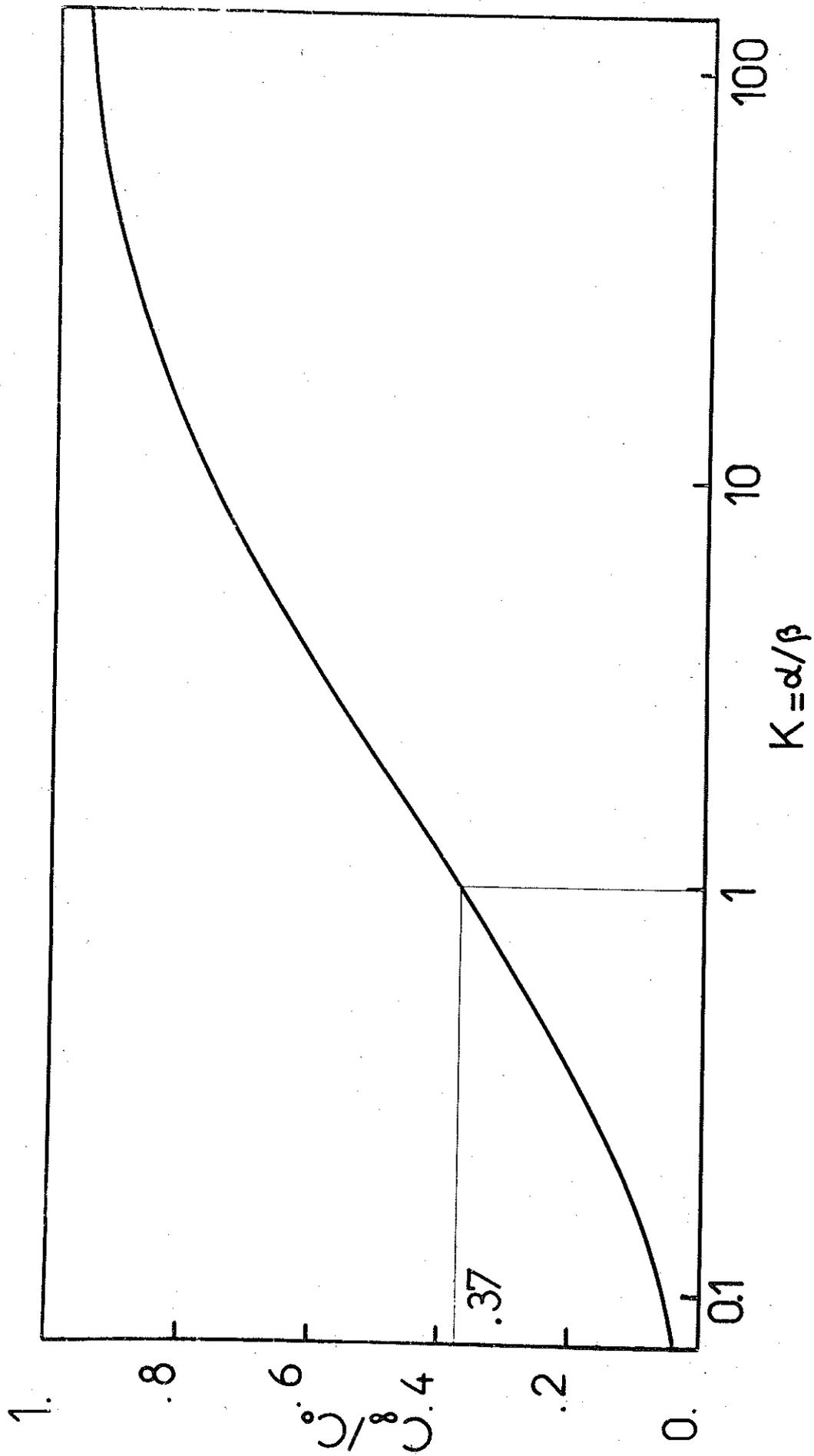


Figure 12 - Concentration de lacunes à l'équilibre dans les processus simultanés d'annihilation de l'interstitiel avec une lacune et avec un autre interstitiel ($V + i \rightarrow O$, $i + i \rightarrow i_2$).

$$\text{avec } \frac{\partial \chi_0}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \chi_0}{\partial X^2} + \frac{4}{kT} \left(P \frac{\partial^2 F}{\partial X^2} \chi_0 + (2P-Q) \frac{\partial F}{\partial X} \cdot \frac{\partial \chi_0}{\partial X} \right)$$

$$X = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \frac{x}{b_0}, \quad \tau = t \frac{va^2}{9b_0^2} \quad (b_0 \text{ épaisseur de paroi})$$

(voir fig. 11)

La réductivité maximum est :

$$R(\infty) - R(0) = 1,64 \frac{V \cdot c}{S \cdot v} \cdot \frac{1}{kT} \cdot \frac{1}{b_0} \left(\frac{2C+D-2E}{3} \right)^2 \quad (20)$$

Le traînage de diffusion dépend des termes en a^4 du développement de l'énergie de couplage.

A 60°K dans le nickel la constante de temps de diffusion est environ 1800 fois la constante de temps de réorientation.

En utilisant la fonction normalisée,

$$G(t) = \frac{R(t) - R(0)}{R(\infty) - R(0)} \quad (21)$$

P. Brissonneau⁽¹⁾ analyse les courbes expérimentales en une superposition d'exponentielles. La largeur du spectre des énergies d'activation est :

$$K = \exp \frac{U_2 - U_1}{kT} \quad (22)$$

où U_2 et U_1 sont les énergies qui limitent le spectre.

Si le traînage magnétique est un traînage de réorientation à constante de temps unique: $K=1$. Si le traînage magnétique est un traînage de diffusion: $K=8$.⁽²⁾

(1) P. BRISSONNEAU - Thèse Grenoble (1958), P. MOSER - thèse Grenoble (1965).

(2) H.D. DIETZE - Techn. Mitt. Krupp 17, 67 (1959)

1-3 - ANNIHILATION DES DEFAUTS PONCTUELS

Nous cherchons à décrire la modification de structures de défauts en interaction mutuelle.

1-3-1 - Processus d'annihilation des défauts ponctuels

L'annihilation d'un défaut procède soit d'une *agglomération* par interaction avec un autre défaut soit d'une *scission* par séparation des diverses composantes du défaut. Les nouveaux défauts ainsi créés se modifient à leur tour et de proche en proche le cristal retrouve son état d'énergie minimale.

Dans les processus d'agglomération l'un des défauts doit être mobile. L'énergie d'activation du processus de guérison, appelée énergie de guérison, est au moins égale à l'énergie d'activation de migration de la composante mobile $E_g \geq E_m$; $E_g = E_m$ si l'interaction entre les défauts n'est pas répulsive. Si de plus la migration et la réorientation du défaut sont simultanées $E_r = E_m = E_g$ où E_r est l'énergie de réorientation du défaut mobile. Sinon $E_r < E_m$. Exemples de réactions d'agglomérations : $v+v \rightarrow v_2$, $v+i \rightarrow 0$.

Inversement, dans les processus de scission, un défaut complexe, donne naissance à plusieurs défauts de natures différentes. Soient :

E_g : l'énergie de guérison du complexe,

E_r : l'énergie de réorientation du complexe,

E_M : l'énergie de migration du complexe,

E_m : l'énergie de migration du défaut mobile créé par la scission.

1-3-2 - Résolution des problèmes d'annihilation par la méthode des équations chimiques

Cette méthode a été développée par Dienes et Damask.

Chaque défaut est considéré comme une espèce chimique bien définie. N espèces réagissent entre elles. L'évolution est gouvernée par un ensemble de N équations différentielles du premier ordre. Elles sont en général quadratiques et doivent être résolues mécaniquement dès qu'elles dépendent de plus de 2 paramètres. Parfois, cependant, les cinétiques d'évolution peuvent se ramener à des équations de la forme $\frac{dn}{dt} = -kn^\gamma$, à certaines approximations raisonnables près. γ est appelé l'ordre de la cinétique. Les processus de scission sont plutôt du 1er ordre, ceux d'agglomération sont plutôt du 2ème ordre si les concentrations des défauts réagissant sont comparables. Autrement ils sont plutôt du 1er ordre.

Examinons quelques cinétiques intéressantes dépendant de 1 ou 2 paramètres.

a) - $a \neq 0$ (ou b) $a = a_0 \exp(-\alpha t)$ (1er ordre)

b) - $a + b \neq 0$ si $a_0 = b_0$, $a = b = \frac{a_0}{1 + \alpha a_0 t}$ (2ème ordre)

si $a_0 \neq b_0$, $a = \frac{a_0 (a_0 - b_0)}{a_0 - b_0 \exp(-(a_0 - b_0) \alpha t)}$ (23)

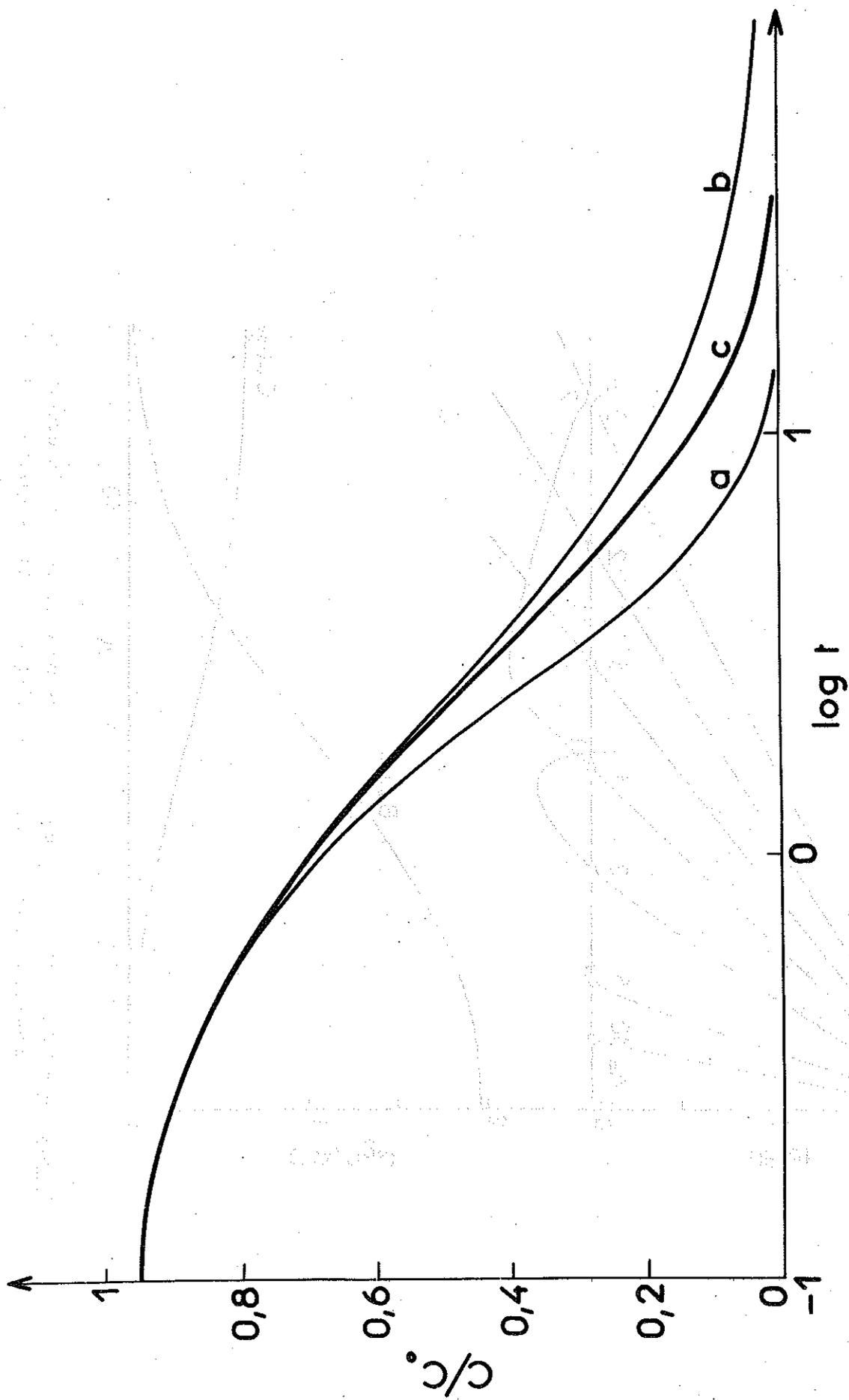


Figure 13 - Comparaison de la cinétique d'annihilation (c) de l'interstitiel dans le processus $(V+i \xrightarrow{\alpha} 0, i+i \xrightarrow{\beta} i_2, \alpha/\beta = 1)$ avec une cinétique du 1er ordre (a) et avec une cinétique du 2ème ordre (b).

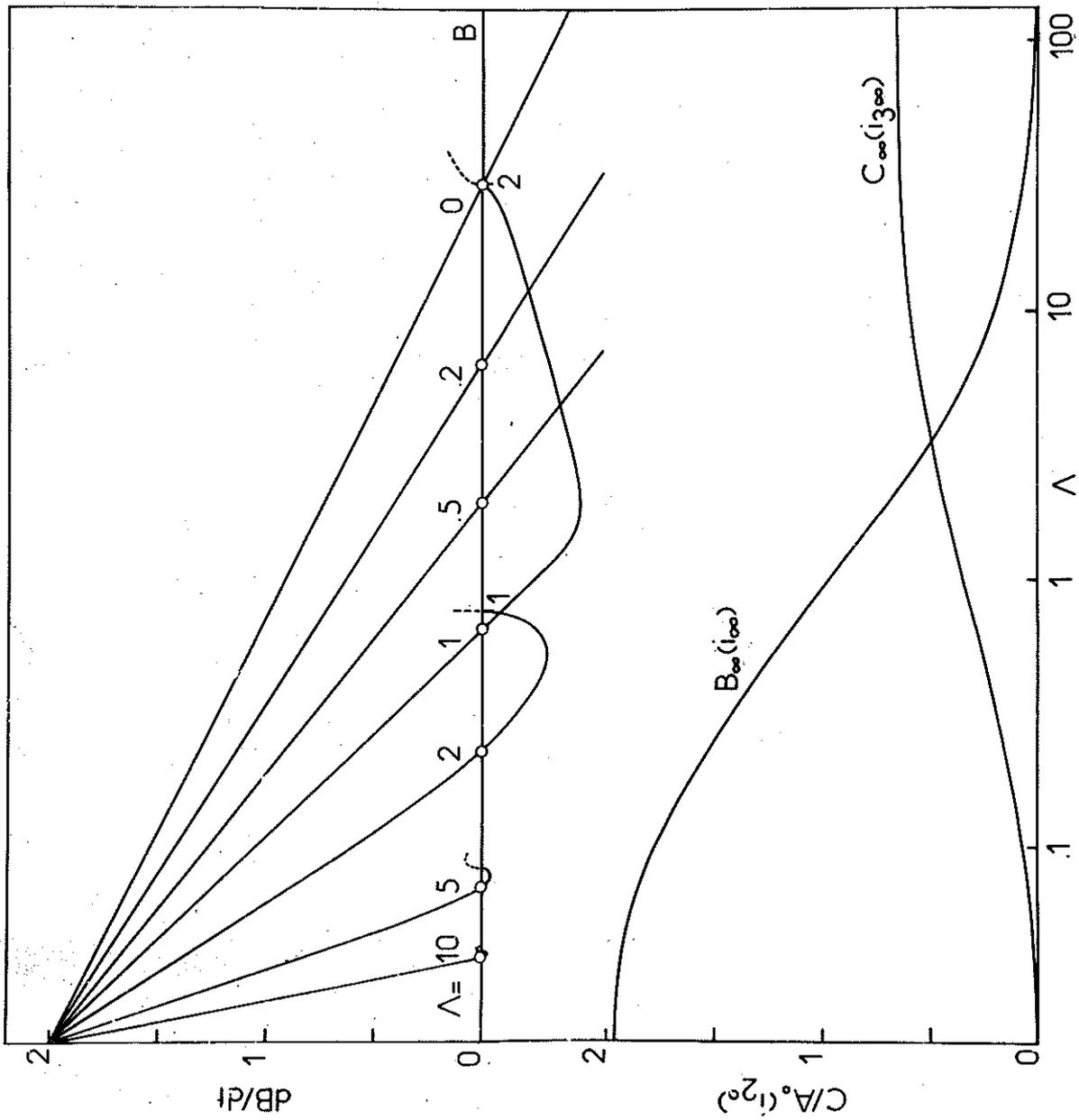


Figure 14 - Concentration à l'équilibre des mono et des tri-interstitiels dans le processus d'annihilation des di-interstitiels suivant : $i_2 \rightarrow 2i_1, i_1 + i_2 \rightarrow i_3$.

c) - $a \xrightarrow{\alpha} b$
 $b \xrightarrow{\beta} c$

$$a = a_0 \exp -\alpha t$$

$$b = \frac{a_0 \alpha}{\beta - \alpha} (\exp -\alpha t - \exp -\beta t) + b_0 \exp -\beta t$$

$$c = \beta \int_0^t b \, dt$$

d) - $a \xrightarrow{\alpha} b$
 $b \xrightarrow{\beta} a$

Si $a_0 < \beta/8\alpha$

$$\left\{ \begin{aligned} a &= \frac{(\beta/4\alpha + \lambda) - (\beta/4\alpha - \lambda) \cdot u(t)}{1 - u(t)} \\ u(t) &= \frac{a_0 - (\beta/4\alpha + \lambda) \cdot \exp -\alpha \lambda t}{a_0 - (\beta/4\alpha - \lambda)} \\ \lambda &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\beta}{\alpha} (\frac{\beta}{\alpha} - 8a_0)} \end{aligned} \right.$$

Si $a_0 > \beta/8\alpha$

$$\left\{ \begin{aligned} a_0 &= \frac{a_0 (\lambda - \beta/4\alpha \operatorname{tg} \alpha \lambda t)}{\lambda + (a_0 - \beta/4\alpha) \operatorname{tg} \alpha \lambda t} \\ \lambda &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\beta}{\alpha} (8a_0 - \frac{\beta}{\alpha})} \end{aligned} \right.$$

e) - (1) $a + b \xrightarrow{\beta} 0$
 $a + a \xrightarrow{\alpha} 0$ (ou c)

$$K = \frac{\alpha}{\beta}$$

$$\frac{db}{dt} = -\frac{\beta}{1-K} (1 - Kb^{K-1})$$

$$a = \frac{b}{1-K} (1 - Kb^{K-1})$$

(1) G.J. DIENES et A.C. DAMASK - Phys. Rev. 125, 444 (1962)
 Phys. Rev. 125, 447 (1962)

La concentration de b à l'équilibre est :

$$\frac{b(t=\infty)}{b_0} = \exp - \frac{\text{Log}K}{K-1} \quad (25)$$

(fig. 12)

pour $K=1$

$$\left\{ \begin{array}{l} t = \frac{e}{\beta} \left\{ -E_i(-(1+\text{Log}b)) - E_i(-1) \right\} \\ a = b(1+\text{Log}b) \\ 2c = b - a \end{array} \right. \quad (\text{fig. 13})$$

f) $\frac{a \frac{\alpha}{\beta} 2b}{a+b \frac{\beta}{\alpha} c} \quad K = \frac{\alpha}{\beta}$

$$\frac{db/b_0}{dt} = 2\Lambda \left(1 + \frac{b}{b_0} + \frac{3}{\Lambda} \text{Log} \left(1 - \frac{\Lambda}{2} \cdot \frac{b}{b_0} \right) \right) \cdot \left(1 - \frac{\Lambda}{2} \cdot \frac{b}{b_0} \right)$$

avec $\Lambda = a_0 K$

Les courbes $\frac{b(t=\infty)}{b_0}$ et $\frac{c(t=\infty)}{c_0}$ sont données fig.14.

$$a = b + \frac{3}{K} \text{Log} \left(1 - \frac{K}{2} b \right) + a_0$$

$$c = \frac{2a_0 - 2a - b}{3}$$

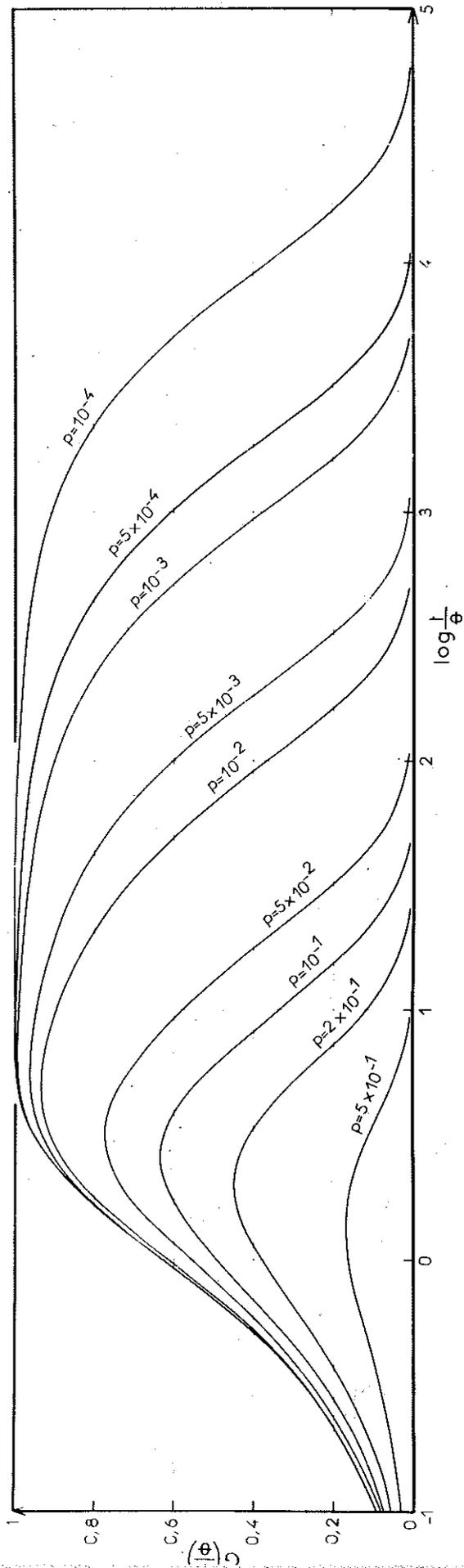


Figure 15a - Evolution isotherme de la fonction $G(t)$ dans le cas où la relaxation des défauts est altérée par leur guérison : cas des réactions du premier ordre.

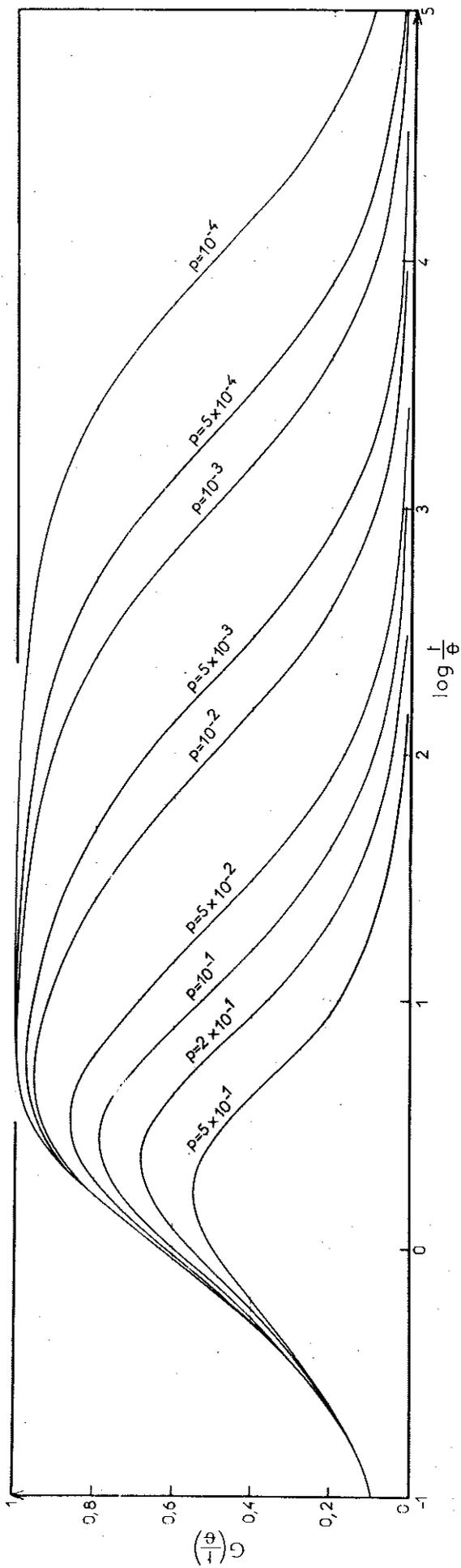


Figure 15b - Evolution isotherme de la fonction $G(t)$ dans le cas où la relaxation des défauts est altérée par leur guérison : cas des réactions du 2ème ordre.

L'annihilation des défauts modifie la fonction d'évolution de la réductivité magnétique :

$$G(t) = - \frac{\sum_{i \neq 1} \xi_i K_i e^{t/\theta_i} \int_0^t e^{-t_0/\theta_i} \pi_0(t_0) dt_0/\theta_i}{\sum_{i \neq 1} \xi_i K_i}$$

où $\pi_0(t)$ est l'évolution de la concentration locale avec le temps. Dans le cas d'une relaxation pilotée par une seule constante de temps et d'une réaction du 1er ordre, on trouve :

$$G(\tau) = \frac{1}{1-p} (\exp -p\tau - \exp \tau) \quad (23)$$

avec $\tau = -\frac{t}{\theta}$, $p = -\alpha\theta$, $\alpha = Z/\theta_g$

où Z est le nombre des processus de guérison du défaut de constante de temps de guérison θ_g . Dans le cas d'une réaction du 2ème ordre, on trouve :

$$G(\tau) = \frac{\exp -1/p}{p} \cdot \exp -\tau \left[\bar{E}_i \left(\frac{1}{p} + \tau \right) - \bar{E}_i \left(\frac{1}{p} \right) \right] \quad (24)$$

avec $\tau = -\frac{t}{\theta}$, $p = -\alpha\alpha_0\theta$, $\alpha = \frac{Z}{\theta_g}$

où Z est ici le nombre de sites limitant la zone d'interaction des défauts réagissant. La zone d'interaction est définie par la région qui entoure un défaut et dans laquelle la réaction est obligatoire (fig. 15) (annexe § 6.4.).

1-3-3 - Critique de la méthode des équations chimiques

La méthode néglige le détail des interactions. Cela vient de la nécessité d'attribuer un caractère bien défini à un défaut particulier. Par exemple le complexe lacune-interstitiel est considéré comme un défaut bien défini si les composantes sont en forte interaction (cinétique d'annihilation d'ordre 1) et comme deux défauts distincts s'ils sont en faible interaction (cinétique d'annihilation d'ordre 2). L'introduction d'une zone d'interaction est parfois insuffisante et l'on conçoit qu'un défaut à la limite de la zone puisse s'annihiler avec une cinétique mal définie.

La méthode suppose d'autre part qu'à tout instant la répartition des défauts est homogène ce qui est justifié pour les gaz et les solutions diluées mais ne l'est pas pour les solides. Les courants de diffusion créés par la topographie des défauts à l'instant origine et les zones d'énergies différentes, modifient l'évolution des défauts au cours de leur annihilation. T.R. Waite a résolu les équations de diffusion dans le cas de la réaction $a+b \rightarrow o$.⁽¹⁾

Enfin l'un des intérêts principaux de la méthode est de classer les défauts suivant leurs ordres de cinétique d'annihilation même approximatifs. Mais l'ordre de cinétique est très sensible à la définition des énergies d'activation de guérison et l'existence d'un spectre d'énergie peut modifier l'évolution de l'annihilation jusqu'à changer l'ordre de la cinétique. La conséquence de l'élargissement du spectre

(1) T.R. WAITE - Phys. Rev. 107, 463 (1957)

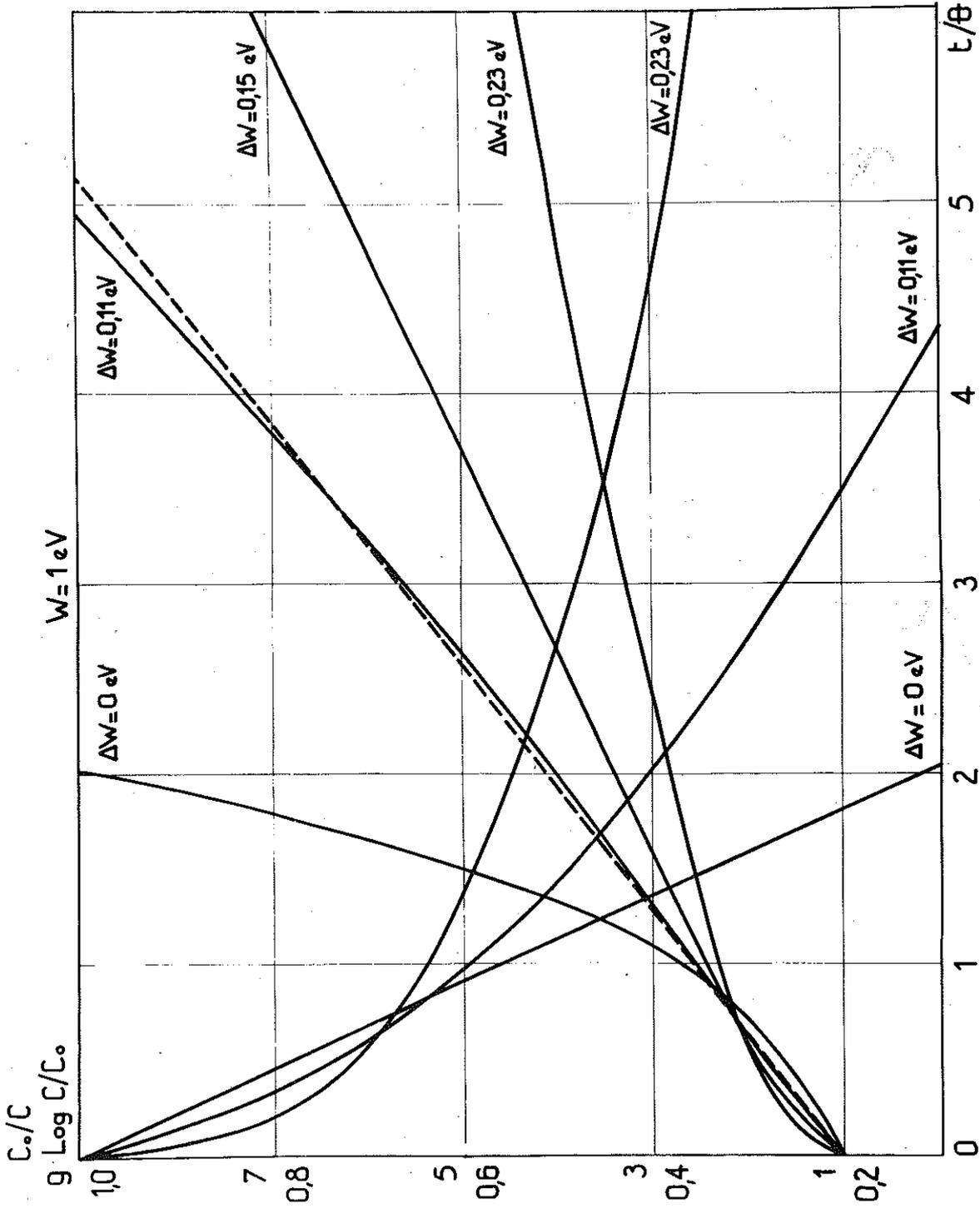


Figure 16 - Cinétique globale d'annihilation d'un ensemble de défauts disparaissant suivant une cinétique du 1er ordre.

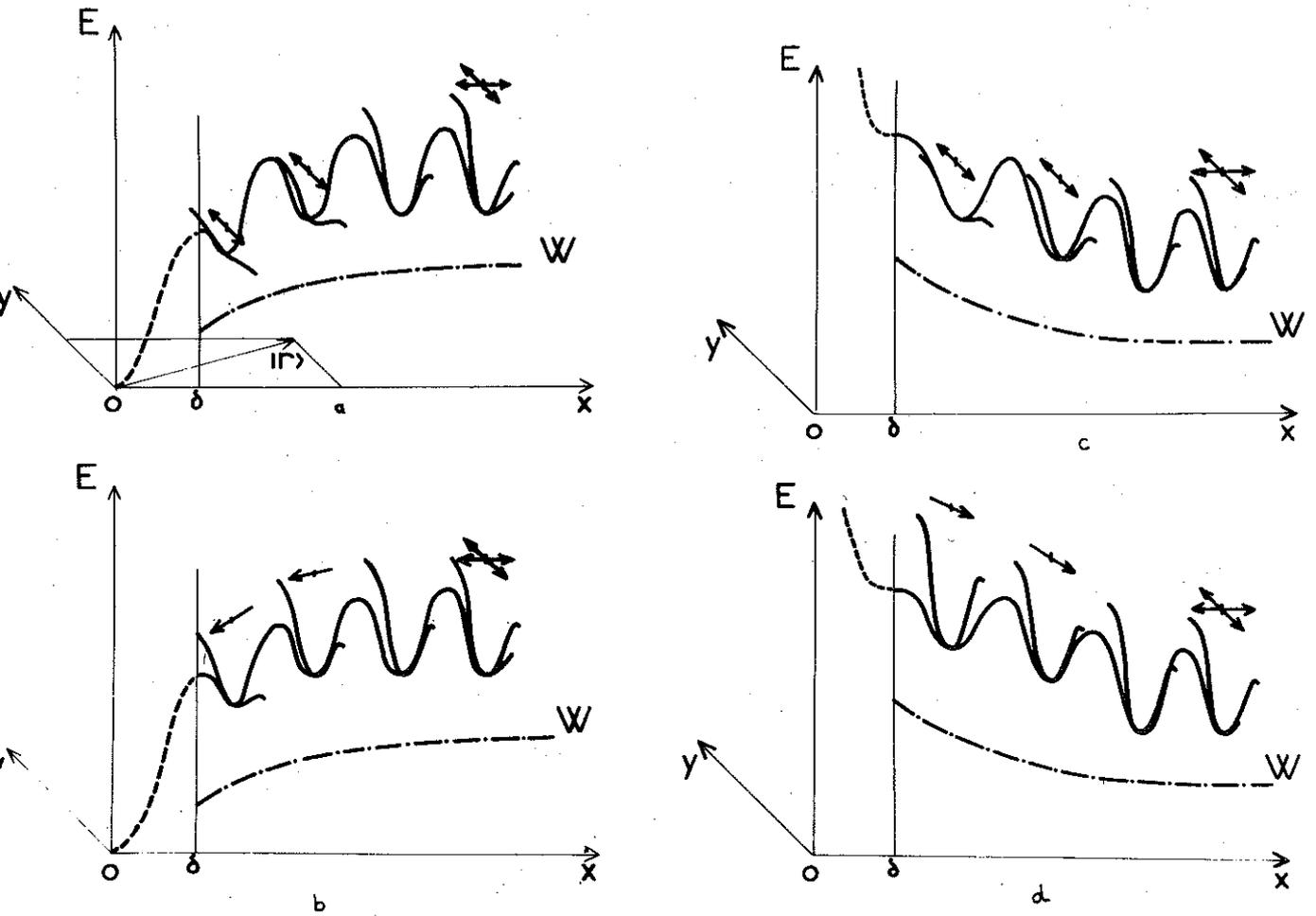


Figure 17 a-b-c-d - Exemple d'interactions entre défauts ponctuels.

est une élévation de l'ordre des cinétiques : *les cinétiques du premier ordre sont significatives*. Une cinétique du deuxième ordre n'a de sens que si le défaut est bien défini, c'est-à-dire si le spectre des énergies d'activation est étroit. Cela implique une valeur petite pour la constante K (eq. 22) lorsque réorientation et migration sont simultanées.

La cinétique globale pour des défauts qui s'annihilent avec une cinétique d'ordre 1 et dont le spectre des énergies d'activation $p(U)$ est constant entre U_1 et U_2 et nul ailleurs est :

$$\frac{c(t)}{c_0} = \frac{kT}{U_2 - U_1} \left(E_i\left(-\frac{t}{\theta_2}\right) - E_i\left(-\frac{t}{\theta_1}\right) \right)$$

avec $\theta_{1,2} = \theta_\infty \exp \frac{U_{1,2}}{kT}$

Sur la figure 16, on porte $\text{Log} \frac{c}{c_0}$ et $\frac{c_0}{c}$ en fonction de t/θ ($\theta = \sqrt{\theta_1 \theta_2}$) pour $U = 1 \text{ eV}$ et divers $U_2 - U_1$: lorsque $U_2 - U_1 = 0,11 \text{ eV}$ ($K \approx 10$) la cinétique de guérison peut être confondue avec une cinétique du deuxième ordre⁽¹⁾.

1-3-4 - Interaction entre défauts

La transformation de deux défauts en un complexe est gouvernée par leur énergie d'interaction qui est définie par la différence entre l'énergie actuelle du cristal et l'énergie du cristal lorsque les deux composantes sont infiniment éloignées. L'énergie d'interaction s'exprime en fonction de $|G_1 G_2\rangle = |r\rangle$ où G_1 et G_2 sont les centres de gravité des

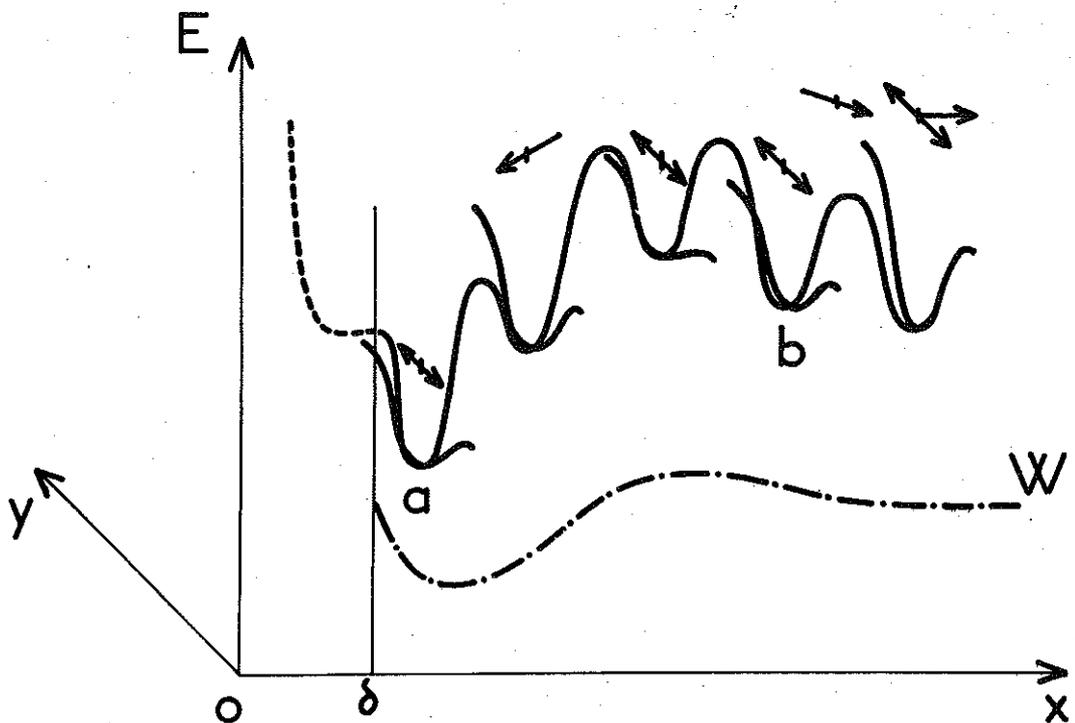
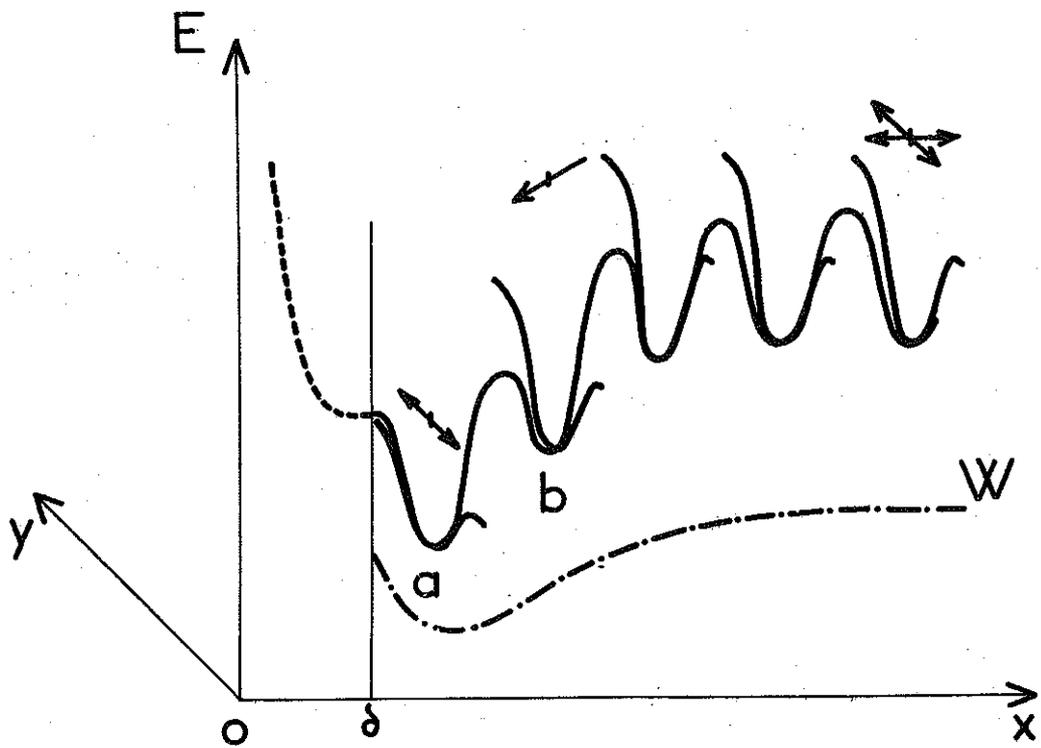
(1) P. PERETTO, D. DAUTREPPE et P. MOSER - Phys. Stat. Sol. 13, 325 (1966)

composantes avant relaxation. Cette description n'a de sens que si l'interaction n'est qu'une perturbation assez faible pour que les composantes gardent leurs caractères après relaxation ($|r| > \delta$) : (voir fig. 17 et 18).

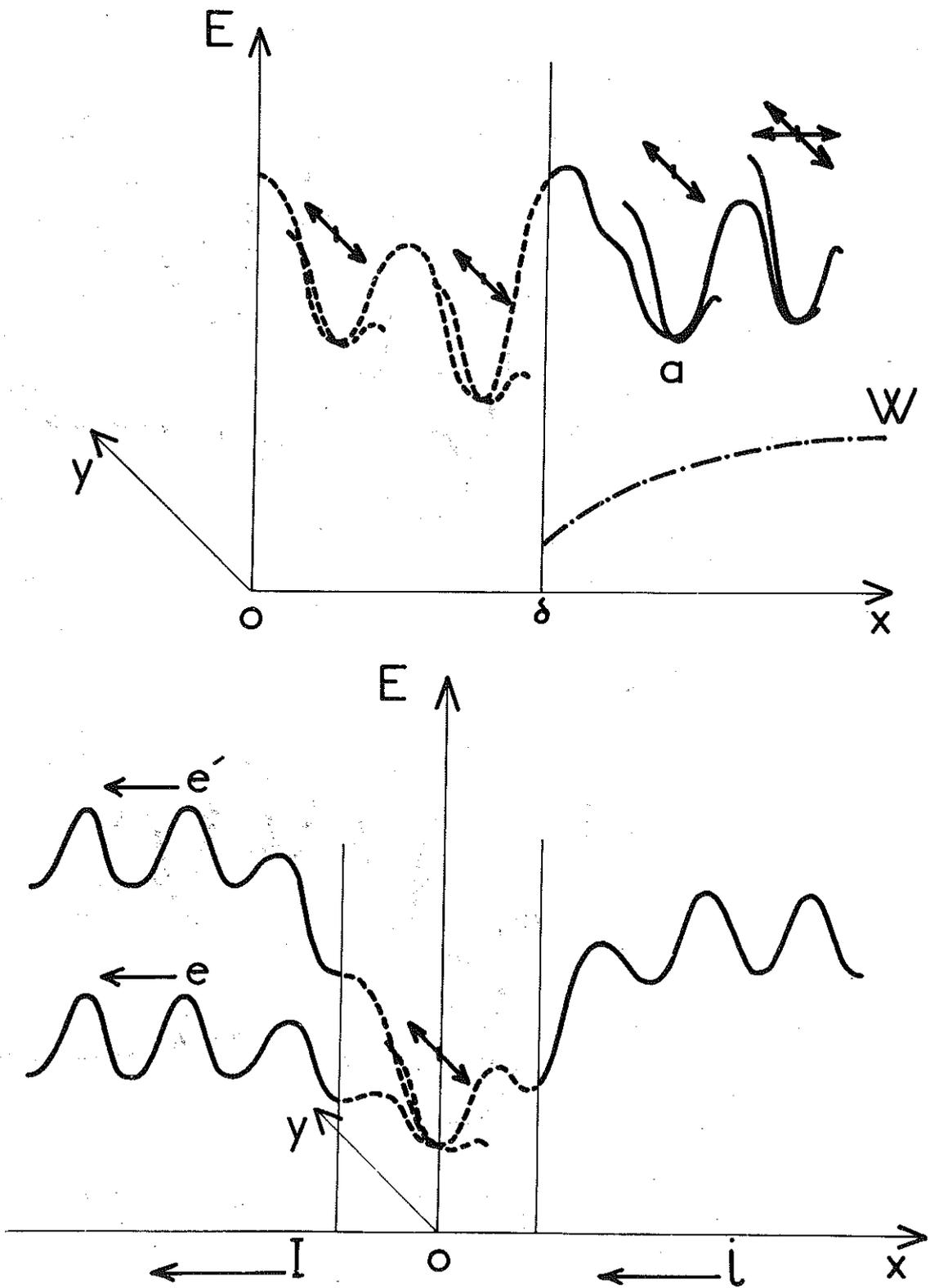
On peut imaginer les types d'interactions suivant :

- un potentiel attractif avec possibilité de migration tangentielle (fig. 17a)
- un potentiel attractif sans possibilité de migration tangentielle (fig. 17b)
- un potentiel répulsif avec possibilité de migration tangentielle (fig. 17c)
- un potentiel répulsif sans possibilité de migration tangentielle (fig. 17d)
- un potentiel attractif présentant un minimum avec ou sans possibilité de migration tangentielle (fig. 17e)
- un potentiel présentant plusieurs extrêmes (fig. 17f).

Lorsque l'interaction entre les composantes est grande devant leur énergie de migration, le complexe se réarrange en un défaut nouveau qu'il est impossible de décrire par la juxtaposition de ses composantes (fig. 18a) ($|r| < \delta$). Un cas particulier est le processus de mise en insertion d'un atome étranger en substitution (fig. 18b).



Figures 17e et 17f - Exemples d'interactions entre défauts ponctuels.



Figures 18a et 18b - Exemples d'interactions entre défauts ponctuels avec changement de structure.

2 - UN MODELE POUR LA NATURE DES DEFAUTS

PONCTUELS DANS LE NICKEL

Le chapitre est consacré à l'élaboration d'un modèle des défauts ponctuels dans le nickel. Les arguments utilisent les idées bien établies expérimentalement sur la nature des défauts créés dans une expérience déterminée, et la comparaison des résultats des divers moyens d'études.

2-1 - CREATION DES DEFAUTS PONCTUELS

Les expériences de création des défauts engendrent en général, un ensemble de défauts de natures et de structures différentes.

Les expériences de trempe créent des défauts de nature lacunaire, comme le montrent les travaux de Simmons et Balluffi (1). Lorsque l'énergie de liaison entre lacunes n'est pas très élevée, seuls parmi les défauts en équilibre thermodynamique à la température de trempe, les monolacunes se trouvent en quantité non négligeable. Un refroidissement trop lent permet cependant aux monolacunes de se rassembler en complexes. Ainsi, après la trempe, le cristal retient des mono, des bi, des trilacunes etc... en concentrations décroissantes.

Dans les expériences de pollution, des atomes étrangers sont introduits dans la matrice. Cependant leur répartition n'est pas toujours homogène (2).

(1) R.O. SIMMONS et R.W. BALLUFFI - Phys. Rev. 109, 1142 (1958)

(2) J. FRIEDEL - Dislocations - Pergamon Press. N.Y. (1964)

Les expériences d'écroutissage à froid créent essentiellement des dislocations dont les croisements engendrent des défauts ponctuels ⁽¹⁾. Ces défauts ne sont pas isolés mais disposés en boucles ou en rangées. Cependant des défauts strictement ponctuels peuvent être créés à partir de crans lors de la montée de dislocations. On pense qu'ils sont plutôt de nature lacunaire.

Les expériences d'irradiation créent des paires de Frenkel.

L'irradiation avec des électrons de faible énergie ($E < 1$ MeV) engendre essentiellement des paires proches $v-i$ distantes les unes des autres puisqu'un électron efficace donne naissance à une seule paire de Frenkel. Les travaux de Lucasson et Walker démontrent l'existence d'une énergie-seuil d'ailleurs anisotrope ⁽²⁾. Un électron plus énergétique crée plusieurs paires de Frenkel (environ 11 à 3 MeV) et, donc, des complexes de lacunes tels que des bilacunes. Grâce aux phénomènes de focalisation suggérés par Silsbee ⁽³⁾, des ions sont envoyés assez loin de leur lacune-mère pour être des interstitiels libres. Dans le cas du cuivre qui est comme le nickel un métal C.F.C., G.H. Vineyard et al ⁽⁴⁾ montrent que les chocs focalisés $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ ont même énergie-seuil. fig. 19 et fig. 20. Mais l'énergie perdue par marche est $\frac{2}{3}$ eV dans les chocs focalisés $\langle 100 \rangle$ et 7 eV dans les chocs focalisés $\langle 100 \rangle$: la répartition des interstitiels libres autour de leur lacune-mère est anisotrope et dépend de la distance

(1) J. FRIEDEL - Dislocations - Pergamon Press - N.Y. (1964)

(2) P.G. LUCASSON et R.M. WALKER - Dis. Far. Soc. 31, 57 (1961)

(3) R.H. SILSBEE - J. Appl. Phys. 28, 1246 (1957)

(4) J.B. GIBSON, A.N. GOLAND, M. MILGRAM et G.H. VINEYARD - Phys. Rev. 120, 1229 (1960)

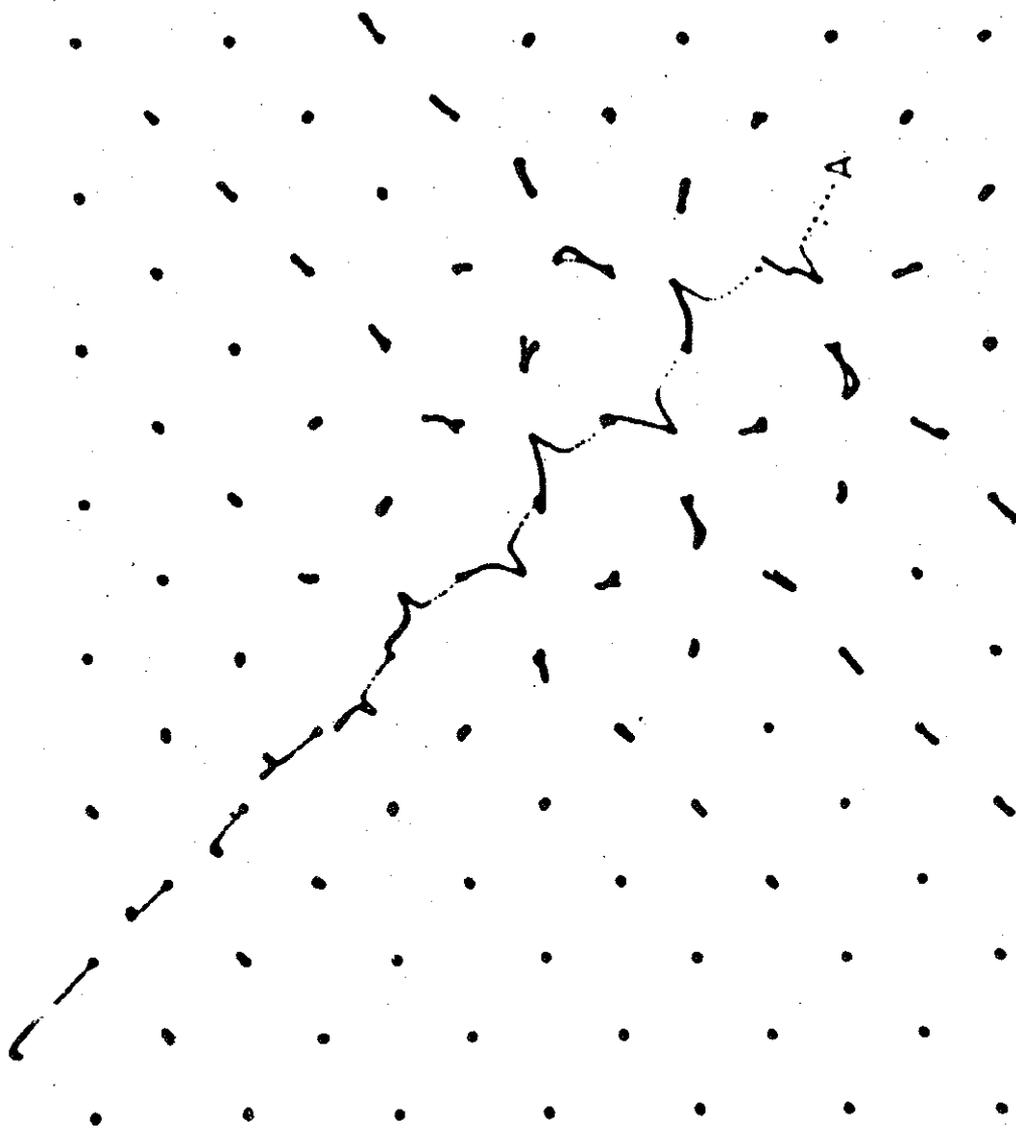


Figure 19 - Choc focalisé [110] d'après G.H. VINEYARD et al. L'énergie de l'ion primaire est 50 eV et son impulsion dirigée à 10° d'un axe [110] dans un plan (100) (dans le cuivre).

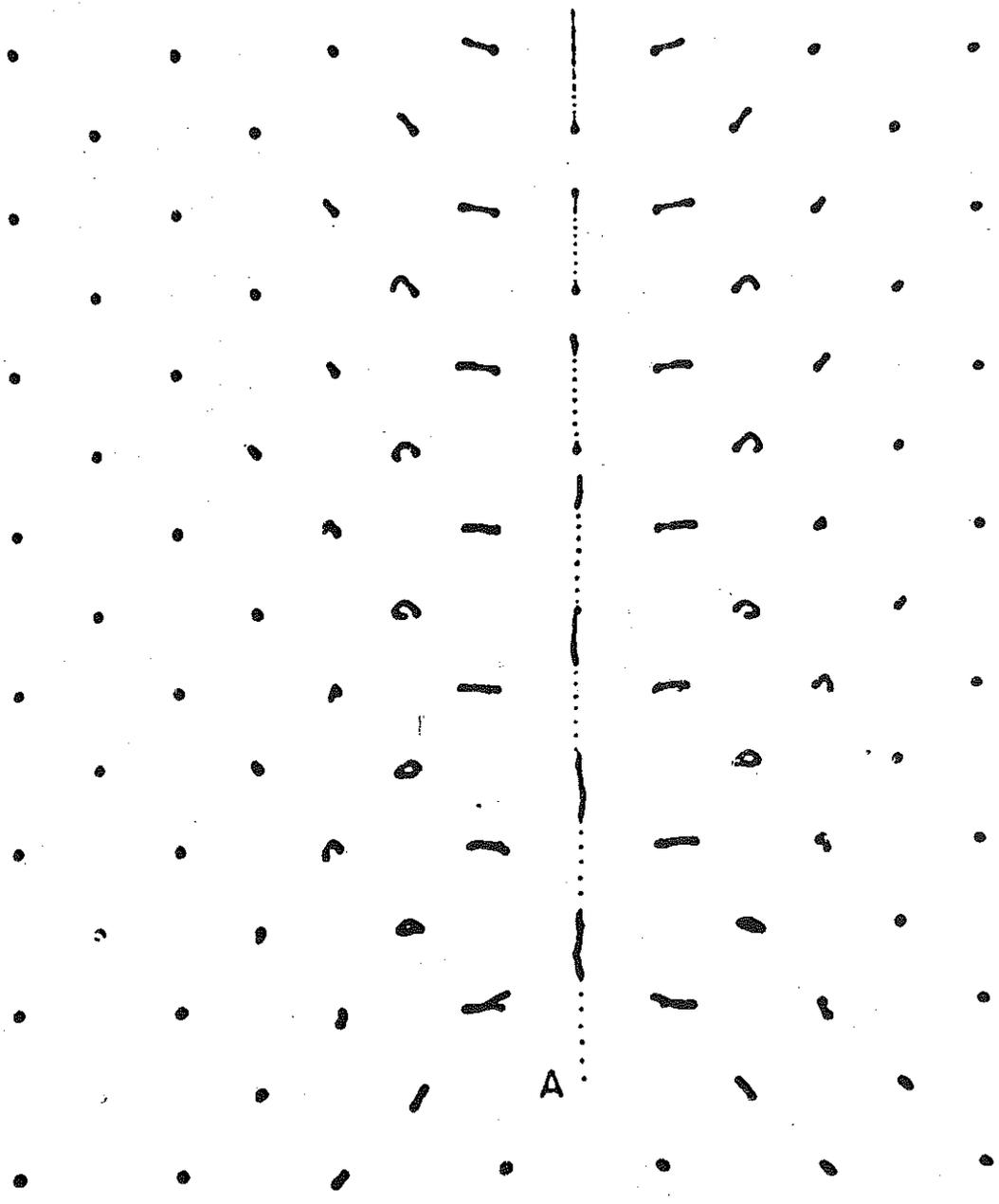


Figure 20 - Choc focalisé [100]. L'énergie de l'ion primaire est 50 eV, l'impulsion dirigée à 1° d'un axe [100].

entre lacune et interstitiel. Cette circonstance a assurément une influence sur les phénomènes d'annihilation. M.W. Thompson et al⁽¹⁾ ont montré l'existence des chocs focalisés (et canalisés) par des expériences d'éjection d'ions de minces feuilles d'or irradiées.

L'irradiation avec des neutrons ($E > 1$ MeV) crée des ensembles de paires de Frenkel en forte concentration dans des zones appelées "zones dénudées" (ou zones de Seeger). La différence avec le résultat de l'irradiation avec des électrons tient dans la possibilité de création de complexes pendant l'irradiation même. Il peut être impossible d'ailleurs de les obtenir autrement. Ainsi, l'irradiation avec des neutrons crée directement des complexes de lacunes en grande quantité (voir par exemple les articles de J.R. Beeler⁽²⁾) et éventuellement des complexes d'interstitiels, fig. 21 et fig. 22.

2-2 - LE NICKEL IRRADIE AVEC DES ELECTRONS

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- matériau : - nickel de fusion de zone (voir en appendice 1' analyse du nickel préparé au laboratoire) en plaques d'épaisseur $e \approx 0,2$ mm.
- nickel allié à 3000 ou 5000 ppm atomiques de fer.
- rapport de résistivité : $\rho_{0^{\circ}}/\rho_{H_2} = 320$
- température d'irradiation : $20,4^{\circ}K$ (hydrogène liquide)
- dose utilisée : $\approx 10^{18}$ électrons/cm²
- énergie des électrons : de 1,2 à 3 MeV.

(1) M.W. THOMPSON - "Radiation damage in solids" - Venice Italy (IAEA, Vienna 1962)

(2) J.R. BEELER - J. Appl. Phys., 35, 2226 (1964)

2-2-1 - Etude de la résistivité électrique

L'étude de la restauration de la résistivité électrique permet de détecter et de classer les défauts.

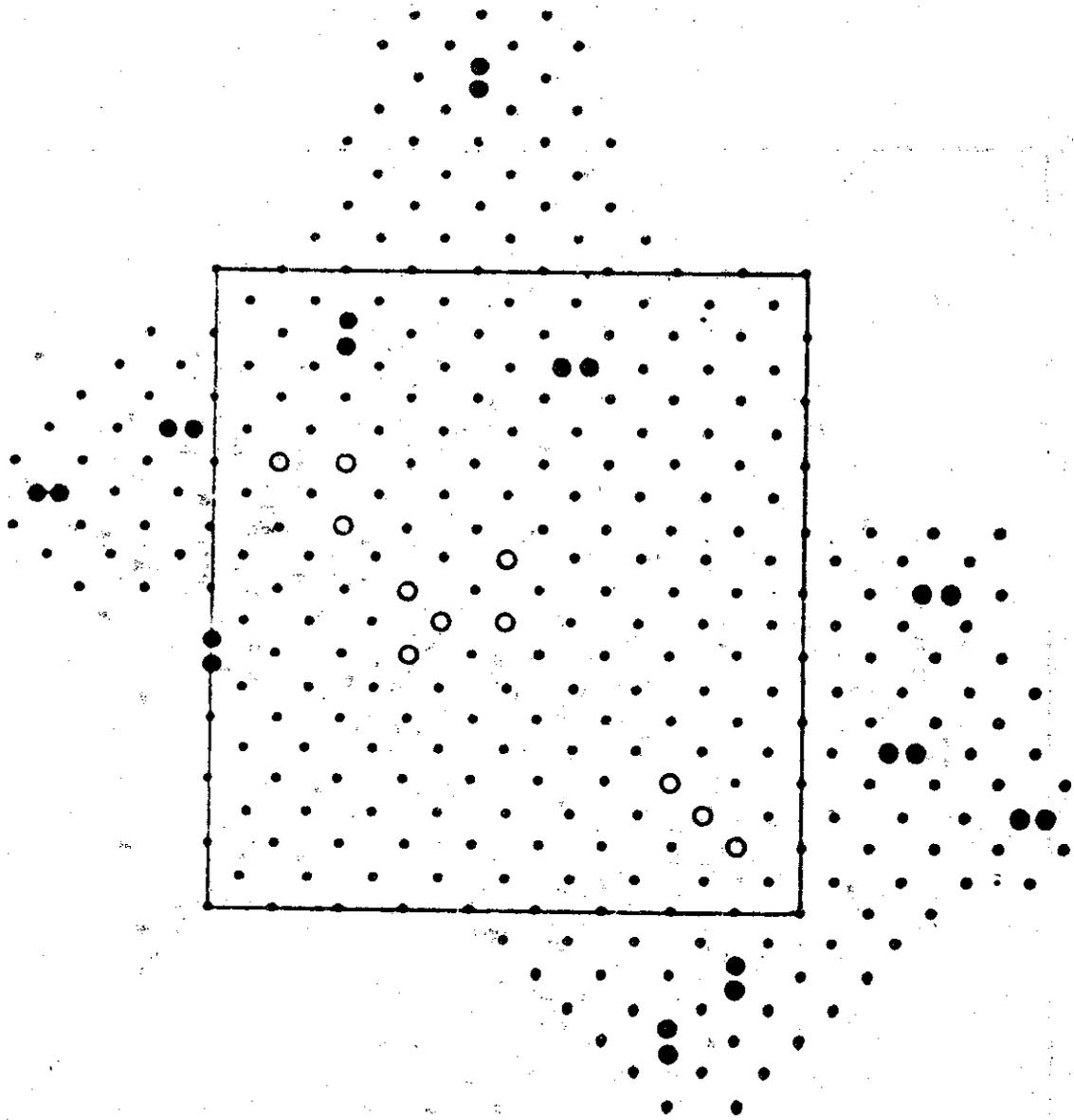
Parce qu'il rompt la périodicité du réseau cristallin, tout défaut contribue à la résistivité. La transformation d'un défaut par changement de structure, agglomération ou destruction s'accompagne donc d'une variation de la résistivité. Mesurée à température fixe ($20,4^{\circ}\text{K}$), elle évolue par stade dans la gamme de température généralement étroite où le processus d'annihilation est observable et qui est caractéristique de ce processus. A un stade est associé un ou un ensemble de défauts.

a) - Le nickel pur

Au-dessous de 400°K , nous avons trouvé nombre de stades qui, par analogie avec des résultats comparables pour le cuivre ⁽¹⁾, ont été groupés en trois stades principaux notés stades I, II et III. Il existe de plus, un faible stade noté stade IV vers 420°K . Les stades I et II présentent une structure fine, soit quatre sous-stades pour le stade I notés I_B , I_C , I_D et I_E et quatre sous-stades pour le stade II notés II_A , II_B , II_C et II_D . Comme on le voit sur la fig. 23, le stade III pourrait aussi bien être assimilé à l'un des stades II.

Le tableau V rassemble les amplitudes et les températures des divers stades pour une dose de 10^{18} électrons de $2,5 \text{ MeV}$ par cm^2 (isochrones 3° - $10'$).

(1) - R.M. WALKER - Proceedings of the 18th Summer School
"Enrico Fermi" - ISPRA - Italy - 1960 (Academic Press)



(b)

Figure 21 - Dommage final (11 paires de FRENKEL) créé par un ion primaire de 400 eV d'impulsion dirigée à 10° d'un axe $[110]$, d'après G. H. VINEYARD (dans le cuivre)

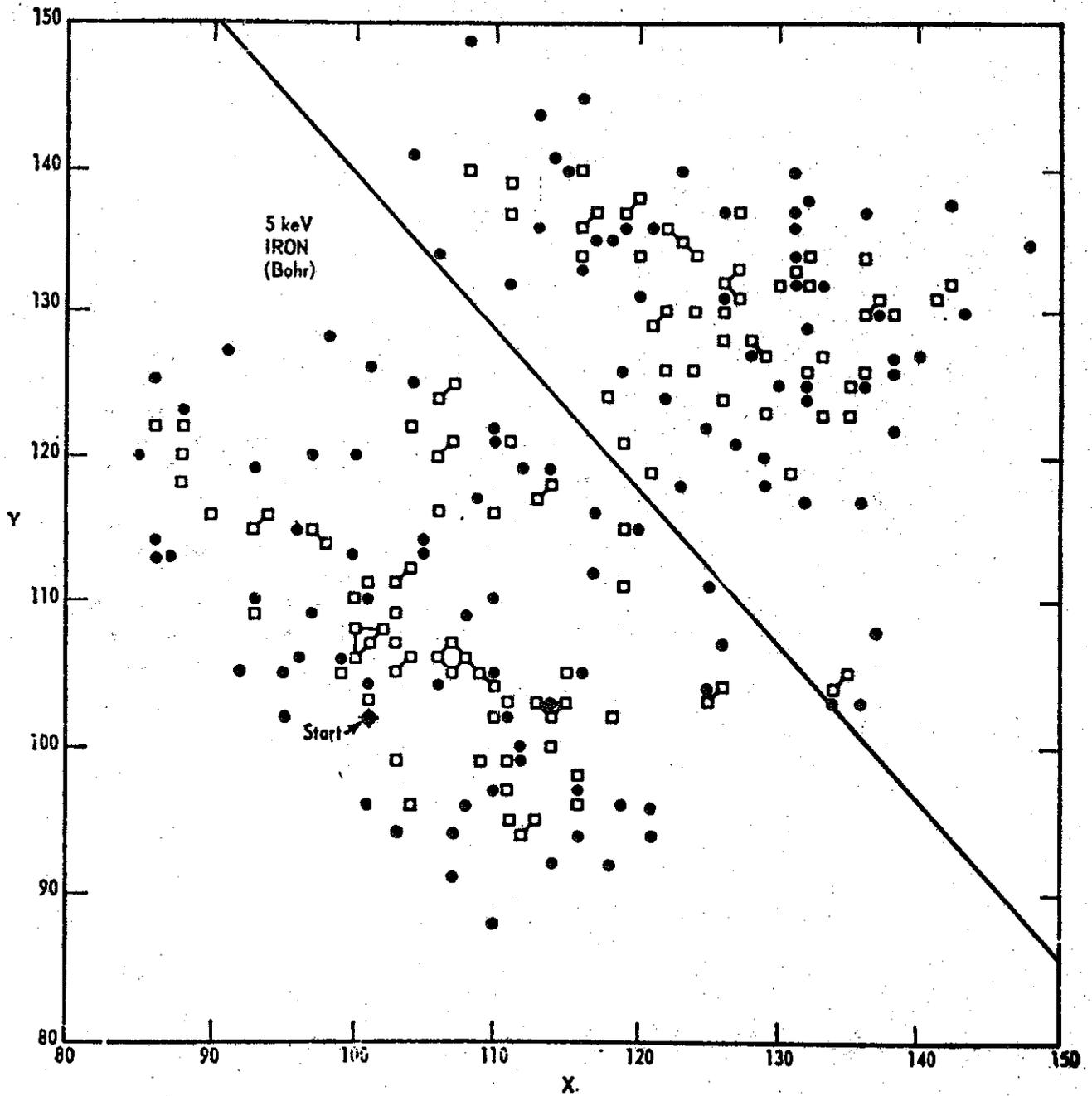


Figure 22 - Zone dénudée créée par un ion de 5 keV dans le fer, d'après J.R. BEELER.

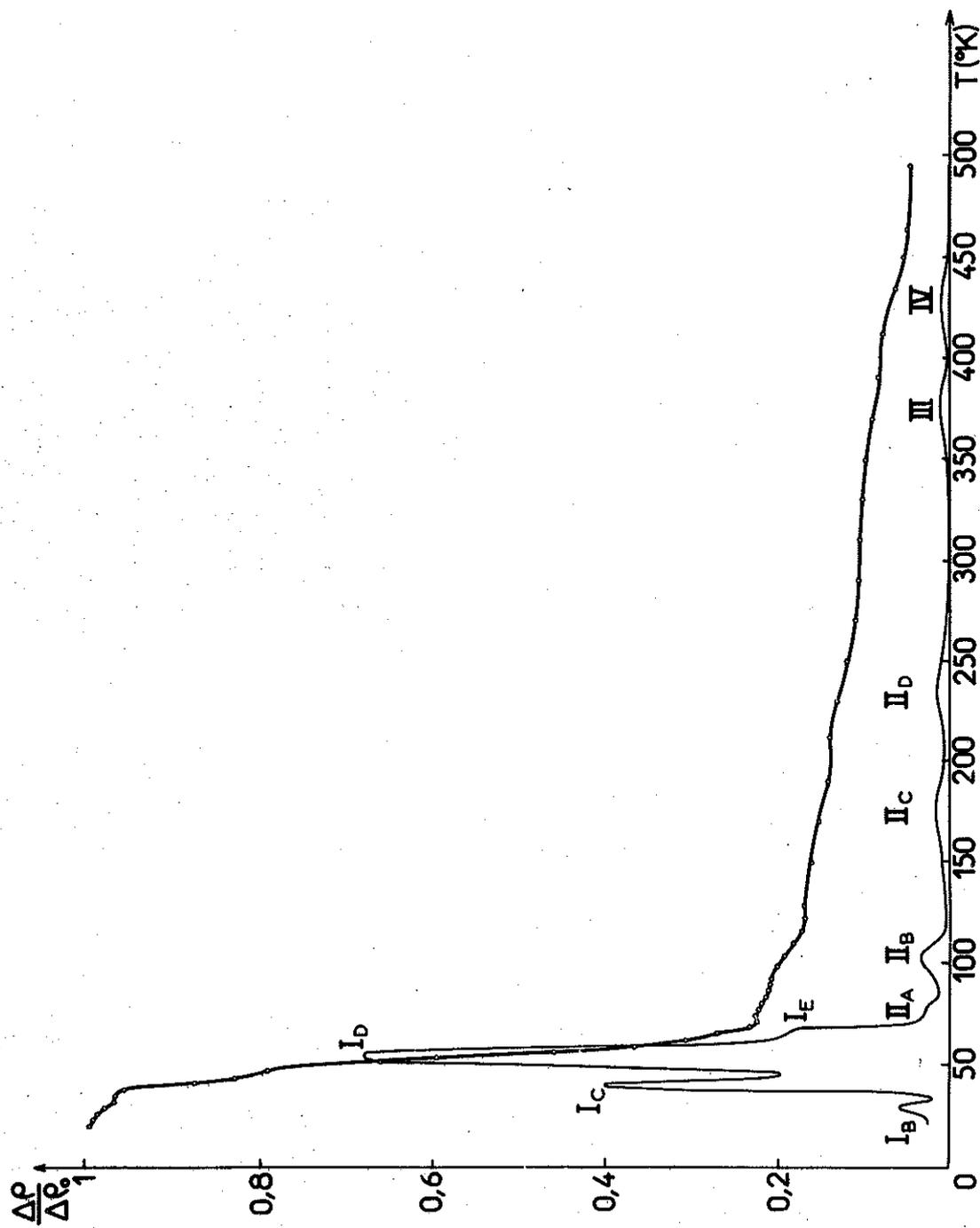


Figure 23 - Restauration de la résistivité électrique d'un échantillon de nickel irradié à $20,4^\circ\text{K}$ avec 10^{18} électrons de $2,5 \text{ MeV}$ par cm^2 .

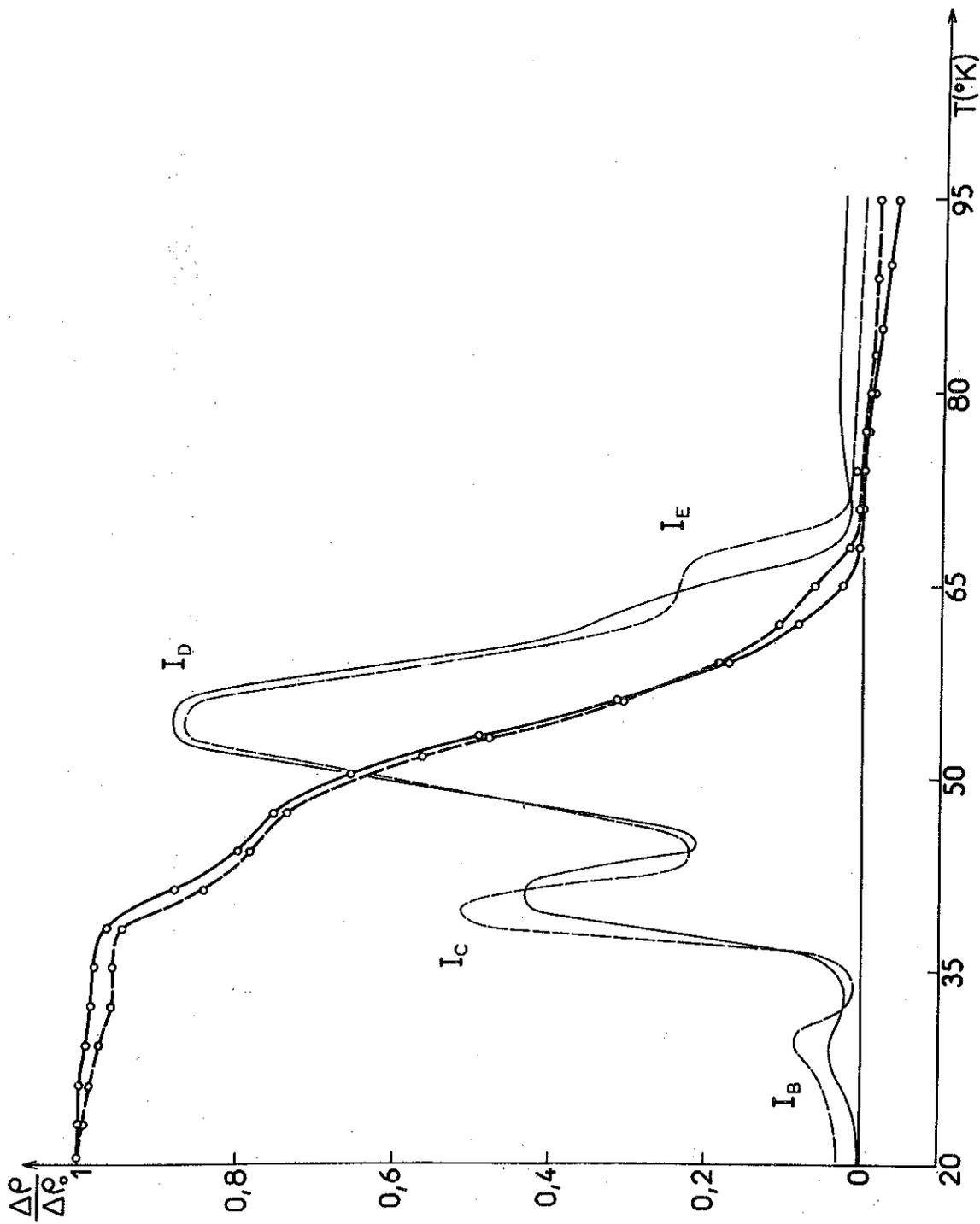


Figure 24 - Effets de l'énergie sur le stade I de restauration de la résistivité. La courbe pleine (d'après J.L. ODDOU) correspond à un échantillon irradié avec $1,2 \cdot 10^{18}$ électrons de 3 MeV par cm^2 , la courbe pointillée à un échantillon irradié avec 10^{18} électrons de 2,5 MeV. Les énergies maxima transmises sont dans le rapport 1,38.

	I (80%)				II (11%)				III	IV
Stades	I _B	I _C	I _D	I _E	II _A	II _B	II _C	II _D		
%	3	17	49	11	1	4	3	3	2	2
T °K	29	40	54	64	78	103	175	240	360	420

TABLEAU V

Notre attention est attirée par l'importance du stade I. Comme l'irradiation avec des électrons donne naissance à des complexes v-i essentiellement (lacune et interstitiel en interaction), nous proposons que le stade I rende compte de l'annihilation des paires proches (v-i→0).

Examinons le stade I de plus près en comparant deux expériences faites avec des électrons d'énergies différentes. Si la dose des électrons seule varie, l'amplitude relative des stades est conservée du moins avant que les phénomènes de saturation ne deviennent sensibles et lorsqu'il n'y a pas de réactions entre les défauts en cours d'irradiation. La modification de l'amplitude des stades est donc significative de l'influence de l'énergie des électrons sur les concentrations relatives des défauts créés même si les doses des électrons sont différentes (fig. 24).

Stades	2,5 MeV 10 ¹⁸ e1/cm ²		3 MeV 1,2.10 ¹⁸ e1/cm ²	
	T°K	%	T°K	%
I _B	29	4	29	2
I _C	40	21	41	19
I _D	54	61	54	60
I _E	64	14	61	19

TABLEAU VI

La détermination des stades est assez subjective : on peut retenir que l'amplitude relative des stade I_B et I_C diminue lorsque l'énergie des électrons augmente au profit du stade I_E, alors que le stade I_D y est pratiquement insensible. D'autre part, les températures de 1/2 revenu des stades I_B, I_C et I_D ne dépendent pas de la concentration des défauts. Il n'en est pas de même pour le stade I_E. Les expériences de J.L. Oddou montrent que la température de 1/2 revenu du stade I_E varie moins cependant qu'une cinétique du 2ème ordre le ferait supposer. Remarquons aussi que le stade I_D est trop large pour pouvoir être expliqué par l'annihilation d'un défaut bien défini suivant une cinétique du premier ordre.

Le modèle que nous proposons pour le stade I se précise alors de la façon suivante : *puisque les stades I_B et I_C sont assez étroits c'est que chacun suit l'annihilation d'une ou au maximum de deux paires-proches de structures bien définies.* Le stade I_B est plus favorisé dans les irradiations avec des électrons de faibles énergies que ne l'est le stade I_C : l'interstitiel serait plus rapproché de la lacune pour le défaut I_B que pour le défaut I_C . *Le stade I_D par contre, suit l'annihilation d'un ensemble de paires-proches* : l'expérience que nous avons faite est incapable de le résoudre en sous-stades⁽¹⁾. *Le stade I_E est l'annihilation des paires les plus éloignées voire de l'interstitiel libre* i considéré comme le cas limite des paires proches.

b) - Le nickel allié à 5000 ppm de fer

Les expériences de J.L. Oddou d'irradiation de nickel pur et de nickel allié, conduisent aux résultats rassemblés dans le tableau VII. (fig. 25). Dose : $1,2 \cdot 10^{18}$ électrons de 3 MeV/cm^2 (isochrones 3° - $10'$).

La comparaison entre les valeurs absolues des restaurations de la résistivité montre une augmentation de tous les stades à l'exception du stade I_B (colonnes 2 et 4 du tableau VII). Cela suggère un phénomène d'auto-annihilation (annihilation pendant l'irradiation) important dans le métal pur et qui est gêné par la présence d'impuretés. L'auto-annihilation est la moins affectée pour les paires les plus proches comme I_B .

(1) Les Américains ont d'ailleurs par une expérience d'annihilation isochrone à paliers rapprochés ($3/4^\circ\text{C}$) ~~mis~~ mis en évidence l'existence de sous-stades dans les stades I_D et I_E .

Stades	$\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0}$ Ni pur %	$\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0}$ Ni+5000 ppm Fe %	$\frac{\Delta\rho(\text{Ni+5000 ppm Fe})}{\Delta\rho_0 (\text{Ni pur})}$ %
I _B	2	1	1,8
I _C	14	12	21
I _D	43	33	52
I _E	15	15	26
II' _A	1	13	22
II'' _A +II _B	7	9	15
II _C	5	5	8,5
II _D	5	5	8,5
III	5	4	7
Revenu total %	95	97	162

TABLEAU VII

Parmi les stades, il en est un particulièrement sensible à la présence des impuretés : le stade II'_A qui est assimilé au stade II_A. Il est interprété naturellement par la disparition de complexes interstitiels impuretés $i-I^{\dagger}$ formés soit en cours d'irradiation soit lors de la migration des interstitiels i . De même on peut attribuer le stade II''_A signalé par

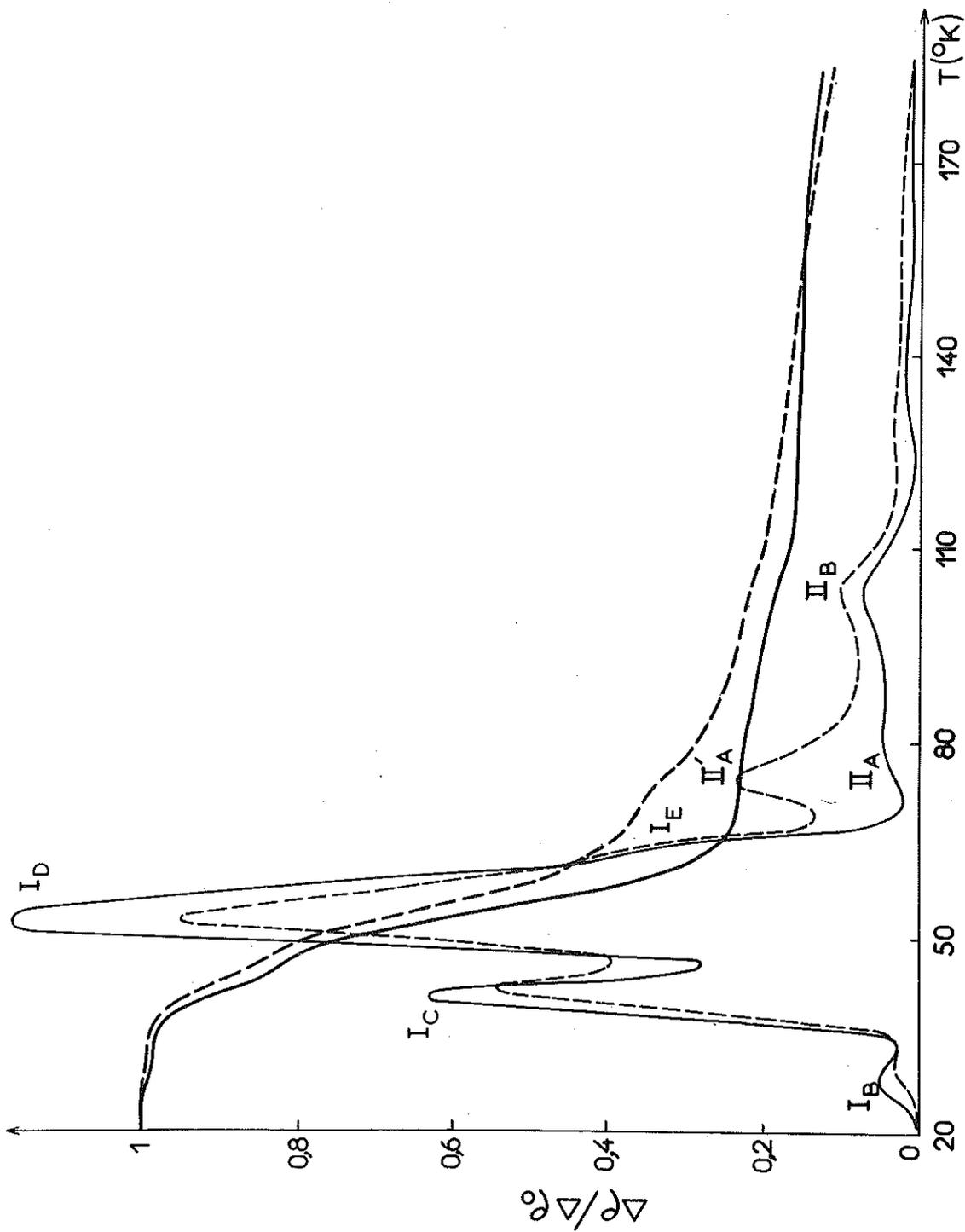


Figure 25 - Comparaison de la restauration de la résistivité électrique d'un échantillon de nickel pur et d'un échantillon de nickel pollué avec 5000 ppm de fer irradiés avec des électrons dans les mêmes conditions. On remarque la superposition des stades I_E.

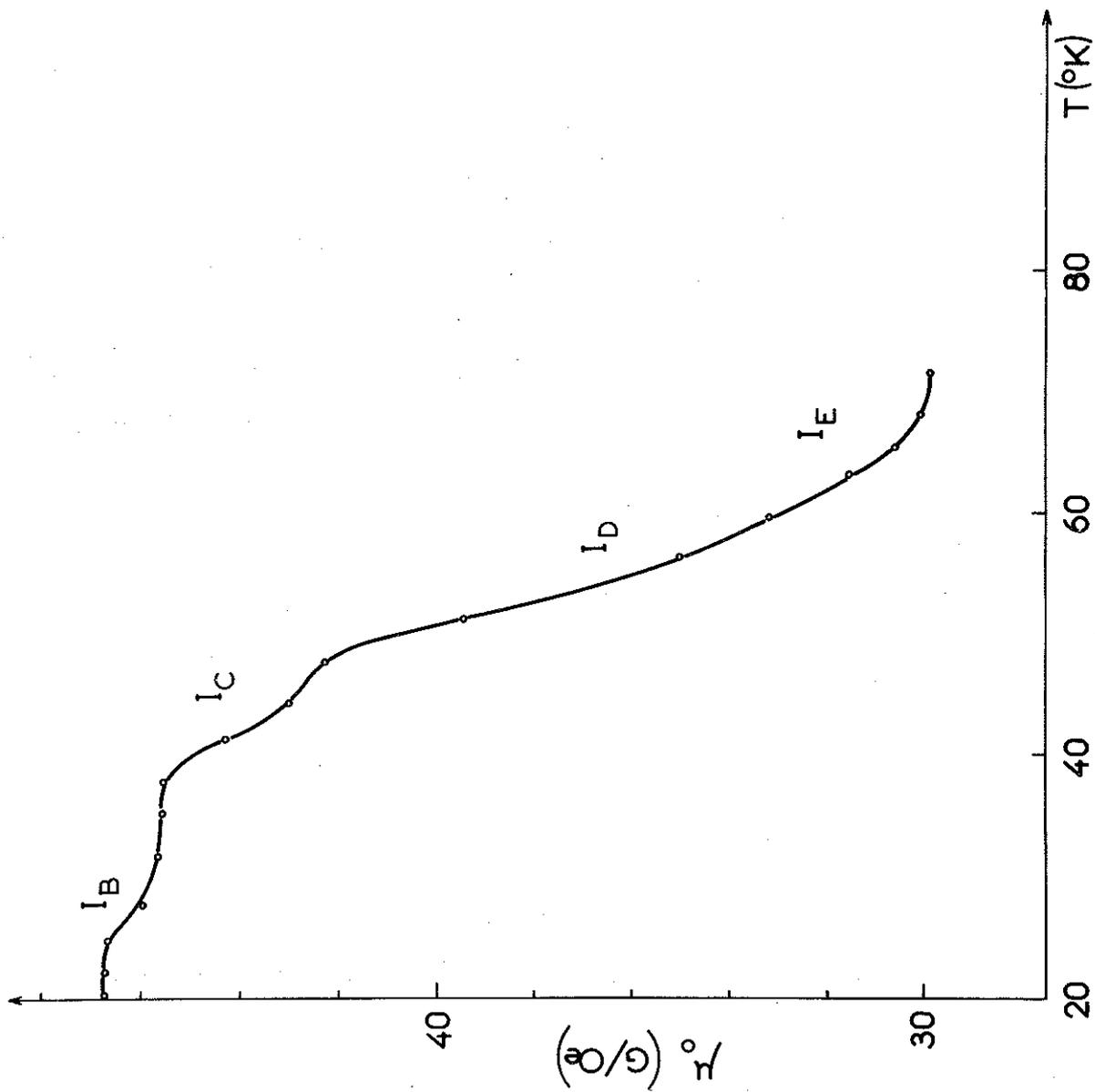


Figure 26 - Restauration de la perméabilité initiale mesurée à 20,4°K pendant un traitement thermique isochrone,

J.L. Oddou ⁽¹⁾ à des complexes à 3 composantes, soit i_2-I^\dagger , soit $i-I_2^\dagger$ (I^\dagger en substitution) soit $I^\dagger-i-I$ (I en insertion) ce dernier complexe étant formé à la faveur d'un mécanisme d'échange entre i et I ⁽²⁾.

En dehors des stades I_B et II_A , les amplitudes relatives des stades (col. 2 et 3 du tableau VII) sont à peu près conservées. Ainsi le stade II_B serait un défaut intrinsèque. Comme les expériences de trempe montrent que les lacunes et les complexes de lacunes ne sont pas mobiles à la température du stade, on interprète le stade II_B par l'annihilation du di-interstitiel i_2 . On écarte la bilacune dont la mobilité est cependant tenue pour plus grande que celle de la monolacune parce que, dans des expériences décrites plus loin, le défaut II_B est le début d'une lignée de défauts complexes de nature interstitielle.

Remarquons que l'augmentation relative du stade II_A se fait au détriment du stade I_D . Remarquons aussi la superposition des épaulements I_E dans le nickel pur et dans le nickel impur qui montre l'insensibilité, à l'amplitude près, du stade I_E à la présence de fer.

2-2-2 - Etude des propriétés magnétiques - Le traînage magnétique

a) - Le nickel pur

La perméabilité initiale mesurée en champ alternatif faible (20 mOe) à 20,4°K suit une courbe très semblable à la courbe de revenu de la résistivité fig. 26. Cette circonstance s'explique par la présence de courants de Foucault dont l'intensité est proportionnelle à la conductivité du matériau. La courbe de la perméabilité initiale est une réplique de la courbe de revenu de la résistivité.

(1) J.L. ODDOU, C. MINIER, P. MOSER - Phys. Stat. Sol. 17, 793 (1966)

(2) P. VIGIER - Thèse Grenoble (1966)

(3) J. VERDONE, P. PERETTO, P. MOSER, D. DAUTREPPE et J. VERNIER - C. R. A. S. 260, 5209 (1966)

L'étude de la relaxation magnétique permet de trouver parmi les défauts ceux qui peuvent se réorienter et ceux qui ne le peuvent pas.

Le nickel irradié avec des électrons présente quatre zones de traînage magnétiques notées zones I_B , I_C , I_E et II_B . Sur la fig. 27 on a porté les perméabilités réversibles du nickel irradié avec des doses de $0,8 \cdot 10^{18}$ électrons de 2,5 et 1,2 MeV par centimètre carré, 3 secondes et 166 secondes après la désaimantation. La comparaison des zones avec une zone de traînage théorique montre que la remontée de la perméabilité est trop rapide ; cela est dû à la disparition des défauts. La remontée de la perméabilité suit donc la courbe d'annihilation : une valeur de la température de demie-annihilation peut être mesurée sur les courbes de perméabilité réversible. Les paramètres caractéristiques des zones : l'amplitude mesurée en champ de traînage h , la température Tr à laquelle le temps de réorientation du défaut est 166 secondes, la température Tg de demie-annihilation sont portées dans le tableau VIII (montée linéaire de température $4^\circ-10'$). Un ensemble de courbes d'annihilation isochrone est reporté sur la fig. 28.

La comparaison du tableau VIII avec le tableau V justifie la nomenclature des zones (aux erreurs expérimentales sur la température près).

Notons les points suivants :

a) - l'annihilation des zones I_B et I_C est trop rapide pour que les champs de traînage asymptotiques soient atteints. On ne peut mesurer qu'une profondeur minimale de ces zones.

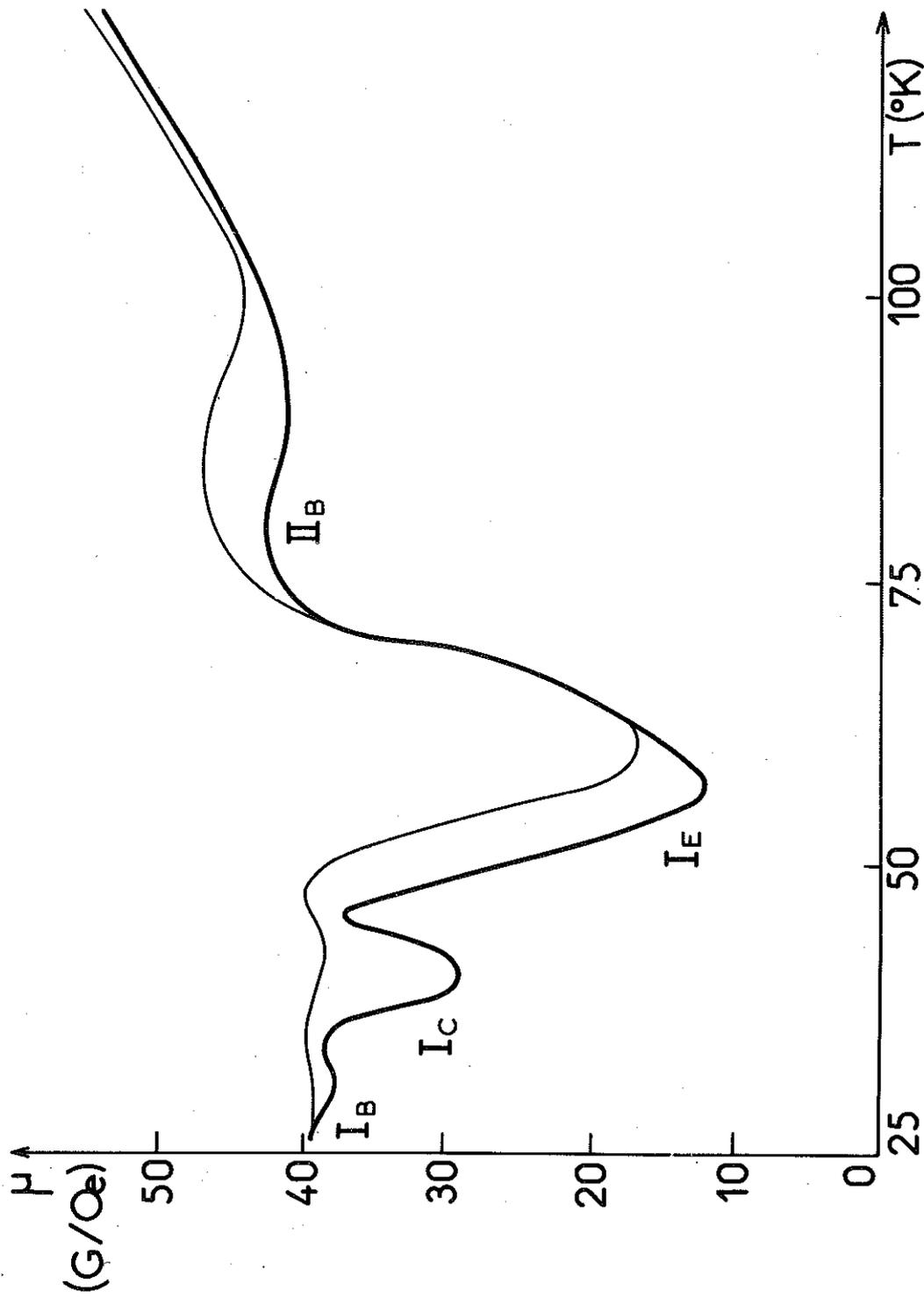


Figure 27a - Evolution de la perméabilité initiale d'un échantillon de nickel pur irradié avec $0,8 \cdot 10^{18}$ électrons de 2,5 MeV par cm^2 3" après désaimantation (trait fin) et 162" après désaimantation (trait fort).

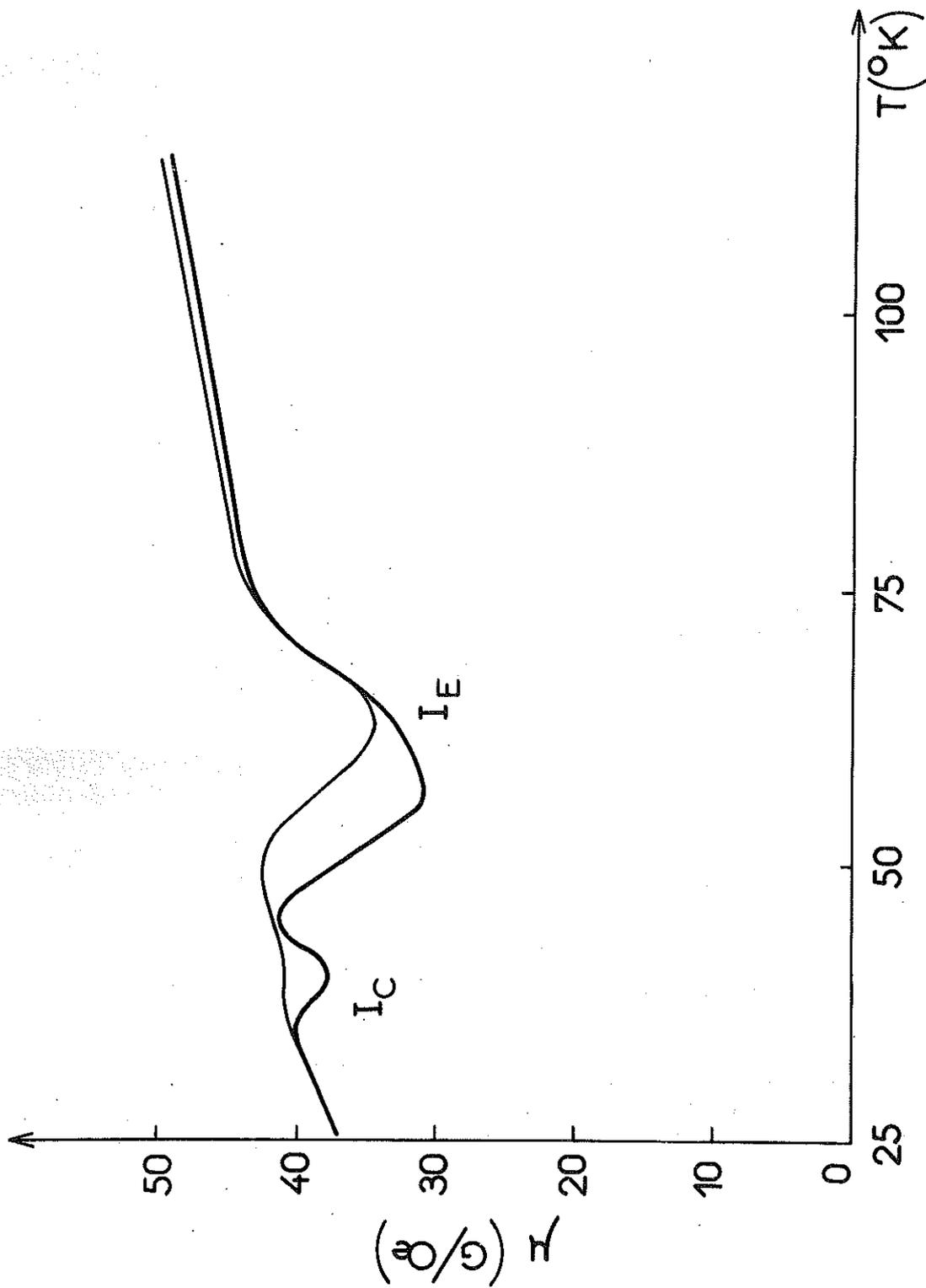


Figure 27b - Evolution de la perméabilité initiale d'un échantillon de nickel pur irradié avec $0,8 \cdot 10^{18}$ électrons de $1,2 \text{ MeV par cm}^2$ 3" après désaimantation (trait fin) et 162" après désaimantation (trait fort). Montée linéaire de température de $60^{\circ}/\text{heure}$.

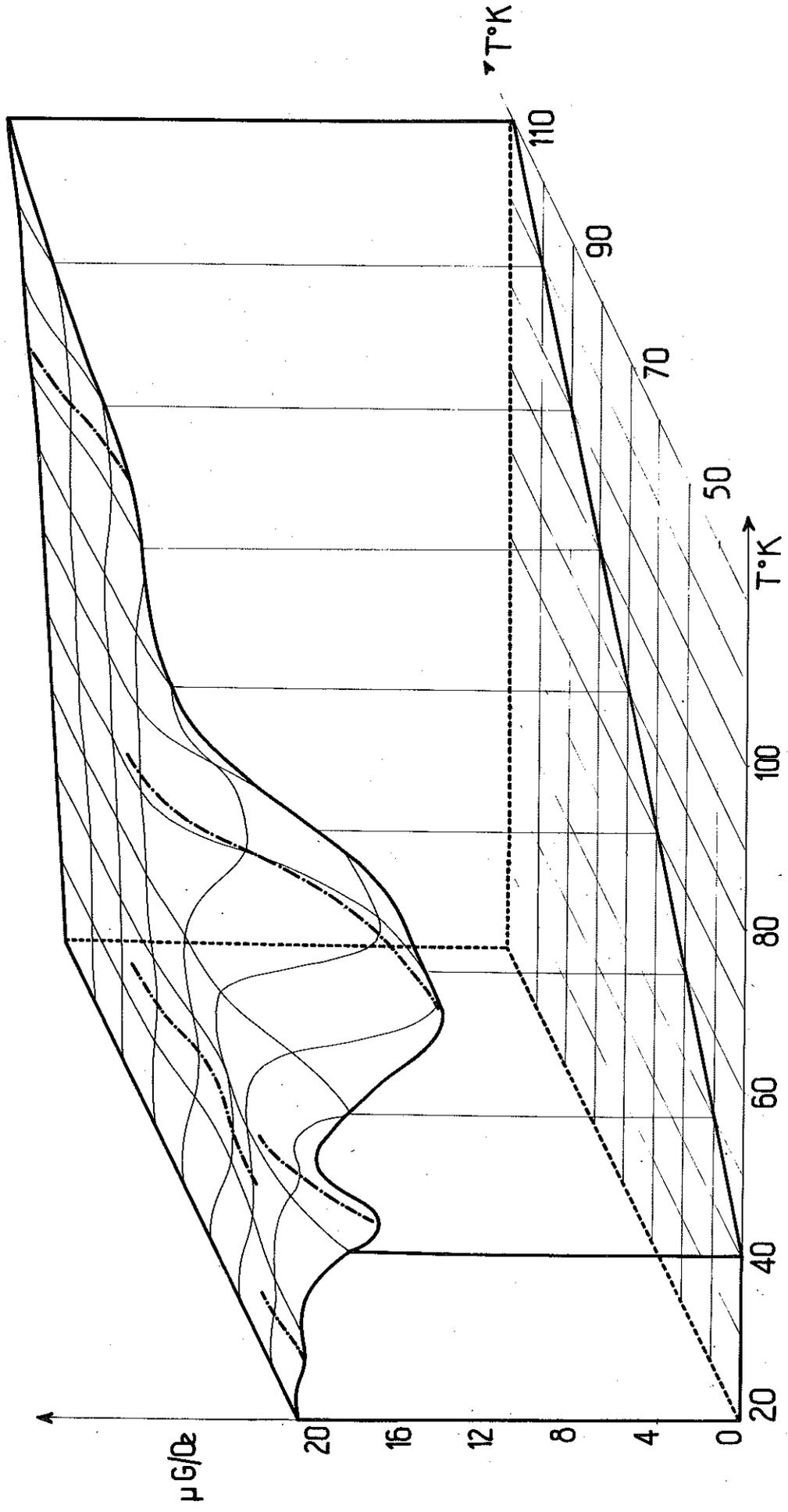


Figure 28 - Restauration isochrone de la perméabilité initiale d'un échantillon de nickel pur irradié avec 10^{18} électrons/cm² de 2,5 MeV. Chaque dépression représente un défaut. Les traits pointillés sont tracés au fond des zones de traînage. En coordonnées obliques les températures de fin d'amnihilation partielle.

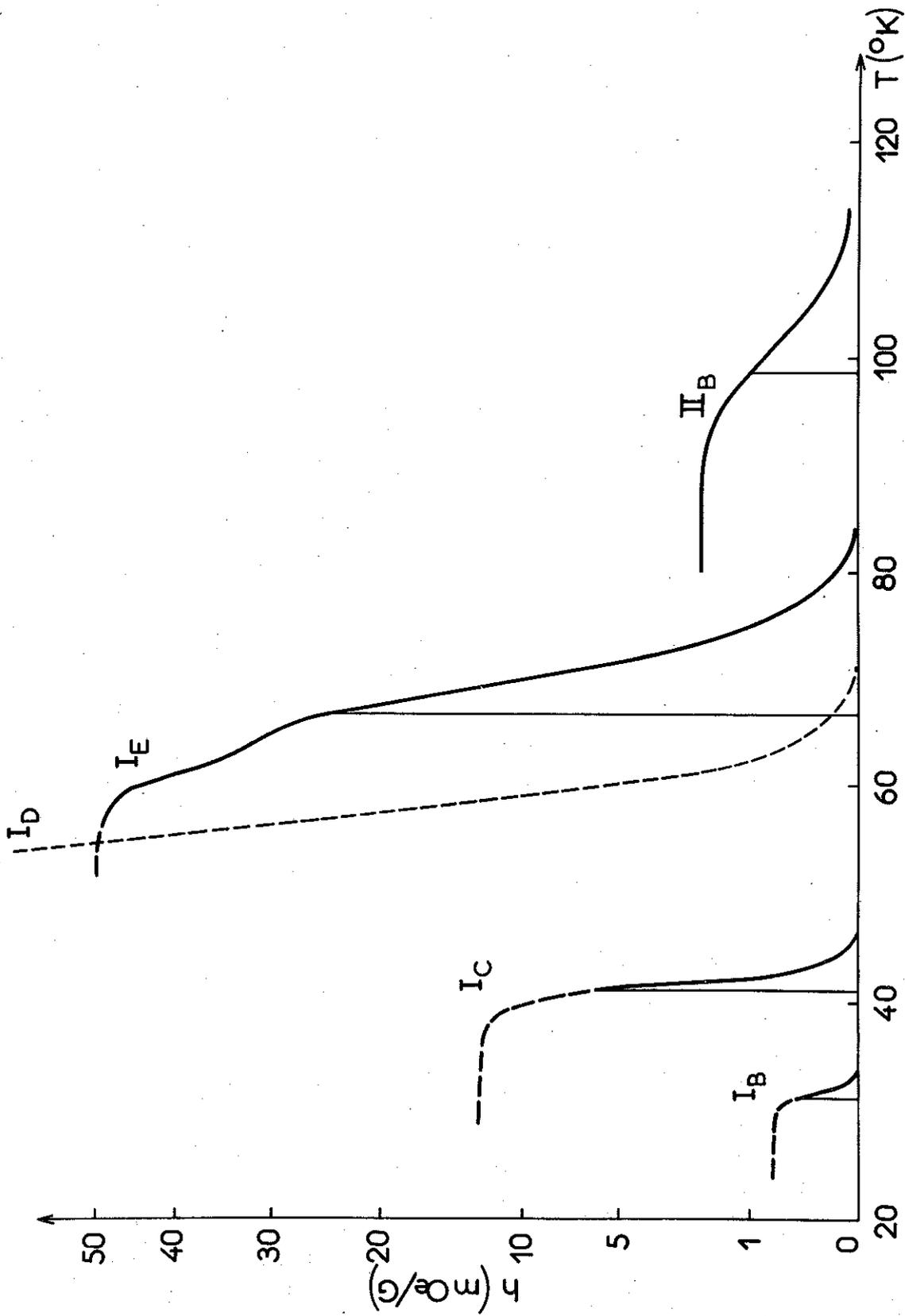


Figure 29 - Disparition des zones de traînage magnétique dans un traitement thermique linéaire. En pointillé, la restauration de la résistivité au stade I_D . L'échelle des ordonnées est parabolique.

Paramètres caractéristiques	Zone I _B	Zone I _C	Zone I _E	Zone II _B	Zone III	
h (mOe/G)	1,2 MeV	-	>1,5	9	0	-
	2,5 MeV	>0,5	>10	50	2	0
Tr (°K)	1,2 MeV	-	40	51	-	-
	2,5 MeV	29	38,4	49	84	-
Tg (°K)	1,2 MeV	-	42	64,5	-	-
	2,5 MeV	31	42	61	106	-

TABLEAU VIII

b) - Il n'y a pas de zones de traînage correspondant au stade I_D : ce fait important a été vérifié soigneusement par des expériences de mesures simultanées du traînage magnétique et de la résistivité électrique. Deux anneaux de nickel de fusion de zone, tirés d'un même lingot, sont irradiés ensembles. Ces anneaux sont très près l'un de l'autre pendant le recuit isochrone et leur température est identique. Ils sont ainsi soumis à un même traitement thermique. Le stade I_D étudié sur un anneau est plus qu'à moitié entamé quand la zone de traînage I_E étudiée sur l'autre anneau conserve son amplitude initiale (fig. 29).

c) - La rapidité de l'annihilation des zones I_B et I_C ne permet pas de discerner l'influence de l'énergie des électrons sur les amplitudes relatives des zones. Nous pouvons affirmer par contre, que la zone II_B disparaît lorsque l'énergie diminue : si les amplitudes relatives étaient conservées dans l'expérience d'irradiation à 1,2 MeV, la zone II_B serait visible, à cause de la sensibilité du traînage magnétique à de faibles concentrations de défauts.

Le modèle du stade I se précise donc de la façon suivante :

Les défauts I_B et I_C peuvent évoluer d'une structure à une structure v-i équivalente avant de s'annihiler. C'est-à-dire que ces défauts appartiennent chacun à un groupe du complexe v-i bien déterminé (voir § 1-1-4). Cette possibilité n'existe pas pour l'ensemble des paires proches responsables du stade I_D : au niveau du stade I_D , la recombinaison des interstitiels dans les lacunes est directe.

Enfin l'existence de la zone I_E , sa relative stabilité vis-à-vis de l'annihilation et le décalage des températures de demie-annihilation lorsque la concentration du défaut varie, confirme l'hypothèse de l'interstitiel libre i pour cette zone. L'importance de l'amplitude de la zone plaide en faveur d'une structure du défaut peu symétrique.

b) - Nickel allié à 3000 ppm de fer

En plus des zones déjà citées, le nickel allié à 3000 ppm de fer, présente une zone supplémentaire notée II'_A et un petit traînage continu au-dessus de 110°K qu'il est impossible de résoudre en zones différentes. La dose est 10^{18}

électrons de $2,5 \text{ MeV/cm}^2$. Les caractéristiques sont les suivantes (fig. 30) et tableau IX :

Paramètres caractéristiques	zone I _B	zone I _C	zone I _E	zone II' _A	zone II _B
h(mOe/G)	>1	>8	56	15	2
Tr (°K)	29	40	53	58(?)	87
Tg (°K)	31	43	64(?)	80	106

TABLEAU IX

L'amplitude de la zone I_E est la somme des champs de traînage de l'interstitiel i et du complexe i-I[†] formé au cours même de l'irradiation. L'expérience confirme le caractère intrinsèque de la zone II_B dont l'annihilation correspond bien avec le stade II_B. Les petites variations de température sont expliquées par l'influence à longue distance des impuretés. La zone II'_A dont la disparition coïncide avec le stade II'_A (et II_A) suit la relaxation du complexe i-I[†].

2-2-3 - Autres moyens d'investigation

a) - L'analyse thermique différentielle (énergie stockée)

L'étude de l'énergie stockée est à rapprocher de l'étude du revenu de la résistivité. Elle permet la détermination des concentrations des défauts.

L'expérience, délicate à la température de l'hydrogène liquide, a été faite en collaboration avec E. Bonjour. Malheureusement, la température de l'échantillon pendant l'irradiation était 48°K à cause de contraintes d'ordre expérimental. Nous avons pu néanmoins mesurer une petite libération d'énergie stockée : fig. 31. On distingue un stade I_D peu important vue l'annihilation en cours d'irradiation et un stade I_E .

b) - La microscopie électronique

Des échantillons de 7/100 mm d'épaisseur ont été irradiés avec 2.10^{19} électrons de 2 MeV à 300°K et amincis à cette température. Les expériences faites par A. Bourret n'ont révélé aucun défaut dont le diamètre aurait été supérieur au pouvoir de résolution de l'appareil ($\approx 15 \text{ \AA}$).

2-3 - LE NICKEL IRRADIE AVEC DES NEUTRONS

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- matériau :
 - nickel de fusion de zone en plaques d'épaisseur $e=0,5$ mm (c'est aussi la taille des cristallites).
 - nickel allié avec 3000 et 10000 ppm de fer.
 - nickel Johnson-Matthey ($\rho_{O^0}/\rho_{H_2}=150$)
- température d'irradiation :
 - 27°K (néon liquide)
 - 77°K (azote liquide)
- doses utilisées :
 - 1,2 et $2,4.10^{17}$ neutrons par cm^2 d'énergie supérieures à 1 MeV.
 - 4.10^{18} nvt > 1 MeV dans les irradiations à 77°K

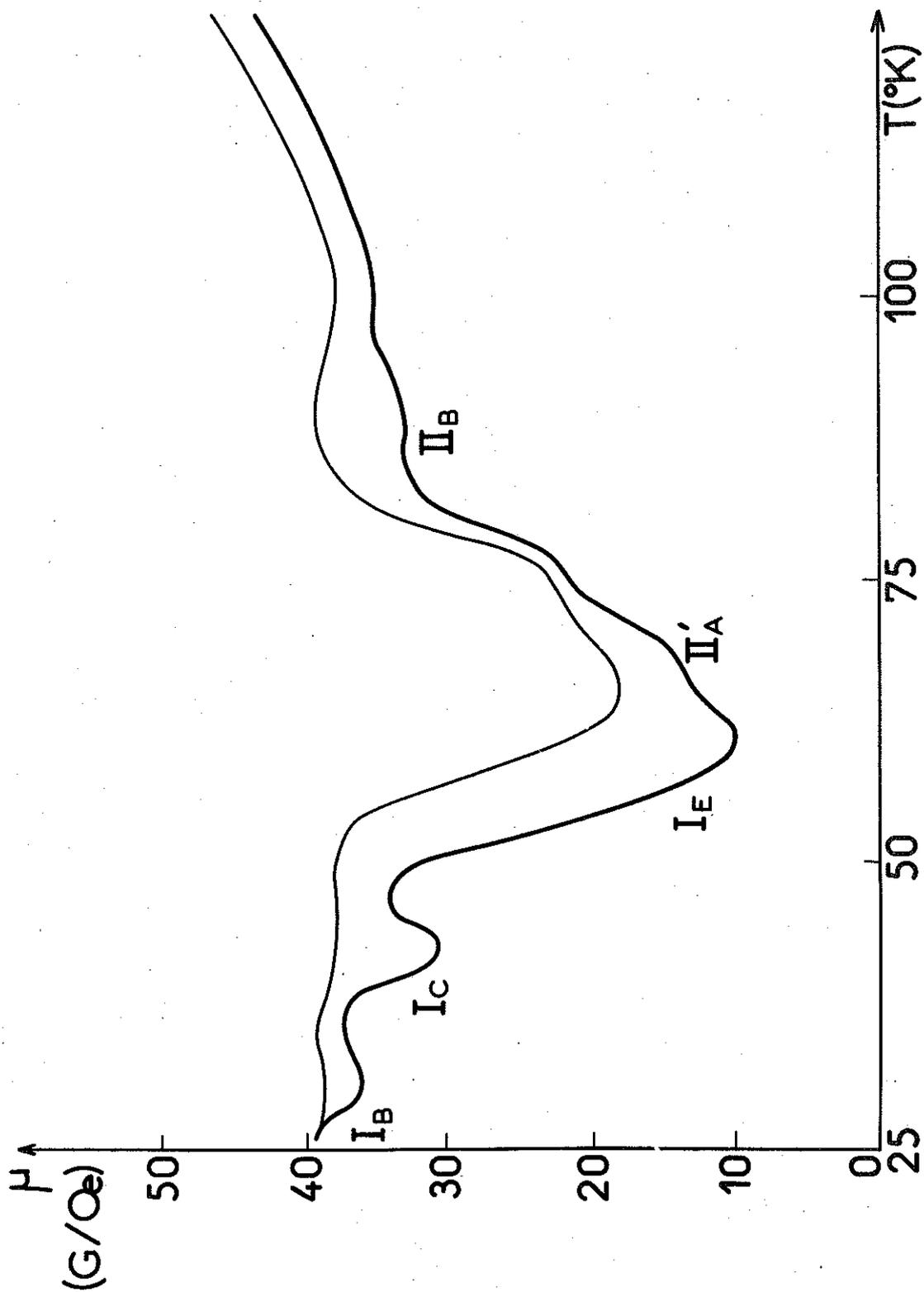


Figure 30 - Evolution de la perméabilité initiale d'un échantillon de nickel pollué avec 3000ppm de fer irradié avec 1018 électrons de 2,5 MeV/cm² 3" après désaimantation (trait fin) et 162" après désaimantation (trait fort).

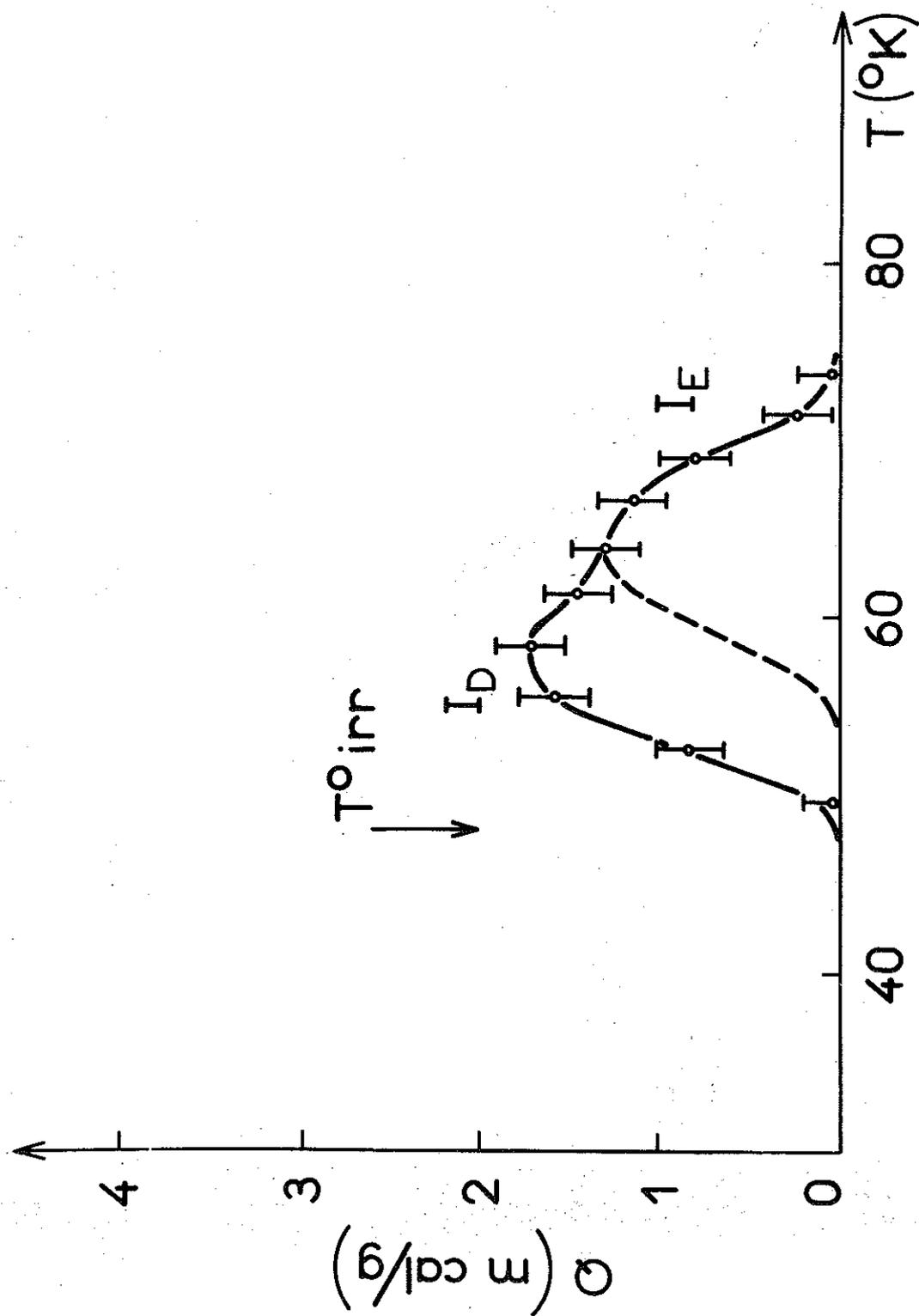


Figure 31 - Libération de l'énergie stockée dans un échantillon de nickel pur irradié avec $1,4 \cdot 10^{18}$ électrons/cm² de 2,5 MeV à 48°K. On distingue un stade I_D fortement diminué du fait de la température d'irradiation et un stade I_E .

2-3-1 - Etude de la résistivité électrique

Cette étude a été faite sur du nickel Johnson-Matthey qui contient passablement de magnésium (50 ppm au moins, voir la concentration de ce nickel en impuretés en appendice). La température de l'irradiation est 38°K. Les résultats obtenus sont semblables à ceux de Blewitt⁽¹⁾. Les données relatives aux variations de la résistivité au-dessous de 38°K sont celles de Blewitt. Les caractéristiques sont les suivantes (fig. 32 et tableau X).

STADES	%	Tg
I	$\frac{I_B + I_C}{33,5}$	4,5 40
	$\frac{I_D + I_E}{29}$	60
II	$\frac{II_A + II_B}{42,5}$	12,5 105(II _B)
	$\frac{II_C}{12,5}$	165
	$\frac{II_D}{17,5}$	250
III	11,5	370

TABLEAU X

(1) T. H. BLEWITT, R. R. COLTMAN et C. E. KLABUNDE - ORNL 3017 (1960)

De plus un stade IV situé vers 500°K représentant 4% du revenu total est signalé par A. Seeger⁽¹⁾.

On remarque tout d'abord la diminution relative du stade I et particulièrement des stades I_B et I_C qui d'ailleurs s'étalent et se confondent : *l'irradiation avec des neutrons crée peu de paires proches*. De plus, à cause d'interactions entre défauts en forte concentration dans les zones de Seeger, elles s'annihilent en des stades élargis. La concentration des défauts responsables du stade I_D est également plus faible (d'au moins deux fois) que dans le cas des irradiations avec des électrons.

En contrepartie, le rôle joué par les complexes d'interstitiels doit être important soit que ces complexes sont créés directement pendant l'irradiation, soit qu'ils résultent de l'annihilation de complexes plus petits. Il semble que ces deux processus soient nécessaires à l'explication des expériences. *On attribue l'ensemble du stade II à l'évolution de complexes d'interstitiels* dont les plus petits sont créés pendant l'irradiation et qui se transforment les uns dans les autres en se compliquant au cours du stade. Le stade II est situé dans une gamme de température trop basse pour être expliqué par des complexes de lacunes v_n .

L'annihilation des interstitiels, stabilisés par leur arrangement en complexes, est retardé. Le revenu de la résistivité vient, pour la plus grande part, de l'annihilation des interstitiels pendant leur migration d'un complexe à l'autre et le retard à l'annihilation des interstitiels explique le renforcement du stade II. Le stade II_B , bien net, a doublé en valeur relative

(1) A. SEEGER - Zeit. Ang. Phys. 18, 377 (1955)

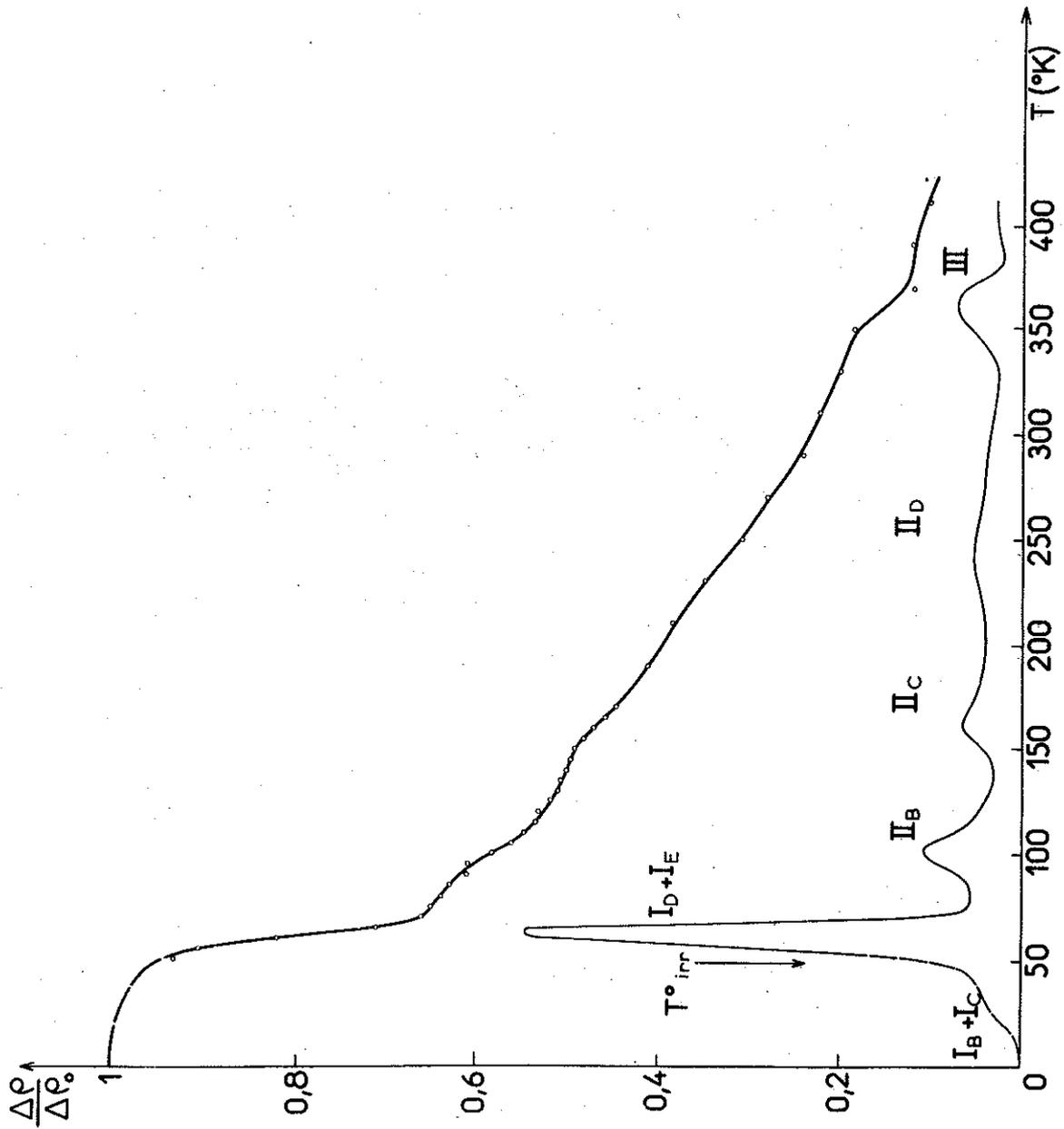


Figure 32 - Restauration de la résistivité électrique d'un échantillon de nickel Johnson-Matthey irradié à 38°K avec 2,4.10¹⁷ nvt > 1 MeV. La portion pointillée de la courbe se rapporte aux résultats de BLEWITT.

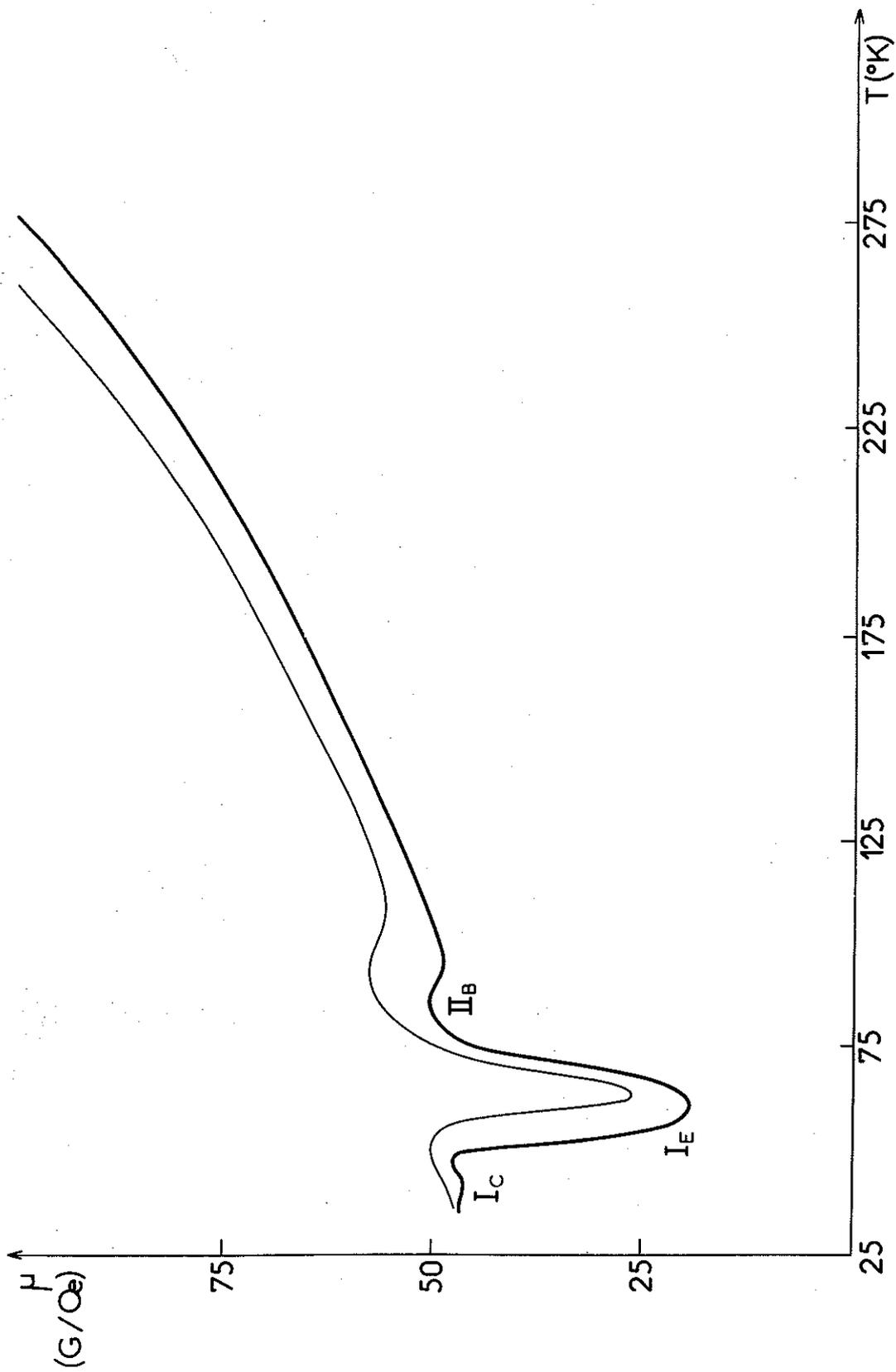


Figure 33 - Evolution de la perméabilité initiale d'un échantillon de nickel pur de zone fondue irradié à 27°K avec $1,2 \cdot 10^{17}$ nvt > 1 MeV au cours d'une montée linéaire en température mesurée $3''$ et $111''$ après la désaimantation (trait fin et trait épais).

par rapport aux irradiations avec des électrons. Cela confirme que ce stade ne peut pas être attribué à des paires-proches puisque dans l'expérience ce type de défaut est défavorisé. Cela indique aussi que les di-interstitiels sont, en partie du moins, créés pendant l'irradiation. Le stade II_B est le début d'une annihilation continue des défauts dans laquelle on distingue des stades II_C et II_D. Le stade III marque la fin de cette évolution. Le revenu des stades II et III représente 54% du revenu total.

2-3-2 - Etude du traînage magnétique

a) - Le nickel pur

Les expériences sont faites "in situ" dans une boucle à néon liquide (27°K). On trouve quatre zones de traînage magnétique I_B, I_C, I_E et II_B. Les zones I_B et I_C sont très faibles. Les caractéristiques sont les suivantes ; (fig. 33 et tableau XI) (montée linéaire 10°-10' dose 1,2.10¹⁷ nvt > 1 MeV).

Paramètres caractéristiques	zone I _B	zone I _C	zone I _E	zone II _B
h mOe/g	-	1	23	2
Tr °K	30	40	54	83
Tg °K	32	42	62	105

TABEAU XI

A la suite du stade II_B, on trouve un traînage continu de 0,5 mOe/G environ.

Ces résultats confirment la faiblesse de la concentration en paires proches dans les irradiations aux neutrons. Remarquons néanmoins que, par leur voisinage, les défauts de la zone de Seeger peuvent bloquer le traînage magnétique des paires proches. La zone I_E est assimilable à la zone des interstitiels libre trouvée dans l'irradiation avec des électrons. On remarque enfin le renforcement (dans un facteur 2 au moins) du stade II_B par rapport aux irradiations électroniques. Un ensemble de courbes d'annihilation isochrone est reporté sur la fig. 34. D'autre part, le nickel pur irradié à forte dose (4.10^{18} nvt) à $77^\circ K$ présente en plus de la zone II_B une série de zones qui forment un continuum dans lequel on peut distinguer des zones II_C et II_D , fig. 35. Ces zones sont reliées au stade continu de revenu de la résistivité (stade II).

b) - Nickel allié à 3000 ppm de fer

Le nickel de fusion de zone pollué de 3000 ppm de fer, irradié avec $1,2.10^{17}$ nvt > 1 MeV, présente une structure de zones plus compliquée que celle du métal pur. Nous y retrouvons les zones I_B , I_C , I_D et II_B . Mais on trouve en plus une zone II'_A , une zone II''_A et un continuum de zones profond qui s'étend jusqu'à $300^\circ K$ en s'amenuisant après un maximum vers $200^\circ K$. Dans ce continuum, on peut distinguer des zones II_C et II_D . Les caractéristiques sont indiquées sur les fig. 36 (recuit isochrone), fig. 37 et tableau XII.

La zone I_E a doublé (I_C et II_B inchangés) par rapport à l'expérience sur le nickel pur. On comprend cette amplification si l'introduction de fer rend les chaînes focalisées moins stables donc à plus courte portée : la recombinaison en cours d'irradiation dans les zones de Seeger est plus faible et la concentration en interstitiels libre plus élevée.

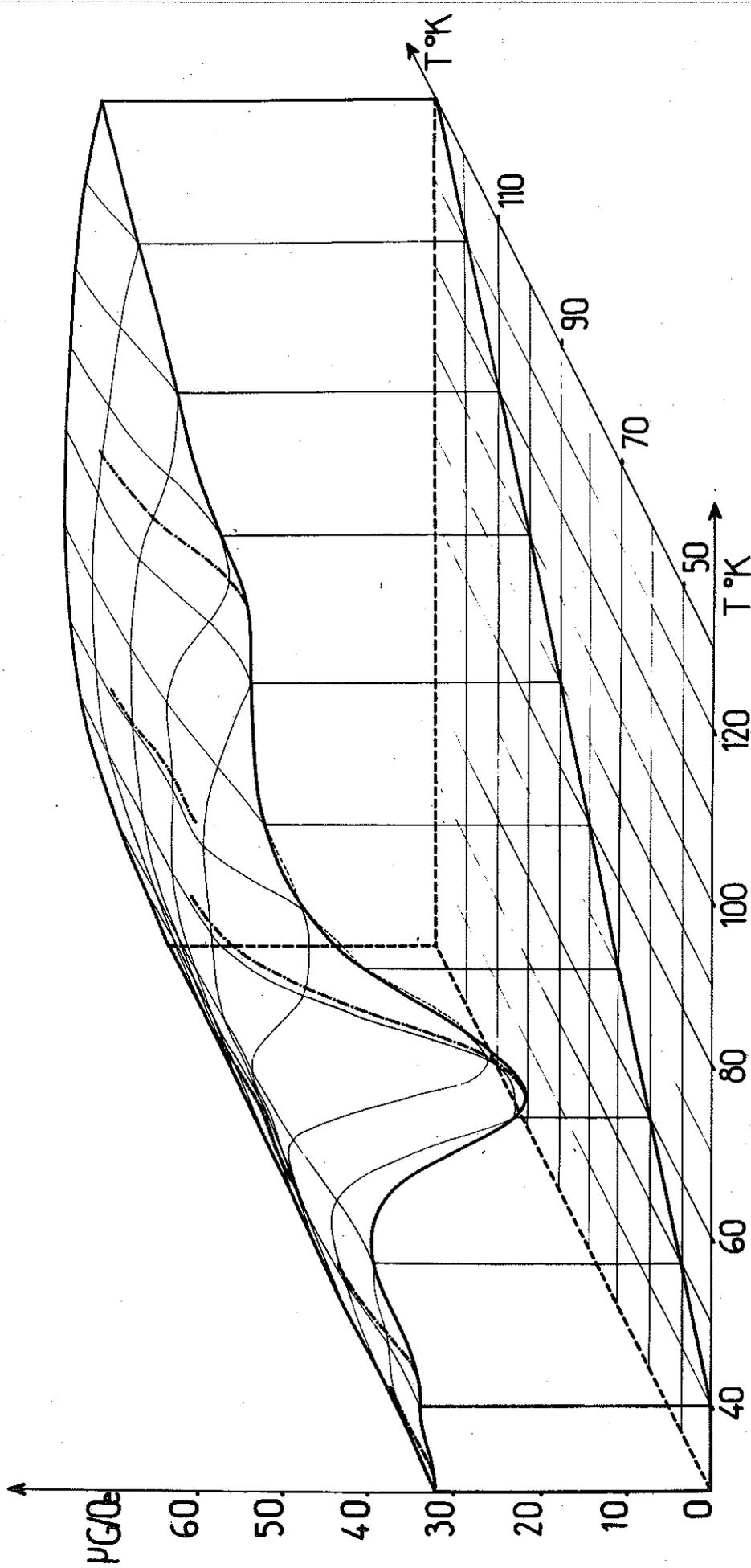


Figure 34 - Restauration isochrone de la perméabilité initiale d'un échantillon de nickel pur de fusion de zone irradié avec $1,2 \cdot 10^{17}$ nvt > 1 MeV à $27^{\circ}K$.

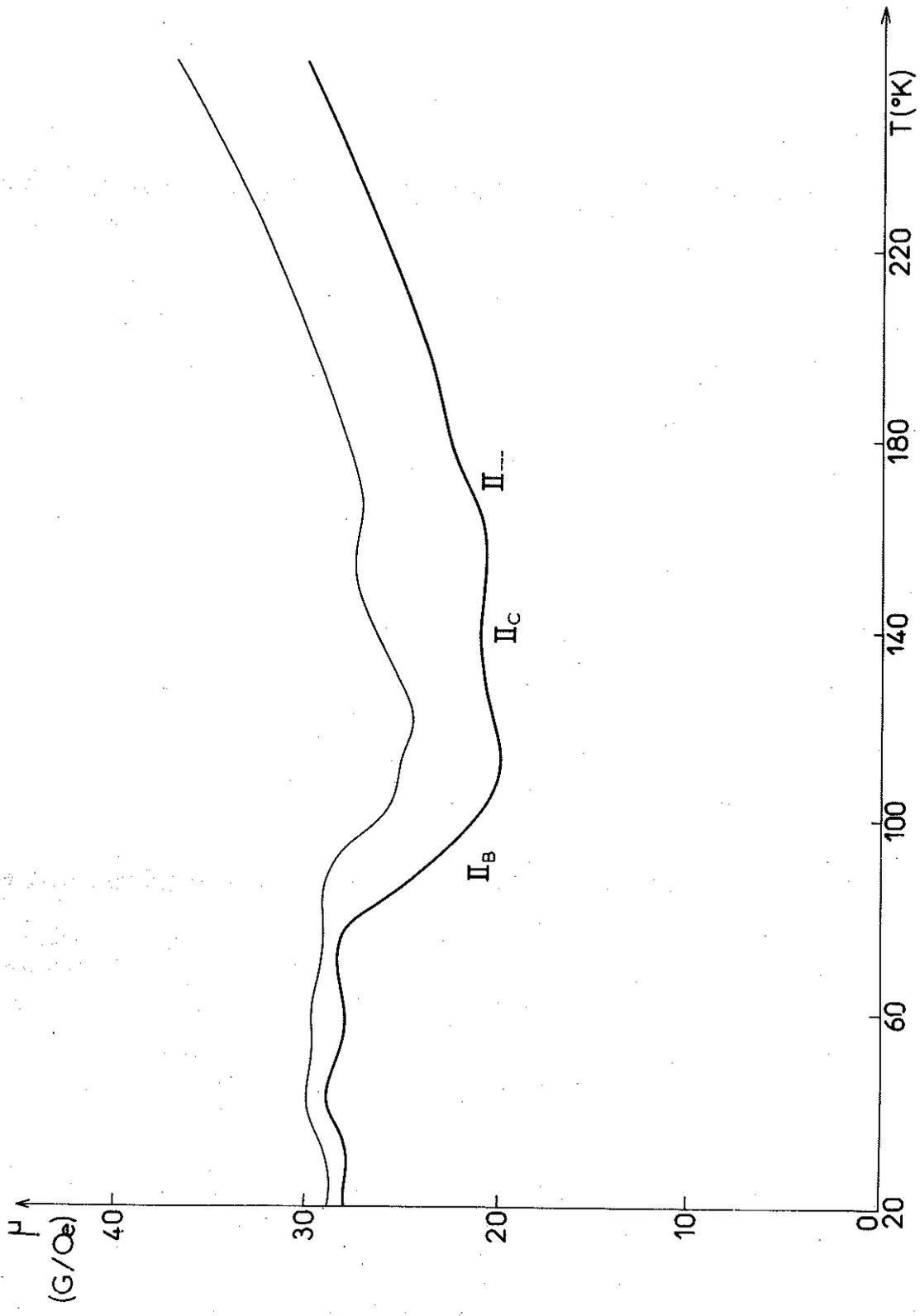


Figure 35 - Evolution de la perméabilité initiale du nickel pur de fusion de zone irradié à 77°K avec $7 \cdot 10^{18}$ nvt $>$ 1 MeV au cours d'une montée linéaire de température.

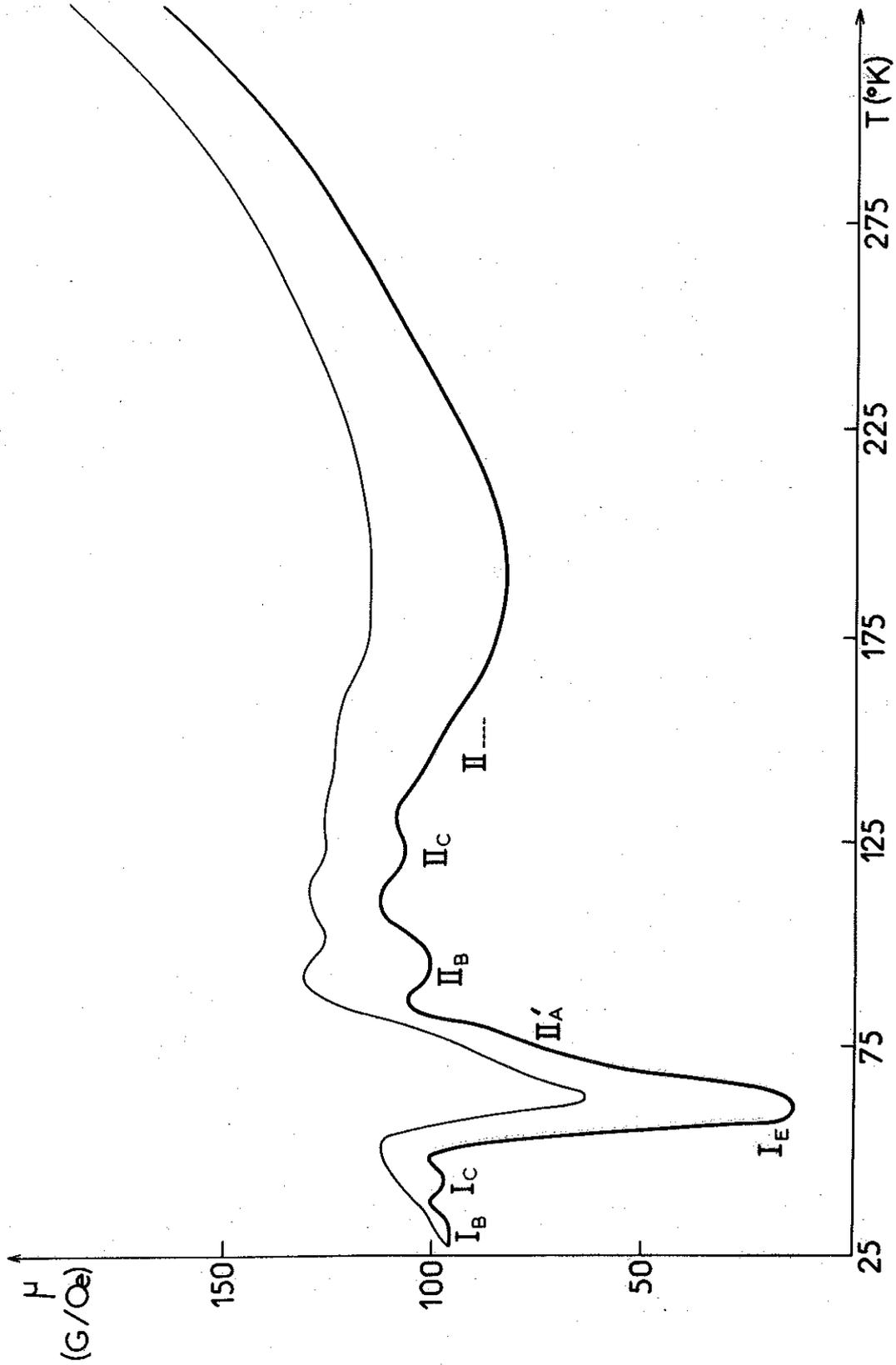


Figure 36 - Evolution de la perméabilité initiale de nickel pollué avec 3000 ppm de fer irradié avec $1,2 \cdot 10^{17}$ nvt > 1 MeV à 27°K, 2" et 111" après désaimantation.

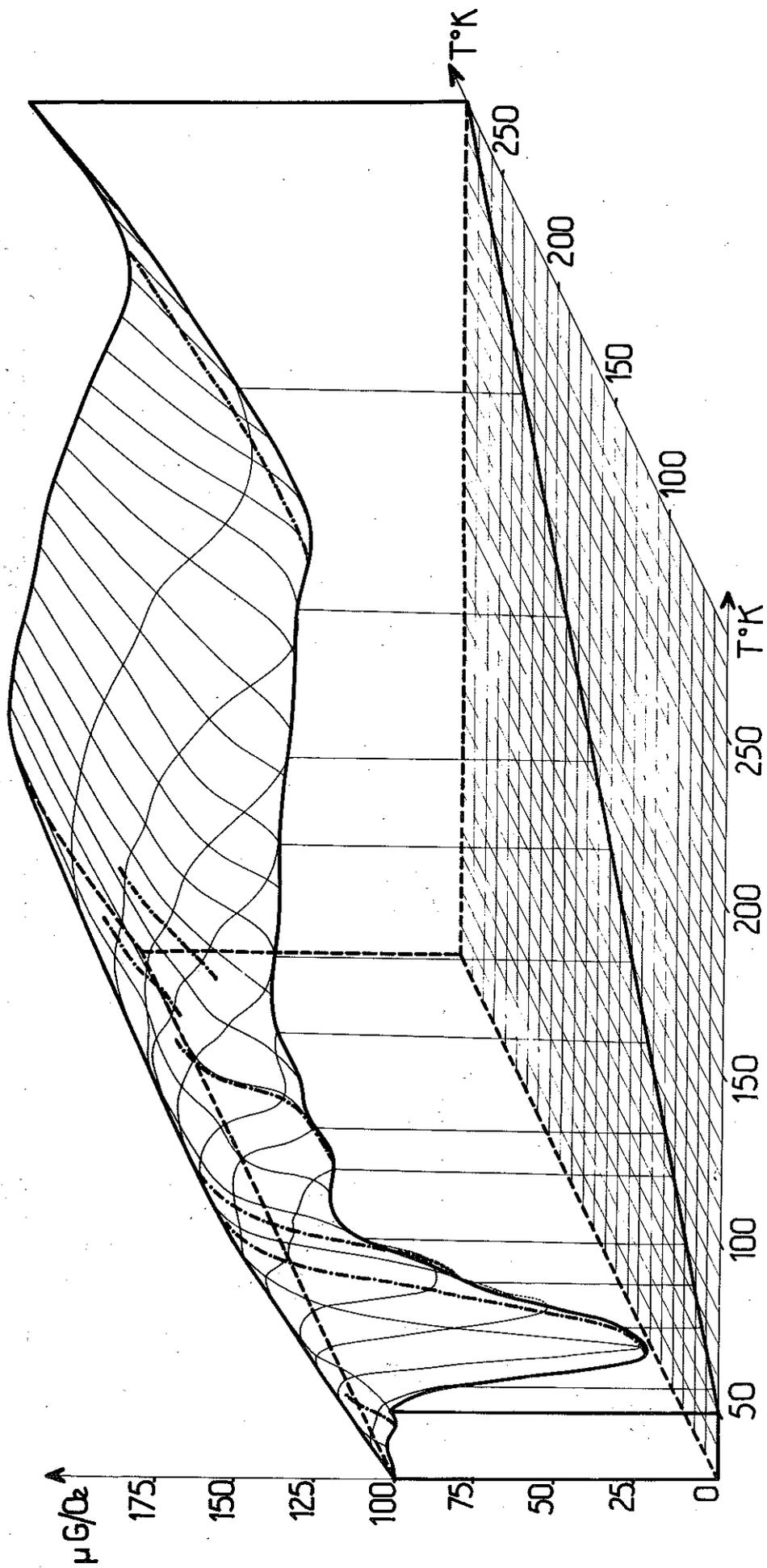


Figure 37a - Restauration isochrone de la perméabilité initiale d'un échantillon de nickel pollué avec 3000 ppm de fer et irradié avec $1,2 \cdot 10^{17}$ nvt > 1 MeV à $27^\circ K$.

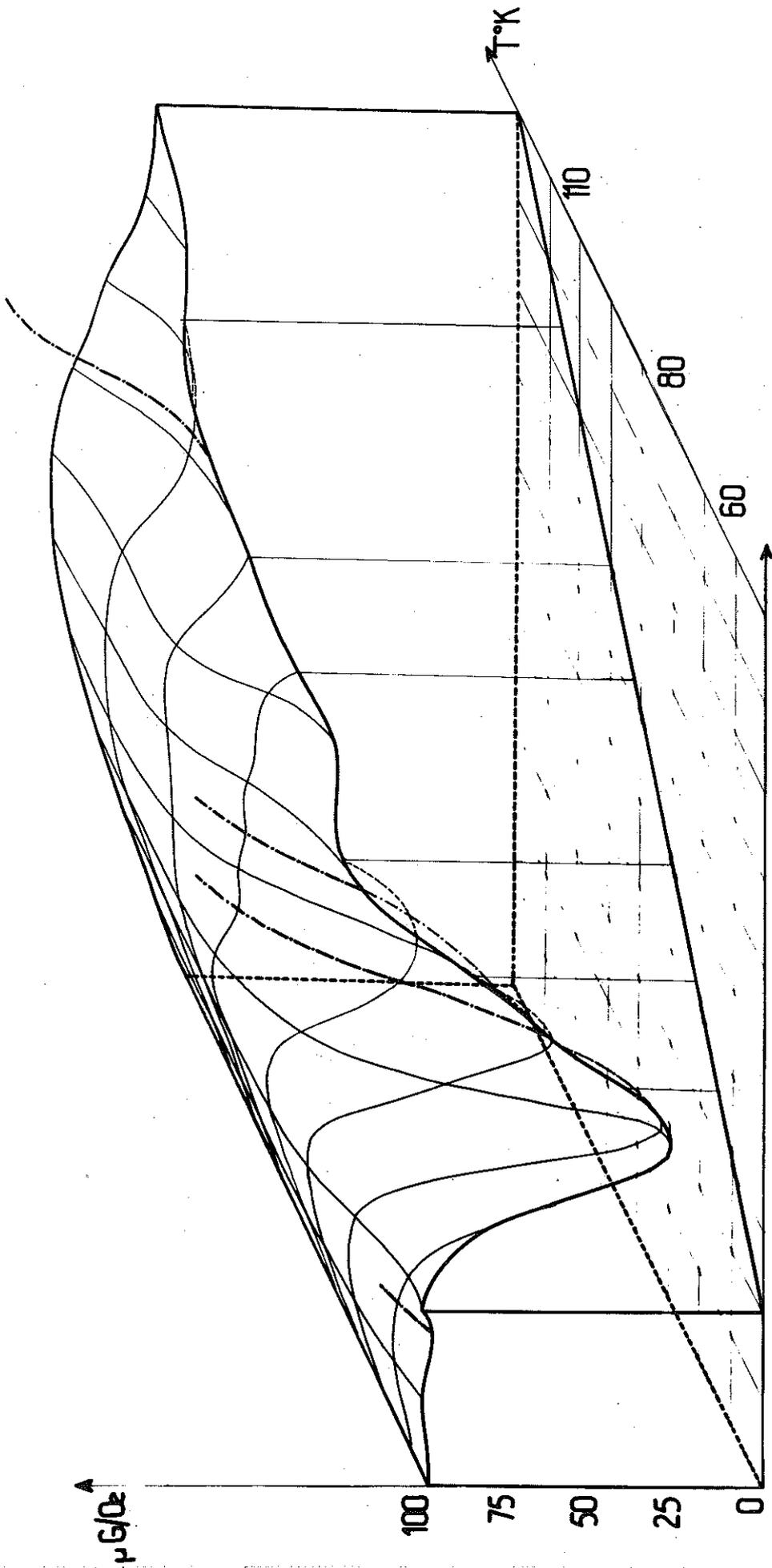


Figure 37 b - Môme expérience que celle décrite dans la figure 37 a.

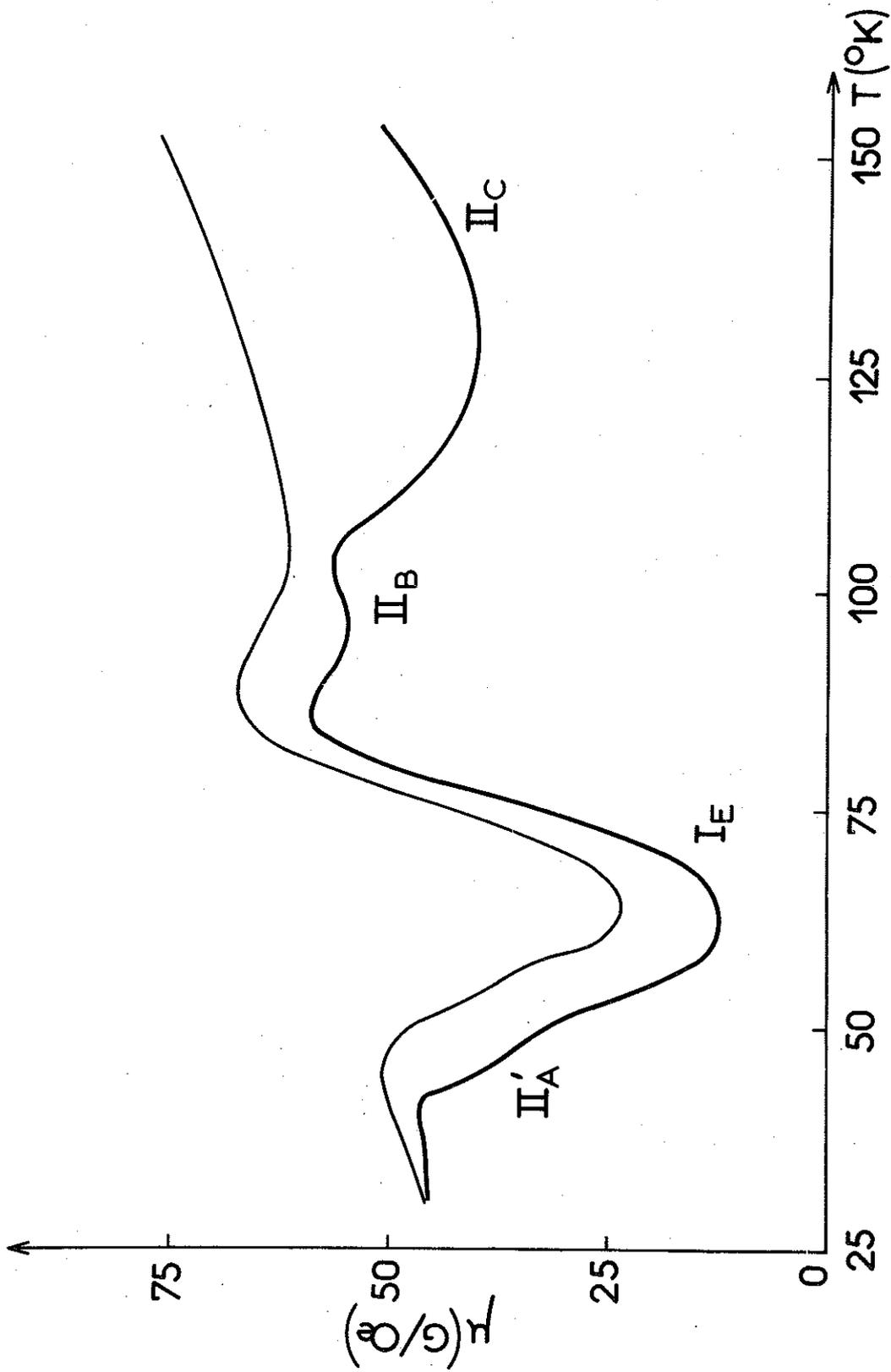


Figure 38 - Evolution de la perméabilité initiale d'un nickel Johnson-Matthey irradié avec $2,4 \cdot 10^{17}$ nvt > 1 MeV à 27°K , 2" et 111" après une désaimantation.

Paramètres caractérist.	zone I _B	zone I _C	zone I _E	zone II'A	zone II _B	zone II (max)
h	-	1	50	6	2	4
Tr	30	39	54	66	85	continu de 120 à 300°K
Tg	33	44	65(?)	80	105	continu

TABLEAU XII

La zone II large et profonde est reliée du stade II de revenu de la résistivité. Les complexes i_n sont susceptibles de relaxations magnétiques alors que, sans doute, les phénomènes de relaxation des complexes v_n sont de plus faibles amplitudes.

Cependant, en l'absence d'impuretés la zone n'existe pas sinon dans le nickel fortement irradié. Les impuretés jouent le rôle de centre de nucléation pour les complexes. On attribue le stade II à l'évolution de complexes $i_n - I^\dagger$ dans le nickel impur. L'évolution des complexes $i_n - I^\dagger$ ne nécessite pas la création des complexes les plus simples pendant l'irradiation. Mais l'évolution des complexes i_n l'exige puisque les zones II ne sont pas observées dans un nickel pur faiblement irradié avec des neutrons.

Dans ces conditions, l'existence d'une zone II de résistivité dans le nickel pur se comprend mal. Ainsi qu'on l'a vu, l'expérience de revenu de la résistivité n'a pu malheureusement être faite que sur du nickel Johnson-Matthey. Pour comparaison, le traînage magnétique est étudié sur ce matériau irradié aux neutrons.

c) - Nickel Johnson-Matthey (dose $2,4 \cdot 10^{17}$ nvt) (1)(2)

Le nickel Johnson-Matthey présente une zone II_A et une zone II profonde qui s'étend de 120° à 300°K, fig. 38. On en déduit que le nickel Johnson-Matthey est pollué. L'impureté principale (vraisemblablement le magnésium) donne un complexe $i-I^+$ responsable de la zone II_A (profondeur 7 mOe/g, $T_r=50^\circ K$, $T_g=75^\circ K$). Cette expérience met en relief la nécessité de travailler sur un nickel très pur (préparé par F. VANONI) et montre que la courbe de revenu de la résistivité (fig. 32) est une courbe relative à un nickel pollué (avec un stade II important).

d) - Irradiation à chaud de nickel allié à 10.000 ppm de fer

Dans le but de mettre en évidence les lacunes, des expériences de traînage magnétique ont été faites, pendant l'irradiation même, simultanément sur du nickel pur et sur du nickel pollué avec 10.000 ppm de fer. Les résultats sont les suivants (flux instantané : $2 \cdot 10^{12}$ neutrons par cm^2 et par seconde):

Aucun phénomène de relaxation magnétique n'est observé sur le nickel pur.

(1) P. PERETTO, P. MOSER et D. DAUTREPPE - C.R. Acad. Sc. 258
499 (1964)

(2) P. MOSER, P. PERETTO, D. DAUTREPPE et P. VIGIER -
J. Appl. Phys. 36, 1227 (1965)

Le nickel allié présente des phénomènes de relaxation magnétique, voir. fig. 39.

Le processus de relaxation sur un échantillon vierge de toute irradiation antérieure, est activé thermiquement. La zone de traînage est large : $T_r \approx 440^\circ\text{K}$, $h = 0,9 \text{ mOe/G}$. A la température de l'expérience, la perméabilité initiale est élevée (environ 500). Cette circonstance permet d'étudier des phénomènes de faible amplitude. Ainsi, quoique la zone soit peu profonde, la variation de perméabilité représente 30% de la perméabilité initiale.

Un échantillon qui a été irradié à 420°K et étudié hors pile, présente une petite zone de traînage magnétique vers 440°K semblable à la zone décrite ci-dessus. Toute relaxation magnétique disparaît après un traitement thermique à 720°K . Si cet échantillon est irradié à nouveau, il présente un traînage magnétique continu de 400 à 625°K environ (point de Curie du Nickel) et sa perméabilité initiale diminue. Les points suivants peuvent être avancés :

- Ni la monolacune v , ni les complexes v_n ($n > 2$) ne sont couplés assez fortement avec l'aimantation pour donner naissance à des phénomènes de relaxation magnétique observables dans nos expériences.

- Les complexes $v_n - I^\dagger$ (n petit) se réorientent vers 440°K . La largeur de la zone fait penser que ces complexes s'annihilent en se transformant les uns dans les autres.

- Le comportement de l'échantillon recuit peut être expliqué par des phénomènes de mise en ordre local (il y a 1% de fer dans le nickel) et par les complexes v_n formés au cours du traitement thermique.

2-3-3 - Etude par microscopie électronique (faite par A. Bourret)

La microscopie électronique permet de suivre l'évolution et de déterminer la nature des complexes assez importants pour être visibles (dimension $>15\text{Å}$).

Des plaquettes de nickel de 7/100 mm d'épaisseur ont été irradiées ensemble à 77°K avec 4.10^{18} nvt >1 MeV, puis amincies à 260°K. On observe des taches noires ("black dots") et des petites boucles dont les diamètres sont compris entre 20 et 120 Å. La densité de défauts est de $2,4 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$. Les échantillons massifs subissent des traitements thermiques sous hélium. Les taches grossissent en se raréfiant. *L'analyse du contraste des plus grosses boucles montre leur caractère interstitiel.* Vers 570°K apparaissent de petites taches en plus de celles qui viennent d'être décrites. (photographies 1 à 5).

Cette étude supporte donc l'idée de l'évolution de complexes d'interstitiels au cours du stade II qui deviennent assez gros à la température ambiante pour être vu au microscope électronique. *Les stades II_C et II_D correspondent à des complexes plus stables que les autres.* De petites taches noires indépendantes des premières, apparaissent dans le nickel ayant subi un traitement à 790°K. *Ces taches sont attribuées à des complexes de lacunes v_n qui, de même que i_n , évoluent en grossissant à partir des complexes les plus simples.*

Les taches noires et les boucles ont disparu après le stade V.

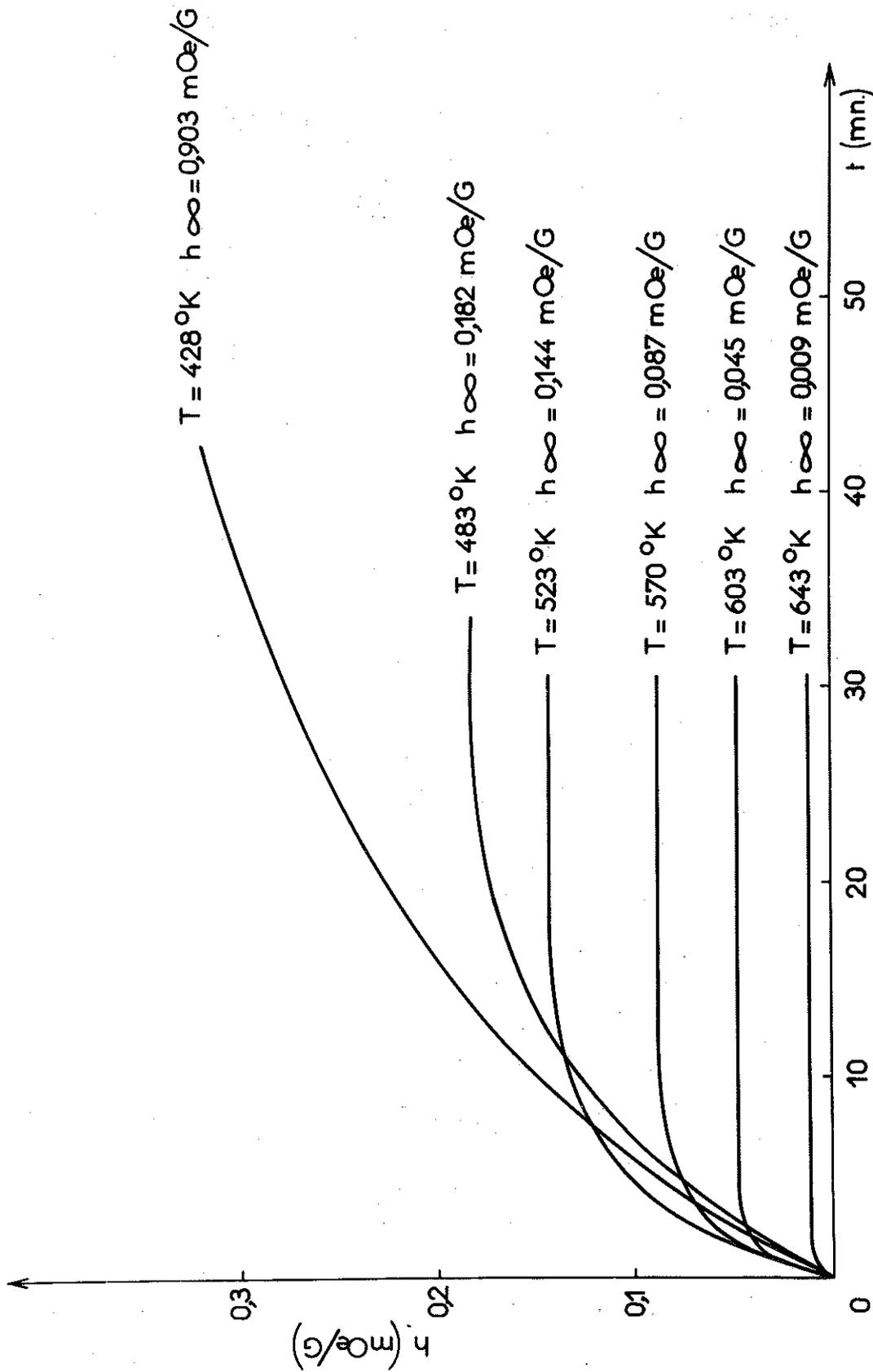
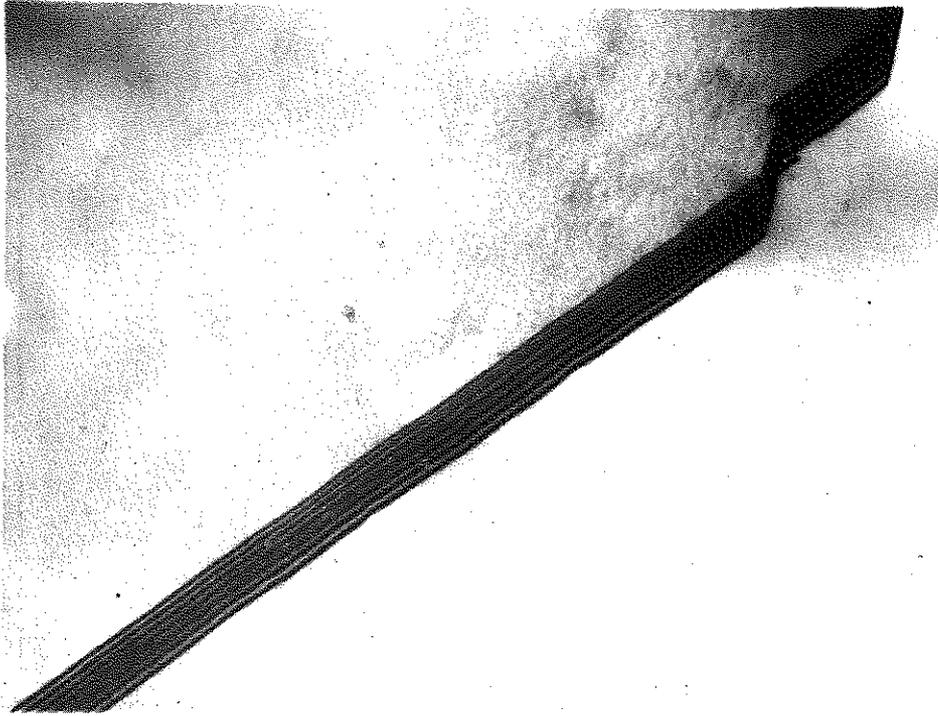
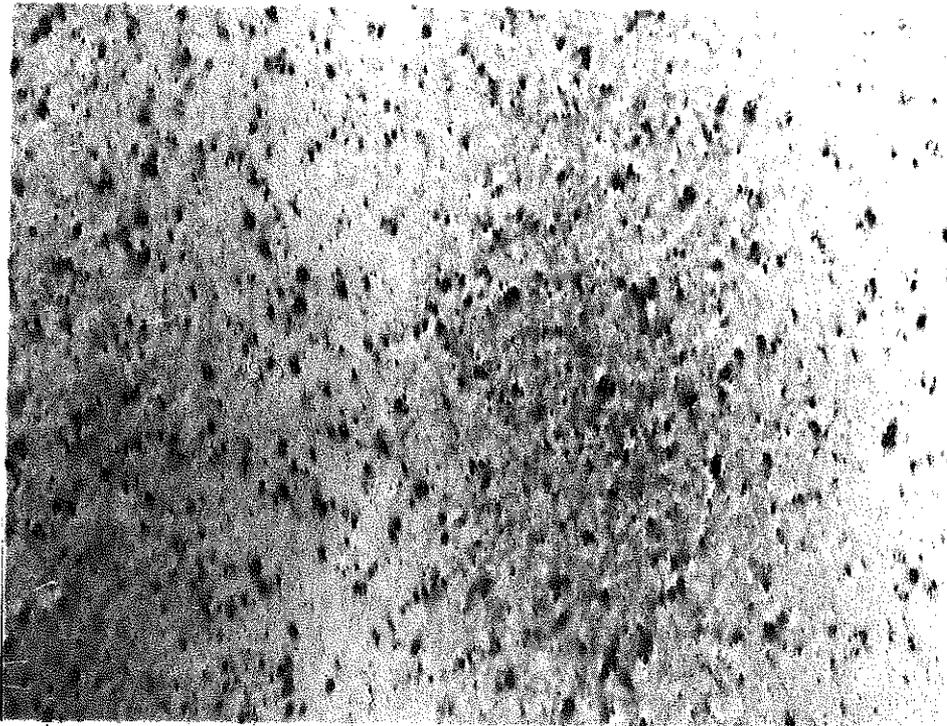


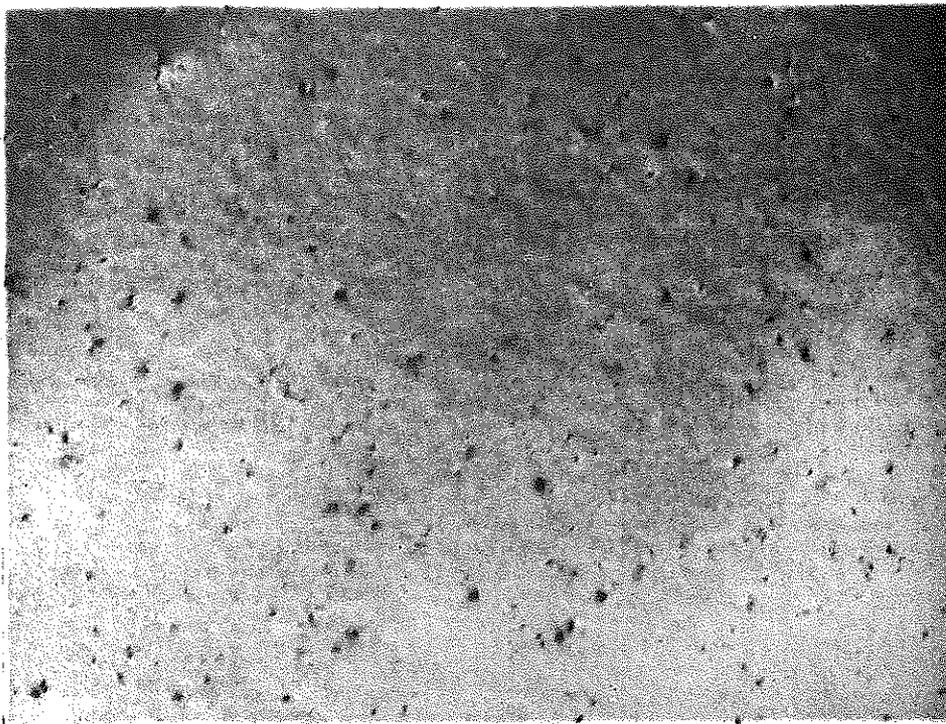
Figure 39 - Relaxation de la perméabilité initiale de nickel pollué avec 10.000 ppm de fer pendant l'irradiation avec des neutrons.



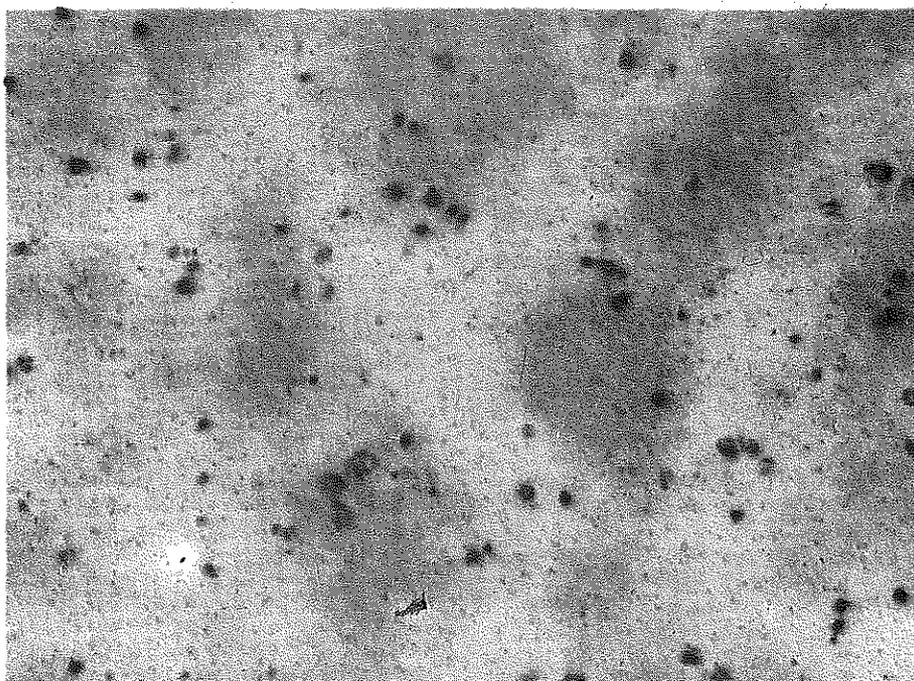
Micrographie n° 1 - Nickel pur non irradié. On distingue un joint de grain.



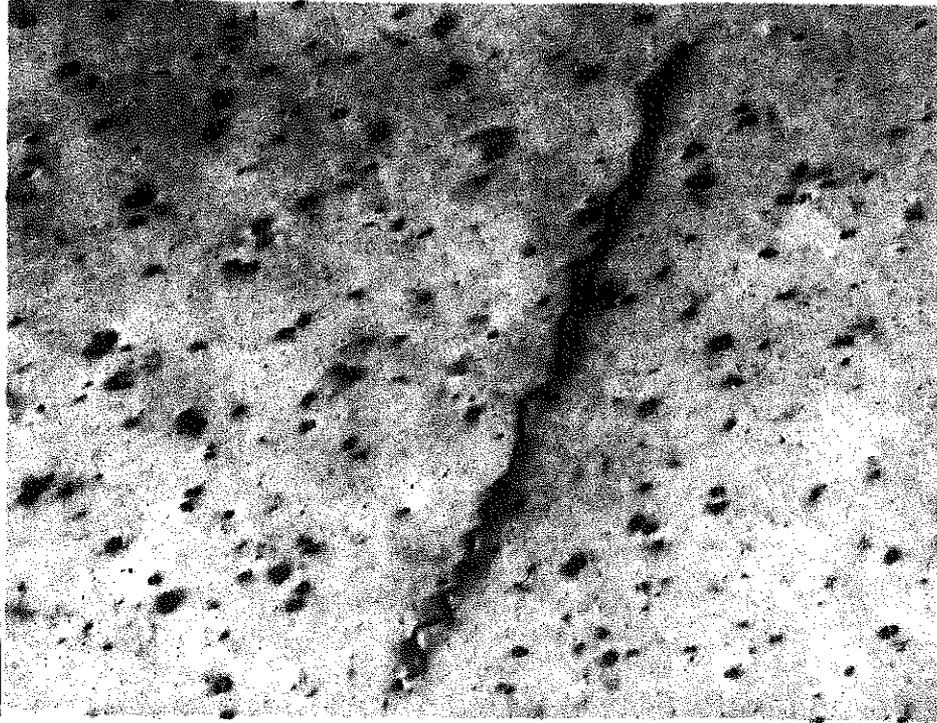
Micrographie n° 2 - Nickel irradié avec 4.10^{18} nvt >1 MeV montrant les taches noires de diverses tailles ($\times 190.000$).



Micrographie n° 3 - Nickel irradié avec 5.10^{17} nvt > 1 MeV montrant les taches noires de diamètres inférieurs ($\times 190.000$).



Micrographie n° 4 - Nickel irradié avec 4.10^{18} nvt > 1 MeV recuit sous hélium à 790°K . On distingue de grosses taches noires (100Å) et même des boucles, ainsi que de petites taches (20Å) qui apparaissent à ce stade du revenu ($\times 190.000$).



Micrographie n° 5 - Nickel irradié avec $4 \cdot 10^{18}$ nvt > 1 MeV recuit sous hélium à 790°K . On y voit une dislocation tordue en hélice par piégeage de défauts ponctuels ($\times 114.000$).

2-4 - TREMPE ET DEFORMATION A FROID

2-4-1 - La trempe

Des fils de nickel de 10/100 mm de diamètre chauffés par effet Joule à 1300°K environ, sont trempés dans une atmosphère d'hélium très pur (99,999%) sous pression (2 atmosphères), à 77°K. L'étude de la résistivité de l'échantillon ne révèle ni stade II ni stade III, mais un petit stade IV vers 410°. On trouve également un *stade V dû à la recristallisation* ⁽²⁾ pour le stade IV mais pas pour le stade III qui dans les expériences de Wuttig est trop près de la température du milieu de trempe. L'expérience supporte donc l'idée de la migration des *monolacunes v au stade IV* - (à 410°K).

Des trempes sur du nickel pollué de 1000 ppm de fer ont été également effectuées. Il semble que le stade soit légèrement déplacé vers les hautes températures. On remarque vers 230°K une curieuse dépression de la résistivité déjà trouvée par C. Minier sur le fer trempé et dont on ne sait pas si elle doit être rattachée aux conditions expérimentales ou à une évolution de défauts.

B. Deviot et al ⁽³⁾ ont montré l'influence des impuretés sur les défauts créés dans le nickel par la trempe et la nécessité d'opérer avec un nickel très pur. *Le stade couramment observé vers 500°K (appelé stade IV) serait dû à des défauts de type $v_n - I^+$ puisque ce stade apparaît sur les échantillons les moins purs.*

(1) Ceci a été montré par des études aux R.X. de P. MERKLEN et O. DIMITROV - C.R.A.S. 261, 128 (1965)

(2) M. WUTTIG et H.K. BIRNBAUM - Acta Met. 14, 58 (1966)

(3) N. SCHERRER, H. OCTOR et B. DEVIOT - C.R.A.S 261, 3571 (1965)

Les études de traînage magnétique que nous avons faites sur des rubans de 7/100 mm d'épaisseur trempés dans les mêmes conditions n'ont donné aucun résultat.

Le stade III est un stade bien défini particulièrement important dans les irradiations avec des neutrons. *Il n'est pas dû à la destruction des complexes i_n contrairement à ce que nous avons publié* ⁽¹⁾, puisque ceux-ci sont visibles à des températures supérieures à celle du stade III. Le stade ne se traduit d'ailleurs par aucune évolution particulière de la structure des taches noires observées au microscope. Il pourrait être la transformation de complexes i_n particulièrement stables et de diamètres inférieurs à 15 Å, comme cela est supposé pour les stades II_C et II_D. Mais dans cette interprétation, et contrairement à l'expérience, les gros complexes ne peuvent pas être observés avant le stade III. D'après Beeler ⁽²⁾, 20% des lacunes créées pendant l'irradiation avec des neutrons sont sous forme de bilacunes. Comme tous les interstitiels ne disparaissent pas puisqu'ils forment des complexes, il est nécessaire d'associer un stade de revenu de la résistivité à l'annihilation des bilacunes. *Nous attribuons le stade III aux bilacunes.* Le modèle suppose donc une mobilité plus grande des bilacunes que des monolacunes. C'est là une idée admise ⁽³⁾. Aucune zone de traînage magnétique qui puisse être reliée au stade III n'a été trouvée dans nos expériences sur le nickel pur. Cela vient de la faiblesse du couplage magnétique.

(1) P. PERETTO, D. DAUTREPPE et P. MOSER - Phys. Stat. Sol 13, 325 (1966)

(2) Voir annexe § 6.1.4.

(3) J.M. BARTLETT et G.J. DIENES - Phys. Rev. 89, 848 (1953)

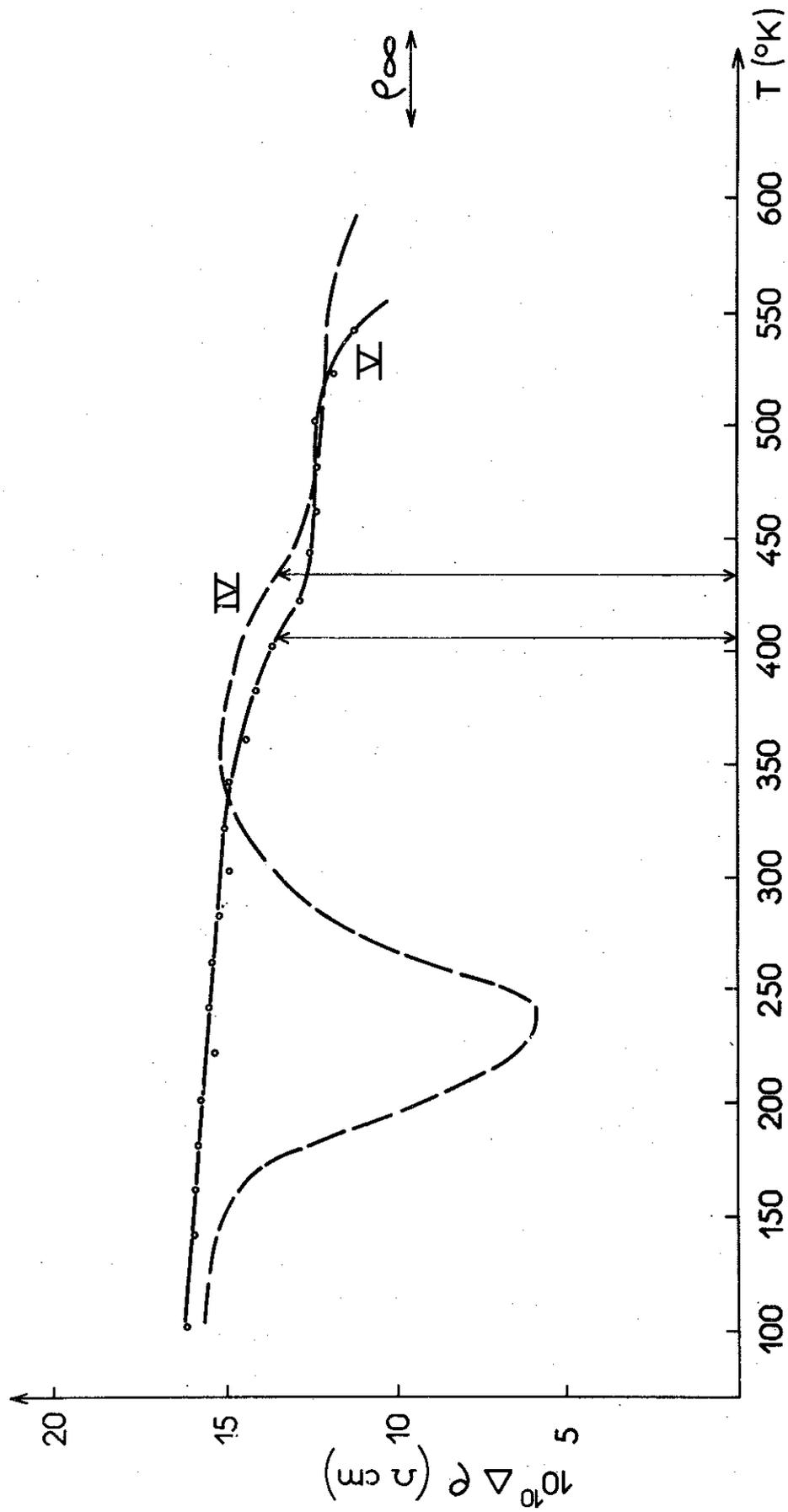


Figure 40 - Restauration de la résistivité électrique après une expérience de trempe : en trait plein, le nickel pur ; en trait pointillé le nickel pollué avec 1000 ppm de fer. ρ_{∞} désigne la résistivité du nickel pollué avec annihilation à 800°K.

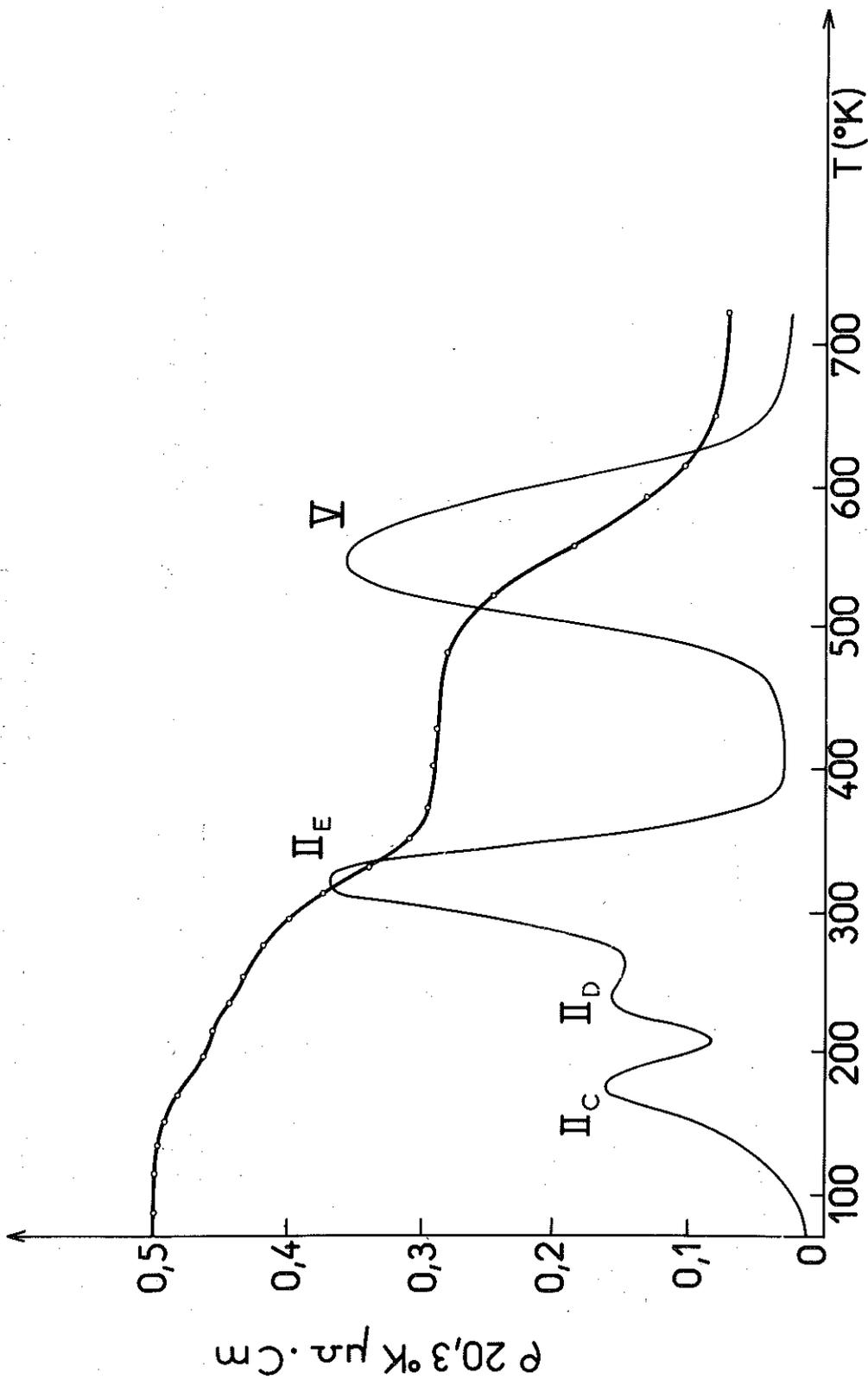


Figure 41 - Restauration de la résistivité électrique de nickel pur écroui à 80 % à 77°K (d'après P. MERKLEN et O. DIMITROV).

En effet Seeger et al ont étudié des phénomènes de relaxation magnétique qui disparaissent aux stades III. Ils sont de faibles amplitudes mais montrent que le défaut III est bien défini et anisotrope.

2-4-2 - La déformation à froid

P. Merklen et O. Dimitrov se sont intéressés au revenu de la résistivité du nickel déformé à 77°K (fig. 41). La courbe de revenu présente un stade II et en particulier des stades assimilables aux stades II_C et II_D. Le stade II décrit donc l'évolution de complexes d'interstitiels i_n créés par la déformation. Il y a aussi un stade important à 320°K. Il est vrai que ce stade est décalé de 40°K par rapport au stade III trouvé dans les expériences d'irradiation avec des neutrons, et par rapport au stade III trouvé après déformation à 300°K. Il correspond de plus au revenu du traînage magnétique continu observé dans nos expériences. Ainsi le stade à 320°K (noté II_E) n'est-il peut-être pas assimilable au stade III et décrirait-il l'évolution d'un complexe (ou d'un ensemble de complexes) i_n particulier dont le diamètre est inférieur à 15 Å. Enfin, un grand stade entre 500 et 620°K suit la recristallisation et l'évolution de complexes du type v_n ou $v_n - I^\dagger$.

- MODELE PROPOSE POUR LES DEFAUTS PONCTUELS DANS LE NICKEL

Les hypothèses formulées au cours du paragraphe sur la nature des défauts sont rassemblées dans le tableau XIII.

Nomenclature par stade	I				II		
	I_B	I_C	I_D	I_E	II_A	$II'_A \dots$	II_B
Tr	29	40	-	50	58	120..	84
Tg	31	42	54	62	78	130	103
processus de création efficace	OI	OI	OI	OI	$\emptyset I$	$\emptyset I$	OI
	e^-	e^-	e^-	e^-	e^-	e^-	e^-
	ν^0	ν^0	n^0	n^0	n^0	n^0	n^0
Moyen de détection	μ	μ	ν	μ	μ	μ	μ
	ρ	ρ	ρ	ρ	ρ	ρ	ρ
			E.S.	E.S.			
Modèle proposé pour la nature du défaut	$(\nu-i)_1$	$(\nu-i)_2$	$\sum (\nu-i)_n$	i	$i-I^\dagger$	i_2-I^\dagger	i_2

II			III	IV	V
II _C	II _D	II _E			
150	220	-	250 (1) 280	-	-
175	240	320	370	410	550
ØI	ØI		OI		
e ⁻	e ⁻	ϕ ⁻	e ⁻	e ⁻	ϕ ⁻
n ^o	n ^o	n ^o (?)	n ^o	n ^o	n ^o
C.W.	C.W.	C.W.	C.W.	C.W.(?)	C.W.
			Q.	Q.	Q.
μ	μ	μ	μ ⁽¹⁾	μ	μ
ρ	ρ	ρ	ρ	ρ	ρ
			E.S. (2)	E.S. (2)	
M.E. (?)	M.E. (?)	M.E.	M.E.	M.E.	M.E.
(i _n) ₁ (i _n -I [†]) ₁	(i _n) ₂ (i _n -I [†]) ₂	(i _n) ₃	v ₂	v	v _n v _n -I [†] recristal. lisation

TABLEAU XIII

(1) d'après A. SEEGER

(2) d'après F. BELL

SYMBOLES :

- e⁻ : irradiation aux électrons
(dose : 10¹⁸ électrons/cm² de 2,5 MeV)
- n⁰ : irradiation aux neutrons
(dose : 1,2 10¹⁷ neutrons/cm²)
- O : métal pur
- I[†] : métal allié avec des impuretés (\approx 3000 ppm)
- CW : travail à froid
- Q : trempe
- μ : traînage magnétique
- ρ : résistivité
- ES : énergie stockée
- ME : microscopie électronique

Tout symbole barré indique une expérience négative.

Tout symbole manquant, indique que l'expérience n'a pas été faite.

3 - LE STADE I : L'INTERSTITIEL

3-1 - STRUCTURE DES DEFAUTS QUI S'ANNIHILENT AU STADE I (1)

3-1-1 - Le défaut I_E

Dans le modèle, le défaut I_E est l'interstitiel libre i. Masqué par le stade I_D, le stade I_E est difficile à étudier par résistivité. Par contre, le traînage magnétique est adapté à l'étude de l'interstitiel puisque le stade I_D n'est pas lié à des phénomènes de relaxation magnétique.

La relaxation associée à l'interstitiel, suit une loi exponentielle avec une bonne approximation : la largeur du spectre d'énergie d'activation qui rend compte de la relaxation est de l'ordre de $1,5 kT \approx 6.10^{-3}$ eV, (K=2) dans les irradiations avec des neutrons, fig. 42 ; il est encore plus faible dans les irradiations avec des électrons, fig. 43. Dans ce cas, la courbe de relaxation est une exponentielle presque parfaite (K=1). Le processus de relaxation est donc nécessairement une réorientation du défaut (avec ou sans migration) et non une diffusion vers les parois de Bloch. Ce mécanisme, analysé en terme d'exponentielles, conduit à une largeur de spectre de l'ordre de 5.10^{-2} eV (K=8). Ainsi, le défaut n'est pas l'interstitiel $i\beta$ et nécessairement $G_d \subset G_c$. Or le champ de traînage est nul aux champs forts ; c'est ce que montre une étude au galvanomètre balistique fig. 44, et ce que confirme une étude de la perméabilité réversible de l'échantillon placé dans un champ continu, fig. 45 : les courbes de perméabilité réversible du métal

(1) P. PERETTO, J.L. ODDOU, C. MINIER-CASSAYRE, D. DAUTREPPE et P. MOSER - Phys. Stat. Sol. 16, 281 (1966)

avec et sans défauts I_E se rejoignent et se confondent aux champs forts. L'hypothèse de l'existence de parois à 71° est supportée :

- d'une part par la faiblesse de l'énergie de ce type de paroi par unité de surface (aussi bien les parois (100) que les parois (110)),
- et d'autre part parce qu'elles sont effectivement observées à la température ambiante⁽¹⁾.

La structure du défaut ne peut pas être $i\alpha(110)$, ni $i\alpha(111)$, ni $i\delta$, ni $i\gamma$. Remarquons aussi que les paires-proches sont des défauts polaires dont les champs de traînage ne sont pas nuls à l'infini : le défaut I_E n'est pas une paire-proche. *La structure stable de l'interstitiel est "l'interstitialcy" $i\alpha(100)$.*

3-1-2 - Les défauts I_B et I_C

Dans le modèle, les défauts I_B et I_C sont des paires proches bien définies. Eventuellement parce qu'il est un peu trop large, le stade I_C peut être l'annihilation superposée de deux paires-proches différentes, dont une seule est associée à la zone de traînage I_C . La comparaison de la relaxation magnétique et du revenu de la résistivité, permet d'en proposer les structures.

L'existence même d'une relaxation magnétique nécessite que les structures des défauts en relaxation soient de même énergie : ce sont les structures qui se correspondent dans les symétries du cristal. Elles font partie d'un même groupe. Cette condition est nécessaire mais elle n'est pas suffisante.

(1) E. KNELLER - Ferromagnetismus - p. 327, fig. 21 et 28.
Springer-Verlag - BERLIN (1962)

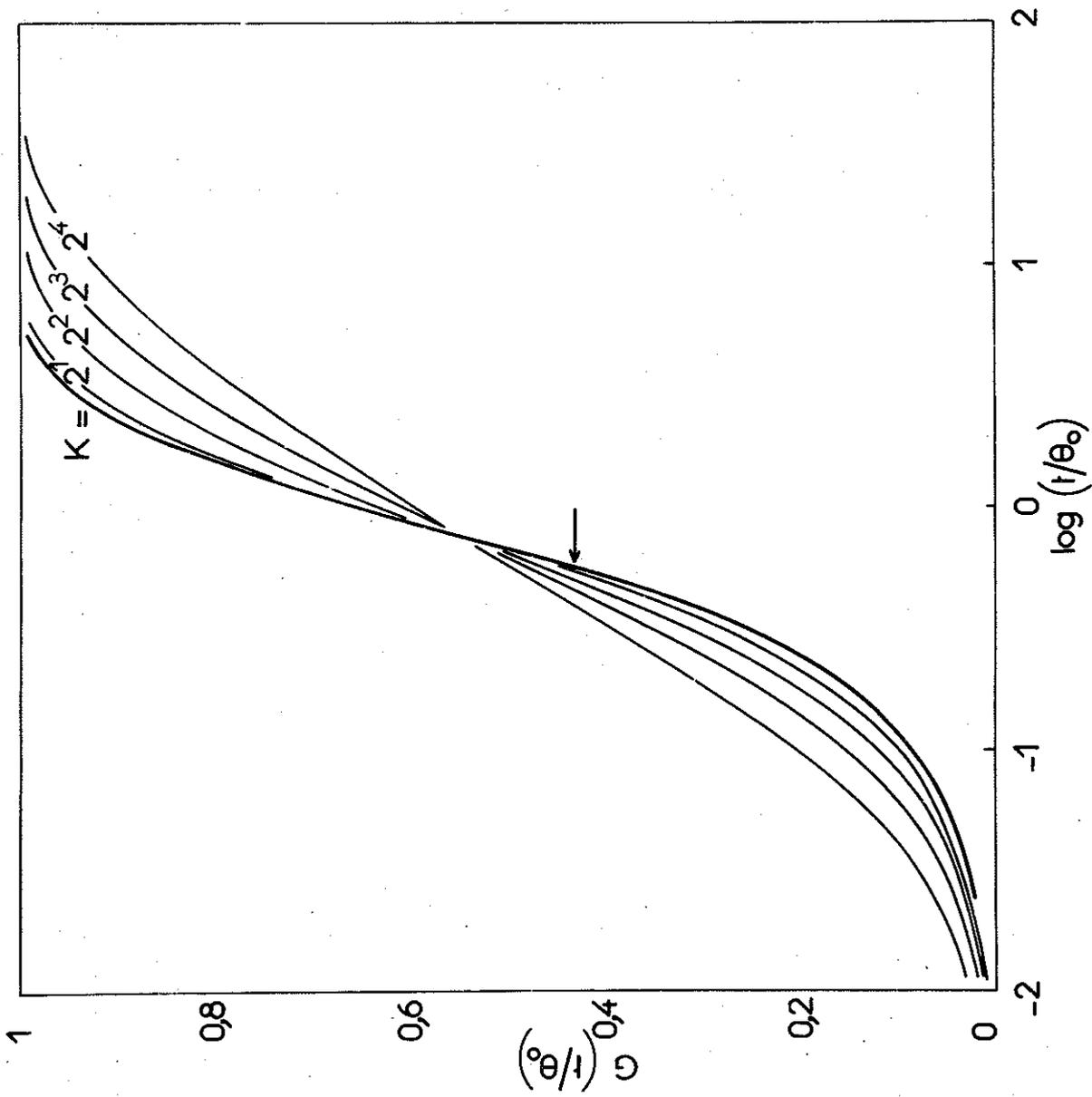
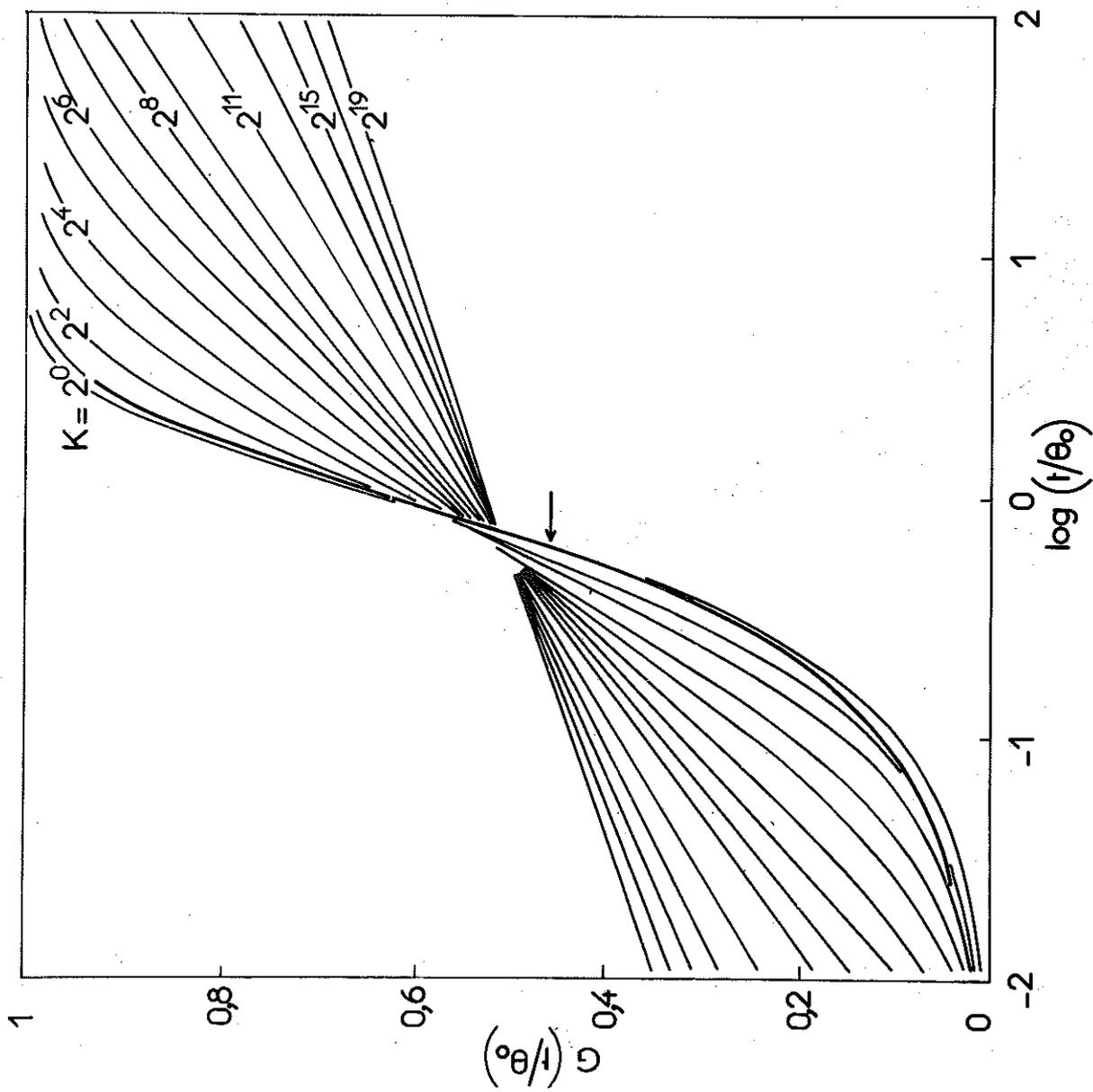


Figure 43a - Détermination de la largeur du spectre des énergies d'activation pour la zone I_E dans le nickel irradié avec des électrons.



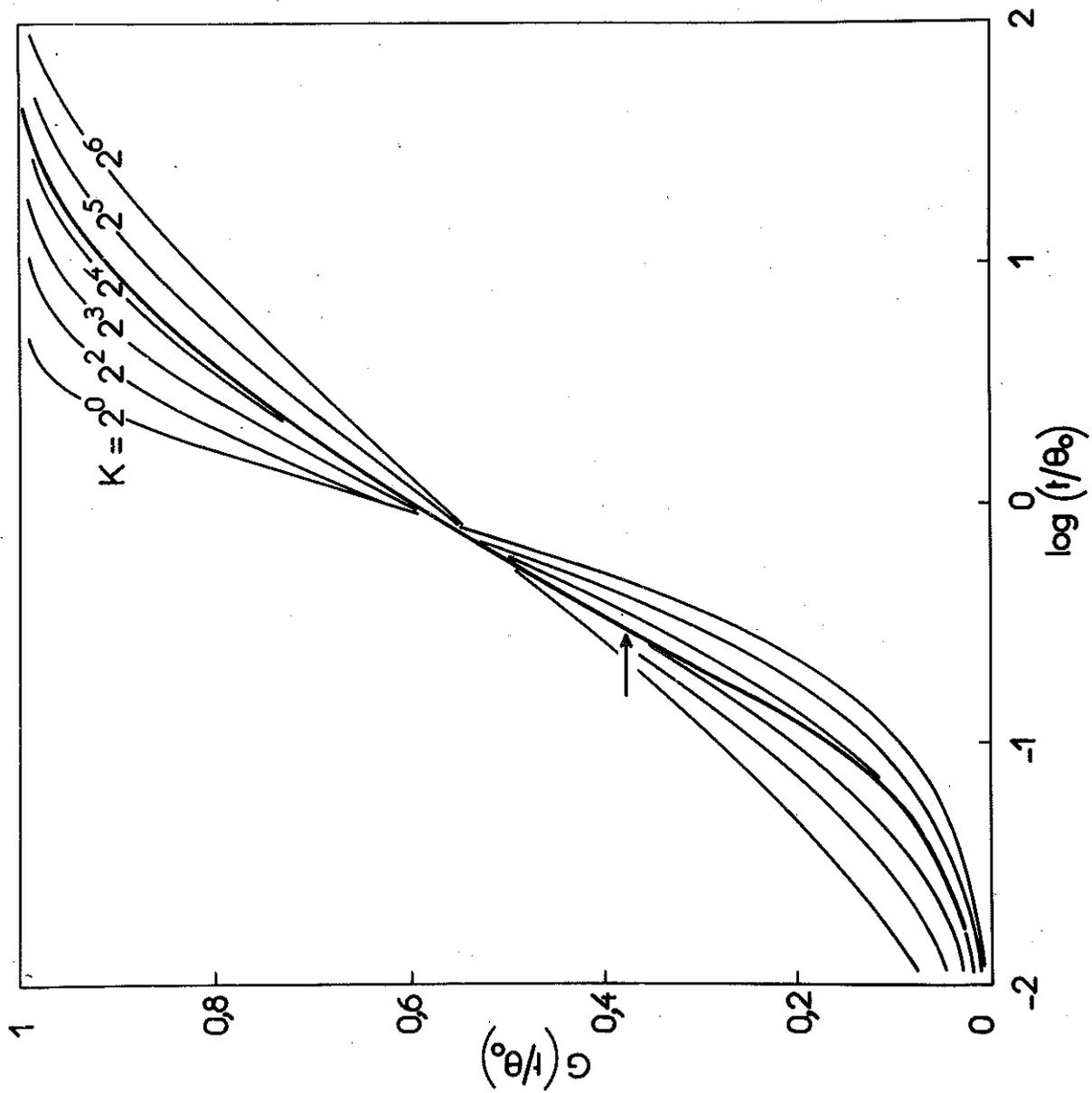


Figure 43b - Analyse en terme de largeur de spectre, des énergies d'activation de la relaxation magnétique liée à la diffusion des défauts vers les parois de BLOCH.

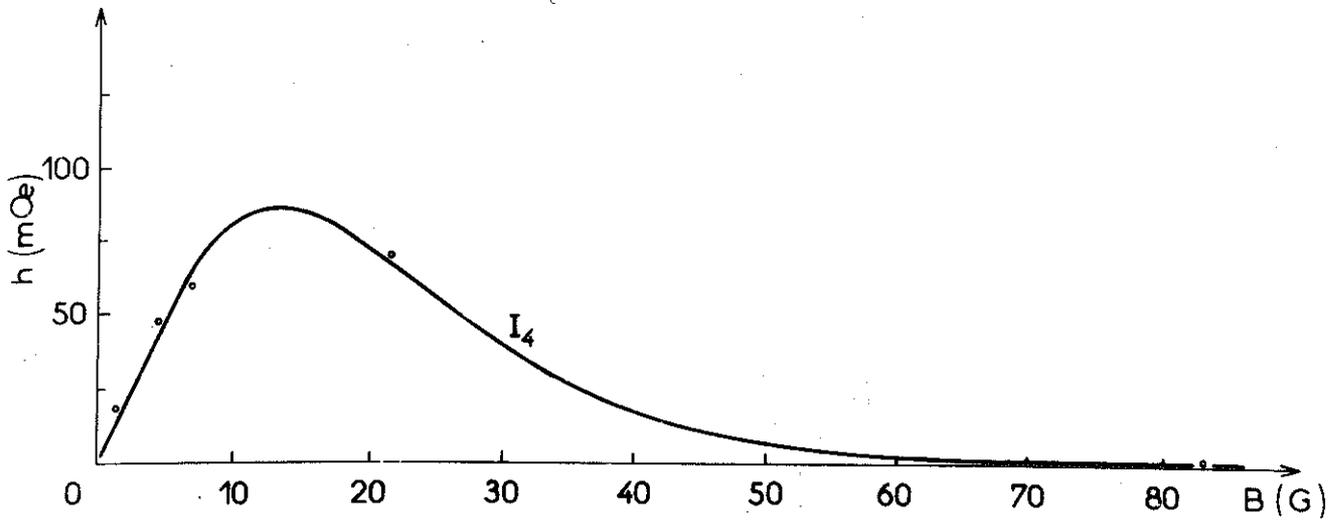
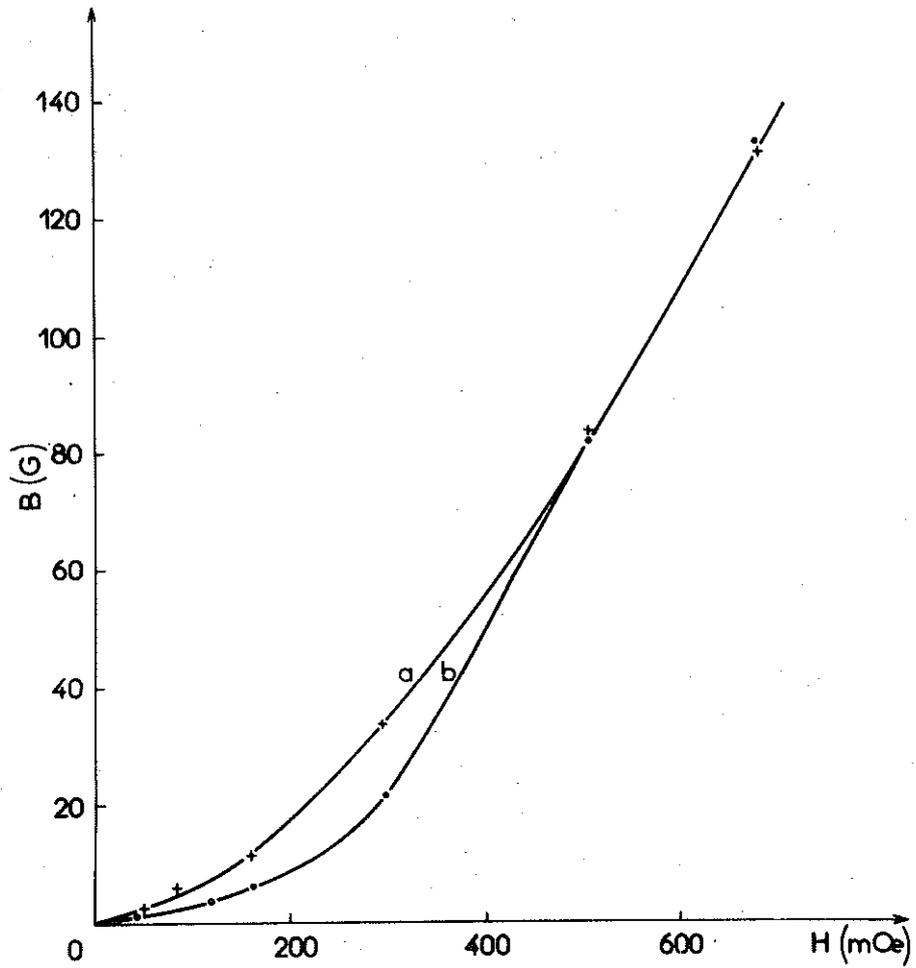


Figure 44 - Champs de traînage du défaut associé à la zone I_E . Le point à champ fort a été déterminé le premier (irradiation avec des neutrons).

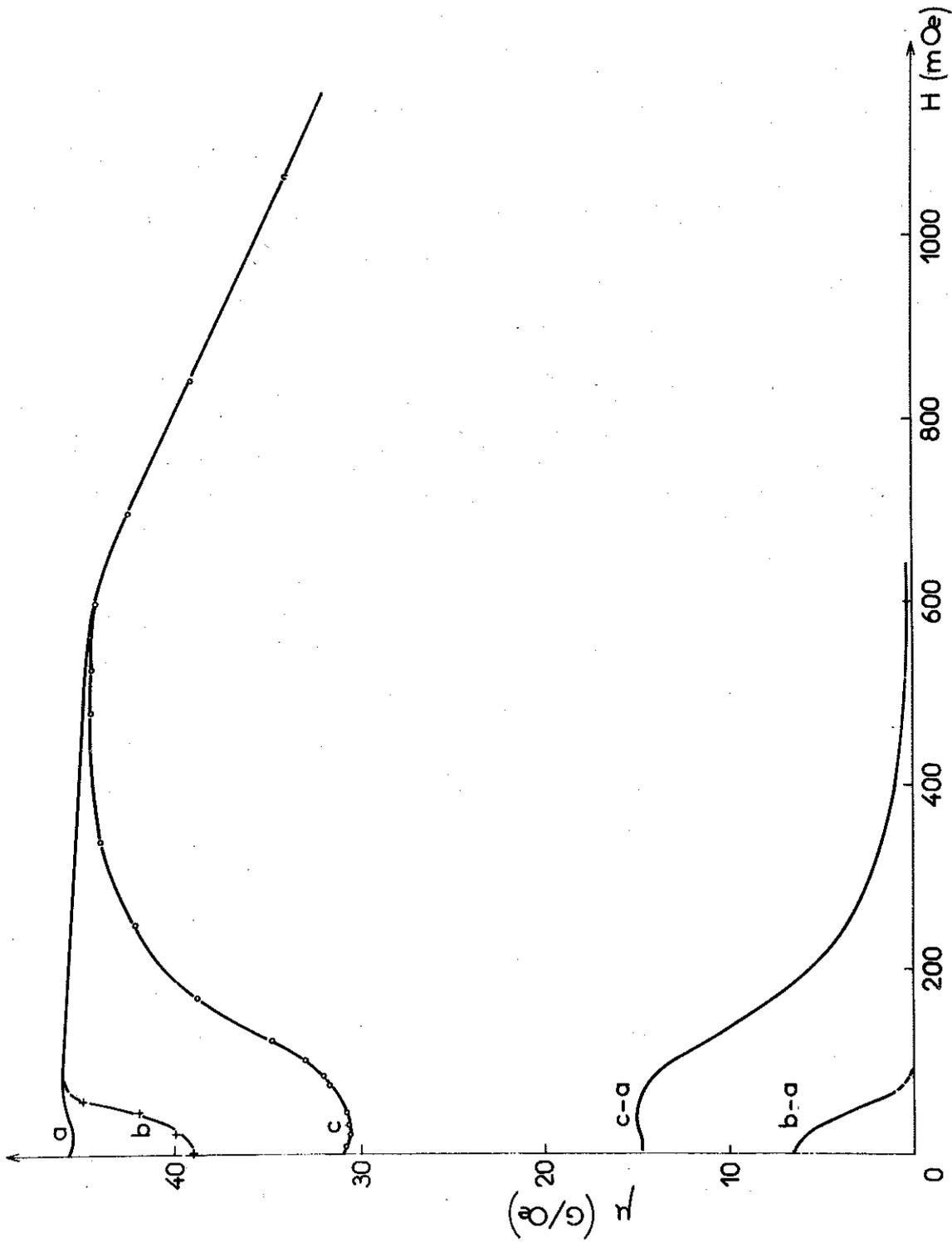


Figure 45 - Perméabilité réversible de nickel irradié avec des neutrons, en fonction d'un champ continu superposé, mesurée après stabilisation des défauts I_E (courbe c). La courbe marquée de croix (courbe b) suit la perméabilité de l'échantillon stabilisé, puis restauré sans désaimantation. La courbe a correspond à l'échantillon recuit et désaimanté.

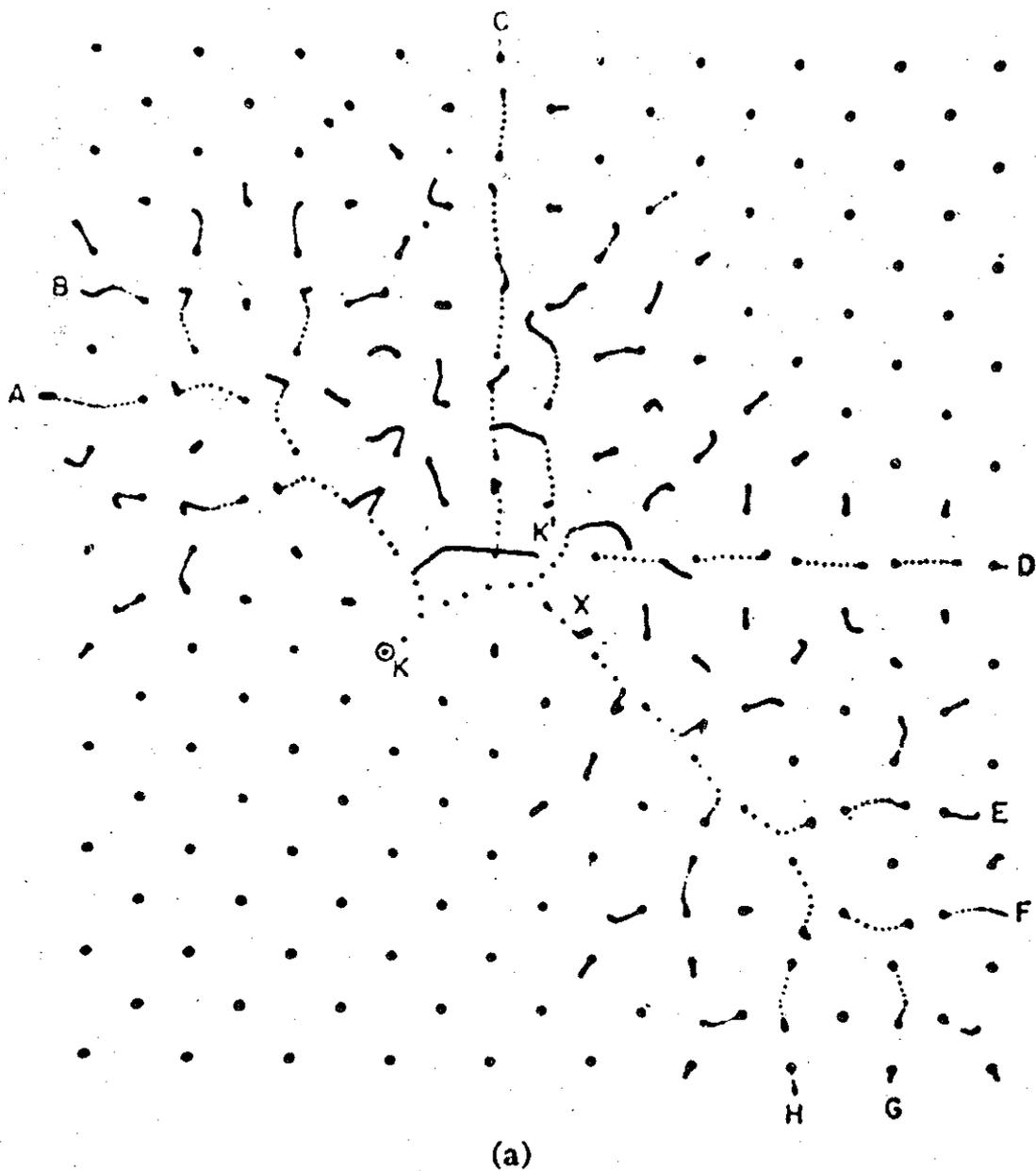


Figure 46 - Défocalisation des chocs focalisés suivant $[110]$ et refocalisation suivant les lignes $[100]$. $E = 400$ eV, impulsion dirigée à 10° d'un axe $[110]$. D'après G.H. VINEYARD et al.

Si le groupe est composé de sous-groupes comprenant plus d'un site (groupes de type a) la relaxation peut s'effectuer sans que les défauts changent de groupe de sites. Il n'en est pas ainsi si les sous-groupes ne comprennent qu'un seul site (groupes de type b). Dans ce cas, si l'énergie des sites du groupe relais est plus basse, le groupe relais pompe les défauts et les sites du groupe de type b en considération ne peuvent pas supporter de relaxation magnétique. Ainsi qu'on le constate, un site d'un groupe de sites de type b est connecté avec deux sites des deux groupes différents de type a qui encadrent le groupe de type b. Si l'énergie d'interaction lacune-interstitiel varie de façon monotone entre ces deux sites, nécessairement un des deux sites est d'énergie plus basse que l'énergie du site du groupe b. Donc *les défauts sur les sites d'un groupe de type b ne peuvent pas induire des phénomènes de relaxation magnétique.* Suivant une direction déterminée partant de la lacune, l'énergie d'interaction élastique ⁽¹⁾ est bien une fonction monotone. Mais il n'en est pas de même de l'énergie d'interaction électrostatique issue de la réorganisation des électrons de conduction ⁽²⁾. Les conclusions sont donc valables dans la région où l'énergie élastique l'emporte, c'est-à-dire à assez courte distance.

Nous nous intéressons à présent aux informations que l'on peut obtenir de la comparaison du revenu de la résistivité avec la disparition du traînage magnétique. Si un défaut migre d'un site de type a à un site de type b stable, (c'est-à-dire si $E_{a \rightarrow b} < E_{gb}$, où $E_{a \rightarrow b}$ est l'énergie d'activation de migration du site a vers le site b et E_{gb} l'énergie de guérison du défaut sur un site b) la disparition de la zone de traînage magnétique n'est pas associée à un stade de revenu de la résistivité.

(1) D. ESHELLY - Solid State Physics - n° 3, p. 79

(2) A. BLANDIN - Thèse Paris - 1961

Corrolairement si l'on observe simultanément la disparition d'une zone de traînage magnétique et un stade de revenu de la résistivité, c'est que le défaut migre d'un site de type a en un site de type b instable ($E_{a \rightarrow b} > E_{gb}$).

Si un défaut migre d'un site de type b en un site de type a stable ($E_{b \rightarrow a} < E_{ga}$) aucun revenu de la résistivité (ou très faible) n'est associé à cette migration. Un renforcement du traînage des défauts sur les sites de type a est mis en évidence si $E_{ra} < E_{b \rightarrow a} < E_{ga}$ (E_{ra} est l'énergie d'activation de réorientation du défaut sur un site a). Si $E_{b \rightarrow a} < E_{ra} < E_{ga}$, à la température à laquelle est étudiée la relaxation magnétique, la migration des sites a vers les sites b est déjà accomplie et rien ne trahit la migration. Si $E_{b \rightarrow a} < E_{ga} < E_{ra}$ il en est de même (de plus, il n'y a pas de zone de traînage associée aux défauts sur les sites a).

Enfin, si un défaut migre d'un site de type b en un site de type a instable ($E_{b \rightarrow a} > E_{ga}$), on observe un stade de revenu de la résistivité qui n'est associé à la disparition d'aucune zone de traînage.

Ces indications permettent de rechercher les structures des défauts I_B et I_C . Le stade I_B de revenu de la résistivité est associé à la disparition d'une zone de traînage magnétique. Le stade I_B est donc l'annihilation d'un défaut placé sur les sites soit du groupe 1 soit du groupe 3, etc. Nous avons vu (§ 2.2.1.) que le défaut I_B doit être recherché parmi les sites les plus proches. On peut arguer également d'une plus

grande perturbation sur l'énergie de migration de l'interstitiel des paires pour les sites les plus proches. Les sites du groupe 1 trop proches de la lacune sont sans doute instables comme le montre le calcul mécanique. Ils sont éliminés. Nous associons le défaut I_B aux sites du groupe 3.

Dans le nickel, nous n'avons pas retrouvé l'analogue du stade I_A observé dans le cuivre, (qui est également un métal C.F.C.). Le stade I_A est donc soit situé au-dessous de $20,4^\circ\text{K}$, soit inexistant dans le nickel : il correspond à une structure instable à cette température. Les énergies de guérison des défauts du groupe 2 sont assurément fortement perturbées par le voisinage de la lacune. Par conséquent, ces défauts doivent s'annihiler en un stade de revenu de résistivité à basse température, nettement différencié sans disparition de traînage : rien de tel n'est observé. Les sites du groupe 2 sont instables au-dessous de $20,4^\circ\text{K}$. Ils sont vraisemblablement instables à 0°K comme l'indique R.A. Johnson (1).

Le défaut I_C est associé aux sites du groupe 5.

Les composantes des défauts du groupe 4 sont placées sur les lignes denses du cristal. La perturbation sur les énergies de guérison des défauts du groupe 4, est plus importante que celles des défauts des groupes 3 et 5. Par les arguments utilisés pour les défauts du groupe 2, nous concluons à l'instabilité des sites du groupe 4. Cela concorde avec les résultats des calculs mécaniques dans les C.F.C. : les défauts $v-i^{\alpha(kk0)}$ sont instables si $k \geq 3$.

(1) Annexe § 6.2. - R.A. JOHNSON trouve même que l'interaction est fortement répulsive pour $v-i^{\alpha(200)}$
(100)

Pour définir complètement la structure des paires-proches, il est nécessaire de préciser quelles sont, pour un groupe donné, les structures $v-i$ qui se réorientent. Comme le montre le tableau IV, il y a 2 structures possibles d'énergie différentes pour les défauts du groupe 3 par exemple $v-i^{\alpha\alpha}(211)$ et $v-i^{\alpha\alpha}(100)$. Des considérations sur la réorientation des défauts (voir ci-dessous) laissent à penser que la structure responsable de la zone de traînage magnétique I_B est la structure $v-i^{\alpha\alpha}(211)$. Les défauts de structure $v-i^{\alpha\alpha}(100)$ peuvent s'annihiler dans un stade de résistivité à basse température ou sont instables.

De la même façon, il y a 3 structures possibles d'énergies différentes pour les défauts du groupe 5, $v-i^{\alpha\alpha}(310)$, $v-i^{\alpha\alpha}(010)$ et $v-i^{\alpha\alpha}(001)$. Les considérations sur la réorientation des défauts laissent à penser que la structure responsable de la zone de traînage magnétique I_C est la structure $v-i^{\alpha\alpha}(310)$. Les défauts de structure $v-i^{\alpha\alpha}(010)$ peuvent participer au stade de revenu de la résistivité I_C ce qui expliquerait l'élargissement du stade ⁽¹⁾. Il est vraisemblable que la structure $v-i^{\alpha\alpha}(100)$ est instable (voir § 3.2.2.).

3-1-3 - Les défauts I_D

Dans le modèle, les défauts I_D sont un ensemble de paires-proches. Cependant son importance et l'absence de zone de traînage magnétique associée peuvent aussi bien s'interpréter par l'annihilation de crowdions, (défauts $1\alpha(110)$ et $i\delta$) créés par arrêt sans réarrangement des chaînes focalisées. Cette hypothèse implique l'alternative suivante :

(1) J.L. ODDOU - thèse 3ème Cycle - Grenoble (1967) à paraître

a) - Deux sortes d'interstitiels, le crowdion I_D et l'interstitialcy I_E , sont créés directement au cours de l'irradiation. Dans un métal pur, ce processus va contre le déterminisme du comportement des chocs une fois qu'ils sont focalisés. On peut imaginer, cependant, que les interstitiels I_E naissent de la défocalisation des chaînes passant au voisinage des défauts déjà existants : le nombre de défauts I_E créés par unité de temps est proportionnel à la concentration de défauts existants. La vitesse de formation des interstitiels I_E est nulle en début d'irradiation. Les expériences de J.L. Oddou⁽¹⁾ ne supportent pas ce point.

b) - Le crowdion se transforme en interstitiel pendant le traitement thermique. Dans ce cas, l'énergie d'activation de la transformation doit être très voisine de l'énergie de migration de l'interstitiel libre et ceci dans le cuivre, le nickel et le fer, puisque J. Verdone⁽²⁾ retrouve une même disposition des stades dans ce métal. De plus la variation de la résistivité et de l'énergie libérée dans la transformation du crowdion en interstitiel libre doit être environ 5 fois plus grande que la variation de la résistivité et de l'énergie libérée dans l'annihilation d'une paire de Frenkel. Cela est peu probable. Pour répondre à cette objection, on peut enfin proposer que certains crowdions s'annihilent dans les lacunes, tandis que d'autres se transforment en interstitiels. Cela suppose une énergie de migration du crowdion très voisine de l'énergie de transformation du crowdion en interstitiel, elle-même très voisine de l'énergie de migration de l'interstitiel et ceci dans tous les métaux cités. Une hypothèse reposant sur un tel ensemble de coïncidences ne peut pas être retenue.

(1) J.L. ODDOU - communication particulière

(2) J. VERDONE - communication particulière

De façon plus générale, il est peu naturel de placer le crowdion dans la gamme étroite de température qui sépare les paires très proches (stades I_B et I_C) des interstitiels libres (stade I_E) dans laquelle il faut bien placer la plus grande partie des paires proches intermédiaires (et cela dans tous les métaux cités).

Enfin dans le cuivre, les calculs mécaniques faits par Vineyard et al. montrent l'instabilité du crowdion qui se transforme à 0°K en interstitialcy ($i\alpha(100)$).

Nous rejetons l'hypothèse du crowdion pour le stade I_D . Nous proposons que le stade I_D suive l'évolution d'un ensemble de défauts métastables qui se trouvent dans la zone d'interaction de la lacune, c'est-à-dire parmi les sites proches-voisins des sites instables. Seulement ces sites ne sont pas tous également peuplés. Vineyard montre par le calcul que, dans le cuivre, les chocs focalisés suivant (110) perdent peu d'énergie par marche ($\frac{2}{3}$ eV) et peuvent créer des interstitiels sans interactions avec la lacune mère (défaut I_E). Par contre, les chocs focalisés suivant (100), perdant 7 à 8 eV par marche, sont vite amortis et créent des interstitiels peu éloignés de leurs lacunes mères (2 à 5 distances atomiques) en interaction avec elles. L'irradiation engendre ainsi des paires proches de type $v-i^{\alpha\alpha}(k00)$ et des paires voisines de celles-ci. Elles s'annihilent au stade I_D . Il faut remarquer que les chocs (110) sont moins stables que les chocs (100) comme le montre la fig. 46 : un choc (110) trop énergétique se défocalise et engendre des chocs focalisés (100). Ainsi les défauts I_D sont principalement les défauts de type $v-i^{\alpha\alpha}(k00)$ ($k=3,4,5$) et les plus proches des défauts métastables de type $v-i^{\alpha\alpha}(kk0)$.

Aucun traînage magnétique n'est associé à ces défauts car ce sont des sites de type b. D'ailleurs pour nombre de sites métastables de type a proches-voisins de ces derniers, et qui participent au stade I_D , l'énergie de guérison doit être inférieure à l'énergie de réorientation.

La diversité des défauts qui évoluent au cours du stade I_D en explique la largeur.

3-2 - LA REORIENTATION DES DEFAUTS AU STADE I

3-2-1 - L'énergie d'activation de réorientation de l'interstitiel

Le processus de relaxation, comme nous l'avons vu au §.3.1.1., est un processus de réorientation. L'énergie d'activation est calculée à partir des constantes de temps mesurées à des températures différentes.

$$E = \frac{kT_1 T_2}{T_1 - T_2} \text{Log} \frac{\theta_2}{\theta_1}$$

Sur la fig. 47, des courbes $G(t)$ ont été tracées dans les cas d'irradiations aux neutrons et d'irradiation aux électrons. Voir tableau XIV :

Comme pratiquement $\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta(T_1 - T_2)}{T_1 - T_2} = \frac{0,2}{4} = 5\%$,

on a : $E = 0,145 \pm 0,007 \text{ eV}$

On en déduit : $\theta_0 = (3 \pm 2) 10^{-12} \text{ sec}$

T°K	θ sec	E eV	type d'irradiation
56°,2	220"	0,15 eV	électron
52°,4	2230"		
56°,6	280"	0,14(+) Ev	neutron
55°	621"		
53°,2	2010"		

TABLEAU XIV

3-2-2 - Le processus de réorientation de l'interstitiel libre

a) - La réorientation s'accompagne d'une migration. Pour établir ce point, il est nécessaire d'anticiper sur l'étude de l'annihilation du défaut. La réaction d'annihilation principale proposée est $v+i \rightarrow o$ et le nombre de réorientations avant annihilation est comparable au nombre de sauts nécessaires à l'interstitiel pour rencontrer une lacune. De plus, ce nombre diminue lorsque la concentration de défaut croît : la réorientation est donc simultanée avec la migration.

b) - Structures se correspondant dans un saut. Il est possible d'imaginer autant de processus de migration possibles qu'il y a de di-interstitiels $i_2^{\alpha\alpha(110)}$ d'énergies différentes. La migration connecte en effet deux structures d'interstitiel

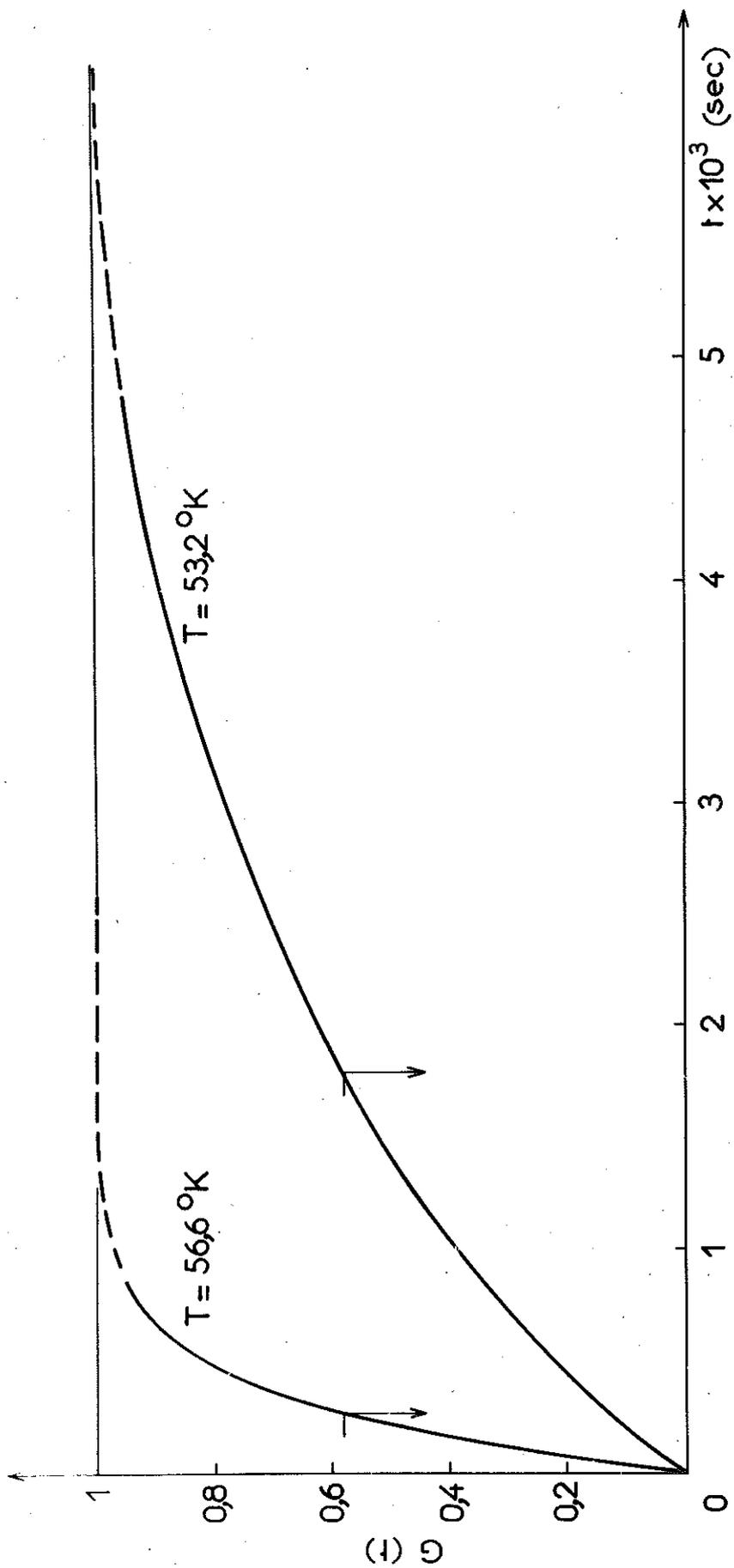


Figure 47a - Relaxation, pendant la zone I_E , de la perméabilité initiale de nickel pur irradié avec $1,2 \cdot 10^{17}$ nvt > 1 MeV.

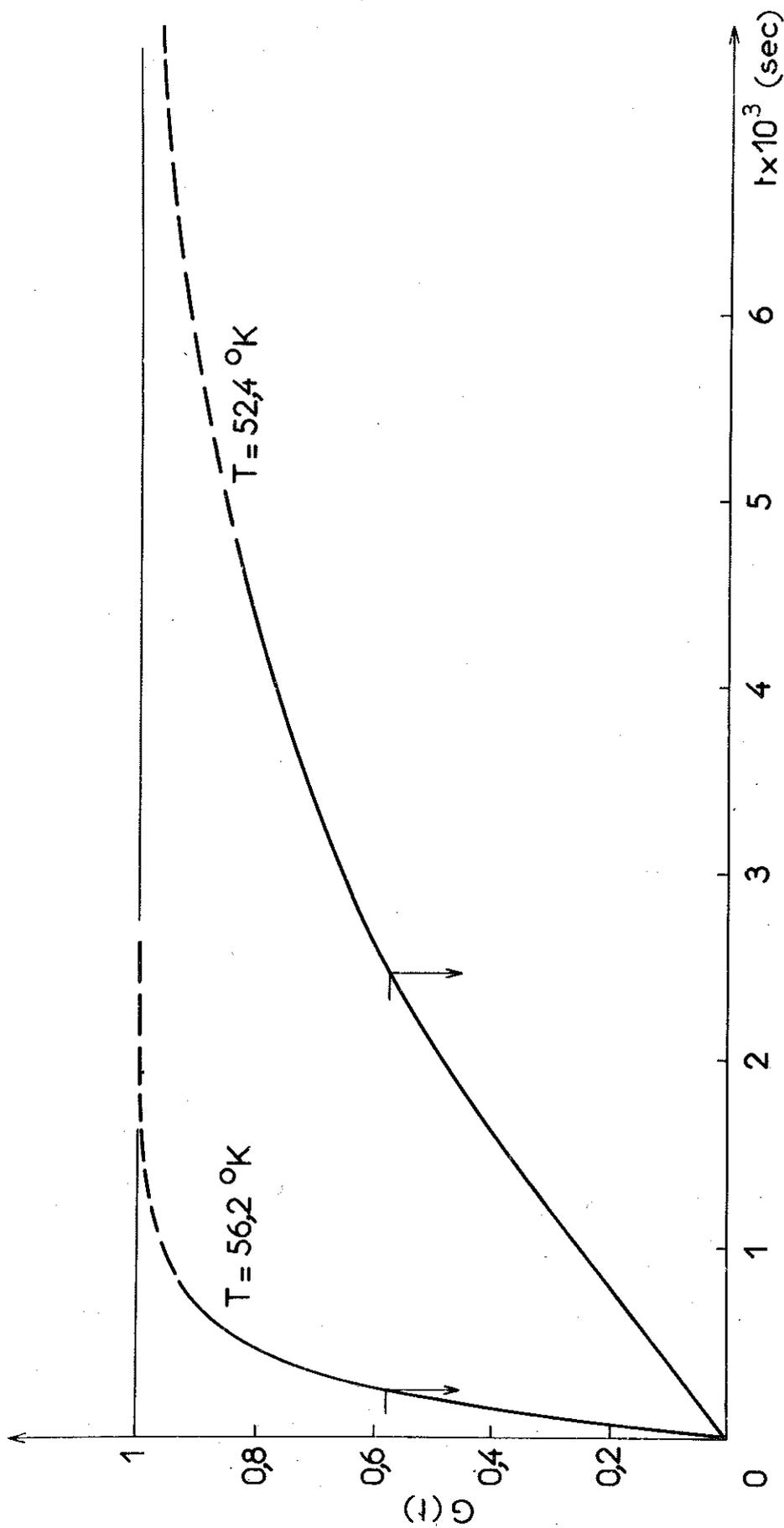


Figure 47b - Relaxation, pendant la zone I_E , de la perméabilité initiale de nickel pur irradié avec 10^{18} électrons/cm² de 2,5 MeV.

dont les centres de gravité sont en position de proche-voisin. Or deux di-interstitiels de même énergie se correspondent par un déplacement ou un retournement. Il en est de même des structures de col dans les migrations associées à chaque di-interstitiel. D'après le tableau III et la figure 7, on compte 4 di-interstitiels indépendants. Le processus de migration n'est associé ni à la structure $i_{2(100)(100)}^{\alpha\alpha(110)}$ ni à la structure $i_{2(001)(001)}^{\alpha\alpha(110)}$ car il connecterait deux structures d'axes A_4 parallèles. Les énergies de couplages étant identiques, il ne pourrait pas rendre compte de la relaxation magnétique. Les deux processus de type $i_{2(001)(100)}^{\alpha\alpha(110)}$ et $i_{2(100)(010)}^{\alpha\alpha(110)}$ sont possibles.

c) - Géométrie du réseau de diffusion. Les constantes de temps de relaxation dépendent des trajectoires parcourues par le centre de gravité pendant la migration, c'est-à-dire du réseau des positions de col.

- cas du processus associé à $i_{2(001)(100)}^{\alpha\alpha(110)}$

Le seul élément de symétrie de la figure est le plan (100). Par suite, le centre de gravité en position de col est un point à priori quelconque de ce plan. Dans ce processus, un interstitiel est connecté à 16 voisins par 16 chemins différents. fig. 48.

La matrice réduite s'écrit :

$$A' = \begin{pmatrix} -8v & 4v & 4v \\ 4v & -8v & 4v \\ 4v & 4v & -8v \end{pmatrix} \quad \text{soit } \lambda = -12v$$

Mais il existe un cas limite lorsque C et I sont confondus : le défaut se réoriente à centre de gravité fixe avant de migrer ; si la position col est $i\alpha(111)$, on trouve $\lambda = -2\nu$ (voir § 1.2.2.).

- Cas du processus associé à $i_{2(100)(010)}^{\alpha\alpha}(110)$

Nous envisageons trois processus possibles :

- Celui où la position de col est $i\beta$ (au centre du cube) (fig. 49)

$$A' = \begin{pmatrix} -\frac{4}{3}\nu & \frac{2}{3}\nu & \frac{2}{3}\nu \\ \frac{2}{3}\nu & -\frac{4}{3}\nu & \frac{2}{3}\nu \\ \frac{2}{3}\nu & \frac{2}{3}\nu & -\frac{4}{3}\nu \end{pmatrix} \quad \text{soit } \lambda = -2\nu$$

- Celui proposé par Seeger (fig. 50).

$$A' = \begin{pmatrix} -4\nu & 2\nu & 2\nu \\ 2\nu & -4\nu & 2\nu \\ 2\nu & 2\nu & -4\nu \end{pmatrix} \quad \text{soit } \lambda = -6\nu$$

- Celui proposé par Johnson. (fig. 51)

$$A' = \begin{pmatrix} -\frac{16}{3}\nu & \frac{8}{3}\nu & \frac{8}{3}\nu \\ \frac{8}{3}\nu & -\frac{16}{3}\nu & \frac{8}{3}\nu \\ \frac{8}{3}\nu & \frac{8}{3}\nu & -\frac{16}{3}\nu \end{pmatrix} \quad \text{soit } \lambda = -8\nu$$

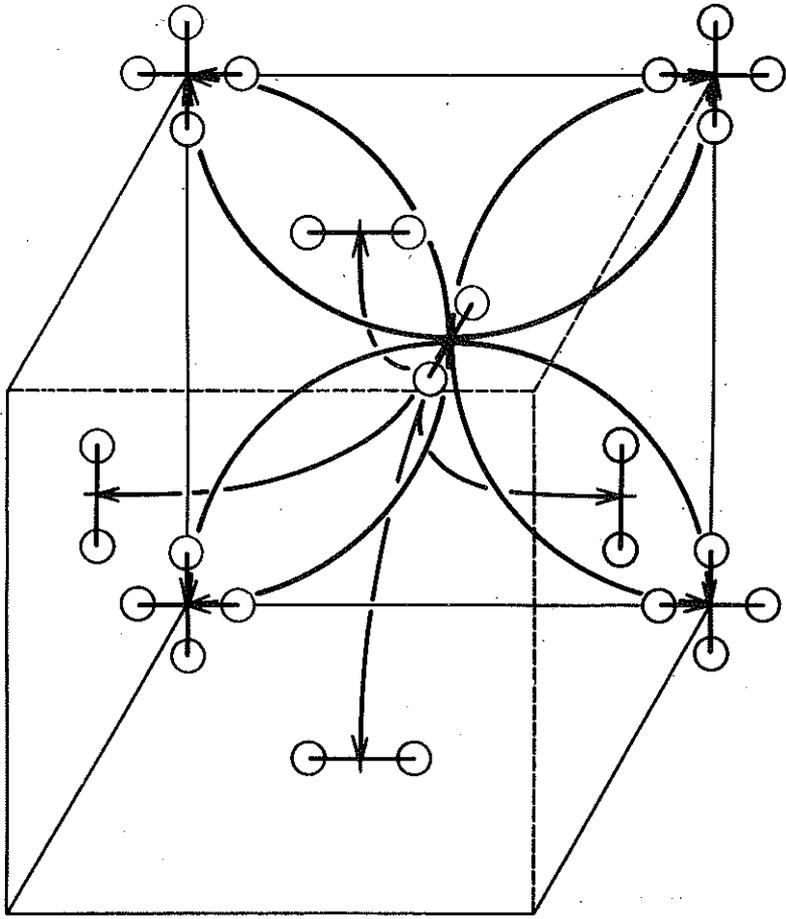
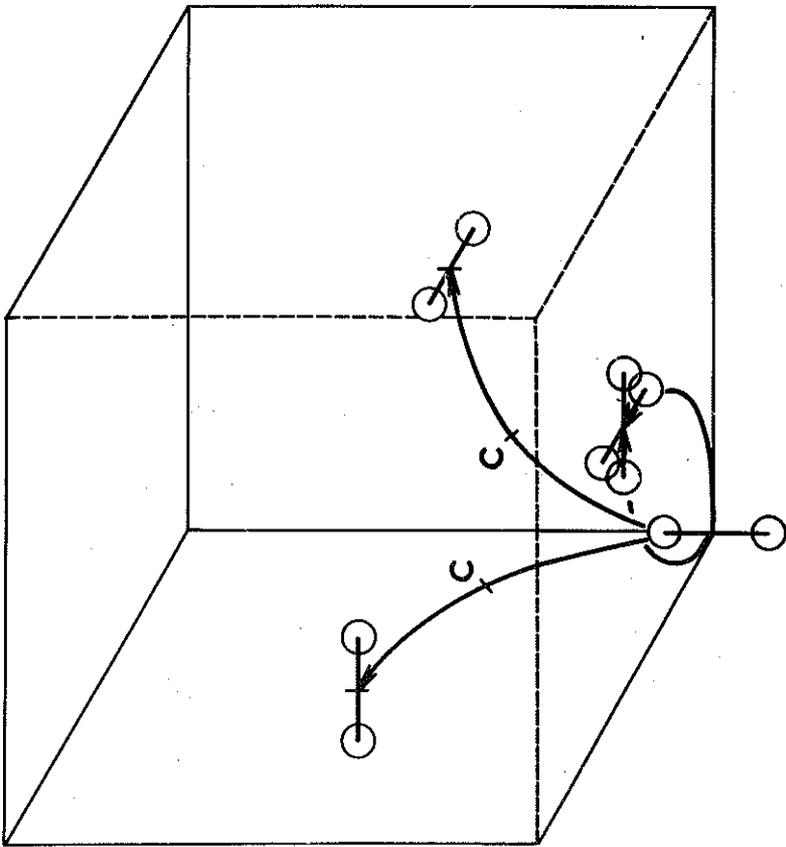


Figure 48 - Processus de migration de l'interstitiel $i\alpha$ (100) faisant correspondre des structures d'axe A_4 non coplanaires.

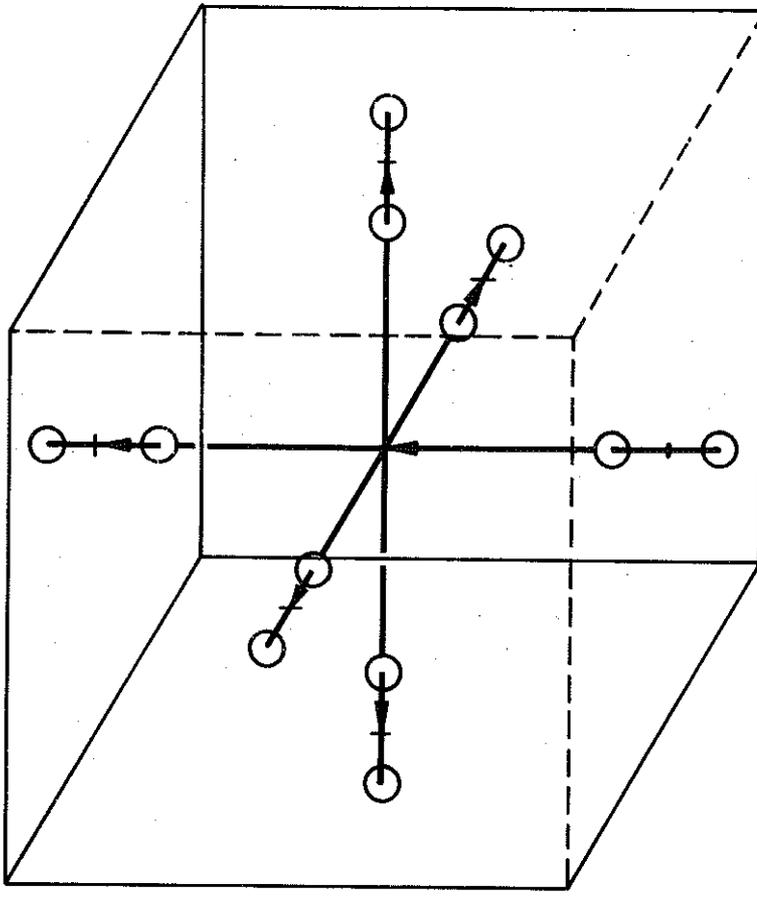
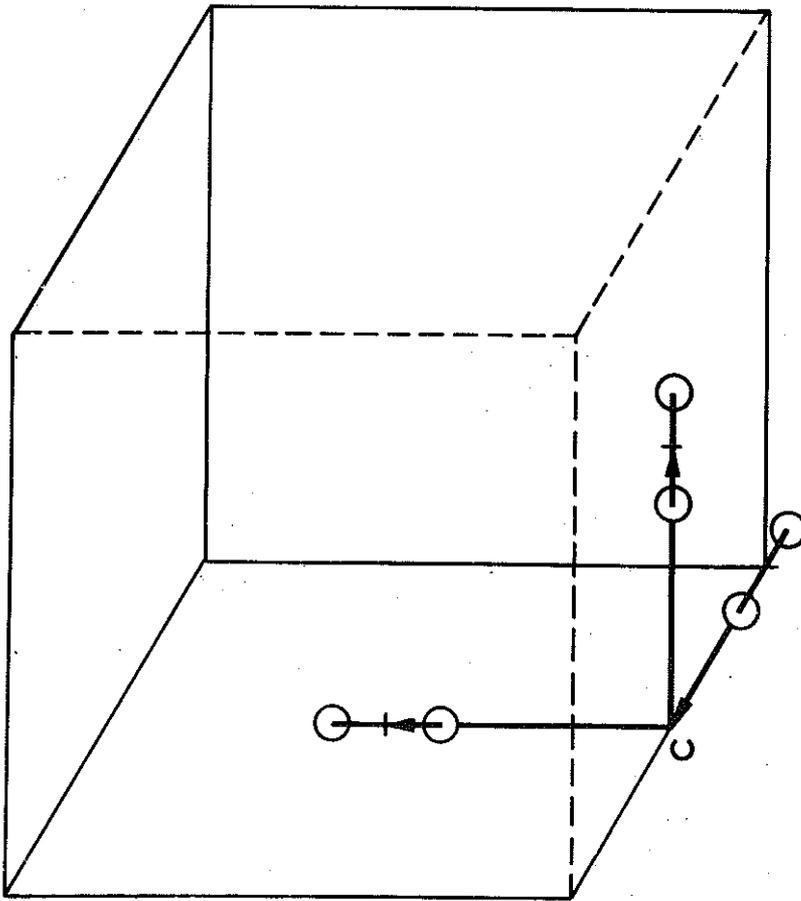


Figure 49 - Processus de migration de l'interstitiel $i\alpha$ (100) de structure de col. $i\beta$.

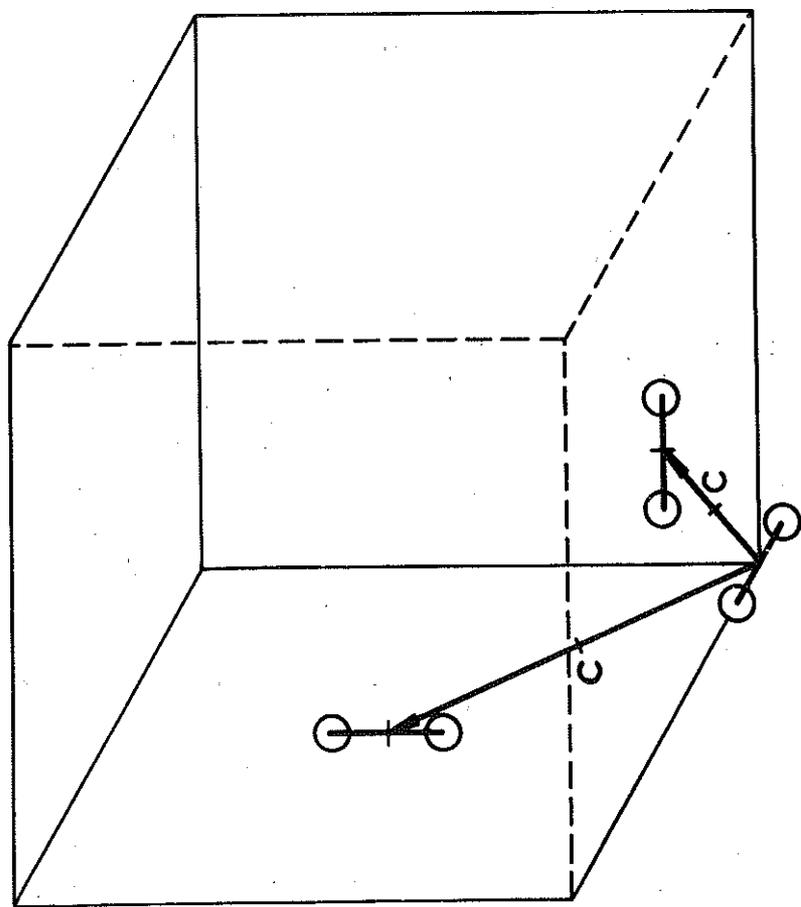
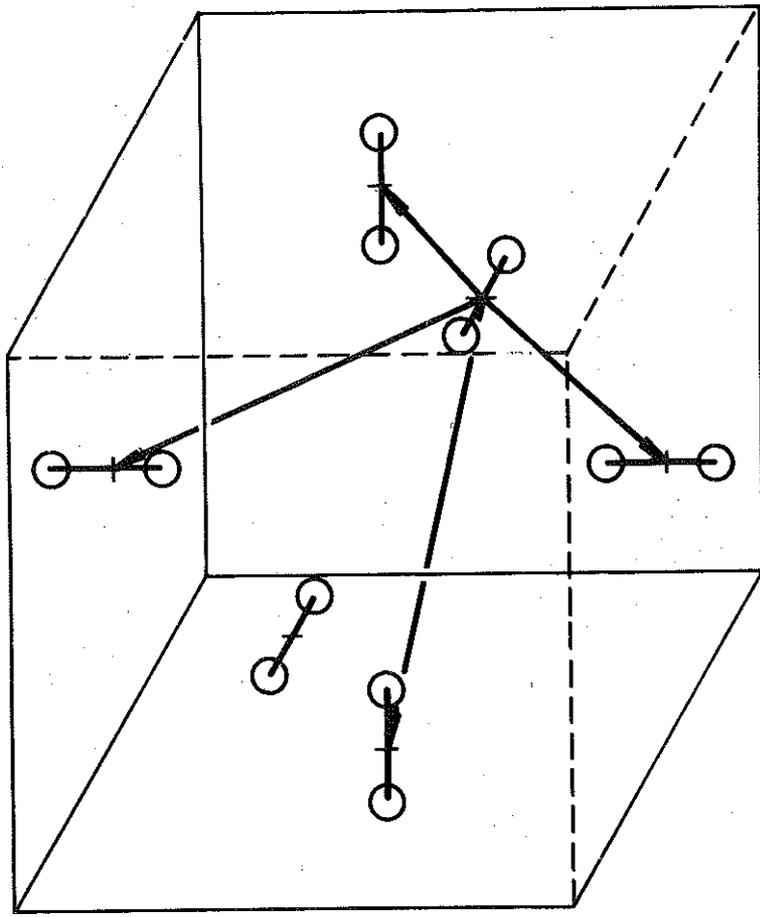


Figure 50 - Processus de migration de l'interstitiel i $\alpha(100)$ proposé par A. SEEGER.

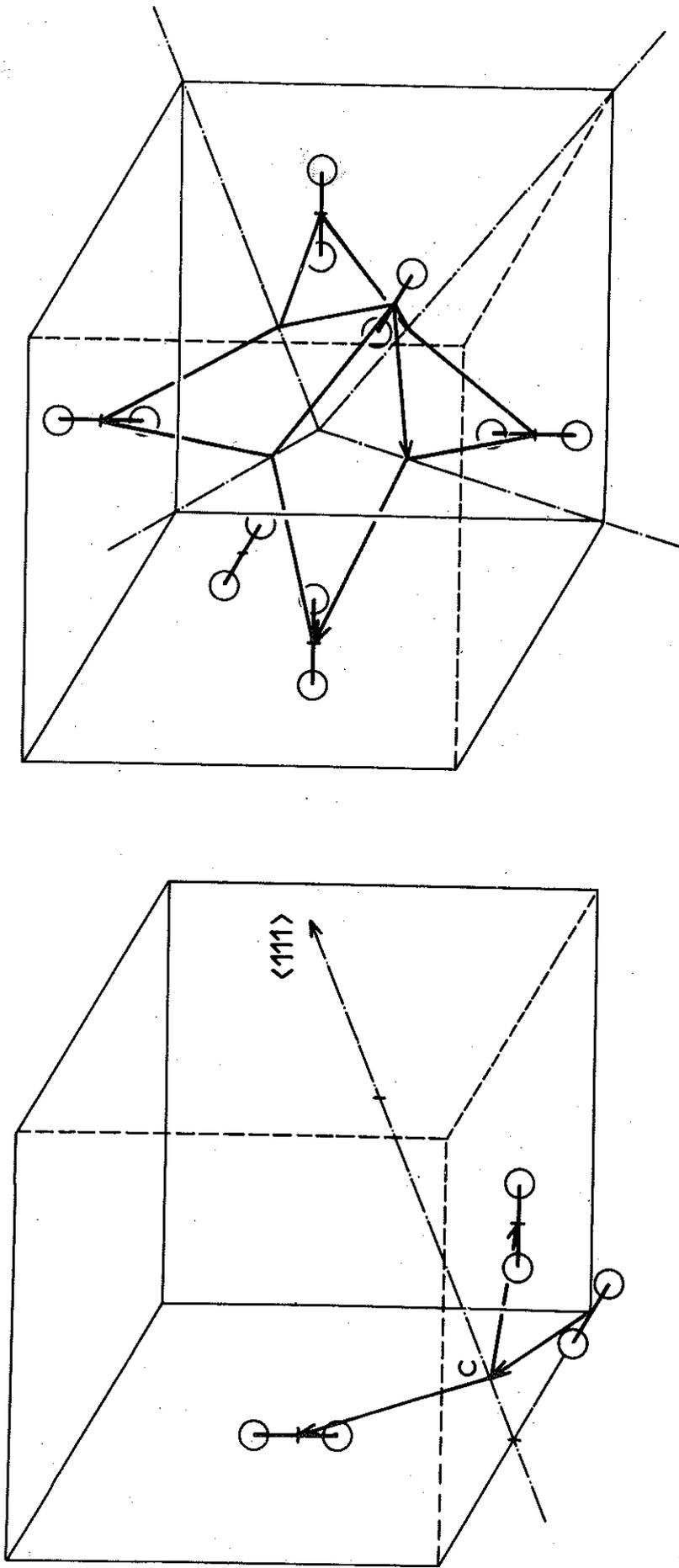


Figure 51 - Processus de migration de l'interstitiel i α (100) proposé par R.A. JOHNSON.

La valeur théorique de θ_0 est :

$$\theta_0 = \frac{h}{kT} \exp \frac{S_P - S_C}{k} = 0,6 \cdot 10^{-12} \exp \frac{\Delta S}{k} \text{ à } 50^\circ\text{K}$$

où S_C et S_P sont les entropies des structures en position de col et en position de puits. A chaque processus correspond une valeur pour θ_0 et en comparant avec la valeur théorique, une certaine variation d'entropie $\Delta S/k$.

Nous obtenons les résultats suivants, tableau XV.

Processus	$-\lambda/v$	$\theta_0 \times 10^{12}$	$\Delta S/k$
$i\alpha(001) \rightarrow i\alpha(100)$ C quelconque	12	12 - 60	3 - 4,5
$i\alpha(100) \rightarrow i\alpha(010)$ Johnson col en $i\epsilon$	8	8 - 40	2,5 - 4
$i\alpha(100) \rightarrow i\alpha(010)$ Seeger col en $i\gamma$	6	6 - 30	2,2 - 3,7
$i\alpha(100) \rightarrow i\alpha(010)$ col en $i\beta$	2	2 - 10	1,1 - 2,6
$i\alpha(001) \rightarrow i\alpha(100)$ col en $i\alpha(111)$			

TABLEAU XV

L'entropie de formation de l'interstitiel de cuivre a été calculée par H. Huntington et al.⁽¹⁾ : $S=0,8k$. $S_p-S_c=AS$ doit être encore plus petit. Même en tenant compte du fait que le calcul conduit à des résultats trop faibles (environ un coefficient 2 pour les lacunes), les valeurs trouvées pour AS/k ne sont compatibles qu'avec les deux derniers processus. Dans le processus $\left\{i\alpha(100)\rightarrow i\alpha(010), i\beta \text{ en position de col}\right\}$, le nombre de positions de puits est trois fois supérieur au nombre de structures en position de col : soit $AS_{\text{géom}}>0$. Dans le processus $\left\{i\alpha(001)\rightarrow i\alpha(100), i\alpha(111) \text{ en position de col}\right\}$, le nombre de position de puits est inférieur au nombre de position de col (dans le rapport 3/4) : $AS_{\text{géom}}<0$. De plus, comme la structure $i\alpha(100)$ est moins symétrique que la structure $i\beta$, $AS_{\text{vib}}>0$. Par contre, on peut penser que les structures $i\alpha(100)$ et $i\alpha(111)$ étant toutes deux des interstitiels dédoublés, $AS_{\text{vib}}=0$. Donc dans le premier processus $AS>0$ alors que dans le deuxième, $AS<0$. Sans prétendre être une démonstration, ces arguments plaident en faveur du processus : $\left\{i\alpha(100)\rightarrow i\alpha(010), i\beta \text{ en position de col}\right\}$.

Ce mécanisme n'est pas celui proposé par R.A. Johnson en ce qui concerne la position de col. Le point critique du modèle de R.A. Johnson est l'utilisation de potentiels par paires, de forces centrales. L'emploi de potentiels plus réalistes peut modifier profondément les conclusions des calculs du moins sur la structure des défauts. L'accord est sans doute meilleur pour la dynamique de création des défauts qui met en jeu des énergies plus élevées.

(1) H. HUNTINGTON, G. SHIRN et E. WAJDA - Phys. Rev. 99,
1085 (1955)

Dans une maille, on trouve 12 structures différentes (3x4) pour $ia(100)$. Or le processus de migration envisagé connecte 6 structures qui comptent pour moitié puisque leurs centres de gravité se trouvent sur les faces du cube : soit 3 structures par maille. On en déduit que la migration de l'interstitiel se fait sur 4 sous-réseaux de diffusion déconnectés dont la structure cristallographique est quadratique centrées ; fig. 52 et fig. 53.

3-2-3 - La réorientation des paires proches I_B et I_C

Il est impossible à cause de la rapidité de l'annihilation de déterminer les énergies d'activation de réorientation des défauts I_B et I_C par la méthode classique. En utilisant la règle de Wert et Marx⁽¹⁾ ($W_r \propto T_r$) qu'on peut, peut-être, justifier dans le cas présent par l'identité de la nature des défauts migrant ; on obtient :

$$W_r(I_B) = 0,075 \text{ eV}$$

et $W_r(I_C) = 0,105 \text{ eV}$

Les processus de réorientation sont dérivés de celui qui a été adopté pour l'interstitiel libre.

Un processus de réorientation correspond à chacune des 2 structures possibles pour le stade I_B . fig. 54.

Pour le défaut $v-i^{aa(211)}_{(100)}$, il y a deux possibilités :

- le défaut est instable,
- le défaut est stable, mais la position de col très proche de la lacune rend impossible la relaxation. Dans ce cas, un stade de revenu de la résistivité situé vraisemblablement à basse température doit lui être associé.

(1) C. WERT et J. MARX - Acta Met. 1, 113 (1953)

La zone I_B est donc la relaxation de $v-i^{\alpha\alpha(211)}$
(001)

3 structures sont possibles pour le défaut I_C , fig. 55. La migration de $v-i^{\alpha\alpha(310)}$ l'emmène en A : la structure en A $v-i^{\alpha\alpha(200)}$ est instable, (elle fait partie du groupe 2) : la relaxation est impossible. De même la structure $v-i^{\alpha\alpha(310)}$ ne permet pas la relaxation puisqu'il est impossible de passer directement d'une structure à une structure équivalente.

La zone I_C est donc la relaxation de $v-i^{\alpha\alpha(310)}$
(001)

Il est possible que $v-i^{\alpha\alpha(310)}$ participe au stade de résistivité I_C ou à d'autres stades, ce qu'une étude fine de la résistivité devrait mettre en évidence. Le défaut $v-i^{\alpha\alpha(310)}$ est sans doute instable car l'atome B est repoussé par l'interstitialcy vers la lacune.

3-3 - L'ANNIHILATION DES DEFAUTS AU STADE I

3-3-1 - Evolution de la réorientation de l'interstitiel libre au cours de son annihilation

Des courbes de relaxation magnétique sont étudiées après une annihilation partielle du défaut.

Les échantillons, irradiés avec des électrons, présentent un accroissement de la largeur du spectre d'énergie d'activation pendant l'annihilation de l'interstitiel et une augmentation de l'énergie d'activation moyenne, fig. 56 : la constante de temps moyenne à 56,2°K passe, après une annihilation d'environ 70%, de 220" à 350" et la largeur du spectre de 0 à $1,3 \cdot 10^{-2}$ eV (de $K=1$ à $K=4$).

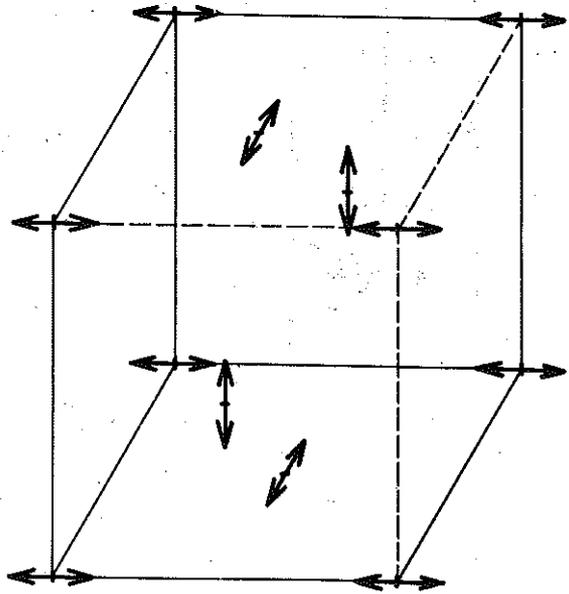
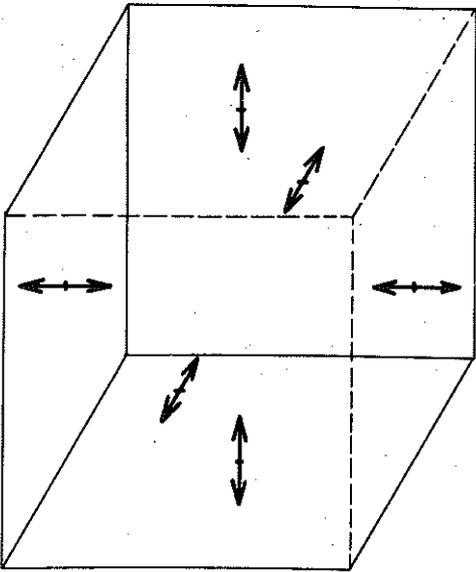
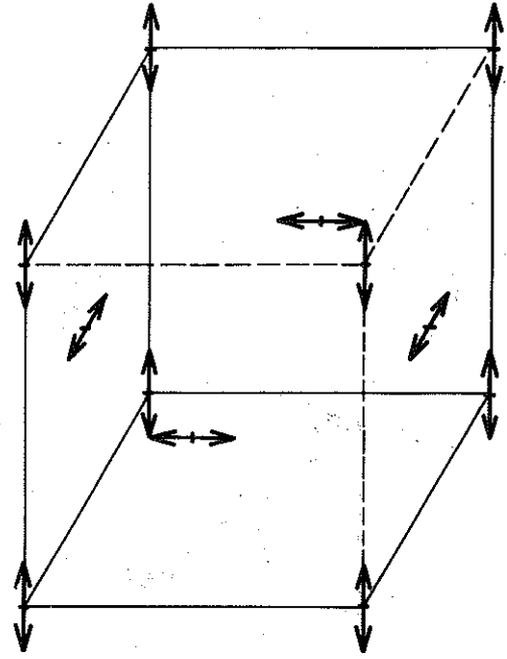
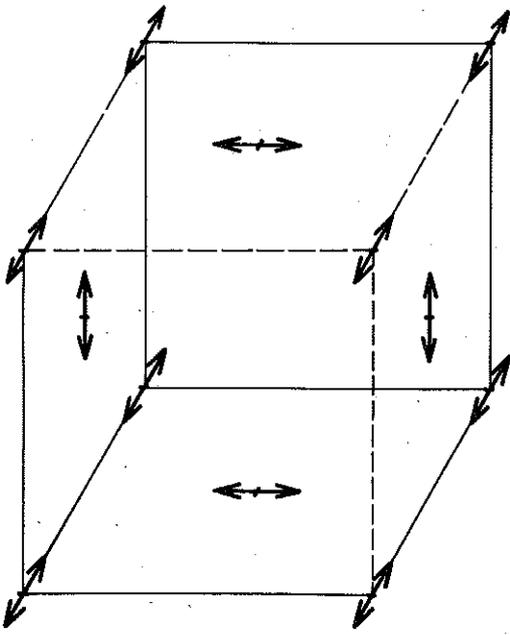


Figure 52 - Sous-réseaux de diffusion de $i\alpha$ (100).

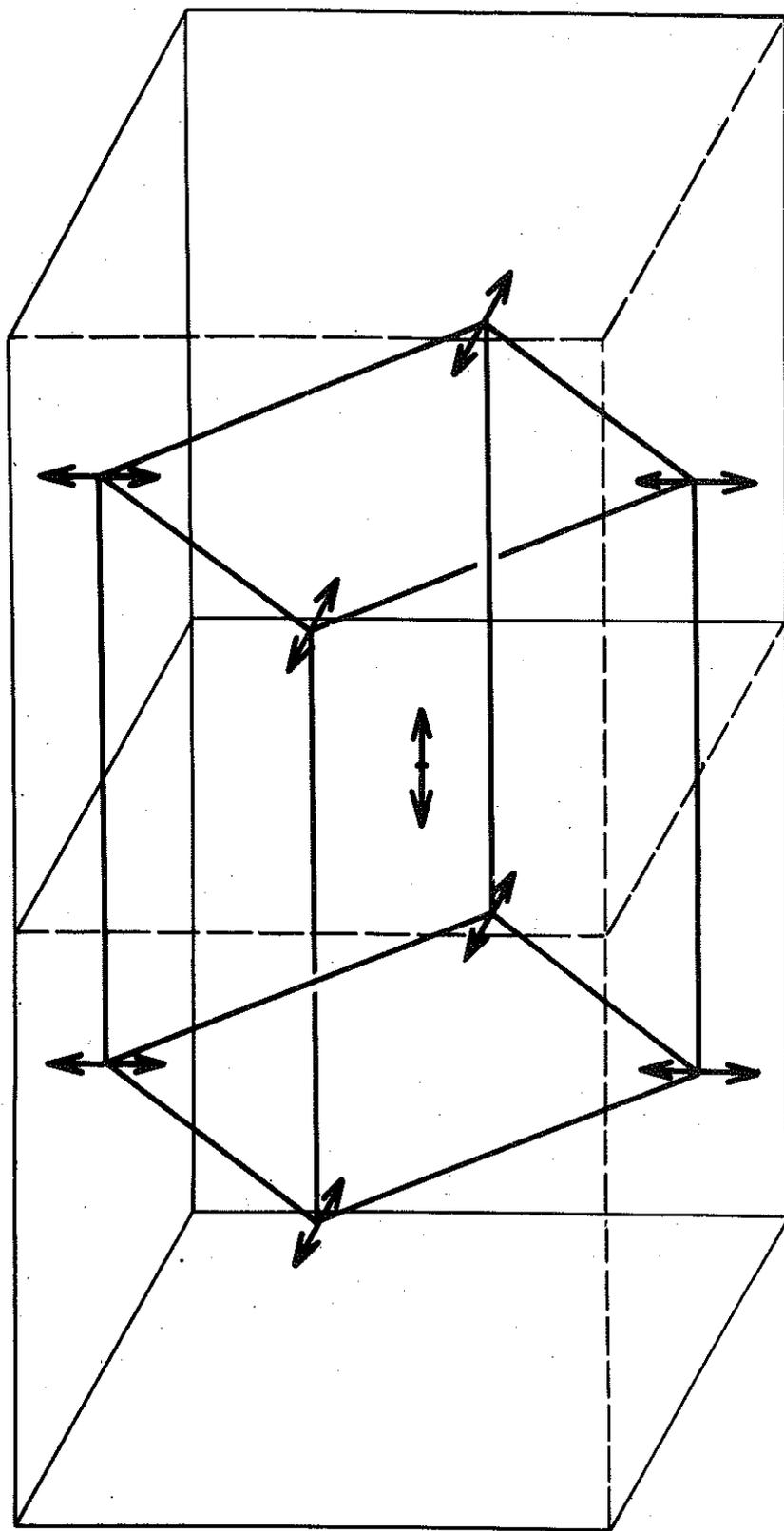
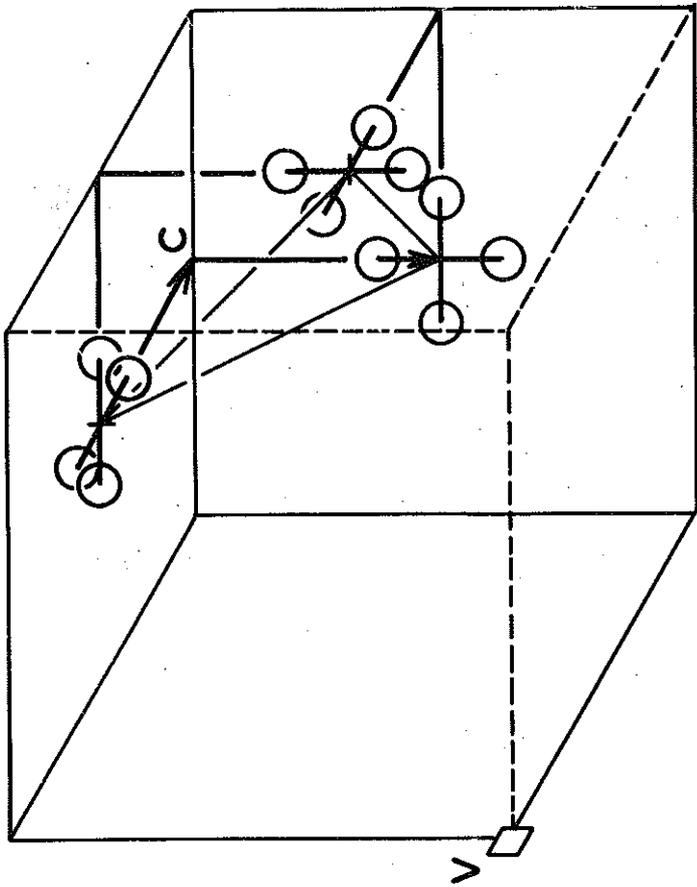
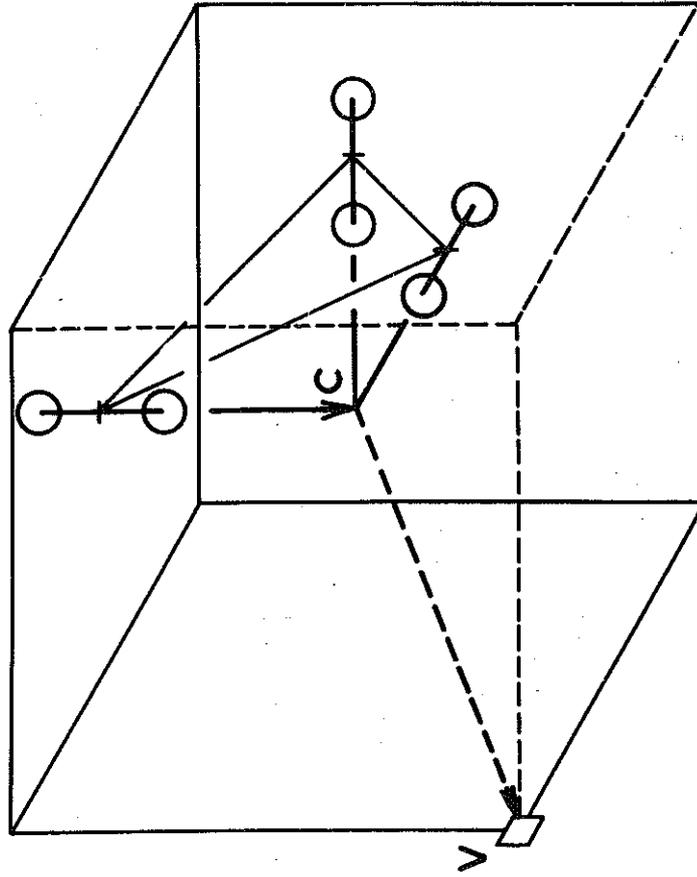


Figure 53 - Maille élémentaire d'un sous-réseau de diffusion.



b



d

Figure 54 - Processus de migration pour le défaut I_B . Notre modèle propose que le processus (b) soit associé à la relaxation magnétique de la zone I_B .

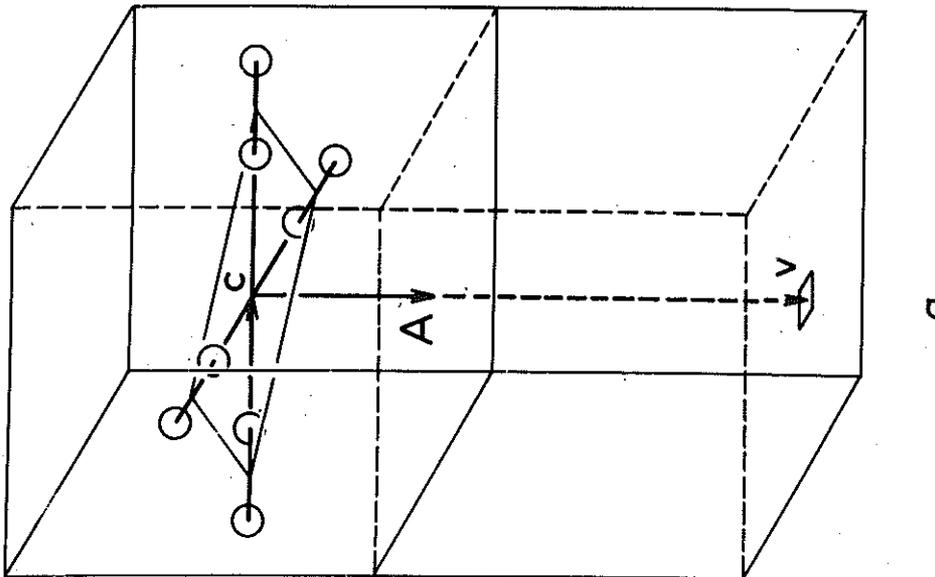
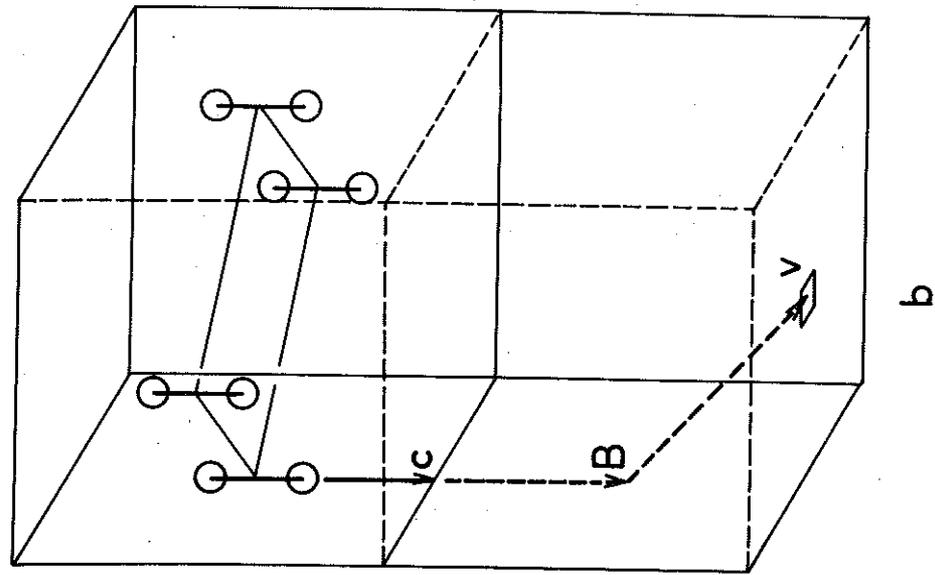
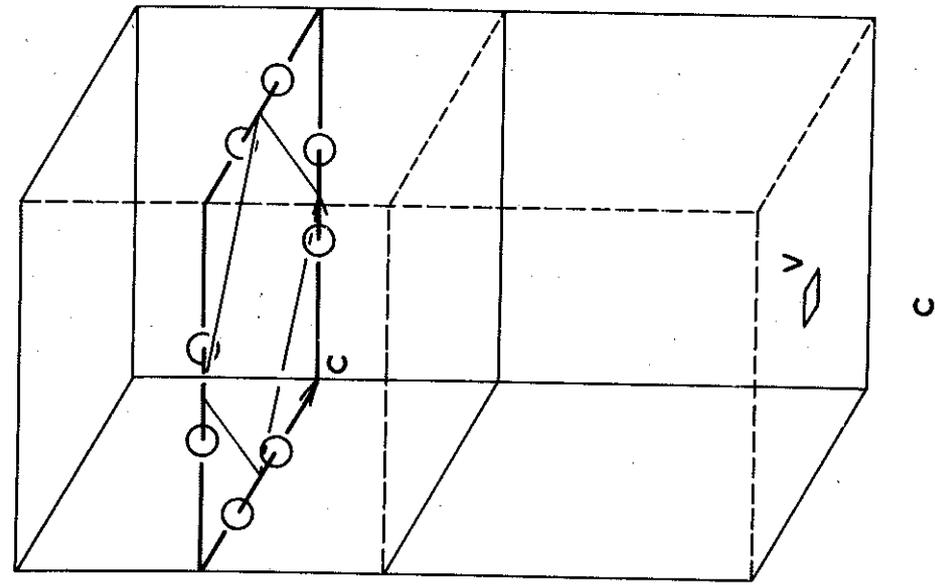


Figure 55 - Processus de migration pour le défaut IC : notre modèle propose que le processus c , soit associé à la relaxation magnétique de la zone IC. Le processus b est éliminé parce qu'il ne peut pas induire de relaxation magnétique. Le processus c est préféré au processus a parce que la position de col y est plus éloignée de la lacune.

Dans les échantillons irradiés avec des neutrons, on constate également une augmentation de la constante de temps moyenne de réorientation de l'interstitiel.

3-3-2 - Nombre de sauts effectués par l'interstitiel avant l'annihilation

Le nombre de sauts est défini par :

$$n = \int_{t=0}^t \frac{dt}{\theta(T(t))}$$

où θ est la constante de temps de réorientation à la température T .

- Dans une annihilation isotherme : $T(t) = c^t$; $n = \frac{t}{\theta(T)}$
- Dans une annihilation isochrone : $n = \sum_i \frac{t_i}{\theta(T_i)}$, i est le numéro du palier de durée t_i à la température T_i .
- Dans une annihilation linéaire : $T = \alpha t$

avec $\theta = \theta_0 \exp \frac{E}{kT}$ et $T_0 = \frac{E}{k}$

$$n = \frac{1}{\alpha \theta_0} \int_0^T \frac{dT}{\exp \frac{T_0}{T}}$$

L'intégration effectuée par Vineyard et Damask⁽¹⁾ conduit à :

$$n = \frac{T_0}{\alpha \theta_0} \left(\frac{T}{T_0} \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right) + E_i\left(-\frac{T_0}{T}\right) \right)$$

(1) G.H. VINEYARD et A.C. DAMASK - Radiation effect in solids Interscience Publishers. N.Y. (1957)

Comme $T_0 \gg T$, on peut utiliser le développement asymptotique :

$$E_i(x) = \frac{e^{-x}}{x} \left(1 + \frac{1}{x} + \frac{2}{x^2} + \dots \right)$$

d'où
$$n = \frac{T_0}{\alpha \theta_0} \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \cdot \exp \left(-\frac{T_0}{T} \right) = \frac{kT^2}{\alpha \cdot \theta(T) \cdot E} \quad (\text{voir thèse de Moser})$$

Des trois types d'expérience, la dernière est la plus facile à réaliser correctement. De plus, une exploration en température est préférable à une exploration en temps, parce qu'elle permet de suivre l'évolution de toutes les constantes de temps qui pilotent l'annihilation. La nécessité de mesurer la résistivité de l'échantillon à basse température, rend la méthode de l'annihilation linéaire peu praticable dans les expériences de revenu de la résistance. Mais il n'en est pas ainsi dans les expériences de relaxation magnétique et il est possible, au cours d'une seule annihilation linéaire, de suivre à la fois la réorientation et la disparition du défaut. Nous évitons de cette façon, d'éventuels décalages de température entre expériences différentes qui se répercutent lourdement sur les nombres de sauts calculés.

La fig. 57 montre trois expériences d'exploration de la relaxation magnétique au cours d'une montée linéaire de la température: $G(T, t_0)$, la perméabilité magnétique est mesurée à l'instant t_0 après une désaimantation. La pente de la partie ascendante de la courbe est plus faible pour les échantillons irradiés avec des neutrons que pour les échantillons irradiés avec des électrons. Cela, comme nous l'avons observé, révèle une largeur du spectre d'énergie de réorientation plus grande dans le premier cas. De plus, les parties

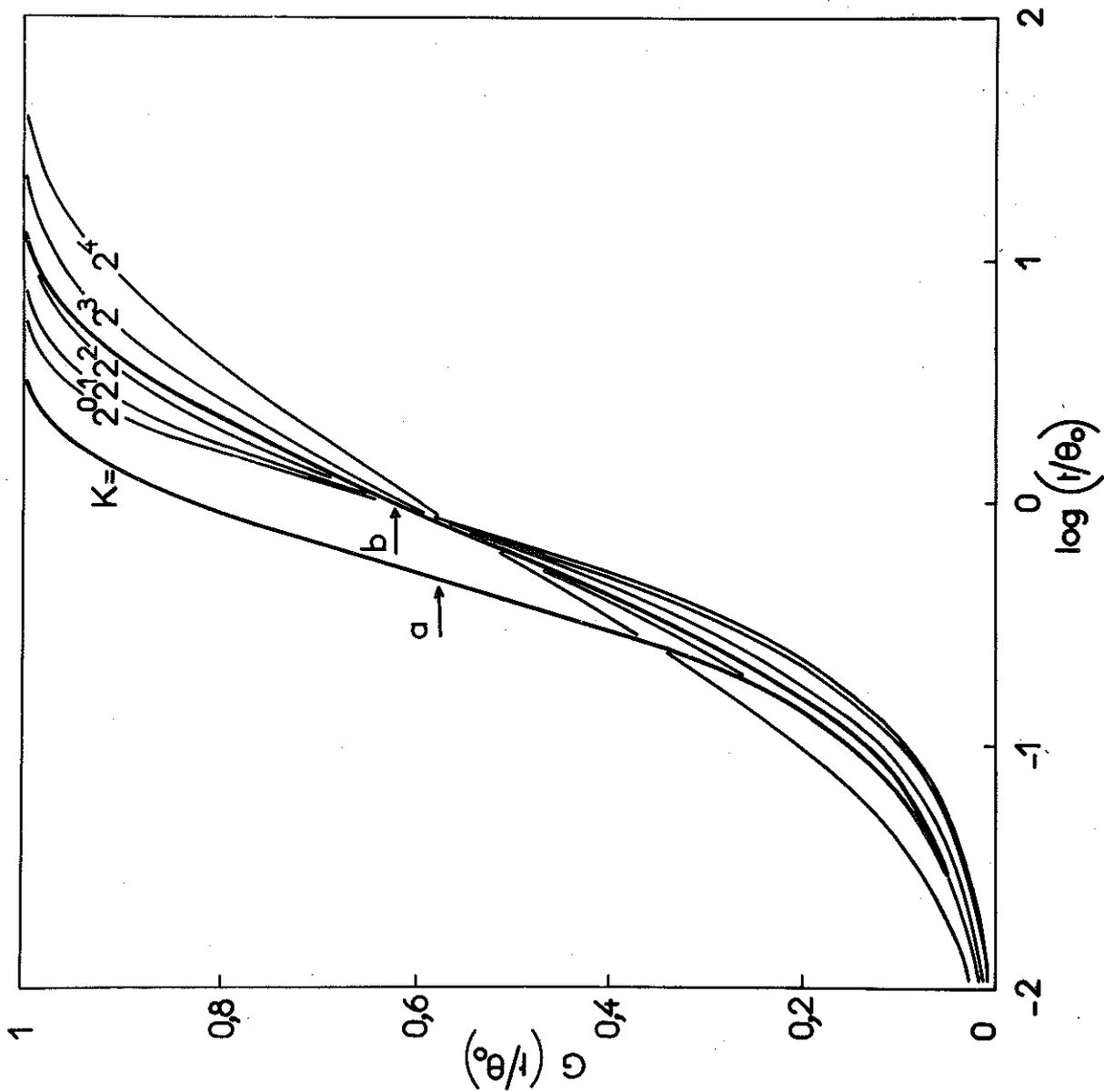


Figure 56 - Augmentation de la largeur du spectre des énergies d'activation et de la constante de temps moyenne de réorientation de l'interstitiel après une restauration partielle : (a) avant annihilation (b) après disparition de 75 % de la zone I.

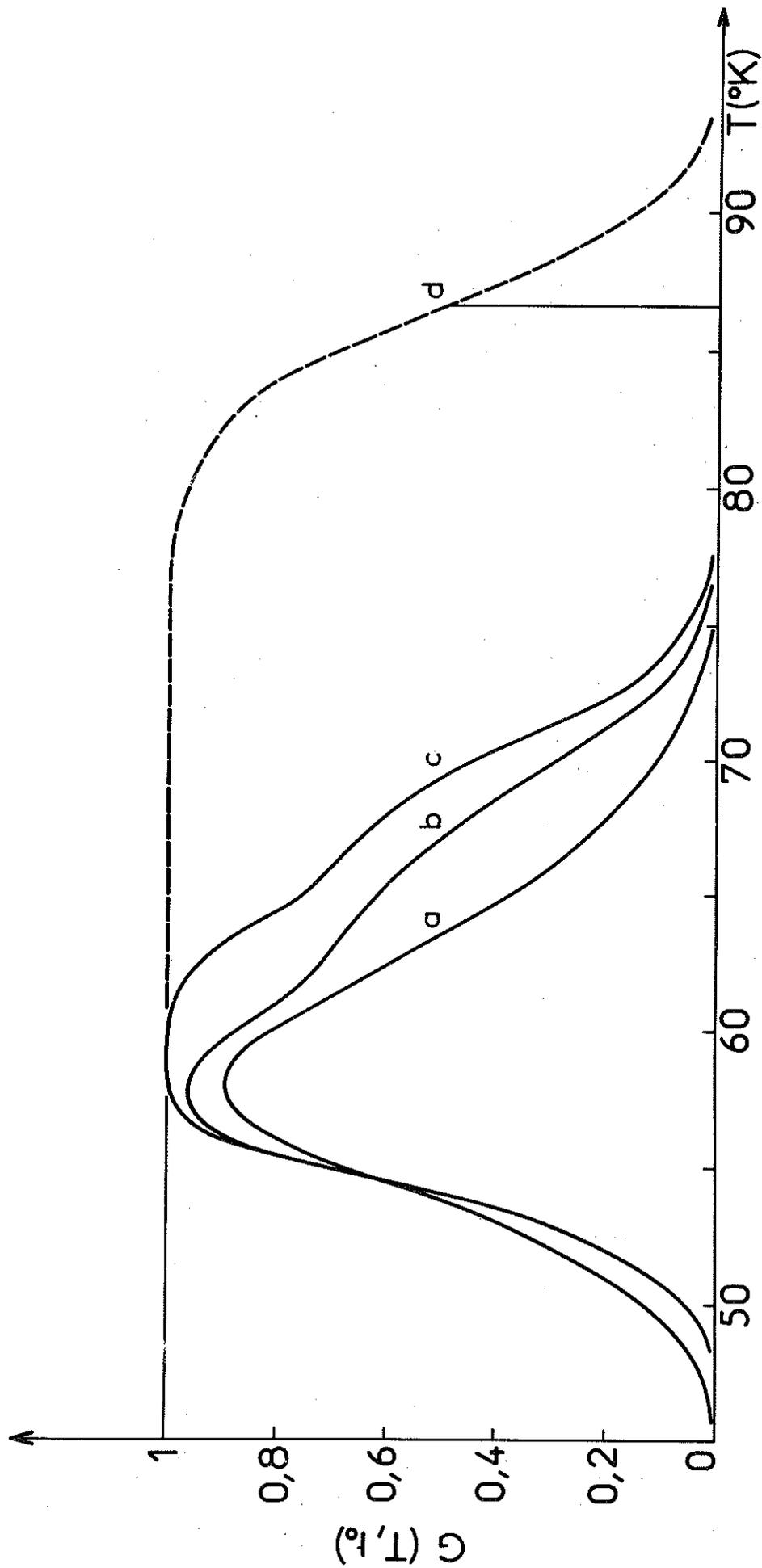


Figure 57 - Réorientation et disparition de l'interstitiel au cours d'une montée linéaire en température

- a/ - nickel irradié avec $1,2 \cdot 10^{17}$ nvt > 1 MeV
- b/ - nickel irradié avec 10^{18} électrons de $2,5$ MeV/cm²
- c/ - nickel irradié avec 10^{18} électrons de $1,2$ MeV/cm²
- d/ - remontée naturelle de la zone ($w\theta = 1$)

descendantes des courbes sont décalées les unes par rapport aux autres. Ces portions de la courbe suivent bien l'annihilation des défauts puisque la remontée naturelle de la zone est placée à une température T telle que $\omega\theta=1$ avec :

$$\omega=2\pi f \approx 200, \quad T=87^\circ\text{K}$$

L'annihilation est donc sensible à la concentration des défauts. Le nombre de sauts avant la demie-annihilation est le suivant : tableau XVI.

Type d'irradiation	Dose	Prof. de la zone	Nombre de sauts
neutrons	$1,2 \cdot 10^{17}$ nvt	23 mOe/G	230
électrons	2,5 MeV: $0,8 \cdot 10^{18}$ el/cm ²	50 mOe/G	530
	1,2 MeV: $0,8 \cdot 10^{18}$ el/cm ² (?)	8 mOe/g	1140

TABLEAU XVI

Dans les échantillons irradiés avec des neutrons, le nombre de sauts est faible bien que la concentration d'interstitiels mesurée en valeur relative par l'amplitude de la zone I_E soit faible. D'ailleurs, des expériences à faible dose de neutrons, quoique peu précises, montrent que le nombre de sauts est indépendant de la durée de l'irradiation. *Cette circonstance s'explique très bien par l'existence de zones de Seeger dans*

lesquelles la concentration d'interstitiels est déterminée.

C'est le nombre de zones qui est fonction de la dose d'irradiation.

Le nombre de sauts (n) est plus grand dans les irradiations avec des électrons, comme il est naturel, puisqu'en principe la distribution de défauts est homogène. Or $n \propto C^{-1}$ où C est la concentration de défauts ⁽¹⁾. Cette relation n' est pas vérifiée : entre les deux irradiations avec des électrons, le nombre de sauts a doublé alors que la concentration de défauts est 6 fois plus petite. La relation n' est pas vérifiée non plus entre l'irradiation avec des neutrons (disons 100 ppm d'interstitiels libres dans les zones de Seeger) et l'irradiation avec des électrons (à 2,5 MeV : 12 ppm : voir § 3.3.8). La conséquence est que le stade I_E de revenu de la résistivité, se déplace moins en fonction de la concentration de défauts qu'une réaction de 2ème ordre le ferait supposer. En fait, les expériences de J.L. Oddou montrent qu'*il est impossible de faire sortir le stade I_E de plus de 3° ou 4° du stade I_D même pour les plus faibles doses.* Le rapport du nombre de sauts est 6 entre les expériences de traînage magnétique portant sur les plus fortes concentrations locales de défauts (100 ppm dans les irradiations avec des neutrons) et sur les plus faibles concentrations (2 ppm dans les irradiations avec des électrons). Le décalage correspondant entre les courbes d'annihilation est 3,8°K. C'est le décalage observé entre les courbes de revenu de la résistivité. Notons aussi que le nombre de sauts trouvé est un peu trop élevé à cause de la croissance des constantes de temps de réorientation pendant l'annihilation.

(1) Annexe § 6.4.

3-3-3 - Cinétique d'annihilation de l'interstitiel libre

Les cinétiques d'annihilation sont étudiées sur les courbes d'annihilation des zones de traînage pendant une montée linéaire de température.

Elles sont comparées avec des faisceaux de courbes théoriques calculées à partir de cinétiques d'annihilation du 1er et du 2ème ordre. La montée linéaire de température est lente (de l'ordre de $10^{-3} \text{ }^\circ/\text{sec.}$). L'échantillon est désaimanté à des intervalles de temps égaux et assez petits pour que la relaxation puisse être considérée comme isotherme : les faisceaux de courbes théoriques sont déduits par construction graphique des faisceaux de courbes de relaxation isotherme, fig. 58. Le changement de variables $\log \frac{t}{\theta} = X = A - \frac{B}{T}$ avec $A = \log \frac{t}{\theta_0}$, $B = \frac{W}{2,3k}$ fait correspondre à un palier de température T_i , une abscisse X_i . Chaque ordonnée est affectée d'un coefficient égal à la concentration en X_{i-1} . De plus, il faut tenir compte de l'évolution du paramètre p avec la concentration dans les réactions du 2ème ordre.

L'accord de la courbe d'annihilation avec la courbe du faisceau correspondant aux cinétiques d'ordre 2, de paramètre $p = 0,910^{-2}$ est satisfaisant dans le cas des irradiations avec des neutrons. La dispersion (faible) des énergies d'activation peut à elle seule expliquer le glissement de la cinétique vers une cinétique d'ordre légèrement supérieur. La valeur $R(\infty)$ a été obtenue par extrapolation, fig. 59.

L'accord entre les courbes d'annihilation expérimentales et les courbes théoriques correspondant à des ordres de réactions simples n'existe pas dans le cas des irradiations avec des électrons : fig. 60. Après un début d'annihilation dont

on peut rendre compte aussi bien par une cinétique d'ordre 2, que par une cinétique d'ordre 1, on observe un méplat puis la courbe s'achève par une accélération de l'annihilation. Cette accélération est plus sensible si la concentration de défaut est plus faible. La cinétique se rapproche alors d'une cinétique d'ordre 1. Grossièrement, la valeur du paramètre p est $4 \cdot 10^{-3}$ pour l'irradiation électronique à 2,5 MeV (12 ppm de défauts) et $2 \cdot 10^{-3}$ pour l'irradiation électronique à 1,2 MeV (2 ppm de défauts).

3-3-4 - Interprétation de la cinétique d'annihilation de l'interstitiel libre

Comme on l'a vu, trois facteurs déterminent la cinétique d'annihilation des défauts :

- les réactions d'annihilation,
- la définition des énergies d'activation,
- la topographie des défauts à l'instant initial.

La réaction d'annihilation de l'interstitiel peut être :

$v+i \rightarrow o$

ou

$i+i \rightarrow i_2$

ou les deux à la fois.

Ces réactions ont été étudiées dans le cas d'une répartition homogène des défauts et de constantes de temps bien définies (§ 1.3.2.). La cinétique de disparition de l'interstitiel est du 2ème ordre avec une légère accélération en fin d'annihilation dans le cas où les deux réactions sont simultanées. Dans toutes les expériences, l'énergie d'activation de migration de l'interstitiel est assez bien définie pour que la cinétique de réaction soit significative.

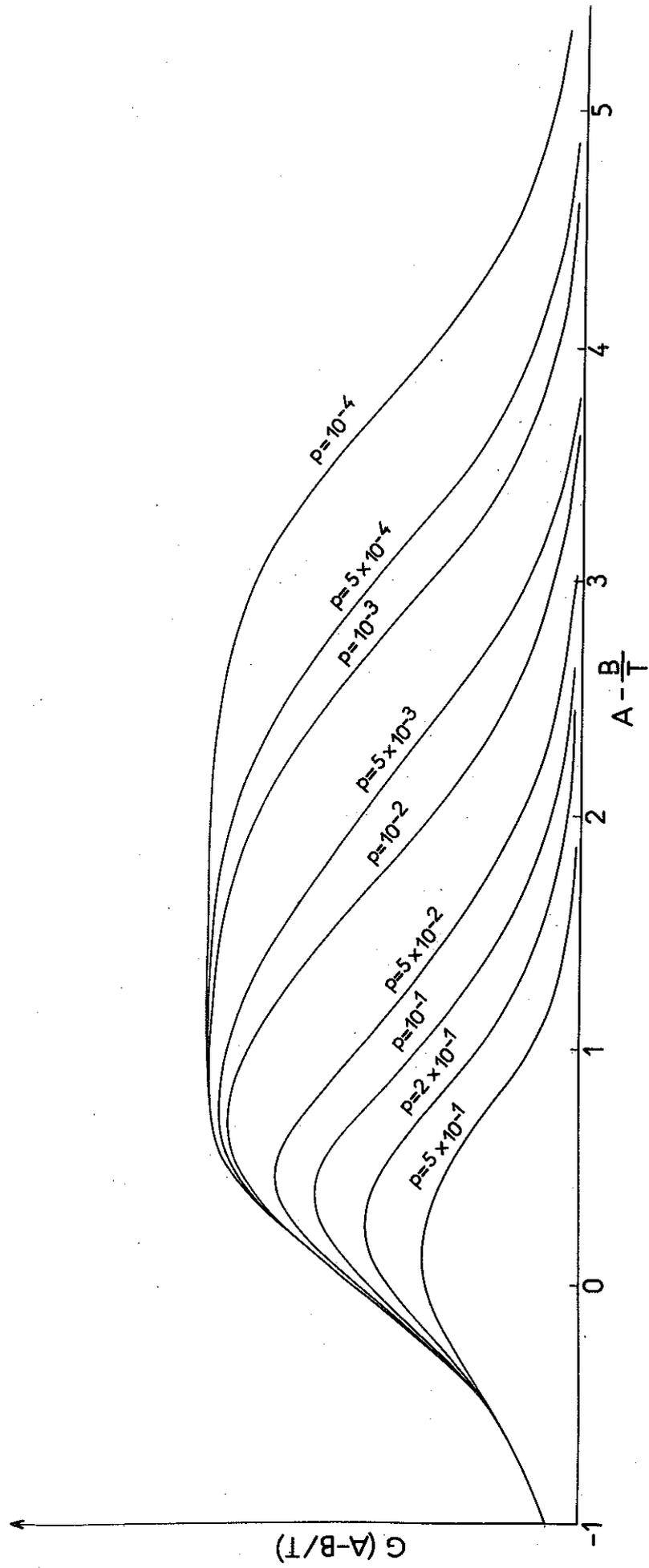


Figure 58 a - Relaxation des défauts perturbée par leur disparition dans une montée linéaire en température : cas des réactions du premier ordre.

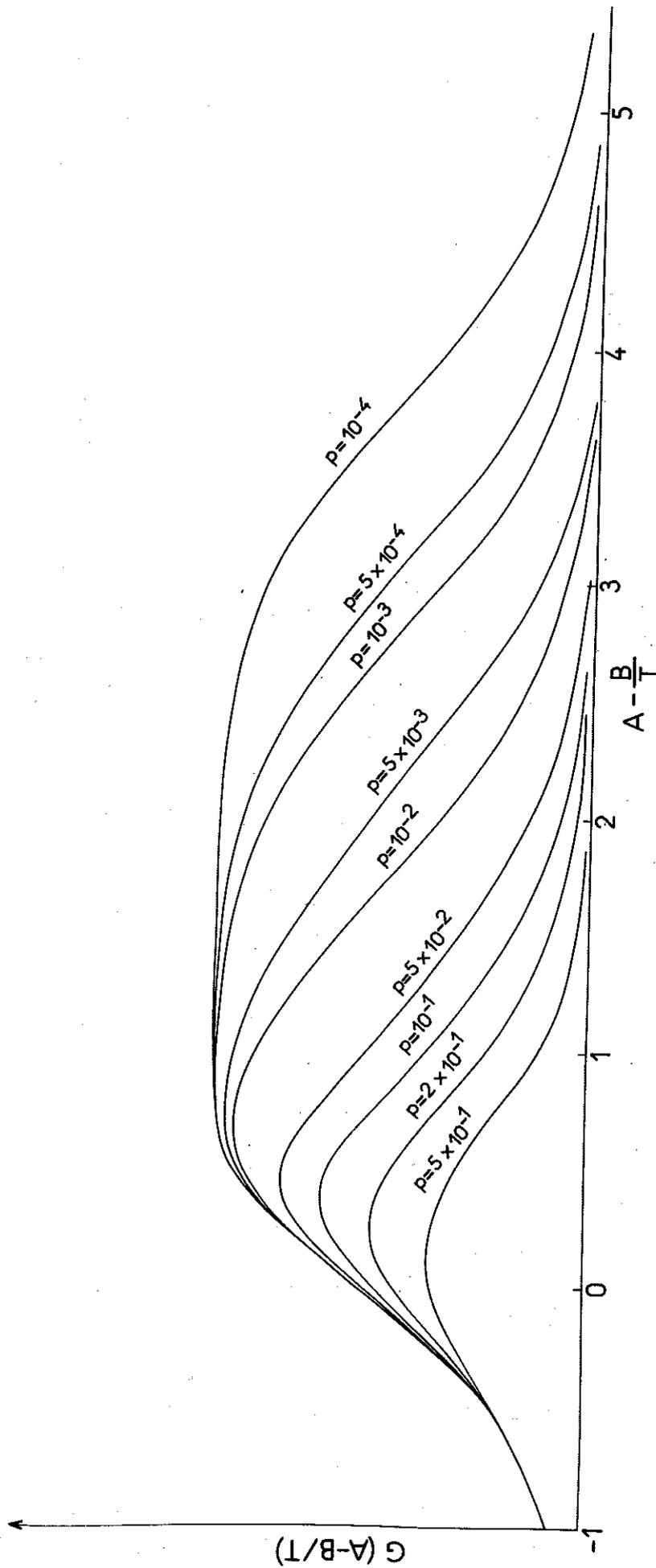


Figure 58 b - Relaxation des défauts perturbée par leur disparition dans une montée linéaire en température : cas des réactions du 2ème ordre.

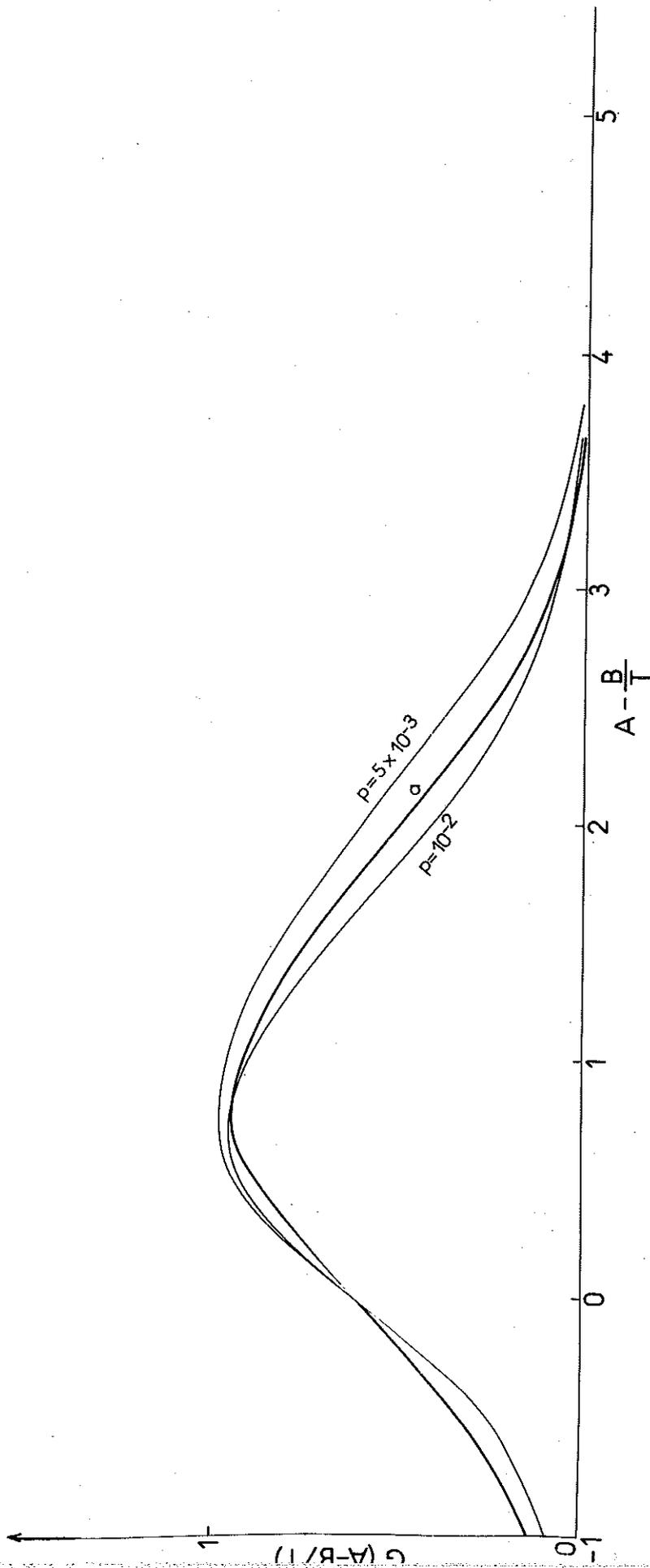


Figure 59 - Comparaison de l'annihilation de la zone I_E d'un nickel irradié avec $1,2 \cdot 10^{17}$ nvt > 1 MeV avec des cinétiques du 2ème ordre.

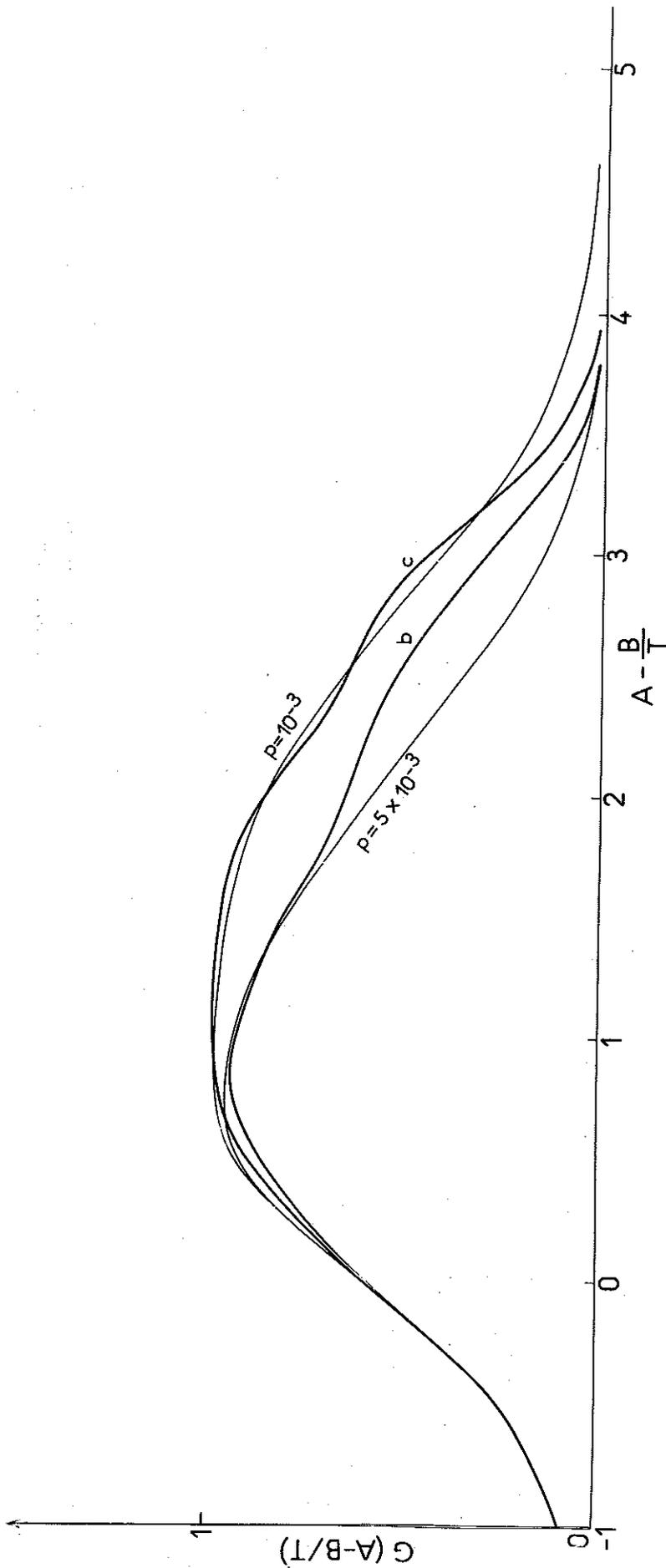


Figure 60 - Comparaison de l'annihilation de la zone I_E d'un nickel pur irradié avec 10^{18} électrons/cm² de 2,5 et 1,2 MeV respectivement, avec des cinétiques du 2ème ordre.

Dans les échantillons irradiés avec des neutrons, le bon accord de l'expérience avec une cinétique d'ordre 2 montre l'homogénéité des défauts dans les zones de Seeger. Néanmoins la largeur du spectre d'énergie d'activation est gênante pour décider si, en plus de la réaction $v+i \rightarrow o$, la réaction $i+i \rightarrow i_2$ est également efficace. La réaction $v+i \rightarrow o$, qui libère la plus forte énergie, est mise en évidence par l'existence d'un pic d'énergie stockée important au stade I_E . Comme approximativement $C_o = 10^{-4}$ l'ordre de grandeur de Z est $Z = \frac{P}{C_o} = 10^2$.

Dans le cas d'une réorientation de l'interstitiel à centre de gravité constant, la constante de temps de réorientation θ_r est inférieure à la constante de temps de migration θ_m et :

$$P = Z \cdot C_o \frac{\theta_r}{\theta_m}$$

L'énergie de guérison de l'interstitiel a été calculée à partir d'une courbe d'annihilation linéaire, fig. 61. D'après Vineyard et Damask, la cinétique dans une annihilation linéaire est :

$$1 - \frac{n_o}{n} = -\gamma \frac{kT^2}{\alpha E_g \theta_o} \exp -\frac{E_g}{kT}$$

Utilisant deux points de la courbe $n_1 = n(T_1)$, $n_2 = n(T_2)$ on obtient :

$$E_g = k \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \text{Log} \left[\left(\frac{T_1}{T_2} \right)^2 \cdot \left(\frac{1 - \frac{n_o}{n_2}}{1 - \frac{n_o}{n_1}} \right) \right]$$

La valeur trouvée est $E_g = 0,13$ eV. Comme la zone de traînage existe $E_g \gg E_r$ et dans le cas présent, $E_g = E_r$ ($\theta_r = \theta_m$). L'erreur par défaut est attribuée à l'élargissement du spectre des énergies d'activation qui conduit à une surestimation de $T_2 - T_1$; cela confirme que *l'interstitiel se réoriente en migrant*. Dans les derniers sauts qui précèdent leur annihilation, les interstitiels se trouvent dans les limites de la zone d'interaction du défaut piégeant. L'interaction dépend de la position actuelle de l'interstitiel. Ainsi s'explique l'élargissement du spectre des énergies d'activation après un recuit partiel. Comme la constante de temps moyenne augmente légèrement c'est que l'interaction est en moyenne légèrement répulsive. La conséquence est une sous-estimation de p et par suite de Z .

Dans les échantillons irradiés avec des électrons, il est nécessaire de tenir compte de la topographie des défauts pour expliquer les cinétiques d'annihilation. Soit $g(\vec{r})$ la fonction de répartition des interstitiels autour d'une lacune. A cause de la portée limitée des chocs focalisés, cette fonction tend nécessairement vers zéro lorsque $|\vec{r}|$ est de l'ordre de la portée r_0 des chocs. Si la distance entre lacunes voisines est inférieure à $2r_0$, la fonction de distribution est à peu près constante et la cinétique est une cinétique du 2ème ordre⁽¹⁾; par contre, si cette distance est plus grande que $2r_0$, l'interstitiel est plus proche de la lacune-mère que de toute autre lacune et l'annihilation s'effectue préférentiellement avec elle. Sous réserve d'une vérification de cette proposition à l'aide d'une machine à calculer, la constante de temps d'annihilation de l'interstitiel ne dépend alors plus que de r_0 (et non plus de la concentration). La conséquence

(1) Annexe § 6.5.

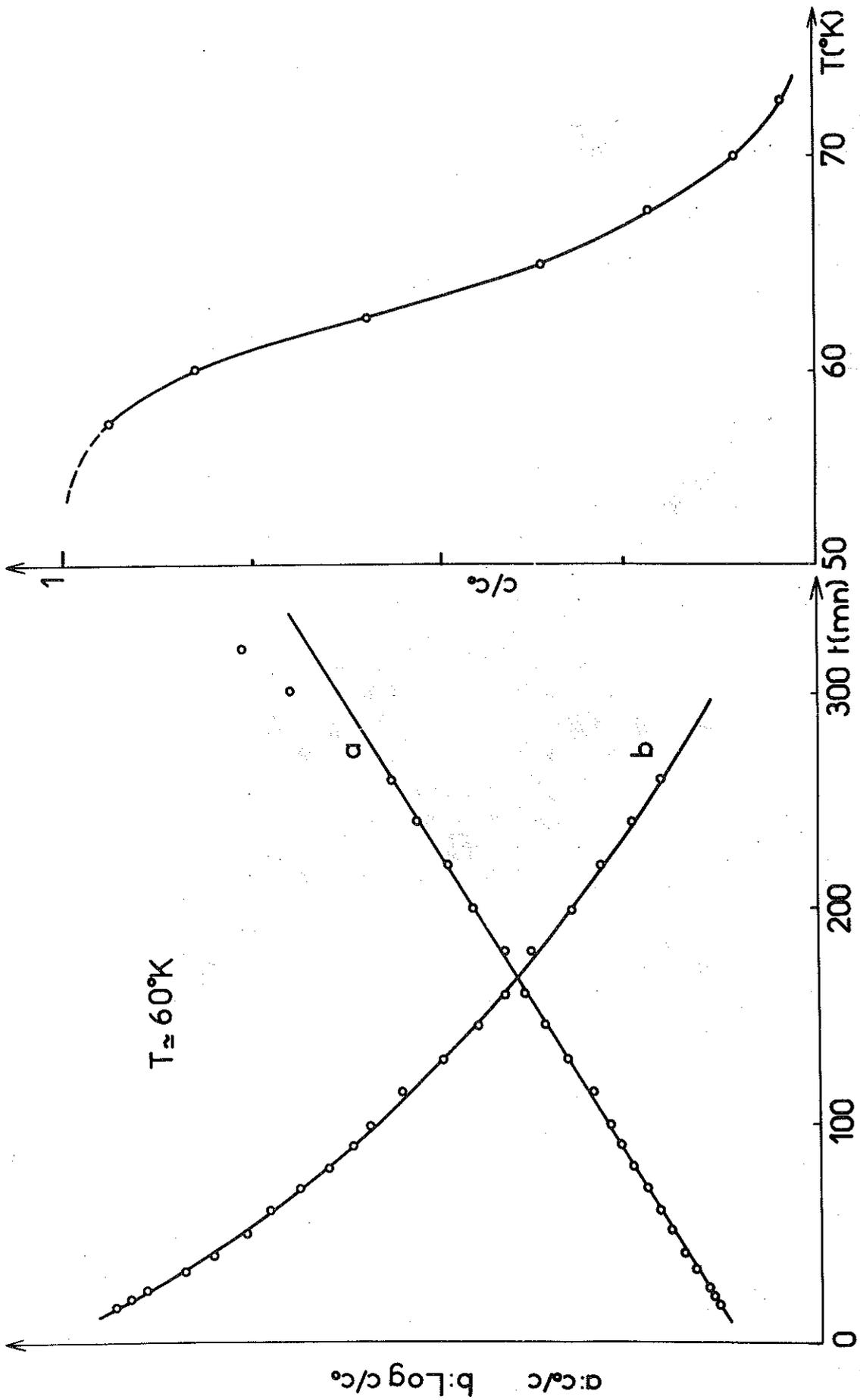


Figure 61 - Cinétique d'annihilation isotherme et disparition dans une annihilation linéaire de la zone E_E d'un nickel irradié avec $1,2 \cdot 10^{17}$ nvt > 1 MeV à 27°K .

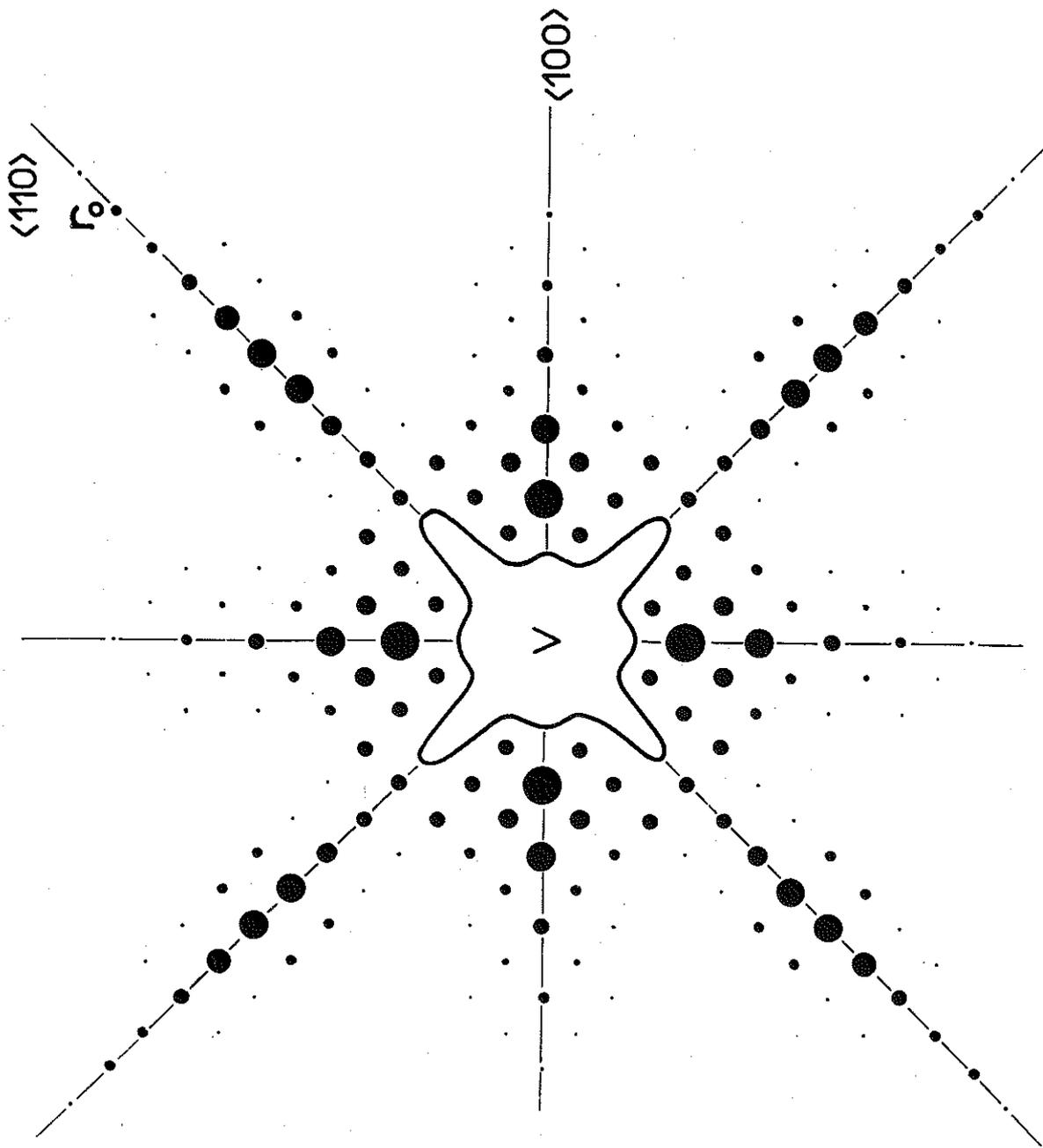


Figure 62 - Exemple de distribution de défauts sur les sites entourant une lacune : le maximum de densité (imagé par le diamètre des cercles) est éloigné de la lacune suivant les lignes $\langle 110 \rangle$ et rapproché de la lacune suivant les lignes $\langle 100 \rangle$.

est l'impossibilité de faire sortir le stade I_E du stade I_D et l'accumulation des courbes d'annihilation de l'interstitiel vers les hautes températures pour les faibles concentrations de défauts. Remarquons que la séparation des stades I_D et I_E peut être plus nette si r_0 est plus grand : ce serait le cas du cuivre. On a là un moyen de donner un ordre de grandeur des portées des chocs focalisés. Dans le nickel le phénomène de saturation se manifeste déjà pour 12 ppm d'interstitiels soit $r_0 \approx 20$ distances interatomiques (chocs focalisés (110)).

Cependant $g(\vec{r})$ dépend non seulement de $|\vec{r}|$ mais aussi de la direction du vecteur \vec{r} . S'appuyant sur les calculs de Vineyard (voir § 2.1.), on attend que $g(\vec{r})$ présente un maximum dans les directions (100) assez proche de la lacune ($|\vec{r}|$ petit), dû aux interstitiels créés par les chocs (100) et un maximum dans les directions (110) à la distance r_0 de la lacune dû aux interstitiels créés par les chocs (110). *Nous proposons que le premier épaulement de la cinétique d'annihilation fig. 60, soit la disparition du premier ensemble d'interstitiels et la fin de la courbe qui suit le méplat, soit l'annihilation du deuxième ensemble d'interstitiels, fig. 62.*

3-3-5 - Absorption des interstitiels par les parois de Bloch

L'échantillon est irradié avec des neutrons. La relation magnétique de l'interstitiel est suivie à température constante. La réorientation et la guérison sont étudiées dans une même courbe isotherme. L'échantillon n'est désaimanté qu'une seule fois à l'instant initial. Nous constatons un désaccord entre la courbe d'annihilation isotherme sans désaimantation, c'est-à-dire à parois de Bloch fixes, et la courbe d'annihilation linéaire avec désaimantations régulières. La ci-

nétique d'annihilation semble présenter une saturation qui augmente le nombre de sauts apparents : en l'occurrence environ 900 sauts. Si, après une annihilation partielle l'échantillon est désaimanté, nous retrouvons la courbe d'annihilation d'un échantillon régulièrement désaimanté, fig. 63. Ces résultats sont interprétés par l'absorption des interstitiels par les parois de Bloch. La diffusion vers les parois est commandée par le terme $W_2 = \frac{C+2D-E}{3}$, de l'énergie de couplage (§ 1.2.5.). Dans les parois, l'excès d'interstitiels par rapport au nombre des lacunes entraîne une saturation de la fonction $G(t)$ et, donc, un accroissement du nombre de sauts apparent avant annihilation. Lorsque l'échantillon est désaimanté régulièrement, ces effets ne sont pas observés : la désaimantation porte les parois de Bloch en des régions du cristal où l'annihilation a été normale. L'écart à l'annihilation normale est d'environ 30%, d'où une estimation du terme W_2 .

$$\exp \frac{W_2}{kT} = \frac{4}{3}, \quad W_2 = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$

Les deux premiers termes du développement de l'énergie de couplage sont du même ordre de grandeur (voir ci-dessous). Les constantes de temps de diffusion (1800 sauts) et de guérison (900 sauts) sont assez voisines pour que l'interprétation soit cohérente.

3-3-6 - Annihilation des paires proches I_B et I_C

Les cinétiques d'annihilation du défaut I_C et du défaut I_E sont déterminées de la même façon. La dissymétrie de la courbe (fig. 64) montre qu'elle est du premier ordre. On ignore la valeur de $R(\infty)$ mais par une transformation affine il est possible de faire correspondre la courbe expérimentale avec la courbe théorique de paramètre $p = 2,5 \cdot 10^{-1}$.

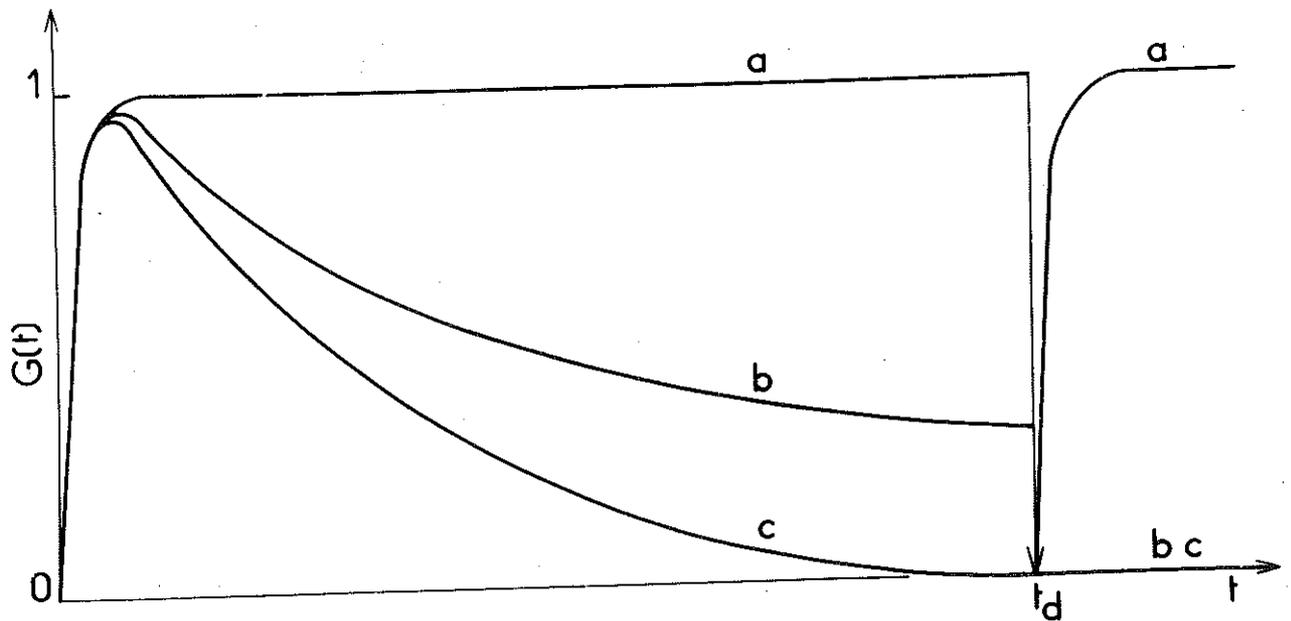


Figure 63a - Exemple de relaxation décrivant l'annihilation d'un défaut et son absorption simultanée dans les parois de BLOCH.

- a/ - défaut non destructible
- b/ - défaut absorbé et partiellement annihilé
- c/ - défaut non absorbé et annihilé.

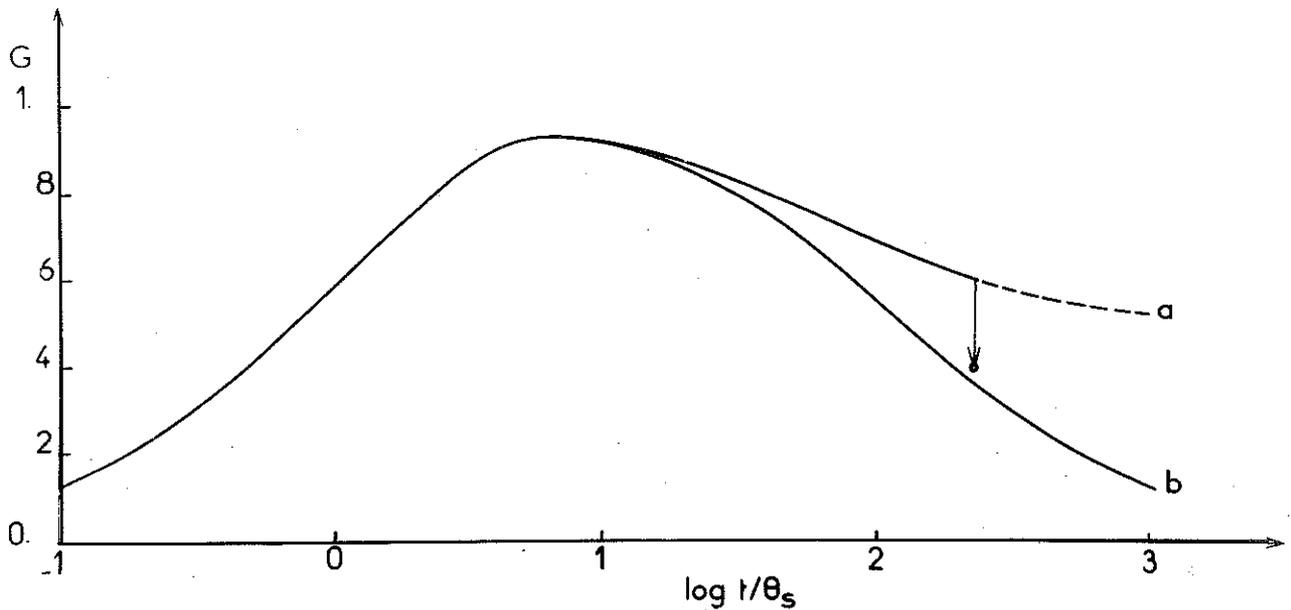


Figure 63b - Relaxation magnétique isotherme de la zone I_E sans désaimantation montrant une annihilation partielle (a). Le point montre ce que devient la perméabilité après désaimantation et relaxation : On retrouve la courbe de l'échantillon régulièrement désaimanté.

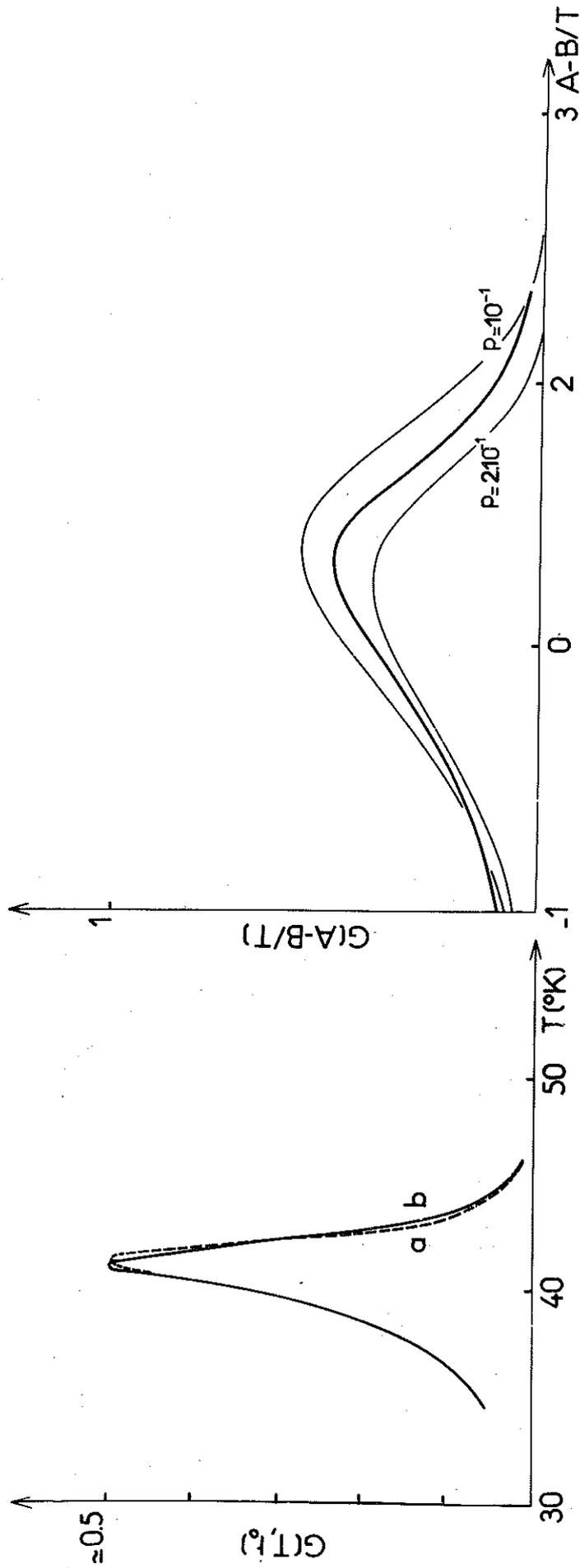


Figure 64 - Annihilation de la zone IC dans une montée linéaire de température et comparaison avec une cinétique d'ordre 1.

- a/ - irradiation avec 10^{18} électrons/cm² de 2,5 MeV
- b/ - irradiation avec 10^{18} électrons/cm² de 1,2 MeV

(§ 1.3.1 et § 3.3.3.). Le sommet est à 35% de $R(\infty)$. La différence entre l'énergie de migration et l'énergie de guérison est :

$$\Delta W = kT \text{Log}4 = 5.10^{-3} \text{ eV}$$

soit : $W_r^{IC} = 0,10_5 \text{ eV}$ et $W_g^{IC} = 0,11_0 \text{ eV}$

L'interstitiel fait 4 sauts environ avant sa guérison. Il est impossible d'étudier la zone I_B , mais vraisemblablement, le nombre de sauts avant guérison est encore plus petit (1).

3-3-7 - Annihilation des paires proches I_D

La cinétique de disparition des paires proches I_D n'est pas simple (2). Elle est l'annihilation d'un ensemble de défauts peu différents, dont le spectre des énergies de guérison est compris entre 0,12 eV et 0,15 eV (§ 1.3.3.). Participent à ce stade toutes les paires proches de numéros de groupe supérieurs à 5. Comme nous l'avons souligné précédemment, ce sont les sites de type $(v-i)^{\alpha\alpha(k00)}$ et $(v-i)^{\alpha\alpha(kk0)}$ et les sites proches-voisins de ceux-là qui sont les plus peuplés. Les interstitiels placés sur ces sites passent en un saut sur des sites instables ou de faibles énergies de guérison : aucun traînage magnétique n'est ainsi associé au stade I_D . En supposant $(v-i)^{\alpha\alpha(200)}$ et $(v-i)^{\alpha\alpha(kk0)}$ ($k=1, 2, 3$) instables et en dénombrant les sites premiers voisins de ces sites on trouve $Z \approx 200$ sites qui constituent la limite de la zone d'interaction (fig. 65 et fig. 66).

En résumé, l'annihilation des défauts du stade I est pilotée d'une part par le spectre des énergies de guérison

(1) La cinétique de réorientation d'annihilation des paires-proches est étudiée en annexe § 4.

(2) Voir J.L. ODDOU - thèse 3ème Cycle - Grenoble 1967, à paraître.

de l'interstitiel en interaction avec la lacune et d'autre part par le peuplement des sites correspondants. Dans le spectre, l'énergie de guérison de l'interstitiel libre (égale à son énergie de migration) est un point d'accumulation qui est à l'origine du stade I_E . L'ensemble des défauts dont les énergies de guérison sont peu différentes de celle de l'interstitiel libre, s'annihilent au stade I_D . Parmi les défauts dont les énergies de guérison sont différentes de celles-ci, le traînage magnétique extrait ceux qui peuvent se réorienter (zone I_B et stade I_B , zone I_C et stade I_C , sans doute partiellement). Reste un ensemble de défauts qui s'annihilent en des stades différenciés, éventuellement mis en évidence par une étude fine de revenu de la résistivité (une partie de I_C par exemple)

3-3-8 - Energie de couplage magnétique de l'interstitiel

L'énergie de couplage est déduite de la courbe de champ de traînage (fig. 44) et de l'expérience d'énergie stockée.

Sur la figure 31 se distingue deux pics de libération d'énergie. La température d'irradiation est trop élevée : le premier pic, assimilé au stade I_D , est fortement diminué. Mais la concentration d'interstitiels libres peut être déduite de l'énergie libérée au stade I_E intact. La dose est $1,410^{18}$ el/cm² de 2,5 MeV. L'énergie libérée totale est 25 millicalories/g. L'énergie libérée au stade I_E est 14 millicalories/g. L'échantillon est un disque de 2,04 g : avec une énergie de formation de 6 eV par paires de Frenkel, la concentration en interstitiels libres qui s'annihilent au stade I_E , dans cette expérience, est 5,9 ppm. Or, par hypothèse l'irradiation avec des électrons ne crée pas (ou peu) de complexes d'interstitiels. Les interstitiels libres (qui se réorientent dans la zone I_E) par-

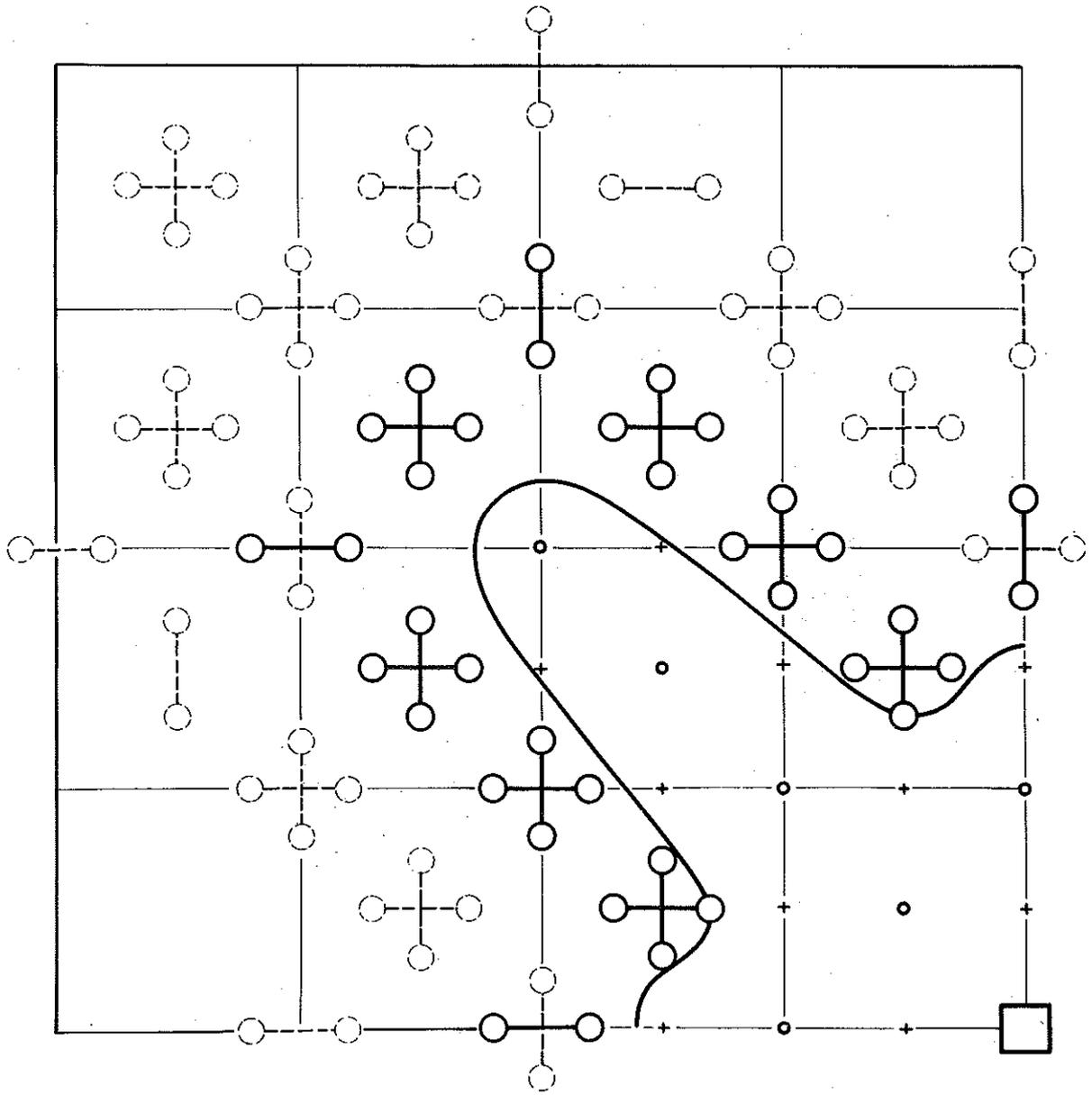


Figure 65 - Sites voisinant la zone d'instabilité supposée étendue aux quatrièmes voisins dans la direction [110] et qui peuvent participer aux stades I_D .
 En traits forts les sites premiers voisins de la zone d'instabilité, en traits fins les sites deuxièmes voisins.

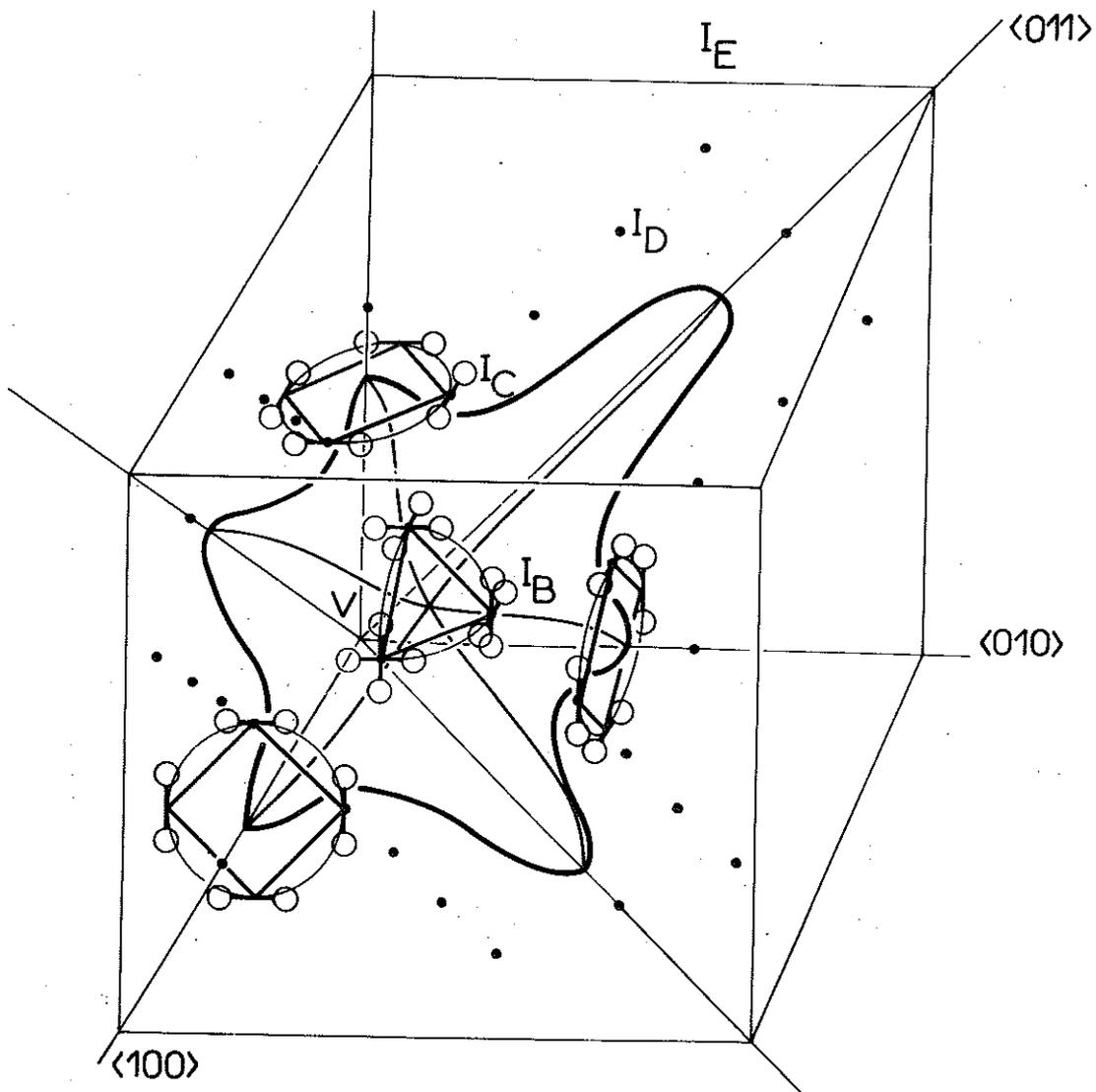


Figure 66 - Schéma montrant l'attribution des sites pour les défauts qui s'annihilent au stade I ; les points noirs sont quelques-uns des sites attribués au stade I_D .

icipent au revenu total de résistivité qui suit le stade I_E . Utilisant le tableau V, $\frac{5,9 \times 31}{11} = 17$ ppm d'interstitiels libres se réorientent dans la zone I_E . L'amplitude de la zone est 4,5 mOe/G et par ppm d'interstitiels.

Les mesures du champ de traînage ont été faites sur du nickel irradié avec des neutrons. La concentration en interstitiels libres déduite de la comparaison des amplitudes des zones est environ 5 ppm.

De l'équation 19 (§ 1.2.5.), nous déduisons :

$$w = \sqrt{\frac{27\sqrt{3}}{4} \int_s kT \frac{1}{c \cdot v} \cdot \frac{h \max}{I_4 \max}}$$

avec $I_4 \max = 0,6$

$h \max = 85 \cdot 10^{-3}$ Oe

$\int_s = 510$ cgs

$T = 50^\circ K$

$\frac{c}{v} = 5 \cdot 10^{-6}$ $\frac{d}{M} = 4,6 \cdot 10^{17}$ i/cm³

soit $w = 3,3 \cdot 10^{-15}$ ergs = $2,3 \cdot 10^{-3}$ eV

L'énergie de couplage peut être également déduite de la profondeur des zones de traînage : de l'équation (20) (§ 1.2.5.).

$$R(\infty) - R(0) = 0,19 \frac{cw^2}{kT} \cdot \frac{v}{S} \cdot \frac{1}{\int_s^2 v b_0}$$

d'où
$$\int_s = \sqrt{\frac{[R(\infty) - R(0)] \cdot kT \cdot b_0 \cdot \frac{v}{c} \cdot S}{0,19}}$$

$\frac{S}{V}$ est relié à l'induction au champ maximum, $B_{\max} = 14,0$ G en se reportant aux courbes fig. 9 : $X_{\max} = 1,6$.

$$B_{\max} = f \int \frac{S}{sV} x_{\max} = f \cdot \int_s \cdot \frac{S}{V} b_0 \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot X_{\max}$$

$$= 1,7 \int_s \frac{S}{V} b_0$$

$$w = \sqrt{\frac{(R(\infty) - R(0))}{0,32} \cdot kT} \cdot \int_s \frac{v}{c} \cdot B_{\max}$$

$$w = 2,6 \cdot 10^{-15} \text{ ergs} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$

l'accord est satisfaisant. L'erreur sur w vient de l'indétermination sur la concentration : elle est de l'ordre de 30%.

$4 < c < 6,5$ ppm. Le premier terme de l'énergie de couplage magnéto-cristallin de l'interstitialcy est :

$$w = (2,0 \pm 0,4) 10^{-3} \text{ eV}$$

L'énergie de couplage magnéto-cristallin est de l'ordre de grandeur de la constante de couplage spin-orbite. Il peut donc trouver son explication à partir de termes de Moriya (1).

3-3-9 - Résistivité d'une paire de Frenkel

Un bombardement avec une dose de 10^{18} électrons de $2,5 \text{ MeV/cm}^2$ provoque une augmentation de la résistivité de $48 \cdot 10^{-3} \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Le stade I_E représente l'annihilation de $\frac{10}{14} \cdot 5,9 \approx 4$ ppm d'interstitiels, soit :

$$\Delta\rho_{I_E} \approx 53 \cdot 10^{-4} \mu\Omega \cdot \text{cm}$$

(1) Voir annexe § 5.1.

Et, par conséquent, la résistivité par % de paires de Frenkel est :

$$\Delta\rho = 13 \pm 4 \mu\Omega.\text{cm}/\% \text{ paires}$$

Pour une même variation totale de résistivité, l'amplitude de la zone I_E est environ deux fois plus faible dans une irradiation avec des neutrons que dans une irradiation avec des électrons. La concentration relative en interstitiels libres serait donc deux fois plus faible dans la première expérience que dans la deuxième. Cela supporte l'idée d'une formation de complexes d'interstitiels pendant l'irradiation avec des neutrons. Mais le manque de pureté de l'échantillon utilisé dans l'expérience d'irradiation avec des neutrons, nous empêche d'être affirmatifs.

4 - LE STADE II : LES COMPLEXES D'INTERSTITIELS

4-1 - LE STADE II_B : LE DI-INTERSTITIEL

4-1-1 - Création des di-interstitiels

Dans le fer, les zones de traînage magnétique attribuées aux di-interstitiels sont situées à des températures inférieures à la température d'annihilation de l'interstitiel libre : il est ainsi possible de constater que les di-interstitiels sont en partie formés pendant l'irradiation avec des neutrons (1). L'amplitude des zones augmente un peu pendant la disparition des interstitiels. Par contre, la zone attribuée aux di-interstitiels dans les expériences d'irradiation avec des électrons sur le fer, est formée lors de l'annihilation des interstitiels libres (2). Son amplitude initiale est moins de 10% de l'amplitude maximale.

Dans le nickel, la zone attribuée aux di-interstitiels est la même dans les deux types d'irradiation. Malheureusement, cette zone est située au-dessus de la température de guérison de l'interstitiel et il est impossible de suivre sa formation. Nous faisons l'hypothèse que les processus de formation des di-interstitiels pendant l'irradiation sont les mêmes dans les deux métaux à savoir que peu de di-interstitiels

(1) P. MOSER - Thèse Grenoble (1966)

(2) J. VERDONE, P. PERETTO, P. MOSER, D. DAUTREPPE et J. VERDIER
C.R.A.S. 260, 5209 (1966)

et plus généralement de complexes d'interstitiels sont formés pendant l'irradiation électronique alors qu'une grande partie des di-interstitiels est créée directement pendant l'irradiation neutronique. Ce dernier point est d'ailleurs confirmé plus loin. Les conséquences de cette hypothèse sont les suivantes :

a) - La formation des di-interstitiels par agglomération de deux interstitiels est sensible à la topographie des défauts (lacunes et interstitiels) à l'instant origine ; en effet, la concentration relative des interstitiels et des di-interstitiels à l'équilibre est indépendante de la concentration initiale des interstitiels (d'après les équations 25, § 1.3.2.). Cela n'est pas observé car la zone des di-interstitiels est inexistante dans l'expérience d'irradiation avec des électrons de 1,2 MeV : les interstitiels, proches des lacunes-mères, s'annihilent avec elles avant d'avoir rencontré un autre interstitiel.

b) - On peut calculer l'énergie de couplage magnéto-cristallin du di-interstitiel. La zone I_B (h₁=50 mOe/G) est la relaxation de l'ensemble des interstitiels libres qui s'annihilent soit dans les lacunes (Δρ₁=11%) soit en formant des di-interstitiels (zone II_B : h₂=2 mOe/G). D'après le tableau V, les di-interstitiels représentent un accroissement de résistivité de 14% de l'accroissement total dont 4% s'annihilent dans les lacunes soit $\frac{C_1}{C_2} = \frac{26}{0,5 \cdot 14}$ (expérience d'irradiation avec des électrons de 2,5 MeV).

$$\text{Or } \frac{h_1}{h_2} = \frac{C_1}{C_2} \left(\frac{w_1}{w_2}\right)^2 \frac{T_2}{T_1}, \quad w_2 = w_1 \sqrt{\frac{h_2 \cdot T_2 \cdot C_1}{h_1 \cdot T_1 \cdot C_2}}$$

on suppose que $\Delta\rho_{i_2} = 2\Delta\rho_i$

$$\text{d'où } w_{i_2} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$

c) - On déduit inversement que dans l'expérience d'irradiation avec des neutrons ($h_1=25$ mOe/G, $h_2=2$ mOe/G), la concentration des di-interstitiels après l'annihilation des interstitiels est $\frac{C'_2}{C'_1} = \frac{C_2}{C_1} \times \frac{h'_2/h'_1}{h_2/h_1} = 54\%$ de la concentration initiale d'interstitiels libres. Si l'état initial, après le stade I_D , est un ensemble d'interstitiels libres et de lacunes, on conclue que le nombre des lacunes est plus élevée que le nombre des interstitiels ($2 \times 54 = 108\%$). Cette impossibilité montre que, *contrairement aux conclusions de J.R. Beeler, une importante fraction de di-interstitiels est créée pendant l'irradiation avec des neutrons.*

d) - Si l'on suppose que l'interaction n'est pas répulsive entre les interstitiels, la figure 12 indique que la population des lacunes après annihilation est 36% de la concentration initiale. $108 - 36 = 72\%$ représentent les di-interstitiels préexistants. Donc 66% des di-interstitiels responsables de la zone II_B sont formés directement au cours de l'irradiation et 33% pendant l'annihilation des mono-interstitiels. Il est impossible de mesurer directement ces valeurs. Pour que les résultats soient comparables avec les résultats donnés par P. Moser dans le fer, il faudrait que 75% des di-interstitiels soient formés pendant l'irradiation et 25% par l'annihilation des interstitiels. Ces rapports proches des rapports ci-dessus supportent l'hypothèse d'une interaction non répulsive entre interstitiels à supposer que la concentration de di-interstitiels créés directement par l'irradiation soit comparable entre les 2 métaux.

La validité de ces résultats repose sur l'hypothèse de non-création de complexes i_n dans l'irradiation électronique.

4-1-2 - Réorientation des di-interstitiels

La faible profondeur de la zone II_B rend son étude difficile et en particulier, nous n'avons pas pu étudier la symétrie du défaut.

Deux isothermes, fig. 67, effectuées sur un échantillon irradié avec $1,2 \cdot 10^{17}$ nvt > 1 MeV donnent les résultats suivants : tableau XVII

T° K	θ sec	E eV
85	55	0,21
79,3	340	

TABLEAU XVII

L'énergie d'activation est déterminée par la méthode habituelle. A cause d'une petite relaxation magnétique indépendante de la température qui se superpose à la zone, les courbes de relaxation sont assez peu précises ; on prend :

$$E = 0,21 \pm 0,02 \text{ eV}$$

$$0,3 \cdot 10^{-11} \text{ sec} < \theta_0 < 4 \cdot 10^{-11} \text{ sec}$$

Le spectre des énergies d'activation est étroit : $K=3$, fig. 68. La largeur du spectre est donc 2.10^{-2} eV : *le processus de relaxation est un processus de réorientation et non de migration dans les parois.*

4-1-3 - Annihilation des di-interstitiels

La disparition de la zone II_B coïncide bien avec le stade II_B de revenu de la résistivité. La température de demi-revenu est située à $103^\circ K$. La vitesse de montée de la température est $1/300^\circ$ /seconde. D'où un nombre de réorientation avant annihilation.

$$n = \frac{kT_g^2}{\alpha \theta (T_g) E_2} = 3100$$

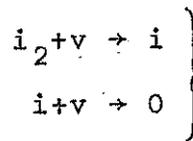
La cinétique de disparition de la zone II_B est d'ordre 1, fig. 69. Nous attachons une signification à cet ordre de cinétique en raison de l'étroitesse du spectre des énergies de réorientation. Enfin, l'énergie de guérison est déterminée par la méthode des tangentes ⁽¹⁾ (tableau XVIII)

T° K	dn/dt (%/mm)	Eg eV
100	2	0,31 eV
104	8	

TABLEAU XVIII

(1) Voir par exemple, C. MINIER-CASSAYRE - thèse Grenoble (1965)

Le di-interstitiel se réoriente à centre de gravité fixe (ou du moins assujetti à rester dans une même cellule de Wigner-Seitz). Il s'annihile par éclatement. En effet dans un processus de réorientation simultanée avec la migration, $E_r = E_g$: ce n'est pas le cas. D'ailleurs, l'annihilation par migration des di-interstitiels dans les lacunes obéit à une cinétique d'ordre 2. En effet, les équations de cinétique chimiques qui pilotent ce processus de guérison s'écrivent :



$$\left. \begin{array}{l} \frac{di_2}{dt} = -K_1 i_2 v \\ \frac{di}{dt} = K_1 i_2 v - K_2 i v \\ \frac{dv}{dt} = -K_1 i_2 v - K_2 i v \end{array} \right\}$$

$$v_0 = 2i_{20}, \quad i_0 = 0$$

or

$$i - v + 2i_2 = c^{te} = -v_0 + 2i_0 = 0$$

d'où $i = v - 2i_2$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{di_2}{dt} = -K_1 i_2 v \\ \frac{dv}{dt} = -K_1 i_2 v - K_2 (v - i_2) \cdot v \end{array} \right\}$$

posant $K = \frac{K_2}{K_1}$ et divisant les deux équations, il vient :

$$\frac{dv}{di_2} = 1 + K \left(\frac{v - i_2}{i_2} \right) = \frac{Kv}{i_2} + 1 - 2K$$

La solution s'écrit :

$$v = \frac{i_2}{1-K} \left((1-2K) + \left(\frac{i_2}{i_{20}} \right)^{K-1} \right)$$

$$\frac{di_2}{dt} = -K_1 / (1-K) \cdot i_2^2 \cdot \left((1-2K) + \left(\frac{i_2}{i_{20}} \right)^{K-1} \right)$$

or $K = \alpha \exp \frac{E_r^{i_2} - E_r^i}{kT}$

où $E_r^{i_2}$ et E_r^i sont respectivement les énergies de réorientation des di-interstitiels et des interstitiels, α est un nombre de l'ordre de 1. A 100°K, $K \approx 10^3 \alpha$ par suite comme $\frac{i_2}{i_{20}} < 1$, l'équation différentielle s'écrit avec une bonne approximation :

$$\frac{di_2}{dt} \approx -2K_1 i_2^2$$

La cinétique est du deuxième ordre.

L'énergie de liaison entre interstitiels est :

$$E_1 = E_g - E_m = 0,16 \text{ eV}$$

On peut déduire la valeur $E_g - E_r = 0,10 \text{ eV}$ du nombre de sauts en supposant que les facteurs de fréquence sont les mêmes pour la réorientation et pour la guérison.

$$n = \exp \frac{E_g - E_r}{kT}, \quad E_g - E_r = 0,08 \text{ eV}$$

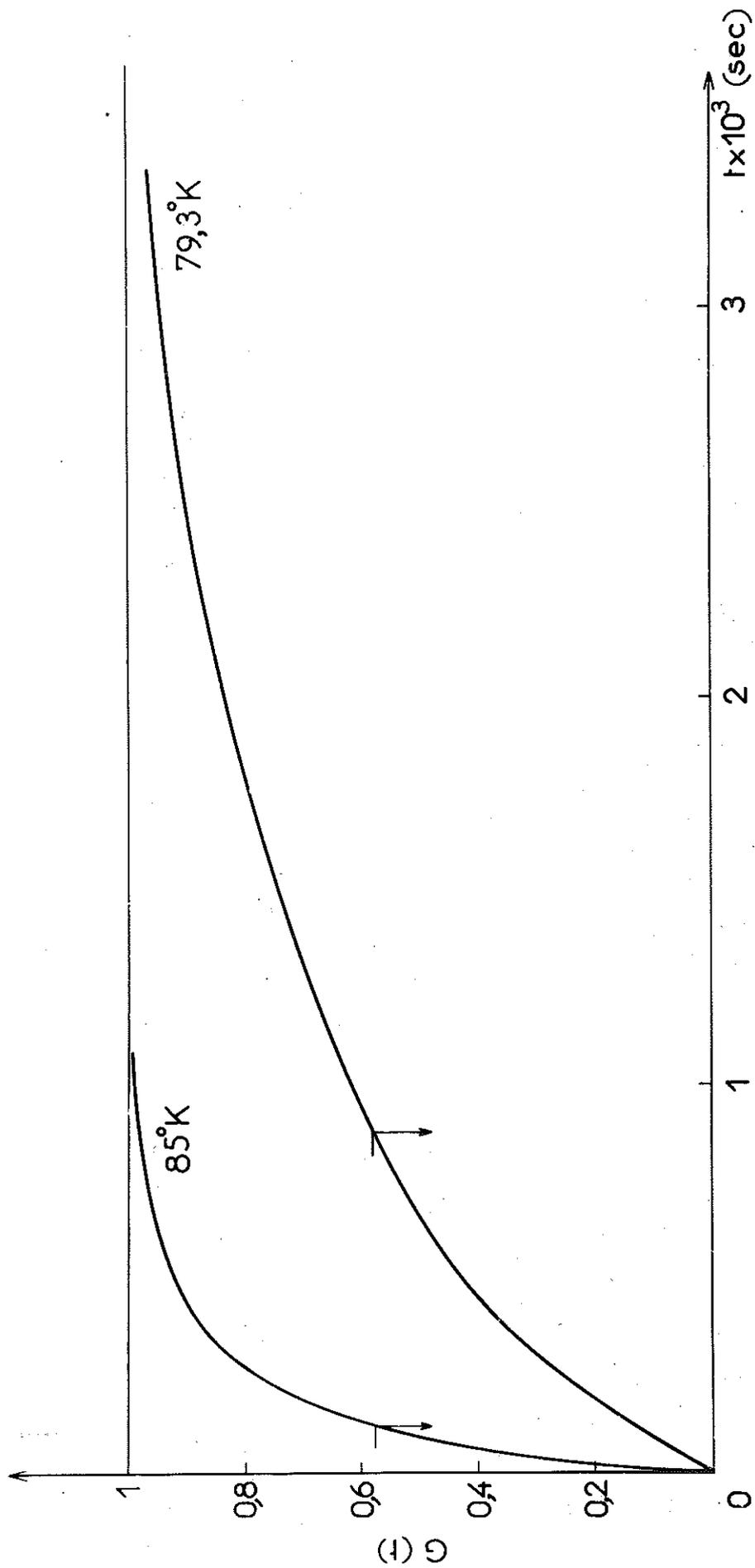


Figure 67 - Relaxation, pendant la zone II_B, de la perméabilité initiale du nickel pur irradié avec $1,2 \cdot 10^{17}$ nvt > 1 MeV.

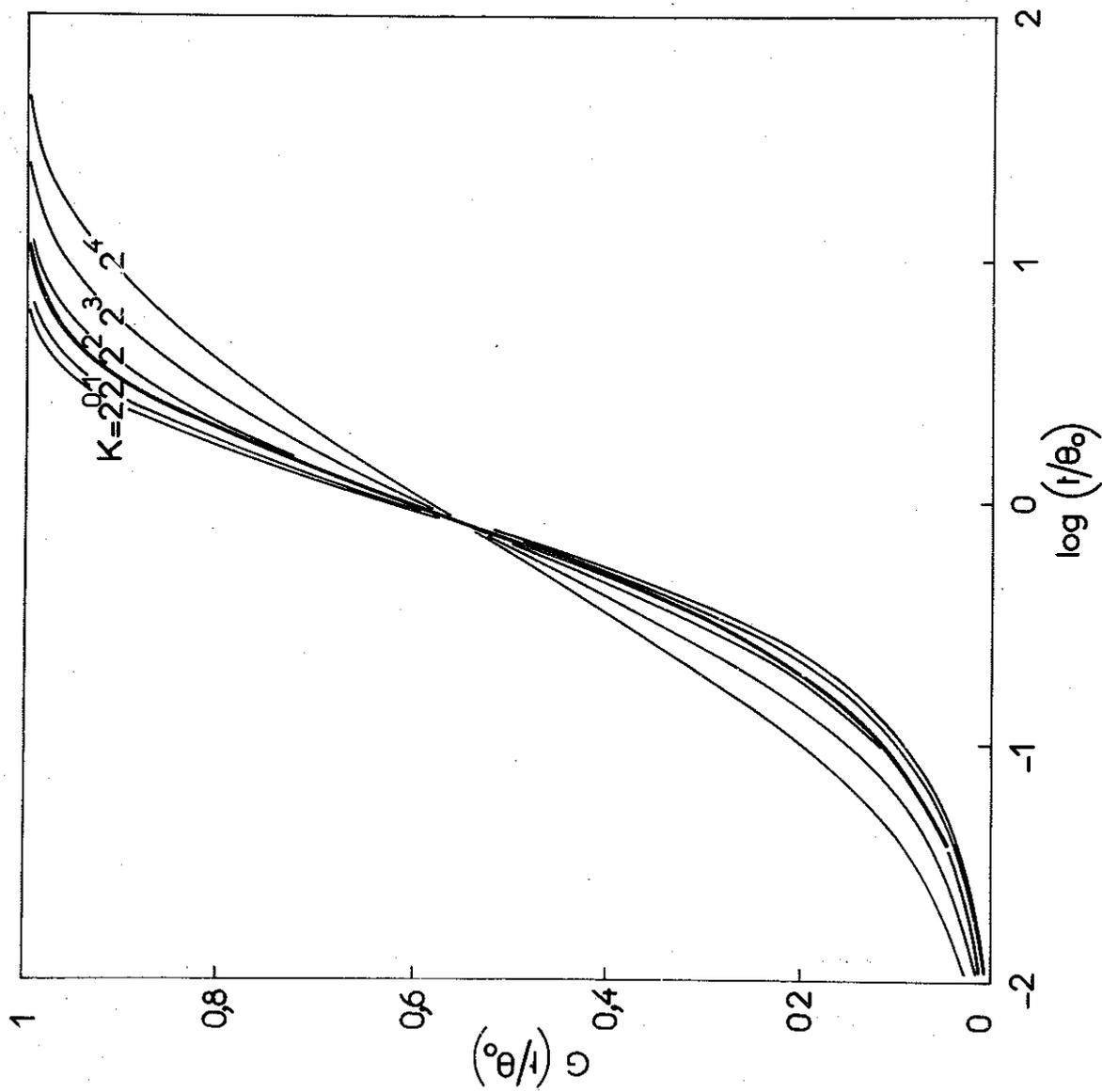


Figure 68 - Détermination de la largeur du spectre des énergies d'activation pour la zone II_B dans le nickel irradié avec des neutrons.

4-1-4 - Structure du di-interstitiel

La réorientation du défaut à centre de gravité fixe ou assujetti à rester dans une même cellule de Wigner-Seitz, suppose une structure ramassée. Cette proposition est supportée par l'identité des structures des di-interstitiels créés dans les irradiations avec des neutrons et avec des électrons. Dans le fer le problème est plus complexe et plusieurs structures peuvent coexister. Elle est également supportée par la petitesse relative de l'énergie de couplage magnéto-cristallin qui est 4 fois plus faible que l'énergie associée à 2 interstitiels. Si la structure peut être choisie parmi les structures construites sur deux interstitiels dédoublés (voir § 1.1.4.) nous retenons celles du type $i_{2\alpha(110)}$. Or, les centres de gravité des structures $i_{2(001)(001)}$ (le di-interstitiel proposé par R.A. Johnson) et $i_{2(010)(010)}$ se trouvent sur la cellule de Wigner-Seitz. Par suite, ces structures migrent en se réorientant et doivent être écartées. Nous ne retenons pas non plus la structure $i_{2(010)(100)}$ à cause de l'encombrement stérique. La structure proposée pour le di-interstitiel, si on peut l'assimiler à un ensemble de deux interstitiels dédoublés est donc $i_{2(010)(001)}$ fig. 70. Le croisement des axes des deux interstitiels peut expliquer la petitesse de l'énergie de couplage.

4-2 - LE STADE II_A' : LE COMPLEXE INTERSTITIEL-IMPURETE

4-2-1 - Création du complexe

Contrairement à ce qui se passe pour le fer, l'introduction d'impureté dans le nickel irradié avec des électrons se traduit par un effet simple : l'apparition d'une seule zone de traînage supplémentaire associée au stade de revenu de la résistivité II_A'. Cette zone est attribuée au complexe inters-

titiel-impureté. Elle apparaît en compagnie d'autres zones dans le nickel pollué avec du fer et irradié avec des neutrons. Une telle zone existe également dans le nickel Johnson-Matthey. Nous supposons que c'est l'impureté de plus forte concentration, le magnésium, qui en est responsable. Les résultats avancés par Balthesen⁽¹⁾ peuvent s'interpréter également par la pollution du nickel qu'il a utilisé.

A dose d'électrons ou de neutrons égale, la présence d'impuretés augmente la concentration de défauts⁽²⁾. Par exemple la zone I_E double d'amplitude lorsque le nickel irradié avec des neutrons, est pollué avec 3000 ppm de fer.

De même J.L. Oddou met en évidence une résistivité résiduelle croissant avec la concentration en impuretés. On interprète ces résultats par une diminution des phénomènes d'auto-annihilation (self-annealing) due à la présence d'impuretés. On peut imaginer que les impuretés ont une action défocalisante sur les chaînes focalisées. L'auto-annihilation est d'autant plus faible que les chaînes sont plus courtes et, par conséquent, la présence d'impuretés amplifie la zone et le stade I_E . Des complexes $i-I^\dagger$ sont créés pendant l'irradiation. On peut imaginer également que les impuretés gênent la formation d'anneaux d'annihilation dans lesquels, l'agitation locale des atomes entraîne le réarrangement du réseau en le réseau parfait. Ainsi Vineyard donne l'exemple d'un anneau de 5 atomes qui après un état intermédiaire $v-i^{\alpha(310)}$ de 4.10^{-13} seconde environ se réarrange en le cristal parfait sous l'influence des vibrations qui l'agitent. On peut supposer qu'un atome d'impureté puisse gêner ces vibrations fig. 71. Dans ce processus, la présence d'impuretés amplifie préférentiellement le stade I_D .

(1) E. BALTHESSEN, K. ISEBECK et H. WENZL - Phys. Stat. Sol. 8, 593 (1965)

(2) J.L. ODDOU, C. MINIER, P. MOSER - Phys. Stat. Sol. 17 793 (1966)

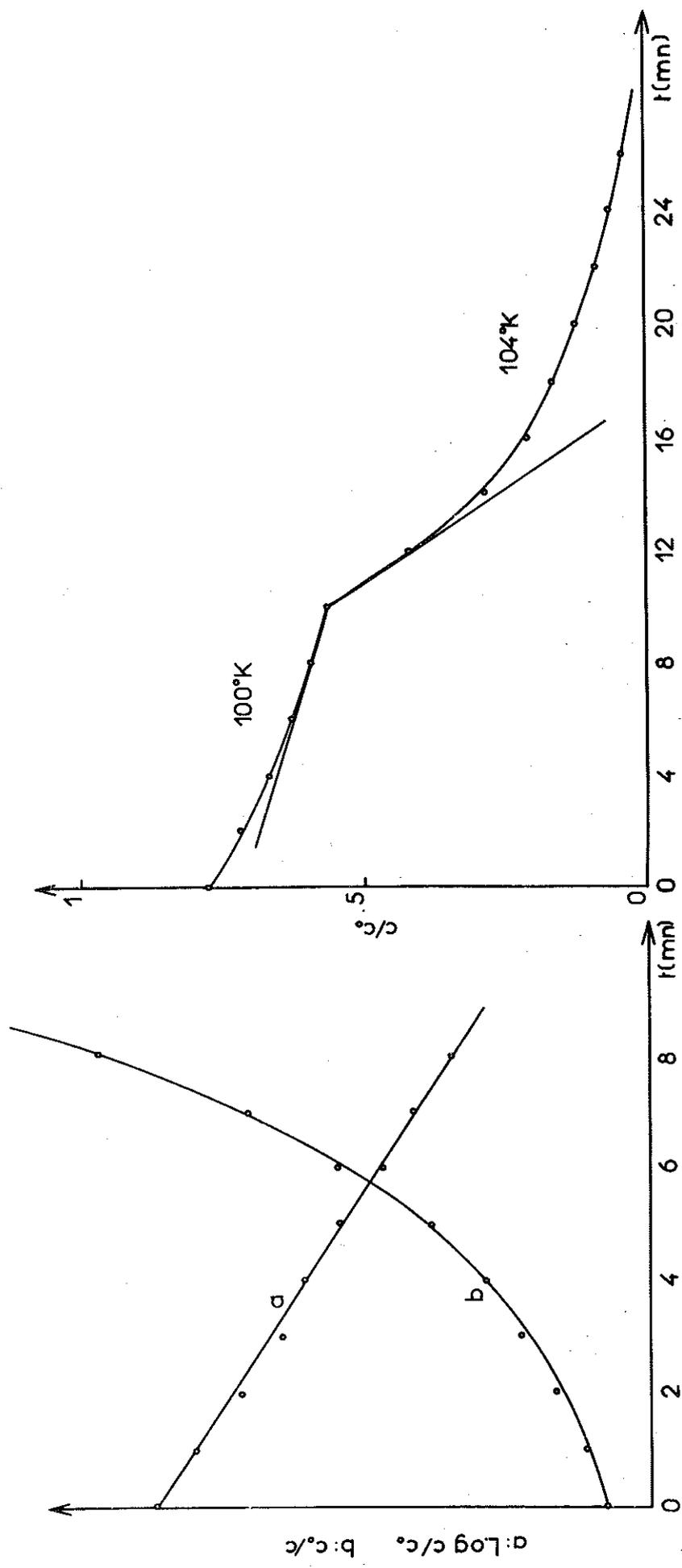


Figure 69 - Cinétique d'annihilation isotherme et détermination de l'énergie d'annihilation de la zone II_B.

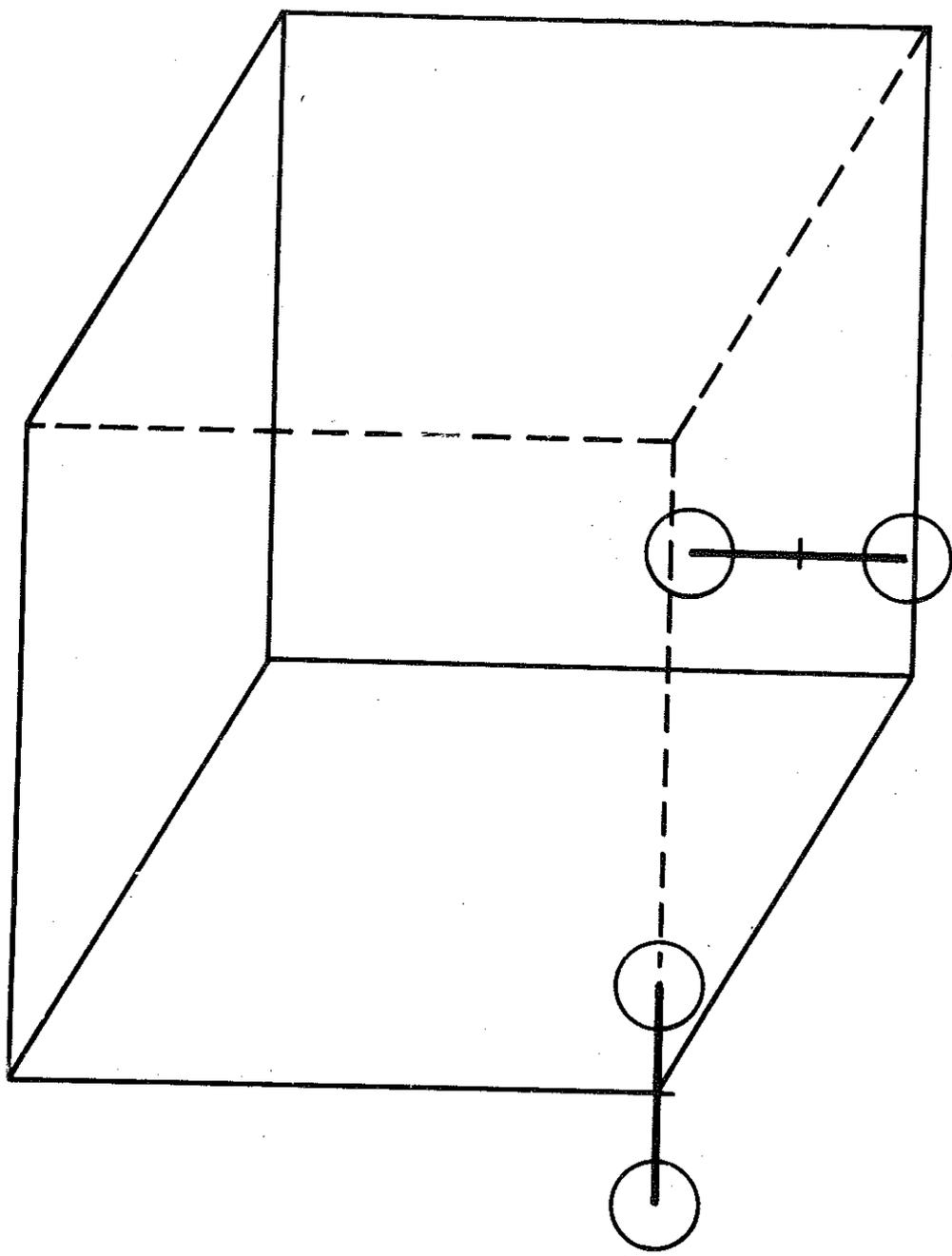


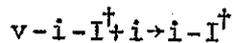
Figure 70 - Structure proposée pour le di-interstitiel.

Dans l'expérience de traînage magnétique que nous avons faite ($1,1 \cdot 10^{18}$ électrons/cm² de 2,5 MeV, 3000 ppm de fer), l'amplitude de la zone I_E est peu différente de ce qu'elle serait dans le métal pur. Le deuxième processus doit être prépondérant dans cette expérience et nous supposons que peu de complexes sont créés pendant l'irradiation ⁽¹⁾.

Examinons la courbe d'annihilation de la zone I_E (fig. 72). Le fond des zones I_E et II_A' se confondent. Si nous lui superposons la courbe de disparition de la zone I_E dans le nickel pur, nous constatons une bonne coïncidence des courbes jusqu'à l'apparition de la zone II_A' : les interstitiels s'annihilent de la même façon dans le nickel pollué avec du fer et dans le nickel pur. Les courbes de revenu de la résistivité confirment ce résultat (fig. 25) (d'après J.L. Oddou). Ceci est surprenant et contraire à ce qui a été trouvé par P. Vigier dans le fer pollué : la zone de traînage attribuée aux interstitiels disparaît plus rapidement lorsque le fer est pollué et la cinétique d'annihilation est du premier ordre. Cela est naturel puisque la concentration en impuretés est bien supérieure à la concentration en interstitiels libres. Donc *dans le nickel les interstitiels libres ne sont pas piégés par les atomes de fer* ; il doit exister entre l'interstitiel de nickel et l'impureté substitutionnelle de fer une interaction répulsive assez élevée (disons au moins $2 \cdot 10^{-2}$ eV puisqu'à 60°K les probabilités de franchissement de deux barrières de potentiels qui diffèrent de cette énergie sont dans le rapport 50). Nous expliquons la formation du complexe par l'existence de défauts v-i-I[†], c'est-à-dire des paires proches I_D dont l'interstitiel est piégé par l'impureté pendant l'irradiation. Comme nous le verrons l'énergie de liaison du complexe i-I[†] où I est le fer, est $5 \cdot 10^{-2}$ eV : la réaction v-i-I[†]→I[†] ne peut pas s'effectuer avant

(1) Notons que la résistivité d'un défaut peut être différente dans les métaux pollués et dans les métaux purs.

le stade I_D . Le premier groupe d'interstitiels libres (voir § 3.3.4.), proches de leurs lacunes-mères s'annihilent dans les lacunes comme ils le faisaient dans le nickel pur, ce qui rend compte de la coïncidence des courbes d'annihilation. Les interstitiels du deuxième groupe rencontrent les défauts $v-i-I^\dagger$ dans leur migration soit :



Le complexe $i-I^\dagger$ qui était bloqué par la lacune peut à présent se réorienter : il semble, à l'examen des courbes de perméabilité $\mu(3'')$ et $\mu(111'')$, difficile à cause de la superposition des zones, que la zone II'_A se forme effectivement à la température du deuxième épaulement de la courbe d'annihilation de la zone I_E .

4-2-2 - REORIENTATION ET STRUCTURE DU COMPLEXE

L'étude de la réorientation de la zone II'_A a été faite sur du nickel Johnson-Matthey irradié avec des neutrons après que la zone I_E ait été annihilée à 65°K. On trouve (tableau XIX) :

T° K	θ sec	E eV
66,9	99	0,16 ₂
63,4	460	

TABLEAU XIX

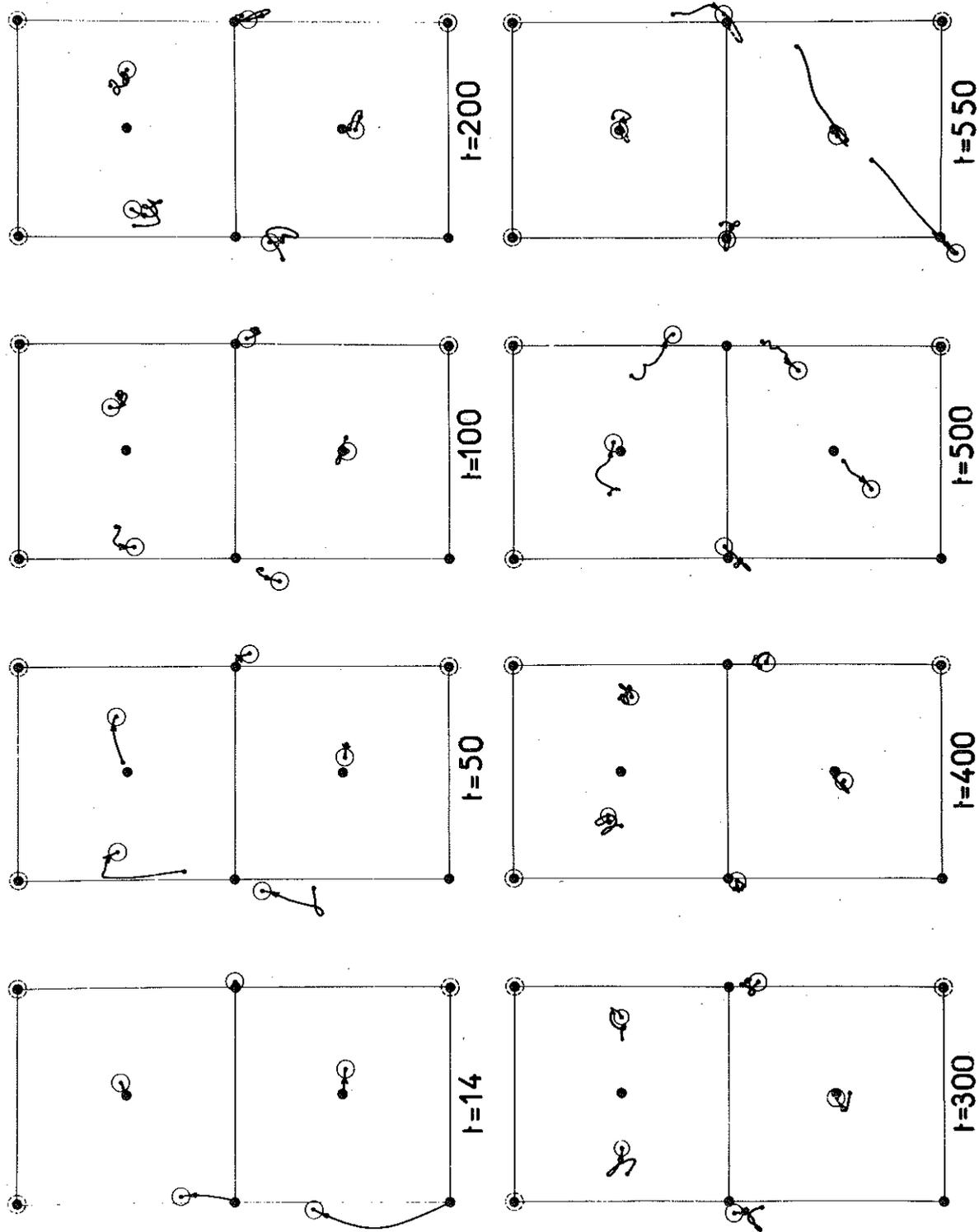


Figure 71 - Exemple, d'après G.H. VINEYARD, d'auto-annihilation à 5 chaînons.
 On distingue une paire proche en position de cinquième voisin dont
 le temps de vie est environ $2 \cdot 10^{-13}$ seconde (l'unité de temps est
 10^{-15} seconde) (dans le cuivre).

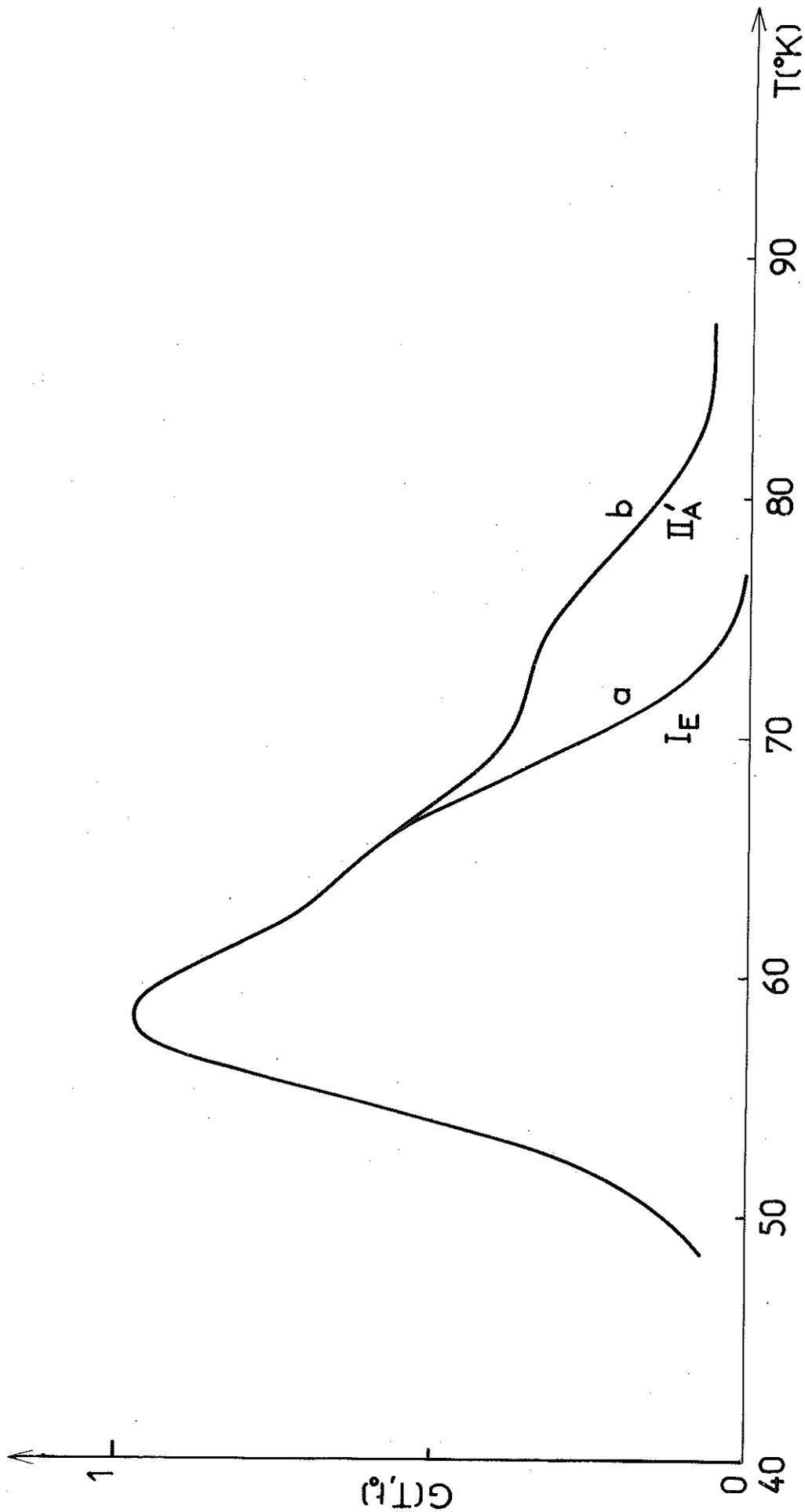


Figure 72 - Comparaison de la restauration de la perméabilité initiale du nickel pur (a) et du nickel pollué avec 3000 ppm de fer (b). On remarque la superposition des courbes en début d'annihilation.

Le spectre des énergies d'activation est étroit, $K=3$ soit $\Delta W=0,01$ eV. Ainsi qu'il a été dit, le défaut possédant ces caractéristiques serait le complexe interstitiel-magnésium. Cette étude n'a pas été faite dans le cas du complexe interstitiel-fer. Mais, d'après la figure 31, $\theta \approx 3''$ à 68°K . Supposant un facteur de fréquence identique pour les deux complexes (règle de Wert et Marx) nous obtenons :

$$\frac{\theta_{r_1}}{\theta_{r_2}} = \exp \frac{W_{r_1}}{kT_1} - \frac{W_{r_2}}{kT_2}, \quad W_{r_1} = W_{r_2} \frac{T_1}{T_2} + kT_1 \text{Log} \frac{\theta_1}{\theta_2}$$

d'où $W_{r_1} = 0,15$ eV

L'énergie de couplage magnétocristalline peut être déduite de l'amplitude de la zone II'_A ($h_3 = 15$ mOe/G) et de l'amplitude du second épaulement de la courbe d'annihilation de la zone I_E . Dans notre interprétation, en effet, chaque interstitiel du deuxième groupe créé un complexe en s'annihilant, soit environ 60% de la zone I_E ($h_1 = 56$ mOe/G).

$$h_1 \propto c_1 w_1^2 / T_1$$

$$h_3 \propto 0,6 c_1 w_3^2 / T_3$$

$$w_3 = w_1 \sqrt{\frac{h_3}{0,6 h_1} \cdot \frac{T_3}{T_1}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$

Cette énergie de couplage élevée suggère que la structure du complexe est $I\alpha(100)$ (fig. 5), c'est-à-dire un interstitiel doublé avec l'impureté. Cette structure a déjà été proposée pour d'autres matériaux C.F.C. ⁽¹⁾. Cependant les structures

(1) D.A. GRENNING - Thèse Urbana (Illinois) (1966)

de type $(v-I)-i^{\alpha\alpha(110)}$ peuvent également convenir, fig. 8. La réorientation s'effectue par un réarrangement qui laisse le centre de gravité du défaut dans une même cellule de Wigner-Seitz dans tous les cas. Le processus d'annihilation du défaut est nécessairement un processus de scission ce que confirment les expériences d'annihilation.

La courbe de réductivité réversible associée à la zone II'_A est sensiblement différente de celle qui a été trouvée pour la zone I_E , fig. 73. Cela est un argument contre la structure $I\alpha(100)$. Le problème de la structure du complexe interstitiel-impureté n'est pas résolu.

4-2-3 - Annihilation du complexe

La cinétique d'annihilation de la zone II'_A étudiée sur le nickel Johnson-Matthey est du premier ordre, fig. 74. De même la courbe d'annihilation du complexe interstitiel-fer se superpose bien avec une cinétique d'annihilation du premier ordre, fig. 75.

Un échantillon de nickel Johnson-Matthey a subi deux irradiations identiques aux neutrons. La constante de temps de demi-annihilation de la zone à $76,5^\circ K$ après la première irradiation est $2030''$ soit 680 sauts. Le temps de demiannihilation à $79,5^\circ K$ est $720''$ soit 600 sauts. Si le défaut s'annihile par un processus de scission (réaction du premier ordre) le nombre de sauts est $n = \exp \frac{E_g - E_m}{kT}$: il doit diminuer lorsque la température d'annihilation augmente. L'expérience est moins délicate qu'il ne paraît : elle montre que le processus de scission doit être retenu. L'énergie de guérison déduite du nombre de sauts est $E_g - E_m = 0,04$ eV, $E_g = 0,20$ eV. La température de demi-annihilation du complexe interstitiel-fer est $78^\circ K$. La vitesse de montée linéaire en température est $1/240^\circ / \text{sec}$ d'où $n = 2700$ sauts. On déduit $E_g - E_m = 0,05$ eV, $E_g = 0,20$ eV.

Deux processus de scission peuvent être envisagés. Ou bien l'interstitiel de nickel se sépare simplement de l'atome de fer, ou bien l'atome de fer passe en insertion (processus de remplacement). Cette deuxième possibilité ne paraît pas convenir au cas du nickel. La première raison est la simplicité des zones de traînage comparativement à la complexité des zones trouvées dans le fer pollué qui s'interprètent par le passage de l'impureté en insertion. La deuxième est l'absence de zones IV dans le nickel (voir ci-dessous). La troisième est l'impossibilité d'une migration facile de l'atome d'impureté en insertion dans les C.F.C. La position de l'impureté en insertion est $I\beta$ ou $I\gamma$ ou $I\delta$. Mais la migration de ces structures nécessitent le passage par une position de crowdion ($I\delta$ ou $I\alpha$ (110)). Ces restrictions n'existent pas dans les matériaux C.C.

4-3 - LES COMPLEXES D'INTERSTITIELS i_n ou I_n^\dagger ⁽¹⁾

4-3-1 - Création des complexes : la nucléation

L'ensemble de zones de traînage magnétique (zone II) trouvé dans le nickel pollué irradié avec des neutrons est attribué à des complexes d'interstitiels. Comme le nickel pur irradié dans les mêmes conditions ne présente aucune zone semblable, les impuretés jouent le rôle de germe dans la nucléation : les complexes sont de type $i_n - I_n^\dagger$

Par scission, le complexe $i - I^\dagger$ libère un interstitiel susceptible de se piéger pour former le complexe $i_2 - I^\dagger$. Ce mécanisme n'est efficace que si la concentration de complexe $i - I^\dagger$ est assez élevée. La concentration critique calculée (§ 6.6.3. de l'annexe) à partir de la valeur $\theta_s/\theta_g = 2700$ est 20 ppm, si

(1) P. PERETTO, D. DAUTREPPE, P. MOSER - Phys. Stat. Sol. 13
325 (1966)

l'interaction entre l'interstitiel et le complexe $i-I^\dagger$ n'est pas répulsive : l'existence de nombreuses zones de traînage fait supposer qu'il en est bien ainsi. La zone II''_A est attribuée au complexe i_2-I^\dagger . Remarquons que l'interaction répulsive supposée entre i et I^\dagger favorise le processus de nucléation : l'interstitiel libéré n'est pas piégé même momentanément par les nombreux ions d'impureté du cristal. La concentration critique est atteinte dans le cas de nickel pollué de fer irradié avec des neutrons à cause de la concentration locale élevée dans les zones de Seeger. Elle n'est pas atteinte dans le cas de nickel pollué de fer irradié avec des électrons (environ 6 ppm de complexes $i-I^\dagger$ dans l'expérience qui a été faite) fig. 36 et 30. L'énergie de guérison des complexes successifs i_n-I^\dagger est de plus en plus élevée avec n et, donc, la concentration critique de plus en plus faible. En d'autres termes, la nucléation une fois amorcée se poursuit facilement. Les complexes se transforment les uns dans les autres, les plus petits s'annihilant pour former des complexes plus importants.

Nous ne retrouvons pas dans le nickel pur, même irradié avec des neutrons, la succession des zones décrites plus haut. Cependant, la concentration critique en di-interstitiels susceptibles de former des tri-interstitiels est de l'ordre de 15 ppm. Il faut donc supposer que l'interaction entre interstitiel et di-interstitiel est très répulsive et qu'elle s'oppose à toute nucléation. Des complexes i_n ($n \geq 3$) doivent être créés directement pendant l'irradiation pour que la nucléation puisse être observée. C'est ce qui a été fait en irradiant du nickel pur avec une forte dose de neutrons (7.10^{18} nvt > 1 MeV), dose à laquelle les zones de Seeger se recouvrent (phénomène de saturation). En plus de la zone II_B , nous observons un ensemble de zones semblables aux zones trouvées dans les échantillons

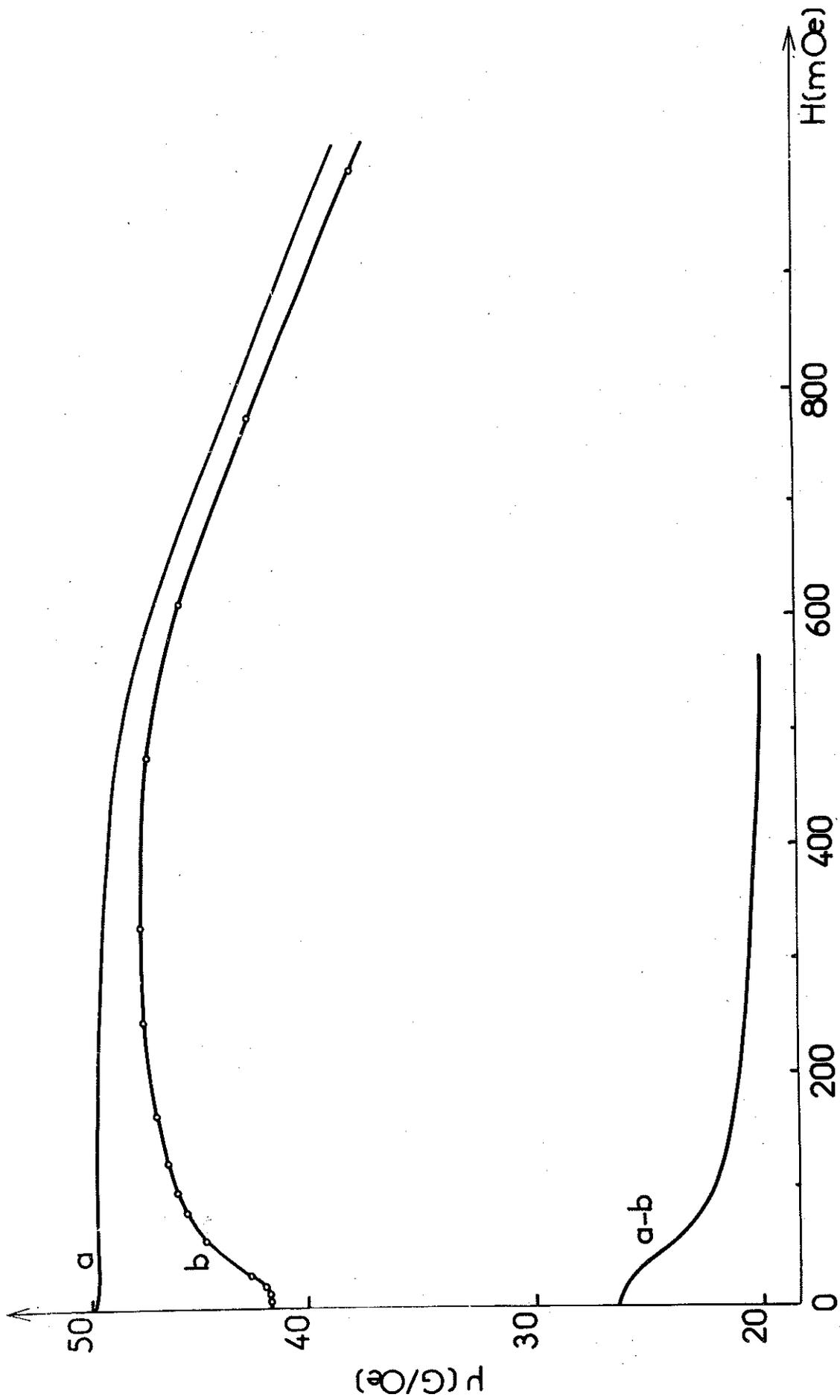


Figure 73 - Champs de traînage du défaut associé à la zone II'A' - (b) avec le défaut - (a) après annihilation du défaut.

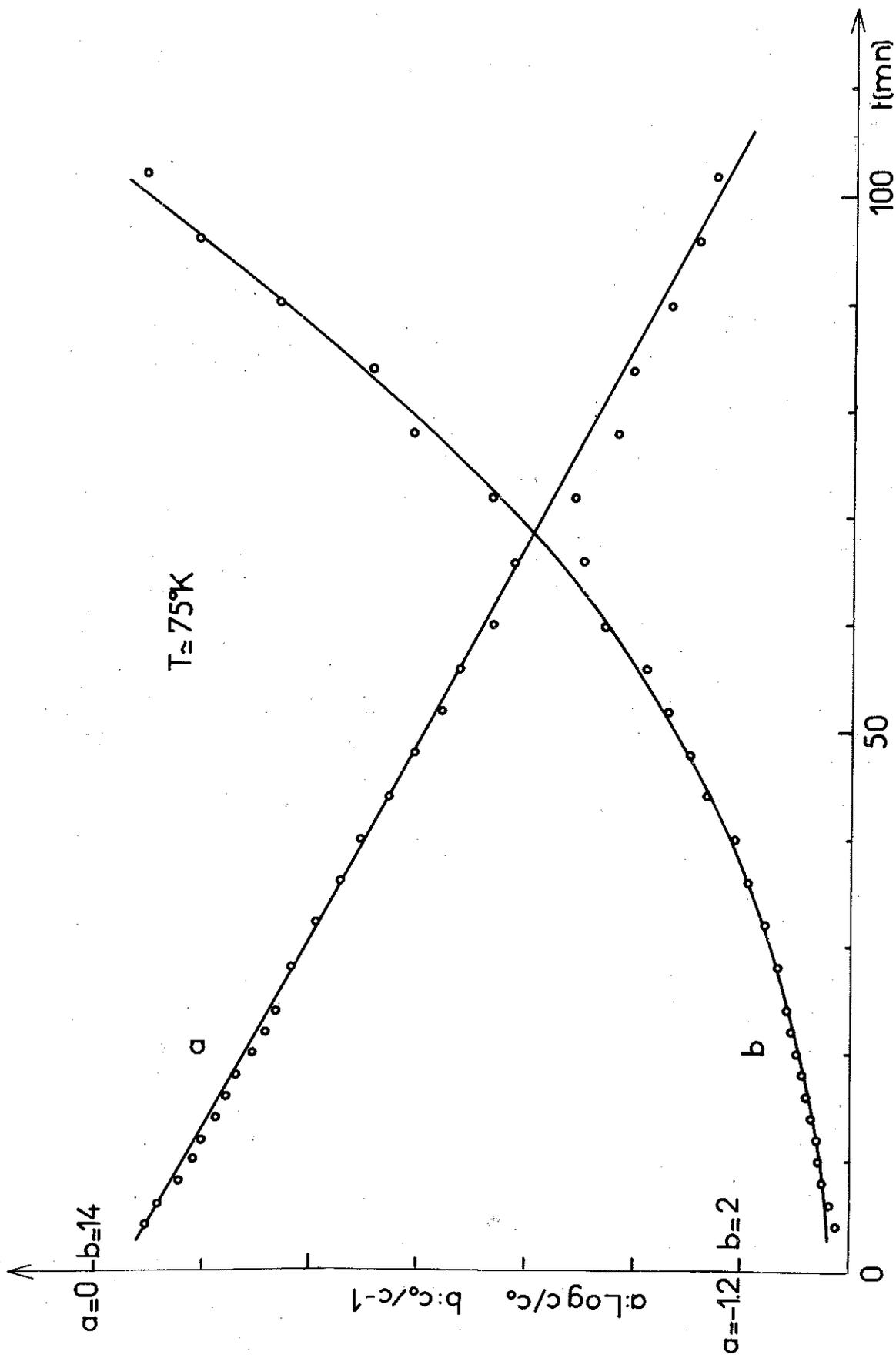


Figure 74 - Cinétique d'annihilation isotherme de la zone II' : Nickel pollué avec 3000 ppm de ^{60}Co irradié à 27°K avec $1,2 \cdot 10^{17}$ nvt > 1 MeV.

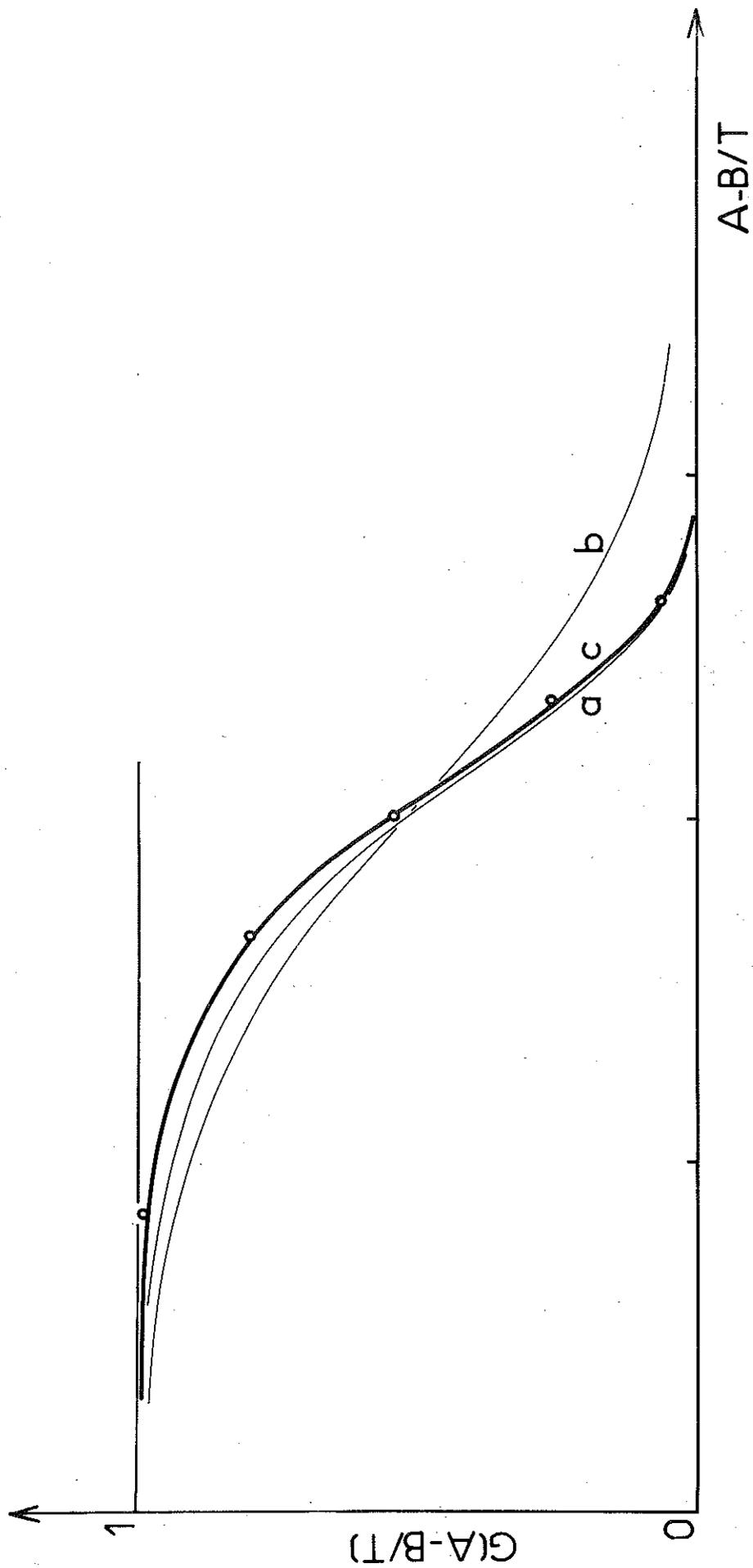


Figure 75 - Comparaison de la cinétique d'annihilation (c) de la zone IIIA dans une montée linéaire en température avec une cinétique d'ordre 1 (a) et avec une cinétique d'ordre 2 (b).

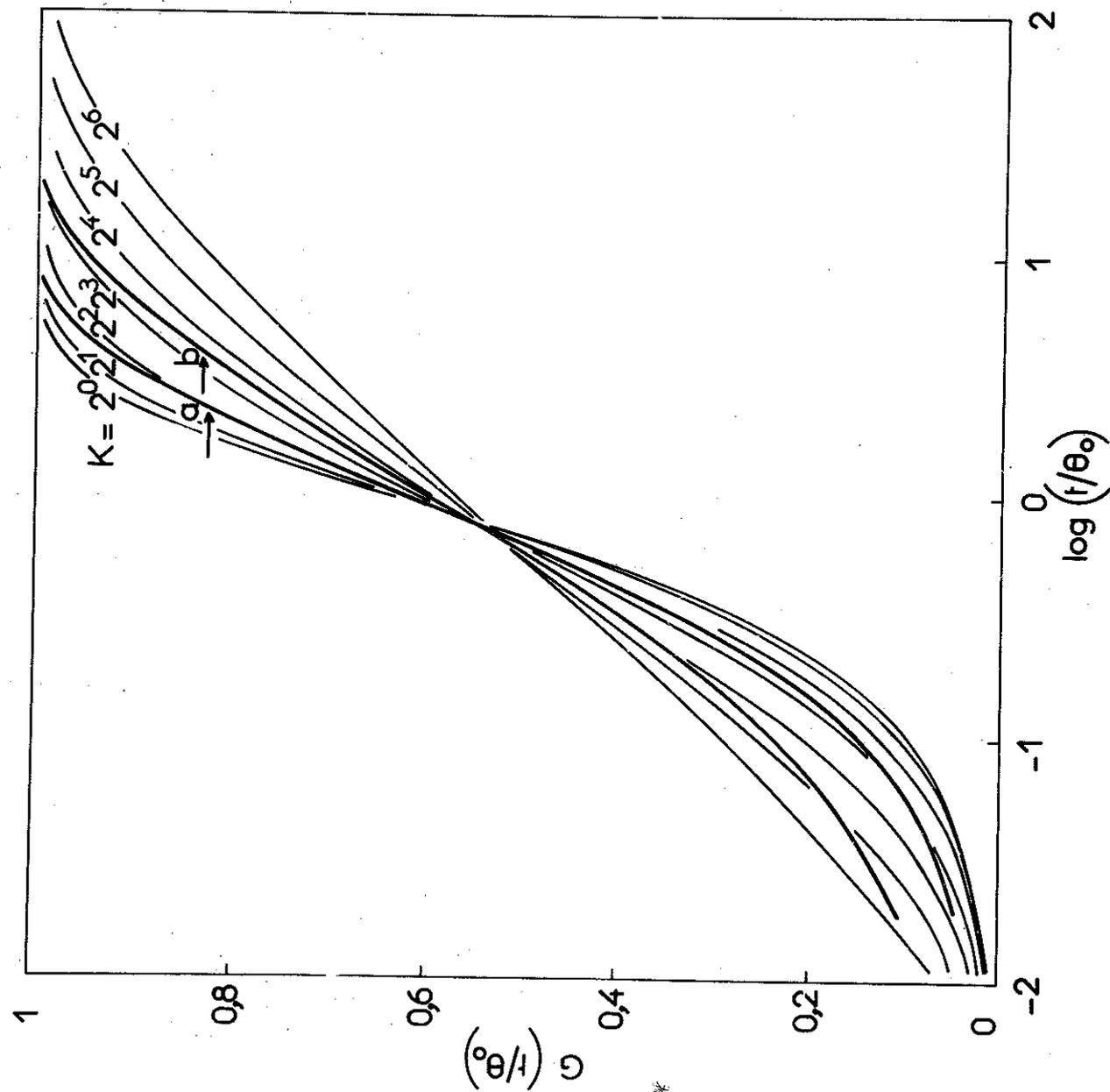


Figure 76 - Variation de la largeur du spectre des énergies d'activation de réorientation avec la température d'annihilation des zones II : (a) : après recuit à 120°K - (b) : après recuit à 220°K.

pollués et attribués à des défauts de type i_n (la zone I_E n'a pas été observée puisque l'échantillon était irradié à 77°K) fig. 35. Le nickel Johnson-Matthey irradié avec des neutrons révèle un ensemble de zones identiques à celui qui a été trouvé dans le nickel pollué avec du fer. Ces expériences montrent l'importance dans les phénomènes de nucléation, des potentiels d'interaction entre défauts ponctuels simples qui forment le germe du complexe et du rôle des impuretés qui catalysent la germination.

4-3-2 - Réorientation des complexes

L'ensemble de zones II suit la réorientation de complexes de plus en plus importants lorsque la température augmente et leur transformation les uns dans les autres. Nous discernons des zones discrètes au début de l'ensemble de zones. Une étude du spectre des énergies d'activation dans le nickel irradié avec 7.10^{18} nvt montre que le spectre s'élargit lorsque la température de l'isotherme d'étude augmente. Il est de l'ordre de $\Delta W = 0,04$ eV ($K=6$) à 130°K et $\Delta W = 0,11$ eV ($K=16$) à 220°K. A basse température le traînage magnétique suit la relaxation de défauts bien définis (zones discrètes). A plus haute température, il suit la relaxation d'un ensemble de défauts, fig. 76. L'énergie d'activation de réorientation des complexes $i_n - I^+$ ou i_n augmente avec n et l'écart des énergies d'activation de réorientation entre complexes successifs est d'autant plus grand que n est plus petit : les zones distinctes à basse température se confondent les unes dans les autres lorsque la température augmente. Cela explique l'aspect général de la zone II. L'énergie d'activation de réorientation passe de 0,21 eV (i_2) à environ 0,8 eV vers 220°K.

Nous ne possédons aucun renseignement sur la structure des complexes. La réorientation s'effectue par migration d'un ensemble d'interstitiels à la périphérie du complexe de façon à minimiser l'énergie libre. Dans l'hypothèse d'une structure plane (structure en plaquettes : "platelets") la figure 77 donne un exemple de réorientation pour i_5-I . La réorientation nécessite une migration corollée d'environ \sqrt{n} interstitiels. Si tous les interstitiels ont la même énergie de migration E , l'énergie de réorientation du complexe est environ $E + \frac{kT}{2} \text{Log } n$. Il est possible que certaines structures symétriques ne puissent donner de relaxation magnétique, telles les structures planes possédant un axe A_3 comme i_3-I , i_6-I etc...

4-3-3 - Evolution et annihilation des complexes

Après un traitement thermique à la température T , les zones situées à des températures inférieures à T ont disparu. Les zones discrètes disparaissent sur place alors que le continuum de zones paraît repoussé par chaque traitement thermique fig. 78. La cinétique dans une annihilation isotherme à 130°K est du premier ordre. Elle est voisine du deuxième ordre à 220°K , fig. 79. Les complexes s'annihilent par scission (réaction du premier ordre et disparition des zones) pour former des complexes plus importants qui s'annihilent à leur tour par scission. L'élargissement du spectre des énergies de guérison dûe à la diversité des complexes qui s'annihilent alors augmente l'ordre apparent de la cinétique d'annihilation (voir § 1.3.3.). Néanmoins le processus d'évolution envisagé conduit à une dispersion sur n relativement faible qui explique l'étroitesse du spectre des énergies d'activation de réorientation.

Les interstitiels libérés par la scission d'un complexe peuvent, dans leurs vols d'un complexe à l'autre, rencontrer des lacunes avec lesquelles ils s'annihilent. Cette

circonstance explique bien la longue décroissance de la résistivité qui est observée dans les échantillons qui présentent un ensemble de zones II (nickel impur, nickel Johnson-Matthey irradié avec des neutrons). Les stades de revenu de la résistivité observés dans cette décroissance notés II_C et II_D (et II_E (?)) peut être expliquée par l'existence de complexes i_n plus stables vis-a-vis du complexe i_{n-1} que les autres, ce qui ralentit momentanément l'évolution des complexes donc le revenu de la résistivité.

Nous étudions par une annihilation isochrone fig. 80 la disparition du traînage magnétique mesuré à la température d'annihilation et rapporté à $175^\circ K$: un stade est trouvé vers $320^\circ K$. Il est tentant d'assimiler cette disparition à l'annihilation des complexes : cette idée est infirmée par les études de microscopie électronique.

Des points noirs ou "black dots" sont observés dans le nickel pur irradié avec des neutrons. Leur distribution en diamètre est étudiée après que les échantillons massifs aient subi des traitements thermiques à diverses températures, fig. 81, (étude faite par A. BOURRET). Nous constatons que la distribution présente un maximum qui se déplace vers les hautes températures. Après le traitement à $620^\circ K$, les points noirs sont assez gros pour révéler une structure de boucle. *A. Bourret détermine le signe du vecteur de Burgers de ces boucles par la méthode classique et sans ambiguïté les trouve de nature interstitielle.* L'évolution des "dots" aux boucles est, semble-t-il, continue. Aucun changement marquant ne se produit au niveau du stade III. Nous proposons donc que les complexes i_n et i_n-I^\dagger évoluent jusqu'à former les boucles de dislocations qui sont vues dans le microscope. La disparition du traînage est due à la diminution du nombre des complexes lorsque la température augmente et non à leur annihilation. La détermination directe de la

nature des "dots" est délicate. Elle est basée sur l'analyse du contraste et celui-ci dépend de la position du défaut dans la lame étudiée. Certains auteurs (1) trouvent que les points noirs sont un mélange de défauts de nature lacunaire (80%) et de nature interstitielle (20%). Les défauts de nature lacunaire provenant de l'effondrement des lacunes restant dans les zones de Seeger. Mais le nombre des "dots" compté à 290°K est 100 fois inférieur au nombre calculé des zones de Seeger. D'autres (2) par l'étude de la concentration des défauts au voisinage des dislocations coins, leur attribuent une nature essentiellement interstitielle. Mais l'interprétation des clichés est critiquable. Utilisant un procédé stéréoscopique, l'équipe anglaise de Hirsh trouve également une nature interstitielle des dots ce qui supporte le modèle. Les boucles disparaissent vers 1000°K.

Notons enfin que l'existence de complexes d'interstitiels est liée à l'existence de complexes de lacunes. La réunion des lacunes en v_n diminue, en effet, la probabilité de capture des interstitiels. Pendant la zone II, les complexes d'interstitiels grandissent alors que les complexes de lacunes se simplifient. Par exemple v_4 devient successivement v_3 puis v_2 . Ainsi, à la température de la zone III, le cristal contient un petit nombre de complexes d'interstitiels de grande taille et des lacunes assemblées en complexes les plus simples, principalement v et v_2 .

(1) J.L. BRIMHALL, H.E. KISSINGER, B. MASTEL - J. Appl. Phys. 27, 3317 (1966)

(2) F. BELL - Acta Met. 13, 363 (1965)

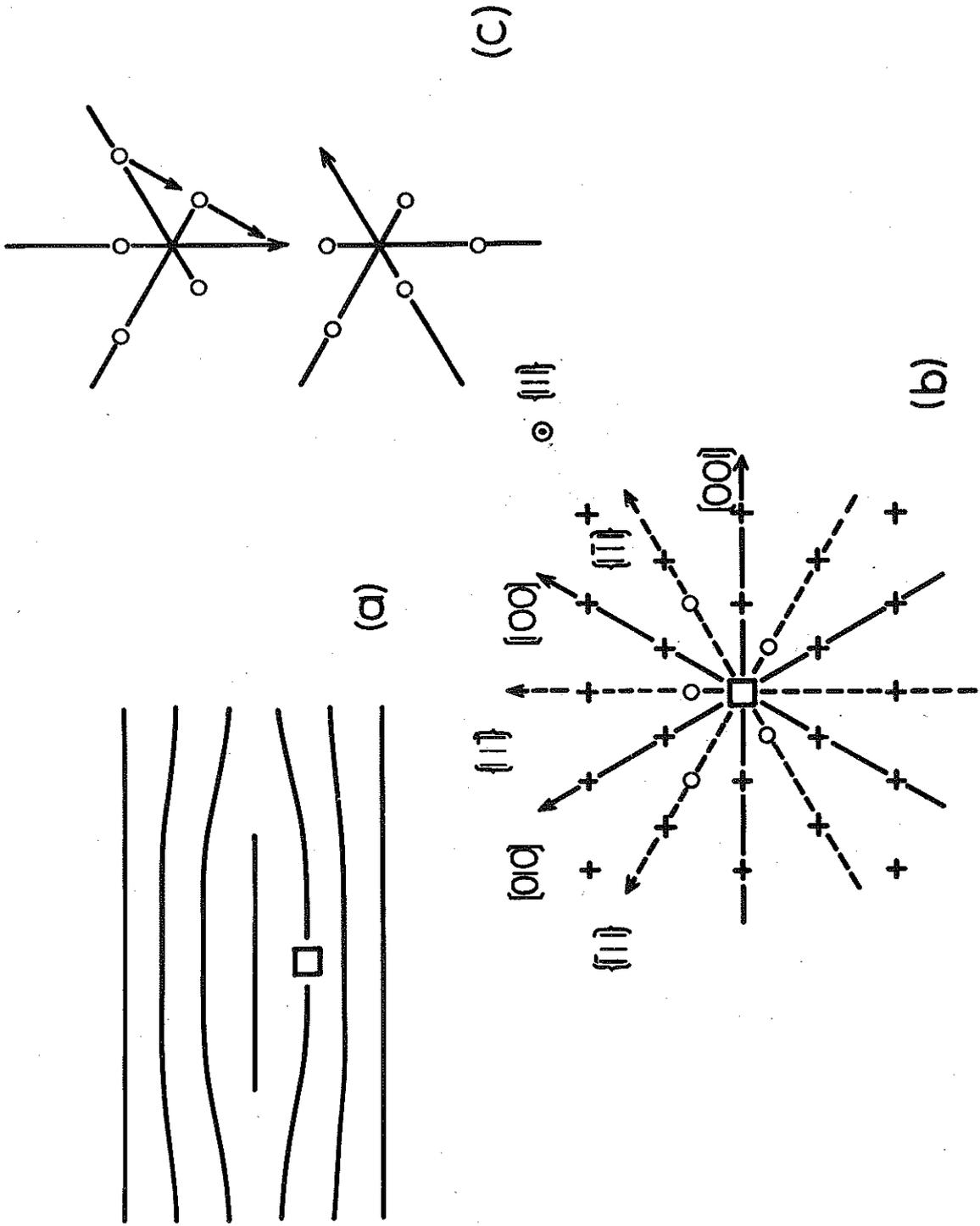


Figure 77 - Exemple de réorientation d'un complexe de 5 interstitiels de structure plane. Le carré désigne l'impureté.

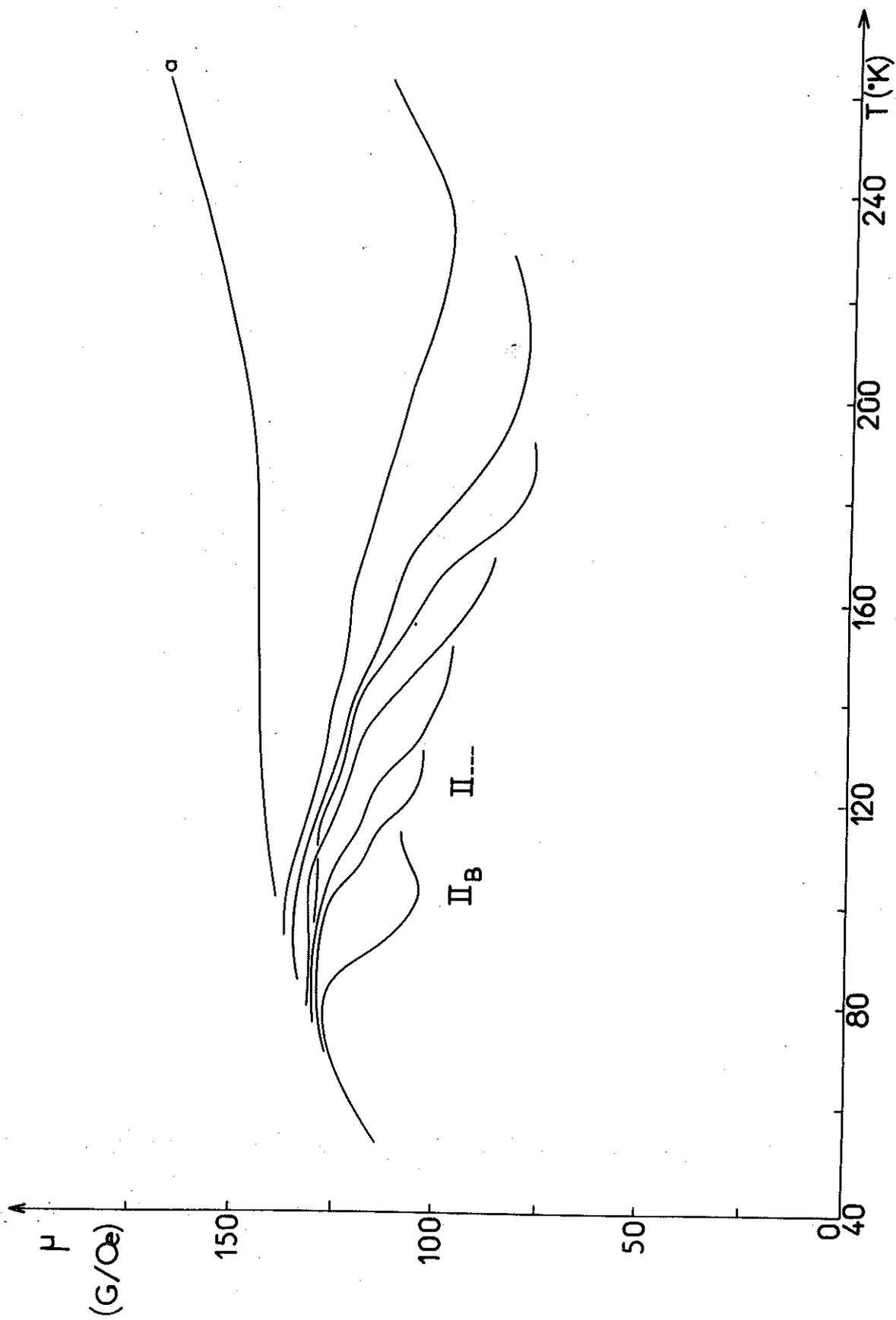


Figure 78 - Evolution du fond des zones II après des annihilations partielles d'un nickel pollué avec 3000 ppm de fer irradié avec des neutrons ; (a) : perméabilité initiale après 12 h. de restauration à 300°K.

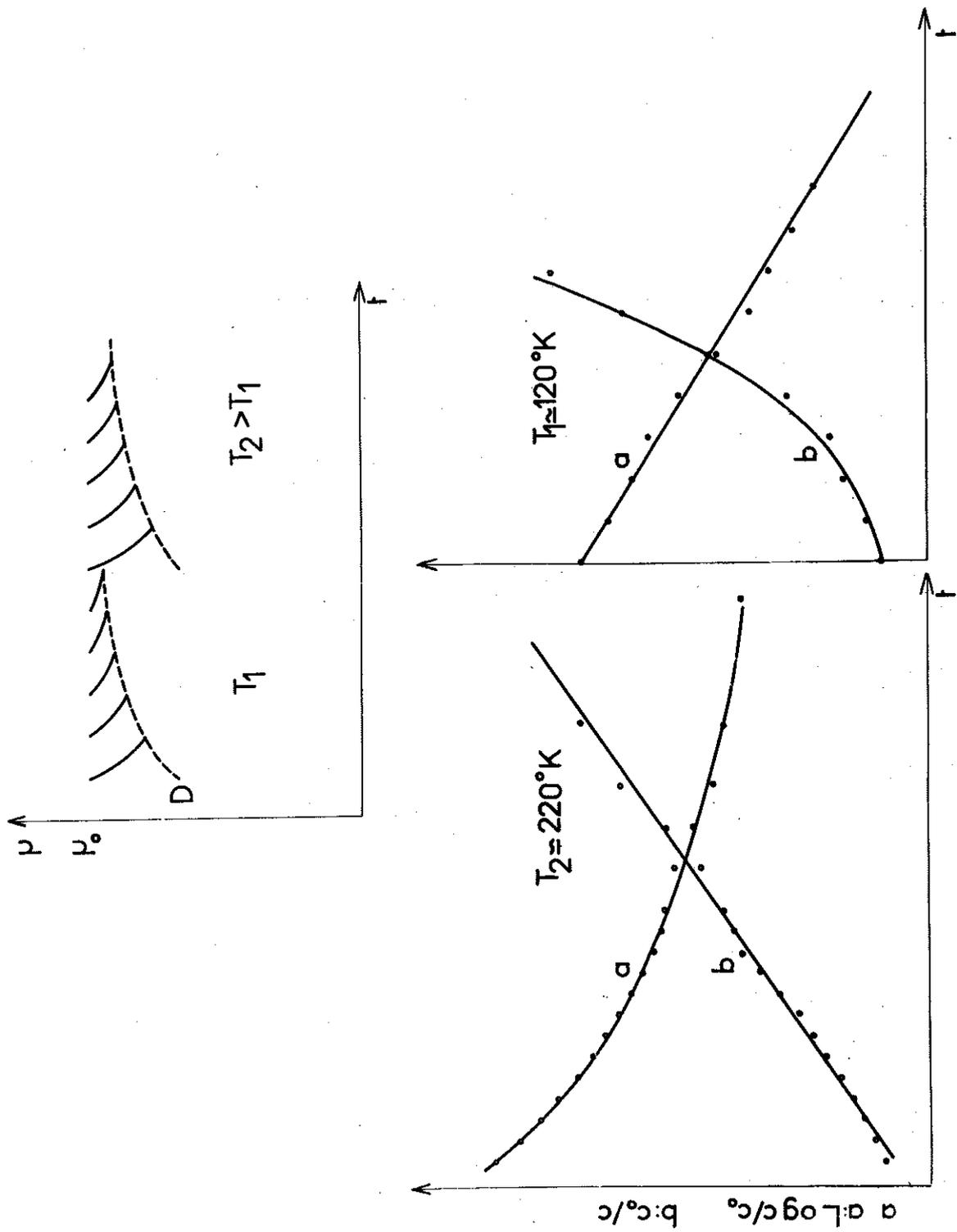


Figure 79 - Variation de la cinétique d'annihilation des zones II avec la température d'annihilation. Cette cinétique suit l'évolution du fond de zone dans un traitement isotherme.

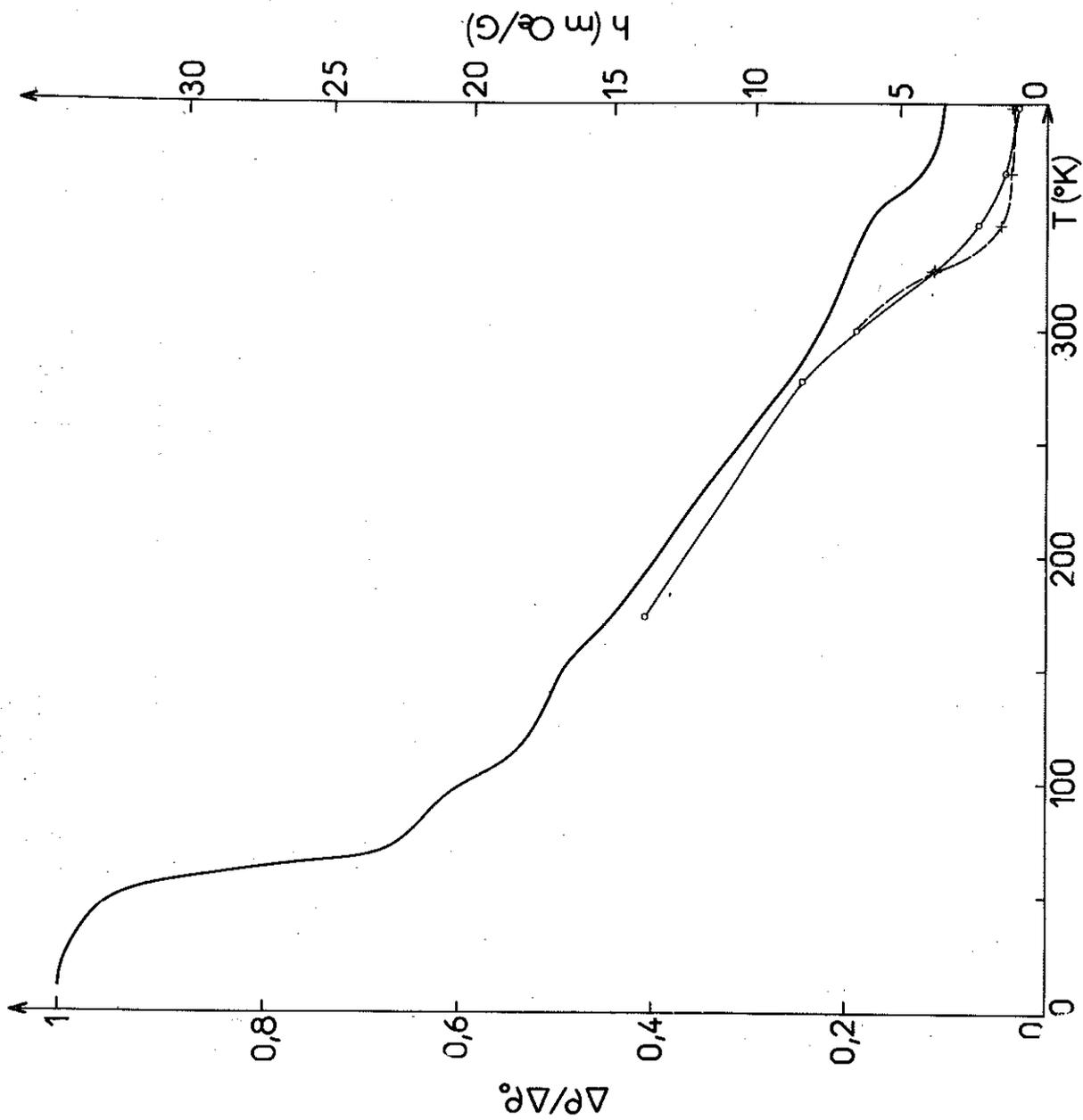


Figure 80 - Comparaison du revenu de la résistance avec la disparition du champ de traînage des zones II mesuré à la température du palier et ramené à 175°K (les croix indiquent le champ mesuré à 320°K et ramené à 175°K). Nickel pur irradié avec $7 \cdot 10^{18}$ nvt > 1 MeV à 77°K.

$\times 10^{18} \text{ d/cm}^3$

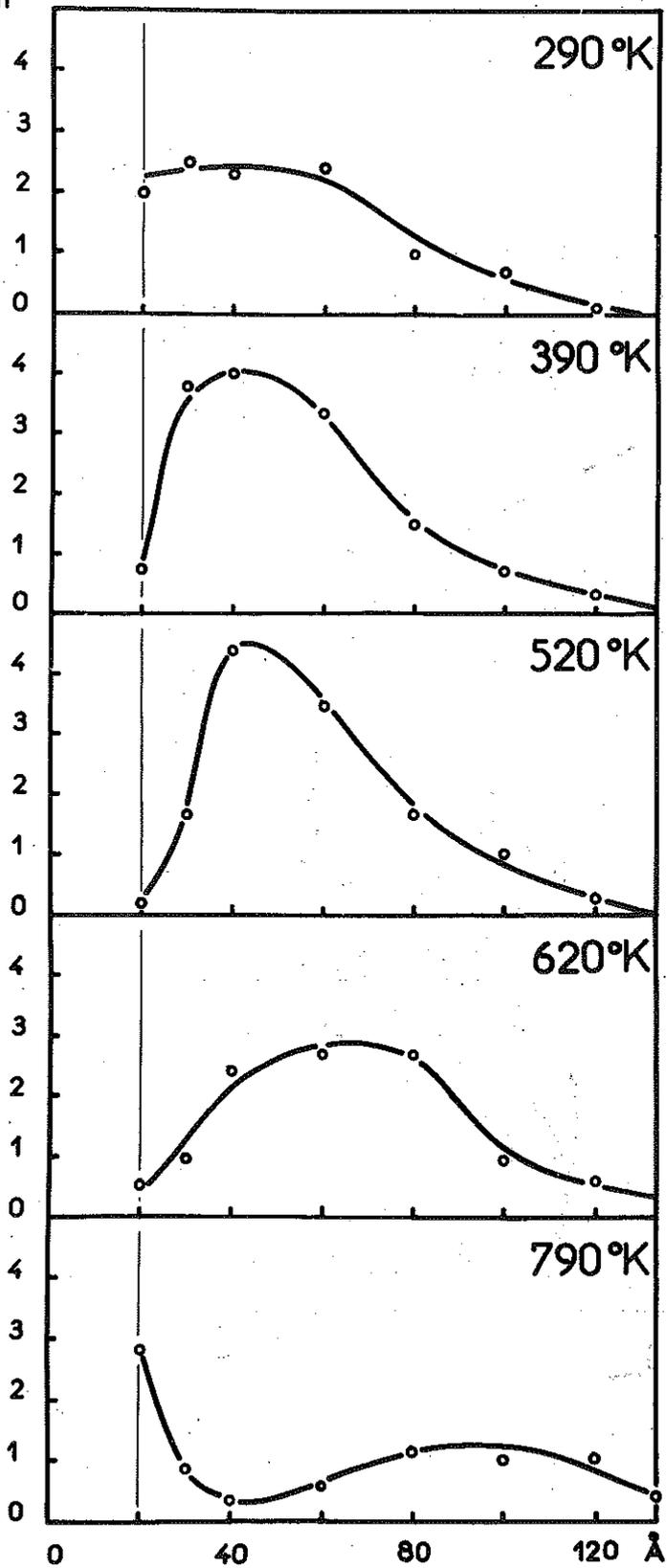


Figure 81 - Distribution des défauts en fonction du diamètre des agglomérats auxquels ils appartiennent. Ces agglomérats sont supposés de structure plane. Etude faite par A. BOURRET.

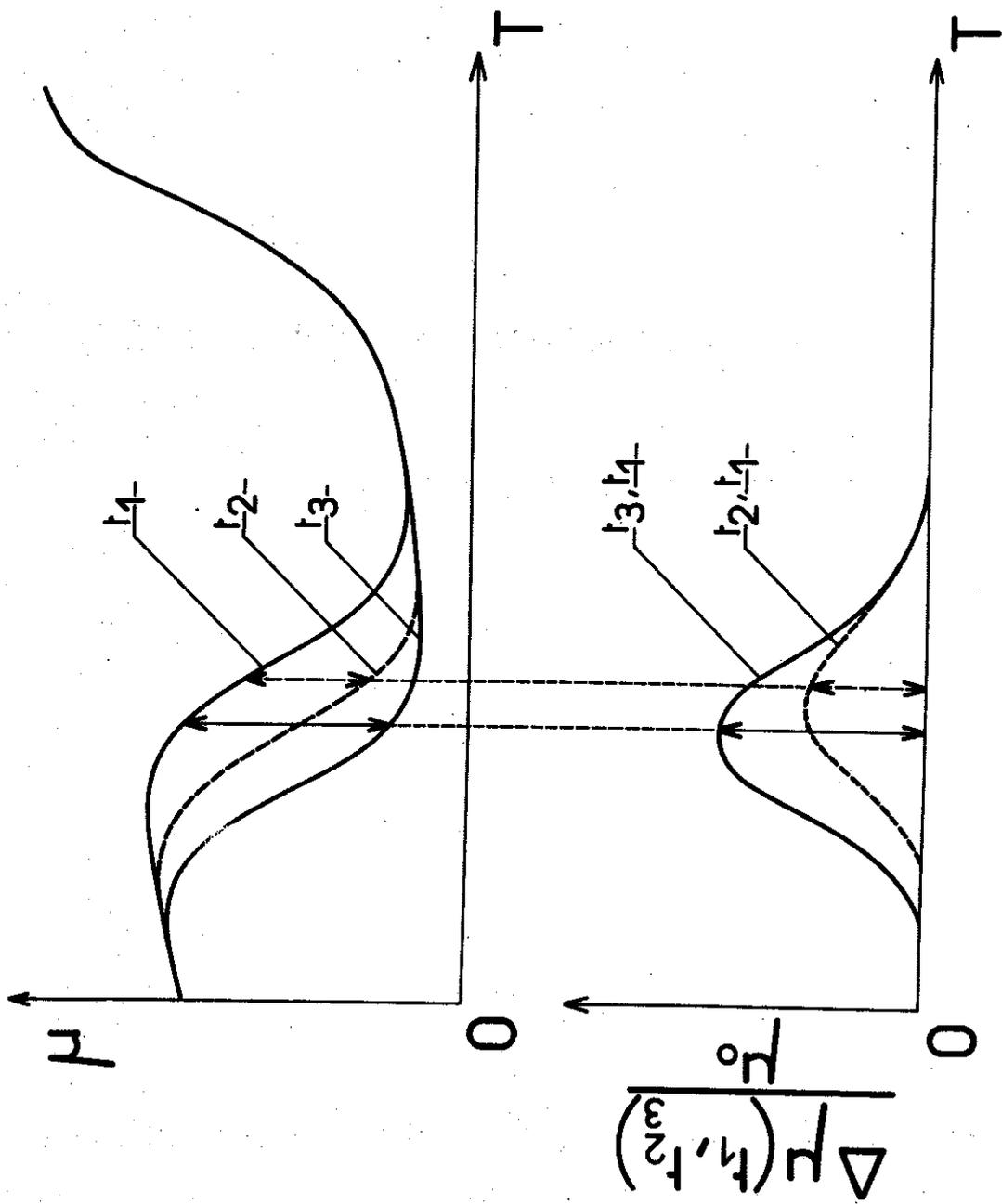


Figure 82 - Comparaison des méthodes de dépouillement des expériences de relaxation magnétique pratiquées à Stuttgart et à Grenoble.

5 - LES STADES III ET IV :

LES LACUNES ET LES COMPLEXES DE LACUNES

5-1 - LE STADE III : LA BILACUNE

5-1-1 - Création des bilacunes

Le stade III est attribué aux bilacunes. La bilacune v_2 est tenue pour plus mobile que la monolacune dans les matériaux C.F.C. (1)(2) alors que les complexes d'ordre supérieur, v_n , sont moins mobiles que la monolacune. La principale conséquence de cette hypothèse pour peu que les énergies de migration de v et de v_2 soient assez différentes est l'impossibilité d'observer des bilacunes formées par migration des monolacunes et l'impossibilité d'annihilation des bilacunes par un processus de scission. *Les bilacunes observables sont créées directement dans la manipulation génératrice des défauts.*

Ces manipulations sont par exemple des expériences de trempe à partir de températures de trempe élevées (pour que la concentration de monolacunes soit grande) et à des vitesses de trempe moyenne (pour qu'au cours du refroidissement les monolacunes puissent s'assembler en bilacunes). Ce sont également des expériences d'irradiation. Les calculs de Beeler prévoient en effet dans le cas des métaux C.C. irradiés avec des particules susceptibles de créer des ions primaires de forte énergie (tels les neutrons ou les protons) l'existence d'une concentration de polylacunes élevée relativement à la concentra-

(1) J.M. BARTLETT et G.J. DIENES - Phys. Rev. 89, 848 (1953)

(2) A.G. DAMASK et G.J. DIENES - Points defects in solids. Gordon and Breach - N.Y. (1963)

tion totale de lacunes (soit environ 60%). Ce résultat est confirmé par les expériences de Moser (Thèse 1965). Il trouve en effet dans le fer pollué irradié avec des neutrons, des zones de traînage magnétique (zones IV) qui s'interprètent par la relaxation des défauts de type $v-I^{\dagger}$ comme le montre des expériences de trempe sur du fer pollué. L'existence de ces défauts se comprend mal puisqu'à la température des zones ni la monolacune ni l'impureté en substitution n'a encore migré et que la position des lacunes est à priori quelconque lors de l'irradiation. Le processus de mise en insertion de l'impureté au niveau du stade II donne une réponse à ce problème : l'impureté interstitielle migre à basse température et est piégée par les complexes de lacunes. Si le piège est une bilacune, elle forme un complexe $v-I^{\dagger}$. La concentration relative de bilacunes (20%) rend cet évènement probable (d'après D. DAUTREPPE).

Dans le nickel les zones IV ne sont pas observées. *Nous concluons que les impuretés (le fer) ne passent pas en insertion dans le nickel.* Mais les bilacunes n'en existent pas moins.

Une irradiation électronique crée également des poly-lacunes. L'énergie transmise par un électron à un ion primaire augmente très vite avec l'énergie de l'électron, à cause de l'effet relativiste. Déjà pour des électrons de 3 MeV l'ion primaire peut créer jusqu'à 11 paires de Frenkel. Dans ce cas, ces lacunes sont proches les unes des autres. Si elles sont en interaction, elle forment une bilacune (une trilacune). Cet effet n'existe pas si l'ion primaire ne crée qu'une seule paire de Frenkel, c'est-à-dire dans le cas d'irradiations avec des électrons de faible énergie. La formation de complexes d'intersti-

tiels conserve des lacunes dont l'annihilation est suivie par le stade III pour les bilacunes et par le stade IV pour les monolacunes. Les complexes v_n s'annihilent à des températures de plus en plus élevées.

5-1-2 - Réorientation et structure des bilacunes

On pense naturellement à relier l'évolution des bilacunes à des phénomènes de relaxation magnétique ou mécanique (frottement interne). Les zones de traînage ou les pics de frottement doivent disparaître au stade III (370°K). C'est ce qui a été observé par l'équipe de Stuttgart (A. Seeger et al.). Les énergies de couplage des défauts lacunaires sont faibles et, par suite, l'amplitude des phénomènes de relaxation est très petite. Il a fallu toute la finesse des mesures faites par H. Krönmüller pour mettre cette relaxation en évidence noyée qu'elle est dans la relaxation des complexes d'interstitiels. En effet, les variations relatives de la perméabilité initiale associée au stade III est $\Delta\mu/\mu=0,25\%$ avec $3/10^{18}$ nvt > 1 MeV alors que la variation de la perméabilité initiale associée au stade I_E est $\Delta\mu/\mu=60\%$ avec $1,2 \cdot 10^{17}$ nvt > 1 MeV. Dans les expériences d'irradiation avec des électrons, la variations est $\Delta\mu/\mu=0,03\%$ pour $5 \cdot 10^{17}$ électrons de 2,8 MeV par cm^2 alors qu'elle est $\Delta\mu/\mu=70\%$ pour 10^{18} électrons de 2,5 MeV par cm^2 pour la zone I_E . Les phénomènes de relaxation associés au stade III passent inaperçus dans nos mesures.

La figure 82 explique le passage du tracé des zones de traînage magnétique pratiqué à Grenoble à celui qui est pratiqué à Stuttgart. Les figures 83 et 84 montrent les zones de relaxation trouvées par l'équipe de Seeger, d'une part sur du nickel irradié avec des électrons à 40°C et d'autre part sur

du nickel irradié avec des neutrons à 80°C (1)(2). Deux zones notées III_A et III_B sont observées dans l'expérience d'irradiation avec des électrons. Elles disparaissent bien au stade III comme le montrent les courbes d'annihilation déduites des courbes précédentes (fig. 85). L'expérience d'irradiation avec des neutrons ne révèle qu'une zone III_A. A. Seeger suppose que la zone III_B s'annihile pendant l'irradiation à cause de la température d'irradiation et du décalage entre les courbes d'annihilation des zones III_A et III_B.

Les énergies de réorientation sont les suivantes (tableau XX)

Zones	Tr °K	Ev Er
III _A	250	0,78
III _B	280	0,87 ?

TABEAU XX

Notons que ces zones peuvent être reliées à des pics de frottement interne dans du nickel écroui⁽³⁾. Nous interprétons les zones comme des structures différentes de la bilacune, créées lors de l'irradiation.

Les 3 premières structures sont $v_2^{\alpha\alpha(110)}$, $v_2^{\alpha\alpha(200)}$

(1) H. KRONMULLER, H.E. SCHAEFFER, M. RIEGER - Phys. Stat. Sol. 9, 863 (1965)

(2) A. SEEGER, H. KRONMULLER et M. RIEGER - Z. für Ang. Phys 18, 377 (1965)

(3) A. SEEGER et F.J. WAGNER - Phys. Stat. Sol. 9, 583 (1965)

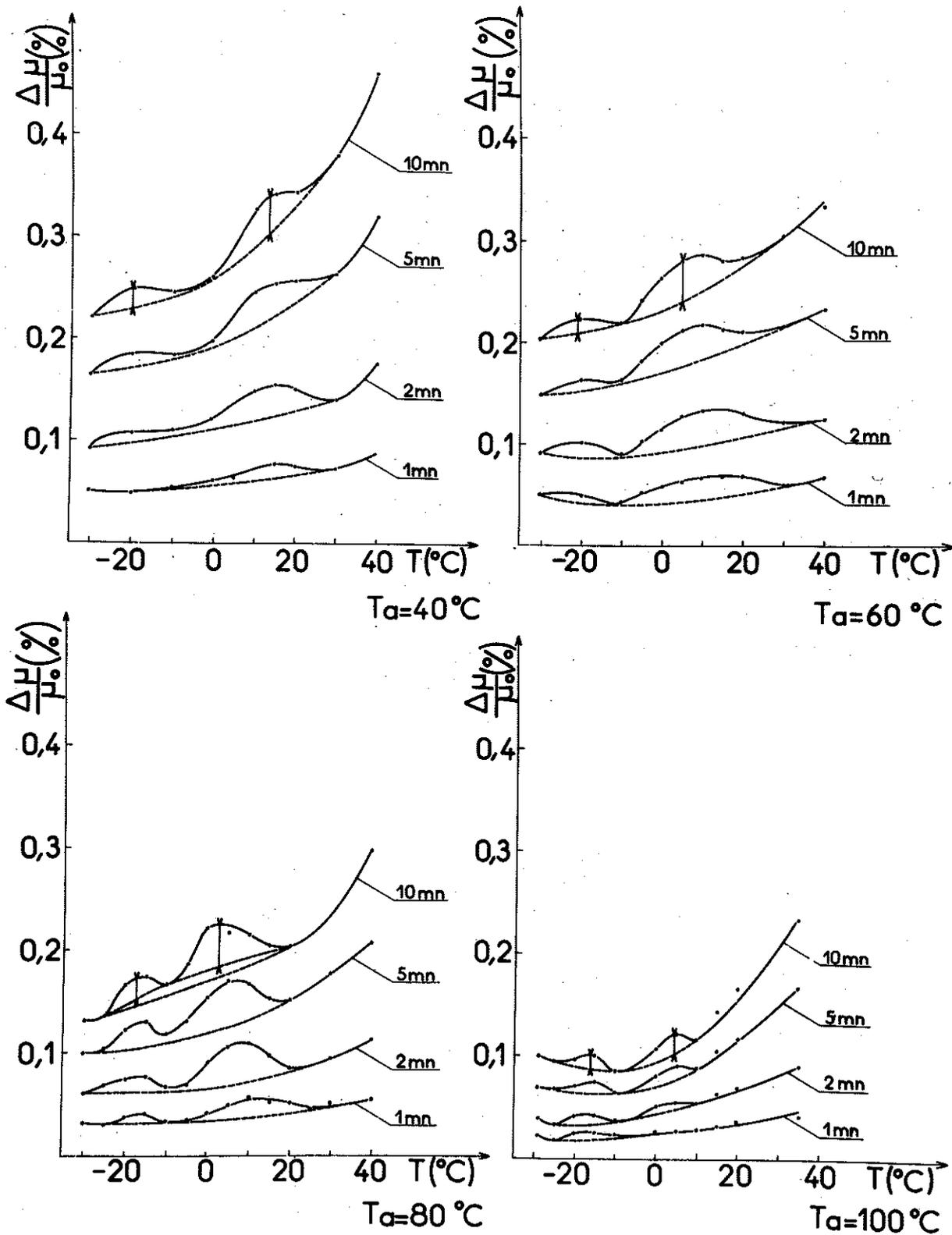


Figure 83 - Relaxation de la perméabilité initiale de nickel pur irradié avec 5.10^{17} électrons/cm² de 2 MeV à 320°K. D'après KRONMÜLLER et al.

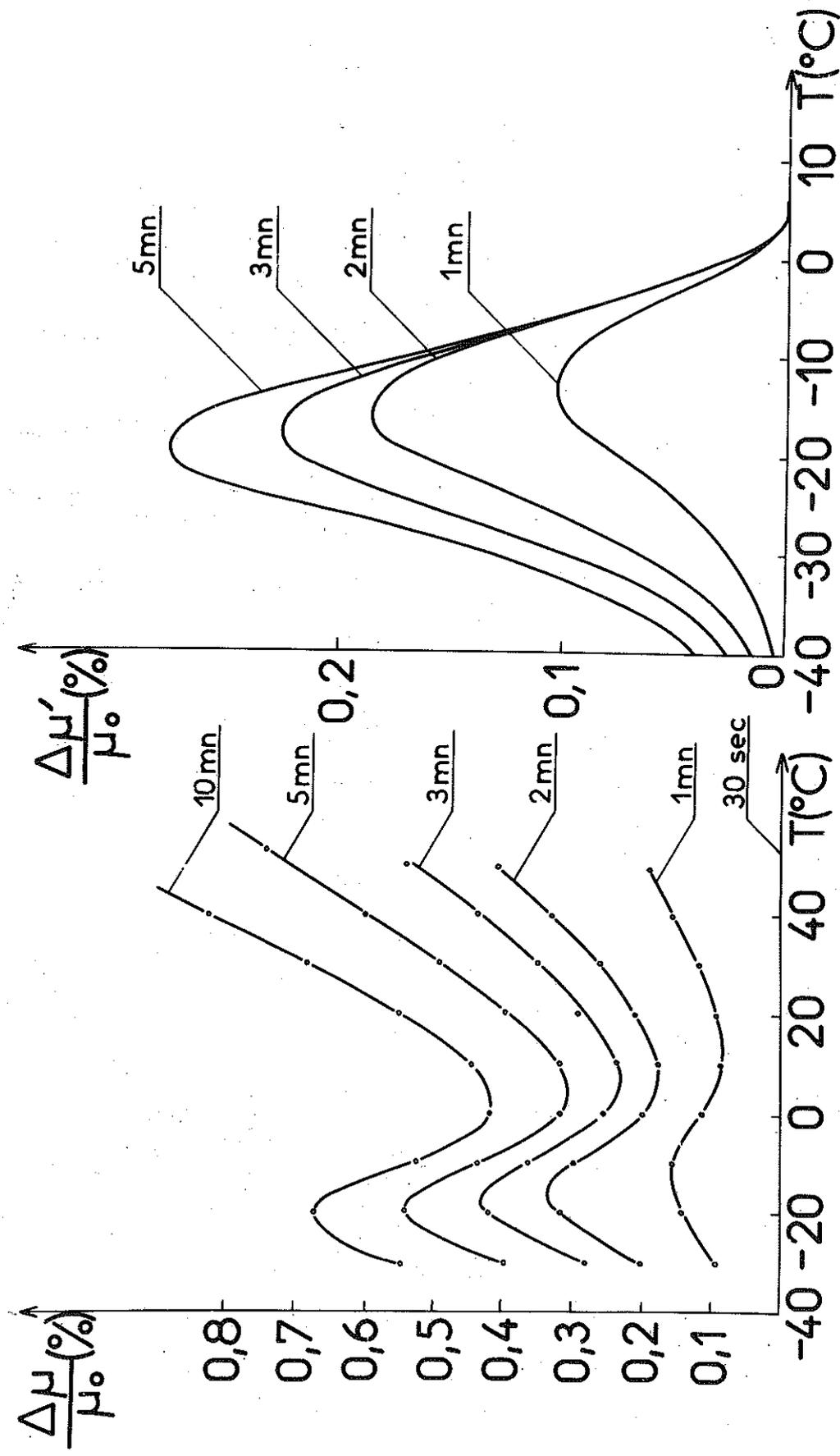


Figure 84 - Relaxation de la perméabilité initiale de nickel pur irradié avec 2.10^{18} nvt à 350°K .
 D'après A. SEEGER et al.

et $v_2^{\alpha\alpha(211)}$. Le centre de gravité de $v_2^{\alpha\alpha(110)}$ est le point δ commun aux deux cellules de Wigner-Seitz centrées sur les deux lacunes. Par suite, la migration du défaut est simultanée avec la réorientation. Le centre de gravité de $v_2^{\alpha\alpha(200)}$ (2ème groupe) est le point β . Or, la symétrie G_d de $v_2^{\alpha\alpha(200)}$ (défaut quadratique) est inférieure à la symétrie G_β (holoédrie du groupe du cube). 3 structures ont donc même centre de gravité et il existe, par suite, une possibilité de réorientation de ces structures à centre de gravité constant. Le centre de gravité de $v_2^{\alpha\alpha(211)}$ (3ème groupe) est le point δ commun aux deux cellules centrées en $a/2(110)$ et $a/2(101)$. Donc la migration de ce défaut est simultanée avec sa réorientation.

Seuls parmi les 3 groupes, les défauts du groupe 2 peuvent satisfaire une relation du type $E_g > E_r$. La réorientation du défaut résulte de la migration simultanée de 2 ions: 4 chemins sont possibles. Si ces défauts existent et peuvent migrer sans se transformer, les défauts du 1er ou du 3ème groupe qui sont des structures de col pour le processus de migration sont instables (ou peu métastables). Sinon l'annihilation des défauts est leur transformation en défauts du 1er ou du 3ème groupe. Les caractéristiques de la guérison des zones III_A et III_B permettent de proposer les structures associées.

5-1-3 - Annihilation des bilacunes

L'énergie de guérison de la zone III_B a été calculée par l'équipe allemande. La valeur indiquée et le nombre de sauts de réorientation avant demi-guérison déduit des courbes d'annihilation d'échantillons irradiés avec des électrons sont les

suivants : (tableau XXI)

Zone	Tg	E _g (eV)	n
III _A	376 [†]	0,78 (?)	6.10 ⁵
III _B	370	1,0	4,5.10 ⁴

TABLEAU XXI

Elle semble plus élevée dans les expériences d'irradiation avec des neutrons. Comme l'énergie de guérison E_g de III_B est différente de l'énergie de réorientation, la structure de III_B doit être v₂^{αα(200)} et la réorientation s'effectuer à centre de gravité fixe. La zone III_A est attribuée à un défaut de structure v₂^{αα(110)}. La position de col pendant la migration de v₂^{αα(200)} est alors v₂^{αα(211)}. Il faut rejeter en effet la position v₂^{αα(110)} parce que cette structure est supposée stable et que le processus de disparition de v₂^{αα(200)} serait un changement de structure en v₂^{αα(110)}. Il en résulterait disons vers 360°K une croissance de la zone III_A au dépend de la zone III_B qui n'est pas observée, (fig. 86).

La conséquence de cette interprétation des expériences est la difficulté de former le complexe v₂^{αα(110)} : il est en effet plus facile pour le défaut du 2ème groupe de passer par une position du 3ème groupe que par une position du 1er.

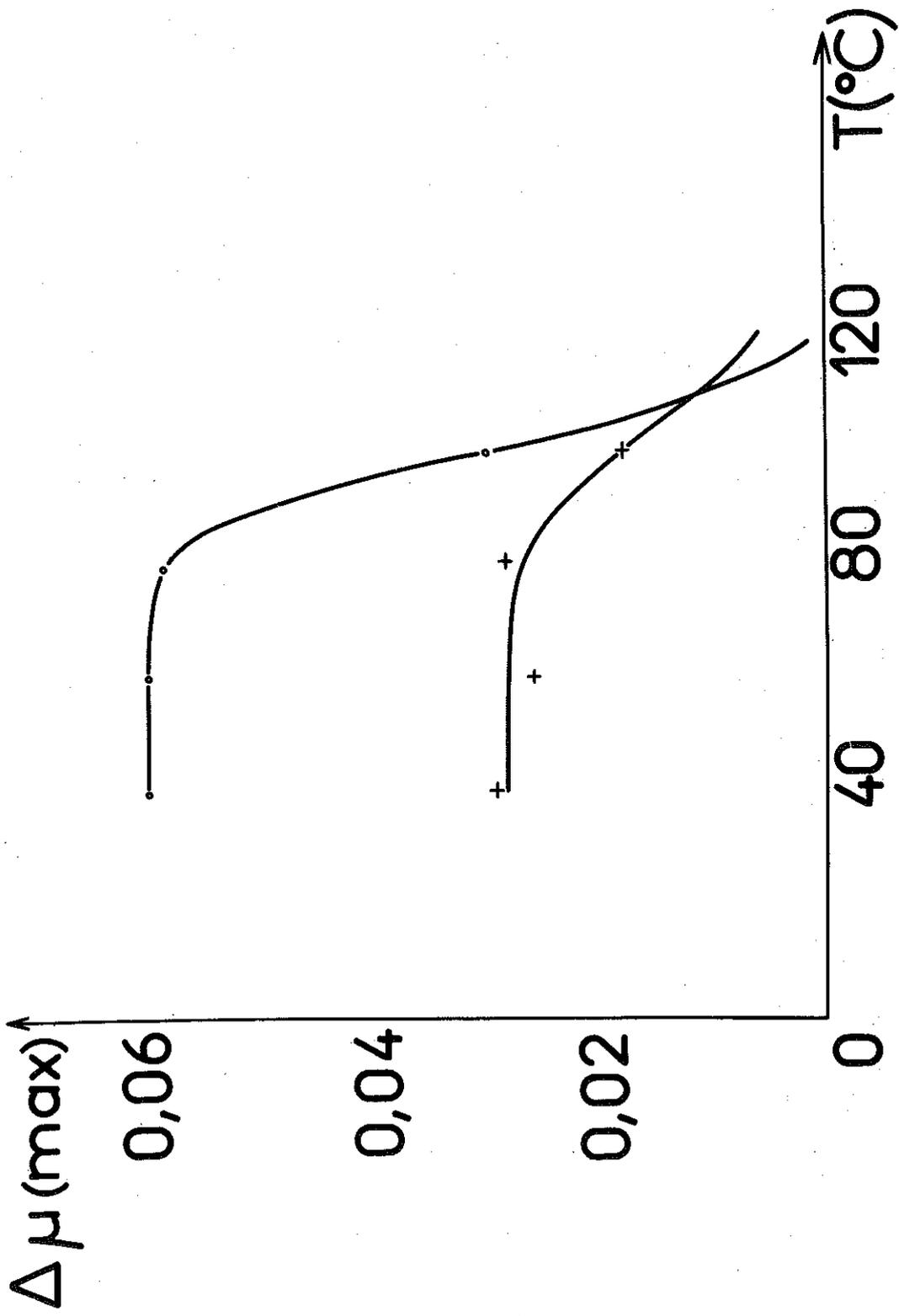


Figure 85 - Annihilation des zones de traînage déduite des courbes de la figure 83.

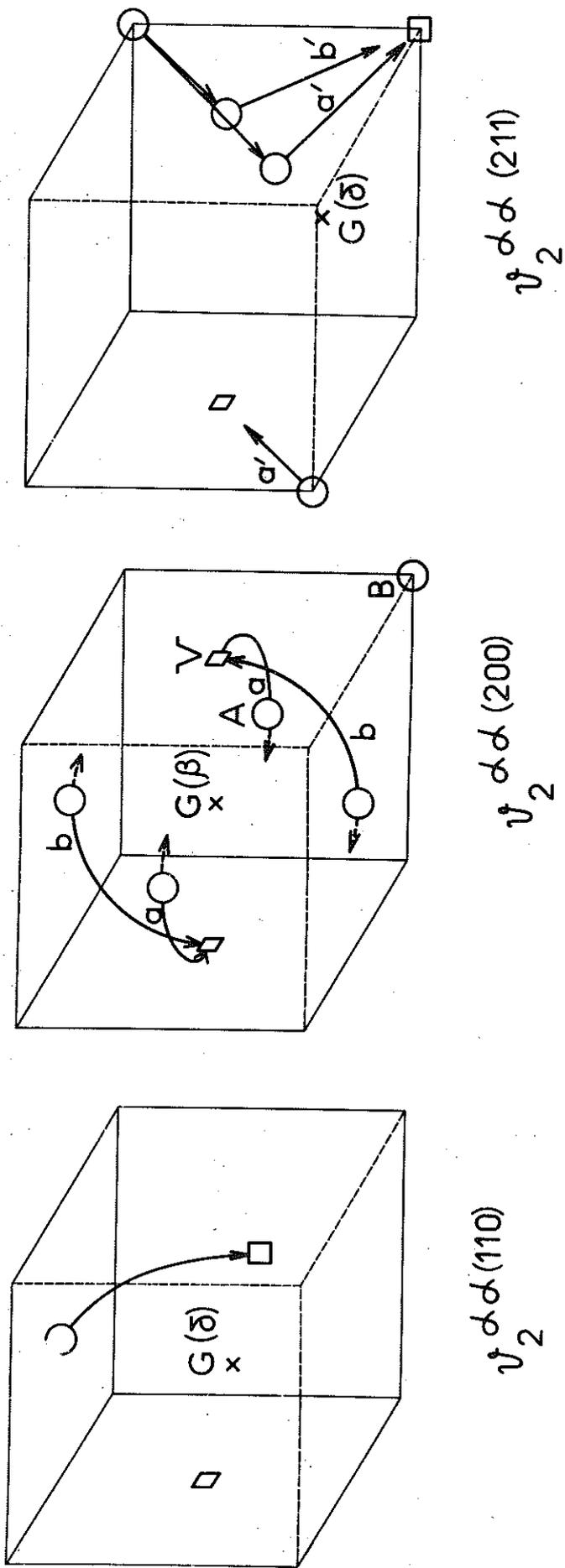


Figure 86 - Structures et reorientations possibles pour la bi-lacune. Suivant (a) et (b) la réorientation de la bi-lacune s'effectue à centre de gravité constant. Suivant (a') la réorientation de la bi-lacune en position de troisième voisin s'effectue suivant un processus de migration simultané. Dans un processus de migration en 2 temps, la position de col peut être en premier voisin (a'), deuxième voisin (b'), troisième ou quatrième voisin.

Il faut aussi remarquer le nombre anormalement élevé de réorientation du défaut III_A avant son annihilation. Dans le cadre de l'interprétation, cela se comprend seulement par des interactions répulsives de cette structure avec les autres défauts.

On peut avoir un ordre de grandeur du couplage magnéto-cristallin des bilacunes par comparaison des champs de traînage avec la zone I_E . Comme la perméabilité initiale du nickel à la température ambiante est 200 G/Oe environ, le champ de traînage de la zone III_B dans le nickel irradié avec des électrons est environ $5 \cdot 10^{-3}$ mOe/G. Or, le stade III représente environ 2% du revenu total de la résistivité. Les réactions d'annihilation suivantes de bilacunes se font concurrence.

$$\left\{ \begin{array}{l} v_2 + v \rightarrow v_3 \\ v_2 + v_2 \rightarrow v_4 \\ v_2 + i_n \rightarrow i_{n-2} \\ v_2 + v_n \rightarrow v_{n+2} \end{array} \right.$$

Le revenu de la résistivité et la libération d'énergie stockée suivent la 3ème réaction, la disparition du traînage magnétique, l'ensemble des réactions. Un calcul par excès de l'énergie de couplage s'appuie sur l'hypothèse que le revenu de la résistivité au stade III représente l'ensemble des bilacunes donc $C_{v_2} < 0,1 C_i$

$$h_1 \propto \frac{C_1 w_1^2}{T_1}$$

$$h_2 \propto \frac{C_2 w_2^2}{T_2}$$

$$C_2 = 0,1 C_1, \quad h_1 = 50 \text{ mOe/G}, \quad h_2 = 10 \cdot 10^{-3} \text{ mOe/G} \quad (10^{18} \text{ e1/cm}^2)$$

$$T_1 = 50^\circ\text{K}, \quad T_2 = 300^\circ\text{K}$$

Toutes choses étant supposées égales par ailleurs, l'ordre de grandeur de l'énergie de couplage est :

$$w_{V_2} < 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$

L'équipe allemande indique une cinétique de disparition du 2ème ordre pour le stade III (et pour la zone III_B en particulier). La conclusion n'est pas catégorique et un ordre 2 approximatif peut-être expliqué par la multiplicité des processus d'annihilation dans lesquels la bilacune est impliquée. La réaction d'annihilation avec les complexes d'interstitiels n'est assurément ni du 2ème ni du 1er ordre. Sa cinétique est plutôt une cinétique de guérison de défauts dans les dislocations. F. Bell montre par des mesures d'énergie stockée qu'en effet la libération de l'énergie n'obéit pas à une cinétique bien définie (elle se rapproche en fait plutôt du 1er ordre)⁽¹⁾. De même C. Frois analyse par une mesure de la résistivité la cinétique d'annihilation du stade III dans l'aluminium irradié avec des neutrons. Elle trouve une cinétique de la forme :

$$C = C_0 \exp -A\sqrt{t}$$

qui rend compte de l'annihilation de défauts ponctuels dans les dislocations⁽²⁾.

L'explication du stade III ainsi analysé, semble cohérente. Peut-être une détermination plus précise des énergies de guérison (en particulier du stade III_A) conduirait-elle à

(1) F. BELL - Acta Met. 13, 363 (1965)

(2) C. FROIS - Diskussionstagung über atomare Fehlstellen und Strahlenschädigung - Europahaus Schlierssee. 21.9.65

revoir l'attribution des structures proposées. Notons que l'hydrogène dissout dans le nickel diffuse vers 360°K avec une énergie d'activation de 0,13 puis 0,4 eV⁽¹⁾.

5-2 - LE STADE IV - LA MONOLACUNE, LES COMPLEXES DE LACUNES

5-2-1 - Le stade IV : la monolacune

Comme le montre B. Deviot et al⁽²⁾, la pureté joue un rôle fondamental dans l'étude des lacunes créées par trempe dans le nickel : le nickel le plus pur qu'ils aient utilisé ne présente aucun stade de revenu visible au-dessus de la température ambiante. Par ailleurs H. Wuttig et H.K. Birnbaum⁽³⁾ trempent du nickel de pureté 99,999% dans la saumure. Dans une expérience de revenu de la résistivité, ils observent deux stades (vitesse de trempe 10^{4°}/sec). Au premier, à 320°K, les auteurs associent un phénomène de relaxation magnétique, mis en évidence dans un nickel trempé différemment (vitesse de trempe 10^{3°}/sec, milieu de trempe CO+CO₂). Plutôt que la migration des bilacunes proposée par les auteurs, nous soupçonnons la migration du carbone mis en solution pendant la trempe. Au deuxième stade, à 410°K, ils attribuent l'annihilation des monolacunes.

Nous avons refait cette expérience en trempant du nickel dans l'hélium très pur à 99,999% refroidi à la température de l'azote liquide. L'échantillon est un fil de 10/100 mm de diamètre (les américains utilisent des fils de 25/100 de mm de diamètre). La vitesse de trempe n'a pas été mesurée mais est

(1) A. MARCHAND - C.R. Acad. Sc. 254, 4284 (1962)

(2) S. SCHERRER, H. OCTOR et B. DEVIOT - C.R. Acad. Sc. 261
357 (1965)

(3) H. WUTTIG, H.K. BIRNBAUM - Acta Met. 14, 58 (1966)

comparant avec l'expérience faite dans des conditions analogues par l'équipe de Nancy (fil de 8/100 mm de diamètre, vitesse 14.600°/sec) nous l'estimons à 10^4 /sec. La température de trempe mesurée avec un pyromètre, est 1200°K. La résistivité est mesurée à la température de l'hydrogène liquide après chaque palier de 10 minutes tous les 20° (fig. 40). Nous observons un stade à 410°K analogue à celui de Wuttig. Aucun stade ne le précède. Nous ne trouvons pas de stade à 500°K, température à laquelle le stade IV dans le nickel est ordinairement placé. Enfin vers 570°K débute le stade V de recristallisation. Comme Wuttig et Birnbaum nous attribuons le stade à 410°K à l'annihilation des monolacunes. La variation de résistivité associée au stade IV est $1,4 \cdot 10^{-10}$ $\Omega \cdot \text{cm}$.

Nous n'avons pas évalué nous même l'énergie de migration de la monolacune. Mais entre diverses isothermes, Wuttig et al. trouvent les valeurs suivantes :(tableau XXII)

T_c	100	110	125	145
EeV	1,05	0,99	1,17	

TABLEAU XXII

soit $E=1,1 \pm 0,1$ eV

Remarquons que cette valeur a été proposée par ailleurs par F. BELL. Cependant la valeur généralement admise pour la migration des monolacunes est 1,5 eV⁽¹⁾.

(1) D. SHUMACHER, W. SCHULE et A. SEEGER - Z. Naturf. 17, 228 (1962)

5-2-2 - Les complexes de lacunes

Nous avons trempé du nickel pollué avec 1000 ppm de fer. Le stade IV a été observé, mais il est décalé de 30° (400°K) il semble que les lacunes soient piégées par les atomes de fer. Une dépression de la courbe vers 240°K n'a pas été expliquée, fig. 39.

Pour mettre les lacunes en évidence par traînage magnétique, nous avons suivi la relaxation magnétique d'échantillons pendant l'irradiation d'un flux important de neutrons (2.10^{12} n/sec) à des températures comprises entre 390 et 620°K (le point de Curie du nickel). Dans les échantillons de nickel pur, aucun traînage magnétique n'a été observé ainsi qu'il a été dit au § 2.3.2. Par contre, dans un échantillon contenant 10.000 ppm de fer, nous trouvons un phénomène de relaxation magnétique activé thermiquement. Nous déduisons dans la première expérience que les lacunes existent; mais le couplage magnéto-cristallin est faible : *la structure des lacunes est v_α* . La figure 87 montre les courbes normalisées de relaxation obtenues au début de l'irradiation (voir fig. 39). La largeur de spectre est importante : $K=60$, fig. 88. L'énergie d'activation de réorientation moyenne est $E_r=0,98$ eV et la largeur du spectre en énergie est 0,30 eV. Il existe donc diverses structures complexes $v-I^\dagger$ que nos expériences n'ont pas été capables de séparer. Un échantillon ainsi irradié, recuit à 600°K puis réirradié présente un phénomène de relaxation magnétique qui n'est pas activé thermiquement. Sans doute est-ce là l'effet d'un ensemble de défauts de type v_n-I^\dagger qui se réorientent à diverses températures.

De même que les interstitiels, les lacunes forment des complexes qui évoluent par transformation de complexes plus petits en complexes plus grands. L'évolution aboutit à des boucles de dislocations. On voit, en effet, au microscope électronique apparaître de petites taches noires (fig. 80) en plus des boucles d'interstitiels dans les échantillons irradiés avec des neutrons et traité à 790°K : à cette température les complexes de lacunes sont assez importants pour être visibles au microscope. Après recuit à 1000°K et comme on s'y attend de boucles de dislocations, les boucles d'interstitiels et les petites taches supposées être des boucles de lacunes ont disparu (stade V).

Les stades IV à 500°K observés sur des échantillons trempés seraient dûs à des effets d'impuretés piégeantes (d'énergie de liaison $1,5-1,1=0,4$ eV). Les stades IV observés après une irradiation avec des neutrons décrivent l'annihilation des lacunes dans les interstitiels pendant leur vol d'un complexe de lacunes v_n à un autre, c'est-à-dire pendant l'évolution des complexes de lacunes. Ils décrivent aussi l'annihilation des interstitiels dans les lacunes pendant leur vol d'un complexe d'interstitiels i_n à un autre. Le stade IV observé par Bell par des mesures d'énergie stockée est trop large pour être expliqué par l'annihilation d'un défaut bien défini (en l'occurrence la monolacune).

Ainsi l'interprétation établit-elle une analogie étroite entre l'évolution des interstitiels au stade II et celle des lacunes au stade IV et au-delà.

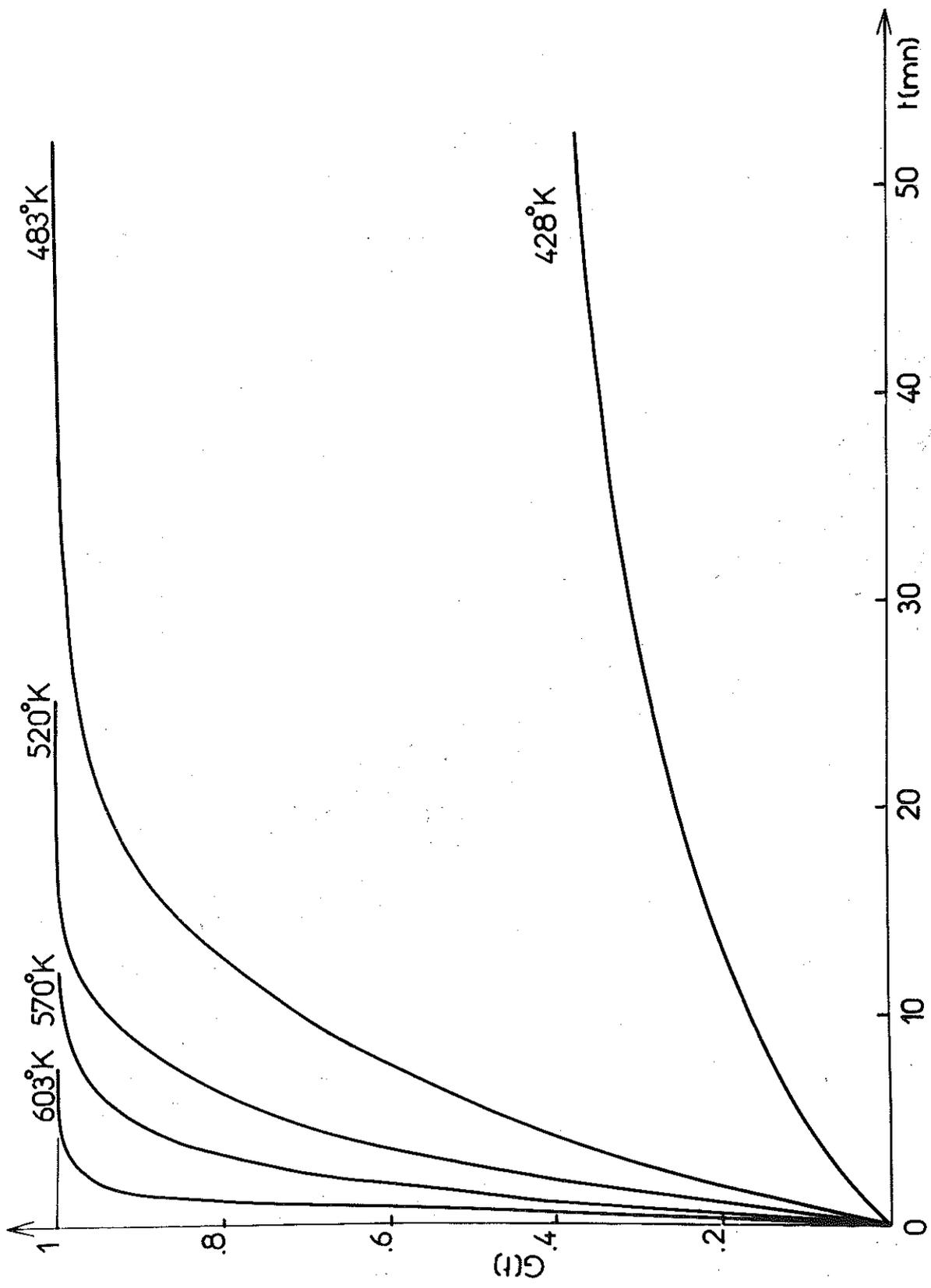


Figure 87 - Courbes normalisées de la relaxation de la perméabilité initiale de nickel pollué avec 10.000 ppm de fer pendant l'irradiation avec des neutrons.

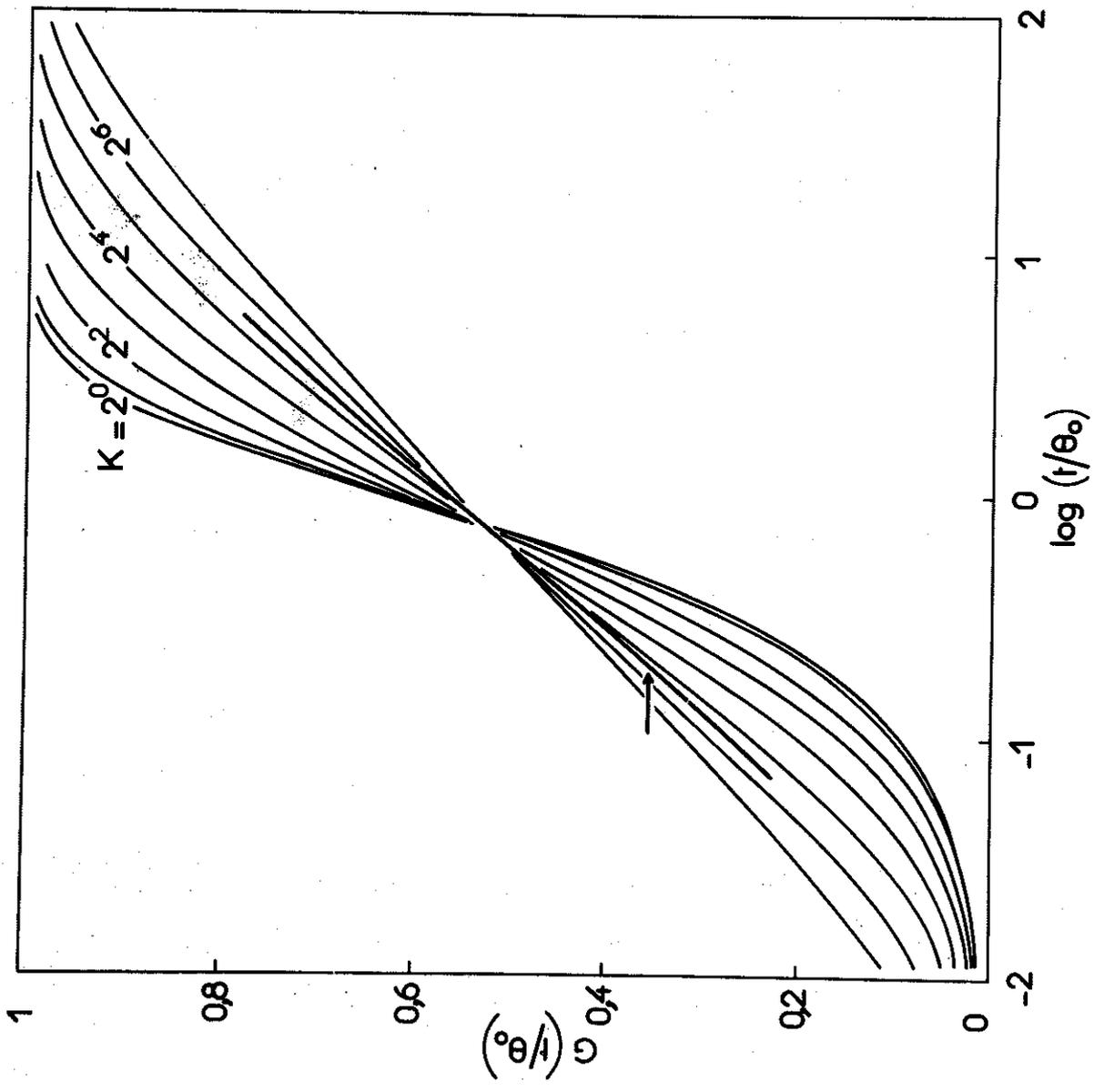


Figure 88 - Détermination de la largeur du spectre des énergies d'activation de la zone IV.

CONCLUSION

L'élaboration d'un modèle procède d'une part de la masse des renseignements expérimentaux qu'il est possible de rassembler sur le sujet. Elle procède, d'autre part, d'un ensemble de concepts qui permettent de ranger les données expérimentales dans une construction, le modèle, qui doit être sans contradictions internes.

Pour rassembler des données expérimentales, nous avons volontiers mis en oeuvre des méthodes d'investigations différentes et concourantes qui permettent de saisir les défauts suivant des angles différents. Il nous a également paru nécessaire d'utiliser des matériaux bien définis et en particulier des métaux de la plus grande pureté.

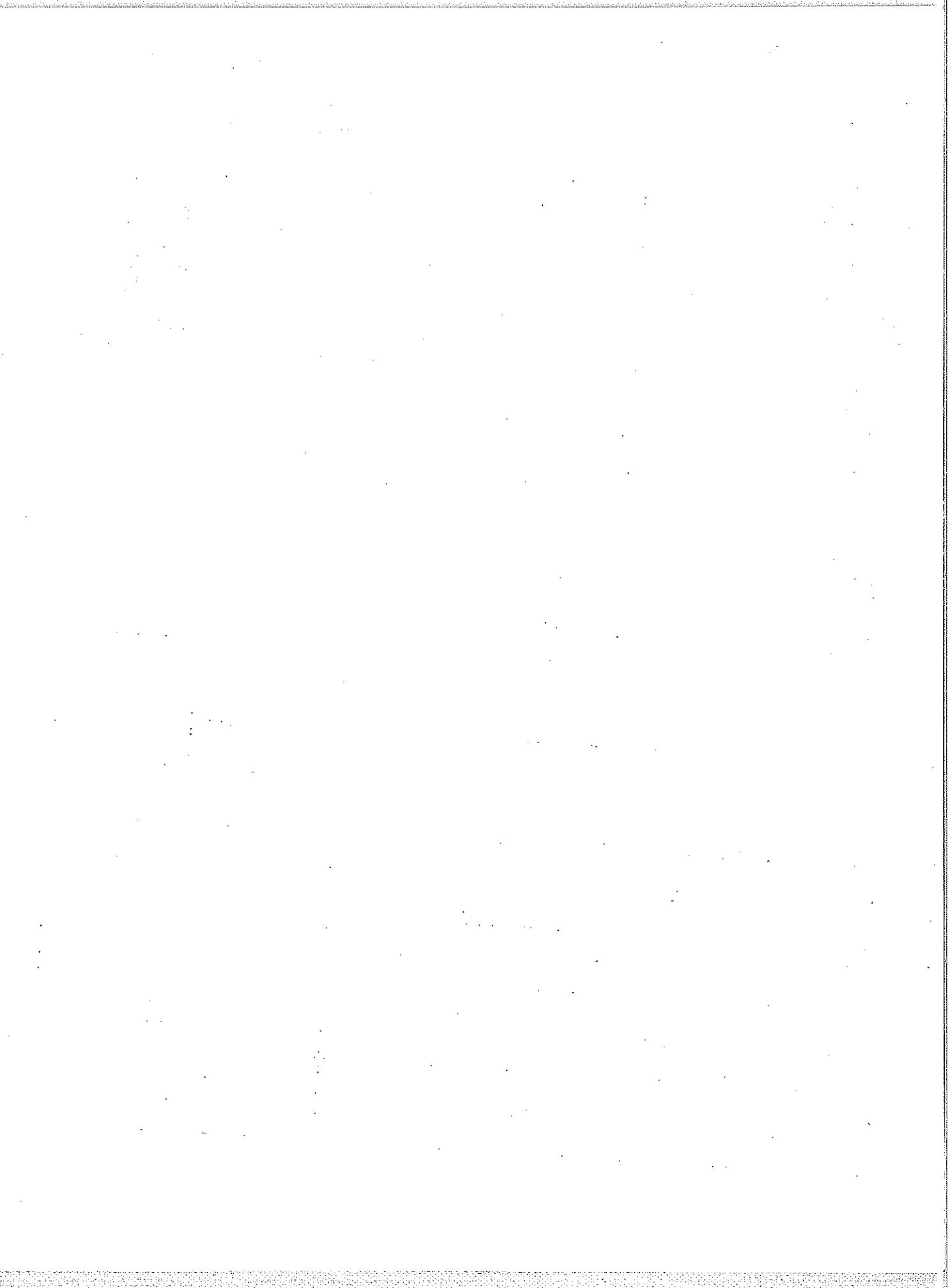
Les concepts sont introduits par la nécessité d'interpréter les expériences. Ceux qui ont été utilisés dans ce travail sont rassemblés ci-dessous. Ce sont :

- a) - la notion de structure possible pour les défauts pour expliquer la diversité des zones de traînage et des stades de revenu.
- b) - une analyse simple de la migration des défauts basée sur des considérations de symétrie (réorientation avec ou sans migration) pour expliquer les rapports entre les zones de traînage et les stades de revenu.
- c) - l'importance qui est accordée à la notion de peuplement des structures possibles suivant le mode de création des défauts pour expliquer les résultats différents suivant le mode de création.

d) - l'importance qui est accordée à la topographie des défauts avant migration pour interpréter les cinétiques d'annihilation des défauts mobiles.

e) - la notion d'interaction entre défauts différents qui peuvent modifier les réactions d'annihilation et la notion d'interactions entre composantes d'un même complexe qui pilotent des changements de structures.

Ce sont là des idées raisonnables. Le modèle proposé remplit, nous semble-t-il, les critères de simplicité et de cohérence que nous nous étions fixés. Il est rassemblé dans le tableau XXIII.



Nomenclature des stades	I_B	I_C	I_D	I_E	II'_A
Nature du défaut	$(v-i)_1$	$(v-i)_2$	$\sum (v-i)_n$	i	$i-I^\dagger$
Structure du défaut en position de puits	$v-i^{\alpha\alpha}(211)$ (001)	$v-i^{\alpha\alpha}(310)$ (001)	$v-i^{\alpha\alpha}(kk0)$ $k > 4$ et $v-i^{\alpha\alpha}(k00)$ $k > 2$	$i\alpha(100)$	$i-I^{\dagger\alpha\alpha}(110)$ (001) ou $i-I^{\dagger\alpha\alpha}(110)$ (010) ou $I\alpha(100)$
Structure du défaut en position de col	$v-i^{\alpha\beta}(221)$	$v-i^{\alpha\beta}(311)$	—	$i\beta$?
Température T_r pour laquelle $\theta_r = 3'$ ($^{\circ}K$)	29	40	—	50	58
Energie de réorientation E_r (eV)	0,07 ₅	0,10 ₅	—	0,14 ₅	0,15 (I=Fe) 0,16 (I=Mg)
Largeur du spectre E_r K	?	?	—	1 (2 avec n°)	3
Energie de couplage magnéto-ristallin : w	?	?	—	$2 \cdot 10^{-3}$ et $1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Température de demie-guérison T_g ($^{\circ}K$)	31	42	54	62	78
Ordre de réaction : γ	?	1	1→2	≈2	1
Energie de guérison E_g (eV)	0,08	0,11	0,12+0,14	0,14 ₅	0,20 (I=Fe) 0,20 (I=Mg)
Nombre moyen de sauts n	≈2	≈5	≈0	≈200 (n°) ≈1000 (e^-)	≈2700

II _B	II _{C,D...}	III _A	III _B	IV	V
i_2	$\sum i_n - I^\dagger$ $\sum i_n$	$(v_2)_1$	$(v_2)_2$	v_{v-I^\dagger}	dislocations ($\sum v_n, \sum i_n$)
i_2 $\alpha\alpha(110)$ $2(010)(001)$	platelet (?)	v_2 $\alpha\alpha(110)$	v_2 $\alpha\alpha(200)$	v_α	boucles
i_2 $\alpha\beta(100)$ (010) (?)	—	v_2 $\alpha\delta$ (?)	v_2 $\alpha\alpha(211)$	v_δ (?)	—
84	120→300	250	280	— 480	—
0,21	0,2+0,8	0,78	0,87	— 0,98	—
3	6→16	?	?	— 60	—
$1,1 \cdot 10^{-3}$?	?	$0,2 \cdot 10^{-3}$	— ?	—
102	>120	370	376	410 500	≈900
1	1→2	-	1→2	2	—
0,31	0,3+0,8	0,78 (?)	1,0	1,1 1,5(?)	—
3100	?	$5 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^4$	10^4	—

Nomenclature des stades	I_B	I_C	I_D	I_E	II'_A
Processus de guérison	$(v-i)_1 \rightarrow 0$	$(v-i)_2 \rightarrow 0$	$(v-i)_n \rightarrow 0$	$v+i \rightarrow 0$ $i+i \rightarrow i_2$	$i-I^+ \rightarrow i+I^+$ $i+i-I^+ \rightarrow i_2-I^+$
Processus de création	e^-	e^-	$e^-, n^0(?)$	e^-, n^0	e^-, n^0 $i-I^+ - v \rightarrow i-I^+$

Tableau XXIII : Tableau récapitulatif du modèle

	<u>v</u>
Interaction fortement répulsive ($W < -2.10^{-2}$ eV)	Interaction attractive ($W > 0$ eV)
I^+	I^+
i_2	v
v_n	v_2
Interaction faiblement répulsive ou nulle ($-2.10^{-2} < W < 0$ eV)	i_n
i	v_n
v	$v_2 \propto \alpha(110)$
v_2	<u>v_2</u>
Interaction attractive ($W > 0$ eV)	Interaction répulsive
$i-I^+$	v
i_n	v_2
	i_n

Interactions proposées entre défauts à longue distance

APPENDICE

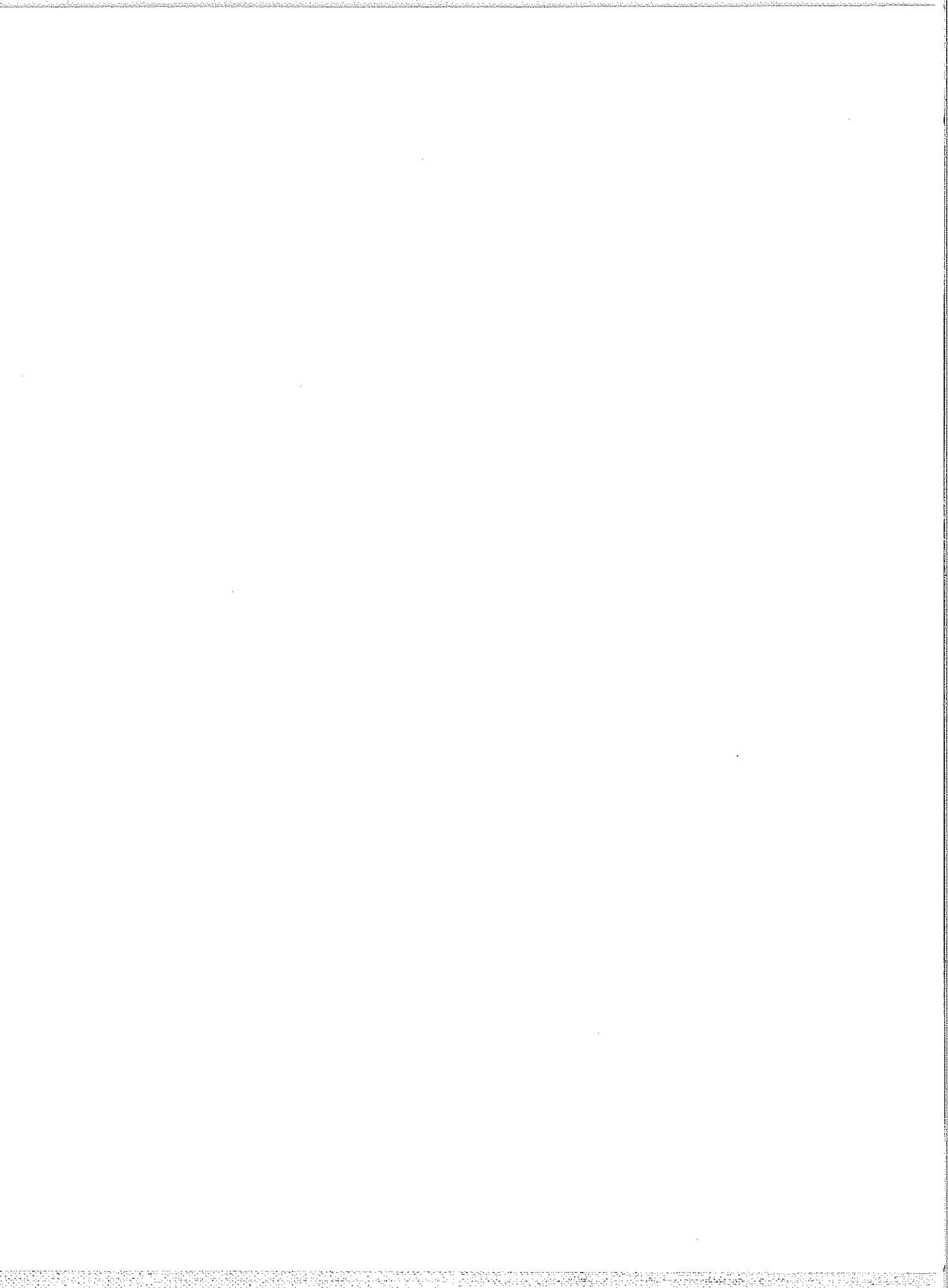
Elément	Concentration en ppm at.	Elément	Concentration en ppm at.
Li	0,065	Ca	0,35
C	20	Sc	<0,035
N	0,17	Ti	0,1
O	20	V	<0,035
F	1	Cr	0,08
Na	0,1	Mn	<0,035
Mg	0,3	Fe	3
Al	4	Co	<0,75
Si	<1	Cu	<0,07
S	<1	Zn	<0,12
Cl	0,6	Ag	0,15
K	0,6		

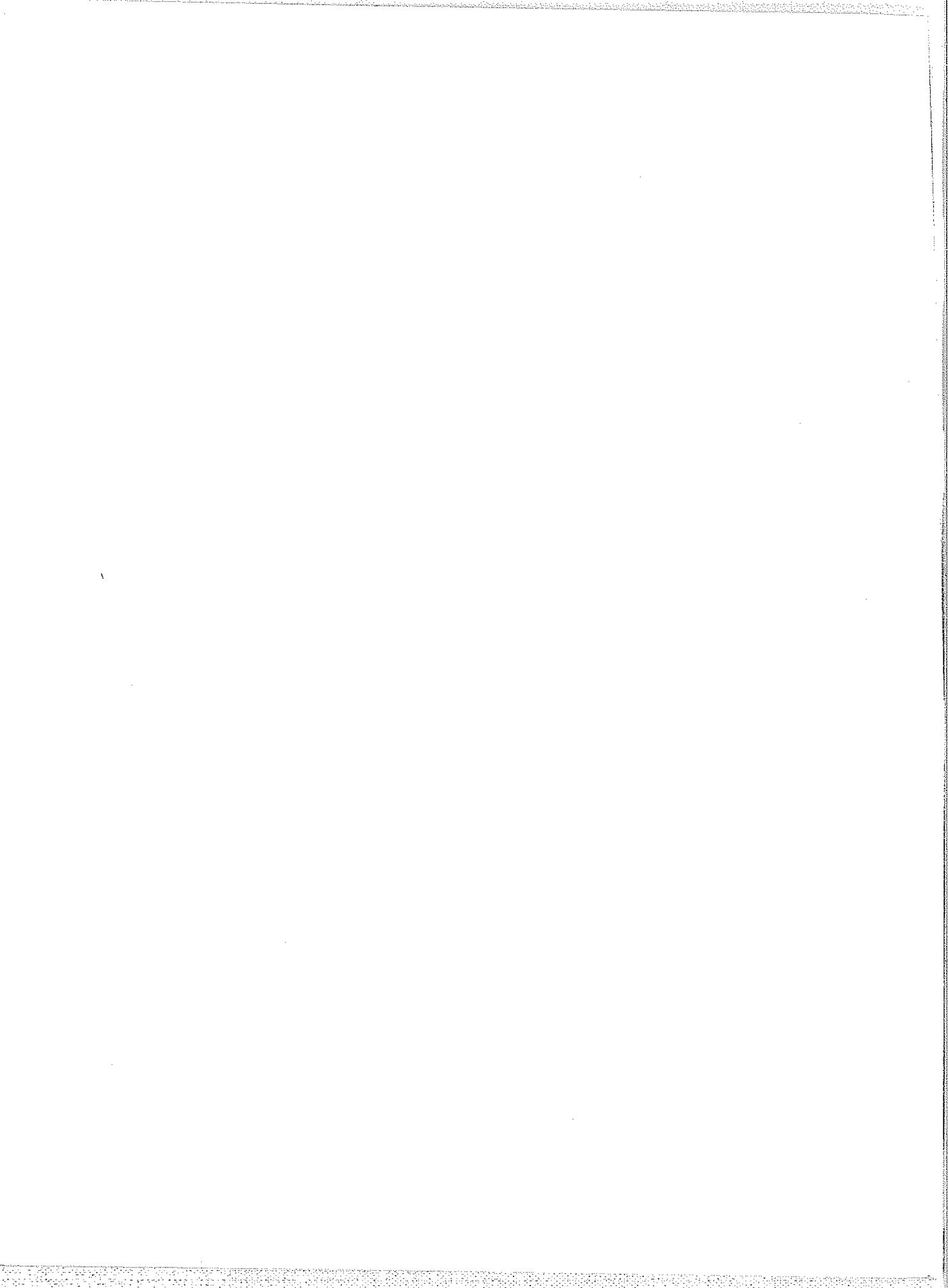
TABLEAU XXIV

Analyse par spectrométrie de masse à étincelles d'un échantillon de nickel Lights préparé par la méthode de la zone fondue - Analyse faite par Mlle M. BOISSIER

Elément	C	O	Mg	Al	Si
Concentration en ppm at.	50	170	45	27	20

Analyse d'après Johnson-Matthey d'un échantillon de nickel Johnson-Matthey







DERNIERE PAGE D UNE THESE

VU

Grenoble le

Le Président de la thèse

A handwritten signature in black ink, consisting of several stylized, overlapping loops and a long horizontal stroke extending to the right.

VU

Grenoble le

Le Doyen de la faculté des Sciences

VU; et permis d'imprimer;

Le Recteur de l'académie de Grenoble