

I. Interaction dislocation-impuretés, nuages de Cottrell

On considère une dislocation coin, dirigée suivant l'axe Oz et dont le vecteur de Burgers \mathbf{b} est dirigé suivant Ox. Cette dislocation se trouve dans un matériau cristallin qui contient des impuretés diluées (supposées toutes identiques) dont on notera $c(\vec{r}, t)$ la concentration. Loin de la dislocation, cette concentration est c_0

A une impureté est associé un "volume d'excès" δV , qui traduit le fait que sa taille étant différente de celle des autres atomes il y'a dans son voisinage une dilatation ($\delta V > 0$) ou une contraction ($\delta V < 0$) locale du réseau.

On peut montrer que en présence de la dislocation coin, l'énergie potentielle d'une impureté s'écrit sous la forme:

$$W(r, \theta) = K \frac{bG(\delta V) \sin \theta}{r}$$

où on a repéré la position de l'impureté par ses coordonnées cylindriques. r est donc la distance à l'axe Oz, θ l'angle avec l'axe Ox. G est le module de cisaillement du solide, K une constante numérique ($K = 1/3\pi$), et b le module du vecteur de Burgers.

- 1) Faire un schéma précisant la situation et les notations.
- 2) Expliquer **qualitativement** l'origine de l'énergie potentielle (1), et des différents facteurs la composent. Discuter en particulier la variation en fonction de r , θ , et du signe de δV .
- 3) Ecrire l'équation qui régit l'évolution de $c(\vec{r}, t)$ sous l'effet combiné de la diffusion et de la force qui dérivent de l'énergie potentielle (1). On notera D le coefficient de diffusion des impuretés.
- 4) Quelle est la solution stationnaire d'équilibre de cette équation? (NB: on ne cherchera pas à résoudre explicitement l'équation). En supposant cette solution stationnaire atteinte, quelle est l'allure des lignes d'isoconcentration dans le plan xOy ?
- 5) Montrer que la solution stationnaire ne peut pas être correcte au voisinage de $r = 0$. Quels phénomènes faudrait il prendre en compte pour étudier le voisinage de $r = 0$ de manière quantitative?
- 6) Sachant que la solubilité de l'impureté dans le matériau est finie, quel phénomène va être observé dans le voisinage de la dislocation?
- 7) Calculer l'ordre de grandeur de la taille de l'amas d'impuretés formé autour de la dislocation. On pourra prendre par exemple la ligne d'isoconcentration $5c_0$. On utilisera des valeurs raisonnables pour G , δV et b .
- 8) Justifier que la formation de ces "nuages de Cottrell" tend à durcir le matériau.

On s'intéresse maintenant à l'aspect dynamique. Pour cela on va envisager le cas (plus simple) d'une dislocation vis située sur l'axe Oz. On montre alors que l'énergie potentielle de l'impureté est de la forme

$$W(r, \theta) = K' \frac{bG(\delta V)}{r}$$

- 9) Justifier l'absence de dépendance en θ dans l'équation précédente
- 10) On suppose que à l'instant initial les impuretés sont réparties de manière uniforme dans le volume. Expliquer alors pourquoi on peut initialement négliger le courant de diffusion.
- 11) Dans cette approximation, montrer que le nombre d'impuretés qui ont rejoint le voisinage de la dislocation après un temps t est proportionnel à $t^{2/3}$, et préciser le coefficient de proportionnalité.

On pourra raisonner de la manière suivante: la vitesse d'une impureté est en l'absence de diffusion proportionnelle à la force qui lui est appliquée. On calculera donc dans un premier

temps le temps $t(R)$ que met une impureté pour rejoindre la dislocation (c'est à dire pour arriver en $r = 0$) lorsqu'elle part à $t = 0$ d'une distance R . On exprimera ensuite le fait que au bout du temps $t(R_0)$, toutes les impuretés qui étaient initialement contenues dans un cylindre de rayon R_0 ont rejoint la dislocation.

II Fonction de corrélation de paires

1) Proposer une expression permettant de calculer le nombre de coordination (nombre de premiers voisins) dans un liquide à partir de la fonction de corrélation de paires.

2) Dans un système à deux composants A et B , on est amené à définir 3 fonctions de corrélations de paire, g_{AA} , g_{AB} et g_{BB} . Quelles sont les définitions de ces quantités ?

3) Donner, sur un même schéma, l'allure que vous attendez pour ces 3 fonctions dans le cas où le mélange AB est un sel fondu monovalent, c'est à dire que A désigne un cation (par exemple Na^+) et B un anion (par exemple Cl^-). On remarquera:

-que l'interaction entre deux ions se compose d'une répulsion ("coeur dur") à courte distance, et d'une attraction ou répulsion coulombienne.

-que le système considéré est un liquide dense, non un électrolyte dilué comme vu en travaux dirigés!

1. Coefficient de diffusion dans un film mince

Pour mesurer le coefficient de diffusion dans un film liquide mince (en réalité, il s'agit ici d'un film de cristal liquide) on utilise la méthode suivante. Des molécules fluorescentes en concentration faible sont introduites dans le système, et mélangées aux molécules du fluide. A $t = 0$, on illumine une zone de faible diamètre autour de l'origine avec un faisceau laser qui fait passer les molécules fluorescentes dans leur état excité. Le temps de vie moyen de l'état excité est τ .

1) Si D est le coefficient de diffusion des molécules fluorescentes, écrire en fonction de D et τ l'équation aux dérivées partielles qui régit l'évolution du nombre $n(\vec{r}, t)$ de molécules dans l'état excité par unité de surface (le film est considéré comme bidimensionnel).

2) Si on suppose que à $t = 0$ les molécules dans l'état excité sont localisées à l'origine. Montrer que la solution de l'équation précédente peut s'écrire sous la forme:

$$n(\vec{r}, t) = n_0(\vec{r}, t)f(t)$$

où $n_0(\vec{r}, t)$ est la solution de l'équation de diffusion en deux dimensions pour cette condition initiale, que l'on rappellera, et $f(t)$ une fonction de t que l'on calculera.

3) Que se passe t'il si au lieu d'éclairer à l'instant $t = 0$ une zone étroite autour de l'origine, on éclaire une "grille" de pas a . Comment réaliser en pratique un tel éclairage en grille ?

II Purification par fusion de zone

On considère du silicium contenant une faible proportion d'impuretés. Soit c la concentration en impuretés. Le diagramme de phase liquide-solide du mélange Si-impuretés est représenté ci dessous, près de $c = 0$. Pour simplifier on fait l'approximation que le liquidus et le solidus sont des lignes droites. Pour une température donnée, les concentrations d'impuretés dans le liquide et dans le solide en coexistence sont données par $C_l(T)$ et $C_s(T) = kC_l(T)$, où $k < 1$ est un coefficient indépendant de T appelé coefficient de partition.

On part d'un barreau de Silicium de longueur L , contenant une concentration C_0 d'impuretés uniformément réparties. On commence par faire fondre l'extrémité du barreau sur une longueur ℓ de barreau en la plongeant dans un four. On suppose que la diffusion dans la phase solide est suffisamment lente pour que l'on puisse considérer que la composition de la zone fondue est exactement celle du solide qui s'y trouvait initialement, soit C_0 .

On se trouve alors dans la situation suivante: la portion de barreau entre $x = 0$ et $x = \ell$ est un liquide de composition C_0 , à haute température (T_1 , légèrement supérieure à la température du liquidus) Le reste du barreau (entre $x = \ell$ et $x = L$) est un solide de même concentration C_0 , à plus basse température (T_2 , inférieure à celle du solidus).

1) Expliquer pourquoi cette schématisation des profils de concentration et de température ne peut être rigoureusement correcte. Représenter sur un schéma les profils de concentration et de température réels. On discutera en particulier l'allure du profil de concentration dans le solide au voisinage de l'interface.

2) On déplace maintenant le barreau d'une longueur dx , de sorte que la zone $[0, dx]$ se trouve maintenant hors du four, à basse température. Quelle est la composition du solide formé dans

cette zone $[0, dx]$?

3) En faisant un bilan des impuretés introduites dans le liquide lorsque la zone fondue se déplace de dx , montrer que la concentration dans la zone fondue (dans cette zone, on suppose que la concentration est uniforme, grâce à la diffusion et à la convection dans le liquide), notée C_z , obéit à l'équation différentielle

$$\frac{dC_z}{dx} = (C_0 - kC_z)/l$$

(NB: ici $C_z(x)$ ne désigne pas la concentration au point x , mais la concentration uniforme de la zone fondue après que le barreau s'est déplacé de x)

4) Le barreau a une longueur L . Jusqu'à quelle valeur maximale x_{max} de x cette équation est-elle valable ? Résoudre l'équation, et en déduire le profil de concentration dans le solide entre $x = 0$ et $x = x_{max}$ lorsque la zone fondue a balayé tout le barreau.

5) Quelle équation faut-il utiliser pour décrire la zone entre x_{max} et L ? Sans résoudre cette équation, représenter qualitativement le profil de concentration dans le barreau après que la zone fondue l'a entièrement balayé une fois.

6) Discuter qualitativement ce qui se passe si on répète plusieurs fois le processus de balayage.

Préliminaire: potentiel chimique et courbure

Soit un matériau dont la surface présente une courbure $1/R$ (NB: la courbure d'une sphère de rayon r est $2/r!$). Montrer que le potentiel chimique des atomes dans ce matériau au voisinage de la surface peut être écrit sous la forme

$$\mu(\rho, T) = \mu_0(\rho, T) + \frac{\gamma}{R\rho}$$

où γ est la tension de surface (supposée isotrope), et ρ le nombre d'atomes par unité de volume. On pourra assimiler la surface à celle d'une sphère de même courbure.

Exercice I: guérissage d'une surface éraflée

On envisage une méthode de mesure de la diffusion de surface qui consiste à "érafler" une surface plane, et à observer l'évolution dans le temps de l'éraflure.

I.1 Expliquer qualitativement pourquoi le phénomène de diffusion de surface tend toujours à provoquer une guérison de l'éraflure.

I.2 Soit $y = y(x, t)$ le profil de la surface éraflée à l'instant t . (on se place dans une géométrie bidimensionnelle, ou on a invariance par translation le long de l'axe Oz). On suppose que le seul mécanisme de guérissage de l'éraflure est la diffusion de surface, c'est à dire la diffusion le long de la surface d'atomes qui se trouvent dans une couche d'épaisseur a (où a est une taille atomique). Soient j_s le courant de matière associé et D_s le coefficient de diffusion de surface. (NB: j_s et D_s ont la dimension habituelle pour un courant de matière et un coefficient de diffusion; la diffusion de surface est décrite par les mêmes équations que la diffusion de volume, mais est limitée à une couche superficielle d'épaisseur a).

Montrer que

$$\frac{1}{a} \frac{\partial y(x, t)}{\partial t} = -a^2 \frac{\partial j_s(x, t)}{\partial x}$$
$$j_s = K \frac{\partial^3 y(x, t)}{\partial x^3}$$

où K est une constante que l'on exprimera en fonction de D_s , γ , ρ , k_B et T .

NB: on rappelle que en première approximation, la courbure de la surface est $\frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial x^2}$

I.3 En déduire que si initialement $y(x, t)$ est une fonction sinusoidale, $y(x, t = 0) = A_0 \sin(kx)$, l'éraflure reste sinusoidale pour $t > 0$, mais que son amplitude décroît avec le temps. Donner la loi de variation $A(t)$ de l'amplitude. Définir le temps de relaxation $\tau(k)$ associé à une sinusoïde de vecteur d'onde k .

I.4 Discuter qualitativement dans le cas plus réaliste d'un profil initial de l'éraflure en "dents de scie".

Exercice II

On a déterminé expérimentalement que la température de fusion T_f de petites particules sphériques d'or était une fonction de leur taille. Les résultats expérimentaux sont résumés dans la table

suivante, qui donne la température de fusion en fonction du rayon R des particules.

$R(\text{Å})$	$T_f(K)$
solide massif	1336
400	1330
300	1320
200	1312
150	1295
125	1290
100	1280
74	1225
55	1200

II.1 Suggérer (en justifiant les réponses) des méthodes expérimentales permettant d'obtenir ce type de données.

II.2 Quelle relation doit exister entre les potentiels chimiques de l'or liquide et solide à la température de transition ? En utilisant le résultat du préliminaire, en déduire la relation implicite qui donne la température de fusion $T_f(R)$ de la particule de rayon R . On introduira les notations:

- γ_s, γ_ℓ : tensions de surfaces du solide et du liquide

- ρ_s, ρ_ℓ : densités du solide et du liquide

- $\mu_s(T, \rho_s)$ et $\mu_\ell(T, \rho_\ell)$ potentiels chimiques du solide et du liquide infinis.

II.3 En supposant que le déplacement $T_f(R) - T_f(\infty)$ de la température de fusion est petit, calculer approximativement ce déplacement. On introduira la chaleur latente de fusion par atome du système infini, L (on rappelle la relation thermodynamique $\frac{\partial \mu}{\partial T} = -s$, entropie par atome).

II.4 Les résultats de la table sont ils compatibles (comportement, ordre de grandeur) avec le résultat théorique ? Pour l'or, on donne $\gamma_s \simeq 1.4 J.m^{-2}$, $\gamma_\ell \simeq 1.1 J.m^{-2}$, $L = 12.3 kJ/mol$. Les masses volumiques de l'or solide et de l'or liquide sont respectivement $18400 kg.m^{-3}$ et $17300 kg.m^{-3}$, La masse molaire de l'or $197 g/mol$.

Exercice I: Diffusion

1/ proposer une explication qualitative des observations suivantes:

- a) Le carbone diffuse rapidement dans le fer à 400K, tandis que le chrome n'y diffuse pratiquement pas.
- b) la diffusion est plus rapide dans l'argent polycristallin à grains fins que dans un matériau à plus gros grains.

2/ On considère une solution solide de zinc dans du cuivre, à 750 degrés Celsius. Initialement, la concentration en zinc varie appréciablement sur une distance de 10 microns. Sur quelle échelle de temps le système deviendra-t-il homogène?

Le coefficient de diffusion du zinc dans le cuivre est de la forme $D_0 \exp(-Q/RT)$ avec $Q = 159 \text{ kJ/mol}$, $R = 8.32 \text{ J/mol}$ constante des gaz parfaits, $D_0 = 9.5 \text{ mm}^2/\text{s}$.

3/ l'ordre de grandeur des quantités Q et D_0 de la question précédente vous paraît-il raisonnable? Justifier.

Exercice II : Diagramme de phase Calcium-Magnésium

La figure A montre les enthalpies libres de différentes formes de l'alliage Ca-Mg, calculées théoriquement pour les 6 températures 1200, 1150, 1100, 1050, 1000, 950 Kelvin, à $P=1 \text{ atm}$, en fonction de la concentration en Mg ($0 < x_{Mg} < 1$). Les points correspondent à des composés définis, les courbes continues à un mélange liquide, les courbes en pointillé à des solutions solides.

1/ quelles sont les compositions des composés définis?

2/ Estimer les domaines de concentration où les solutions solides peuvent exister.

3/ Estimer les températures de fusion de Ca et Mg purs à $P=1 \text{ atm}$.

4/ Utiliser ces courbes pour construire (approximativement) le diagramme de phase "théorique" de l'alliage Ca-Mg dans le domaine de température 1200-950 K. On expliquera en détail la procédure suivie pour deux températures. Le comparer au diagramme expérimental (figure B)

NB: les constructions pourront être effectuées directement sur la figure A, qui sera jointe à la copie.