



HAL
open science

CALCUL DU FACTEUR DE CORRÉLATION DANS LE CAS D'UN MÉCANISME DE DIFFUSION PAR COMPLEXE DANS LE PROTOXYDE DE FER Fe_{1-x}O

B. Leroy, G. Béranger, P. Lacombe

► **To cite this version:**

B. Leroy, G. Béranger, P. Lacombe. CALCUL DU FACTEUR DE CORRÉLATION DANS LE CAS D'UN MÉCANISME DE DIFFUSION PAR COMPLEXE DANS LE PROTOXYDE DE FER Fe_{1-x}O . Journal de Physique Colloques, 1973, 34 (C9), pp.C9-309-C9-316. 10.1051/jphyscol:1973955 . jpa-00215430

HAL Id: jpa-00215430

<https://hal.science/jpa-00215430>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CALCUL DU FACTEUR DE CORRÉLATION DANS LE CAS D'UN MÉCANISME DE DIFFUSION PAR COMPLEXE DANS LE PROTOXYDE DE FER $Fe_{1-x}O$

B. LEROY, G. BÉRANGER et P. LACOMBE

Laboratoire de Métallurgie Physique, Université Paris-Sud
Centre d'Orsay, 91405 Orsay, France

Résumé. — La présence dans le protoxyde de fer $Fe_{1-x}O$ d'une forte densité de lacunes et d'ions Fe^{3+} interstitiels peut fortement influencer la diffusion des ions fer.

Dans ce travail, nous avons calculé pour tout le domaine de non-stœchiométrie de $Fe_{1-x}O$ le facteur de corrélation pour un processus mettant en jeu un défaut constitué de deux lacunes et de deux ions formant les sommets d'un tétraèdre au milieu duquel se trouve un ion Fe^{3+} interstitiel.

L'influence du déplacement des ions à l'intérieur du complexe a été calculée à partir de la probabilité de changement de configuration ne détruisant pas le défaut. Le déplacement à longue distance des ions a été déterminé à partir des décompositions et recompositions successives du complexe. Le calcul a été fait en supposant qu'il n'y a pas d'ordre à courte distance des complexes.

Nous avons mis en évidence que le facteur de corrélation f augmentait avec le taux de lacunes libres et avec la vitesse d'échange ion-lacune dans le complexe.

Abstract. — The iron ions diffusion in the ferrous oxide $Fe_{1-x}O$ can depend on the presence of cationic vacancies and interstitial ions Fe^{3+} .

In this paper, the correlation factor f over all the range of non-stoichiometry of $Fe_{1-x}O$ is calculated by assuming the existence of a defect constituted by two vacancies and two ions located on the four tops of a tetrahedron, the center of which is occupied by an interstitial ion Fe^{3+} .

The influence of ions displacements inside these complexes is calculated from the probability of the configuration changes which do not destroy the complex. The long distance displacement of the ions is determined from the successive decomposition and recombination of the complex. The calculation was carried out assuming no short range order of complexes.

The correlation factor f appears to increase with the increasing free vacancies rate and the increasing velocity of the vacancy-ions exchange inside the complex.

Dans un article précédent [1], nous avons mis en évidence que le processus de migration des ions fer dans le protoxyde de fer FeO n'était sans doute pas un mécanisme lacunaire simple et que les complexes, associations entre lacunes et ions, présents dans le protoxyde pouvaient jouer un rôle non négligeable. Nous avons alors calculé le facteur de corrélation f au cours de la diffusion et examiné si les résultats expérimentaux infirmaient ou confirmaient cette hypothèse.

1. Description du processus élémentaire de saut des ions fer. — 1.1 NATURE DES DÉFAUTS. — Dans le protoxyde de fer, les études de Roth [2], Libowitz [3], Fender [4], Leroy [1] conduisent à considérer que le défaut ionique prépondérant est un complexe comprenant un certain nombre d'ions Fe^{3+} interstitiels et 2 à 4 fois plus de lacunes. Nous avons considéré le plus simple de ces défauts, composé de deux lacunes voisines d'un ion Fe^{3+} en position interstitielle. Les autres trous électroniques se matérialisent par la présence d'ions Fe^{3+} dans le réseau des ions Fe^{2+} .

On peut aussi décrire le complexe en remarquant que la position de l'ion Fe^{3+} étant déterminée, les quatre positions proches voisines forment un tétraèdre

dont deux sommets sont occupés par des lacunes et deux par des ions fer (Fig. 1). Nous décrivons le défaut comme l'ensemble de ce tétraèdre.

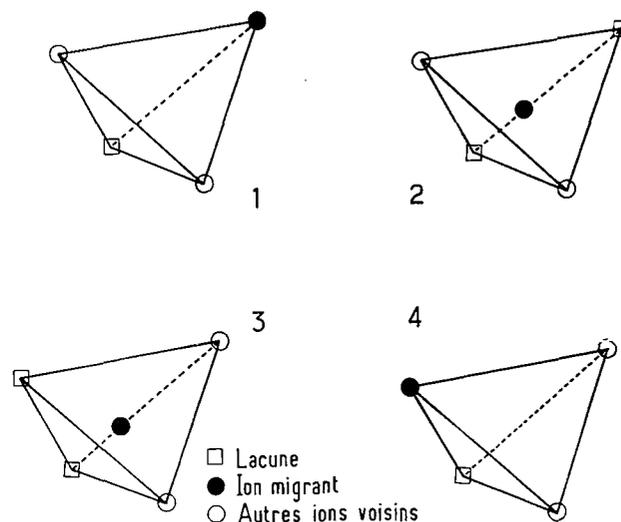


FIG. 1. — Description du complexe. Déplacement des ions par l'intermédiaire du complexe entre sa création (état 1) et la disparition (état 4).

1.2 DÉPLACEMENT GÉOMÉTRIQUE : FORMATION ET DESTRUCTION DU COMPLEXE. — Si un ion proche voisin d'une lacune libre dans le cristal capte un trou électronique, il peut alors se mettre en position interstitielle en devenant le centre d'un tétraèdre contenant deux lacunes, la lacune initiale et celle qu'il forme en quittant sa place au nœud du réseau. Dans un tétraèdre, tout saut échangeant un ion non interstitiel et une lacune conserve le complexe. De tels déplacements sont donc possibles. Par contre, nous négligerons l'échange d'un ion du tétraèdre avec une lacune extérieure, car brisant le complexe, sa fréquence est sans doute négligeable. Au bout d'un certain temps, l'ion interstitiel retombe dans une des 2 lacunes, puis perd son électron. Le mécanisme peut se reproduire avec une lacune libre et un autre ion (Fig. 1). Quand la position de l'atome et celle de la lacune sont déterminées, il y a deux tétraèdres possibles (Fig. 2).

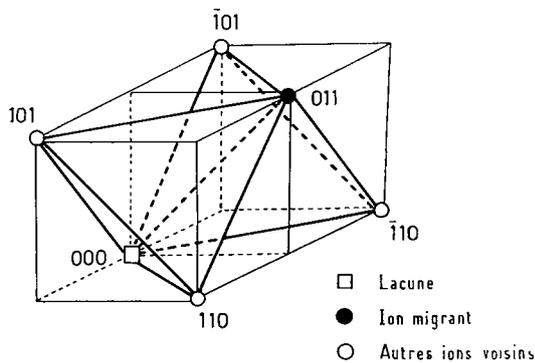


FIG. 2. — Schéma des deux tétraèdres par l'intermédiaire desquels le déplacement de l'ion en position 011 est possible quand la lacune est en position 000.

1.3 SYSTÈME DE RÉFÉRENCE. — Pour décrire les déplacements des ions au cours de ce processus, il n'est pas besoin de considérer les positions réelles à chaque instant, mais les positions quand le complexe se déplace, car ce sont celles-ci qui déterminent le déplacement à longue distance. En effet, dans les déplacements, les atomes passent nécessairement par des positions où le complexe s'est décomposé et où il n'y a pas d'interstitiels.

Nous étudierons les déplacements entre ces états par des photographies successives de l'évolution du système. Les états choisis sont des états instables car la durée de vie d'une lacune libre est très petite devant celle d'un complexe, la densité de lacunes libres étant très faible [1]. Mais ceci n'a pas d'importance au niveau de la description géométrique.

1.4 DESCRIPTION DU SAUT DANS LE SYSTÈME DE RÉFÉRENCE. — Le mode de description choisi nous a conduits à considérer deux types de sauts :

- les sauts construisant ou détruisant un complexe (formation ou disparition d'interstitiel Fe_i^{+++}) ;
- les sauts internes au complexe (échange dans le tétraèdre).

Entre la formation et la destruction d'un tétraèdre, les 3 ions et la lacune ont pu se déplacer depuis leur position initiale et ont une certaine probabilité de présence en chaque sommet du tétraèdre. Dans un état géométrique donné, chaque atome a donc une probabilité de déplacement donnée qui ne correspond pas à un simple échange atome-lacune.

2. Fréquence de saut d'un ion. — 2.1 FRÉQUENCE DE SAUT DES TROUS ÉLECTRONIQUES. — La conductivité électrique dans le protoxyde de fer est principalement due au déplacement des trous électroniques qui existent dans le cristal liés aux ions Fe^{++} sous forme de Fe^{+++} .

Le saut de trous électroniques d'ions Fe^{++} en ions Fe^{+++} est un processus activé thermiquement (Geiger [5], Marion [6], Tannhauser [7]). Le calcul montre que la fréquence de saut du trou électronique est 10^6 fois plus grande que la fréquence de déplacement des ions, vers 1 000 °C.

Dans ces conditions, nous considérerons que l'état de référence (état instable) a une durée de vie suffisante pour que la probabilité de présence d'un trou électronique sur un ion non lié à un complexe soit la même, que l'ion soit voisin ou non d'une lacune libre. Ceci veut dire que tous les ions voisins d'une lacune libre ont la même probabilité de devenir interstitiels. Nous supposerons en outre que les complexes sont répartis au hasard dans le solide, c'est-à-dire que leur probabilité de présence en une position donnée est indépendante de cette position.

2.2 SAUT DANS UN TÉTRAÈDRE. — 2.2.1 Méthode de calcul. — Soit une lacune en position 000 et un ion I en position 011. Il y a deux tétraèdres possibles pour que l'ion I saute (Fig. 2)

$$000-011-110-101$$

$$000-011-\bar{1}10-\bar{1}01 .$$

Considérons le premier de ces deux tétraèdres. Soit 1 la lacune, 2 l'ion I, 3 l'ion occupant initialement la position 101, 4 celui occupant 110 (Fig. 3). Cherchons

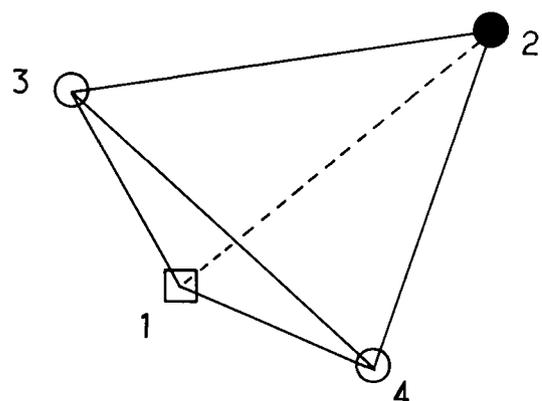


FIG. 3. — Notation des ions dans le tétraèdre élémentaire.

maintenant à déterminer la probabilité de présence de chaque ion après création et disparition du complexe.

2.2.2 *Ion 2 en position interstitielle.* — Supposons que l'ion 2 qui était en 011 se place en position interstitielle. Les deux autres atomes 3 et 4 peuvent alors se déplacer dans le complexe, on peut donc raisonner en termes de configurations comme l'a suggéré Le Claire [8]. Il y a 12 configurations possibles (Fig. 4).

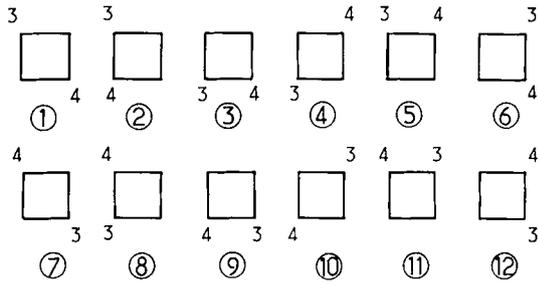


FIG. 4. — Schéma des douze configurations pour un même complexe.

Si $P_n(1)$ est la probabilité que la configuration I soit occupée après le n -ième saut non dissociatif dans les complexes et si $P_{n+1}(1)$ est celle après le $n + 1$ -ième saut, on peut écrire :

$$\begin{bmatrix} P_{n+1}(1) \\ P_{n+1}(2) \\ P_{n+1}(3) \\ P_{n+1}(4) \\ P_{n+1}(5) \\ P_{n+1}(6) \\ P_{n+1}(7) \\ P_{n+1}(8) \\ P_{n+1}(9) \\ P_{n+1}(10) \\ P_{n+1}(11) \\ P_{n+1}(12) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1/4 & 1/4 & 0 & 1/4 & 1/4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1/4 & 0 & 0 & 0 & 1/4 & 0 & 0 & 0 & 1/4 & 1/4 & 0 & 0 \\ 1/4 & 0 & 0 & 1/4 & 0 & 1/4 & 0 & 1/4 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/4 & 0 & 1/4 & 0 & 0 & 1/4 & 0 & 0 & 0 & 1/4 \\ 1/4 & 1/4 & 0 & 1/4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/4 \\ 1/4 & 0 & 1/4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/4 & 1/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/4 & 1/4 & 0 & 1/4 & 1/4 \\ 0 & 0 & 1/4 & 1/4 & 0 & 0 & 1/4 & 0 & 0 & 0 & 1/4 & 0 \\ 0 & 1/4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/4 & 0 & 0 & 1/4 & 0 & 1/4 \\ 0 & 1/4 & 0 & 0 & 0 & 1/4 & 0 & 0 & 1/4 & 0 & 1/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/4 & 1/4 & 1/4 & 0 & 1/4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/4 & 1/4 & 0 & 1/4 & 0 & 1/4 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} P_n(1) \\ P_n(2) \\ P_n(3) \\ P_n(4) \\ P_n(5) \\ P_n(6) \\ P_n(7) \\ P_n(8) \\ P_n(9) \\ P_n(10) \\ P_n(11) \\ P_n(12) \end{bmatrix}$$

Mais si on pose

$$\begin{aligned} P_n(2) &= P_n(3) = P_n(5) = P_n(6) \\ P_n(4) &= P_n(10) \\ P_n(8) &= P_n(9) = P_n(11) = P_n(12). \end{aligned}$$

Ces relations sont vérifiées pour P_{n+1} . On peut donc réduire le calcul à

$$\begin{bmatrix} P_{n+1}(1) \\ P_{n+1}(2) \\ P_{n+1}(4) \\ P_{n+1}(8) \\ P_{n+1}(7) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1/4 & 1/4 & 1/4 & 1/4 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 1/4 & 1/4 & 1/4 & 1/4 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_n(1) \\ P_n(2) \\ P_n(4) \\ P_n(8) \\ P_n(7) \end{bmatrix}$$

Si nous considérons le cristal comme isotrope, pour le processus de saut, en présence d'un complexe, w fois le saut suivant le conservera, ne mettant pas en

jeu l'atome central, $1 - w$ fois le saut suivant le brisera.

Dans quelle configuration sera le complexe au moment du saut brisant celui-ci ?

Dans $(1 - w)$ cas, il y aura eu 0 saut dans le complexe avant sa destruction ; dans $(1 - w)w$, il y en aura 1 ; ... ; dans $(1 - w)w^n$ il y en aura eu n . On vérifie que

$$(1 - w)(1 + w + w^2 + \dots + w^n + \dots) = 1.$$

Si $PA(1)$ est la probabilité qu'il soit dans la configuration I au moment de la destruction :

$$PA(1) = (1 - w) \times [P_0(1) + wP_1(1) + \dots + w^n P_n(1) + \dots].$$

Nous pouvons ainsi calculer la probabilité de présence d'un ion, ou de la lacune, à un sommet quelconque du tétraèdre, au moment de sa destruction. Par exemple :

$$\begin{aligned} P(3, 101) &= PA(1) + PA(2) + PA(5) \\ &= PA(1) + 2 PA(2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P(4, 101) &= PA(7) + PA(8) + PA(11) \\ &= PA(7) + 2 PA(8) \end{aligned}$$

où $P(3, 101)$ est la probabilité que l'ion 3 soit sur le site 101.

En posant :

$$P(3, 101) = 1 - A$$

et

$$P(4, 101) = AB$$

où A et B sont 2 paramètres permettant de simplifier l'écriture, on peut alors calculer les probabilités de présence de chaque ion en chaque position en utilisant les relations de symétrie.

Prenons l'exemple de l'ion 3 : sa probabilité de présence dans le tétraèdre est 1, donc

$$P(3, 0) + P(3, 000) + P(3, 011) + P(3, 101) + P(3, 110) = 1$$

or,

$$P(3, 0) = 0.$$

Si on pose

$$P(3, 101) = 1 - A$$

et

$$P(3, 110) = AB,$$

puisque

$$P(3, 110) = P(4, 101)$$

il vient

$$P(3, 000) + P(3, 011) = A(1 - B).$$

Or, par raison de symétrie,

$$P(3, 000) = P(3, 011) = \frac{A}{2}(1 - B).$$

De même, si on considère la position 101

$$P(1, 101) + P(2, 101) + P(3, 101) + P(4, 101) = 1$$

or,

$$\begin{aligned} P(2, 101) &= 0 \\ P(3, 101) &= 1 - A \\ P(4, 101) &= AB \end{aligned}$$

donc

$$P(1, 101) = A(1 - B).$$

L'ensemble du calcul est représenté dans le tableau I.

TABLEAU I

Probabilités de présence des ions en fonction de l'évolution du processus de saut. ($P(i, hkl)$ représente la probabilité de présence de l'ion i sur le site hkl ; la position interstitielle est désignée par l'indice 0.)

ETAT du COMPLEXE POSITION des IONS					PROCESSUS TOTAL
P(1,0)	1			1	1
P(2,0)		1	1		
P(1,000)	1	1	$1-A(1-B)$	$\frac{1-A(1-B)}{2}$	$\frac{1-A(1-B)}{2}$
P(2,000)				$\frac{1-A(1-B)}{2}$	$\frac{1+A(1-B)}{6}$
P(3,000)=P(4,000)			$\frac{A}{2}(1-B)$	$\frac{A}{2}(1-B)$	$\frac{1+A(1-B)}{6}$
P(1,011)		1	$1-A(1-B)$	$\frac{1-A(1-B)}{2}$	$\frac{1+A(1-B)}{6}$
P(2,011)	1			$\frac{1-A(1-B)}{2}$	$\frac{5-5A+AB}{6}$
P(3,011)=P(4,011)			$\frac{A}{2}(1-B)$	$\frac{A}{2}(1-B)$	$\frac{A}{3}$
P(1,101)=P(1,110)			$A(1-B)$	$\frac{A}{2}(1-B)$	$\frac{1+A(1-B)}{6}$
P(2,101)=P(2,110)				$\frac{A}{2}(1-B)$	$\frac{A}{3}$
P(3,101)=P(4,110)	1	1	$1-A$	$1-A$	$\frac{5-5A+AB}{6}$
P(4,101)=P(3,110)			AB	AB	$\frac{A}{3}$

Commentons ce tableau. L'ion 2 qui était en position 011 (1^{re} colonne) saute en position interstitielle (2^e colonne), puis les ions 3 et 4 et les lacunes du tétraèdre s'échangent (3^e colonne); enfin, l'ion 2 quitte sa position interstitielle pour occuper la place d'une lacune (4^e colonne).

Nous n'avons jusque-là considéré que le cas où l'ion 2 se plaçait en position interstitielle. Mais l'ion 3 ou l'ion 4 peuvent aussi la prendre.

Les 3 cas étant aussi probables, la probabilité de présence des ions après un processus quelconque est la somme des trois probabilités divisée par 3 (5^e colonne : processus total).

2.3 SAUT INITIAL DE L'ION I. — Soit un ion I qui vient de faire un saut de 011 en 000. Il a pu faire ce saut par l'intermédiaire de l'un des deux tétraèdres précédemment décrits (Fig. 2). Après un saut, la lacune a une probabilité X d'occuper les positions 101, $\bar{1}01$, 110, $\bar{1}10$, et une probabilité $1 - 4X$ d'occuper la position 011.

Pour déterminer X il faut déterminer la fréquence relative des processus au cours desquels l'atome 2 passe de la position 011 à la position 000. Etudions

toutes les configurations possibles (Fig. 5) où les FA, FB, etc., représentent les probabilités d'avoir une configuration finale donnée en fonction de l'état initial.

INITIAL \ FINAL			
	FA	FB	FB
	FC	FC	FD
	FC	FD	FC
	FE	FF	FF
	FG	FH	FI
	FG	FI	FH
	FE	FF	FF
	FG	FH	FI
	FG	FI	FH
TOTAL	FM	FN	FN

$$X = \frac{FN}{2(FM + 2FN)}$$

FIG. 5. — Probabilité d'avoir une configuration finale donnée en fonction de l'état initial.

Les 9 configurations initiales étant aussi probables pour obtenir la probabilité d'une configuration finale, il suffit d'additionner les colonnes

$$\begin{aligned} FM &= FA + 2FC + 2FE + 4FG \\ FN &= FB + FC + FD + 2FF + 2FH + 2FI \end{aligned}$$

et

$$X = \frac{FN}{2(FM + 2FN)}$$

puisque la probabilité d'obtenir la configuration est $2X$.

Pour les 3 premières configurations initiales, le calcul se fait à partir des probabilités définies au paragraphe 2.2.2

$$FA = \frac{PA(1) + PA(7)}{2}$$

$$FB = \frac{PA(5) + PA(11)}{2} = \frac{PA(2) + PA(8)}{2}$$

$$FC = \frac{PA(7) + PA(9)}{2} = \frac{PA(7) + PA(8)}{2}$$

$$FD = \frac{PA(9) + PA(12)}{2} = PA(8)$$

Pour les autres configurations initiales, il faudrait calculer une nouvelle matrice puisque ce n'est plus l'ion 2 qui est interstitiel. En fait, nous avons fait une simple transcription pour nous ramener au cas précédemment étudié, comme il est indiqué sur la figure 6, à titre d'exemple.

	POSITION INITIALE	POSITION FINALE		
POSITION REELLE				
POSITION TRANSCRITE				
CONFIGURATIONS		9	7	7
		12	9	12

$$FA = \frac{PA(1) + PA(7)}{2}$$

$$FB = \frac{PA(5) + PA(11)}{2}$$

FIG. 6. — Exemple de transcription.

Il vient alors

$$FE = \frac{PA(9) + PA(12)}{2} = PA(8) = FD$$

$$FF = \frac{PA(7) + PA(9)}{2} = \frac{PA(7) + PA(8)}{2} = FC$$

$$FG = \frac{PA(3) + PA(4)}{2}$$

$$FH = \frac{PA(4) + PA(8)}{2}$$

$$FI = \frac{PA(3) + PA(8)}{2}$$

D'où le résultat

$$FM = \frac{1}{2}[PA(1) + 4 PA(2) + 4 PA(4) + 6 PA(8) + 3 PA(7)]$$

$$FN = \frac{1}{2}[3 PA(2) + 2 PA(4) + 10 PA(8) + 3 PA(7)]$$

D'où les relations $A(w)$, $B(w)$ et $X(w)$ qui sont représentées sur la figure 7.

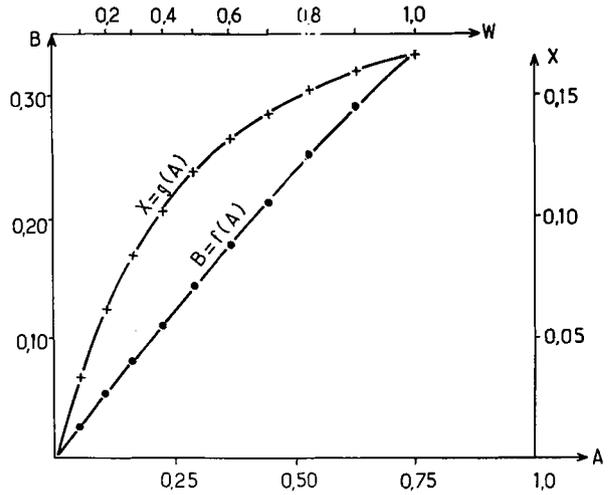


FIG. 7. — Variations de B et de X en fonction de A et w .

2.4 SAUT SUIVANT DE L'ION I. — Le premier problème est de déterminer quelle sera la lacune responsable de ce saut. Il faut déterminer la probabilité de présence d'une lacune libre au voisinage de l'ion, cette lacune provenant soit de la lacune qui vient de s'échanger, soit du bain de lacunes contenu dans le cristal, la densité de lacunes étant posée égale à P_0 .

Quand la lacune saute, ou bien elle s'échange avec l'ion, ou bien elle modifie la probabilité de présence des lacunes autour de l'ion. Sa probabilité de saut dans n'importe quelle direction est la même puisque tous les défauts sont répartis au hasard dans le cristal.

Pour déterminer quel sera le saut suivant de l'ion, dès qu'une lacune s'est échangée avec l'ion, on considère que sa probabilité de présence devient nulle. Par contre, si elle ne s'échange pas, on étudie sa probabilité de présence après le saut suivant.

C'est ainsi qu'a été construit le programme de calcul du facteur de corrélation f : considérons le cristal comme un bain de lacunes de densité P_0 dans lequel tremperait un microcristal de 8 distances interatomiques de côté. Une lacune qui au bout de 4 sauts sortirait du microcristal est considérée comme perdue. Au bout de 8 sauts on ne tient donc pas assez compte des lacunes qui reviennent, ce qui tend à augmenter la valeur de f calculée.

Dans ce microcristal, et en fonction du paramètre X , déterminant la distribution initiale, on étudie l'évolution de la distribution au fur et à mesure que les lacunes sautent. Au bout d'un certain temps, la distribution des lacunes autour de l'ion est à peu près indépendante de la direction et le facteur de corrélation alors calculé est égal à f . Pour un taux de lacunes libres supérieur à 5 %, f varie de moins de 1 % entre le cinquième saut et un nombre infini de sauts. C'est pourquoi il suffit de considérer un microcristal de 8 distances interatomiques de côté.

2.5 ECHANGE ION-LACUNE. — Si l'ion est voisin de la lacune, il peut y avoir échange. Dans un premier temps on détermine si cette configuration est réalisée, puis on calcule la probabilité QB de cet échange, pour une position donnée. $QB = 0$, si la lacune n'est pas voisine de l'ion.

Ensuite, on calcule la probabilité de présence d'une lacune après saut dans cette position donnée. Elle ne dépend que de la présence de la lacune dans une position voisine avant le saut. On obtient ainsi QA .

La probabilité de présence d'une lacune, après saut, sans que l'ion se soit déplacé dans une position donnée est donc $QA - QB$.

Pour les sauts d'échange entre l'ion et la lacune, on calcule alors le $\cos \theta$, cosinus directeur entre la direction du saut précédent de l'ion et sa direction moyenne pour le saut considéré [9] ; ceci permet de calculer le facteur de corrélation par la formule :

$$f = \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}$$

Dans le tétraèdre, si l'ion saute en fonction de la position initiale de la lacune, il a une certaine probabilité de se retrouver à un sommet. Ce qui nous inté-

resse, c'est le cosinus directeur pour l'ensemble des sauts de l'ion, et donc on peut intégrer tous les sauts dans le tétraèdre, en fonction de la position initiale de la lacune.

Pour un tétraèdre donné, par exemple, le tétraèdre 1, 2, 3, 4, du paragraphe 2.2.1, l'ion a la probabilité :

$$\frac{1}{8}[1 + A(1 - B)]$$

de se retrouver en position 1, et la probabilité

$$\frac{1}{8}[5 - 5A + AB]$$

de revenir en position 2 ;

$A/3$ d'aller en position 3 ou 4.

Donc, il a la probabilité

$$\frac{1}{6}[1 + A(1 - B)] + \frac{2A}{3}$$

de quitter la position 2. En quittant cette position 2, il se retrouvera U fois en position 3

$$U = \frac{A/3}{\frac{1}{6}[1 + 4A + A(1 - B)]} = \frac{2A}{(1 + 5A - AB)}$$

il vient, puisque pour chaque position initiale de la lacune il existe 2 tétraèdres :

Position initiale de la lacune	Position finale de l'atome	Probabilité de saut	Cosinus du saut élémentaire	Cosinus total
011	011	$1 - 2U$	-1	$-(1 - U)$
	101	$U/2$	$-\frac{1}{2}$	
	110	$U/2$	$-\frac{1}{2}$	
	$\bar{1}01$	$U/2$	$-\frac{1}{2}$	
	$\bar{1}10$	$U/2$	$-\frac{1}{2}$	
101	101	$1 - 2U$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}(1 - U)$
	011	$U/2$	-1	
	110	$U/2$	$-\frac{1}{2}$	
	$0\bar{1}1$	$U/2$	0	
	$1\bar{1}0$	$U/2$	$+\frac{1}{2}$	
$0\bar{1}1$	$0\bar{1}1$	$1 - 2U$	0	0
	$\bar{1}\bar{1}0$	$U/2$	$+\frac{1}{2}$	
	$\bar{1}01$	$U/2$	$-\frac{1}{2}$	
	101	$U/2$	$-\frac{1}{2}$	
	$\bar{1}\bar{1}0$	$U/2$	$+\frac{1}{2}$	

Ensuite, quand la lacune fait un saut, l'ion fait une fraction V d'un saut.

Le nombre de sauts de la lacune dans un tétraèdre est $1 + A(1 - B)/2$. Il y a 8 tétraèdres, car il y a 8 cubes élémentaires autour de la lacune, et chaque cube contient un tétraèdre et un seul (Fig. 2). La lacune fait donc $8(1 + A(1 - B))/2$ sauts pendant que l'ion saute $\frac{1}{3}(1 + A(1 - B) + 4A)$ fois puisque dans chaque tétraèdre il saute $\frac{1}{6}(1 + A(1 - B) + 4A)$ fois et qu'il peut le faire dans 2 tétraèdres (Fig. 2). Il vient donc

$$V = \frac{1}{12} \cdot \left(1 + \frac{4A}{1 + A(1 - B)} \right)$$

Le calcul complet est rapporté dans le programme (*) : entre le m -ième et le $m + 1$ -ième saut, le cosinus varie de la quantité :

$$\cos(m+1) - \cos(m) = V \cdot (U - 1) \times \{ [P(011) - P(0\bar{1}\bar{1})] + 2 \cdot [P(110) - P(10\bar{1})] \}$$

(*) Ce programme est conservé aux archives du Journal de Physique ; il peut être obtenu sur simple demande.

où $P(011)$ est la probabilité de présence d'une lacune en 011 après le $m + 1$ -ième saut ; il y a en effet 4 positions de type (110) permettant des sauts de cosinus $(U - 1)/2$, ce qui explique le facteur 2

$\cos \theta$ est la limite pour $m \rightarrow \infty$ de $\cos(m)$.

3. Résultats théoriques. — 3.1 VALEURS DU FACTEUR DE CORRÉLATION. — Les résultats sont représentés sur les figures 8 et 9 en fonction des deux paramètres choisis : la concentration en lacunes P_0 dans le solide et la vitesse de saut w dans le tétraèdre.

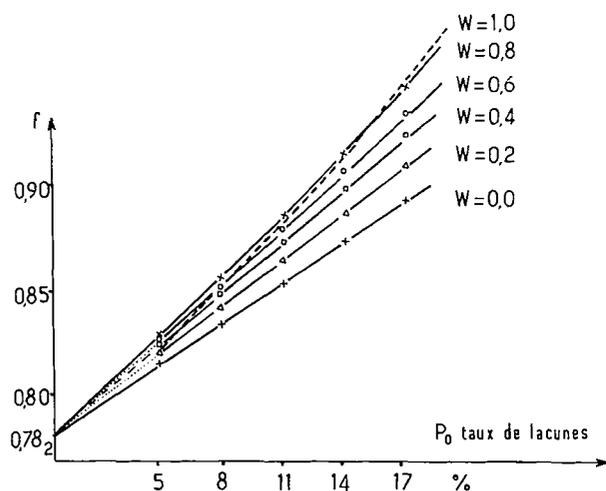


FIG. 8. — Variations du facteur de corrélation f en fonction du taux de lacunes P_0 pour différentes valeurs de la vitesse de saut w dans le tétraèdre.

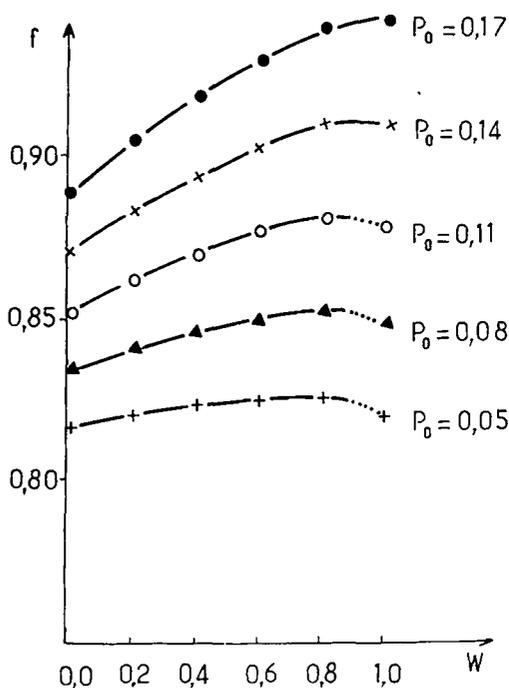


FIG. 9. — Variations du facteur de corrélation f en fonction de la vitesse de saut w dans le tétraèdre pour différentes valeurs du taux de lacunes P_0 .

Le facteur de corrélation augmente avec ces deux paramètres.

3.2 EXTRAPOLATION A LA LIMITE. — Nous avons dit que notre méthode ne peut pas s'appliquer dans le cas où la teneur en lacunes est faible, le microcristal retenu pour le calcul étant alors trop restreint.

Cependant, un cas particulier est intéressant. Quand $A = 0$, le processus devient un processus lacunaire classique. Dans ces conditions, en ne considérant que le cas d'une teneur en lacunes infinitésimales, Le Claire [10] a trouvé $f = 0,781$. Par extrapolation de nos propres résultats, nous trouvons une valeur en très bon accord avec la sienne.

4. Comparaison avec l'expérience. — Dans un travail antérieur [10], nous avons trouvé pour l'effet isotopique :

$$0,70 < f \cdot \Delta K < 0,85 .$$

Puisque d'après notre théorie $0,78 < f < 1$, il en résulte que

$$0,70 < \Delta K < 1,05 ,$$

ce qui semble un résultat tout à fait raisonnable.

Ainsi, l'étude des processus de diffusion par l'intermédiaire d'un complexe mis en évidence par une analyse structurale conduit à des résultats qui ne sont pas en contradiction avec l'expérience.

Cependant, cette approche ne nous permet pas de conclure

- sur le fait que le processus de diffusion se fait nécessairement par l'intermédiaire de ce complexe,

- sur la teneur en lacunes libres du réseau du protoxyde de fer.

5. Conclusions. — Nous avons montré que tant qu'il n'y a pas d'ordre à courte distance des complexes, pour un processus lacunaire ou pour le processus basé sur un complexe tétraédrique, le facteur de corrélation f croît avec la teneur en lacunes libres. En tout cas f est supérieur à 0,78.

Pour le type de complexe considéré, f est indépendant de la teneur en complexes et n'augmente qu'avec la teneur en lacunes libres.

Nous avons raisonné sur ce type de complexe parce qu'il était le mieux défini du point de vue géométrique. Cette étude permet de se faire une idée de ce qui se passerait pour un autre type de configuration du complexe. Il serait bon cependant d'appliquer cette méthode au cas du complexe proposé par Fender [4] qui semble mieux correspondre au défaut réel existant dans $Fe_{1-x}O$.

Remerciements. — Les auteurs remercient le Docteur A. D. Le Claire pour les discussions constructives échangées avec lui et pour ses suggestions qui ont aidé à clarifier la présentation du problème.

Bibliographie

- [1] LEROY, B., BÉRANGER, G. et LACOMBE, P., *J. Phys. & Chem. Sol.* **33** (1972) 1515.
- [2] ROTH, W. L., *Acta Crist.* **13** (1960) 140.
- [3] LIBOWITZ, G. G., Symposium 22 (25/10/67) *Mass transport in oxides*, Nat. Bur. Stand. Special Publication **296** 109.
- [4] FENDLER, B. E. et RILEY, F. D., *J. Phys. & Chem. Solids* **30** (1969) 793.
- [5] GEIGER, G. M., LEVIN, R. L., WAGNER, J. B., Jr., *J. Phys. & Chem. Solids* **27** (1966) 947.
- [6] MARION, F., Thèse Nancy (1955).
- [7] TANNHAUSER, D. S., *J. Phys. & Chem. Sol.* **23** (1962) 25.
- [8] LE CLAIRE, A. D., Communication personnelle.
- [9] ADDA, Y. et PHILIBERT, J., *La diffusion dans les solides* (PUF Paris) 1966.
- [10] LE CLAIRE, A. D., *Phil. Mag.* **14** (1966) 1271.
- [11] LEROY, B., BÉRANGER, G. et LACOMBE, P., *Annls de Chimie* **5** (1970) 275.