

ÉPREUVE COMMUNE DE TIPE 2011 - Partie D

CORPORA NON AGUNT, NISI SINT SOLUTA

Temps de préparation :2 h 15 minutes
Temps de présentation devant les examinateurs :10 minutes
Dialogue avec les examinateurs :10 minutes

GUIDE POUR LE CANDIDAT :

Le dossier ci-joint comporte au total : **14** pages
Guide candidat : 1 page
Document principal (13 pages)
Documents complémentaires (1 pages)

Travail suggéré au candidat :

Le candidat pourra par exemple présenter des systèmes, autres que ceux présentés dans le dossier, où les modèles de diffusion solide peuvent s'appliquer. Le candidat pourra aussi présenter le modèle de la diffusion selon une démarche différente que celle proposée, par exemple en partant des aspects microscopiques pour finir sur les aspects macroscopiques.

CONSEILS GENERAUX POUR LA PREPARATION DE L'EPREUVE :

- * Lisez le dossier en entier dans un temps raisonnable.
- * Réservez du temps pour préparer l'exposé devant les examinateurs.
- Vous pouvez écrire sur le présent dossier, le surligner, le découper ... mais tout sera à remettre aux examinateurs en fin d'oral.
- En fin de préparation, rassemblez et ordonnez soigneusement TOUS les documents (transparents, *etc.*) dont vous comptez vous servir pendant l'oral, ainsi que le dossier, les transparents et les brouillons utilisés pendant la préparation. En entrant dans la salle d'oral, vous devez être prêt à débiter votre exposé.
- A l'issue de l'épreuve, vous devez remettre au jury le dossier scientifique. Tout ce que vous aurez présenté au jury pourra être retenu en vue de sa destruction.

CORPORA NON AGUNT, NISI SINT SOLUTA

5 « *Les corps solides n'agissent pas s'ils ne sont tenus en solution* ». C'était un principe
fondamental de la science, qui indiquait que seuls les éléments liquides et gazeux peuvent
réagir entre eux. On retrouve ce principe, par exemple, dans les mémoires d'Antoine
Lavoisier, 1782. Il a fallu attendre 1896 pour que ce principe soit mis en défaut par Roberts-
Austen en observant la fabrication de pièces de monnaie en Grande Bretagne. La réaction
10 entre l'or et le plomb à l'état solide alors observée a ouvert la voie à l'étude et l'utilisation de
la diffusion solide dans de nombreux domaines industriels, comme la métallurgie, la micro-
électronique ou le photovoltaïque. Ce dossier présente brièvement les contributions
scientifiques successives qui ont permis de passer du principe *Corpora non agunt, nisi sint*
soluta au modèle microscopique de la diffusion solide, avant de présenter les phénomènes
physiques en jeu et les applications technologiques.

15

Quelques repères historiques

• 1827 **Robert Brown**

Observe le mouvement erratique de petites particules de pollen immergées dans de l'eau.
Cette « marche aléatoire », autrement appelé par le nom de son observateur « mouvement
20 brownien », servira de modèle pour la diffusion.

• 1830 **Thomas Graham, chimiste écossais**

En étudiant la miscibilité des gaz, il a établi que des gaz de nature différente, lorsque mis
en contact, ne s'arrangent pas en fonction de leur densité, mais diffusent spontanément
entre eux, et restent dans l'état intime de mélange indéfiniment.

25 • 1855 **Adolf Fick, physiologiste allemand**

Ce physiologiste s'intéresse à la physique médicale. On lui doit les premières lentilles de
contact en 1887. Il propose des lois phénoménologiques, empiriques, inspirées des lois de
Joseph Fourier pour la chaleur (établies en 1822), pour décrire la diffusion dans les
fluides.

30 • 1896 **William Chandler Roberts-Austen,**

Métallurgiste connu pour ses recherches sur les propriétés physiques des métaux et de
leurs alliages. L'austénite porte son nom en son honneur. Responsable de la monnaie en
Grande-Bretagne, accole une plaquette d'or à une plaquette de plomb, fait chauffer le tout
et mesure la profondeur de pénétration d'un métal dans l'autre. C'est la première mesure
35 d'un coefficient d'interdiffusion à l'état solide. Deux citations intéressantes :

« Mes études approfondies sur les travaux de Graham font qu'il est mon devoir d'étendre
son travail sur la diffusion des liquide au cas des solides » (WC Roberts-Austen, 1896).

« Les évidences rassemblées par les métallurgistes sur les mouvements des atomes dans
les métaux liquides et solides entretiennent l'espoir des physiologistes qu'il sera possible
40 de mesurer les mouvements atomiques dont dépendent la vitalité et la pensée. »

• 1905 **Albert Einstein** / 1906 **Marian Smoluchowski**

45 Par ses travaux sur la loi stochastique Einstein fait le lien entre le mouvement Brownien et la diffusion, démontrant ainsi les lois de Fick. Le coefficient de diffusion est maintenant exprimé à partir des paramètres microscopiques du solide. Indépendamment mais simultanément et par une autre méthode, Marian Smoluchowski parvient au même résultat, appelé aujourd'hui la relation d'Einstein-Smoluchowski. C'est le fondement des théories modernes de la diffusion solide, qui sont aujourd'hui encore l'objet d'attention et de développement dans la communauté scientifique.

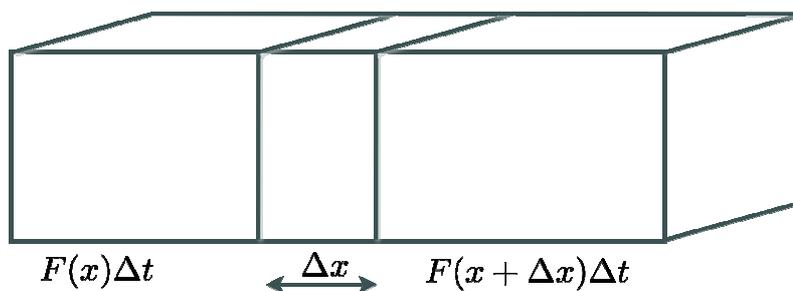
50 **Approche macroscopique : les lois de Fick**

55 Soit une espèce atomique dont la concentration selon la direction x est de la forme $c(x,t)$ en fonction du temps, et est constante dans les deux autres directions. Le phénomène de diffusion tend à répartir les espèces dans l'espace, c'est à dire à homogénéiser la concentration. Le déplacement induit un flux de diffusion F , qui est proportionnel au gradient de concentration.

$$F = -D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x}$$

D est appelé le coefficient de diffusion, exprimé en cm^2s^{-1} .

60 En considérant une petite section du solide située entre x et $x+\Delta x$, la conservation de la matière fait que, pendant un temps Δt , il y a $F(x)\Delta t$ atomes qui entrent en x , et $F(x+\Delta x)\Delta t$ atomes qui sortent en $x+\Delta x$. Les atomes qui rentrent et qui ne ressortent pas augmentent la concentration entre x et $x+\Delta x$



$$\Delta c \Delta x = F(x)\Delta t - F(x + \Delta x)\Delta t$$

soit en passant la limite

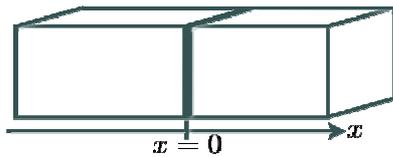
$$70 \quad \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = - \frac{\partial F(x)}{\partial x}$$

En combinant avec l'équation précédente, en supposant que D ne dépend pas de x , on obtient la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Exemple 1: Diffusion d'un plan monatomique

75 Introduire le système et alpha. A $t=0$, $\alpha=10^{16} \text{ cm}^{-2}$ atomes sont placés en $x=0$. La solution de l'équation donne



$$c_0(x, t) = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

$$D=10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$$

$$t=1000\text{s}, 2000\text{s}, 5000\text{s}$$

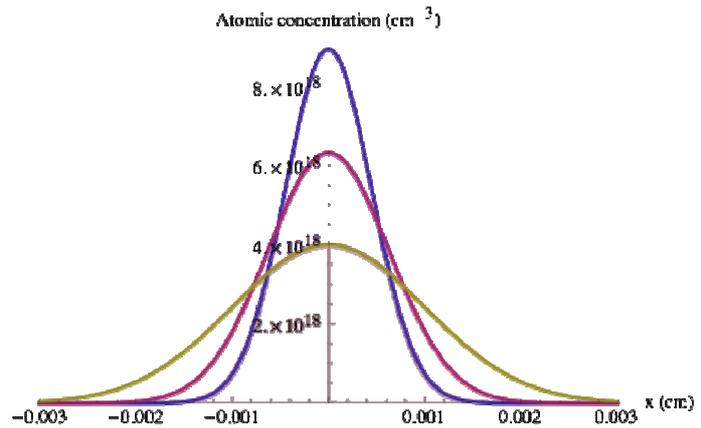


Figure 1 : Diffusion d'atomes situés initialement dans un plan situé en $x=0$

Exemple 2 : Diffusion à partir d'une source de concentration constante

80 A $t=0$ tous les atomes sont situés en $x \geq 0$, avec une concentration c_0 . A $t > 0$ ils diffusent vers les x négatifs. Dans le cas d'un approvisionnement continu qui maintient la concentration constante c_0 en $x \geq 0$ malgré la diffusion, la solution de l'équation donne

$$c(x, t) = \begin{cases} c_0 & \text{for } x \geq 0 \\ c_0 \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] & \text{for } x < 0 \end{cases}$$

où *erf* désigne la fonction erreur, qui est une forme intégrale de la gaussienne définie par

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

85 On note $L = 2\sqrt{Dt}$ la longueur de diffusion des espèces.

$$c_0=10^{19} \text{cm}^{-3}$$

$$D=10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$$

$$t=1\text{s}, 1\text{min}, 1\text{h}$$

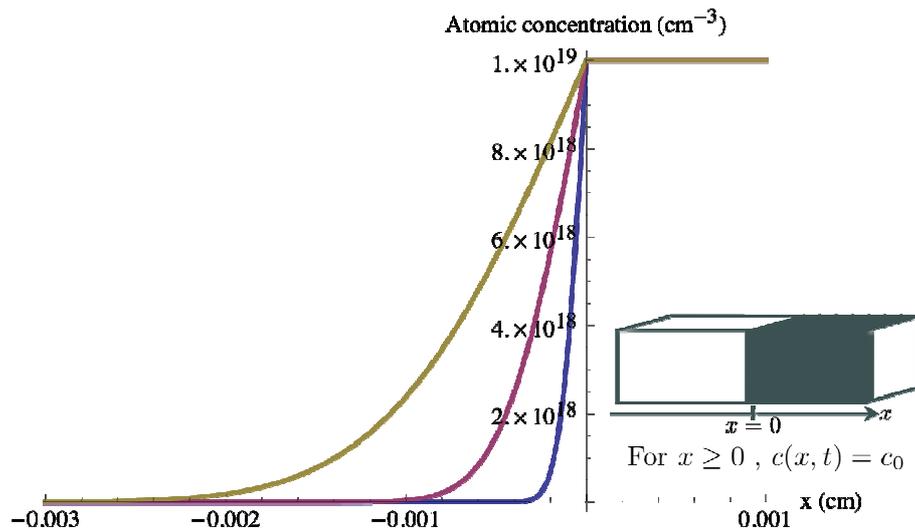


Figure 2 : Diffusion à partir d'une source de concentration constante, situé en $x \geq 0$.

Approche microscopique simplifiée

90 Commençons par une approche très simplifiée pour faire apparaître le lien entre la description macroscopique de Fick et le mouvement des atomes individuels. On considère un solide cristallin parfait de maille cubique, représenté en deux dimensions sur la figure ci-après. Dans ce cristal hôte existent des atomes, d'une autre espèce que le cristal hôte, qui se placent entre les atomes du cristal (site cristallographique appelé site interstitiel), et qui sont appelés atomes interstitiels. Avec l'énergie thermique ces atomes ont une certaine probabilité de sauter d'un site interstitiel à l'un des 6 sites plus proches voisins (en 3D).
95 En considérant les mouvements dans la seule direction x , on définit :

- a_0 le paramètre de maille cristallographique
- $c(x)$: la concentration en atomes interstitiels (en atomes/cm³)
- Γ la fréquence à laquelle un atome saute vers l'un des 6 sites interstitiels plus proches voisins (en s⁻¹)

100

La concentration en atomes sur un plan atomique étant de $a_0 c(x)$ (en atomes/cm²), et la fréquence de saut dans la direction particulière x étant $\Gamma/3$, le nombre d'atomes par unité de surface sautant du plan atomique situé en x à l'un des deux plans atomiques voisins situés en $(x-a_0)$ ou $(x+a_0)$ est $a_0 c(x) \Gamma/3$. Le flux d'atomes sautant de x à $(x+a_0)$ est donc de $a_0 c(x) \Gamma/6$, et le flux d'atomes sautant en sens inverse de $(x+a_0)$ à x est de $a_0 c(x+a_0) \Gamma/6$. Le flux net d'atomes est donc :

$$F(x) = \frac{1}{6} (a_0 c(x) - a_0 c(x + a_0)) \Gamma$$

en approximant

$$c(x) - c(x + a_0) \simeq -a_0 \frac{\partial c(x)}{\partial x}$$

on obtient

$$F(x) = -\frac{1}{6} a_0^2 \Gamma \frac{\partial c(x)}{\partial x}$$

qui est la première loi de Fick.

Le coefficient de diffusion macroscopique s'exprime donc à l'aide des paramètres microscopiques par

$$D = \frac{1}{6} a_0^2 \Gamma$$

105

Le coefficient de diffusion est donc directement lié à la probabilité qu'a l'atome de sauter sur le site voisin. Cette probabilité dépend essentiellement de la température et de la barrière d'énergie qui sépare deux sites voisins. Le coefficient de diffusion de la plupart des impuretés dans le silicium est donné en annexe.

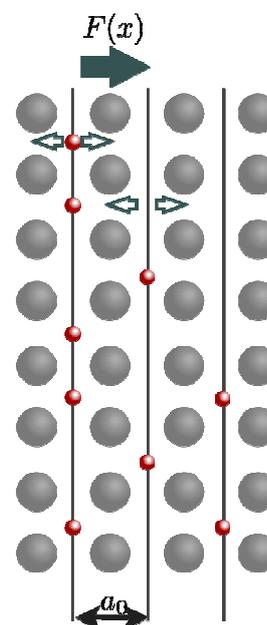


Figure 3 : Diffusion d'atomes interstitiels (petits ronds) dans un cristal carré en 2 dimensions.

110 Mécanismes de diffusion

Un atome d'hydrogène ou d'hélium par exemple se place en site cristallographique interstitiel dans un cristal. Il diffusera en sautant vers un site interstitiel voisin. La fréquence de saut Γ dépendra uniquement de la hauteur de la barrière d'énergie à franchir entre deux sites voisins (figure 4). Plus la barrière sera faible et plus la fréquence de saut Γ sera grande et le coefficient de diffusion D élevé.

115

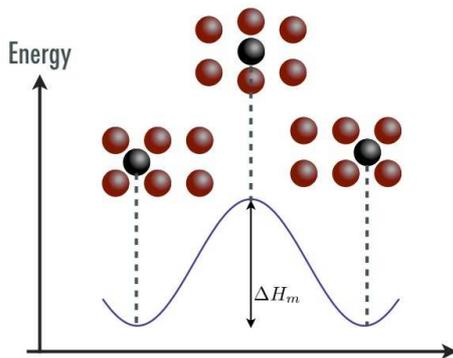
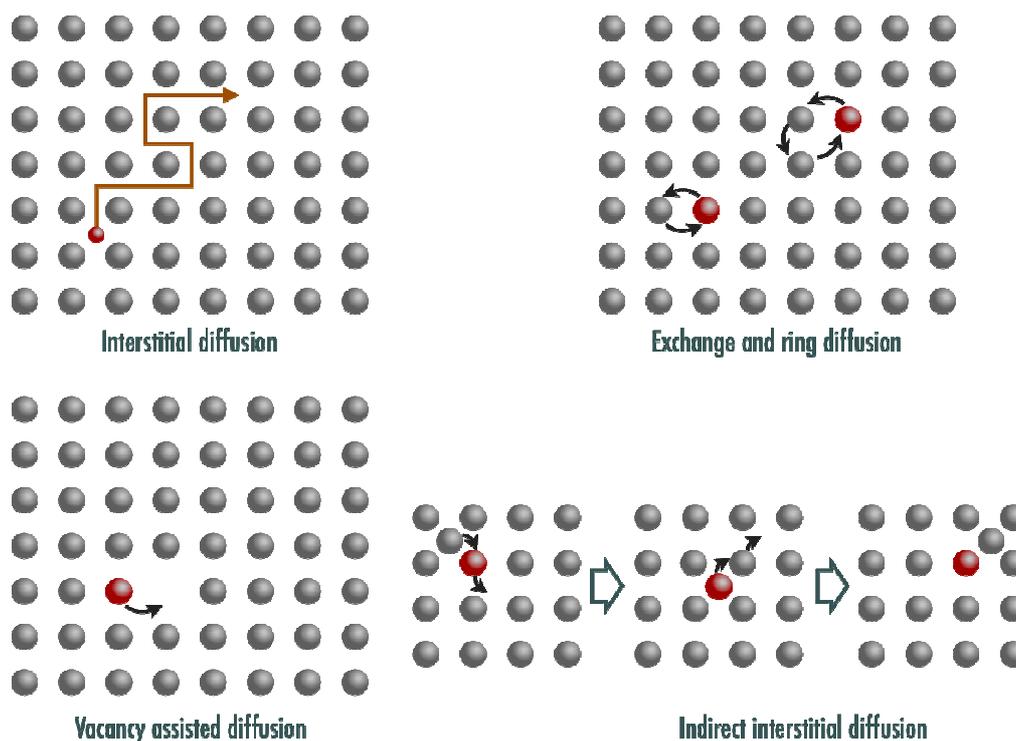


Figure 4 : Mécanisme de diffusion d'un atome interstitiel. Pour passer de sa position initiale (à gauche sur la figure) à sa position finale (à droite), l'atome doit écarter les deux atomes du cristal. L'énergie à dépenser pour écarter des deux atomes et permettre le passage est appelée la barrière d'énergie.

120

Pour les atomes qui se placent en site substitutionnels (P, B, As dans silicium par exemple) la diffusion est plus difficile. Dans un cristal parfait les sites voisins étant occupés par les atomes voisins, le déplacement doit se faire par échange de positions de deux (ou trois) atomes voisins, ce qui est peu probable (barrière d'énergie importante entre ces deux états), et ce mécanisme est négligeable en général. Par contre s'il manque un atome dans le cristal, défaut cristallin appelé lacune, un atome peut facilement sauter sur ce site disponible. La fréquence de saut dépend alors de la hauteur de la barrière d'énergie pour sauter sur le site disponible et de la probabilité d'avoir un site disponible, c'est-à-dire la fraction de lacunes dans le cristal. Ce mécanisme est appelé « diffusion assistée par lacune ». De la même façon, si des atomes interstitiels du cristal hôte peuvent aider à la diffusion par le mécanisme appelé « diffusion interstitielle indirecte » (figure 5).

125



130 Figure 5 : Principaux mécanismes de diffusion d'un atome substitutionnel dans un
 cristal (représenté en 2D). Un atome interstitiel (en haut à gauche) peut sauter sur un site
 interstitiel voisin. Un atome substitutionnel, par contre, peut sauter sur un site voisin si
 celui-ci est libre, c'est à dire s'il manque un atome du cristal (site particulier appelé
 135 *lacune* ou *vacancy* en anglais)(en bas à gauche). S'il n'y a pas de lacune voisine,
 l'atome peut échanger sa position avec un voisin (diffusion par échange ou en anneau,
 en haut à droite). Enfin un atome peut se faire éjecter de sa position substitutionnelle,
 pour prendre temporairement une position interstitielle avant d'éjecter à son tour un
 atome du cristal pour reprendre une position substitutionnelle (en bas à droite).

140 Ainsi pour les atomes substitutionnels la diffusion dépendra essentiellement de la
 concentration en lacunes et atomes interstitiels du cristal hôte, qui assistent la diffusion. Dans
 un cristal parfait, à 0K, tous les atomes sont rangés sur un réseau périodique parfait. Il n'y a ni
 lacune ni interstitiel. Mais à température non nulle, des atomes quittent leur site
 cristallographique, ces atomes deviennent interstitiels et laissent derrière eux des lacunes.
 D'un point de vue énergétique, le système augmente son énergie libre (chaque création de
 145 paire lacune-interstitiel est couteuse énergétiquement) mais augmente son entropie, et
 globalement réduit son enthalpie libre. C'est ce qui est appelé l'agitation thermique. Plus la
 température augmente, plus la concentration en lacune-interstitiels augmente et plus la
 diffusion sera efficace. Typiquement le coefficient de diffusion D augmente
 exponentiellement avec la température. De façon asymptotique la concentration en lacune
 150 tend vers 1, c'est à dire que tous les atomes ont quitté leur site, à la température de fusion du
 cristal.

Exemple : Auto-diffusion du Si (diffusion du Si dans le Si).

155 Le silicium contient naturellement 3.1% de ^{30}Si (soit $1.5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$), le reste étant du ^{29}Si et
 ^{28}Si . La diffusion des isotopes étant la même (la masse n'intervient pas), on peut utiliser un
 isotope particulier (le traceur) pour suivre sa diffusion dans un cristal de silicium composé

160 d'un autre isotope (hôte). Dans l'expérience de Bracht, une couche de $5.2\mu\text{m}$ de silicium enrichi en ^{28}Si , ne contenant que 10^{18}cm^{-3} de ^{30}Si , a été déposée sur du Si de composition isotopique naturelle. La concentration en ^{30}Si a été mesurée avant recuit thermique (ligne pointillée), puis après 19.5 h à 1153°C (carrés) ou après 54h à 1095°C (ronds). Avec ces mesures le coefficient de diffusion du Si dans le Si a été mesuré en fonction de la température. Comme la diffusion est essentiellement assistée par les lacunes dans ce cas, une barrière énergétique de saut vers la lacune de 0.4 eV a été déduite, et une énergie de formation de la lacune de 3.6 eV .

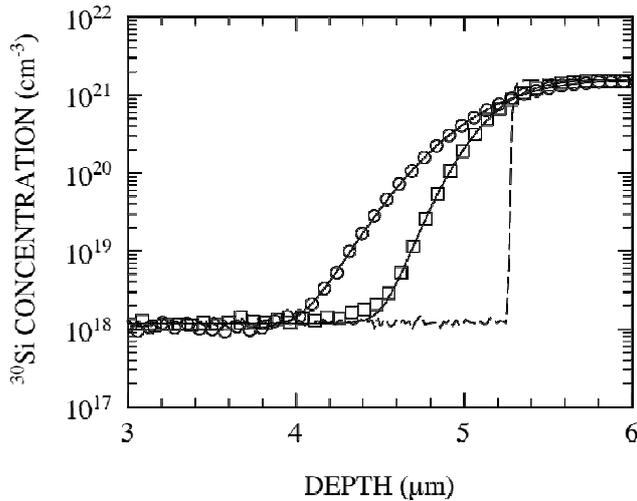


Figure 6 : Expérience de Bracht sur la diffusion du silicium dans le silicium. Le profil de concentration en profondeur en ^{30}Si est mesuré avant recuit (pointillé), puis après recuit (carrés et ronds).

Approche microscopique statistique

170 Une description plus précise du phénomène doit tenir compte de la nature aléatoire du déplacement des atomes dans le cristal, c'est à dire du mouvement Brownien des atomes. La première question est de déterminer la distance moyenne parcourue par un atome se déplaçant aléatoirement dans toutes les directions. Ce problème est connu sous le nom de marche aléatoire.

175 Supposons que régulièrement, à chaque instant i , un atome fasse un saut élémentaire \mathbf{r}_i de sa position vers un des sites voisins. Le déplacement global \mathbf{R}_n est la somme vectorielle des déplacements élémentaires, soit

$$\begin{aligned}\mathbf{R}_n &= \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \dots + \mathbf{r}_n \\ &= \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i\end{aligned}$$

La distance parcourue se calcule alors par

$$\begin{aligned}R_n^2 &= \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+1} + 2 \sum_{i=1}^{n-2} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+2} + 2 \sum_{i=1}^{n-3} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+3} + \dots \\ &= \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+j} \\ \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+j} &= |\mathbf{r}_i| |\mathbf{r}_{i+j}| \cos \theta_{i,i+j} \\ R_n^2 &= \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} |\mathbf{r}_i| |\mathbf{r}_{i+j}| \cos \theta_{i,i+j}\end{aligned}$$

180 Dans un cristal de symétrie cubique, tous les sauts vers des sites plus proches voisins ont le même module, $r_i^2 = r^2$, on peut alors écrire

$$\begin{aligned}R_n^2 &= nr^2 + 2r^2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j} \\ &= nr^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j} \right)\end{aligned}$$

En notant $\langle R_n^2 \rangle$ la moyenne des distances parcourues au carré,

$$\langle R_n^2 \rangle = nr^2 \left(1 + \frac{2}{n} \left\langle \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j} \right\rangle \right)$$

185 Dans le cas où les sauts sont non corrélés, c'est à dire qu'il n'y a aucun effet mémoire entre un saut et le suivant (pas de probabilité plus grande de revenir en arrière par exemple),

$$\left\langle \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j} \right\rangle = 0$$

et on peut écrire la valeur moyenne des distances parcourues

$$\sqrt{\langle R_n^2 \rangle} = \sqrt{nr}$$

190 Dans le cas où un effet mémoire existe, en particulier lorsque la probabilité de revenir à la position précédente est plus grande que celle de s'éloigner davantage, la double somme est négative et la distance moyenne parcourue est plus courte. On définit alors le facteur de corrélation f

$$\left\langle \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j} \right\rangle < 0$$

$$\sqrt{\langle R_n^2 \rangle} = f\sqrt{nr}$$

195 On montre que le facteur de corrélation est toujours égal à 1 lorsqu'il n'y a que deux espèces différentes en jeu (les atomes du cristal hôte et les interstitiels qui diffusent par exemple). Il peut être inférieur à 1 dès que 3 espèces différentes existent (lorsque des lacunes participent à la diffusion par exemple).

Dimension 1 : la ruine du joueur

200 A une dimension, le problème revient à calculer la somme d'une variable aléatoire pouvant prendre les valeurs +1 ou -1. On montre que pour un grand nombre de tirages probabilité pour que la somme repasse par zéro est de 1. C'est à dire que quelle que soit la valeur atteinte, elle redescendra toujours vers zéro. Ce problème est aussi appelé la ruine du joueur : à un jeu aléatoire comme la roulette, quel que soit son gain à un instant donné, le joueur finira par tout perdre s'il joue suffisamment longtemps.

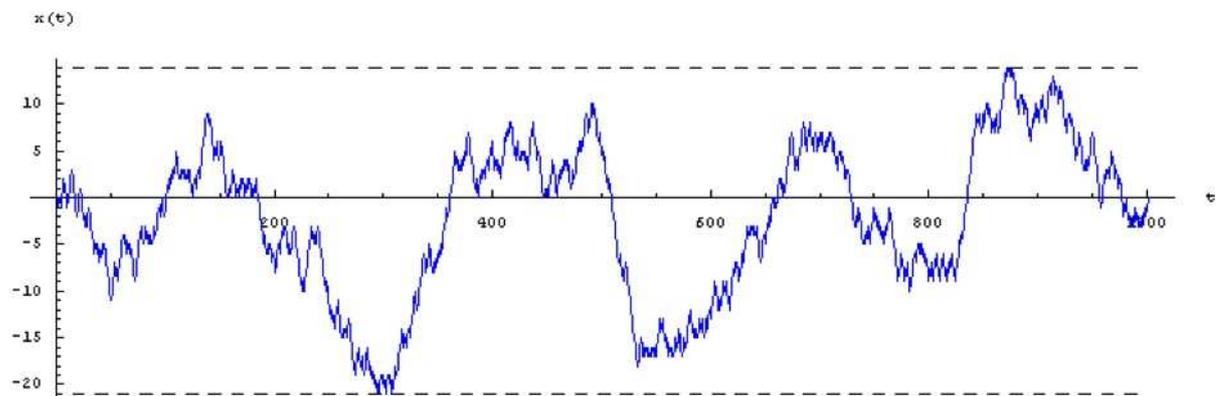
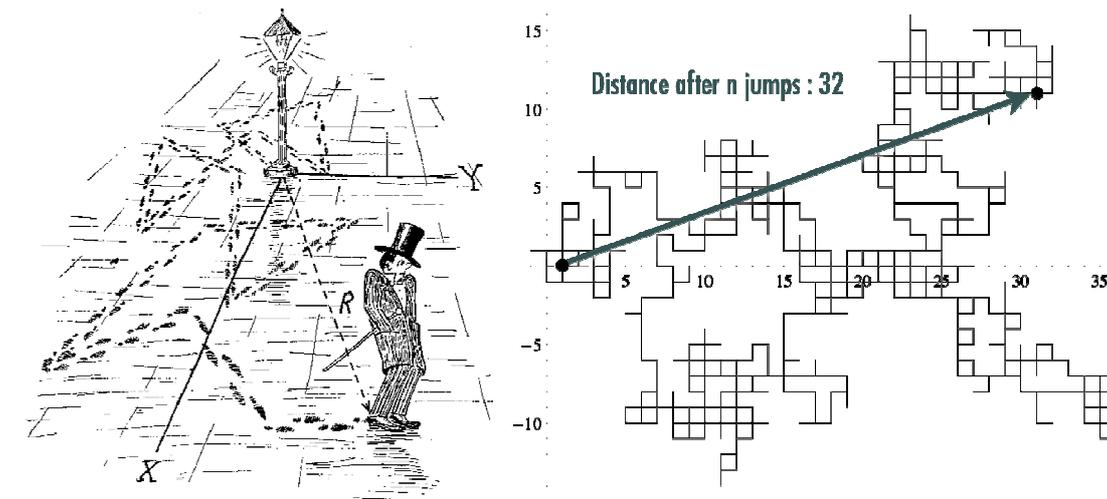


Figure : Marche aléatoire à une dimension pour 1000 sauts élémentaires unitaires.

Dimension 2 : la marche de l'ivrogne

210 Une image usuelle de la marche aléatoire à deux dimensions est la marche de l'ivrogne. De la même façon qu'à une dimension, on montre qu'au bout d'un temps suffisamment long l'ivrogne reviendra toujours à son point de départ, en l'occurrence le réverbère d'où il était parti. Cela peut aussi se lire dans le proverbe « tous les chemins mènent à Rome » : partant de Rome, en marchant au hasard, on finit toujours par revenir à Rome.



215 Figure : La figure de droite représente le parcours d'un atome sur un réseau carré unitaire après 1000 sauts élémentaires non corrélés. La distance totale parcourue est de 1000, la distance moyenne parcourue est de 32.

Dimension 3 et plus:

220 Dans le cas des déplacements dans un espace à 3 dimensions ou plus, le mathématicien hongrois Polya a montré que la probabilité de revenir à l'origine est inférieure à 1. Elle est par exemple de 0.34 en dimension 3, et décroît lorsque la dimension augmente.

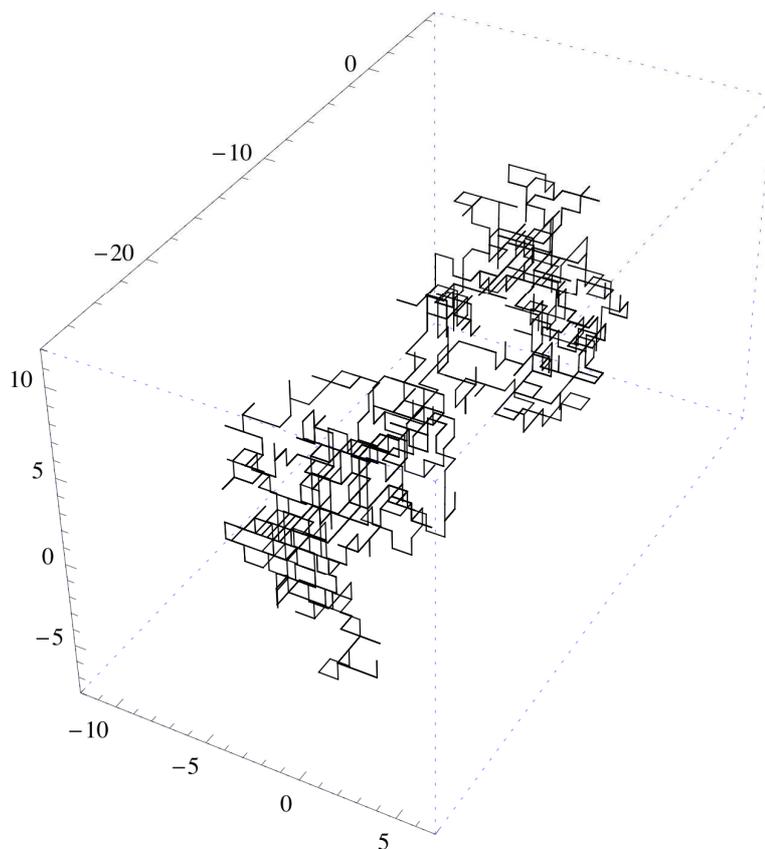
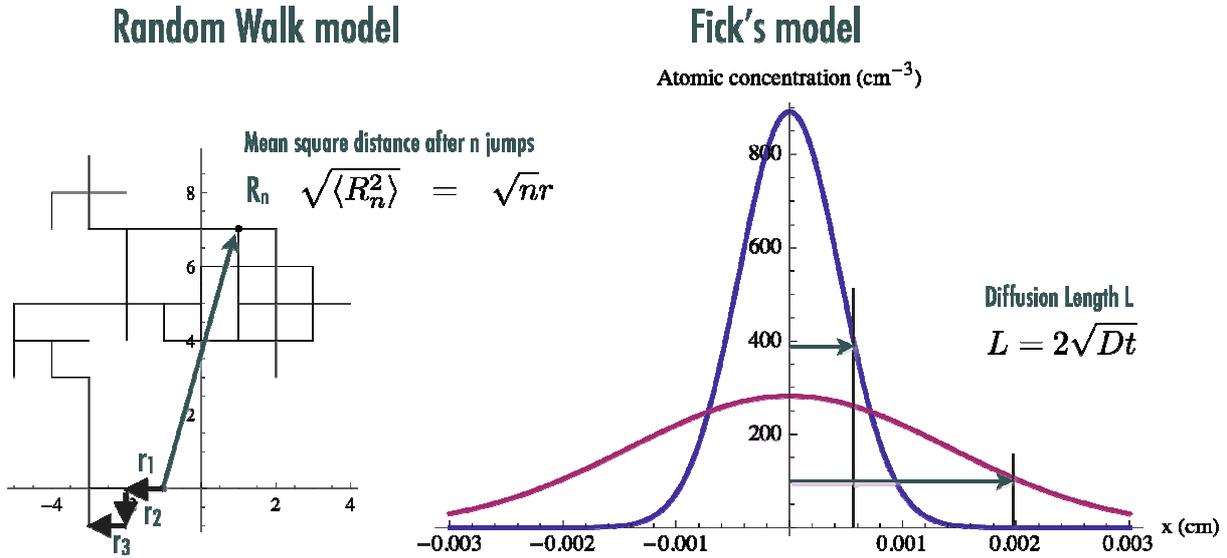


Figure : Exemple de marche aléatoire à 3 dimensions, pour une suite de 1000 sauts élémentaires non corrélés sur un réseau cubique unitaire.

Relation d'Einstein-Smoluchowski

230 La marche aléatoire décrite ci-dessus est la vision microscopique de la diffusion macroscopique décrite par les lois de Fick. La longueur de diffusion $L = 2\sqrt{Dt}$, caractéristique des solutions des équations de Fick, qui mesure le déplacement des atomes diffusants, doit être relié à la moyenne des distances parcourues dans la marche aléatoire $\sqrt{\langle R_n^2 \rangle}$.



Le déplacement total R d'un atome après une succession de sauts élémentaires a ses composantes X , Y et Z selon les 3 directions de l'espace x , y et z , et on peut écrire

235
$$R^2 = X^2 + Y^2 + Z^2$$

Le cristal n'étant pas nécessairement isotrope on se concentre tout d'abord sur la composante X du déplacement et on introduit la fonction de distribution $W(X, \tau)$. La quantité W est la probabilité qu'après un temps τ l'atome ait parcouru le chemin R avec X sa projection sur x . On suppose que W est indépendant du choix de l'origine et ne dépend que du temps de parcours $\tau = t - t_0$. Les composantes Y et Z peuvent être traitées de façon similaire.

240

On définit les premiers moments de la fonction X :

$$\begin{aligned} \sum_X W(X, \tau) &= 1 \\ \sum_X XW(X, \tau) &= \langle X \rangle \\ \sum_X X^2W(X, \tau) &= \langle X^2 \rangle \\ \sum_X X^nW(X, \tau) &= \langle X^n \rangle \end{aligned}$$

La première équation indique que la probabilité de trouver un atome après un temps t quelque part est de 1 (un atome ne peut pas disparaître). La seconde équation définit le déplacement

245 moyen $\langle R \rangle$ de l'atome. La troisième définit la valeur moyenne de la distance quadratique, c'est à dire la moyenne du carré des distances parcourues.

Les atomes situés dans le plan x au temps $t+\tau$ étaient situés en $x-X$ à l'instant t . La concentration en atomes dans le plan x à l'instant $t+\tau$, notée $c(x, t+\tau)$, provient des atomes situés dans les plans parallèles $x-X$ à l'instant t qui ont diffusé pendant le temps τ .

$$250 \quad c(x, t + \tau) = \sum_X c(x - X, t) W(X, \tau)$$

Pour déterminer la vitesse de variation de la concentration en fonction du temps on développe $c(x, t+\tau)$ et $c(x-X, t)$ autour de $X=0$ et $t=0$

$$c(x, t) + \tau \frac{\partial c}{\partial t} + \dots = \sum_X \left(c(x, t) - X \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{X^2}{2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \dots \right) W(X, \tau)$$

255 Pour les petites valeurs de τ les termes de rang supérieur à 1 peuvent être négligés dans le membre de gauche. De même, dans le membre de droite, comme la fonction $W(X, \tau)$ est de plus en plus centrée sur $X=0$ lors que τ devient petit, les termes de rang supérieur à 2 sont négligés. L'équation s'écrit ainsi :

$$c(x, t) + \tau \frac{\partial c}{\partial t} = \sum_X W(X, \tau) c(x, t) - \sum_X X W(X, \tau) \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{1}{2} \sum_X X^2 W(X, \tau) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

L'équation peut ainsi s'écrire

$$260 \quad \begin{aligned} c(x, t) + \tau \frac{\partial c}{\partial t} &= c(x, t) - \langle X \rangle \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\langle X^2 \rangle}{2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \\ \frac{\partial c}{\partial t} &= -\frac{\langle X \rangle}{\tau} \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \end{aligned}$$

265 Le premier terme correspond à un déplacement atomique sous l'action d'un champ extérieur, comme un champ électrique. Dans notre cas de diffusion aléatoire simple, le système n'a aucune direction privilégiée, la diffusion a lieu dans toutes les directions de façon équiprobable, donc en moyenne le déplacement est nul, $\langle R \rangle = 0$. L'équation se réduit alors à la loi de Fick

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \\ D_x &= \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \end{aligned}$$

Dans un cristal cubique, les déplacements dans les 3 directions étant équivalents on peut écrire

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle &= \langle X^2 \rangle + \langle Y^2 \rangle + \langle Z^2 \rangle \\ &= 3\langle X^2 \rangle \end{aligned}$$

270 Ce qui permet de déduire l'expression du coefficient de diffusion

$$D = \frac{\langle R^2 \rangle}{6\tau}$$

275 Cette relation est connue sous le nom de relation d'Einstein-Smoluchowski, ayant été proposée indépendamment par Einstein en 1905 et Smoluchowski en 1906. Connaissant $\langle R^2 \rangle$ par la théorie de la marche aléatoire, le coefficient de diffusion peut être relié aux propriétés des sauts élémentaires effectués par les atomes. En supposant que chaque atome saute en moyenne Γ fois par seconde vers un des 6 sites voisins (dans un réseau cubique), Γ étant la fréquence de saut. Le nombre de sauts durant un temps t est de $n = \Gamma t$, la distance quadratique moyenne et le coefficient de diffusion s'écrivent alors

$$\begin{aligned}\langle R^2 \rangle &= \Gamma \tau a_0^2 \\ D &= \frac{1}{6} \Gamma a_0^2\end{aligned}$$

Annexe : Coefficient de diffusion des impuretés usuelles dans le silicium

Les impuretés qui diffusent par un mécanisme substitutionnel sont représentées par une ligne continue (Si, Ge, As, P, B, Al, C), et celles qui diffusent de façon interstitielle sont en pointillés courts (H, Cu, Ni, Li, Fe, O), et celles qui utilisent un mécanisme intermédiaire sont en pointillés long (Pt, Au, Zn, S).

