

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Mécanisme de diffusion des ions argent dans les macrocristaux de bromure d'argent*

Les théories de la formation et du développement d'une image latente photographique font souvent intervenir la diffusion des ions argent interstitiels.

Bien que des mesures directes du coefficient de diffusion aient été faites à des températures élevées (140 à 410 °C) par différents chercheurs^{1, 2}, il ne semble pas que le coefficient de diffusion à température ordinaire soit connu exactement sur la base de mesures autres que des mesures de conductivité qui n'ont donné que des valeurs très approximatives des coefficients de diffusion³.

Nous avons effectué une série de mesures du coefficient de diffusion et de la conductivité électrique sur différents macrocristaux de bromure d'argent pur à température ambiante (20 ± 1 °C), ce qui permet de tirer des conclusions concernant le mécanisme de migration des ions argent dans les macrocristaux de bromure d'argent.

Théorie

En résolvant la deuxième loi de FICK⁵ pour une diffusion linéaire dans un cylindre semi-infini quelconque dont une section est recouverte d'une couche radioactive infiniment mince, on obtient l'équation suivante:

$$(1) \quad c(x, t) = \frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp(-x^2/4Dt)$$

où c_0 est la concentration de la section active, $c(x, t)$ la concentration en ions argent radioactifs en fonction de la distance x , comptée à partir de la section activée, et du temps t , et D le coefficient de diffusion.

En portant sur un graphique de logarithme de l'activité ($\log A$) en fonction du carré de l'épaisseur totale de AgBr dissout (x^2), on devrait ainsi trouver une droite dont le coefficient angulaire serait de $-1/4Dt$.

La conductivité σ est donnée par

$$(2) \quad \sigma = \frac{d}{RS}$$

où d est l'épaisseur du cristal et S la surface des électrodes en contact avec le cristal.

La relation entre le coefficient de diffusion et la conductivité électrique dans un cristal ionique est donnée par l'équation d'EINSTEIN

$$(3) \quad \frac{D_{cond.}}{\sigma} = \frac{kT}{Ne^2}$$

N = nombre de sites d'ions Ag^+ dans le réseau de AgBr, e = charge des porteurs de charge, $D_{cond.}$ = coefficient de diffusion calculé à partir des valeurs de la conductivité électrique.

Comme il a été montré par différents auteurs^{1, 2, 6}, le coefficient de diffusion observé $D_{obs.}$ lors des expériences avec des traceurs radioactifs est généralement plus faible que celui que l'on calcule à partir de la conductivité et de (3).

Ceci est dû au fait que :

1. L'ion marqué ne parcourt pas forcément la même distance par saut élémentaire que les vacances et les ions interstitiels (les défauts de FRENKEL sont seuls présents dans AgBr à température ambiante^{1, 7, 8, 9}).
2. L'observation portant uniquement sur les ions marqués (Ag-110 m), on peut prévoir une certaine *corrélation directionnelle*, alors que ce n'est pas le cas pour l'ensemble des ions qui interviennent dans les mesures de conductivité électrique (pour un saut collinéaire¹, par exemple, le déplacement de charge vaut deux fois le déplacement de chacun des ions participant au saut ; la relation entre la conductivité et la diffusion est donc affectée).

On doit ainsi introduire un *facteur de corrélation* f dans la relation d'EINSTEIN qui devient alors:

$$(4) \quad \frac{D_{obs.}}{\sigma} = f \frac{kT}{Ne^2}$$

avec

$$(5) \quad f = D_{obs.}/D_{cond.} < 1.$$

Le coefficient de diffusion, calculé à partir des valeurs de la conductivité, est dû d'une part à la migration des vacances d'ions argent et d'autre part à celle des ions argent interstitiels qui ont les deux la même concentration dans AgBr pur :

$$n_V = n_i$$

Définissant par

$$(6) \quad \Phi = \mu_i/\mu_V$$

le quotient des mobilités respectives des deux porteurs de charge, ayant

* Reçu le 24 juillet 1964.

$$(7) \quad D_{cond.} = \left(\frac{n_V}{N}\right) D_V + \left(\frac{n_i}{N}\right) D_i$$

et, se souvenant de (5),

$$(8) \quad D_{obs.} = f_V \left(\frac{n_V}{N}\right) D_V + f_i \left(\frac{n_i}{N}\right) D_i.$$

D'autre part, pour la conductivité on aura

$$(9) \quad \sigma = en_V \mu_V + en_i \mu_i,$$

et l'on tire de (4), (5), (6), (7), (8) et (9) une autre expression du facteur de corrélation f , soit

$$(10) \quad f = \frac{f_V + \Phi f_i}{1 + \Phi}.$$

Pour f_V , facteur de corrélation se rapportant aux vacances, plusieurs chercheurs^{1, 10, 11} ont trouvé la valeur expérimentale de 0,79.

En introduisant cette valeur ainsi que

$$\Phi^{20^\circ\text{C}} = \mu_i / \mu_V = \frac{1,7 \cdot 10^{-4}}{1,2 \cdot 10^{-6}} \cong 1,4 \cdot 10^2$$

(calculée d'après les données expérimentales les plus récentes^{14, 15}) dans l'équation (10), on constate que la contribution du facteur f_V est négligeable.

Différents types de sauts doivent être considérés :

- a) Le saut *direct* d'un ion argent interstitiel dans une nouvelle position interstitielle. Le facteur de corrélation serait de 1,00 si tous les sauts étaient de cette nature.
Il a été démontré¹² que l'énergie d'activation de tels sauts est grande et, par conséquent, qu'ils sont peu probables.
- b) Le saut *collinéaire* : un ion argent interstitiel déplace un ion argent immédiatement voisin de sa position normale dans le réseau dans la position interstitielle qui se trouve sur la même droite (en d'autres termes, dans une maille élémentaire ayant un *sommet* commun avec la maille élémentaire qu'occupait l'ion argent interstitiel original).
- c) Un saut *non collinéaire*, différent du précédent en ce sens que le deuxième saut ne se fait pas dans la même direction que le premier (la nouvelle position interstitielle se trouve dans une maille élémentaire ayant une *arrête* commune avec celle qui contenait l'ion argent interstitiel original).
- d) Un quatrième type de saut possible, mais il est peu probable à température ordinaire, c'est le passage d'un ion argent normal en position interstitielle, formation d'un défaut de FRENKEL (énergie de formation : 1,27 eV¹⁴).

Les sauts ioniques des types *b* et *c* ont été décrits pour la première fois par SEITZ¹³ qui les a appelés « mécanismes interstitiels » (*interstitialcy mechanisms*).

Les valeurs suivantes ont été calculées¹¹ pour les facteurs de corrélation des différents types de sauts :

$$\begin{aligned} f_a &= 1,00 \\ f_b &= 0,333 & f_{b+c} &= \frac{f_b + f_c}{2} = 0,527. \\ f_c &= 0,727 \end{aligned}$$

Procédés expérimentaux

Le bromure d'argent utilisé a été précipité à partir de nitrate d'argent et de bromure de potassium pur*, et des macrocristaux de AgBr mono- et polycristallins ont été préparés par la méthode de KYROPOULOS⁴. Ces cristaux ont été tournés en disques de 1 à 2 cm d'épaisseur et de 2 à 3 cm de diamètre, et polis sur du velours de soie imprégné d'une solution de cyanure de potassium 1*n* jusqu'à l'obtention de faces parallèles parfaitement lisses.

La conductivité électrique a été déterminée en serrant la plaque cristalline de AgBr entre deux plaques de graphite vissées à des plaques de laiton. Les faces parallèles polies du cristal avaient été préalablement couvertes d'une mince couche de graphite. Pour améliorer le contact électrique, nous avons chauffé tout le dispositif pendant environ une heure à 80°C avant de faire les mesures. La conductivité a été mesurée à l'aide d'un pont de Wheatstone avec des fréquences de 50 et 1000 c/sec.

Les mesures de *diffusion* ont été effectuées comme suit :

Un anneau de verre rodé d'un diamètre extérieur inférieur à celui de la plaque cristalline de AgBr a été appliqué fermement contre la surface polie et sèche du cristal. À l'aide d'une pipette, on a introduit ensuite une quantité de AgNO₃ radioactif (Ag-110 m, $t_{1/2} = 253$ d, émetteur β et γ) suffisante pour couvrir la surface du cristal à l'intérieur de l'anneau de verre. L'étanchéité du joint cristal-anneau a été contrôlée en plaçant tout le dispositif dans un cristallisateur contenant du NaCl en solution saturée.

La solution de nitrate d'argent radioactif a été laissée en contact avec le cristal pendant environ 24 heures, période pendant laquelle le cristal échangeait suffisamment d'ions argent-110 m avec le nitrate pour avoir des taux d'activité acceptables (10^4 à $2 \cdot 10^4$ coups/min).

Après avoir abandonné le cristal de AgBr radioactif pendant plusieurs heures ou jours à température ambiante, son activité a été mesurée à l'aide d'un compteur à scintillation. La distribution de l'activité dans le cristal a été déterminée en dissolvant des couches minces successives de AgBr en frottant le cristal sur du velours de soie imprégné d'une solution de KCN 0,1 *n*, et en mesurant chaque fois l'activité résiduelle du cristal.

L'épaisseur des couches enlevées successives (qui était de l'ordre de 1 à 5 microns) a été déterminée par pesée et planimétrie d'une photographie de la surface activée du cristal (erreur maximum : 1 à 2%), tandis que les activités ont été mesurées à géométrie constante avec une erreur statistique de 1% au maximum. Nous n'avons pas constaté de réactivation du cristal par frottement sur le velours. Toutes les mesures ont été faites en absence de lumière actinique.

La méthode d'activation et de dissolution choisie est très commode, car elle permet la mesure de coefficients de

* AgNO₃ puriss. métaux précieux, Neuchâtel, et KBr pur Siegfried S.A., qualité Ph. H. V.

diffusion très faibles dans des intervalles de temps relativement courts. Ceci est surtout dû au fait que par cette méthode il est possible de sectionner des couches successives extrêmement minces (d'un micron par exemple) avec une erreur faible, tout en ne détériorant pas la surface comme c'est souvent le cas lorsque le sectionnement est fait au moyen d'un microtome.

Nos mesures ont porté sur trois échantillons correspondant à trois précipitations différentes :

- Polycristal de AgBr contenant 7 cristaux d'orientation différente.
- Polycristal de AgBr contenant 20 cristaux d'orientation différente.
- Monocristal de AgBr d'orientation (011).

Tableau 1. Mesures

Cristal AgBr	t (heures) * ($\pm 1\%$)	$D_{obs.}$ (cm ² /sec) $\times 10^{-12}$	$D_{cond.}$ (cm ² /sec) $\times 10^{-12}$	σ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) $\times 10^{-7}$	$f \pm 6\%$
a	25	2,12			
a	76	3,88			
a	90	3,17			
a	259	2,26			
a	soit en moyenne	$2,88 \pm 2\%$	$4,70 \pm 5\%$	6,2	0,61
b	96	$3,32 \pm 3\%$	$5,53 \pm 5\%$	7,3	0,60
c	97	$1,0 \pm 6\%$	—	—	—

* temps compris entre le début de l'échange radioactif et le comptage.

Nous avons constaté une anomalie systématique dans la forme des courbes de diffusion (fig. 1 et 2).

En effet, d'après l'équation (1), le logarithme de l'activité devrait varier linéairement en fonction de x^2 . Or, nous avons constaté pour chacun de nos essais une dé-

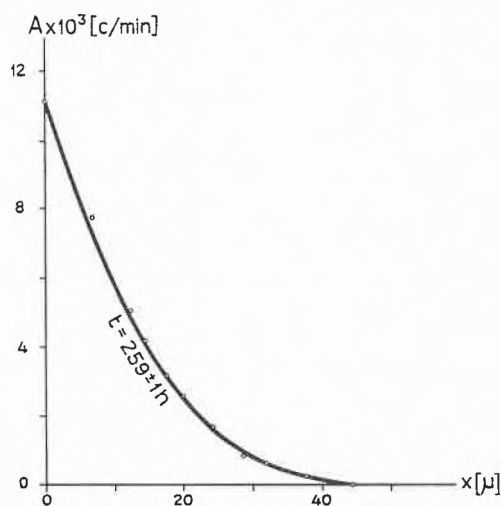


Fig. 1 représentant la variation de l'activité A du polycristal de AgBr (a) en fonction de la distance x , comptée à partir de la section activée (temps de diffusion : 259 heures)

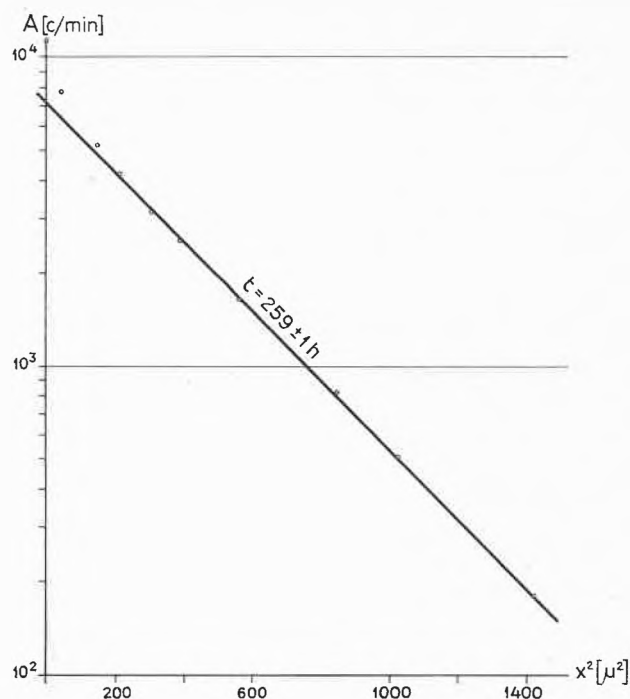


Fig. 2. Variation du logarithme de l'activité en fonction du carré de la distance pour la diffusion d'ions Ag-110 m dans le polycristal de AgBr (a). Temps de diffusion : 259 heures

viation pour les petites valeurs de x . Ceci provient probablement du fait qu'on ne se trouve dans les conditions où l'équation (1) est applicable que pour des valeurs de x supérieures à 10 microns environ, car cette équation est seulement valable pour une source infiniment mince alors que nous avons employé une solution de nitrate d'argent radioactif d'une épaisseur de quelques millimètres, ce qui peut entraîner une certaine retrodiffusion (problème de diffusion dans deux phases).

Interprétation des résultats et conclusions

La comparaison de notre valeur expérimentale du facteur de corrélation $f = 0,60$ avec les valeurs théoriques données plus haut montre qu'à température ambiante, la diffusion des ions argent dans les macrocristaux de bromure d'argent est due surtout au *mécanisme interstitiel*.

Bien que notre méthode d'activation ait l'inconvénient cité plus haut, il nous semble pourtant, vu les résultats reproductibles des coefficients de diffusion (calculées d'après la partie exponentielle de la courbe), qu'elle puisse conduire à des conclusions intéressantes concernant le mécanisme de diffusion.

Le fait que l'accord des coefficients de diffusion se présente pour différents cristaux préparés indépendamment nous montre que, contrairement à ce que l'on pense généralement, le coefficient de diffusion des macrocristaux de AgBr pur à température ordinaire est peu influencé par des différences structurales et le taux d'impuretés.

Abstract

Measurements of diffusion coefficients and conductivity at room temperature have been made on three different macro-crystals of pure silver bromide by the radioactive tracer and sectioning method.

The values of the correlation factors obtained by comparison of the observed diffusion coefficients with those calculated from the conductivity show that interstitialcy migration seems to be predominant at room temperature in large crystals of pure AgBr.

An average value of $D = 2.7 \times 10^{-12}$ cm²/sec and a correlation factor of about 0.60 have been found on three different samples of AgBr crystals showing that the observed diffusion mechanism does not seem to be very structure sensitive at room temperature.

Nous remercions M. le Prof. CH. G. BOISSONNAS pour les conseils qu'il nous a donné au cours de ce travail.

Bibliographie

- ¹ R. J. FRIAUF, *Physic. Rev.* 105 (1957) 843.
R. J. FRIAUF, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 2380.

- ² A. S. MILLER et R. J. MAURER, *J. Physic. Chem. Solids* 4 (1958) 196.
- ³ K. E. ZIMEN, *Ark. Kem. Mineral. Geol.* 23 A (1947) 1; K. E. ZIMEN, *Photographic Sensitivity*, Symposium Bristol 1950, Butterworth, London 1951, p. 53.
- ⁴ S. KYROPOULOS, *Z. anorg. Chem.* 154 (1926) 308.
- ⁵ W. JOST, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, Academic Press, New York 1960.
- ⁶ J. BARDEEN et C. HERRING, *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, Wiley & Sons, New York 1952, p. 281.
- ⁷ S. W. KURNICK, *J. Chem. Physics* 20 (1952) 218.
- ⁸ H. KANZAKI, *Sci. Ind. Phot.* 25 (1954) 265.
- ⁹ G. EVERETT, A. W. LAWSON et G. E. SMITH, *Physic. Rev.* 123 (1961) 1589.
- ¹⁰ Même référence que (6), mais en introduisant un facteur de correction 2 suivant propositions contenues dans (13).
- ¹¹ K. COMPAN et Y. HAVEN, *Trans. Faraday Soc.* 52 (1956) 786; *idem* 54 (1958) 1498.
- ¹² J. HOVE, *Physic. Rev.* 102 (1956) 915.
- ¹³ F. SEITZ, *Acta Crystallogr.* 2 (1950) 355.
- ¹⁴ J. EBERT et J. TELTOW, *Ann. Physik* 15 (1955) 268.
- ¹⁵ F. A. KRÖGER, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland Publishing Co., 1964, p. 434.

ROLF STEIGER

Institut de chimie, Université de Neuchâtel