

T0074
1973IDS

1973. 5
(043) DE

T H E S E

présentée

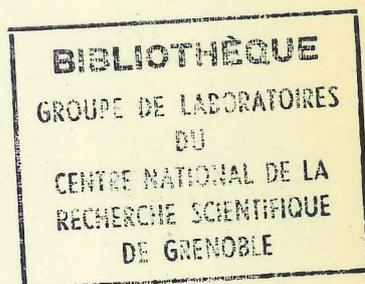
A L ' U N I V E R S I T E S C I E N T I F I Q U E E T
M E D I C A L E D E G R E N O B L E

pour obtenir

le grade de Docteur ès-sciences physiques

par

Jean-Claude LASJAUNIAS



PROPRIETES THERMIQUES DE QUELQUES SYSTEMES VITREUX SIMPLES
A BASSE TEMPERATURE

Soutenue le 25 Mai 1973 devant la Commission d'Examen

M. B. DREYFUS Président

MM. J. ZARZYCKI)

A.J. LEADBETTER) Examineurs

R. MAYNARD)

D. THOULOZE)

Inscrite sous le n° A-0-8526 au Centre de Documentation du C. N. R. S.
26, rue Boyer, 75 - Paris 20e

Monsieur le Professeur B. DREYFUS m'a accueilli à Grenoble en 1967 et m'a proposé ce sujet de recherche. Aussi suis-je très heureux aujourd'hui qu'il ait accepté de présider le jury de cette thèse et je l'en remercie vivement.

Je suis très reconnaissant envers Messieurs les Professeurs J. ZARZYCKI et A. J. LEADBETTER qui m'ont permis de progresser dans la compréhension de ce sujet et ont bien voulu participer à ce jury.

Je remercie Monsieur le Professeur R. MAYNARD qui a dirigé cette thèse sur le plan théorique et ne m'a jamais ménagé son temps pour les discussions et les conseils.

Monsieur D. THOULOZE, Maître de Recherches au C. N. R. S., a non seulement assuré la direction expérimentale de la partie la plus délicate de ce travail, mais de plus a toujours porté un grand intérêt dans ce domaine de recherche. Je lui exprime ma vive gratitude.

Cette étude a nécessité l'emploi de techniques diverses et n'a donc pu être réalisée que grâce à l'esprit de coopération que j'ai toujours trouvé chez mes camarades chercheurs du C. R. T. B. T., en particulier du groupe "Métaux normaux", et du laboratoire P.C.B.T. du C. E. N. G.

Qu'ils en soient tous ici remerciés, ainsi que les techniciens du laboratoire, et plus particulièrement Monsieur PICOT pour son aide continue, Monsieur PALLEAU et Mademoiselle AMIOT pour l'analyse souvent délicate des échantillons, et tous ceux qui ont participé à la réalisation matérielle de cette thèse.

T A B L E D E S M A T I E R E S

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I - CONDUCTIBILITE THERMIQUE ET CHALEUR</u>	
SPECIFIQUE DANS LE DOMAINE DES TEMPERATURES	
SUPERIEURES A \sim 1K.....	
I - Rappel des principaux résultats antérieurs :	
A - Conductibilité thermique.....	5
B - Chaleur spécifique.....	7
II- Le modèle de la diffusion résonnante.....	8
A - Expression de la chaleur spécifique - Détermination du spectre $G(\omega)$	8
B - Expression de la conductibilité thermique..	13
III- Résultats expérimentaux et analyse pour Se, GeO ₂ et SiO ₂	16

Publications :

1 - Chaleur spécifique du sélénium vitreux et monocristallin (trigonal) à basse température.....	17
2 - Conductibilité thermique de GeO ₂ vitreux à basse température.....	21
3 - Analyse de la chaleur spécifique et de la conductibilité thermique du sélénium vitreux au-dessus de 1K....	24
4 - Propriétés des systèmes vitreux à basse température et à basse fréquence (en particulier conductibilité thermique et chaleur spécifique).....	31
5 - Chaleur spécifique du sélénium polycristallin entre 4,2 et 30K.....	35

Tableaux récapitulatifs des paramètres utilisés pour l'analyse.....

IV - Discussion des résultats.....	41
<u>CHAPITRE II</u> - PROPRIETES THERMIQUES EN-DESSOUS DE 1 KELVIN	46
I - Sélénium vitreux	
A - Chaleur spécifique.....	47
1 - Publication : chaleur spécifique en-dessous de 1K.....	49
2 - Deuxième série d'expériences à plus basse température.....	53
3 - Analyse de l'anomalie.....	55
Structure de l'état vitreux.....	58
Estimation de l'entropie de l'anomalie....	62
B - Susceptibilité magnétique.....	65
1 - Expériences d'aimantation M(H) à températures fixes, pour $T \leq 4,2K$	66
2 - Expériences M(T) à champ magnétique fixe, pour $T \geq 1,5K$	72
Conclusion.....	75
II - B_2O_3 vitreux - chaleur spécifique.....	77
Analyse des résultats.....	83
Discussion.....	85
III - Discussion générale.....	87
CONCLUSION.....	102
BIBLIOGRAPHIE.....	104
	./.

ANNEXES

ANNEXE CALCULS : calculs effectués pour l'analyse des propriétés thermique au-dessus de 1K

- 1 - Contribution des modes d'excès à la chaleur spécifique..... A1
- 2 - Expression complète de la conduction thermique A3

ANNEXE TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- I - Mesures au-dessus de 1Kelvin
 - A - Chaleur spécifique..... A6
 - B - Conductibilité thermique..... A7

- II- Chaleur spécifique en-dessous de 1 Kelvin..... A8
 - Technique transitoire avec fuite thermique.... A9

 - A - Expériences sur le sélénium..... A13
 - B - Expériences sur B_2O_3 A17
 - C - Etalonnage des thermomètres..... A22

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

Les propriétés thermiques des verres à basses températures, conductibilité thermique et chaleur spécifique en particulier, présentent un comportement très différent de celui qu'on observe à l'état cristallin.

On peut distinguer, peut-être un peu arbitrairement, deux domaines de températures :

- Le domaine des températures supérieures à 1 kelvin où apparaissent simultanément, vers 5 - 10 Kelvin, un excès de chaleur spécifique et un plateau dans la conductibilité thermique. Ces propriétés seront analysées ici avec un modèle de diffusion résonnante des phonons.
- D'autre part, le domaine des températures inférieures à 1 K où ont été trouvées récemment d'autres anomalies : conductibilité thermique variant à peu près en T^2 , chaleur spécifique s'écartant de nouveau de la limite acoustique en T^3 , et dont l'origine reste encore relativement incertaine.

Notons toutefois qu'une distinction nette entre ces deux domaines de températures n'est pas forcément justifiée et qu'il n'est pas impossible a priori qu'une relation entre les deux types d'anomalie existe.

Sur la figure (1), nous indiquons de façon schématique les variations de la conductibilité thermique $K(T)$ d'un isolant sous les phases cristalline et vitreuse dans une large gamme de température. On observe pour le cristal un maximum prononcé, à quelques dizaines de K, marquant la transition entre la décroissance exponentielle due aux processus umklapp et la loi de Casimir en T^3 due à la limitation du libre parcours moyen des phonons aux dimensions de l'échantillon.

Pour le verre $K(T)$ présente à très basses températures une loi en T^2 , suivie par un plateau centré vers 5 - 10 Kelvin, puis une croissance se saturant à la température

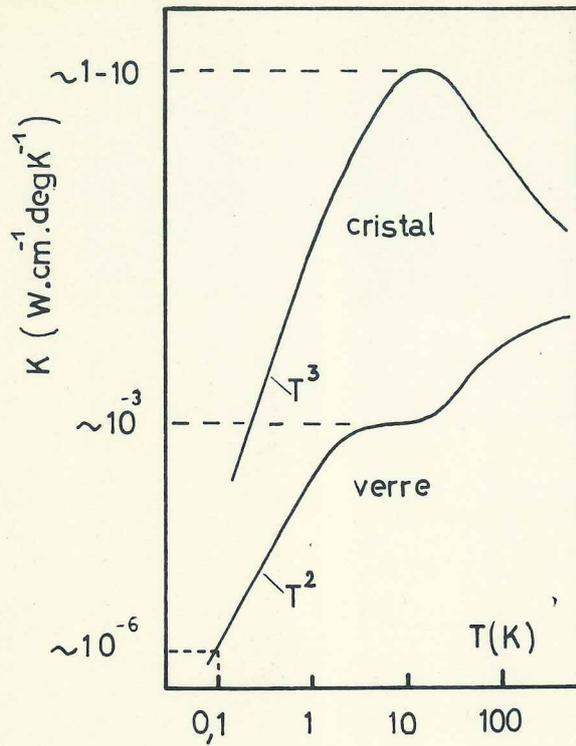


FIG.1 Conductibilité thermique

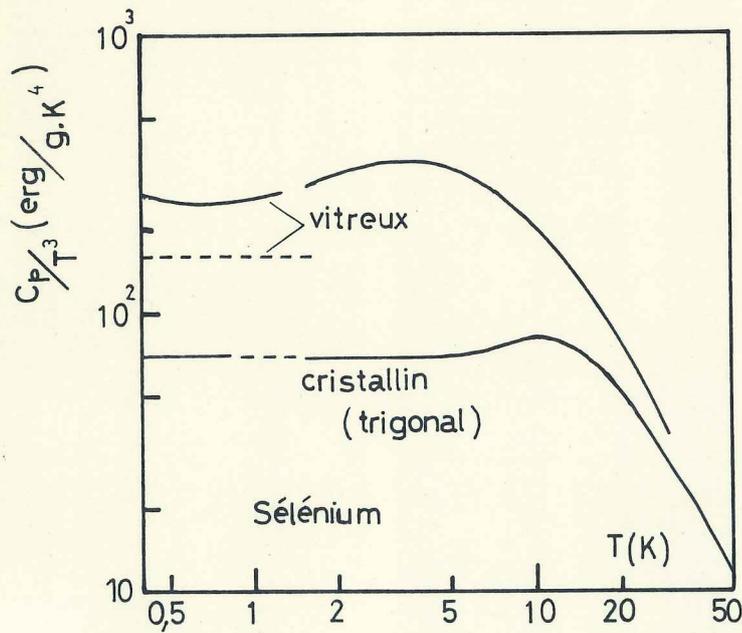


FIG.2 Chaleur spécifique (en $\frac{C}{T^3}$)

ambiante, assez semblable à la variation classique de la chaleur spécifique ; dans la zone du plateau, la valeur est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle observée à l'état cristallin. On peut noter que K présente des valeurs assez voisines pour des corps de structures très différentes et qu'elle est peu sensible à la composition chimique, comme on pourra le constater avec le système $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ par exemple, alors qu'à l'état cristallin de très faibles concentrations d'impuretés ou de défauts, en général très inférieures à 1 %, provoquent de fortes variations. Ceci est assez analogue à ce que l'on observe avec la conduction électrique.

Considérons maintenant la chaleur spécifique et prenons l'exemple du sélénium. On a porté dans la figure (2) les variations de C_p avec la température pour deux phases du sélénium : cristalline (trigonale) et vitreuse. On a choisi un diagramme $\frac{C_p}{T^3} = f(T)$ qui a l'avantage de mettre en évidence les écarts à la loi en T^3 de Debye en général suivie par les isolants à la température de l'hélium liquide.

Notons tout d'abord qu'au-delà de la température de l'azote liquide et jusqu'au voisinage de T_g , température de transition vitreuse, on n'observe pas de différence entre les chaleurs spécifiques des deux phases. A basse température la phase cristalline montre un bon accord avec la théorie de Debye pour les températures inférieures à 5 K ; au-delà, C_p présente un écart à cette loi sous la forme d'une bosse centrée vers 10 K. La phase vitreuse présente un "excès" que l'on peut caractériser par l'existence d'une bosse située à des températures plus faibles que pour l'état cristallin (maximum au voisinage de 4 K), et par le fait qu'aux plus basses températures la chaleur spécifique ne rejoint pas la limite acoustique de Debye calculée à partir de la densité et de la vitesse du son moyenne :

$$\left(\frac{C}{T^3}\right)_0 \propto \frac{1}{\rho v^3} \quad (\text{représentée par la droite en pointillés})$$

On retrouve cet "excès" pour tous les systèmes vitreux étudiés jusqu'ici, et il est situé entre 3 K et 15 K suivant les corps.

Si l'on poursuit les mesures aux températures inférieures à 1 Kelvin, on s'écarte de plus en plus de la limite acoustique en T^3 et la différence entre la chaleur spécifique mesurée et la contribution acoustique, qui caractérise l'anomalie due à l'état vitreux, suit des lois en T^α (avec $\alpha \approx 1 - 1,5$) dans des intervalles de température assez étendus.

Nous nous sommes limités dans ce travail à des systèmes vitreux simples tels que SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 et Se, mais de structures cependant très différentes. Nous pouvons envisager deux parties principales qui correspondent aux deux domaines de températures mentionnés ci-dessus.

Dans la première partie nous avons analysé les propriétés thermiques au-dessus de 1 K de trois systèmes : Se, SiO_2 , GeO_2 à partir des résultats expérimentaux déjà existant dans la littérature et des nôtres. Cette analyse a été faite en utilisant un modèle de diffusion résonnante des phonons par des modes localisés de basses fréquences.

L'objet de la seconde partie concerne plus particulièrement la chaleur spécifique de Se et B_2O_3 en-dessous de 1 K et, pour Se, l'étude des propriétés magnétiques et leur relation éventuelle avec l'anomalie de chaleur spécifique. Les résultats obtenus sont encore mal compris. Diverses théories dont l'une plus particulièrement basée sur un modèle de tunneling, se proposent de les expliquer, mais aucune ne donne de résultats vraiment satisfaisants. Le problème reste largement ouvert et il est difficile actuellement de tirer des conclusions certaines à partir d'expériences en nombre encore limité, paraissent parfois contradictoires, et qui doivent être poursuivies de façon systématique.

C H A P I T R E I

CONDUCTIBILITE THERMIQUE ET CHALEUR SPECIFIQUE DANS LE DOMAINE DES TEMPERATURES SUPERIEURES A ~ 1 K

Nous signalons dès à présent que nous n'allons pas faire un rappel exhaustif de tous les résultats concernant ce sujet, ce travail ayant été fait récemment par R.C. Zeller (M.S. Thesis - Cornell Univ. 1971).

Nous nous bornons ici à rappeler brièvement les principales analyses des propriétés thermiques des corps vitreux qui étaient proposées à l'époque où nous avons commencé ce travail.

I - RAPPEL DES PRINCIPAUX RESULTATS ANTERIEURS

A - CONDUCTIBILITE THERMIQUE

Klemens (1) (1951) a le premier donné une interprétation du plateau de la conductibilité thermique en supposant qu'il existe un couplage progressif entre les vibrations longitudinales et transverses, ces dernières étant beaucoup plus diffusées par le désordre de structure. Cette diffusion ("intrinsic structure scattering") est caractérisée par un libre parcours moyen à basses températures :

$$(1) \quad l = \frac{A}{a} q^{-2} \quad \text{pour } q < \frac{1}{a}$$

a : constante du réseau,

q : vecteur d'onde du phonon ($\omega = vq$ dans l'approximation de Debye)

A : nombre sans dimension caractérisant le matériau

Ceci conduit, avec un spectre de phonons en ω^2 , à une variation de la conductibilité thermique $K(T)$ en T aux plus basses températures.

Si cette théorie permet d'interpréter convenablement le plateau (1)-(2), elle est en désaccord avec l'expérience à plus basse température, où l'on observe une variation plus rapide que T . Pour rendre compte de cette variation, Chang et Jones⁽³⁾ (1962) introduisent un mécanisme de diffusion supplémentaire indépendant du premier, dû à des frontières internes ("internal boundaries scattering"), qui se traduit par un libre parcours moyen ℓ_2 indépendant de la fréquence.

Le libre parcours moyen résultant sera :

$$(2) \quad \frac{1}{\ell} = \frac{1}{\ell_1} + \frac{1}{\ell_2} \quad \text{où } \ell_1 \propto \bar{q}^{-2} \text{ et } \ell_2 = \text{cte}$$

ce qui conduit à des variations de $K(T)$ comprises entre T et T^3 . Ce modèle a été utilisé pour analyser la conduction thermique de verres commerciaux (3) entre 1,5 et 4,5 K, et de polymères d'amorphicité variable jusqu'à 0,2-0,5 K⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾, avec des valeurs de ℓ_2 comprises entre 1 et 100 μ .

Anderson, Reese et Wheatley (4) (1963) ont aussi interprété des mesures obtenues entre 0,1 et 1 K sur différents polymères en faisant aussi l'hypothèse d'un libre parcours moyen constant (1 à 10 μ) prépondérant aux plus basses températures.

Cependant, il apparaissait déjà à l'époque que l'on pouvait difficilement attribuer une origine physique à ces domaines internes. Pour les polymères partiellement cristallisés, on pouvait peut-être les associer à des régions cristallines(7) ; mais pour les matériaux purement amorphes, l'origine de ces domaines restait hypothétique. Les récentes

mesures de Zeller et Pohl (1971) (8) sur des corps vitreux simples (Se, SiO_2 , pyrex) et de Stephens et al. (1972) (9) sur des polymères amorphes (polystyrène, PMMA) ont montré que K variait pratiquement comme $T^{1,8}$ entre 60 mK et 0,5 - 1 K. De sorte que le domaine de température où s'appliquait l'expression (2) ne concernait qu'une zone intermédiaire entre la région du plateau et celle de la loi en T^2 . Nous discuterons plus spécialement de ces derniers résultats dans le chapitre consacré aux mesures pour $T \lesssim 1$ kelvin.

B - CHALEUR SPECIFIQUE

Les résultats expérimentaux concernant la chaleur spécifique jusqu'à $T \simeq 1$ kelvin étaient alors beaucoup plus limités que pour la conductibilité thermique. Pour une synthèse des résultats antérieurs à 1968, on peut se référer aux articles de Leadbetter (10) pour les corps vitreux inorganiques, et de Reese (11) pour les polymères.

De façon générale on attribue l'excès de C_p par rapport à la limite acoustique de Debye, à l'existence de modes extra-acoustiques de basses fréquences ($10 \text{ cm}^{-1} \lesssim \omega \lesssim 50 \text{ cm}^{-1}$) associés à des défauts de structure de l'état vitreux. On a attribué ces défauts à des liaisons Si-O-Si distordues dans le cas de SiO_2 (12), ou à des atomes ou groupes d'atomes vibrant dans une cavité et faiblement liés au réseau ("dangling atoms") suivant l'hypothèse de Rosenstock (13) ; dans ce dernier cas ces modes se superposent, sans le modifier, à la contribution élastique en T^3 qui existe toujours dans l'état vitreux aux basses températures.

Dans les analyses des résultats expérimentaux, on fait intervenir ces modes localisés sous formes de pics d'Einstein. Notons que l'on peut aussi mettre en évidence ces modes par d'autres mesures, telles que spectroscopie dans l'I.R. lointain, spectroscopie Raman, diffusion inélastique des neutrons.

II - LE MODELE DE LA DIFFUSION RESONNANTE

Ce modèle reprend des suggestions antérieures de Klemens (1964) et Leadbetter (1968). Klemens (14) fait l'hypothèse que le plateau de la conductibilité thermique pourrait être dû à une diffusion résonnante par des modes localisés liés à des défauts de structure tels que des liaisons brisées. Leadbetter (10) constate que ces modes sont situés dans la même gamme de fréquence que les modes additionnels qui sont à l'origine de l'excès de chaleur spécifique.

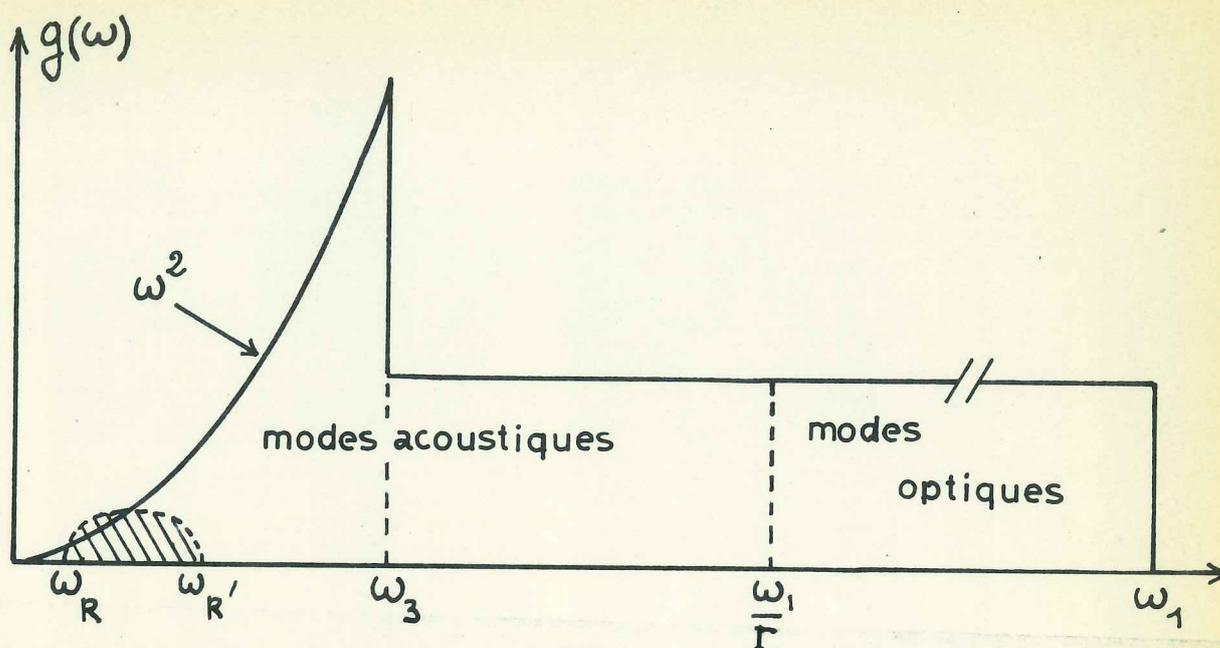
Dans leur modèle, Dreyfus, Fernandes et Maynard (15) supposent en effet que ce sont les mêmes modes qui sont à l'origine de l'excès de la chaleur spécifique et donnent lieu au plateau de $K(T)$. Ces modes localisés répartis dans une bande de fréquences comprise entre ω_R et ω'_R , agissent comme centres de diffusion très efficaces pour les ondes élastiques véhiculant le flux thermique, réduisant leur libre parcours moyen à une valeur voisine des distances interatomiques. Nous allons donner dans la suite les expressions exactes de la chaleur spécifique et de la conduction thermique, qui n'ont pas été mentionnées dans nos publications.

A - EXPRESSION DE LA CHALEUR SPECIFIQUE - DETERMINATION DU SPECTRE DES VIBRATIONS $G(\omega)$

La théorie de Debye étant en désaccord avec l'expérience, on utilise le spectre proposé par Tarasov (16, 17) ; ce dernier a analysé la chaleur spécifique au-dessus de 20 - 50 K de nombreux systèmes vitreux ou cristallins à partir d'un modèle de structure à base de chaînes ou de plans. Au-dessous de 30 - 50 K, apparaît l'influence des modes localisés dont ne tient pas compte le spectre de Tarasov, et que l'on fera intervenir ici entre les fréquences ω_R et ω'_R .

1) Contribution des modes "normaux", spectre de fréquences de Tarasov

Le spectre est divisé en deux régions (voir figure ci-dessous) :



a) Une région de hautes fréquences limitée à ω_1 pour laquelle $G(\omega) = \text{cte}$. Ceci correspond à la prédominance des vibrations unidimensionnelles le long des chaînes. La densité d'états dans cette région est déterminée en supposant que toutes les vibrations du solide sont unidimensionnelles, donc :

$$G_1(\omega) = \frac{3rN}{\omega_1}$$

Dans le cas des cristaux, r représente le nombre d'atomes par maille élémentaire et N le nombre de mailles par mole. On sait que si $r > 1$, cela se traduit dans le spectre de fréquence par l'existence de $3(r-1)N$ vibrations optiques en plus des $3N$ vibrations acoustiques. Pour un verre, on ne peut plus définir de maille élémentaire, mais on peut encore distinguer dans la spectroscopie I.R. les vibrations intramoléculaires de hautes fréquences dues aux branches optiques et les vibrations inter-moléculaires relatives aux branches acoustiques. De sorte qu'on définira une unité vibrationnelle qui sera le tétraèdre élémentaire SiO_4 ou GeO_4 dans le cas de la silice et de l'oxyde de germanium (alors $r = 1 + \frac{4}{2} = 3$) et l'atome dans le cas du sélénium ($r = 1$). N sera pris égal au nombre d'Avogadro. La fréquence $\omega = \frac{\omega_1}{r}$ marquera la limite entre vibrations acoustiques et optiques.

La chaleur spécifique correspondant à cette densité d'état est :

$$(3) \quad C_V(T) = k_B \int_0^{\omega_1} G_1(\omega) \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} d\omega, \quad x = \frac{\hbar \omega}{kT}$$

$$= 3r N k_B \frac{T}{\theta_1} \int_0^{\theta_1/T} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = 3r R D_1\left(\frac{\theta_1}{T}\right)$$

où D_1 est la fonction de Debye à une dimension.

Ceci conduit à une variation en T de la chaleur spécifique pour $T \lesssim \theta_1/10$; or à basses températures ($T \lesssim 50$ K), on n'observe jamais un tel comportement, les variations de C_p pour les isolants étant toujours plus rapides que T .

b) Dans la zone des basses fréquences, pour $0 < \omega < \omega_3$, Tarasov reprend alors l'hypothèse du continuum tri-dimensionnel de Debye : la longueur d'onde des vibrations devient très supérieure à la distance inter-chaînes.

Le densité d'états (par mole) sera :

$$G_3(\omega) = \frac{3\omega^2}{2\pi^2 v^3} V$$

v = vitesse de Debye,

V = volume molaire.

Suivant les valeurs relatives des forces de liaison inter- et intra-chaînes, on obtiendra une extension plus ou moins forte de l'une des zones. Ce modèle très général a été appliqué à des systèmes inorganiques de structures diverses, à liaisons covalentes ou ioniques (17), et à des polymères (2) (18).

Dans son modèle, Tarasov n'indique pas explicitement qu'il existe une relation entre les fréquences limites ω_1 et ω_3 : ce serait seulement le caractère plus ou moins prépondérant d'une catégorie de vibrations par rapport à l'autre, et ceci résultant uniquement des valeurs relatives des forces de liaison, qui déterminerait le rapport $\frac{\omega_1}{\omega_3}$. Cependant on peut introduire une relation entre ω_1 et ω_3 en écrivant que le nombre de modes tridimensionnels doit être égal au nombre de modes soustraits de la densité unidimensionnelle :

$$\int_0^{\omega_3} G_3(\omega) d\omega = \frac{3rN}{\omega_1} \cdot \omega_3 \quad , \text{ soit}$$

$$(4) \quad \boxed{\omega_1 \omega_3^2 = 6r\pi^2 \frac{v^3 N}{V}}$$

L'expression complète de C_v s'écrit :

$$\frac{C_v}{3rR} = \frac{T}{\theta_1} \int_0^{\theta_1/T} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx - \frac{\theta_3}{\theta_1} \left[\frac{T}{\theta_3} \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx - 3 \left(\frac{T}{\theta_3} \right)^3 \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right]$$

que l'on écrit généralement sous la forme condensée :

$$(5) \quad \boxed{\frac{C_v}{3rR} = D_1\left(\frac{\theta_1}{T}\right) - \frac{\theta_3}{\theta_1} \left[D_1\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - D_3\left(\frac{\theta_3}{T}\right) \right]}$$

Les fonctions D_1 et D_3 étant les fonctions de Debye à une et trois dimensions, tabulées (19).

Approximations possibles de l'expression (5) :

a) Quand $\frac{T}{\theta_3} \gtrsim 0,80$, on peut faire l'approximation $\frac{C_v}{3rR} \sim D_1\left(\frac{\theta_1}{T}\right)$ (avec une erreur inférieure à 1 %). C'est la zone de température où les vibrations unidimensionnelles deviennent prépondérantes : le chaleur spécifique n'est plus sensible à la partie basse fréquence du spectre.

b) Quand $\frac{T}{\theta_3} \lesssim 0,09$, on retrouve la formule de Debye à moins de 1 %.

$$\frac{C_v}{3rR} \sim \frac{\theta_3}{\theta_1} D_3\left(\frac{\theta_3}{T}\right)$$

Soit :
$$\frac{C_v}{T^3} = \frac{2}{5} \pi^2 \frac{k_B^4}{\rho^3} \cdot \frac{V}{v^3} \quad (\text{par mole})$$

si $\rho(\text{densité}) = \frac{M}{V}$ M : masse moléculaire

$$(6) \quad \frac{C_v}{T^3} = \frac{1225 \cdot 10^{15}}{\rho v^3} \quad (\text{erg/g.k}^4)$$

2) Contribution des modes d'excès

L'écart entre la contribution acoustique et les valeurs expérimentales est attribué aux modes localisés compris dans la bande de fréquence $\omega_R - \omega_R'$. La fréquence ω_R est à la fois déterminée par l'excès de chaleur spécifique et le plateau de la conduction thermique (voir plus loin l'expression de K_1).

Notons que la limite hautes températures de le chaleur spécifique ne devant pas dépasser $3rR$, il est nécessaire de tenir compte de la concentration des modes d'excès dans la détermination du paramètre ω_3 (voir en annexe calculs).

Ceci impose une détermination du spectre par approximations successives. On indique en annexe les expressions de la chaleur spécifique d'excès utilisées dans cette analyse.

B - EXPRESSION DE LA CONDUCTIBILITE THERMIQUE

Les expressions finales de K_1 et K_2 sont développées en annexe calculs.

On part de l'expression très générale :

$$K = \frac{1}{3} \sum_j \int_0^{\infty} c(\omega) v_j \ell_j(\omega) G_j(\omega) d\omega \quad (\text{voir aussi p.28})$$

où j est l'indice des trois branches acoustiques,

$$c(\omega) = \frac{k_B \omega^2 e^{\omega}}{(e^{\omega} - 1)^2} \quad \text{représente la chaleur spécifique du mode } \omega,$$

$G_j(\omega)$ la densité d'états par unité de volume pour la branche j .

On considère les deux domaines de fréquences de part et d'autre de la fréquence critique ω_R .

a) $\omega < \omega_R$

On prend pour la dépendance en fréquence du libre parcours moyen l'expression (2) de Chang et Jones.

$$\frac{1}{\ell(\omega)} = \frac{1}{\ell_1(\omega)} + \frac{1}{\ell_2}$$

$$\ell_1 = \frac{A}{a} \omega^{-2} \quad (\text{hypothèse de Klemens})$$

$$\ell_2 = C \omega^{\text{te}} \quad (\text{diffusion par les frontières internes})$$

14
 dans l'hypothèse d'une branche acoustique triplement dégénérée,
 avec une vitesse du son moyenne de Debye v :

$$(7) \quad \ell_1 = \frac{A}{a} \cdot \frac{v^2}{\omega^2} \quad \text{ou encore} \quad \ell_1 = L_1 \left(\frac{\omega_R}{\omega} \right)^2$$

(expression utilisée dans la pu-
 blication)

d'où

$$(8) \quad K_1 = \frac{1}{3} v \int_0^{\omega_R} \ell(\omega) \cdot c(\omega) \frac{3\omega^2}{2\pi^2 v^3} d\omega$$

b) $\omega > \omega_R$

Pour $\omega_R \leq \omega \leq \omega_{R'}$, c'est la zone de diffusion
 résonnante des "phonons". On suppose que ℓ ne dépend pas de
 la fréquence et est de l'ordre des distances interatomiques.
 De même pour $\omega > \omega_{R'}$, suivant les hypothèses de Kittel (1949) (20)

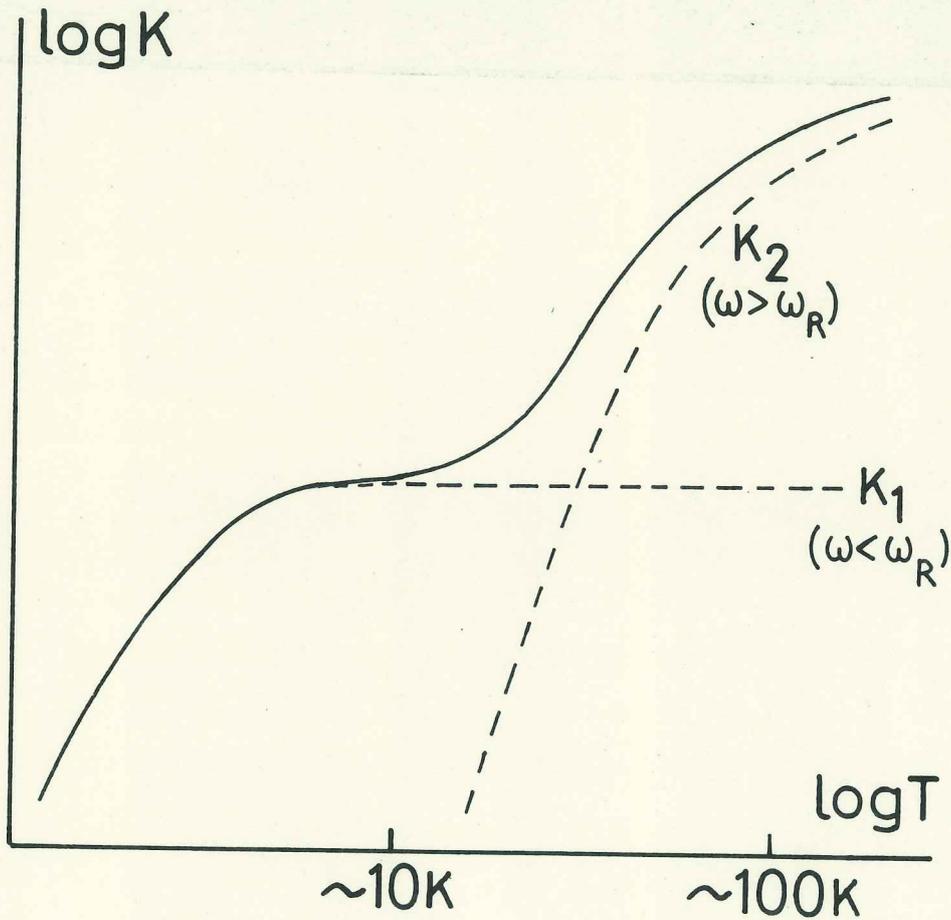
$$\ell(\omega) \equiv L_0$$

De sorte que K s'écrit :

$$(9) \quad K_2 = \frac{1}{3} L_0 \int_{\omega_R}^{\omega_3} c(\omega) \sum_j v_j G_{j3}(\omega) d\omega + \frac{1}{3} L_0 \int_{\omega_3}^{\omega_{\max}} c(\omega) \sum_j v_j G_{j1}(\omega) d\omega$$

où $G_{j3}(\omega)$ et $G_{j1}(\omega)$ représentent les densités d'état
 pour chaque polarisation dans les zones de vibration tri-et
 unidimensionnelles. Il n'intervient dans le spectre ni les

modes localisés, ni les modes optiques, tous de très faible vitesse de groupe, de sorte que $\omega_{\max} = \frac{\omega_1}{r}$. On a porté ci-dessous l'allure générale des deux contributions : on voit ainsi la possibilité d'obtenir un plateau pour la courbe générale $K(T) = K_1 + K_2$.



III - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET ANALYSE POUR Se, GeO₂ et SiO₂

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Chaleur spécifique du sélénium vitreux et du sélénium monocristallin à basses températures.* Note (*) de M. JEAN-CLAUDE LASJAUNIAS, transmise par M. Louis Néel.

On a mesuré la chaleur spécifique d'un échantillon de sélénium vitreux entre 1,5 et 22°K, et celle d'un échantillon monocristallin entre 1,5 et 4,5°K. On a trouvé un excès de chaleur spécifique pour la phase amorphe, tandis que celle de l'échantillon monocristallin suit la loi de Debye.

Un excès de chaleur spécifique de la phase amorphe par rapport à la phase cristalline a été observé sur un certain nombre de corps tels que GeO₂ (1), SiO₂, [(2), (3)] et des polymères (4). Il était donc intéressant de faire l'étude du sélénium, corps simple et ne contenant pas d'oxygène, contrairement à la plupart des verres étudiés jusqu'ici.

Le monocristal de 1,833 g, soit $2,32 \cdot 10^{-2}$ mole, nous a été fourni par la Xerox Co. et l'échantillon vitreux, de 1,870 g, soit $2,37 \cdot 10^{-2}$ mole, par l'École Normale Supérieure; ce dernier a été obtenu par refroidissement brusque de sélénium fondu de grande pureté (99,99 + %); son amorphicité a été vérifiée par une étude aux rayons X.

Échantillon vitreux.			Échantillon monocristallin. (trigonal)		
T (°K).	C _p (*).	ΔT (°K).	T (°K).	C _p (*).	ΔT (°K).
1,477	$1,627 \cdot 10^{-3}$	0,0298	1,545	$0,496 \cdot 10^{-3}$	0,0136
2,026	4,847 »	0,0546	1,831	0,834 »	0,0420
2,594	$1,097 \cdot 10^{-2}$	0,0583	2,016	1,065 »	0,0371
3,116	1,973 »	0,0560	2,207	1,452 »	0,0577
3,518	2,847 »	0,0907	2,462	1,929 »	0,0500
4,039	4,302 »	0,0827	2,626	2,343 »	0,0702
5,255	8,806 »	0,182	2,805	2,885 »	0,0363
6,074	$1,245 \cdot 10^{-1}$	0,112	3,005	3,559 »	0,0489
7,122	1,852 »	0,211	3,203	4,182 »	0,0328
8,086	2,468 »	0,293	3,409	5,052 »	0,0453
9,072	3,137 »	0,179	3,601	6,105 »	0,0551
10,19	3,971 »	0,305	3,814	7,168 »	0,0370
11,13	4,713 »	0,379	4,052	8,745 »	0,0498
12,24	5,651 »	0,461	4,119	9,030 »	0,0508
13,26	6,369 »	0,624	4,535	$1,209 \cdot 10^{-2}$	0,0687
14,60	7,526 »	0,792			
16,13	8,734 »	0,533			
18,52	1,049	0,690			
20,08	1,198	0,950			
22,47	1,357	1,121			

(*) cal/mole.deg.

Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées par la méthode adiabatique classique dans un calorimètre du type Nernst décrit par ailleurs (5). La température est déterminée à l'aide d'une résistance de

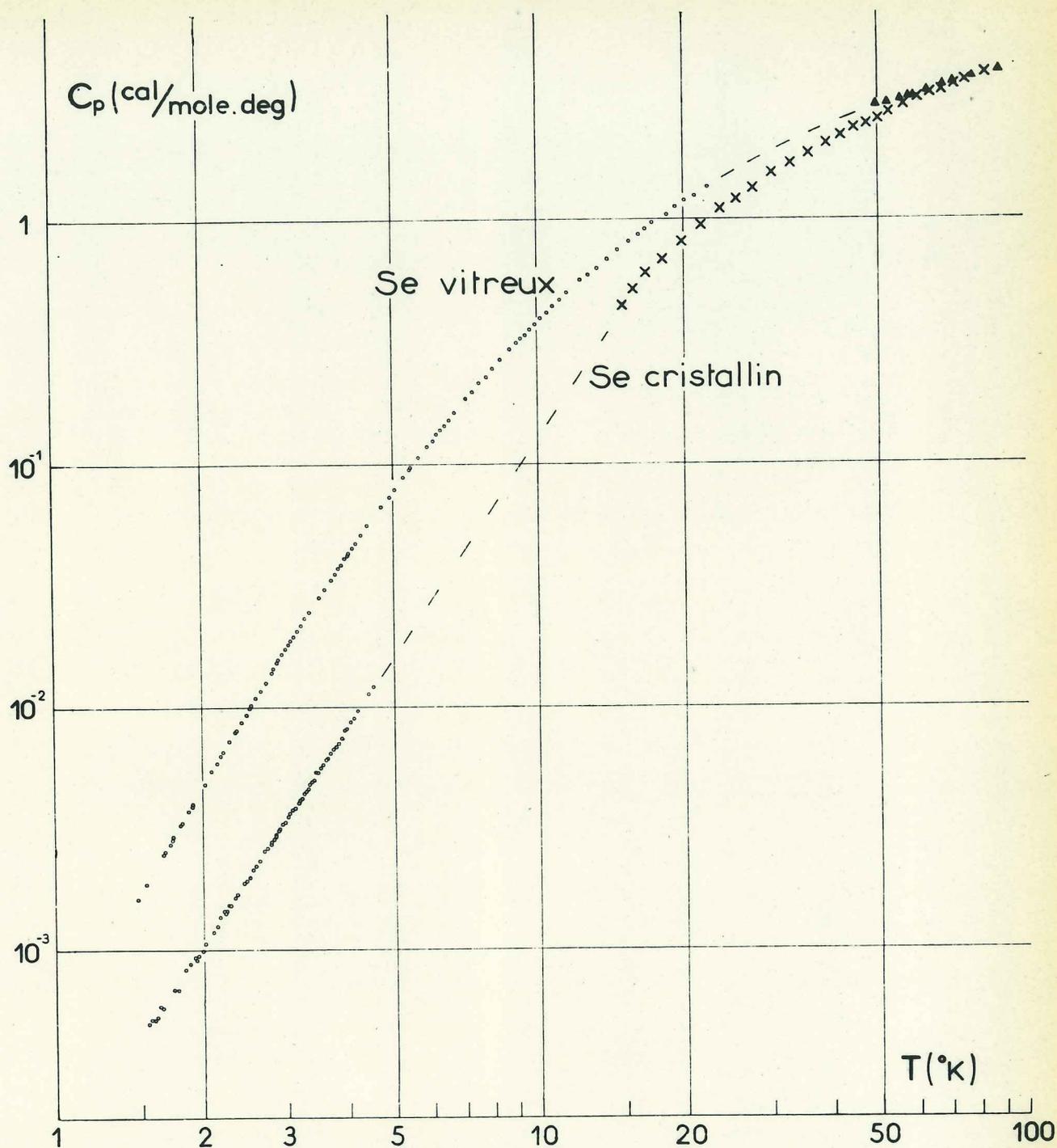


Fig. 1. — C_p en fonction de T .

Sélénium cristallin : \circ nos mesures (monocristal); \times Desorbo (polycristal), la droite en pointillés représente l'extrapolation de la loi en T^3 .

Sélénium vitreux : \circ nos mesures; \blacktriangle Anderson.

carbone Allen-Bradley 68 Ω , étalonnée à chaque expérience par rapport à la tension de vapeur de l'hélium liquide entre 1,2 et 4,2°K, et par rapport à un thermomètre à gaz entre 4,2 et 25°K, en utilisant comme points fixes les températures de l'hélium et de l'hydrogène-para bouillant sous pression normale. La mesure de la chaleur spécifique d'un échantillon de cuivre très pur a montré un écart par rapport à l'équation de référence (6) égal ou inférieur à 1 % au-dessus de 4°K, et de l'ordre de 1,5 % à 2°K.

Dans chaque cas, la capacité calorifique du groupe de mesure est déterminée par une expérience séparée. Dans le tableau, nous indiquons quelques valeurs expérimentales et les échauffements correspondants pour chaque mesure.

Nous avons porté sur la figure 1 nos résultats en diagramme $\log C - \log T$ ainsi que ceux de Desorbo (7) et Anderson (8). La chaleur spécifique de

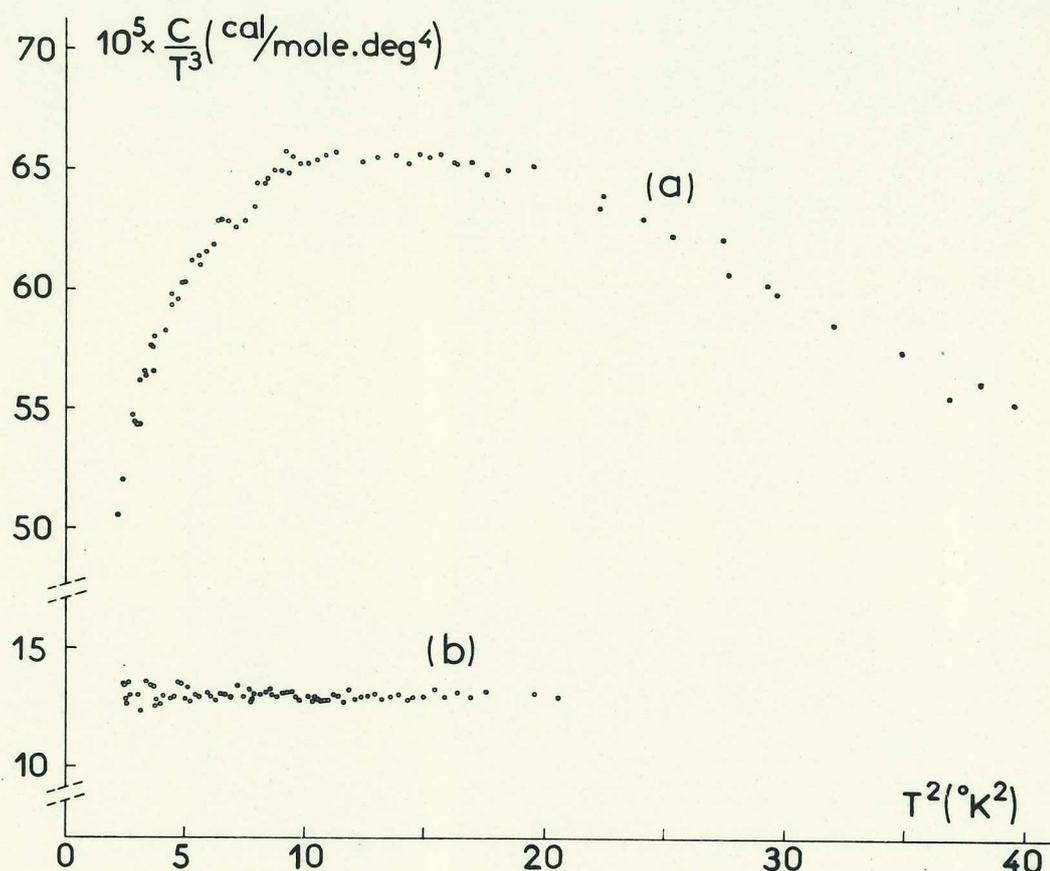


Fig. 2. — C/T^3 en fonction de T^2 .

- (a) échantillon vitreux;
(b) » monocristallin.

l'échantillon monocristallin suit une loi en T^3 qui correspond à une température de Debye :

$$\theta_D = 152,5 \pm 0,7^\circ\text{K},$$

valeur légèrement supérieure à celle trouvée par Fukuroï et Mutô ($151,7^\circ\text{K}$) pour un échantillon polycristallin dans la même gamme de température (9). Nous avons tracé en pointillés la loi en T^3 extrapolée jusqu'aux résultats de Desorbo. Nous voyons que la chaleur spécifique du matériau amorphe est beaucoup plus élevée que celle des échantillons cristallins : quatre à cinq fois plus grande vers $1,5-3^\circ\text{K}$, elle présente encore un écart de 40 % à 20°K .

Sur la figure 2 on a représenté les variations de C/T^3 en fonction de T^2 . Alors que le monocristal suit la loi de Debye, l'échantillon vitreux présente un excès caractérisé par un maximum de la courbe dans la zone $3,2-4^\circ\text{K}$.

Dans un prochain travail nous nous proposons d'interpréter ces résultats en relation avec les expériences de conductibilité thermique, par l'existence d'une bande de modes localisés de très basses fréquences, ainsi que cela a déjà été fait pour SiO_2 ⁽¹⁰⁾.

MM. Gmelin, Haen, Gobrecht et Berton nous ont apporté leur fructueuse collaboration.

(*) Séance du 29 septembre 1969.

(1) A. A. ANTONIOU et J. A. MORRISON, *J. Appl. Phys.*, 36, 1965, p. 1873.

(2) P. FLUBACHER, A. J. LEADBETTER, J. A. MORRISON et B. P. STOICHEFF, *J. Phys. Chem. Solids*, 12, 1959, p. 53.

(3) W. REESE, *J. Appl. Phys.*, 37, 1966, p. 3959.

(4) A. J. LEADBETTER, *Phys. and Chem. of Glasses*, 9, n° 1, 1968.

(5) E. GMELIN, *Cryogenics*, 7, 1967, p. 225.

(6) D. W. OSBORNE, H. E. FLOTOW et F. SCHREINER, *Rev. Sci. Instr.*, 38, 1967, p. 159.

(7) W. DESORBO, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1144.

(8) C. T. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 1036.

(9) T. FUKUROÏ et Y. MUTÔ, *Sci. Rept. Inst. Tohoku Univ.*, A 8, 1956.

(10) B. DREYFUS, N. C. FERNANDES et R. MAYNARD, *Phys. Lett.*, 26 A, 1968, p. 647.

(Centre de Recherches
sur les Très Basses Températures,
C.N.R.S.,
CEDEX 166,
38-Grenoble-Gare, Isère.)

Les conditions de trempe de cet échantillon n'étant pas bien connues, nous avons fait plus tard des mesures entre 10K et 28K sur un deuxième échantillon (pureté 99,999 + %) préparé au laboratoire : il a été trempé à l'air comprimé à partir du liquide à $250 \pm 5^\circ\text{C}$.

Dans la zone de recouvrement des deux expériences, nous constatons un écart systématique de 1,5% qui est du même ordre de grandeur que la précision des mesures.

Ces derniers résultats, pour $T > 20\text{K}$, ont été portés dans la figure 2 p. 26, conjointement aux résultats ci-dessus.

Les problèmes techniques particuliers posés par la mesure des corps vitreux sont discutés en annexe "techniques expérimentales".

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Conductibilité thermique de l'oxyde de germanium vitreux à basses températures.* Note (*) de MM. **KURT GUCKELSBERGER** et **JEAN-CLAUDE LASJAUNIAS**, transmise par M. Louis Néél.

La conductibilité thermique de l'oxyde de germanium GeO_2 vitreux a été mesurée entre 0,5 et 100°K. La courbe $K(T)$ présente un plateau voisin de $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ entre 6 et 14°K et varie proportionnellement à $T^{1,6}$ au-dessous de 1,5°K.

On constate pour les corps vitreux un comportement très caractéristique de la conductibilité thermique à basse température : la courbe $K(T)$ présente un plateau au voisinage de 10°K [(¹) à (⁴)] qui a été interprété de façons différentes [(⁵), (⁶), (⁷)]. Nous avons également observé cette propriété sur l'oxyde de germanium.

L'échantillon a été prélevé dans une plaque d'oxyde de germanium vitreux préparée par la Compagnie Saint-Gobain à partir de poudre de GeO_2 de pureté 6 à 7 N (qualité électrique). Le matériau a été fondu dans des creusets en platine, porté à 1550°C puis refroidi rapidement à 600°C, maintenu une quinzaine de minutes à cette température, et finalement refroidi en 12 h environ jusqu'à la température ambiante. La densité de l'échantillon mesuré est de 3,650 g/cm³.

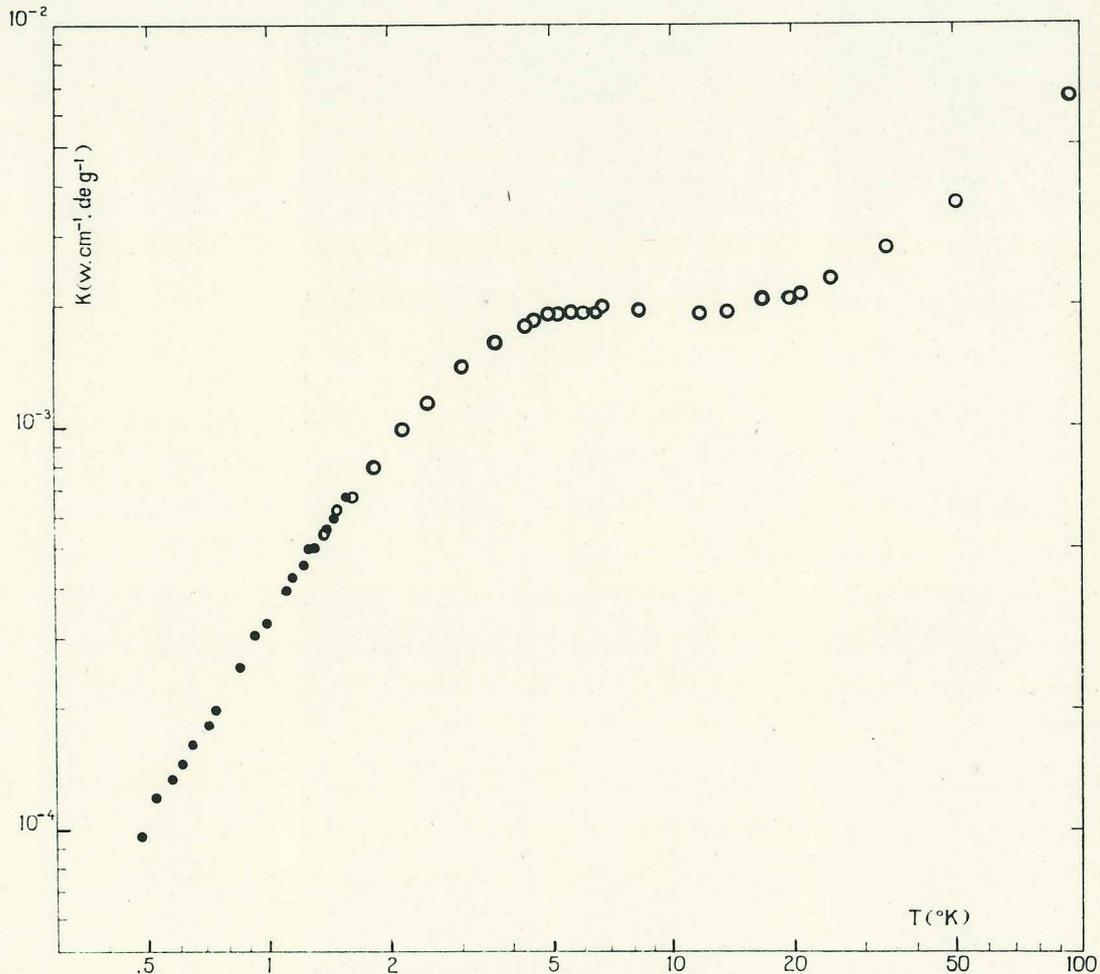
L'oxyde de germanium étant hygroscopique doit être maintenu à l'abri de l'humidité. Nous avons taillé l'échantillon à la scie diamantée sous pétrole; par une méthode de perte de poids à 900°C, nous avons vérifié sur d'autres échantillons découpés de la même manière qu'il n'y avait pas eu d'absorption d'eau au cours de ce traitement.

Nous avons effectué la mesure de la conductibilité thermique en régime permanent en utilisant la méthode de deux chauffages (⁸), au moyen de deux appareils décrits par ailleurs [(⁹), (¹⁰)] : de 1,4 à 100°K un cryostat classique (⁹) où la mesure de l'écart de température ΔT s'effectue au moyen d'un thermocouple Au-Fe (0,03 %)/chromel; au-dessous de 1,6°K un réfrigérateur ³He (¹⁰) où ΔT est mesuré à l'aide de deux résistances de germanium (⁹). Le rapport $\Delta T/T$ a toujours été maintenu au-dessous de 5 %. La température absolue T est mesurée par deux résistances de germanium étalonnées, l'une utilisée de 0,4 à 1,6°K, l'autre de 1,4 à 100°K.

Les faibles valeurs de la conductibilité thermique et de la diffusivité des corps vitreux posent quelques problèmes sur le plan expérimental. Nous avons pris toutes les précautions nécessaires pour assurer un bon contact thermique de l'échantillon avec les prises de température et le chauffage, et pour minimiser les pertes thermiques par les fils de mesure.

Les temps de mise en équilibre thermique sont de l'ordre de 10 mn pour des températures inférieures à 4°K, 2 h à 20°K et 12 h à 80°K environ.

Le bon accord des valeurs obtenues à l'aide de deux montages et méthodes différentes (thermocouple ou deux résistances) montre la précision de nos mesures : l'erreur relative sur K est inférieure à 5 %.



- Cryostat ³He (deux résistances de germanium);
- Cryostat ⁴He (une résistance de germanium et thermocouple).

Nous avons porté sur la figure le coefficient de conductibilité thermique K en fonction de la température : il est indépendant de T entre 6 et 14°K environ et varie proportionnellement à $T^{1,6}$ au-dessous de 1,5°K. Cette allure générale est tout à fait comparable à celle d'autres corps vitreux tels que SiO₂ [(¹¹), (¹²)], même en ce qui concerne les valeurs absolues : $K(\text{GeO}_2) = 2 \text{ mW.cm}^{-1}.\text{deg}^{-1}$, $K(\text{SiO}_2) \simeq 1,1 \text{ mW.cm}^{-1}.\text{deg}^{-1}$ à 10°K.

On peut interpréter le plateau des courbes K(T) des corps vitreux suivant un modèle de diffusion résonnante des phonons par des modes localisés (⁷). En tenant compte de l'excès de la chaleur spécifique du GeO₂ observé par ailleurs (¹³), des premiers essais d'analyse des résultats précédents permettent de situer le début de la bande des modes localisés à une fréquence

$(\hbar/k)\omega_R$ voisine de 13°K. Une analyse approfondie est en cours et sera présentée dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 23 mars 1970.

(1) R. BERMAN, *Proc. Roy. Soc. (Londres)*, A, 208, 1951, p. 90.

(2) G. K. WHITE, S. B. WOODS et M. T. ELFORD, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 1111.

(3) W. REESE, *J. Appl. Phys.*, 37, 1966, p. 864.

(4) D. H. DAMON et P. G. KLEMENS, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, série II, 13, 1968, p. 465.

(5) P. G. KLEMENS, *Proc. Roy. Soc. (Londres)*, A, 208, 1951, p. 108.

(6) W. REESE, *J. Appl. Phys.*, 37, 1966, p. 3227.

(7) B. DREYFUS, N. C. FERNANDES et R. MAYNARD, *Phys. Lett.*, 26 A, 1968, p. 647.

(8) D. HOWLING, E. MENDOZA et J. ZIMMERMAN, *Proc. Roy. Soc.*, A, 68, 1955, p. 1113.

(9) K. NEUMAIER, *Thèse Doctorat d'État*, Faculté des Sciences, Grenoble, 1969, n° d'ordre 3252.

(10) J. C. MICHEL, *Thèse Doctorat d'État*, Faculté des Sciences, Grenoble, 1967, n° d'ordre 891.

(11) R. A. FISHER, G. E. BRODALE, E. W. HORNUNG et W. F. GIAUQUE, *Rev. Sc. Instr.*, 40, n° 2, 1969, p. 365.

(12) G. A. SLACK, *Cryogenics*, 9, octobre 1969, p. 384.

(13) A. A. ANTONIOU et J. A. MORRISON, *J. Appl. Phys.*, 36, 1965, p. 1873.

(K. G. : *Service Physicochimie
et Basses Températures,
Centre d'Études nucléaires, Cédex 85,
38-Grenoble, Isère;*
J. C. L. : *Centre de Recherche
sur les Très Basses Températures
C. N. R. S., Cédex 166,
38-Grenoble, Isère.*)

Remarque

Par la suite nous avons complété et précisé les mesures entre 50 et 300 K. Ces derniers résultats ont été utilisés pour l'analyse de la conductibilité thermique (voir p. 31 fig. 2).

ANALYSIS OF THE SPECIFIC HEAT AND THERMAL CONDUCTIVITY OF VITREOUS SELENIUM ABOVE 1 K

J. C. LASJAUNIAS and R. MAYNARD

*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
C.N.R.S., Cedex 166, 38-Grenoble-Gare, France*

Received 13 January 1971

The excess specific heat and the dip in the thermal conductivity of vitreous selenium near 5 K are analysed in terms of a band of additional modes which scatter the acoustic phonons strongly. The value of the lowest frequency of this band is $\hbar\omega_R/k_B = 11$ K, a value very similar to the case of vitreous silica and germania.

1. Introduction

At low temperatures, the specific heat¹⁾ and the thermal conductivity²⁾ of vitreous selenium display anomalies which do not appear in the crystalline state and are similar to oxide glasses like vitreous SiO₂³⁾ and GeO₂. The purpose of this note is to show that these anomalies can be treated by the analysis used for silica⁴⁾ and germania⁵⁾ despite the strong dissimilarity of these systems, constituted of polymeric chains and Se₈ rings for the vitreous selenium⁶⁾ in contrast to an atomic random network for the oxide glasses⁷⁾.

2. Specific heat

The lattice heat capacity (at constant volume) is directly related to the vibrational spectral density $g(\omega)$ by the usual relation:

$$C_v = k_B \int_0^{\infty} g(\omega) \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} d\omega, \quad (1)$$

with $x = \hbar\omega/k_B T$.

For amorphous insulators, the Debye theory, which extrapolates the acoustical ω^2 -law of $g(\omega)$ towards the high frequencies, is not a good starting point. In fact, a more reliable analysis can be developed from the Tarasov model⁸⁾ of $g(\omega)$ where the high frequency modes are described in terms of unidimensional vibrations. The procedure is the following. Firstly we assume that $g(\omega)$ is constant: $g(\omega) = 3N/\omega_1$, and determine ω_1 by fitting (1) to the

high temperature heat capacity. Let us consider now the low frequency range where $g(\omega)$ must be parabolic with a curvature:

$$g(\omega) = 3\omega^2 V (2\pi^2 v^3)^{-1},$$

where $3v^{-3} = v_l^{-3} + 2v_t^{-3}$ is the conventional mean sound velocity and V the molar volume. These two regimes must be matched by imposing that the total number of modes is equal to $3N$. Therefore one can deduce the 3-dimensional cut-off frequency ω_3 for the acoustical regime:

$$\omega_1 \omega_3^2 = 6\pi^2 v^3 N V^{-1}.$$

Actually this theory gives a one-parameter fit (ω_1) when the sound velocities are known by other experiments as here. For $V = 18.50 \text{ cm}^3$ corresponding to a measured density $\rho = 4.269 \text{ g cm}^{-3}$ and $v = 1.21 \times 10^5 \text{ cm sec}^{-1}$ (ref. 9), we have obtained: $\hbar\omega_1/k_B = 390 \text{ K}$ and $\hbar\omega_3/k_B = 60.4 \text{ K}^{10}$.

Then the excess specific heat is obtained from the difference between the measurements¹⁾ and the Tarasov contribution (1). This excess is represented in fig. 1 in a suggestive C_v/T^3 plot as a function of T^2 . It has been analysed in terms of an additional spectral density $g_{\text{exc.}}(\omega)$ in the form of a step function band starting at $\omega_R = 11 \text{ K}$ and cut off at 80 K . (This function is sketched in the insert of fig. 1.) The number of these excess modes is 6.7% of the total number of modes. The solid curve calculated from $g_{\text{exc.}}(\omega)$ describe adequately well the general behaviour in comparison with this oversimplified analysis. (The agreement could be improved at lower temperatures by assuming a smoother variation of $g_{\text{exc.}}(\omega)$ near ω_R . However, this improvement would need additional parameters without increasing the degree of con-

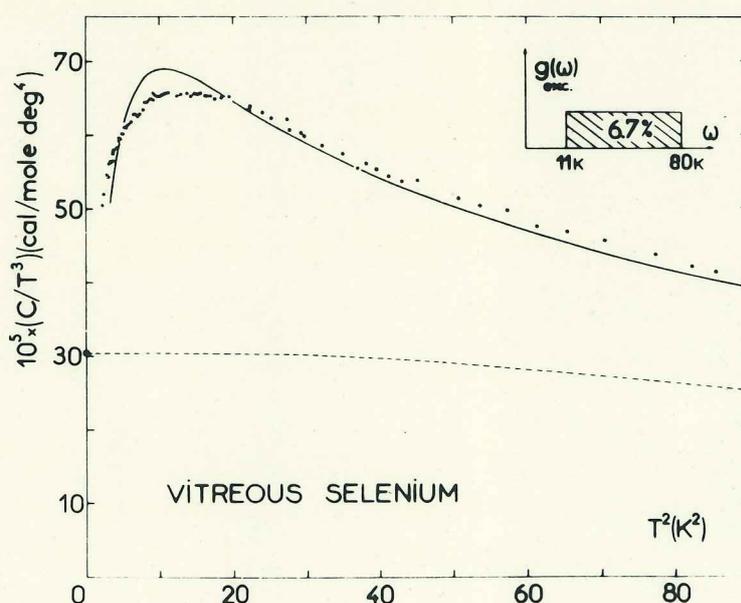


Fig. 1. The specific heat C/T^3 of vitreous selenium as a function of T^2 . The dashed line is the acoustical contribution from the Tarasov model and the solid line the total contribution of the previous acoustic modes and the band of excess modes sketched in the insert

fidence in the analysis.) Though this kind of analysis does not give a very accurate determination of the various parameters, the present derivation is more convincing when the fit is extended to a larger range of temperature. For this, we have plotted in fig. 2 the specific heat data of the vitreous Se from 1.5 K to 300 K and the corresponding theoretical curve discussed previously. For comparison, the heat capacity of vitreous SiO_2 and GeO_2 are also reported in fig. 2. Finally it may be interesting to compare this excess with recent neutron experiments¹¹⁾, where a band of scattered intensity has been found in the same region of acoustic modes ($\hbar\omega/k_B < 80$ K) which is not visible in the crystalline state.

3. Thermal conductivity

In fig. 3, the thermal conduction data²⁾ are presented and exhibit a dip in the curve $K(T)$ near 10 K. The simplest, but not trivial, analysis is based on

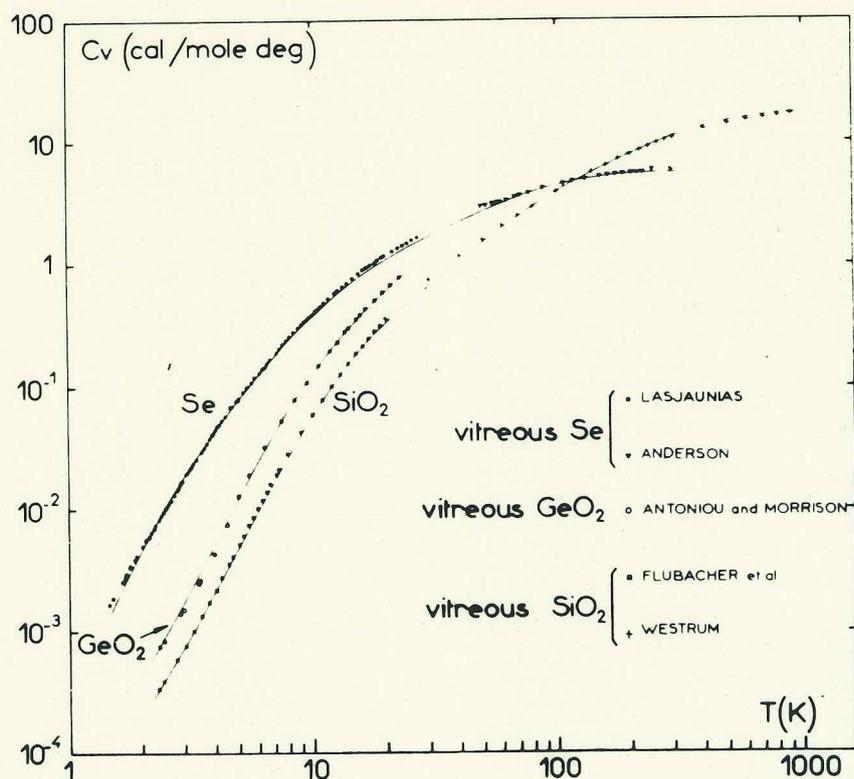
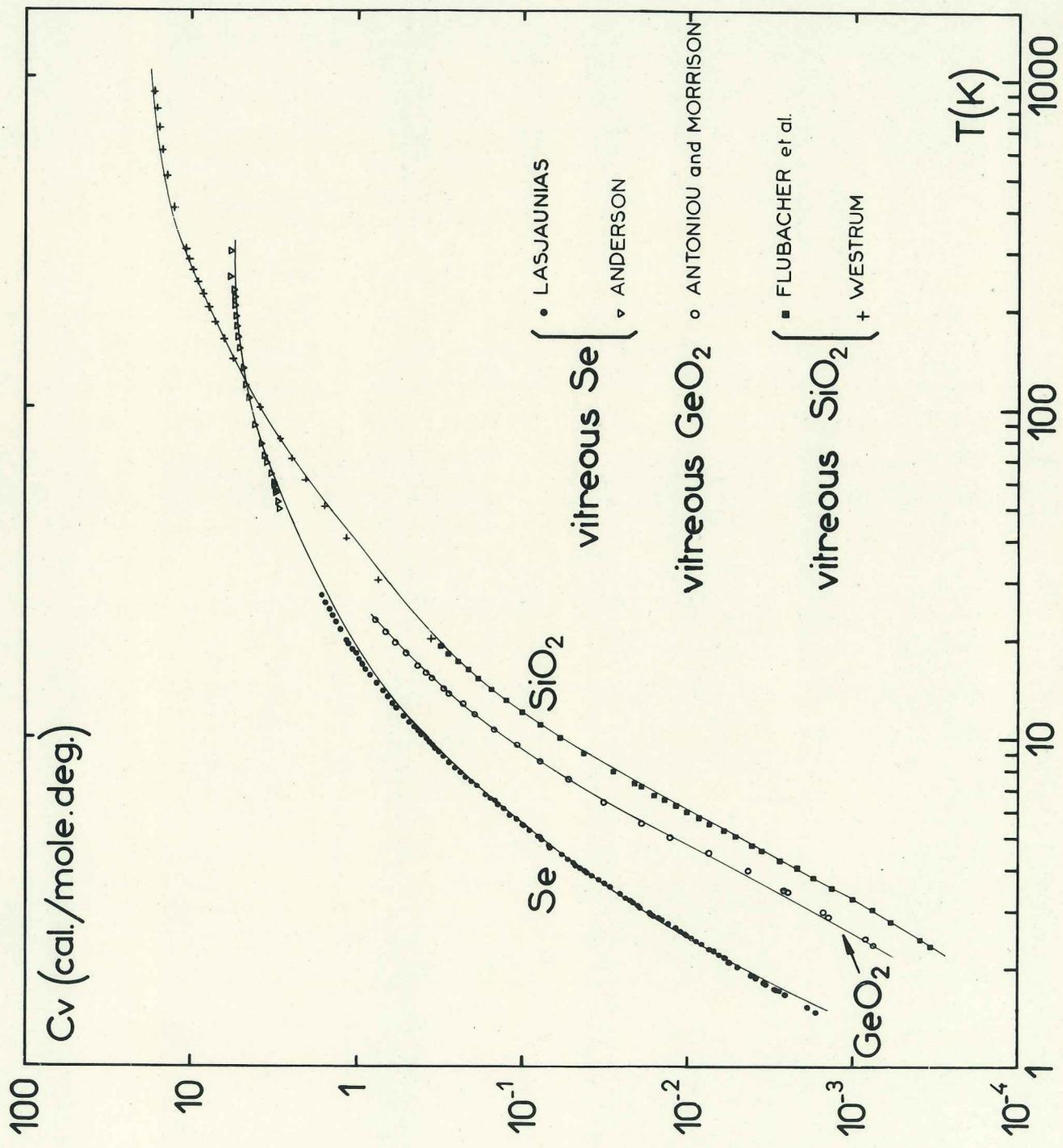


Fig. 2. The specific heat of vitreous Se, GeO_2 and SiO_2 , from various authors: Lasjaunias¹⁾, Anderson¹⁵⁾, Antoniou and Morrison¹⁶⁾, Flubacher et al.¹⁷⁾ and Westrum¹⁸⁾. The solid lines are the theoretical curves including the contribution of the Tarasov spectrum and the excesses. For vitreous Se, the values of the different parameters are given in the text. For vitreous GeO_2 , the analysis has been published elsewhere⁵⁾. For vitreous SiO_2 , the Tarasov spectral density is characterized by $\hbar\omega_1/k_B = 1550$ K, $\hbar\omega_3/k_B = 279$ K and the excess by 3 Einstein modes having characteristic temperatures $\hbar\omega/k_B = 13, 32$ and 65 K and containing respectively 0.008, 0.2 and 2.52 % of the total number of modes. These values have been determined by Flubacher et al.¹⁷⁾, except the last Einstein peak the value of which has been modified in order to improve the agreement at high temperatures.



the usual thermal conductivity formula:

$$K = \frac{1}{3} \sum_i \int C_i(\omega) v_i l_i(\omega) g_i(\omega) d\omega, \quad (2)$$

where i indexes the 3 acoustical polarizations, v_i the sound velocity of the i -branch; $l_i(\omega)$ the mean free path as a function of the phonon frequency ω and

$$C_i(\omega) = k_B x_2 e^x (e^x - 1)^{-2}$$

the specific heat of the mode ω . (In order to handle the least number of parameters, we will use the approximation of a single branch of phonons with the mean velocity $3v^{-3} = v_l^{-3} + 2v_t^{-3}$.) The problem consists of determining $l(\omega)$. To do this we have used the model of resonant scattering⁴⁾ which assumes that the phonons of energy $\omega > \omega_R$ are strongly damped by the additional modes. Two different regimes separated by ω_R have to be considered for $l(\omega)$:

(a) $\omega > \omega_R$, region of the resonance scattering where the mean free path is very short, of the order of the magnitude of the interatomic distances¹²⁾: $l(\omega) = L_0$. In this range, the non-acoustical modes must presumably be excluded from $g(\omega)$ by reason of their small group velocities and the unique contribution comes from the acoustic modes described by the Tarasov parameter ω_1 .

(b) $\omega < \omega_R$, one can expect here a more or less strong frequency dependence of $l(\omega)$. However, the determination of $l(\omega)$ needs results within a substantially large range of temperature. Unfortunately, the vitreous selenium data ended at 2 K and any precise determination of $l(\omega)$ cannot be performed. However, in order to find the order of magnitude of $l(\omega)$ just below ω_R , we have supposed a relaxation law: $l(\omega) = L_1 (\omega_R/\omega)^2$ which is often used in this context¹³⁾.

With the assumptions (a) and (b), one deduces a thermal conductivity formula $K = K_a + K_b$, which is fitted to the data as shown in fig. 3. The values of the two parameters corresponding to the solid line in fig. 3 are: $L_0 = 2.30 \text{ \AA}$ and $L_1 = 285 \text{ \AA}$. It is interesting to note that the L_0 value is very near the interatomic distance 2.33 or 2.34 \AA deduced by X-rays and neutron diffraction⁶⁾.

4. Discussion

The most striking feature of this analysis comes from the discontinuity of the mean free path at $\omega_R = 11 \text{ K}$, where $l(\omega)$ decreases suddenly from 285 \AA to 2.30 \AA . The characteristic length which has to be compared to L_0 and L_1 is the wavelength of phonons whose frequency is just ω_R : $\lambda(\omega_R) = 2\pi v(\omega_R)^{-1}$.

Here, $\lambda(\omega_R) = 53 \text{ \AA}$ and it is important to note that this value is just intermediate between L_0 and L_1 . This means that below ω_R the phonons are such that $l(\omega) \gg \lambda(\omega_R)$ and the phonon picture of the vibrational motions of the atoms is meaningful. But, at $\omega > \omega_R$, the concept of phonons becomes of

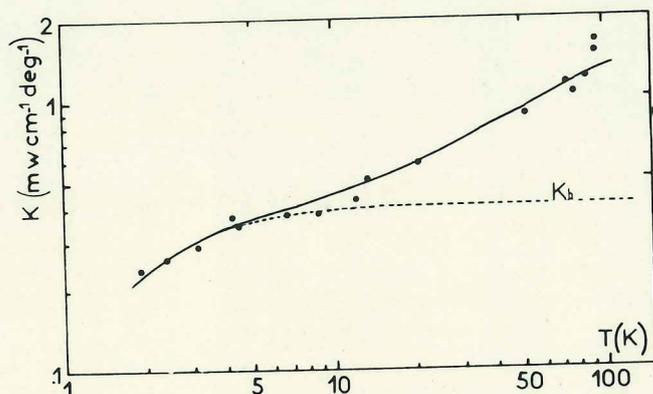


Fig. 3. The thermal conductivity of vitreous Se as measured by White et al.²⁾. The dashed line corresponds to the low frequency contribution described in the text. The solid line is the total contribution $K_a + K_b$.

doubtful validity, since $l(\omega) = L_0 \ll \lambda(\omega_R)$. Thus the frequency of ω_R seems to play an important role here, dividing the vibration spectrum in delocalized and very localized excitations. A similar and unexplained conclusion can be drawn from an analysis of vitreous GeO_2 ⁵⁾ and SiO_2 ⁴⁾ with $\omega_R = 12 \text{ K}$ and 13 K respectively.

Finally, one can conclude that the hypothesis of a band of excess modes, which scatter strongly the elastic waves, is a good starting point for an interpretation of anomalies of the thermal properties above 1 K . The criterion of validity of this assumption has to be found in the single value of ω_R which appears both in the heat capacity and the thermal conduction and the agreement of the fits described here is in favour of this model. However this interpretation cannot be extended below 1 K where very recent measurements of Zeller¹⁴⁾ on vitreous GeO_2 and SiO_2 indicate a large departure from the T^3 law of the specific heat, without any dip in the thermal conduction.

References

- 1) J. C. Lasjaunias, Compt. Rend. (Paris) **B269** (1969) 763.
- 2) G. K. White, S. B. Woods and M. T. Elford, Phys. Rev. **112** (1958) 111.
- 3) A. J. Leadbetter, Phys. Chem. Glasses **9** (1968) 1.
- 4) B. Dreyfus, N. C. Fernandes and R. Maynard, Phys. Letters **26A** (1968) 647.
- 5) J. Blanc, D. Brochier, J. C. Lasjaunias, R. Maynard and A. Ribeyron, in: *Proc. Twelfth Low Temperature Conf.*, Kyoto, August 1970, to be published.
- 6) R. Kaplow, T. A. Rowe and B. L. Averbach, Phys. Rev. **168** (1968) 1068;
E. H. Henninger, R. C. Buschert and L. Heaton, J. Chem. Phys. **46** (1967) 586.

- 7) R. J. Bell and P. Dean, National Physical Laboratory, Mathematics Report Ma 62 (1967).
- 8) V. V. Tarasov, *Phys. Status Solidi* **20** (1967) 37; **30** (1968) 147.
- 9) L. Štourač, A. Vaško, I. Srb, C. Musil and F. Štrba, *Czech. J. Phys. B* **18** (1968) 1067.
- 10) For the determination of ω_1 , we have taken into account the number of excess modes in order to obey the Dulong–Petit law at high temperatures. We have used the Grüneisen relation: $C_p - C_v = 3\alpha\gamma TC_v$ to deduce C_v from the data of C_p due to Anderson¹⁵), with $\gamma = 1.0$ and α from the thermal expansion measurements by Kirby and Rothrock, *J. Am. Ceram. Soc.* **51** (1968) 535. This correction which is less than 1% at $T < 100$ K is not negligible at higher temperatures (of the order of 6% of C_p at 300 K).
- 11) A. Axmann, W. Gissler, A. Kollmar and T. Springer, in: *Proc. General Discussion on the Vitreous State*, Univ. of Bristol, 1970, to be published.
- 12) C. Kittel, *Phys. Rev.* **75** (1949) 972.
- 13) P. G. Klemens, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **208** (1951) 108.
- 14) R. C. Zeller, Thesis, Cornell Univ., 1971.
- 15) C. T. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 1036.
- 16) A. A. Antoniou and J. A. Morrison, *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 1873.
- 17) P. Flubacher, A. J. Leadbetter, J. A. Morrison and B. P. Stoicheff, *J. Phys. Chem. Solids* **12** (1959) 53.
- 18) E. F. Westrum, from table III in: R. C. Lord and J. C. Morrow, *J. Chem. Phys.* **26** (1957) 230.

LOW TEMPERATURE AND LOW FREQUENCY PROPERTIES OF VITREOUS SYSTEMS

J. BLANC, D. BROCHIER, J. C. LASJAUNIAS,
R. MAYNARD and A. RIBEYRON

The excess of the specific heat and the plateau of the thermal conductivity of germania are analysed as a band of excess modes which scatter strongly the acoustical phonons. The deduced phonon mean free path is a discontinuous function of the frequency and the excess modes appear to be optically active in the far infrared range.

Since some years, a substantial amount of specific heat and thermal conductivity data of glasses¹ displays anomalies at low temperature. The assumed existence^{1,2,3} of a band of low lying frequency vibrational modes in addition to the acoustical phonons appears to be a good starting point for a general explanation of these unusual properties. The object of this paper is to show, considering vitreous GeO_2 as a typical example of vitreous systems, that the main features of thermal conduction, heat capacity and far infrared absorption are closely related and that it is possible to specify to what extent the phonon picture is meaningful, from a careful analysis of these properties.

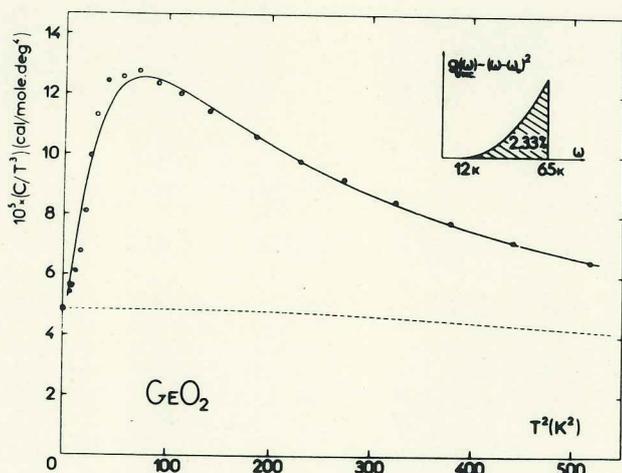


Fig. 1. The excess heat capacity of germania.

Let us consider firstly the heat capacity data recently obtained⁴ and represented in Fig. 1. The advantage of the plot C/T^3 as a function of T , is to exhibit clearly the excess specific heat as a difference between the experimental points and the acoustical contribution extrapolated towards low temperatures when the sound velocities are known from other experiments. Note that the dotted line is not deduced from the standard Debye theory which should give a straight line parallel to the T^2 -axis, but from the more elaborate Tarasov model which provides a better description of the heat capacity data over a wider range of temperature. (In the conventional notation, the only adjustable cut-off frequency ω_1 of the Tarasov model, is for germania: $\omega_1 = 1200\text{K}$. Assuming a single branch of phonons with

the usual mean velocity $3\nu^{-3} = \nu_l^{-3} + 2\nu_t^{-3}$, $\nu = 2.60 \times 10^5$ cm/sec with the values of ν_l , ν_t given in Ref. 4, we have found $\omega_3 = 154.7\text{K}$ for the three-dimensional cut-off frequency). Then the excess specific heat has been analysed as a small portion of a parabola, (sketched in the inset of the Fig. 1) starting at $\omega_R = 12$ K and cut off at 65 K so that the total number of these additional modes is not less than 2.33% of the total modes. This result differs from the previous analysis⁴ which used an Einstein mode at 38K containing about 0.4% of the total modes. However, the present derivation is better supported by the following analysis of the thermal conductivity where the lowest frequency ω_R plays a crucial role. Let us indicate that a similar analysis for quartz-glass and vitreous selenium leads to values of ω_R nearly equal: $\omega_R = 13\text{K}$ and 11K respectively, which is rather surprising when the dissimilar structure of these glasses is considered.

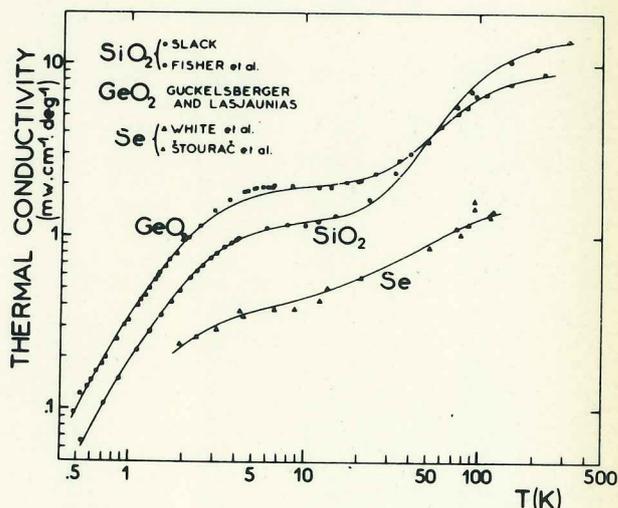


Fig. 2. The thermal conductivity of glasses at low temperature from references^{6, 10, 11, 12, 13}

The thermal conductivity⁶ represented in Fig. 2 can be discussed from the previous considerations. In order to explain the plateau of $K(T)$ near 10K, a assumption is required³: the excess modes act as resonance scattering centers for the acoustic phonons. This last hypothesis leads to a very drastic variation of the phonon mean free path $l(\omega)$ for the frequency near ω_R as sketched in

Fig. 3. We do not reproduce any details of the calculation published elsewhere⁵ and just indicate the result: At low frequencies $\omega < \omega_R$, $l(\omega)^{-1} = L_1^{-1}(\omega/\omega_R)^2 + L_2^{-1}$ with $L_1 = 6220 \text{ \AA}$ and $L_2 = 33 \times 10^4 \text{ \AA}$ while at higher frequencies $l(\omega) = L_0 = 3.50 \text{ \AA}$. The theoretical curve deduced from this simple model is in agreement with the data, as illustrated in Fig. 2, not only for germania but also for silica and vitreous selenium. Besides, the wavelength of phonons at ω_R : $\lambda(\omega_R) = 104 \text{ \AA}$ is just intermediate between l and L_0 . From this, one can conclude that ω_R is a critical frequency for the phonon gas: it limits the domain of validity of the phonon picture since for $\omega > \omega_R$ the mean free path is much shorter than the wavelength of the excitations which must be considered as highly localised in this range.

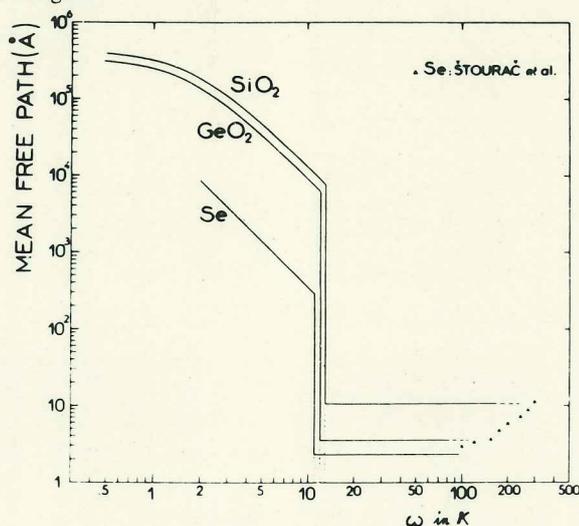


Fig. 3. The phonon mean free path as a function of the frequency ω in deg. K.

Some points of the preceding analysis can be confirmed by the far infrared absorption K^7 , reported in Figure 4.

The plot K/k^2 as a function of k (the wave vector of photons), previously used by Stolen⁸ is very convenient to exhibit an additional absorption of the excess modes.

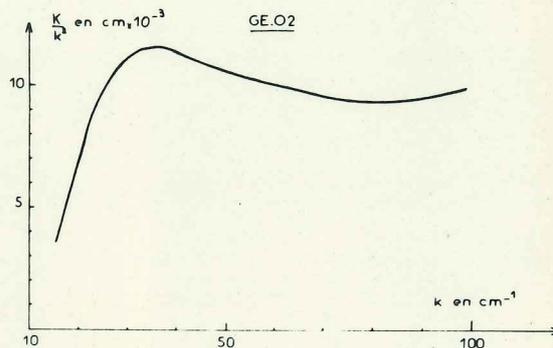
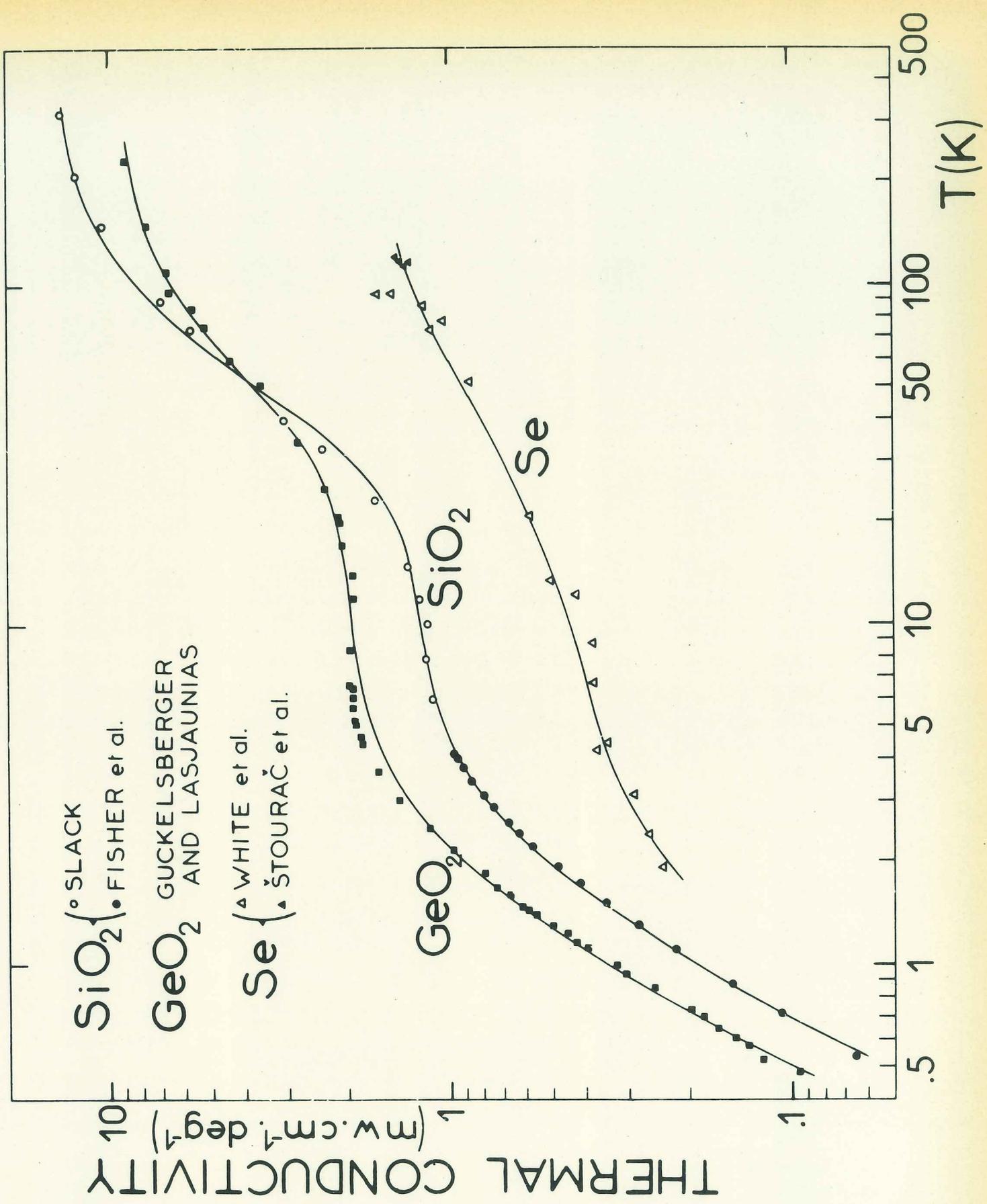


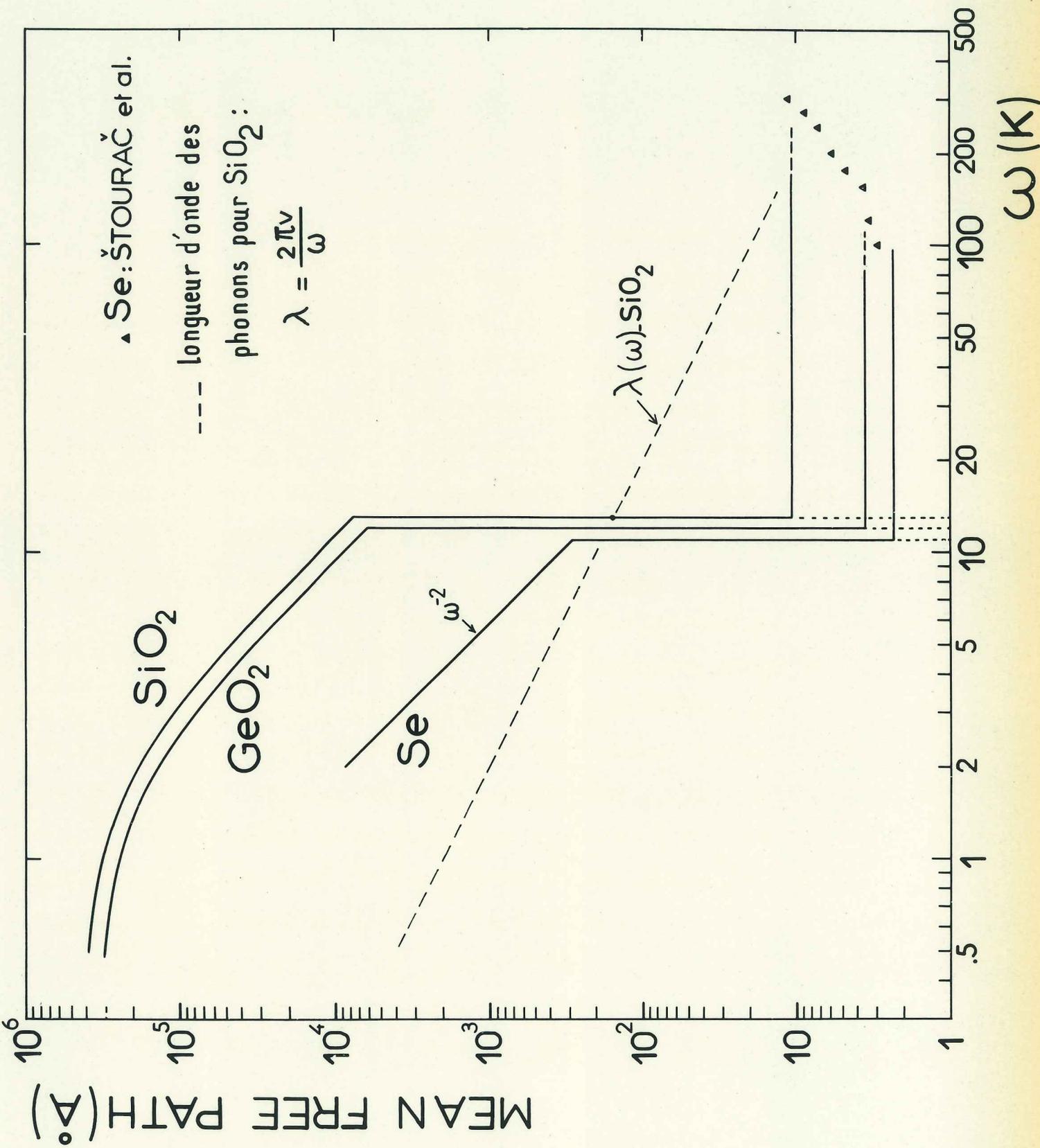
Fig. 4. The far infrared absorption K of germania (divided by k^2) as a function of k , the photon wave vector.

There are probably two absorption mechanisms operating in this frequency range: a large amount ($\approx 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) of charged defects (3 e.u. per defect) randomly distributed in the sample, responsible for an absorption varying as ω^2 while at low frequency $\omega < 35 \text{ cm}^{-1}$, some correlation between positive and negative charges tends to decrease the absorption. In addition to this, an absorption from the excess modes appears as the bump in Fig. 4, situated in the same range of frequency as the density of the excess modes extracted from the heat capacity (cf. Fig. 1). A more precise analysis is difficult to develop because of the strong correlation effects near 10 cm^{-1} but it is possible to conclude that the band of excess modes which plays an essential role in the behaviour of specific heat and thermal conduction of glasses, can also be investigated by the far infrared method.

References

- 1 A.J. Leadbetter, *Phys. Chem. Glasses*, **9** (1968), 1.
- 2 P.G. Klemens (1965), *Physics of non-crystalline solids* p. 162, North-Holland Publishing Company, Amsterdam.
- 3 B. Dreyfus, N.C. Fernandes and R. Maynard, *Phys. Letters*, **12** (1968), 647.
- 4 A.A. Antoniou and J.A. Morrison, *J. Appl. Phys.*, **36** (1965), 1873.
- 5 J.C. Lasjaunias and R. Maynard, to be published (1970).
- 6 K. Guckelsberger and J.C. Lasjaunias, to be published (1970).
- 7 J. Blanc, D. Brochier and A. Ribeyron, *Phys. Letters*, **31A** (1970), 483.
- 8 R. H. Stolen, (private communication).
- 9 W. Bagdade and R.H. Stolen, *J. Phys. Chem. Solids*, **29** (1968), 2001.
- 10 G.K. White, S.B. Woods and M.T. Elford, *Phys. Rev.*, **112** (1958).
- 11 R.A. Fisher, G.E. Brodale, E.W. Hornung and W.F. Giauque, *Rev. Sci. Instr.*, **40** (1969) 365.
- 12 L. Stourac, A. Vasko and C. Musil, *Czech. J. Phys.*, **B18** (1968), 1067.
- 13 G.A. Slack, *Gryogenics*, Oct. (1969), 389.





phys. stat. sol. (b) 55, K79 (1973)

Subject classification: 8; 22.1.3

Centre de Recherches Sur Les Très Basses Températures, C.N.R.S.,
Grenoble

Specific Heat of Polycrystalline Selenium between 4.2 and 30 K

By

A. BERTON and J.C. LASJAUNIAS

The specific heat of a vitreous system is characterized by a large peak in a C/T^3 plot at a few Kelvins. However such a peak also exists in the crystalline phase, as it has been observed for SiO_2 (1), but it is shifted towards higher temperatures and its magnitude is reduced. For the crystal, this peak may be ascribed to the first peak in the frequency distribution $G(\omega)$ due to the dispersion of the transverse acoustic branches near the zone boundary (1, 2). It is interesting to verify that this behaviour is not specially related to the tetrahedral structure of SiO_2 in its vitreous and crystalline phases and may also exist in another system with different structures for its two phases as selenium (3).

Starting material was beads of ASARCO 99.999 + per cent pure selenium. The sample used in this investigation (32.75 g) was obtained by annealing a glass rod in vacuum at about 180°C for 50 h to give a polycrystalline specimen. The trigonal phase was checked by X-ray analysis. The heat capacity measurements were carried out by a classical adiabatic method (4). Some experimental values are given in Table 1. The results of the measurements are shown in Fig. 1 together with those previously obtained above 15 K by Desorbo (5) and between 1.5 and 4.5 K on a trigonal single crystal (6): the latter was supplied by the Xerox Co. and prepared by a high-pressure method. Measurements also exist for a polycrystal between 1.5 and 4.5 K (7) and are in good agreement with the single crystal data.

The T^3 law is no longer obeyed for temperatures higher than 5 K and a peak shows up at about 10 to 11 K. We can try and estimate the position in the frequency distribution $G(\omega)$ of the modes which are responsible for this peak, by the following analysis: the specific heat is assumed to be the sum of a Tarasov contribution which allows a good fit to the experimental values both in the T^3 region and above 40 K, plus an Einstein term. For the Tarasov contribution

Table 1

Measured heat capacity of polycrystalline selenium
(atomic weight 78.96)

T(K)	C_p (mJ g ⁻¹ deg ⁻¹)	T	C_p
4.400	0.583	13.05	16.73
4.961	0.840	15.30	24.51
5.436	1.121	17.71	33.74
7.066	2.590	19.70	41.27
8.359	4.465	21.75	48.47
9.454	6.738	25.00	61.39
11.36	11.49	27.74	71.52

$$\frac{C_v}{3R} = D_1\left(\frac{\theta_1}{T}\right) - \frac{\theta_3}{\theta_1} \left[D_1\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - D_3\left(\frac{\theta_3}{T}\right) \right]$$

we used $\theta_1 = 370$ K, $\theta_3 = 98$ K. These values are very close to the ones already proposed in earlier works (5, 7).

We obtain a fit better than 2% to our experimental data between 2 and 30 K, by adding the Einstein contribution $\Delta C = 0.975 E(60/T)$ (J/mol deg). It corresponds to a peak at $\omega_0 = 42$ cm⁻¹ in $G(\omega)$, containing 3.9% of the total modes. This frequency is in rather good agreement with the position of the peaks 1 and 2 ($\omega_1 = 37$ cm⁻¹, $\omega_2 = 57$ cm⁻¹) obtained through inelastic neutron scattering by Axmann et al. (8) and assigned to acoustic vibrations close to the zone boundary, and also

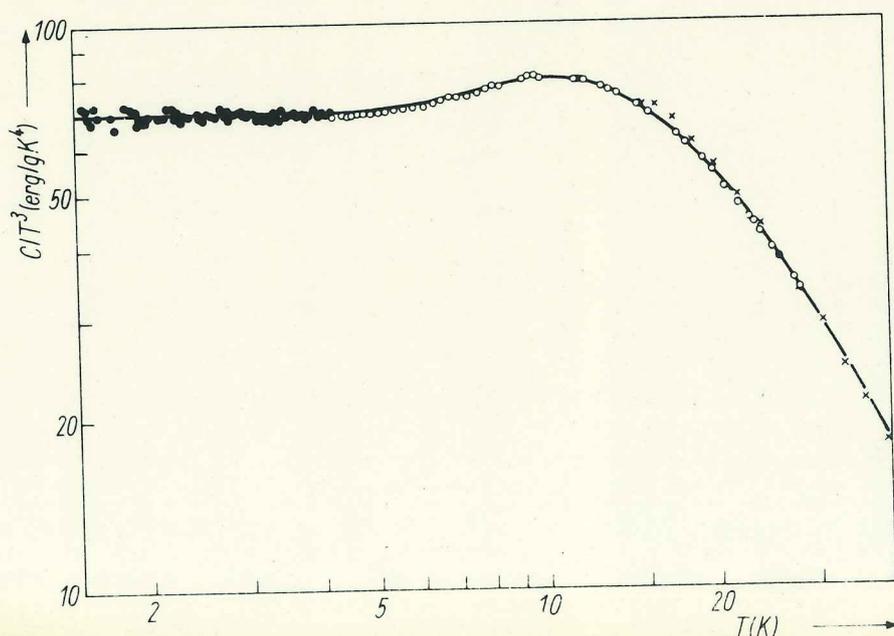
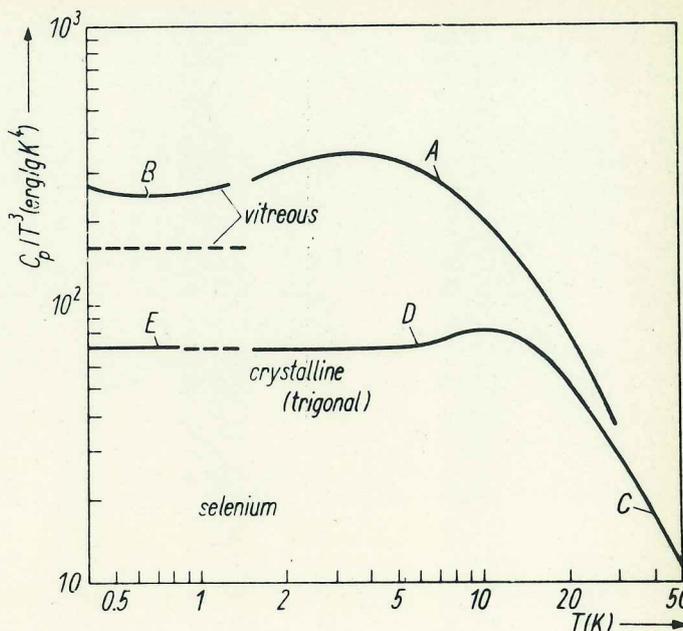


Fig. 1. Specific heat of trigonal selenium;
o this work,
● single crystal (6),
× polycrystal (5),
— calculated curve

Fig. 2. Specific heat of vitreous and crystalline selenium, experimental data;

- | | | |
|--------------|---|---|
| vitreous | { | (A) reference (6), |
| | | (B) reference (11), |
| | | the dashed line indicates the limiting value of C/T^3 calculated from elastic measurements; |
| crystal-line | { | (C) reference (5) for $T > 25$ K, |
| | | (D) this work and reference (6), |
| | | (E) polycrystal, reference (11) |



with the theoretical model of dispersion curves of Geick and Schröder (9). So it can be concluded that these acoustic modes are responsible for the peak in C/T^3 at around 10.5 K.

The specific heat results obtained for various samples of both vitreous and crystalline phases are shown in Fig. 2. For the vitreous phase there is a broad peak, shifted towards lower temperatures, besides the peak characteristic of the crystal, as it has been previously observed in SiO_2 . By a similar analysis (10) the excess specific heat associated with this peak could be accounted for by a band of very localized excitations in the frequency range 7.5 to 56 cm^{-1} , the number of these localized modes being 6.7% of the total normal modes.

As it has been assumed by Leadbetter for vitreous SiO_2 (2), from specific heat and neutron measurements, most of the peak in C/T^3 is due to modes belonging to very dispersive acoustic branches which are flattened and lowered in frequency in comparison with the crystal. From this it can be expected that the number of these modes is increased by vitrification. In vitreous selenium most of the modes previously referred to as localized (or with zero group velocity) are probably due to highly dispersive acoustic branches as in SiO_2 . So the increase in spectral density for these modes from crystal to glass, as shown by specific heat measurements, confirms the above hypothesis.

The authors wish to thank Prof. A. J. Leadbetter for helpful discussions and his interest in these problems.

References

- (1) A. J. LEADBETTER, Phys. and Chem. of Glasses 9, 4 (1968).
- (2) A. J. LEADBETTER, Proc. Internat. Conf. Phonon Scattering in Solids, Paris 1972 (p. 338).
- (3) See for example: G. LUCOVSKY, The Physics of Se and Te, Pergamon Press, Montreal 1967 (p. 255).
- (4) A. BERTON, Thesis, University of Grenoble, 1967.
- (5) W. DESORBO, J. chem. Phys. 21, 1144 (1953).
- (6) J. C. LASJAUNIAS, C.R. Acad. Sci. (France) 269B, 763 (1969).
- (7) T. FUKUROI and Y. MUTO, Sci. Rept. Inst. Tohoku Univ. A8, 213 (1956).
- (8) A. AXMANN, W. GISSLER, and T. SPRINGER, The Physics of Se and Te, Pergamon Press, Montreal 1967 (p. 299).
- (9) R. GEICK and U. SCHRÖDER, *ibid.* (p. 277).
- (10) J. C. LASJAUNIAS and R. MAYNARD, J. non-cryst. Solids 6, 101 (1971).
- (11) J. C. LASJAUNIAS, R. MAYNARD, and D. THOULOZE, Solid State Commun. 10, 215 (1972).

(Received November 16, 1972)

Nous avons porté dans les tableaux ci-dessous les valeurs numériques des différents paramètres utilisés pour l'analyse des propriétés thermiques des systèmes vitreux.

a) Constantes élastiques, limite acoustique de Debye (formule 8)

	ρ (g/cm ³)	v_l (cm/s)	v_t (cm/s)	v_{Debye}	$(C/T^3)_D$		M (g)
					erg/g.k ⁴	cal/mole.k ⁴	
Se	4,27 [±] 0,05 (nos mesures)	1,825.10 ⁵ (1)	1,095.10 ⁵ (1)	1,211.10 ⁵	161,6	30,45.10 ⁻⁵	78,98
		2,056.10 ⁵ (2)	1,061.10 ⁵ (2)	1,188.10 ⁵	171,2	32,30.10 ⁻⁵	
GeO ₂	3,609 (3)	3,768.10 ⁵ (3)	2,357.10 ⁵ (3)	2,596.10 ⁵	19,39	4,850.10 ⁻⁵	104,59
	3,650 (4)						
SiO ₂	2,203	5,86.10 ⁵ (5)	3,74.10 ⁵ (5)	4,11.10 ⁵ (5)	8,02	1,151.10 ⁻⁵	60,09

(1) Mesures de Štourač et al. (1968) à 300 K et 2,9 MHz. On a utilisé ces valeurs pour l'analyse.

(2) Kurkjian - communication privée (1971) - Mesure à l'He liquide, extrapolée à 0 K. $f = 20$ MHz

(3) Antoniou et Morrison (1965). Mesure à 1,4 K, extrapolée à 0 K (pour les vitesses du son).

(4) Nos mesures.

(5) Mc. Skimin et Fine. Valeur à 5 K. J. of Phys. and Chem. Sol. 1959, 12, p. 44.

b) Spectre de vibrations de Tarasov et modes d'excès

Matériau	$\frac{\rho}{k_B} \omega_1$ (K)	$\frac{\rho}{k_B} \omega_3$ (K)	$\frac{\rho}{k_B} \omega_R$ (K)	$\frac{\rho}{k_B} \omega_R'$ (K)	spectre des modes d'excès	$\frac{N_e}{3rN}$
Se	390	60,4	11	80	créneau	6,7 %
GeO ₂	1 200(1)	155	12	85	parabole $\sim (\omega - \omega_R)^2$	2,3 %
SiO ₂	1 550(2)	279	13 - 32 - 85		3 pics d'Einstein	2,7 %

$\frac{N_e}{3rN}$ = rapport du nombre de modes d'excès au nombre total de modes.

- (1) - Valeur déterminée par Tarasov pour le cristal à $T > 50$ K ref. (16-b).
 (2) - Valeur déterminée par Tarasov pour le verre à $T \geq 100$ K ref. (16-a).

c) Paramètres intervenant dans la conduction thermique :
libre parcours moyen et longueur d'onde des phonons.

Matériau	L_1 (μ)	$\frac{A}{a}$ (Å)	L_2 (μ)	L_0 (Å)	$\lambda_{\omega=\omega_R}$ (Å)
Se	0,028	4,05		2,3	53
GeO ₂	0,62	23	33	$\left\{ \begin{array}{l} 3,5 \text{ pour } \omega < \omega_3 = 155 \text{ K} \\ 14 \text{ pour } \omega > \omega_3 \end{array} \right.$	104
SiO ₂	0,77	13,2	41		10,6

L_0 : libre parcours moyen pour $\omega > \omega_R$.

Paramètres intervenant pour $\omega < \omega_R$:

$\frac{A}{a}$ et L_1 : paramètres définissant l_1

L_2 (ou l_2) : libre parcours moyen constant

} Voir formules
(1) (2) et (7)

$\lambda_{\omega=\omega_R} = \frac{2\pi v}{\omega_R}$: longueur d'onde des phonons à ω_R

IV - DISCUSSION DES RESULTATS

Notons tout d'abord que le modèle que nous avons utilisé ici et qui suppose un libre parcours moyen constant à très basse température, ne permet pas de rendre compte de la variation de la conductibilité thermique en $T^{1,8} - T^2$ ainsi que l'ont montré des expériences récentes. A l'époque où nous avons fait cette analyse, nous ne disposions pas de résultats expérimentaux en-dessous de 0,5 K sur les systèmes considérés ; l'expression (2) (p. 6) du libre parcours moyen permettait d'analyser $K(T)$ jusqu'à cette température non seulement pour SiO_2 et GeO_2 , mais aussi pour des polymères amorphes : le polystyrène, le polyméthylméthacrylate (PMMA), le polyvinyl-acétate d'après le travail de Choy et al. (6). Enfin A.C. Anderson et al. (4) avaient aussi analysé la conductibilité thermique entre 0,1 et 1 K de plusieurs polymères amorphes, en particulier le nylon et le téflon, en faisant l'hypothèse d'un libre parcours moyen indépendant de la fréquence à très basse température.

De l'analyse précédente nous pouvons d'abord souligner le fait que la fréquence critique ω_R a des valeurs voisines pour les trois systèmes étudiés ici, bien que de structures très différentes. Ceci est confirmé par les résultats de Choy et al. (6) sur les polymères : ils ont obtenu des valeurs de ω_R de l'ordre de 9 à 11 K.

Nous avons indiqué auparavant que la signification physique prépondérante de ω_R était de diviser le spectre de vibration en excitations localisées et délocalisées et que pour ces dernières le concept de phonon devait être abandonné. Toutefois la chute brutale du libre parcours moyen à la

fréquence critique ω_R doit être considérée comme un cas limite très simplifié ; dans la réalité la variation est probablement moins rapide. Ainsi Zeller et Pohl (8) ont calculé le libre parcours moyen l à partir de la formule cinétique :

$$K = \frac{1}{3} C_v v l$$

en prenant pour C_v la chaleur spécifique du cristal. Ils obtiennent une variation de l en T^{-4} au voisinage de 10 K, soit ω^{-4} dans l'approximation du phonon dominant. Ces auteurs ont proposé pour cette variation une interprétation analogue à la diffusion par isotopes dans les cristaux : ils assimilent le désordre de l'état vitreux à une modification du réseau cristallin dans lequel chaque atome se trouverait déplacé de sa position initiale de manière entièrement aléatoire ; ce serait alors une impureté agissant comme fluctuation de masse qui donnerait lieu à une diffusion similaire à celle produite par les fluctuations aléatoires de masse dans les cristaux à isotopes.

On obtient pour l :

$$l = \frac{4\pi v^4}{\Omega_0 \omega^4}$$

v : vitesse du son
 Ω_0 : volume moléculaire

Cependant ce modèle très simple, puisqu'il n'introduit aucun paramètre ajustable, ne permet pas de rendre compte de la relation entre l'excès de la chaleur spécifique et le plateau de la conduction thermique, mis en évidence par Krüger (21) pour les systèmes $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ et que seul le modèle de la diffusion résonnante permet d'interpréter.

De plus, la loi en T^{-4} est discutable pour deux raisons : d'une part on a pris pour C_v la chaleur spécifique du cristal alors qu'il serait plus logique d'utiliser la contribution acoustique du verre, qui a des valeurs numériques assez différentes.

D'autre part, la formule cinétique est une formule approchée, et il est préférable d'utiliser la formule générale dépendant de ω quand le libre parcours moyen résulte de la combinaison de plusieurs processus de diffusion, sous la forme :

$$\frac{1}{l(\omega)} = \sum_i \frac{1}{l_i(\omega)}$$

En ce qui concerne l'excès de la chaleur spécifique par rapport à la loi acoustique en T^3 , nous l'avons entièrement attribué à des modes localisés, sans faire d'hypothèse précise sur l'origine structurale de ces modes. Nous avons supposé que leur vitesse de groupe doit être très faible, de sorte qu'on ne peut absolument pas les considérer comme des phonons, et de plus qu'il doit y avoir interaction forte entre ces modes et les phonons dominants.

D'après Leadbetter (10) (22) et Guttman (23) la différence de densité entre les phases vitreuse et cristalline pourrait expliquer en grande partie l'apparition de l'excès de C_p à basses températures pour le verre. Pour Leadbetter, la plupart des vibrations de basses fréquences à l'origine de l'excès appartiennent à des branches acoustiques fortement dispersives (plateau dans le diagramme $\omega(q)$) que l'on retrouverait dans la même gamme de fréquences pour un cristal de densité et d'ordre à courte distance semblables à ceux du verre.

Ceci a été prouvé par diffusion inélastique des neutrons (24) dans le cas de la cristobalite, variété cristalline de SiO_2 ayant une densité ($2,3 \text{ g/cm}^3$) très proche de la silice vitreuse ($2,2 \text{ g/cm}^3$) : alors que pour le quartz, de densité $2,65 \text{ g/cm}^3$, le premier pic dans $G(\omega)$ attribué aux modes acoustiques est situé vers 70 cm^{-1} , dans la cristobalite ce pic associé à la branche acoustique de plus faible énergie (transverse acoustique : T.A.), très plate, se trouve déplacé vers 40 cm^{-1} , avec une largeur de 20 cm^{-1} , et on le retrouve à la même fréquence, mais encore élargi, dans SiO_2 vitreux. Leadbetter indique aussi que la durée de vie des "phonons" transversaux de la partie très dispersive de cette branche est si courte qu'il est difficile de décrire ces excitations par le concept de phonon, ce qui rejoint l'hypothèse que nous avons faite pour les modes localisés.

L'abaissement en fréquence des branches acoustiques n'est donc pas caractéristique de l'état vitreux puisqu'il est dû à la variation de densité ; l'effet du désordre est d'élargir en fréquence ces branches très dispersives et par suite de diminuer fortement la durée de vie des vibrations qui leur sont associées.

Toutefois, on ne pourra assimiler ces modes transverses acoustiques aux modes localisés tels que nous les avons définis, que si de plus il y a interaction forte de ces modes avec les phonons, qui sont ici les modes longitudinaux ; l'hypothèse d'interaction entre modes transverses et longitudinaux revient à poser le problème en termes de processus anharmoniques, comme l'avait déjà indiqué Klemens, et c'est une approche tout à fait différente de celle de la diffusion résonnante.

Cependant on peut très bien envisager que des modes extra-acoustiques d'origine tout à fait différente de celle envisagée ci-dessus existent dans le verre aux basses fréquences ($f \lesssim 10 - 20 \text{ cm}^{-1}$) et puissent aussi contribuer à l'excès de chaleur spécifique, mais on ne peut pas trancher sur ce point par les seules mesures de chaleur spécifique. Il pourrait par exemple s'agir de modes de résonance associés à des défauts structuraux caractéristiques de l'état vitreux, ainsi que cela a déjà été observé par diffusion inélastique des neutrons dans GeO_2 (25) et Se (26).

Remarquons enfin que la corrélation entre conduction thermique et chaleur spécifique établie dans le modèle n'est pas affectée par le fait que la concentration des modes localisés pourrait être plus faible que celle initialement prévue ; en effet seule la fréquence ω_R , début de la bande des modes de résonance, intervient comme paramètre commun, et non la concentration de ces modes.

Un autre résultat intéressant à signaler concerne la relation entre la densité et l'excès de chaleur spécifique observée pour le système $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ (21) : quand la concentration de Na_2O augmente, la densité augmente, et l'excès de chaleur spécifique se déplace vers les hautes températures, ce qui traduit un déplacement du maximum de $G(\omega)$ vers les hautes fréquences ; ceci confirmerait les hypothèses précédentes de Leadbetter et de Guttman.

On peut aussi obtenir des renseignements sur le spectre de vibration $G(\omega)$ par absorption optique dans

l'infra-rouge lointain. D'après les hypothèses de Bagdade et Stolen (27) l'existence de défauts chargés répartis au hasard dans un matériau désordonné provoque une absorption dans l'I.R. lointain par l'intermédiaire de l'excitation des phonons. En dehors de la zone de très basses fréquences ($\omega < 20 \text{ cm}^{-1}$) où l'absorption décroît très rapidement à cause des effets de corrélation entre défauts de charges opposées, l'absorption optique est alors représentée par :

$$\alpha(\omega) = \frac{q^2 N}{3n C_0} \cdot G(\omega)$$

N : nombre de défauts de charge q

n : indice de réfraction, C_0 : vitesse de la lumière.

Par suite, si l'on peut négliger les variations d'indice, un écart de $G(\omega)$ à la loi en ω^2 se traduira par le même écart pour $\alpha(\omega)$, et ceci a été effectivement observé dans SiO_2 et GeO_2 .

Pour SiO_2 , on observe une bosse pour $\frac{\alpha}{\omega^2}$ centrée à 42 cm^{-1} (28) qui correspond bien à la présence d'un pic dans $G(\omega)$ d'après les analyses de la chaleur spécifique, situé à 40 cm^{-1} (29) ou 45 cm^{-1} d'après notre analyse.

Pour GeO_2 , $\frac{\alpha}{\omega^2}$ présente un maximum vers $35 - 40 \text{ cm}^{-1}$ (voir ci-dessus les mesures de Blanc, Brochier et Ribeyron, et celles de Stolen (28)) qui correspond aussi aux fréquences des modes d'excès prépondérants responsables de l'excès de la chaleur spécifique.

C H A P I T R E I I

PROPRIETES THERMIQUES EN-DESSOUS DE 1 KELVIN

INTRODUCTION

Si nous considérons les variations de la chaleur spécifique de GeO_2 et Se dans le diagramme $C/T^3 = f(T)$ utilisé dans les analyses précédentes, il semblerait, surtout dans le cas de GeO_2 , que l'on va retrouver à plus basse température la limite acoustique en T^3 , quand l'influence des modes d'excès devient négligeable. A priori cela paraît normal puisque dans la limite des grandes longueurs d'onde le système vitreux devrait se comporter alors comme un continuum élastique. Cependant des mesures sur SiO_2 jusqu'à 1,2 K dès 1965 (30) et surtout jusqu'à 0,7 K en 1968 (31) montrent que la chaleur spécifique ne rejoint pas la limite acoustique, et même que la décroissance en-dessous de 2 K est moins rapide que T^3 . Cela avait été aussi observé, mais de façon moins nette, sur des polymères amorphes (Polystyrène, PMMA) (32) pour des températures allant jusqu'à 0,5 K.

Nous avons entrepris de mesurer la chaleur spécifique des systèmes vitreux en-dessous de 1 kelvin pour confirmer la généralité du phénomène et préciser la dépendance en température de cette anomalie.

Nous avons d'abord étudié le sélénium sous les deux phases vitreuse et polycristalline, entre 1 K et 0,1 K dans une première étape ; puis en améliorant la technique expérimentale, nous avons pu étendre les mesures jusqu'à 60 mK. Ensuite, nous avons mesuré B_2O_3 entre 1,2 K et 50 mK. Dans le même temps ont été publiés des résultats de chaleur spécifique jusqu'à 0,1 K et de conduction thermique jusqu'à 60 mK par l'équipe de Cornell sur différents systèmes inorganiques tels que Se , SiO_2 , GeO_2 , pyrex (Zeller et Pohl (8)) et sur des polymères : polystyrène, PMMA (Stephens et al. (9)). Dans ce chapitre, nous discuterons principalement des résultats des expériences ; les problèmes techniques sont plus spécialement développés en annexe "Techniques expérimentales".

I. SELENIUM VITREUX

A. CHALEUR SPECIFIQUE

Nous indiquons d'abord sur la figure II-1, dans un diagramme en $C/T^3 = f(T)$, les résultats de nos premières expériences : ils prolongent bien à plus basse température ceux obtenus au-dessus de 1,5 K et dont nous avons discuté au chapitre précédent. La courbe théorique (en pointillés) correspond à la somme des contributions du "réseau" et des modes d'excès, et qui est en bon accord avec l'expérience au-dessus de 2 K, rejoint pratiquement la limite acoustique aux températures inférieures à 1 Kelvin. Par contre, les valeurs expérimentales présentent un écart très important à la loi en T^3 en-dessous de 0,6 K.

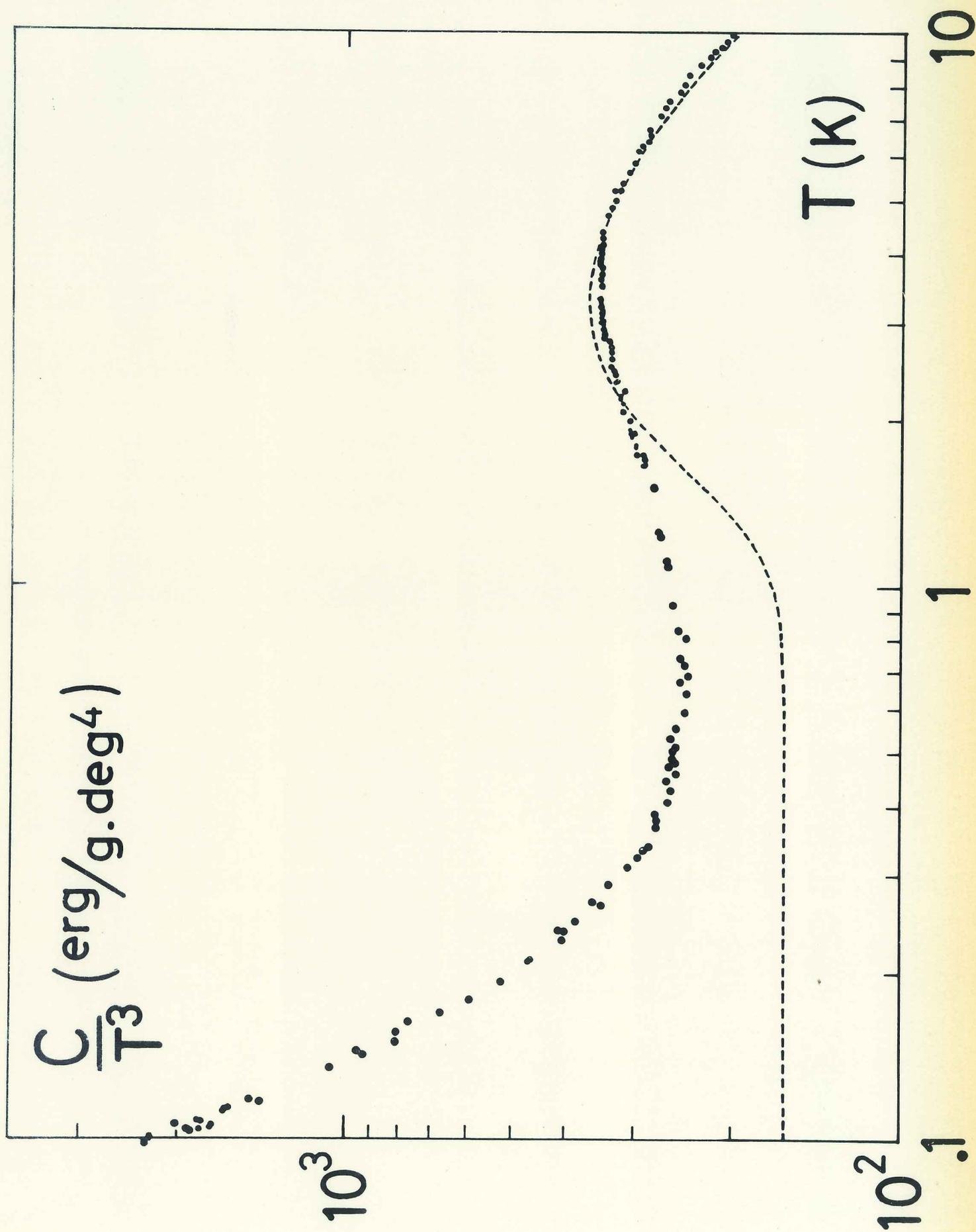


Fig. II-1

SPECIFIC HEAT OF VITREOUS SELENIUM BELOW 1 K

J.C. Lasjaunias, R. Maynard and D. Thoulouze

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
C.N.R.S., Cedex 166, 38 - Grenoble - Gare, France

(Received 4 November 1971 by E.F. Bertaut)

We have measured to 0.1 K the specific heat of a sample of selenium initially in the vitreous state then after it has been recrystallized. With respect to the expected T^3 law, the vitreous phase exhibits a large excess heat capacity which almost disappears when the sample is recrystallized.

INTRODUCTION

WE HAVE measured the specific heat down to 0.1 K of a sample of selenium initially in the vitreous state and then after it has been recrystallized. Above 1 K, the heat capacity has been studied previously^{1,2} and exhibits an 'excess' near 3 K, accompanied by a plateau in the thermal conductivity. Initially we expected below 1 K the recovery of the usual Debye- T^3 law since the wavelength of the dominant phonons at such low temperatures becomes larger than the scale of the disorder. However, the heat capacity behaves quite differently and departs strongly from a T^3 law. This property which has been investigated very recently by Zeller and Pohl³ on various glasses, seems to be typical of the vitreous state.

SAMPLES

The sample was prepared from 99.999+ % selenium pellets obtained from Asarco. A typical analysis gives 1 p.p.m. As, less than 1 p.p.m. Te, Cu and Si and less than 5 p.p.m. of sulfur and halogens. This material was melted in a pyrex tube at about 240-250°C, and outgassed for four days at a pressure of less than 10^{-2} torr. The vitreous phase was obtained by quenching the pyrex tube, containing the melt, initially in a stream of compressed air and then in running

water.* The specimen was 25 mm in diameter, around 115 mm long and weighted 243 g. The density of samples prepared in this way has been measured previously to be 4.27 ± 0.005 g/cm³. After the specific heat measurements, this sample was recrystallized by heating in a 10^{-4} torr vacuum at 180°C for 48 hr. The vitreous and trigonal phases of the samples resulting from the above quenching and annealing treatments respectively have been confirmed by X-rays measurements on previous samples.

MEASUREMENTS

The specific heat measurements are carried out in an adiabatic demagnetization cryostat.⁴ As shown in Fig. 1 the sample is held by nylon pins from the thermal shield. Four very pure silver foils (12.1 g) stuck to the selenium sample with Apiezon N grease and held tightly in place by means of nylon strings provide thermal contact between the sample and the thermometers, the heater and the superconducting heat switch that is attached to the salt. The secondary thermometer is a slice of Speer 220 Ω carbon resistor. It

* Another sample prepared in the same way and investigated by infrared spectroscopy showed no absorption band around $10.5 - 11 \mu$, thus indicating the absence of SeO₂.

is in good thermal contact with a CMN salt (1.12 g) and calibrated against it. The heater is a strain gauge; its resistance is 548Ω below 1 K.

The heat capacity of these addenda together with that of a copper holder, has been measured between 20 and 250 mK. A small anomaly with respect to the usual published values^{5,6} has been detected below 0.2 K, probably due to the copper holder and in the worse case, i.e. at the lowest temperatures, may cause an uncertainty of 4 per cent in the specific heat of the vitreous sample and about 25 per cent in the recrystallised one.

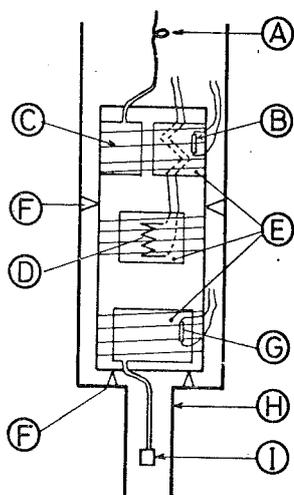


FIG. 1. Schematic diagram of the sample arrangement

- A - Tin thermal switch
- B - Control carbon thermometer
- C - Nylon strings
- D - Heater
- E - Silver foils
- F - Nylon pins
- G - Carbon thermometer
- H - Thermal shield
- I - C.M.N. thermometer

RESULTS

The specific heat of both the vitreous and the recrystallised phases of the selenium sample are present in Fig. 2. For the recrystallised phase, the heat capacity varies as the standard T^3 -law above 0.3 K and the dashed line continued towards higher temperature fits the data of previously measured crystalline samples.^{1,7} We

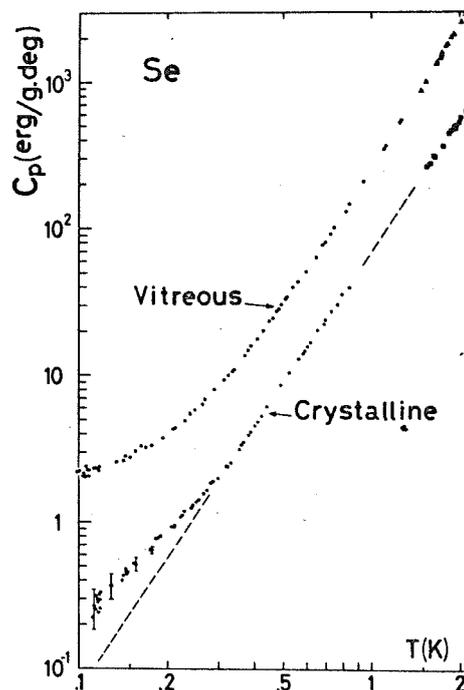


FIG. 2. The specific heat of vitreous and crystalline selenium.

- : this work
- △ and □ : reference (1)

consider this agreement as a test of the crystallinity of our recrystallized phase.

Since the specific heat in a recrystallized phase obeys a T^3 -law over a large temperature range as can be seen in Fig. 2, it is possible to extrapolate this T^3 behaviour to lower temperature and define below 0.3 K an excess specific heat. Although the dispersion of the data is not negligible, the deduced excess specific heat presents a maximum near 0.2 K unambiguously. An estimation of the entropy below the excess curve could be explained by a concentration of 0.3 p.p.m. of two-levels defects ($S = N_d k_B \log 2$). This value is very low but is comparable to the impurity content of our selenium and we might ascribe it to the existence of a very low concentration of extrinsic impurities with internal degrees of freedom.*

*The origin of the anomaly cannot in any case be found in a quadrupolar coupling, the nuclear spin of selenium being 1/2.

By comparison to the crystallized phase the heat capacity of the vitreous selenium phase is quite different in many respects. Firstly the magnitude of the departure from a T^3 -law is larger and the absolute value at 0.1 K is nearly 10 times higher than the recrystallized case. Moreover, the shape of the curves are not similar, i.e. a smooth variation for the vitreous case contrasting with a kink for the recrystallized one, and this indicates that the physical origin of both these anomalies is not the same. As both measurements have been performed on the same selenium sample either in the vitreous or crystalline phase, one can emphasize that the origin of the anomaly must not be found in the possible existence of extrinsic impurities.

We tried to analyze our data by the simplest law i.e. $C = AT + BT^3$ with B given by the standard Debye formula with $v_l = 2.056 \times 10^5$ cm/sec and $v_t = 1.061 \times 10^5$ cm/sec being the longitudinal and transverse sound velocities⁸ extrapolated to 0 K respectively, and A considered as an adjustable parameter. Actually it turns out that the agreement is unsatisfactory and the best

fit seems to correspond rather to $C = AT^{0.5} + BT^{3.2}$ with $A = 5.9$ and $B = 250$ where C is in unit erg/g.deg. This $T^{3.2}$ variation, a bit surprising *a priori*, is not completely arbitrary but could describe fairly well the tail of an other 'excess' specific heat previously investigated² and localized near 3 K. It is very difficult to decide at the present time the exact law of variation and indeed the physical interpretation, without further measurements below 0.1 K.

However one can already say that the physical origin must certainly be connected with the disordered structure of the vitreous state. In fact, the very similar behavior³ of various glasses like SiO_2 , GeO_2 and vitreous Se indicates that the anomalous behavior in the heat capacity is a characteristic feature of the vitreous state. We reach the same conclusion here by showing directly the disappearance of the heat capacity anomaly by recrystallization of the vitreous selenium.

Acknowledgments – We wish to thank B. Picot for his expert technical assistance.

REFERENCES

1. LASJAUNIAS J.C., *C.R. hebd. séanc. Acad. Sci. Paris*, **269 B**, 763 (1969)
2. LASJAUNIAS J.C. and MAYNARD R., *J. Non Crystalline Solids* **6**, 101 (1971).
3. ZELLER R.C. and POHL R.O., *Phys. Rev. B*, **4**, 2029 (1971).
4. KEYSTON J.R.G., LACAZE A. and THOULOZE D., *Cryogenics*, 295 (1968).
5. MARTIN D.L., *Phys. Rev.*, **170**, 650 (1968).
6. HUDSON R.P. and KAESER R.S., *Physics* **3**, 95 (1967).
7. FUKUROI T. and MUTO T. *Sci. Rept. Inst. Tohoku Univ.* **A8**, 213 (1956).
8. KURKJIAN C.R., private communication.

Nous avons mesuré en-dessous de 1 K la chaleur spécifique d'un échantillon de sélénium à l'état vitreux, puis recristallisé. Par rapport à la loi en T^3 attendue, le sélénium vitreux présente un excès important qui disparaît presque entièrement après recristallisation.

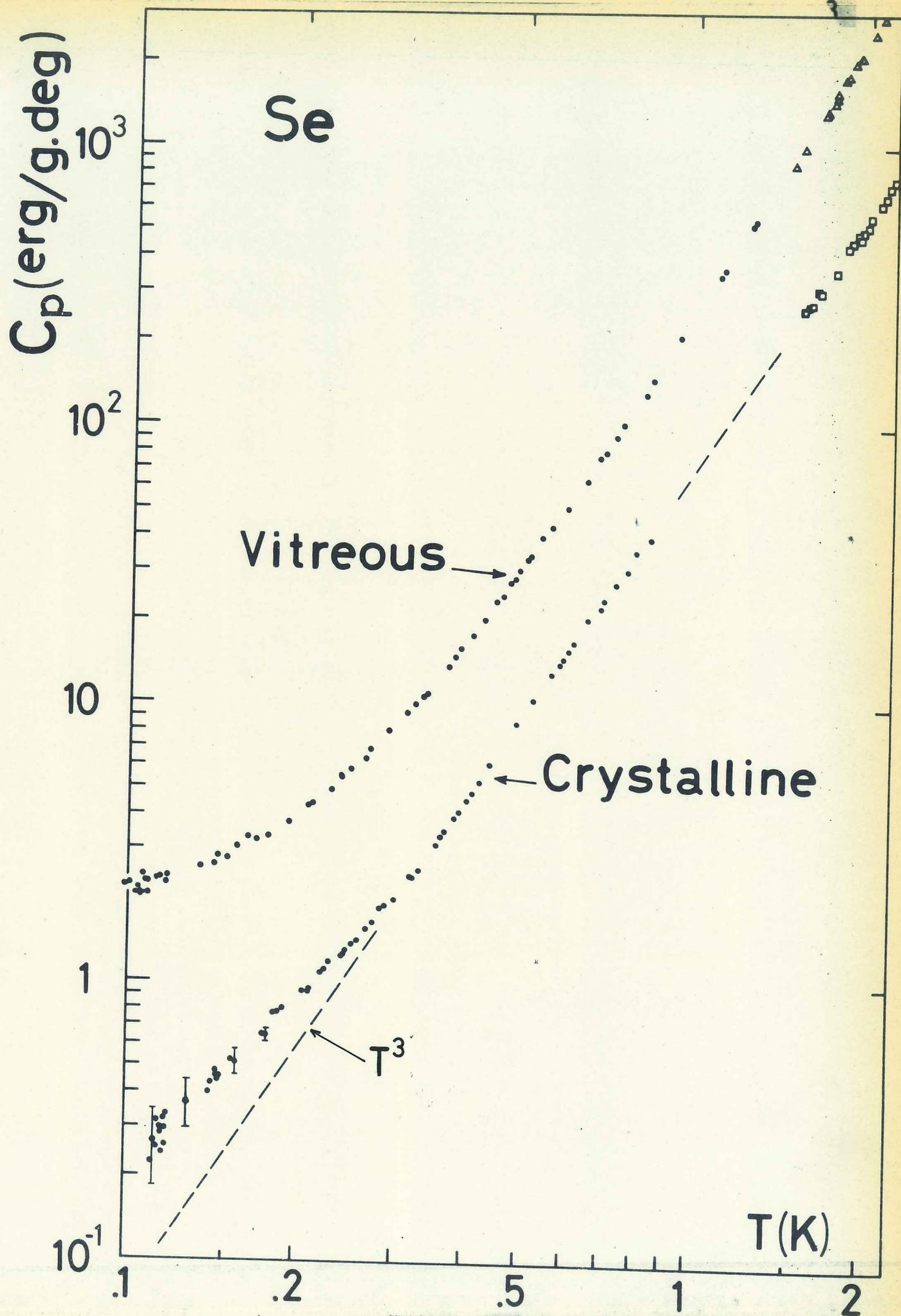


Fig. II-2

Dans ces premières expériences, nous n'avons pas pu descendre en-dessous de 0,1 Kelvin à cause des fortes résistances thermiques de contact entre l'échantillon et la source froide, bien que cette dernière atteigne 10-15 mK. Ceci est principalement dû à la grande contraction thermique du sélénium à basse température, beaucoup plus proche de celle des polymères que des autres systèmes vitreux inorganiques. Pour réduire la résistance de contact entre l'échantillon et la source froide, nous avons introduit une tresse de fils d'or dans le sélénium avant la trempe.

De plus, du fait des très faibles capacités calorifiques de ces corps, de l'ordre de 1 erg/g.Kelvin à 0,1 K, il n'est plus possible d'utiliser une méthode classique "quasi-adiabatique" en-dessous de 100 mK. Pour compenser la puissance parasite arrivant à l'échantillon (environ 1 erg/minute), il est nécessaire d'introduire une résistance thermique R_f entre l'échantillon et la source froide de sorte qu'on utilise une méthode de mesure en régime transitoire : après l'impulsion de chauffage, l'écart de température entre l'échantillon et la source froide décroît exponentiellement avec une constante de temps $\tau_1 \sim R_f \times \Sigma mC$, où ΣmC représente la somme des capacités calorifiques de l'échantillon et des divers addenda (thermomètres, résistance de chauffage, etc...). La variation de cet écart de température ΔT est extrapolée jusqu'au temps origine et la capacité calorifique est obtenue de façon classique par le rapport de l'énergie envoyée à l'élévation de température :

$$mC = \frac{\Delta Q}{\Delta T_0}$$

Nous avons ainsi pu faire des mesures jusqu'à 35 mK. Cependant la forte capacité calorifique des divers addenda aux plus basses températures rend imprécise la valeur de la chaleur spécifique en-dessous de 70 mK. Les résultats de ces mesures sont portés et commentés dans la figure II.-3. Les courbes A et C représentent nos premiers résultats (figure II-2) ;

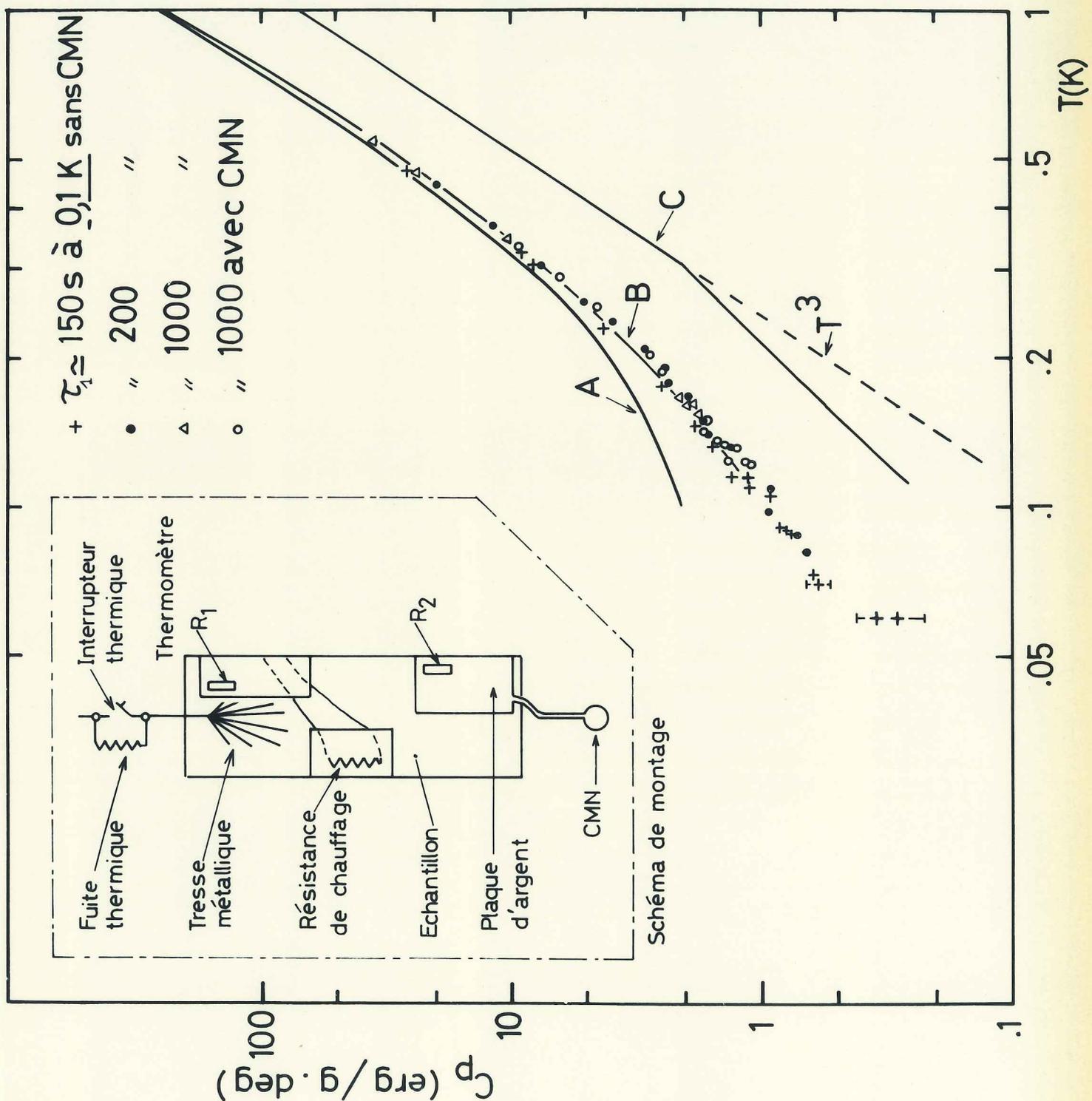


Fig. II-3

la courbe B, ceux de Zeller et Pohl (8) jusqu'à 0,12 K.

Nous avons effectué plusieurs mesures dans des conditions expérimentales très variées pour nous assurer de la validité des résultats obtenus avec la technique transitoire : points de chaleur spécifique mesurés avec l'un ou l'autre des thermomètres à résistance de carbone R_1 et R_2 , avec des constantes de temps τ_1 variables, en présence ou non du thermomètre magnétique (CMN) utilisé pour l'étalonnage dans les mesures antérieures. Ces différentes conditions sont analysées dans l'annexe "Techniques expérimentales". Nous constatons que les nouvelles valeurs sont plus faibles que celles obtenues dans les premières expériences, principalement en-dessous de 0,2 K, et qu'elles sont en bon accord avec celles trouvées par ailleurs (8).

ANALYSE DE L'ANOMALIE

Zeller et Pohl ont indiqué que les anomalies de chaleur spécifique qu'ils avaient observées sur SiO_2 , GeO_2 et Se étaient caractérisées par une variation en T aux plus basses températures. Le coefficient du terme en T est obtenu par extrapolation à $T = 0$ des valeurs expérimentales dans un diagramme $\frac{C}{T} = f(T^2)$. Ceci n'est en fait qu'une première approximation car pour GeO_2 , par exemple, on obtient une variation de C_p en $T^{0,7} - T^{0,8}$ en-dessous de 0,2K.

Nous pensons qu'une meilleure définition de l'anomalie caractéristique de l'état vitreux consiste à soustraire des valeurs expérimentales la composante acoustique, s'il existe toujours des phonons aux plus basses températures :

$$\Delta C = C_{\text{exp.}} - C_{\text{ac.}}, \text{ avec } \frac{C_{\text{ac.}}}{T^3} \propto \frac{1}{\rho v^3}$$

Pour le sélénium, les variations correspondantes de ΔC sont portées dans la figure II-4. Nous avons utilisé les valeurs de vitesse du son de Kurkjian mesurées à basses températures et extrapolées à 0 K ($f = 20$ MHz). Avec le deuxième échantillon, on obtient pour ΔC une loi très proche de T entre 70 mK et 0,25 K. La valeur numérique de C_p est donnée par :

$$C_p = (7,5 \pm 0,5).T + 171.T^3 \text{ (erg/g.K)}$$

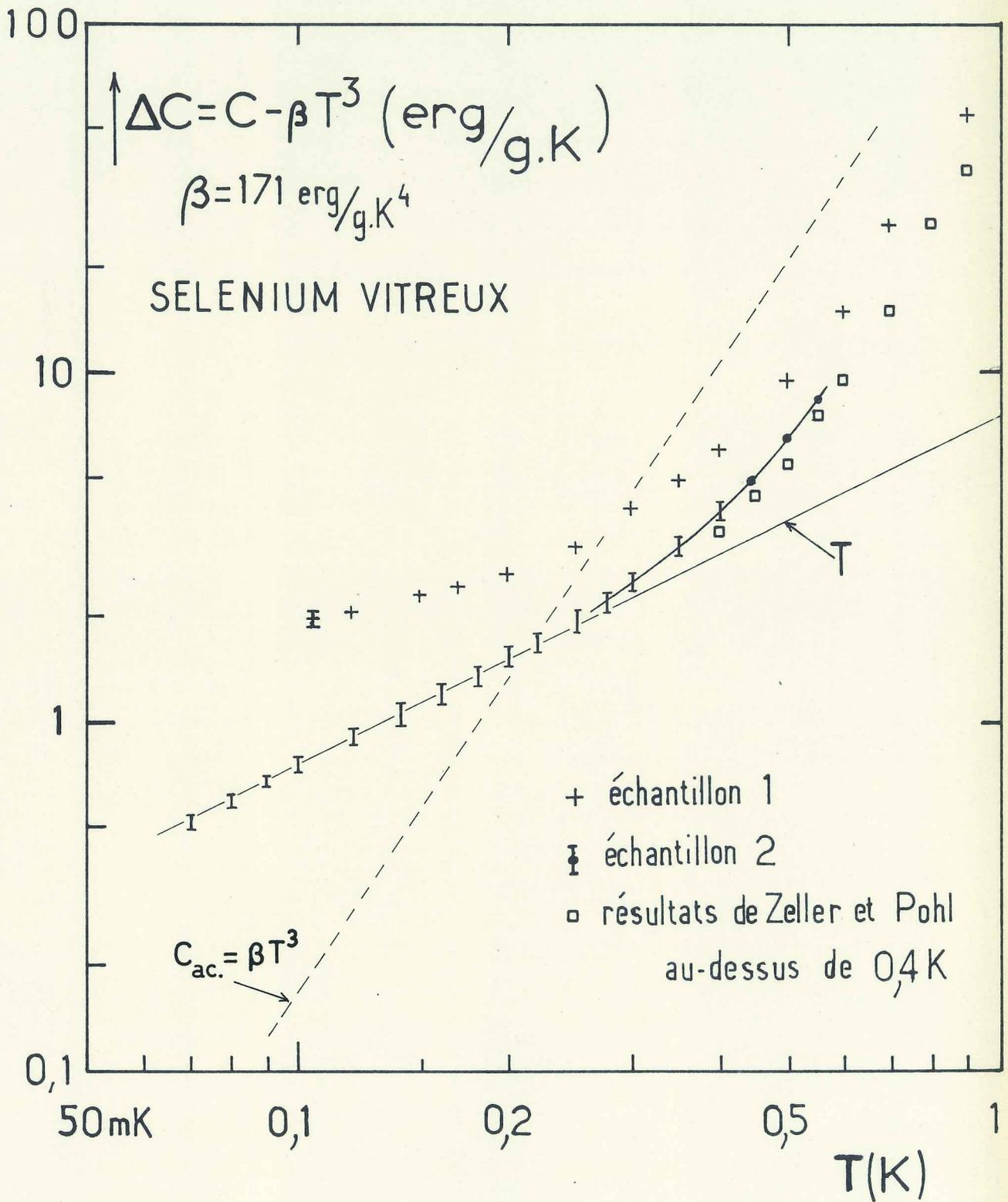


Fig. II-4

Par contre avec le premier échantillon, les variations de ΔC ne correspondent pas à une variation en T^n dans un large intervalle de température. La pente limite, en-dessous de 0,2 K, serait de l'ordre de $n = 0,5$. Nous avons indiqué précédemment (voir publication) qu'une loi du type $AT + BT^3$ convenait mal et que le meilleur accord avec l'expérience entre 0,1 K et 1,2 K correspondait à :

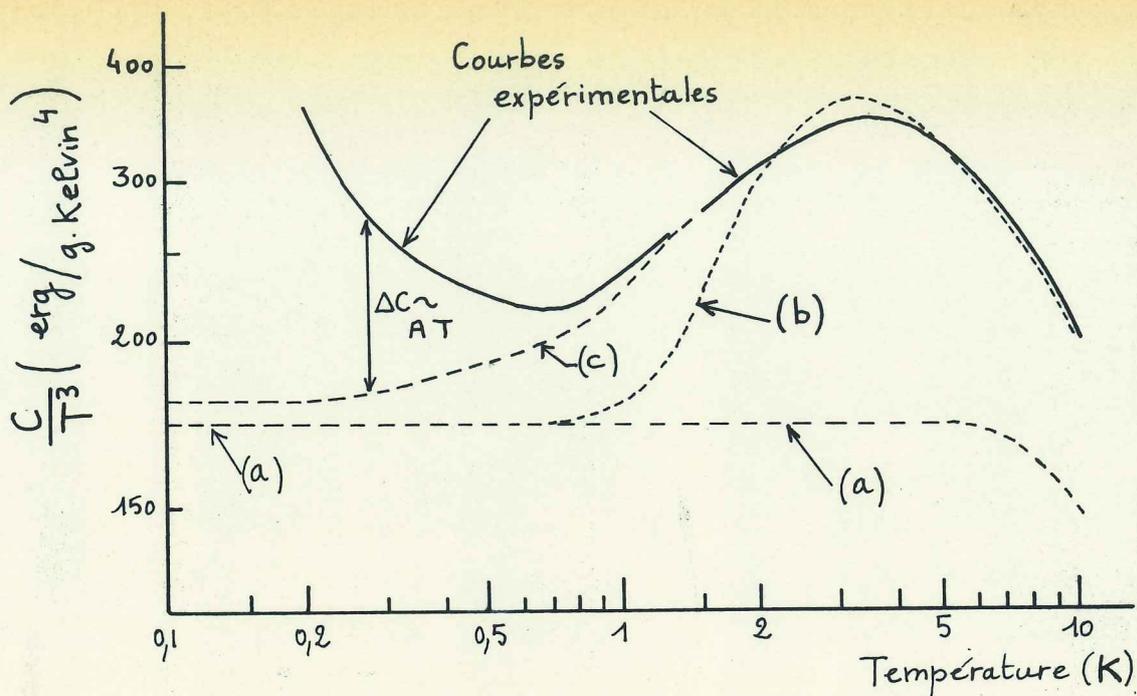
$$C_p = AT^{0,5} + BT^{3,2}$$

De même nous verrons plus loin qu'avec B_2O_3 l'on obtient pour ΔC une variation en $T^{1,45}$ avec deux échantillons. Ces résultats seront plus spécialement analysés à la fin de ce chapitre quand nous discuterons des différentes théories proposées à l'heure actuelle. Cependant on peut déjà dire que la variation en T de l'anomalie, présentée parfois comme "universelle", n'est pas vérifiée, et de loin, pour tous les systèmes.

Il est certain aussi que la détermination de la loi de variation de $\Delta C(T)$ sera d'autant plus précise que l'intervalle de température exploré sera étendu, ce qui nécessite de poursuivre les mesures en-dessous de 0,1 K.

On peut supposer que l'anomalie $\Delta C = AT$ du deuxième échantillon se poursuit à plus haute température suivant la même loi, indépendamment de l'"excès" haute-température qui commence à apparaître vers 0,5 K, ce qui permet précisément de définir la queue de cet excès à basse température (voir figure ci-dessous). On voit qu'elle se prolonge beaucoup plus longtemps que nous ne l'avions supposé avec notre modèle : en effet nous avons utilisé pour le spectre des modes d'excès un créneau commençant à 11 K ; en réalité la décroissance de la densité des modes doit être plus douce.

On peut aussi chiffrer la contribution de l'anomalie $\Delta C = AT$ par rapport à celle de l'"excès" : à 0,5 K, elle est du même ordre de grandeur alors qu'elle ne représente plus que $\sim 15\%$ à 1 K et $\sim 3\%$ à 1,5 K.



- (a) - Contribution acoustique (spectre de Tarasov), vitesses du son d'après Štoureč.
- (b) - Contribution des modes localisés analysée avec la distribution en créneau : voir fig. 1 p. 25, et p. 48.
- (c) - Queue de l'excès haute température obtenue en soustrayant de C_p l'anomalie $\Delta C = AT$ (vitesse du son d'après Kurkjian)

L'écart entre les deux séries d'expériences n'est très certainement pas imputable à des erreurs de mesures étant donné les vérifications expérimentales, mais éventuellement à des concentrations différentes de centres paramagnétiques ainsi qu'on le discutera dans la suite, ou plutôt à une différence entre les états vitreux des deux échantillons. En effet dans ces dernières mesures, la présence de la tresse métallique dans le sélénium au moment de la trempe peut avoir modifié les conditions de trempe, et par suite l'état vitreux au voisinage du métal.

a) Dans le cas du sélénium deux points importants interviennent dans la détermination de la structure de l'état vitreux :

1. D'abord la structure du liquide, qui conditionne celle du verre puisque celui-ci est obtenu par trempe du liquide, dépend beaucoup de la température. Le sélénium liquide est

composé d'un mélange de longues chaînes polymérisées $(Se)_n$ et d'anneaux Se_8 en équilibre thermodynamique à chaque température, d'après la théorie de polymérisation de Eisenberg et Tobolsky (33). La fraction d'atomes se trouvant sous forme d'anneaux croît quand la température décroît (34) pour atteindre 100 % à une température limite de 83°C (33). D'autre part la longueur des chaînes augmente beaucoup quand la température diminue, ce qui explique la très forte viscosité du liquide et sa facilité à se figer en verre. Le nombre d'atomes par chaîne varie de 10^4 à 450°C , à 10^6 vers $180-200^\circ\text{C}$ (35) (36).

Si l'on trempe suffisamment vite le liquide, on conservera pour le verre la structure du liquide à la température initiale; par contre, si la vitesse de refroidissement reste assez lente pour permettre à chaque instant au liquide de se réorganiser suivant sa configuration d'équilibre à cette température, c'est-à-dire tant que les temps de relaxation caractérisant cette réorganisation demeurent faibles devant le taux de refroidissement, ce qui sera généralement le cas pour des températures assez supérieures à T_g , on ne pourra plus se référer à la structure initiale du liquide pour définir celle du verre. Malheureusement, ceci est très certainement le cas des échantillons utilisés pour nos mesures en-dessous de 1 K, car ils sont de grandes dimensions (volume $\sim 50 \text{ cm}^3$, diamètre $\sim 25 \text{ mm}$), et le temps nécessaire à la solidification totale est de l'ordre de 10 à 15 minutes. De plus, la solidification se produit depuis les parois jusqu'au centre, ce qui entraîne une variation de l'état vitreux de la surface au coeur de l'échantillon.

2. La température de transition vitreuse du sélénium est proche de l'ambiante ($T_g \sim 30^\circ\text{C}$), et dépend de la vitesse de refroidissement du liquide surfondu au passage à $T \sim T_g$; ainsi on a observé que T_g variait de 32 à 27°C pour des taux de refroidissement de 0,5 et 0,05 deg/min. (37). Il semble, d'après des expériences très récentes (38) que les temps de relaxation de la structure à la température ambiante soient de l'ordre de 30 h, et qu'à 5°C (température du réfrigérateur) ils soient

encore mesurables, de l'ordre de 100 h. Cette "stabilisation" de la structure serait caractérisée par une variation de densité de quelques pour-cents.

De fait, les échantillons sont gardés à la température ambiante une dizaine d'heures environ après la trempe et aussi longtemps au cours du montage lors des expériences ; le reste du temps, ils sont conservés au réfrigérateur. Pour éliminer l'influence de l'évolution des échantillons à la température ambiante, il serait bon de les stabiliser par un traitement thermique à $T \lesssim T_g$. Mais cela n'éliminera pas pour autant les différences de trempe et d'histoire thermique au-dessus de T_g , et actuellement il est difficile d'obtenir des conditions de trempe reproductibles et des états vitreux homogènes pour des échantillons de cette taille. Cependant sur plusieurs échantillons préparés dans des conditions assez différentes (température du liquide et vitesse de trempe variables, recuits à $T = T_g$ de longue durée) nous n'avons pas observé d'écart de densité de plus de 0,5 %.

On peut remarquer qu'au-dessus de $\sim 0,3$ K, il n'y a plus d'écart appréciable entre les chaleurs spécifiques des différents échantillons, bien que leur histoire thermique soit certainement différente ; nous l'avons aussi constaté à 10 K (voir p. 20). Notons aussi que la chaleur spécifique de polymères amorphes, le α -terphényl et le cis 1-4 polyisoprène (39) mesurée à la fois à l'état trempé et recuit à T_g , ne présente pas d'écart supérieur à 2 - 3 % entre 2 et 10 K pour les deux états. Ce qui tendrait à prouver que s'il y a une influence de l'état vitreux, elle ne serait sensible que sur l'anomalie basse température.

b) En dehors d'une différence d'états vitreux, l'autre hypothèse envisagée tant pour expliquer la différence entre les deux échantillons mesurés que l'anomalie de chaleur spécifique elle-même, serait celle d'une origine magnétique ; cette origine pouvant être intrinsèque et due au désordre affectant les liaisons covalentes, ou extrinsèque et il s'agirait alors d'impuretés apportées au cours de la préparation des échantillons.

Dans ce dernier cas il s'agirait d'une anomalie de Schottky due au splitting des niveaux dans un champ cristallin, cette anomalie pouvant être plus ou moins étalée en température car il peut y avoir une distribution de champs cristallins du fait du désordre de la structure. Dans une verre comme le pyrex, quelques dizaines de p.p.m. de fer font apparaître une anomalie de Schottky centrée vers 0,5 K (8).

De façon très générale, nous prendrons pour entropie magnétique d'un système de spin S :

$$(1) \quad s = Nk \text{ Log } (2S + 1)$$

Pour le sélénium, l'origine intrinsèque peut être envisagée du fait de la structure du liquide. Si l'on suppose que les chaînes sont terminées à chaque extrémité par un électron avec un spin non apparié (ou spin libre) du fait de la liaison covalente Se-Se non satisfaite, on peut alors calculer la longueur des chaînes à partir de mesures de RPE ; les résultats correspondants (36) sont en bon accord avec ceux obtenus par des mesures de viscosité (35) et de susceptibilité magnétique (40), et la concentration de spins dans le liquide varierait de $\sim 5 \cdot 10^{16}$ à $\sim 2 \cdot 10^{18}$ /g entre 250 et 500°C. Si l'on suppose que cette structure est conservée à l'état vitreux, cela correspond pour une température de trempe de 250 - 260°C à des valeurs comprises entre 1,5 à $3,3 \cdot 10^{17}$ spins/cm³, soit $\sim 4,5$ à 10 p.p.m. de spins libres. Cependant si la trempe est suffisamment lente pour que la structure du liquide soit en équilibre à chaque température, on peut obtenir des concentrations beaucoup plus faibles : dans le liquide surfondu à 150°C, il n'y a plus que 2 à $5 \cdot 10^{15}$ spins/g., ce qui correspond pour le verre à 0,2 - 0,6 p.p.m..

La présence de spins due à des liaisons covalentes brisées semble exister dans d'autres verres semi-conducteurs, ainsi que l'assure Matyás (41), avec des concentrations de 10^{17} à 10^{20} /cm³, et dont nous discuterons plus loin avec la susceptibilité magnétique.

La contribution des spins à la chaleur spécifique pourrait être provoquée par des interactions dipolaires magnétiques levant la dégénérescence du doublet $S = \pm 1/2$, et

conduisant à une entropie magnétique de la même forme que (1).

C'est dans cette perspective que nous avons mesuré la chaleur spécifique du premier échantillon recristallisé. A l'état polycristallin ne doivent subsister que les impuretés extrinsèques, puisque les liaisons covalentes sont rétablies en grande majorité, à moins qu'il ne subsiste des zones vitreuses du fait d'une recristallisation incomplète. Ceci ne devrait pas être le cas ici car on recristallise très facilement le sélénium à partir de la phase vitreuse par traitement thermique, ainsi que nous l'avons vérifié par une étude systématique aux R.X. .

Estimation de l'entropie de l'anomalie de chaleur spécifique

Dans le cas de l'échantillon polycristallin, pour lequel la limite acoustique est bien définie, nous avons assimilé l'anomalie en-dessous de 0,3 K à une anomalie de Schottky (voir publication). Si l'on suppose qu'il s'agit d'ions Fe^{3+} ($S = 5/2$), l'entropie de l'anomalie conduit à une concentration de 0,1 à 0,2 p.p.m. qui est en bon accord avec les résultats de l'analyse chimique fait sur cet échantillon : $0,2 \pm 0,1$ p.p.m. de fer. Pour d'autres éléments de transition (3d) on a obtenu par analyse les concentrations suivantes : Cr et Co : inférieure à 10^{-3} p.p.m., Mn : 10^{-3} p.p.m., Ni : $2,5 \cdot 10^{-2}$ p.p.m.

Dans le cas du verre, il est beaucoup plus difficile de déterminer l'entropie de l'anomalie. On peut d'abord fixer une borne minimum en définissant l'anomalie par rapport à une loi en T^3 tangente à la courbe expérimentale, bien que cette estimation n'ait guère de sens physique.

Une autre estimation plus réaliste peut être effectuée avec le deuxième échantillon pour lequel l'anomalie $\Delta C = C - C_{ac}$ est proportionnelle à T . On peut alors calculer l'entropie associée, à condition de savoir jusqu'à quelle température persiste cette contribution ; ceci est un problème qui sera discuté plus tard. Pour l'instant nous nous limitons à indiquer la valeur numérique de l'entropie si nous arrêtons cette contribution à 1 K :

$$s = \int_0^{1K} \frac{\Delta C}{T} dT = 7,5 \text{ erg/g.K}$$

Pour le premier échantillon, on peut aussi essayer de définir l'anomalie en soustrayant le terme acoustique et la queue de l'excès haute-température obtenus pour le second échantillon et supposés identiques pour les deux (figure de la p. 58). On obtient alors $s \approx 19$ erg/g.K dans les mêmes conditions.

Pour chaque échantillon ces deux valeurs ont été portées dans le tableau I, ainsi que les concentrations correspondantes de centres magnétiques dans les deux cas suivants :

$S = 1/2$ (spins électroniques) et $S = 5/2$ (impuretés type Fe^{3+})

Tableau I

		$S = 5/2$	$S = 1/2$	Analyse chimique	Entropie (erg/g.K)
Echantillon 1	Vitreux	3 - 10	8 - 26	0,2 ± 0,1 ppm Fe	6,0 - 19
	Recristallisé	0,1 < < 0,2 ppm de Fe^{+++}	il ne devrait pas rester de spins libres dans le cristal		0,2 < < 0,4
Echantillon 2	Vitreux	1,3 - 4	3,4 - 10	/	2,5 - 7,5
Se liquide à 250-260°C			4,5 < < 10		
Se liquide à 150°C			0,2 < < 0,6		

Remarques : Sauf mention spéciale, les concentrations sont en a.p.m.. Pour Se vitreux 1 a.p.m. correspond à $3,3 \cdot 10^{16}$ centres/cm³, et pour le cristal, à $3,7 \cdot 10^{16}$ /cm³

Dans le cas des spins 1/2, on peut supposer que 1 a.p.m. = 1 p.p.m. le centre paramagnétique étant constitué par l'atome auquel est associé l'électron non apparié.

Dans le cas où l'impureté est le fer, la concentration en p.p.m. est 0,71 fois celle exprimée en a.p.m.

L'accord entre les valeurs numériques de la concentration en fer obtenues par analyse chimique et par calcul de l'entropie prouve que le fer se trouve déjà dilué à l'état cristallin et donne lieu à une entropie magnétique maximum. Ceci par opposition au cas où il se trouverait principalement concentré dans les joints de grains, à l'état anti-ferromagnétique à ces températures, comme cela a été proposé dans le cas de As_2Se_3 (44) mais pour des concentrations de fer beaucoup plus fortes qu'ici (50 ppm). Cette entropie ne peut donc être augmentée quand on passe à l'état vitreux ; en particulier elle est indépendante d'un déplacement en température de l'anomalie, qui serait provoqué par une variation du champ cristallin. Comme on le voit, sa valeur numérique reste faible devant celle de l'anomalie caractéristique du verre, dans un rapport de l'ordre de 10 (voir tableau I). Il semble donc impossible d'attribuer l'anomalie de l'état vitreux à des impuretés extrinsèques, à moins que d'autres impuretés non analysées n'interviennent fortement dans cet état.

Par contre on pourrait envisager qu'elle puisse être attribuée, du moins partiellement, aux spins de bouts de chaînes couplés par interaction dipolaire. La concentration de spins 1/2 tirée de l'entropie est du même ordre de grandeur que celle du liquide à 250 - 260°C. Ceci correspondrait cependant au cas extrême où la trempe serait suffisamment rapide pour que le verre conserve la structure du liquide à cette température. Malheureusement en prenant pour l'énergie d'interaction la valeur maximum :

$$E = \frac{m_1 m_2}{r^3}$$

et avec $m_1 = m_2 = 1 \mu_B$, on obtient pour une concentration de l'ordre de 1 ppm :

$$E \simeq 10^{-8} \text{ K}$$

L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu ne correspond donc pas du tout à la gamme de température où l'on observe l'anomalie, et l'on devra par la suite envisager d'autres modèles pour l'expliquer.

B - SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

Afin d'apporter des éclaircissements supplémentaires et de vérifier ces conclusions, nous avons procédé à des mesures d'aimantation à très basse température pour analyser le comportement des impuretés magnétiques éventuelles.

Déjà en 1970 et 1971 des mesures de susceptibilité magnétique à basse température sur plusieurs systèmes vitreux tels que GeS, CdAs₂ (41), As₂S_x (42), As₂S₃ et As₂Se₃ (43) mettaient en évidence l'existence d'une composante paramagnétique obéissant à la loi de Curie, se superposant à la susceptibilité diamagnétique. On considérait généralement que ce paramagnétisme avait une origine intrinsèque liée au désordre : il pourrait être dû à des spins non appariés apparaissant sur des liaisons non saturées, par exemple des liaisons covalentes brisées (41-42), ou à des états hautement localisés dans le gap d'énergie du semi-conducteur amorphe (43) qui pouvaient d'ailleurs avoir cette même origine.

En utilisant une loi de Curie :

$$\chi_p = \frac{N \mu^2}{3kT} \quad \text{et} \quad \mu = g \mu_B \sqrt{S(S+1)} = 1,73 \mu_B \quad \text{pour } g = 2, S = 1/2,$$

les concentrations de spins obtenues varient de 10^{17} à $10^{20}/\text{cm}^3$ suivant les systèmes.

Pendant des mesures très récentes reprises sur As₂S₃ et As₂Se₃ (44-45), et sur S et Se (46) montrent que pour des échantillons extrêmement purs la composante paramagnétique disparaît. La limite supérieure de la concentration de spins libres est de $3 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$ pour As₂S₃, As₂Se₃ d'après Di Salvo et al. (44), ainsi que pour S et Se (46), et de $10^{17}/\text{cm}^3$ pour As₂Se₃ pour Gubser et Taylor (45). Dans le cas du sélénium, Bagley et al. (46) ont noté que si le verre avait conservé la structure du liquide au moment de la trempe (à 500°C), ils auraient dû mesurer une concentration de spins de $\sim 6 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$: c'est donc un facteur de l'ordre de 10^2 qui est "perdu" au cours de la trempe.

Nous avons effectué deux séries d'expériences : les unes à température fixe, entre 70 mK et 4,2 K, avec des champs magnétiques variables de 0 à 50 koe ; les autres en champ fixe (31 koe), la température variant de 4,2 à 55 K. Ces mesures ont été faites sur deux échantillons vitreux différents de forme cylindrique ($\emptyset = 7$ mm, $l = 20$ mm), dont le premier a aussi été étudié à l'état recristallisé.

1. Première série d'expériences : M(H) à température fixe, inférieure à 4,2 K

Deux courbes caractéristiques sont portées dans les figures II-5 et II-6. Les résultats peuvent être décomposés en une composante diamagnétique :

$$M_D = \chi_D H$$

plus une contribution paramagnétique qui se sature d'autant plus vite que la température est faible. Si l'on suppose qu'elle suit la relation classique :

$$M_p = N g J \mu_B B_j(x) \quad \text{avec} \quad x = g J \frac{\mu_B H}{kT},$$

où $B_j(x)$ est la fonction de Brillouin,

N : la concentration des centres paramagnétiques,

on obtient à la saturation, c'est-à-dire quand $x \gg 1$,

$$M_S = N g J \mu_B \quad \text{ou} \quad M_S = N g S \mu_B \quad \text{pour les ions du groupe du fer.}$$

Pour $x \ll 1$, la fonction de Brillouin se confond avec sa tangente à l'origine et l'on retrouve la loi de Curie:

$$M_p + M_{po} = N \frac{\mu^2 H}{3kT} \quad \text{ou} \quad \chi_0 = \frac{N\mu^2}{3kT}$$

avec $\mu = g\mu_B \sqrt{J(J+1)}$, moment magnétique effectif

et dans le cas des ions des éléments du groupe du fer :

$$\mu = 4 \mu_B \sqrt{S(S+1)}$$

Nous pouvons donc aussi déduire la valeur de N à partir de la pente à l'origine de la courbe $M_p(H)$. Nous avons déterminé N pour les deux cas déjà envisagés précédemment, savoir :

- les centres paramagnétiques sont des ions de spin $S = 5/2$,
 $g = 2$: par ex. Fe^{+++} , $\mu = 5,92 \mu_B$.

- ou bien des spins électroniques : $J = S = 1/2$, $g = 2$, $\mu = 1,73\mu_B$.

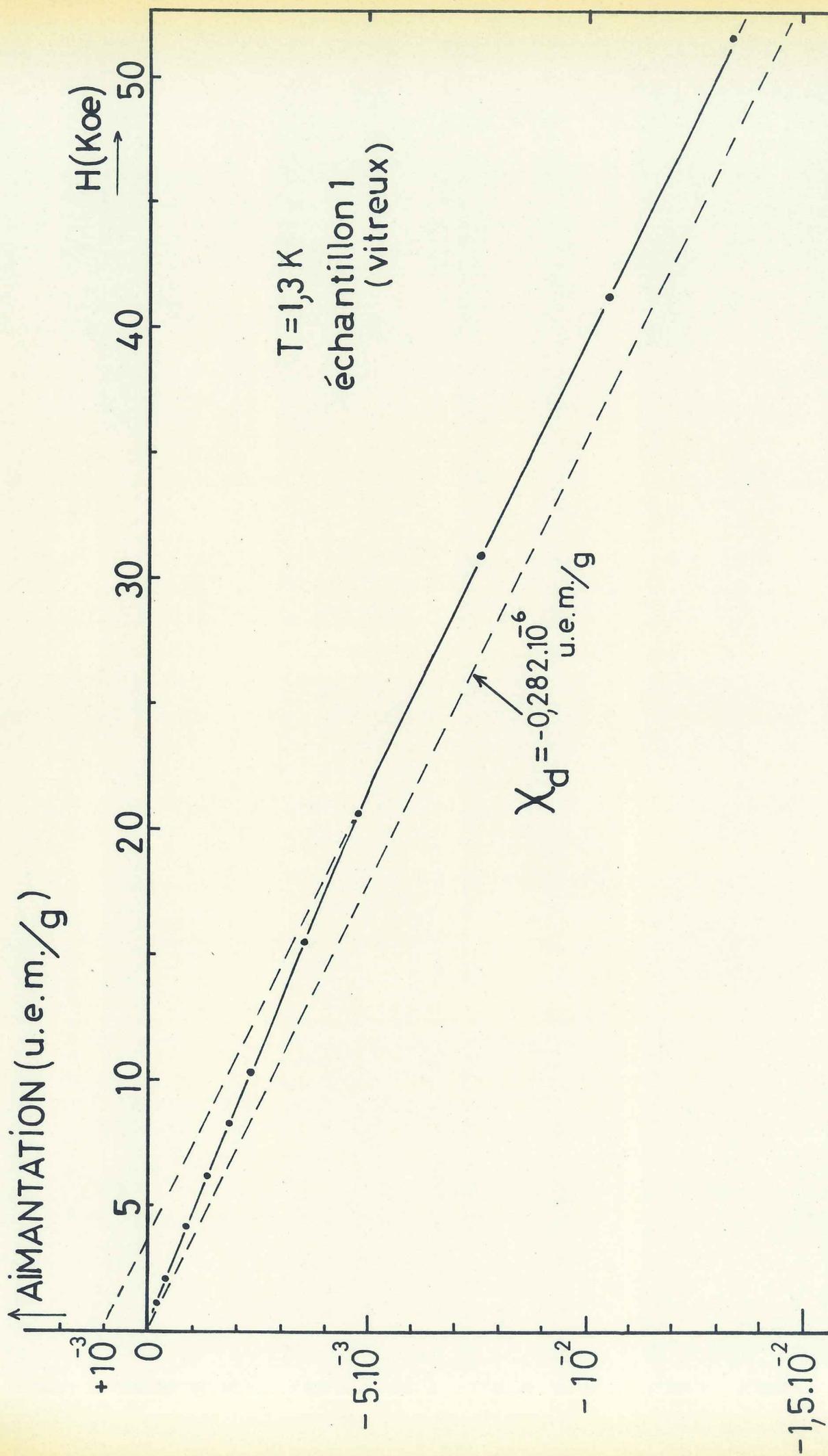


FIG. II-5

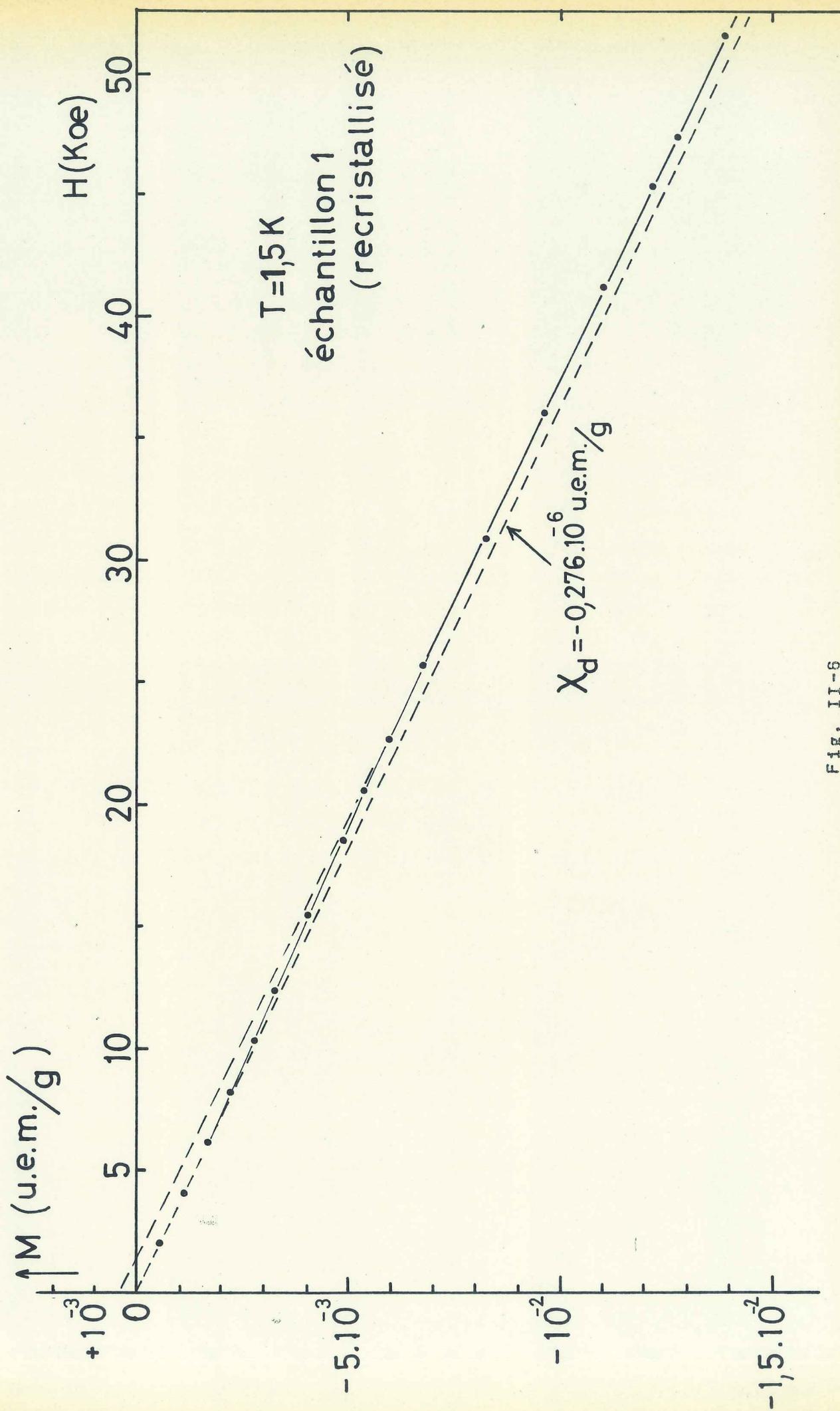


Fig. II-6

Résultats

1) Précision des mesures

Elles ont été effectuées sur un appareil de mesure d'aimantation (47). Le signal correspondant à la composante paramagnétique M_p était le plus souvent très faible et à la limite de détection de l'appareil, pourtant très sensible. Par exemple pour une même température, à plusieurs jours d'intervalle, on peut trouver un décalage systématique pour M total pouvant être proportionnel à H , de l'ordre de 1 à $3 \cdot 10^{-4}$ u.e.m./g pour 30 koe. Ceci peut expliquer la dispersion des valeurs de χ_D de l'ordre de 2 à 3 % ; ceci empêche aussi que l'on puisse vérifier si la variation $M_p(T)$, pour une valeur de champ donnée, suit une loi de Curie puisque l'on est alors obligé de faire appel à plusieurs expériences $M(H)$ correspondant à des températures différentes. La valeur de l'aimantation paramagnétique à saturation, M_s , paraît reproductible à $\pm 10^{-4}$ u.e.m./g près.

2) En ce qui concerne la saturation des courbes $M_p(H)$: si l'on suppose que la composante paramagnétique suit une loi de Brillouin, on doit pouvoir obtenir la valeur de J (ou S) d'après la forme de la courbe. Du fait de la faible amplitude du signal et de la précision des mesures, on ne peut pas déterminer nettement si $S = \frac{1}{2}$ ou $\frac{5}{2}$ pour les différents échantillons. On peut noter de façon générale que la saturation est déjà obtenue pour 10 koe aux températures inférieures à 0,1 K, vers 25-30 koe à 1,5 K et guère avant 40 koe à 4,2 K (dans certains cas, la saturation n'est pas visible à cette température).

3) Nous avons déterminé la valeur de χ_D par la pente finale de la courbe $M(H)$ dans la zone de saturation. Nous avons obtenu :

1er échantillon vitreux - $0,282 \cdot 10^{-6} \leq \chi_D \leq -0,290 \cdot 10^{-6}$ u.e.m./g
 2e échantillon vitreux - $0,280 \cdot 10^{-6} \leq \chi_D \leq -0,282 \cdot 10^{-6}$ u.e.m./g

Ces deux valeurs sont un peu inférieures aux résultats récents de Bagley et al. (46) obtenus par la technique classique de la balance de Faraday entre 1,6 et 80 K :

$$-0,291 \pm 0,003 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m./g}$$

Pour l'échantillon n° 1 recristallisé, nous avons obtenu :

$$- 0,272 \cdot 10^{-6} \leq \chi_D \leq - 0,278 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m./g}$$

valeurs en bon accord avec (46) : $- 0,272 \pm 0,003 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m./g}$.

Remarquons que la différence entre les valeurs de χ_D pour la phase cristalline ou vitreuse est faible, de l'ordre de 3 - 4 %. Ce fait est confirmé par des mesures récentes sur d'autres systèmes vitreux (S , As_2S_3 , As_2Se_3 , $CdAs_2$) qui montrent de faibles accroissements de χ_D (inférieures à 10 %) à la transformation cristal \rightarrow verre quand les matériaux sont très purs ; au contraire, avec des matériaux contaminés par quelques ppm de Fe, on peut observer des augmentations considérables : de l'ordre de 50 % pour As_2S_3 (43-44).

4) Dans le tableau II sont indiquées les concentrations de centres paramagnétiques obtenues à partir des valeurs de l'aimantation à saturation M_S et de la pente à l'origine M_{P_0} . Nous y avons aussi porté celles tirées des expériences $\chi(T)$ à champ fixe, qui seront analysées dans le paragraphe suivant.

Discussion

Rappelons que dans l'échantillon recristallisé ne doivent subsister que les impuretés extrinsèques. Pour le premier échantillon, on obtient des concentrations de centres $S = 5/2$ de 0,5 a.p.m. (à partir de M_{P_0}) à 1 a.p.m. (à partir de M_S), soit 0,3 à 0,7 p.p.m. de Fe^{++} par exemple. Ceci est en accord avec les résultats de l'analyse chimique qui indique $0,45 \pm 0,1 \text{ ppm. Fe}$.

Dans la phase vitreuse doit s'ajouter la contribution des centres intrinsèques : spins électroniques particulièrement. La différence entre les deux états, en supposant que les effets sont purement additifs, conduit à des concentrations de spins $1/2$ de 8 a.p.m. (à partir de M_{P_0}) à 10 a.p.m. (à partir de M_S). Ceci correspondrait à la valeur maximum que l'on puisse obtenir pour le liquide trempé à 250-260°C (4,5 à 10 a.p.m.).

	Courbes M(H)		Courbes X(T)		Analyse chimique (activation)
	A partir de l'aimanta- tion à saturation $M_S = NgS\mu_B$	A partir de la pente à l'origine : $M_{Po} = N \frac{\mu^2 H}{3KT}$ (à T ≈ 1,5 K)	A partir des lois de Curie : $X = \frac{N\mu^2}{3KT}$		
Echantillon	S = 1/2	S = 5/2	S = 1/2	S = 5/2	
1 Vitreux Recristallisé	15 ± 1,5	3 ± 0,3	14 ± 2	1,2 ± 0,2	0,45 ± 0,10 ppm } Fe ou 0,65 ± 0,15 ppm } Ni, Cr, Co Mn < 0,02 ppm
	5,3 ± 1,1	1,05 ± 0,2	6 ± 2	0,5 ± 0,2	
2 - Vitreux	3,8 ± 1,1	0,75 ± 0,25	4 ± 2	0,3 ± 0,2	Fe < 0,2 ppm Ni, Cr, Co, Mn < 0,02 ppm
			12 ± 2	2,2 ± 0,2	
			8,5 ± 1	1,7 ± 0,2	

Tableau II - Concentrations des centres paramagnétiques (en e.p.m.) obtenues à

partir des mesures d'aimantation. Dans tous les cas, on a pris g = 2.

Pour le deuxième échantillon, on ne dispose pas de mesures à l'état recristallisé, ce qui ne permet pas de comparer avec les résultats de l'analyse chimique pour ce qui concerne les impuretés extrinsèques. L'analyse montre que la concentration en fer est réduite au moins dans un rapport 2 ou 3 par rapport à l'échantillon précédent. Si nous supposons ici aussi que dans le verre se superpose la contribution des spins 1/2, on obtiendrait alors pour ceux-ci des concentrations de l'ordre de 3 apm à partir de M_s , ou 1,5 apm à partir de M_0 , en prenant une concentration de 0,2 ppm de fer.

De toutes façons ces valeurs sont beaucoup plus faibles que pour le premier échantillon.

2) Deuxième série d'expériences : $\chi(T)$ à champ magnétique fixe

On a choisi un champ magnétique de 31 koe pour obtenir une sensibilité suffisante des mesures. Cependant cette valeur est assez élevée pour provoquer des écarts à la loi de Curie pour l'aimantation aux températures inférieures à 5 K si $S = 1/2$ et à 10 K pour $S = 5/2$. Nous avons mesuré l'échantillon n° 1 à l'état recristallisé entre 4,2 et 55 K et le deuxième échantillon vitreux entre 1,5 et 55 K. Les résultats concernant ce deuxième échantillon sont portés en figure II-7 dans un diagramme $\chi = f(1/T)$. Un tel diagramme présuppose une loi de Curie et permet de déterminer la susceptibilité diamagnétique pour $\frac{1}{T} = 0$, puisque la susceptibilité totale est donnée par :

$$\chi = \chi_D + \frac{N\mu^2}{3kT}$$

dans le cas où la loi de Curie est suivie.

Cependant on aurait pu envisager le diagramme plus général :

$$\frac{1}{\chi_P} = f(T), \text{ avec } \chi_P = \chi - \chi_D'$$

une variation linéaire correspondant à une loi de Curie-Weiss :

$$\chi_P = \frac{C}{T - \theta}$$

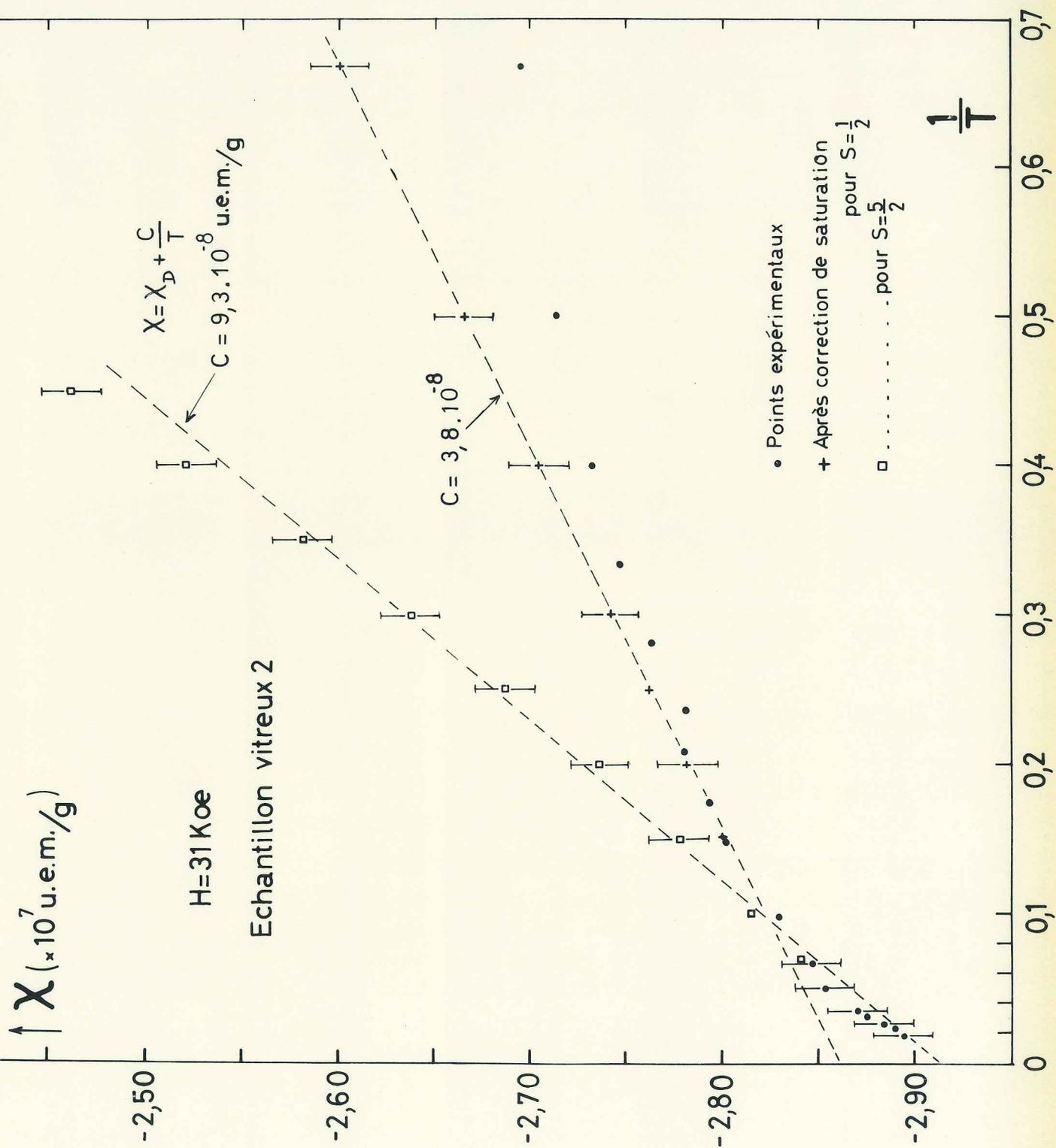


Fig. II-7

Mais dans ce diagramme, l'allure des courbes expérimentales est extrêmement sensible à la valeur de χ_D : nous avons constaté qu'une variation de 1% de χ_D entraîne pour θ des variations de 20 K, θ pouvant passer d'une valeur négative à une valeur positive. La précision sur χ_D n'est pas suffisante pour pouvoir conclure à une valeur de θ , et dans un diagramme $\chi(\frac{1}{T})$ nous avons assimilé les variations de susceptibilité à une loi de Curie.

Nous avons fait les corrections de saturation de la fonction de Brillouin $B_J(x)$, qui ne sont plus négligeables à basse température, dans les deux cas où J (ou S) = 1/2 et 5/2. Les barres d'erreur représentent l'incertitude sur l'aimantation du porte-échantillon. Deux possibilités apparaissent :

a) Avec la courbe corrigée correspondant à $S = \frac{5}{2}$ on obtient, dans la limite de la dispersion expérimentale, une loi de Curie entre 3 K et 50 K environ. Elle correspond à :

$$\chi_D = (-0,291 \pm 0,002) \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m./g et } N_{5/2} = 1,7 \text{ a.p.m.}$$

b) La courbe corrigée correspondant à $S = \frac{1}{2}$ donne une loi de Curie à basse température pour $1,5 \text{ K} \lesssim T \lesssim 10 \text{ K}$, avec

$$\chi_D = (-0,286 \pm 0,002) \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m./g et } N_{1/2} = 8,5 \text{ a.p.m.}$$

Ces deux valeurs de χ_D sont en bon accord avec celles obtenues à partir des courbes $M(H)$.

Avec l'échantillon 1 recristallisé, pour lequel les mesures ont été faites au-dessus de 4,2 K, on a aussi ces deux possibilités :

a) Soit une loi de Curie entre 4,2 K et 55 K correspondant à $S = \frac{5}{2}$ avec :

$$\chi_D = - (0,274 \pm 0,002) \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m./g (valeur en bon accord avec les résultats des courbes } M(H) \text{) et } N_{5/2} = 2,2 \text{ a.p.m.}$$

b) Soit une loi de Curie à basse température seulement, entre 4 K et 7 K, correspondant à $S = \frac{1}{2}$ avec :

$X_D = -(0,268 \pm 0,002) \cdot 10^{-6}$ u.e.m./g (en moins bon accord avec les courbes $M(H)$, et $N_{1/2} = 12$ a.p.m.

Si l'on compare ces concentrations reportées dans le tableau II, à celles obtenues à partir de l'aimantation à saturation M_s des expériences $M(H)$, on constate que pour les deux possibilités envisagées, et pour chaque échantillon, elles se trouvent multipliées par un facteur voisin de 2.

Dans le cas de l'échantillon recristallisé, les concentrations d'impuretés obtenues par la loi de Curie sont trop élevées par rapport à ce que donne l'analyse chimique.

Di Salvo et al. (44) ont attribué à la présence de l'ordre de 3 p.p.m. de Fe^{3+} l'existence d'une loi de Curie entre 6 K et l'ambiante sur des échantillons de As_2S_3 vitreux. Aux températures inférieures à 6 K, ces auteurs notent une forte déviation à la loi de Curie et éliminent l'hypothèse de la saturation paramagnétique, ce qui les conduit à envisager comme seule origine possible pour cette déviation le splitting par le champ cristallin pour des ions de spin $S > 1/2$. Cependant cette déviation est considérablement atténuée quand on fait la correction de saturation paramagnétique pour les ions Fe^{3+} , qui est loin d'être négligeable en-dessous de 6 K. En ce qui nous concerne, les concentrations de fer ou d'éléments du groupe du fer sont dix fois moins importantes et il semble évident que d'autres centres paramagnétiques interviennent.

Conclusion

En conclusion il existe des différences pour les propriétés magnétiques à l'état vitreux et cristallisé et aussi suivant les échantillons vitreux : on retrouve le même phénomène qu'en chaleur spécifique.

Il est difficile de dire si les centres paramagnétiques observés sont des spins libres ou des ions extrinsèques. Il est probable que l'on ait une contribution des deux catégories. L'analyse chimique indique la présence de fer dans l'échantillon 1 en concentration non négligeable par rapport à l'échantillon 2 et à l'échantillon étudié en chaleur spécifique ; mais le fer seul ne permet pas d'expliquer les valeurs de l'aimantation à saturation pour les deux

échantillons vitreux. On peut donc penser qu'il faille attribuer la différence à des ions extrinsèques d'une autre nature ou aux spins libres. Cependant il est frappant de remarquer que l'amplitude de l'aimantation (M_S ou M_{PO}) dans les échantillons vitreux est en gros proportionnelle à la concentration de fer.

Des mesures de chaleur spécifique et d'aimantations sur des échantillons dopés avec du fer, ainsi que des mesures d'aimantation à plus basse température devraient permettre de mieux préciser la forme ou l'amplitude des contributions respectives.

II - B₂O₃ VITREUX

Nous avons ensuite mesuré B₂O₃ qui présente la particularité d'avoir une structure "compacte" par rapport aux autres systèmes tels que SiO₂, GeO₂, Se. Dans l'hypothèse où l'on interpréterait l'anomalie de chaleur spécifique avec un modèle de transition-tunnel qui sera discuté plus loin, cette structure peut modifier fortement les possibilités de tunneling par rapport aux autres structures "ouvertes", et ainsi se traduire par une dépendance en température de l'anomalie assez différente.

Structure

A l'heure actuelle la structure qui rend le mieux compte de nombreuses données expérimentales telles que la viscosité, la spectroscopie I.R. et Raman (48), la R.M.N. sur le noyau B¹¹ (49), l'analyse fine aux R.X. (50), est celle d'un réseau désordonné à trois dimensions de triangles plans BO₃, chaque oxygène pouvant être partagé avec une autre unité BO₃. La majeure partie de ces unités se trouvent sous forme de groupements boroxols B₃O₆.

D'autres structures, telles que le modèle moléculaire B₄O₆ ou le modèle quasi-cristallin, ne sont plus retenues actuellement.

Echantillons

Deux échantillons préparés de façon très voisine ont été mesurés, l'un entre 0,1 et 1,1 K, l'autre entre 50 mK et 0,8 K.

La principale difficulté technique concernant B₂O₃ est le caractère très hygroscopique de ce matériau : ceci nécessite d'une part l'élimination de l'eau contenue dans le produit d'origine par un traitement sur le matériau en fusion, d'autre part la conservation des échantillons sous vide et leur protection contre l'humidité de l'air, particulièrement pendant le montage sur l'appareillage.

Le matériau d'origine est de l'anhydride borique Merck (Suprapur) pour lequel on donne les concentrations maximales d'impuretés suivantes : Pb : 0,1 p.p.m., Cu : 5.10⁻² p.p.m., Zn : 0,1 p.p.m., Fe : 5.10⁻² p.p.m., SiO₂ : 0,5 p.p.m.

Il est fondu dans un creuset en Pt-Rhodié 10 % puis porté à 1300°C. A cette température on effectue un barbotage par circulation d'argon sec pendant quelques heures pour éliminer l'eau contenu dans le produit de départ. Ce traitement est beaucoup plus efficace que celui qui consiste à maintenir le produit à haute température (1200 - 1300°C), même sous vide, pendant plusieurs dizaines d'heures (51). Nous l'avons vérifié sur nos échantillons par spectroscopie I.R. entre 1 et 2,5 μ (voir fig. II-8). Un tel traitement de 24 heures à 1200°C (courbe a), même prolongé à 72 heures, laisse toujours apparaître des pics d'absorption dus à OH. Par contre, ceux-ci ont pratiquement disparu lorsque l'on fait passer un courant d'argon pendant 4 heures à 1300°C (courbe b). Nous avons fait ce traitement pendant 3 heures pour le premier échantillon et 4 heures pour le deuxième, sans voir pratiquement de différence sur les spectres d'absorption I.R.

Le liquide est ensuite versé dans un tube en Vycor tapissé intérieurement avec une feuille de Pt-Au (5 %), afin de lui donner la forme cylindrique adaptée à nos mesures : diamètre = 20 mm, longueur = 8 cm. Les échantillons sont alors recuits pendant 10 - 15 heures à une température de 250°C, un peu inférieure à celle de la transition vitreuse : 280°C. Puis on laisse le four se refroidir doucement, en quatre heures environ, jusqu'à 150°C. Les échantillons sont alors sortis et conservés sous vide.

Avant d'être montés dans l'appareillage, ils sont enduits d'une pellicule de graisse (Apiezon N) qui les protège de l'humidité. Cependant, lors de séjours prolongés dans l'atmosphère, la surface se transforme en acide borique mais la transformation reste superficielle et n'affecte pas la masse de l'échantillon : il n'y a pas apparition de raies d'absorption I.R. qui révélerait la présence de OH. Nous avons vérifié l'amorphicité par la méthode du diagramme des poudres en R.X. La densité de l'échantillon 2 est de 1,828 g/cm³. Les poids des échantillons sont de 82,8 et 99,5 g. L'analyse chimique par activation faite sur l'échantillon 1 a donné : Pt < 5 p.p.m., Mn < 0,2 p.p.m., Fe < 10 p.p.m., Co < 0,5 p.p.m., Cr < 2 p.p.m.

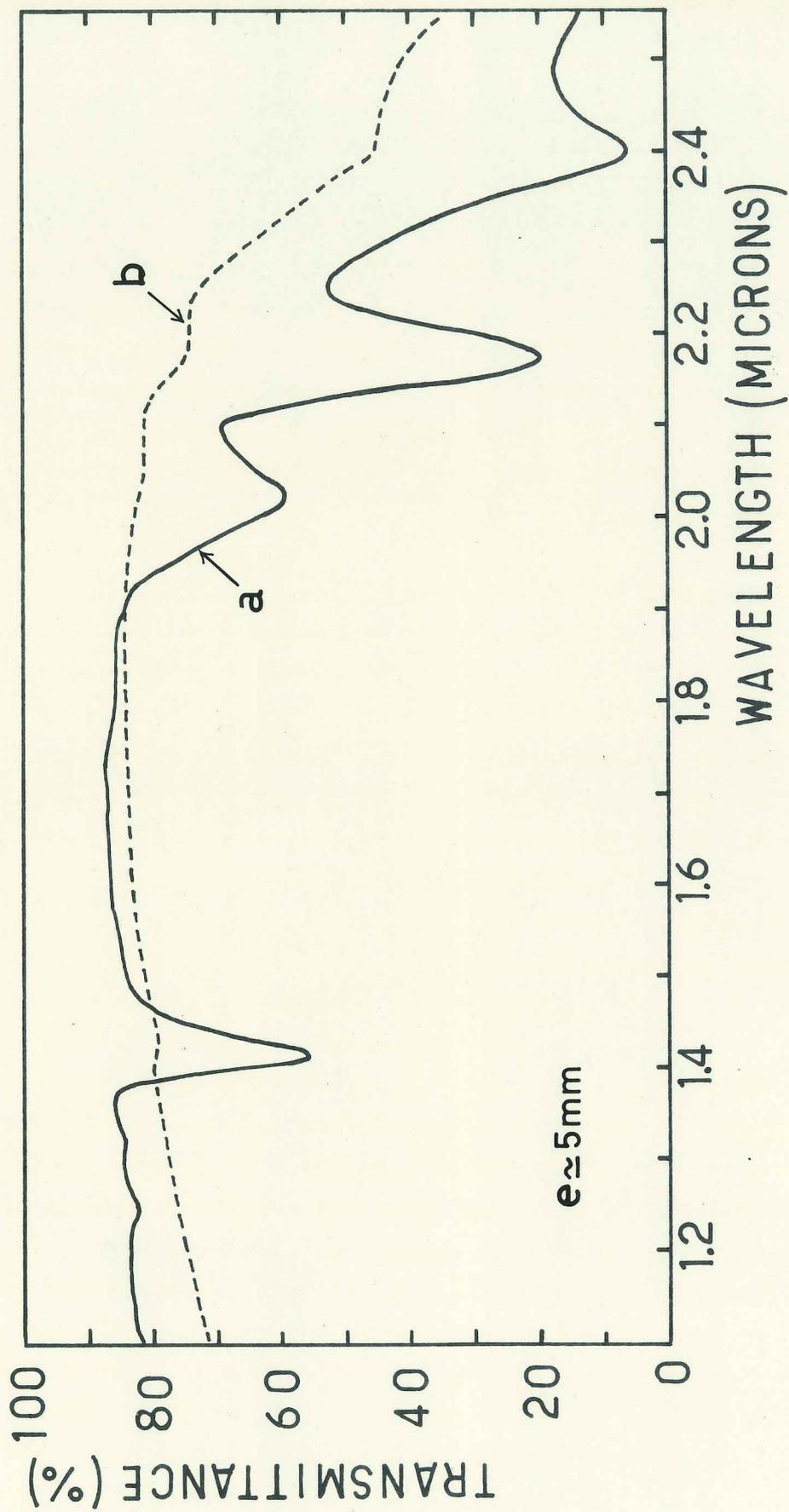


FIG. II-8

Mesures

Le premier échantillon a été mesuré entre 0,1 et 1,1 K par la méthode "quasi-adiabatique". Pour le deuxième, mesuré entre 50 mK et 0,8 K, nous avons utilisé la technique transitoire avec fuite thermique déjà employée avec le sélénium ; quelques points de vérification sans fuite thermique effectués entre 0,10 et 0,15 K nous ont donné des résultats identiques. Ces mesures sont décrites plus en détail dans l'annexe "techniques expérimentales". Indiquons qu'avec cette technique nous avons pu faire des mesures jusqu'à 30 mK environ ; cependant en-dessous de 50 mK la capacité calorifique de l'échantillon devient trop faible devant celle des addenda pour être obtenue avec une précision suffisante, ce qui limite actuellement nos résultats à cette température.

Afin de pouvoir soustraire la capacité calorifique réelle des addenda et non plus une valeur calculée plus approximative, mais qui était suffisante pour les températures supérieures à 0,1 K, nous avons réalisé plusieurs séries de mesures sur le deuxième échantillon entier, puis découpé en deux morceaux. En prenant les résultats deux par deux, on peut obtenir la chaleur spécifique du B_2O_3 et la capacité calorifique des addenda par un système de relations linéaires entre les capacités calorifiques mesurées, pondérées selon les poids respectifs de B_2O_3 .

Au cours des expériences sur les deux morceaux est apparue une difficulté : en-dessous de 120 mK, pour chaque point de chaleur spécifique, le retour à l'équilibre présentait deux régimes successifs caractérisés par deux constantes de temps τ_1 différentes, sans qu'il soit possible a priori de choisir l'une des deux. Nous avons obtenu un bon accord, à quelques pour-cents près, entre les trois différentes expériences en dépouillant les mesures avec la première phase du régime transitoire, de constante de temps la plus faible, alors que la deuxième phase donnait des résultats tout à fait inconsistants. Ce sont ces résultats que nous donnons maintenant.

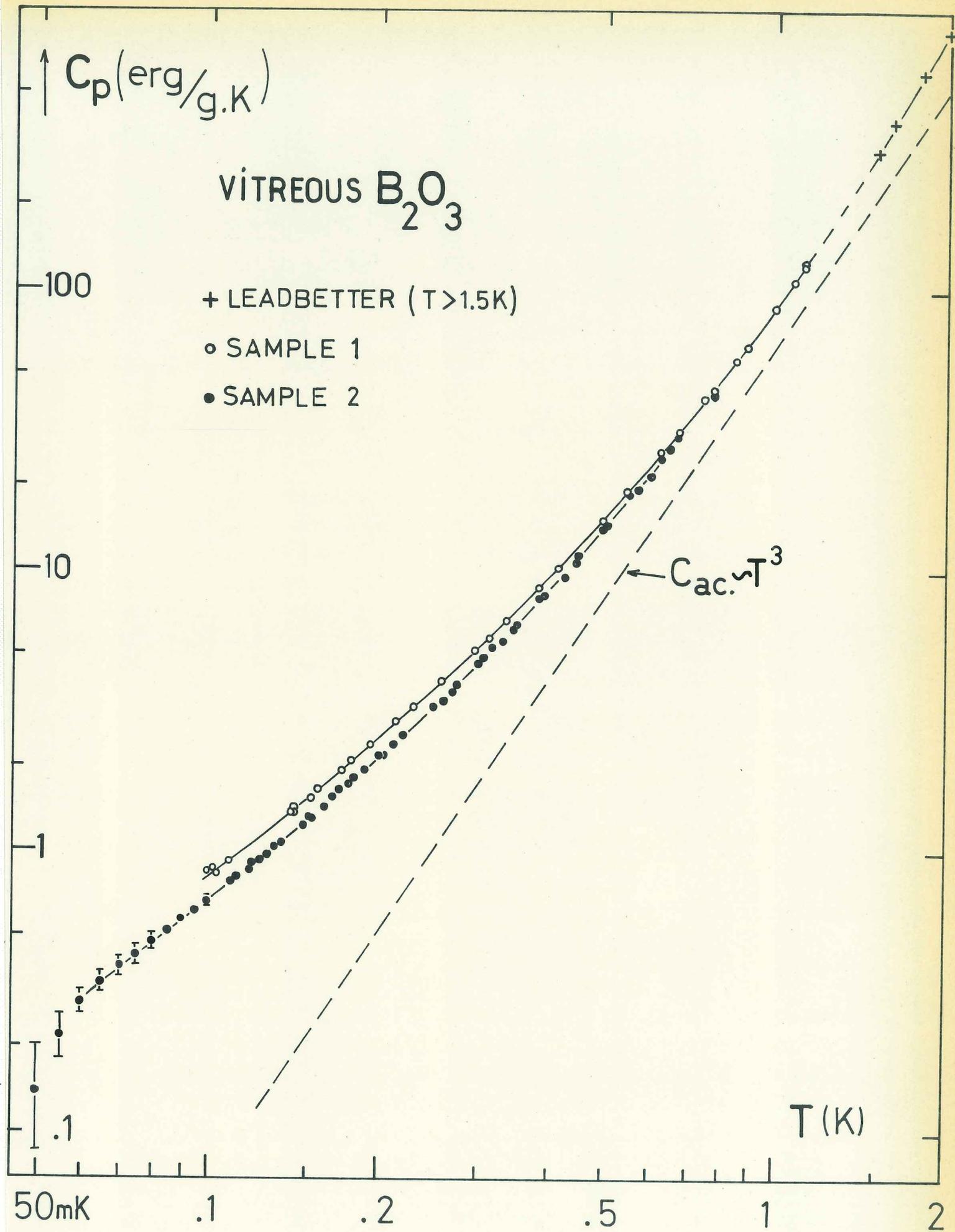


Fig. II-9

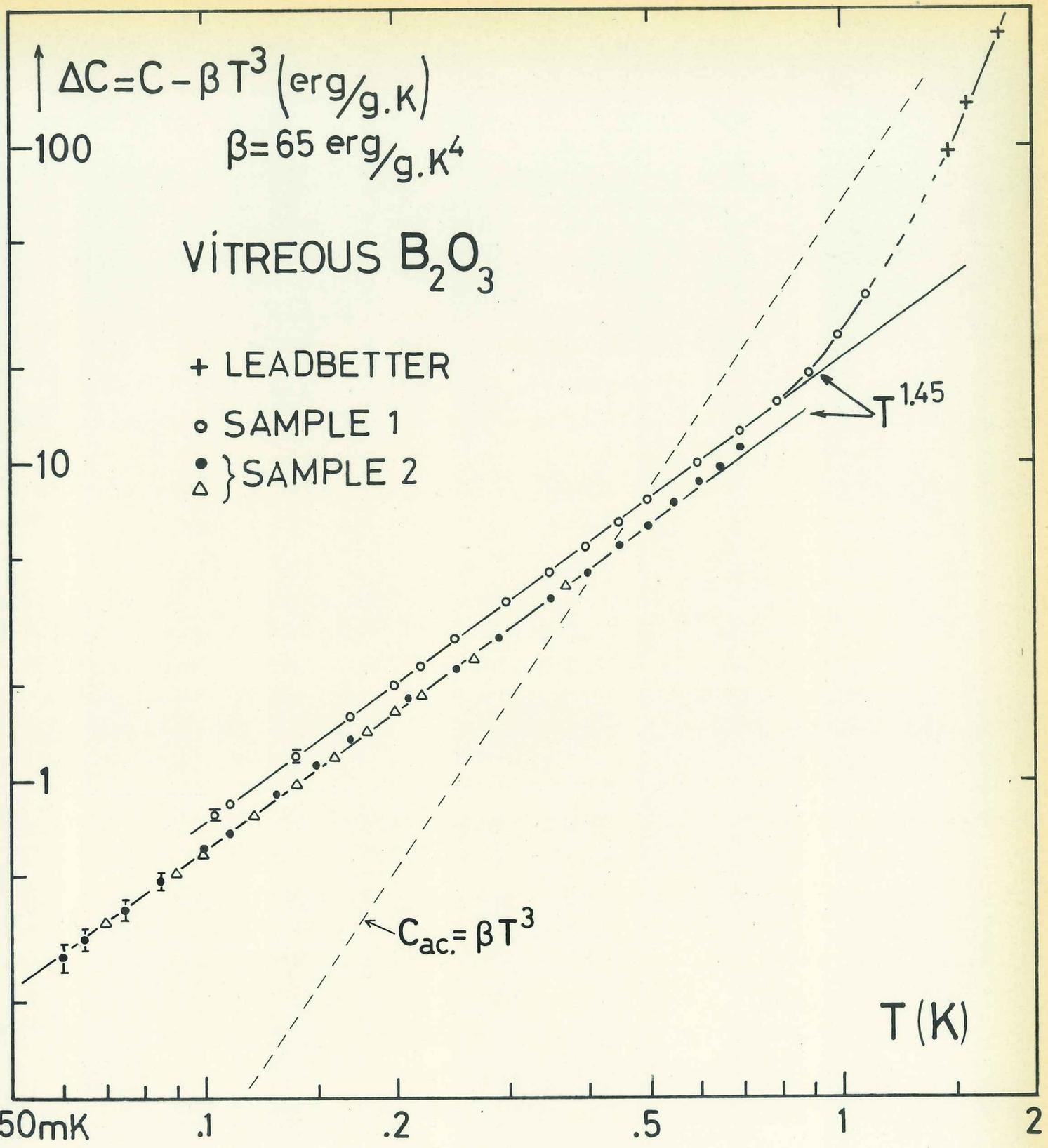


Fig. II-10

Résultats

Sur la figure II-9, nous avons porté les valeurs de la chaleur spécifique en fonction de T pour les deux échantillons. Nos mesures semblent en bon accord avec les résultats de Leadbetter (54) au-dessus de 1,5 K, bien que les données manquent entre 1,1 et 1,5 K. Il existe un écart entre les résultats des deux échantillons qui va en grandissant vers les basses températures, de l'ordre de 20 % à 0,1 K.

Pour les deux courbes, on observe ici encore une forte déviation par rapport à la limite acoustique en T^3 (C_{ac} sur la figure) ; la chaleur spécifique du deuxième échantillon varie comme $T^{1,6}$ en-dessous de 0,15 K. Il semble d'autre part que la chaleur spécifique décroisse plus rapidement que cette loi en-dessous de 60 mK, mais l'imprécision des mesures ne permet pas de l'affirmer à l'heure actuelle. Ceci doit être vérifié par des expériences ultérieures.

Notons de plus que la valeur de la chaleur spécifique à 0,1 K est du même ordre de grandeur (≈ 1 erg/g.K) que pour différents autres verres inorganiques tels que Se, SiO_2 , GeO_2 .

Si l'on suppose encore qu'il existe des phonons à très basse température, il faut soustraire de la chaleur spécifique totale la contribution élastique. La difficulté concerne le choix de la vitesse du son qui est assez sensible à la concentration de OH^- , d'après les mesures de Kurkjian (53). Les valeurs de la vitesse du son à 300 K, suivant les échantillons, sont les suivantes :

Echantillon	ρ (g/cm ³)	v_l (cm/S) _{300 K}	v_t (cm/S) _{300 K}	v_{Debye} (cm/S) _(0°K)
"humide"	1,837	$3,474 \cdot 10^5$	$1,900 \cdot 10^5$	$2,185 \cdot 10^5$
"sec"	1,820	$3,362 \cdot 10^5$	/	/

Suivant la densité, on observe un écart de 3,3 % pour v_l .

On n'a pas de donnée pour v_t de l'échantillon "sec".

A partir des vitesses du son extrapolées à 0 Kelvin, on peut calculer la contribution acoustique de la chaleur spécifique : $C_{ac.} = \beta T^3$.

Pour l'échantillon "humide" : $\beta = 64 \text{ erg/g.K}^4$.
 Pour B_2O_3 "sec" on ne connaît pas v_t . En supposant que v_t suit la même variation que v_l entre les deux états, on obtient

$$\beta = 71 \text{ erg/g.K}^4$$

La densité de notre échantillon 2 est intermédiaire entre celles données par Kurkjian. On peut penser que la limite acoustique correspondante est aussi comprise entre ces valeurs.

Nous avons donc calculé $\Delta C = C - \beta T^3$ pour différentes valeurs de β . Pour β compris entre 60 et 70 erg/g.K^4 , valeurs proches de celles données par Kurkjian, ΔC est représentée par une loi du type T^n sur un intervalle étendu de température. Quand β est supérieur à 70 erg/g.K^4 , un creux apparaît dans la courbe vers 0,6 K qui ne paraît pas avoir une origine physique. En donnant à β les valeurs limites de 60 et 70 erg/g.K^4 , on obtient pour les deux échantillons des variations correspondantes en $T^{1,50}$ et $T^{1,40}$.

Nous avons porté dans la figure II-10 les variations $\Delta C(T)$ pour $\beta = 65 \text{ erg/g.K}^4$, valeur qui correspond pour ΔC à une dépendance en température continue sur le plus grand intervalle de température. Pour l'échantillon 2, on a porté les points expérimentaux obtenus à partir de deux couples de mesures différents, mettant en jeu l'ensemble des trois expériences. Les lois de variations pour les deux échantillons sont alors :

$$C_1 = 21.T^{1,45} + 65 T^3 \text{ erg/g.K}^4 \text{ entre } 0,1 \text{ et } 0,7 \text{ K pour l'échantillon 1.}$$

$$C_2 = 17,5.T^{1,45} + 65 T^3 \text{ erg/g.k}^4 \text{ entre } 60 \text{ mK et } 0,6 \text{ K pour l'échantillon 2.}$$

D'autre part la conduction thermique d'un autre échantillon, préparé de façon identique aux deux premiers, a été mesurée entre 0,1 et 1,3 K. On constate une variation en $T^{1,90} - T^{1,95}$ entre 0,1 et 0,5 K. Aux températures supérieures, la dépendance en température devient progressivement moins rapide, annonçant l'amorce du plateau observé jusqu'ici dans tous les systèmes amorphes.

Discussion

Stephens et Pohl (55) ont aussi mesuré la chaleur spécifique et la conduction thermique de B_2O_3 vitreux entre 0,1 et 1K environ. Ils trouvent pour la chaleur spécifique des valeurs plus élevées que les nôtres dans toute la gamme de température explorés: l'écart est de 100% à 0,1K et de 30% à 1K. Il semble qu'avec ces dernières valeurs, le raccordement avec les résultats de Leadbetter à 1,5K soit plus difficile que dans notre cas. Par contre les résultats sont concordants pour la conduction thermique. Ces auteurs indiquent une variation de K en $T^{1,98}$ aux plus basses températures.

L'écart entre les valeurs de la chaleur spécifique peut peut-être s'expliquer par des différences dans la préparation des échantillons. Stephens indique que l'échantillon a été déshydraté sous vide à 200°C pendant une nuit. Or l'on sait (51) qu'un tel traitement ne permet pas d'éliminer totalement l'eau contenue dans le produit de départ, qui est ici de l'acide borique. Par contre le traitement que nous avons utilisé pour nos échantillons par barbotage d'argon sec à haute température, est beaucoup plus efficace. Notons que la méthode expérimentale que nous avons utilisée ne doit pas être en cause car c'est la même (en particulier l'un des thermomètres était commun aux deux expériences) qui nous a permis de trouver un terme en T pour le second échantillon de sélénium, de la même valeur que celui obtenu par Zeller et Pohl (8).

L'analyse des résultats est aussi différente dans les deux cas. Stephens et Pohl analysent la chaleur spécifique, non seulement du B_2O_3 mais de différents systèmes vitreux, suivant la loi :

$$(1) \quad C_p = AT + BT^3$$

Elle est déterminée par l'accord avec les données expérimentales dans le plus grand intervalle de température, par exemple entre 0,1 et 0,7K, dans un diagramme $\frac{C}{T} = f(T^2)$; A et B étant les coefficients de la droite dans ce diagramme. Dans le cas de B_2O_3 , ces auteurs donnent :

$$A = 13 \text{ erg/g.K}^2$$

$$B = 110 \text{ erg/g.K}^4$$

L'échelle T^2 renforce en fait l'importance des "hautes" températures, disons au-dessus de 0,2 - 0,3K, dans la détermination de la droite ; or dans cette région peut déjà apparaître l'influence de l'"excès" haute-température.

Notre démarche est assez différente : nous retranchons de la chaleur spécifique mesurée la contribution acoustique et nous déterminons la loi de variation de l'anomalie par les résultats aux plus basses températures afin que l'influence de l'"excès" soit la plus faible possible. Ce point sera discuté plus en détail par la suite.

Ainsi nos résultats sur B_2O_3 , comme ceux obtenus auparavant avec un premier échantillon de sélénium, montrent des écarts importants à la loi en T de l'anomalie de chaleur spécifique observée par ailleurs sur de nombreux systèmes vitreux (8) - (55). Cette variation en $T^{1,45}$ pourrait être attribuée à la structure "compacte" du B_2O_3 . Dans un modèle de transition-tunnel, qui sera discuté dans le paragraphe suivant, cette structure conduirait à un tunneling plus difficile que pour des systèmes "ouverts", du fait de la diminution des cavités. Une adaptation de ce modèle permettrait de rendre compte à la fois de la loi en $T^{1,9}$ pour la conduction thermique, loi pratiquement universelle pour les verres, et de cette anomalie de chaleur spécifique.

III - DISCUSSION GENERALE

Analyse des résultats

Au fur et à mesure de la présentation des résultats de chaleur spécifique nous avons vu qu'une fois soustraite la contribution élastique de Debye, nous obtenions pour l'anomalie résiduelle les lois de variations suivantes :

- Pour deux échantillons de sélénium préparés de façon différente :

$$\left. \begin{array}{l} \Delta C_1 = AT^{0,5} \\ \Delta C_2 = A'T \end{array} \right\} \text{ pour } T \lesssim 0,20 - 0,25 \text{ K}$$

- Pour deux échantillons de B_2O_3 préparés de façon à peu près identique :

$$\Delta C = AT^{1,45} \text{ pour } T \lesssim 0,7 \text{ K}$$

avec un écart de 20% sur le coefficient A pour les deux échantillons.

Les résultats obtenus avec le deuxième échantillon de Se sont en accord avec ceux de Zeller et Pohl (8). Par contre pour le premier échantillon de Se et pour les deux échantillons de B_2O_3 nous observons une dépendance en température de l'anomalie différente de la loi en T donnée par ces auteurs pour Se, et par Stephens et Pohl (55) pour B_2O_3 , ainsi que pour une dizaine de systèmes amorphes différents.

En plus de l'écart observé pour les valeurs numériques, on doit aussi constater, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, que la méthode d'analyse des résultats est différente dans les deux cas.

En se plaçant dans un diagramme $\frac{C}{T} = f(T^2)$ dans lequel le comportement des points expérimentaux serait approximativement linéaire dans une large gamme de température (par exemple entre 0,1 et 0,7 K), ces auteurs présupposent en quelque sorte une loi du type :

$$(1) \quad C_p = AT + BT^3$$

où A et B sont considérés comme des paramètres ajustables.

En particulier B est différent de la limite acoustique de Debye, et ses valeurs sont systématiquement plus fortes (de 20 à 200 % suivant les systèmes).

L'utilisation de l'échelle en T^2 accentue l'influence des températures les plus élevées dans la détermination de la droite d'équation (1). Par suite peut intervenir dans C_p la contribution des modes d'"excès", prépondérante à quelques Kelvin, mais dont la queue basse-température peut s'étendre jusqu'à 0,2-0,3 K : par exemple dans le cas du sélénium, en supposant que l'anomalie en T se poursuit à plus haute température indépendamment de l'"excès", leurs valeurs respectives seront du même ordre de grandeur à 0,5 K. Ceci peut donc expliquer que le coefficient B soit plus élevé que la limite acoustique.

De plus, si l'anomalie ne suit pas une loi en T aux plus basses températures, mais en T^α avec $\alpha \neq 1$, cela n'apparaîtra dans le diagramme $\frac{C}{T} = f(T^2)$ sous la forme d'une déviation par rapport à la droite moyenne qu'au voisinage de l'origine et d'une façon apparemment peu significative.

On peut s'en rendre compte dans le cas de B_2O_3 (fig. II-11) pour lequel nous avons porté nos résultats expérimentaux en $\frac{C}{T} = f(T^2)$ ainsi que la droite moyenne de Stephens. Nous avons déjà noté la différence importante dans les valeurs numériques ; il est intéressant de constater que nos résultats peuvent être aussi représentés par une loi du type (1) dans une large gamme de l'échelle T^2 . Pour l'échantillon 1, on obtient un bon accord jusqu'à $T = 1$ K. Les valeurs de B correspondantes (78-80 erg/g.K⁴ pour les deux échantillons) sont effectivement supérieures à celle de la limite acoustique qui est de l'ordre de 65-70 erg/g.K⁴.

Ce n'est qu'aux plus basses températures, pour $T^2 \lesssim 0,1$ soit $T \lesssim 0,3$ K, qu'apparaît pour nos échantillons une déviation à cette loi. Il n'est malheureusement pas possible de vérifier si une telle déviation existe aussi dans le cas de Stephens, car ce dernier n'indique que la droite moyenne et non les points expérimentaux.

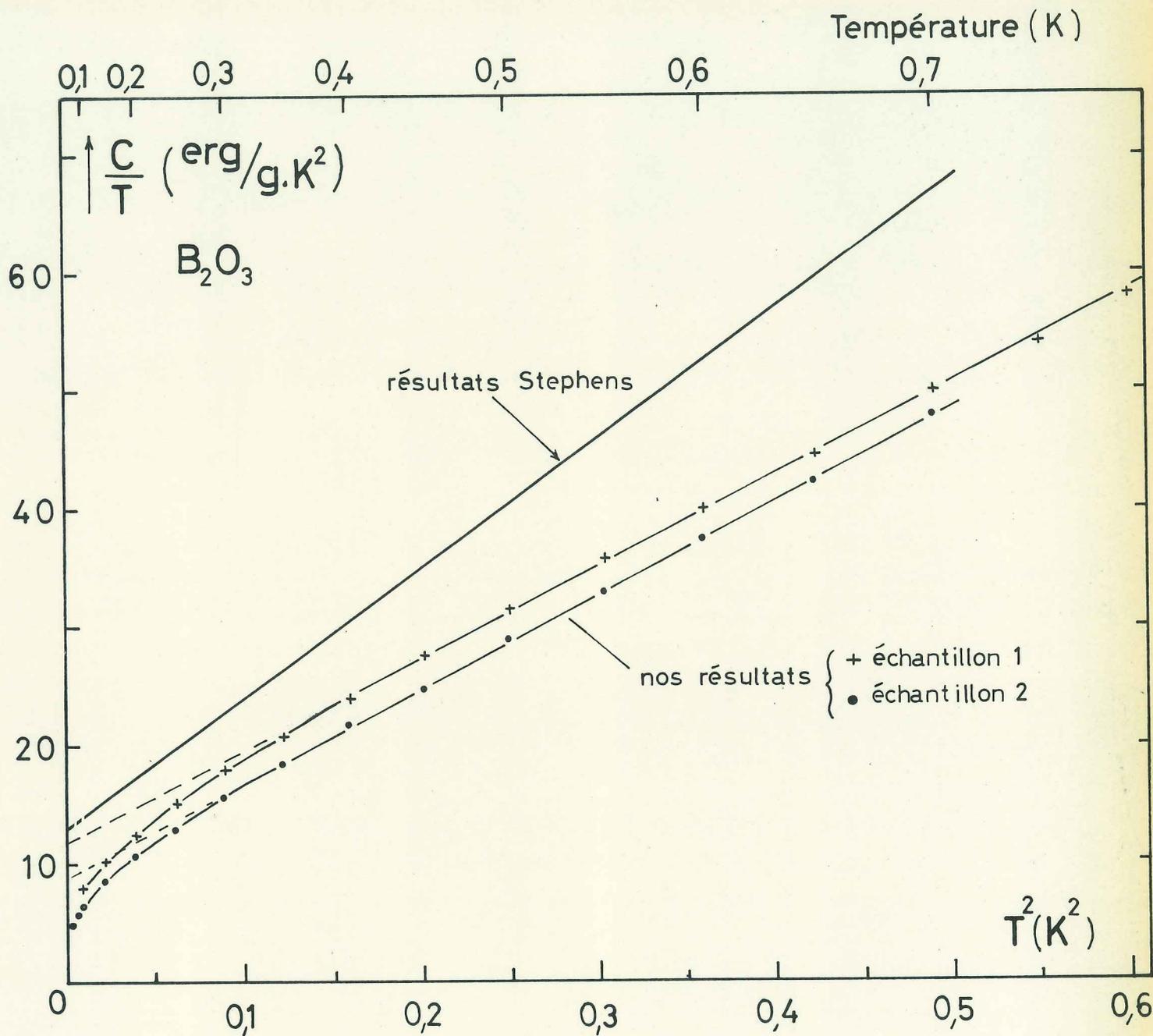


Fig. II-11

les droites représentent une loi $C = AT + BT^3$

	A (erg/g.K)	B (erg/g.K ⁴)
Stephens	13	110
nos résultats {	échantillon 1	11,5
	échantillon 2	8,7
limite acoustique		65-70

Par contre, nous analysons l'anomalie en retranchant de la chaleur spécifique totale la vraie contribution acoustique :

$$\Delta C = C - \beta T^3,$$

et sa dépendance en température est alors déterminée par les résultats aux plus basses températures, contrairement à l'analyse précédente. Du fait que l'on ne privilégie pas une loi en T a priori, des variations en T^α de l'anomalie apparaissent nettement dans un diagramme $\Delta C(T)$, avec des valeurs de α pouvant être différentes de 1.

Ainsi pour B_2O_3 on obtient une dépendance très nette en $T^{1,45}$ dans un intervalle de température de l'ordre d'une décade (fig. II-10). De plus, si l'on suppose que cette anomalie en T^α est d'origine différente de celle de l'"excès" on peut facilement déterminer leurs contributions respectives à ΔC , en admettant que la loi T^α se poursuit à plus haute température.

En analysant de cette façon les résultats de Zeller et Pohl sur GeO_2 , nous constatons pour ΔC une variation en $T^{0,7}$ entre 0,1 et 0,35 K, alors qu'ils définissent une loi en T comme pour les autres systèmes.

Il nous semble donc qu'une loi du type $AT + BT^3$ ne fasse que décrire dans une gamme intermédiaire de température la somme de l'anomalie basse-température et de la queue de l'excès haute-température (à supposer qu'ils soient indépendants), se superposant à la contribution acoustique, mais ne représente pas d'une façon générale l'expression d'un phénomène physique réel.

Quant à l'anomalie basse-température elle-même, ces différents résultats remettent en question l'universalité de la loi en T . Cependant plusieurs modèles théoriques qui interprètent une telle variation ont déjà été proposés, et nous allons les rappeler rapidement, et voir dans quelle mesure ils peuvent rendre compte de nos résultats.

Indiquons auparavant un résultat expérimental important pour la discussion des différents modèles : de récentes expériences d'absorption ultra-sonore sur SiO_2 effectuées dans deux laboratoires différents (56-57) ont montré des effets de saturation en-dessous de 1 K, pour des fréquences des hypersons de l'ordre du GHz ($0,1 \text{ K} \approx 2 \text{ GHz}$) et des intensités incidentes aussi faibles que 1 erg/sec.cm^2 .

Rappelons enfin que la conductibilité thermique de tous les systèmes étudiés jusqu'ici tend vers une loi limite en $T^{1,8} - T^2$ aux plus basses températures.

Différents modèles proposés

a) Modèle de Fulde-Wagner (58)

On suppose dans ce modèle qu'il existe toujours des phonons acoustiques et qu'ils interagissent avec des mécanismes de relaxation de structure caractéristiques du verre, mais dont l'origine n'est pas précisée. Le temps de relaxation structurel diverge doucement quand $T \rightarrow 0$, suivant la loi :

$$\tau \sim AT^{-\nu}, \quad \nu > 0$$

La vitesse du son dépend de la température par l'intermédiaire de ce temps de relaxation. On obtient deux régimes limites :

$$\text{pour } \omega\tau \ll 1 \quad V = V_0 \quad (\text{vitesse du son de Debye pour les très basses fréquences :}$$

$$\omega = v_0 q)$$

$$\text{pour } \omega\tau \gg 1 \quad V = V_\infty$$

Dans la zone de température correspondant à $\omega\tau = 1$, il y aura transition entre les deux régimes de vitesse du son et il apparaîtra une contribution supplémentaire à la chaleur spécifique de Debye, sous la forme :

$$\Delta C = C - C_D \sim T^{3-3\nu} \quad \text{si } \nu < 1; \text{ cette expression étant valable à toute température.}$$

Par contre si $\nu \geq 1$, on retrouve la loi de Debye quand $T \rightarrow 0$.

Pour la conduction thermique, ce sont les phonons qui doivent véhiculer le flux thermique. A partir de la formule classique :

$$K = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} C_{\text{Debye}}(\omega) v_0 \ell(\omega) d\omega$$

on aboutit à une variation de K en $T^{1+\nu}$ quand $T \rightarrow 0$. Ces auteurs ont interprété les variations de $K(T)$ et $C(T)$ pour SiO_2 en prenant $\nu = \frac{2}{3}$, ce qui donne :

$$\begin{cases} \Delta C \sim T \\ K \sim T^{5/3} = T^{1.7} \end{cases}$$

La valeur du paramètre ν n'est pas justifiée par un argument physique, mais seulement par le bon accord avec l'expérience. En effet il s'agit d'un modèle phénoménologique très général, ne proposant aucun mécanisme physique particulier pour expliquer l'origine des processus de relaxation.

Nos résultats de chaleur spécifique sur B_2O_3 ne peuvent être interprétés dans ce cadre, puisqu'une variation de ΔC en $T^{1.5}$ correspondant à $\nu = 0.5$ entraîne pour K une variation en $T^{1.5}$, en désaccord avec la loi $T^{1.90} - T^{1.95}$ observée expérimentalement.

Enfin le modèle ne peut expliquer les effets de saturation de l'absorption ultrasonore car c'est un modèle classique de continuum où le nombre d'états accessibles pour le système n'est pas limité.

Contrairement à Fulde et Wagner, Rosenstock et Anderson et al. proposent des modèles microscopiques, associant les modes de vibrations de basses fréquences à des défauts structurels concernant un atome, ou un groupe limité d'atomes.

b) Reprenant une idée antérieure (13), Rosenstock suppose que ces modes sont associés à des atomes vibrant dans des cavités

et faiblement liés au reste du "réseau" (59). La fréquence propre d'un tel oscillateur est :

$$\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{m}}$$

α : force de rappel

m : masse de l'oscillateur

Ces vibrations se superposent aux modes acoustiques du réseau sans les modifier. En assimilant ces atomes faiblement liés au réseau au cas limite de la particule libre dans la boîte, et en faisant l'hypothèse d'une distribution :

$$\eta(\sigma) = a\sigma^1,$$

où $\sigma = \frac{h^2}{8mL^2}$ représente l'écart en énergie de deux niveaux consécutifs, avec L : côté de la cavité approximée à un cube, on aboutit à une contribution à la chaleur spécifique de la forme :

$$\Delta C \sim T^{1+1}$$

La distribution de la dimension des cavités est obtenue à partir de $\eta(\sigma)$ par :

$$N(L) dL = \eta(\sigma) d\sigma$$

$$N(L) \propto - \frac{\eta(\sigma)}{mL^3}$$

Dans le cas particulier où $\Delta C \propto T$, donc $\eta(\sigma) = C^{te}$, on obtient :

$$N(L) \sim L^{-3}$$

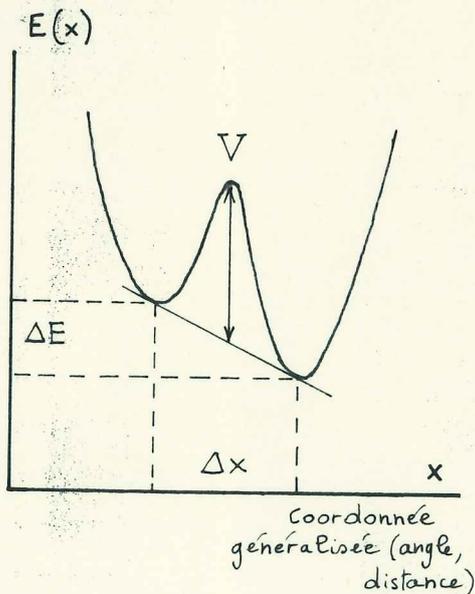
Notons d'abord qu'une telle distribution en L^{-3} n'a aucune justification physique.

Ce modèle ne peut pas rendre compte des effets de saturation de l'absorption ultrasonore : dans le cas de

la particule libre dans la boîte il existe un nombre très élevé de niveaux énergétiques possibles, ceux de plus faible énergie étant également espacés, ce qui empêchera le phénomène de saturation pour des phonons monochromatiques incidents ayant des énergies $\lesssim 1$ kelvin.

Ceci élimine aussi tout modèle qui ferait intervenir des oscillateurs harmoniques puisqu'il existerait alors un grand nombre de niveaux énergétiques équidistants. De sorte que seul un modèle à deux niveaux, ou d'un nombre très faible de niveaux, avec $\Delta E \sim kT$ pour $T \lesssim 1$ K, permettra d'expliquer la saturation.

c) P.W. Anderson, Halperin, Varma (60), et d'autre part Phillips (61) ont proposé un modèle basé sur le caractère métastable des verres : il doit exister des atomes ou groupes d'atomes qui peuvent transiter par effet tunnel entre deux positions d'équilibre. Le schéma énergétique $E(x)$ (voir ci-contre) correspond à un double puits de potentiel asymétrique, caractérisé par une



hauteur de barrière V et une différence d'énergie ΔE entre les deux niveaux accessibles. Il existerait dans le verre une distribution étendue en énergie d'une part de la hauteur des barrières, d'autre part de l'écartement des niveaux ΔE . En particulier, dans la gamme de température où ces états seraient prépondérants pour la chaleur spécifique ($0,1 \lesssim T \lesssim 1$ K), les valeurs de ΔE correspondantes seraient de l'ordre de $10^{-4} - 10^{-5}$ eV.

En fait, parmi tous les états possibles, seule une fraction serait "accessible" par les mesures de chaleur spécifique : ceux pour lesquels la barrière de potentiel V n'est pas trop haute pour que le tunneling puisse avoir lieu pendant la mesure (soit $10^{-10} < t < 10^3$ sec), c'est-à-dire que le temps de relaxation de l'état tunnel doit être inférieur au temps de mesure :

$$(1) \quad \tau < t_0$$

Ce temps de relaxation est relié à la hauteur de la barrière par :

$$\tau = \alpha e^{2\lambda} \quad \text{avec} \quad \lambda \propto \sqrt{mV} \Delta x$$

m : masse de l'atome ou du groupe d'atomes "tunnelant"

La condition (1) se traduit par :

$$\lambda < \lambda_{\max}$$

$$(2) \quad \text{ou} \quad \lambda_{\max} = \frac{1}{2} \text{Log} \left(\frac{t_0}{\alpha} \right) \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\alpha} \simeq 10^{12} \text{ sec}^{-1}$$

Dans le cas de SiO_2 , si m = masse de l'atome d'oxygène et $\Delta x \simeq 1 \text{ \AA}$, on obtient :

$$V_{\max} \simeq 0,2 \text{ eV}$$

D'après la forme du double puits, on doit avoir :

$$|\Delta E| \lesssim V$$

$$\text{donc} \quad |\Delta E| \lesssim 0,1 \text{ eV} \sim 1 \text{ 000 K}$$

Ceci est en accord avec le fait que la différence d'énergie entre les configurations doit être inférieure à kT_g puisqu'au-delà de la température de transition vitreuse, le verre devient fluide et toutes les configurations sont possibles. Or 1 000 K représente un bon ordre de grandeur pour T_g .

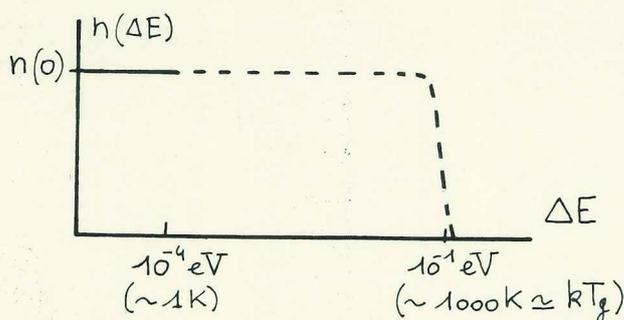
La distribution $n(\Delta E)$ des états tunnel, qui tient compte, pour une valeur de ΔE donnée, de toute la distribution des barrières ayant des valeurs de V dans la bonne gamme, s'étendrait donc dans un large domaine d'énergie. Seule la queue très basse-énergie de cette distribution serait observable en chaleur spécifique, quand les autres contributions (phonons, modes localisés) deviennent négligeables devant

elle, ce qui ne se produit qu'en-dessous de 1 kelvin.
La contribution de ces états à la chaleur spécifique se fera sous la forme d'une distribution d'anomalies de Schottky, soit :

$$\Delta C = \int_0^{\infty} n(\Delta E) C_{Sch.} d\Delta E$$

$$\text{où } C_{Sch.} = k \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} \quad \text{si } x = \frac{\Delta E}{kT}$$

On obtiendra pour ΔC une variation linéaire en fonction de T si l'on suppose que la distribution des états accessibles $n(\Delta E)$ est plate sur l'échelle de kT correspondant à $T \lesssim 1$ K, et si $n(\Delta E)$ est continue et différente de zéro quand $\Delta E \rightarrow 0$, ainsi que nous l'indiquons sur la figure suivante :



Ceci conduit à :

$$\Delta C = n(0) k^2 T \int_0^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx$$

$$(3) \quad \underline{\Delta C \propto n(0) k^2 T}$$

Remarques :

- Si l'on fait une estimation du nombre de ces états correspondant aux hauteurs de barrières convenables, dans le cas de SiO_2 , et à $\Delta E \leq 0,1$ eV, on obtient 1/250 du nombre total de tétraèdres SiO_4 , soit dans une dimension un tétraèdre sur six ou sept.

- On voit d'après (2) que le nombre de barrières "accessibles" augmente logarithmiquement avec le temps de mesure, de sorte que C doit aussi varier comme :

$$C \sim \text{Log} \left(\frac{t_0}{\alpha} \right)$$

Or $\frac{t_0}{\alpha} = 10^{12} \times t_0$ (sec), et il est impossible expérimentalement de faire varier t_0 dans des proportions telles qu'une variation de C soit décelable.

Pour la conduction thermique, le modèle suppose une absorption résonnante des phonons acoustiques véhiculant le flux thermique, par les mêmes modes qui sont à l'origine de l'anomalie de C. Ceci conduit à :

$$l(\omega) \propto \omega^{-1}$$

A partir de la formule cinétique et dans l'approximation du phonon dominant, on obtient :

$$K = \frac{1}{3} C_{ac} v l \implies K \sim T^2$$

Enfin on rend très bien compte des phénomènes de saturation observés sur l'atténuation ultrasonore : quand l'énergie acoustique devient suffisamment grande pour égaliser la population des deux niveaux, l'absorption ultra-sonore diminue en même temps qu'augmente le libre parcours moyen des phonons.

Discussion :

Ce modèle est à l'heure actuelle le seul qui puisse rendre compte à la fois des anomalies des propriétés thermiques et des effets de saturation de l'absorption ultra-sonore.

1 - On peut envisager l'influence de l'histoire thermique de l'échantillon sur l'anomalie de chaleur spécifique. En effet Anderson et al. supposent que les états tunnel à l'origine de l'anomalie constituent la queue d'une distribution d'états configurationnels métastables incluant ceux qui donnent lieu à l'entropie de point zéro du verre (ou entropie de configuration). Dans la distribution des barrières de hauteur V,

cette queue correspondrait aux valeurs de V relativement faibles. Or, ces états dépendent des conditions de formation du verre et en particulier du passage à T_g au cours de la trempe.

Il serait donc intéressant de vérifier de façon systématique l'influence de la trempe, et plus particulièrement de la vitesse de refroidissement au passage à T_g , sur l'anomalie de chaleur spécifique. C'est peut-être même ce qui peut expliquer la différence entre les deux échantillons de sélénium.

L'inconvénient dans le cas de ce système est que l'on risque d'obtenir des structures du verre différentes (concentrations relatives d'anneaux et de chaînes) si l'on fait varier les vitesses de refroidissement au-dessus de T_g .

2- On peut interpréter les résultats obtenus sur B_2O_3 en supposant que la structure du système influe sur les possibilités de tunneling.

Anderson et al. notent que ces états configurationnels devraient être assez différents dans des verres de structures différentes et qu'il est assez surprenant, d'après les résultats de Zeller et Pohl, que l'on retrouve pour des systèmes aussi variés des amplitudes voisines pour le terme linéaire, ce qui implique des distributions $n(\Delta E)$ similaires.

Or B_2O_3 présente une structure "compacte" par rapport à des systèmes à structures "ouvertes" tels que Se , SiO_2 , GeO_2 . Ceci implique que les réarrangements de structure par effet tunnel à l'échelle de plusieurs unités structurales soient beaucoup plus difficiles, ce qui devrait donc conduire à des lois intermédiaires entre T et T^3 pour la chaleur spécifique.

On peut analyser la loi en $T^{1,5}$ en développant le modèle de la façon suivante (62) : si l'on impose une hauteur maximum V_{max} aux barrières de potentiel, ceci conduit à une énergie de couplage minimum C_{min} entre les états tunnel, puisque cette énergie est reliée à V par :

$$C = C_0 e^{-\lambda} \quad \text{avec} \quad \lambda \propto \sqrt{V}$$

Une borne inférieure sur C introduit aussi une borne sur les différences d'énergie ΔE entre défauts tunnel :

$$\Delta E_{\min} = \sqrt{C_{\min}^2}$$

et pour $\Delta E < \Delta E_{\min}$, $\eta(\Delta E) = 0$.

La présence d'un gap à très basse énergie dans la distribution $\eta(\Delta E)$ peut alors entraîner une loi de variation en T^α , avec $\alpha > 1$, pour l'anomalie. Cependant on n'observerait cette loi T^α que sur un intervalle de température pas très étendu, au maximum de l'ordre d'une décade, et à plus haute température l'anomalie devrait recouvrir la loi en T .

D'autre part, pour les températures inférieures à $\frac{\Delta E_{\min}}{k}$, la variation de la chaleur spécifique devrait être plus rapide que $T^{1,5}$: ce point n'a pu être vérifié expérimentalement à cause de l'imprécision des résultats en-dessous de 60 mK.

En ce qui concerne la conduction thermique, une variation en T^2 ne serait pas incompatible avec $\Delta C \sim T^{1,5}$.

d) Aucun des modèles précédents ne peut apporter d'explication au sujet de la susceptibilité magnétique. Or dans le cas du sélénium nos mesures ont montré l'existence d'une loi de Curie correspondant à des concentrations de spins du même ordre que celles que l'on peut associer à l'anomalie de chaleur spécifique pour $T < 1$ K.

Pour expliquer la susceptibilité des semi-conducteurs amorphes, Kaplan et al. (63) font appel à l'existence d'états électroniques localisés qui seraient responsables d'une composante paramagnétique obéissant à la loi de Curie et aussi d'une variation linéaire en T de la chaleur spécifique. Mais ce modèle n'interprète ni la conduction thermique, ni l'absorption ultra-sonore.

Il s'agit d'un système d'électrons localisés soumis à une énergie de répulsion coulombienne et ayant une distribution continue d'états d'énergie à une particule dans la bande interdite. Ces états singlets sont à l'origine d'une loi de Curie de susceptibilité et d'un terme linéaire en T de chaleur spécifique, auquel peut s'ajouter une anomalie de Schottky en présence d'un champ magnétique.

Il est difficile de déterminer des ordres de grandeur et de faire une comparaison quantitative avec les résultats expérimentaux, car les expressions dépendent de paramètres qu'il est malaisé d'évaluer. Cependant une corrélation expérimentale entre le terme de chaleur spécifique a et la constante de Curie C a été obtenue par Delhaes et Blondet-Gonte (64) dans l'étude à basse température de graphites non cristallins, dont le comportement semble être bien interprété qualitativement par ce modèle.

En prenant dans le cas du sélénium $a = 7,5 \text{ erg/g.K}^2$ et $C = 4 \cdot 10^{-8} \text{ u.e.m./g}$ (qui correspond à 8,5 a.p.m. de spins $S = 1/2$, soit $2,8 \cdot 10^{17} / \text{cm}^3$: voir tableau II), on obtient par rapport à la relation établie pour les graphites une valeur $\frac{a}{C}$ deux fois plus élevée, ce qui est en relativement bon accord.

Cependant si elle s'applique bien au cas du graphite de faible résistivité électrique à température ambiante (10^5 à $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$), cette théorie est probablement plus difficilement applicable à des corps isolants tels que Se , SiO_2 , GeO_2 . Pour le sélénium par exemple, on a $\rho_{300 \text{ K}} \simeq 10^{14} - 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$. En effet dans ce cas, si l'on suppose que l'équilibre thermique entre les électrons est établi par un processus de "hopping" via les phonons, on obtient à très basse température des temps de relaxation considérables du fait de la très faible conductibilité.

De plus, à l'heure actuelle la présence de spins dans le sélénium vitreux n'a pu être mise en évidence par R.P.E. En particulier les expériences d'Abkowitz (65) et d'Agarwal (67) entre 1,2 et 300 K ainsi que celles

d'Abdullaev et al. (66) entre 77 et 300 K, n'ont montré aucun signal détectable pour des échantillons très purs. Pour Agarwal, la concentration maximum de spins non appariés est de $10^{14}/\text{cm}^3$.

Nous-mêmes avons fait des expériences de R.P.E. sur divers échantillons vitreux préparés dans des conditions de trempe variables. A la température ambiante et à 77 K nous n'avons détecté aucun signal, ce qui implique, dans la limite où les temps de relaxation restent assez grands pour que les raies ne soient pas trop élargies, que la limite supérieure de la concentration de spins doit être de l'ordre de 10^{12} à 10^{13} spins/cm³. A 4,2 K apparaît un signal très faible, de l'ordre de grandeur de la cavité à vide, que nous n'avons pas encore étalonné.

Ces valeurs, moins de 10^{14} spins/cm³, sont bien inférieures à celles obtenues par susceptibilité magnétique et chaleur spécifique : de l'ordre de $10^{17}/\text{cm}^3$ spins 1/2, mais tous les centres ne sont peut-être pas détectables par R.P.E.

Nous avons fait l'hypothèse, dans la discussion de nos résultats expérimentaux, qu'une origine possible était magnétique intrinsèque, due aux spins de bouts de chaînes et on peut se demander dans quelle mesure ils correspondent aux états localisés de cette théorie. Cependant, nos concentrations de spins 1/2 correspondent au cas extrême où la trempe du liquide serait suffisamment rapide pour que le verre conserve la structure moléculaire du liquide : ceci semble assez improbable étant donné les dimensions des échantillons utilisés pour ces mesures, particulièrement en chaleur spécifique. Rappelons que d'autres auteurs (46) ont constaté pour le sélénium que la concentration de spins dans le solide était réduite dans un facteur 100 par rapport à celle du liquide au moment de la trempe (à 500°C).

Dans le cas où il s'agirait principalement de spins de bouts de chaînes, une vérification consisterait à tremper un échantillon à partir du liquide surfondu à plus

basse température qu'actuellement : 150°C par exemple. A cette température la théorie prévoit que le nombre de bouts de chaînes est réduit dans un facteur 20 par rapport à 250 - 260°C. Mais cela peut entraîner aussi une modification de structure et il serait difficile de séparer les deux contributions.

Conclusion

Parmi tous les modèles envisagés, il semble que ce soit celui des transitions tunnel qui permette d'interpréter la plus grande partie des résultats expérimentaux (chaleur spécifique, conductibilité thermique, atténuation ultrasonore) dans cette gamme de température.

Il reflète bien le caractère métastable des verres et permet d'envisager une liaison entre ces diverses propriétés, la chaleur spécifique paraissant la plus sensible, et la structure du système.

Reste la susceptibilité magnétique qui ne peut être expliquée qu'à partir d'un modèle d'électrons localisés.

C O N C L U S I O N

En conclusion, il apparaît que les anomalies de chaleur spécifique et de conductibilité thermique au-dessus de 1 K de Se, SiO_2 et GeO_2 vitreux peuvent être bien interprétées avec le modèle de diffusion résonnante des phonons par des modes localisés. L'intérêt principal de ce modèle étant d'expliquer la relation qui existe entre le plateau de la conductibilité thermique et l'excès de la chaleur spécifique, qui avait déjà été observé pour le système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$.

Il n'est cependant pas possible de préciser l'origine physique de ces modes, en particulier leur relation avec la structure du verre, par les seules mesures thermiques.

Nous nous en tenons actuellement à l'hypothèse assez générale de modes de vibrations non propagatifs, interagissant fortement avec les phonons et réduisant leur libre parcours moyen à une valeur de l'ordre des distances interatomiques pour des fréquences supérieures à la fréquence de coupure ω_R . On a constaté que cette fréquence était très proche pour les trois systèmes étudiés, de l'ordre de $8 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Pour les fréquences inférieures à ω_R , le libre parcours moyen des phonons est alors supérieur à leur longueur d'onde, de sorte que le concept de phonon redevient applicable pour un verre dans le domaine des très basses fréquences.

En-dessous de 1 kelvin la chaleur spécifique présente de nouveau des écarts considérables à la loi de Debye : la composante extra-acoustique varie suivant des lois en T^α aux plus basses températures, avec des valeurs de α comprises entre 0,5 et 1,5 suivant les systèmes.

Ainsi nos mesures jusqu'à 60-70 mK ont montré une variation en T pour un échantillon de Se et en $T^{1,5}$ pour B_2O_3 . D'autre part, avec un deuxième échantillon de Se et un échantillon de GeO_2 mesuré par ailleurs, tous les deux jusqu'à

0,1 K, on obtient des lois en $T^{0,5}$ et $T^{0,7}$ pour cette anomalie.

Il apparaît d'après les résultats des expériences et aussi de notre façon de les analyser, qu'une loi du type $C = AT + BT^3$, affirmée parfois comme universelle, ne soit en fait qu'une première approximation.

On peut difficilement attribuer cette anomalie à des impuretés magnétiques extrinsèques ainsi que nous l'avons établi dans le cas du sélénium, en mesurant successivement le même échantillon sous les phases vitreuse et polycristalline. Une origine électronique qui rendrait aussi compte de la loi de Curie de la susceptibilité magnétique n'est pas à exclure pour ces corps, mais cette hypothèse nécessite des vérifications expérimentales supplémentaires.

Le modèle théorique qui rend le mieux compte actuellement de ces résultats, ainsi que de la variation de la conductibilité thermique en T^2 dans la même gamme de température, est celui basé sur des modes tunnel. En effet, les processus de tunneling qui déterminent la loi de l'anomalie de chaleur spécifique doivent dépendre de la structure microscopique du système. De fait la structure de l'état vitreux ainsi que l'histoire thermique semblent jouer un rôle important comme nous l'ont montré les mesures faites sur deux échantillons de sélénium préparés dans des conditions de trempe différentes, et sur B_2O_3 dont la structure "compacte" en fait un cas particulier vis à vis d'autres systèmes tels que Se, SiO_2 , GeO_2 .

Ceci doit être confirmé par une étude systématique de l'influence de la trempe et des recuits à T_g pour le sélénium.

Il resterait enfin à chercher l'existence éventuelle d'une corrélation entre les anomalies haute et basse température.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) P.G. KLEMENS, Proc. Roy. Soc. (Londres), A208, p. 108 (1951)
- (2) W. REESE, J. of Appl. Phys., 37, 8, p. 3227 (1966)
- (3) G.K. CHANG, R.E. JONES, Phys. Rev., 126, 6, p. 2055 (1962)
- (4) A.C. ANDERSON, W. REESE, J.C. WHEATLEY, Rev. of Sci. Instr.,
34, 12 p. 1386 (1963)
- (5) R.J. KOLOUCH, R.G. BROWN, J. of Appl. Phys., 39, 8,
p. 3999 (1968)
- (6) C.L. CHOY, G.L. SALINGER, Y.C. CHIANG, J. of Appl. Phys.,
41, 2, p. 597 (1969)
- (7) W. REESE, J.E. TUCKER, J. of Chem. Phys., 43, 1, p. 105 (1965)
- (8) R.C. ZELLER, R.O. POHL, Phys. Rev. B, 4, 6, p. 2029 (1971)
- (9) R.B. STEPHENS, G.S. CIELOSZYK, G.L. SALINGER, Physics
Letters, 38 A - 3, p. 215 (1972)
- (10) A.J. LEADBETTER, Phys. and Chem. of Glasses, 9, 1, p. 1,
(1968)
- (11) W. REESE, J. Macromol. Sci. Chem. A 3 (7), p. 1257,
Nov. 1968
- (12) A.E. CLARK, R.E. STRAKNA, Phys. and Chem. of Glasses, 3,
4, p. 121, (1962)
- (13) H.B. ROSENSTOCK, J. Phys. Chem. Solids, 23, p. 859 (1962)
- (14) P.G. KLEMENS, "Physics of non-crystalline solids" -
Conférence de Delft, 1964, p. 175-176, North Holland
Publishing Co, Amsterdam.
- (15) B. DREYFUS, N.C. FERNANDES, R. MAYNARD, Physics Letters
26 A, 12, p. 647 (1968)
- (16) V.V. TARASOV, Phys. Stat. Sol., 20, p. 37 (1967) ;
20, p. 45 (1967) ; 30, p. 147 (1967)
- (17) V.V. TARASOV, New problems in the Physics of Glass - Moscou,
1959 ; version anglaise : S. MONSON, Jérusalem, 1963
- (18) J.E. TUCKER, W. REESE, J. of Chem. Phys. 46, 4, p. 1388,
(1967)
- (19) pour D_1 voir B. WUNDERLICH, J. of Chem. Phys., 37, 6,
p. 1203 (1962)
- (20) C. KITTEL, Phys. Rev. 75, 6, p. 972 (1949)

- (21) J. KRÜGER, Phys. and Chem. of Glasses, 13, 1 p.9 (1972)
- (22) A.J. LEADBETTER, Conf. Inter. sur la diffusion des phonons dans les Solides, Paris - Juillet 1972.
- (23) C.M. GUTTMAN, J. of Chem. Phys., 56, 1, p. 627 (1972)
- (24) A.J. LEADBETTER, J. of Chem. Phys, 51, 2, p. 779 (1969)
- (25) A.J. LEADBETTER, D. LITCHINSKY, Disc. Faraday Society 1970, 50, p.62
- (26) A. AXMANN, W. GISSLER, A. KOLLMAR, T. SPRINGER, Ibid. p.74
- (27) W. BAGDADE, R.H. STOLEN, J. Phys. Chem. Solids, 29, p.2001 (1968)
- (28) R.H. STOLEN, Phys. and Chem. of Glasses, 11, 3, p. 83 (1970)
- (29) P. FLUBACHER, A.J. LEADBETTER, J.A. MORRISON, B.P. STOICHEFF J. Phys. Chem. Solids, 12, 53 (1959)
- (30) G.K. WHITE, J.A. BIRCH, Phys. and Chem. of Glasses, 6 n°3, p. 85 (1965)
- (31) E.W. HORNING, R.A. FISCHER, G.E. BRODALE, W.F. GIAUQUE J. of Chem. Phys. 50, 11, p. 4878 (1969)
- (32) C.L. CHOY, R.G. HUNT, G.L. SALINGER, J. of Chem. Phys. 52, 7, p. 3629 (1970)
- (33) A. EISENBERG, A.V. TOBOLSKY, J. of Polym. Sci., 46, p. 19 (1960).
- (34) G. BRIEGLEB, Z. Phys. Chem., A144, p. 321 (1929) et E.G. GROCHOWSKI, W. BRENNER, J. of non Cryst. Solids, 6, p. 83 (1971)
- (35) R.C. KEEZER, M.W. BAILEY, Mat. Res. Bull., 2, p. 185 (1967)
- (36) D.C. KONINGSBERGER, Thèse, 1971, Eindhoven.
- (37) S.V. DZHALILOV, K.I. RZAEV, Phys. St. Solidi, 20, p. 261 (1967)
- (38) J. CORNET, Communication privée.
- (39) S.S. CHANG et A.B. BESTUL, J. of Chem. Phys., 56, p. 503 (1972), et J. of Research of N.B.S., Vol 75A, n°2, 1971, p.113.
- (40) C.H. MASSEN, A.G.L.M. WEIJTS, J.A. POULIS, Trans. Faraday Soc. 60, p. 317 (1964)
- (41) a - M. MATYÁŠ, Phys. St. Solidi (b) 43, p. K 63 (1971) et (b) J. of Non Crystalline Solids 8 - 10 - p. 592 (1972)
- (42) Z. CIMPL, F. KOSEK, M. MATYÁŠ, Phys. St. Sol. 41, p.535 (1970)

- (43) J. TAUC, A. MENTH, D.L. WOOD, Phys. Rev. Letters, 25
n° 11, p. 749 (1970)
- (44) F.J. DI SALVO, A. MENTH, J. V. WASZCZAK, J. TAUC,
Phys. Rev. (1972)
- (45) D.U. GUBSER, P.C. TAYLER, Phys. Letters, 40 A, n° 1,
p. 3 (1972)
- (46) B.G. BAGLEY, F.J. DI SALVO, J.V. WASZCZAK, Solid State
Comm., 11, p. 89 (1972)
- (47) B. TISSIER et J.L. THOLENCE, à publier
- (48) J. KROGH-MOE, J. of Non Cryst. Sol., 1, p. 269 (1969)
- (49) H. M. KRIZ, P.J. BRAY, J. of Non Cryst. Sol., 6, p. 27
(1971)
- (50) R.L. MOZZI, B.E. WARREN, J. Appl. Cryst. 3, p. 251 (1970)
- (51) C.E. CHANG, W.R. WILCOX, Mat. Res. Bull., 6, p. 1297 (1971)
- (52) C.R. KURKJIAN, J.T. KRAUSE, J. of the Am. Ceram. Soc.,
49, p. 171 (1966)
- (53) C.R. KURKJIAN, communication privée, 1973
- (54) A.J. LEADBETTER, communication privée, 1972
- (55) R.B. STEPHENS, R.O. POHL, Communication privée, 1973
- (56) S. HUNKLINGER, W. ARNOLD, S. STEIN, R. NAVA, K. DRANSFELD,
Phys. Letters, 42 A, 3, p. 253 (1972)
- (57) B. GOLDING, J.E. GRAEBNER, B.I. HALPERIN, R.J. SHUTZ,
Phys. Rev. Letters, 30, 6, p. 223 (1973)
- (58) P. FULDE, H. WAGNER, Phys. Rev. Letters, 27, 19, p. 1280
(1971)
- (59) H.B. ROSENSTOCK, J. of Non Cryst. Solids, 7, p. 123 (1972)
- (60) P.W. ANDERSON, B.I. HALPERIN, C.M. VARMA, Phil. Mag.
25, p. 1, (1972)
- (61) W.A. PHILLIPS, J. of Low Temp. Phys., 7, p. 351 (1972)
- (62) R. MAYNARD, communication privée
- (63) T.A. KAPLAN, S.D. MAHANTI, W.M. HARTMANN, Phys. Rev.
Letters, 27, 26, p. 1796 (1971)
- (64) P. DELHAES, G. BLONDET-GONTE, Phys. Lett., 40 A, 3, p. 242
(1972)
- (65) M. ABKOWITZ, J. Chem. Phys., 46, p. 4537 (1967)
- (66) G.B. ABDULLAEV, N.I. IBRAGIMOV, S.V. MAMEDOV, T.C. ZHUVARLY,
- Phys. St. Solidi, 16, K 113 (1966)
- The Physics of Se and Te, p. 321, Conf. Montreal, Oct.
1967

(67) S.C. AGARWAL, Phys. Rev. B, 7, 2, p. 685, (1973)

(68) INAN-CHEN, T.P. DAS, J. Chem. Phys. 45, 10, p. 3526 (1966)

A N N E X E C A L C U L S

CALCULS EFFECTUES POUR L'ANALYSE DES PROPRIETES THERMIQUES
AU-DESSUS DE 1 KELVIN (Cf. Chapitre I)

(I) CHALEUR SPECIFIQUE DES MODES D'EXCES

Cette contribution s'écrit :

$$\Delta C_{exc.} = \int_{\omega_R}^{\omega_{R'}} g_{exc.}(\omega) \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} d\omega \quad \text{avec } x = \frac{\hbar\omega}{kT}$$

Rappelons que le paramètre ω_R est déterminé à la fois à partir des expériences de conduction thermique et de chaleur spécifique.

a) Sélénium

Un bon accord avec les expériences est obtenu en prenant pour $g_{exc.}(\omega)$ un créneau.

$$g_{exc.}(\omega) = C \frac{\omega}{\omega_R' - \omega_R} = \frac{N_e}{\omega_R' - \omega_R} \quad \text{où } N_e \text{ est le nombre de modes d'excès (ou localisés)}$$

$$\Delta C_{exc.} = \frac{kN_e}{\omega_R' - \omega_R} \cdot \int_{\omega_R}^{\omega_{R'}} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} d\omega = \frac{kN_e}{\theta_R' - \theta_R} \cdot \left[\theta_R' D_1\left(\frac{\theta_R'}{T}\right) - \theta_R D_1\left(\frac{\theta_R}{T}\right) \right]$$

avec $\theta_R = \frac{\hbar}{k} \omega_R$

où $D_1\left(\frac{\theta}{T}\right)$ est la fonction de Debye à une dimension.

b) GeO₂

$G_{exc.}(\omega)$ est donnée par une branche de parabole :

$$g_{exc.}(\omega) = A (\omega - \omega_R)^2$$

ce qui conduit à une expression de la chaleur spécifique de la forme :

$$\Delta C_{exc.} = \frac{3kN_e}{(\theta'_R - \theta_R)^3} \cdot T^3 (I' - I)$$

où $I = \int_0^{\alpha_R} \frac{(\alpha - \alpha_R)^2 \alpha^2 e^\alpha}{(e^\alpha - 1)^2} d\alpha$, intégrale qui a été calculée à l'ordinateur.

c) SiO₂

Une première analyse des résultats expérimentaux entre 2 et 20 K a été faite par Flubacher et al. (29) sous la forme de pics d'Einstein se superposant à une contribution du "réseau" de la forme : $aT^3 + bT^5 + cT^7$. Cependant on ne pouvait rendre compte des résultats expérimentaux de Westrum à plus haute température, c'est-à-dire jusqu'à 900 K.

Nous avons repris cette analyse à partir d'un spectre de Tarasov pour le "réseau", qui donne un bon accord avec les résultats à haute température, et en gardant des pics d'Einstein pour analyser l'excès (voir p. 26 , légende de la figure 2). Notons que Krüger (21) a fait une analyse du même type pour les verres SiO₂ - Na₂O qui donne des résultats en bon accord avec les nôtres, en particulier pour la concentration des modes d'excès.

Influence de la concentration des modes d'excès sur la détermination du spectre

Indiquons brièvement la marche à suivre pour la détermination des modes d'excès : on obtient d'abord la fréquence ω_1 du spectre de Tarasov pour les modes "normaux" par le bon accord avec C_v à haute température, donc en négligeant la contribution des modes d'excès ; ω_3 est alors obtenue à partir de ω_1 par l'expression (4), et la chaleur spécifique des modes "normaux" (ou du "réseau") donnée par (5). Cette chaleur spécifique tend vers $3rR$ à haute température. La différence qui apparaît à plus basse température entre les valeurs expérimentales et cette contribution est attribuée aux modes localisés.

En fait si $\epsilon = \frac{N_p}{3rN}$ est le rapport du nombre des modes d'excès au nombre des modes "normaux", la chaleur spécifique totale, somme des deux contributions, dépassera la limite $3rR$ de $1 + \epsilon$ à haute température. Rigoureusement on doit alors corriger la contribution du "réseau" par le facteur $(1 - \epsilon)$ de façon à ce que la chaleur spécifique totale tende vers :

$$C_v \rightarrow 3r k N (1 - \epsilon) + k N_p = 3rR$$

Ceci modifie l'expression (4) qui donne ω_3 à partir de ω_1 , que l'on garde inchangée :

$$\omega_1 \omega_3^2 = 6rN (1 - \epsilon) \frac{\pi^2 \omega^3}{V}$$

Dans le cas de GeO_2 et SiO_2 pour lesquels ϵ était inférieure à 3 %, nous n'avons pas fait cette correction. Par contre, nous l'avons faite pour le sélénium, où ϵ est de l'ordre de 7 %.

(II) CONDUCTION THERMIQUE

a) Détermination de K_1

On suppose ici que la conduction thermique est assurée à la fois par les modes longitudinaux et transverses, contrairement à Klemens et Chang et Jones qui font l'hypothèse que seuls les modes longitudinaux participent à la conduction.

On a pour le libre parcours moyen l'expression :

$$l(\omega) = \frac{1}{\frac{a}{A} \cdot \frac{\omega^2}{v^2} + \frac{1}{l_2}}$$

et à partir de l'expression de K_1 donnée par (8)

$$(1) \quad K_1 = \frac{A}{a} \cdot \frac{k^2}{2\pi^2 R} T \int_0^{\frac{\theta_R}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \times \frac{dx}{x^2 + \frac{A}{a l_2} \left(\frac{Rv}{kT} \right)^2}$$

Nous avons calculé à l'ordinateur l'intégrale :

$$\int_0^{x_R} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \cdot \frac{dx}{x^2 + y^2}$$

, pour laquelle il n'existe pas de valeurs numériques sauf pour $x_R \rightarrow \infty$.

b) Détermination de K_2

A partir de l'expression (9), il faut distinguer les deux zones du spectre :

- Dans la zone des vibrations tri-dimensionnelles ($\omega < \omega_3$), il n'intervient dans le spectre que les vibrations acoustiques, les modes localisés, ayant une très faible vitesse de groupe, étant exclus.

On a alors :
$$\sum_j v_j G_j(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^2} + \frac{2}{v_t^2} \right) = \frac{3\omega^2}{2\pi^2 \bar{v}^2}$$
 en introduisant la vitesse moyenne \bar{v}

- Dans la zone des vibrations unidimensionnelles ($\omega > \omega_3$), les vibrations optiques n'interviennent pas, pour la même raison que ci-dessus.

Le spectre est alors limité à $\omega_{\max} = \frac{\omega_1}{r}$ où r : nombre d'atomes par maille élémentaire, que l'on a pris ici égal au nombre d'atomes par molécule.

On prend pour densité d'état la même expression que pour la chaleur spécifique.

L'expression de K_2 devient donc :

$$(2) \quad K_2 = \frac{L_0}{3} \int_{\omega_R}^{\omega_3} \frac{k x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \cdot \frac{3\omega^2}{2\pi^2 \bar{v}^2} d\omega + \frac{1}{3} L_0 \bar{v} \int_{\omega_3}^{\omega_{\max}} \frac{k x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \cdot \frac{3rN}{V\omega_1} d\omega$$

d'où

$$(3) \quad K_2 = \frac{L_0}{2\pi^2 \bar{v}^2} \cdot \frac{k^4}{F^3} \left[\frac{\theta_3^3}{3} D_3\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - \frac{\theta_R^3}{3} D_3\left(\frac{\theta_R}{T}\right) \right] + \frac{rL_0 N k}{V \theta_{\max}} \left[\theta_{\max} D_1\left(\frac{\theta_{\max}}{T}\right) - \theta_3 D_1\left(\frac{\theta_3}{T}\right) \right]$$

où D_1 et D_3 sont les fonctions de Debye à une et trois dimensions.

Remarque :

A haute température, c'est-à-dire quand les vibrations unidimensionnelles sont excitées, $K_2(T)$, et par suite $K(T)$, a la même allure que la chaleur spécifique ; ces deux grandeurs seront proportionnelles si $\omega_{\max} = \omega_1$. Ceci provient du fait que $l(\omega) = \text{cte}$, ainsi que l'avait indiqué Kittel (20) en utilisant la formule cinétique :

$$K = \frac{1}{3} C v l .$$

ANNEXES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - MESURES AU DESSUS DE 1 KELVIN

A - Chaleur spécifique - Complément à la publication de la p. 17.

Le principal problème réside ici dans la très mauvaise diffusivité thermique des verres au-dessus de 4 Kelvin. Par rapport au cuivre (type : électrolytique écroui), il existe un rapport de l'ordre de 10^5 dans les diffusivités entre 4 et 20K. A l'époque où nous avons commencé ce travail, une technique de mesure déjà employée par ailleurs (a-b) consistait à utiliser de l'hélium comme gaz d'échange pour réduire les temps de réponse thermique, mais cela empêchait d'obtenir des résultats en-dessous de 2,2K et pouvait présenter des inconvénients pour certains échantillons. Aussi préférons-nous utiliser la méthode adiabatique classique qui permet de faire la mesure sous vide.

Une deuxième difficulté dans le cas du sélénium réside dans sa forte dilatation thermique à basse température, qui est plus proche des polymères (nylon) que des métaux.

En tenant compte de ces deux facteurs, nous avons fait un porte-échantillon permettant d'obtenir des temps de mise en équilibre corrects, mais qui est limité aux échantillons de faibles volumes (quelques cm^3). Le principe en est le suivant (voir figure ci-dessous) : on chauffe simultanément les deux faces d'un échantillon en forme de pastille d'épaisseur a relativement faible (quelques mm) de façon à réduire les temps de réponse thermique interne donnés ici par $\tau = \frac{a^2}{D}$ où D

(a) P. FLUBACHER, A. J. LEADBETTER, J.A. MORRISON, B.P. STOICHEFF, J. Phys. Chem. Solids, 12, 53 (1959)

(b) A.A. ANTONIOU, J.A. MORRISON, J. of Appl. Phys, 36, 6, p. 1873 (1965)

est la diffusivité,

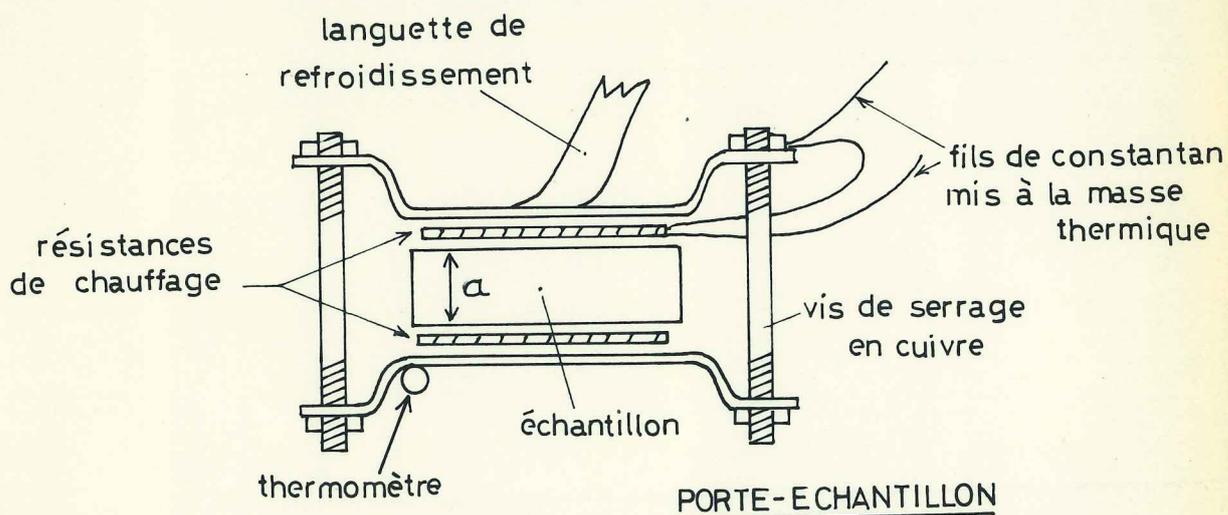
$$D = \frac{K}{\rho C}$$

K : conduction thermique,

C : chaleur spécifique

ρ : densité.

Les résistances de chauffage (jauges de contrainte) sont maintenues en bon contact thermique au moyen de vis de serrage en cuivre dont la longueur est adaptée pour compenser les différences de dilatation thermique entre le métal et l'échantillon. Le thermomètre (résistance de carbone) est placé sur le porte-échantillon afin de contrôler la surchauffe de ce dernier ; la capacité calorifique du groupe de mesure a été calculée de façon à ce que dans le cas extrême où la diffusivité de l'échantillon $\rightarrow 0$, cette surchauffe soit du même ordre de grandeur que le ΔT final ; en fait elle n'a jamais dépassé 20% environ du ΔT d'équilibre. On a obtenu des temps de mise en équilibre maxima de l'ordre de 10 - 15 minutes au-dessus de 10K.



B - Conductibilité thermique - Complément à la publication de la p. 21.

Au-dessus de 1,5K, nous avons mesuré le gradient de température dans l'échantillon suivant la méthode classique à l'aide d'un thermocouple différentiel Au-Fe/chromel. Etant donné la faible conduction thermique de l'échantillon, il faut

faire attention à ce que la résistance thermique montée en parallèle sur l'échantillon, constitué par le fil Au-Fe, reste négligeable par rapport à celle de l'échantillon ; dans ces conditions, il faut que

$$R = \frac{1}{K} \times \frac{l}{S} \gtrsim \text{quelques } 10^5 \text{ deg/Watt}$$

Cependant la méthode classique nécessite pour les échantillons un rapport $\frac{l}{S} \gg 1$; (dans le cas de GeO_2 , on avait $\frac{l}{S} \sim 13$). De sorte que les temps de mises en équilibre thermique du gradient de température dans l'échantillon deviennent ici très longs au-dessus de 20K : par exemple de l'ordre de 12 heures à 77K. Nous avons essayé une autre méthode de type "sandwich", où le rapport $\frac{l}{S}$ est au contraire très inférieur à 1.

Mais cette méthode conçue initialement pour des corps à structure très anisotrope et de bonne conduction thermique comme le graphite, s'est avérée assez délicate à mettre au point dans le cas des verres. Son principal avantage par rapport à la méthode classique est que les temps de mises en équilibre sont beaucoup plus courts : par exemple de l'ordre de 10 minutes à 100K, avec $\frac{l}{S} \sim 0,3$. Nous avons pu ainsi obtenir des résultats jusqu'à 300K qui ont permis de compléter la courbe initiale.

II - CHALEUR SPECIFIQUE EN-DESSOUS DE 1 KELVIN

Les mesures ont été effectuées dans un appareil à désaimantation adiabatique à double étage, construit par M. THOULOZE et décrit par ailleurs (c).

Signalons tout d'abord deux faits qui sont caractéristiques des faibles capacités calorifiques de nos échantillons :

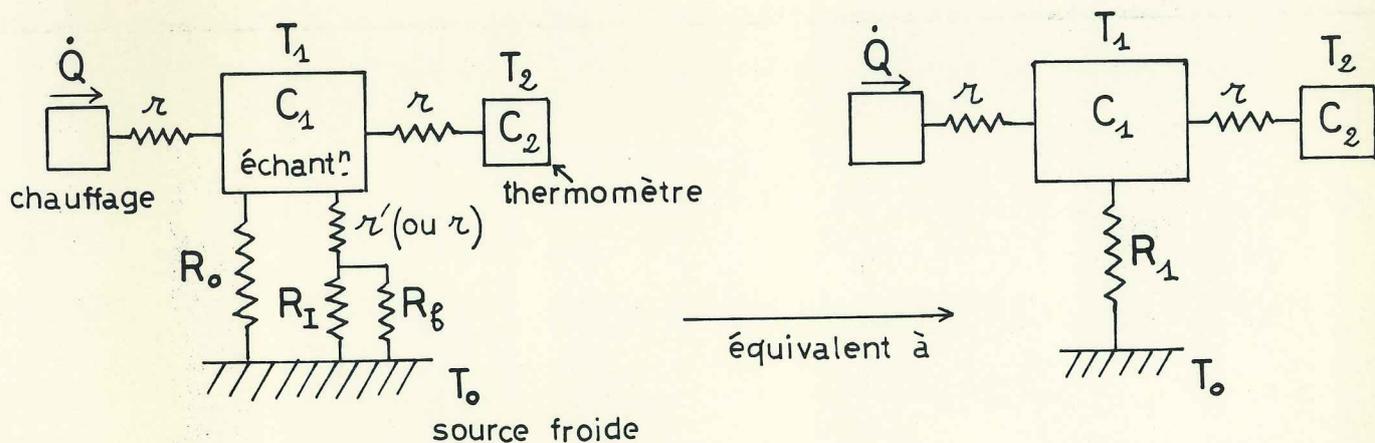
- Ainsi que nous l'avons déjà indiqué dans le texte, les points de chaleur spécifique obtenus dans cette gamme de température ne sont pas en général des points adiabatiques, même en l'absence de fuite thermique permanente montée entre l'échantillon et la source froide. Cela provient principalement du contact thermique avec la source froide assuré par l'interrupteur

(c) J.R.G. KEYSTON, A. LACAZE, D. THOULOZE, Cryogenics, Octobre 1968, p.295

supraconducteur et les vis de centrage ainsi que le support en nylon, combiné avec la faible capacité calorifique de l'échantillon, ainsi que cela sera discuté plus loin.

- Si l'on peut refroidir les échantillons en-dessous de 0,1K lorsque le contact thermique (par l'interrupteur supraconducteur) est établi, dès que l'on coupe ce contact l'apport de puissance parasite de l'appareil, pourtant très faible, de l'ordre de 1 erg/minute, réchauffe l'échantillon jusqu'à 0,1K suffisamment rapidement pour qu'il soit impossible de faire des mesures. Pour pouvoir les réaliser, il est nécessaire d'introduire une liaison thermique permanente entre l'échantillon et la source froide qui permet d'évacuer cette énergie parasite.

Nous indiquons ci-dessous le schéma thermique du montage (voir aussi les figures des pages 50 et 54).



r : représente la résistance thermique de contact entre l'échantillon et les plaques d'argent où sont fixés les divers addenda (thermomètres, chauffage).

r' : résistance de contact entre l'échantillon et l'interrupteur thermique. Elle est égale à r dans certains montages (premières expériences sur Se, B_2O_3).

R_0 : résistance entre l'échantillon et la source froide constituée par les vis de serrage en nylon et le socle en nylon.

R_f : résistance de fuite calibrée

R_I : résistance de l'interrupteur thermique supraconducteur

C_1 : capacité calorifique des divers éléments

T_1 : température de l'échantillon. T_2 : température du thermomètre

T_0 : Température de la source froide.

Les équations thermiques du système permettant d'obtenir l'évolution de la température de l'échantillon et du thermomètre sont :

$$\begin{cases} C_1 \frac{dT_1}{dt} = \dot{Q} - \frac{T_1 - T_0}{R_1} - \frac{T_1 - T_2}{r} \\ C_2 \frac{dT_2}{dt} = \frac{T_2 - T_1}{r} \end{cases}$$

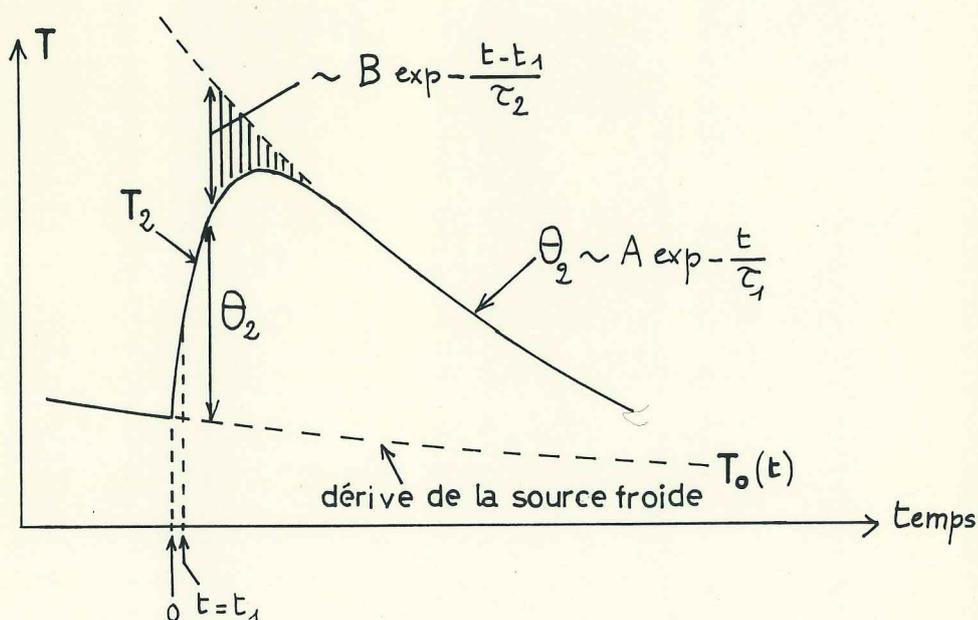
Ces calculs ont été développés par Saint-Paul (d) dans l'approximation où $r \ll R_1$. En fait, cette approximation n'est pas toujours possible ici. Ce qui entraîne alors des calculs assez pénibles.

Pendant l'évolution de l'écart de température entre le thermomètre et la source froide pourra s'écrire, une fois le chauffage coupé, de la façon assez générale :

$$(1) \quad \theta_2 = T_2 - T_0 = A \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau_1}\right) - B \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau_2}\right)$$

où $t = t_1$, est l'instant où le chauffage est coupé.

On a porté dans la figure ci-dessous la variation de θ_2 au cours d'un point de chaleur spécifique.



On observe effectivement la succession de deux phénomènes transitoires :

Le premier, au début du point quand $t \gtrsim t_1$, caractérisé par une constante de temps τ_2 traduit la mise en équilibre thermique entre le thermomètre et l'échantillon. Dans le cas limite où $r \ll R_1$, ou plus généralement quand le système est isolé de la source froide, elle s'écrit :

$$(2) \quad \tau_2 = \frac{r}{\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}} = \frac{r C_1 C_2}{C_1 + C_2}, \text{ caractérisé la}$$

mise en équilibre des capacités calorifiques C_1 et C_2 à travers la résistance r . On aura :

$$\tau_2 \simeq r C_2, \text{ si } C_2 \ll C_1.$$

Ensuite apparaît le deuxième régime transitoire de constante τ_1 , devenant prépondérant quand $(t-t_1) \gg \tau_2$. Il traduit la décroissance de température de l'ensemble échantillon-addenda contrôlée par la résistance thermique R_1 . On aura :

$$(3) \quad \tau_1 = R_1 \times \sum C_i$$

Dans nos mesures, nous avons observé ces deux régimes caractérisés par τ_1 et τ_2 . Nous avons constaté que τ_2 dépendait fortement de r et C_2 . Nous avons utilisé la relation (3) pour obtenir R_1 à partir de τ_1 et de la capacité calorifique totale.

Saint-Paul (d) a montré que dans ce cas de montage, l'écart de température entre le thermomètre et l'échantillon, et donc la précision de la mesure, est proportionnel au rapport $\frac{\tau_2}{\tau_1}$. Comme dans les cas les plus favorables, nous n'aurons pas toujours $r \ll R_1$, ce rapport sera d'autant plus faible que :

$$C_2 \ll \sum C_i$$

Ce qui a nécessité en particulier l'abandon du sel CMN lié au thermomètre pour les températures inférieures à 0,1K. Insistons

sur le fait que la condition $\tau_2 \ll \tau_1$ est la condition critique de cette technique et qu'elle entraîne de diminuer au maximum la résistance de contact r entre l'échantillon et le thermomètre ainsi que la capacité calorifique des addenda liés au thermomètre.

Une autre condition essentielle est que $\tau_1 \gg \tau_i$, où τ_i caractérise le temps de mise en équilibre interne de l'échantillon qui est déterminé par sa diffusivité et ses dimensions.

$$(4) \quad \tau_i \sim \frac{a^2}{D}$$

a représenté pour nous la distance entre le chauffage et les extrêmités de l'échantillon. Par exemple, avec le deuxième échantillon de sélénium, pour lequel nous avons utilisé cette technique :

avec $a \sim 5\text{cm}$:

T(K)	0,1	0,2	0,5	1
D(cm ² /sec)	23	35	15	5
τ_i (sec)	1	0,7	1,7	5

ou pour B_2O_3 , pour lequel D est constante et égale à 30 cm²/sec entre 0,1 et 0,5K : $\tau_i \sim 1$ sec.

La condition (4) sera en général assurée sans problème jusqu'à 0,5K environ.

Enfin une dernière condition est que $\tau_1 \gg t_1$, temps de chauffage, ce qui ne pose pas de problème particulier. La méthode de dépouillement du point de chaleur spécifique consiste à extrapoler l'exponentielle de constante de temps τ_1 jusqu'à $t = 0$. On obtient alors ΔT pour le calcul de C_p par la loi des aires, toujours applicable ici.

A - Expériences sur le sélénium

1 - Première série d'expériences : sans fuite thermique

Nous indiquons sur la figure III-1 les valeurs de τ_1 obtenues dans des conditions expérimentales très variées. Alors que pour l'échantillon vitreux les points étaient pratiquement adiabatiques ($\tau_1 > 500 - 600$ s), dans le cas de l'échantillon recristallisé on obtenait des régimes transitoires avec des valeurs de τ_1 assez faibles : variant de 100 s à 0,1 K, à 15 s à 0,8 K.

Il apparaît que la résistance R_1 entre l'échantillon et la source froide, obtenue par la formule (3), est environ 10 fois plus faible pour l'échantillon cristallin que pour le verre, ce qui peut être attribué à la diminution de r et R_0 du fait du coefficient de dilatation thermique plus faible dans le cas du cristal. Ces valeurs de R_1 sont portées dans la figure III-2.

La diminution de r est confirmée par la très forte réduction de τ_2 , dans un rapport d'environ 50 par rapport au verre ; en utilisant la formule (2), on voit que r a été divisée par 10. Notons que pour l'ensemble de ces mesures (verre et cristal), le rapport $\frac{\tau_2}{\tau_1}$ reste toujours inférieur à 5 %.

2 - Deuxième série d'expériences avec fuite thermique

Tout d'abord, avant d'introduire une fuite thermique R_f , il était nécessaire de réduire la résistance de contact r' entre l'échantillon et la source froide, afin que l'on ait $r' \ll R_f$, sinon la fuite thermique ne jouerait aucun rôle. Pour cela, nous avons fabriqué un échantillon pour lequel ce contact était assuré par une tresse de fils d'or dans la masse de l'échantillon. Nous avons vérifié lors des expériences avec la fuite thermique que la résistance r' était devenue très faible.

Ceci n'apparaît pas tellement sur les valeurs de R_1 (voir fig. III-2), déterminées dans une expérience dont les conditions étaient par ailleurs les mêmes que précédemment :

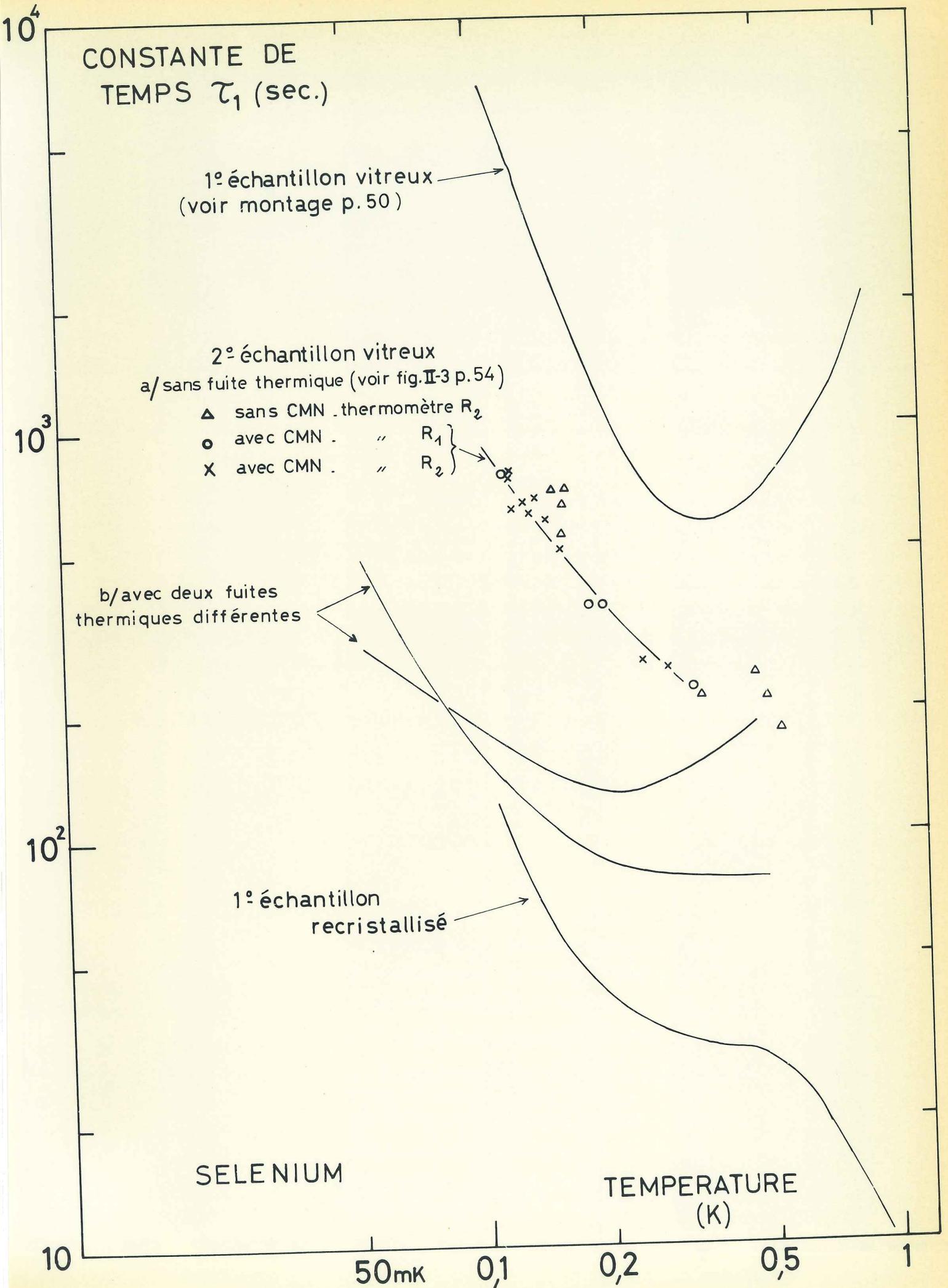


Fig. III-1

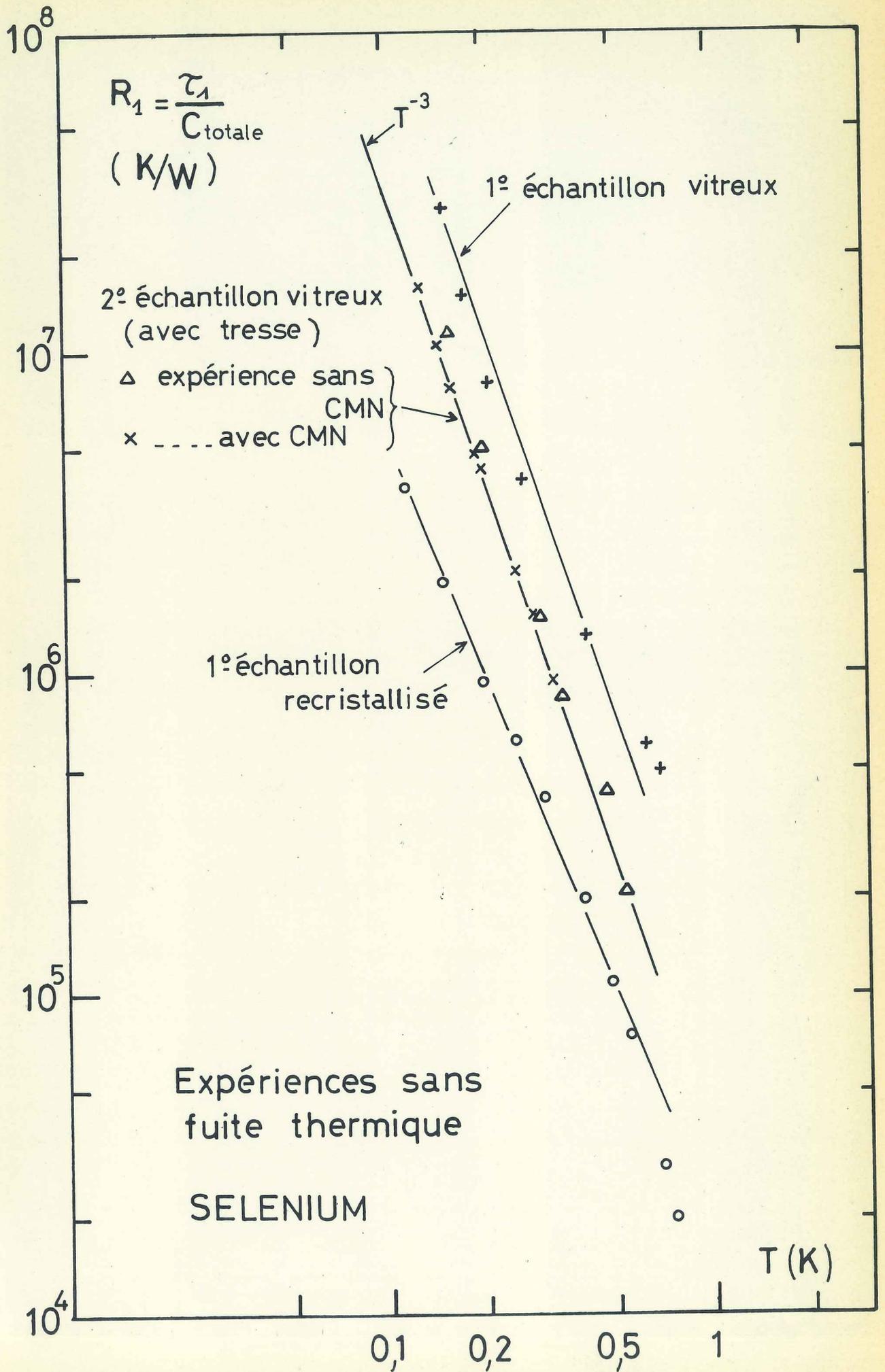


Fig. III-2

ces valeurs sont réduites par un facteur 3 par rapport aux premières expériences. Il n'est pas surprenant que les valeurs de R_1 ne soient pas considérablement abaissées, car nous avons constaté que pour différents contacts, r' était au maximum égal à R_I et donc n'intervient pas de façon critique dans R_1 qui est donnée ici par :

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{R_0} + \frac{1}{r' + R_I} \rightarrow \sim \frac{1}{R_0} + \frac{1}{R_I}$$

Notons qu'à 0,1 K, la valeur calculée de R_I (avec $l = 20$ mm, $\varnothing = 0,5$ mm) est de $5 \cdot 10^7$ deg/W, alors que $R_1 \sim 3 \cdot 10^7$ à cette même température.

Nous avons alors montré la fuite thermique en parallèle sur l'interrupteur supraconducteur. Il s'agit d'un fil de cuivre dont les dimensions ($\varnothing = 3,5 \cdot 10^{-2}$ mm, $l = 50$ mm) correspondent à une résistance thermique de $\sim 10^7$ deg/W à 50 mK. Cette valeur est déterminée pour compenser les pertes de l'appareil et par la valeur de τ_1 qui semble correcte à cette température (~ 300 s à 50 mK). D'après les valeurs expérimentales de R_1 , nous avons retrouvé cette valeur à 10 ou 20 % près, ce qui prouve que la résistance de contact r' en série avec R_f était négligeable devant elle à ces températures.

Nous avons dû éliminer le sel CMN lié à l'un des thermomètres car en-dessous de 0,1 K sa capacité calorifique devient du même ordre de grandeur que celle de l'échantillon, et entraînerait pour τ_2 des valeurs beaucoup trop élevées. Les résistances thermométriques ne pouvant plus ainsi être étalonnées au cours de l'expérience, nous faisons désormais des expériences d'étalonnage séparées.

Ainsi que nous l'avons indiqué au chapitre II, nous avons trouvé pour ce nouvel échantillon une chaleur spécifique plus faible que pour le premier. Afin de vérifier que cette différence n'était pas due à la technique de mesure, nous avons fait varier les conditions expérimentales (voir fig. II-3, p. 54). En particulier nous nous sommes replacés dans les mêmes conditions que pour la première série d'expériences, seule la résistance r' étant différente (points o de la fig. II-3).

Dans ces conditions expérimentales très variées, nous avons retrouvé les mêmes résultats, à la dispersion des mesures près. Nous avons aussi vérifié que la constante de temps τ_1 est la même, que la mesure soit faite avec l'un ou l'autre des thermomètres R_1 ou R_2 , et ceci en présence ou non du CMN lié au thermomètre R_2 . Ceci avait déjà été vérifié à 0,1 K dans le cas de Se recristallisé.

La valeur de τ_1 n'est donc pas affectée par la présence du sel CMN et est bien caractéristique du régime transitoire de l'ensemble échantillon-addenda.

Pour cette deuxième série d'expériences, le rapport $\frac{\tau_2}{\tau_1}$ était moins favorable que pour la première série, variant de 5 à 15 % environ, excepté pour l'expérience "quasi-adiabatique" sans CMN (points Δ) où l'on avait $\frac{\tau_2}{\tau_1} < 5$ %. Il n'apparaît toutefois aucun écart systématique par rapport à cette dernière expérience. Cependant ceci doit être la cause principale de la dispersion des points expérimentaux du fait que la zone d'extrapolation de l'exponentielle (τ_1) est agrandie.

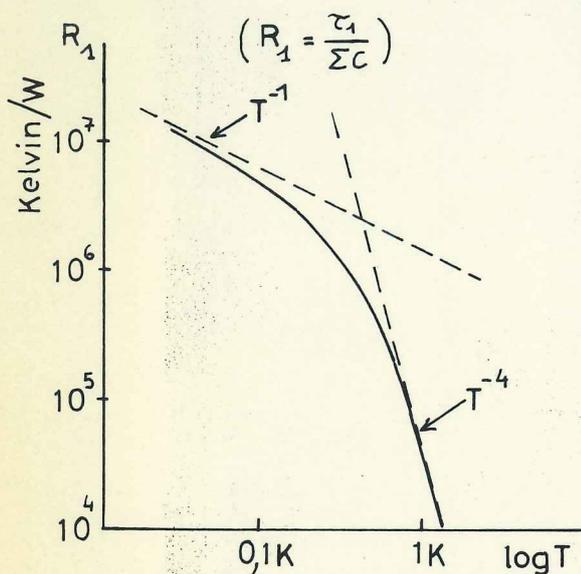
B - Expériences sur B_2O_3

Dans ce cas les temps de réponse τ_2 des thermomètres étaient beaucoup plus faibles que précédemment. Du fait d'un coefficient de dilatation thermique très inférieur à celui du sélénium, la résistance de contact r se trouve fortement diminuée, dans un rapport de 20 à 30 en-dessous de 0,1 K. Par exemple, nous obtenions pour τ_2 : 3 à 4 s. à 35 mK et sa valeur décroissait pour atteindre une limite de 0,5 s. au-dessus de 0,1 K qui doit être la constante de temps de la chaîne de mesure. Ainsi le rapport $\frac{\tau_2}{\tau_1}$ était-il toujours inférieur à 4 % ou 5 % dans toute la gamme des mesures.

Nous avons d'abord mesuré un premier échantillon sans fuite thermique R_f , ni sel CMN, entre 0,1 K et 1,2 K. Nous avons porté dans la figure III-3 les variations de R_1 ; elle vaut environ $2,2 \cdot 10^7$ deg/W à 0,1 K, valeur voisine de celle obtenue avec l'échantillon de sélénium avec tresse.

Ensuite nous avons mesuré un deuxième échantillon avec la technique transitoire entre 35 mK et 0,7 K. Nous

avons retrouvé à 50 mK pour R_1 la valeur estimée de R_f (voir fig. III-3), ce qui indique ici aussi la faible valeur de r devant R_f à 50 mK.



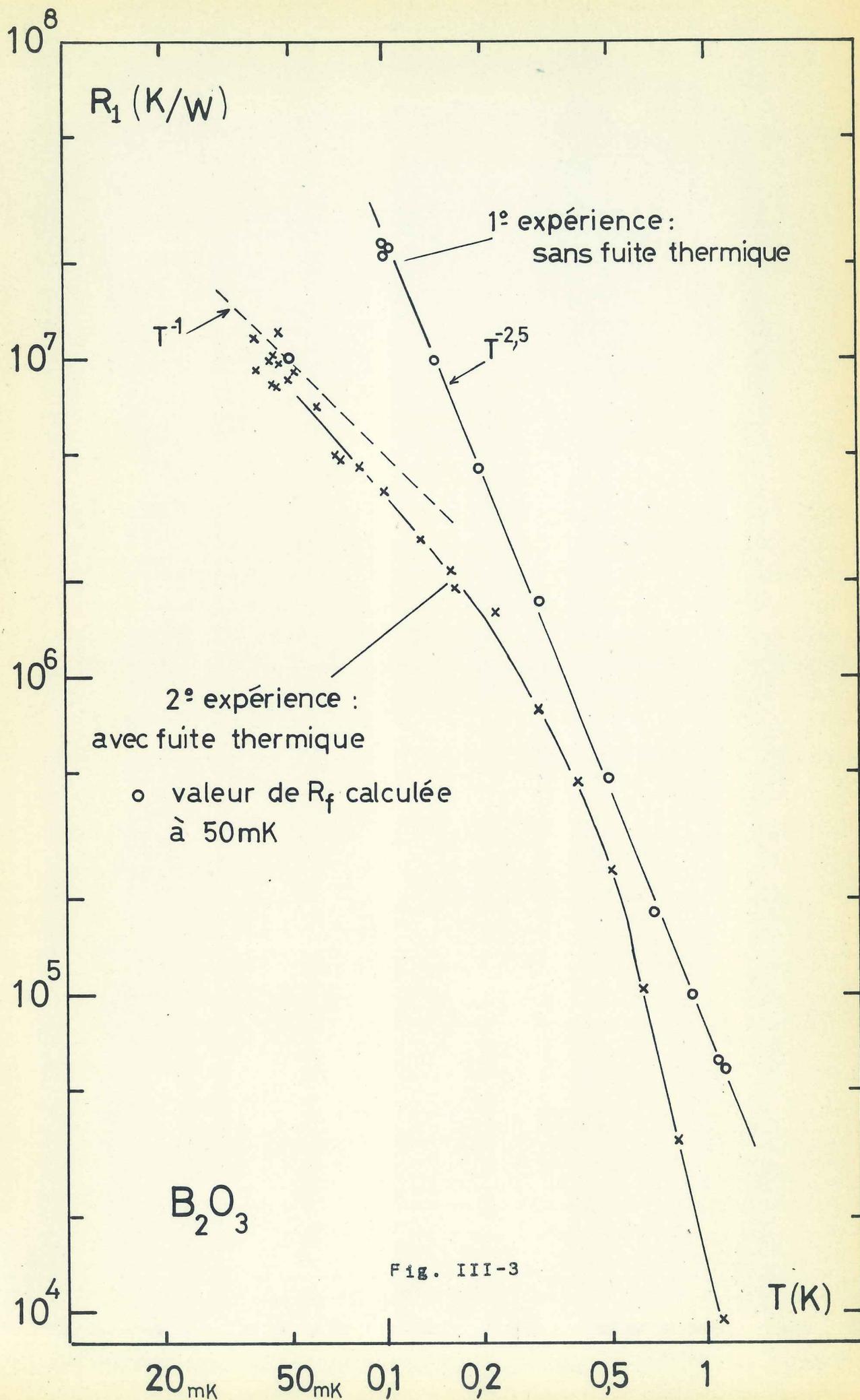
Nous voyons que R_1 varie à peu près comme T^{-1} en-dessous de $0,1\text{K}$, ce qui indique que c'est la résistance R_f , variant elle-même en T^{-1} , qui détermine la cinétique du point ; ceci est normal puisqu'on a alors $R_f \ll R_0, R_I$. Par contre, au-delà de $0,3 - 0,4\text{K}$, R_f devient supérieure à R_I et R_0 , et R_1 qui est alors déterminée par ces deux résistances, varie comme $T^{-3} - T^{-4}$.

Une expérience sans fuite thermique a aussi été faite et les points mesurés entre $0,10$ et $0,15\text{K}$ nous redonnent les mêmes valeurs qu'avec la technique transitoire.

Afin de mesurer la capacité calorifique des addenda de ces échantillons dans une expérience séparée, nous avons découpé le deuxième échantillon au tiers de sa longueur et rassemblé sur ce morceau tous les addenda. Au cours de cette expérience il est apparu qu'en-dessous de $0,12\text{K}$ existaient deux constantes de temps^(*) pour la décroissance de ΔT au cours du point de chaleur spécifique. Comme il semblait difficile a priori de choisir entre les deux, nous avons effectué d'autres expériences et mesuré en particulier le deuxième morceau de l'échantillon.

En dépouillant les points avec le régime de décroissance du début, de plus faible constante de temps, nous avons obtenu entre les différentes expériences une concordance à quelques pourcents ; par contre, le dépouillement avec la deuxième constante de temps conduisait à des résultats aberrants. On peut voir dans la fig. III-4 le bon accord entre la capacité calorifique mesurée et celle calculée à partir des deux

(*) Voir figure III-6



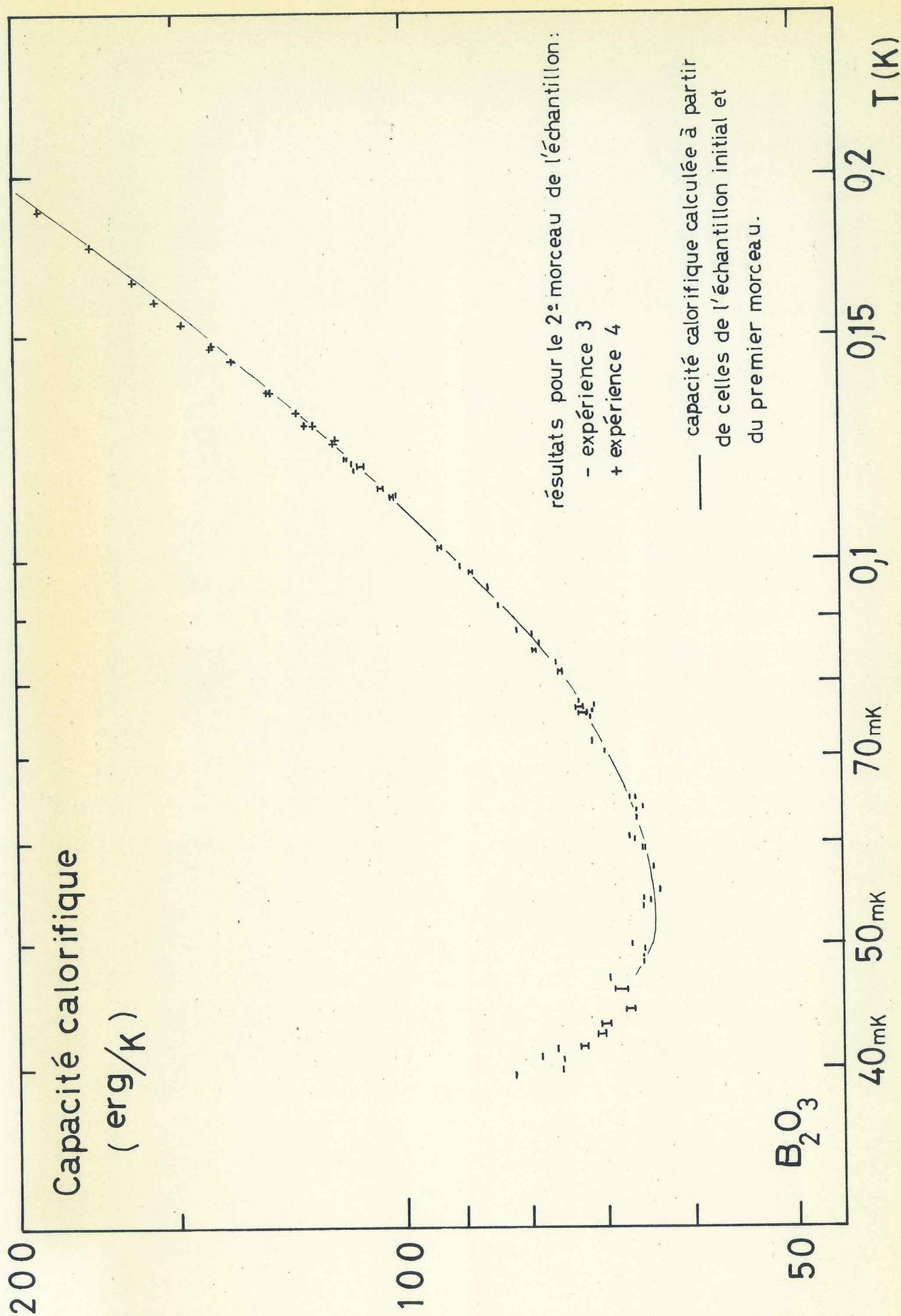


Fig. III-4

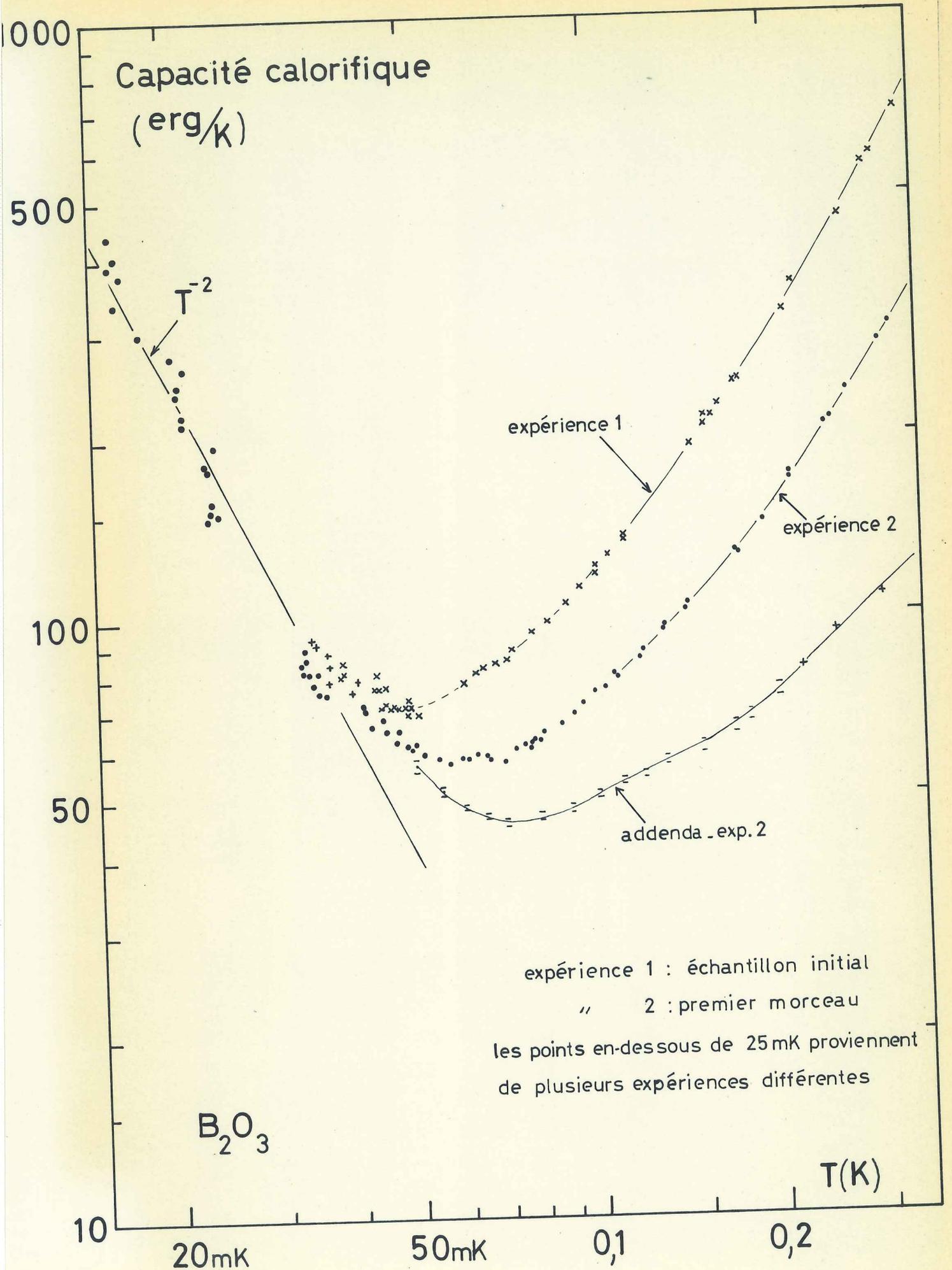


Fig. III-5

B_2O_3 - expérience 2.

$T = 60 \text{ mK}$

$\Delta T = 5,95 \text{ mK}$

$W = 0,35 \text{ erg}$

$t_{\text{chauffage}} = 2,52 \text{ s}$

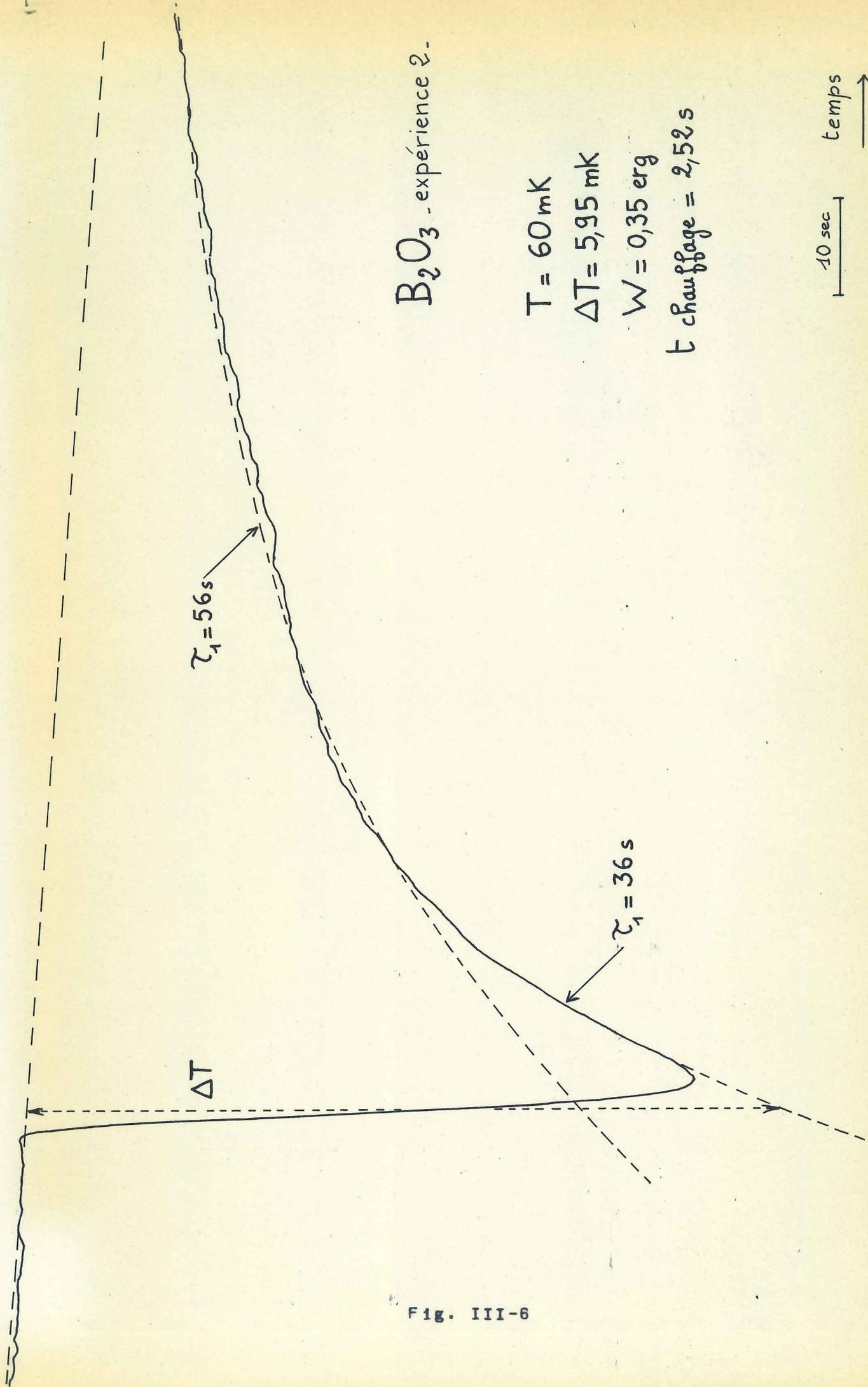


Fig. III-6

premières expériences, en utilisant dans tous les cas pour le dépouillement le régime transitoire de plus faible constante de temps.

Ces diverses expériences nous ont aussi permis d'obtenir séparément la capacité calorifique des addenda. Nous avons reporté cette valeur sur la fig. III-5, avec les résultats de deux autres expériences à titre comparatif. Nous voyons qu'en-dessous de 45 mK, la capacité calorifique de l'échantillon devient négligeable devant celle des addenda. Nous observons aussi une remontée de la chaleur spécifique en T^{-2} en-dessous de cette température : cette remontée hyperfine doit être due au constantan (alliage Cu-Ni avec diverses impuretés) contenu dans les jauges de contrainte utilisées comme résistance de chauffage. D'après la valeur numérique du terme en T^{-2} , nous l'avons attribuée à 6 mg de constantan contenant 1,5 % de Mn. Ces résultats ont été confirmés par l'analyse chimique : on a obtenu des concentrations de Mn variant de 1,5 à 1,6 % suivant les échantillons.

D'autre part, il existe une anomalie dans la capacité calorifique des addenda centrée vers 0,10 - 0,12 K dont nous n'avons pas pu déceler l'origine. Peut-être provient-elle de la présence de fer (2 à 6 p.p.m. d'après l'analyse chimique de plusieurs échantillons) dans la graisse Apiezon qui est utilisée pour améliorer les contacts thermiques.

C - Étalonnage des thermomètres

Ainsi que nous l'avons déjà noté, nous faisons les étalonnages des thermomètres (résistances de carbone) dans des expériences séparées. Les résistances varient relativement peu d'une expérience à l'autre, de 2 à 3 % pour une même température, et nous disposons de plusieurs courbes d'étalonnage qui recouvrent la gamme de variations maxima des résistances, qui est de l'ordre de 10 %.

La résistance est étalonnée entre 1,2 et 2,2 K pour chaque expérience ; ceci nous permet de la situer par rapport aux courbes d'étalonnages complètes les plus proches,

et à partir de ces valeurs nous prenons pour les températures inférieures une courbe obtenue par interpolation.

Nous avons vérifié l'exactitude de l'échelle de température par des étalonnages avec des thermomètres paramagnétiques (CMN) sous différentes formes. En utilisant trois échantillons différents, nous avons observé un écart maximum de température de l'ordre de 2 % entre 80 mK et 0,3 K.
