

Numéro ordre C.N.R.S.

A.O 12.002

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Luc PICHÉ

SUJET

PROPAGATION DES ONDES ÉLASTIQUES
ET ÉLECTROMAGNÉTIQUES DANS
LES VERRES À BASSE TEMPÉRATURE .

Soutenue le 26 Janvier 1976 devant la commission d'Examen

Président M. B. DREYFUS

Examineurs MM. K. DRANSFELD
J. FRIEDEL
S. HUNKLINGER
J. JOFFRIN
R. MAYNARD

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

M. Michel SOUTIF : Président
M. Gabriel CAU : Vice-président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BEZES Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-Rhino-Laryngologique
	CHATEAU Robert	Thérapeutique (Neurologie)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumo-Physiologie
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphillographie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique

MM.	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Séméiologie médicale
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICOUD Max	Clinique maladies infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	MULLER Jean Michel	Thérapeutique (néphrologie)
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CHEEKE John	Thermodynamique
	COPPENS Philip	Physique
	CORCOS Gilles	Mécanique
	CRABBE Pierre	CERMO
	GILLESPIE John	I.S.N.
	ROCKAFELLAR Ralph	Mathématiques appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BILLET Jean	Géographie
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRUGEL Lucien	Energétique
	CONTE René	Physique
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Méd. Préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KUHN Gérard	Physique
	LOISEAUX Jean	Physique nucléaire
	LUU-DUC-Cuong	Chimie Organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	PELMONT Jean	Biochimie
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mlle	PIERY Yvette	Physiologie animale
MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	ARMAND Gilbert	Géographie
	ARMAND Yves	Chimie
	BARGE Michel	Neurochirurgie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Héléne	Pharmacodynamique
M.	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)

MM.	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROS Yves	Physique (stag.)
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LEROY Philippe	Mathématiques
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
Mme	MINIER Colette	Physique
MM.	NEGRE Robert	Mécanique
	NEMOZ Alain	Thermodynamique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PERRET Jean	Neurologie
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine Interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie
MM.	ROBERT Jean Bernard	Chimie-Physique
	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	COLE Antony	Sciences nucléaires
	FORELL César	Mécanique
	MOORSANI Kishin	Physique

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	FAURE Gilbert	Urologie
	MALLION Jean Michel	Médecine du travail
	ROCHAT Jacques	Hygiène et hydrologie

Fait à Saint Martin d'Hères, OCTOBRE 1974 .

R E M E R C I E M E N T S

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Dreyfus pour avoir accepté la présidence de ce jury ainsi qu'à Messieurs Dransfeld, Friedel, Hunklinger, Joffrin, Maynard pour l'honneur qu'ils me font en participant au jury.

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures de Grenoble dans le cadre d'une collaboration étroite avec le Max-Planck Institut.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur Lacaze, Directeur du C.R.T.B.T. pour avoir bien voulu me recevoir dans son laboratoire.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur Dransfeld, Directeur du M.P.I. pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour la confiance qu'il m'a accordée en m'associant à ce programme de coopération scientifique.

A cette occasion, j'ai eu le privilège d'être intégré à une équipe de recherches des plus dynamiques. En particulier, je désire témoigner toute ma gratitude à Monsieur Hunklinger. Il m'a introduit au sujet et, avec patience et enthousiasme, toujours disponible, il a guidé mon travail de très près. J'espère qu'il trouvera ici la marque de mon appréciation sincère. Je voudrais aussi remercier Monsieur von Schickfus pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée, surtout dans la mesure des propriétés diélectriques à hautes fréquences. Je suis également reconnaissant à Monsieur Arnold pour ses conseils judicieux et à Monsieur Sussner pour son attention amicale.

Monsieur le Professeur Jackle de l'Université de Constance a fourni le stimulus initial à notre étude et je le remercie d'avoir désiré notre association.

Monsieur Maynard, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Grenoble a bien voulu assumer la responsabilité de ma thèse, ce qu'il a fait

avec beaucoup de simplicité et de compréhension, je l'en remercie. Je lui suis sincèrement reconnaissant d'avoir voulu que notre dialogue soit soutenu et, toujours amical. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Haen et Monsieur Thoulouze pour leur aide et leurs encouragements.

Que les chercheurs et techniciens du laboratoire, ainsi que tous ceux qui m'ont apporté leur concours soient assurés de mon entière reconnaissance. Je remercie en particulier Mademoiselle Fauvel pour le dévouement avec lequel elle a dactylographié ce mémoire.

à Hélène

TABLE DES MATIERES

	page
INTRODUCTION	a
<u>CHAPITRE I : LES VERRES ; DEFINITION ET PROPRIETES THERMODYNAMIQUES A BASSE TEMPERATURE</u>	1
I - <u>Nature et structure des verres</u>	
A - Les cristaux et les verres	2
B - Description générale des verres	3
C - Les échantillons	4
D - Description de la structure désordonnée	5
II - <u>Propriétés thermiques des verres</u>	
A - Chaleur spécifique (C_p)	
1°) Températures supérieures à 5 K	8
2°) Températures inférieures à 5 K	10
B - Conductivité thermique (κ)	
1°) Températures supérieures à 5 K	12
2°) Températures inférieures à 5 K	15
C - Atténuation ultrasonore ($\alpha, l_{u.s.}^{-1}$)	
1°) Températures supérieures à 5 K	16
2°) Températures inférieures à 5 K	22
D - Conclusion	25
III - <u>Modèles proposés</u>	
A - Modèle Phillips ; Anderson, Halperin, Varma	
1°) Modèle à 1 défaut	27
2°) Chaleur spécifique, conduction thermique	32
3°) Atténuation ultrasonore	34
B - Modèle de la particule dans une boîte (Rosenstock)	38
C - Modèle des microcellules (Baltes)	40
D - Modèle de relaxation de structure (Fulde, Wagner)	40
E - Autres modèles	
1°) Takeno et Goda	43
2°) Morgan et Smith	43
3°) Walton	44
Conclusion	45
Références du Chapitre I	47

CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES

I - <u>Technique pour l'étude de la propagation des ondes ultrasonores</u>	
A - Principe	
1°) La méthode	57
2°) Les transducteurs	58
3°) Définitions	59
B - Technique de mesure	
1°) Mesure de l'atténuation ($\alpha, \ell^{-1}_{u.s.}$)	61
2°) Mesure de la vitesse du son ($c, \Delta c/c$)	63
C - Problèmes de mise en œuvre	
1°) Problèmes liés au transducteur	65
2°) Problèmes de collage	66
3°) Préparation des échantillons	67
II - <u>L'appareil cryogénique</u>	
A - Description et performances	
1°) Le cryostat	69
2°) Fonctionnement	70
B - Problèmes de thermométrie	
1°) Problèmes de thermométrie	72
2°) Apports de chaleur	73
3°) Performances	74
C - Circuit haute fréquence	
1°) Conception de la ligne H.F.	76
2°) Entrées de chaleur	77
Conclusion	78
Références du Chapitre II	79

CHAPITRE III : DESCRIPTION ET ANALYSE DES RESULTATS

I - <u>Etude de l'absorption ultrasonore</u>	83
II - <u>Etude de la vitesse du son</u>	131
A - Ondes longitudinales	132
B - Ondes longitudinales et transverses	138
III - <u>Etude de la constante diélectrique</u>	146
Conclusion	158

CHAPITRE IV : DISCUSSION ET CONCLUSION

I - <u>Nature des excitations de basse énergie</u> <u>dans les verres</u>	
A - Analyse de la densité d'états	166
B - Excitations de natures différentes	171
II - <u>Problème du couplage</u>	
A - Temps de relaxation τ_1	182
B - Temps de relaxation τ_2	192
III - <u>Conclusion générale</u>	197
Références du chapitre IV	205



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

Evolution historique

Le verre, vieux de 4 ou 5 000 ans, est probablement un des premiers matériaux synthétisés par l'homme. Contrairement à d'autres produits de l'artisanat préhistorique, il n'en reste aucun vestige. Cependant les écrits sont là ; les scribes Sémites (Mésopotamie) sous la dictée des Sumériens gravent dans l'argile le premier traité sur les méthodes de fabrication du verre (XVIIème siècle av. J.C.). C'est ensuite dans les pays du Levant que se développe l'art du verrier et, la Conquête Romaine le diffuse aux quatre coins de l'Empire. Après la chute de l'administration romaine, l'usage du verre semble se restreindre. Ce n'est que beaucoup plus tard, au Moyen Age, sous la poussée du Mysticisme Chrétien que la verrerie est de nouveau appréciée et que l'on voit apparaître les verres teintés des grands vitraux. Avec l'expansion colonialiste du XVIème siècle on exporte le verre en Chine et on en fait une monnaie d'échange avec Montezuma et les Indiens d'Amérique. Puis la Renaissance Italienne avec les maîtres de Venise lui redonne un peu de sa gloire : plus qu'un objet d'usage domestique, il redevient précieux comme chez les Romains. Finalement, la Bohême, en inventant le "verre qui se taille comme un cristal", devient le centre verrier de l'Europe.

Evolution technologique

A la même époque, le chimiste Johann Kunckel publie à Postdam (1679) son "Ars Vetraria Experimentalis". Cette première approche scientifique au problème fit que l'art du verrier devient l'industrie du verre. En fait les techniques demeurent assez empiriques. Le verre est un matériau secret pour le fabricant mais aussi pour le chercheur qui pendant

longtemps le considère comme peu attrayant et lui préfère la "simplicité" du cristal. Malgré tout, on entreprend un premier stade de recherches destinées à établir les relations entre les propriétés et la composition. Les résultats ont conduit à la spécialisation, à l'amélioration et à l'invention de produits nouveaux. Les domaines d'utilisation s'élargissent. Le verre devient un matériau de construction esthétique et peu coûteux ; demain, on le rencontrera dans le domaine des communications. Les fibres optiques permettant de véhiculer une densité maximum d'information avec un minimum d'affaiblissement remplaceront avantageusement les câbles classiques. Les semi-conducteurs amorphes donneront peut-être naissance aux prochaines générations d'ordinateurs. Derniers venus sont les métaux amorphes ou métaux vitreux (Met glasses) dont on commence à entrevoir les possibilités d'utilisation en électronique par exemple. Le verre est ainsi appelé à jouer un rôle de plus en plus important dans notre civilisation et son étude apparaît donc d'un grand intérêt. Ajoutons au passage que l'étude des verres s'apparente de beaucoup à celle des polymères et constitue une première étape pour comprendre ces derniers.

Evolution de la recherche fondamentale

Le second stade des recherches vise à interpréter en termes de structure les relations qui existent entre les propriétés et la composition.

Structure :

La structure est déterminée par l'arrangement entre les divers constituants et, des structures différentes entraînent des propriétés différentes. Il est donc nécessaire de connaître la structure des verres avant d'être à même de comprendre ou prévoir leurs propriétés.

La technique qui est en général utilisée pour ces études est celle de la diffraction des Rayons X. Cependant, dans le cas présent, l'exploitation des résultats est difficile ; on fabrique d'abord un modèle réduit de la structure que l'on compare ensuite aux résultats expérimentaux. Plusieurs interprétations sont possibles mais la plus couramment adoptée est qu'il existe un ordre à courte distance (comme dans le cristal) mais pas d'ordre à longue distance (on est en présence d'un liquide figé).

L'étude des verres est donc celle des milieux désordonnés, un domaine relativement nouveau de la physique du solide.

Propriétés thermiques :

L'étape suivante de l'étude des verres sera celle de leurs propriétés thermiques. Dans le cas des cristaux diélectriques, ces propriétés dépendent essentiellement de la structure et sont en général bien décrites par le modèle de Debye.

Les premières mesures de chaleur spécifique ont montré que le verre possède une capacité calorifique beaucoup plus grande que celle du cristal de même composition, ceci dans la gamme de température allant de 300 K à 4 K. Parallèlement, le verre est partout moins bon conducteur de la chaleur que le cristal (environ 10 fois moins à 300 K). En première hypothèse, on propose d'attribuer l'excès de chaleur spécifique des verres à l'existence de modes supplémentaires (aux modes de Debye) d'origine et de nature encore à définir. Pour expliquer la faible conduction thermique, on suppose que le libre parcours moyen des phonons est limité par la taille des unités structurales.

Toutefois, aux plus basses températures où les longueurs d'ondes des phonons sont si grandes que la structure paraît uniforme, le modèle de Debye devrait prédire correctement et la chaleur spécifique ($C_D \propto T^3$) et la conductibilité thermique ($K_D \propto T^3$). En fait, il s'avère que les anomalies subsistent et vont en s'accroissant lorsque diminue la température. L'expérience montre que, même en dessous de 1 K :

- la chaleur spécifique n'obéit pas à la loi de Debye mais approche une loi en $C_{\text{verre}} \propto T$, sa grandeur est environ 10 fois supérieure à celle du cristal à 1 K.
- la conductibilité thermique varie à peu près comme $K_{\text{verre}} \propto T^2$ et, sa grandeur est 100 fois plus petite à 0,1 K que celle du cristal de même composition.
- les valeurs de la chaleur spécifique et surtout de la conduction thermique varient peu d'un échantillon à l'autre ; les propriétés thermiques des verres dépendent peu de la composition chimique.

Pour décrire ce comportement, plusieurs modèles sont proposés. Un de ceux-ci (Phillips ; Anderson, Halperin et Varma) suppose l'existence de défauts de configuration, du type système à deux niveaux, dont la distribution en énergie serait constante ou du moins très plate à l'échelle de 1 K. L'existence de ces modes explique l'excès de chaleur spécifique. On suppose de plus que les phonons résonants sont fortement couplés aux défauts et c'est ce qui expliquerait la faible valeur du libre parcours moyen observée en conduction thermique

Une technique fort bien adaptée à l'étude de la propagation des phonons est celle des mesures acoustiques. En effet, les propriétés acoustiques elles aussi dépendent de

la structure. Dans un cristal parfait, l'absorption d'une onde ultrasonore est déterminée par son interaction avec les vibrations du réseau (phonons). De ce fait, elle est pratiquement nulle en dessous de 4 K et, la vitesse du son est constante. Les mêmes expériences menées dans les verres montrent que l'absorption est très élevée et que la vitesse du son n'est pas constante. Des mesures récentes effectuées en dessous de 1 K ont montré que de plus l'atténuation dépend de la puissance acoustique et qu'elle peut être saturée. Cet effet s'explique lui aussi par l'existence de systèmes à deux niveaux qui absorbent l'énergie de façon résonante et peuvent être saturés.

Ce phénomène de saturation constitue une première confirmation de l'existence des systèmes à deux niveaux dans les verres. Nous en sommes donc au stade où les modes propres à l'état vitreux (i.e. à l'état désordonné), ont été caractérisés.

But et plan de notre étude

L'étape suivante consistera à étudier le COUPLAGE entre les défauts et les phonons ; c'est là le but premier de notre travail ; nous proposons d'explorer le problème de la DYNAMIQUE des phonons dans les verres.

Au point de vue expérimental, nous mesurons l'atténuation ultrasonore et la vitesse du son à basse température. Notre gamme de fréquence s'étend entre 30 et 700 MHz et la zone de température va de 0,28 K jusqu'à 100 K. Nous nous sommes limités aux verres de silice : silice pure, silice + impuretés OH^- et verre complexe (type Pyrex) à base de silice. Cette option sera justifiée par la suite mais disons que d'une part le couplage et ce qui le caractérise varient très peu d'un verre à l'autre et que d'autre part le verre de silice est assez représentatif de la plupart des verres usuels.

Le plan que nous avons adopté est le suivant :

- Chapitre I : nous parlons d'abord de la structure des échantillons et, les caractérisons. Ensuite, nous en décrivons les propriétés thermiques (chaleur spécifique, conduction thermique, atténuation ultrasonore etc.) dans les domaines des hautes ($T > 5 \text{ K}$) et des basses ($T < 5 \text{ K}$) températures. Enfin nous exposons et discutons les différents modèles, en particulier celui des systèmes à deux niveaux. (P ; A.H.V.).
- Chapitre II : nous exposons les techniques expérimentales utilisées pour la mesure de l'atténuation ultrasonore et de la vitesse du son. Puis nous décrivons le montage cryogénique que nous avons réalisé pour effectuer les mesures à très basse température.
- Chapitre III : nous exposons et discutons nos divers résultats. Comme la plupart ont fait l'objet de publications, le chapitre sera en grande partie constitué de ces publications.

La mesure de l'atténuation a permis de mettre en évidence un mécanisme d'absorption par relaxation des systèmes à deux niveaux ; ce mécanisme est décrit via le processus direct d'absorption et d'émission de phonons résonants.

La mesure de la vitesse du son a permis de mettre en évidence un phénomène nouveau : lorsque la température diminue (en dessous de 4 K), la vitesse du son augmente, passe par un maximum et décroît rapidement sans tendre à une valeur constante. Cette diminution est le résultat du couplage intense entre les phonons thermiques et les défauts. Ces mesures nous permettent

de décrire la conductibilité thermique, sans hypothèse ou paramètre additionnel.

La mesure de la constante diélectrique a montré que les défauts non seulement sont fortement couplés aux phonons mais aussi aux photons - les résultats sont identiques à ceux de la vitesse du son. Ceci met en évidence l'existence d'un moment dipolaire induit ou associé à une transition entre les deux niveaux d'énergie ; nous mesurons la valeur de ce moment.

- Chapitre IV : nous discutons les résultats et faisons le point sur les divers paramètres qui entrent dans la description phénoménologique : nombre de défauts, densité d'états, temps de relaxation, constantes de couplage. Enfin nous tirons les conclusions de notre étude et envisagerons quelques orientations possibles des recherches sur les verres.

CHAPITRE I

LES VERRES :

DEFINITION ET PROPRIETES THERMODYNAMIQUES A BASSE TEMPERATURE

Dans ce chapitre, nous examinons d'abord ce qu'est un verre, en décrivant ses principales propriétés thermiques à basse température et finalement, nous passons en revue les différents modèles proposés pour expliquer ces propriétés.

I - NATURE ET STRUCTURE DES VERRS

Ici nous exposons ce qui fait l'originalité des verres, ce en quoi ils diffèrent des cristaux, ensuite nous définissons ce qu'est un verre et parlons de sa structure.

A - LES CRISTAUX ET LES VERRS

Les propriétés thermodynamiques des cristaux diélectriques parfaits dépendent essentiellement de la distribution en fréquence des modes normaux de vibration du réseau. Pour un solide contenant n atomes, on dénombre $3n$ modes normaux (phonons) qui, à cause de la périodicité du réseau sont des ondes planes caractérisées par un vecteur d'onde \vec{k} , une fréquence $\omega = 2\pi f$ et une polarisation α . La forme du spectre est en général très complexe sauf à basse fréquence où :

$$D(\omega_\alpha) = A \omega_\alpha^2 + B \omega_\alpha^4 + \dots$$

$D(\omega_\alpha)$ est le nombre de modes dont la fréquence est comprise entre ω et $\omega + d\omega$. La chaleur spécifique est donnée dans le modèle de Debye par :

$$C_V = aT^3 + bT^5 + \dots$$

Aux basses températures, seuls les modes acoustiques dont la longueur d'onde ($\lambda = 2\pi/k$) est grande devant la distance interatomique sont excités. Ces modes peuvent être traités comme un continuum élastique où interviennent les constantes élastiques macroscopiques : la vitesse de phase ω/k et la vitesse de groupe $d\omega/dk$ sont identiques et correspondent à la vitesse du son.

Si le milieu est désordonné, en l'absence de la périodicité propre à la structure cristalline, la description des modes normaux devient très compliquée, en particulier dans le régime des hautes fréquences où se pose la question de la vali-

dité du concept même des phonons. Cependant, pour les basses fréquences on peut s'attendre à un comportement analogue à celui des cristaux : dans la limite des grandes longueurs d'ondes, le détail de la structure importe peu et on retrouve le continuum élastique. De plus un tel milieu étant isotrope, sa description sera plus simple que pour le cristal anisotrope. Tel serait le cas de l'étude des verres à basse température mais nous verrons qu'en fait les ondes élastiques sont beaucoup plus fortement amorties dans les verres que dans les cristaux et, ce facteur d'atténuation supplémentaire doit être relié au désordre qui existe dans le verre.

B - DESCRIPTION GENERALE DES VERRS

Le concept de verre a reçu diverses interprétations mais à notre usage, nous dirons qu'un verre (ou une substance à l'état vitreux) est un liquide sous refroidi figé. Le liquide est refroidi au dessous d'une température caractéristique T_g sans subir de cristallisation. Le volume spécifique du verre ainsi obtenu est plus grand que celui qu'aurait le liquide dans les mêmes conditions de pression et température : cet excès est appelé volume de configuration. Par rapport à celle du cristal la structure du verre est amorphe et ne présente pas d'ordre à longue distance (20 Å) ; elle diffère de celle d'un liquide (aussi de structure amorphe) en ce qu'elle est figée et présente un ordre à courte distance. Le verre est un solide non cristallin pouvant être considéré comme rigide sur une échelle de temps macroscopique : sa viscosité η est de l'ordre de 10^{16} centipoises, loin en dessous de T_g . Le verre étant dans un état d'équilibre métastable, il sera difficile de le caractériser : sa structure et ses propriétés dépendront de son histoire thermique et du mode de préparation (ainsi le volume de configuration dépend de la vitesse de refroidissement au voisinage de T_g). En somme, la caractéristique principale d'un verre (élément, minéral, organique ou polymère) réside dans l'absence de périodicité de la structure.

C - LES ECHANTILLONS

Afin de mieux cerner le sujet, nous caractérisons d'ores et déjà les échantillons que nous avons étudiés. Notre choix s'est porté sur des verres de composition simple, bien caractérisés, facilement obtenus dans le commerce et dont l'étude se fait par ailleurs, à travers des techniques différentes.

La plupart des verres commerciaux contiennent de nombreux constituants parmi lesquels la silice SiO_2 représente le principal. Le verre que nous avons choisi d'étudier est celui qui présente la composition la plus simple, le verre de silice pure. En plus, le quartz, une des formes cristallines de la silice est un matériau dont le comportement est connu ; ceci permettra de comparer entre elles les propriétés du verre et du cristal. De toutes les formes de silice vitreuse (1,2) celles obtenues par synthèse contrôlée (2) fournissent les produits les mieux caractérisés, les plus purs et ceci de façon reproductible. Nous avons étudié :

- Suprasil (3) produit de l'hydrolyse de SiCl_4 vaporisé dans une flamme oxygène-hydrogène. On obtient un matériau masse spécifique $\rho = 2,20 \text{ g/cm}^3$ contenant très peu d'impuretés métalliques ($< 0,5 \text{ ppm}$), environ 130 ppm de Cl et 100 ppm de F ; cependant que la teneur en OH est élevée : environ 1200 ppm. Les deux types Suprasil I et Suprasil II ne diffèrent que par leur qualité optique (présence de "trous" dans Suprasil II).
- Suprasil W (3) synthétisé à partir de SiCl_4 dans un plasma libre de vapeur d'eau. Le matériau a une masse spécifique $\rho = 2,20 \text{ g/cm}^3$, sa teneur en impuretés métalliques est faible ($< 0,5 \text{ ppm}$) ; il contient environ 230 ppm de Cl, environ 290 ppm de F. Suprasil W diffère de Suprasil par sa faible teneur en OH ($< 1,5 \text{ ppm}$).
- Verre de silice au bore : BK 7 (4). Nous avons étendu nos mesures à un verre commercial du type "Pyrex" (5). Il contient : SiO_2 (69 %), B_2O_3 (11 %), Na_2O (10 %), K_2O

(7 %) et Ba (3 %), sa masse spécifique est $\rho = 2,51 \text{ g/cm}^3$.

D - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DESORDONNEE

La diffraction X constitue la meilleure façon de prouver le caractère cristallin d'une substance. Pour les formes cristallines de la silice, on montre que l'atome silicium (Si) est entouré de quatre atomes oxygène (O) disposés aux sommets d'un tétraèdre. Les distances entre atomes sont $1,58 \text{ \AA}$ pour la paire Si - O, $2,6 \text{ \AA}$ pour O - O et $3,1 \text{ \AA}$ pour Si - Si. Dans le cas de SiO_2 les tétraèdres reliés entre eux par les sommets forment le réseau cristallin tridimensionnel.

Pour la silice vitreuse, il est établi (5,6,10,11) que l'unité de base est ce même tétraèdre (SiO_4), cependant il se pose le problème de l'arrangement des (SiO_4). Selon une première hypothèse (6,7,8) le verre serait un assemblage de microcristallites disposés au hasard. Ces microcristallites seraient à l'origine du spectre diffus observé pour les verres (Fig. I-1). Le second modèle est celui du réseau désordonné (6,9,10,11,12) où les cellules de base (SiO_4) se relient entre elles de façon désordonnée (Fig. II-2). En analysant les résultats (Fig. I-1) il résulte que la dimension des centres diffusants est en moyenne de 7.7 \AA (11). On construit les fonctions de distribution et l'on peut montrer que chaque Si est relié à 4 atomes O et que la distance moyenne Si - O = $1,62 \text{ \AA}$, presque tous les O étant reliés à 2 atomes Si ; l'angle Si - O - Si varie de 120° à 180° (11) avec une valeur plus probable de 152° (16).

La question de la validité de l'un ou l'autre modèles n'est pas résolue. L'existence de microcristallites devrait pouvoir être mise en évidence par diffusion cohérente aux petits angles. Cependant, la technique est difficile de mise en œuvre. Alors que certains auteurs (8,13,14) observent des effets de diffusion par des régions de 10 à 25 \AA de diamètre, d'autres (11) considèrent qu'il s'agirait d'artefacts (effets

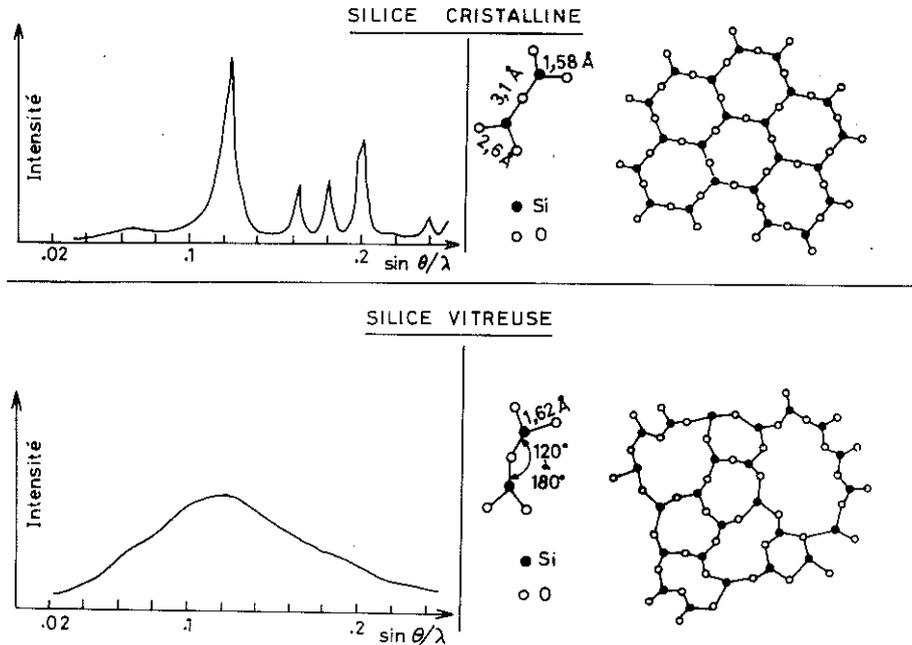


FIGURE I-1 :
Spectre de diffraction X sur
la silice cristalline (cristo-
balite) et la silice vitreuse.

FIGURE I-2 :
Représentation plane du réseau
ordonné de silice et d'un ré-
seau désordonné.

d'inhomogénéité). En fait on montre (15,16) qu'il n'est pas possible par cette technique de voir les détails de structure qui permettraient de décider du modèle. D'ailleurs aucune technique (diffraction des neutrons, électrons ou de la lumière), intéressante à d'autres points de vue n'a fourni de réponse concluante (à ce jour). Ces données, même incomplètes permettent avec l'aide des connaissances de la chimie du matériau de construire des modèles (11,17,18,19) qui pourront ensuite servir au calcul par exemple des propriétés thermiques.

Cas de nos échantillons

Le problème de la structure se complique de façon considérable (6,9) pour les verres de silice à plusieurs composants, c'est le cas par exemple de nos échantillons de BK7.

En effet, les techniques rayons X ou neutron ne permettent pas d'identifier les divers atomes. De nombreux auteurs (7,10,12, 20) ont étudié la question. Disons en résumé que, si on considère le réseau désordonné (SiO_4) les ions selon leur valence et leur nombre de coordination peuvent jouer un rôle de formateur de réseau (Si, Ge, B, As, P) ou de modificateur de réseau (les alcalins qui viendront se placer dans les vides importants du réseau vitreux). Pour terminer, ajoutons qu'une étude récente (21) a montré qu'il n'y avait pas de différence de structure notable entre la silice vitreuse à faible teneur en ion OH (Suprasil W) et celle à forte teneur en eau (Suprasil).

En conclusion, s'il n'est guère possible, dans l'état actuel des choses d'opter soit pour le modèle des microcristallites soit pour le modèle du réseau désordonné, un fait important demeure : la silice est formée des mêmes tétraèdres de base SiO_4 que le quartz mais, ne présente pas d'ordre à longue distance.

II - PROPRIETES THERMIQUES DES VERRES

Nous faisons ici un rappel sur les propriétés thermiques des verres, surtout des verres de silice. Successivement, nous étudions la chaleur spécifique, la conductivité thermique et l'atténuation ultrasonore, en faisant la distinction entre le comportement à basse température ($5\text{ K} < T < 300\text{ K}$) et le comportement à très basse température ($T < 5\text{ K}$). Nous décrivons les résultats et discutons brièvement l'interprétation qui en est donnée. Le but est ici de faire le point sur l'étude des propriétés thermiques des verres, tant au point de vue expérimental que théorique.

A - CHALEUR SPECIFIQUE : C_p

1 - Zone de température supérieure à $T \approx 5\text{ K}$

La figure I-3 représente dans un diagramme $C/T^3 = f(T)$ - en vue d'une comparaison des résultats avec la loi de Debye - la chaleur spécifique de la silice vitreuse (22), du quartz (23) et de la cristobalite (24) - forme cristalline cubique de SiO_2 qui par la structure et la densité est plus proche du verre que du quartz ($\rho_{\text{verre}} = 2,20$; $\rho_{\text{quartz}} = 2,65$; $\rho_{\text{cristobalite}} = 2,30$). Le verre est caractérisé par :

- 1° - le pic de chaleur spécifique est plus fort et déplacé à basse température ;
- 2° - lorsque diminue la température, la chaleur spécifique du verre augmente continuellement alors que pour le quartz et la cristobalite, elle se rapproche de la valeur prévue par le modèle de Debye.

Dans le cas du quartz, le maximum provient de la dispersion sur les branches acoustiques transverses aux

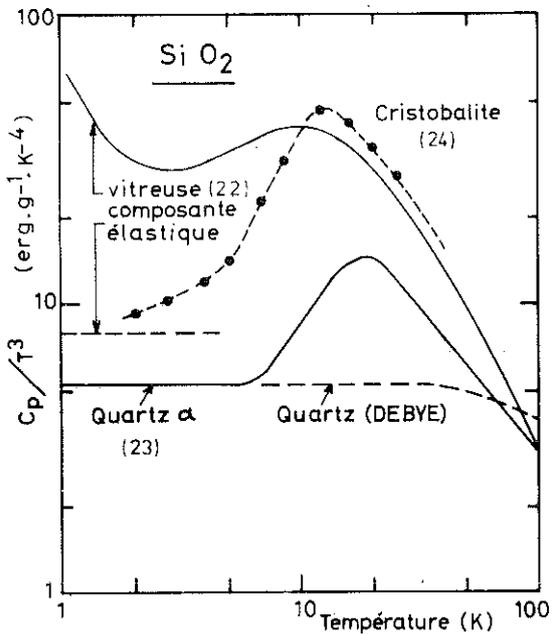


FIGURE I-3 :
Chaleur spécifique C_p/T^3 en fonction de la température pour le quartz ($\rho = 2,65$), la cristobalite ($\rho = 2,30$) et la silice vitreuse ($\rho = 2,20$).

limites de la zone de Brillouin (où $d\omega/dk \rightarrow 0$), effet dont ne tient pas compte le modèle de Debye. Cette dispersion est mise en évidence par la présence de pics dans le spectre $g(\omega)$ obtenu par diffusion inélastique des neutrons. Pour le quartz, le premier pic dans le spectre des neutrons est obtenu aux environs de 70 cm^{-1} ($\omega/2\pi V$, $V =$ vitesse de la lumière) alors que dans la cristobalite le pic, élargi, est ramené à 40 cm^{-1} (25), et dans la silice vitreuse, il se retrouve aussi à 40 cm^{-1} mais très aplati.

Pour la cristobalite, on attribue la forme du spectre (modes à 40 cm^{-1} sur une branche acoustique très plate) à la structure particulière du matériau (qui s'approche de celle du verre); on décrit (24) la densité d'état des phonons et de là, la chaleur spécifique, en bon accord avec la mesure entre 2 K et 20 K (24). Etant donné que la chaleur spécifique du verre est très voisine de celle de la cristobalite et qu'il y a une grande similitude entre la structure des deux matériaux, on propose (26,27) que l'anomalie de chaleur spécifique du verre ait aussi son origine dans la structure. L'anomalie de chaleur spécifique dans les verres proviendrait de l'existence de modes basses fréquences propres à ce type de structure - du type diamant - et non de l'état amorphe proprement dit.

Cette idée se trouve appuyée par les résultats de la diffusion Raman et de l'absorption dans l'infrarouge lointain (I.R.L.). Alors que pour le quartz, il n'y a pas de diffusion en dessous de 128 cm^{-1} , dans le verre, un maximum très étendu apparaît vers 45 cm^{-1} (22,28,29,30) et, l'effet subsiste jusqu'à 10 cm^{-1} (30), limite de sensibilité de cette technique. De même en I.R.L. on trouve pour le verre un pic d'absorption (α) dans la courbe $\alpha/\omega^2 = f(\omega)$ à 45 cm^{-1} (30,31).

On peut émettre l'hypothèse (30) que les modes qui sont à l'origine de ces spectres (neutron, Raman, I.R.L.) caractéristiques des verres sont aussi à l'origine de l'excès de chaleur spécifique. Même si la nature de ces modes n'est pas connue on arrive à l'aide de modèles (29,32,33) à décrire qualitativement du moins, la chaleur spécifique pour le verre entre 5 et 15 K.

2 - Zone de température inférieure à $T \approx 5 \text{ K}$

Sur la figure I-4, nous rapportons les résultats de chaleur spécifique en dessous de 1 K de quelques verres de silice (23,34,36,37). A très basse température, l'excès de chaleur spécifique dans les verres subsiste et va même en s'accroissant à mesure que décroît la température.

Pour le quartz, la chaleur spécifique est bien décrite par le modèle de Debye, du moins jusqu'à 0.4 K où l'on observe un décrochement à la loi en T^3 . Cette anomalie, si elle est due à des impuretés, est du type Schottky, l'effet est alors proportionnel à la concentration en impuretés et diminue exponentiellement avec la température. Cet effet est relativement petit et ne peut pas être comparé à l'excès de chaleur spécifique de la silice vitreuse.

Dans le cas du verre on peut décrire les résultats de plusieurs façons (27,34,35,36) et, en particulier en fonc-

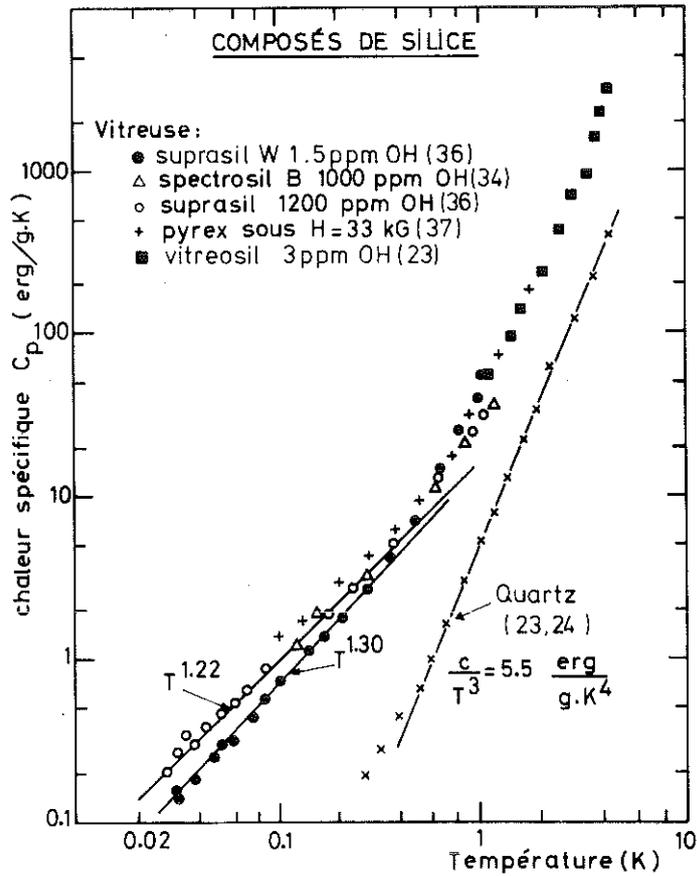


FIGURE I-4 :
Chaleur spécifique à basse température
pour le quartz et certains verres de silice.

tion d'un excès à la chaleur spécifique de Debye (C_D) :

$$C_{\text{mesurée}} = C_{\text{excès}} + C_D$$

Dans le cas de la silice vitreuse, le terme acoustique pourra être négligé à très basse température (à 0,1 K, C mesurée $\approx 100 C_D$) et, en première approximation, la chaleur spécifique approche une loi en T : $C \approx 10 T \text{ erg. g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. - nous verrons au chapitre IV un traitement plus détaillé.

De fait, ce comportement est général pour tous les matériaux amorphes (27,34,35,36) : les résultats dépendent,

mais de façon peu sensible, de la nature du matériau et de sa composition. Ainsi, d'un verre à l'autre (SiO_2 , GeO_2 , Se...) la chaleur spécifique à 0,1 K ne change que d'un facteur trois ou quatre (quatre ou cinq fois plus pour les polymères). Par exemple, on voit à la figure I-4 qu'ajouter 0,1 % d'ions OH au verre de silice pur Suprasil W ne provoque qu'une légère augmentation de la chaleur spécifique dans Suprasil. Ici une note : le verre de pyrex Corning borosilicate # 9700 contient 12 ppm de Fe qui sont à l'origine d'une anomalie supplémentaire vers 1 K, l'application du champ magnétique augmente l'écartement des niveaux de spin et déplace cette contribution à plus haute température de sorte qu'en dessous de 1 K on peut supposer (34,37) que seule subsiste la contribution de l'état vitreux.

Tout ceci suggère que l'excès de chaleur spécifique est une caractéristique de l'état vitreux et nous décrivons plus loin dans ce chapitre (section III) les divers modèles proposés pour décrire ce comportement.

B - CONDUCTIVITE THERMIQUE : κ

1 - Zone de température supérieure à $T \approx 5$ K

Pour le cristal de quartz (fig. I-5), on peut décrire en première approximation la conductivité thermique par le modèle classique et, le libre parcours moyen λ des phonons est donné par :

$$\kappa = 1/3 C_D \cdot c \cdot \lambda$$

où c est la vitesse de propagation des phonons acoustiques (vitesse du son) et C_D leur contribution à la chaleur spécifique. Lorsque décroît la température, le libre parcours λ est limité par les processus U : $\lambda \propto e^{1/T}$; en dessous de 10 K, ces

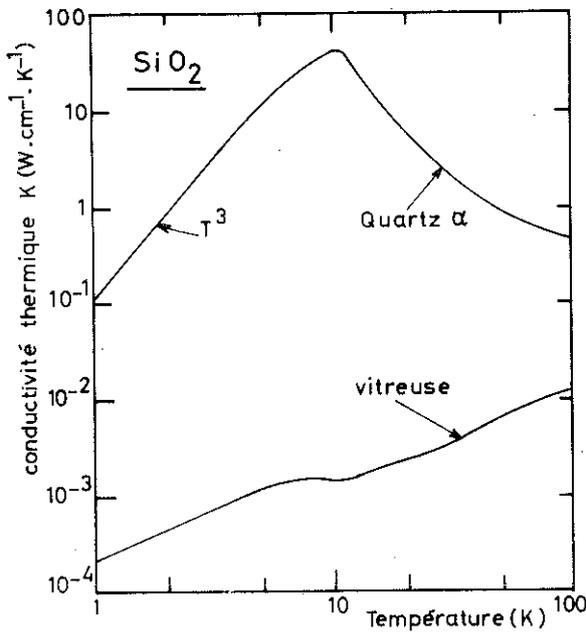


FIGURE I-5 :
Conductivité thermique K en fonction de la température pour le quartz et la silice vitreuse (D'après 34).

processus ne sont plus efficaces, c'est le régime de Casimir où λ est limité par les dimensions de l'échantillon :

$$\lambda \approx \text{cst et } \kappa \propto T^3.$$

La même figure (I-5) montre que dans la silice vitreuse, et c'est le cas en général pour les verres (34,35), la conductibilité est toujours beaucoup plus faible que dans le cristal et diminue avec la température (même à l'ambiante).

Entre 5 K et 20 K, on observe un plateau en dessous duquel (1 K < T < 5 K) la conduction varie de plus en plus rapidement avec la température ($\kappa \propto T^{1.8, 2.0}$ vers 1 K). Il est important d'ajouter que, contrairement au cas du cristal, la valeur de κ ne dépend guère de la nature du verre, de sa composition ni de son degré de pureté.

Comme pour le cristal on peut définir (26,27,34,36) un libre parcours moyen λ pour les phonons par : $\kappa = 1/3 C_D \cdot c \cdot \lambda$. Dans le domaine des températures où $T > 20$ K, la longueur d'onde des phonons est inférieure à 10 \AA ; par ailleurs, l'expérience montre (34) que $\lambda \approx \text{cst} \approx 10 \text{ \AA}$. Cette valeur correspond à l'étendue de l'ordre à courte distance ou distance de corrélation R_C (cf. plus haut : Structure). Ce résultat, identique pour plusieurs verres, semble indiquer que la notion de distance de corrélation est d'une importance plus fondamentale que les détails de la structure.

Dans la zone du plateau, $5 \text{ K} < T < 20 \text{ K}$, le libre parcours moyen des phonons varie comme $\ell \propto T^{-4}$. Dans l'approximation des phonons dominants $\ell \propto \omega^{-4}$, ce qui suggère que les phonons subissent une diffusion du type Rayleigh. Dans un premier modèle (39), le désordre limite surtout le libre parcours des phonons transverses ; le transport de la chaleur est assuré par les phonons longitudinaux mais leur efficacité diminue brusquement à plus haute température avec l'apparition des processus U. A ceci pourrait s'ajouter un effet de diffusion résonante (40) correspondant à la bande de modes localisés qui sont à l'origine de l'excès de chaleur spécifique (41) et encore, un effet de diffusion du type "joint de grains" (42). D'après une autre hypothèse (34), chaque atome, ou groupe d'atomes, déplacé de sa position normale dans le réseau serait à l'origine d'une diffusion du type "isotopique" observée dans des échantillons polycristallins (43) ou de faible taille (37,38). Enfin, d'autres modèles font intervenir la fluctuation des constantes élastiques (cf. plus loin Morgan et Smith) ou de la densité (cf. plus loin Walton).

Tous ces modèles décrivent relativement bien l'allure de la courbe de conductivité et la dépendance $\ell \propto T^{-4} \propto \omega^{-4}$ pour le libre parcours des phonons mais non la valeur absolue qui est beaucoup plus grande que mesurée. De plus ces modèles nécessitent d'ajuster un certain nombre de paramètres et il devient alors difficile de distinguer l'origine physique du phénomène. Le fait que tous les verres ont la même conductibilité thermique suggère que le mécanisme de diffusion doit avoir une origine simple et indépendante des détails de structure.

Pour terminer, disons que des expériences récentes (36) ont montré que en dessous de 30 K, la conduction thermique est entièrement déterminée par des phonons de très basse énergie ($\hbar \omega/k_B \ll 3 \text{ K}$), le libre parcours moyen des phonons de plus haute énergie étant très limité. Dans ce cas l'approximation des phonons dominants n'est plus valable, on propose

alors (44) que peuvent intervenir des processus de diffusion inélastique (eg. Raman) des phonons, processus qui dépendent de la température.

2 - Zone de température inférieure à $T \approx 5$ K

A la figure suivante (fig. I-6) on compare la conduction thermique des verres à base de silice dont la chaleur spécifique est décrite à la figure I-4. En dessous de 1 K, pour tous ces verres, la conductivité obéit à $\kappa \propto T^n$ ou $n \approx 1.95$ (34,35,36,37,38).

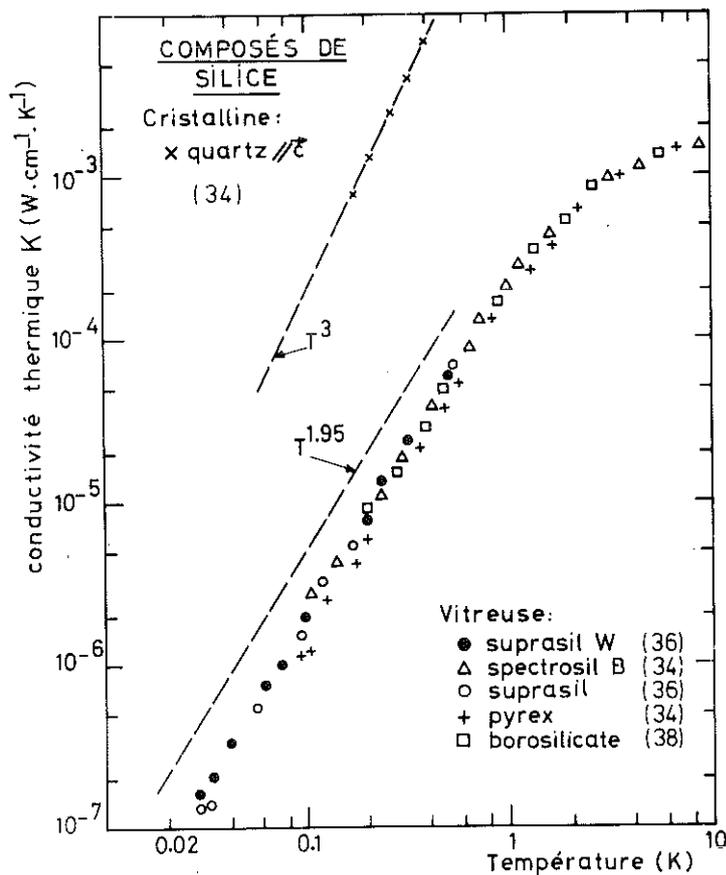


FIGURE I-6 :
Conductivité thermique à basse température
pour les verres de silice
(ceux de la figure I-4)

En faisant la même analyse que précédemment :
 $\kappa = 1/3 C_D.c.\lambda$, on a pour le libre parcours moyen des phonons
 $\lambda \propto T^{-1} \propto \omega^{-1}$ avec $\lambda \approx 2 \times 10^{-2}$ cm à 0.1 K dans la silice vitreuse.

Il en est ainsi pour toutes les substances amorphes étudiées. L'universalité des résultats est encore plus frappante que pour la chaleur spécifique et les valeurs absolues ne varient que très peu d'un matériau à l'autre : $2 \mu W.cm^{-1}.K^{-1}$ pour $CaK(NO_3)_3$ et $10 \mu W.cm^{-1}.K^{-1}$ pour As_2S_3 à 0.1 K représentent des cas limites (35).

Ici encore les résultats semblent montrer que c'est l'état amorphe qui est à l'origine des propriétés thermiques des verres.

C - ATTENUATION ULTRASONORE : $\alpha_u \propto \lambda_{u.s.}^{-1}$

L'étude de la propagation des ondes ultrasonores est reliée de près à celle des propriétés thermiques. Comme dans le cas des phonons thermiques, on définit un libre parcours moyen des phonons ultrasonores : $\lambda_{u.s.}$. L'atténuation ultrasonore α est alors $\alpha \propto \lambda_{u.s.}^{-1} (cm^{-1})$ (cf. Chap. II).

1 - Zone de température supérieure à $T \approx 5 K$

Sur la figure I-7, nous comparons l'atténuation d'ondes ultrasonores longitudinales dans le quartz ($// \vec{c}$, ou x) à 1 GHz (45,46), à l'atténuation dans la silice vitreuse de 930 MHz à 300 MHz (47). A fréquence moins élevée, pour le verre, le comportement général est le même (48,50) et, c'est aussi le cas pour les ondes transversales (49) : l'absorption dans le verre est beaucoup plus grande que dans le cristal et est caractérisée par la présence d'un pic à 50 K et d'un épaulement à plus

basse température - ce comportement semble être caractéristique de l'état vitreux (49,50,51).

Cas de quartz

L'atténuation dans le quartz au dessus de 30 K (où la longueur d'onde acoustique est plus grande que le libre parcours moyen des phonons thermiques) est décrite par le mécanisme de relaxation d'Akhieser (45,52,53). L'onde sonore de fréquence Ω modifie la distribution d'équilibre des phonons thermiques. Le gaz de phonons met un certain temps τ_{th} avant de retrouver son équilibre, ce processus étant irréversible donne lieu à une absorption :

$$\lambda_{u.s}^{-1} (\text{cm}^{-1}) = \frac{C_D \cdot T \cdot \langle \gamma \rangle^2}{2\rho c^3} \frac{\Omega^2 \tau_{th}}{1 + \Omega^2 \tau_{th}^2}$$

où C_D est la chaleur spécifique de Debye, $\langle \gamma \rangle$ la valeur moyenne de la constante de Gruneisen, c la vitesse du son et ρ la densité. Pour $T > 40$ K, $C_D \propto T$ et $\kappa = 1/3 C_D c^2 \tau_{th} \propto 1/T$ donc $\tau_{th} \propto 1/T^2$ alors $\lambda_{u.s}^{-1} \propto \omega^2 T^0$, ce qui décrit bien le comportement observé.

A plus basse température, où $\Omega \tau_{th} > 1$, l'onde acoustique est traitée comme une source de phonons, la diffusion provient des collisions phonon-phonon. Il s'agit de processus N à trois phonons (Ω étant faible, la probabilité des processus U est pratiquement nulle) et $\lambda_{u.s}^{-1} \propto \Omega T^4$; pour les ondes longitudinales, il faut tenir compte des effets de dispersion et dans ce cas $\lambda_{u.s}^{-1} \propto \Omega T^{6\text{à}9}$ (53). Ainsi en dessous de 10 K, l'absorption disparaît rapidement (46), et la vitesse du son devient constante.

Cas du verre

Dans le verre, l'absorption est beaucoup plus grande que dans le cristal (un facteur 100 en dessous de 60 K) et ne

saurait être expliquée par le modèle d'Akhieser (54,55,56,57), les paramètres qui entrent dans cette description étant du même ordre de grandeur pour le verre et le cristal.

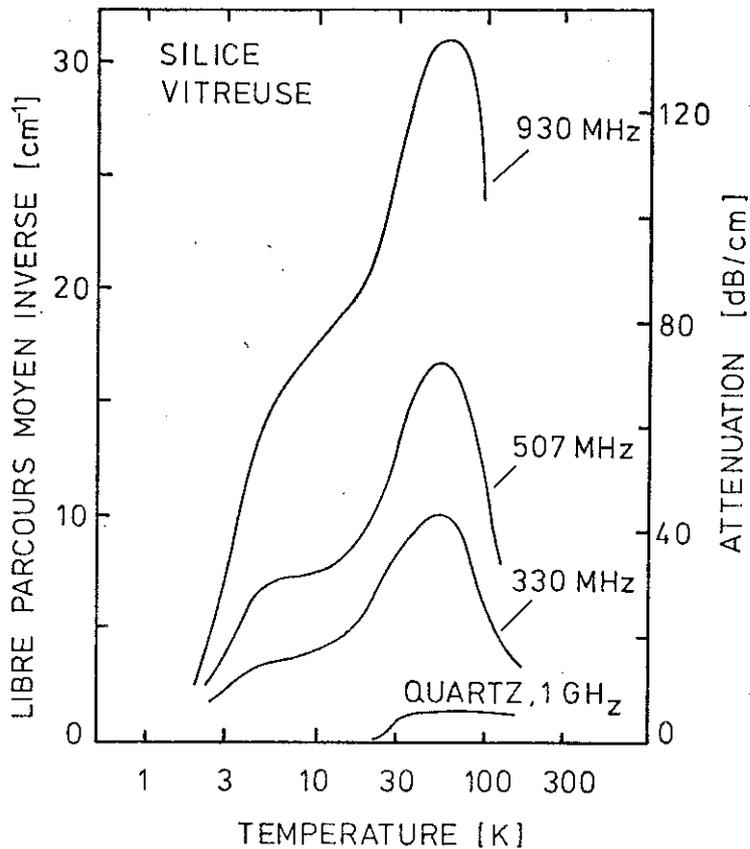


FIGURE I-7 :
Atténuation ultrasonore à haute température dans la silice cristalline et vitreuse (45,47,56).

L'expérience montre que la température T_m du maximum d'atténuation à haute température (50 K) peut être décrite en fonction de la fréquence acoustique Ω par :

$$\Omega = \omega_0 \exp -(\Delta G/T_m)$$

où $\omega_0 \approx 10^{13} \text{sec}^{-1}$ pour SiO_2 et ΔG est une énergie d'activation. Toutefois, cette description ne s'applique pas au petit maxi-

num de basse température, ce qui suggère que ces pics sont d'origine différentes.

Il a donc été proposé (48,49,56) d'expliquer le maximum de l'atténuation à 50 K (et celui, correspondant, de l'absorption diélectrique (48,56,58,59)) par un processus de relaxation de structure. Le temps de relaxation τ est donc du type Arrhenius, et $\tau \equiv 2\pi/\omega$ est donné par :

$$\tau = \tau_0 \exp (\Delta G/T) ; \tau_0 = 2\pi/\omega_0$$

Comme le maximum est très étendu on suppose une distribution $P(\Delta G)$ des valeurs de ΔG . L'absorption est alors :

$$\chi_{u.s}^{-1} \propto \frac{1}{T} \int P(\Delta G) \cdot \frac{\Omega^2 \tau}{1 + \Omega^2 \tau^2} \cdot d(\Delta G)$$

On trouve entre 10 et 100 K un bon accord avec l'expérience (de 20 MHz à 1 GHz) en supposant pour $P(\Delta G)$ une forme gaussienne (56) de largeur ≈ 300 K, centrée sur $\Delta G \approx 550$ K. Le fait que l'on décrit bien la dépendance en température et surtout en fréquence permet de penser que l'absorption obéit effectivement à un processus de relaxation de structure. Dans le domaine des hypersons (diffusion Brillouin spontanée et stimulée) à 25 et 35 GHz (54,55,60), on observe un tel maximum de l'atténuation et il est interprété de la même façon. Ajoutons que dans la silice vitreuse, à mesure que diminue la température, la vitesse du son décroît, passe par un minimum vers 50 K et croît de nouveau (51,54,55,60). Au dessus de 50 K, ce comportement est à relier aux anomalies des constantes élastiques que nous discutons plus loin, cependant que l'augmentation de la vitesse du son en dessous de 50 K s'explique par le processus de relaxation de structure.

Modèle microscopique

Pour décrire l'origine microscopique de ce processus, tous les modèles sont basés sur l'idée de la structure désor-

donnée du verre (voir plus haut Structure) : une particule peut se déplacer et occuper deux positions d'équilibre stable, le reste du réseau étant rigide.

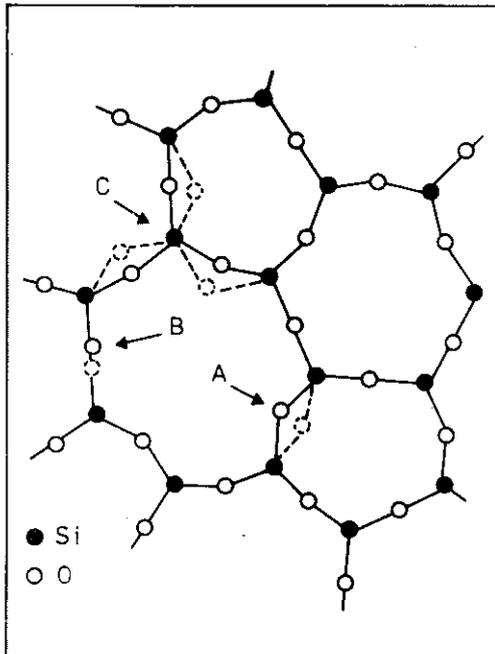


FIGURE I-8
Représentation schématique de divers types de défauts dans la silice vitreuse (74).

Ainsi (fig. I-8), on peut supposer (48) que dans la silice vitreuse, les atomes oxygènes (A) peuvent se déplacer latéralement ; à une flexion de la liaison Si-O-Si de 5 à 6 degrés est associée une énergie $\Delta G \approx 500 \text{ K}$ (48). Une autre possibilité (49) est que l'atome oxygène se déplace le long de la liaison Si-Si ; une variation d'environ 6 ou 7 % de la liaison Si-O correspond à $\Delta G \approx 500 \text{ K}$. On peut aussi imaginer (C) que le tétraèdre entier puisse pivoter (66).

Ces défauts, s'ils sont à l'origine de la relaxation de structure pourraient aussi entraîner un processus de relaxation de la polarisabilité et seraient à l'origine du maximum dans la raie Raman en dessous de 40 cm^{-1} (28,29,30,31,48). Comme dans le cas acoustique on doit observer en optique un effet de température : le maximum Raman s'atténue en abaissant la température et disparaît presque, en dessous de 12 K (28). Une interprétation possible est que le nombre de transitions activées thermiquement diminue avec la température, entraînant une diminution des fluctuations de polarisabilité. Les idées avancées sur l'origine microscopique des modes basses fréquences dans les verres sont quelque peu appuyées par cette interprétation. Ajoutons de l'absorption en infrarouge lointain que ce n'est pas une technique sensible à la température, en conséquence de quoi il n'y a pas d'effet

de température sur le spectre, du moins au dessus de 15 cm^{-1} (30).

Note : l'approximation $S(\omega_0 \pm \omega) \approx \alpha(\omega)/\omega^2$ où S est l'intensité Raman et α l'absorption I.R.L. n'est valable qu'à haute température (31) et dans la limite harmonique.

Discussion

On a proposé de relier l'excès de chaleur spécifique à l'existence de ces défauts (49,56) mais le nombre de défauts (56) devrait être très grand (> 50 % du nombre de tétraèdres SiO_4 dans la silice) et la corrélation est difficile à établir (26,61). En fait comme il a été montré (24) - voir plus haut Chaleur Spécifique - la similitude entre la chaleur spécifique de la cristobalite et de la silice vitreuse permet de comprendre l'excès en fonction de la structure (entraînant une densité d'état des phonons différente de celle de Debye) plutôt qu'en termes de "défauts".

Enfin nous ouvrons une parenthèse sur une autre "anomalie" de la silice vitreuse : le coefficient de dilatation volumique β diminue avec la température et devient fortement négatif en dessous de 150 K avec un minimum vers 50 K. De même, la constante de Gruneisen γ est négative en dessous de 150 K. On exprime γ en fonction de la compressibilité $\chi = -1/V(\partial V/\partial P)$, du volume V et de la chaleur spécifique C par :

$$\gamma \equiv \beta V / \chi C$$

On a proposé de relier cette anomalie à l'excès de chaleur spécifique (23,26,51) et de l'interpréter en fonction des "défauts" décrits ci-dessus (23,62). En fait, on peut prévoir (23,62,63,64) que dans une structure ouverte, du type diamant, les ondes transverses tendent à comprimer le réseau, d'où une valeur de γ négative. Dans SiO_2 , l'atome oxygène pourrait être déplacé facilement et occasionner une telle compression (23,62); effective-

ment, on mesure des valeurs négatives de γ dans certains cristaux (Si, Ge, Zn S, In Sb, Sn(α)) présentant une structure type diamant. La cristobalite présente ce type de structure (24) qui peut aussi être apparentée à celle de la silice vitreuse. Comme il est fait pour la chaleur spécifique, à partir de l'analogie avec la cristobalite, il est raisonnable d'expliquer la dilatation négative en fonction de la structure et non uniquement de "défauts".

La dilatation négative dans la silice vitreuse ne semble donc pas être une caractéristique de l'état vitreux : β est positif dans B_2O_3 (51) et de plus, β dans SiO_2 devient positif si on ajoute CaO (62,65).

2 - Zone de température inférieure à $T \approx 5$ K

Il est intéressant de comparer le libre parcours moyen des phonons thermiques (à partir de la conduction thermique $\kappa = 1/3 C_D \cdot c \cdot \lambda$) et celui des phonons acoustiques déduit de l'atténuation des ultrasons ($\lambda_{u.s.}^{-1}$). Les mesures acoustiques à 24 GHz (67) par diffusion Brillouin stimulée montrent que $\lambda_{u.s.} \geq 2 \times 10^{-1}$ cm dans la silice vitreuse en dessous de 3,5 K, alors que le libre parcours moyen des phonons thermiques de même fréquence (majoritaires à 0,4 K) ne dépasse pas $\lambda \leq 5 \times 10^{-3}$ cm (34). En d'autres termes, les phonons thermiques sont beaucoup plus atténués que les phonons acoustiques : $\lambda^{-1} \approx 200 \lambda_{u.s.}^{-1}$.

La mesure de l'atténuation ultrasonore en fonction de l'intensité acoustique (68,69,70,71,72,73) a permis d'apporter une réponse à ce paradoxe : l'atténuation dépend de la puissance acoustique et peut être saturée (69,71,73).

Cet effet est illustré à la figure I-9 où l'on a porté l'atténuation en fonction de la température, ceci pour deux valeurs de l'intensité acoustique J : la courbe 1 correspond

à une puissance élevée ($J \approx 8 \times 10^{-4} \text{ W/cm}^2$) et la courbe 2 à une puissance faible ($J \approx 1.6 \times 10^{-7} \text{ W/cm}^2$). Ces deux situations représentent les limites à l'intérieur desquelles l'absorption α ou $\lambda_{\text{u.s.}}^{-1}$) dépend de l'énergie acoustique et peut être saturée.

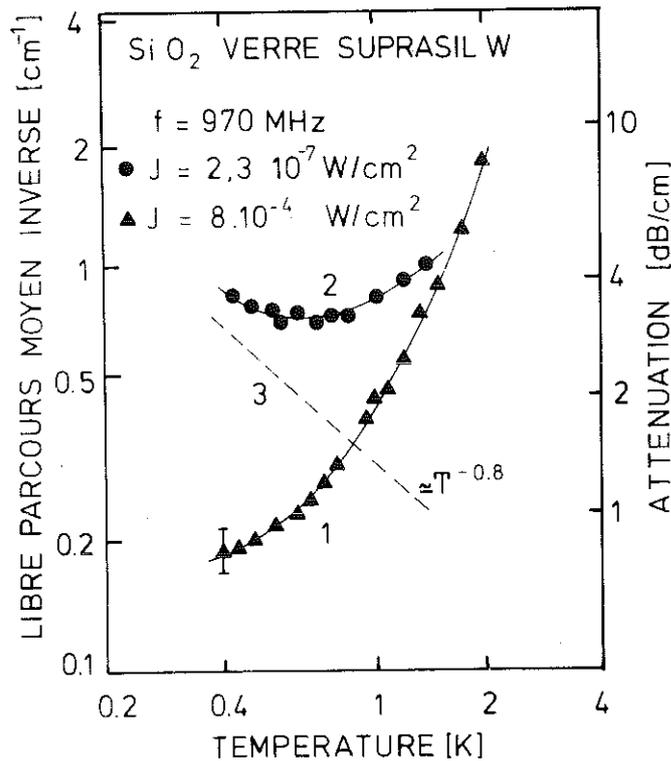


FIGURE I-9 :
 Dépendance en température de l'atténuation ultrasonore à différentes intensités acoustiques (71).

Dans le cas des faibles intensités, un processus additionnel vient donc s'ajouter à celui qui détermine l'atténuation lorsque J est grand. Cette partie supplémentaire de l'atténuation peut être saturée (et nous verrons qu'elle peut être associée à un phénomène de résonance ($\lambda_{\text{u.s.Res.}}^{-1}$)). Pour obtenir la contribution de ce seul processus (courbe 3), on soustrait de la courbe 2 la contribution de 1. La figure I-10 montre la variation $\lambda_{\text{u.s.Res.}}^{-1}$ avec l'intensité J , résultat que l'on obtient à une température donnée.

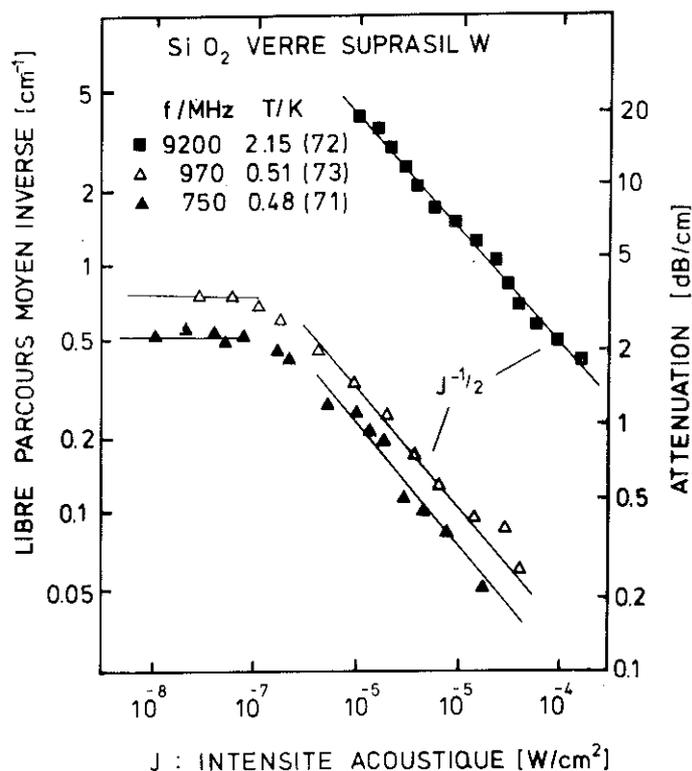


FIGURE I-10

Variation de l'atténuation (partie pouvant être saturée) avec l'intensité acoustique à différentes fréquences et températures. (71,72,73)

L'étude expérimentale détaillée (69) de la partie "saturable" de l'atténuation ($\lambda_{u.s.Res.}^{-1}$, Fig. I-9, courbe 3) montre que :

- en dessous d'une valeur critique J_c de l'intensité acoustique J , l'atténuation est indépendante de J .
- au delà, si $J \geq J_c$, l'atténuation se sature et diminue avec l'intensité :

$$\lambda_{u.s.Res.}^{-1} \propto \sqrt{J_c/J} \quad (\text{Fig. I-10})$$

- l'atténuation augmente avec la fréquence ultrasonore Ω et diminue avec la température : $\lambda_{u.s.Res.}^{-1} \approx \Omega^2/T$.

Pour les phonons thermiques, on peut écrire $\hbar\omega = kT$, dans l'approximation des phonons majoritaires ; alors leur li-

bre parcours moyen est donné par $\ell \propto T/\omega^2 \propto T^{-1}$. le résultat conduit pour la conduction thermique à : $\kappa = 1/3 C_D \cdot c \cdot \ell \propto T^2$, en accord avec les mesures en dessous de 5 K.

A basse température, l'atténuation ultrasonore est donc déterminée par la somme de deux contributions. Lorsque la partie "saturable" de l'atténuation ($\lambda_{u.s.Res.}^{-1}$) est complètement saturée ($J \gg J_C$), le second processus devient prédominant. C'est aussi ce processus qui domine aux plus basses fréquences et aussi aux températures plus élevées (fig. I-9), lorsque $\lambda_{u.s.Res.}^{-1} \propto \Omega^2/T$ devient négligeable. Nous verrons - et c'est le but de notre étude - que ce deuxième processus peut être expliqué par un phénomène de relaxation (différent de celui auquel on attribue le maximum d'absorption à 50 K).

D - CONCLUSION

1 - Zone de température supérieure à $T \approx 5$ K

Les propriétés thermiques de la silice vitreuse (considérée comme typique du cas des verres) peuvent s'expliquer par la présence de modes transverses de basses fréquences. Les résultats de chaleur spécifique suggèrent l'existence de modes ≈ 50 K et, les propriétés de la cristobalite confirment que ces modes ne sont pas propres à la structure désordonnée mais peuvent aussi exister dans le réseau ordonné, ceci au dessus de 5 K.

Par ailleurs, les mesures acoustiques s'interprètent par l'existence de "défauts" localisés de très basse énergie. Ces "défauts" pourraient contribuer à la chaleur spécifique en dessous de $T < 2$ K et aussi à la conduction thermique en agissant comme centres de diffusion pour les phonons. Toutefois, il apparaît que la contribution de ces "défauts" à la capacité

calorifique au dessus de 2 K est petite et qu'il faut discuter la chaleur spécifique en terme d'une modification à la densité d'états idéale de Debye.

2 - Zone de température inférieure à $T \approx 5$ K

A plus basse température ($T < 1$ K), on peut décrire la chaleur spécifique dans les verres en fonction d'un excès à la contribution des modes élastiques. Cet excès peut s'expliquer par la présence d'excitations de très basse énergie. Par ailleurs, le transport de la chaleur est assuré par les phonons (24,75) et ceux-ci, fortement diffusés par ces excitations de basse énergie, verraient leur libre parcours moyen diminué ; d'où la faible valeur de la conductibilité thermique des verres. Cet effet de diffusion laisse penser que les excitations sont localisées, comme des défauts. Cette hypothèse est appuyée par les résultats de l'atténuation ultrasonore qui présente un effet de saturation.

Quelque soit l'origine de ces excitations, étant donné l'universalité des propriétés thermiques des verres, tout modèle devra s'appliquer à un grand nombre de substances amorphes.

III - MODELES PROPOSES

Ces modèles ont pour but premier d'expliquer les propriétés thermiques (C, κ) des substances amorphes et sont donc basés sur l'idée du caractère désordonné de leur structure. Pour certains auteurs (Phillips (77) ; Anderson, Halperin et Varma (76) ; Rosenstock (86) ; Baltès (88)), le mouvement d'atomes ou groupe d'atomes, mouvement associé à des défauts localisés de la structure est à l'origine des excitations de basse énergie. D'autres (Fulde et Wagner (89) ; Takeno et Goda (91)) considèrent ces excitations comme une extension de la notion de phonons au cas des réseaux désordonnés. Dans ce qui suit, nous décrivons ces modèles, et en particulier le modèle Phillips, Anderson, Halperin et Varma qui est le seul à pouvoir expliquer les résultats des mesures ultrasonores.

A - MODELE PHILLIPS ; ANDERSON, HALPERIN ET VARMA

1 - Modèle à 1 défaut

Les auteurs (76,77) attribuent le comportement anormal des propriétés thermiques des substances désordonnées aux basses températures, à l'existence de systèmes localisés (défauts) à deux niveaux d'énergie. L'hypothèse de départ est qu'un atome ou un groupe d'atomes peut adopter deux positions d'équilibre (48). Les deux positions correspondent au point de vue énergétique aux deux minima E_1 et E_2 d'un double puits de potentiel (Fig. I-11); la particule, selon sa position oscille autour de l'un de ces minima avec une fréquence Ω_1 ou Ω_2 . Dans un matériau amorphe, l'environnement peut différer du site 1 au site 2, ce qui introduit une certaine énergie d'asymétrie $\epsilon = E_1 - E_2$. Dans l'espace, les sites 1 et 2 sont distants de $x_2 - x_1 = d$, d pouvant représenter une distance ou un angle ; et pour passer d'une position à l'autre, la particule doit franchir une barrière de potentiel U_0 .

Les propriétés d'un tel système sont décrites dans la base propre $|1\rangle, |2\rangle$ des sites 1 et 2 sans interaction par le Hamiltonien :

$$H_0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \epsilon & \Delta \\ \Delta & -\epsilon \end{pmatrix}$$

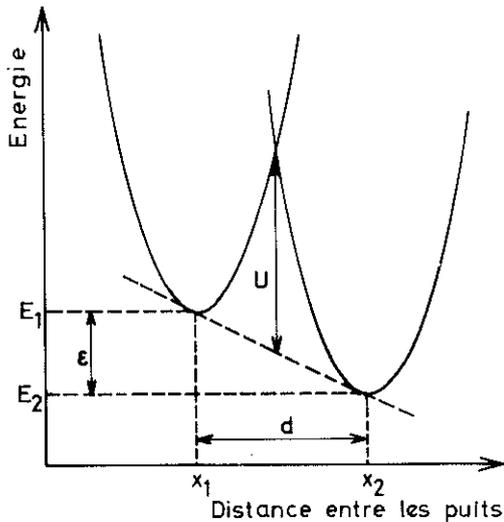


FIGURE I-11 : Représentation schématique du double puits.

en posant que pour les états fondamentaux, $1/2 \hbar \Omega_1 = 1/2 \hbar \Omega_2 = 1/2 \hbar \Omega_0$. L'élément non diagonal Δ correspond à l'empiètement des fonctions d'onde des états $|1\rangle |2\rangle$, c'est l'énergie de couplage par effet tunnel qui s'écrit dans le cas de deux puits paraboliques sans asymétrie et faiblement couplés

$$\Delta \approx 2 \hbar \Omega_0 \sqrt{\lambda/\pi} e^{-2\lambda} \quad \text{A-1}$$

avec

$$\lambda \approx 1/2 \sqrt{\frac{2mU_0}{\hbar^2}} d$$

où m est la masse réduite de la "particule". (La particule n'est pas localisée et peut

traverser la barrière avec une fréquence tunnel $\omega_t = \Delta/\hbar$, dans le cas où $\epsilon = 0$). En diagonalisant H_0 dans la base $|a\rangle, |b\rangle$ combinaison linéaire de $|1\rangle |2\rangle$, on obtient pour l'énergie de ces états propres :

$$E_{a,b} = \pm 1/2 E ; E = \sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2} \quad \text{A-2}$$

On passe ainsi de deux systèmes faiblement couplés à un système à deux niveaux dont l'écartement en énergie est E .

Comme on s'intéresse aux basses températures où seuls les systèmes tels que $E \ll \hbar \Omega_0$ contribuent aux propriétés thermiques, on aura $\Delta \ll \hbar \Omega_0$ et la distribution exacte de Ω_0 sera de peu d'importance.

La réponse du système à une perturbation dépend du

mécanisme de couplage entre le défaut et son environnement. Ce couplage provient par exemple de la déformation locale (\vec{R}) du double puits par une onde élastique (78,79,80). La dilatation ($\frac{\partial V}{V} = \text{div } \vec{R}$) module la configuration, en agissant sur Δ (par l'intermédiaire de U_0 ou d) ou sur ϵ : On peut alors définir les potentiels de déformation B_ϵ et B_Δ pour décrire la perturbation sur ϵ et Δ :

$$\delta\epsilon = 2 B_\epsilon \text{div } \vec{R} ; \delta\Delta = 2 B_\Delta \text{div } \vec{R}$$

Le hamiltonien du système est alors $H = H_0 + H_{\text{int}}$. Dans la base $|1\rangle, |2\rangle$, le Hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \delta\epsilon & \delta\Delta \\ \delta\Lambda & -\delta\epsilon \end{pmatrix}$$

Dans la représentation $|a\rangle, |b\rangle$, H_{int} devient

$$H'_{\text{int}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} D & -2M \\ -2M & -D \end{pmatrix} \text{div } \vec{R}$$

avec $D = \left(2 \frac{\epsilon}{E} B_\epsilon + 2 \frac{\Delta}{E} B_\Delta \right)$

A-3

et $M = \left(\frac{\Delta}{E} B_\epsilon - \frac{\epsilon}{E} B_\Delta \right)$

Ainsi, l'énergie de déformation n'étant pas diagonale, il y aura transitions possibles de $|a\rangle$ vers $|b\rangle$. Pour décrire la probabilité de ces transitions, on considère l'opérateur déplacement du réseau (81)

$$\vec{R}(r) = \sum_k \vec{e}_{k,\alpha} \left(\frac{\hbar}{2\rho V \omega_{k,\alpha}} \right)^{1/2} (a_{k,\alpha} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + a_{k,\alpha}^+ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}})$$

$$\text{et } \text{div } \vec{R}(r) = i \sum_k \left(\frac{\hbar}{2\rho V \omega_{k,\alpha}} \right)^{1/2} |\vec{k}| (a_{k,\alpha} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - a_{k,\alpha}^+ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}})$$

où ρ est la densité, V le volume, $\omega_{k,\alpha} = c_\alpha \cdot k$ la fréquence d'un phonon de vecteur d'onde k de polarisation α , $\vec{e}_{k,\alpha}$ un vecteur unitaire dans la direction de polarisation du phonon ; a et a^+

sont les opérateurs d'absorption et d'émission de phonons ei $\vec{k} \cdot \vec{r}$. Classiquement, $\text{div } \vec{R} \equiv e$ est la composante de déformation et, pour les ondes de compression, $\text{div } \vec{R} \equiv e = \frac{\partial V}{V}$.

On obtient alors la probabilité de transition à partir de la Règle d'Or de Fermi

$$W_{\text{émission}}(k, \alpha) = \frac{2\pi}{\hbar} |P^2|_{\text{émission}} N(b) \delta(\hbar\omega_\alpha - E_j) \quad \underline{\text{A-4}}$$

$$W_{\text{absorption}}(k, \alpha) = \frac{2\pi}{\hbar} |P^2|_{\text{absorption}} N(a) \delta(\hbar\omega_\alpha - E_j)$$

où $N(a)$ et $N(b)$ décrivent la population des états $|a\rangle$ et $|b\rangle$, et où

$$|P^2|_{\text{émission}} \equiv (N_{k, \alpha} + 1) \frac{\hbar\omega_\alpha}{2\rho V c_\alpha^2} M^2 \quad \underline{\text{A-5}}$$

$$|P^2|_{\text{absorption}} \equiv N_{k, \alpha} \frac{\hbar\omega_\alpha}{2\rho V c_\alpha^2} M^2$$

Ici, $N_{k, \alpha} = (\exp(\hbar\omega_\alpha/k_B T) - 1)^{-1}$ est la fonction de Bose - Einstein pour les phonons.

L'équation de transport de Boltzman entre les deux états localisés $|a\rangle$ et $|b\rangle$ définit un temps de relaxation τ_j^{-1} pour le retour à l'équilibre de la fonction de distribution $N^\circ(E)$ des systèmes à deux niveaux d'énergie E_j :

$$\frac{\partial N(b)}{\partial t} = - \frac{N(b) - N^\circ(E)}{\tau_j} = \sum_k W_{\text{émission}}(k, \alpha) - W_{\text{absorption}}(k, \alpha)$$

En utilisant le spectre des phonons de Debye ($\mathcal{D}(\omega_\alpha) = \omega_\alpha^2 V / 2\pi^2 c_\alpha^3$), on calcule (80) τ_j^{-1} où l'on rend compte qu'un système (d'énergie E_j) excité retourne à l'état initial avec émission d'un phonon longitudinal (c_ℓ) ou transverse (c_t) :

$$\tau_j^{-1} = \left(\frac{M_\ell^2}{c_\ell^5} + 2 \frac{M_t^2}{c_t^5} \right) \frac{E_j^3}{2\pi\rho\hbar^4} \text{cth}\left(\frac{E_j}{2k_B T}\right) \quad \underline{\text{A-6}}$$

(on a supposé que M_l et M_t , les constantes de couplage des systèmes à deux niveaux aux phonons longitudinaux et transverses pouvaient être différentes).

On calcule aussi le temps de relaxation $\tau_{k,\alpha}^{-1}$ des phonons en interaction résonante avec les systèmes à deux niveaux. Dans l'hypothèse d'un temps de relaxation, l'écart de la fonction de distribution des phonons de sa valeur à l'équilibre $N_{k,\alpha}^0$ s'écrit :

$$\frac{\partial N_{k,\alpha}}{\partial t} = - \frac{N_{k,\alpha} - N_{k,\alpha}^0}{\tau_{k,\alpha}} = \sum_E W_{\text{émission}}(k,\alpha) - W_{\text{absorption}}(k,\alpha)$$

$$\text{avec } W_{\text{émission}}(k,\alpha) = \frac{2\pi}{\hbar} |P^2|_{\text{émission}} N(b) \delta(\hbar\omega_\alpha - E_j)$$

$$W_{\text{absorption}}(k,\alpha) = \frac{2\pi}{\hbar} |P^2|_{\text{absorption}} N(a) \delta(\hbar\omega_\alpha - E_j)$$

La fonction de distribution des systèmes à deux niveaux s'écrit $N^0(E) = (\exp(E/k_B T) + 1)^{-1}$ et, à l'équilibre, le rapport entre les populations des états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ est $N(b)/N(a) = \exp(-E_j/k_B T)$, donc $N_a - N_b = N(E) \tanh(E_j/2k_B T)$. Ainsi, l'on obtient (80) en sommant sur E_j

$$\tau_{k,\alpha}^{-1} = \pi \frac{M_\alpha^2}{\rho c_\alpha^2} n(E) \omega_\alpha \tanh\left(\frac{\hbar\omega_\alpha}{2k_B T}\right) \quad \underline{\text{A-7}}$$

où $n(E)dE$ est le nombre de systèmes à deux niveaux par unité de volume dont l'écartement en énergie est compris entre E et $E + dE$.

Les relations que nous avons obtenues s'appliquent au cas du modèle à un type de défauts et pour une description plus détaillée, il importe de connaître $n(E)$, la distribution des systèmes à deux niveaux.

2 - Chaleur spécifique et conductivité thermique

La contribution des systèmes à deux niveaux aux propriétés thermiques des verres dépend essentiellement de la distribution $n(E)$ de ces défauts ; on peut écrire $n(E)$ sous la forme ;

$$n(E)dE = \frac{\partial}{\partial E} \left(\iint f(\epsilon) \cdot g(\Delta) d\epsilon \cdot d\Delta \right) dE$$

où $f(\epsilon)d\epsilon$ est le nombre de systèmes dont l'assymétrie est comprise entre ϵ et $\epsilon+d\epsilon$, et $g(\Delta)d\Delta$ le nombre de systèmes dont l'énergie de couplage se situe entre Δ et $\Delta+d\Delta$.

Pour ce qui est de l'assymétrie, on se réfère à l'échelle des énergies de contrainte internes dont les limites extrêmes sont $\epsilon = 0$ et $\epsilon_{\max} \approx 0.1$ eV. Cette dernière valeur correspond à la température de transition vitreuse $T_g (\approx 1\ 000\ K)$ au dessus de laquelle toutes les configurations sont accessibles pendant le temps de la mesure. Du fait de la structure désordonnée du verre, on peut supposer une distribution très large sur les valeurs de ϵ , distribution qui à l'échelle de 1 K apparaîtra comme plate (76,77).

L'énergie de couplage Δ s'écrit (A-1) :

$$\Delta \approx 2 \hbar \Omega_0 \sqrt{\lambda/\pi} e^{-2\lambda}, \quad \lambda \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2mU_0}{\hbar^2}} d$$

La distribution des valeurs de Δ reflète ainsi la distribution des paramètres associés. En particulier, à basse température où $k_B T \ll \hbar \Omega_0$, pour une valeur donnée de la masse réduite (m) de la particule, $g(\Delta)$ dépend essentiellement de la distribution des hauteurs de barrières (U_0) et de la distance (d) entre les deux puits. En fait Δ est bornée supérieurement par $\Delta \ll \hbar \Omega_0$, ce qui impose $U > U_{\min}$, condition pour que la barrière soit utile. La plupart des auteurs (76,77,80) ont proposé une borne inférieure de Δ , correspondant à une valeur maximum pour la barrière ou, une distance trop grande, pour que la particule puisse "transiter". Cependant il n'est pas nécessaire d'établir cette limitation et, comme dans le cas de la distribution

sur ϵ , la distribution sur Λ sera considérée comme très large et plate à l'échelle de 1 K.

Dans l'état actuel des connaissances, il est difficile de conclure de façon plus précise, néanmoins, on pourra supposer la distribution $n(E)$ comme constante, en première approximation : $n(E) = n_0$. Par la suite cette hypothèse pourra être réajustée dans une certaine mesure à l'aide des données expérimentales.

- Chaleur spécifique

La contribution des systèmes à deux niveaux à la chaleur spécifique - contribution en excès à la chaleur spécifique de Debye - est donnée par :

$$C = \frac{\partial}{\partial T} \int \frac{n(E) E \cdot dE}{(1 + \exp E/k_B T)}$$

Cette expression devient, si l'on suppose que $n(E)$ est plate à l'échelle de $k_B T$ et continue et non nulle lorsque $E \rightarrow 0$ (i.e. si $n(E) = n_0$),

$$C = n_0 \frac{\pi^2}{6} k_B^2 T$$

A-8

Les résultats des mesures de chaleur spécifique montrent (34,36) que cette loi est généralement bien vérifiée, du moins à basse température ($T < 1K$). En fait, c'est l'observation de cette dépendance linéaire en température qui fut à l'origine du modèle élaboré pour expliquer cette anomalie. Par la suite, des mesures plus fines, à plus basse température ont montré certains écarts à cette loi (35,36,37). Ceux-ci peuvent être dus à des impuretés, au mode de préparation des échantillons ou encore au fait que la densité d'état n'est pas rigoureusement constante.

- Conduction thermique

En supposant que les phonons véhiculant le flux thermique sont diffusés de façon résonnante par les systèmes à deux niveaux, on calcule la conduction thermique à partir de la formule cinétique

$$\kappa = 1/3 C_D \cdot c \cdot \ell$$

où C_D est la capacité calorifique des phonons de Debye, et ℓ le libre parcours moyen ($\ell = c_\alpha \tau_{k,\alpha}$; A-7) ; en sommant sur tous les modes on obtient :

$$\kappa = \frac{\rho k_B^3}{6\pi^3 \mu^2} T^2 \left(\frac{c_\ell}{n_o M_\alpha^2} + \frac{2c_t}{n_o M_t^2} \right) \cdot J \quad \underline{A-9}$$

où $J \equiv \int_0^\infty \frac{x^3 e^x (e^x + 1)}{(e^x - 1)^3} dx = 9,81$

et $x \equiv \hbar\omega/k_B T$

Cette loi qui prédit $\kappa \propto T^2$ est assez bien vérifiée par l'expérience (34,35,36); on trouve $T^{1,8;1,95}$. Il est à noter que l'on a supposé que les défauts à l'origine de l'excès de chaleur spécifique contribuent également à la diffusion ; en fait l'expression fait intervenir le produit $n_o M_\alpha^2$ ou M_α^2 présumée constante est le deuxième moment de la distribution $M_\alpha(E)$.

3 - Atténuation ultrasonore

A basse température ($T < 1K$) deux phénomènes contribuent de façon importante à l'absorption des ondes acoustique l'absorption résonnante et l'absorption par relaxation.

- Absorption résonnante

Le même mécanisme de diffusion résonnante qui rend compte de la loi en T^2 pour la conduction thermique, contribue à l'absorption (résonnante du type T_1) donnée par

$$\ell_{\text{Res.}}^{-1} = c_{\alpha}^{-1} \tau_{k, \alpha}^{-1} ; \text{ (A-7), d'où}$$

$$\ell_{\text{Res.}}^{-1} = \pi \frac{M_{\alpha}^2}{\rho c_{\alpha}^3} n_0 \cdot \omega \tanh \left(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \right)$$

A-10

où le facteur de population ($\tanh \hbar \omega / 2 k_B T$) rend compte de la dépendance en température ($\propto T^{-1}$). Ici, on suppose que l'onde acoustique ne perturbe pas l'équilibre de population des systèmes à deux niveaux. Augmenter l'énergie acoustique a pour effet d'accroître la population du niveau supérieur et, lorsque les deux niveaux sont également peuplés, au delà d'une intensité critique J_c (définie à $T = 0K$), l'atténuation se sature puis diminue. Ceci est analogue (68) à la transparence auto induite en optique (82,83). L'atténuation saturée est donnée par (68,69,84) :

$$\ell_{\text{Res. S}}^{-1} = \ell_{\text{Res.}}^{-1} \sqrt{J_c / J}$$

$$\text{avec } J_c = \hbar^2 \rho c_{\alpha}^3 / 2 M_{\alpha}^2 \tau_0^2 ; \tau_0 = \tau_{k, \alpha} \Big|_{T=0K}.$$

L'observation (68,69,70,71,72) de ce phénomène de saturation et la mesure de l'atténuation résonnante (69,71) ont fourni la première confirmation expérimentale de l'existence des systèmes à deux niveaux. Si l'expérience correspond bien à la description théorique, les paramètres demeurent nombreux et il est seulement possible de les estimer. Même dans ces conditions, les valeurs obtenues ($\ell_{\text{Res.}}^{-1} \approx 0.5 \text{ cm}^{-1}$, $\langle M \rangle \approx 0,5 \text{ eV}$) sont en assez bon accord (69) avec les résultats de conduction thermique dans SiO_2 à 0,5 K.

- Absorption par relaxation

A l'absorption résonnante $\ell_{\text{Res.}}^{-1}$ s'ajoute l'effet de l'atténuation par relaxation $\ell_{\text{Rel.}}^{-1}$. Cette contribution à l'atténuation ultrasonore a été calculée par Jäckle (80) ; nous en faisons ici une brève description pour y revenir

plus loin avec plus de détails ainsi que les résultats expérimentaux (chapitre III).

Ce processus a pour origine le couplage (exprimée par la constance de couplage D) entre le champ de phonons et les défauts. L'onde acoustique modifie l'écartement E_j du système à deux niveau : $\delta E_j = D_\alpha \text{div } \vec{R}$; ceci se traduit par une perturbation $\delta N(E_j)$ sur le nombre de défauts d'énergie E_j . Le réajustement à l'équilibre thermique $N(E_j)$ se fait par échange de phonons entre le bain et les systèmes à deux niveaux, phénomène correspondant à un transfert d'énergie \dot{Q} entre l'onde acoustique et les défauts. L'expression du bilan détaillé, dans l'approximation du temps de relaxation τ_j , s'écrit :

$$\frac{\partial N(E_j)}{\partial t} = - \frac{\delta N(E_j)}{\tau_j}$$

où l'on a supposé que la population des phonons s'est peu écartée de sa valeur à l'équilibre $N_{k,\alpha}^0$. En régime stationnaire, l'équation de transport devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta N(E_j) + \frac{\partial N(E_j)}{\partial E} \frac{\partial}{\partial t} \delta E_j = - \frac{\delta N(E_j)}{\tau_j}$$

Pour une perturbation $\exp - i\Omega t$, on trouve

$$\delta N(E_j) = - \frac{\partial N(E_j)}{\partial E} \frac{\delta E_j}{1 + i/\Omega\tau}$$

L'énergie moyenne absorbée sera :

$$\dot{Q} = \frac{1}{2} \text{Re} \sum_j \delta N(E_j) \frac{\partial}{\partial t} \delta E_j$$

Le flux d'énergie acoustique est $1/2 \rho \xi^2 c_\alpha$ (ξ est le potentiel vitesse) et par définition $\kappa_{\text{Rel}}^{-1} = \dot{Q} / 1/2 \rho \xi^2 c_\alpha$. Finalement on obtient

$$\kappa_{\text{Rel}}^{-1} = \frac{D_\alpha^2}{\rho c_\alpha^3} \sum_j \frac{\partial N(E_j)}{\partial E} \cdot \frac{\Omega^2 \tau_j}{1 + \Omega^2 \tau_j^2}$$

$$\lambda_{\text{Rel.}}^{-1} = \frac{-n_{\Omega} D_{\alpha}^2}{\rho c_{\alpha}^3} \int_0^{\infty} \frac{\partial N(E)}{\partial E} \frac{\Omega^2 \tau_j}{1 + \Omega^2 \tau_j^2} dE \quad \text{A-11}$$

où $N(E) = (\exp(E/k_B T) + 1)^{-1}$

$$\text{et } \tau_j^{-1} = \left(\frac{M_{\ell}^2}{c_{\ell}^5} + \frac{2M_t^2}{c_t^5} \right) \frac{E^3}{2\pi\rho\hbar^4} \coth \frac{E_j}{2k_B T} \quad \text{A-6}$$

L'intégration se fait numériquement, cependant à basse température pour $\Omega\tau_j \gg 1$ on trouve $\lambda_{\text{Rel.}}^{-1} \propto \Omega^0 T^3$. La mesure de $\lambda_{\text{Rel.}}^{-1}$ permettra de mettre en évidence l'existence du temps de relaxation $\tau_j \propto E_j^3$, relation caractéristique pour un système à deux niveaux.

Comme il a été suggéré (85) ce phénomène peut être mis en relation avec un processus de type Akhieser (45,52) pour les cristaux diélectriques dans le cas où la longueur d'onde ultrasonore est grande devant le libre parcours moyen des phonons thermiques, ce qui équivaut à considérer ces phonons comme des défauts localisés. L'onde acoustique module les propriétés élastiques du solide : la fonction de distribution des phonons est déplacée et son retour à l'équilibre produit une absorption de l'énergie acoustique donnée par (45) :

$$\lambda_{\text{Akhieser}}^{-1} = \frac{C\langle\gamma\rangle^2 T}{\rho c^3} \frac{\Omega^2 \tau}{1 + \Omega^2 \tau^2}$$

où γ est la constante de Gruneisen et C la capacité thermique. L'analogie avec le cas de l'absorption par un ensemble de système à deux niveaux se fait en écrivant :

$$\lambda_{\text{Akhieser}}^{-1} = \frac{1}{\rho c_{\alpha}^3} \int C(E) \cdot \gamma^2(E) T \cdot n(E) \frac{\Omega^2 \tau_j}{1 + \Omega^2 \tau_j^2} \cdot dE$$

Dans le cas des phonons γ exprime la dépendance de la fréquence avec le volume :

$$\omega_{k,\alpha} = \omega_{k,\alpha}^0 (1 - \gamma_{k,\alpha} \cdot e_\alpha) ; \gamma_{k,\alpha} = - \frac{1}{\omega_{k,\alpha}^0} \frac{\delta \omega_{k,\alpha}}{e_\alpha}$$

où $\omega_{k,\alpha}^0$ est la fréquence en l'absence de perturbation et e_α la composante de la déformation. Pour un système à deux niveaux, on peut écrire

$$E'_j = E_j (1 - \gamma(E_j)) ; \gamma(E_j) = - \frac{1}{E_j} \frac{\delta E_j}{e_\alpha} \equiv - \frac{D_\alpha}{E_j}$$

$$\text{et } C(E_j) = \frac{\partial}{\partial T} N(E_j) \cdot E_j = \frac{\partial}{\partial T} E_j (1 + \exp. E_j/k_B T)^{-1} = \frac{E_j^2}{T} \frac{\partial N(E_j)}{\partial E_j}$$

$$\text{d'où } \lambda_{\text{Akhieser}}^{-1} = \frac{-n_0 D_\alpha^2}{\rho c_\alpha^3} \int_0^\infty \frac{\partial N(E)}{\partial E} \frac{\Omega^2 \tau_j}{1 + \Omega^2 \tau_j^2} dE$$

qui est une expression identique à celle trouvée plus haut (A-11).

B - MODELE DE LA PARTICULE DANS UNE BOITE

L'auteur, Rosenstock (86) suppose que dans un matériau désordonné, il existe des cavités dont certaines contiennent une particule libre (particule dans un puits infini). L'énergie de la particule de masse m est donnée par :

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = n^2 U ; n = 1, 2, \dots$$

où L est le côté de la boîte. Si seul le premier niveau est accessible, la chaleur spécifique s'écrit :

$$c(R) = 27 k_B R^2 e^{-3R} , R = U/k_B T$$

L'auteur propose que la distribution sur les valeurs de L est de la forme $N(L) \propto L^{-3}$; avec cette condition, la densité des

états d'énergie est une constante a . La contribution de ces systèmes à la chaleur spécifique est alors :

$$c = 27 a k_B^2 T \int R^2 e^{-3R} dR$$

La relation est linéaire en T mais la valeur absolue est fonction du volume de la cavité et de la masse de la particule. On peut raisonnablement imaginer que $3 \text{ \AA} < L < 10 \text{ \AA}$, alors dans le cas de SiO_2 , si la particule piégée est un oxygène, l'expression décrit correctement la chaleur spécifique en dessous de 1 K, jusqu'à 0.1 K.

En principe on pourrait aussi décrire la conductivité thermique en faisant intervenir un couplage entre les défauts et les phonons acoustiques, entraînant par exemple une modulation de L . Toutefois le modèle présente à priori certains points faibles :

- l'existence de ces particules libres, non soumises à l'influence des proches voisins est très peu probable (surtout dans SiO_2 étant donnée la rigidité des tétraèdres SiO_4).
- la distribution des états d'énergie étant relativement étendue, il n'est pas justifiable de considérer que seul les premiers niveaux sont excités.
- dans ce modèle, la chaleur spécifique dépend de la masse (comme $e^{1/m/m^2}$) et ceci est contraire à l'expérience.

En fait le modèle est beaucoup trop spécifique et ne saurait s'appliquer à des matériaux très différents : en particulier dans les polymères, les cellules auraient des dimensions de l'ordre de 100 à 1000 A° (87), alors que de telles cavités n'ont jamais été mises en évidence.

C - MODELE DES MICROCELLULES

Baltes (88) identifie la structure d'un verre à celle d'une poudre frittée. Les particules de diamètre variable sont séparées par des parois pouvant être soit réfléchissantes soit absorbantes. En appliquant la théorie de l'élasticité à ce milieu non continu, la chaleur spécifique est donnée par :

$$C = C_{\text{Debye}} + AT \sum_c \alpha c$$

où A est une constante et αc un paramètre qui dépend du diamètre R de la cellule (comme $1/R^2$) mais non de la fréquence des phonons. Cette contribution linéaire en température expliquerait l'excès de chaleur spécifique dans les verres. Dans le cas de SiO_2 , le diamètre moyen des grains serait de 70 Å.

De fait ce modèle échoue sur plusieurs points :

- l'expérience montre en fait que la chaleur spécifique est très semblable dans des matériaux de structures très différentes (silice et diopside).
- le modèle ne peut expliquer la conduction thermique $K \propto T^2$ ($\ell^{-1} \propto T$) à 0.1 K, la longueur d'onde des phonons est voisine de 10 000 Å⁰ et la contribution de ces défauts "ponctuels" à la diffusion serait $\ell^{-1} \propto T^4$ (diffusion de Rayleigh).

L'auteur se base sur le résultat d'observations en microscopie électronique (16) qui dans le cas des verres sont difficiles à réaliser sans artefacts et peuvent mener à des interprétations douteuses.

D - MODELE DE RELAXATION DE STRUCTURE

Ce modèle semi-phénoménologique a été proposé par Fulde et Wagner (89) pour décrire le comportement basse température de la chaleur spécifique et de la conductivité ther-

mique. Le traitement est celui d'un phénomène de relaxation. L'onde acoustique module localement la configuration (variation de volume, c'est-à-dire de la densité locale) et de ce fait, l'équilibre thermodynamique est rompu au sein du matériau. La structure relaxe, de façon hydrodynamique vers son nouvel état d'équilibre, état d'équilibre correspondant à la nouvelle valeur de la densité. Le temps de relaxation caractéristique τ dépendra de la température : aux basses températures, l'énergie des phonons diminue et le temps de remise en équilibre plus long. Ce processus étant irréversible sera donc accompagné d'une dissipation d'énergie.

Le comportement hydrodynamique de la structure se trouve décrit (17) par le propagateur :

$$D^{-1}(k, \omega) = \omega^2 - \omega_0^2(k) \left(1 - \frac{i g \omega \tau}{1 - i \omega \tau} \right)$$

où $\omega_0(k)$ représente la loi de dispersion $\omega_0 = c_0 \cdot k$ (c_0 est la vitesse du son) et g est une constante de couplage fonction de k mais indépendante de la température.

Le calcul de $D^{-1}(k, \omega) = 0$ permet de trouver la loi de dispersion en l'absence de perturbation :

$$k = \frac{\omega}{c_0} \left(\frac{1 - i \omega \tau}{1 - i(1+g)\omega \tau} \right)^{1/2}$$

Cette loi est caractérisée par un régime basse fréquence ($\omega \tau \ll 1$) où $\omega = c_0 k$ et, un régime haute fréquence ($\omega \tau \gg 1$) où $\omega = c_0 k \sqrt{1+g} = c_\infty k$. On voit que le problème est analogue à celui d'un écoulement présentant un effet de deuxième viscosité (90).

On montre, si $\omega \tau \ll 1$ que la densité spectrale $A(k, \omega) = -(2/\pi) \text{Im} D(k, \omega - i\epsilon)$ a la forme d'une Lorentzienne (centrée à $\omega = c_0 k$) ; cette forme est caractéristique d'un oscillateur amorti. Les queues basse fréquence des modes $A(k, \omega)$ pour lesquels k est grand, contribuent de façon impor-

tante à la densité d'états $g(\omega) = \sum_{\mathbf{q}} \omega A(\mathbf{k}, \omega)$ et ceci serait à l'origine des excitations localisées (ω petit, \mathbf{k} grand) propres à l'état amorphe.

Les auteurs calculent la chaleur spécifique C à partir de l'énergie libre tirée du propagateur $D(\mathbf{k}, \omega)$ en posant $\tau = AT^{-\nu}$ qui rend compte de la dépendance en température de τ . Si $\nu \gg 1$, $C = C_D$ la chaleur spécifique de Debye ; si $0 < \nu < 1$, $C - C_D = T^{3-3\nu}$. A partir des mesures de chaleur spécifique, on déduit $\nu = 2/3$, $\tau = 3.6 \times 10^{-13} T^{-2/3}$ et $g_0 = 3.4 \times 10^{-3}$ pour SiO_2 où $c_0 = 4.1 \times 10^5$ cm/sec. La conduction thermique se déduit de la formule cinétique $\kappa = 1/3 C_D c \ell$. Le libre parcours moyen ℓ des phonons acoustiques est donné par $\ell^{-1} = (2 \omega c_0)^{-1} \text{Im } D^{-1}(\mathbf{k}, \omega)$:

$$\ell^{-1} = \frac{g_0}{2c_0} \frac{\omega^2 \tau}{\omega^2 \tau^2 + 1}$$

loi caractéristique pour un phénomène de relaxation (45). On trouve alors pour les basses températures $T < 1\text{K}$, $\kappa \propto T^{1+\nu} \propto T^{1.7}$.

La loi obtenue pour la conduction thermique est en bon accord avec les résultats expérimentaux et ceci sans introduire de paramètres autres que ceux déduits de la chaleur spécifique. Pour l'atténuation ultrasonore à basse température, on prévoit :

$$\ell_{F,W}^{-1} = 3 \times 10^{-21} \Omega^2 T^{-2/3} \text{ cm}^{-1} \quad (\Omega \tau \ll 1)$$

Cette loi prédit de façon satisfaisante la dépendance en température et en fréquence de l'absorption (68,69,70,71) mais non la valeur absolue qui mesurée à 1 GHz et 0,5 K dans SiO_2 est environ 10 fois plus importante que prévue. De plus une telle loi décrit un processus de relaxation et ne peut expliquer le phénomène de saturation de l'atténuation observé dans les verres (69,71). Finalement, nous verrons qu'en abaissant la température en dessous de 1 K, la vitesse du son diminue rapidement ; ce phénomène ne peut pas non plus être décrit par le modèle Fulde et Wagner, du moins dans son état actuel.

E - D'AUTRES MODELES

Nous terminons cette revue par une brève description des modèles proposés par :

1 - Takeo et Goda (1972)

Les auteurs (91) étendent aux matériaux désordonnés l'idée du "roton" utilisée pour décrire les effets de deuxième viscosité dans He II. On suppose qu'il existe un certain ordre à longue distance et, que la loi de dispersion $\omega(k)$ est définie jusqu'à la deuxième zone de Brillouin. A cet endroit, $\omega(k)$ présente un minimum très plat : $\omega(k_0) \approx \omega_0 \approx \text{cst}$, ceci ajoute un terme linéaire en température (si ω_0 est petit) à la chaleur spécifique des phonons. En fait ce terme n'est significatif que dans la région de température $k_B T \approx h \omega_0$ et, aussitôt que l'on s'en éloigne on retrouve la loi de Debye. Ce modèle ne saurait donc pas décrire la chaleur spécifique sur une grande plage de température.

2 - Morgan et Smith (1974)

Ici (92), on fait l'hypothèse que dans un solide désordonné, la distance de corrélation (R) correspondant aux fluctuations des constantes élastiques et de la densité, peut être plus ou moins grande. Ces fluctuations induisent une modulation de la fréquence des phonons autour d'une valeur moyenne locale et, sont à l'origine de la diffusion. Les zones de faible valeur de R ($R \approx 15 \text{ \AA}$) expliquent le plateau de conduction thermique observé vers 10 K. Le comportement basse température ($T < 1 \text{ K}$) est attribué aux zones où $R \approx 2000 \text{ \AA}$ (diffusion du type Mie), alors $K \propto T^n$ ($2 < n < 3$). Si le mécanisme de diffusion par les zones dont R est petit peut être efficace ($T > 1 \text{ K}$), l'argument n'est pas aussi convainquant pour les plus basses températures ($T < 1 \text{ K}$) où R doit être grand : de telles zones devraient aussi fortement diffuser la lumière or, un verre comme SiO_2 est transparent.

3 - Walton (1974)

Walton (93) reprend aussi l'idée des fluctuations de densité (94) pour expliquer les résultats de conduction thermique κ , mais sans faire intervenir de fonction de corrélation. Le matériau comprend une fraction p de son volume qui est vide. La distribution de cet excès de volume libre étant alléatoire, on fait l'hypothèse que la probabilité de trouver un excès de densité $\Delta\rho$ dans un volume R^3 dépend uniquement de p , ce qui n'est pas très réaliste (cf. première partie de ce chapitre). A basse température, le libre parcours moyen des phonons est $\lambda^{-1}(\omega) \propto \omega.p(1-p)$ et $\kappa \propto T^2$. Comme dans le modèle Morgan et Smith, la principale contribution provient des valeurs élevées de R ($R \approx 1000 \text{ \AA}$ à 0.1 K) et, on peut émettre la même objection que précédemment.

Ajoutons enfin qu'aucun de ces derniers modèles ne permet de prévoir le phénomène de saturation de l'absorption ultrasonore non plus que la bonne dépendance en fréquence et en température ω^2/T pour le libre parcours moyen des phonons acoustiques.

C O N C L U S I O N

A très basse température, les propriétés thermiques des verres se présentent comme anormales par rapport à celles des cristaux. La chaleur spécifique C est élevée et approche une loi en T , la conductibilité thermique κ est faible et obéit à $\kappa \propto T^2$. Ce comportement, identique pour tous les verres, est caractéristique de l'état vitreux, de plus, les valeurs absolues de C et κ changent peu d'une substance à l'autre.

De tous les modèles proposés pour décrire ces anomalies, un seul réussit aussi à expliquer les propriétés des phonons ultrasonores. Dans ce modèle, on attribue l'excès de chaleur spécifique à l'existence de systèmes à deux niveaux et on suppose que ces systèmes sont distribués sur une plage en énergie très étendue et très plate. Les phonons, en interaction avec ces systèmes sont fortement diffusés, ce qui explique la faible valeur de leur libre parcours moyen tel qu'on le déduit des mesures de conduction thermique. A basse température, c'est le processus direct d'absorption et d'émission d'un phonon résonant qui domine l'interaction entre phonons ultrasonores et systèmes à deux niveaux. Lorsqu'on augmente l'intensité acoustique la différence de population entre les niveaux diminue, de ce fait l'absorption résonante se sature et le verre devient "transparent". L'observation de ce phénomène constitue une première évidence de l'existence des systèmes à deux niveaux.

Le modèle est basé sur le caractère désordonné de la structure amorphe. On peut émettre comme hypothèse que la transition (tunnel) d'une particule entre deux positions d'équilibre soit à l'origine de ces systèmes ; la question se pose.

Nous retenons, pour l'instant, l'idée des systèmes à deux niveaux et nous nous proposons de l'exploiter dans l'interprétation de nos résultats sur la propagation des ondes

ultrasonores dans les verres à basse température. En particulier lorsque l'absorption résonante est saturée, le modèle prévoit que l'atténuation sera dominée par un processus de relaxation des systèmes à deux niveaux. Le processus, s'il existe, donne lieu à un comportement très caractéristique de l'atténuation. Ainsi l'observation de ce phénomène pourra constituer une autre preuve de l'existence des systèmes à deux niveaux et nous permettre de mieux définir les paramètres qui décrivent l'interaction entre ces excitations et les phonons.

R E F E R E N C E S

- 1 - PASCAL
Nouveau traité de chimie minérale. Tome VIII, Masson et Cie,
Paris 1965.
- 2 - BRUCKNER R. ;
J. Non Crystalline Solids 5, 123 (1970)
- 3 - Echantillons fabriqués par Heraeus - Schott Quarz-Glasschmelze
R.F.A.
- 4 - Echantillons fabriqués par Schott Jenaer Glasswerk,
Schott Gen. Mainz, R.F.A.
- 5 - MOREY G.W. ;
The Properties of Glass, Reinhold Publishing Corp.
New York (1954)
- 6 - Voir à ce sujet : URNES S. ;
X-ray Diffraction Studies of Glass, Modern aspects of the
vitreous state. Vol. 1, J.D. Mackenzie. Butterworths,
London (1960)
- 7 - PARAI-KOSHITS E.A. ;
Diffraction Methods for the Study of Glassy Substances.
The Structure of Glass. Vol. 2. Proc. of the Third All-
Union conference of the glassy state, Leningrad 1959
(Trad : Consultants Bureau, New York 1960)
- 8 - KONNERT J.H., KARLE J. ;
Nature Physical Science 236, 92 (1972)
- 9 - SCHOLZE H. ;
Le Verre 2iè éd. Institut du Verre, Paris 1974.
- 10 - WARREN B.E. ;
J. Appl. Phys. 8, 645 (1937).

- 11 - MOZZI R.L., WARREN B.E. ;
J. Appl. Phys. 2, 164 (1969)
- 12 - ZACHARIANSEN W.H. ;
J. Amer. Chem. Soc. 54, 3841 (1932)
- 13 - ZARZYCKI J. ;
C.R. Acad. Sc. B 271, 242 (1970)
- 14 - CHAUDHARI P., GRACZYK J.F., CHARBNAU H.P. ;
Phys. Rev. Lett. 29, 425 (1972)
- 15 - BIENENSTOCK A. BAGLEY B.G. ;
J. Appl. Phys. 37, 4840 (1966)
- 16 - DA SILVA J.R.G., PINATTI D.G., ANDERSON C.E., RUDEE M.L. ;
Phil. Mag. 31, 713 (1975)
- 17 - BELL R.J., DEAN P. ;
Nature 212, 1354 (1966)
- 18 - BELL R.J., DEAN P. ;
Phil. Mag. 25, 1381 (1972)
- 19 - LEADBETTER A.J., WRIGHT A.C. ;
J. Non Crystalline Solids 7, 23, 37, 141, 156 (1972)
- 20 - BROSSET C. ;
Trans. Soc. Glass. Technol. 42, 125 (1958)
- 21 - GOKULARATHNAM C.V., GOULD R.W., HENCH L.L. ;
Phys. Chem. Glasses 16, 13 (1975)
- 22 - FLUBACHER P., LEADBETTER A.J., MORRISON J.A., STOICHEFF B.P. ;
J. Phys. Chem. Solids 12, 53 (1959)

- 23 - WHITE G.K., BIRCH J.A. ;
Phys. Chem. Glasses 6, 85 (1965)
- 24 - BILIR N., PHILLIPS W.A. ;
Phil. Mag. 32, 113 (1975)
- 25 - LEADBETTER A.J. ;
J. Chem. Phys. 51, 779 (1969)
- 26 - LEADBETTER A.J. ;
Phys. Chem. Glasses 9, 1 (1968)
- 27 - LEADBETTER A.J. ;
Internat. Conf. Phonon Scattering in Solids,
Paris, 1970 (ed. H.J. Albany, C.E.N., Saclay, France).
- 28 - HASS M. ;
Sol. State Com. 7, 1069 (1969)
- 29 - SHUKER R., GAMMON R.W. ;
Phys. Let. 33A, 96 (1970)
- 30 - STOLEN R.H. ;
Phys. Chem. Glasses 11, 83 (1970)
- 31 - BAGDADE W., STOLEN R. ;
J. Phys. Chem. Sol. 29, 2001 (1968)
- 32 - BARBER S.W. ;
J. non Cryst. Sol. 13, 100 (1973)
- 33 - BELL R.J., HIBBINS-BUTLER D.C. ;
J. Phys. C. 8, 787 (1975)
- 34 - ZELLER R.C., POHL R.O. ;
Phys. Rev. B4, 2029 (1971)

- 35 - STEPHENS R.B. ;
Phys. Rev. B 8, 2896 (1973)
- 36 - LASJAUNIAS J.C., RAVEX A., VANDORPE M., HUNKLINGER S. ;
Sol. State Comm. à paraître.
- 37 - STEPHENS R.B. ;
Thèse Ph. D. Université Cornell, 1974.
- 38 - ZAITLIN M.P., ANDERSON A.C. ;
Phys. Rev. Lett. 33, 1158 (1974)
- 39 - KLEMENS P.G. ;
Physics of Non Crystalline Solids (ed. J.A. Prins,
North-Holland, Amsterdam, 1965) p. 162.
- 40 - DREYFUS B., FERNANDES N.C., MAYNARD R. ;
Phys. Lett. A 26, 647 (1968)
- 41 - LASJAUNIAS J.C., MAYNARD R. ;
J. non Cryst. Solids 6, 101 (1971)
- 42 - CHANG G.K., JONES R.E. ;
Phys. Rev. 126, 2055, (1962)
- 43 - JEAPES A.P. ;
Thèse Ph. D. Université Bristol, 1973.
- 44 - MAYNARD R. ;
Internat. Conf. Phonon Scattering in Solids,
Nottingham 1975 (ed. Plenum Press), à paraître.
- 45 - BÖMMEL H.E., DRANSFELD K. ;
Phys. Rev. 117, 1245 (1960)
- 46 - NAVA R., AZRT R., CICCARELLO I., DRANSFELD K. ;
Phys. Rev. 134 A, 581 (1964).

- 47 - JONES C.K., KLEMENS P.G., RAYNE J.A. ;
Phys. Lett. 8, 31 (1964)
- 48 - ANDERSON O.L., BÖMMEL H.E. ;
J. Am. Ceram. Soc. 38, 125 (1955)
- 49 - STRAKNA R.E., SAVAGE H.T. ;
J. Appl. Phys. 35, 1445 (1964)
- 50 - KRAUSE J.T. ;
J. Am. Ceram. Soc. 47, 103 (1964)
- 51 - KRAUSE J.T., KURKJAN C.R. ;
J. Am. Ceram. Soc. 51, 226 (1968)
- 52 - TUCKER J.W., RAMPTON V.W. ;
Microwave Ultrasonics In Solid State Physics
North-Holland Publishing Co. Amsterdam 1972.
- 53 - MARIS H.J. ;
Physical Acoustics - W.P. Mason, Academic Press,
New York 1971, Vol. VIII, pa 280.
- 54 - PINE A.S. ;
Phys. Rev. 185, 1187 (1969)
- 55 - PELOUS J., VACHER R. ;
Sol. State Com. 16, 279 (1975)
- 56 - HUNKLINGER S. ;
Ultrasonics Symposium Milwaukee, pa 497 (1974)
ed. I.E.E.E. 74 - CHO - 896 - 1 SU.
- 57 - MAYNELL C.A., SOUNDERS G.A. ;
Sol. State Comm. 11, 1345 (1972)

- 58 - MANHLE S.H., McCAMMON R.D. ;
Phys. Chem. Glasses 10, 222 (1969)
- 59 - ZOBEL M.G.R. ;
Thèse Université Bristol (1971)
- 60 - KROUSE J.T. ;
Phys. Lett. 43 A, 325 (1973)
- 61 - LEADBETTER A.J., MORRISON J.A. ;
Phys. Chem. Glasses 4, 188 (1963)
- 62 - WHITE G.K. ;
Cryogenics 4, 2 (1964)
- 63 - WHITE G.K. ;
Phys. Rev. Lett. 34, 204 (1975)
- 64 - BARRON T.H.K. ;
Phil. Mag. 46, 720 (1955)
- 65 - Résultats de WHITE G.K.
non publiés, rapportés à Internat. Conf. Phonon Scattering
in Solids, Nottingham 1975.
- 66 - VUKCEVICH M.R. ;
J. Non Cryst. Sol. 11, 25 (1972)
- 67 - HEINICKE W., WINTERLING G., DRANSFELD K. ;
J. Acoust. Soc. Am. 49, 954 (1971)
- 68 - GOLDING B., GRAEBNER J.E., HALPERIN B.I., SCHUTZ R.J. ;
Phys. Rev. Lett. 30, 223 (1973)
- 69 - ARNOLD W., HUNKLINGER S., STEIN S., DRANSFELD K. ;
J. Non Crystalline Solids 14, 192 (1974)

- 70 - HUNKLINGER S., ARNOLD W., STEIN S., NAVA R., DRANSFELD K. ;
Phys. Lett. 42 A, 253 (1972)
- 71 - HUNKLINGER S., ARNOLD W., STEIN S. :
Phys. Lett. 45 A, 311 (1973)
- 72 - BACHELLERIE A. ;
Satellite Symp. of the 8th Int. Congress on Acoustics,
on Microwave Acoustics - Lancaster 1974 (E.R. Dobbs,
J.K. Wigmore, Lancaster University).
- 73 - ARNOLD W. ;
Thèse Université Munich (1974)
- 74 - HUNKLINGER S. ;
Satellite Symp. of the 8th Int. Congress on Acoustics,
on Microwave Acoustics - Lancaster 1974 (E.R. Dobbs,
J.K. Wigmore, Lancaster University).
- 75 - LOVE W.P. :
Phys. Rev. Lett. 31, 822 (1973)
- 76 - ANDERSON P.W., HALPERIN B.I. et VARMA C.M. ;
Phil. Mag. 25, 1 (1972)
- 77 - PHILLIPS W.A. ;
J. Low Temp. Phys. 7, 351 (1972)
- 78 - SÜSSMANN J.A. ;
Phys. Cond. Matter. 2, 146 (1964) ;
J. Phys. Chem. Solids 28, 1643 (1967)
- 79 - PIRC R., ZEKS B., GOSAR P. ;
J. Phys. Chem. Solids 27, 1219 (1966)

- 80 - JÄCKLE J. ;
Z. Phys. 257, 212 (1972)
- 81 - KITTEL C. ;
Théorie Quantique du Solide, Dunod Paris (1967)
- 82 - Mc CALL S.L., HAHN E.L. ;
Phys. Rev. 183, 457 (1969)
- 83 - SHIREN N.S. ;
Phys. Rev. B 2, 2471 (1970)
- 84 - JOFFRIN J., LEVELUT A. ;
Journal de Physique 36, 811 (1975)
- 85 - MAYNARD R. ;
Communication personnelle.
- 86 - ROSENSTOCK H.B. ;
J. Non Crystalline Solids 7, 123 (1972)
- 87 - STEPHENS R.B., CIELOSZYK G.S., SALINGER G.L. ;
Phys. Lett. 38 A, 215 (1972)
- 88 - BALTES H.P. ;
Solid State Comm. 13, 225 (1973)
- 89 - FULDE P., WAGNER H. ;
Phys. Rev. Lett. 27, 1280 (1971)
- 90 - LANDAU et LIFCHITZ ;
Mécanique des Fluides, Editions M.I.R., Moscou 1971.
- 91 - TAKENO S., GODA M. ;
Prog. Theor. Phys. 48, 1468 (1972)

- 92 - MORGAN G.J., SMITH D. ;
J. Phys. C 7, 649 (1974)

- 93 - WALTON D. ;
Solid State Comm. 14, 335 (1974)

- 94 - KLEMENS P.G. ;
Proc. R. Soc. A 208, 108 (1951)

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

L'étude expérimentale des propriétés thermiques des substances amorphes a montré l'intérêt d'effectuer les mesures aux basses températures. En ce qui concerne l'étude de la propagation des ondes ultrasonores, il faut poser le problème de la même façon.

Dans ce chapitre nous décrivons les techniques que nous avons mises au point pour réaliser cette étude.

- La première partie est consacrée à la technique de génération et de détection des ondes ultrasonores dans la gamme de fréquence entre 10 MHz et 700 MHz.
- La seconde section traite de l'appareil cryogénique qui permet de faire les mesures d'absorption et de vitesse du son depuis 0.26 K jusqu'à 70 K.

I - TECHNIQUE EXPERIMENTALE POUR L'ETUDE DE LA PROPAGATION DES ONDES ULTRASONORES

Nous avons utilisé une méthode impulsionnelle qui présente certains avantages sur la méthode par onde entretenue. Le rapport de transformation électromagnétique du générateur piézoélectrique étant très faible, il faut lui fournir une puissance électrique importante (≈ 1 watt) et s'il s'agit d'impulsions, la puissance moyenne peut être ramenée à des valeurs acceptables pour les mesures à basse température. De plus, le signal d'attaque et sa réponse sont séparés dans le temps, ce qui simplifie le traitement de l'information.

Nous allons d'abord décrire le principe de la méthode et montrer comment l'appliquer à la mesure de l'atténuation et de la vitesse du son ; enfin nous parlerons de certains problèmes de mise en oeuvre.

A - PRINCIPE

1 - La méthode

La figure II-1 illustre le principe de la méthode dite par transmission. Deux faces opposées de l'échantillon sont taillées rigoureusement parallèles entre elles. Sur chacune est collé un transducteur, l'émetteur et le récepteur.

Le signal d'attaque est une impulsion de fréquence f et largeur τ qui se répète à la fréquence de répétition f_r . Le transducteur transforme l'énergie électrique en énergie mécanique. Au temps $t = L/c$, L étant la longueur de l'échantillon et c la vitesse de propagation, l'onde parvient à la deuxième face de l'échantillon où elle est réfléchie, ne cédant qu'une faible partie de son énergie au récepteur. La répétition de ce processus jusqu'à absorption complète de l'énergie, donne lieu à une figure d'échos dont chacun correspond à un aller-retour de plus que le précédent. On mesure l'atténuation (α) et la vitesse du son (c) à partir de ces échos. On peut aussi opérer en réflexion :

un seul transducteur sert à la fois d'émetteur et de récepteur. Le choix du mode à utiliser dépendra des conditions de l'expérience.

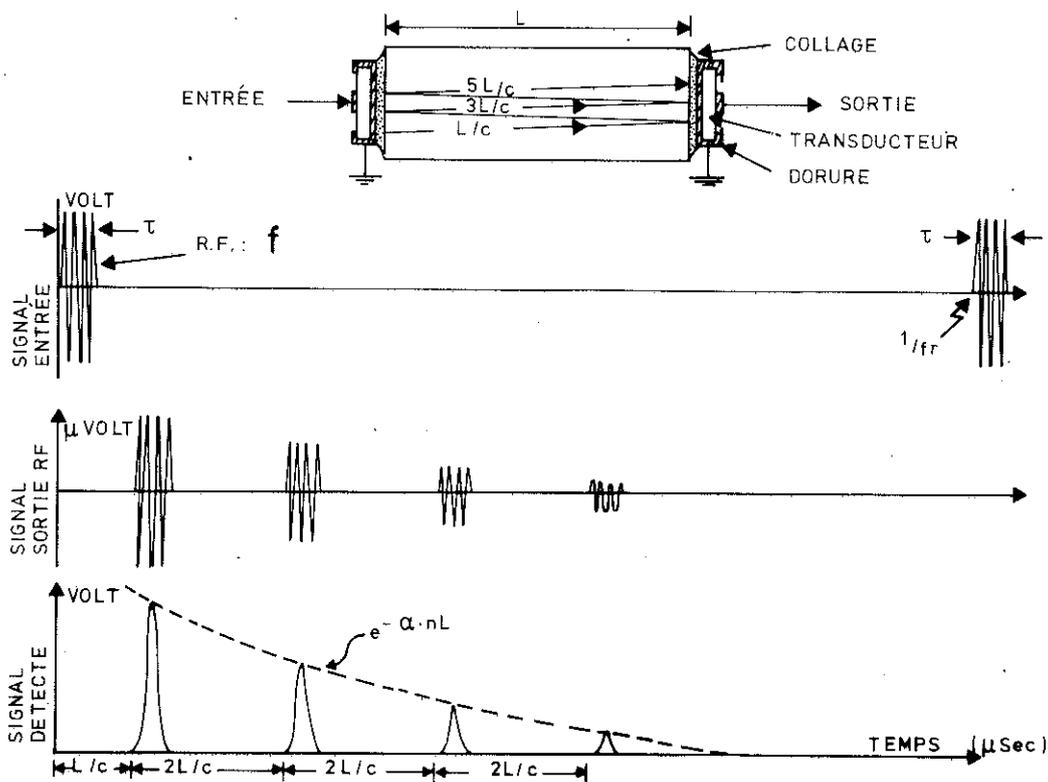


FIGURE II-1 : Principe de la méthode

2 - Les transducteurs

Nous utilisons des transducteurs piézoélectriques de quartz en forme de pastilles, sur lesquelles sont évaporées des électrodes. La configuration coaxiale réduit la surface utile mais permet d'éviter la métallisation de l'échantillon. Le quartz est un cristal trigonal et, selon sa taille, il est possible d'engendrer soit des ondes longitudinales de compression soit des ondes transversales de cisaillement (1). Dans le premier cas, le transducteur est taillé avec ses faces planes perpendiculaires à un axe trigonal (taille X) et dans le second cas les faces font un angle de 31° avec cet axe (taille AC).

Le transducteur est utilisé en résonateur mécanique aux fréquences $f = (2n+1)c/2d$ où c est la vitesse du son et d l'épaisseur. Pour un transducteur de coupe X ($c_X = 5,4 \times 10^5$ cm/sec) et de fréquence fondamentale 30 MHz, l'épaisseur est de 0,09 mm ; elle est de 0,06 mm pour une coupe A.C. En pratique, ceci constitue une limite ; pour atteindre des fréquences plus élevées (jusqu'au GHz), on excite les harmoniques supérieurs. Ceci amène une diminution (proportionnelle au numéro de l'harmonique) de la puissance acoustique disponible. On pourra compenser en augmentant la puissance du générateur, mais ceci, dans des limites compatibles avec la technique des basses températures.

3 - Définitions

Nous supposons que le transducteur engendre une onde plane qui se propage dans la direction x en s'atténuant. Son équation peut s'écrire

$$S(x,t) = S_0 e^{-A \cdot x} e^{i(\Omega t - kx)}$$

où $\Omega = 2\pi f$ est la fréquence angulaire et $k = 2\pi/\lambda = 2\pi f/c$ est le vecteur d'onde, ce qui définit la fréquence (f), la longueur d'onde (λ), la vitesse de phase (c) et le coefficient d'atténuation A .

Les grandeurs que l'on mesure sont l'atténuation A et la vitesse du son c .

Il existe en fait plusieurs façons différentes de définir l'amortissement A . D'abord, on considère l'enveloppe de l'amplitude de la fonction :

$$S(x) = S_0 e^{-A \cdot x}$$

et deux points x_1 et x_2 , $x_1 < x_2$, x mesuré en cm.

$$A = \frac{1}{x_2 - x_1} \text{Ln} \frac{S(x_1)}{S(x_2)} \text{ néper/cm}$$

ou encore en s'intéressant à l'intensité

$$\alpha = \frac{1}{x_2 - x_1} 20 \log \frac{S(x_1)}{S(x_2)} \text{ dB/cm}$$

On aura $\alpha_{dB/cm} = 8.686 A_{néper/cm}$

Pour tenir compte de l'atténuation de la puissance acoustique (représentant le nombre de phonons) :

$$P(x) = P_0 e^{-\ell_{us}^{-1} x}$$

alors
$$\ell_{us}^{-1} = \frac{1}{x_2 - x_1} \text{Ln} \frac{P(x_1)}{P(x_2)} \text{ cm}^{-1}$$

et

$\ell_{u.s}^{-1} \text{ cm}^{-1} = \alpha/4.343 \text{ dB/cm}$	II-2
--	------

$\ell_{u.s}^{-1}$ définit un libre parcours de l'onde acoustique. Cette définition de l'atténuation est fondamentale et identique à celle utilisée pour l'oscillateur harmonique

$$\ell^{-1} \equiv \frac{\text{Puissance Moyenne Dissipée}}{\text{Flux Moyen d'Energie}} = \frac{\langle P(t) \rangle}{\frac{1}{2} \rho \xi^2 \cdot c} \quad \text{II-3}$$

où ρ est la densité et $\xi = \Omega \cdot S_0$, le potentiel vitesse.

Enfin, certains auteurs utilisent la notion de facteur de qualité Q (internal friction) par analogie avec un système résonnant à basse fréquence, où l'énergie dissipée est faible :

$$Q = \Omega \frac{\text{Puissance Instantanée}}{\text{Puissance Dissipée}}$$

d'où
$$P(t) = P_0 e^{-(\Omega/Q)t}$$

et
$$Q^{-1} = \frac{\ell_{us}^{-1} c}{\Omega} = \frac{2 A c}{\Omega}$$

De toutes ces définitions, nous retenons celle de α (db/cm) accessible par la mesure de l'amplitude des échos et celle plus fondamentale de ℓ_{us}^{-1} .

- Le générateur d'impulsions est réglable en fréquence (f) dans la gamme de 5 à 700 MHz. Les impulsions ont des temps de montée et de descente de l'ordre de 50 nsec. ; leur largeur (τ) est établie entre 0.5 à 10 μ sec. (ceci permet de limiter le spectre de fréquences des impulsions : $f = 100$ MHz, $\tau = 1 \mu$ sec. $\Delta f \approx 1/\tau \approx 1$ MHz). La puissance crête disponible, sur une impédance adaptée de 50 Ω , est d'environ 1K watt ; on la limite par des atténuateurs. Le générateur est alors découplé du reste du circuit ; un ensemble de stubs permet d'améliorer l'accord.
- Le récepteur est du type syperheterodyne. Ici, un préamplificateur syntonisé empêche le signal de l'oscillateur local de retourner au transducteur et de réchauffer l'échantillon. Le gain maximum de la chaîne amplification et détection est d'environ 100 dB et la plage de dynamique linéaire, 30 dB. Le récepteur est protégé et son temps de récupération après saturation est court (1 μ sec.), ce qui permet d'opérer en réflexion (ou en transmission).

Le signal est visualisé à l'oscilloscope sous la forme d'une figure d'échos. On mesure l'amplitude des échos à partir d'un générateur de référence ; l'amplitude du signal de référence est ajustée à celle d'un écho au moyen d'atténuateurs de précision ($\pm 0,1$ dB). Le système ne fait pas intervenir la linéarité du récepteur et est utilisé lorsque l'atténuation est élevée (20 dB/écho). Pour des valeurs inférieures, un échantillonneur à balayage (P.A.R. Mod. 160) permet une meilleure sensibilité (0,01 dB/écho). On améliore de façon sensible (20 dB) le rapport signal sur bruit en prolongeant le temps de mesure, mais celui-ci, étant donné le faible taux de répétition, peut devenir relativement long (5 min/1 μ sec).

En principe, il est possible de suivre l'évolution (avec la température) d'un seul écho mais ceci implique une grande stabilité de la chaîne de mesure et des conditions expérimentales sur une longue période de temps (15 heures). Pour

limiter ces effets de dérive à quelques minutes, nous mesurons l'atténuation à partir de l'amplitude de plusieurs échos successifs.

2 - Mesure de la vitesse du son (c)

Nous avons utilisé une méthode de superposition des échos (6,7,8) dont le schéma de principe est indiqué Fig. II-3. Cette méthode, très sensible dans notre gamme de fréquence, est de plus compatible avec les contraintes imposées par la cryogénie. Elle consiste à faire se superposer sur l'écran d'un oscilloscope, les signaux R.F. (radio fréquence) de deux échos successifs. L'axe horizontal est balayé à une fréquence (F) inverse du temps qui sépare les deux échos. Le premier écho apparaît au premier balayage et le deuxième au second.

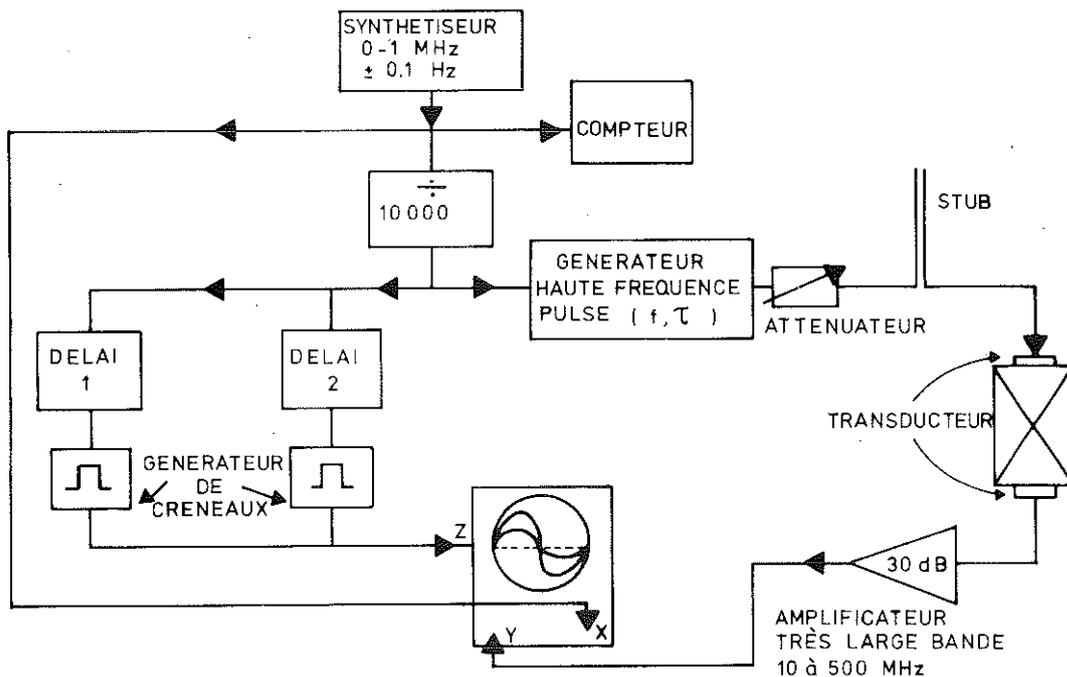


FIGURE II-3 :
Schéma bloc pour la mesure de la vitesse du son.

- Pour le balayage, on utilise un synthétiseur (Schomandl ND-1M) de très haute stabilité (dérive

en fréquence $< 10^{-6}$ /jour). Sa fréquence peut être ajustée de façon continue jusqu'à 1 MHz avec une précision de 0.5 Hz.

- La synchronisation entre le signal R.F. et le signal de balayage (V_B) est nécessaire à la bonne stabilité de l'image ; elle est assurée par un diviseur de fréquence (par $N = 10, 100, 1000, 10000$) opérant à partir de V_B . Cette division par N (10 000) permet de maintenir la puissance moyenne à une valeur faible ($fr = F/N \approx 25$ Hz) en conservant à la méthode toute sa sensibilité.
- Le générateur R.F. a été décrit plus haut.
- Le récepteur est ici un amplificateur très large bande (Hewlett Packard 8 447 D) offrant 26 db de gain entre 0.1 et 1 300 MHz. Ce type d'amplificateur ne pouvant supporter la tension élevée (100 volts) de l'impulsion initiale réfléchie, on utilise la méthode en transmission avec deux transducteurs.
- La modulation de Wehnelt permet d'isoler les deux échos par l'intensification de la trace. Ceci est accompli par deux générateurs de créneaux dont le déclenchement à partir du diviseur de fréquence peut être ajusté pour correspondre à l'arrivée de chacun des échos.

En fait, il y a superposition pour toute valeur multiple kF (k entier) de la fréquence de base F . Pratiquement, on a $fr \approx 25$ Hz, $N = 10000$ donc $kF \approx 250$ KHz ; la sensibilité du système est alors donnée par $\Delta F/kF \approx 0.5/250 \times 10^3 \approx 2 \times 10^{-6}$. Cependant, il faut tenir compte de l'incertitude dans l'observation de la correspondance de phase. On peut estimer celle-ci à environ $1/200$ de la période R.F. Ainsi, pour $f = 30$ MHz, si $L = 2$ cm et $c \approx 5 \cdot 10^5$ cm/sec.,
 $\Delta T/T \approx \left\{ (1/200)/30 \times 10^6 \right\} \div \left\{ 2 \times 2/5 \times 10^5 \right\} \approx 2 \times 10^{-5}$, pour deux échos successifs. la précision dépend avant tout de ce facteur,

elle augmente avec la longueur de l'échantillon (L) et la fréquence de l'ultrason (f) ; toutefois l'atténuation augmente dans le même sens et finit par masquer le signal.

La vitesse du son est donnée par la relation $c = (n_2 - n_1) \cdot 2L \cdot f$ où n_1 et n_2 sont les numéros des échos observés. La précision sur la valeur absolue (c) ne dépasse guère 10^{-4} ; elle dépend surtout de l'incertitude sur la mesure de L mais aussi de la forme des échos qui doit se conserver et des déphasages introduits par les transducteurs et les collages (8,9). Par contre ces problèmes sont moins importants dans la mesure de la variation relative $\Delta c/c_0 = \Delta f/f_0$ (f_0 et c_0 , valeurs arbitraires utilisées comme références).

Nous avons utilisé cette technique dans la gamme de fréquence jusqu'à 150 MHz. Au delà, la stabilité de l'image est compromise par l'imprécision dans le déclenchement du générateur R.F.. Il convient alors d'utiliser une méthode où le signal R.F. est mélangé avant d'être comparé dans le temps à un signal de référence (10,11,12). Cette méthode permet une bonne précision dans la mesure de $\Delta c/c_0$ (10 ppm) mais elle n'est praticable que pour des fréquences supérieures à 500 MHz.

C - PROBLEMES DE MISE EN ŒUVRE

Dans cette section, nous discutons certains problèmes afférents aux transducteurs, aux collages et à la préparation des échantillons qui conditionnent les mesures de l'atténuation α (en introduisant un facteur d'absorption supplémentaire) et les mesures de la vitesse du son (en déformant les échos).

1 - Problèmes liés au transducteur

La méthode suppose que seule une faible partie de l'énergie acoustique emmagasinée par l'échantillon est absorbée par le transducteur et transformée en énergie électrique. Ici, on peut estimer cette condition comme satisfaite car :

- Le coefficient de couplage électromécanique (k) est faible pour le quartz ($k_l = 0,092$, $k_t = 0,13$), ainsi environ 1 % seulement de l'énergie acoustique sera transformée à chaque réflexion.
- Le transducteur opère à la résonance, ce qui élimine les effets d'interférences destructives.
- La désadaptation d'impédance avec le circuit électrique de réception est grande (le coefficient de réflexion est voisin de l'unité) de sorte que l'énergie est en grande partie réfléchie vers l'échantillon.
- Le diamètre (D) du transducteur doit être grand devant la longueur d'onde acoustique (λ) pour minimiser les effets de diffraction (4,13) : $\alpha_{diff} \approx 4\lambda/D^2$ et à 30 MHz, $\alpha_{diff} \approx 0,5$ db/cm pour $D = 4$ mm.
- La détection se fait lorsque l'onde atteint une des faces du transducteur ; il y a double détection. Ceci est important si l'épaisseur du transducteur n'est pas négligeable devant la largeur (τ) de l'impulsion ($f = 5$ MHz, $\tau \approx 1$ μ sec.) et provoque une déformation de l'onde s'amplifiant d'écho en écho. L'effet introduit une atténuation supplémentaire et peut conduire à une mesure erronée de c et de $\Delta c/c$ (14).

2 - Problèmes de collage du transducteur à l'échantillon

Ici le problème est double :

- le collage doit être mince de façon à ne pas être un facteur d'absorption supplémentaire. Le cas idéal est tel que l'épaisseur de collage (d') est très inférieure à λ . Si $d' \approx \lambda$ apparaissent alors des interférences qui peuvent être destructives et, si $d' \gg \lambda$, la transmission dépend de l'accord des impédances acoustiques (8,9).

- Le collage doit compenser les différences de contraction thermique entre transducteur et échantillon à basse température (en dessous de 100 K, le coefficient de dilatation devient négatif pour la silice vitreuse alors qu'il reste positif pour le quartz.

Nous avons utilisé deux solutions :

- Recouvrir l'échantillon d'une pellicule de graphite pyrolitique en aérosol (Graphoïl D-17A) et faire le collage avec de la graisse Nonaq (Fisher Scientific Co.). Ce type de collage résiste bien à basse température mais son absorption est élevée (0.5 db/écho).
- Réaliser le collage avec une graisse au silicone du type DC-200 (Dow-Corning Corp. 25 000 cps). Le collage est mis sous pression (2 bars) pendant 24 h. et refroidi sous pression. L'absorption est moins élevée, par contre ce type de collage est moins bon à température ambiante (ne transmet pas les ondes transversales).

Il est difficile d'obtenir des collages satisfaisants pour des transducteurs de grand diamètre (10 mm) et de basse fréquence (5 MHz) ; il est probable que la plus grande rigidité que leur confère une épaisseur plus importante (0.5 mm) les empêche de "suivre" les variations de l'échantillon.

3 - Préparation des échantillons

La géométrie du milieu de dimensions finies (échantillon) dans lequel se propage l'onde acoustique peut sérieusement affecter et l'atténuation et la forme des échos. En particulier :

- les faces réfléchissantes devront être polies de façon à éviter la diffusion ; la réflexion doit

être spéculaire : état de surface meilleur que $\lambda/5$ pour le quartz à 1 000 MHz, $\lambda/5 \approx 10^4 \text{ \AA}$).

- En plus les faces opposées doivent être rigoureusement parallèles; sinon l'onde réfléchie sur une face inclinée ne se propage plus dans la direction de l'onde incidente et le front de l'onde n'est pas parallèle au récepteur, ce qui produit à la détection des interférences destructives. Ceci ajoute à l'atténuation (4,14,15) et modifie la forme des échos (pour un échantillon de quartz, à 70 MHz, (le parallélisme doit être meilleur que 5×10^{-6} rad). Dans le collage des transducteurs, il faudra maintenir ces normes.

- Dans certains cas, l'onde réfléchie par les bords de l'échantillon s'ajoute à l'onde principale vue par le récepteur. Cet effet augmente lorsque diminue l'atténuation et introduit un facteur de phase qui change avec la température et perturbe la mesure de α mais surtout celle de $\Delta c/c$. On peut pallier cet effet en utilisant des échantillons de grands diamètres et en augmentant la rugosité des faces latérales que l'on enduit d'un absorbant (résine chargée d'alumine, peinture à l'argent).

II - L'APPAREIL CRYOGENIQUE

L'étude de la propagation des ondes ultrasonores à basse température impose certaines contraintes dans le choix du réfrigérateur. L'appareil devra permettre de couvrir une gamme de température étendue où, pour chaque point de mesure, la température sera stabilisée avec précision (0,5 %) pour des périodes de temps relativement longues (de 10 min. à quelques heures).

Le réfrigérateur à ^3He que nous décrivons ici est à ce point de vue fort bien adapté. Il fonctionne de manière continue entre 1,3 K et 0,5 K par circulation de $1\text{' }^3\text{He}$ (16,17, 18) mais permet d'atteindre la zone des plus basses températures (0.25 K) de façon discontinue par l'utilisation d'une pompe à adsorption (19,20, 21). Dans ce qui suit, nous parlerons également des performances du montage et nous discuterons les problèmes cryogéniques associés au circuit hautes fréquences.

A - DESCRIPTION ET PERFORMANCES DU REFRIGERATEUR

1 - Le cryostat

Sur la figure II-4, nous avons représenté de façon schématique l'ensemble du cryostat.

La source froide est constituée par un bloc massif de cuivre comportant deux cavités. La première (environ 10 cm^3) contient le bain ^3He et la seconde (environ 0.5 cm^3) sera utilisée comme bulbe à tension de vapeur. Chacune de ces cavités est revêtue à l'intérieur de cuivre fritté afin de diminuer la résistance de Kapitza entre $1\text{' }^3\text{He}$ liquide et le cuivre et assurer une bonne homogénéité de la température. Le porte échantillon est vissé directement sur ce bloc de cuivre.

Le bloc ^3He est relié au chapeau du calorimètre par le tube de pompage (Inox, \emptyset 11,5-12 mm., longueur 10 cm), par le tube de prise de pression du bulbe (Inox \emptyset 2,8-3 mm., longueur 10 cm) et par le capillaire de réinjection (Cupro-Nickel \emptyset 0,1-0,3 mm., longueur 20 cm).

A la sortie du calorimètre, chacun des tubes qui se prolonge jusqu'à l'ambiante est muni d'un piège à radiations, en particulier, le tube de pompage du bain ^3He dont le diamètre est de 30 mm. Ce tube contient la cartouche d'adsorbant reliée à une tige, laquelle depuis l'extérieur du cryostat, permet de déplacer cette pompe entre le sommet du vase et le chapeau d'un calorimètre. L'étanchéité est assurée à l'ambiante par un serre-joint très efficace.

L'ensemble est placé dans un bain d' ^4He liquide, lui-même entouré d'azote liquide.

2 - Fonctionnement

Le bloc ^3He est amené à la température de l' ^4He par l'intermédiaire de gaz d'échange (^4He) qui est alors évacué. En pompant sur le bain ^4He , on abaisse sa température à environ 1,3 K. La pompe à adsorption étant dans sa position haute, l' ^3He introduit dans le circuit au début du cycle se condense et entraîne le refroidissement du bloc.

Le pompage du bain ^3He se fait au moyen d'une pompe mécanique ; le gaz récupéré est à nouveau introduit dans le système par la ligne de réinjection. Cette ligne comporte une impédance placée dans le bain ^4He (cuivre-nickel \varnothing 0,1-0,3 de 1,50 m. de longueur) où l' ^3He se condense puis se détend avant de retourner au bain ^3He . On atteint ainsi une température minimale d'environ 0.5 K en fonctionnement continu.

Pour terminer le cycle, on abaisse la cartouche d'adsorbant dans la canalisation, elle se refroidit et le pompage par adsorption est amorcé. L'appareil fonctionne en mode discontinu et on atteint une température minimum de 0.25 K.

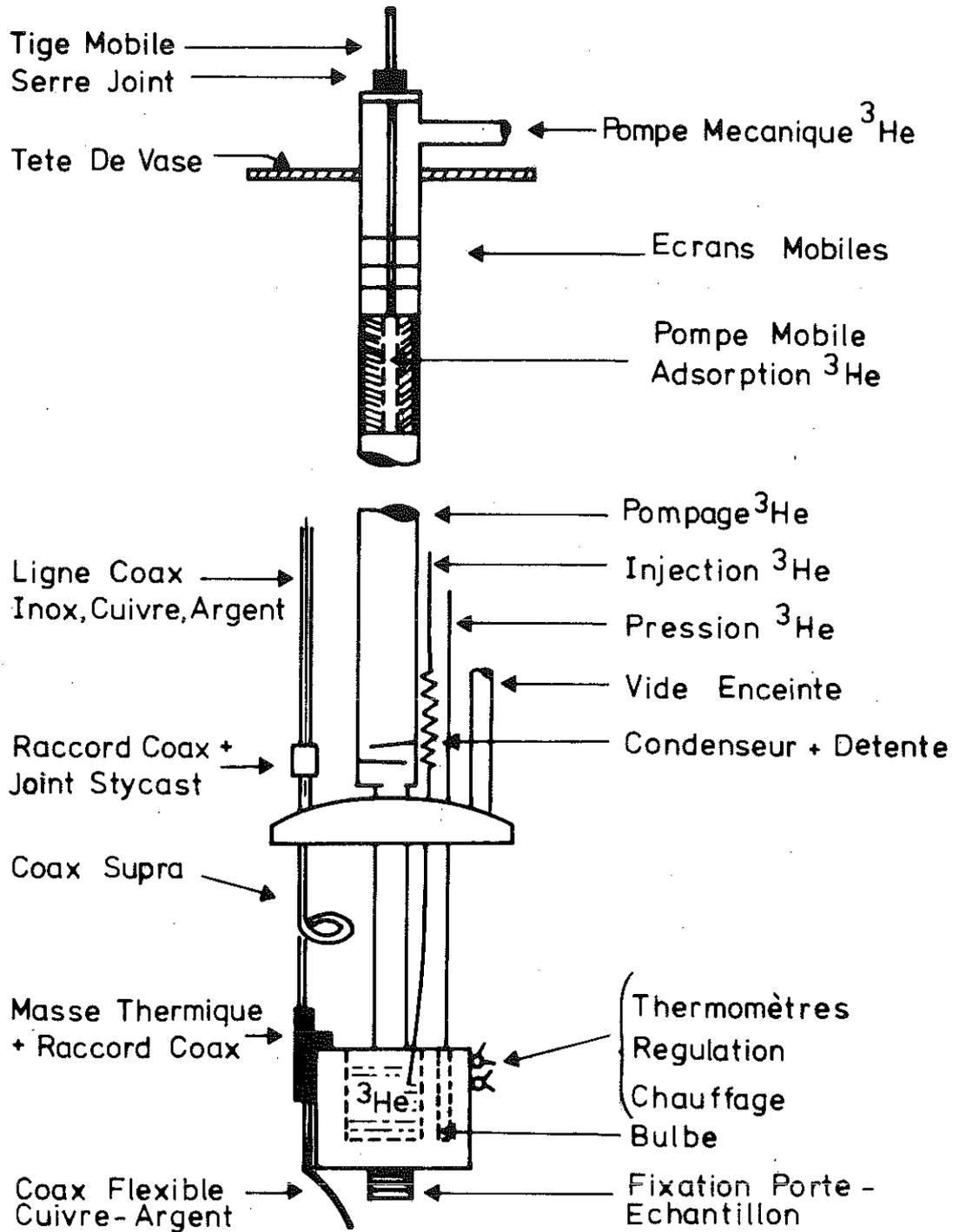


FIGURE II-4 :
Schéma du réfrigérateur ^3He .

B - PROBLEMES DE THERMOMETRIE ET PERFORMANCES

Ici nous discutons les problèmes de thermométrie ainsi que les performances de l'appareil, ceci en fonction des caractéristiques de la pompe à adsorption et des pertes frigorifiques inhérentes à la construction.

1 - Problèmes de thermométrie

Il importe de situer ces problèmes dans le cadre particulier d'expériences sur les ultrasons.

L'échantillon, enduit de graisse à vide (Apiezon N) est fixé au porte échantillon de cuivre doré, au moyen d'un collier en cuivre, également doré. La mesure de température se fait sur le porte échantillon. Le transducteur constitue une source constante d'énergie dissipée (\dot{Q}_t) et introduit un gradient de température (ΔT_t) entre l'échantillon et le point de mesure. Il est important alors de vérifier que ΔT_t est négligeable (1 à 2 mK). Pour se faire, on colle (vernis G.E. 7031) sur l'échantillon, isolés de la masse de cuivre des résistances coupées (10 Ω Allen Bralley 1/2 W et 470 Ω 1/2 W Speer). Ces thermomètres, d'une reproductibilité médiocre sont par contre rapides et très sensibles et permettent ainsi la mesure de ΔT_t . Si l'on admet une valeur de ΔT_t voisine de 2mK, on peut estimer un ordre de grandeur acceptable pour \dot{Q}_t . Dans le cas où les surfaces en contact sont enduites de graisse, la résistance thermique (R) entre l'échantillon et le cuivre peut être estimée à (25) :

$$R = A \Delta T_t / \dot{Q}_t = 4 \times 10^{-5} / T^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{K/watt} \quad (10)$$

Ici, la surface de contact est de 3 cm² ; ceci conduit à puissance admissible de 4 μ W pour une température de 0.3 K et $\Delta T_t = 2$ mK.

Comme thermomètres, on utilise des résistances de carbone : Allen Bradley 68 Ω , 1/10 W entre 4 K et 1,3 K et Speer 470 Ω , 1/2 W aux plus basses températures. Celles-ci sont montées dans des boîtiers de cuivre vissés sur le bloc

^3He pour la régulation en température et sur le porte échantillon pour la mesure proprement dite. Ces boîtiers assurent un contact thermique reproductible et de plus, contribuent à écranter les thermomètres du rayonnement des lignes de transmission. De plus, pour diminuer ce rayonnement haute fréquence, on utilise des lignes coaxiales gainées et l'on veille à ce qu'elles soient éloignées des fils de mesure, ceux-ci sont eux-mêmes pourvus d'un blindage.

L'étalonnage est fait in situ par mesure de la tension de vapeur de 1^4He et de 1^3He , jusqu'à 0,7 K où il est encore aisé de corriger pour les effets thermomoléculaires (23,24). Aux plus basses températures, on utilise une résistance de silicium, celle-ci, qui possède des caractéristiques bien reproductibles, est étalonnée avec un thermomètre magnétique. Périodiquement, on vérifie les étalonnages : sur une période de deux ans environ la variation a été inférieure à 0,4 %, ce qui à 0,3 K représente une erreur de 0,5 mK

Pour mesurer les résistances, on dispose de ponts de Wheatstone construits au laboratoire ; ceux-ci fonctionnent en courant alternatif et utilisent une méthode à trois fils. Dans ce système, le signal d'erreur commande le courant circulant dans la résistance de chauffage placée sur le bloc ^3He et la stabilisation est atteinte à l'équilibre du pont.

2 - Apports de chaleur sur la source froide

Avant de discuter les performances de l'appareil, il est intéressant de faire le bilan des apports de chaleur sur la source froide, ceci en l'absence de puissance haute fréquence.

Les pertes dues au rayonnement (par les tubes depuis l'ambiante et entre la paroi du calorimètre et le bloc ^3He) sont difficiles à chiffrer mais apparaissent négligeables. Il en est de même pour les pertes dues à la conduction par le gaz résiduel ; on peut les estimer inférieures à 0,1 μW .

Pour ce qui est de l'apport des fils de mesure (en constantan depuis la masse thermique à 1,3 K) il est d'environ $0,05 \mu\text{W}$ et, celui dû au courant de mesure inférieure à $5 \times 10^{-10} \text{W}$. La seule contribution importante est celle de la conduction par les tubes (pompage ^3He , prise de pression sur le bulbe), elle est voisine de $2 \mu\text{W}$.

Au total, les apports de chaleur sur le bloc ^3He sont relativement faibles ($\approx 2 \mu\text{W}$), aussi les performances de l'appareil dépendront des caractéristiques des lignes de transmission. Nous décrirons d'abord les performances de l'appareil sans l'équipage haute fréquence.

3 - Performances de l'appareil

L'appareil que nous avons construit est caractérisé principalement par sa capacité d'atteindre la température minimale de $0,25 \text{K}$, sa puissance frigorifique élevée et la bonne stabilité en température que l'on peut obtenir depuis $0,25 \text{K}$ jusqu'à 70K .

La première de ces caractéristiques provient de l'utilisation de la pompe à adsorption intégrée. Il est donc intéressant de la décrire avec plus de détails.

La cartouche contenant l'adsorbant est formée de deux cylindres concentriques, (le premier ajusté au diamètre de la canalisation de pompage) en grillage de cuivre reliés aux extrémités. L'espace entre ces deux cylindres est rempli de charbon activé ($\approx 40 \text{g}$). La cage abaissée graduellement (20 min) est refroidie par conduction à travers la paroi mais surtout par l' ^3He gazeux qui se trouve dans le tube. A partir des courbes isothermiques d'adsorption (22), on peut estimer sa capacité (celle du charbon à $1,3 \text{K}$ étant de $700 \text{cm}^3 \text{TPN/g}$) à 25g TPN soit 40cm^3 d' ^3He liquide. Cette grande capacité maintient à sa valeur maximum la vitesse de pompage en évitant la saturation du charbon.

Les performances de la pompe sont mieux décrites par la figure II-5 où on porte les températures minimales mesurées en fonction de la puissance injectée sur le système. Cette

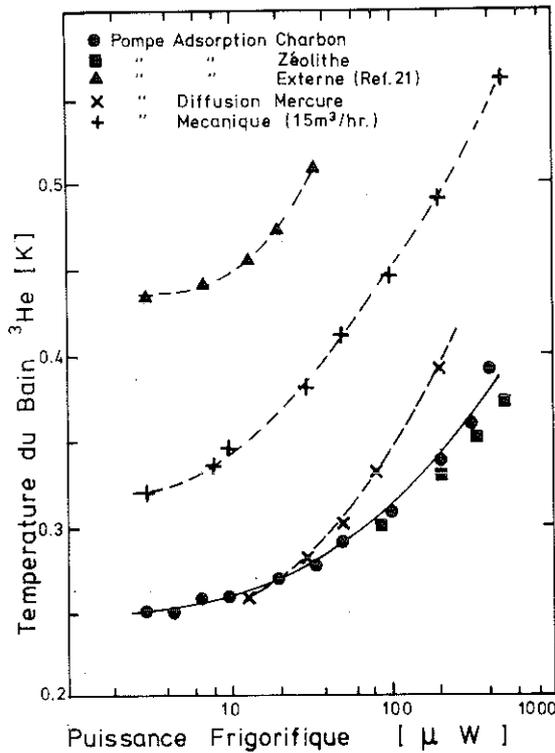


FIGURE II-5 : Performance comparée de la pompe à adsorption

de la pompe à adsorption contenant du charbon activé ou de la zéolithe avec ceux d'une pompe à adsorption extérieure du type décrite dans (21), d'une pompe à diffusion de mercure et de la pompe mécanique (sans circulation). Les performances étant équivalentes, nous avons choisi d'utiliser le charbon plutôt que la zéolithe car il est plus aisé de régénérer le charbon.

L'efficacité de la pompe intégrée vient de ce qu'elle est reliée au bain ^3He par un tube de conductance élevée (300 l/s). La vitesse de pompage effective estimée à 50 l/s (29) est en fait limitée par les processus d'échange thermique entre les grains de charbon (26). Ici, ajoutons que la consommation d' ^4He liquide entraînée par l'opération du système est faible.

Cette pompe qui permet d'atteindre une température minimum de 0,25 K est bien adaptée dans la zone de température allant jusqu'à 0,6 K. On atteint rapidement (quelques minutes) des températures très stables ($\pm 0,5$ mK) en régulant le courant de chauffage du bloc ^3He . Pour les températures plus élevées il est préférable d'utiliser la pompe mécanique où un système de vannes permet de régler le débit donc de réduire au minimum

la puissance de chauffage. Dans ce cas le système fonctionne en mode continu, son autonomie est très grande et l'impédance de réinjection jouant un rôle stabilisateur par autorégulation du débit (28) permet d'obtenir une meilleure stabilité de température (0,1 %).

C - CIRCUIT HAUTE FREQUENCE AUX BASSES TEMPERATURES

La conception des lignes hautes fréquences pose un problème important : en plus de posséder des caractéristiques électriques optimales (l'impédance caractéristique de 50Ω doit être partout conservée et le taux d'ondes stationnaires ou T.O.S. minimum) ces lignes doivent présenter une charge thermique la plus faible possible.

1 - Conception de la ligne haute fréquence

Il s'est avéré nécessaire de construire ces lignes (il y en a deux identiques) en trois sections.

La première qui vient de l'ambiante se termine dans le bain ^4He au dessus du calorimètre, cette coupure permet le refroidissement de l'âme. Elle est constituée par un câble coaxial semi-rigide (longueur 1,50 m) de fabrication industrielle : la gaine est en acier inoxydable (ϕ 2,2 mm), l'âme en bronze au beryllium argenté et le diélectrique de teflon. Cette construction assure à la fois un taux d'affaiblissement relativement faible ($< 0,5$ db par section mesuré à 500 MHz) et minimise les apports de chaleur par conduction (2 mW par section, mesuré entre 300 K et 1,3 K).

La seconde section (≈ 12 cm) entre le bain ^4He et le bloc ^3He est reliée à la précédente par un jeu de connecteurs miniatures (50Ω , T.O.S. 1,05 à 500 MHz) soudés au chapeau du calorimètre ; l'étanchéité et le contact thermique entre l'âme et la gaine étant assuré à chaque extrémité par du stycast.

Nous avons retenu et adopté successivement deux solutions. La première consiste à glisser dans un tube de cupro-nickel (ϕ 1,8 - 2 mm) un fil de constantan gainé de teflon. On obtient ainsi une ligne d'impédance 50Ω de faible conductivité thermique ($0,1 \mu W$) et dont l'atténuation est très faible (la ligne est rendue supraconductrice (vers 4 K) pour un dépôt de plomb). Cette ligne s'est avérée très efficace mais relativement fragile (possibilité de fuite au joint de stycast). Nous l'avons alors remplacée par un câble ultra miniature (fabriqué par Lake Shore Cryotronics), dont l'âme est en acier (ϕ 6/100 mm) plaqué de cuivre et la gaine en Mylar alluminisé. Ici, la conduction thermique est plus faible ($< 0,05 \mu W$) mais le taux de dissipation est élevé ($0,1$ db à 500 MHz).

La dernière section de la ligne est constituée par un câble souple en cuivre argenté. Pour assurer la mise en température à 0,3 K, on remplace, au niveau du bloc ^3He , la gaine par un tube de cuivre vissé sur le bloc, et le diélectrique par un bouchon de stycast. La partie flexible est alors reliée au transducteur ou à la cavité.

2 - Entrées de chaleur provenant de la haute-fréquence

Les apports de chaleur sur la source froide par conduction de la ligne peuvent être estimées inférieures à $0.3 - 0.5 \mu W$; ceci est confirmé par l'expérience.

Pour évaluer la quantité de chaleur apportée par dissipation, considérons le cas où la puissance crête de l'onde acoustique, de fréquence 500 MHz, est de 1 mW/cm^2 . La surface utile du transducteur est $0,1 \text{ cm}^2$. Si la largeur de l'impulsion (τ) est de $1 \mu \text{ sec.}$ et la fréquence de répétition (f_r) 20 Hz. La puissance acoustique moyenne fournie par le transducteur (\dot{Q}_t) et absorbée par l'échantillon est de $2 \times 10^{-9} \text{ W}$. Cet apport de chaleur est négligeable et ne provoque pas de gradient de température appréciable entre l'échantillon et le point de mesure.

D'autre part, le coefficient de réflexion au niveau du transducteur est voisin de l'unité et, pour obtenir 1 mW/cm^2 de puissance acoustique, le générateur doit fournir une puissance moyenne de $0,2 \text{ mW}$. La puissance transmise dans le câble (dont le coefficient d'atténuation est $0,1 \text{ db}$ à 500 MHz) sera de $0,4 \text{ mW}$ et la puissance dissipée sur le bloc ^3He , $8 \mu\text{W}$.

De fait, ces valeurs ne constituent que des ordres de grandeurs. En général, il est possible de faire les mesures avec des puissances acoustiques beaucoup moindres ; par contre on a considéré le collage du transducteur comme parfait, ce qui est rarement le cas. Le calcul laisse prévoir que pour le système haute fréquence s'il est possible de diminuer les entrées de chaleur dues à la conduction ($\approx 0,2 \mu\text{W}$) il est plus difficile d'éliminer celles dues à la dissipation dans la ligne.

CONCLUSION

Pour terminer, l'appareillage que nous avons décrit permet d'effectuer avec une bonne précision les mesures de vitesse du son ($\Delta c/c \pm 5 \times 10^{-6}$) et de l'atténuation ultrasonore ($\alpha \pm 0,01 \text{ db/cm}$) dans la gamme de température allant de $0,28 \text{ K}$ jusqu'à 70 K . Le montage cryogénique est particulièrement bien adapté à ce type d'expérience : une grande maniabilité (on peut monter un échantillon à l'ambiante et le refroidir à la température minimum en 5 ou 6 heures) une autonomie importante (plus de 20 heures à la température minimum) et la possibilité de réguler la température avec une grande stabilité ($\approx 0,5\%$) et ceci rapidement, pour tous les points de mesure.

R E F E R E N C E S

- 1 - JAFFA H., BERLINCOURT D.A. ;
Proc. I.E.E.E., 53, 1372 (1965)
- 2 - RODERICK R.L., TRUELL R. ;
J. Appl. Phys., 23, 267 (1952)
- 3 - CHICK B.B., ANDERSON G. and TRUELL R. ;
J. Acoust. Soc. Am., 32, 186 (1960)
- 4 - TRUELL R., ELBAUM C., CHICK B.B. ;
Ultrasonic Methods in Solid State Physics (Academic Press,
New York & London 1969)
- 5 - BEYER R.T., LETCHER S.V. ;
Physical Ultrasonics (Academic Press, New York & London 1969)
- 6 - PAPADAKIS E.P. ;
J. Appl. Phys., 35, 1474 (1964)
- 7 - PAPADAKIS E.P. ;
J. Acoust. Soc. Am., 45, 1547 (1969)
- 8 - PAPADAKIS E.P. ;
C.R.C., 3, 373 (1973)
- 9 - McSKIMIN H.J., ANDREATCH P. ;
J. Acoust. Soc. Am., 34, 609 (1962)
- 10 - DOOLEY J.W. ;
J. Acoust. Soc. Am., 47, 1232 (1970)
- 11 - EDGERTON R.F. ;
J. Acoust. Soc. Am., 47, 1229 (1970)
- 12 - BLUME R.J. ;
Rev. Sci. Instrum., 34, 1400 (1963)

- 13 - PAPADAKIS E.P. ;
J. Acoust. Soc. Am., 52, 847 (1972)
- 14 - REDWOOD M. ;
Ultrasonics, 2, 174 (1964)
- 15 - GATES E. ;
Proc. I.E.E.E., 52, 1129 (1964)
- 16 - WHITE G.K. ;
(1959) Experimental Techniques in Low Temperature Physics
(Clarendon Press, Oxford)
- 17 - REICH H.A., GARWIN R.L. ;
Rev. Sci. Instrum. 30, 7 (1959)
- 18 - LACAZE A. ;
Thèse Grenoble (1960)
- 19 - ESEL'SON B.N., LAZEREV B.G. and SHBETS A.D. ;
Cryogenics 2, 279 (1962)
- 20 - MATE C.F., HARRIS-LOWE R., DAVIS W.L. and DAUNT J.G. ;
Rev. Sci. Instrum. 36, 369 (1965)
- 21 - FRUNEAU M., LACAZE A., WEIL L. ;
Cryogenics 7, 135 (1967)
- 22 - HOFFMAN C.J., EDESKUTY F.J., and HAMMEL E.F. ;
J. Chem. Phys. 24, 124 (1956)
- 23 - FREDDI A., MODENA I. ;
Cryogenics 8, 18 (1968)
- 24 - McCONVILLE G.T. ;
Cryogenics 9, 122 (1969)

- 25 - VILCHES O.E., WHEATLEY J.C. ;
Rev. Sci. Instr. 37, 819 (1966)
- 26 - BABIICHUK K.P., DIKINA L.S., ESEL'SON B.N., and SERBIN I.A. ;
Cryogenics 9, 213 (1969)
- 27 - CONTE R.R. ;
(1970) Eléments de Cryogénie (Masson & Cie)
- 28 - AMBLER E., DOVE R.B. ;
Rev. Sci. Inst. 32, 737 (1961)
- 29 - CONTE R.R., KITCHENS T., and OVERSHEIZEN
Cryogenics 138 (1972)

CHAPITRE III

DESCRIPTION ET ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ici, nous rapportons et analysons nos résultats sur l'étude de la propagation des ondes ultrasonores (30 à 600 MHz) dans les verres à basse température (0,28 à 80 K). Les échantillons (Suprasil W, Suprasil et verre au borosilicate BK7) étant décrits au Chapitre I (première partie), le présent chapitre se compose de trois parties :

- I - ETUDE DE L'ABSORPTION ULTRASONORE
dans le régime des fortes intensités acoustiques
($J \approx 0,5$ à 1 mW/cm^2) où l'absorption est indépendante de J .

- II - ETUDE DE LA VITESSE DU SON
où on met en évidence un comportement anormal de la vitesse du son, anomalie propre à l'état vitreux.

- III - ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES
montrant l'analogie qui existe entre les propriétés élastiques et les propriétés diélectriques.

Note : la plupart de nos résultats ayant fait l'objet de communications (publiées ou en cours de publication), ce chapitre est en majeure partie constitué de ces publications.

I - ETUDE DE L'ABSORPTION ULTRASONORE

L'expérience montre que dans les verres, à basse température, l'atténuation ultrasonore dépend de l'intensité (J) de l'onde acoustique. Dans le modèle des systèmes à deux niveaux, deux processus différents contribuent à la dépendance en température de l'atténuation $\alpha_{u.s.}^{-1}$. Le premier, le processus résonant, donne une contribution à l'absorption qui se sature et diminue lorsque l'intensité acoustique dépasse une valeur critique J_c .

Ici, nous étudions la deuxième contribution à l'absorption qui elle est indépendante de l'intensité acoustique et ne peut être saturée ; elle est attribuée à un processus de relaxation : $\alpha_{u.s.Rel.}^{-1}$. Les mesures seront donc réalisées dans le régime où l'intensité acoustique est suffisamment grande pour que la partie résonante de l'absorption ($\alpha_{u.s.Res.}^{-1}$) soit négligeable et que domine la partie relaxation $\alpha_{u.s.Rel.}^{-1}$.

Les résultats complets de cette étude, tant au point de vue théorique qu'expérimental sont rapportés dans ce qui suit : Annexe I.

Elastic effects of structural relaxation in
glasses at low temperatures

A paraître dans J. Non Crystalline Sol. (1976).

J. Jäckle, Fachbereich Physik der Universität
Konstanz, D-7750 Konstanz, West Germany

L. Piché ^{x)}, Centre de Recherches sur les Très
Basses Températures, F - 38042 Grenoble-Cédex, France

W. Arnold and S. Hunklinger, Max-Planck-Institut
für Festkörperforschung, F - 38042 Grenoble-Cédex, France

Abstract:

A complete theoretical description of the effect of the relaxation of two-state structural defects on the elastic properties of glasses at low temperatures is given. New experimental data on the ultrasonic attenuation in vitreous silica and borosilicate glass in the temperature range between 0,3K and 4K and at frequencies between 30 MHz and about 500 MHz are presented and explained by this theory. We propose that over the entire temperature range from our lowest temperature of 0,3K to about 100K the attenuation is due to the relaxation of defects with similar atomic structure.

Elastic effects of structural relaxation in glasses at low temperatures

Chapter 1: Introduction

The fundamental similarities and differences that exist between the microscopic structures of crystals and their amorphous counterparts have been determined by X-ray scattering experiments¹⁾. Concerning the similarities, the crystal and the glass are both made up of the same basic units; for example the SiO_4 -tetrahedron is found in both crystalline quartz and vitreous silica. The main difference in the structure is that in the glass these units do not exhibit any long-range ordering, but form an irregular lattice. In a pure dielectric substance the low-temperature thermal properties should be governed by the behaviour of long-wavelength phonons. These phonons reflect the elastic properties of the propagating medium on a length scale given by their wave length (around 1000 Å for a temperature $T = 1\text{K}$). On such a scale the regular lattice of a crystal as well as the irregular network of the amorphous material appears as an elastic continuum. Then Debye's model which leads to a T^3 -law for specific heat and thermal conductivity should be applicable to the case of both substances.

In contrast to this expectation, glasses behave in a very different way²⁻⁴⁾. For example, the specific heat²⁾ is approximately proportional to T and has a value which at $T = 0,1\text{K}$ exceeds by a factor of the order of 100 the value for crystals. The thermal conductivity²⁾ is much smaller than in the pure crystal and nearly proportional to T^2 below 1K. Furthermore, it seems that both these quantities are rather independent of purity and nearly independent of the chemical composition, which again is in contrast to the behaviour of crystals. Very closely related to the thermal properties are the properties concerning the propagation

of sound waves. Here also the behaviour of a crystal and its amorphous counterpart is very different. Whereas for a pure dielectric crystal at liquid helium temperatures the ultrasonic attenuation is extremely small and the sound velocity independent of temperature, in glasses the attenuation is still large and the sound velocity still strongly temperature dependent at temperatures as low as 0,3K.

Surprisingly the attenuation³⁾ increases with decreasing temperatures (below 0,6K at 1 GHz), but the crucial result of the ultrasonic experiments is the discovery of a sensitive amplitude dependence of the attenuation in this temperature range. Besides these anomalies of the ultrasonic attenuation there exists a relatively strong temperature dependence of the ultrasonic velocity⁴⁾ with a maximum around 1K (for 100 MHz) and a continuous decrease which does not tend to a constant value even at 0,3K.

The thermal anomalies have been described theoretically using several models⁵⁻⁷⁾, but only one of them^{6,7)} was successful in explaining the results of the ultrasonic measurements as well. In this model it is assumed that the excess specific heat of glasses can be attributed to an ensemble of two-level systems with a broad distribution of level splittings. Most likely these two-level systems are structural defects which perform a quantum-mechanical tunneling motion between two equilibrium configurations⁸⁾. Phonons interact strongly with the two-level systems which explains the short mean free path of thermal phonons as deduced from thermal conductivity. This interaction also explains the ultrasonic properties of glasses at low temperatures. At low temperatures, the dominant interaction processes between an ultrasonic phonon and a two-level system are the resonant absorption and emission of phonons. By increasing the acoustic intensity the population of the upper level is increased which leads to a decrease and finally a saturation of the absorption^{7,9)}. The experimental observation³⁾ of this saturation

effect is the most convincing evidence for the existence of the two-level systems in glasses. At slightly higher temperatures, or in the case when the resonant absorption is saturated by a high acoustic intensity, another process for the sound attenuation becomes more important: the relaxation process within the two-level systems⁹⁾. This effect is caused by the disturbance of the thermal equilibrium of the two-level systems brought about by the sound wave. The disturbed two-level systems relax via the emission and absorption of resonant phonons.

The purpose of the present paper is twofold. First we present new experimental data on the temperature and frequency dependence of the ultrasonic attenuation at low temperatures ($T \leq 4K$) for acoustic intensities at which the amplitude dependent attenuation is saturated. We explain these data by the relaxation of the two-level systems which cause the above-mentioned thermal and acoustic anomalies. Secondly we investigate the relation between the relaxation at these low temperatures and the structural relaxation at higher temperatures. That thermally activated structural relaxation leads to a pronounced peak in the ultrasonic attenuation and also in the dielectric loss curve has already been known for some time¹⁰⁻¹⁷⁾. We suggest that the structural defects which are responsible for the relaxation effects at the lower and the higher temperatures can both be characterized by a double-well potential which governs the motion of a certain atom or a certain small group of atoms between two equilibrium positions. For the rate of quantum-mechanical tunneling through the potential barrier a broad distribution can be expected to exist for the structural defects in glass^{6,7)}. We assume that the total number of structural defects can roughly be divided in two classes: In one class tunneling is fast and hence important for the dynamical behaviour, while in the other class tunneling is so slow that it can be neglected. The class of structural defects for which tunneling is important can relax at low temperatures via phonon-assisted tunneling, whereas for the other defects relaxation can only occur via thermally activated transitions which require higher temperatures. We emphasize that the explanation of the different relaxation

behaviour at higher and lower temperatures follows naturally from the existence of two different possibilities for the relaxation mechanism. The structural origin of the relaxation effects may, however, be similar in both cases since the atomic structure of the two classes of defects should be rather similar. The two classes just correspond to two major groups in the statistical distribution of the fundamental defect parameters. In order to make the similarity of both relaxation effects more transparent, we present a general theory of the relaxation of structural two-state defects and of its effects on the elastic properties of glasses. This theory is valid for tunneling defects and also for the case of thermally activated defects.

The paper is organized as follows:

First, in Chapter 2, we shortly present several models proposed to describe localized defects in glasses. In Chapter 3 follows the theory on possible relaxation processes connected with these defects. We derive expressions for the ultrasonic attenuation and the associated change in the sound velocity. This theoretical approach represents a unified description of the elastic properties including the resonant interaction between the sound waves and the tunneling-defect states at low temperatures. In Chapter 4 we present the data of our ultrasonic attenuation measurements carried out in silica-type glasses in the temperature range between 0,3K and 100K and at frequencies from 30 MHz up to 500 MHz. In Chapter 5 we compare our experimental results with the theory. In this chapter we discuss furthermore the nature of the defects which are responsible for relaxation at both low and relatively high temperatures.

Chapter 2: Models of structural two-state defects in glasses

In order to explain the particular acoustic ¹⁰⁻¹⁶⁾ and dielectric ¹⁷⁾ properties of glasses a number of detailed structural models have been proposed. A common characteristic of these models is that they describe localized structural defects which can exist in various configurations. It follows from probability considerations for a random-network structure that the number of the different accessible configurations should in the majority of cases be two. Anderson and Bömmel ¹⁰⁾ discussed a model for SiO_2 -glass in which a fraction of the oxygen atoms can perform a transverse motion between bonding silicon atoms for which two potential minima exist (defect A in Fig. 1). The position of the oxygen atom in either of these potential wells represents the two states of this defect. A similar model has been proposed by Strakna ¹⁸⁾ who assumed that the two potential minima of the oxygen atoms in quartz glass occur in the bond directions (defect B in Fig. 1). A third possibility is given by the rotation of the SiO_4 -tetrahedra (defect C in Fig. 1) by a small angle in a double-well potential ¹⁹⁾. Apart from quartz glass these models are equally plausible for silicate glasses and vitreous GeO_2 and BeF_2 . Similar ideas can be developed for vitreous B_2O_3 and As_2S_3 and also for PS and PMMA where methyl-groups (CH_2) should play the role of the oxygen atoms in quartz glass.

The two configurations of such a defect can be described either as quantum-mechanical states or as "thermodynamical" states involving a thermodynamical average over some vibrational degrees of freedom. The dynamics of the defects, which can be tested by ultrasonic experiments, is different for the two cases. Between "thermodynamical" defect states, transitions are possible only via thermal activation, whereas quantum-mechanical defect states may be connected by quantum-mechanical tunneling. For tunneling defects resonant processes with phonons occur in addition to relaxation processes. We can illustrate these differences as follows. Our considerations are based on the assumption that for every two-state defect

a double-well potential exists which represents the potential energy of the atomic network as a function of the appropriate coordinate along which the transition between the two states occurs (Fig. 2). Given such potential curves we can classify the defects according to the transition rate between the two potential minima at very low temperatures (ideally speaking at $T = 0$). Since at very low temperatures no thermal energy is available to surmount the potential energy barrier, transitions can only occur by quantum-mechanical tunneling through the potential barrier. Thus we are led to distinguish between defects which have an observable rate of tunneling from those for which the tunneling rate is practically zero.

For the tunneling defects, the dynamics at low temperatures involves only the two quantum-mechanical states which can be considered as the ground states of the oscillators centered at the two potential minima. The oscillator wave functions overlap and give rise to tunneling. The true quantum-mechanical eigenstates of the tunneling defects are then linear combinations of these oscillator ground states. Coupling to elastic strains leads to transitions between these eigenstates by absorption and emission of resonant phonons, a process which is called "phonon-assisted tunneling". These resonant processes effect sound waves not only directly but also indirectly by providing a mechanism for relaxation.

This explanation of the thermal and acoustic anomalies of glasses by tunneling defects has first been proposed by Phillips⁶⁾ and Anderson, Halperin, and Varma⁷⁾.

On the other hand, for the defects with double-well potentials not allowing tunneling transitions, the potential barrier can be overcome only through a thermally activated process. This requires the supply of a sufficient amount of thermal energy. From ultrasonic data¹⁰⁾ a typical value of this activation energy of 500K can be derived. Therefore for non-tunneling defects relaxation sets in only at higher temperatures.

However, we must bear in mind that at higher temperatures our two-state defects cannot be treated as quantum-mechanical two-state systems anymore if oscillator levels above the ground states are populated. A reasonable guess for a typical value of the energy of the first excited oscillator level is 100K. Therefore, at temperatures not low compared to this energy, the defect states should be interpreted in a more general sense as two different atomic configurations the transition rates between which are small compared with the frequencies of the other kinds of thermal motion. We call this type of defect states "thermodynamical" states. There is still a second reason why the description in terms of quantum-mechanical states is not valid at higher temperatures: At temperatures not small compared to the Debye temperature short-wavelength vibrations of the rest lattice (that is phonons) are thermally excited and interfere with the local defect oscillations. Then the concept of a potential energy curve for the defect motion as separated from the phonon motion is no longer applicable, but such a concept is not necessary for a description of the relaxation of such defects. We can calculate the thermally activated transition rates in terms of the free energies of the two states and of the free energy of activation corresponding to the separating barrier. The double-well potentials of the models described first in this chapter should therefore more correctly be interpreted as free energy curves rather than proper potential energy curves when relaxation rates are calculated for higher temperatures.

The elastic effects of the relaxation of quantum-mechanical and "thermodynamical" defect states are described by the same general formulae which will be derived in the following chapter. Apart from the different calculation of the relaxation times the only difference is that in the case of a quantum state we speak of its energy, but in the case of a "thermodynamical" state of its free energy. However, the

application of relaxation theory to quantum-mechanical tunneling states deserves a more rigorous justification because of the resonant interaction of the quantum-mechanical two-state systems with phonons. In a separate chapter (3.3) we present a calculation which shows that there is no interference between the relaxation process and the resonant process so that the results of the simple theories for both effects are correct.

Chapter 3: General theory of elastic effects of two-state defects in glasses

3.1. General theory of elastic relaxation effects of two-state defects

The origin of the relaxation effects of the defects in glasses lies in their coupling to elastic strain fields. By an elastic strain the two states of a defect are shifted in energy (or free energy) relative to each other. By such an energy shift the equilibrium of the defect is disturbed and a relaxation process sets in in order to restore equilibrium. There is a feedback of the change in population to the elastic stress which for an elastic wave leads to dispersion (feedback in phase) and absorption (feedback out of phase with the sound wave). Since relaxation is a re-adjustment of occupation numbers it is described in terms of the time dependent occupation numbers p_1 and p_2 of the two states of the defects. Since $p_1 + p_2 = 1$, a complete description can be given in terms of p_1 alone, the occupation number of the state with the higher energy (free energy).

The equilibrium values $p_1^{(0)}$ and $p_2^{(0)}$ depend on the free-energy difference between the two states of the defects. Both states being connected with configurations of the glassy network their equilibrium probability is determined by the values F_i of the free energy of these configurations.

Clearly

$$p_i^{(0)} \sim e^{-\beta F_i}; \quad i=1,2; \quad \beta = (k_B T)^{-1}. \quad (1)$$

With $\Delta F = F_1 - F_2$ and $p_1 + p_2 = 1$ it follows that

$$p_1^{(0)} = (\exp[\beta \Delta F] + 1)^{-1} = f(\Delta F). \quad (2)$$

In the case where the two states represent quantum-mechanical states the free energy F_i has of course to be replaced by the energy E_i since a single state has no entropy.

The time dependence of $p_1(t)$ and $p_2(t)$ is determined by the rate equation

$$\frac{dp_1(t)}{dt} = -p_1(t)w_{12}(t) + p_2(t)w_{21}(t), \quad (3)$$

where w_{12} and w_{21} are the probabilities for transitions per unit time from state 1 to state 2 and vice versa. They may be time dependent because of the action of a time dependent external perturbation given by the sound field. Although the perturbation disturbs equilibrium we can define an "instantaneous equilibrium" at every moment. An elastic strain (of magnitude ϵ) affects the two states of a defect and changes their free energies and the free-energy difference ΔF . We characterize this change by a deformation potential D defined by

$$\Delta F(\epsilon) = \Delta F + D \cdot \epsilon. \quad (4)$$

The occupation numbers p_1^l and p_2^l of the "instantaneous equilibrium" are defined as the occupation numbers one would obtain at the equilibrium temperature for a free energy difference $\Delta F(\epsilon)$ corresponding to the instantaneous value $\epsilon(t)$ of the elastic strain:

$$p_1^l(t) = f(\Delta F(\epsilon)). \quad (5)$$

Taking into account the elastic strain field in the lowest order the difference between p_1^l and $p_1^{(0)}$ is given by

$$p_1^l(t) - p_1^{(0)} = \frac{df}{d(\Delta F)} \cdot D \cdot e(t). \quad (6)$$

This difference determines the strength of the coupling of the defect to the elastic wave. The quantity

$$\frac{p_1^l - p_1^{(0)}}{e} = \frac{df}{d(\Delta F)} \cdot D = -\frac{D}{k_B T} p_1^{(0)} (1 - p_1^{(0)}) \quad (7)$$

describes the static response of the occupation number p_1 to an elastic strain field.

At every moment the relaxation processes "aim" to the instantaneous equilibrium for which the condition of detailed balance holds:

$$p_1^l(t) w_{12}(t) = p_2^l(t) w_{21}(t). \quad (8)$$

Introducing the deviation Δp_1 from instantaneous equilibrium:

$$\Delta p_1(t) = p_1(t) - p_1^l(t) \quad (9)$$

and using

$$p_1(t) + p_2(t) = 1, \quad (10)$$

we can write the rate equation as

$$\frac{d p_1(t)}{dt} = \frac{d}{dt} [p_1^l(t) + \Delta p_1(t)] = -\Delta p_1(t) [w_{12}(t) + w_{21}(t)]. \quad (11)$$

As we see from the last equation we can in linear approximation neglect the effect of the perturbation on the transition probabilities and replace $w_{12}(t)$ and $w_{21}(t)$ by their constant equilibrium values $w_{12}^{(0)}$ and $w_{21}^{(0)}$. Defining a relaxation time τ by

$$\tau^{-1} = w_{12}^{(0)} + w_{21}^{(0)} \quad (12)$$

and assuming a periodic perturbation by a sonic strain field ($\epsilon(t) \sim \exp(-i\omega t)$) we obtain the solution $\Delta p_1(\omega)$:

$$\Delta p_1(\omega) = (p_1^l - p_1^{(0)}) \frac{i\omega}{-i\omega + \tau^{-1}} \quad (13)$$

In order to find a solution for the complete deviation δp_1 of the occupation number p_1 from "absolute" equilibrium $p_1^{(0)}$ we have to add the difference $p_1^l - p_1^{(0)}$ to Δp_1 which yields

$$\delta p_1(\omega) = \frac{p_1^l - p_1^{(0)}}{1 - i\omega\tau} \quad (14)$$

The next step is to calculate the feedback of the time dependent population δp_1 of the defects on the elastic stress. Before carrying out this calculation we have to mention a restrictive assumption. If the defects have a homogeneous spatial distribution on a scale given by the wavelength of the disturbing sound wave a macroscopic description of the ensemble of defects applies. If the solid contains defects of different types the total effect is just a superposition of the different contributions since the elastic feedback of every class of defects is linear in the disturbing strain. Therefore in the case of glasses,

where the parameters of individual defects scatter widely, we have to integrate our result over this broad distribution of the defect parameters. It is not immediately obvious that the assumption of a homogeneous spatial distribution of the defects is justified for sound waves in the ultrasonic frequency range. A macroscopic description would certainly become incorrect if the average distance of "equivalent" defects (i.e. defects with the same parameters) were larger than the wavelength. According to specific heat measurements²⁾ the concentration of defects which contribute below $T = 1K$ is of the order of 1 ppm. Since the wavelength of longitudinal phonons of 100 MHz is roughly $50 \mu m$ the effect of spatial inhomogeneity should indeed be very small in our frequency range. Under this assumption we derive a reciprocity relation²¹⁾ between the change in stress per population change and the deformation potential D defined earlier. The desired relation is analogous to a Maxwell relation in thermodynamics.

We postulate a free energy function F with temperature T , elastic strain e , and occupation number p_1 as independent variables. In order to obtain the free energy difference between the two states of the defects as a derivative with respect to the population p_1 , we have first to subtract from F the contribution of the entropy $S(p_1)$ associated with the probability distribution of the defects between their two states. Therefore we introduce a free energy F' by

$$F'(T, e, p_1) = F(T, e, p_1) + TS(p_1). \quad (15)$$

F' is the free energy not including the entropy contribution $S(p_1)$. We can now express the free energy difference $\Delta F = F_1 - F_2$ as the derivative of F' with respect to the population of state 1:

$$\left. \frac{\partial F'}{\partial p_1} \right|_{e, T} = N \cdot \Delta F, \quad (16)$$

where N is the total number of defects. Since we have the following relation for the elastic strain σ :

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \left. \frac{\partial F}{\partial \epsilon} \right|_{T, P_1} = \frac{1}{\Omega} \left. \frac{\partial F'}{\partial \epsilon} \right|_{T, P_1}, \quad (17)$$

where Ω is the volume of the undeformed solid, we obtain the following reciprocity relation:

$$\left. \frac{\partial \sigma}{\partial P_1} \right|_{\epsilon, T} = n \cdot \frac{\partial(\Delta F)}{\partial \epsilon} = n \cdot D, \quad (18)$$

where $n = N/\Omega$ is the number of the defects per unit volume. Using this relation we can write down the defect contribution to the stress-strain relation:

$$\delta \sigma = n \cdot D \cdot \delta P_1 = \epsilon \cdot \frac{n D^2}{1 - i\omega\tau} \frac{df}{d(\Delta F)}. \quad (19)$$

The ratio $\delta \sigma / \epsilon$ is the dynamical contribution $\delta C'(\omega)$ of the two-state defects to the complex, frequency dependent elastic modulus $C'(\omega)$. We write

$$C'(\omega) = C_\infty + \delta C'(\omega). \quad (20)$$

The linear elastic behaviour of an isotropic solid like glass is described by the elastic response functions $R_\alpha(k, \omega)$ defined by

$$R_\alpha(k, \omega) = - \frac{u_\alpha(k, \omega)}{a_\alpha(k, \omega)}, \quad (21)$$

where u_α is the elastic displacement, a_α the external driving force per unit mass, and α the polarization index for longitudinal or transverse displacement. (Up to now we did not distinguish between different polarizations of the elastic strain). The relation between $R_\alpha(k, \omega)$

and $C'_\alpha(\omega)$ follows immediately from the equation of motion

$$\rho \ddot{u}_\alpha = \nabla \sigma_\alpha + \rho a_\alpha \quad (22)$$

One obtains

$$R_\alpha(k, \omega) = \frac{1}{\omega^2 - k^2 C'_\alpha(\omega) / \rho} \quad (23)$$

From the elastic response function $R_\alpha(k, \omega)$ one derives the expressions for the frequency dependent part $\delta c_\alpha(\omega)$ of the sound velocity (sound dispersion) and the inverse mean free path l_α^{-1} of the sound wave in terms of $\delta C'_\alpha(\omega)$:

$$\delta c_\alpha(\omega) = \frac{1}{2 \rho c_{\infty, \alpha}} \operatorname{Re} [\delta C'_\alpha(\omega)], \quad (24)$$

$$l_\alpha^{-1}(\omega) = \frac{-\omega}{\rho c_{\infty, \alpha}^3} \operatorname{Im} [\delta C'_\alpha(\omega)], \quad (25)$$

where $c_{\infty, \alpha}$ represents the sound velocity without interaction. Inserting $\delta C'_\alpha(\omega)$ we obtain for the inverse mean free path $l_\alpha^{-1}(\omega)$ and the frequency dependent part $\delta c_\alpha(\omega)$ of the sound velocity:

$$\delta c_\alpha(\omega) = \frac{n D_\alpha^2}{2 \rho c_\alpha} \frac{df}{d(\Delta F)} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (26)$$

$$l_\alpha^{-1}(\omega) = - \frac{n D_\alpha^2}{\rho c_\alpha^3} \frac{df}{d(\Delta F)} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (27)$$

These formulae²²⁾ refer to the case of just one particular kind of defect. In glasses, however, we must take into account the statistical origin of the structural defects, which leads to a broad distribution of their free energies of excitation ΔF , deformation potentials D , and relaxation times τ . Since the elastic feedback is linear and the resulting dispersion of sound is relatively small (i.e. $\delta c/c \ll 1$) we may integrate over $\Delta F, D$ and τ replacing the number of defects by the probability density $P(\Delta F, D, \tau)$ of these three defect parameters.

The elastic response function $R(k, \omega)$ of Eq.(23) can be written in a form which allows a comparison with a theory of Fulde and Wagner⁵⁾ for the thermal anomalies of glasses at very low temperatures. Introducing a "relaxation strength" g by

$$g = - \frac{n D^2}{\rho c_\infty^2} \frac{df}{d(\Delta F)} \quad (28)$$

we can write R in the form

$$R(k, \omega) = \frac{1}{\omega^2 - c_\infty^2 k^2 \left(1 - \frac{g}{1 - i\omega\tau}\right)} \quad (29)$$

which makes the pole structure of the "phonon self-energy" obvious. It should be noted that according to Eq.(28) the "relaxation strength" g is a temperature dependent quantity rather than a fixed coupling constant. Eq.(29) has the same form as the phonon propagator $D(k, \omega)$ from which Fulde and Wagner derive the specific heat and the thermal conductivity of glasses. However, our relaxation time τ , derived from phonon-assisted tunneling, does not show the same temperature dependence. Our thermally averaged relaxation rate $\langle \tau^{-1} \rangle$ is proportional to T^3 rather than to $T^{2/3}$, and consequently for thermal phonons the condition $\omega\tau \ll 1$, which is

essential in Fulde and Wagner's theory, is not fulfilled. Apart from the different temperature dependence of τ there is still another reason why the tunneling model^{6,7,9)} and Fulde and Wagner's theory are incongruent: If one could derive the phonon propagator with the required properties from a defect model one would also have to take the direct defect contribution to the specific heat into account.

We mention only briefly that the imaginary part of the longitudinal elastic response function R_L also describes a Rayleigh line which can be measured by light scattering. The width of this Rayleigh line is given by the thermal average of the relaxation rates τ^{-1} and its intensity can be estimated to be roughly 10^{-3} times of that of the Brillouin lines.

3.2. Calculation of relaxation times

a) Phonon-assisted tunneling

At low temperature transitions between the two states of a defect requiring a high activation energy take place only at a negligible rate. However, transitions through the barrier by quantum-mechanical tunneling are still possible. Because of its coherence the tunneling motion of a defect atom from one side to the other is not a mechanism of relaxation²³⁾. For a correct description of a relaxation process we have to consider first the eigenstates of the defect which take into account the tunneling motion but neglect the vibrations of the rest of the lattice (the "phonon field"). The coupling of these tunneling eigenstates to the phonon field induces transitions via "phonon-assisted tunneling"^{9,24)}. This process can lead to a re-adjustment of the occupation number of states and can therefore act as a relaxation process.

The eigenstates including the periodic tunneling motion are obtained as linear combinations of the two oscillator ground states^{6,7)}. The energy difference \mathcal{E} between the ground

states is given by the asymmetry of the double-well potential (see Fig. 2). The tunneling frequency $\Delta/(2\hbar)$ depends on the spatial separation d of the potential minima, the oscillator mass m , and the height V of the potential energy barrier in the following way:

$$\Delta = \hbar\omega_0 e^{-\lambda}, \quad \lambda = d\sqrt{2mV}/\hbar, \quad (30)$$

where ω_0 is of the order of the oscillator frequency²⁵⁾. The energy splitting E of the two eigenstates is then given by $E = \sqrt{\mathcal{E}^2 + \Delta^2}$. The eigenstates are coupled to the long-wavelength phonons through the modulation of \mathcal{E} and Δ caused by an elastic wave. The resulting variation of E leads to the relaxation effects. Describing the modulation of \mathcal{E} and Δ by deformation potentials $B_{\mathcal{E}}$ and B_{Δ}

$$\delta\mathcal{E}/2 = B_{\mathcal{E},\alpha} \cdot e_{\alpha}, \quad \delta\Delta/2 = B_{\Delta,\alpha} \cdot e_{\alpha}, \quad (31)$$

where e_{α} is the strain amplitude of the sound wave (of polarization α), we find for the variation of E

$$\delta E = \left(2 B_{\mathcal{E},\alpha} \frac{\mathcal{E}}{E} + 2 B_{\Delta,\alpha} \frac{\Delta}{E} \right) \cdot e_{\alpha}. \quad (32)$$

The expression in brackets is the deformation potential D_{α} of the defect introduced earlier. The modulation (31) of \mathcal{E} and Δ by the elastic wave leads also to phonon-induced transitions between the eigenstates of the defect. The matrix element for this direct process in which the defect is excited by one-phonon absorption and goes from state $|2\rangle$ to $|1\rangle$ is given by⁹⁾

$$\langle 1 | H' | 2; \vec{k}, \alpha \rangle = \left(\frac{\hbar k}{2\rho c_{\alpha}} \right)^{1/2} \cdot M_{\alpha}, \quad (33)$$

where H' represents the Hamiltonian which describes the elastic perturbation by a phonon of wavevector \vec{k} and

polarization α , and the coupling energy M_α is expressed as

$$M_\alpha = B_{\varepsilon,\alpha} \frac{\Delta}{E} - B_{\Delta,\alpha} \frac{\varepsilon}{E}. \quad (34)$$

We can calculate the relaxation time for this direct one-phonon process using the golden rule. Higher-order processes should be negligible at temperatures around 1K as they are in the case of paraelectric centers²⁶⁾ and electron spin resonance²⁷⁾. The resulting relaxation rate is given by

$$\tau^{-1} = \left(\frac{M_\varepsilon^2}{c_\varepsilon^5} + \frac{2M_\Delta^2}{c_\Delta^5} \right) \frac{E^3}{2\pi \rho \hbar^4} \operatorname{ctgh} \left(\frac{\beta E}{2} \right). \quad (35)$$

The final results for the contribution of the defects to the sound absorption and dispersion are obtained by integrating over the distribution $P(E, M_\alpha, D_\alpha)$ of the excitation energies E and coupling constants M_α and D_α of the defects in the glass. In Ref: 9 where the quantum-mechanical tunneling states have been treated, this integration has been carried out for a uniform distribution of ε and λ , a fixed value of $|\beta_\varepsilon|$, and $\beta_\Delta = 0$. Such a distribution leads to a long tail in the distribution of tunneling relaxation times for which a logarithmic time dependence of the specific heat results. In order to test this theoretical prediction Goubau and Tait²⁸⁾ measured the short-time specific heat of vitreous silica and vitreous PMMA with a heat-pulse method. They found no difference between the short-time and the long-time specific heat in PMMA and only a smaller difference in quartz glass. On account of this result the distribution of tunneling frequencies was dropped and only the distribution of excitation energies E retained in Ref. 4.

b) Thermally activated transitions

At higher temperatures transitions between the two defect states occur as thermally activated processes in which the separating energy barrier is passed. We describe this process for the case of "thermodynamical" defect states. According to reaction rate theory the rate of an activated process is proportional to a Boltzmann factor $\exp(-\beta[F_a - F_i])$ where $(F_a - F_i)$ is the free energy difference between the reaction threshold and the initial state. For the relaxation rates we may write:

$$W_{12} = \omega_{a1} \exp(-\beta[F_a - F_1]), \quad (36)$$

$$W_{21} = \omega_{a2} \exp(-\beta[F_a - F_2]), \quad (37)$$

It follows from the condition of detailed balance that the two attempt frequencies ω_{a1} and ω_{a2} are equal, since

$$p_1^l \cdot W_{12} - p_2^l \cdot W_{21} = (\omega_{a1} - \omega_{a2}) p_2^l e^{-\beta(F_a - F_2)} = 0, \quad (38)$$

We assume that the attempt frequencies are temperature independent (Arrhenius type). For the relaxation time occurring in our formula for the elastic relaxation effects we find

$$\tau^{-1} = W_{12}^{(0)} + W_{21}^{(0)} = W_{12}^{(0)} \left(1 + e^{-\beta \Delta F} \right), \quad (39)$$

where $\Delta F = F_1 - F_2$.

3.3. Unified description of elastic effects of quantum-mechanical defect states including resonant processes

So far we have derived the expressions for the effect on sound absorption and dispersion of the relaxation of two-state defects from basic concepts of relaxation theory. The atomistic nature of the defect determines the relaxation time but is irrelevant to the general form of the results. Therefore the formulae derived are equally applicable to the case of quantum-mechanical and "thermodynamical" defect states. This approach, however, although based on general concepts, does not provide a complete description of the elastic effects for the case of quantum-mechanical defect states. For quantum-mechanical defect states which are coupled to a phonon field resonant processes are possible. Such processes are missing in a description of the defects in terms of occupation numbers because the phase of the wave function is lost in such a description. We will present a unified description which in addition to the relaxation processes describes the resonant processes as well. We shall see that no interference between the two mechanisms occurs and that the results of the simple calculations for either of the two effects are correct.

The extension which is necessary in order to include the resonant processes can be derived from the fact that the quantum-mechanical equations governing the time evolution of any two-state system are equivalent to a spin $\frac{1}{2}$ - problem²⁹⁾. To establish this equivalence it is necessary to translate the hamiltonian for the two-state defect into a hamiltonian for a spin with $S = \frac{1}{2}$, and to interpret the perturbation caused by the elastic strain field in terms of a longitudinal and a transverse oscillating magnetic field.

We are looking for the hamiltonian in the representation of the unperturbed eigenstates $|1\rangle$ and $|2\rangle$. The unperturbed hamiltonian matrix H_0 reads in this representation

$$H_0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & -E \end{pmatrix}. \quad (39)$$

The perturbation hamiltonian matrix H' is given in terms of the coupling constants M and D and the elastic strain field e (which is treated as a classical field) as

$$H' = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} D & 2M \\ 2M & -D \end{pmatrix} \cdot e. \quad (40)$$

The diagonal elements of H' follow immediately from the equation for the energy shift (Eq. (32)). The off-diagonal elements of H' correspond to the transition matrix element (Eq. (33)) if the phonon field is described as a classical strain field. Since we assume the tunneling matrix element to be real (Eq.(30)), the coupling M is real, too. Though in general the off-diagonal elements of H' need not be real, this assumption is not critical, since only the quantity $|M|^2$ enters into the expression for the transition rates. It is easy to see that the hamiltonian matrix for the two-state system

$$H = H_0 + H' \quad (41)$$

is identical with the hamiltonian matrix H_S for a spin $S = \frac{1}{2}$ in a magnetic field \vec{B}

$$H_S = -\gamma \vec{B} \cdot \vec{S}, \quad (42)$$

if \vec{B} is given by

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}' \quad (43)$$

with

$$-\gamma \vec{B}_0 = (0, 0, E) \quad (44)$$

and

$$-\gamma \vec{B}' = (2M, 0, D) \cdot e. \quad (45)$$

The state $|1\rangle$ with higher energy corresponds then to the spin-up state. The proof of this identity follows from the expressions for the Pauli spin matrices σ_x and σ_z

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad \vec{S} = \frac{1}{2} \vec{\sigma}. \quad (46)$$

Since the two hamiltonians H and H_s are identical, we can treat our two-state defects like spins with $S = \frac{1}{2}$ and the gyromagnetic ratio γ , and the perturbing sound wave like an oscillating magnetic field with a longitudinal and a transverse component. If a two-state defect is in a state

$$|\psi\rangle = a_1|1\rangle + a_2|2\rangle, \quad (47)$$

the corresponding spin state

$$|\psi_s\rangle = a_1|\uparrow\rangle + a_2|\downarrow\rangle \quad (48)$$

has the following expectation values of the spin components:

$$\begin{aligned} \langle \psi_s | S_x | \psi_s \rangle &= \frac{1}{2} (a_1 a_2^* + a_1^* a_2), \\ \langle \psi_s | S_y | \psi_s \rangle &= \frac{i}{2} (a_1 a_2^* - a_1^* a_2), \\ \langle \psi_s | S_z | \psi_s \rangle &= \frac{1}{2} (|a_1|^2 - |a_2|^2) = p_1 - \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (49)$$

Therefore, $\langle S_z \rangle$ is determined by the occupation number p_1 of the higher-energy state of the defect, but $\langle S_x \rangle$ and $\langle S_y \rangle$ depend on the phase of the amplitudes a_1 and a_2 as well.

We now calculate the contribution to the elastic stress of a spatially homogeneous distribution of spins ($S = \frac{1}{2}$) which precess in an external magnetic field. We assume that at any moment this contribution only depends on the expectation values $\langle S_i(t) \rangle$ of the spin components. Any thermal fluctuations of the spin orientation and of the associated elastic stress are neglected.

The dynamics of the spins is described by the Bloch equations which read

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{S}(t) \rangle = \langle \vec{S}(t) \rangle \times \gamma (\vec{B}_0 + \vec{B}'(t)) + \left(\frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{S}(t) \rangle \right)_{\text{Rel.}} \quad (5)$$

with relaxation terms

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} \langle S_x(t) \rangle \right)_{\text{Rel.}} = -\frac{1}{\tau_2} \langle S_x(t) \rangle, \quad (5)$$

similary for S_y , and

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} \langle S_z(t) \rangle \right)_{\text{Rel.}} = -\frac{1}{\tau_1} \left(\langle S_z(t) \rangle - S_z^l(t) \right), \quad (5)$$

where $S_z^l(t)$ is the value of $\langle S_z \rangle$ in the "instantaneous equilibrium" and is given by

$$\begin{aligned} S_z^l(t) &= S_0(B_z(t)) = \frac{1}{2} \text{tanh} \left(\frac{1}{2} \beta \gamma B_z(t) \right) \\ &= S_0(B_0) + B_z'(t) \cdot \frac{dS_0}{dB_0}, \quad S_0(B_0) < 0. \end{aligned} \quad (5)$$

In real spin problems the longitudinal relaxation time τ_1 is different from the transverse relaxation time τ_2 since the spin-spin interaction contributes only to τ_2^{-1} in contrast to the spin-phonon interaction³⁰⁾. The pseudo-spins connected with the two-state defects in glass are directly coupled only to phonons, not to other pseudo-spins. Virtual phonon exchange may, however, induce an indirect spin-spin interaction³¹⁾. Because of the statistical nature of the pseudo-

spins in glass such an indirect spin-spin interaction would also contribute to the longitudinal relaxation rate τ_1^{-1} . Owing to the randomness of the deformation potentials D , which can be positive or negative, the occupation numbers of different spins are disturbed differently by the elastic wave, even if the resonance frequency is the same. Therefore the spin-flip processes induced by the spin-spin interaction lead to longitudinal relaxation as well. The magnitude of this spin-flip contribution to τ_1^{-1} has not been estimated so far.

In evaluating our formulae for the relaxation effects on sound propagation we take only the contribution of the spin-phonon interaction to τ_1^{-1} into account, which corresponds to τ^{-1} of Chapter 3.2.a. As we shall show below, the magnitude of the transverse relaxation time does not affect our results for sound dispersion and absorption in glass. This fact is another consequence of the statistical character of the two-state defects in glass; it follows from the broad distribution of their excitation energies. The transverse relaxation time τ_2 plays a role only when the pseudo-spins are partially saturated, but we are not interested in this case here.

To solve the Bloch equations, we introduce as usual the combinations

$$S_{\pm} = S_x \pm i S_y \quad (54)$$

of the components S_i and similarly of the field components B_i . The solutions to the linearized Bloch equations are readily obtained for an oscillating field

$$\vec{B}'(t) = \vec{B}' \cdot e^{-i\omega t} \quad (55)$$

We obtain:

$$\delta \langle \vec{S}(t) \rangle = \langle \vec{S}(t) \rangle - \vec{S}_0 = \delta \vec{S} \cdot e^{-i\omega t}, \quad (56)$$

where $\vec{S}_0 = (0, 0, S_0(B_0))$.

The variation δS_z , which implies a variation of occupation numbers, is caused by the sound wave through the deformation potential D implicit in B_z' , whereas the variation δS_{\pm} derives from the transition matrix element M which determines the transverse fields B_{\pm}' . The amplitudes δS_z and δS_{\pm} are related to the field amplitudes B_z' and B_{\pm}' through the longitudinal and transverse dynamical susceptibilities $\chi_z(\omega)$ and $\chi_{\pm}(\omega)$:

$$\delta S_z = \chi_z \cdot \gamma B_z', \quad \delta S_{\pm} = \chi_{\pm} \cdot \gamma B_{\pm}' \quad (57)$$

with

$$\chi_z(\omega) = \frac{dS_0}{d(\gamma B_z)} (1 - i\omega\tau_1)^{-1} \quad (58)$$

and

$$\chi_{\pm}(\omega) = \mp S_0(B_0) \cdot (\omega \mp \omega_0 + i/\tau_2)^{-1}, \quad (59)$$

$\hbar\omega_0 = \gamma B_0 = E,$

From the Bloch equations in their non-linear form the saturation of the resonant pseudo-spins by high sound amplitudes can be derived. This saturation has been observed experimentally as an amplitude dependence of the sound attenuation³⁾. However, in this context we do not present this calculation.

The contribution of the defects to the stress-strain relation and to the dynamical elastic constants follows from the relation between the density of the internal energy U and the expectation values of the spin components S_i :

$$\frac{1}{\Omega} U(\langle S_i \rangle, e) = -n \cdot \gamma \vec{B} \cdot \langle \vec{S} \rangle, \quad (60)$$

where n is the number of defects per volume. The contribution $\delta\sigma$ of the defects to the elastic stress is given by the strain derivative of the internal energy density

$$\delta\sigma = -n \cdot (2M \langle S_x \rangle + D \langle S_z \rangle). \quad (61)$$

Inserting the results for $\delta\langle S_i(t) \rangle$ into this equation and using formula(45) for the variable part $\vec{B}'(t)$ of the magnetic field, we obtain

$$\delta C(\omega) = \frac{\delta\sigma}{e} = n \cdot \left\{ 2M^2 [\chi_+ (\omega) + \chi_- (\omega)] + D^2 \chi_z (\omega) \right\}. \quad (62)$$

The elastic response function $R(k, \omega)$ and the expressions for the sound absorption and dispersion are obtained from $\delta C(\omega)$ as in Chapter 3.1. There are now two contributions to sound dispersion and sound absorption. The first is proportional to the real and imaginary part of the longitudinal spin susceptibility $\chi_z(\omega)$. Since $\chi_z(\omega)$ has the form typical for relaxation this part describes the relaxation contribution. The second part is proportional to the transverse spin susceptibility $(\chi_+(\omega) + \chi_-(\omega))$ showing a resonance at the frequency $\pm\omega_0$. Therefore this second part gives the contribution of the resonant processes. Written out in explicit form we have:

$$\delta \epsilon_{\text{Rel.}} = \frac{-n D^2}{2 \rho c} \cdot \frac{d S_0}{d(\gamma B_z)} \cdot \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \quad (63)$$

$$\delta \epsilon_{\text{Res.}} = \frac{-n M^2}{\rho c} \cdot S_0(B_0) \cdot \left\{ \frac{\omega - \omega_0}{(\omega - \omega_0)^2 + \tau_2^{-2}} - \frac{\omega + \omega_0}{(\omega + \omega_0)^2 + \tau_2^{-2}} \right\} \quad (64)$$

$$\ell_{\text{Rel.}}^{-1} = \frac{n D^2}{\rho c^3} \cdot \frac{d S_0}{d(\gamma B_z)} \cdot \frac{\omega^2 \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \quad (65)$$

$$\ell_{\text{Res.}}^{-1} = \frac{-2 n M^2}{\rho c^3} \cdot S_0(B_0) \cdot \left\{ \frac{\omega / \tau_2}{(\omega - \omega_0)^2 + \tau_2^{-2}} - \frac{\omega / \tau_2}{(\omega + \omega_0)^2 + \tau_2^{-2}} \right\} \quad (66)$$

with $S_0(B_0) = -\frac{1}{2} \operatorname{tgh}(\beta E/2)$ and $d S_0 / d(\gamma B_z) = \beta \exp(\beta E) / (1 + \exp(\beta E))$ whereas τ_1 is given by Eq. (35). The second term in the expression for $\ell_{\text{Res.}}^{-1}$ is negligible.

The contributions of the relaxation and resonant processes are simply additive. The relaxation contribution is identical to the result which has been derived from relaxation theory in Chapter 3.1.. The contribution of the resonant processes can be derived from second-order perturbation theory taking the finite lifetime of the defect states into account. Integrating the result over the statistical distribution of the defect parameters E, M, and D one obtains the final result for the sound absorption and dispersion due to the two-state defects in a glass.

Although the derivation presented above is straightforward, the justification of the result for the resonant processes requires a special comment. The validity of our results for the sound absorption and dispersion due to the resonant interaction actually depends on the fact that we have a statistical distribution of resonance frequencies in a glass. Our results

are not valid in the case of only one well-defined type of two-state defects embedded in a crystal. In this case the resonant interaction leads to coupled spin-phonon modes (see Fig. 3a) which are undamped in a first approximation since in this situation the phonon scattering by the spins is essentially coherent³²⁾. In the elastic response function $\hat{R}_\lambda(k, \omega)$ the coupled spin mode appears because of the singularity at $\pm\omega_0$ of the transverse spin susceptibility $\chi_\pm(\omega)$. The attenuation of these coupled modes is caused by thermal spin fluctuations. One does not obtain the correct result for this attenuation by using the Bloch equations with a relaxation term which we used in our calculation³³⁾. However, in the case of a broad distribution of resonance frequencies ω_0 , our approach is applicable. In this case we have the coupling of the phonon mode \vec{k} to a continuous spectrum of spin modes. What happens can be visualized as a superposition of the dispersion curves of coupled spin-phonon modes (Fig. 3a) corresponding to a broad distribution of spin resonance frequencies (Fig. 3b). The result of this superposition is just a broadening of the phonon mode which means attenuation. We can describe the situation in other words by saying that the singularity of the transverse spin susceptibility is smeared out by the broad band of resonance frequencies. Therefore in the glass a very broad spin resonance instead of a sharp spin mode is coupled to the phonon mode. Since no hybridization of spin and phonon modes occurs in this case the coupling has a comparatively small effect on the phonon mode itself. This result justifies our method of calculating sound absorption and dispersion. Because the distribution of spin resonance frequencies is much wider than the width of a single spin mode, which is given by the transverse relaxation rate τ_L^{-1} , this relaxation rate is of no importance here.

Chapter 4: Experimental technique and results

Our experimental results on the ultrasonic attenuation are shown in Fig. 4 - 7. In our measurements the attenuation tends to a constant value at the lowest temperatures. This temperature independent residual absorption may be attributed to beam diffraction, losses in the acoustic bonds and similar effects and has been subtracted from our experimental data. The attenuation of longitudinal and transverse ultrasound in borosilicate glass BK 7 is plotted as a function of temperature in Fig. 4. The data have been obtained at 90 MHz in the temperature range between 0,3K and 200K and demonstrate the similar behaviour of longitudinal and transverse sound waves. We observe a strong absorption peak at about 50K and a weaker one at roughly 5K. A similar behaviour of the ultrasonic absorption has also been obtained in a variety of glasses⁽¹⁰⁻¹⁵⁾ and seems to be a general characteristic of the glassy state.

In order to study the attenuation at low temperatures more extensively we have carried out experiments at different frequencies in borosilicate glass BK 7. The results for longitudinal and transverse sound waves in BK 7 at these low temperatures are shown in Fig. 5 and Fig. 6. The temperature dependence of the absorption is analogous for both polarizations of the sound waves, only the magnitude is slightly higher for transverse phonons. At the lowest temperatures the attenuation is frequency independent and proportional to T^3 in both cases. At higher temperatures the curves level off and pass the maximum at about 5K as already shown in Fig. 4 for the 90 MHz data. The dashed lines indicate theoretical fits which we will discuss in Section 5.

Most experiments on the acoustic properties of glasses at low temperatures have been carried out on vitreous silica. In order to give a comparison between the behaviour of these glasses and BK 7 we present also data on vitreous silica

Suprasil W (Fig. 7). In addition the same measurements have also been carried out for vitreous silica Suprasil I, which differs from Suprasil W by its higher OH-ion content: 1200 ppm as compared to 5 ppm in Suprasil W. Since our results for Suprasil I are identical to those of Suprasil W they are not shown here. The experiments on both types of vitreous silica as well as on BK 7 confirm once again that the acoustic properties of most glasses are similar at low temperatures. The experiments have been carried out in the same frequency and temperature range as for BK 7. The dashed lines show the theoretical fit to our experimental data.

Chapter 5: Comparison of theory and experiment

In this chapter we compare our theoretical predictions for the ultrasonic attenuation due to the relaxation of structural defects in glasses to our experimental data. The contribution of the resonant interaction to the ultrasonic attenuation as derived in Section 3.3 and also described in Ref. 7,9) is not included in these data because the resonant two-state systems are saturated at the acoustic power levels used in the measurements^{3,6,9)}.

A characteristic ultrasonic attenuation curve of a glass in the temperature range 1 - 100K is given in Fig. 4 which shows the 90 MHz data for longitudinal sound waves in borosilicate glass (BK7). The attenuation curve has the following characteristic features:

1. A pronounced and broad maximum at a temperature around 50K
2. a small peak at about 5K,
3. a T^3 - law below about 2K.

The two attenuation maxima have been found in many other glasses with peak temperatures depending on the material. The strong peak was observed also in vitreous silica and other silica-based glasses^{10,11,12)}, vitreous germania and germania-based glasses¹³⁾, vitreous BeF_2 ¹⁴⁾, B_2O_3 ^{12,14)}, As_2O_3 ¹²⁾, and $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ ¹⁴⁾; the small low-temperature peak was seen in vitreous silica^{14,15)}, GeO_2 , BeF_2 , and $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ ¹⁴⁾, but not in vitreous B_2O_3 ¹⁴⁾.

The temperature range below which this small peak appears had not been studied in detail so far, so we extended our measurements to this region. Our detailed investigation on three glasses (vitreous silica Suprasil W and Suprasil I as well as the borosilicate glass BK7) shows that the attenuation behaves in a very similar way for all three cases.

The high temperature peak (1.) has been described by Anderson and Bömmel¹⁰⁾ and interpreted as the result of thermally activated relaxation of certain structural defects. This interpretation is supported by the very weak frequency dependence of the position of the attenuation maximum. From the position

of this maximum an average value of 500K for the activation energy can be derived. Dielectric loss measurements show a similar maximum in this temperature region¹⁷⁾, and the same average value of the activation energy is obtained. In order to explain the broad shape of this attenuation peak around 50K the existence of a wide distribution of activation energies has been postulated by Anderson and Bömmel. These authors also suggested that the relaxation is caused by oxygen atoms which have two equilibrium positions in directions transverse to the Si-O bond directions. We already mentioned this model in Chapter 2. Since this model is used to explain data at intermediate temperatures, the two states of the oxygen atoms should be considered as "thermodynamical" states.

Considering the low-temperature attenuation (3.) which, after having subtracted a constant residual value, decreases as T^3 , it is natural to ask whether this behaviour cannot be explained as the low-temperature tail of the broad peak (1.). One might suppose that the low-temperature behaviour of the attenuation is the result of a particular distribution of low activation energies. Similarly one could try to explain the small peak (2.) as the result of a special impurity or structural defect. Such an explanation of the two features (2.) and (3.) would be completely based on specific ad-hoc assumptions, and would be only a kind of curve fitting. In view of the fact that the two features are so similar for different glass materials a more satisfactory explanation is desirable.

Instead of fitting a distribution of activation energies to the attenuation data, we explain the low-temperature behaviour (3.) as the result of a second relaxation mechanism based on quantum-mechanical tunneling. Since the strong coupling of tunneling defects to phonons has been established independently in other ultrasonic experiments^{3,4)}, this explanation does not require additional assumptions⁹⁾. Moreover, this second relaxation mechanism explains not only the T^3 -dependence at the lowest temperatures, but also the occurrence of the small low-temperature

peak (2.). In brief: The two-peak structure of the ultrasonic attenuation is a manifestation of the two different possibilities for the relaxation mechanism: phonon-assisted tunneling and thermal activation.

The fits to our experimental results of the expressions derived in Chapter 3.1. and 3.2. for the attenuation due to relaxation by phonon-assisted tunneling are shown in Fig. 5, 6, and 7 as solid lines. These fits were made by taking into account the distribution of level splittings E and by using constant average values for the coupling constants M and D . We have dropped the assumption of a uniform distribution of the logarithm of the tunneling frequencies as already mentioned in Chapter 3. The density of states $N(E)$ is derived from the surplus specific heat. For Suprasil W we have ²⁾

$$N(E) = 7.2 \cdot 10^{32} \left(1 + 0.078 (E/k_B)^2 \right) \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}, \quad (67)$$

Specific heat measurements for BK7 do not exist so far, but we expect the specific heat to be similar to vitreous silica or Pyrex ²⁾ and assume therefore an identical expression. Our procedure is analogous to that applied to the sound velocity data in Ref. 4. Actually our fit of the attenuation data is not very sensitive to the exact shape of the density of states and we could also have used a constant value for $N(E)$. The parameters M_l and M_t do not enter our result separately, but only in the following combination:

$$\bar{M}^2 = \left(M_l^2/c_l^5 + 2M_t^2/c_t^5 \right) / \left(1/c_l^5 + 2/c_t^5 \right). \quad (68)$$

For this quantity we obtain from the fit of our experimental data: \bar{M} (Suprasil) = 0.34 eV and \bar{M} (BK7) = 0.30 eV, compared to \bar{M} (Suprasil) = 0.28 eV from thermal conductivity ³⁴⁾ and \bar{M} (BK7) = 0.25 eV from the analysis of the temperature dependence of the velocity of sound ³⁵⁾. For the coupling constant D we

have found: D_1 (Suprasil) = 0.97 eV, D_1 (BK7) = 0.89 eV and D_t (BK7) = 0.64 eV, compared to D_1 (Suprasil) = 0.74 eV from the analysis of the velocity of sound data at higher temperatures⁴⁾. It can be seen that for Suprasil there is a 20 % difference in the values of \bar{M} obtained from the two different fits. However, such a discrepancy is to be expected because we neglect all distributions except that for the level splitting E and consequently all possible correlations between different defect parameters.

It can be seen in Fig. 5-7 that the calculated attenuation curves reach a maximum around 5K (depending on the frequency). The small peak (2.) in our experimental curves occurs at slightly higher temperatures than expected from our theoretical curve (Fig. 4). The calculated and the measured curves of Fig. 5-7 are in qualitative agreement up to the highest temperatures around 5K, so that the explanation of the small peak as the relaxation peak of the tunneling states appears very natural. The frequency dependence of the peak temperature gives strong evidence that the small peak (2.) is not due to a thermally activated relaxation mechanism because for a thermally activated process this frequency dependence would be much smaller. As a consequence of the relatively strong shift of the peak temperature of the small low-temperature peak (2.), the small peak approaches the broad peak more and more at higher frequencies (up to 1 GHz) so that the distinct peak finally disappears and only a shoulder remains. The agreement between the theoretical fit and the measured curve could be much improved by taking into consideration a dependence of the coupling constants M and D on the level splitting E . Such a modification of the model should become important at the higher temperatures around 5K because of the cutoff in the distribution of the tunneling frequencies which enter the coupling constants (Eqs (32), (34)). Moreover, at these temperatures other processes such as "Raman"-scattering of phonons should be taken into account in addition to the one-phonon processes.

Our explanation of the two attenuation peaks in terms of the two different physical mechanisms for the relaxation of structural defects implies that these defects can roughly be divided into two different classes according to the contribution of every defect to either of the two peaks. How much a given defect contributes to one of the two attenuation peaks depends not only on the strength of its coupling to the sound wave sometimes called "relaxation strength", but also on the relation between its relaxation rate at the peak temperature and the sound frequency. The contribution of a given defect is greater for that attenuation peak for which $\omega \tau$ is closer to unity at the peak temperature. We assume that the defects contributing to the small peak (2.) relax strongly at temperatures around 5K via phonon-assisted tunneling, and that the defects leading to the broad peak (1.) relax appreciably only via thermal activation (for which higher temperatures are necessary). In this way we distinguish between defects with strong and with weak tunneling.

How can this large variation of tunneling frequencies, which corresponds to these two defect classes, be understood? Formula (30) for the tunneling frequency makes it clear why a broad distribution is to be expected naturally in an amorphous solid. The reason is that the tunneling rate $\Delta/(2\hbar)$ is very sensitive to variations of defect parameters like barrier height V , tunneling distance d , and reduced mass m of the tunneling unit which can be expected because of the random character of the amorphous structure. For example, taking a characteristic value $V = 500\text{K}$ (derived from the broad attenuation peak (1.)), one gets $\lambda = 2$ for $d = 0.1 \text{ \AA}$ and m corresponding to a tunneling oxygen atom, but $\lambda = 20$ for $d = 0.5 \text{ \AA}$ and m corresponding to a tunneling SiO_4^- unit. For a value $\lambda = 20$ ($e^{-20} = 10^{-9}$) the tunneling rate is of course negligible. So even for the same barrier height of a two-state defect the tunneling rate can differ by orders of magnitude depending on the parameters m and d . These qualitative con-

siderations explain why the distribution of the tunneling frequencies should contain two major groups, with fast and very slow tunneling, respectively. Quantitative conclusions, however, cannot be drawn without sufficient experimental information. It has been shown recently ²⁸⁾ (as was mentioned already in Section 3.2.a) that measurements of the short-time specific heat combined with the long-time specific heat rule out the existence of a logarithmically uniform distribution of the tunneling frequencies as had been assumed in the original versions ^{6,79)} of the tunneling model as the simplest plausible assumption. In this paper we do not intend to present a quantitative discussion of this question. The point we want to make here is that the occurrence of tunneling and non-tunneling defects does not necessarily imply the existence of two basically different types of defects. On the contrary, the picture of local defect structures as given by the models described in Chapter 2 can well account for the differences of tunneling behaviour if the randomness of the defect structures and the occurrence of different tunneling units is taken into account. In this sense we suggest that the defects causing the ultrasonic attenuation in the two temperature regions considered have a similar structure.

We add a remark on the peak structure of the dielectric loss data. Since the coupling of the defect states to electric fields depends on the difference of the electric dipole moment between the two states, this coupling should be correlated to the tunneling distance d characterizing a defect. Because of the dependence of the tunneling rate on d discussed above one might expect a weaker electric coupling for the defects with strong tunneling. Therefore, according to our explanation, the small peak around 5K should be suppressed in the dielectric loss data. This is actually observed experimentally. Zobel ¹⁰⁾ reports only tiny peaks at the limit of his experimental resolution and Mahle and McCammon ¹⁰⁾ show that the hydroxyl content of vitreous silica determines the dielectric loss at about 5K.

We wish to acknowledge helpful discussions with Prof. K. Dransfeld and Prof. R. Maynard.

References and footnotes

- x) In partial fulfilment of the requirements for the Ph.D. degree in Physics at the University of Grenoble.
- 1) See for example: R.L. Mozzi and B.E. Warren, J.Appl.Cryst. 2, 164 (1969); J.H. Kinnert and J. Karle, Nature 236, 92 (1972).
 - 2) R.C. Zeller and R.O. Pohl, Phys.Rev. B4, 2029 (1971); R.B. Stephens, Phys.Rev. B8, 2896 (1973); J.C. Lasjaunias, D. Thoulouze, and F. Pernot, Solid St.Comm. 14, 957 (1974).
 - 3) S. Hunklinger, W. Arnold, S. Stein, R. Nava, and K. Dransfeld, Phys.Letters 42A, 253 (1972); B. Golding, J.E. Graebner, and B.I. Halperin, Phys.Rev. Letters 30, 223 (1973); S. Hunklinger, W. Arnold, and S. Stein, Phys.Letters 45A, 311 (1973); W. Arnold, S. Hunklinger, S. Stein, and K. Dransfeld, J.Non-Cryst.Solids 14, 192 (1974).
 - 4) L. Piché, R. Maynard, S. Hunklinger, and J. Jäckle, Phys.Rev.Letters 32, 1426 (1974).
The parameter M' used in this paper is one half of the deformation potential D defined in the present paper.
 - 5) P. Fulde and H. Wagner, Phys.Rev.Letters 27, 1280 (1971); S. Takeno and M. Goda, Progr.Theor.Phys. 47, 790 (1972); 48, 1468 (1972); H.B. Rosenstock, J.Non-Cryst.Solids 7, 123 (1972); H.P. Baltes, Solid St.Comm. 13, 225 (1973).
 - 6) W.A. Phillips, J.Low Temp.Phys. 7, 351 (1972).
 - 7) P.W. Anderson, B.I. Halperin, and C.Varma, Phil.Mag. 25, 1 (1972).

- 8) The insensitivity to strong magnetic fields and the relatively weak coupling to electric fields seem to rule out electronic states as the origin of these two-level systems. See Zeller and Pohl's discussion of this point (Ref. 2).
- 9) J. Jäckle, Z. Physik 257, 212 (1972).
- 10) O.L. Anderson and H.E. Bömmel, J.Am.Ceram.Soc. 38, 125 (1955).
- 11) C.K. Jones, P.G. Klemens, and J.A. Rayne, Phys.Letters 8, 31 (1964).
- 12) R.E. Strakna and H.T. Savage, J.Appl.Phys. 35, 1445 (1964).
- 13) C.R. Kurkjian and J.T. Krause, J.Am.Ceram.Soc. 49, 134 (1966).
- 14) J.T. Krause and C.R. Kurkjian, J.Am.Ceram.Soc. 51, 226 (1968).
- 15) J.T. Krause, Phys.Letters 43A, 325 (1973).
- 16) A.S. Pine, Phys.Rev. 185, 1187 (1969);
W. Heinicke, G. Winterling, and K. Dransfeld,
Proceedings of the Second Int. Conf. on Light Scatt. in Solids, ed. M. Balkanski, p. 463, Flammarion, Paris 1971.
- 17) J.M. Stevels, Encyclopedia of Physics, ed.S. Flügge, Vol. 20, p. 350, Springer Verlag, Berlin 1957;
E.M. Amrhein, Glastechn.Ber. 42, 52 (1969);
S.H. Mahle and R.D. Mc Cammon, Physics Chem.Glasses 10, 222 (1969);
M.G.R. Zobel, Thesis, University of Bristol 1971.

- 18) R.E. Strakna, *Phys.Rev.* 123, 2020 (1961).
- 19) M.R. Vukceвич, *J.Non-Cryst.Sol.* 11, 25 (1972).
- 20) S. Hunklinger, Proc. of the Satellite Symp. on Microwave Acoustics of the Eighth Int. Cong. on Acoustics (Lancaster 1974), ed. E.R. Dobbs and J.K. Wigmore.
- 21) For the case of point defects in crystals see for example: A.S. Nowick and B.S. Berry, Anelastic relaxation in crystalline solids, Ch. 8, Academic Press, N.Y. 1972.
- 22) In the derivation of Eq. 27 in Ref. 8) a factor of 2 is missing.
- 23) This point has not always been made clear in the literature, see for example: M. Papoular, *J. de Physique* 33, Suppl. C6, 91 (1972).
- 24) J.A. Süßmann, *Phys.Cond.Matter* 2, 146 (1964);
J.Phys.Chem.Solids 28, 1643 (1967).
- 25) See textbooks on quantum mechanics; for example: L.D. Landau and E.M. Lifshitz, Quantum mechanics, Chapter VII, Pergamon Press, Oxford 1965.
- 26) S. Kapphan and F. Lüty, *Solid St.Comm.* 8, 349 (1970).
- 27) P.L. Scott and C.D. Jeffries, *Phys.Rev.* 127, 32 (1962)
- 28) W.M. Goubau and R.H. Tait, *Phys.Rev.Letters* 34, 1220 (1975).
- 29) R.P. Feynman, F.L. Vernon, and R.W. Hellwarth, *J.Appl.Phys.* 28, 49 (1957).
- 30) See for example: C.P. Slichter, Principles of magnetic resonance, with examples from solid state physics, Harper and Row 1963.

- 31) J. Joffrin and A. Levelut, submitted to J. de Physique.
- 32) E.H. Jacobsen and K.W.H. Stevens, Phys.Rev. 129, 2036 (1963).
- 33) D.L. Mills, Phys. Rev. 139, A1640 (1965).
- 34) J.C. Lasjaunias, A. Ravez, M. Vandorpe, and S. Hunklinger,
to be published.
- 35) S. Hunklinger and L. Piché, to be published.

Figure captions:

- Fig. 1 : Schematic representation of crystalline and glassy quartz structure with three possible types of two-state defects in the glass (A,B, and C) (from Ref. 20)
- Fig. 2 : Double-well potential for two-state defect
- Fig. 3 : Coupled spin-phonon modes: a) For a single resonance frequency (ω_0); b) for a distribution of resonance frequencies
- Fig. 4 : Ultrasonic attenuation in borosilicate glass (BK 7) below 100K
- Fig. 5 : Attenuation of longitudinal sound waves in borosilicate glass at low temperatures
- Fig. 6 : Attenuation of transverse sound waves in borosilicate glass at low temperatures
- Fig. 7 : Attenuation of longitudinal sound waves in vitreous silica (Suprasil W) at low temperatures

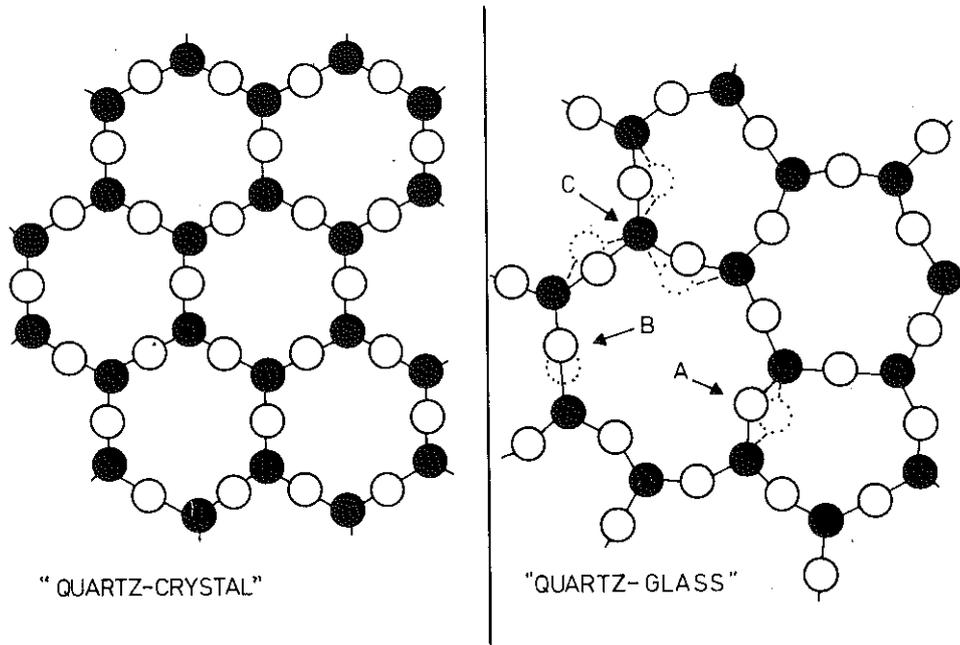


FIGURE III-AI-1

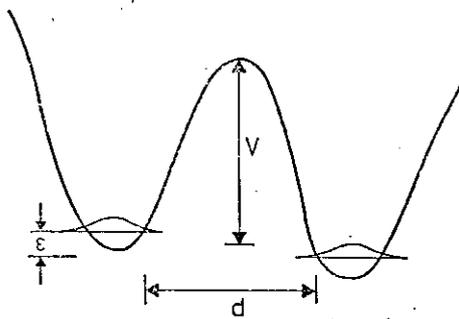


FIGURE III-AI-2

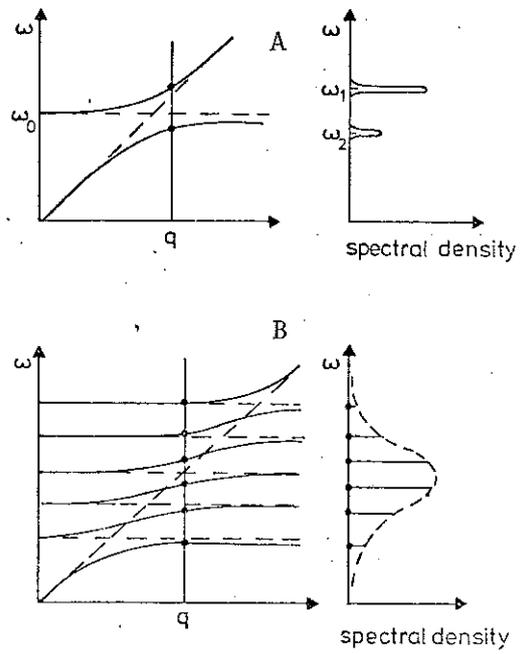


FIGURE III-AI-3

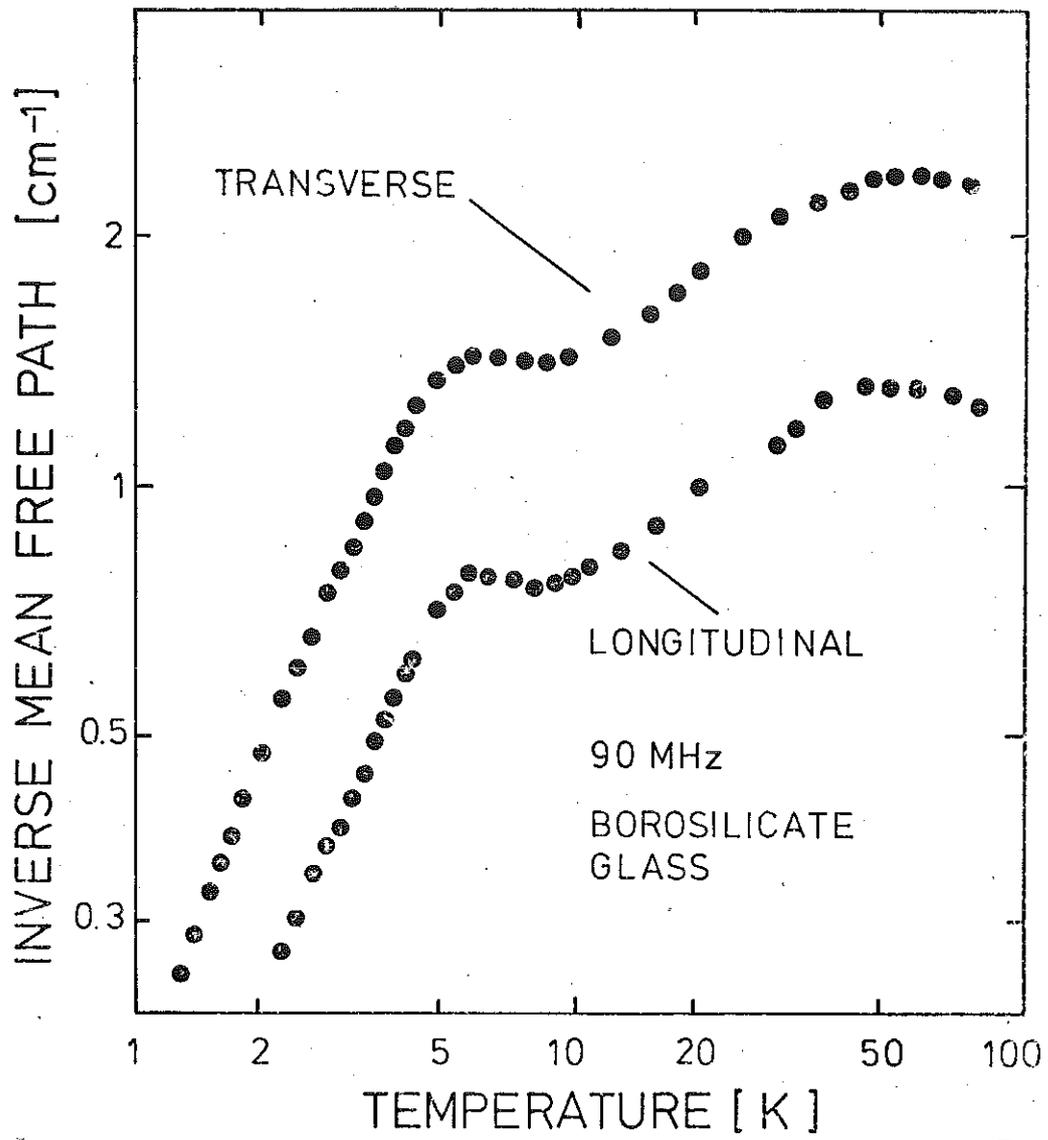


FIGURE III-AI-4

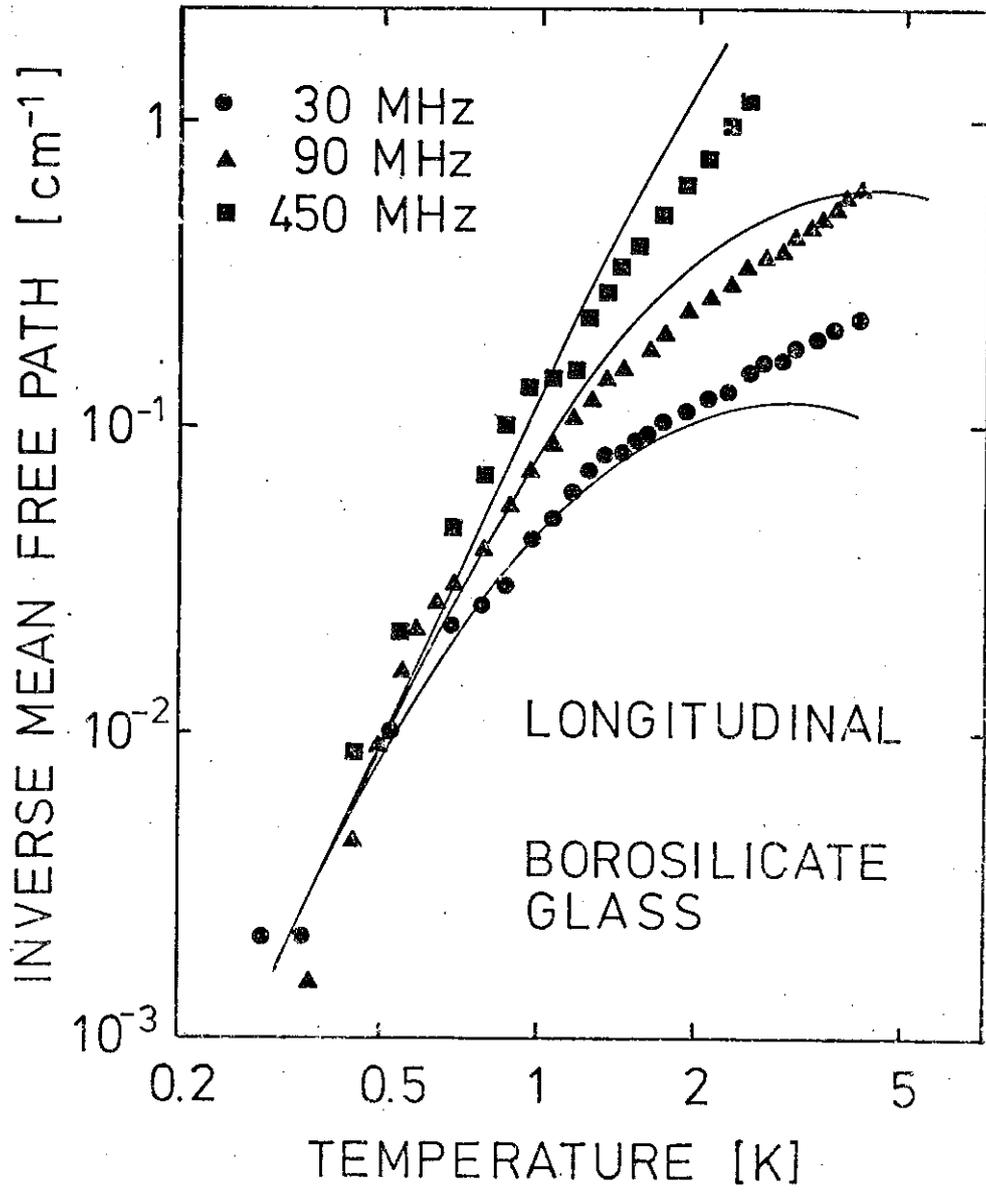


FIGURE III-AI-5

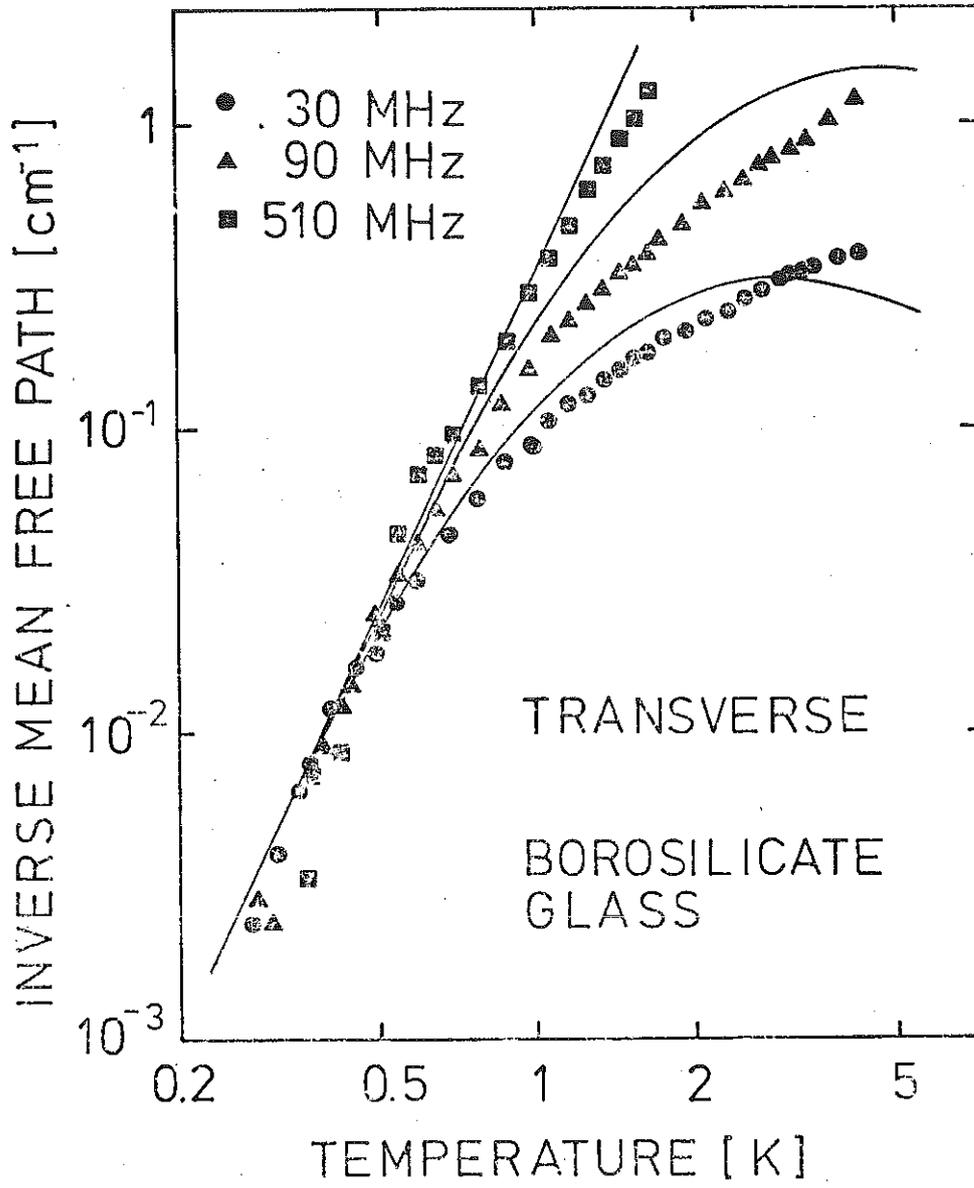


FIGURE III-AI-6

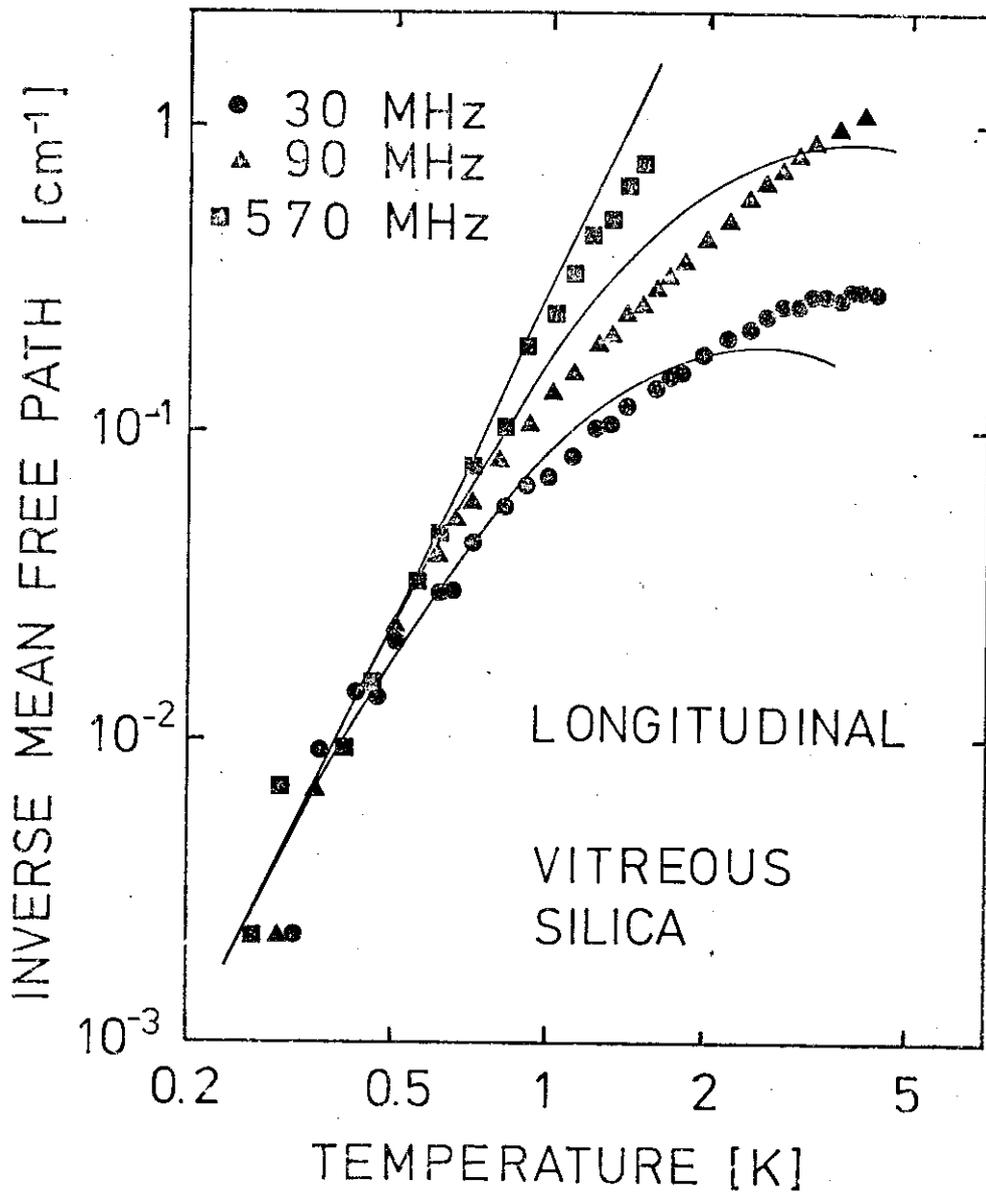


FIGURE III-AI-7

II - ETUDE DE LA VITESSE DU SON

Les mesures de l'atténuation ultrasonore, dans le régime où la contribution de l'absorption résonante $\ell_{u.s.Res.}^{-1}$ est négligeable, ont permis de mettre en évidence l'existence d'un mécanisme de relaxation des systèmes à deux niveaux. En plus d'un effet d'absorption, on s'attend à ce que ce même mécanisme produise un effet de dispersion de l'onde acoustique. La description de ce phénomène correspond à la partie réelle de la fonction de réponse élastique étudiée plus haut. On prévoit une augmentation de la vitesse du son lorsque diminue la température.

A très basse température, lorsque $\Omega\tau \gg 1$, cet effet s'atténue rapidement et, la vitesse du son doit tendre vers une valeur constante. Cependant, nos mesures ont montré qu'en abaissant la température en dessous de 4 K, la vitesse du son augmente, que cette augmentation dépend de la fréquence ultrasonore, et qu'après avoir atteint une valeur maximum vers 2 K, la vitesse du son est indépendante de la fréquence et diminue régulièrement, sans atteindre une valeur constante, même à 0,28 K.

Ces résultats et leur interprétation sont décrits dans l'Annexe II (vitesse longitudinale dans Suprasil) et dans l'Annexe III (vitesse longitudinale et transverse dans BK7). Ajoutons qu'ici comme pour les mesures d'absorption il y a très peu de différence entre les résultats obtenus pour Suprasil W (non illustrés) et Suprasil.

Note : la constante de couplage M'_α utilisée dans l'Annexe II pour décrire le mécanisme de relaxation est identique à $D_\alpha/2$: $M'_\alpha \equiv D_\alpha/2$.

Anomalous Sound Velocity in Vitreous Silica at Very Low Temperatures

L. Piché and R. Maynard

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, F-38042 Grenoble-Cedex, France

and

S. Hunklinger

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, F-38042 Grenoble-Cedex, France

and

J. Jäckle

Fachbereich Physik, Universität Konstanz, D-775 Konstanz, West Germany

(Received 20 March 1974)

The temperature dependence of the longitudinal sound velocity has been measured in vitreous silica between 0.28 and 4.2 K and at frequencies between 30 and 150 MHz. With decreasing temperature the sound velocity does not increase monotonically towards its value at $T=0$ K, but reaches a maximum around 2 K and decreases steadily at lower temperatures. This new result, unique for a pure dielectric solid, gives further evidence for the existence of two-level systems in glasses.

At very low temperatures remarkable anomalies of the thermal properties in amorphous materials have been observed recently by several authors.^{1,2} To explain these observations it was suggested that the anomalous high specific heat can be attributed to two-level systems showing a broad distribution of their energy splitting.³ These systems should strongly scatter resonant thermal phonons, thereby leading to the observed short thermal mean free path. This resonant-scattering process also has a very pronounced effect on the ultrasonic attenuation below 1 K as was demonstrated recently.⁴ Already at very low acoustic intensities (>50 nW/cm²) the attenuation becomes intensity dependent indicating a saturation of the two-level systems. At higher intensities or higher temperatures a relaxation process between the two-level systems determines the attenuation.^{5,6} So far this nonlinear ultrasonic attenuation has been the main experimental evidence for the existence of two-level systems having a strong resonant coupling to phonons. These two-level systems could be described as tunneling states,^{3,5} but so far no direct evidence for the tunneling nature has been found. Therefore we restrict ourselves here to a phenomenological description, not discussing the question of the atomic origin of these two-level systems.

In order to study the influence of the two-level systems on the elastic properties directly, we have measured the variation of the sound velocity of longitudinal waves in vitreous silica Suprasil I⁷ between 0.28 and 4.2 K at frequencies between

30 and 150 MHz. Applying an acoustic intensity of about 1 mW/cm²—an intensity where the ultrasonic attenuation is completely saturated—we obtain an accuracy of 2×10^{-5} for the relative variation of the velocity $\Delta c/c = [c(T) - c(T_0)]/c(T_0)$. Here $T_0 = 0.28$ K, the lowest temperature attained in our experiment, is our reference temperature.

Our results are shown in Fig. 1 where $\Delta c/c$ is

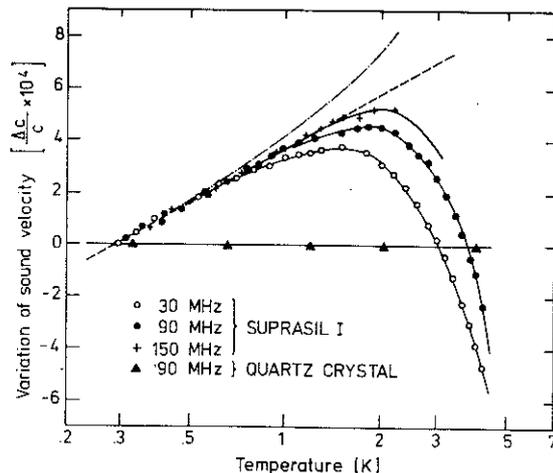


FIG. 1. Relative variation of the longitudinal sound velocity $\Delta c/c$ plotted as a function of temperature. Straight dashed line, a variation proportional to $\ln T$; solid lines, the theoretical prediction for the sum of the contribution of the resonant interaction and the relaxation process; dashed-dotted line, the contribution of the resonant interaction alone, assuming a density of states $n(E) = n_0 [1 + a(E/k_B)^2]$.

plotted as a function of temperature. The sound velocity shows a strong and unexpected temperature dependence. At higher temperatures the velocity increases with decreasing temperature and is frequency dependent (for still higher temperatures see Anderson and Bömmel, and Krause⁹). Below 1.5 K, however, the velocity is not frequency dependent, decreases steadily, and does not tend towards a constant value even at temperatures as low as 0.28 K. We have also observed in water-free vitreous silica results similar to those from Suprasil I. Such a temperature dependence cannot be explained by thermal expansion and is in striking contrast to that of pure dielectric crystals where the expected variation⁹ is well below the sensitivity of our experimental setup. The experimental check of the sound velocity in quartz crystal indeed yielded a constant value as indicated in Fig. 1.

This very unusual behavior can be explained in terms of a distribution of two-level systems. As in the case of the ultrasonic attenuation there are two contributions of the two-level systems to the sound dispersion: one due to the resonant interaction and the other due to relaxation. While relaxation generally leads to a decrease of the sound velocity with increasing temperature, it is the resonant interaction that leads to an increase. We will show that the different temperature dependence of the measured sound velocity below and above its maximum value (around 1.5 K) can be explained by the sum of these two different contributions. A relaxation mechanism alone cannot¹⁰ describe our data.

The contribution of the *resonant* interaction to the sound velocity can be derived by using the Kramers-Kronig relation between the sound absorption $\alpha(\omega)$ and the sound dispersion $\Delta c(\omega)$,

$$\frac{\Delta c}{c} = P \int_0^\infty d\omega' \frac{c}{\pi} \frac{\alpha(\omega', T) - \alpha(\omega', T_0)}{\omega'^2 - \omega^2}, \quad (1)$$

and the expression for the resonant absorption⁵

$$\alpha(\omega, T) = \pi \frac{n_0 M_I^2}{\rho c^3} \omega \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right). \quad (2)$$

Here P indicates the principal part of the integral (1), n_0 is the constant part of the density of states derived from the linear term of the specific heat,² ρ is the density of the glass, and M_I is the coupling energy for the resonant interaction between a two-level system and a longitudinal phonon.¹¹

The frequency and temperature dependence of

the resonant absorption predicted by Eq. (2) have been confirmed experimentally in the frequency range $\hbar\omega \ll k_B T$ where $\alpha_{\text{res}}(\omega) \propto \omega^2/T$.⁶ We assume that the expression (2) is valid for all frequencies below a certain cutoff frequency ω_{max} and that $\hbar\omega_{\text{max}} \gg k_B T$ holds. This implies that the energy splitting of the two-level systems extends well beyond $k_B T$. Inserting Eq. (2) into the Kramers-Kronig relation [Eq. (1)], the contribution of the resonant interaction to the sound velocity at low frequencies ($\hbar\omega \ll k_B T$) is found to be

$$\frac{\Delta c_{\text{res}}}{c} = \frac{n_0 M_I^2}{\rho c^2} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right). \quad (3)$$

Note that this result does not depend on frequency. The contribution to the Kramers-Kronig integral which determines the logarithmic temperature dependence comes from the frequency range $\hbar\omega \sim k_B T$. This explains why the effect of the resonant interaction on the sound velocity—in contrast to the resonant attenuation⁶—is not affected by the saturation of those two-level systems with an energy splitting $E = \hbar\omega$.

The logarithmic temperature dependence agrees well with our experimental data below 1 K. Fitting our data (see straight line in Fig. 1) by Eq. (3), and using $n_0 = 7.8 \times 10^{32} \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^{-3}$,¹² $\rho = 2.2 \text{ g/cm}^3$, and $c = 5.8 \times 10^5 \text{ cm/sec}$, we derive a value of $M = 0.32 \text{ eV}$. This is in good agreement with the value obtained from ultrasonic attenuation⁹ and thermal conductivity.^{2,3}

Alternatively, our results as described by Eq. (3) can be understood directly from the well-known coupled-modes picture in analogy with the spin-phonon problem.¹³ We consider a set of two-level systems with an energy splitting E interacting with the phonon field. Their dispersion curves without interaction are indicated by the dashed lines in Fig. 2. From elementary perturbation theory we know that the resonant coupling between these excitations causes a repulsion between both modes. The strength of this repulsion is proportional to the difference in the population of the levels of the two-level systems¹³ and is therefore zero at very high temperatures but increases as the temperature decreases. This repulsion reduces the phonon energy $\hbar\omega$ at low frequencies ($\hbar\omega < E$), and hence the sound velocity. Because of the temperature dependence of the repulsion strength the sound velocity effectively increases with increasing temperature. Though we have to take into account a broad distribution of the energy splitting of the two-level

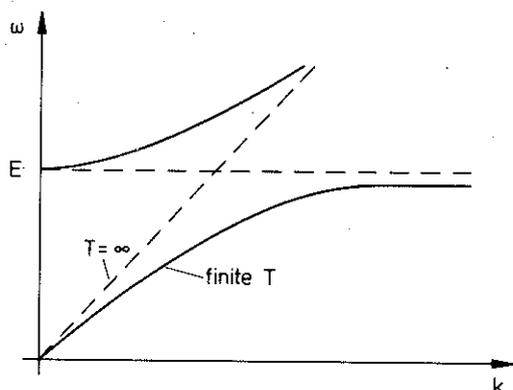


FIG. 2. Schematic representation of the acoustic dispersion curve in the presence of a set of two-level systems with an energy splitting E . Dashed lines, the situation for $T = \infty$; full lines, the behavior of the dispersion curves at a finite temperature.

systems this effect subsists, since the energy splitting of most of them is large compared to the energy of the ultrasonic phonon.

We shall now describe the effect of the *relaxation* mechanism which offers an explanation for our velocity data at temperature above 1.5 K. This process occurs since a sound wave disturbs the ensemble of thermal excitations by shifting their excitation energy. At higher temperatures (~ 50 K) the influence of relaxation on the sound propagation is well known in glasses,⁸ where thermally activated structural relaxation is observed.

To calculate the contribution of the relaxation process we assume that at temperatures around 1 K the relaxation of two-level systems¹⁴ is governed by the resonant one-phonon interaction. The relaxation time $\tau(E)$ of a two-level system with energy splitting E is then given as in Ref. 5 by

$$\tau^{-1}(E) = \left(\frac{M_t^2}{c_t^5} + \frac{2M_t'^2}{c_t'^5} \right) \frac{E^3 \coth(E/2k_B T)}{2\pi\rho\hbar^4}. \quad (4)$$

Here $c_t = 3.8 \times 10^5$ cm/sec is the velocity of transverse phonons and M_t is the coupling energy between these phonons and the two-level systems. The relaxation contribution to the variation of the velocity of sound is described by the following equation¹⁵:

$$\frac{\Delta c_{rel}(\omega)}{c} = \frac{2(M_t')^2}{\rho c^2} \int_0^{\hbar\omega_{max}} dE n(E) \frac{df(E)}{dE} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2(E)}, \quad (5)$$

where $f(E) = [\exp(E/k_B T) + 1]^{-1}$ and M_t' is the shift of the energy splitting E per unit strain¹¹ and is assumed to be constant. Integrating this equation numerically by fitting it to our experimental data we obtain values for M_t' and M_t .

Specific-heat measurements have given evidence for excitations in addition to the constant distribution of the two-level systems. Assuming these excitations to be also two-level systems we write for the total density of states $n(E) = n_0 [1 + a(E/k_B)^2]$, where $a = 0.078 [K^{-2}]$.¹² Our calculations show that in order to find good agreement with our experimental results we must indeed take into account the energy-dependent density of states. To be consistent we have to replace n_0 by $n(E)$ also in Eq. (2) (see Fig. 1).

Adding the values found by integrating Eqs. (2) and (5) we obtain the final results as plotted in Fig. 1 for different frequencies. For M_t' we obtain a value $M_t' = 0.37$ eV and estimate $M_t = 0.13$ eV even though the fit is not very sensitive to the exact value of M_t . Nevertheless these results indicate that the coupling between the two-level systems and transverse sound waves is weaker than that of longitudinal phonons. A more detailed analysis of the experimental and theoretical aspects of the relaxation process including the ultrasonic absorption will be published elsewhere.

We conclude that our results on the unusual temperature dependence of the velocity of sound at the lowest temperatures can be explained by the resonant interaction between the acoustic wave and a broad distribution of two-level systems. This gives further evidence for the existence of such excitations in glasses although their microscopic nature is not yet fully understood. At slightly higher temperatures the relaxation of these two-level systems becomes predominant and leads to the decrease of the sound velocity with temperature. Its interpretation supports the idea that the density of states of the two-level systems is not constant but includes a quadratic term in accordance with specific-heat data.

The authors are grateful for helpful discussions with K. Dransfeld, P. Fulde, and G. A. Toombs. One of the authors (S.H.) wants to thank the Centre de Recherche sur les Très Basses Températures for the hospitality extended to him.

¹R. C. Zeller and R. O. Pohl, Phys. Rev. B **4**, 2029 (1971); J. C. Lasjaunias, D. Thoulouze, and F. Pernot, to be published.

- ²R. B. Stephens, *Phys. Rev. B* **8**, 2896 (1973).
- ³P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma, *Phil. Mag.* **25**, 1 (1972); W. A. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **7**, 351 (1972).
- ⁴S. Hunklinger, W. Arnold, S. Stein, R. Nava, and K. Dransfeld, *Phys. Lett.* **42A**, 253 (1972); B. Golding, J. E. Graebner, B. I. Halperin, and R. J. Schultz, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 223 (1973).
- ⁵J. Jäckle, *Z. Phys.* **257**, 212 (1972).
- ⁶S. Hunklinger, W. Arnold, and S. Stein, *Phys. Lett.* **45A**, 311 (1973); W. Arnold, S. Hunklinger, S. Stein, and K. Dransfeld, *J. Non-Cryst. Solids* **14**, 192 (1974); W. Arnold, thesis, Technische Universität München, 1974 (unpublished).
- ⁷Suprasil I samples were manufactured by Heraeus-Schott Quarz-Glasschmelze, Germany, and contain less than 0.5 ppm metallic ions and about 1200 ppm OH⁻ ions.
- ⁸O. L. Anderson and H. E. Bömmel, *J. Amer. Ceram. Soc.* **38**, 125 (1955); J. T. Krause, *Phys. Lett.* **43A**, 325 (1973).
- ⁹G. A. Alers, in *Physical Acoustics*, edited by W. P. Mason (Academic, New York, 1971), Vol IV, Part A.
- ¹⁰P. Fulde and H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1280 (1971).
- ¹¹In terms of the tunneling model (Refs. 3 and 5) in which, additionally, a distribution of tunneling splitting Δ is assumed, M would be the average $\langle B\Delta/E \rangle$, where B is the deformation potential and E the energy splitting. We also note M' as the average $\langle B\epsilon/E \rangle$, where $\epsilon^2 = E^2 - \Delta^2$.
- ¹²Table I of Ref. 2.
- ¹³E. H. Jacobsen and K. W. H. Stevens, *Phys. Rev.* **129**, 2036 (1963).
- ¹⁴J. A. Suessmann, *Phys. Kondens. Mater.* **2**, 146 (1964).
- ¹⁵Equation (5) can be derived from a kinetic equation for the occupation of the two-level systems in a way similar to the calculation of the relaxation damping in Ref. 5.

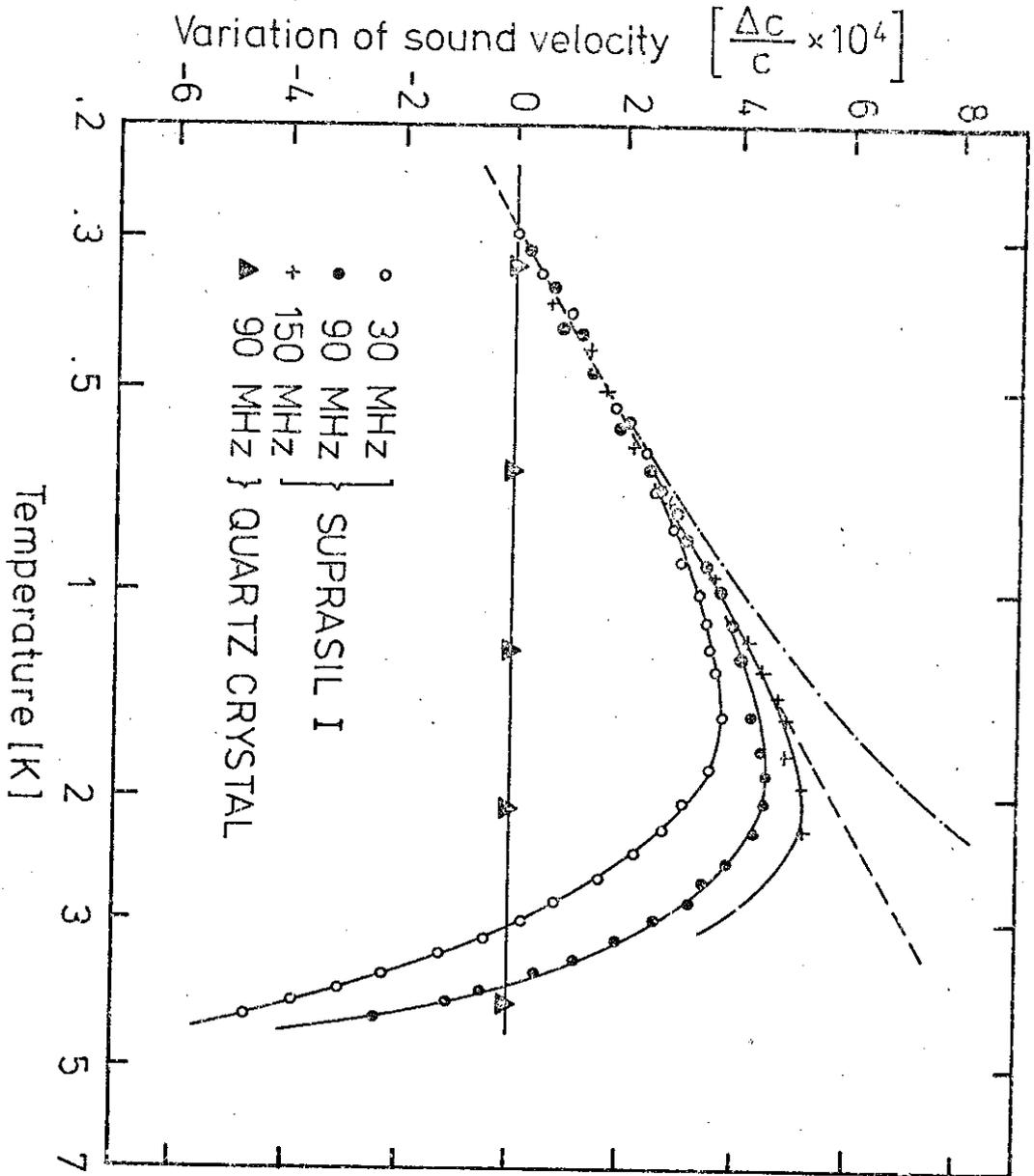


FIGURE III-A11-1 :
Relative variation of the longitudinal sound velocity $\Delta c/c$ plotted as a function of temperature.

A N N E X E I I I

PROPAGATION OF TRANSVERSE SOUND WAVES IN GLASSES

AT VERY LOW TEMPERATURES

S. HUNKLINGER

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, F-38042 Grenoble-Cedex 166, France

and

L. PICHÉ

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, F-38042 Grenoble-Cedex
France

A paraître dans Solid State Comm. (1975).

Abstract :

For both longitudinal and transverse polarizations the variation of the velocity of sound has been measured in borosilicate glass BK7. The experiment has been carried out in the temperature range between 0.28 K and 4.2 K and at frequencies between 30 and 150 MHz. The coupling between low energy two-level systems and phonons is found to be similar for both acoustic polarizations. Using our results we also calculate the magnitude of the thermal conductivity without additional assumptions and find complete agreement with existing experimental data.

Recently anomalous thermal and acoustic properties have been observed in amorphous materials at very low temperatures /1,2,3,4,5/. The experimental results can be explained by the existence of two-level systems with a broad distribution of their energy splittings /6,7/. Mainly, two different types of experiments can be carried out to obtain information on these two-level systems : specific heat measurements lead to the energy density of states of the two-level systems /1/, whereas experiments on thermal conductivity /2,8/, thermal expansion /9/ and propagation of ultrasound /3,4,5/ allow the study of the coupling between these excitations and the lattice vibrations.

Previously, through the study of the temperature dependence of longitudinal sound velocity at very low temperatures /5/, we investigated the interaction of two-level systems with longitudinal phonons. Here, we have extended our study to both longitudinal and transverse polarizations. Via Kramers-Kronig relation, the variation of the sound velocity is closely related to the ultrasonic absorption and hence to the mean free path of phonons which determines the thermal conductivity. Deducing the coupling constants for the interaction between the two-level systems and phonons from our acoustic measurements, we can calculate separately the contribution of phonons of each polarization to the transport of heat at very low temperatures and thus calculate for the first time the magnitude of the thermal conductivity in an amorphous material without the use of any adjustable parameter.

We have carried out acoustic experiments on borosilicate glass BK7 /10/ in the temperature range between 0.28 K and 4.2 K and frequencies of 30, 90 and 150 MHz. Applying an acoustic intensity of about 1 mW/cm^2 , we measured the relative variation of the velocity of sound $\Delta v/v = (v(T) - v(T_0))/v(T_0)$ by a pulse echo technique. Here $T_0 = 0.3 \text{ K}$ serves as an arbitrary

reference temperature. The results for longitudinal as well as for transverse sound waves are shown in Fig. 1a and 1b. The general behaviour is similar in both cases of polarization : the sound velocity is frequency independent and increases with temperature at the lowest temperatures, then becomes frequency dependent and decreases at higher temperatures. For comparison we have plotted in Fig. 2 the 150 MHz data for both polarizations on the same diagram.

The unusual temperature dependence of the velocity is caused by the interaction between the sound wave and the two-level systems. As in the case of the ultrasonic absorption, we can distinguish between two contributions to the dispersion. At very low temperatures ($T < 1$ K) the contribution of the resonant interaction is dominant in our frequency range. It leads to an increase of the velocity with temperature as already discussed previously /5/. At higher temperatures, the contribution of the relaxation process becomes more and more important resulting in a decrease of the velocity with temperature /5/.

For simplicity, we restrict ourselves to the behaviour at very low temperatures, which takes into account the resonant interaction only. For this process, the inverse mean free path ℓ_{α}^{-1} is given by /4,7/

$$\ell_{\alpha}^{-1} = \frac{n_0 M_{\alpha}^2}{\rho v_{\alpha}^3} \pi \omega \tanh \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \quad (1)$$

where ρ is the density, M_{α} the coupling energy or deformation potential for the resonant interaction between a two-level system and a phonon of polarization α and frequency ω which is assumed to be independent of the energy splitting, n_0 is the constant part of the density of states of the two-level systems as derived from the linear term of the specific heat at very low temperatures /1/.

Using Kramers-Kronig relation and the expression for ℓ_{α}^{-1} , we obtain for the variation of the velocity of sound in this temperature range, provided that $\hbar\omega \ll kT$ /5/

$$\frac{\Delta v_{\alpha}}{v_{\alpha}} = \frac{n_0 M_{\alpha}^2}{\rho v_{\alpha}^2} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (2)$$

with, for borosilicate glass BK7, $\rho = 2.51 \text{ g/cm}^3$, $v_{\ell} = 6.20 \times 10^5 \text{ cm/sec}$ and $v_t = 3.80 \times 10^5 \text{ cm/sec}$. For the quantity $n_0 M_{\alpha}^2$, which represents the coupling between the sound wave and the whole set of two-level systems, we deduce from our experiments the values $n_0 M_{\alpha}^2 = 2.6 \times 10^8 \text{ erg/cm}^3$ for longitudinal sound waves and $n_0 M_t^2 = 1.2 \times 10^8 \text{ erg/cm}^3$ for transverse waves. The quantity ρv_{α}^2 is the elastic energy per unit volume stored in a sound wave of unit strain amplitude. The nearly equal slopes for both polarizations in Fig. 2 indicate therefore that the coupling $n_0 M^2$ is roughly the same in both cases relative to the elastic energy of the sound wave.

According to (1) the mean free path of phonons is proportional to the slope of the variation of the sound velocity. We can therefore calculate, without any adjustable parameter, the magnitude of the thermal conductivity in the amorphous material. Since the heat is clearly carried by the Debye phonons /2,11/, we can apply the kinetic formula and (1) we find for the thermal conductivity :

$$\kappa = \frac{\rho k_B^3 T^2}{6 \pi^3 \hbar^2} \left(\frac{v_{\ell}}{n_0 M_{\ell}^2} + \frac{2 v_t}{n_0 M_t^2} \right) \cdot J \quad (3)$$

with $J = \int_0^{\infty} \frac{x^3 e^x (e^x + 1)}{(e^x - 1)^3} dx = 9,87$ and $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$

All quantities entering the equation (3) are known for the borosilicate glass and with our experimental data for the coupling we find that trans-

verse phonons are in the whole three times more effective than longitudinal phonons in the transport of heat. Finally we obtain in this way for the thermal conductivity a value of 1.1×10^{-5} W/cmK at a temperature of 0.2 K. This value is in excellent agreement with the experimental result obtained very recently by Zaitlin and Anderson /2/ who measured a value of 9×10^{-6} W/cmK also in borosilicate glass /12/.

In order to obtain the magnitude of the coupling constants, the density of states n_0 is needed. Though no data for the specific heat of borosilicate glass at very low temperatures exist so far, we expect a value similar to that of vitreous silica or Pyrex /1/, since specific heat and thermal conductivity are known to be only weakly dependent on the chemical composition of the amorphous material /1/. Assuming $n_0 = 8 \times 10^{32}$ erg⁻¹ cm⁻³ we obtain $M_\ell = 0.35$ eV and $M_t = 0.24$ eV for the coupling constants. Thus our present measurements on BK7 confirm the very high coupling constants previously observed for vitreous silica /5/.

Our experimental results show that the coupling between sound waves and two-level systems is equally strong for longitudinal as well as for transverse phonons. Furthermore the magnitude of the thermal conductivity has been calculated from the results of our acoustic experiments, and is in complete agreement with existing measurements of the heat conductivity. In view of the different mechanisms which have been proposed so far /6,13/, it seems to us that the thermal resistivity arises indeed from the resonant scattering of Debye-phonons on two-level systems.

The authors want to acknowledge fruitful discussions with K. Dransfeld and R. Maynard. One of the authors (S.H.) wants to thank the Centre de Recherches sur les Très Basses Températures for the hospitality extended to him.

REFERENCES

- /1/ R.C. ZELLER and R.O. POHL
Phys. Rev. B4, 2029 (1971) ;
J.C. LASJAUNIAS, D. THOULOZE, and F. PERNOT
Solid State Comm. 14, 957 (1974) ;
R.B. STEPHENS
Phys. Rev. B 15 , 2896 (1973).
- /2/ M.P. ZAITLIN and A.C. ANDERSON
Phys. Rev. Lett. 33, 1158 (1974)
- /3/ S. HUNKLINGER, W. ARNOLD, S. STEIN, R. NAVA, and K. DRANSFELD
Phys. Lett. 42 A , 253 (1972) ;
B. GOLDING, J.E. GRAEBNER, B.I. HALPERIN, and R.J. SCHUTZ
Phys. Rev. Lett. 30, 223 (1973) ;
S. HUNKLINGER, W. ARNOLD, and S. STEIN
Phys. Lett. 45 A , 311 (1973)
- /4/ W. ARNOLD, S. HUNKLINGER, S. STEIN, and K. DRANSFELD
J. Non-Cryst. Solids 14, 192 (1974)
- /5/ L. PICHÉ, R. MAYNARD, S. HUNKLINGER, and J. JÄCKLE
Phys. Rev. Lett. 32, 1426 (1974)
- /6/ P.W. ANDERSON, B.I. HALPERIN, and C.M. VARMA
Phil. Mag. 25, 1 (1972) ;
W.A. PHILLIPS
J. Low Temp. Phys. 7, 351 (1972)
- /7/ J. JÄCKLE
Z. Phys. 257, 212 (1972)
- /8/ D.H. DAMON
Phys. Rev. B 8 , 5860 (1973)

- /9/ G.K. WHITE,
Phys. Rev. Lett. 34, 204 (1975)
- /10/ BK7 samples were manufactured by Schott Jenaer Glasswerk,
Schott Gen. Mainz, W. Germany.
- /11/ R.O. POHL, W.F. LOVE and R.B. STEPHENS
Proc. of the 5th Intern. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors,
edited by J. Stuke and W. Brenig, Taylor & Francis, London, 1974 p. 1121
- /12/ Though the chemical composition of this borosilicate glass is not
known by the authors, the thermal properties of this glass are
expected to be quite similar to those of BK7, since the chemical
composition of the glass has only a small influence.
- /13/ D. WALTON
Solid State Comm. 14, 335 (1974) ;
G.J. MORGAN and D. SMITH
J. Phys. C, 7, 649 (1974).

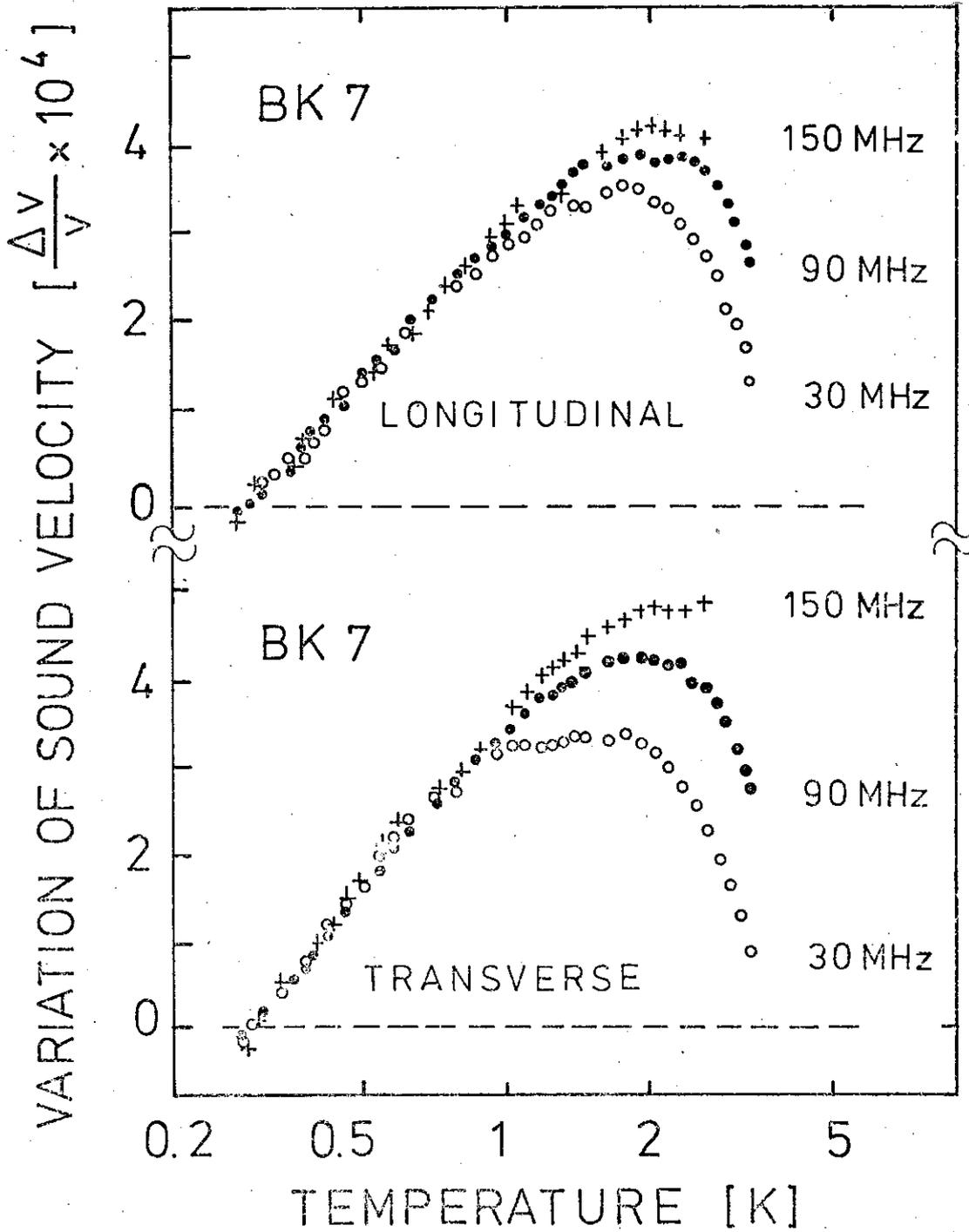


FIGURE III-AIII-1 :
Relative variation of longitudinal (1a) and transverse (1b) sound velocity $\Delta v/v$ plotted as a function of temperature in borosilicate glass. Here $T_0 = 0.3$ K is our arbitrary reference temperature.

VARIATION OF SOUND VELOCITY

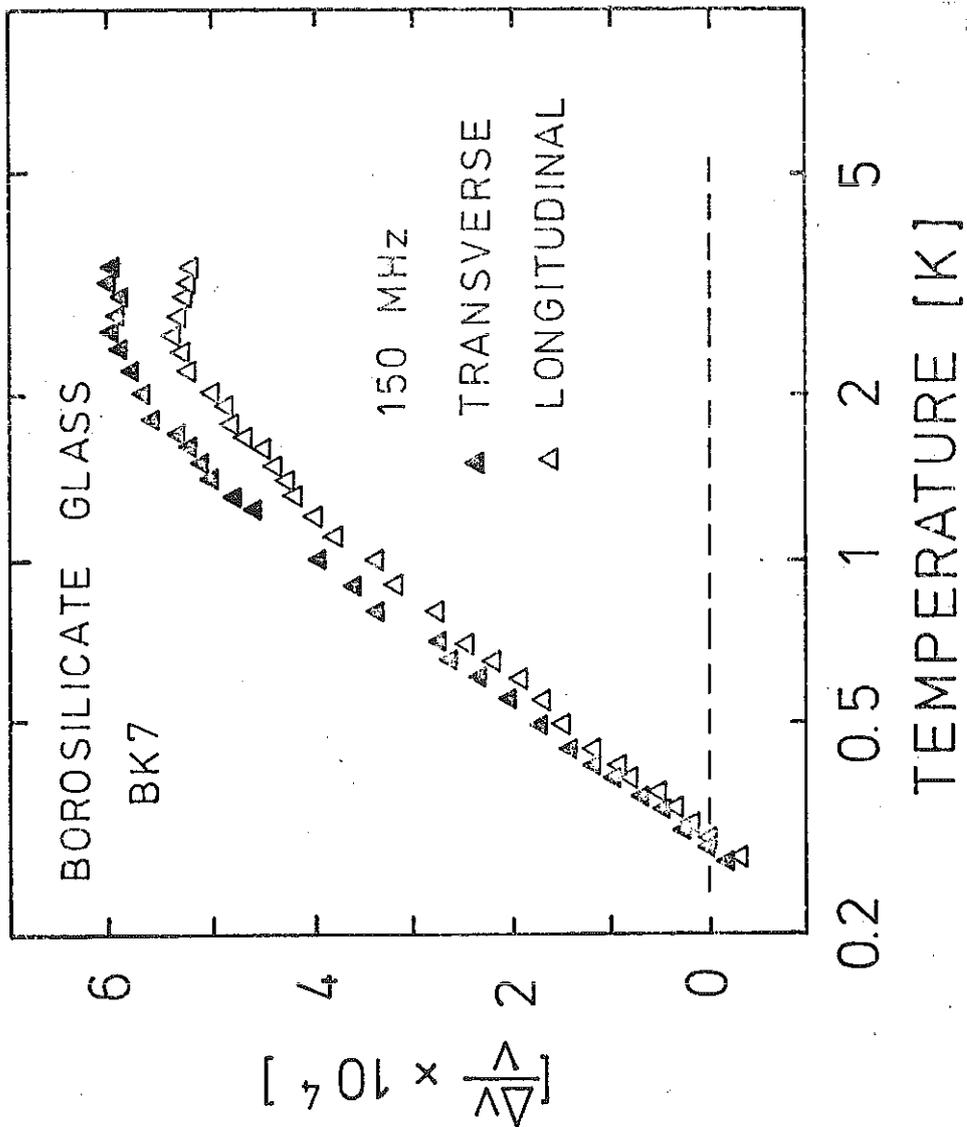


FIGURE III-AIII-2 :

Relative variation of longitudinal and transverse sound velocity for an ultrasonic frequency of 150 MHz. The nearly equal slopes for both polarizations indicate that the coupling between the two-level systems and transverse and longitudinal sound waves is also similar.

III - ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES

On utilise, avec succès, le modèle des systèmes à deux niveaux pour expliquer les propriétés thermiques des verres à basse température. Les résultats expérimentaux sont alors exploités dans l'optique de ce modèle. Ainsi, la mesure de la capacité calorifique fournit des renseignements sur la densité d'états de ces excitations tandis que les mesures de la conductivité thermique et les expériences sur la propagation des ondes ultrasonores (absorption et dispersion) permettent d'étudier l'effet du couplage entre les systèmes à deux niveaux et les phonons. Tous les résultats obtenus par ces méthodes tendent à montrer, et ceci de façon commune, que la nature du verre ou sa composition chimique a très peu d'influence sur les propriétés élastiques du matériau.

De ce fait, l'étude des propriétés élastiques ne peut fournir que peu d'éléments de réponse au problème de la nature et de l'origine des systèmes à deux niveaux. Il apparaît donc nécessaire d'utiliser une autre technique de sondage et en particulier d'étudier l'influence des systèmes à deux niveaux sur la propagation des ondes électromagnétiques.

Nous avons modifier le montage expérimental et avons mesuré la variation avec la température de la partie réelle (dispersive) de la constante diélectrique. Les résultats et leur interprétation sont rapportés à l'Annexe IV.

A N N E X E I V

ANOMALOUS DIELECTRIC DISPERSION IN GLASSES AT LOW TEMPERATURES

M. von Schickfus, S. Hunklinger, and L. Piché

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung and
Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
B.P.166, F-38042 Grenoble-Cedex, France

Phys. Rev. Lett. 35, 876 (1975).

Abstract:

We have found a strong temperature dependence in the dielectric constant of three different glasses below 5 K, which we ascribe to the low-energy excitations of the amorphous state. From our data we can determine the electrical dipole moment associated with these excitations, which gives rise to resonant absorption of electromagnetic waves. The corresponding absorption coefficient is expected to saturate at electromagnetic intensities above a few mW/cm^2 .

At very low temperatures, the thermal and acoustic properties of amorphous materials exhibit unexpected deviations from those of crystalline substances. The specific heat for example is anomalously high and nearly independent of the chemical composition /1/. It has been proposed that this could be described by assuming the existence of localized two-level excitations /2/ or, more generally, of strongly anharmonic oscillators. These systems interact strongly with resonant phonons, an effect which leads to the very small thermal conductivity /1,3/ and also to an ultrasonic attenuation which can be saturated already at very low acoustic intensity /4/.

Until now most experiments performed to demonstrate the existence of these two-level systems, and in particular ultrasonics, were related to the elastic properties of glasses. It appears that these elastic properties are rather insensitive to the chemical composition of the amorphous material. Therefore this type of experiment can give but little information on the nature of the two-level systems. In contrast, it can be expected that the ionic content of the substance, and thus its chemical composition, will have a more pronounced influence on the coupling to an electric field.

With this in mind we have measured very accurately the temperature dependence of the dielectric constant ϵ by monitoring the shift in the resonant frequency (1.1 GHz) of a microwave cavity partially filled with the sample. We were able to detect a change in ϵ of the order of 10^{-6} in the temperature range between 0.28 K and 5 K. Our results for vitreous silica Suprasil W and Suprasil I /5/ are shown in Fig.1 where we have plotted the relative variation of the velocity of light $\Delta c/c = -\Delta\epsilon/2\epsilon = -|\epsilon(T) - \epsilon(T_0)|/2\epsilon(T_0)$, against temperature. Here $T_0 = 0.3$ K has been chosen as a reference temperature. Suprasil W and Suprasil I differ mainly by their "water content": 1.5 ppm OH^- -ions in the first and 1200 ppm in the latter. In Fig.2 we show the results obtained for borosilicate glass BK7 /5/.

The velocity of light increases on cooling and reaches a maximum at around 4 K for our frequency of 1.1 GHz; then at lower temperatures it decreases steadily without reaching a constant value. This behaviour of the velocity of light shows a striking similarity to that of sound velocity observed recently /6/. We have carried out the same experiment on a quartz crystal and it yielded a constant value as indicated in Fig.1. This confirms that the unusual temperature behaviour of the dielectric dispersion is to be attributed to the glassy state. It is worth mentioning that in our temperature range the coefficient of thermal expansion implies a relative volume change of less than 10^{-7} , a value far too small to explain our results. Consequently the variation of the velocity of light can be attributed to the presence of two-level systems and the problem can be treated in analogy to that of sound velocity /6/. At higher temperatures, above 4 K, the contribution of a relaxation process within the two-level systems predominates /7/ and results in the increase of the velocity of light on cooling. Of greater interest here is the region of lower temperatures, where the resonant interaction between the microwave field and the two-level systems becomes dominant and leads to the observed decrease seen in Fig.1 and 2.

For this process the microwave absorption /8/ is given by

$$\alpha_M = \frac{4\pi^2}{c_0 \sqrt{\epsilon}} n_0 p^2 \omega \tanh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \quad (1)$$

where n_0 is the constant density of states derived from specific heat measurements below 1 K /1/, p is the electrical dipole moment associated with a transition between the two states, c_0 is the light velocity in vacuum and ω the microwave frequency. Using Eq.1 and the Kramers-Kronig relation between absorption and dispersion, the temperature dependence of the velocity of light becomes,

in the case where $h\omega \ll k_B T$

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{4\pi}{\epsilon} n_0 p^2 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

The main contribution comes from two-level systems with an energy splitting $E \approx k_B T$, which are the ones responsible for the thermal anomalies observed at these temperatures. A microwave absorption experiment, at the same frequency of 1.1 GHz, would have probed resonant two-level systems which do not give a significant contribution to the thermal properties /1,2/.

The logarithmic temperature dependence predicted by Eq.2 corresponds to what is observed in Figs.1 and 2. The quantity $n_0 p^2$ is thus a constant, as $n_0 M^2$ is in the case of ultrasonics /6/, where M is the mechanical coupling parameter. This leads to the conclusion that all three parameters (n_0 , p, M) are characteristic constants of a glass, independent of each other, within the limits given by the slight curvatures of the data seen in Figs.1 and 2 and in the sound velocity measurements /6/. From the slopes of our experimental results we measure directly the product $n_0 p^2$, and using a value of $n_0 = 7.8 \times 10^{32} \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ for the density of states /1/, we find for Suprasil W: $n_0 p^2 = 6.0 \times 10^{-5}$ in cgs units and $p = 0.29$ Debye, and for Suprasil I: $n_0 p^2 = 6.7 \times 10^{-5}$ and $p = 0.30$ Debye. Going to borosilicate glass BK7, the slope is much steeper, as can be seen in Fig.2. We deduce for BK7 a value of $n_0 p^2 = 3.1 \times 10^{-4}$ and a dipole moment $p = 0.66$ Debye, assuming n_0 in this case to be the same as for vitreous silica /1/.

This variation of a factor of four in $n_0 p^2$ is very large compared to the variations observed in the acoustic and thermal properties. For example, the elastic dipole moment describing the coupling of elastic waves to two-level systems shows little difference between vitreous silica and borosilicate glass /6,9/, indicating that the spatial displacement is also of the same order of magnitude

in the two materials. Obviously the electrical dipole moment is much more sensitive to the composition of the amorphous material. If the motion of groups of atoms is the origin of the two-level systems, the ions taking part in this motion carry a higher charge in BK7 than in vitreous silica.

The strong coupling to electrical fields should result in a contribution of the two-level systems to the microwave absorption of a glass. This absorption is expected to be intensity-dependent in analogy to what has been found in the absorption of ultrasound by /4/. With the values for $n_o p^2$ from our measurements we calculate that the intensity dependence should become observable at intensities above 2 m W/cm^2 in BK7.

It should be mentioned here that an experiment similar to the one we performed was previously carried out by Stephens /10/ at a frequency by orders of magnitude lower than ours and at still lower temperatures. Within an experimental accuracy of 10^{-4} no variation was observed in the dielectric constants of vitreous GeO_2 and PMMA.

In summary, we have observed a strong thermal variation in the dielectric constant of glasses at very low temperatures. From our observations we have derived electric dipole moments associated with transitions within two-level systems in glasses. If one thinks of these two-level systems in terms of moving groups of atoms, our experiments show that the corresponding electrical charge is higher in borosilicate glass than in vitreous silica.

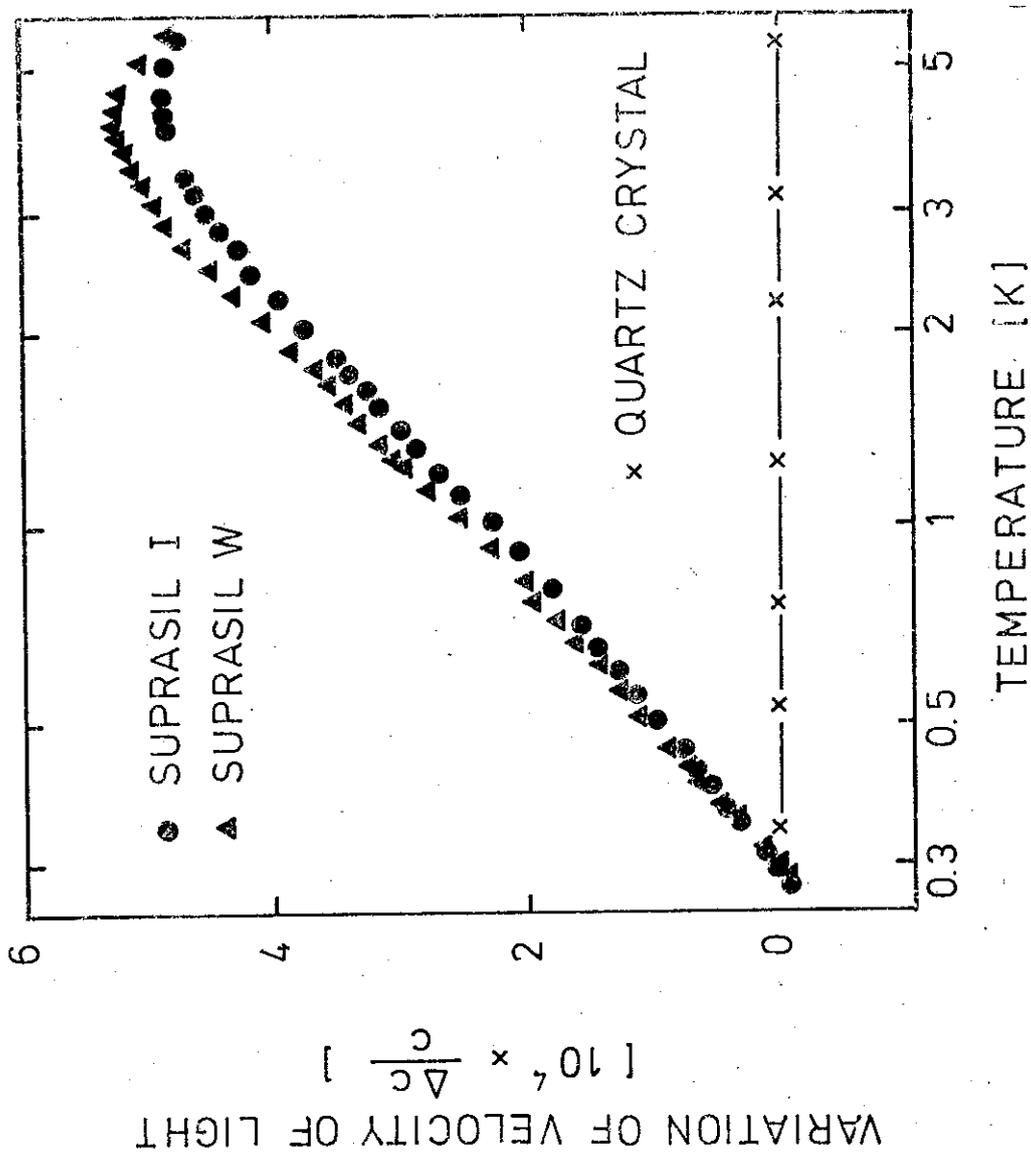
We would like to thank Prof.K.Dransfeld for his fruitful participation in the discussion of our results and also Dr.W.Arnold for his participation in the initial part of the experiment.

References:

- /1/ R.C.Zeller and R.O.Pohl, Phys.Rev.B4, 2029 (1971);
R.B.Stephens, Phys.Rev.B15, 2896 (1973);
J.C.Lasjaunias, D.Thoulouze, and F.Pernot, Solid State Comm.14, 957 (1974)
- /2/ P.W.Anderson, B.I.Halperin, and C.M.Varma, Phil.Mag.25,1 (1972);
W.A.Philips, J.Low Temp. Phys.7, 351 (1972)
- /3/ M.P.Zaitlin and A.C.Anderson, Phys.Rev.Lett.33, 1158 (1974)
- /4/ S.Hunklinger, W.Arnold, S.Stein, R.Nava, and K.Dransfeld
Phys.Lett.42A, 253 (1972);
B.Golding, J.E.Graebner, B.I.Halperin, and R.J.Schutz, Phys.Rev.Lett.30,
223 (1973);
S.Hunklinger, W.Arnold, and S.Stein, Phys.Lett.45A, 311 (1973)
- /5/ Suprasil I and Suprasil W samples were manufactured by Heraeus-Schott
Quarz-Glasschmelze, Hanau, W.Germany.
BK7 samples were manufactured by Schott Jenaer Glaswerk, Schott & Gen.,
Mainz, W.Germany
- /6/ L.Piché, R.Maynard, S.Hunklinger, and J.Jäckle, Phys.Rev.Lett.32, 1426 (1974)
- /7/ J.Jäckle, Z.Phys.257, 212 (1972)
- /8/ see for example: J.C.Slater, Quantum Theory of Matter, (McGraw Hill,
New York, 1968), p.275

- /9/ S.Hunklinger and L.Piché, to be published
- /10/ R.B.Stéphens, Thesis, Cornell University, 1974 (unpublished)
- /11/ W.Arnold, S.Hunklinger, S.Stein, and K.Dransfeld, J.Non-Cryst.Solids 14,
192 (1974)

Figure III-AIV-1 :
Relative variation of the velocity of light $\Delta c/c$ at 1.1 GHz in vitreous silica plotted against temperature. Suprasil W contains 1.5 ppm and Suprasil I 1 200 ppm of OH- ions.



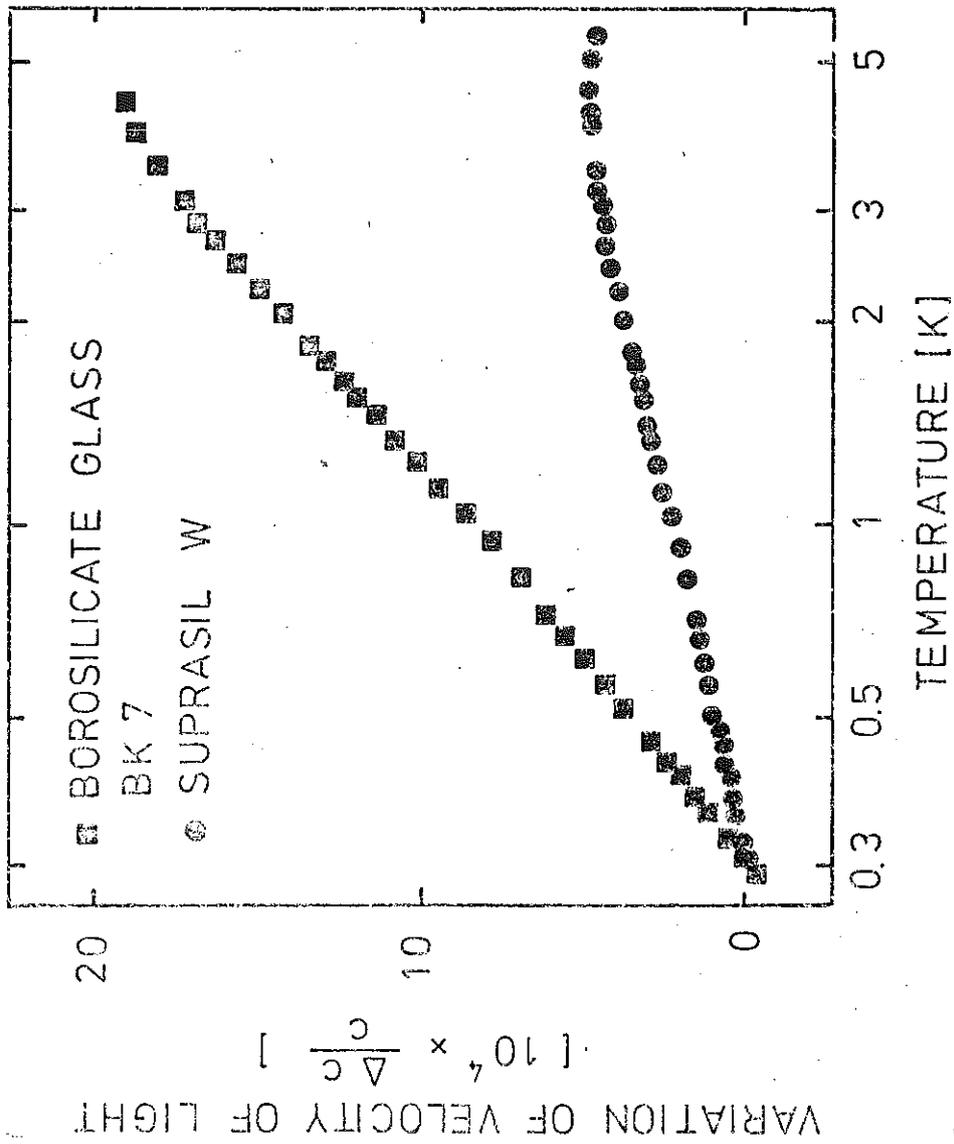


Figure III-AIV-2 :
Relative variation of the velocity of light $\Delta c/c$ at 1.1 GHz in borosilicate glass BK7 plotted against temperature. The values for Suprasil W from Fig. 1 are included for comparison.

Note sur le calcul de l'absorption et de la dispersion
d'une onde électromagnétique.

La procédure est la même que celle employée pour le calcul de $\tau_{k,\alpha}^{-1}$, le temps de relaxation de la distribution des phonons (Chapitre I).

Dans le cas où un dipole de moment moyen $\langle p \rangle$ est associé à la transition entre les deux états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ du système à deux niveaux, l'élément non diagonal du Hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$H'_{a,b} \text{ int} = 1/2 \langle p \rangle E = 1/2 \cdot \langle p \rangle \cdot \frac{8 \pi \hbar \omega}{V \epsilon_r} \quad (\text{CGS})$$

où E est le champ électrique, ϵ_r la constante diélectrique relative et V le volume.

Comme au chapitre I, si $N(b)$ et $N(a)$ sont les populations des niveaux, on peut écrire le temps de relaxation de la distribution des photons :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_\omega} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_E |H'_{a,b} \text{ int}|^2 \cdot (N(b) - N(a)) \delta(\hbar\omega - E_j) \\ &= \frac{4\pi^2}{\epsilon_r} \langle p \rangle^2 n_0 \omega \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \end{aligned}$$

où n_0 est la densité d'état des systèmes à deux niveaux - supposée constante.

On définit le libre parcours des photons ℓ en fonction de la vitesse de la lumière dans le milieu (v) ou dans le vide (v_0) :

$$\ell = \tau \cdot v = \tau v_0 / \sqrt{\epsilon_r}$$

l'absorption d'énergie ℓ^{-1} d'une onde électromagnétique de fréquence Ω est alors donnée par :

$$\ell^{-1} = \frac{4\pi^2}{v_0 \sqrt{\epsilon_r}} n_0 \langle p \rangle^2 \cdot \Omega \cdot \tanh \left(\frac{\hbar \Omega}{2k_B T} \right)$$

La partie imaginaire ϵ'' de la constante diélectrique s'écrit :

$$\epsilon'' = \sqrt{\epsilon_r} \frac{v_0}{\omega} \ell^{-1}$$

$$\epsilon'' = 4\pi^2 \langle p \rangle^2 n_0 \tanh \left(\frac{\hbar \Omega}{2k_B T} \right)$$

Par ailleurs, la relation de Kramers - Kronig nous permet de trouver la partie réelle ϵ'

$$\epsilon'(T) - \epsilon'(T_0) = \Delta\epsilon' = \frac{2}{\pi} \text{P.P} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon''(\Omega, T) - \epsilon''(\Omega, T_0)}{\omega^2 - \Omega^2} d\omega$$

Ce qui s'intègre facilement lorsque $\hbar \omega' \ll k_B T$ en faisant $\tanh (E / 2k_B T) = E / 2k_B T$ lorsque $E < 2k_B T$ et $\tanh (E / 2k_B T) = 1$ pour $E > 2k_B T$. On trouve finalement en prenant la partie principale (P.P.) :

$$\Delta\epsilon' = -8\pi \langle p \rangle^2 n_0 \text{Log} \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

La variation relative de la vitesse de la lumière s'écrira :

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{4\pi}{\epsilon_r} \langle p \rangle^2 n_0 \text{Log} \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

RESUME ET CONCLUSION

Ici, nous présentons un résumé de nos résultats expérimentaux et de l'interprétation que nous avons pu en donner. Dans cette conclusion, nous insistons avant tout sur la dynamique entre les phonons et les défauts, en laissant à plus tard (Chapitre IV) la discussion sur la nature et l'origine des systèmes à deux niveaux.

1 - Atténuation ultrasonore

Les mesures de l'atténuation des ondes ultrasonores longitudinales et transverses dans le régime où l'absorption résonante est saturée montrent que :

- à très basse température, l'absorption est indépendante de la fréquence ultrasonore Ω et, proportionnelle à T^3 .
- lorsque la température augmente, l'atténuation dépend de la fréquence et décrit un maximum, la température à laquelle se situe ce maximum augmente rapidement avec Ω .

Ces résultats peuvent être expliqués par un mécanisme hydrodynamique de relaxation. On suppose que la population d'équilibre des systèmes à deux niveaux est perturbée par l'onde acoustique. Cet effet est caractérisé par la constante de couplage D qui exprime la variation de l'énergie du système à deux niveaux soumis à une contrainte élastique. Le retour à l'équilibre thermique est alors décrit par le temps de relaxation τ (du type T_1) ; τ est entièrement déterminé par le processus direct d'absorption et d'émission de phonons résonants (M est la constante de couplage pour le processus direct, analogue à D).

Nos mesures ont permis à la fois de vérifier l'hypothèse du mécanisme de relaxation et aussi de mettre en évidence les lois de variation en température et en fréquence prévues pour l'absorption. En particulier, la loi en $\Omega^0 T^3$ observée à très basse température correspond à ce que prédit le modèle lorsque $\Omega\tau \gg 1$ et de ce fait, constitue un critère de sa validité.

2 - Vitesse du son

Nos mesures de la dispersion des ultrasons longitudinaux et transverses ont permis de mettre en évidence un phénomène nouveau et caractéristique de l'état vitreux : le comportement "anormal" de la vitesse du son à très basse température.

Lorsqu'on abaisse la température ($T < 5K$) :

- d'abord la vitesse du son augmente et, cette augmentation est une fonction décroissante de la fréquence ;
- puis passe par un maximum vers 2 K et,
- finalement la vitesse du son diminue rapidement, ceci sans atteindre une valeur constante, même aux températures les plus basses (0,28 K). Dans ce régime, la variation de la vitesse est une fonction $\text{Log } T$, indépendante de la fréquence.

Dans la région des plus hautes températures ($T > 2 K$) la dépendance en température et en fréquence de la vitesse du son s'explique par le processus de relaxation, celui-là même qui est à l'origine de l'absorption. Effectivement, les résultats montrent que dans les deux cas, la description s'effectue en fonction des mêmes paramètres : le temps de relaxation τ et les constantes de couplage M et D.

A plus basse température ($T < 2 K$), lorsque $\Omega\tau \gg 1$, la contribution du mécanisme de relaxation devient rapidement très faible. La diminution de la vitesse du son lorsque

décroît la température s'explique alors par l'effet du processus résonant. Les systèmes à deux niveaux sont fortement couplés aux phonons résonants (couplage résonant décrit par M). Comme dans le cas analogue du problème spin-phonon, cette interaction résonante provoque la répulsion mutuelle des deux modes, entraînant par là une diminution de la pente $\partial\omega/\partial k$ des phonons, donc de la vitesse du son. L'effet étant proportionnel à la différence de population entre les deux niveaux sera donc plus prononcée à mesure que diminue la température. La description par la loi en $\text{Log } T$ découle directement de la statistique propre aux systèmes à deux niveaux. On aurait pu imaginer aussi un intense couplage des phonons avec des défauts harmoniques mais alors, la dispersion aurait été indépendante de la température.

En somme, la mesure de la vitesse du son à très basse température permet d'évaluer M ($\approx 0,3$ eV) et celle de l'atténuation dans le régime $\Omega\tau \gg 1$ permet de trouver la valeur de D ($\approx 0,8$ eV). On peut décrire la dynamique de l'absorption et de la dispersion des phonons ultrasonores par les systèmes à deux niveaux dans toute la gamme de température. De plus, à partir des valeurs trouvées pour les composantes longitudinales et transverses de M , nous calculerons sans aucune autre hypothèse la valeur de la conductibilité thermique, en bon accord avec la valeur mesurée.

3 - Propriétés diélectriques

Les mesures de la constante diélectrique ont montré la forte analogie qui existe entre les propriétés élastiques et diélectriques des verres à basse température.

Lorsqu'on abaisse la température, la vitesse de propagation de l'onde électromagnétique augmente, passe par un maximum puis diminue rapidement comme $\text{Log } T$, sans atteindre une valeur constante, même aux plus basses températures (0,28 K).

Ce comportement est identique à celui observé pour la vitesse du son. Ceci nous conduit à faire l'hypothèse d'une interaction résonante entre l'onde électromagnétique et le milieu de propagation. Dans ce cas, l'effet implique l'existence d'un moment dipolaire associé à la transition résonante entre les deux niveaux d'énergie.

Ce moment dipolaire est l'analogie du dipole élastique ($\propto M$); ainsi, l'analyse de la propagation des ondes électromagnétiques se fait comme dans le cas des ondes élastiques. Lorsque diminue la température, le mécanisme de relaxation entraîne l'augmentation de la vitesse de propagation puis, la contribution en sens opposé du processus résonant domine et conduit à la diminution de la vitesse avec $\log T$.

Les mesures de la dispersion diélectrique montrent donc l'existence d'un moment dipolaire. Si on suppose que ce moment dipolaire est associé aux systèmes à deux niveaux, on peut en estimer la valeur moyenne : $\langle p \rangle \approx 0,3$ Debye pour Suprasil et Suprasil W, $\langle p \rangle \approx 0,7$ Debye pour BK7. Notons ici que les propriétés diélectriques se montrent plus sensibles à la nature et la composition chimique du matériau que les propriétés élastiques. De ce fait, l'étude du moment dipolaire fournit un nouvel élément de réponse à la question de la nature et de l'origine des défauts.

En conclusion, nous pouvons dire que, du point de vue phénoménologique, quelque soit l'origine microscopique des systèmes à deux niveaux, la dynamique entre les phonons et les défauts à basse température est bien décrite par le processus direct.

Dans le régime des basses températures, nous avons observé une loi en $\Omega^0 T^3$ pour l'absorption par relaxation ($\Omega\tau \gg 1$) et une loi en $\log T$ pour la dispersion. Ces lois découlent directement du processus direct et, leur observation peut être considérée comme la mise en évidence (expérimentale) de ce processus

donc de l'existence de défauts à deux degrés de liberté forte
ment couplés au champ de phonons.

CHAPITRE IV

DISCUSSION ET CONCLUSION

A l'origine, pour expliquer les propriétés thermiques des substances amorphes aux basses températures, c'est le modèle tunnel qui fut proposé : une particule passe par effet tunnel d'un état d'équilibre à l'autre dans un double puits de potentiel. Ce modèle est basé sur le caractère désordonné de la structure et fait intervenir de façon explicite les paramètres qui sont liés à la description microscopique des "défauts". Ces paramètres sont : la masse de la "particule" (m), l'asymétrie (ϵ) et la distance (d) entre les deux puits ainsi que U la hauteur de la barrière qui les sépare (cf. Chapitre I, pa 27). Une constante de couplage (B) caractérise la déformation que subit le défaut lorsqu'il est soumis à une contrainte élastique (modulation de ϵ , d ou U).

Pour analyser nos résultats, nous pouvons nous contenter d'une version simplifiée de ce modèle, celle des systèmes à deux niveaux. Alors, seules interviennent les variables réduites qui sont : la différence d'énergie E entre les deux niveaux et les constantes de couplage M et D . L'étude de ce modèle simplifié constitue une première étape vers la compréhension de ce que sont les excitations dans les verres et, il est important d'examiner les paramètres qui entrent dans ce modèle.

Note : définition des "défauts dominants"

La description analytique des propriétés thermiques fait apparaître des fonctions intégrales qui peuvent être assez compliquées. Les calculs sont effectués numériquement. Cependant, pour comparer entre eux tous les résultats, nous pouvons utiliser une approche du type phonons dominants.

Ainsi, la chaleur spécifique des systèmes à deux niveaux dans le cas où la densité d'états $n(E) = n_0 = \text{cst.}$ s'écrit :

$$C = n_0 \int_0^{E_{\max}} \frac{E^2/k_B T^2 \cdot \exp.(E/k_B T)}{(1 + \exp. E/k_B T)^2} dE$$

et, en posant $x \equiv E/k_B T$

$$C = n_0 k_B^2 T \int_0^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(1 + e^x)^2} dx$$

$$= n_0 k_B^2 T \int F(x) dx$$

La fonction $F(x)$ atteint sa valeur maximum lorsque $x = 2,4 = E_{dom.}/k_B T$. A une température donnée T , les systèmes à deux niveaux qui contribuent le plus à la chaleur spécifique ont une énergie $E_{dom.} \approx 2,4 k_B T$.

Ci-dessous nous donnons la liste des valeurs de $E_{dom.}$ pour les diverses fonctions étudiées (Chaleur spécifique, Conductibilité thermique... etc.). La validité de cette approche dépend de la forme de la fonction $F(x)$, de sa largeur. En règle générale, $E_{dom.}$ devra être considéré comme une approximation assez grossière, cependant nous l'utiliserons puisqu'elle constitue le moyen le plus pratique de comparer les résultats.

Propriété thermique	$E_{dom.} \approx$
Chaleur spécifique (C)	2,4 $k_B T$
Conductibilité thermique (κ)	$k_B T$
Absorption résonante ($\lambda_{Res.}^{-1}$)	$\frac{1}{2} \Omega$ *
Absorption relaxation ($\lambda_{Rel.}^{-1}$)	2,5 $k_B T$
Vitesse du son Résonante ($\Delta c/c Res.$)	0,8 $k_B T$
Vitesse du son Relaxation ($\Delta c/c Rel.$)	2,5 $k_B T$

* Ω est la fréquence ultrasonore de mesure.

I - NATURE DES EXCITATIONS DE BASSE ENERGIE DANS LES VERRS

La description des propriétés de transport (conductivité thermique, atténuation ultrasonore et vitesse du son) tient compte à la fois du couplage entre les phonons et les systèmes à deux niveaux et, du nombre de ces défauts. Le calcul des constantes de couplage M et D implique donc la connaissance de $n(E)$, la densité d'états.

Pour analyser nos résultats, nous avons supposé en première hypothèse que :

- l'excès de chaleur spécifique à basse température est proportionnel à T, donc que la densité d'états $n(E) = n_0 = \text{constante}$.
- les défauts contribuant à l'excès de chaleur spécifique contribuent également à la détermination des propriétés de transport.

Nous utilisons pour calculer M et D la partie constante de la densité d'états déduite des mesures de chaleur spécifique. Ceci implique que tous les défauts vus en chaleur spécifique sont couplés aux vibrations du réseau, donc que tous les défauts sont de même nature.

A - ANALYSE DE LA DENSITE D'ETATS

La contribution des systèmes à deux niveaux à la chaleur spécifique est donnée par :

$$C = \frac{\partial}{\partial T} \int \frac{n(E) dE}{(1 + \exp E/k_B T)}$$

et le résultat dépendra de l'expression pour la densité d'états. Les premières expériences à basse température (1) laissaient supposer une densité d'états constante. Par la suite une analyse plus détaillée (2) de la chaleur spécifique entre 100 mK et 2 K

montra qu'il était plus rigoureux d'écrire $n(E)$ sous la forme :

$$n(E) = n_0 (1 + a E^2/k_B^2)$$

avec

$$n(E) = 7,8 \times 10^{32} (1 + 0,078 E^2/k_B^2) \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^{-3}$$

pour la silice vitreuse.

Récemment, les mesures ont été étendues à des températures plus basses ($T \approx 25 \text{ mK}$) et les résultats (3) montrent (Fig. I-4) que la densité d'états ne tend pas vers une valeur constante, même aux températures les plus basses. Les auteurs explicitent $n(E)$ par un développement en série : $n(E) = \sum_Y n_Y E^Y$. En dessous de $0,3 \text{ K}$, on obtient :

$$n_{\text{SW}}(E) = 4,2 \times 10^{37} E^{0,3} \text{ cm}^{-3} \text{ erg}^{-1,30} \text{ (Suprasil W)}$$

et
$$n_{\text{S}}(E) = 2,8 \times 10^{36} E^{0,22} \text{ cm}^{-3} \text{ erg}^{-1,22} \text{ (Suprasil)}$$

Toutefois, il est aussi possible (4) de décrire $n(E)$ par une loi du type :

$$n(E) = P \text{ Log } (E/E_0)$$

avec
$$n_{\text{SW}}(E) = 0,13 \times 10^{33} \text{ Log } \frac{E}{0,006} \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^{-3}$$

Dans l'optique du modèle où une "particule" passe par effet tunnel d'un état d'équilibre à l'autre (cf. pa 27) dans un double puits de potentiel, E_0 exprime le fait que la hauteur U_{max} de la barrière est limitée (cf. pa 32) ou que la distance d entre les puits est elle aussi limitée.

A ce sujet, on peut s'attendre à un effet du temps de mesure (t) sur la chaleur spécifique (C). A basse température, le temps de relaxation τ des systèmes à deux niveaux augmente rapidement (Chapitre I, pa 30, A-6) ; si τ devient comparable

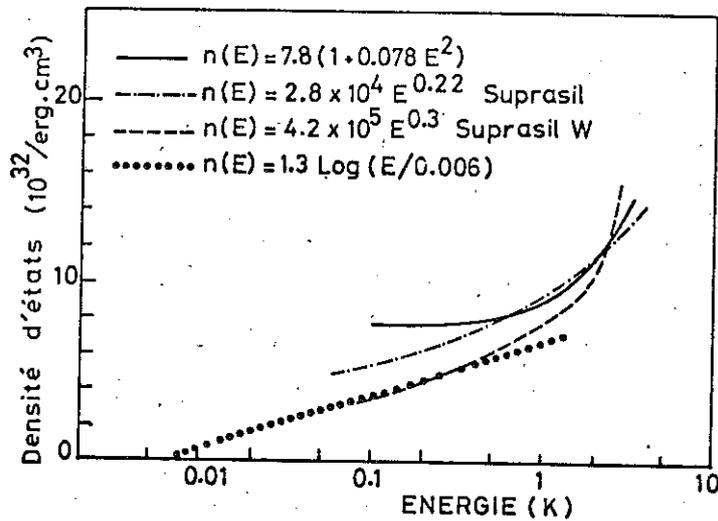


FIGURE IV-1 :
Densité d'états déduites des mesures de chaleur spécifique.

à t , alors, le nombre de défauts accessibles à la mesure diminue, donc C diminue. Dans le modèle tunnel où l'on fait l'hypothèse d'une valeur minimum de l'énergie de couplage Δ (i.e. U_{\max} ou d_{\max} , Chapitre I pa 32) on prévoit que :

$$C \propto \text{Log} (4 t / \tau) ; \text{ si } n(E) = n_0 = \text{cst.}$$

Par exemple, dans SiO_2 , à $T = 0,8 \text{ K}$, les défauts dont l'énergie est $E_{\text{dom}} \approx 2,4 k_B T$ sont dominants et $\tau \approx 10^{-8} \text{ sec.}$; en comparant les valeurs de C_1 pour $t = 5 \text{ sec.}$ et C_2 pour $t = 50 \times 10^{-6} \text{ sec.}$ on s'attend à $C_2 \approx 0,5 C_1$. Ce type d'expérience (micro-calorimétrie en temps court) est difficile à réaliser ; néanmoins il semble que l'effet ait pu être observé (14) : à cette température (0,8 K) les auteurs trouvent $C_2 \approx 0,6 C_1$. A plus basse température (0,1 K, $\tau \approx 6 \times 10^{-6} \text{ sec.}$) on prévoit un effet plus marqué : $C_2 \approx 0,25 C_1$. Toutefois la différence ($C_1 - C_2$) serait faible ($\approx 0,8 \text{ ergs/g.K}$) et la technique utilisée par les auteurs (14) n'est pas suffisamment sensible à cette température (barre d'erreur $\approx 0,5 \text{ ergs/g.K}$) pour permettre la mesure. Le résultat n'est pas très concluant ; cependant, il ne saurait être un argument à l'encontre du modèle tunnel.

Dans les expériences usuelles de chaleur spécifique (1,2,3,4), le temps de mesure est typiquement $t \approx 5$ sec. Alors la situation où $\tau \approx t \approx 5$ sec. concernerait les défauts dont l'énergie est très faible : $E < 0,5$ mK. Ce résultat semble montrer que le "gap" $E_0 \approx 6$ mK dans la densité d'états tel que prévu plus haut (4) serait intrinsèque, i.e. qu'il n'aurait pas pour origine le temps de mesure. De fait l'idée n'est qu'"ébauchée" et les résultats préliminaires mais il semble intéressant que l'analyse de la chaleur spécifique et de la conductibilité thermique soit poursuivie dans cette optique du modèle tunnel.

En somme, pour les faibles valeurs de l'énergie ($E < 1$ K), la densité d'états $n(E)$ est plate et varie relativement peu à l'échelle de 1 K (cf. pa 22) alors que pour $E > 1$ K, $n(E)$ augmente plus rapidement avec l'énergie.

Dans l'état actuel des choses, il est difficile de conclure sur les bornes inférieure ou supérieure de l'énergie des systèmes à deux niveaux. En effet, la mise en évidence d'une valeur minimum $E_0 \approx 6$ mK est le résultat d'une extrapolation (depuis $E \approx 60$ mK) et, si l'hypothèse est plausible, elle est difficile à vérifier. D'autre part, comme nous avons vu (Chap. I, pa 8,9 et 21), si ces défauts continuent d'exister vers les plus hautes valeurs d'énergie, leur contribution à la chaleur spécifique est faible. Il n'est alors pas possible de déduire $n(E)$ à partir des mesures de chaleur spécifique au dessus de 3K (i.e. $E \approx 7$ K, dans l'approximation des défauts dominants).

Cependant, dans l'analyse de la vitesse du son et de l'absorption par relaxation, la contribution la plus importante est celle des systèmes à deux niveaux pour lesquels $E \approx k_B T$. De plus on doit supposer que ces défauts continuent d'exister au delà de $k_B T$, sans quoi l'effet d'une coupure dans la distribution se ferait sentir dans les mesures (en particulier dans la variation $\log T$ de la vitesse du son). Ceci est vrai aussi dans l'analyse de la constante diélectrique. Ainsi, les résultats suggèrent que les défauts continuent d'exister pour des

énergies bien supérieures à 5 K. Par ailleurs, l'existence de défauts dont l'énergie caractéristique irait jusqu'à $E \approx 7 \text{ cm}^{-1} \approx 10 \text{ K}$ permettrait d'interpréter les résultats de mesures (5) d'absorption dans l'Infra-Rouge lointain à basse température ($T < 4 \text{ K}$) et basse fréquence ($< 10 \text{ cm}^{-1}$). Pour les fréquences supérieures à 7 cm^{-1} , des processus où une "particule" saute la barrière d'un double puits par activation thermique deviennent plus importants. Ce type de processus intervient pour expliquer l'absorption ultrasonore ($T > 10 \text{ K}$) et la diffusion Raman ($\Delta\omega > 5 \text{ cm}^{-1}$, $T > 40 \text{ K}$) (6,7). Ajoutons enfin que récemment, des expériences de diffusion inélastique de neutrons (8) ont permis de mettre en évidence l'existence d'excitations de très basses énergies ($E \approx 2 \text{ K}$ à 15 ou 20 K) dans les verres. Cependant il est difficile pour l'instant de conclure quant à la nature de ces excitations.

Le fait que $n(E)$ varie peu pour $E < 1 \text{ K}$ justifie notre première hypothèse ($n(E) = n_0$) dans la zone des basses températures ($T < 2 \text{ K}$). De nos résultats sur la vitesse du son et la constante diélectrique à basse température, nous obtenons $n_0 M^2$ et $n_0 \langle p \rangle^2$ qui apparaissent comme rigoureusement constants. En utilisant pour $n(E)$ une valeur constante, nous estimons une valeur minimum de M et de $\langle p \rangle$. Dans l'analyse du processus de relaxation au dessus de 2 K (vitesse du son et atténuation) les résultats se montrent en fait peu sensibles à ce que l'on utilise ou non la forme plus complète $n(E) = n_0 (1 + a E^2 / k_B^2)$ de la densité d'états. Il ne semble donc pas très significatif pour l'instant d'introduire une forme exacte de la densité d'états sans savoir si tous les défauts qui contribuent à l'excès de chaleur spécifique contribuent également aux propriétés dynamiques et sans savoir si et comment le couplage varie avec l'énergie.

B - EXCITATIONS DE NATURES DIFFERENTES

Avant tout, il faut essayer de séparer les deux variables : densité d'états et constante de couplage. Dans ce but, nous avons fait une étude comparative des propriétés thermiques de deux échantillons Suprasil W et Suprasil. Ces matériaux diffèrent principalement par leur contenu en ions OH^- (moins de 1,5 ppm dans Suprasil W et 1 200 ppm dans Suprasil), les structures étant par ailleurs semblables (cf. pa 7). Nos résultats et conclusions sont rapportés à l'Annexe V).

A N N E X E V

ON THE NATURE OF LOW ENERGY EXCITATIONS IN AMORPHOUS MATERIALS

S. Hunklinger, L. Piché, J.C. Lasjaunias, and K. Dransfeld

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung and Centre de Recherche sur les Très Basses Températures, 166 X, 38042 Grenoble-Cédex, France.

(A paraître dans Journal of Physics 1975).

Abstract

Comparing recent experimental results of the thermal and acoustic properties of glasses, it appears that the degree of purity and the method of sample preparation has a noticeable influence on the specific heat, but hardly any effect on the phonon transport properties such as the thermal conductivity, ultrasonic attenuation and the sound velocity. This leads to the hypothesis, that only a fraction of the low energy excitations seen in specific heat measurements has a very strong coupling to phonons, and that this fraction which mainly determines the transport properties is rather insensitive to chemical and structural details.

At very low temperatures, remarkable anomalies of the thermal and acoustic properties of amorphous materials have been observed. Compared to crystals, the specific heat is anomalously high and the thermal conductivity very small (Zeller and Pohl 1971, Stephens 1973, Lasjaunias et al. 1974, Zaitlin and Anderson 1974). It has been proposed that the specific heat in excess to the Debye specific heat could be attributed to two-level systems with a broad distribution of their energy splitting (Anderson et al. 1972, Phillips 1972). These systems are also assumed to strongly scatter thermal and acoustic phonons, thereby leading to the observed short mean free path. The existence of two-level systems has been confirmed by ultrasonic experiments (Arnold et al. 1974, Golding et al. 1973, Hunklinger et al. 1972).

However, many experiments show that the magnitude of the specific heat is sensitive to the exact nature of the samples (chemical composition, impurity content and preparation) whereas the thermal conductivity is rather independent of these details. This behaviour is illustrated in Fig. 1 and Fig. 2. In all cases the magnitude of the specific heat increases considerably with impurity content whereas the thermal conductivity is barely affected. This observation has already been reported by Stephens (1973, 1974) and he concluded that the heat capacity and the thermal conductivity were probably determined by two separate mechanisms.

At very low temperatures the specific heat is directly proportional to the density of states of the two-level systems. Assuming that the heat is carried by Debye phonons only and that their mean free path is determined by the resonant interaction with two-level systems, then the value of the thermal conductivity is expected to be inversely

proportional to the density of states. The experimental facts, however, do not verify this expectation. At a given temperature, for example at 0.1 K, the specific heat increases by a factor of up to 3 (for As_2S_3) between samples of different purities before any significant changes appear in thermal conductivity.

This can be understood, if we take into account that not all low energy excitations which are responsible for the anomalous specific heat, also interact with the phonon field with the same strength. In the specific heat measurement all excitations contribute in the same way, whereas the extent to which they limit the thermal conductivity depends on their coupling to phonons and, of course, this coupling can be quite different for different types of excitations. Therefore we propose - in a simple approach - to divide the ensemble of low energy excitations in glasses into two classes :

There are two-level systems (or, more general, very anharmonic oscillators) which show a strong coupling to phonons and a second class of excitations whose coupling to phonons is much weaker. Impurities or sample preparation could be at the origin of these weakly coupled excitations.

To elaborate our argumentation in a more quantitative way, we have studied the properties of two types of vitreous silica, where the main difference lies in the hydroxyl content : 1200 ppm OH-groups in Suprasil and less than 1.5 ppm in Suprasil W. We have not only investigated the thermal properties (Lasjaunias et al. 1975) but also the variation of the sound velocity with temperature and the ultrasonic attenuation. As for the thermal conductivity, both acoustic quantities depend not only on the number of two-level systems but also on their coupling to

phonons.

The density of states n of the low energy excitations in Suprasil and Suprasil W is deduced from the specific heat data (Fig. 2). We assume that n can be written as a sum of $n = n' + n''$, where n' is the contribution of the strongly coupled defects and n'' that of the weakly coupled. In a first approach we identify the density of states of the purer sample Suprasil W with n' . Then n'' represents the contribution of the added OH-impurities in Suprasil. From Fig. 2 we obtain for the ratio n'/n'' a rough value of two in the energy range corresponding to the characteristic anomalies.

The thermal conductivity as well as the low temperature variation of the sound velocity depends on the number of two-level systems and also very strongly on their coupling to the phonons. This is expressed by $nM^2 = n'M'^2 + n''M''^2$ where M is the coupling constant or deformation potential for the resonant interaction. More accurately than from the thermal conductivity the quantity nM^2 can be deduced from the measured variation of the sound velocity v , for which we write (Piché et al. 1974)

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{nM^2}{\rho v^2} \ln \frac{T}{T_0}$$

where ρ is the mass density and T_0 an arbitrary reference temperature. The results for Suprasil and Suprasil W in the case of a 150 MHz longitudinal sound wave are shown in Fig. 3a. In going from Suprasil W to Suprasil, the variation is slightly more pronounced, leading to an increase of 5 % in the value of nM^2 . Using this value and the ratio $n'/n'' \approx 2$, we find $M''^2 \approx 0.1 M'^2$.

Our hypothesis is further supported by the behaviour of the ultrasonic attenuation at very low temperatures. At high acoustic intensities the absorption is dominated by a relaxation process within the two-level systems (Jäckle 1972). In this case the attenuation is proportional to nM^2D^2 , where D is the coupling constant for this process. Since D is of the same nature as M , we expect $D'' < D'$ and therefore an attenuation which is very similar for both Suprasil and Suprasil W. This expectation has been verified by our measurements (Fig. 3b), where no difference in the attenuation of the two types of glasses has been observed within the experimental accuracy.

From experimental results on the specific heat, the thermal conductivity, and from our studies on the ultrasonic attenuation and the variation of the sound velocity in two types of vitreous silica, we conclude that there exist two different classes of low-energy excitations in glasses: two-level systems with an extremely strong coupling to phonons and other excitations having a much weaker coupling to acoustical vibrations. The first type of defects forming two-level systems are caused by the amorphous structure. Their density of states does not depend on impurities nor on sample preparation and could therefore be called intrinsic. The other defects which are also seen in the specific heat measurement, do not influence the phonon transport properties because of their much weaker coupling to thermal and acoustic phonons.

It is a pleasure to acknowledge the detailed results of the Cornell group - as described in the thesis and a recent report by Stephens and not yet published elsewhere - which strongly support the conclusion drawn here.

References

- Anderson P.W., Halperin B.I., and Varma, Phil. Mag. 25, 1-9, 1972.
- Arnold W., Hunklinger S., Stein S., and Dransfeld K., J. Non-Cryst. Solids 14, 192-200, 1974.
- Golding B., Graebner J.E., Halperin B.I., and Schutz R.J., Phys. Rev. Lett. 30, 223-226, 1973.
- Hunklinger S., Arnold W., Stein S., Nava R., and Dransfeld K., Phys. Lett. 42A, 253-255, 1972.
- Jäckle J., Z. Physik 257, 212-223, 1972.
- Lasjaunias J.C., Thoulouze D., and Pernot F., Sol. Stat. Comm. 14, 957-961, 1974.
- Lasjaunias J.C., Ravex A., Vandorpe M., and Hunklinger S., to be published in Sol. Stat. Comm., 1975.
- Phillips W.A., J. Low Temp. Phys. 7, 351-360, 1972.
- Piché L., Maynard R., Hunklinger S., and Jäckle J., Phys. Rev. Lett. 32, 1426-1429, 1974.
- Stephens R.B., Phys. Rev. B8, 2896-2905, 1973.
- Stephens R.B., thesis Cornell University, 1974.
- Zaitlin M.P. and Anderson A.C., Phys. Rev. Lett. 33, 1158-1161, 1974.
- Zeller R.C. and Pohl R.O., Phys. Rev. B4, 2029-2041, 1971.

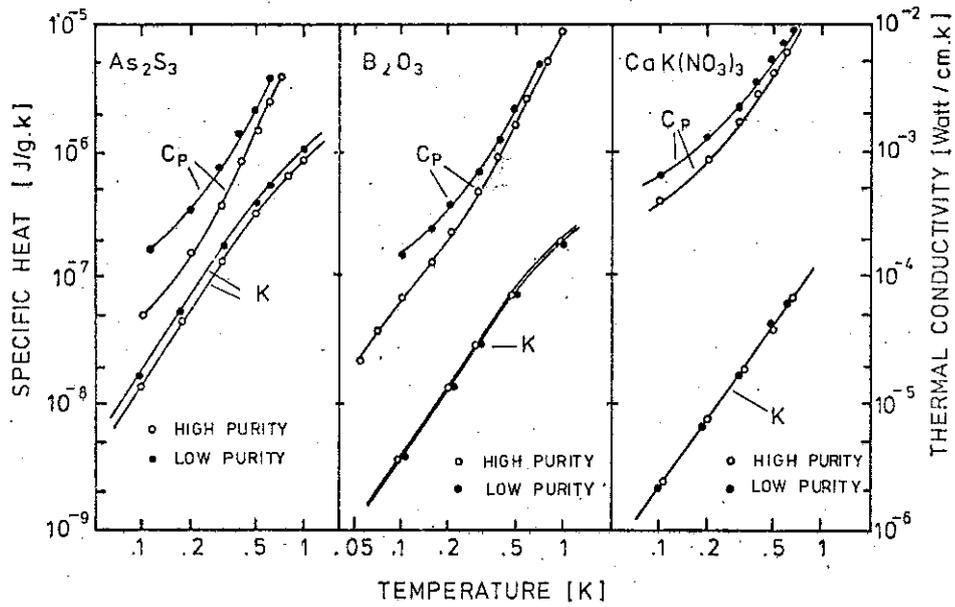


FIGURE IV-AV-1 : Specific heat C_p and thermal conductivity K of As_2S_3 , B_2O_3 and $CaK(NO_3)_3$ samples of different purity. All data have been obtained by Stephens (1973, 1974), except the specific heat data of the high purity B_2O_3 sample (Lasjaunias et al. 1974).

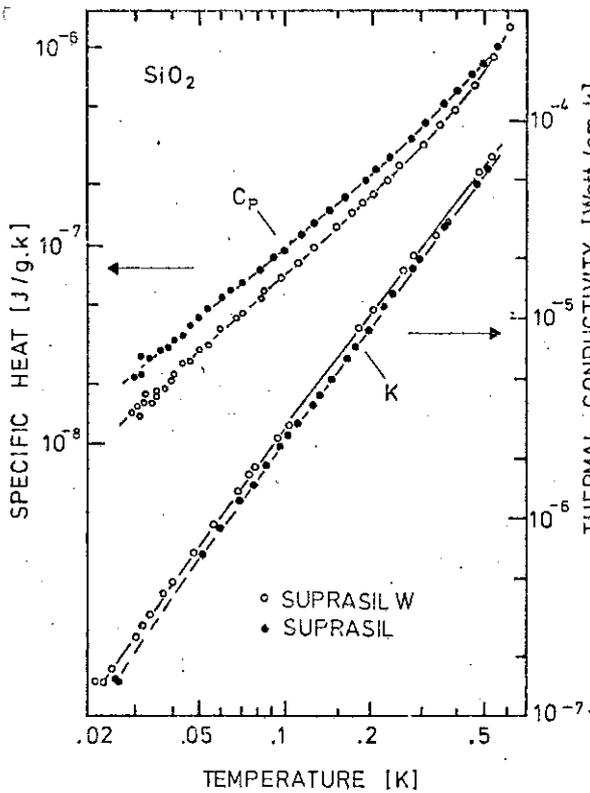


FIGURE IV-AV-2 : Specific heat and thermal conductivity of two types of vitreous silica with different OH content : 1200 ppm in Suprasil and 1.5 ppm in Suprasil W (Lasjaunias et al. 1975).

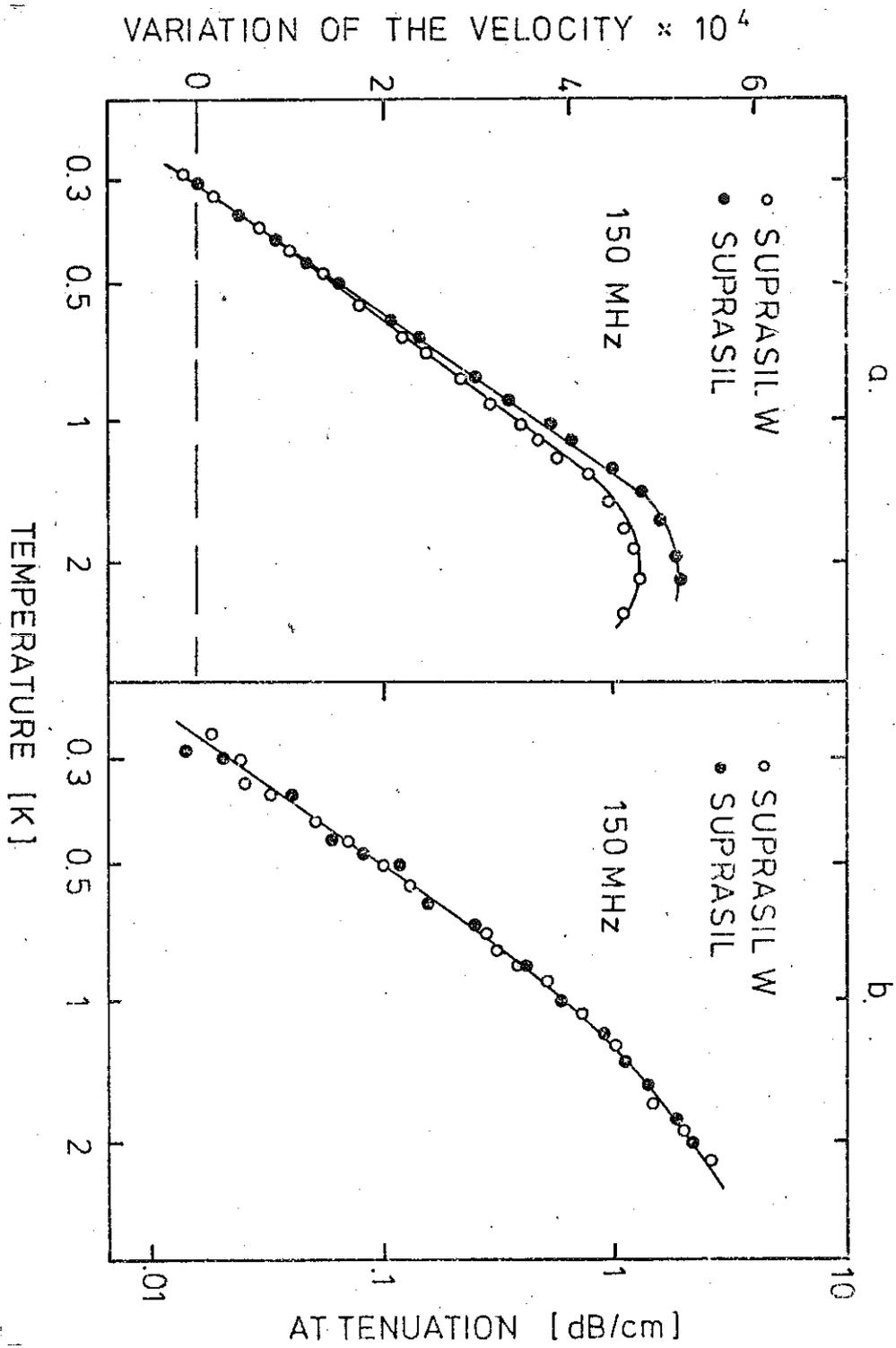


FIGURE IV-AV-3 : Ultrasonic attenuation and variation of the sound velocity measured in vitreous silica Suprasil and Suprasil W.

Cette étude nous amène à distinguer deux types de défauts dans les verres. Les défauts du premier type sont propres à la structure amorphe (défauts intrinsèques) et très fortement couplés aux vibrations du réseau. L'addition d'impuretés entraîne la formation de défauts additionnels qui eux sont moins bien couplés aux phonons. Ces défauts du deuxième type (défauts extrinsèques) contribuent à la chaleur spécifique mais ont par contre peu d'influence sur les propriétés de transport. Les défauts extrinsèques sont aussi du type systèmes à deux niveaux. En effet, à l'augmentation du nombre de défauts (40 %) quand on passe de Suprasil W à Suprasil correspond une légère augmentation ($\approx 8\%$) de la variation de la vitesse du son. Comme seuls les défauts du type systèmes à deux niveaux permettent d'expliquer la variation de la vitesse du son à basse température, on conclut que les nouveaux défauts (extrinsèques) sont aussi du type systèmes à deux niveaux.

Puisque vous essayons de "voir" ce que sont les défauts dans les verres, il est intéressant de les dénombrer. Dans la silice vitreuse, le nombre de systèmes à deux niveaux contribuant à la chaleur spécifique entre 20 mK et 2 K est environ $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ soit 20 ppm du nombre d'unités (SiO_4). On constate que le nombre de 1 200 ions OH dans Suprasil a peu de rapport avec le nombre total de défauts qui demeure très faible - du moins dans cette gamme de température (20 ppm dans Suprasil W contenant moins de 1,5 ppm d'ions OH et 30 ppm dans Suprasil).

La mesure de la constante diélectrique montre aussi que les défauts extrinsèques sont moins fortement couplés. On a vu (Chapitre III, annexe IV) que le moment dipolaire $\langle p \rangle$ associé à la transition est pratiquement le même pour Suprasil W (0,29 Debye) et Suprasil (0,30 Debye). Dans les hallogénures alcalins (KCl), le moment associé à des impuretés OH ($\approx 10^{17}/\text{cm}^3$) considérées comme défauts tunnels, est de 3 Debye (9). On aurait donc pu s'attendre à ce que l'addition d'ions OH dans Suprasil W entraîne une nette augmentation de la valeur de $\langle p \rangle$ dans

Suprasil, vu que par ailleurs la mesure de la constante diélectrique est sensible à la composition chimique du matériau ($\langle p \rangle_{\text{BK}_7} \approx 0,7$ Debye, $\langle p \rangle_{\text{Silice}} \approx 0,3$ Debye).

Le problème concernant la description microscopique des défauts dans les verres n'est donc pas résolu. Tout ce que nous pouvons dire est que si le mouvement d'un groupe d'atomes est à l'origine des systèmes à deux niveaux, les ions qui entrent en jeu portent une charge plus grande dans BK7 que dans Suprasil W ou Suprasil (où la charge est la même dans les deux cas).

II - LE PROBLEME DU COUPLAGE

Un des résultats intéressants que fournit l'expérience est que les défauts qui sont à l'origine des propriétés thermiques des verres à basse température, sont très fortement couplés au réseau. Le défaut, sous l'effet d'une contrainte élastique échange de l'énergie avec le bain de phonons de façon résonante. Cet effet est décrit par la constante de couplage M pour laquelle nous avons estimé une valeur minimum $M \approx 0,3$ eV. Cette valeur peut être comparée à ce que l'on trouve pour les cristaux contenant des impuretés très fortement couplées au réseau cristallin. C'est le cas de Li^+ dans l'hallogénure alcalin KCl où $M \approx 0,4$ eV (9) ou, de l'ion magnétique Cr^{++} dans Al_2O_3 pour lequel $M \approx 0,1$ eV (10).

Entre autres conséquences, à basse température, ce couplage a un effet très marqué sur le libre parcours moyen des phonons et explique la faible conductibilité thermique des verres. De plus, il peut aussi servir à expliquer (11,12) la valeur élevée de la constante de Gruneisen : dans la silice vitreuse, $\langle \gamma \rangle \approx 50$ en dessous de 2 K (13). La situation est tout à fait analogue dans les hallogénures alcalins (KCl) où, la présence d'impuretés moléculaires (Li^+) entraîne une forte réduction de la conductibilité thermique (1,9), alors que la constante de Gruneisen associée à ces défauts est très élevée : $\gamma \approx 300$ pour Li^+ dans KCl (13).

Cependant, alors que dans le cas d'impuretés dans les cristaux le couplage peut être très différent selon la nature ou de l'impureté ou du cristal, dans les verres, la valeur du couplage ne semble pas dépendre du matériau. Ce point est bien mis en évidence par le fait que la conduction thermique varie très peu d'un verre à l'autre (2).

Le processus d'interaction entre les phonons et les systèmes à deux niveaux implique l'existence d'un temps de relaxation. C'est à travers l'étude de ce temps de relaxation que pourra être effectuée celle du couplage.

A - TEMPS DE RELAXATION τ_1

C'est le temps de recombinaison d'un système à deux niveaux d'énergie caractéristique E. Par analogie avec le cas du spin 1/2 en résonance magnétique, ce temps de relaxation est du type T_1 : relaxation longitudinale ou relaxation spin-réseau.

Le processus direct étant le plus efficace à basse température, il détermine τ_1 ; τ_1 que nous avons étudié au Chapitre I, pa 30 est donné par (A-6) :

$$\tau_1^{-1}(E) = \frac{1}{2\pi\rho\hbar^4} \left(\frac{M_\ell^2}{c_\ell^5} + 2 \frac{M_t^2}{c_t^5} \right) E^3 \coth \left(\frac{E}{2k_B T} \right)$$

où M_ℓ et M_t sont les constantes de couplage entre un système à deux niveaux d'énergie E et un phonon longitudinal de vitesse c_ℓ ou transverse de vitesse c_t .

Ce temps de relaxation est celui qui intervient pour décrire l'absorption ultrasonore dans le régime de relaxation $\ell_{us.Rel.}^{-1}$. L'ensemble des défauts contribue à cette absorption mais l'influence dominante vient de ceux pour lesquels $E_{dom.} \approx 2,5 k_B T$ (approximation des défauts dominants, voir début Chapitre IV).

Il est possible de tirer la valeur de τ_1 directement des résultats expérimentaux si l'on note que $\ell_{us.Rel.}^{-1}$ atteint sa valeur maximum lorsque $\Omega\tau_1 = 1$ (Ω étant la fréquence ultrasonore de mesure). Alors, si T_{max} est la température corres-

pendant au maximum de la courbe d'atténuation, à la fréquence Ω , $\tau_1 = 1/\Omega$ est le temps de relaxation des défauts d'énergie $E_{\text{dom}} \approx 2,5 k_B T_{\text{max}}$. à la température T_{max} . A partir des résultats (Annexe I, Fig. III-AI, 5,6,7) on voit que :

pour $f = \Omega/2\pi = 30 \times 10^6 \text{ Hz}$

on a $T_{\text{max}} \approx 4 \text{ K}$

donc $\tau_1(E_{\text{dom}} \approx 10 \text{ K}) \approx 5 \times 10^{-9} \text{ sec.}$ à $T \approx 4 \text{ K}$

On peut aussi calculer τ_1 à partir de l'expression analytique et des valeurs $n_0 M_\ell^2$ et $n_0 M_t^2$ déduites de la vitesse du son (Chapitre III, Annexe III). Pour BK₇, on a :

$$\begin{aligned} \rho &= 2,51 \text{ g/cm}^3 \\ c_\ell &= 6,20 \times 10^5 \text{ cm/sec.} \\ c_t &= 3,80 \times 10^5 \text{ cm/sec.} \\ n_0 M_\ell^2 &= 2,6 \times 10^8 \text{ erg/cm}^3 \\ n_0 M_t^2 &= 1,2 \times 10^8 \text{ erg/cm}^3 \end{aligned}$$

$$\text{et si } n_0 = 8 \times 10^{32} \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{alors } M_\ell = 0,35 \text{ eV}$$

$$M_t = 0,24 \text{ eV}$$

La valeur calculée est alors :

$$\tau_1(E = 10 \text{ K}) \approx 0,2 \times 10^{-9} \text{ sec.} \text{ à } T = 4 \text{ K}$$

L'accord n'est pas très bon avec la valeur estimée plus haut. Cependant, il faut considérer d'une part que l'approximation E_{dom} est très grossière et d'autre part que l'on a supposé M_ℓ et M_t comme constantes dans la gamme d'énergie $0,22 \text{ K} < E < 10 \text{ K}$ (M_ℓ et M_t sont déduites des mesures de la vitesse du son à $0,3 \text{ K}$ où $E_{\text{dom}} \approx 0,22 \text{ K}$). Cette hypothèse n'est probablement pas entièrement justifiée. En fait, on peut rétablir l'ordre des choses en utilisant une constante de couplage $M''^* \approx 0,12 \text{ eV}$ pour les défauts d'énergie $E \approx 10 \text{ K}$, c'est-à-dire

* (Note page 185)

qu'il suffit de réduire la constante de couplage d'un facteur 2 ou 3. Il eut été nécessaire d'inclure cette variation de M dans la description du processus de relaxation ; il aurait alors été possible de réduire l'écart qui apparait au dessus de 3 K (Chapitre III, Annexe I) entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées de l'absorption. Toutefois, dans cette zone de température, d'autres processus (Raman) peuvent aussi intervenir.

Ajoutons qu'il est possible de prévoir une variation de la constante de couplage dans le modèle tunnel. On montre (16) que :

$$M^{-2} \propto \text{Log} (E/\Delta_{\text{min}}.)$$

ou Δ_{min} est l'énergie de couplage correspondant à U_{max} ou d_{max} . Sous toutes réserves en utilisant $\Delta_{\text{min}} = E_0 \approx 6 \text{ mK}$ (4) (valeur du "gap" dans la densité d'états trouvée plus haut), on obtient $M(E = 0,2 \text{ K}) / M(E = 10 \text{ K}) \approx 2$. Ce résultat est intéressant, en particulier, si on considère le produit nM^2 : dans le modèle tunnel, $n(E) \propto \text{Log} (E/E_0)$ et $M \propto (\text{Log} E/E_0)^{-1/2}$ donc $nM^2 = \text{cst}$. C'est effectivement ce que nous avons toujours observé dans la mesure de la vitesse du son. On voit de nouveau l'intérêt d'étudier ce modèle de façon plus approfondie.

Ajoutons pour terminer que l'on peut aussi mesurer τ_1 directement (15). Pour cela on étudie la propagation de deux impulsions ultrasonores identiques séparées dans le temps par un délai variable t_D . On mesure le rapport α_1/α_2 de l'atténuation de chacune des impulsions en fonction de t_D et de J l'intensité acoustique. Lorsque les intensités sont soit très faibles ($J \ll J_c$, absorption non saturée) soit très élevées ($J \gg J_c$, absorption complètement saturée), les impulsions sont également

* Pour faciliter la comparaison, nous définissons $M''^2 = (M_\ell^2/c_\ell^5 + 2M_t^2/c_t^5) / (1/c_\ell^5 + 2/c_t^5)$ qui intervient directement dans l'expression pour τ_1 - de fait, $M'' \approx M_t$

atténuées et $\alpha_1/\alpha_2 = 1$ quelque soit t_D . Dans ces conditions les systèmes à deux niveaux sont ou très peu excités ou complètement saturés.

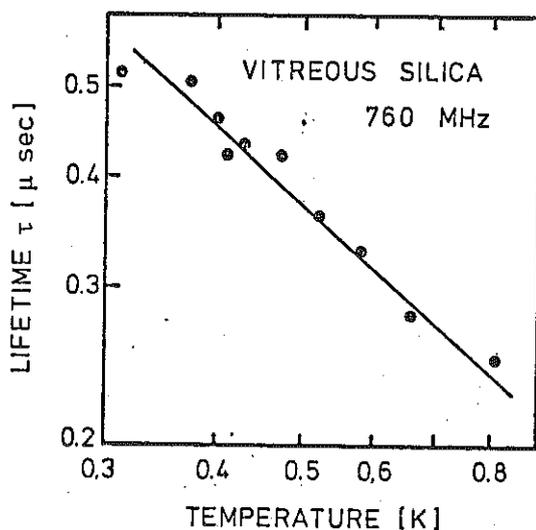


FIGURE IV- 2 :
Mesure directe de τ_1 par une méthode de double impulsions.

sont rapportés à la figure IV-2. On remarque la variation linéaire de τ_1 avec la température tel que prévu par le modèle (A-6). La valeur de t_D étant très faible, l'expérience est difficile à réaliser et manque de précision pour $t_D \rightarrow 0$. Néanmoins, on peut estimer τ_1 ; pour $E_{dom.} = \hbar\Omega$, $E_{dom.} \approx 0,035$ K on a :

$$\tau_1(E_{dom.} \approx 0,035 \text{ K}) \approx 10^{-6} \text{ sec. à } T = 0,5 \text{ K}$$

Pour fin de comparaison, on peut calculer comme précédemment τ_1 à partir de l'expression analytique (A-6), on trouve :

$$\tau_1(E = 0,035 \text{ K}) = 140 \times 10^{-6} \text{ sec. à } T = 0,5 \text{ K}$$

Ici, on constate que la valeur expérimentale est 100 fois plus faible que la valeur calculée. Comme précédemment, on a pris

Par contre, dans la situation intermédiaire où $J \gtrsim J_c$, α_1/α_2 dépend de t_D . La première impulsion sature, ou presque, les défauts d'énergie $E = \hbar\Omega$ (Ω est la fréquence ultrasonore) qui retournent à l'équilibre thermique. La valeur α_1/α_2 reflète donc la différence de population entre les deux niveaux au temps t_D .

Les résultats de la mesure de τ_1 en fonction de la température, pour une fréquence $\Omega = 2\pi f$, $f = 760 \times 10^6$ Hz

pour le calcul de τ_1 des défauts d'énergie $E = 0,035$ K, les valeurs de $M_\ell = 0,35$ eV et $M_t = 0,24$ eV déduites de la variation de la vitesse du son à 0,3 K (i.e. $E_{\text{dom.}} \approx 0,22$ K). On peut penser que M n'est pas constante mais varie avec l'énergie. Dans ce cas, pour rétablir l'accord ($\tau_1 \approx 10^{-6}$ sec.), on doit supposer une constante de couplage $(M'')^* = 2,8$ eV. Même s'il est possible et même probable que le couplage soit fonction de l'énergie, cette valeur ($M = 2,8$ eV) est très élevée et même trop.

Pour expliquer cette faible valeur de τ_1 mesuré, on peut proposer qu'il existe un mécanisme supplémentaire de recombinaison. Une hypothèse est celle d'un phénomène de "bottleneck". Ici les phonons échangés à la résonance $E \approx \hbar\Omega$ ne peuvent être "évacués" suffisamment rapidement par le bain ; il en résulte un échauffement des modes $E = \hbar\Omega$. Dans la plupart des cas, cet effet est rendu négligeable (20) parce que des processus d'ordre supérieur (Raman, 3 phonons) peuvent intervenir. Ici cependant les températures sont faibles (0,5 K), ce qui rend ces processus peu probables. De fait, le calcul montre (21) que dans les verres, le phénomène de "bottleneck" ne peut être négligé et conduit à un échauffement considérable des défauts $E = \hbar\Omega$, d'où une valeur effective de τ_1 très réduite : τ_1 effectif ($\equiv \tau_1^*$) $\ll \tau_1$. Disons que pour l'instant, cette hypothèse n'a pas de vrai support expérimental, en ce sens que l'effet n'a pas été mesuré. Ajoutons aussi que ce phénomène n'intervient pas dans les mesures si $J \ll J_c$ ou, si $J \gg J_c$. Dans ce dernier cas, le processus d'absorption par relaxation devient prépondérant et masque le phénomène du "bottleneck".

* Pour faciliter la comparaison nous définissons $M''^2 \equiv (M_\ell^2/c_\ell^5 + 2M_t^2/c_t^5)/(1/c_\ell^5 + 2/c_t^5)$ qui intervient directement dans l'expression de τ_1 - de fait $M'' \approx M_t$.

Description des tableaux Fig. IV-3A et IV-3B

Nous avons rassemblé sous forme de tableaux les valeurs obtenues pour les différents paramètres de couplage dans BK7. D'après les mesures (conduction thermique et propriétés acoustiques) ces résultats devraient être assez représentatifs de la plupart des verres.

Dans les deux tableaux A et B :

- on considère la densité d'états comme constante :
 $n_0 = 8 \times 10^{32} \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^{-3}$.
- T est la température à laquelle se réfère le résultat (température de mesure ou température utilisée dans le calcul).
- E est l'énergie des défauts dominants (telle que définie au début du Chapitre IV) à la température T.

Tableau A - Valeurs mesurées -

Dans ce tableau nous avons porté les valeurs obtenues de l'expérience $N^\circ()$:

- directement : $M'(1)$; $M_\ell, M_t(2)$; $D_\ell, D_t, \tau_1(4)$;
 $M_\ell(5)$; $\tau_1^*(6)$; $\tau_2(7)$; $J_c(8)$.
- indirectement (fit numérique) : M'' , $D_\ell, D_t(3)$;
 $M''(4)$; $M_t(5)$.

Dans plusieurs cas, il est impossible de séparer M_ℓ et M_t ainsi :

$$- M'^2 \equiv \left(\frac{M_\ell^2}{c_\ell^5} + \frac{2M_t^2}{c_t^5} \right) \div \left(\frac{1}{c_\ell^5} + \frac{2}{c_t^5} \right) \quad \text{intervient direc-}$$

tement dans la conductibilité thermique, c'est le résultat de la mesure.

$$- M''^2 \equiv \left(\frac{M_\ell^2}{c_\ell^5} \quad \frac{2M_t^2}{c_t^5} \right) \div \left(\frac{1}{c_\ell^5} \quad \frac{2}{c_t^5} \right) \text{ intervient direc-}$$

tement dans l'expression de τ_1 et dans la description de la relaxation, c'est le résultat d'un fit numérique.

Finalement τ_1^* se réfère à τ_1 effectif, qui est décrit plus haut (page 187). Les expériences (7) et (8) sont décrites et discutées plus loin (τ_p = largeur de l'impulsion ultrasonore).

Tableau B - Valeurs mesurées et calculées

Sur ce tableau sont portées les valeurs du tableau A plus les valeurs calculées pour τ_1 et M'' , puisque M'' est directement reliée à τ_1 par :

$$\tau_1^{-1} = \frac{1}{2\pi\rho k^4} \left(\frac{1}{c_\ell^5} + \frac{2}{c_t^5} \right)^{-1} M''^2 E^3 \coth \left(\frac{E}{2k_B T} \right)$$

Ceci permet de résumer ce que nous avons dit dans ce chapitre. En particulier, on constate que M'' n'est pas constante mais augmente lentement lorsque l'énergie des défauts diminue. Ainsi, pour expliquer la valeur de τ_1 ($\approx 5 \times 10^{-9}$ sec, expérience 4, ligne 2) on doit avoir $M'' = 0,12$ eV à $E \approx 10$ K et non la valeur constante $M'' = 0,30$ eV (expérience 4, ligne 1) qui elle décrit bien les choses pour $E \approx 1$ K (expérience 1,2,3,4).

On voit aussi que $M'' = 2,8$ eV (expérience 6) obtenue à partir de la mesure directe de τ_1 est en dehors du spectre des valeurs obtenues par ailleurs, (M'' va de 0,1 à 0,7 eV). Ajoutons que les valeurs nM_ℓ^2 et nM_t^2

FIGURE IV-3B : Paramètres de couplage dans BK 7 (mesurés et calculés).

BK 7 : $\rho = 2,51 \text{ g/cm}^3$; $c_\ell = 6,20 \times 10^5 \text{ cm/sec.}$; $c_t = 3,80 \times 10^5 \text{ cm/sec.}$; $n_0 = 8 \times 10^{32} \text{ erg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$									
EXPERIENCE	MESURE de	T(K)	E(K)	M_ℓ (eV)	M_t (eV)	D_ℓ (eV)	D_t (eV)	τ_1 (sec.)	τ_2 (sec.)
1 CONDUCTION K	M'	<2 0,2	<2 0,2	$M' = 0,31$ 0,35	0,24				
2 $\Delta v/v$ (Res)	$n_0 M^2$	>0,3 4 0,5	>0,22 10 0,035	0,35 ($M'' = 0,28$)	0,24 ($M'' = 0,28$)			$0,2 \times 10^{-9}$ 140×10^{-6}	
3 $\Delta v/v$ (ReI)	M'', D	>2	>2	$M'' = 0,20$		$\approx 0,75$	$\approx 0,60$		
4 ℓ^{-1} (ReI)	M'', D, τ_1	<5 4	<12 10	$M'' = 0,30$ $M'' = 0,12$		0,89	0,64	5×10^{-9}	2×10^{-8}
5 ℓ^{-1} (Res)	$n_0 M^2$	0,48	0,035	0,60 ($M'' = 0,50$)	$\approx 0,5$ ($M'' = 0,50$)			$\approx 30 \times 10^{-6}$	
6 τ_1	τ_1	0,48	0,035	$M'' = 2,8$				$\tau_1^* \approx 10^{-6}$	
7 τ_2	τ_2	0,50	0,035						$2,3 \times 10^{-8}$
8 J CRITIQUE	$J_C = 1$	0,48	0,035	$\approx 0,7$				$\tau_p \approx 10^{-6} \text{ sec}$	
J_C (erg/sec.cm ²)	$\tau_p = 10^{-6} \text{ sec.}$								

$$M'^2 = \left(\frac{M_\ell^2}{c_\ell} + \frac{M_t^2}{2c_t} \right) \div \left(\frac{1}{c_\ell} + \frac{1}{2c_t} \right) ; \quad M''^2 = \left(\frac{M_\ell^2}{c_\ell} + 2 \frac{M_t^2}{c_t} \right) \div \left(\frac{1}{c_\ell} + \frac{2}{c_t} \right) ;$$

Les flèches : (Valeur calculée) ← à partir de (Valeur mesurée) ; $\tau_1^* \equiv \tau_1$ effectif (Voir IV-A)

FIGURE IV-3A : Paramètres de couplage dans BK 7 (Valeurs mesurées).

BK 7 : $\rho = 2,51 \text{ g/cm}^3$; $c_\lambda = 6,20 \times 10^5 \text{ cm/sec.}$; $c_t = 3,80 \times 10^5 \text{ cm/sec.}$; $n_0 = 8 \times 10^{32} \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^{-3}$									
EXPERIENCE	MESURE de	T(K)	E_{dom} (K)	M_λ (eV)	M_t (eV)	D_λ (eV)	D_t (eV)	τ_1 (sec.)	τ_2 (sec.)
1 CONDUCTION K	M'	<2	<2	$M' = 0,31$					
2 $\Delta v/v$ (Res)	$n_0 M^2$	>0,3	>0,2	0,35	0,24				
3 $\Delta v/v$ (ReI)	M'', D	>2	>2	$M'' = 0,20$		$\approx 0,75$	$\approx 0,60$		
4 $\lambda_{\text{u.s.}}^{-1}$ (ReI)	M'', D, τ_1	<5 4	<12 10	$M'' = 0,30$		0,89	0,64	5×10^{-9}	
5 $\lambda_{\text{u.s.}}^{-1}$ (Res)	$n_0 M^2$	0,48	0,035	0,60	$\approx 0,50$				
6 τ_1	τ_1	0,48	0,035					$\tau_1^* \approx 10^{-6}$	
7 τ_2	τ_2	0,50	0,035						$2,3 \times 10^{-8}$
8 J CRITIQUE	$J_c = 1$	0,48	0,035						
J_c (erg/sec.cm ²)	$\tau_p = 10^{-6} \text{ sec.}$								
$M''^2 = \left(\frac{M_\lambda^2}{c_\lambda} + \frac{M_t^2}{2c_t} \right) \div \left(\frac{1}{c_\lambda} + \frac{1}{2c_t} \right)$; $M''^2 = \left(\frac{M_\lambda^2}{c_\lambda} + \frac{M_t^2}{2c_t} \right) \div \left(\frac{1}{c_\lambda} + \frac{2}{c_t} \right)$; $\tau_1^* \equiv \tau_1$ effectif (Voir IV-A)									

obtenues par les mesures de vitesse du son (Expérience 2) concordent parfaitement avec M' obtenue de la conduction thermique (Expérience 1).

B - TEMPS DE RELAXATION T_2

Comme le couplage entre les défauts et les phonons est très fort, on peut s'attendre (16) à une interaction indirecte entre systèmes à deux niveaux par échange de phonons virtuels (couplage élastique).

Ce couplage indirect crée une modulation ΔE de l'énergie E des systèmes à deux niveaux, ce qui se traduit par une incertitude ΔE sur la valeur de E . Le temps de relaxation associé est du type T_2 par analogie avec le problème de R.P.E. (relaxation transversale ou relaxation spin-spin) et correspond à un élargissement ($1/\tau_2$) de la raie de résonance.

Le couplage entre les défauts peut avoir pour origine l'interaction dipole-dipole et peut être soit de nature élastique, soit de nature électrostatique (car les défauts sont aussi fortement couplés aux photons). Dans le cas élastique l'énergie d'interaction a deux contributions :

- le couplage dynamique qui provient de l'interaction entre dipôles identiques :

$$E_{\text{int. (M)}} = n_i M^2 / 2\rho c^2 \text{ où } n_i \text{ est la concentration en défauts identiques.}$$

- le couplage statique qui a pour origine l'interaction avec tous les dipôles : $E_{\text{int. (D)}} = n_{\text{tot.}} D^2 / 2\rho c^2$ où $n_{\text{tot.}}$ est le nombre total des défauts.

Si le couplage est d'origine électrostatique l'énergie d'interaction s'écrira :

- couplage dynamique : $E_{int.}(p) = n_i 2\pi \langle p \rangle^2 / \epsilon_r$ où $\langle p \rangle$ est le moment dipolaire associé à une transition (moment induit)
- couplage statique : $E_{int.}(p') = n_{tot} 2\pi \langle p' \rangle^2 / \epsilon_r$ où $\langle p' \rangle$ est le moment associé à la variation statique de E (moment permanent).

En ce qui concerne le couplage indirect dynamique, il pourrait donner lieu à un effet de diffusion de spin. En fait, la concentration en défauts identiques est très faible devant le nombre total de défauts et l'on considèrera l'effet du couplage entre défauts identiques comme très faible.

Il est cependant plus difficile de conclure quant à l'origine du couplage. On peut comparer :

$$E_{élastique} / E_{électrostatique} = \frac{D^2}{2\rho c^2} \cdot \frac{\epsilon_r}{2\pi \langle p' \rangle^2}$$

Avec les valeurs $\rho = 2,5 \text{ g/cm}^3$, $D \approx 0,8 \text{ eV}$, $c \approx 6 \times 10^5 \text{ cm/sec}$ et $\epsilon_r \approx 4$, le rapport est 1 lorsque $\langle p' \rangle \approx 0,7 \text{ Debye}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que $\langle p \rangle$ dans la silice ou BK7. Il n'est donc pas possible de conclure, sinon que le couplage indirect peut avoir les deux origines: dipole-dipole élastique et électrostatique. Des expériences récentes (23) à très basse température (5 mK) montrent que la constante diélectrique est très sensible à la valeur du champ électrique appliqué (ϵ augmente rapidement avec le champ). Ces résultats semblent montrer que les dipôles sont fortement couplés entre eux.

Pour calculer l'énergie d'interaction, il nous faut connaître le nombre total de systèmes à deux niveaux qui participent à l'échange. On peut supposer qu'il s'agit de ceux qui

à une température donnée sont susceptibles d'être excités. Pour le cas élastique, on a en première approximation :

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2\pi\hbar/\tau_2 \\ &= 3,8 \int_0^\infty \frac{D^2}{2\rho c^2} \frac{n(E)}{1 + \exp E/k_B T} dE \end{aligned}$$

où 3,8 est un facteur statistique sur l'orientation des dipôles $D/\sqrt{2\rho c^2}$ (18,19). Si l'on tient compte des polarisations longitudinales et transversales

$$\Delta E \approx 2,63 \frac{n_0}{2\rho} \left(\frac{D_\ell^2}{c_\ell^2} + 2 \frac{D_t^2}{c_t^2} \right) k_B T$$

Dans BK7, $n_0 = 8 \times 10^{32} \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^{-3}$, $\rho = 2,51 \text{ g/cm}^3$, $c_\ell = 6,20 \times 10^5 \text{ cm/sec.}$, $c_t = 3,80 \times 10^5 \text{ cm/sec.}$, $D_\ell = 0,89 \text{ eV}$ et $D_t = 0,64 \text{ eV}$. (Fig. IV-3A), alors, à $T = 0,55 \text{ K}$

$$\tau_2^{-1} \approx 50 \times 10^6 \text{ sec.}^{-1} \text{ (élastique)}$$

En même temps que fût proposée (16) l'existence de τ_2 , on réussit (17) à mesurer un effet d'élargissement de la raie de résonance. Le principe de la mesure est de ceux que l'on peut utiliser pour la mesure de τ_2 en R.P.E. Une première impulsion P' de fréquence variable Ω' et d'intensité $J' > J_C$ sature les systèmes d'énergie $E = \hbar \Omega'$. Simultanément on produit une seconde impulsion ultrasonore P'' de fréquence Ω'' et de puissance $J'' < J_C$. On mesure l'atténuation de P'' en fonction de Ω' , J' et T .

Les résultats (17) sont illustrés Fig. IV-4. On voit nettement que l'atténuation de P'' est minimum lorsque $\Omega' = \Omega''$, lorsque les systèmes d'énergie $E = \hbar \Omega''$ sont presque complètement saturés par P' . De plus, il apparaît que cette raie de résonance est en fait très large : les systèmes à deux niveaux sont perturbés par P' sur une grande plage d'énergie autour de $\hbar \Omega'$. La

largeur mesurée est : $1/\tau_2 \approx 1/2 \times 90 \times 10^6 \text{ sec.}^{-1}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que ce que nous avons estimé plus haut en tenant compte du couplage élastique seulement ($1/\tau_2 \text{ élastique} = 50 \times 10^6 \text{ sec.}^{-1}$). Ce calcul est cependant approximatif et il n'est pas possible de conclure sur l'origine du couplage. Toutefois, il nous semble probable qu'il faille tenir compte à la fois des deux contributions, élastique et électrostatique.

Ajoutons au sujet de la Fig. IV-4 que la largeur de la raie ne dépend pas de l'intensité J' de la première impulsion P' . Ce résultat indique que la couplage avec les défauts non identiques est plus important (18,19).

Signalons que τ_2 n'intervient pas dans la description de l'atténuation résonante lorsque l'absorption n'est pas saturée ($J \ll J_c$) ni lorsque l'absorption est complètement saturée ($J \gg J_c$) car dans ce cas, le processus de relaxation devient plus important. Toutefois, il faut tenir compte de τ_2 dans le régime intermédiaire, en particulier dans la détermination de J_c . L'intensité critique ou intensité à la saturation peut s'écrire :

$$J_c \propto (\hbar \Omega n_0 \Delta E \tanh E/2k_B T) 1/t$$

avec Ω la fréquence ultrasonore, $n_0 \Delta E \tanh E/2k_B T$ le nombre de systèmes à deux niveaux qui sont saturés, $\Delta E \equiv 2 \pi \hbar / \tau_2$; t est le temps au cours duquel s'effectue l'échange d'énergie. En principe, $t \equiv \tau_1$, cependant les conditions expérimentales ($\Omega/2\pi = 740 \times 10^6 \text{ Hz}$, $T = 0,48 \text{ K}$, Fig. IV-3A, Expérience 8) sont telles que $\tau_1 \gg \tau_p$, la largeur de l'impulsion acoustique ($\tau_1 \approx 140 \times 10^{-6} \text{ sec.}$, $\tau_p \approx 10^{-6} \text{ sec.}$). L'expérience n'est donc pas réalisée en régime permanent et il convient (16,22) de remplacer (en première approximation) $t \equiv \tau_p$. L'expression finale de J_c devient (18) :

$$J_c = \frac{\hbar^2 \rho c^3}{32 M^2 \tau_p \tau_2}$$

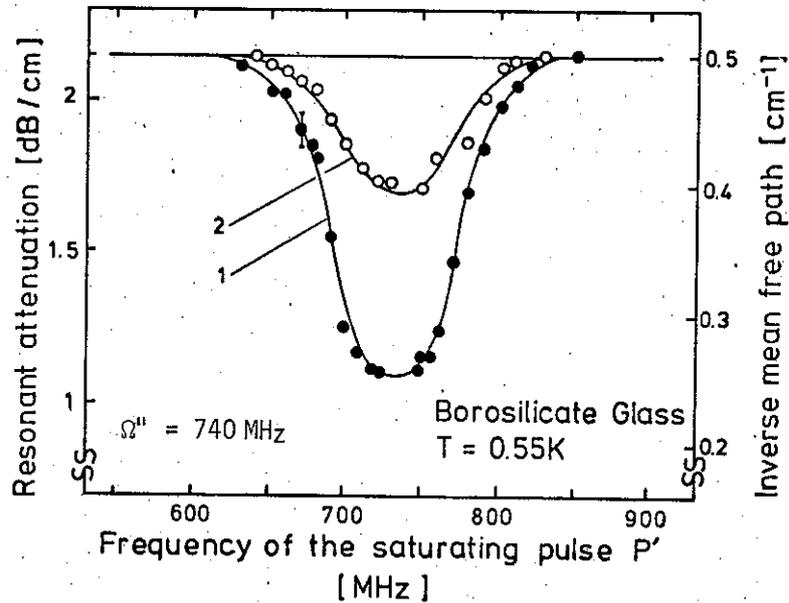


FIGURE IV-4 :

Mesure de τ_2 ; l'intensité acoustique de P' est : 1 = $5 \times 10^{-6} \text{ W/cm}^2$;
 2 = $5 \times 10^{-7} \text{ W/cm}^2$. Dans les deux cas, la largeur à mi-hauteur est
 $2\tau_2 = 90 \text{ MHz}$.

Avec les valeurs de $\rho = 2,51 \text{ g/cm}^3$, $c_l = 6,20 \times 10^5 \text{ cm/sec}$. pour BK7 et $1/\tau_2 \approx 45 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$, $\tau_p \approx 10^{-6} \text{ sec}$. et $J_c \approx 1 \text{ erg/sec.cm}^2$ (mesurés à $T \approx 0,5 \text{ K}$ et 740 MHz) on obtient $M_l \approx 0,7 \text{ eV}$ (Fig. IV-3-B, Expérience 8). L'accord est tout à fait satisfaisant (vu le nombre de valeurs expérimentales impliquées) avec la valeur obtenue par la mesure de l'absorption résonante (Fig. IV-3-B, Expérience 5).

III - CONCLUSION GENERALE

Nous situons tout d'abord notre travail dans le cadre plus général de l'étude des relations entre la structure des verres et leurs propriétés thermiques.

Il est bien connu que le caractère essentiel de la structure vitreuse réside dans l'absence d'ordre à longue distance. Malgré le manque de périodicité du réseau, l'expérience a montré que la notion de phonons est toujours valable, du moins à basse fréquence. Toutefois, le modèle de Debye ne permet pas de décrire correctement les propriétés thermiques des substances amorphes et ceci quelque soit le régime de température.

Dans la zone des températures supérieures à 5 K environ, la chaleur spécifique est plus grande que prévue et aussi plus grande que pour le cristal. Ceci est attribué à l'existence de modes basses fréquences dont l'origine peut être reliée à la structure. En ce qui concerne la conductibilité thermique, il apparaît que seule la partie basse fréquence ($\hbar\omega/k_B \approx 5 \text{ K}$) du spectre des phonons contribue au transport de chaleur. Les phonons de plus hautes énergies sont eux, très fortement diffusés. Le problème est de trouver l'origine de cette diffusion.

Pour cela, on est amené à étudier ce qui se passe aux plus basses températures ($T < 5 \text{ K}$). Dans ces conditions, la longueur d'onde des phonons est grande devant les détails de la structure de sorte que le milieu devrait être assimilable à un continuum élastique. Cependant, à mesure que l'on abaisse la température, l'écart entre la valeur mesurée de la chaleur spécifique et la valeur donnée par le modèle acoustique augmente sans cesse. La conductibilité thermique présente elle aussi un comportement anormal : elle est toujours plus petite pour le verre que pour le cristal. Ces résultats sur

la chaleur spécifique ($C \propto T$) et sur la conduction thermique ($\kappa \propto T^2$) ont un caractère général pour tous les verres, ce que devra aussi présenter le modèle qui pourra décrire ces propriétés.

Le modèle microscopique qu'ont proposé Phillips ainsi que Anderson, Halperin et Varma (P; A.H.V.) est assez satisfaisant à ce point de vue. Les auteurs supposent qu'il existe dans les verres, en plus des modes acoustiques, des excitations de basses énergies, du type systèmes à deux niveaux, dont la densité d'états est étendue et plate à l'échelle de 1 K. Pour expliquer la faible valeur du libre parcours moyen des phonons, on imagine qu'ils sont soumis à un couplage résonant très intense de la part des systèmes à deux niveaux et qu'ils sont de ce fait fortement diffusés. A basse température, c'est le processus direct d'absorption et d'émission d'un phonon résonant qui domine l'interaction : ce processus, dynamique, est caractérisé par la constante de couplage M (transition assistée entre les deux niveaux, terme non diagonal de l'interaction).

Récemment, la mesure d'un effet de saturation de l'absorption ultrasonore a permis de mettre en évidence l'existence de ce processus et, de démontrer la nature non-harmonique des défauts dans les verres.

C'est donc à ce niveau des connaissances sur l'origine des propriétés thermiques des verres que se situe le début de notre travail. Nous nous sommes fixé comme objectif principal d'étudier le problème important de la propagation des phonons ou, en d'autres mots, d'étudier le couplage entre les phonons et les excitations de basse énergie.

L'étude de la propagation des ondes acoustiques nous a paru constituer à tous points de vue une excellente méthode d'approche à cette question. Nous avons alors réalisé un montage qui nous a permis de mesurer et l'atténuation ultrasonore et la vitesse du son dans une gamme de fréquence (Ω) allant

de 30 MHz à 700 MHz et de température allant de 0,28 K à 100 K. Par la suite nous avons effectué les modifications nécessaires pour étudier aussi la propagation des ondes électromagnétiques de 1 100 MHz.

Absorption ultrasonore (0,28 K à 5 K)

Nous avons mesuré l'atténuation (30 Mz à 700 MHz) dans le régime de forte puissance acoustique où l'absorption résonante est saturée. Ceci nous a permis de mettre en évidence un mécanisme hydrodynamique de relaxation. Précisons que la description de ce phénomène ne résulte pas d'une simple extrapolation des constantes de couplage (M) qui interviennent dans le régime d'interaction résonante. En fait, de l'analyse des résultats, nous tirons une nouvelle constante de couplage D (terme diagonal d'interaction). C'est l'analogie élastique d'un dipole permanent (couplage "statique") qui décrit la modulation par l'onde acoustique de la population d'équilibre des systèmes à deux niveaux. Le temps de retour à l'équilibre τ_1 est, lui, déterminé par le processus direct. En particulier, lorsque $\Omega\tau_1 \gg 1$ (Ω = fréquence ultrasonore), on observe une loi en $\Omega^0 T^3$ qui est une conséquence directe de l'existence de défauts à deux degrés de liberté.

Ajoutons enfin que le mécanisme de relaxation que nous avons étudié ici est fort différent de celui, plus courant, de relaxation par activation thermique : il fait appel à la relaxation de défauts par effet tunnel (ceci n'a été observé que dans certains polymères). Vus sous cet angle, nos résultats tendent à confirmer l'hypothèse de la nature tunnel des défauts de configuration dans les verres (modèle P ; A.H.V.).

Dispersion (0,28 K à 5 K)

Nos mesures ont permis de mettre en évidence dans les verres un comportement pour le moins inusuel de la vitesse du son :

- à très basse température ($T < 2$ K), la vitesse du son n'est pas constante, elle augmente avec la température (comme $\text{Log } T$) et est indépendante de la fréquence ;
- vers 2 K, elle passe par un maximum puis, décroît et devient dépendante de la fréquence.

Au dessous de 2 K, le phénomène que l'on observe est nouveau et singulier dans le domaine de la physique du solide (à ces températures, la vitesse du son est constante dans les cristaux). Ce résultat, loin de bouleverser le modèle original (P; A.H.V.) tend à le confirmer, et surtout permet de n'en retenir qu'une version simplifiée où seule l'existence de deux degrés de liberté par défaut est prise en compte. Cela souligne la forte analogie qu'il y a entre notre problème du couplage phonons-défauts et celui des modes couplés phonons-spin $1/2$. Rappelons brièvement l'explication qualitative de la loi en $\text{Log } T$. L'interaction résonante entre les phonons et les systèmes à deux niveaux provoque, par hybridation des modes, la répulsion des courbes de dispersion et entraîne la diminution de la pente $\partial\omega/\partial k$ des phonons, donc de la vitesse du son. Ici, cette "force" de répulsion diminue avec la température ; alors la vitesse du son augmente. Ajoutons que si on avait supposé que les défauts de configuration étaient harmoniques, on aurait obtenu une loi de dispersion indépendante de la température. Nos résultats et en particulier la loi en $\text{Log } T$, constituent un argument décisif à l'appui du modèle de défauts à deux niveaux d'énergie.

Nous avons d'abord mesuré la vitesse du son longitudinale : on en déduit directement le produit nM_ℓ^2 (n est la densité d'états des défauts) qui apparaît comme constant dans la gamme de température 0,28 K à 2 K. Puis nous avons aussi étudié la propagation des ondes transverses, ceci afin de répondre à certaines controverses à ce sujet (certains auteurs avaient suggéré que les ondes transverses devaient être beaucoup plus fortement atténuées). Nos résultats, tant des mesures d'absorption que de dispersion montrent qu'au niveau microscopique, il n'y a qualitativement aucune différence entre une onde de compression et une onde de cisaillement. A partir de nos valeurs pour nM_ℓ^2 et nM_t^2 , nous calculons la grandeur de la conduction thermique et trouvons un bon accord avec la valeur mesurée (ceci peut être considéré comme une vérification supplémentaire de l'idée que le transport de chaleur est assuré exclusivement par les phonons).

Au dessus de 2 K environ, le comportement que nous observons pour la dispersion semble caractéristique d'un effet de deuxième viscosité. Effectivement, l'analyse montre que dans cette zone, la dépendance en température et surtout en fréquence de la vitesse du son est décrite par un mécanisme de relaxation, le même qui domine l'absorption (temps de relaxation τ_1).

Cette description nous amène, de nouveau, à constater l'importance du couplage statique (constante de couplage D) que nous avons introduit précédemment. Ce résultat apporte donc une confirmation nouvelle à nos hypothèses ainsi qu'au modèle des défauts tunnels lui-même.

En résumé, notre étude de la propagation des ondes ultrasonores a permis d'obtenir des lois nouvelles pour décrire la dynamique des phonons dans les verres. Nous sommes amenés à définir deux régimes de la propagation : l'un purement résonant de modes couplés et l'autre hydrodynamique

(de deuxième viscosité). Nous avons caractérisé ces deux régimes par les constantes de couplage $M(\approx 0,3 \text{ eV})$ et $D(\approx 0,8 \text{ eV})$. Ces valeurs présentent un certain caractère d'universalité et montrent que le couplage entre les phonons et les défauts dans les verres est parmi les plus intenses que l'on connaisse.

Mesures diélectriques (0,28 K à 5 K)

Nous nous sommes également posé le problème de la constante diélectrique dans les verres et de son comportement à basse température. Cette étude avait pour but de nous fournir davantage de renseignements sur la nature et l'origine des défauts. Nous avons donc mesuré la constante diélectrique (partie dispersive à 1100 MHz) et, constaté que la vitesse de la lumière se comporte de façon "anormale", exactement comme la vitesse du son : elle augmente comme $\text{Log } T$ dans la gamme de température allant de 0,28 K à 4 K. Cette loi met en évidence la forte analogie qui existe entre les propriétés élastiques et les propriétés diélectriques des verres et montre que les défauts sont également très fortement couplés au champ électromagnétique.

Nos résultats impliquent l'existence d'un moment dipolaire associé à la transition entre deux niveaux d'énergie ou, moment induit $\langle p \rangle$ (description du régime résonant) et d'un moment dipolaire permanent $\langle p' \rangle$ (description du régime visqueux). Contrairement au dipole élastique, la valeur du dipole électrique est sensible à la composition du matériau : $\langle p \rangle_{\text{SiO}_2} \approx 0,3 \text{ Debye}$, $\langle p \rangle_{\text{BK7}} \approx 0,7 \text{ Debye}$. Aussi, l'étude de ce moment est-elle plus susceptible de fournir un nouvel élément de réponse au problème de l'origine des défauts dans les verres.

Pour terminer, disons qu'étant donné le couplage très fort entre les défauts et les phonons ou les photons,

on peut penser qu'il existe un couplage indirect entre les défauts eux-mêmes. Cette interaction indirecte est caractérisée par un temps de relaxation τ_2 , temps de relaxation que l'expérience a effectivement pu mettre en évidence récemment. Il est encore un peu tôt pour conclure ; l'idée de ce couplage est neuve et mérite d'être exploitée beaucoup plus en détail. Pour l'instant, l'estimation que nous avons pu faire des moments dipolaires, élastique et électrostatique nous permet de penser que l'interaction d'origine élastique ($E_{int} \propto D^2/2\rho c^2$) et celle d'origine électrostatique ($E_{int} \propto 2\pi\langle p' \rangle \epsilon r$) sont du même ordre de grandeur et peuvent également contribuer au couplage.

De l'ensemble de notre étude, nous pouvons conclure que le modèle des systèmes à deux niveaux qui fait intervenir le processus direct constitue, au niveau phénoménologique, une bonne description de la dynamique des phonons dans les milieux désordonnés à basse température. Nous avons montré qu'il s'agit en fait d'étudier la propagation de phonons dans un milieu résonant et que deux régimes sont possibles et peuvent l'un ou l'autre être dominant : un régime de modes couplés et un régime visqueux.

On ne peut encore dire beaucoup de choses sur l'origine microscopique des défauts. Le modèle des systèmes à deux niveaux constitue en fait une version simplifiée du modèle original (P ; A.H.V.) où une particule traverse par effet tunnel la barrière d'un double puits de potentiel. Dans cette optique, la valeur que nous avons trouvée pour le moment dipolaire ($\langle p \rangle \approx 0,3$ Debye $\approx 0,06$ eÅ) semble exclure l'idée (24) que la "particule soit un électron ou, une paire d'électrons liés". En effet comment imaginer que la distance de tunneling soit si faible (0,06 Å) pour un électron ? Il semble plus probable qu'un grand nombre d'atomes, dont la charge effective serait faible, soit associée à la transition. En tout état de cause, la question est ouverte. Pour y répon-

dre, il serait intéressant de pouvoir modifier la nature des défauts, peut-être par une action chimique ou irradiation par les neutrons.

Dans un proche avenir il nous semble intéressant d'examiner les points suivants :

- compléter l'étude des propriétés diélectriques et l'étendre, avec celle des propriétés élastiques, à d'autres verres ainsi qu'aux polymères ;
- vérifier si certaines expériences possibles sur les systèmes de spins réels (passage adiabatique, génération de phonons monochromatiques) le sont aussi sur les systèmes à deux niveaux ;
- étudier le domaine où $\hbar\Omega \gg k_B T$; dans ce régime, la vitesse du son, si on en croit la théorie doit tendre vers une valeur constante ($\propto \text{Log}(E_{\text{max}}/\hbar\Omega)$), ce qui laisse prévoir une catastrophe infra-rouge lorsque $\Omega \rightarrow 0$ (23) ;
- approfondir l'analyse des résultats dans le cadre du modèle tunnel, analyse où interviennent les variables Δ (énergie d'interaction) et ϵ (énergie d'assymétrie).

Si tous les aspects afférents à l'état vitreux n'apparaissent pas comme parfaitement cristallins, il n'en demeure pas moins que le sujet, très évolutif, est loin d'être amorphe.

R E F E R E N C E S

- 1 - ZELLER R.C., POHL R.C. ;
Phys. Rev. B 4, 2029 (1971)
- 2 - STEPHANS R.B. ;
Phys. Rev. B 8, 2896 (1973)
- 3 - LASJAUNIAS J.C., RAVEX A., VANDORPE M., HUNKLINGER S. ;
Sol. State Comm. (à paraître 1975)
- 4 - LASJAUNIAS J.C., RAVEX A., THOULOZE D., VANDORPE M. ;
Internat. Conf. Phonon Scattering in Solides, Nottingham
1975 (ed. Plenum Press) à paraître.
- 5 - MON K.K., SIEVERS A.J. ;
A paraître.
- 6 - WINTERLING G. ;
Phys. Rev. B, à paraître.
- 7 - THEODORAKOPOULOS N., JÄCKLE J. ;
A paraître.
- 8 - LECHNER R., HUNKLINGER S. ;
Communication personnelle.
- 9 - NARAYANAMURTI V., POHL R.O. ;
Rev. Mod. Phys. 42, 201 (1970)
- 10 - TOOMBS G.A., SHEARD F.W. ;
J. Phys. C 6, 1467 (1973)
- 11 - PAPOULAR M. ;
J. Phys. C 5, 1943 (1972)

- 12 - PHILLIPS W.A. ;
J. Low Temp. Phys. 11, 757 (1973)
- 13 - WHITE G.K. ;
Phys. Rev. Lett. 34, 204 (1975)
- 14 - GOUBAU W.M., TAIT R.H. ;
Phys. Rev. Lett. 34, 1 220 (1975).
- 15 - HUNKLINGER S., v. SHICKFUS M., ARNOLD W., PICHE L.,
DRANSFELD K. ;
Proc. 14th I.C.L.T. - Otaniemi, Finlande, Août 14 (1975)
Vol. 3 - pa 5.
- 16 - JOFFRIN J., LEVELUT A. ;
Le Journal de Physique 36, 811 (1975)
- 17 - ARNOLD W., HUNKLINGER S. ;
A paraître
- 18 - HUNKLINGER S., ARNOLD W. ;
A paraître dans Physical Acoustics - W.P. Mason, Academic
Press, New York 1976.
- 19 - ABRAGAM A. ;
The Principles of Nuclear Magnetism - Oxford University
Press.
- 20 - JACOBSEN E.H., STEVENS K.W.H. :
Phys. Rev. 129, 2036 (1963)
- 21 - JOFFRIN J. ;
Communication personnelle (1975)
- 22 - HUNKLINGER S., ARNOLD W., STEIN S., DRANSFELD K. ;
J. non Cryst. Solids 14, 192 (1974)

- 23 - MAYNARD R. ;
Second Internat. Conf. Phonon Scattering in Solids
Nottingham 1975 (ed. Plenum Press) à paraître.
- 24 - ANDERSON P.W. :
Phys. Rev. Lett. 34, 953 (1975)

