



**Petit four de laboratoire (2 300 K, atmosphère oxydante).
Application à l'étude de l'absorption infrarouge de la
magnésie**

D. Billard, K. Dembinski, A.M. Anthony

► **To cite this version:**

D. Billard, K. Dembinski, A.M. Anthony. Petit four de laboratoire (2 300 K, atmosphère oxydante). Application à l'étude de l'absorption infrarouge de la magnésie. *Revue de Physique Appliquée*, 1979, 14 (12), pp.977-984. <10.1051/rphysap:019790014012097700>. <jpa-00244688>

HAL Id: jpa-00244688

<https://hal.science/jpa-00244688v1>

Submitted on 4 Feb 2008

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

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



HAL Authorization

Classification

Physics Abstracts

07 20H — 42 70 — 63 20 — 78 20D — 78.30

Petit four de laboratoire (2 300 K, atmosphère oxydante). Application à l'étude de l'absorption infrarouge de la magnésie

D. Billard ^(a,b), K. Dembinski ^(b) et A. M. Anthony ^(b)^(a) U.E.R. Sciences Fondamentales et Appliquées, Université d'Orléans 45045 Orléans-Cedex, France.^(b) Centre de Recherche sur la Physique des Hautes Températures, C.N.R.S. 45045 Orléans-Cedex, France.

(Reçu le 6 juillet, accepté le 24 septembre 1979)

Résumé. — Un four à élément chauffant d'oxyde réfractaire (zircone), de très petites dimensions (encombrement extérieur de 0,8 dm³ pour une chambre utile de 2 cm de diamètre), est décrit : il est conçu pour des mesures physiques en atmosphère oxydante jusqu'à 2 300 K. L'application présentée est une étude de l'absorption infrarouge de la magnésie (MgO) entre 900 et 2 400 cm⁻¹. Une analyse en température originale des spectres expérimentaux permet de mettre en évidence des processus d'absorption de réseau à 2, 3, 4 et 5 phonons.

Abstract. — A small electrical furnace using a heating element made of refractory oxide (zirconia) is described (volume 0.8 dm³, working space diameter 2 cm). It allows physical measurements in oxidizing atmosphere up to 2 300 K. As an application, a work on the infrared absorption of magnesia (MgO) from 900 to 2 400 cm⁻¹ is presented. By means of an original temperature analysis of the spectra, lattice absorption processes involving 2 to 5 phonons are evidenced.

1. **Introduction.** — La réalisation de mesures physiques en atmosphère oxydante, à des températures supérieures à 1 900 K, est souvent source de problèmes, car il n'existe pas de four « classique » à résistance électrique travaillant dans ces conditions. Les moyens de chauffage auxquels on peut faire appel — four solaire, four à image, laser de puissance — sont, d'une part onéreux, et d'autre part n'offrent ni une grande zone isotherme ni une bonne stabilité.

Nous avons donc conçu un appareil spécialement destiné à ce genre de mesures et ne présentant pas ces inconvénients. Il s'agit d'un four à élément chauffant en zircone dont les performances en température sont remarquables et uniques (2 300 K) compte tenu de son encombrement extrêmement réduit (0,8 dm³).

Ce four a été utilisé dans un montage optique pour une étude de l'absorption infrarouge de la magnésie, dont les résultats sont ensuite présentés puis analysés à partir d'un modèle théorique simple.

2. **Réalisation du four.** — La technologie des fours à élément de zircone a été développée au Centre de Recherche sur la Physique des Hautes Températures pour résoudre un certain nombre de problèmes industriels ou de laboratoire dans le domaine des

hautes températures (tableau I). A chaque type d'application recherchée correspond un modèle de four spécialement adapté.

La présente réalisation était motivée par le besoin d'un four zircone de petites dimensions pour des mesures de transmission infrarouge et de conductibilité électrique à haute température. Le modèle conçu devait en particulier résoudre certaines contraintes sévères liées à tout montage optique où il faut permettre l'entrée, la sortie et l'alignement des faisceaux lumineux. Le four réalisé (Photographie Fig. 1) répond ainsi aux caractéristiques suivantes :

- chambre utile : diamètre 20 mm,
- dimensions extérieures : diamètre 90 mm, longueur 120 mm, soit un volume de 0,8 dm³,
- température maximum atteinte : 2 300 K (four fermé), 2 000 K (four ouvert),
- puissance maximum dissipée : 1,2 kW,
- longueur de la zone isotherme (à $\pm 20^\circ$) : 20 mm (four ouvert).

Le four est représenté en coupe sur la figure 2. L'élément chauffant (1) est un oxyde réfractaire (zircone stabilisée). Ce matériau est isolant à température ordinaire ($10^{12} \Omega \text{ cm}$), mais sa résistivité varie très fortement avec la température : à 1 500 K elle est de 100 $\Omega \text{ cm}$ et à 2 000 K 1 $\Omega \text{ cm}$. Moyennant un préchauffage de ce matériau jusqu'aux environs

Tableau I. — *Description des fours zircons réalisés.*

[Description of zirconia furnaces built at the C.R.P.H.T. Laboratory.]

Applications		Diamètre de chambre (mm)	Température (K)	Puissance consommée (kW)
Industrie [1]	Frittage	100	2 200	6
	Traitements thermiques			
Laboratoire Sciences des Matériaux [2]	Frittage des céramiques	20 à 45	2 400	1,5 à 4
	Monocristaux			
	Fibres optiques			
	Fusion			
Laboratoire pour l'Espace (Spacelab) [3]	Science des Matériaux dans l'espace	30	2 300	0,4
Mesures physiques (présente réalisation)	Etalonnages pyrométriques	30	2 300	1,2
	Propriétés optiques			
	Conductibilité électrique			
	Dilatométrie			



Fig. 1. — Four zirconie réalisé.

[Photograph of furnace.]

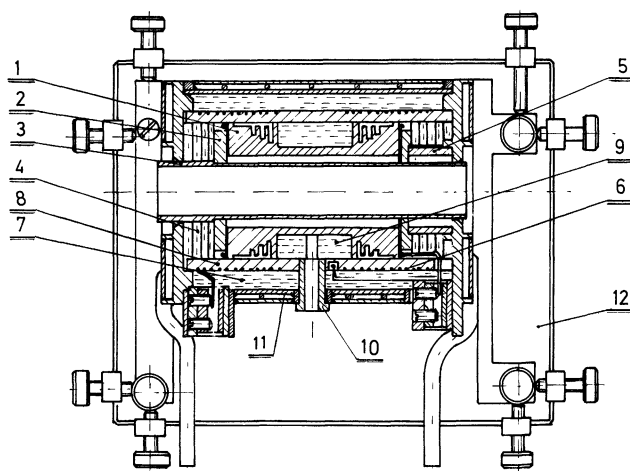


Fig. 2. — Schéma du four (échelle : 1/3).

[Cross-sectional diagram of furnace (scale : 1/3).]

de 1 300 K, il est possible d'y dissiper de l'énergie électrique sous une tension inférieure à 200 V. L'élément a la forme d'un cylindre, et comporte à chaque extrémité des amenées de courant en platine. Son calorifugeage est assuré par du feutre de zircone (4 et 9). Cet élément maintenu en place par les pièces (2) et (5) se trouve à l'intérieur d'un four de préchauffage constitué d'un tube d'alumine (8) portant deux enroulements de platine (6), et lui-même isolé avec du feutre de zircone (7). Un tube de mouflage en alumine (3) sert de support aux échantillons. L'ensemble est enfermé dans une enceinte en acier inox refroidie à l'eau (11) et reposant sur un socle mobile (12). Un trou de visée (10) permet un contrôle pyrométrique de l'élément chauffant. Par construction, ce four peut travailler aussi bien en position verticale qu'en position horizontale.

La figure 3 donne les caractéristiques courant, tension de l'élément chauffant en fonction de la température (pour le four ouvert). La courbe de puissance correspondante (a), ainsi que celle du préchauffage (b), sont portées sur la figure 4. La courbe (a) ne croît qu'à partir de 1 000 K — température à laquelle la zircone commence à devenir conductrice — tandis que la courbe (b) chute après 1 400 K, indiquant que l'élément de zircone prend le relais du préchauffage. Le maximum observé pour (b) à 300 K résulte de l'inertie du four au démarrage.

La figure 5 montre les répartitions axiales des températures pour différentes températures maximum (les mesures n'ont pas dépassé 1 900 K en raison de la limite d'emploi des thermocouples en atmosphère oxydante).

Le fonctionnement du four est entièrement automatisé. Son alimentation électrique comprend deux circuits (Fig. 6). Celui du préchauffage contient

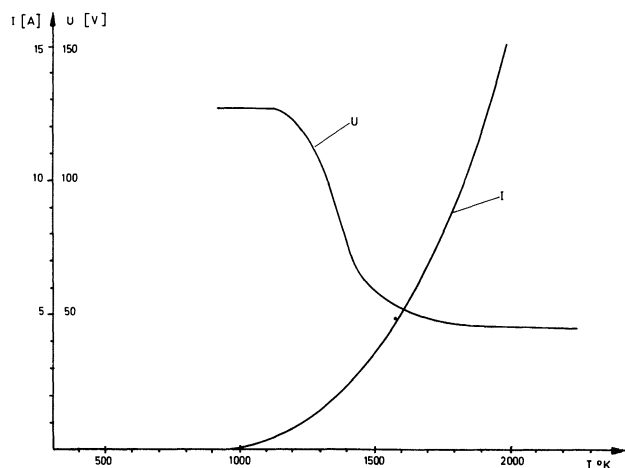


Fig. 3. — Caractéristiques courant (I), tension (U) de l'élément chauffant.

[I - U characteristics of the zirconia heating element.]

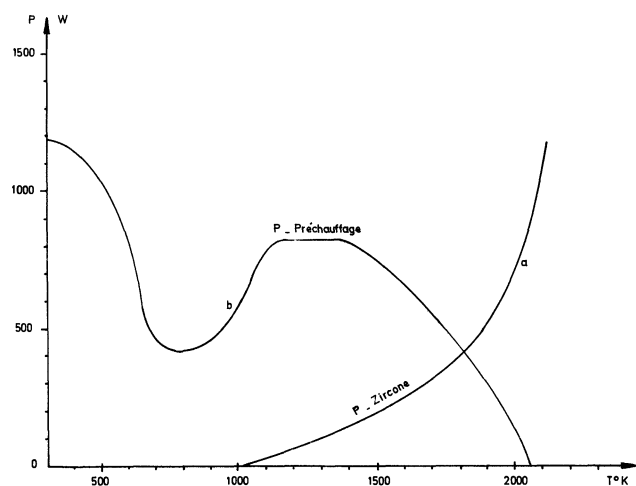


Fig. 4. — Puissance dissipée dans le four en fonction de la température : a) élément chauffant ; b) préchauffage.

[Electrical input as a function of temperature for : a) the heating element ; b) the pre-heating device.]

essentiellement : un transformateur abaisseur de tension (1), un relais de commande (2), deux enroulements chauffants en platine (3) et une régulation de température utilisant un thermocouple (4) associé à un programmeur pyrectron (5) qui commande le relais. Le circuit du four zircone comporte des thyristors (6) alimentant l'élément chauffant (7) et un système régulateur de courant (8). Celui-ci est connecté à un transformateur d'intensité (9) et à un programmeur (10) piloté par un ampèremètre à point de consigne (11). Ainsi le four atteint automatiquement la température désirée grâce à l'affichage d'un point de consigne sur l'ampèremètre. La montée en température programmée dure environ deux heures et demie. La régulation décrite permet une stabilité du chauffage à $\pm 10^\circ$ (écart maximum).

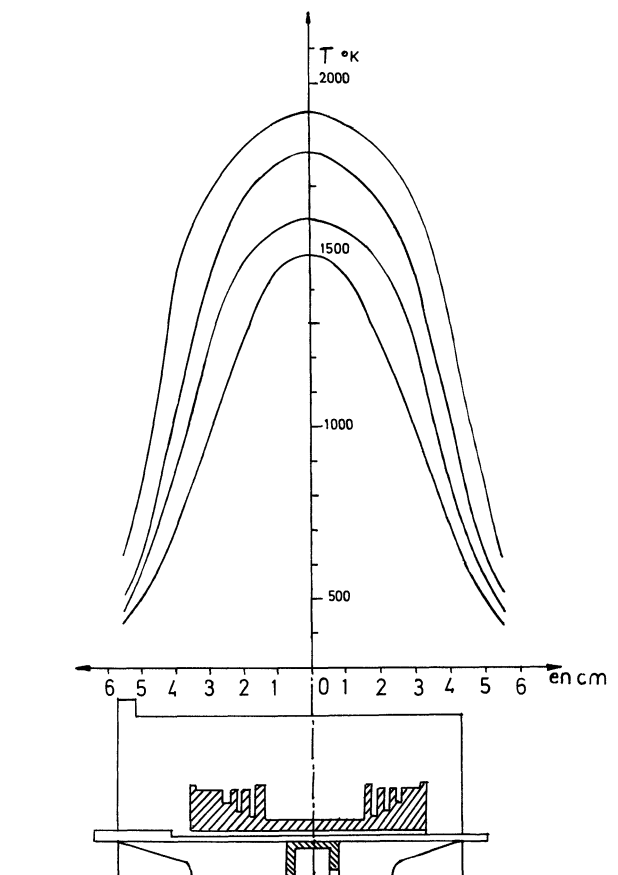


Fig. 5. — Répartition axiale des températures.

[Axial temperature distribution.]

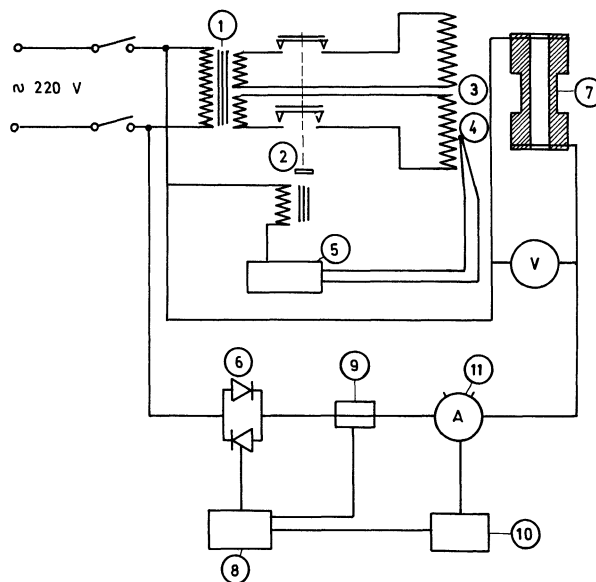


Fig. 6. — Alimentation électrique du four.

[Electrical circuit for furnace.]

3. Application : absorption infrarouge de la magnésie. — Cette étude fait suite aux travaux qui ont été réalisés sur l'absorption infrarouge d'oxydes cristal-

lins dont le comportement avec la température était peu ou pas connu (Al_2O_3 [4-6], TiO_2 [7], LiNbO_3 [8]). Outre l'intérêt expérimental de cette mesure, l'analyse des coefficients d'absorption en fonction de la température est la base d'une méthode qui, seule, permet d'atteindre directement les divers mécanismes impliqués dans l'absorption de réseau [5, 6]. Pour cela, il est nécessaire de disposer de données expérimentales jusqu'à de très hautes températures. Le choix du moyen de chauffage est donc très important. Précédemment, au-dessus de 1 500 K, nos mesures étaient obtenues grâce à un laser de puissance CO_2 ; mais son emploi ne permettait pas d'étudier au-delà de 1 700 K les cristaux d'épaisseur supérieure au millimètre, à cause d'un gradient de température non négligeable dans le matériau. L'utilisation du four zirconie évite cet inconvénient.

3.1 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET RÉSULTATS. —

Le montage optique, déjà évoqué précédemment, est représenté sur la figure 7. L'appareillage est classique : il comprend essentiellement un monochromateur Perkin-Elmer 12 C équipé d'un prisme NaCl et une source globar étalon. La détection du rayonnement issu du globar est synchrone d'un modulateur (C_1) placé en avant de l'échantillon ; le rayonnement thermique propre de celui-ci est ainsi éliminé. L'utilisation d'un autre modulateur (C_2) devant la fente d'entrée du spectromètre est moins courante : elle permet de mesurer directement le rayonnement thermique de l'échantillon, et d'en déduire sa température T par comparaison avec

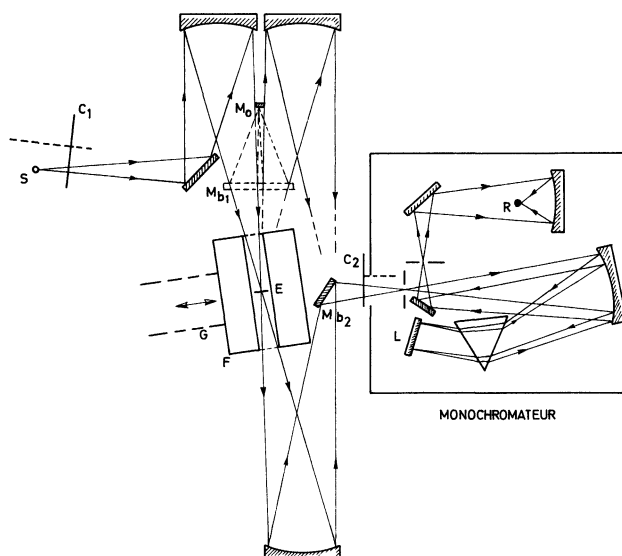


Fig. 7. — Schéma du montage optique destiné aux mesures d'absorption. S : source globar ; R : détecteur ; E : échantillon ; C_1 et C_2 : modulateurs ; M_0 : miroir de référence ; M_{b1} et M_{b2} : miroirs basculants ; F : four avec ses rails de glissement G.

[Schematic drawing of the optical set-up for absorption measurements. S : globar source ; R : detector ; E : sample ; C_1 , C_2 : choppers ; M_{b1} , M_{b2} : movable mirrors ; F : furnace with guide rails G.]

l'émission de la source de température connue T_g [9]. Le rapport n des émissions de l'échantillon et de la

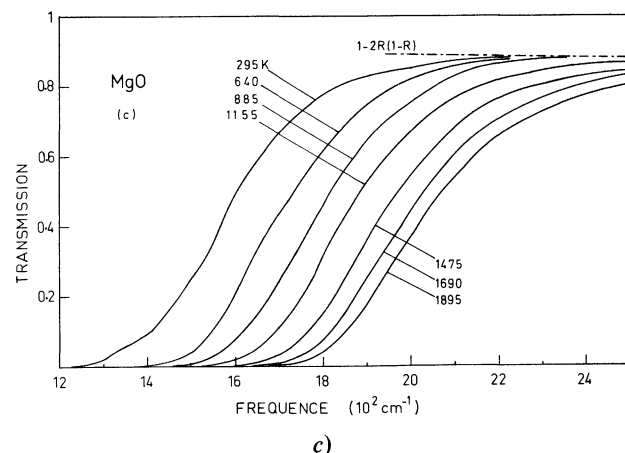
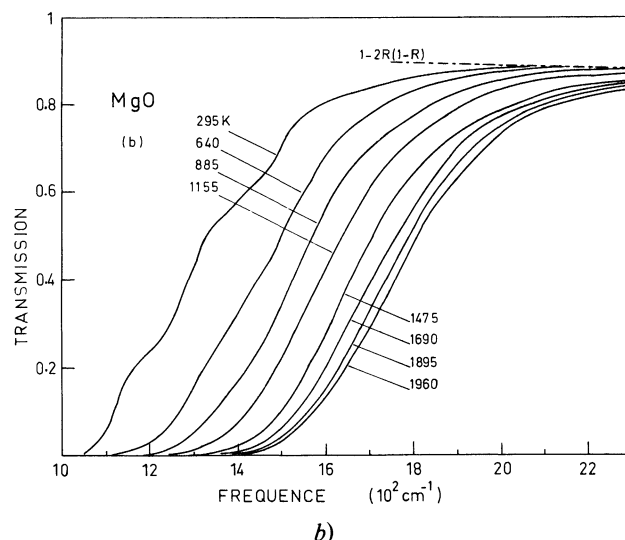
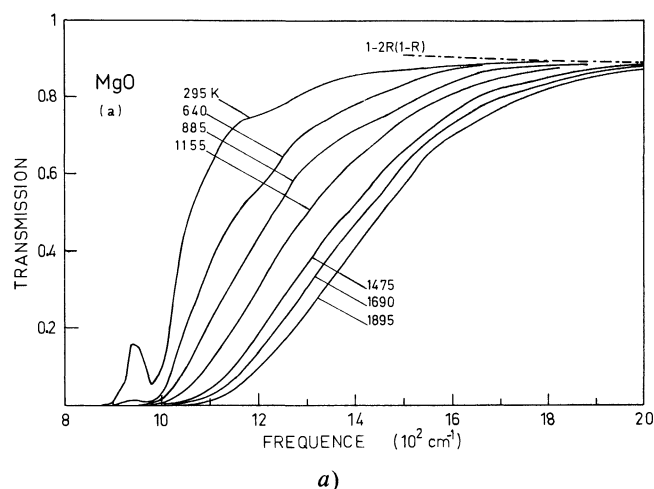


Fig. 8 (a, b, c). — Transmission infrarouge de cristaux de magnésie de différentes épaisseurs e entre 295 et 2 000 K : (a) $e = 0,449$; (b) 3,075 ; (c) 15,71 mm.

[Infrared transmission of MgO crystals of various thicknesses e between 295 and 2 000 K : (a) $e = 0.449$; (b) 3.075 ; (c) 15.71 mm.]

source mesurées par le monochromateur peut en effet s'écrire [10] :

$$n \approx \frac{\varepsilon(\lambda, T)}{\rho \varepsilon_g(\lambda, T_g)} \frac{E_0(\lambda, T) - E_0(\lambda, T_0)}{E_0(\lambda, T_g) - E_0(\lambda, T_0)} \quad (1)$$

où $E_0(\lambda, T)$ représente la luminance monochromatique du corps noir à la température T et à la longueur d'onde de mesure λ , $\varepsilon(\lambda, T)$ et $\varepsilon_g(\lambda, T_g)$ les facteurs d'émission monochromatiques respectifs de l'échantillon et de la source globar, $\varepsilon(\lambda, T)$ valant $1 - R(\lambda, T)$ pour un échantillon monocristallin de facteur de réflexion R opaque à la longueur d'onde λ . T_0 désigne la température ambiante, ρ est un coefficient qui tient compte des pertes par réflexion sur les miroirs du montage.

Les échantillons de magnésie utilisés pour cette étude sont des cristaux de haute pureté ($> 99,95\%$) fournis par Norton (Canada). Ils ont été découpés et polis au laboratoire de façon à obtenir des plaquettes parfaitement transparentes dans le visible, d'épaisseur : 0,449 ; 3,075 ; 15,71 mm. Leurs transmissions infrarouges τ mesurées de 900 à 2 400 cm^{-1} et entre 295 et 2 000 K (température maximum du four ouvert) sont reportées sur les figures 8 (a, b, c). Les

coefficients d'absorption correspondants K , calculés à partir de l'expression :

$$\tau = \frac{(1 - R)^2 \exp(-K e)}{1 - R^2 \exp(-2 K e)} \quad (2)$$

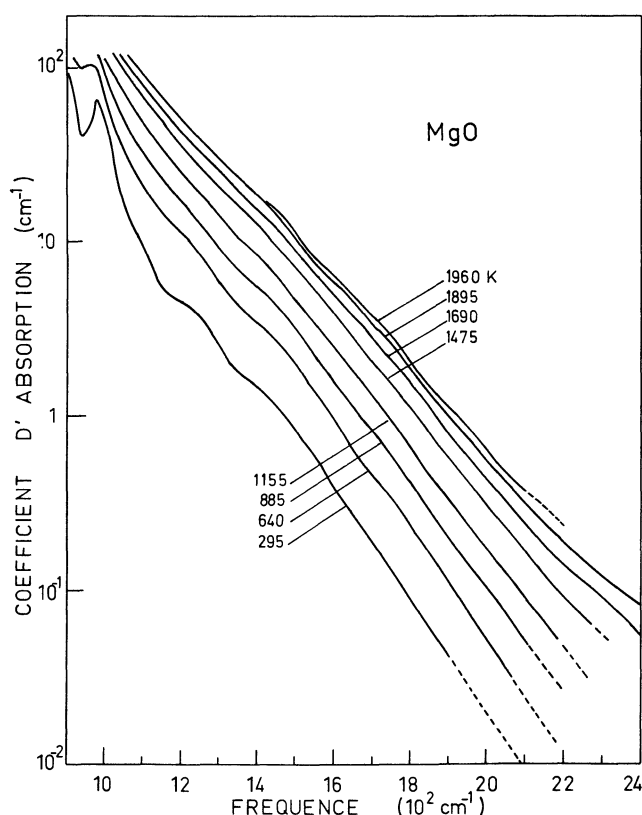


Fig. 9. — Evolution avec la fréquence du coefficient d'absorption infrarouge de la magnésie entre 295 et 2 000 K.

[Experimental frequency dependence of the infrared absorption coefficient of MgO between 295 and 2 000 K.]

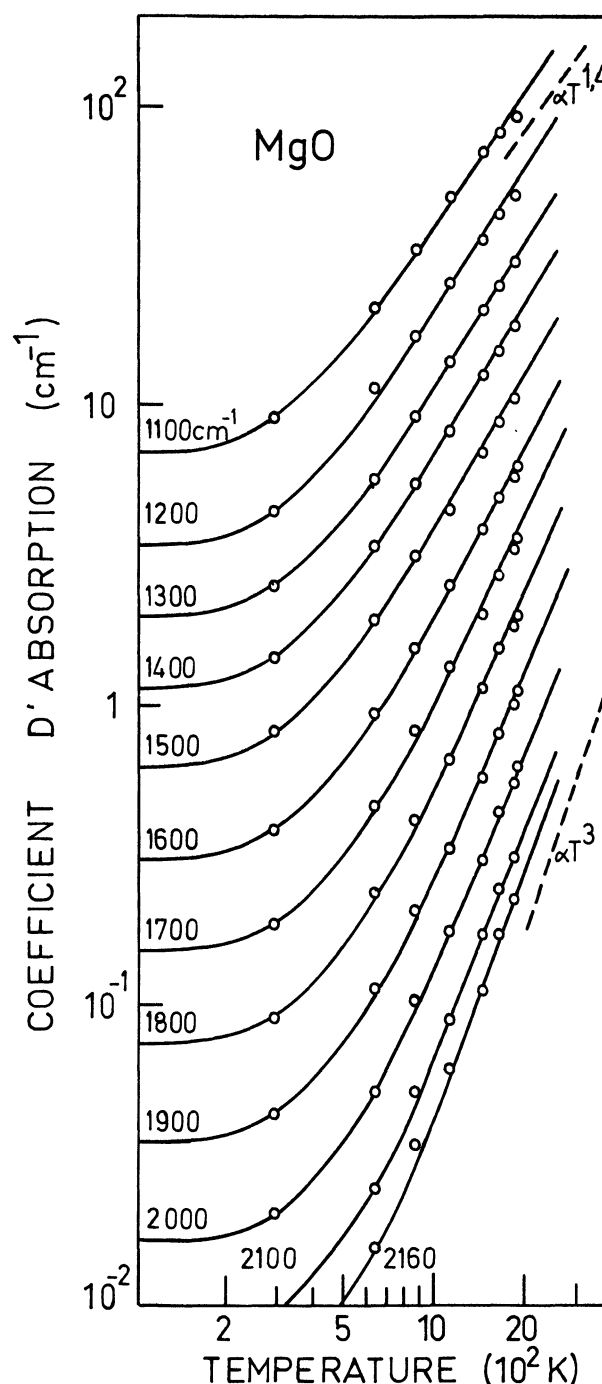


Fig. 10. — Evolution avec la température du coefficient d'absorption infrarouge de la magnésie pour des fréquences s'échelonnant de 1 100 à 2 160 cm^{-1} . Les cercles représentent les données expérimentales ; les courbes sont les résultats de calculs utilisant les équations (6) et (7).

[Temperature dependence of the infrared absorption coefficient of MgO in the range 1 100 to 2 160 cm^{-1} . Circles are present experimental data ; lines are results of calculation from equations (6), (7).]

où e est l'épaisseur du cristal, R le facteur de réflexion évalué d'après [9], sont présentés comme une fonction des fréquences sur la figure 9 et des températures sur la figure 10 ; ils confirment et complètent les données d'autres auteurs [9, 11]. On remarque que les spectres obtenus sont pratiquement *lisses*, sauf à température ambiante où en dessous de $1\,400\text{ cm}^{-1}$ s'élève une légère structure attribuable à des effets de densités d'état et de règles de sélection [6]. Cette structure devient importante en dessous de $1\,000\text{ cm}^{-1}$. A haute température, les données montrent une évolution en T^α , α variant environ de 1,4 à 3 entre $1\,100$ et $2\,160\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 10). Ceci est caractéristique d'une absorption multiphonon mettant en jeu des processus à 2, 3 et 4 phonons.

3.2 ANALYSE DES RÉSULTATS. — Suite au formidable développement des lasers et plus récemment des fibres optiques, les matériaux cristallins transparents ou semi-transparents dans l'infrarouge ont fait l'objet d'un grand nombre d'études [12]. Il est bien connu que leur absorption dans cette région est due au couplage direct ou indirect [6] du rayonnement électromagnétique avec les modes de vibration de réseau du cristal ou phonons. Aux fréquences ω supérieures à la fréquence phonon maximale ω_M , ce couplage se manifeste essentiellement par la création de n phonons à partir d'un photon absorbé (processus d'absorption additif à n phonons), et le coefficient d'absorption s'exprime comme :

$$K = \sum_{n \geq 2} K_n. \quad (3)$$

Chacune des contributions à n phonons K_n n'intervient que pour $\omega \leq n\omega_M$ et est prédominante au voisinage de $(n-1)\omega_M$. Chacune a une dépendance explicite de la température donnée par [6] :

$$K_n(T) = C_n \sum_{Q_1 \dots Q_n} [(N_1 + 1)(N_2 + 1) \dots (N_n + 1) - N_1 N_2 \dots N_n] \delta(\omega - \omega_1 - \omega_2 \dots - \omega_n) \quad (4)$$

où Q_i représente le vecteur d'onde et l'indice de branche du phonon de fréquence $\omega_{Q_i} = \omega_i$ créé au cours du processus d'absorption ; N_i est le facteur de population de phonons :

$$N_i = N(\omega_i, T) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (5)$$

C_n est un coefficient fonction des fréquences.

Les sommes sur Q_1, Q_2, \dots, Q_n introduisent les densités d'état à n phonons [6] dont le calcul peut être assez complexe, compte tenu des règles de sélection implicites sur les vecteurs d'onde. Une approximation simple [13] consiste à remplacer les fréquences ω_i par une fréquence phonon moyenne ω/n . Ainsi, $K_n(T)$ devient :

$$K_n(T) = K_n(0) \left\{ \left[N\left(\frac{\omega}{n}, T\right) + 1 \right]^n - \left[N\left(\frac{\omega}{n}, T\right) \right]^n \right\} \quad (6)$$

se comportant comme T^{n-1} dans la limite des hautes températures $\left(\frac{nkT}{\hbar\omega} > 1\right)$ et nous écrivons le coefficient d'absorption comme

$$K(T) = \xi(T) \sum_{n \geq 2} K_n(T) \quad (7)$$

où $\xi(T)$ est un terme correctif introduit pour tenir compte des effets de dilatation thermique [5].

Sur la base d'un modèle d'Einstein (un seul oscillateur ω_0 , mais dépendant de la température), d'autres auteurs [14] proposent une expression encore plus simple de $K(T)$:

$$K(T) = K_0 \{ [N(\omega_0, T) + 1]^{\omega/\omega_0} - [N(\omega_0, T)]^{\omega/\omega_0} \} \times \exp\left(-A \frac{\omega}{\omega_0}\right). \quad (8)$$

Tableau II. — Paramètres $K_n(0)$ des équations (6) et (7) permettant le meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

[Parameters $K_n(0)$ of equations (6), (7) giving the best agreement with experimental results.]

ω (cm^{-1})	$\frac{\omega}{\omega_M}$ ($\omega_M \simeq 730\text{ cm}^{-1}$)	$K_2(0)$ (cm^{-1})	$K_3(0)$ (cm^{-1})	$K_4(0)$ (cm^{-1})	$K_5(0)$ (cm^{-1})	$\frac{K_2(0)}{K_3(0)}$	$\frac{K_3(0)}{K_4(0)}$
—	—	—	—	—	—	—	—
1 100	1,5	4,1	2,60	—	—	1,58	—
1 200	1,65	1,45	1,82	—	—	$8,0 \times 10^{-1}$	—
1 300	1,8	$7,2 \times 10^{-1}$	1,20	—	—	$6,0 \times 10^{-1}$	—
1 400	1,9	$\sim 2,1 \times 10^{-1}$	$9,0 \times 10^{-1}$	—	—	$2,3 \times 10^{-1}$	—
1 500	2,05	—	$6,1 \times 10^{-1}$	—	—	—	∞
1 600	2,2	—	$2,9 \times 10^{-1}$	$1,25 \times 10^{-2}$	—	—	23,2
1 700	2,35	—	$1,30 \times 10^{-1}$	$1,65 \times 10^{-2}$	—	—	7,9
1 800	2,45	—	$5,9 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-2}$	—	—	4,2
1 900	2,6	—	$2,45 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	—	—	2,45
2 000	2,75	—	$8,9 \times 10^{-3}$	$7,0 \times 10^{-3}$	—	—	1,27
2 100	2,9	—	$\sim 1,9 \times 10^{-3}$	$5,1 \times 10^{-3}$	—	—	0,37
2 160	~ 3	—	—	$3,5 \times 10^{-3}$	$\sim 9 \times 10^{-5}$	—	—

Bien que cette forme permette avec un seul paramètre ajustable ω_0 d'interpréter les données expérimentales, il est plus intéressant d'utiliser les expressions (6) et (7) pour obtenir une décomposition de l'absorption en termes multiphonons.

Comme le montre la figure 10, l'utilisation de ces expressions avec un choix de valeurs appropriées $K_n(0)$ (tableau II) conduit à une bonne interprétation des résultats expérimentaux. Il en ressort que les processus d'absorption mis en jeu sont essentiellement des processus à 2, 3 et 4 phonons, une petite contribution à 5 phonons étant visible seulement à $2\,160\text{ cm}^{-1}$. Ces processus s'avèrent conformes aux prévisions théoriques. Il n'y a plus, par exemple, d'absorption à 2 phonons pour $\omega > 2\omega_M$, et d'absorption à 3 phonons pour $\omega > 3\omega_M$ ($\omega_M \simeq 730\text{ cm}^{-1}$ pour MgO). Les rapports $\frac{K_2(0)}{K_3(0)}$ et $\frac{K_3(0)}{K_4(0)}$ décroissent continuellement avec la fréquence.

D'après l'expression (4), l'évolution avec la fréquence des termes $K_n(0)$ est conditionnée par les densités d'états à n phonons ($g_n(\omega)$) et aussi par les coefficients C_n , mais dans une moindre mesure [6]. Ainsi, on peut remarquer (Fig. 11) que $K_4(0)$ présente un maximum autour de $1\,700\text{ cm}^{-1}$, alors qu'un maximum est prévisible pour $g_4(\omega)$ vers $4 \times 410\text{ cm}^{-1}$: (410 cm^{-1} : maximum très pointu de la densité d'état à 1 phonon [15]). De même, puisqu'on s'attend pour $g_3(\omega)$ à un maximum vers $1\,230\text{ cm}^{-1}$ ($3 \times 410\text{ cm}^{-1}$), on devrait en voir l'effet sur $K_3(0)$. On observe seulement un ralentissement de la pente $\frac{dK_3(0)}{d\omega}$ pouvant conduire à un maximum au voisinage de $1\,000\text{ cm}^{-1}$. Les approximations de notre modèle et l'influence des coefficients C_n sont à l'origine de ces différences.

4. Conclusion. — L'accord global obtenu avec la théorie souligne l'intérêt de notre méthode qui permet à partir d'une analyse en température simple des données expérimentales, de séparer les différents processus multiphonons impliqués dans l'absorption. Certes, nous n'avons pas pris en compte le calcul des densités d'état de phonons ; celles-ci peuvent avoir une incidence non négligeable sur la dépendance en température du coefficient d'absorption [6].

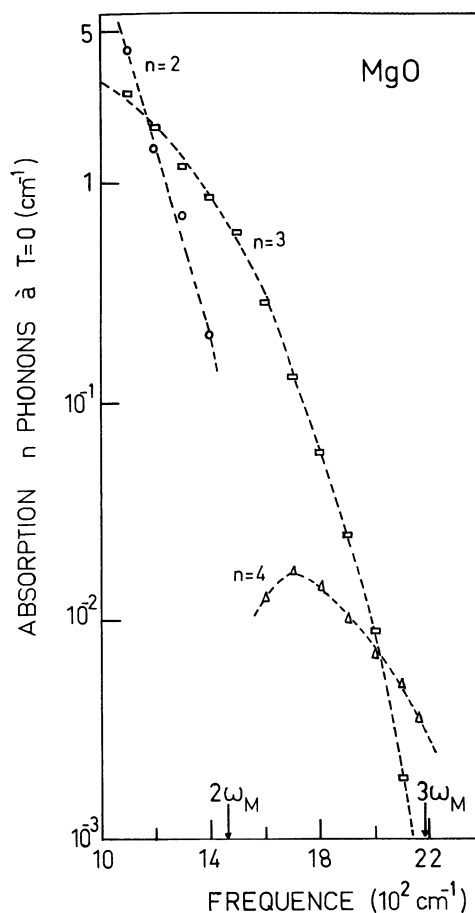


Fig. 11. — Représentation en fonction de la fréquence des termes $K_n(0)$ du tableau II pour $n = 2, 3, 4$. Les courbes pointillées visualisent la dépendance en fréquence.

[Terms $K_n(0)$ of table II as functions of frequency for $n = 2, 3, 4$. Dashed lines serve as guides to visualize the frequency dependence.]

Cependant, nous pensons que le modèle utilisé est parfaitement adapté pour donner les informations essentielles sur la nature et le comportement des mécanismes d'absorption infrarouge mis en jeu.

Rappelons que cette étude n'a pu être menée à bien que grâce au four zircone « miniaturisé » qui a été décrit. Son intérêt est évident pour la réalisation d'un bon nombre de mesures physiques qui n'ont jamais été abordées, faute de disposer d'un tel appareillage.

Bibliographie

- [1] WATTINE, F., DUPONT, L., DEMBINSKI, K. et ANTHONY, A. M., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **273** (1971) 396.
ANTHONY, A. M., DEMBINSKI, K. et DUPONT, L., *Sciences of ceramics* **7** (1973) 137.
- [2] FAUCHER, M., DEMBINSKI, K. et ANTHONY, A. M., *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.* **6** (1969) 17.
ANTHONY, A. M., *L'Industrie Céramique* **686** (1975) 483.
- [3] ANTHONY, A. M., DEMBINSKI, K., DUNAND, J. L., DUPONT, L. et MOTTU, R., *Ceramurgia Int.* **3** (1977) 29.
- [4] BILLARD, D. et PIRIOU, B., *Mat. Res. Bull.* **9** (1974) 943.
- [5] GERVAIS, F., BILLARD, D. et PIRIOU, B., *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.* **12** (1975) 58.
- [6] BILLARD, D., GERVAIS, F. et PIRIOU, B., *Phys. Status Solidi (b)* **75** (1976) 117.

- [7] BILLARD, D., SIMONATO, J. et PIRIOU, B., *High Temp. High Press.* **8** (1976) 437.
 - [8] GERVAIS, F., SERVOIN, J. L. et BILLARD, D., Proceedings of the International Conference on Lattice Dynamics, Ed. Flammarion, Paris (1977) 136.
 - [9] PIRIOU, B., Thèse, Paris (1968).
 - [10] GERVAIS, F., Thèse, Orléans (1973).
 - [11] GROTH, V. R., *Ann. der Phys.* **6** (1960) 328.
 - [11] OPPEINHEM, U. P. et GOLDMAN, A., *J. Opt. Soc. Am.* **54** (1964) 127.
 - [12] Voir par ex. : *Optical Properties of Highly Transparent Solids*, édité par Mitra, S. S. et Bendow, B. (Plenum Press, New York) 1975.
 - [13] Voir [6] et les références incluses dans cet article.
 - [14] BENDOW, B., *Appl. Phys. Lett.* **23** (1973) 133.
 - [14] LIPSON, H. G., BENDOW, B., MASSA, N. E. et MITRA, S. S., *Phys. Rev.* **B 13** (1976) 2164.
 - [15] PECKAM, G., *Proc. Phys. Soc.* **90** (1967) 657.
-