



Chaleurs spécifiques à basses températures (1 à 300° K)

E. Gmelin

► To cite this version:

E. Gmelin. Chaleurs spécifiques à basses températures (1 à 300° K). Physique [physics]. Faculte des Sciences de l'Université de Grenoble, 1968. Français. <NNT : >. <tel-01219334>

HAL Id: tel-01219334

<https://hal.science/tel-01219334v1>

Submitted on 30 Nov 2015

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

T0033 1968/DS1 1968.2
T H E S E S (043) DE

présentées à la

FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

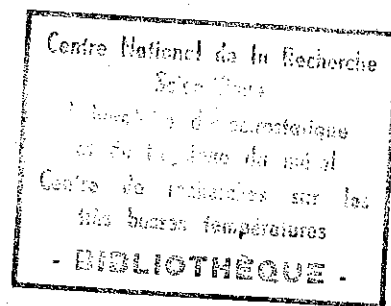
pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES (Mention Sciences Appliquées)

par

Eberhard GMELIN

1ère THESE



CHALEURS SPECIFIQUES A BASSES TEMPERATURES (1 à 300°K)

- (A) - de l'oxyde de Beryllium irradié et recuit et étude des processus de la diffusion de l'He dans l'oxyde de Beryllium.
- (B) - des oxydes alcalino terreux et de quelques-uns de leurs mélanges.

2ème THESE

L'EFFET SHUBNIKOV - DE HAAS DANS LES SEMICONDUCTEURS

Soutenues le 21 Octobre 1968 devant la Commission d'Examen

Monsieur le Doyen	- BONNIER	- Président
MM	- DREYFUS)	
	- LACAZE)	Examineur
	- MAYNARD)	

LISTE DES PROFESSEURSDOYEN HONORAIRE : M. MORETDOYEN : M. BONNIERPROFESSEURS TITULAIRES :

MM. NEEL Louis	Chaire de Physique Expérimentale
HEILMANN René	Chaire de Chimie
KRAVTCHENKO Julien	Chaire de Mécanique Rationnelle
CHABAUTY Claude	Chaire de Calcul Différentiel et Intégral
BENOIT Jean	Chaire de Radioélectricité
CHENE Marcel	Chaire de Chimie Papetière
FELICI Noël	Chaire d'Electrostatique
KUNTZMANN Jean	Chaire de Mathématiques Appliquées
BARBIER Reynold	Chaire de Géologie Appliquée
SANTON Lucien	Chaire de Mécanique des Fluides
OZENDA Paul	Chaire de Botanique
FALLOT Maurice	Chaire de Physique Industrielle
KOSZUL Jean-Louis	Chaire de Mathématiques
GALVANI O.	Mathématiques
MOUSSA André	Chaire de Chimie Nucléaire
TRAYNARD Philippe	Chaire de Chimie Générale
SOUTIF Michel	Chaire de Physique Générale
CRAYA Antoine	Chaire d'Hydrodynamique
REULOS R.	Théorie des Champs
BESSON Jean	Chaire de Chimie
AYANT Yves	Physique Approfondie
GALLISSOT	Mathématiques
Melle LUTZ Elisabeth	Mathématiques
BLAMBERT Maurice	Chaire de Mathématiques
BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
MICHEL Robert	Chaire de Minéralogie et Pétrographie
BONNIER Etienne	Chaire d'Electrochimie et d'Electrométallurgie
DESSAUX Georges	Chaire de Physiologie Animale
PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et Electrotechnique
YOCOZ Jean	Chaire de Physique Nucléaire Théorique
DEBELMAS Jacques	Chaire de Géologie Générale
GERBER R.	Mathématiques
PAUTHENET R.	Electrotechnique
VAUQUOIS B.	Chaire de calcul électronique

PROFESSEURS TITULAIRES (Suite)

MM.	BARJON R.	Physique Nucléaire
	BARBIER Jean-Claude	Chaire de Physique
	SILBER R.	Mécanique des Fluides
	BUYLE-BODIN Maurice	Chaire d'Electronique
	DREYFUS B.	Thermodynamique
	KLEIN J.	Mathématiques
	VAILLANT F.	Zoologie et Hydrobiologie
	ARNAUD Paul	Chaire de Chimie
	SENGEL P. C	Chaire de Zoologie
	BARNOUD F.	Chaire de Biosynthèse de la Cellulose
	BRISSENEAU P.	Physique
	GAGNAIRE	Chaire de Chimie Physique
Mme	KOFLER L.	Botanique
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	PEBAY-PEROUA J.C.	Physique
	RASSAT A.	Chaire de Chimie Systématique
	DUCROS P.	Chaire de Cristallographie Physique
	ODDU Jacques	Chaire de Mécanique Appliquée I.U.T.
	ANGLES D'AURIAC P.	Mécanique des Fluides
	LACAZE A.	Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	GIDON P.	Géologie et Minéralogie
	GIRAUD P.	Géologie
	PERRET R.	Servomécanisme
Mme	BARBIER M.J.	Electrochimie
Mme	SOUTIF J.	Physique
	COHEN J.	Electrotechnique
	DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides
	GASTINEL A.	Mathématiques Appliquées
	GLENAT R.	Chimie
	BARRA J.	Mathématiques Appliquées
	COUMES A.	Electronique
	PERRIAUX J.	Géologie et Minéralogie
	ROBERT A.	Chimie Papetière
	BIAREZ J.P.	Mécanique Physique
	BONNET G.	Electronique
	CAUQUIS G.	Chimie Générale
	BONNETAIN L.	Chimie Minérale
	DEPOMMIER P.	Etude Nucléaire et Génie Atomique
	HACQUES Gérard	Calcul Numérique
	POLOUJANOFF M.	Electrotechnique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	NAPP-ZINN	Botanique
	RODRIGUES Alexandre	Mathématiques Pures
	STANDING Kenneth	Physique Nucléaire

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	LANCIA Roland	Physique Atomique
Mme	KAHANE J.	Physique
	DEPORTES C.	Chimie
Mme	BOUCHE L.	Mathématiques
	SARROT-REYNAUD	Géologie Propédeutique
Mme	BONNIER M.J.	Chimie
	KAHANE A.	Physique Générale
	DOLIQUE J.M.	Electronique
	BRIERE G.	Physique M.P.C.
	DESRE G.	Chimie S.P.C.N.
	LAJZEROWICZ J.	Physique M.P.C.
	VALENTIN P.	Physique M.P.C.
	BERTRANDIAS J.P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
	LAURENT P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
	CAUBET J.P.	Mathématiques Pures
	PAYAN J.J.	Mathématiques
Mme	BERTRANDIAS F.	Mathématiques Pures M.P.C.
	LONGUEUE J.P.	Physique
	NIVAT M.	Mathématiques Appliquées
	SOHM J.C.	Electrochimie
	ZADWORY F.	Electronique
	DURAND F.	Chimie Physique
	CARLER G.	Biologie Végétale
	AUBERT G.	Physique M.P.C.
	DELPUECH J.J.	Chimie Organique
	PFISTER J.C.	Physique C.P.E.M.
	CHIBON P.	Biologie Animale
	IDELMAN S.	Physiologie Animale
	BOUVARD Maurice	Hydrologie
	RICHARD Lucien	Botanique
	PELMONT Jean	Physiologie Animale
	BLOCH D.	Electrotechnique I.P.
	BOUSSARD J. Claude	Mathématiques Appliquées I.P.
	MOREAU René	Hydraulique I.P.
	BRUGEL L.	Energétique I.U.T.
	SIBILLE R.	Construction Mécanique I.U.T.
	ARMAND Yves	Chimie I.U.T.
	BOLLIET Louis	Informatique I.U.T.
	KUHN Gérard	Energétique I.U.T.
	GERMAIN Jean-Pierre	Construction Mécanique I.U.T.
	CONTE René	Thermodynamique
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	PIERY Yvette	Biologie Animale

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. SAWCZUK A.	Mécanique des Fluides
CHEEKE J.	Thermodynamique
YAMADA O.	Physique du Solide
NATR Lubomir	B.M.P.V.
NAYLOR Arch	Physique Industrielle
SILBER Léo	Radioélectricité
NAZAKI Akihiro	Mathématiques Appliquées
RUTLEDGE Joseph	Mathématiques Appliquées
DONOHU Paul	Physique Générale
EGGER Kurt	B.M.P.V.

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

Le travail effectué dans ce mémoire a été effectué dans les Laboratoires du Centre de Recherche sur les Très Basses Températures, dirigé par Monsieur le Doyen WEIL. Après m'avoir tracé la voie dans laquelle je devais m'engager, Monsieur le Doyen WEIL n'a cessé de me prodiguer ses conseils ses encouragements et l'appui de sa haute compétence dans l'ambiance dynamique et cordiale qu'il savait créer autour de lui. Je lui adresse ma très profonde gratitude et un sincère hommage.

Je prie Monsieur le Doyen BONNIER de bien vouloir agréer l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour l'intérêt bienveillant qu'il a accordé à ce travail et pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter la Présidence du Jury de cette thèse.

Les conseils et suggestions de M. le Professeur DREYFUS, Directeur du Laboratoire, m'ont toujours été précieux et utiles ; je voudrais qu'il soit convaincu de ma profonde gratitude.

J'adresse tous mes remerciements à M. le Professeur LACAZE pour l'intérêt qu'il a toujours apporté à ce travail ainsi que pour son aide lors de la réalisation du montage cryogénique.

Je suis heureux d'exprimer ici ma reconnaissance à M. MAYNARD, Maître-Assistant pour son aide amicale et pour ses fructueuses discussions, et également pour le plaisir qu'il m'a fait de participer à cette commission d'examen.

Je ne puis oublier la précieuse et amicale collaboration de M. GENESTE, qui s'est chargé avec soin de la microscopie électronique de mes échantillons.

Je suis reconnaissant envers M. ELSTON, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, pour les entretiens nombreux et profitables, et envers M. BARBAU, qui a bien voulu mettre à mon service ses connaissances et ses appareils.

Je remercie enfin M. VITTER, de l'Institut d'Electrochimie, M. SCHAUB, du C.E.A. - GRENOBLE qui se sont chargés de la fabrication des échantillons.

Enfin je ne saurais pas dire le prix de l'aide efficace autant qu'amicale que j'ai constamment trouvée auprès de mes camarades chercheurs, particulièrement MM. KEYSTON, GOBRECHT, VEYSSIE, SOULETIE et MARCUCCI, ainsi qu'à toutes personnes qui me sont venues en aide avec une sympathique obligeance ; je citerai plus particulièrement M. FAURE-BRAC et ses techniciens, Melle NEDELKA du groupe de calcul de l'Institut de Mathématique Appliquée, M. MICHOUPLIER, du groupe de R.P.E. de l'Université de Grenoble, et MMes NAZET et JULLIEN qui ont assuré la dactylographie de ce mémoire avec soin.

Ainsi, ce fut un grand plaisir pour moi d'avoir pu effectuer ce séjour à GRENOBLE.

A mes Parents

TABLE DES MATIERES

CHALEURS SPECIFIQUES A BASSES TEMPERATURES (1 à 300°K)

A - DE L'OXYDE DE BERYLLIUM IRRADIE ET RECUIT ET ETUDE DES
PROCESSUS DE LA DIFFUSION DE L'HELIUM DANS L'OXYDE DE
BERYLLIUM

B - DES OXYDES ALCALINO TERREUX ET DE QUELQUES UNS DE
LEURS MELANGES

CHAPITRE I.....	I- 1 à 4
INTRODUCTION.....	
CHAPITRE II.....	II - 1 à 12
<i>Préparation et propriétés de nos échantillons</i>	
CHAPITRE III.....	III - 1 à
<i>Techniques expérimentales utilisées</i>	
CHAPITRE IV.....	IV - 1 à 39
<i>Mesures et Résultats sur le comportement de l'hélium dans le BeO irradié</i>	
CHAPITRE V.....	V - 1 à 24
<i>Chaleurs spécifiques des oxydes alcalino-terreux</i>	
CHAPITRE VI.....	VI- 1 à 9
<i>Anomalies de la chaleur spécifique dans le BeO et MgO ; Chaleur spécifique des mélanges des oxydes</i>	
ANNEXES I A IV.....	A - 1 à 14
CONCLUSION.....	
BIBLIOGRAPHIE.....	

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

=====

L'intérêt porté par les ingénieurs et physiciens à l'oxyde de Béryllium s'est accru considérablement ces quelques dernières années et le BeO trouve de plus en plus une application très vaste et variée dans les différents domaines de la sciences et spécialement dans la technique d'énergie nucléaire. Cet intérêt résulte de l'unique combinaison des propriétés physiques et nucléaires favorable de ce réfractaire (nous les décrirons ~~en~~ en appendice*) qui le désigne à priori comme un excellent matériel constructif des réflecteurs et des modérateurs dans les réacteurs nucléaires.

Ces propriétés sont également à l'origine des applications multiples dans les technologies d'avant-garde : l'aviation, l'électronique et l'espace (voir en appendice).

Malgré tous les avantages de BeO, il faut dire que les effets d'irradiations aux différentes températures constituent toujours la limite essentielle, ce qui est plus grave pour l'application facile de BeO dans les piles modernes. C'est la formation des gaz de fission sous irradiation forte aux neutrons avec l'effet de la température de fonctionnement du réacteur qui ont les conséquences les plus lourdes pour l'utilisation de BeO.

C'est donc en face de ce problème important d'un aspect plutôt technologique) que nous nous sommes proposé d'étudier quantitativement l'évolution de ces gaz (Hélium surtout) formés dans le BeO et qui apparaissent au cours du recuit à haute température. Pour éclaircir ce mécanisme de

*) Cet appendice est sous forme d'un volume séparé;

diffusion de gaz et de formation des bulles de gaz dans BeO,
nous avons donc entrepris notre étude*). Celle-ci a été faite
moins avec le but de trouver des caractéristiques meilleures
pour l'application qu'en vue d'une explication de la physique
de ce problème. Nous avons réalisé cette étude avec les
moyens suivants :

- mesures de la chaleur spécifique à basse température du gaz
précipité dans les bulles ;
- examen des échantillons au microscope électronique ;
- traitements thermiques avec récupération des gaz sortant des
échantillons lors du recuit ;

Ainsi le bilan complet des gaz de fission dans nos
échantillons était toujours connue.

Nos échantillons n'étant pas très purs, nous avons
constaté sur beaucoup d'entre eux des anomalies de leur cha-
leur spécifique à basse température. Tout d'abord nous avons
pensé qu'il s'agissait de l'influence des autres oxydes
alcalino-terreux (MgO et CaO)**) contenus entre 0,5 et 2 %

*) Ces expériences ont été prévues il y a quelques années déjà
(dès 1960) par le C. E. A. Mais les premiers essais ont échoué
car il a été impossible de mesurer les chaleurs spécifiques
des échantillons irradiés à cause de leur fort rayonnement,
provoquant l'échauffement de l'échantillon dans le calori-
mètre en quelques minutes de 1 à 4°K. Trois à quatre ans plus
tard l'activation initiale avait considérablement diminuée et
les mesures pouvaient être effectuées. Mais pour cela nous
étions un peu gênés et aussi limités par la façon de traiter
les échantillons car nous n'avons plus pu irradier de nouveaux
échantillons, qui nous paraissaient intéressants dans un délai
raisonnable (une année).

**) par l'intermédiaire d'une interaction dipolaire entre les
atomes.

dans nos échantillons de BeO. Cela nous a amené à étudier leur chaleur spécifique également.

Etant donné qu'aucun renseignement sur les chaleurs spécifiques des oxydes des alcalino-terreux n'a été trouvé dans la littérature nous avons décidé d'élargir notre programme : nous avons mesuré d'une part les chaleurs spécifiques de tous les oxydes des alcalino-terreux entre 1,2 et 300°K (MgO, CaO, SrO, BaO) et d'autre part de quelques uns de leurs mélanges pour trouver une explication à ces anomalies.

Cependant, ces dernières mesures n'ont pas apporté les explications espérées. Cela nous a laissé penser ensuite à un effet dû aux impuretés magnétiques décelées dans le BeO et le MgO. Ceci a été soutenu par le fait que les chaleurs spécifiques dépendaient du champ magnétique appliqué. Les résultats de cette dernière série de mesures ont été encore complétés par des expériences R.P.E. sur les échantillons en question.

Au terme de ce bref résumé le plan de notre travail s'ordonne comme suit :

CHAPITRE II -

Nous décrirons brièvement la fabrication des échantillons utilisés (BeO, MgO, CaO, SrO, BaO) et ferons un bref rappel des propriétés physiques des oxydes des alcalino-terreux.

CHAPITRE III -

Il sera consacré à la description de l'appareillage de mesure de chaleur spécifique et aux différentes techniques expérimentales mises en oeuvre.

CHAPITRES IV A VI -

Ils présenteront les résultats expérimentaux obtenus :

- sur les échantillons de BeO irradiés et recuits
- sur BeO, MgO, CaO, SrO et BaO pur
- sur les mélanges et les anomalies, leurs discussions et les conclusions que nous pouvons en tirer.

Remarque :

Pour que le lecteur trouve plus facilement les passages qui l'intéressent, nous avons fait précéder chaque chapitre d'un plan détaillé et d'un résumé.

De plus, nous avons donné aux tables et aux figures les numéros correspondants aux pages entre lesquelles elles ont été intercalées. (ex : la figure II - 13/14 se trouvera entre la page II - 13 et II - 14).

CHAPITRE II

PREPARATION ET PROPRIETES DE NOS ECHANTILLONS

Résumé :

Nous donnons le mode de fabrication de nos échantillons de BeO (3 types, leurs analyses, les conditions d'irradiation ainsi qu'une table, montrant toutes les caractéristiques des échantillons exploités (§ 1).

De même, nous décrivons la fabrication, les résultats d'analyse, et les caractéristiques des échantillons de MgO, CuO, SrO, BaO utilisées. Nous faisons le point sur quelques unes de leurs propriétés physiques (constantes électriques, densité, chaleurs spécifiques) qui nous intéressent. Une table montre également tous les échantillons mesurés (§ 2).

Le dernier paragraphe 7 décrit les échantillons d'oxydes mélangés que nous avons exploités.

De plus, nous montrons les détails de la construction d'une matrice pour la compression d'une poudre et nous faisons quelques remarques sur les processus de frittage de nos échantillons.

TABLE DES MATIERES -

1. - <u>OXYDE DE BERYLLIUM</u>	3
1.1 - <u>Fabrication et analyses</u>	3
1.2 - <u>Irradiations et recuits</u>	4
1.3 - <u>Caractéristiques physiques</u>	5
2. - <u>OXYDES DES ALCALINO-TERREUX</u>	6
2.1 - <u>Caractéristiques physiques</u>	6

2.1.1 - Structure cristallographique.....	6
2.1.2 - Propriétés thermodynamiques.....	6
2.1.3 - Propriétés mécaniques.....	7
2.2 - <u>Fabrication et analyses</u>	8
3.- <u>MELANGES DES OXYDES</u>	11

4. - OXYDE DE BERYLLIUM

4.1 - Fabrication et analyses

Les échantillons ont été fournis par le C. E. N. Saclay. Ils proviennent des briques de BeO frittées de qualité nucléaire (I-71). Ils diffèrent essentiellement par la densité et le mode de frittage et peuvent être classés en 3 types différents:

- Type A, fritté sous charge de forte densité (I-5) ; la poudre employée provient de la calcination de $\text{Be}(\text{OH})_2$ vers 1000°C dans un creuset de silice ; cristallites obtenues 20 à 60 μ . Le frittage sous pression à chaud de cette poudre se fait dans un moule de graphite vers 1750°C à l'aide d'un chauffage à induction IF et une pression de 170 kg/cm^2 appliqué graduellement et maintenue pendant 2 h (I-71).
- Type B ; fritté naturel de densité plus faible ; la mise en forme à la presse précède le frittage qui se fait vers 1600°C . Pour faciliter le frittage CuO et MgO est ajouté en faible pourcentage (II-31.).
- Type C' ; fritté sous charge de faible densité ; fabrication comme type A.

La teneur en impuretés métalliques est montrée à la table II-3, qui donne l'analyse moyenne des impuretés principales pour un échantillon du type B ; il n'y a pas de différence importante d'un échantillon à l'autre. Par contre, les échantillons frittés sous charge (type A et C') contiennent du carbone (II-29) en quantité mal connue, qui pourrait atteindre 500 p.p.m. (II-102). La quantité des impuretés en métalloïdiques est inconnue.

Tableau des échantillons

N° de la manip	Type d'échantillon	Com - position	ρ [g/cm ³]	flux $10^{19} n_r$	T_{craad} [°C]	masse, nombre molen	dimensions diam. ϕ longueur L (mm)	T_{recuit} [°C]	t temps [h]	m_{He} [mm ³]	Gamme de mesure
M33	X15	BeO-0.6 %CaO	2.65	6	< 100	3.1150	$\phi 29$ -L50	—	—	—	> 4
3	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	1-4
1	X16/1	"	2.68	5.6	"	3.3929	"	—	—	—	> 4
2	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	1-4
6	"	"	"	"	"	"	"	1100	5	102	1-4
7	"	"	"	"	"	"	"	"	"	36	"
8	"	"	"	"	"	"	"	"	"	5	"
12	"	"	"	"	"	3.4090	$\phi 29$ -L50	1200	7	177	"
13	"	"	"	"	"	"	"	"	5	38	"
43	"	"	"	"	"	2.4917	"	1300	"	131	"
45	"	"	"	"	"	2.4829	"	1400	"	220	"
51	"	"	"	"	"	2.2107	"	1500	"	72	"
9	X16/2	"	"	"	"	3.4127	$\phi 29$ -L50	—	—	—	1-4
15/23	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	0.3-1.2
27	"	"	"	"	"	"	"	400	5	62	1-10
28	"	"	"	"	"	"	"	600	"	60	"
29	"	"	"	"	"	"	"	800	"	16	"
32	"	"	"	"	"	"	"	1000	"	9.5	1-4
42	"	"	"	"	"	3.1690	$\phi 29$ -L<50	1100	"	18	"
44	"	"	"	"	"	2.7968	"	1200	"	125	"
50	"	"	"	"	"	2.1667	"	1300	"	127	"
52	"	"	"	"	"	1.9314	"	1400	"	150	"
14	X17/1	"	"	3.8	"	3.4524	$\phi 29$ -L50	—	—	—	1-4
"	"	"	"	"	"	"	"	600	5	25	—
"	"	"	"	"	"	"	"	800	5	2.1	—
"	"	"	"	"	"	"	"	800	5	0.9	—
"	"	"	"	"	"	"	"	800	10	1	—
"	"	"	"	"	"	"	"	1150	5	16.7	—
"	"	"	"	"	"	"	"	1150	20	8.8	—
83	G650	"	2.78	3	1000		$\phi 11$ -L50	—	—	—	1-4
84	"	"	"	"	"		"	1200	24	—	"
85	G676	"	"	—	—		"	—	—	—	"
16	X737	0.5%CaO	2.84	15 à 17	900	1.5933	$\phi 18$ -L60	—	—	—	"
17	X739	—	2.97		"	1.6643	trou axial $\phi 4$	—	—	—	"
18	X741	0.8%MgO	2.89		"	1.6511		—	—	—	"
41	X735	0.5%CaO	2.55		"	1.4460		—	—	—	"
10/11	G	0.6%CaO	2.81	—	—	0.6910	$\phi 16$	—	—	—	1-40
82	G	"	"	—	—	"	"	1300	2x6	—	1-4
37	L234	—	2.92	—	—	4.0959	$\phi 30$	—	—	—	1-4
38	L234	—	"	—	—	"	"	—	—	—	4-80
77	X17/1	—	—	—	—	—	—	avec champ	avec champ	magnétique	1-4
79	L234	—	2.92	—	—	4.0959	$\phi 30$	avec champ	avec champ	magnétique	1-4
Colliers (groupes de mesures):						M4/5/21/26/30/34/39/48/49/59/62/					

Tableau des échantillons (suite)

N°	Composi- tion	nombre de moles	dimen- sions (mm)	Recuit T (°C) t (h)	Gamme de mesure	Remarques
24/25	CaO	0.7841	φ 26	- -	1 - 4	
33	"	"	(Creuset	- -	1 - 65	
35	"	0.7896	12 S)	- -	1 - 65	
72	"	"	"	- -	80 - 300	
80	"	"	"	- -	120 - 300	
58	MgO	1.3038	φ 18 - L56	- -	1 - 40	
"	"	-	-	- -	1 - 40	poudre
81	"	1.3038	φ 18 - L56	- -	20 - 300	
56	MgO-0.35 % CaO	0.9357	φ 18	- -	1 - 60	
67	- 1% CaO	0.9583	φ 18	- -	1 - 30	
68	- 0.5% CaO	0.9956	"	- -	1 - 4	
69	- 2% CaO	0.9655	"	- -	1 - 80	
73	- 1% CaO	0.9956	"	1850 4	1 - 4	avec champ magnétique
63	CaO-1% BeO	1.1567	φ 26	- -	1 - 80	
64	- 0.5% BeO	0.7921	"	- -	1 - 80	
65	- 0.2% BeO	1.2155	"	- -	1 - 4	
70	- 1% BeO	1.2209	"	1300 4	1 - 4	
46/47	BeO - 10% CaO	0.4836	φ 20	- - 1500 4	1 - 20	
88	SrO		φ 30	- -	1 - 300	
89	BaO		φ 30	- -	1 - 300	
36	BeO-0.6% CaO		} Essais de dépolarisation électrique			
71	MgO-1% CaO					

Table II-3

Impuretés des échantillons du type B

Elément	Fe	Al	Si	Mg	Ca	Zn	Cu	rest
p.p.m.	160	80-110	100	60-70	20	20	10	10

Les dimensions moyennes des grains g ont été déterminées sur des micrographies optiques faites sur des échantillons de même provenance (I-102 et I-35). $g \sim 25 \mu$; 40μ et 11μ pour les échantillons du type A, B et C' respectivement.

Nous avons utilisé ~ 25 échantillons dont la composition, la densité, le flux intégré reçu en neutrons rapides, la température d'irradiation, le type, la masse et les dimensions sont indiquées à la table II-3/4. Ils se présentent sous forme cylindrique ; leur aspect est blanc, sauf les frittés sous charge qui apparaissent noirs, parce qu'ils contiennent du carbone.

4.2 - Irradiations et recuits

Les échantillons qui ont servi pour les mesures principales (série X) ont été irradiés à Saclay dans la pile Triton. La dose de neutrons rapides/cm² reçue (à 20 % près absolu et à 5 % relatif) ainsi que la masse de l'hélium formé (à 20 % près) sont indiquées à la table II-3/4, la dose des neutrons thermiques a été 10 fois supérieure. Les échantillons sont radioactifs : l'activité mesurée avec un compteur simple est de 100 m R/h au contact ; elle décroît légèrement dans le temps.

Les recuits ont été réalisés au C.E.N. Grenoble à l'aide d'un four avec récupération des gaz, décrit au

paragraphe 8. La quantité de gaz d'hélium qui s'est échappé de l'échantillon à chaque recuit, ainsi que la température et le temps du recuit sont indiqués dans la table I -3/4 également.

La montée de température du four a été rapide ; le palier de température de recuit est atteint après 30 min. environ et tenue à 10°C près. La descente s'est faite à l'intérieur du four lui-même après coupure du chauffage. 800°C est atteint en 2 min, 200°C après 1/4 h.

4.3 - Caractéristiques physiques

Une grande partie des propriétés de ces échantillons frittés, avant et après irradiation a été discutée par ELSTON et al. (I-71 et 90). Nous les avons déjà indiqués et discutés en appendice (§ 3.2.1).

Ajoutons quelques autres résultats :

- l'examen micrographique montre dans tous les cas l'eutectique $\text{BeO} - \text{CaO}$ (50 % - 50 %). Ces précipités sont en position intergranulaire avec une dimension inférieure à $10\ \mu$; d'autres plus petits ($< 1\ \mu$) se trouvent à l'intérieur des grains.
Dimension des grains : 13 à $90\ \mu$; moyenne : $\bar{d} = 40\ \mu$. Il y a des pores intragranulaires avec un diamètre ϕ maximal de $10\ \mu$; moyenne : $\phi = 6\ \mu$.
- la stabilité thermique est bonne ; un recuit de 200 h à 1400°C ne laisse pas voir un changement de leurs propriétés physiques, sauf une augmentation de la densité ρ de 0,7 %.
- les propriétés mécaniques sont satisfaisantes :
Résistance à la compression : 12 à $14\ \text{to/cm}^2$
Résistance à la flexion : 1,2 à $1,3\ \text{to/cm}^2$
Résistance à la traction : 0,4 à $0,8\ \text{to/cm}^2$
Module d'élasticité : $3,3 \cdot 10\ \text{kg/cm}^2$ ($\rho = 2,87\ \text{g/cm}^3$).

2 - OXYDES DES ALCALINO-TERREUX

2.1 - Caractéristiques physiques

Les propriétés physiques et chimiques des oxydes des alcalino-terreux sont très similaires ; car ils occupent la même ligne (2e série) dans le système périodique des éléments et de plus ils sont tous - sauf BeO - des corps isomorphes.

Nous allons faire le point sur quelques grandeurs physiques qui nous intéressent. Ce sont principalement les données thermodynamiques (chaleur spécifique et températures de Debye) et les grandeurs mécaniques reliées (constantes élastiques poly. et monocristallines). Les valeurs connues sont en général assez imprécises, sauf pour MgO, car ces corps sont encore très peu étudiés. La table II-6/7 donnent l'ensemble des valeurs connues ainsi que les références entre parenthèses.

2.1.1 - Structure cristallographique

Ces corps sont de la structure cubique - face - centrée, donc du type NaCl. Le paramètre a (en Å) de la structure cristalline montre de MgO vers BaO. Parmi les différentes valeurs mesurées nous avons souligné dans la table II - 6/7 ceux que nous considérons comme les plus probables.

2.1.2 - Propriétés thermodynamiques

La table II-6/7 donne à titre indicatif les points de fusion T_f et d'ébullition T_E ainsi que l'entropie S à 293°K des corps considérés.

Leur chaleur spécifique à basse température qui nous intéresse particulièrement est mal connue. Aucune valeur au-dessous de 77°K a été communiqué pour ces oxydes, sauf pour MgO. Nous comparons ces valeurs expérimentales pour MgO (I - 20, II-9, 10, 11, 12, 17), CaO (II-10, 13, 15, 17), SrO et BaO (II-34) au chapitre IV avec les nôtres.

θ_0 vers 0°K et θ_{293} à 20°C sont indiqués également dans la table, ainsi que les coefficients de dilatation, α ,

Quelques propriétés physiques des oxydes des alcalino - terreux
(Les références II - ... sont indiquées en parenthèse;)
(valable pour 20°C);

Paramètre	MgO	CaO	SrO	BaO
a(Å)	4.2119+5.10 ⁻⁴ (1) 4.2130 (3) 4.2112±3.10 ⁻⁴ (4) 4.2117±2.10 ⁻⁴ (2) 4.2 - 4.22 ⁴⁾ (8)	4.806-3 (5) ⁴⁾ 4.8 (6)	5.155 (7) +2.10 ⁻³ ⁴⁾ 5.16±10 ⁻² (5) 5.16±10 ⁻⁴ (6) 5.146 (8)	5.5405 (5) ⁴⁾ +10 ⁻³
T _F (°C)	2500-2800(8)	2575±20 (8)	2415±20(8)	-2200 (8)
T _E (°C)	3040±20 (8)	2850±20 (8)	2700±10(8)	-
S(293°K)	9.5 cal/mole	--	--	--
Q(0°K)	930 - 950	--	--	--
Q(293°K)	750 ± 10	540± 25	430± 20	320± 20
(0-300)	connu (8)	--	--	--
ρ(g/cm ³)	3.5833 (19) 3.47-3.63(8) ¹⁾	3.3-3.35(8) ¹⁾	3.9-4.6(8) ¹⁾	5.53-6.0(8) ¹⁾
K(kBar)	1550 (20) et f(T) 1680(21) 1690(30) 1970 (16) 1700(14)	--	--	--
calculé ²⁾	-- 1670(14) ²⁾	750(16) 218(14) 1150(16) 1670(14)	-- 580(16) 685(14)	-- 438(16) --
E(kBar)	3050(25); 3142 Å 0°K (25); 3138 Å 0°K; ³⁾ 3067(30) 3100(19) 3180 ⁵⁾ 3051(22) ³⁾			
G(kBar)	1274(30); 1340 ⁵⁾ ; 1339(25) ³⁾ ; 1301(22) ³⁾ 1310(19); 1338(25) Å 0°K;			
μ	0.203(30); 0.186(18) ²⁾ ; 0.173(22) ³⁾	CaO	SrO	
c ₁₁ (10 ⁻¹¹ dyn/cm ²)	28.917(22); 28.940(20); 44.2(18) 28.6 (23); 30.2 (24); 29.904(25); 29.709(26); 29.0 (25)	35.0(18)	18.0(18)	
c ₁₂ "	8.796(22); 8.770(20); 16.5(18) 8.7 (23); 10.1 (24); 8.76 (25); 9.536(26);	9.67(18)	7.36(18)	
c ₄₄ "	15.461(22); 15.48(20); 14.80(23); 15.75(24); 15.681(25); 15.61(26);			

- 1) suivant fabrication; 2) valeur corrigée par ANDERSON(I-50);
3) calculée à partir des c_{ii} de ref. II-22 et 25 (methode VOIGT-Reuss); 4) valeur moyen de plusieurs références; 5) valeur calculée par ANDERSON(I-50) en utilisant K de WEIR(II-21);
6) Copeland, W.D, Sivalini, R.R., - J. Phys. Chem. Sol. 29, 343 (68);
--Les valeurs, considérées comme les meilleurs sont soulignées

, au-dessous de 300°K. (pour pouvoir calculer $C_p - C_v = \mathcal{L}^2 TV/K$).

2.1.3 - Propriétés mécaniques

La correspondance entre la chaleur spécifique et les constantes élastiques est, comme on le sait, valable seulement à très basses températures. Autrement dit, aux températures assez basses, la valeur de Θ_{Debye} peut être calculée à partir des constantes élastiques, suivant différentes méthodes, élaborées par plusieurs auteurs (voir Chapitre VI). Ceci est possible même en ne connaissant que 2 constantes polycristallines (rapport de Poisson, μ , module de Young, E, module de cisaillement, G, ou compressibilité, K) avec une précision de quelques % comme ANDERSON a montré récemment (I-50), ou l'inverse : le calcul des modules polycristallins à partir de la compressibilité et Θ .

Pour cela, nous donnons (table II-6/7) les grandeurs que nous connaissons : (densité), E, G, K, μ (constantes élastiques macroscopiques). Nous pouvons donc comparer nos résultats avec ceux d'autres auteurs ou les valeurs théoriques.

Les renseignements sur CaO, SrO et BaO sont pauvres. Les seules valeurs de K connues sont celles de PARODI (II-16), calculées pour CaO, SrO et BaO à partir des coefficients de réflexion dans l'infrarouge, ainsi que les données de SZIGETI (II-14), calculées à l'aide d'un simple modèle qui relie K et la fréquence d'absorption des cristaux ioniques. Ce modèle semble être valable généralement pour les cristaux ioniques (II-27). Les calculs thermiques de C_{ij} par FOLPIGO (II-18) ne sont pas encore avec les résultats expérimentaux.

La variation de E en fonction de la porosité (ou densité) - de la température - et de la pression se trouve indiqué chez : ANDERSON et al (I-50) et CHUNG (II-22), CHUNG et al (II-25), BOGARDUS (II-26) et ANDERSON et al (II-19) respectivement ; la variation de μ en fonction de T a été

étudiée par ANDERSON et GLYNN (II-27).

Remarquons que les variations de E et G avec sont identiques, ce qui fait que K (et donc θ) ne dépend pas de la porosité. Ceci a été vérifié par ANDERSON (I-50) dans le cas de MgO, Al_2O_3 , TiO_2 et BeO.

2.2 - Fabrication et analyses

L'ensemble des échantillons mesurés est représenté dans la table II-3 / 4.

- MgO :

La poudre, "magnésie électrofondue extra pure - tamis 40" a été fournie par la Société Pêchiney^{*)}, qui nous a indiqué également les résultats ses analyses des impuretés principales, ainsi que la grandeur des grains, donnés à la table II-10.

Table II-8

Impuretés principales	SiO_2	C_2O_3	C	Na_2O	K_2O	NiO	Fe, Co, Mn	S
p.p.m.	500	200	70	30	20	2	< 10	traces
granulation	45 % : 50 à 150 μ ; 40 % : 50 μ ; 15 % : 150 à 350 μ							

Les échantillons ont été fabriqués à l'Ecole d'Electrochimie par Mr. Vitter. Mis en forme dans une matrice de \varnothing 30 mm avec une force de 1 to/cm², ils ont été frittés à la suite trois fois, successivement à 1000°C', à 1300°C', et à 1500°C' ou 1850°C' avec un palier de la température finale de 2 h. La vitesse de montée du four est de 200°C'/h entre la température ambiante et 1000°C', de 150°C'/h entre 1000 et 1650°C' et de 50°C'/h de 1650 à 1850°C'. Le refroidissement

^{*)} que nous remercions en la personne de Mr. BAURENS, Agent à Grenoble, qui nous a fait parvenir la poudre gratuitement.

II-9

se fait après la coupure du chauffage en 12 h environ jusqu'à la température ambiante.

Un échantillon était constitué simplement de poudre de MgO, remplissant un container scellé et en admettant, He comme gaz d'échange.

- CaO :

Comme échantillon nous avons utilisé le "creuset 125" de l'Etablissement DESMARQUEST, fabriqué à partir de poudre de CaO électrofondue (dimension des grains $g < 10\mu$) "par frittage à haute température" (selon les renseignements de l'Et. Desmarquest). La limite d'impuretés est de 300 ppm, dont une impureté principale de 30 ppm de bore.

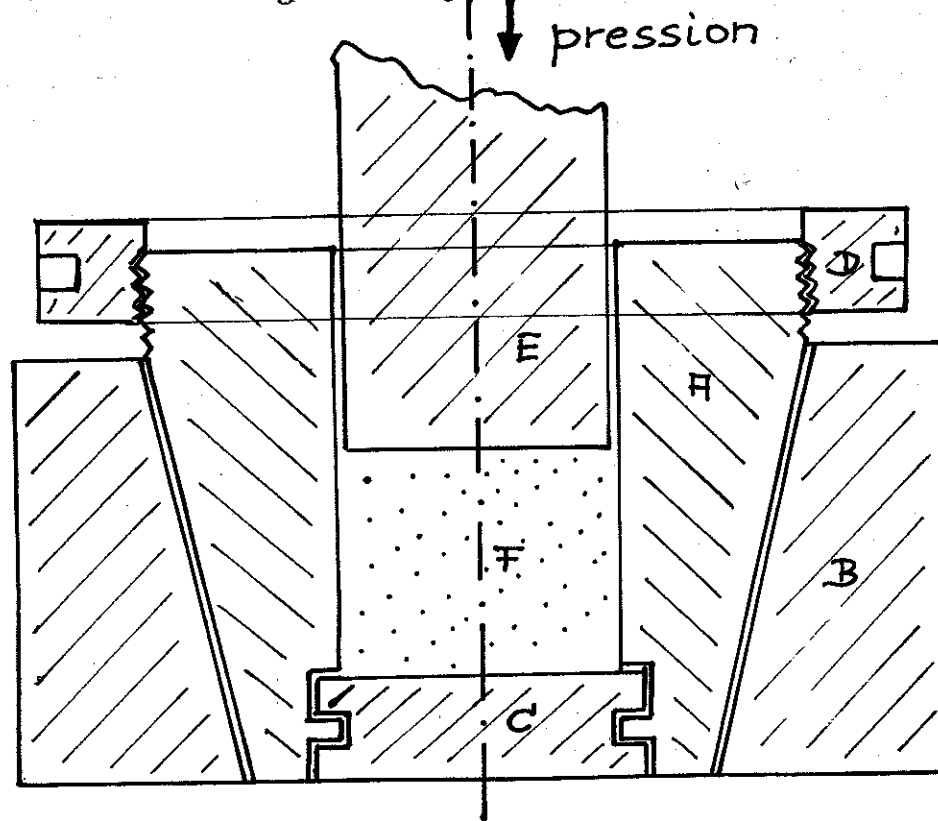
- SrO et BaO :

Les poudres nous ont été fournies par les Etablissements SERLABO, ainsi que les analyses, indiquées à la table II-9.

Table II-9

Impuretés principales	Insoluble dans l'acide	Chlorures - Cl	Sulfures - S'	Métaux lourds	Fe
Sr O	20 000 p. p. m. totale				
Ba	2 000	500	20	50	20

Les échantillons ont été faits simplement par compression de ces poudres (grandeur des grains supérieure à quelques centaines de μ) dans une matrice de \varnothing 30 mm et une force d'environ 6 à 7 to/cm². Nous avons réalisé cette matrice, dont la figure II-9/10 donne le schéma. Elle a



Matrice pour la compression des poudres

A - deux demi-cylindres;

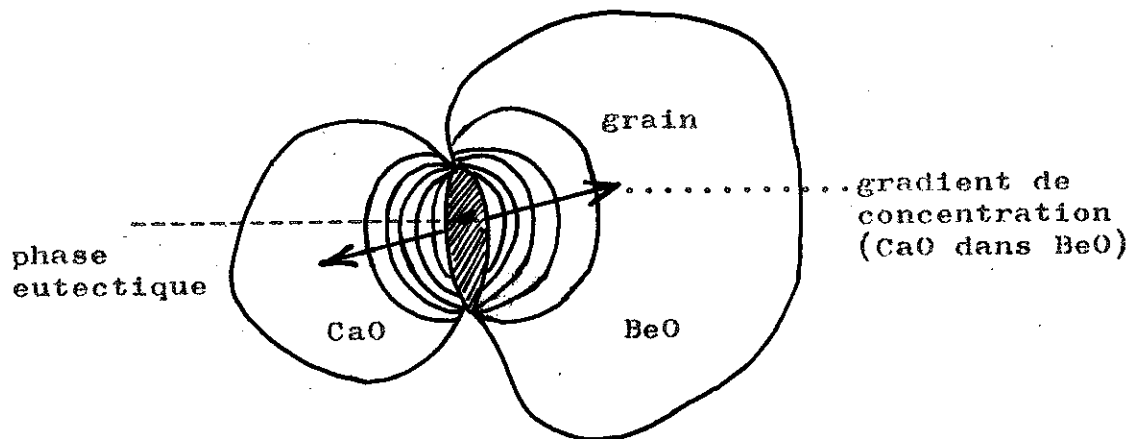
C - fond de la matrice;

E - piston;

B - cylindre conique;

D - rondelle pour débloquer les cylindres A et B;

F - poudre à comprimer;



Diffusion pendant le frittage d'un oxydes

supporté des forces jusqu'à 50 to et son fonctionnement est bon.

Nous n'avons pas fritté ces échantillons car SrO et BaO se volatilise facilement à haute température et, de plus, ils réagissent fortement avec d'autres corps (H_2O , O_2 , ...).

Remarque

Nous n'avons trouvé ni anomalies de chaleur spécifique dans les échantillons décrits ni différence entre les chaleurs spécifiques de la poudre de MgO et de l'échantillon fritté de MgO (voir paragraphe 13.2).

Le service "Rayons X" du C. N. R. S." a bien voulu vérifier que les quatre corps considérés : MgO, CaO, SrO, BaO sont bien cristallisés et de structure cubique face centre.

3. - MELANGES DES OXYDES

La table II-3/4 donne aussi l'ensemble des échantillons produits.

- BeO - 10 % CaO

Ce premier échantillon a été fabriqué au C.E.N.G. (service métallurgie) par Mr. SCHAUH. Mis en forme à l'aide de la matrice mentionnée (fig. II-9/10) avec une force de 1 to/cm^2 il a été fritté 1 1/2h vers 1575°C (vitesse de montée du four $200^\circ\text{C}/\text{h}$). Les produits de base sont le CaO de DESMARQUEST et le BeO habituel du C. E. A.

L'aspect de l'échantillon est vitreux, donc très bien fritté.

- MgO - 0,35 ; 0,5 ; 1 et 2 % CaO :

Après avoir mélangé les poudres, les échantillons ont été traités de la même façon que le MgO pur avec un frittage de 2 h à 1600°C .

Des analyses faites plus tard sur ces échantillons ont mis en évidence de fortes teneurs en Fe, Ni et Co, -voir table II-11 - qui doivent avoir été introduits lors du mélange des poudres dans le container en acier (mélangeur). D'ailleurs la composition des impuretés ainsi introduites correspond à peu près à la composition de l'acier du mélangeur.

Table II-11

Impuretés	Fe	Ni	Co
p.p.m.	340	80	30

- CaO - 0,2 ; 0,5 ; 1 % BeO :

Ces échantillons ont été fabriqués par C.E.N. Saclay à partir du BeO habituel en poudre et du CaO de DESMARQUEST par frittage vers 1300°C pendant 5 h (montée

du four $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$).

Disons que tous ces échantillons sont refroidis après le frittage jusqu'à la température ambiante dans le four même, pendant 12 h environ. Donc il n'y a pas de trempe, plutôt une précipitation des additifs si nous regardons les diagrammes de phase de ces mélanges, représentés figure II-12/III-4 (d'après I-33).

Pourtant nous avons choisi ces concentrations fortes qui dépassent les teneurs qui pourraient se mettre encore en solution solide, car la température de fusion de ces corps étant très élevée ($T \sim 3000^{\circ}\text{C}$) nous n'arriverions jamais à faire une solution solide idéale. Une diffusion locale des grains (voir figure II-12/III-1) de l'un dans l'autre se produit seulement en donnant soit un eutectique soit des gradients de concentration. Ainsi les concentrations indiquées ne sont pas des valeurs absolues et ne sont données qu'à titre comparatif. Mais pour cela nous avons veillé à ce que les échantillons $\text{CaO} - X \% \text{BeO}$ et $\text{MgO} - X \% \text{CaO}$ aient subi strictement le même mode de fabrication et le même traitement. Il est presque impossible de faire de vraies solutions solides de ces corps et de définir une concentration moyenne.

Toutefois, nous avons vérifié que des recuits ultérieurs à hautes températures n'ont plus changé nos systèmes qui peuvent être donc considérés comme thermodynamiquement stables.

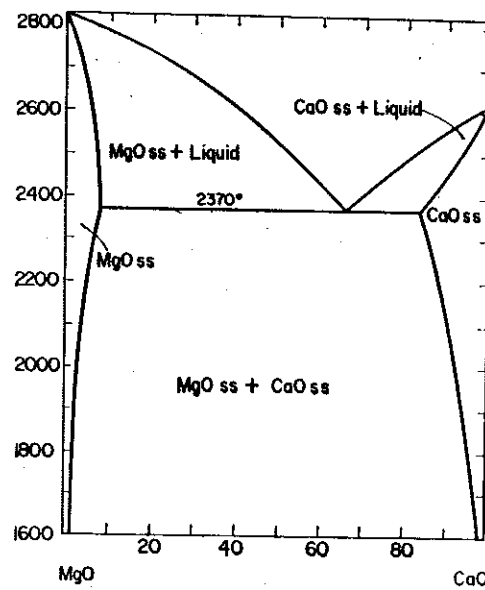
CaO-MgO

FIG. 229.—System CaO-MgO.]

R. C. Doman, J. B. Barr, R. N. McNally,
and A. M. Alper, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** [7] 314
(1963).

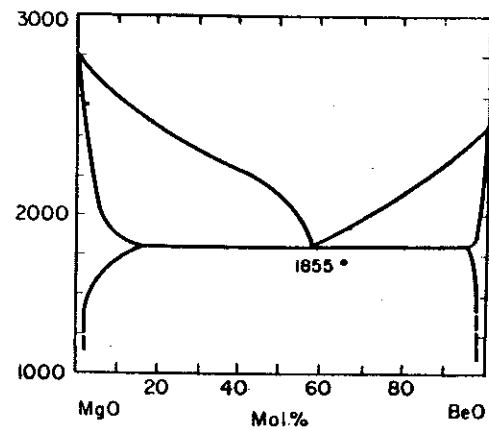
BeO-MgO

FIG. 216.—System BeO-MgO.

H. E. Otto, private communication, Dec. 27,
1961.

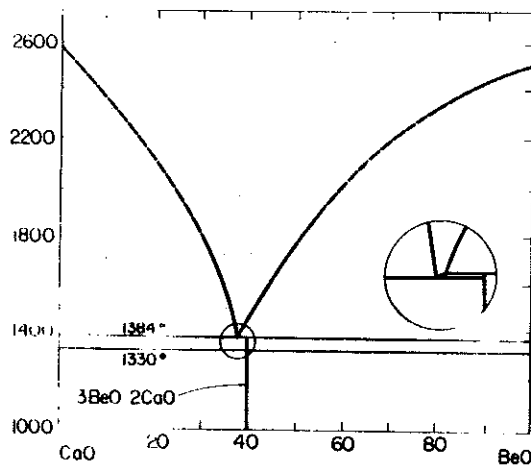
BeO-CaO

FIG. 215.—System BeO-CaO.

A. Auriol and J. G. Wurm, private communication Nov. 19, 1961. R. A. Potter and L. A. Truitt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** [12] 615 (1962), consider the compound $3\text{BeO} \cdot 2\text{CaO}$ metastable. They place the eutectic at $1360 \pm 5^\circ\text{C}$ and 59.9 mol. % CaO (40.1 mol. % BeO).

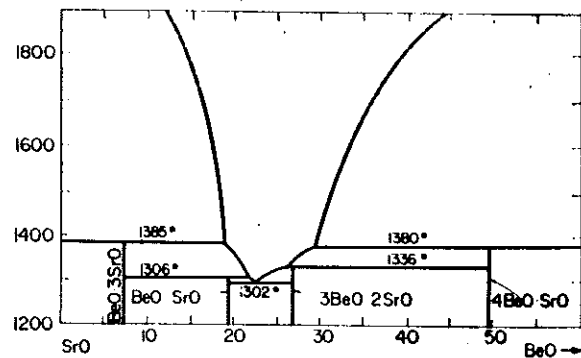
BeO-SrO

FIG. 217.—System BeO-SrO.

A. Auriol and J. G. Wurm, private communication,
Nov. 19, 1961.

Diagrammes des phases de :
CaO-MgO; BeO-MgO; BeO-CaO
et BeO-SrO.

(d'après ref. II - 33)

C H A P I T R E I I I

TÉCHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

Nous ne voulons pas donner ici une description détaillée de toutes les techniques expérimentales que nous avons été amenés à utiliser au cours de nos recherches. Plusieurs de nos mesures de chaleurs spécifiques au-dessous de 1°K avec l'appareil He-3 (III-1) et l'appareil de désamantation adiabatique (III-2) ; mesures de la susceptibilité magnétique (III-3) ; mesure de la conductibilité thermique (III-4). RPE (III-5) présentées plus loin, nous avons effectué, grâce aux appareillages déjà existant aux laboratoires (du C.N.R.S. ou de la Faculté) et grâce à la collaboration de plusieurs chercheurs, qui ont donné dans leur thèse, les descriptions détaillées de ces dispositifs expérimentaux.

Mais nous avons construit entièrement un appareil de mesure des chaleurs spécifiques entre 1 et 300°K ainsi qu'une bobine supraconductrice pour les mesures sous champ magnétique à basses températures. Nous reprendrons ici sous forme d'extrait d'une publication, la description des principes généraux de la conception de ce montage (III-6).

Nous avons vu précédemment qu'il fallait connaître la quantité d'Helium sortant des échantillons irradiés lors du recuit. Ce fait nous a imposé d'utiliser un four qui permette de recueillir et de mesurer la quantité de gaz échappé. Nous verrons dans le § 8 de ce chapitre, les particularités de ce montage expérimental spécialement adapté à nos mesures.

Enfin, nous avons mis au point la méthode dite "Carbon-Direct" (III-7) pour examiner nos échantillons irradiés et recuits au microscope électronique. Ce processus sera discuté dans le paragraphe .

Table des matières

4- APPAREILLAGE EXPERIMENTALE

(Extrait d'une publication dans "CRYOGENICS" (III-6)

5- METHODE DE L'ECHAUFFEMENT CONTINUE

6- PRECISION DES MESURES

7- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE SUR LES ECHANTILLONS DE BeO

8- TRAITEMENT THERMIQUE DES ECHANTILLONS DE BeO

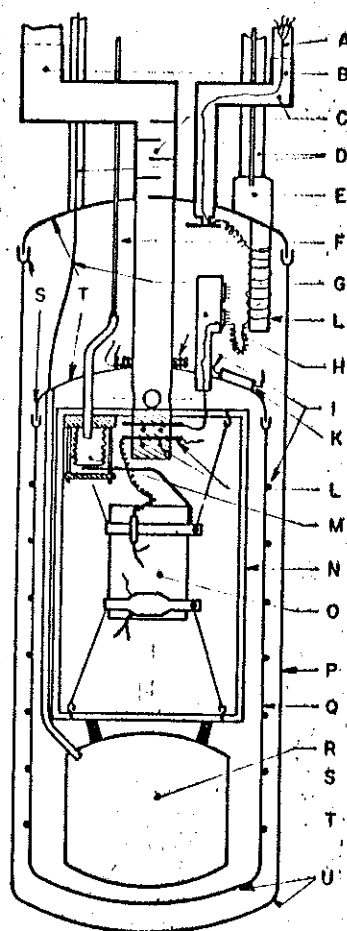
4. Experimental Apparatus

The heat capacity measurements were made with an adiabatic calorimeter assembly which had been used for the experiments with a beryllium monocrystal,²⁰ with beryllium oxide and calcium oxide¹ and with the copper standard sample⁴² received from Argonne National Laboratory. The cryostat will be described here in detail.

In Figure 1 is shown schematically the low temperature portion of the apparatus; most of the details are given in the caption. The specimen O, the thermal mechanical contact M, and the gas thermometer bulb (R) were surrounded by a vacuum-tight thermally insulated copper can Q. This made it possible to keep the inner calorimeter (Q) at any desired temperature by means of a semiautomatic heater device (I and K). A second outer calorimeter wall (P) enclosing the inner calorimeter is immersed in the cryogenic fluid (helium, hydrogen, or nitrogen) contained in a conventional nitrogen protected metal dewar vessel. The cryostat holds enough liquid helium to last for more than 20 h. The inner calorimeter and the space between P and Q may be evacuated by means of a diffusion pump to a pressure of 1 μ torr at room temperature.

In addition to the radiation trap of the inner calorimeter a trap (C) containing several baffles is located in the high vacuum pumping line (B). Temperatures as low as about 1-2° K were obtained by pumping on the liquid helium bath. Particular attention was paid to the insulation of the cryostat from vibrations.

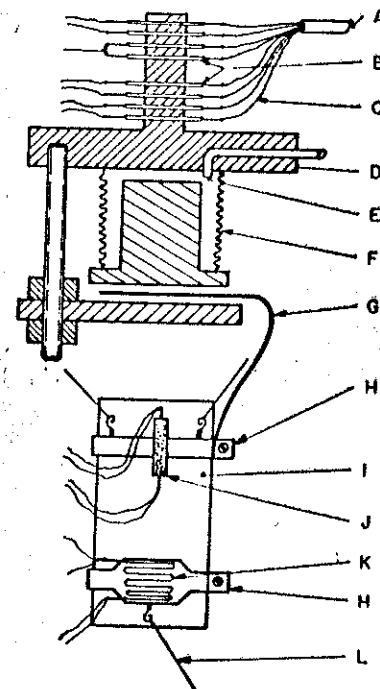
The cylindrical shaped specimens were clamped in two rings suspended by several nylon threads L from the frame. These are illustrated in Figure 2 (H). They consisted of thin walled copper strips, 0.2 mm thick, screwed together permitting easy changing of the specimen and ensuring excellent thermal contact with the sample over the whole temperature range. A 68 Ω, 0.1 W Allen Bradley carbon resistor (or a 100 Ω platinum resistor for the higher temperature range), used as secondary thermometer, was fitted tightly into a small cylindrical copper tube soldered on one holder J where it was kept by vacuum grease. Inside the second holder ring one or several constantan strain gauges (600-1 800 Ω) (K) used as sample heaters were attached with Araldite.



- | | |
|--|---|
| A Lead wires | I Heater |
| B Pumping tube | K Resistance thermometer |
| C Radiation trap | L Heat sinks |
| D Insulating vacuum | M Mechanical and thermal contact |
| E Vapour pressure thermometer bulb | N Frame |
| F, G Stainless steel capillaries for the thermal switch and the gas thermometer bulb | O Specimen |
| H Lead wires passage | P, Q Interior and exterior calorimeter wall |
| | R Gas thermometer bulb |
| | S Wood's metal solder |

Figure 1. The calorimeter

The thermal relaxation time of the total system for the measured specimens is less than 1-2 s at temperatures below 10° K. There was no superheating. The heat capacity of the holders (total weight 3-12 g) was always measured separately.



- | | |
|-----------------------|--------------------------|
| A Lead wires passage | G Copper strip |
| B Heat sink | H Copper clamps |
| C Lead wires | I Specimen |
| D Calorimeter support | J Resistance thermometer |
| E Helium pressure | K Heater |
| F Metal bellows | L Nylon wires |

Figure 2. Mechanical heat switch

In order to cool down the sample to the required temperature without any exchange gas, the bellows technique²⁰⁻²³ well established in this laboratory was used. It is schematically shown in Figure 2. A tombac bellows F (10 mm in diameter and 20 mm long) closed on one side by a copper plate was solidly attached at the other, to the calorimeter frame D and linked by a capillary to a steel cylinder containing high pressure helium 4. When it was filled with liquid helium under pressure of about 3 kg/cm² the copper plate pressed the thermal link against the frame. The thermal link was an annealed 0.2 mm thick copper strip G soldered on the sample holder H. To switch off this contact the helium inside the bellows was pumped off to 1 kg/cm² by means of the gasometer line and nearly to vacuum with the helium bath pump. There was a critical moment when the copper strip, not having broken the contact yet, touched the bellows or frame slightly. The mechanical shock liberated 5-20 erg depending on the adjustment of the thermal link in the contact region. Neither the pressure used (1 to 5 kg/cm²) for making the contact nor the releasing conditions (e.g. several seconds to 15 min cut-off time) had any detectable influence on the heat input to the sample. If the switch was clamped at room temperature, and the cryostat then cooled with liquid helium or hydrogen, it sometimes stuck so that it could not be unclamped. This inconvenience was overcome by operating the switch once at liquid nitrogen temperature.

Operation of this switch involves a very small heat leak into the sample, smaller than any of the values reported by Manchester²⁴ and by Hill and Pickett.²⁵ Furthermore, the heat input by mechanical vibrations was reduced to 20–30 erg/min. The employment of a fast amplifier recorder system also contributed to ensuring excellent conditions for the measurement of very low heat capacities without exchange gas. Finally, it is an advantage that with this apparatus no force is applied directly on to the specimen.

The cooling down performance is also excellent. A sample (378 g copper) was cooled from room temperature to 4° K within 5 h. By measurement of the cooling curve (temperature T versus time, t) of the copper sample, the temperature dependence of the thermal conductance k of the whole cooling system was calculated in the liquid nitrogen and helium regions (Figure 3). The temperature dependence from 2 to 8° K was similar to that found by Berman,²⁶ the $k(T)$ being nearly proportional to T^2 (curve A) and gradually becoming less strongly dependent on T and almost independent at liquid nitrogen temperature. The conductance k is lower than the values measured by Berman (curve B) by a factor of two for a given applied force, but we did not yet try to get as clean surfaces as Berman. As can be seen by comparing curve A and C in Figure 3, the cooling down performance is not limited by the conductance of the copper link, which is much lighter (curve C) than that of the contact.

The conductance k of the whole device was found to be proportional at 4.2° K to the applied load L (Figure 3, curve D).

Temperatures up to 70° K could be measured with a 68 Ω Allen Bradley carbon resistor calibrated against the vapour pressure of liquid helium between 1.2 and 4.2° K and against a gas thermometer and liquid hydrogen vapour pressure in the higher temperature region. The measuring equipment (Figure 4) for the current and potential of the thermometer resistor R_{th} , consisted of a double microvolt potentiometer P (MECI) whose output was fed into a d.c. amplifier A (Beckmann) followed by a fast chart-recorder CR (Graphisplot) used at speeds between 30 and 120 mm/min, recording off balance as a function of time. This system together with the fast response of the thermometer circuit permitted the measure of heat capacities down to 3×10^{-2} mJ/deg at 1.2° K. For measurements above 10° K the d.c. amplifier A was replaced by a galvanometer amplifier (Sefram-Amplisplot) having less than 10 μ V noise and an input impedance of 250 k Ω (constant gain). The constant current used in measuring the resistance of R_{th} varied from 0.25 μ A at 1.2° K to 10 μ A at 77° K. With these values the current was large enough to give adequate sensitivity for determining the resistance and small enough to give negligible energy dissipation in the resistor. Providing it was of this order of magnitude at the values quoted, the current had no detectable influence on the resistance measured. To eliminate most of the low frequency pick-up, the whole low voltage measuring system was screened separately. The uncertainty in resistance was equivalent to 10 mdeg at 70° K, to 1 mdeg at 20° K, and less than 0.2 mdeg for temperatures lower than 10° K.

A carbon resistance thermometer does not in general behave reproducibly and it is necessary to calibrate the

resistor for each measurement. However, when no mechanical forces were applied to the resistor and it had been cycled several times between room temperatures and helium temperature, the successive calibration curves were different at most by 1–3 mdeg.

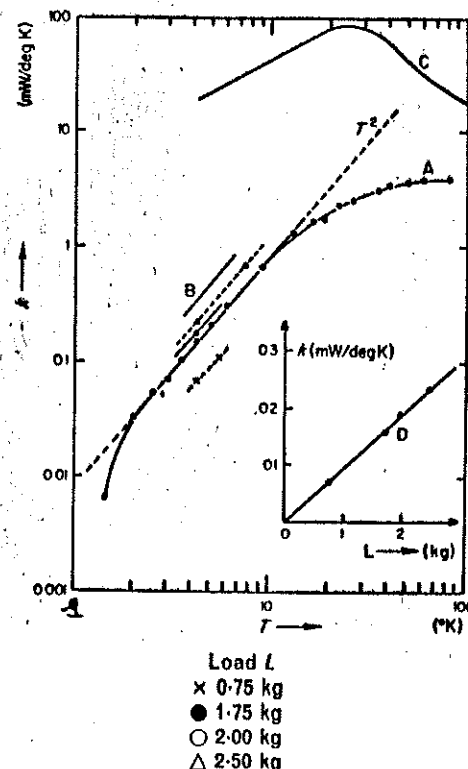


Figure 3. The thermal conductance k of the mechanical heat switch as function of temperature T and Load L

The thermometer was calibrated by admitting exchange gas to the calorimeter after a specific heat measurement and taking a set of 20 to 25 calibration points over the range 1.2–4.2° K. The temperature of the bath was maintained constant for each point by an automatic temperature control actuated directly by the Allen Bradley resistance on the sample and dissipating energy into a 50 Ω constantan wire around the calorimeter wall. The temperature stability was better than 10^{-4} deg.

Calibration temperatures were determined on the 1958 helium scale of NBS from the vapour pressure of helium measured in a small cavity (E in Figure 1, about 2 cm³) on top of the calorimeter. This bulb was connected by a tube of 3 mm diameter surrounded by an insulating vacuum D, to a mercury manometer and an oil manometer (butylphthalate) for use below 2.5° K. Both manometers were read with a cathetometer with an accuracy of 2×10^{-2} mm. Below the λ point the pressure was measured from a point directly above the helium bath. The estimated error in reading the manometers corresponded to less than 0.5 mdeg except below 1.8° K where possible errors might amount to 4 mdeg at 1.2° K.

For the calibration of the temperature scale above 4° K we used a gas thermometer with the fixed point at 4.2° K. In the range of 14–20° K calibration was verified against the liquid hydrogen vapour pressure which was determined by the same method as the helium vapour pressure. Corrections due to ortho-para conversion were applied, if parahydrogen was not used. The

uncertainty of calibration in this temperature range was estimated to be less than 10 mdeg from the hydrogen scale of Dijk and Durieux.²⁷

The calibration data between 1 and 4° K were fitted to a five parameter equation

$$\frac{1}{T} = a_1 \ln R + a_2 + \frac{a_3}{\ln R} + \frac{a_4}{(\ln R)^2} + \frac{a_5}{(\ln R)^3}$$

and the coefficients a_i calculated by a least square method by computer. The difference $(T - T_c)$ was also determined where T is the temperature taken from the calibration tables mentioned below, and T_c the calculated temperature from the equation. In a heat capacity measurement errors in the slope of the calibration curve introduce errors in the specific heat equal to the slope error. So a graph $(T - T_c)$ versus T_c shows directly this systematic error, caused by the temperature calculation. This error was always made to be less than 0.2 per cent.

For the calibration points above 4° K an interpolation formula $1/T = a + b \ln R$ was used for a first approximation. Then a polynomial

$$T = T_a + \sum C_i T^i \quad (i = 5)$$

was applied to fit the calibration curve. The coefficients a , b and c_i were always calculated by a least-squares method. The temperature range is divided into two regions: 4–25° K and 20–80° K. The calculated temperatures differed from the calibration values by less than 0.2 per cent.

The circuit is shown schematically in Figure 4. The asymmetrical method²⁸ of connecting the heater leads to the heater was adopted to eliminate errors due to the heat generated in these leads. The resistance R_h of the current leads is approximately 10 Ω each (the heater resistance being greater than 1 000 Ω); those for potential measurements 50 Ω each. The power dissipated in the heater by a battery (2, 12, or 24 V) was measured using a double potentiometer (P) to measure both the current I through the heater and the potential drop V across the heater, in connection with an electrical clock (C), driven by a standard 50 cycle generator of frequency stability better than 10^{-4} , used for determining the heating period. The current was switched by a relay which provided steady loading on the current supply whether or not the current was passing through the heater. The total random error in heating energy was estimated to be less than 0.15 per cent. Heating of spurious electrical origin, at both low and high frequencies, was stopped by screening the heater system and by connecting small condensers (0.1 μF) in parallel with the heater leads on top of the metallic dewar vessel.

The gas thermometer, schematically shown in Figure 5 had a bulb (G) made of copper, wall thickness 1 mm, and a volume of 92.20 cm³. This bulb was connected by a stainless steel capillary (D) (diameter 0.8 mm and 325 mm long) up to room temperature and then by a copper capillary (C) (diameter 1 mm, and 2 465 mm long) to an oil manometer (O). The system was used as a constant volume thermometer by always setting the lower meniscus to very nearly the same mark A. This was done by introducing or pumping gaseous helium over the butylphthalate reservoir (O) with two valves (M and N). The error was about 2×10^{-2} mm. The overall dead volume

was about 2.66 cm³ of which 2.50 cm³ was at room temperature (copper capillary and average manometer volume) and 0.16 cm³ at a temperature varying from 4 to 300° K.

The temperature was calculated from the expression

$$\frac{P V(T, P)}{RT(1 + B(T)/V)} + P \sum_i \frac{V_i}{RT_i(1 + B_i(T)/V_i)} = \text{constant}$$

where p is the pressure, B the second virial coefficient

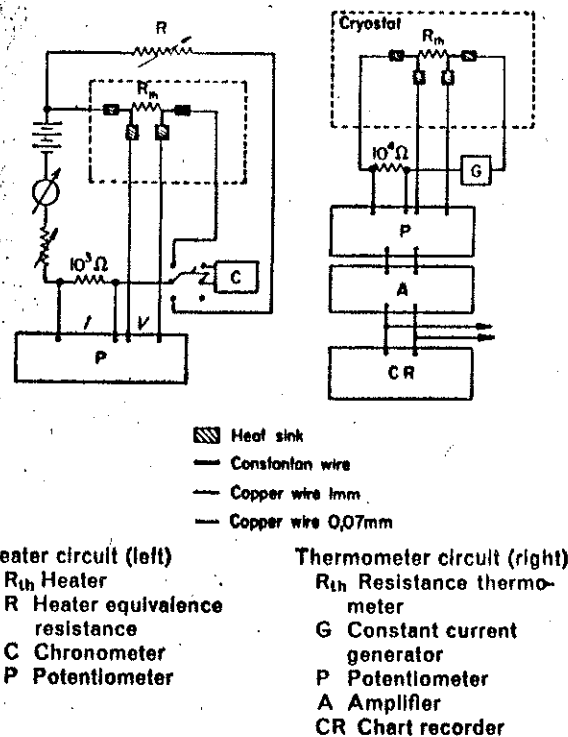


Figure 4

for helium, and V the volume of bulb. (With

$$V(T, p) = V_0(T_0, P_0) [1 + 3\alpha(T - T_0) + \gamma(p - p_0)]$$

where T_0 , p_0 , and V_0 are the values at the fixed point temperature, α , the expansion coefficient of copper, and γ , the coefficient of compressibility).

The second term represents the correction for the dead volumes. In these, the correction term in B_i is negligible. The constant depends on the amount of gas in the system and is determined by calibrating at the boiling point of helium or hydrogen. So the temperature T could be represented by the formula

$$T = T_a [1 + 3\alpha(T_a - T_0)] + \gamma(p - p_0) + (1/V_0)(B - B_0)$$

$$(V_0/V_0)[(T_a - T_0)/\theta] + \{(V_0/V_0)[T_a F(T) - T_0 F(T_0)]\}$$

with $T_a = (pT_0/p_0)$

$$\text{and } F(T) = \frac{1}{V_M} \int_0^{V_M} \frac{dV}{T(x)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{K(T)dT}{T} \bigg/ \int_{T_1}^{T_2} K(T)dT$$

The approximate temperature T_a must be corrected by addition of 5 terms:

- (1) The thermal expansion of the bulb for which the values for α were taken from Rubin, Altmann, and Johnston;^{29,30}

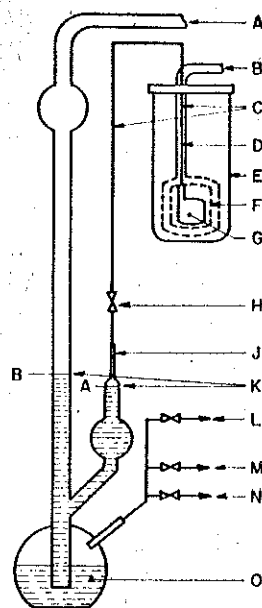
- (2) The bulb deformation with pressure, which is always negligible;
- (3) The correction for non ideality of the helium gas, using the data of Keesom;³¹
- (4) The correction for the dead volume V_0 at room temperature θ ;
- (5) The correction for the dead volume V_M at varying temperatures, determined by calculating the integrals $F(T)$ with the thermal conductivity for stainless steel.³²

The correction for the thermomolecular pressure difference is negligibly small.

The correction values of the items (1) to (5) considered above are shown in Table 1.

TABLE 1

Corrections for T_a at	20° K	80° K	Accuracy in [%]
Calibration point at	4.2° K	20.4° K	
(1)	0 mdeg K	+55 mdeg K	5
(2)	0 "	0 "	0
(3)	-48 "	-8 "	1
(4)	+29 "	+442 "	5
(5)	+7 "	+93 "	10



- A Vacuum
B Insulating vacuum
C Copper capillary
D Stainless steel capillary
E Cryostat
F Calorimeter walls
G Gas thermometer bulb
H Valve without dead volume
J Glass capillary
K Measuring level
L Vacuum
N Pressure
O Oil (butylphthalate)

Figure 5. Gas thermometer

REFERENCES

1. GMELIN, E. *C.R. Acad. Sci. Paris* 262, 1452 (1966)
2. ASLANIAN, J., CAILLAT, R., SALESSE, M., and WEIL L. *C.R. Acad. Sci. Paris* 253, 1032 (1961)
3. KELLEY, K. K. *J. Amer. chem. Soc.* 1, 1217 (1939)
4. DE COMBARIEU A. private Communication (C. E. N. GRENOBLE)
5. PARKS, G. S., and KELLEY, K. K. *J. Phys. Chem.* 30, 47 (1926)
6. GUNTHER, P. *Ann. Phys.* 51, 838 (1916)
7. GIAUQUE, W. R., and ARCHIBALD, R. C. *J. Amer. chem. Soc.* 59, 561 (1937)
8. BARRON, T. H. K., BERG, W. T., and MORRISON, J. A. *Proc. roy. Soc. A* 250, 70 (1959)
9. NERNST, W., and SCHWERS, F. *Sitzungsber. d. Deutschen Akademie d. Wissenschaften, Berlin*, 355 (1914)
10. KOREFF, K. *Ann. Phys. Berlin* 36, 36 (1911)
11. ANDERSON, A. *J. Amer. Chem. Soc.* 57, 429 (1935)
12. BLACKMAN, M. *Proc. roy. Soc.* 164, 62 (1938)
13. BETTS, D. D., BHATIA, A. B., and WYMAN, M. *Phys. Rev.* 104, 37 (1956)
14. DE LAUNAY, J. *J. chem. Phys.* 24, 1071 (1956)
15. DURAND, M. A. *Phys. Rev.* 50, 499 (1936)
16. BETTS, D. D. *Can. J. Phys.* 39, 233 (1961)
17. JURA, G., and GARLAND, C. W. *J. Amer. chem. Soc.* 74, 6033 (1952)
18. LIEN, H., and PHILLIPS, N. E. *J. chem. Phys.* 29, 1415 (1958)
19. JURA, G., and PITZER, K. S. *J. Amer. chem. Soc.* 74, 6030 (1952)
20. GMELIN, E. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 259, 3459 (1964)
21. ASLANIAN, J., and WEIL, L. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 251, 1468 (1960)
22. SOULETIE, J. Thesis (Grenoble, 1967)
23. GOBRECHT, K. H., VEYSSIE, J. J., WEIL, L. *Ann. Acad. sci. fenn.* 210, 63 (1966)
24. MANCHESTER, F. P. *Can. J. Phys.* 37, 989 (1959)
25. HILL, R. W., and PICKETT, G. R. *Ann. Acad. sci. fenn.* 210, 40 (1966)
26. BERMAN, R. *J. appl. Phys.* 27, 318 (1956)
27. VAN DIJK, H., and DURIEUX, M. *Physica* 24, 1 (1958)
28. LOGAN, J. K., CLEMENT, J. R., and JEFFERS, H. R. *Phys. Rev.* 105, 1435 (1957)
29. RUBIN, T., ALTMANN, H. W., and JOHNSTON, H. L. *J. Amer. chem. Soc.* 76, 5289 (1954)
30. SIMMONS, R. O., and BALUFFI, R. W. *Phys. Rev.* 108, 278 (1957); BENNAKKE, J. J. M., and SWENSON, C. A. *Rev. sci. Instrum.* 26, 1204 (1955)
31. KEESOM, W. H. *Helium* (Elsevier, Amsterdam, 1959)
32. POWELL, P. L., and BLANPIED, W. A. *Nat. Bur. Stand Circular* 556
33. BHATIA, A. B., and HORTON, G. K. *Phys. Rev.* 98, 1715 (1955)
34. BHATIA, A. B. *Phys. Rev.* 97, 363 (1955)
35. HOUSTON, W. V. *Rev. Mod. Phys.* 20, 161 (1948)
36. SEITZ, F., and TURNBULL, D. *Solid Stat. Phys. Suppl.* 3, p. 121 (Academic, New York, 1963)
37. HORTON, G. K., and SCHIFF, N. *Phys. Rev.* 104, 32 (1956)
38. HORTON, G. K., and SCHIFF, N. *Can. J. Phys.* 36, 1127 (1958)
39. See ref. 36, p. 125
40. BARRON, T. H. K., BERG, W. T., and MORRISON, J. A. *Proc. roy. Soc.* 242, 478 (1957)
41. BLACKMAN, M. *Proc. roy. Soc.* 181, 58 (1942)
42. To be published
43. AHLERS, G. *Rev. sci. Instrum.* 37, 477 (1966)
44. AHLERS, G. to be published in *J. phys. Chem. Soc.* (1967)

5. Mesures de la chaleur spécifique par échauffement continu

Cette méthode de "l'échauffement continu adiabatique"^{**} de l'échantillon* apporte une grande simplification au point de vue rapidité et facilité d'enregistrement de la mesure. Nous l'avons particulièrement apprécié pour un certain nombre d'expériences où nous voulions connaître seulement l'allure de la courbe de chaleur spécifique avec moins de précision à des températures élevées, de 10 à 40°K, comme suite à nos mesures à basses températures, faites avec la méthode habituelle décrite. Nous donnons ici un bref rappel du principe de cet méthode et une appréciation des performances réalisées.

5.1. Principe de la méthode

Les méthodes calorimétriques peuvent se résumer par une équation en deux termes; du premier la chaleur spécifique peut être déduite et le deuxième représente l'échange thermique avec l'extérieur :

$$\Delta Q = \int_t^{t+\Delta t} c \frac{dT}{dt} dt + \int_t^{t+\Delta t} K \delta T(t) dt \quad [5.1-A]$$

où ΔQ est un échange d'énergie, c la capacité calorifique, K le coefficient d'échange thermique entre l'échantillon et le calorimètre, δT leur écart de température, dT l'échauffement de l'échantillon pendant le temps Δt .

Dans le calorimètre décrit et utilisé plus haut, nous avons minimisé le deuxième terme en isolant l'échantillon thermiquement. En fait, cet isolement n'est pas parfait. Pour cela nous avons enregistré les courbes d'échauffement et leurs paliers de température qui tiennent compte de la dérive de la température. Mais en utilisant la méthode continue, il faut que l'intégrale d'échange thermique soit pratiquement nulle; c'est-à-dire que nous avons toujours des paliers de température rigoureusement constants.

* bien entendu moins précise (2%) que la méthode déjà décrite.

** voir par exemple ref III-8

La méthode consiste donc à l'enregistrement de l'évolution de la température en fonction du temps $T=f(t)$ pendant qu'une puissance constante ΔP est fournie à l'échantillon.

$$C_p = \frac{dP}{dt} = \frac{1}{M} = \frac{P}{f'(t)} \quad .5.1 -B$$

Nous avons réalisé sur ce principe des mesures entre 10 et 40°K.

5.2. Réalisation des mesures

En principe, il faut introduire entre l'échantillon et le calorimètre un écran maintenu constamment à quelque 10^{-2}°K près (à basse température) de la température de l'échantillon. Ceci est par exemple possible à l'aide d'une régulation automatique de température, commandée par des thermocouples différentiels à base de Co-Au ou Ag-Au (pouvoir thermo-électrique $2,07 \text{ V}/^{\circ}\text{K}$ à 2°K) ou des résistances de carbone ou platine. Nous avons utilisé la régulation existante et nous avons réalisé de telles mesures seulement à partir de 10°K où la capacité calorifique est en général suffisamment importante afin qu'un écart maximal de $\Delta T = 1^{\circ}\text{K}$ entre l'échantillon et le calorimètre ne donne pas une erreur systématique sur la chaleur spécifique.

En faisant un calcul simple sur la base des formules discutées dans l'annexe I, nous estimons que les pertes vers 10°K et 40°K ne dépassent guère les valeurs correspondantes d'une mesure "habituelle". Dans ces conditions l'incertitude expérimentale totale vaut au maximum 1 à 2%.

En réalité, nous avons contrôlé tous les 3°K (vers 10°K) tous les 7°K (vers 40°K) que les échanges thermiques étaient nuls, c'est à dire des paliers de température parallèles. Ensuite, nous avons chauffé l'échantillon et enregistré l'évolution de sa température en utilisant la même puissance de chauffage et le même gain de circuit

thermométrie comme pour la méthode classique directe, pendant un temps correspondant à environ 10 fois le temps d'un point habituel dans la zone de T exploitée. Seulement, l'enregistrement de R_T (ou T) était fait avec une vitesse de déroulement du papier 2 à 5 fois plus rapide (60 à 300 mm/s au lieu de 12 à 60 mm/s).

Pour dépouiller ces courbes, nous avons procédé de la même façon que l'exploitation des points de chaleur spécifique habituelle ; c'est-à-dire en fixant deux points A' et B' (figure III-10/M) nous notons les valeurs R_C , J_C , V_O ($\sim R_T \sim T$), ... etc., en admettant que les paliers de T soient parallèles. Seul le temps Δt d'échauffement est déterminé graphiquement sur le papier.

Nous avons contrôlé les performances et la validité de ce processus en déterminant deux fois la chaleur spécifique sur le même échantillon, d'une part, avec la méthode classique, d'autre part, avec celle-ci. Comme le montre la figure et $V = 7/8 \alpha$, il n'y a pas de différences visibles. Même il semble, c'est ce que nous avons pu constater plusieurs fois, que la dispersion expérimentale avec cette méthode-ci soit légèrement plus faible qu'avec la méthode classique.

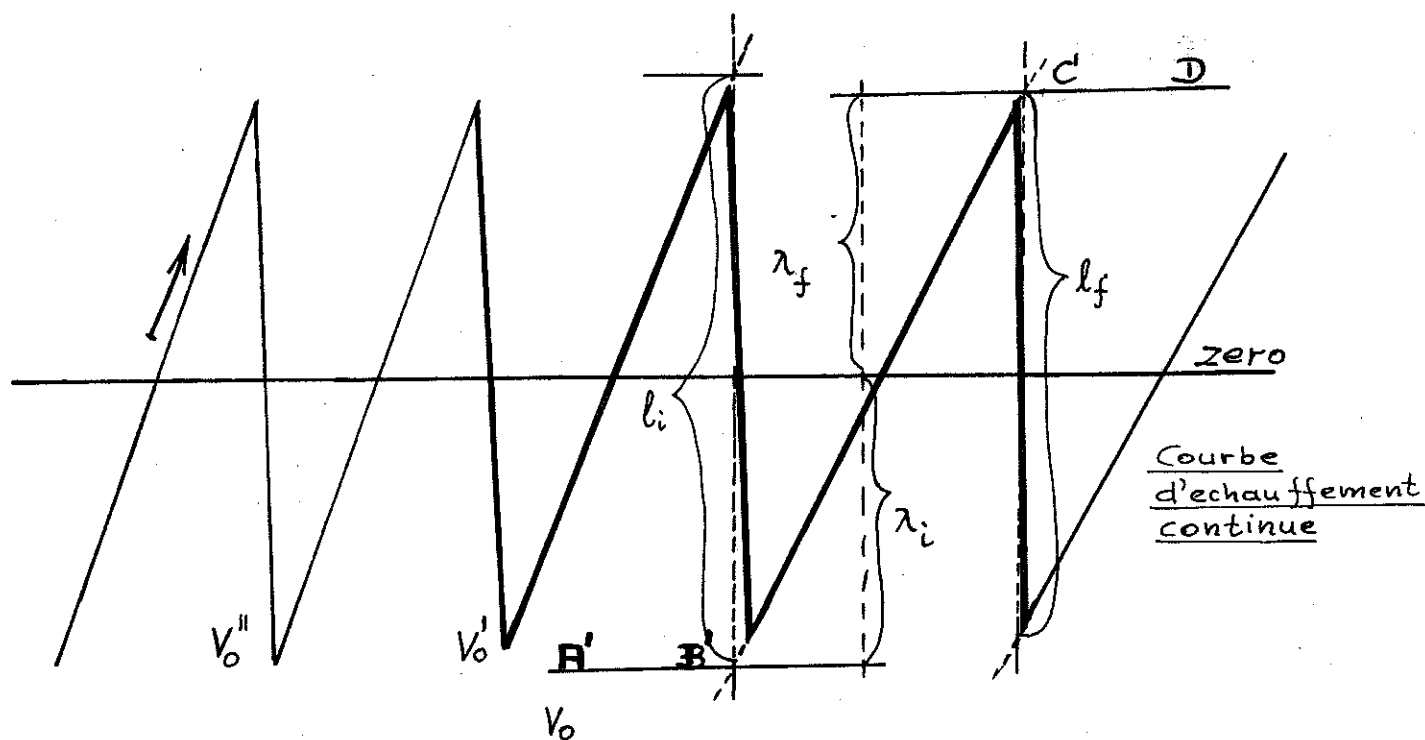
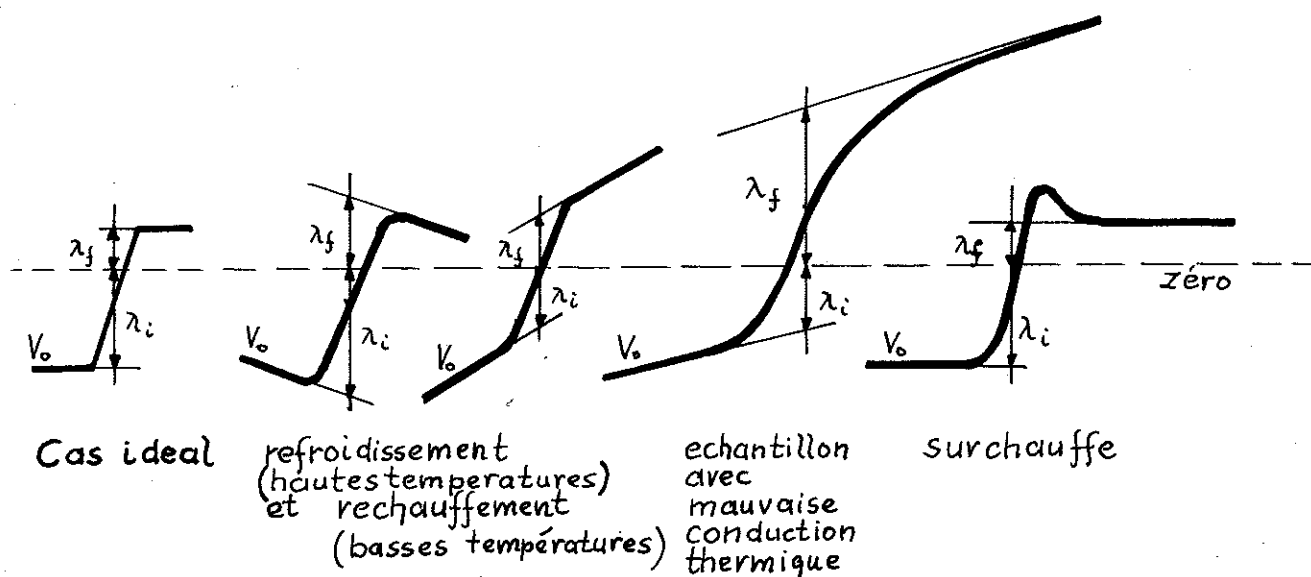
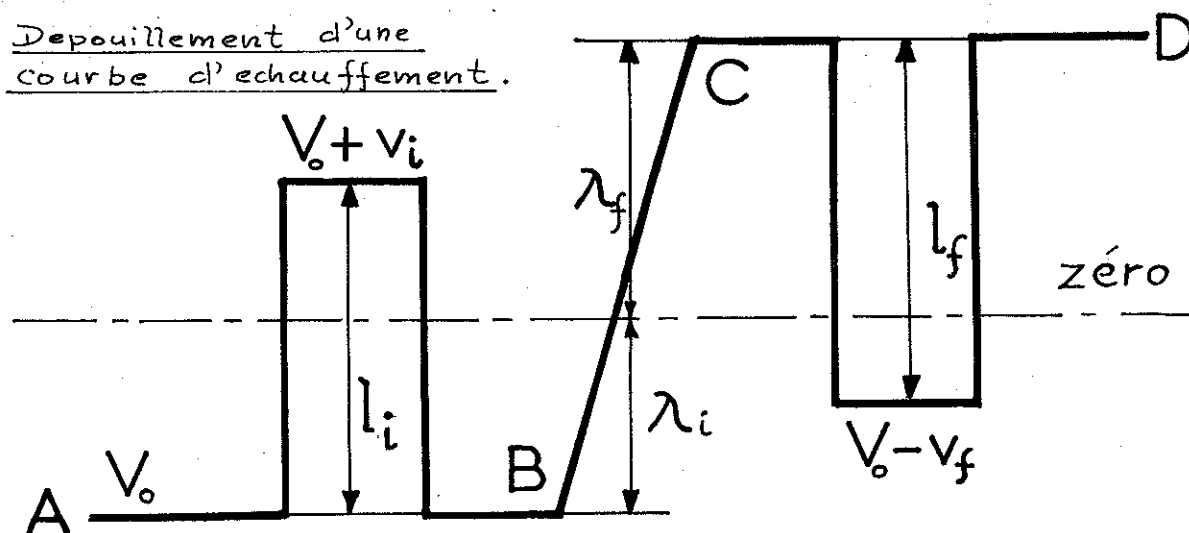
Remarque :

Signalons encore qu'il serait bon d'exploiter cette méthode plus loin qu'à titre d'essai, comme nous l'avons appliquée. Le principe d'éliminer tous les échanges thermiques permettra l'utilisation d'un voltmètre digital pour suivre la température au lieu d'un enregistrement sur papier. Ceci aura le grand avantage d'augmenter sensiblement la sensibilité de l'appareil ainsi que de diminuer l'incertitude principale des mesures de chaleur spécifique actuelles : la mesure des longueurs lors du dépouillement. De plus, un tel circuit pourra fonctionner pratiquement automatiquement, y compris le dépouillement des valeurs qui peuvent être recueillis directement par exemple sur une perforatrice ou une bande magnétique pour calculer immédiatement la chaleur spécifique.

-
- *) R_C Résistance de chauffage
 J_C Courant "
 R_T Résistance thermométrique

pour les détails de dépouillement, voir p. ex. thèse ès Sciences de J.-J. CHAUSSY, GRENOBLE 1968.

Depouillement d'une
courbe d'échauffement.



6. - PRECISION DES MESURES

Nous faisons le bilan détaillé des différentes incertitudes qui limitent la précision de nos mesures. Nous distinguons habituellement deux sortes d'erreurs :

- les incertitudes accidentelles, responsables de la dispersion expérimentale,
- les erreurs systématiques qui causent des distorsions dans les courbes expérimentales.

Pour plus de clarté, nous avons étudié séparément les erreurs sur :

- la mesure de la température
- la mesure et le calcul de la capacité calorifique
- la chaleur spécifique

Ceci est fait dans l'annexe III.

En conclusion à la valeur d'un point de mesure sont attachées les erreurs suivantes :

- aléatoire : $\frac{\Delta C}{C} \leq 1,2 \%$, dont la majeure partie, 1 %, est due aux dépouillements de graphiques :
- systématique : $\frac{\Delta C}{C} \leq 0,5 \%$, dont la majeure partie, 0,2 %, est due à l'imprécision de calcul d'étalonnage.

De plus, nous pouvons dire que

- l'imprécision totale d'une courbe lisse d'une capacité calorifique mesurée est en général dès 2°K inférieure à 1 % (dont 0,5 % erreur systématique)
- l'erreur totale sur la chaleur spécifique, compte tenu du groupe de mesure est

$$\frac{\Delta C}{C} \leq 10^{-2} (1 + X)$$

où X est le rapport des capacités calorifiques ; $X = (C \text{ groupe de mesure} / C \text{ brut})$.

La validité de l'appareillage expérimental (système de mesure, d'étalonnage, thermomètre à gaz, etc..) dans les limites des erreurs discutées a été finalement vérifié par les mesures de la chaleur spécifique du cuivre entre 1.2 et 30°K (II-50). Ceci faisait d'ailleurs partie du programme de N.B.S. pour l'établissement d'un standard calorimétrique à basse température.

Mentionnons pour terminer que d'autres mesures ont été effectuées avec cet appareil portant sur la chaleur spécifique de Be (III-51) entre 1.2 et 80°K, de MnO (III-52) entre 1.2 et 200°K, de Se et de Te.

7.3 - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE SUR LES ECHANTILLONS DE BeO

Ces travaux ont été effectués en collaboration avec M. Geneste, responsable du microscope électronique.

Le meilleur moyen de voir et de compter les bulles de l'He et leur diamètre est évidemment le microscope électronique. Tous les échantillons testés ont été examinés par transmission. Pour cela nous avons examiné des lames minces de carbone prises dans nos échantillons.

Le microscope utilisé était un microscope O.P.L., à double condenseur du type MEU II A et les clichés ont été obtenus sous une tension d'accélération de 100 KV. Le pouvoir de résolution était de l'ordre de 10 \AA et on distinguerait nettement des défauts ou des bulles ayant un diamètre de 20 à 30 \AA .

FRAC TOGRAPHIE DES ECHANTILLONS

Le problème fondamental est d'examiner les échantillons sans introduire de changement. Les coupures sont réalisées à température ambiante par cisaillement ou par tronçonnement

ce dernier se fait à l'aide d'une meule au diamant (\varnothing 250 mm, épaisseur 1 mm), tournant à 3000 tours/min. Les échantillons ont été coupés dans une boîte à gants, portant les dispositifs spéciaux de sécurité, exigés pour les travaux effectués avec les poudres de BeO.

Pour observer les préparations au microscope, deux méthodes de réplique ont été utilisées :

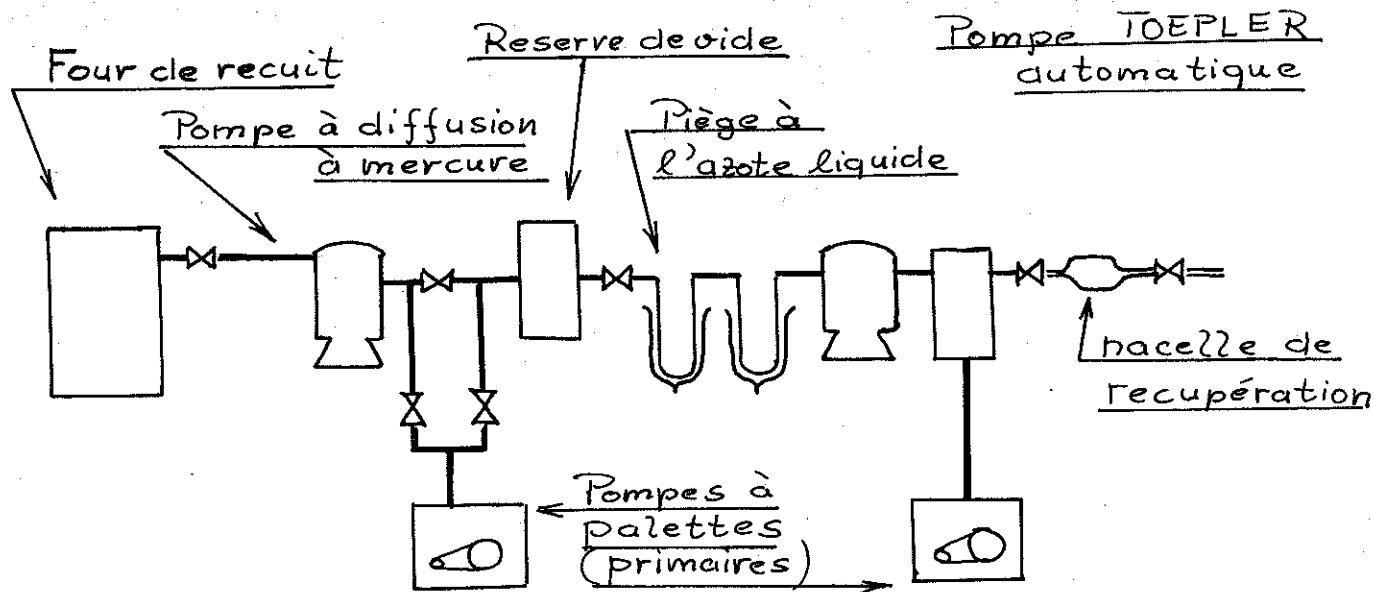
- la méthode "Rhodoid - de carbone", qui consiste à faire une empreinte au rhodoid de l'échantillon, puis à vaporiser sous vide un film de carbone sur le plastique. Elle nous a donné moins de satisfaction que la méthode suivante.
- "Carbone direct", mise au point pour les métaux. Elle consiste à évaporer du carbone sous un angle de 0° et du carbone sous un angle de 30° sur l'échantillon. Ainsi nous avons obtenu les meilleurs contrastes et les photos les plus nettes. Ensuite, par attaque à l'acide fluorhydrique (à 80 %) pendant 15 h environ la membrane de carbone se sépare facilement de l'échantillon. Puis les répliques ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée.

TRANSMISSION

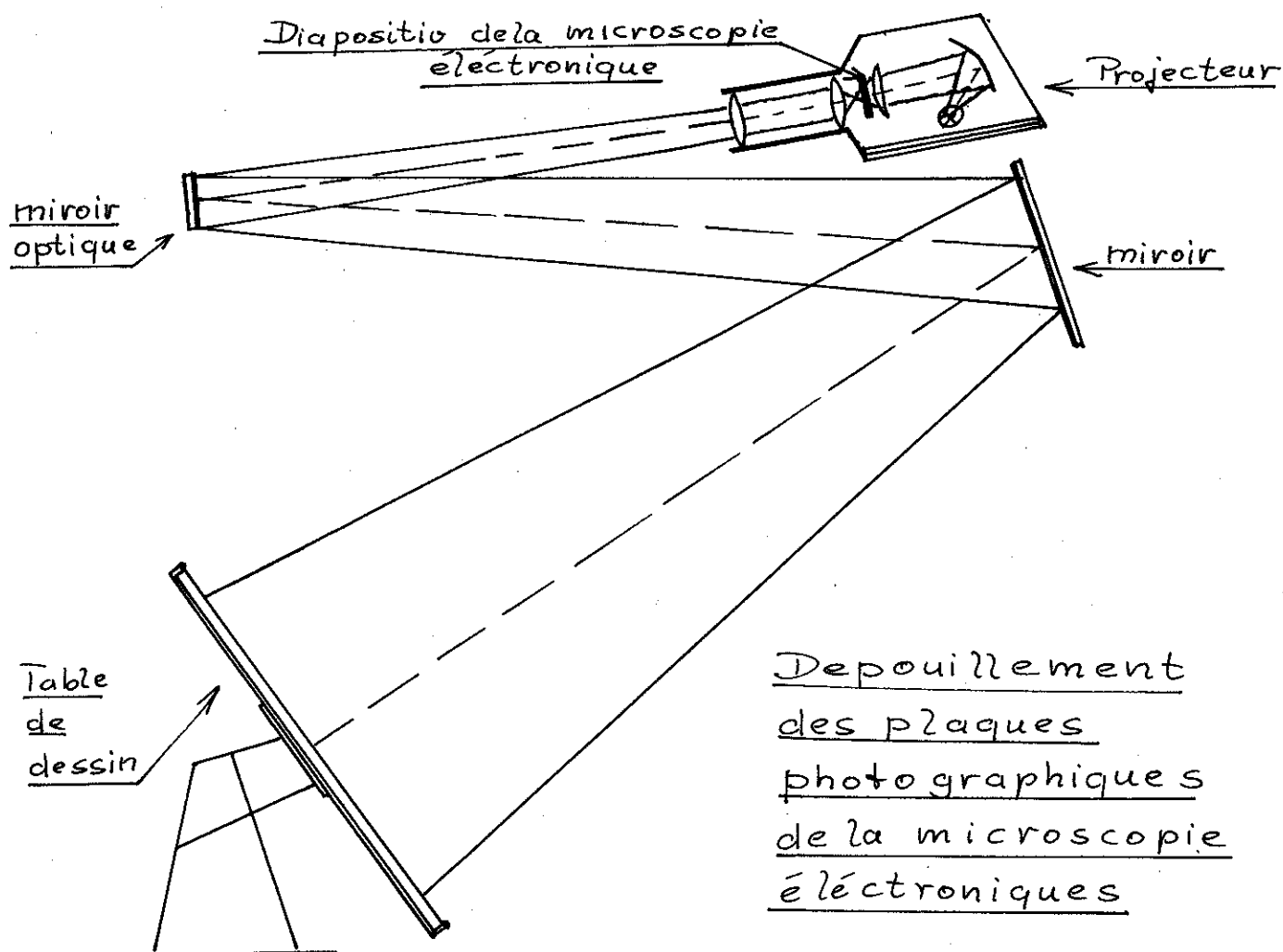
Pour la microscopie en transmission l'empreinte en carbone a été récupérée sur une grille de cuivre (porte - objet ; 400 mesh) et ensuite plusieurs régions ont été photographiées successivement. Environ 60 photos ont été prises sur chaque échantillon avec des agrandissements compris entre 3000 et 6000.

DEPOUILLEMENT DES PHOTOS

Les plaques photographiques développées n'ont pas été agrandies et reproduites sur papier, car ceci aurait été trop coûteux. Pour cela, nous avons agrandi et projeté les négatifs sur une table de dessin à l'aide d'un dispositif optique d'agrandissement. Celui-ci est montré schématiquement



Recupération de gaz d'Helium



sur la figure III-13/14 . Cet agrandissement a été 28 ; donc l'agrandissement total a été d'environ 10^5 ; ce comptage des bulles est un travail très long et fastidieux.

8. - TRAITEMENT THERMIQUE DES ECHANTILLONS DE BeO

Les échantillons de BeO ont été recuits dans un four à vide (avec chauffage électrique, allant jusqu'à vers 1450°C). L'échantillon est posé sur un trépied isolé thermiquement, dont la température est mesurée avec un thermocouple et réglée automatiquement. La vitesse de montée à la température voulue en température est de 30 minutes. Le refroidissement se fait par simple coupure du chauffage en 2 min. à 800°C , et en 15 min. à 200°C à partir de 1200°C .

Pendant les recuits les gaz sortant de l'échantillon ont été récupérés à l'aide d'une pompe à diffusion qui stocke les gaz dans une réserve de vide. Ce dispositif est montré à la figure III-13 /14 . Après avoir séché et purifié les gaz dans des pièges, ils sont extraits par une pompe Toepler automatique, et refoulés dans une éprouvette de récupération. Ensuite, l'hélium est analysé par chromatographie à gaz (méthode des thermo-résistances) (I-151). L'appareil est étalonné auparavant pour l'hélium. L'incertitude est estimée à quelques %.

C H A P I T R E I VMESURES ET RESULTATS SUR LE COMPORTEMENT DE
L'HELIUM DANS BeORésumé :

Nous discutons d'abord la chaleur spécifique de BeO pur .

Ensuite, nous présentons les résultats sur les chaleurs spécifiques de BeO - 0.6 % CaO non irradié , irradié, et irradié et recuit. Nous déterminons pour chaque expérience :

- la contribution de l'He à la chaleur spécifique d'où nous déduisons la densité et la masse d'He.
- la masse de gaz d'He, échappée de l'échantillon pendant le recuit.

A partir de ces données, nous calculons dans une première partie avec un simple modèle les coefficients de diffusion d'He pour une diffusion "hors grain".

Nous présentons les résultats de comptage des bulles d'He dans quelques uns des échantillons (à l'aide d'un microscope électronique).

Ceci nous permet d'expliquer d'une façon quantitative le grossissement des bulles par une diffusion en volume des atomes d'He. Les coefficients de diffusion ainsi calculées sont en accord avec ceux déterminés dans la première partie.

Nous comparons nos résultats à ceux d'autres chercheurs et discutons les processus de nucléation, germination, diffusion et gonflement des bulles d'He dans BeO.

Quelques résultats sur la chaleur spécifique des échantillons irradiés vers 1000°C' mettent en évidence l'influence de la densité, des impuretés et du flux des neutrons sur les processus de précipitation d'He dans BeO.

Table des Matières :

9. - CHALEUR SPECIFIQUE DE BeO PUR	3
10. - CHALEUR SPECIFIQUE DE BeO - 0.6 % CaO NON IRRADIE	7
11. - CHALEUR SPECIFIQUE DE BeO - 0.6 % IRRADIE ET RECUIT	8
11.1 - Echantillons irradiés , non recuit	8
11.2 - Echantillons recuits à 400/600/800°C'	10
11.3 - Echantillons recuits à T 1000°C'	15
11.3.1 - Recuits à 1100-1200-1300-1400(série x16/12)..	15
11.3.2 - Recuits à 3 x 1100 - 2 x 1200 - 1300	18
2 x 1400 (Série X 16/1)	18
11.4 - Comptages des bulles d'He	20
11.4.1 - Fonction de distribution ; correction du diagramme N(ϕ) ϕ	21
11.4.2 - Calcul de la densité des bulles	22
11.5 - Interprétation des résultats - modèles simples de la diffusion - Calculs des coefficients de la diffusion de l'He dans BeO	22
11.5.1 - Modèle pour les pertes d'He pendant le recuit	24
11.5.2 - Modèle pour la formation des bulles	27
11.5.3 - Discussion des résultats	29
11.6 - Résultats sur le grossissement et la germination des bulles	32
11.6.1 - Résultats de la microscopie	32
11.6.2 - Diffusion d'oxygène dans BeO	34
11.6.3 - Germination et gonflement des bulles	34
12. - RESULTATS SUR BeO IRRADIE VERS 1000°C'	39

9. - CHALEUR SPECIFIQUE DE BeO PUR

Les figures IV-3/4 a et b représentent l'ensemble de nos mesures (M 37 et 38) faites sur BeO (IV -1) à l'échelle C'/T en fonction de T^2 entre 1 et 5°K, et la variation de θ_D en fonction de T pour la gamme de T exploitée : 1 à 70°K.

15.1 - $T < 4^\circ\text{K}$ (figure IV-3/4 a)

Compte tenu des erreurs (10 % vers 2°K, 2 % vers 4°K et 1 % à $T > 4^\circ\text{K}$) dues à la faible capacité calorifique de cet échantillon nous n'avons pas cherché à introduire un terme additif (en T par exemple) dans l'expression de la chaleur spécifique C' . A basse température celle-ci peut être bien représentée par la formule $C = \beta T^3$, soit :

$$C' (\text{BeO}) = (1,41 \pm 0,03) 10^{-3} T^3 \quad (\text{mJ/mol}^\circ\text{K})$$

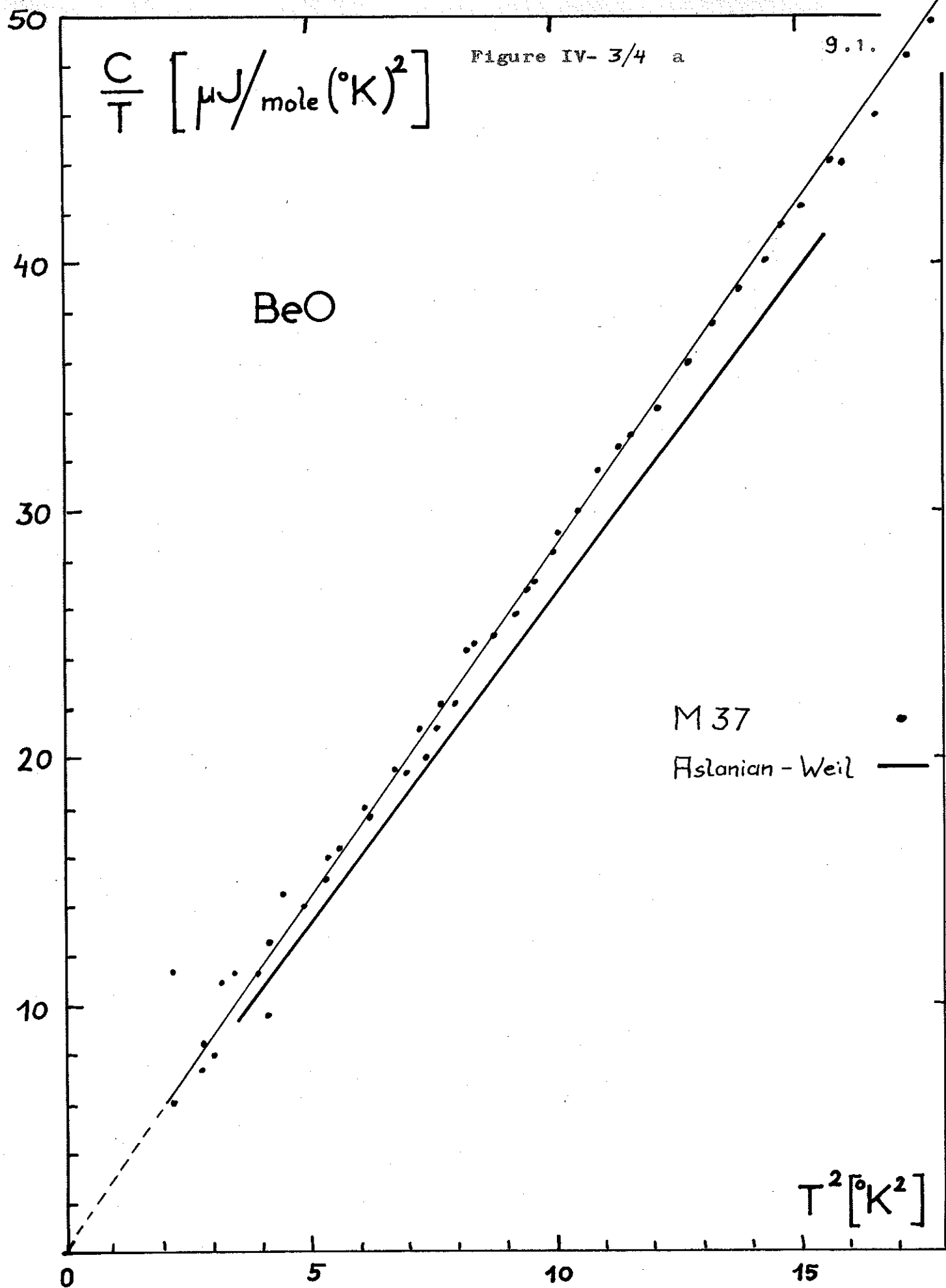
$$\text{Le coefficient } \beta = [(2 \times 12 \pi^4 R)/5] (1/\theta^3)$$

- le coefficient 2 correspond au fait qu'il y a 2 atomes par molécule - qui caractérise la pente de la droite (fig. IV-3/4 a) permet de calculer la température de Debye du réseau à basse température. Nous en déduisons :

$$\theta_0 (\text{BeO}) = 1400 \pm 10^\circ\text{K}$$

valeur en bon accord avec les mesures d'ASLANIAN et WEIL (I-18) ($\theta_0 = 1430 \pm 30$), surtout si l'on prend en considération les différences d'origine et donc de pureté des échantillons.

Comparons cette valeur expérimentale de θ_0 aux valeurs que nous avons calculées à l'aide d'une calculatrice électronique par différentes méthodes théoriques en utilisant les constantes élastiques C_{ij} et quelques autres valeurs indiquées dans la littérature. Les résultats sont donnés dans la table IV-4.



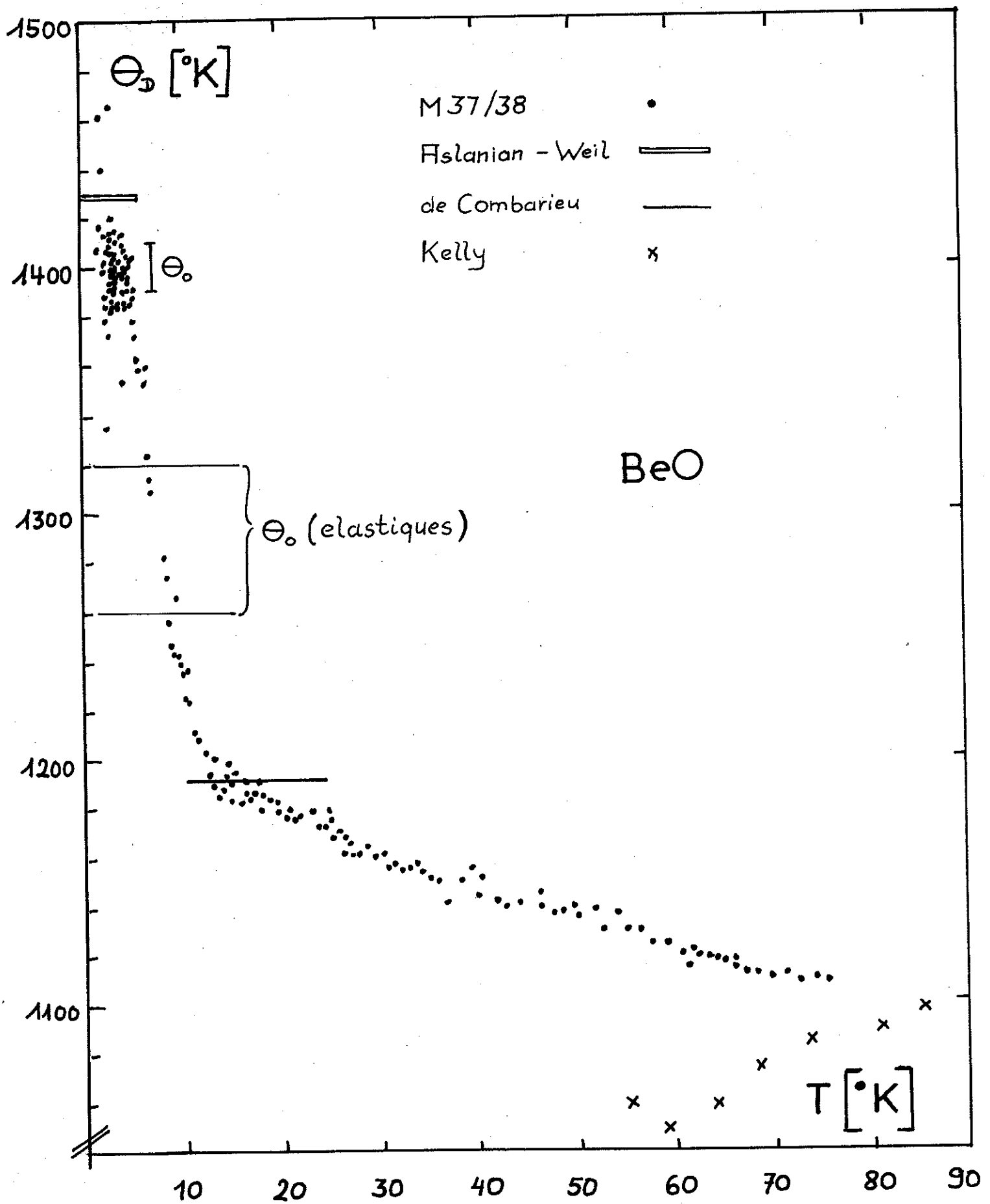


Table IV - 4

Valeurs de θ_{BeO} , calculées théoriquement:

Calculé par	Calculé avec les constantes élastiques de	Méthode de calcul	θ_0 (élastique)
BENTLE (I-37)		BETTS et al (IV-2)	1 260°K
CLINE et al		ANDERSON (I-50)	1 280°K
— (I-46)	BENTLE (I-37)	ANDERSON (I-50)	1 320°K
—	BENTLE (I-37)	WOLCOTT table	1 282°K
—	BENTLE (I-37)	Spherical numerical integration	1 272°K
—	BENTLE (I-37)	Direct numerical integration	1 284°K

9.2 - T > 4°K (figure IV-3/4 b)

La température de Debye, θ_D , de BeO décroît considérablement entre 5 et 30°K en passant de 1400° à 1160°K (83 %). Sur la même figure sont portés les résultats antérieurs pour θ , déduits des chaleurs spécifiques de KELLY (I-17), d'ASLANIAN et WEIL, de de COMBARIEU (IV-4), de SANATANI (I-48) et les valeurs théoriques déjà considérées.

Ces valeurs expérimentales nous ont servi de base pour nos expériences avec les échantillons de BeO irradiés.

Signalons encore que C' de BeO peut être représentée avec une déviation systématique inférieure à 0,3 % suivant la formule : $C' = \sum_i A_i T^{2i-1}$ ($i = 2 - 5$) (voir §10.3) en utilisant les coefficients suivants (en mJ/mole°K) :

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ à } 5,5^\circ\text{K} : \left| \begin{array}{l} A_2 = 0,1350 \cdot 10^{-2} \\ A_3 = 0,1029 \cdot 10^{-4} \\ A_4 = -0,2203 \cdot 10^{-6} \\ A_5 = -0,1861 \cdot 10^{-7} \end{array} \right. \\
 5,5 \text{ à } 20^\circ\text{K} : \left| \begin{array}{l} A_2 = 0,1104 \cdot 10^{-2} \\ A_3 = 0,1612 \cdot 10^{-4} \\ A_4 = -0,08178 \cdot 10^{-6} \\ A_5 = -0,001867 \cdot 10^{-7} \end{array} \right. \\
 20 \text{ à } 75^\circ\text{K} : \left| \begin{array}{l} A_2 = 0,2045 \cdot 10^{-2} \\ A_3 = 0,00745 \cdot 10^{-4} \\ A_4 = -0,0003775 \cdot 10^{-6} \\ A_5 = -0,8770 \cdot 10^{-8} \end{array} \right.
 \end{array}$$

La différence entre C_i mesurée et C calculée en pourcentage et portée sur le graphique IV - 4/5

9.3 - Discussion

Un fait étonnant qui n'est pas résolu est le net désaccord entre θ_0 (élastique) et θ_0 (calorimétrique) dans le cas de BeO (et également dans Be (IV-5)). Cette différence de 8 % est habituellement de l'ordre de 1 % au maximum, si nous comparons les valeurs de θ_0 (cal.) à $T = \theta_0/100$ et les valeurs des constantes élastiques mesurées à $T \approx \theta_0/10$.

Mais justement vers $T = \theta_0/50$, $\theta_D(\text{BeO})$ a déjà changé de 10 % ; mais il faut dire que les constantes élastiques sont mesurées à la température ambiante. Enfin, rappelons que les structures hexagonales (ainsi que quelques éléments de transition du groupe IV) montrent les plus grandes différences entre θ (cal) et θ (élast.). Quelques auteurs (voir Alers, réf. (IV-3)) ont indiqué récemment que le terme dispersif \mathcal{L} (dans $C = (12\pi^4 NK/5) \times (T/\theta_0)^3 + (36\pi^4 NK \theta_0/5) \times (T/\theta_0)^5$) est très important dans la structure hexagonale et il faut en tenir compte dans les expériences (faire des mesures à $T \approx \theta_0/100$; déterminer C_{ij} à basse température) et dans les calculs théoriques (calculs plus détaillés).

Ajoutons un exemple pour montrer que la différence entre θ (cal) et θ (el) n'est pas incompréhensible : une variation de C_{11} ou C_{44} de 10 % entraîne une variation approximative de θ (el) de 5 %. Tandis que θ (el) est assez insensible aux variations des autres C_{ij} .

Remarque :

Les résultats sur les échantillons de BeO irradiés sont divisés en 3 familles :

- les courbes relatives aux échantillons vierges ;
- les courbes des échantillons irradiés et recuits vers 100°C' qui mettent en évidence une contribution de l'hélium à la chaleur spécifique totale et enfin
- les courbes portant sur les échantillons irradiés et recuits à haute température vers 1000°C'.

La deuxième famille des courbes -la plus importantes - montre l'évolution de l'hélium après l'irradiation

et pendant les recuits. Ces mesures ont été faites avec récupération des gaz sortant de l'échantillon pendant le recuit et de plus, en faisant la microscopie électronique sur les échantillons.

Tous les échantillons utilisés ainsi que leurs propriétés ont déjà été mentionnés au § 1 et 2.

10. - CHALEUR SPECIFIQUE DE BeO - 0.6 % CaO ; NON IRRADIE
(M 10/11/82)

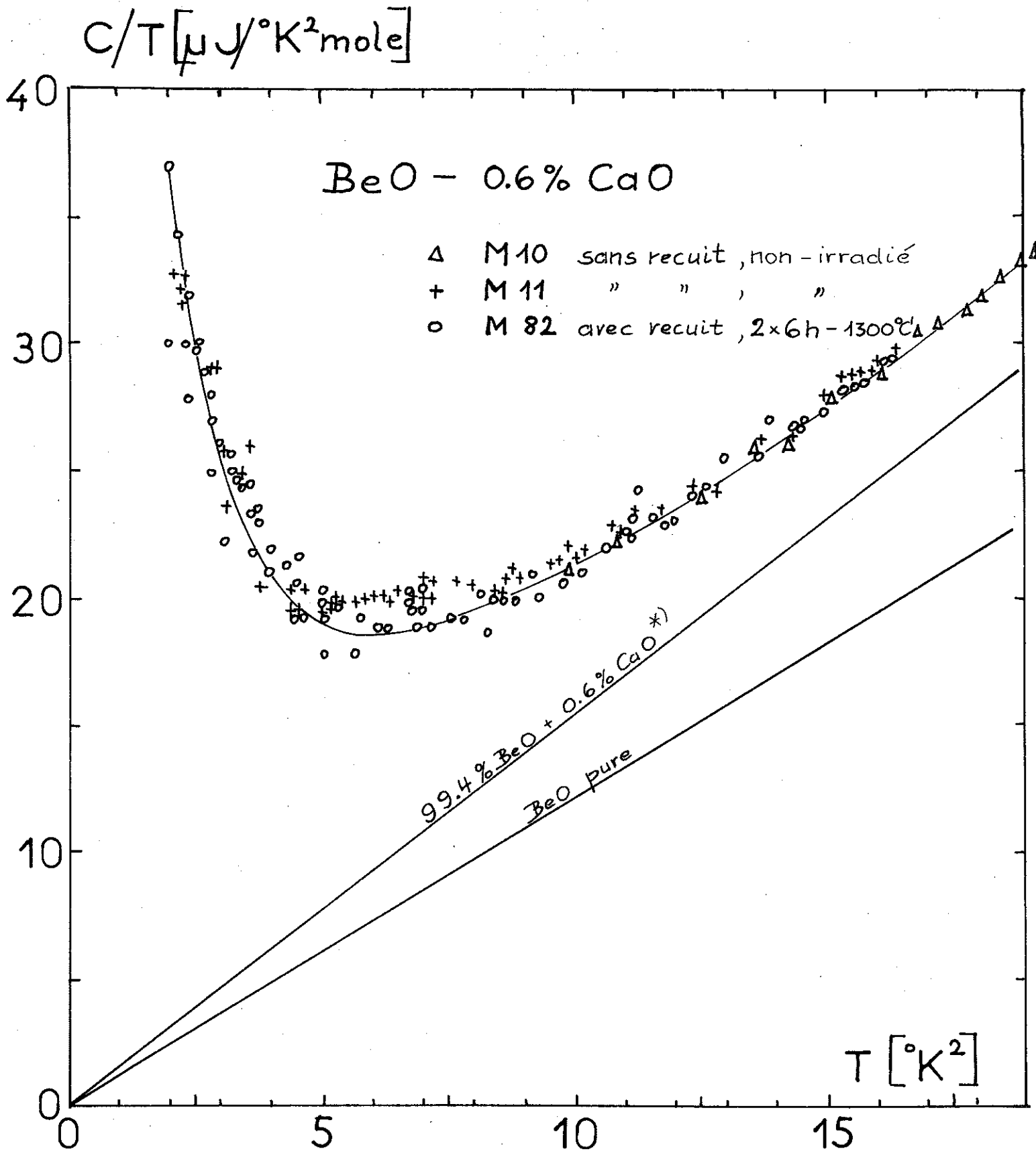
Comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, les échantillons utilisés pour l'irradiation et les recuits avaient pour composition BeO - 0,6 % CaO, ceci facilite le frittage. Au cours de nos expériences nous avons constaté que tous ces échantillons présentaient une anomalie de chaleur spécifique à très basse température, dont nous discuterons l'origine au § 20.

La figure IV-7/8 a représente la chaleur spécifique, C/T en fonction de T^2 , pour un tel échantillon (M 10/11) "non irradié" et pour comparer la chaleur spécifique de BeO "pur", ainsi que la chaleur spécifique de BeO + 0.6 % CaO, calculé par simple addition des deux chaleurs. La figure IV-7/8 b et c donne de plus la chaleur spécifique de cet échantillon entre 4 et 25°K.*) Cette chaleur spécifique de BeO - 0.6 % CaO nous servira comme valeur de référence pour la chaleur spécifique propre de nos échantillons à étudier.

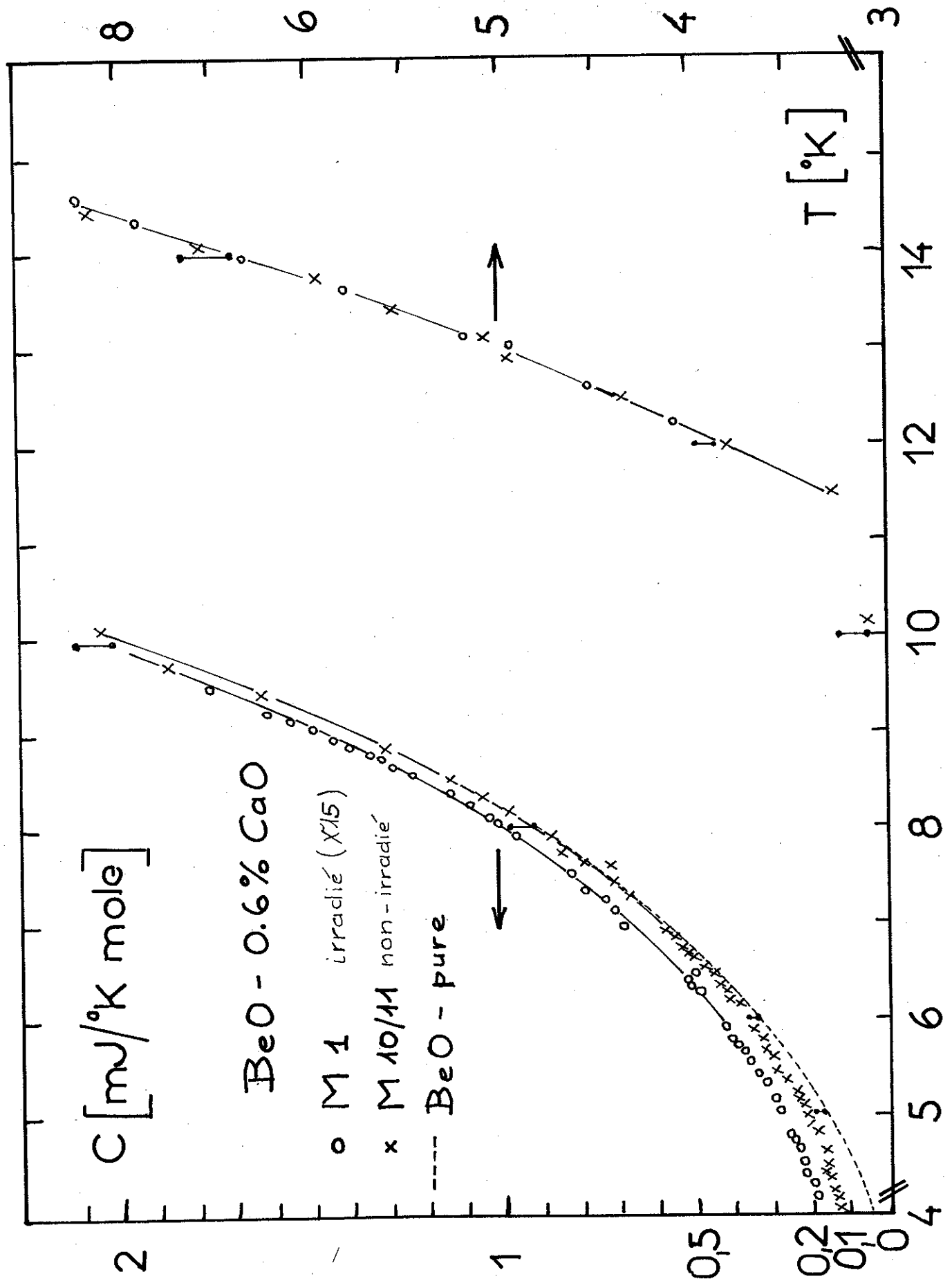
Nous avons contrôlé par un recuit vers 1300°C' pendant 2 x 6 h (M, 82, présenté à la figure 7/8 a) que la contribution de cette anomalie à la chaleur spécifique totale d'un tel échantillon ne change pas lors d'un recuit. Ceci est très important, car pour effectuer notre étude, nous avons recuit presque tous nos échantillons. Donc il fallait s'assurer que la contribution de cette anomalie ne se modifiait pas durant le recuit. La courbe relative à l'échantillon recuit à 1300°C' se confond aux erreurs expérimentales près avec la précédente (M 82 et M 10/11 dans la figure IV-7/8 a).

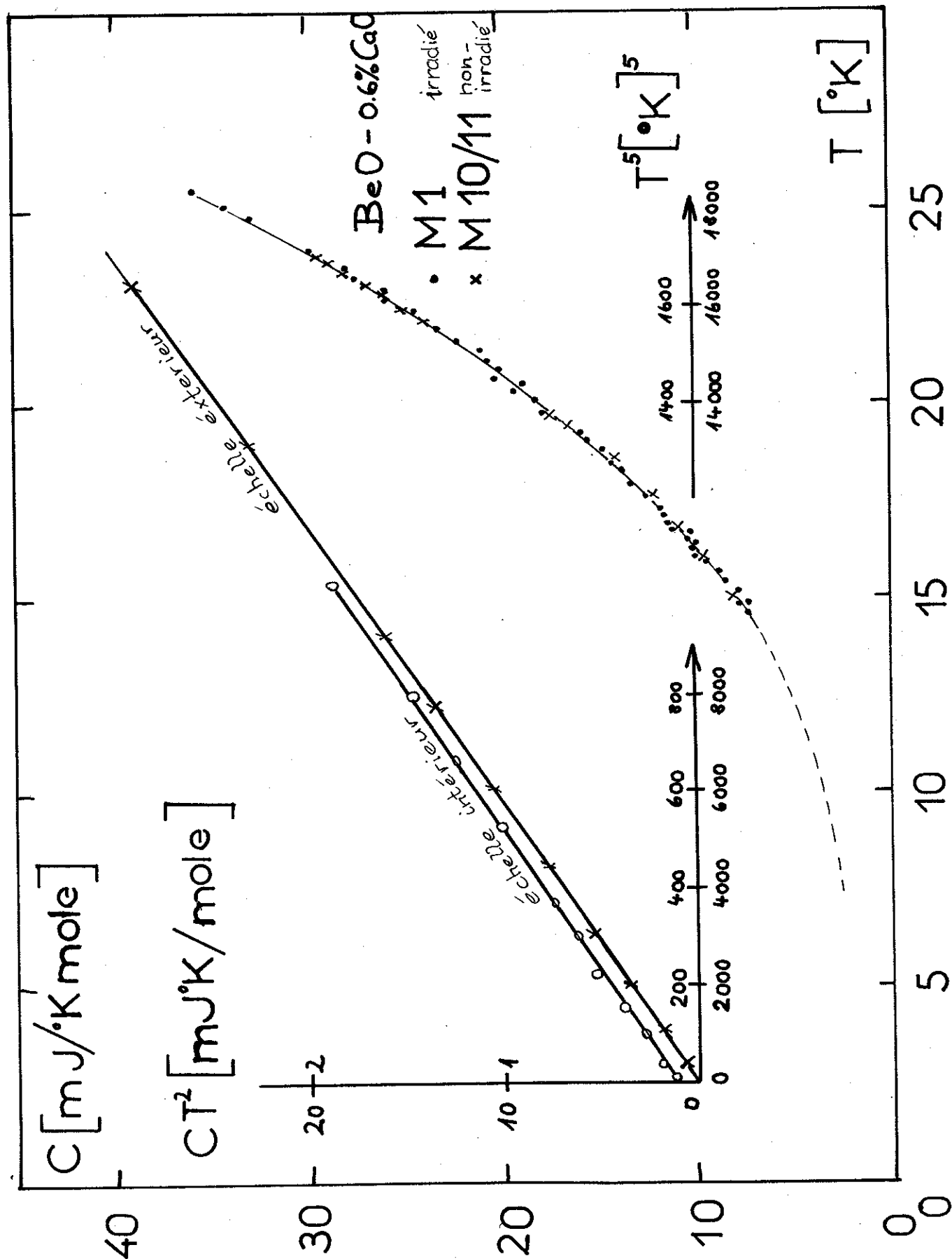
Ces mesures sur l'échantillon "vierge" ont été assez délicates, car, bien que notre groupe de mesure ne

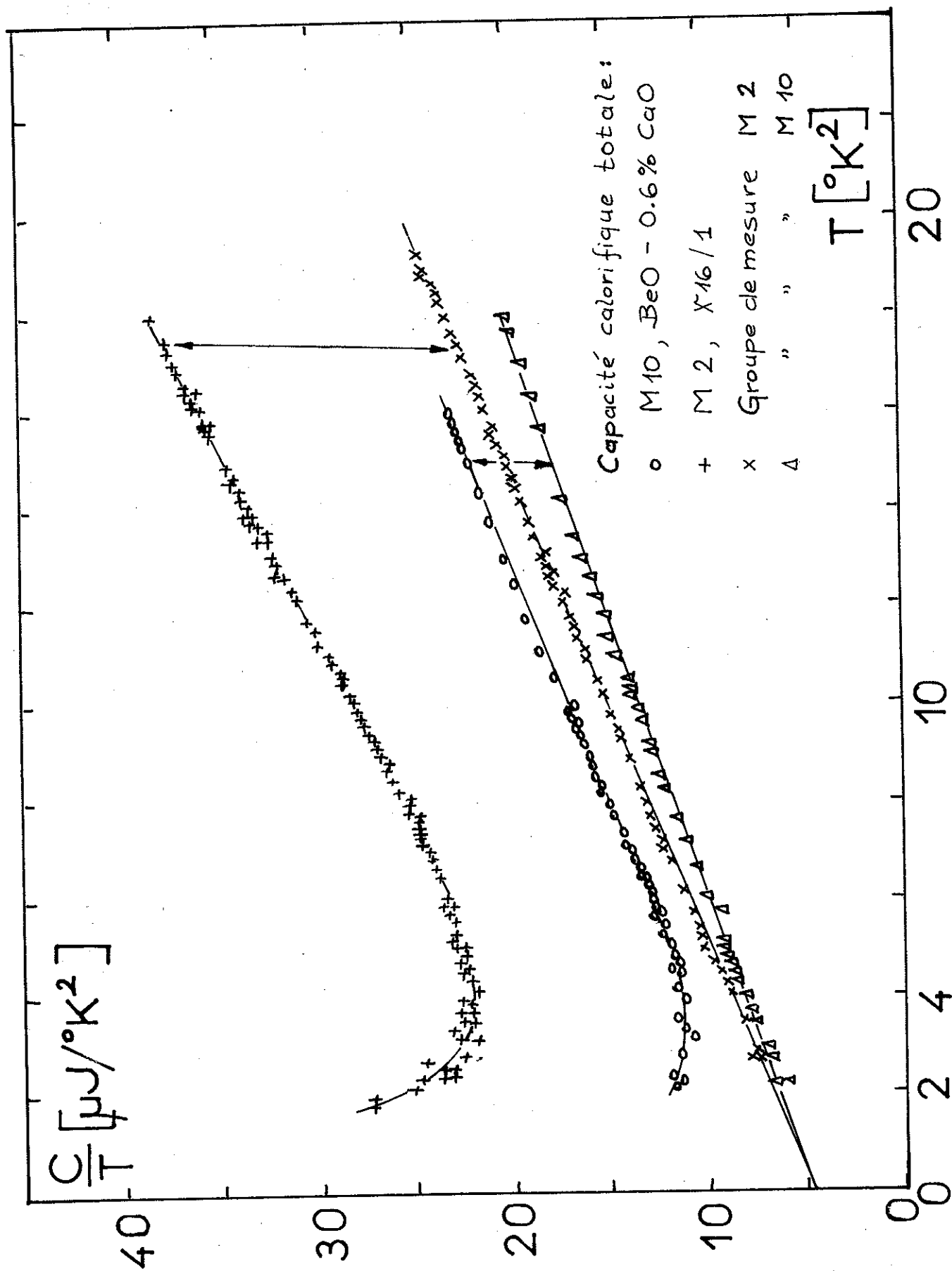
*) Remarquons que, au-dessus de 15°K, aucune différence entre la chaleur spécifique de l'échantillon irradié (X15-M1) et de l'échantillon non irradié (M 10/11) n'est visible.



$^{*)}$ simple addition des chaleurs spécifiques de CaO et BeO ;







pesait que 4,25 g, il représentait 80 % de la capacité calorifique à mesurer (très faible de l'ordre de 0,1 à 1 mJ/°K - 1000 à 10 000 erg/°K). La figure IV-7/8 d représente l'ensemble des capacités calorifiques mesurées entre 1 et 4°K pour M 10 et M2 (à parler dans le prochain paragraphe) ; ces courbes sont caractéristiques pour nos mesures.

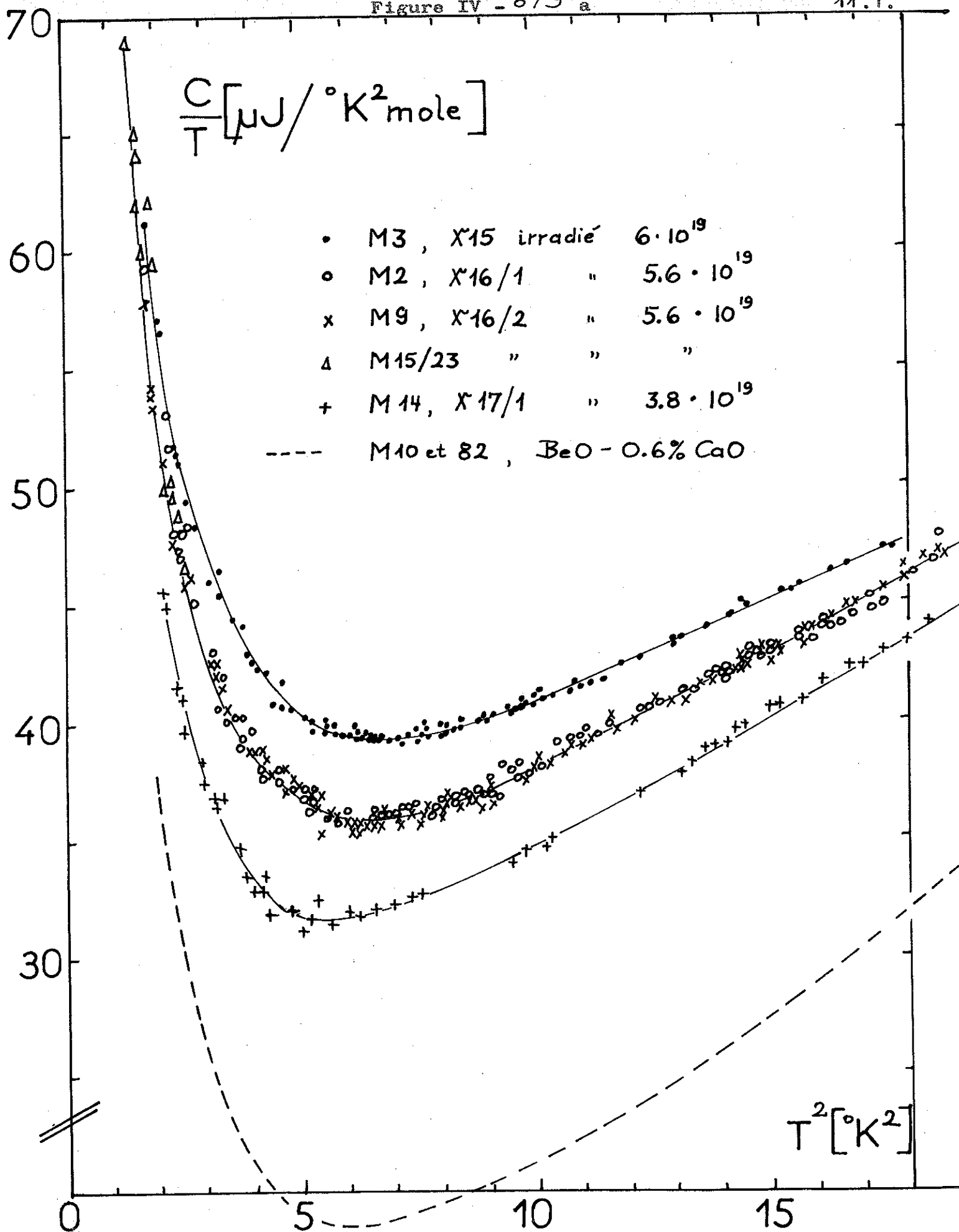
11. - CHALEUR SPECIFIQUE DE BeO-0.6 % CaO IRRADIE ET RECUIT (Echantillons Séries X 15/16/17).

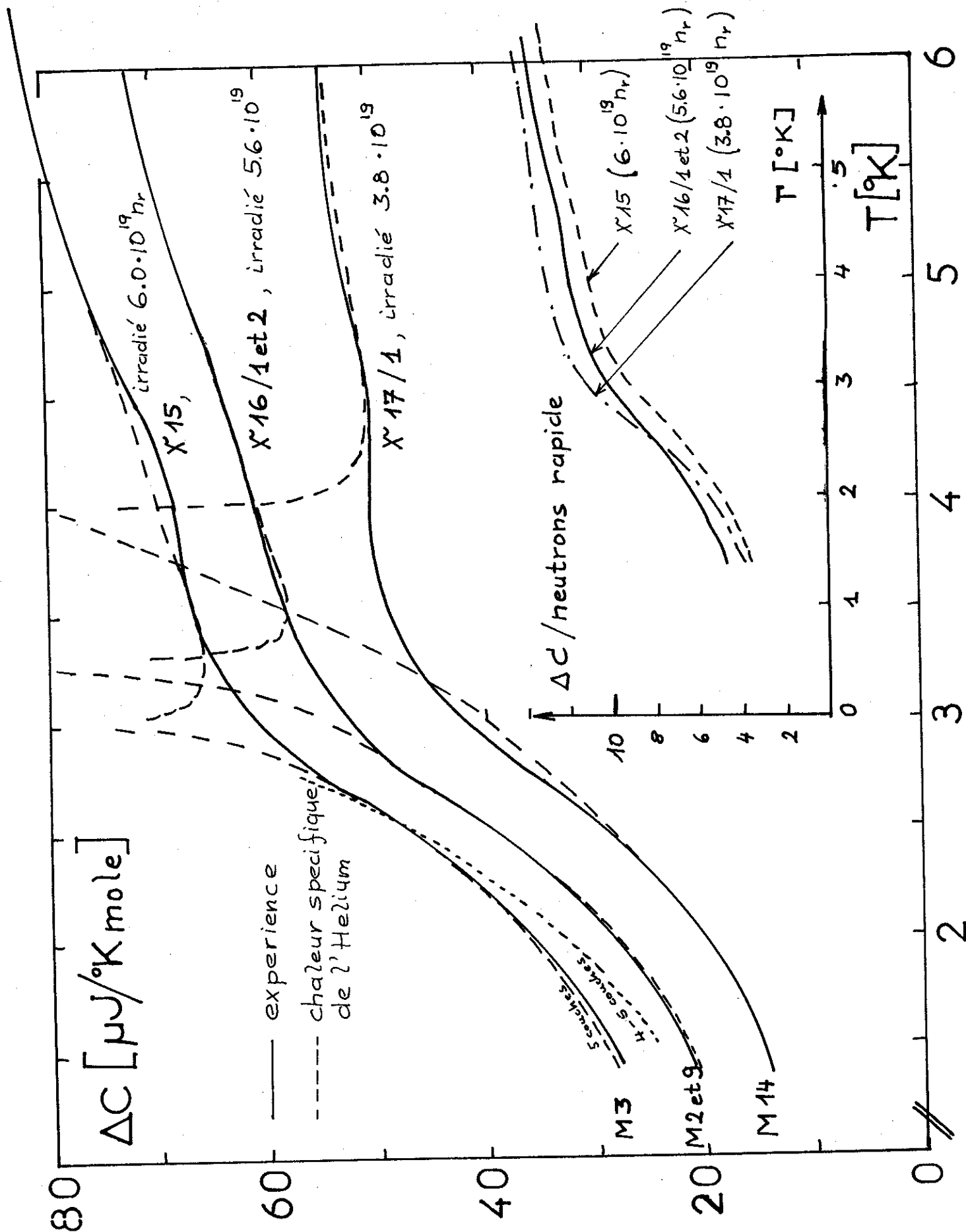
11.1 - Echantillons irradiés, non recuits

Les courbes de la chaleur spécifique mesurée après l'irradiation (M 2/3/9/14/15/23) qui sont tracées sur la figure IV-8/9 a ne se confondent pas avec celles relatives aux échantillons vierges (M 10/82). On observe un excès de capacité calorifique qui se calcule en soustrayant de la chaleur totale mesurée la chaleur spécifique de l'échantillon vierge. Le résultat est montré à la figure 8/9 b. Cette contribution supplémentaire est dans les limites des erreurs expérimentales (due surtout à l'incertitude sur la dose d'irradiation, qui vaut ~ 10 %) proportionnel à la dose des neutrons rapides reçus. Ceci est montré sur la figure IV-8/9 b également.

On pourrait conclure que cette chaleur spécifique est due à un effet Wigner ou à des atomes d'impureté (p.ex. He dissous dans la matrice de BeO, car aucune bulle n'a jamais été observée dans de tels échantillons) qui perturbent les vibrations du réseau et ainsi leur chaleur spécifique. Mais ceci paraît peu probable, car un tel effet sur la chaleur spécifique à basse température n'était guère observé. Toutefois la contribution à la chaleur spécifique serait trop importante pour s'expliquer ainsi.

Nous avons donc conclu qu'il s'agissait d'une contribution de l'hélium précipité en quantité extrêmement





faible dans nos échantillons. Si c'était le cas - et nous verrons que les expériences suivantes vont appuyer cette hypothèse - il sera possible de déterminer la masse de l'hélium ainsi précipité.

Il n'y a pas de point- λ . Mais nous rappelons les résultats sur la chaleur spécifique de l'He, présentés en appendice § 4.1.4 et 4.3, en évoquant spécialement les résultats de FREDERICKSE (I-120) sur des films non saturés d'He.

Nous avons ainsi pu confondre les courbes à la figure IV-8/9 b de la chaleur spécifique des films d'He entre 1.2 et 3°K d'une part et celles de la chaleur spécifique à volume constant de l'He entre 4 et 10°K d'autre part. Les courbes expérimentales correspondent sans doute au début de la courbe relative au film d'He de 4-5 à 5 couches d'atomes (voir figure I-44/45 et IV- 8/9 b). A titre comparatif, nous avons tracé également une courbe correspondant à 4-5 couches d'He seulement (courbe en pointillé). La masse totale d'He précipitée, m , correspond à $n = (0,5 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$; 0,7 et 0,8 mole He par mole BeO pour les échantillons irradiés à 3,8 ; 5,6 et $6,0 \cdot 10^{19} n_r$ respectivement.

Les superpositions des courbes sont assez critiques, car l'allure des courbes de FREDERICKSE se modifient considérablement si nous changeons l'épaisseur des couches d'He. La valeur absolue nous donne le nombre de moles d'He, n , contribuant à la chaleur spécifique.

Mais nous disposons d'une 2e méthode pour déterminer la masse, m , de l'He précipité. En comparant l'allure et la valeur absolue de la courbe de chaleur spécifique d'He à volume constant avec nos courbes, nous pouvons déterminer également, en même temps, la densité en volume, ρ_v , ($\text{cm}^3/\text{g He}$) et la masse d'He. Ceci nous amène à des valeurs de $\rho_v = 8$; 7,4 et 7,0 et pour n (nombre de mole d'He) à $n = (0,5 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$;

0,68 et 0,8 pour les trois échantillons.

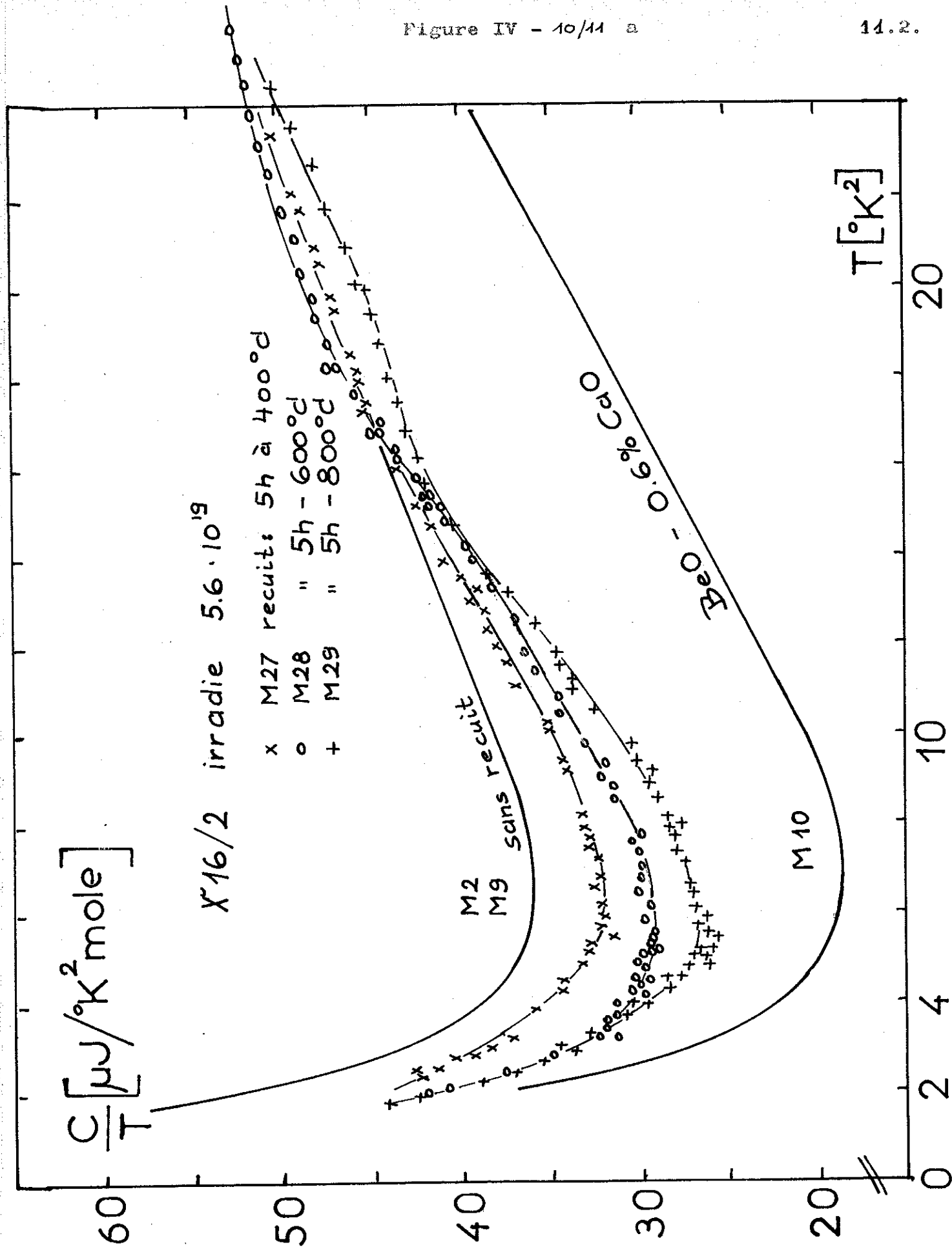
Remarquons que les nombres de moles en He, contribuant suivant 2 méthodes différentes concordent d'une manière très satisfaisante, si nous laissons à part l'anomalie de vaporisation qui doit avoir lieu dans la chaleur spécifique de l'He (voir aussi figure I - 44 / 45). Mais cette anomalie n'est pas visible. Ceci est certainement lié au fait que l'He se trouve dans nos expériences dans des cavités minuscules. La disparition de cette anomalie provient probablement des mêmes raisons que la suppression du point - λ dans l'He vers 2.2°K, si celle-ci se trouve dans l'état des couches non saturées.

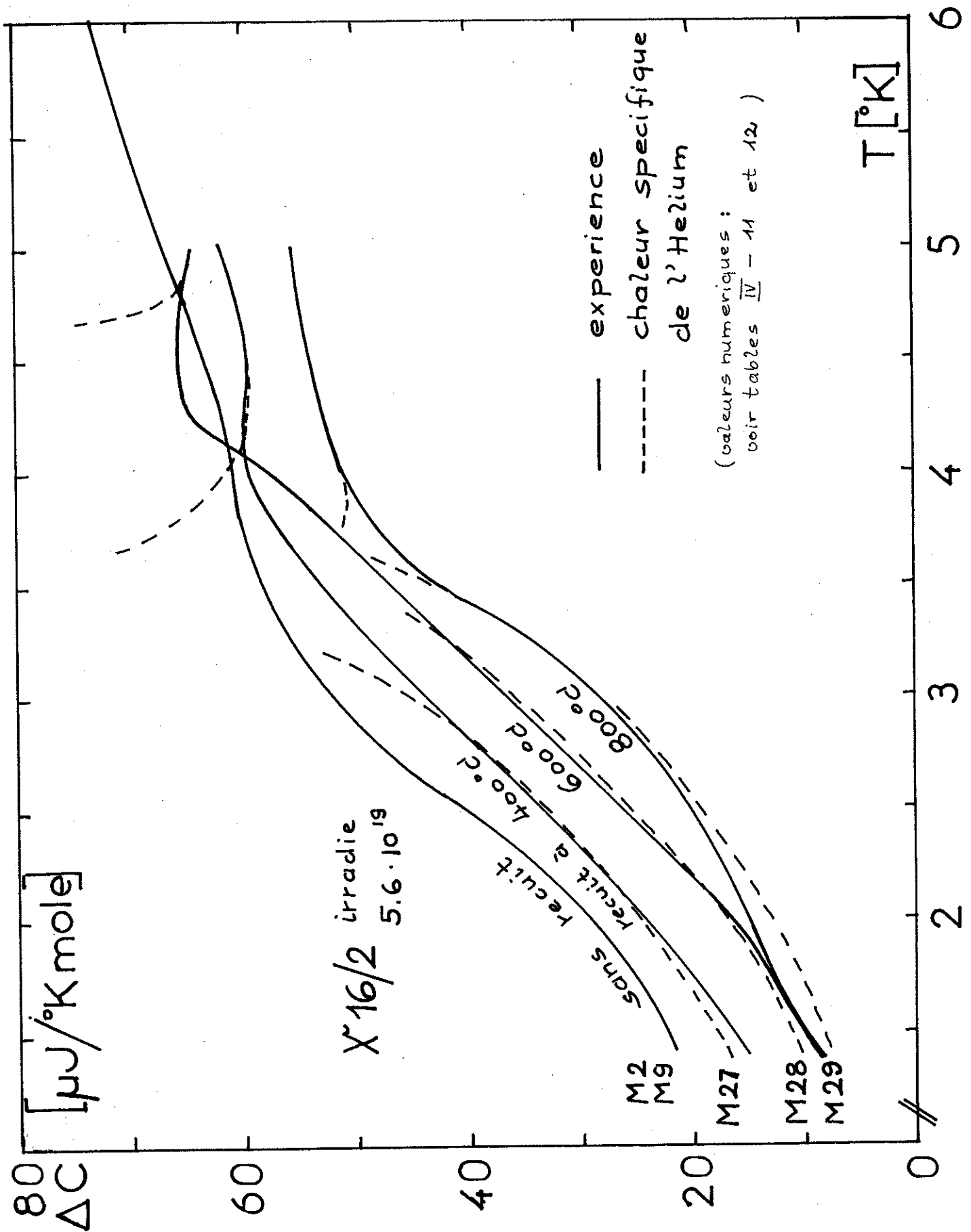
Où se trouve ce He précipité ? Comment se forme-t-il ? Pour répondre à ces questions nous avons entrepris plusieurs recuits au-dessous 1000°C' avec l'échantillon X 16/2.

11.2 - Recuit à 400 , 600 et 800°C' (X 16/2 - M27/28/29)

Faisons dès maintenant le bilan d'He précipité, et encore dissout dans le réseau. Ce bilan est établi dans la table IV-11 pour les recuits effectués. La seule hypothèse à admettre est qu'il n'y a pas d'He qui s'est enfuit pendant l'irradiation. Mais ce n'est pas le cas et ceci a été vérifié expérimentalement (IV-6).

Les résultats expérimentaux de mesure de la chaleur spécifique montrent, dans la figure IV-10/11 a. Les courbes relatives à ces trois recuits (M 27-29) se placent dans le plan $C/T \leftrightarrow T^2$ au-dessous de la courbe "sans recuit" (M 2/9). Un point - λ n'est pas visible. Vers 4°K les courbes se croisent partiellement. En faisant encore la déduction de la chaleur spécifique de BeO - 0.6 % CaO "vierge" de la courbe mesurée, la comparaison de ces résultats avec les courbes de chaleur spécifique d'He (comme dans le précédent § 11.1) permet d'évaluer encore la quantité d'He qui forme le film et qui contribue à la chaleur spécifique d'He, C. Celle-ci est représenté à





Contribution de l'Helium C à la capacité calorifique de BeO irradié et recuit

Table IV - 11

Bilan de la masse totale et de la masse précipitée d'Helium
pendant les recuits (par mole de BeO)

Schema des abréviations:

N° de l'expérience "6" et conditions du recuit (5 Heures à 1000°C) → 6 (5h-1000) (774)
 Microscopie faite sur l'échantillon → M -30
 Masse d'He (en mm³) sortie pendant le recuit (récupérée dans le four) → 744 / 80
 Masse d'He restant encore dans BeO (en mm³) → (644) / 0.36
 Masse d'He dissous dans le reseau (en mm³) → (644) / 0.36

Masse d'He précipitée dans les bulles pendant le recuit (en mm³) ← 744 / 80
 (nombre de moles d'He) ← 10⁻⁵

Remarque: les expériences a) à f), effectuées sur l'échantillon X17/2 ont été seulement des recuits; donc pas des mesures de la chaleur spécifique

<u>X15/1:</u>	45(5h-1400)	44(5h-1200)
3 825	M -88.4	M -44.8
	538.5 / 512	680.4 / 303
	(26) / 2.28	(377) / 1.34
<u>X16/1:</u>	54(5h-1400)	50(5h-1300)
1 774 / 152	-32.6	M -58.6
(624) / 0.68	505.9 / 0	621.8 / 420
6 (5h-1100)	(0) / 2.03	(202) / 1.98
-30		52(5h-1400)
744 / 80	<u>X16/2:</u>	M -77.6 /
(644) / 0.36	9 774 / 152	544.2 / 504
7 (5h-1100)	(624) / 0.68	(40) / 2.23
-10.6	27(5h-1400)	
734.4 / 144	-18	<u>X17/2:</u>
(590) / 0.645	756 / 132	14 520
8 (5h-1100)	(624) / 0.58	()
-1.4	28(5h-600)	a(5h-600)
733.2 / 190	-17.5	-25
(543) / 0.85	738.5 / 107	495
12(7h-1200)	(624) / 0.48	b(5h-800)
M -52.2	29(5h-800)	-2.1
681 / 290	-4.7	493
(391) / 1.3	733.8 / 128	c(5h-800)
13(5h-1200)	(606) / 0.57	-0.9
M -11.5	32(5h-1000)	492
670.5 / 380	M -2.9	d(10h-800)
(290) / 1.7	730.9 / 161	-1.0
43(5h-1300)	(570) / 0.72	491
M -43.5	42(5h-1100)	e(h-1150)
626.9 / 490	M -5.7	-16.7
(136) / 2.19	725.2 / 201	474.5
45(5h-1400)	(524) / 0.90	f(h-1150)
-88.4 / 512		-8.88
		476

la figure IV-10/11. Nous en déduisons les valeurs numériques, rassemblées au tableau IV-12.

Table IV - 12

Expér- rience n°	recuit à T_r (°C')	n_c	n_1	n_2	(cm^3/g)	m (g)	V_3 (mm^3) THP	V_{B_3} (cm^3)
M 10/11	—	4-5/5	$0.68, 10^{-5}$	$0.7, 10^{-5}$	7,4	$2,72, 10^{-5}$	152	$20,3, 10^{-5}$
M 27	400°C'	4/4-5	$0.58, 10^{-5}$	$0,57, 10^{-5}$	8	$2,32, 10^{-5}$	130	$18,5, 10^{-5}$
M 28	600°C'	3-4/4	$0.48, 10^{-5}$	$0,5, 10^{-5}$	9,2	$1,92, 10^{-5}$	107	$17,6, 10^{-5}$
M 29	800°C'	3/3-4	$0.57, 10^{-5}$	$0,55, 10^{-5}$	7,2	$2,28, 10^{-5}$	128	$16,4, 10^{-5}$
E r r e u r			5 %	5 %	10 %	5 %		

n_1 = déterminé à partir de la chaleur sp. des films.

n_2 = déterminé à partir de la chaleur sp. à volume constant.

Les colonnes 1 et 2 donnent le nombre de couches d'atomes d'He, n_c , et leur nombre de mole n_1 , évalué avec les courbes de FREDERICKSE. Les colonnes 3 et 4 donnent le nombre de moles, n_2 , et la densité d'He dans les bulles, ρ , évalué à l'aide des courbes de LOUNASMAA. Les colonnes 5 et 6, la masse, m , et le volume, V , (en THP) de l'hélium calculé à partir de n_1 (ou n_2) ; la colonne 7 finalement donne le volume total des bulles :

$$V_B = m = \frac{4}{3} N_1 R_1^3 \text{ (par mole de DeO)}$$

(N_1 nombre de bulles, R_1 rayon moyen des bulles).

Echantillons non recuits :

Pour expliquer ces résultats, il faut admettre que les bulles d'He existent déjà dans l'échantillon (introduites par l'irradiation) essentiellement dans les lieux préférentiels de piégeage d'He : dislocations, impuretés, joints de grains. Elles sont certainement très petites, car au microscope électronique, rien n'est visible. Cet hélium provient probablement des particules α de recul.

Les noyaux d'He sont émis dans le solide avec une certaine énergie qui peut varier de 30 keV à 10 MeV (IV-7), correspondant à un parcours de ralentissement qui varie de 1 à 70μ . Ainsi un certain nombre d'atomes d'He peuvent donc se trouver en fin de parcours à la surface des grains (rayon moyen 20μ). Ce nombre est estimé à environ 5 % du nombre total des atomes d'He produits. Ceci correspond à 20 à 25 % d'He "précipité" (c'est-à-dire de l'He visible dans la chaleur spécifique après l'irradiation 152 mm^3 de 774 mm^3 -voir table IV-11). Mais il faut dire que les particules de recul peuvent également s'accrocher à l'intérieur des grains sur les défauts cristallins.

Recuit à 400°C :

Nous constatons une diminution de la masse et de la densité de masse de l'He. Il s'agit probablement de l'He situé dans les cavités des joints de grains (l'atome de recul) qui s'enfuit facilement à cette température de recuit, car la diminution de m (ou de V (en TNP) correspond exactement au volume d'He récupéré pendant le recuit (voir table V-1 ; 18 mm^3). La densité de volume (cm^3/g) augmente.

Recuit à 600°C :

Il se présente la même situation que pour le recuit à 400°C. Le volume diminue de 23 mm^3 ; $17,5 \text{ mm}^3$ ont été récupérés.

Recuit à 800°C :

Nous remarquons :

- la diminution du film continu
- la masse totale précipitée a augmenté (107 à 128 mm^3 TNP)
- la densité de volume diminue maintenant ($9,2$ à $7,2 \text{ cm}^3/\text{g}$)
mais le volume total des bulles V_B diminue encore !
- les pertes d'He vers l'extérieur sont très faibles ($4,7 \text{ mm}^3$).

Nous en tirons les conclusions suivantes :

Le résultat important est donc qu'à partir de 600°C m et g augmentent, en même temps le film est très mince. Il y a donc plus de petites bulles qu'auparavant ; de plus, les grandes ont disparu ou sont maintenant vides. Ceci est en accord avec le fait que le volume des bulles a diminué.

Dès 600°C par conséquent, l'agitation thermique du réseau conduit à un coefficient de diffusion suffisant pour que l'He commence à migrer. Certains atomes seront piégés au cours de leur déplacement dans des cavités existant préalablement et dues à l'anisotropie de la dilatation des paramètres cristallins ou à la coalescence des lacunes créées pendant l'irradiation.

Comme c'était déjà le cas pour les atomes de recul, maintenant aussi l'He piégé n'est pas suffisant pour remplir complètement les cavités à l'état liquide : il constitue un film non saturé sur les parois.

Comme ASLANIAN (I-28) l'avait déjà signalé, l'hypothèse des cavités pré-existances est nécessaire pour expliquer le phénomène du film d'He non saturé. Il existe peut-être également un début de nucléation des bulles proprement dites, mais si ceci était le cas, les bulles seraient de très petit diamètre puisqu'elles échappent au microscope ($< 10 \text{ \AA}$). Il y règnerait donc une pression très élevée, calculable par $p = 2 \gamma / r$, donc un résultat incompatible avec le film non saturé.

Rappelons encore que la masse d'He sortant entre 100°C et 800°C correspond bien au nombre des atomes de recul précipité dans les joints de grain (~ 5 % du total ; ~ 20 à 25 % de la masse précipité). Donc théoriquement il ne resterait plus d'He précipité aux joints de grains. La diffusion vers l'extérieur est donc très facile, étant donné la faible densité des échantillons. Ceci sera encore à prouver (§ 14.5).

A partir de 600 à 800°C' la nucléation et le grossissement des bulles ainsi que la ségrégation d'He commence à devenir importants.

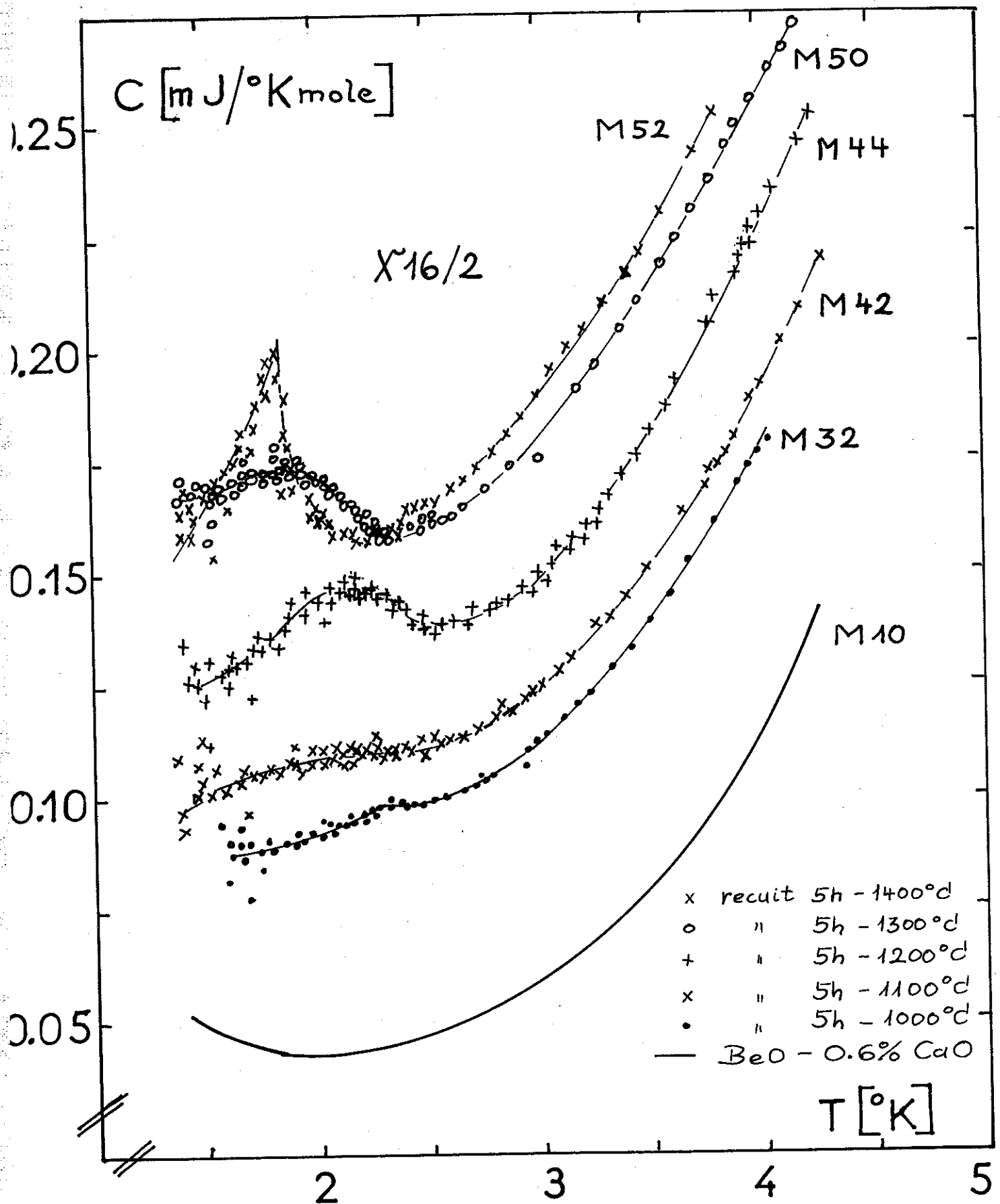
Remarquons pour terminer que les courbes d'ASLANIAN ne montrent pas ces effets. Ceci s'explique facilement, car son échantillon avait été irradié beaucoup plus fortement ($4 \times 10^{20} n_r$) que les nôtres. Le réseau a donc été très sérieusement endommagé par des microfissures (voir appendice) inter et intragranulaire. Ceci facilite l'échappement de l'He. De plus, l'irradiation a été réalisée à relativement "haute température" (400-600°C'), où d'après nos résultats l'He s'échappe facilement (au moins celui qui est piégé dans les joints). Ce fait sera confirmé par nos résultats sur les échantillons irradiés à haute température : les courbes de chaleur spécifique avant et après l'irradiation sont identiques.

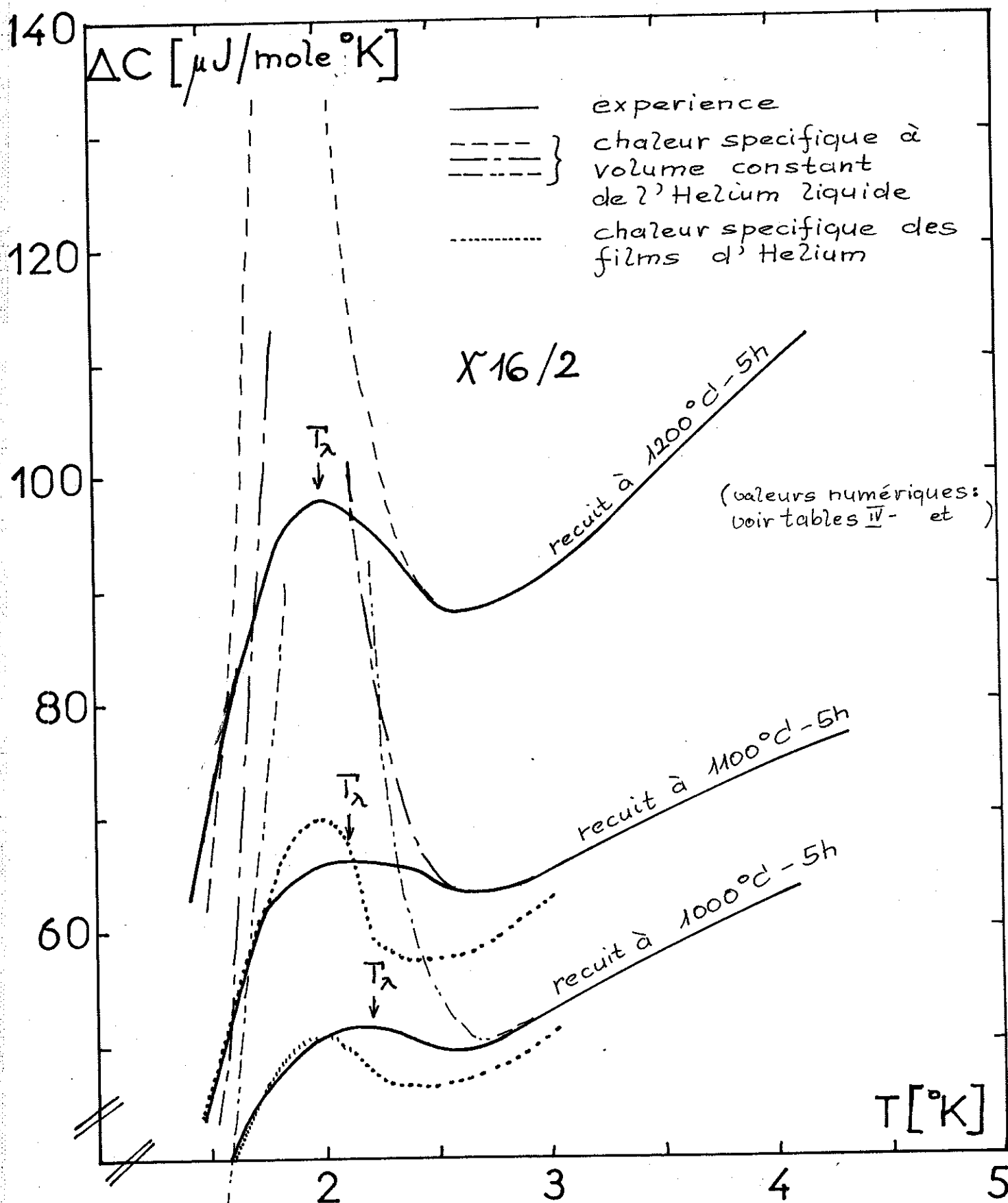
Disons encore qu'à ces résultats, bien entendu, entachés d'erreurs considérables commises moins sur la chaleur spécifique que sur la détermination de la dose n_r et la chromatographie à gaz, vient s'ajouter l'incertitude de la correspondance des courbes de FREDERICKSE et de LOUNASMAA, qui peut atteindre 10 %. Vus ainsi les accords trouvés sont satisfaisants.

14.3 - Recuits à T 1000°C' (sur X 16/1 et 2)

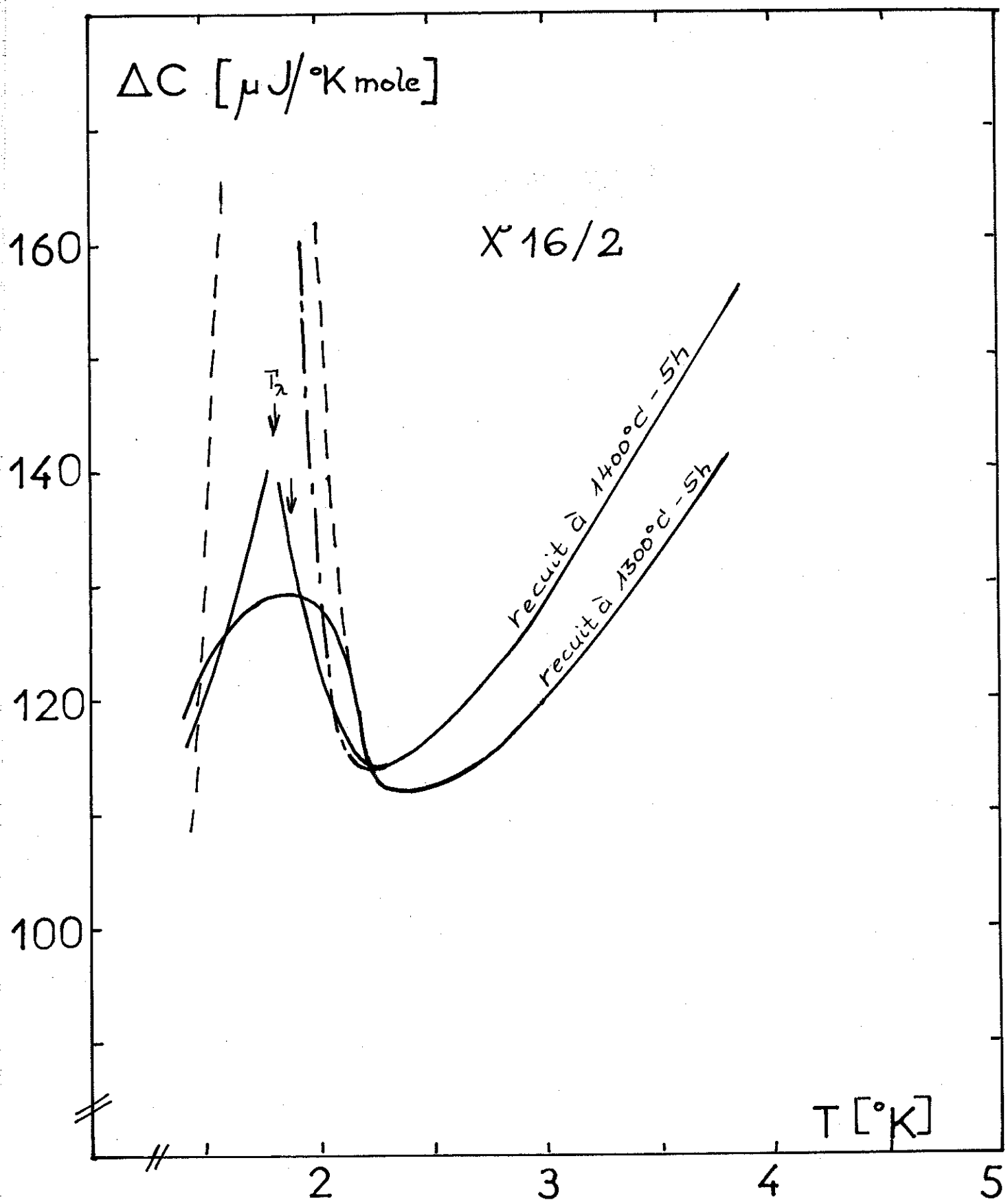
17.3.1 - Echantillon X 16/2, recuit à 1000 - 1100
1200 - 1300 - 1400°C' (M 32 / 42/ 44/ 50/ 52)

Les résultats de chaleur spécifique et de récupération de gaz de ces recuits sont présentés à la figure IV-15/16 a et à la table IV-16. La chaleur spécifique supplémentaire ΔC (due à l'He) est montrée à la figure IV-15/16 b et c. (courbe en ligne continue ; en traits pointillés, nous montrons la chaleur spécifique due au même nombre de mole d'He





Contribution de l'Helium à la capacité calorifique de BeO irradié et recuit



liquide et en pointillés la ch. sp. due au même nombre de mole d'He dans l'état non saturé ; la position du point - λ est indiquée avec une flèche). Les courbes relatives à ces recuits possèdent toutes un pic, le point - λ d'He, qui se déplace systématiquement vers les plus basses températures. Les courbes elles-mêmes se placent au-dessus des courbes précédentes. Nous en déduisons un certain nombre de renseignements quantitatifs sur l'He précipité, en particulier sur la pression, la densité et la masse ; elles sont rassemblées à la table IV-16.

TABLE IV-16

Exp. n°	Recuit à T(°C)	n _c	n	(cm ³ /g)	m (g)	m _s (g)	V (mm ³) TNP	V _B ^{*)} (cm ³)	T (°K)	(cm ³ /g)
M 32	1000	6-7	0,72.10 ⁻⁵	6.6	2,88.10 ⁻⁵	2,0.10 ⁻⁵	161	18,85.10 ⁻⁵	2.2	6.75
M 42	1100	6-7	0,9 .10 ⁻⁵	6.5	3,6 .10 ⁻⁵	3,3.10 ⁻⁵	201	23,80.10 ⁻⁵	2.1	6.45
M 44	1200	—	1,34.10 ⁻⁵	6.2	5,4 .10 ⁻⁵	4,2.10 ⁻⁵	303	33,60.10 ⁻⁵	2.0	6.05
M 50	1300	—	1,98.10 ⁻⁵	5.9	7,8 .10 ⁻⁵	6,5.10 ⁻⁵	420	45.45.10 ⁻⁵	1.9	5.8
M 52	1400	—	2,23.10 ⁻⁵	5.7	8,9 .10 ⁻⁵	6,9.10 ⁻⁵	504	50.75.10 ⁻⁵	1.8	5.64

*) par mole de BeO (25 g)

Nous calculons la masse d'He et sa densité encore par comparaison de nos courbes (au-dessus du point- λ) avec celles de LOUNASMAA. Les valeurs choisies pour effectuer la correspondance sont indiquées dans la table IV-16, avec les mêmes abréviations et erreurs qu'au § 11.2. Bien entendu, ces correspondances portent seulement sur la branche de l'He-1.

De plus, la densité (ou ce qui entraîne par une simple lecture des tables la connaissance de la pression d'He dans les bulles) se calcule maintenant aussi d'une autre façon à l'aide du diagramme d'état d'He ; c'est-à-dire, à partir du point - de nos courbes. Nous avons pris le maximum

de la courbe pour déterminer T . Nous voyons que ces courbes diffèrent quand même considérablement de la chaleur spécifique de l'He liquide à proximité du point $-\lambda$ (voir appendice), donné par LOUNASMAA. Ceci s'explique sans doute par les conditions très particulières de note He dans les petites cavités, alors que les mesures citées ont été réalisées sur plusieurs cm^3 de He liquide. De plus, notre He est un film non saturé, car il y a probablement peu de cavités qui sont remplies complètement avec He : la plupart portent seulement quelques couches atomiques sur les parois. Ceci est bien vérifié dans les deux recuits vers 1000 et 1100°C où la chaleur spécifique des couches non saturées (d'une épaisseur de 6-7 couches) se superpose bien à nos courbes au-dessous du point $-\lambda$. (Cette chaleur sp. est d'ailleurs au-dessous de 1.8 % plus grande que celle d'He normal). Mais à cause de la largeur des pics la détermination de T_λ (et donc de la pression ou ρ) est assez imprécise. T_λ est certainement influencé par le fait qu'il s'agit encore des films d'He. Pourtant il semble qu'en première approximation le maximum correspond bien à la vraie température.

Il faut dire que l'He dans nos échantillons ne se trouve pas avec une densité uniforme, surtout dans une répartition microscopique : les bulles ont des dimensions diverses. Ceci mène à des pressions et des densités différentes. Les courbes expérimentales sont donc les résultantes de la superposition des chaleurs spécifiques à volume constant correspondant à une répartition des densités autour d'une valeur moyenne, influencées de plus à basse température et aux environs du point $-\lambda$ par l'existence des films non saturés.

Enfin, nous ne tenons pas compte de la présence d'He solide dans l'échantillon, contenu certainement dans les cavités qui ont un diamètre suffisamment petit ($r < 10 \text{ \AA}$, $p = 2\sigma/r$). La chaleur spécifique de cet He solide est nettement inférieure à celle de l'He liquide d'une part et ne

comporte pas de point - λ d'autre part. Le point - λ trouvé expérimentalement a donc une valeur trop élevée, à laquelle correspond une densité moyenne supérieure à celle existant réellement dans l'échantillon.

Signalons pour terminer ce paragraphe que nous avons procédé également à une détermination de m par comparaison de l'entropie de l'He précipité, calculée à partir de nos courbes avec celles de LOUNASMAA pour les S correspondants. Les valeurs trouvées pour la masse m_s font partie de la table IV-16. La difficulté résultant de l'ignorance de la surface exacte des pics et en particulier l'inconnaissance de l'entropie des films d'He non saturé répercute une grande incertitude sur ces calculs (20 %).

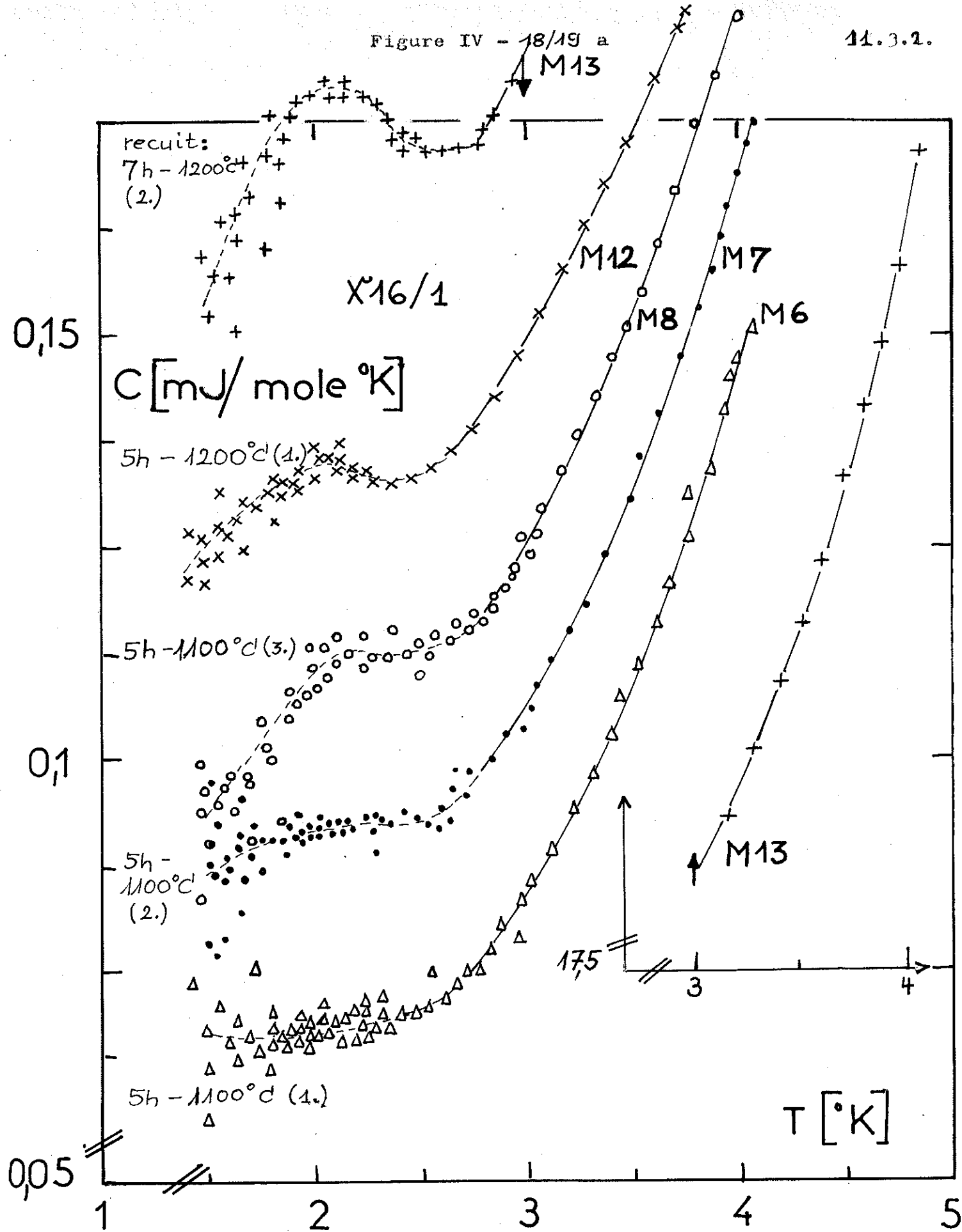
14.3.2 - Echantillon X 16/1, recuit à 3 x 1100°C'
2 x 1200°C', 1300°C', 2 x 1400°C' (M 6/ 7/ 8 / 12/ 13/ 43/ 45/51)

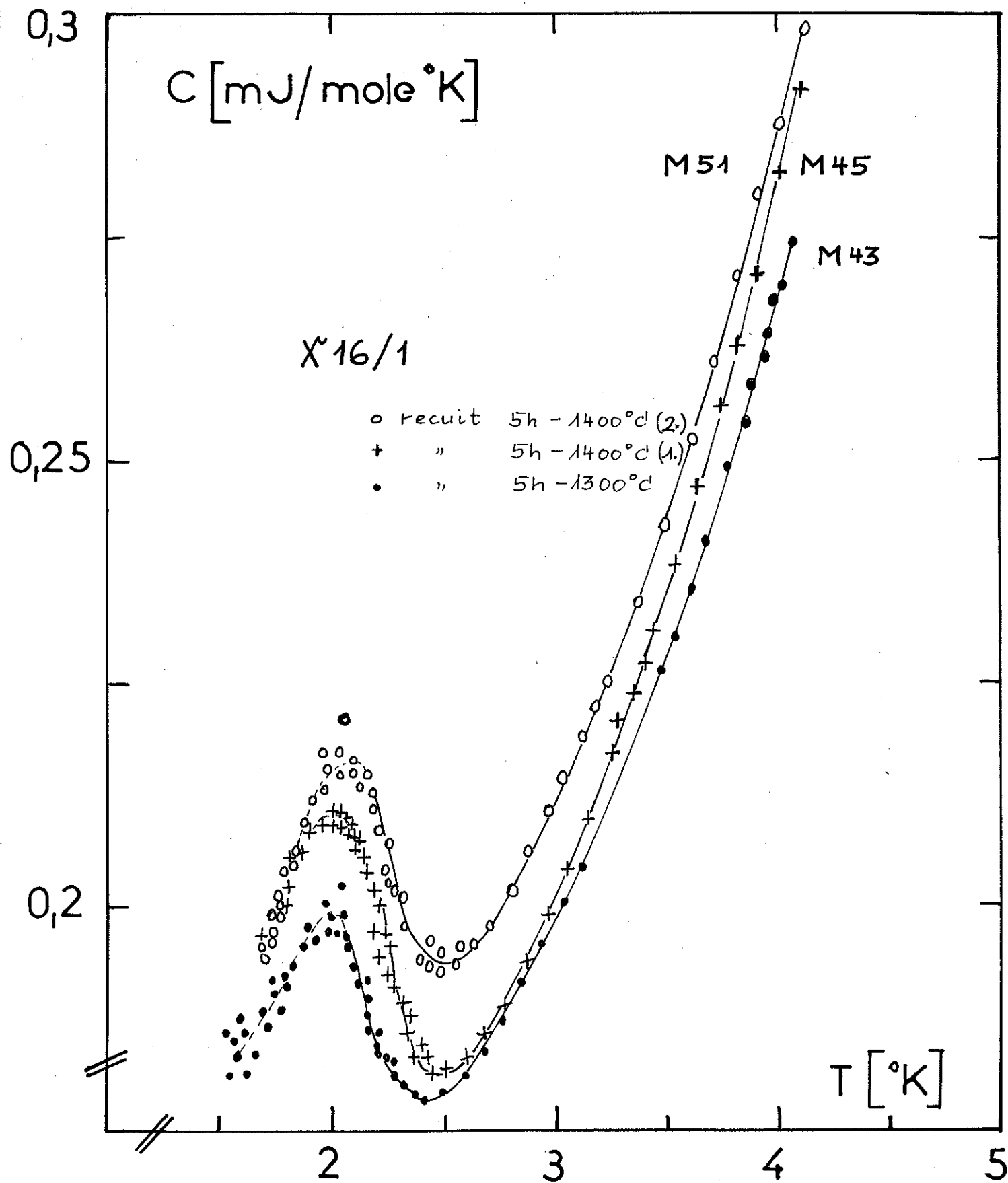
Nous présentons ensuite les résultats des mesures faites avec l'échantillon X 16/1, ainsi que les valeurs numériques déduites de la même manière que pour l'échantillon X 16/2 en § 14.3.1, montré dans la table IV-19 a.

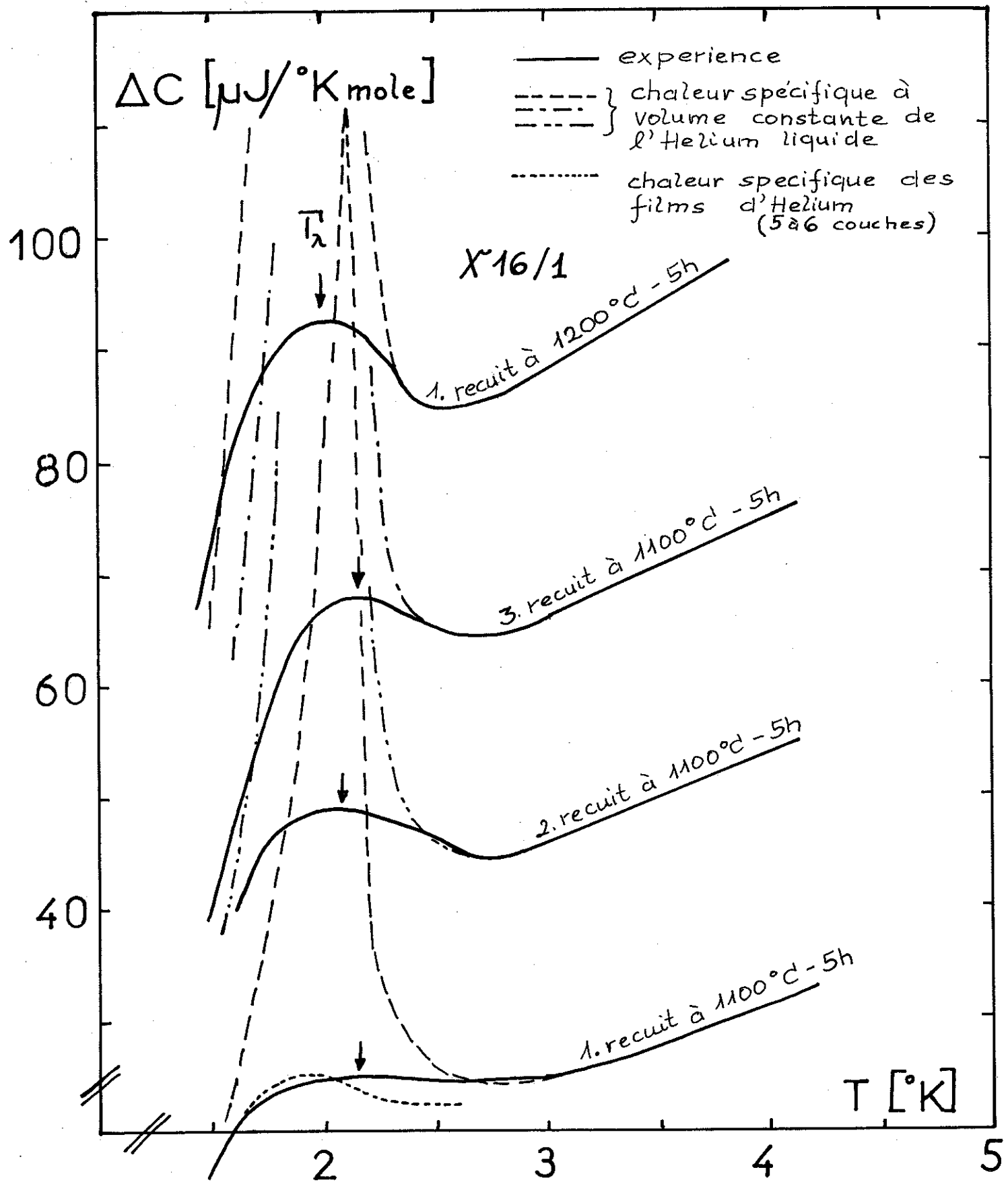
Avec cette série, nous avons voulu voir en outre l'influence du temps de recuit sur nos résultats.

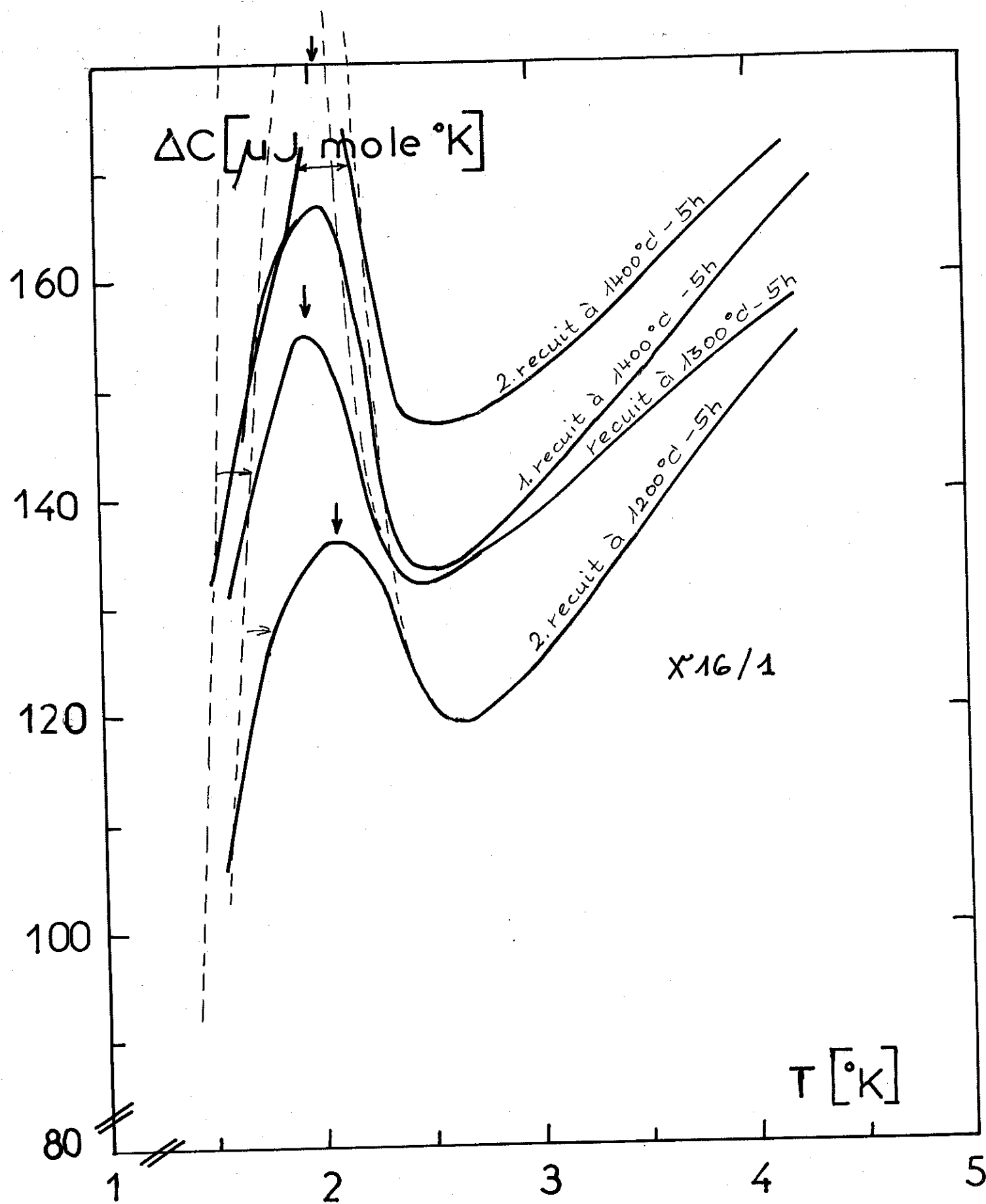
Les courbes relatives à ces recuits se placent successivement l'une sur l'autre par rapport à la précédente, sauf pour le dernier recuit à 1400°C' (figure IV-19/20 a-d). Un pic - λ est visible dans toutes les courbes ; il se déplace nettement vers les basses températures si la température du recuit augmente. Pour le 3e recuit à 1100°C' et le 2e à 1400°C' le pic se déplace vers un T_λ plus élevé par rapport à la courbe précédente.

Dans ce groupe également, comme les résultats en § 14.3.1 sont mis en évidence les processus suivants qui sont en accord avec les courbes et les effets trouvés partiellement déjà par ASLANIAN (voir figure I - 40/41) :









Paramètres déduits pour l'Helium, précipité dans BeO

Recuit à T(°C)	nombre des moles d'Helium n	densité (cm ³ /g) o	masse d'He (g) m	volume d'He (mm ³) V	volume des bulles (cm ³) V _B ¹⁾	point densité au	
						T	T
1100 M6	0.36 10 ⁻⁵	6.5	1.410 ⁻⁴	81	9.1 10 ⁻⁵	2.1	6.45
1100 M7	0.655 "	6.5	2.60 "	146	16.9 "	2.08	6.4
1100 M8	0.85 "	6.7	3.40 "	190	22.8 "	2.16	6.6
1200 M12	1.30 "	6.2	5.2 "	291	32.4 "	2.02	6.1
1200 M13	1.70 "	6.4	6.7 "	380	42.8 "	2.1	6.45
1300 M43	2.19 "	6.0	8.75 "	490	52.5 "	1.98	6.0
1400 M45	2.28 "	6.2	9.1 "	510	56.5 "	2.04	6.25
1400 M54	2.03 "	6.2	8.1 "	455	"	2.04	6.25
		échan- tillon	Rayon moyen d.bulles R _d (Å)	Distance moyenne 2A entre les bulles A (Å)	nombre total des bulles N ₁ ³⁾ 10 ¹⁴ N ₂ ⁴⁾ 10 ¹⁴		Coefficien de diffusi d'helium dans BeO D
1000 M32	X16/2	50	1720	3.6	13.8	3.7 10 ⁻¹⁶	
1100 M42	"	55	1720	3.78	12.6	6.1 10 ⁻¹⁶	
1200 M44	"	70	1900	2.34	11.4	5.95 10 ⁻¹⁵	
1300 M50	"	100	2420	1.3	6.6	2.3 10 ⁻¹⁴	
1400 M52	"	120	2770	0.55	2.85	4.0 10 ⁻¹⁴	
1100 M7	X16/1	50 ²⁾	1720 ²⁾	3.6 ²⁾	-	1.0 10 ⁻¹⁵	
1100 M8	"	50 ²⁾	1720 ²⁾	3.6 ²⁾	-	6.0 10 ⁻¹⁶	
1200 M12	"	60	1720	3.65	12.3	4.1 10 ⁻¹⁵	
1200 M13	"	80	1920	2.02	9.6	6.7 10 ⁻¹⁵	
1300 M43	"	110	2670	0.94	7.8	2.6 10 ⁻¹⁴	
1400 M45	"	140	3400	0.43	4.2	4.65 10 ⁻¹⁴	

1) par mole de BeO

2) valeurs supposées suivant les résultats de X16/2

3) calculé à partir de V_B

4) valeurs expérimentales de comptage.

- création de petites bulles par précipitation d'atomes d'He au début du recuit à une température donnée ; ceci se traduit par une augmentation de masse et une diminution du point $- \lambda$.
- ensuite, si le recuit se prolonge, les bulles grossissent au détriment des petites ; la pression dans les bulles décroît donc T_{λ} augmente.
- suivant les conditions de recuit et de l'échantillon un recuit prolongé peut également diminuer la masse (voir appendice, figure I- 40 /41).

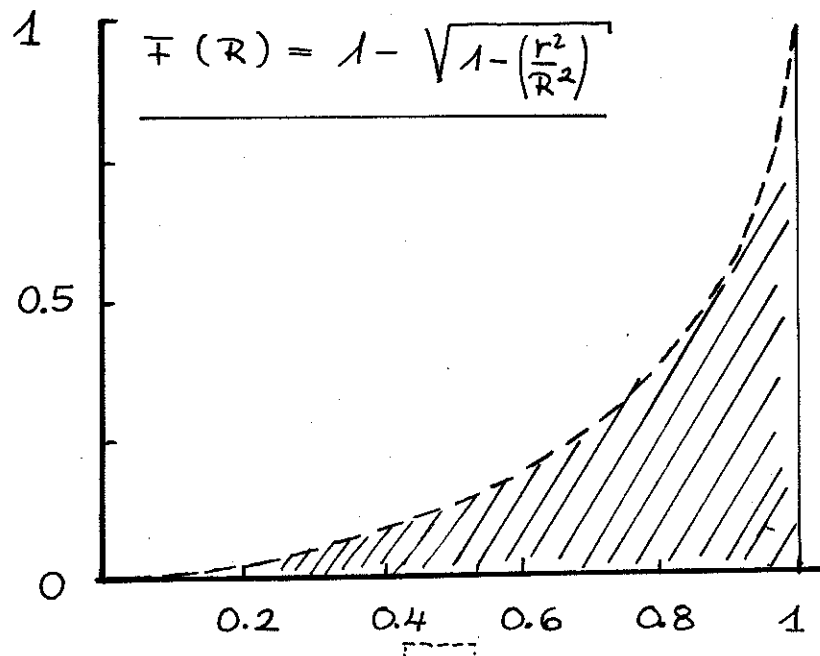
Chez nous, ce dernier effet se n'est pas produit, sauf pour le deuxième recuit à 1400°C'. Ceci s'explique si nous rappelons que nos échantillons ont reçus une dose faible en n_T . Ils étaient donc beaucoup moins endommagés que ceux d'ASLANIAN. La cohésion entre les grains et dans les grains même a été diminuée par la pression du gaz.

Même à 1400°C' la diminution d'He n'est pas due à un tel effet, car nous verrons que ceci est provoquée par le fait qu'il n'y a presque plus d'He dans le réseau ; la majorité des atomes d'He est précipité dans les cavités (bulles).

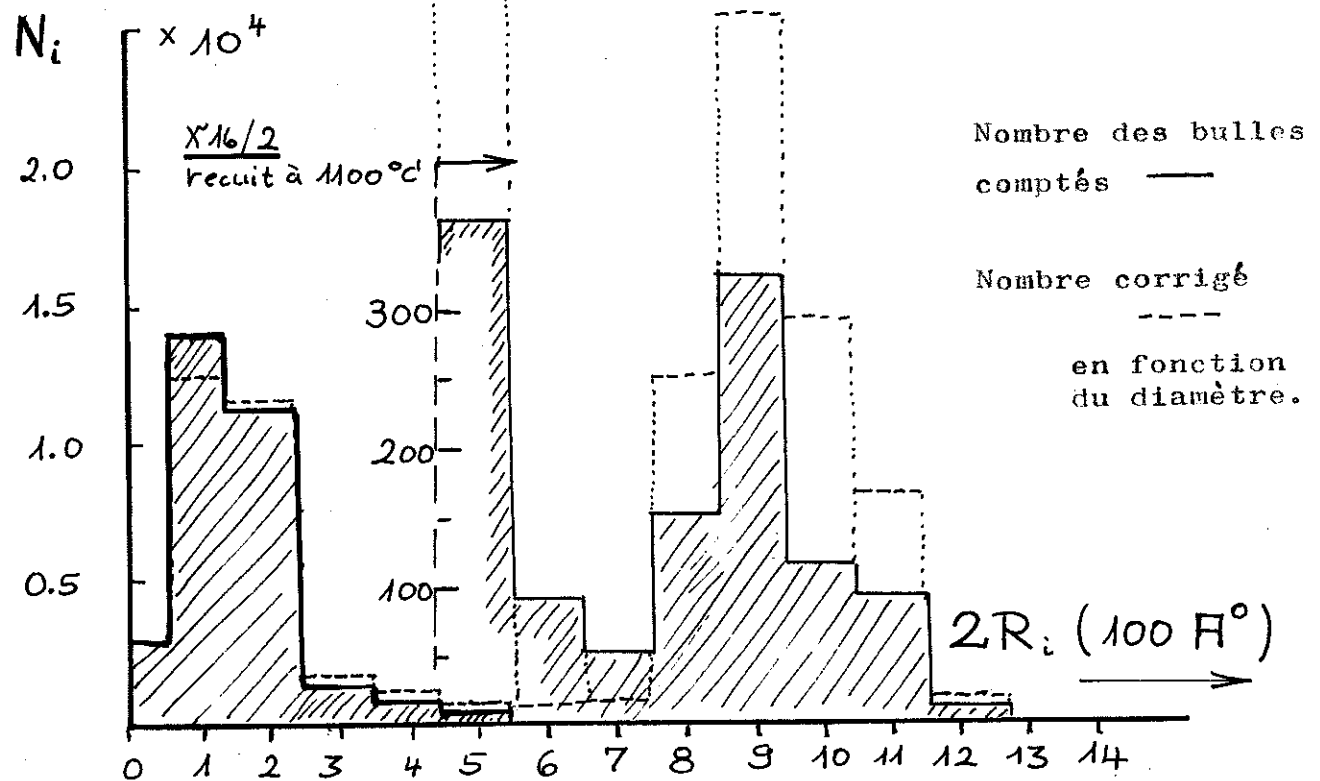
11.4 - Comptage des bulles

L'étude de comptage des bulles a été faites sur les échantillons X 16/2, recuits à 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 et X 16/1, recuits à 2 x 1200, 1300, 1400. Un comptage très fastidieux du nombre des bulles en fonction du diamètre a été effectué sur ces échantillons avec la méthode décrite au § 14. Ainsi nous avons reçu des "hologrammes", donnant le nombre de bulles $N(2R)$ dans un certain intervalle de diamètre $2R$ à $2(R + dR)$ en fonction de $2R$. La figure IV-20/21b donne un exemple pour X 16/2, recuit à 1100°C'.

Mais avant de dépouiller ces résultats il faut se demander maintenant qu'est-ce que représente une telle fonction ?



Fonction de
repartition des
bulles.



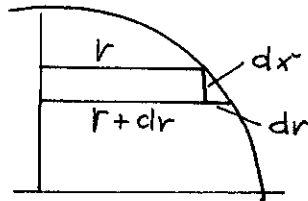
11.4.1 - Fonction de distribution ; correction du diagramme $N(R)$ --- R

Considérons que nous coupons un échantillon qui contient un certain nombre de trous du même diamètre $2 R_m$, répartis d'une manière statistique, nous verrons à la surface du corps coupé des cercles, ayant un diamètre compris entre $2 R = 0$ et $2 R = 2 R_m$. La probabilité $P(2r)$, de couper les boules de manière qu'un certain nombre des cercles de diamètre compris entre $2r$ et $2r + 2dr$ apparaissent, est donné par

$$P(r)dr = dx \cdot \text{tg } \varphi = \frac{r}{R} \left[R(R^2 - r^2)^{-\frac{1}{2}} \right] dr = \frac{r dr}{R(1 - \frac{r^2}{R^2})^{\frac{1}{2}}} ;$$

(R = rayon maximal)

[11.4.1. - A]



La probabilité totale, si L est l'épaisseur de l'échantillon, s'écrit :

$$P(r)dr = \frac{2}{L} \frac{r dr}{(1 - (r^2/R^2))^{\frac{1}{2}}}$$

[11.4.1. - B]

Si le volume $V = a \times b \times L$ contient N boules et $a \times b = S$, la surface coupée et $\frac{N}{V}$ la densité des boules nous avons :

$$P(r)dr = 2 S \frac{r dr}{(1 - (r^2/R^2))^{\frac{1}{2}}}$$

[11.4.1. - B]

L'intégration de 0 à R est une normalisation de la fonction sur 1 nous donnent la fonction de distribution, F des rayons trouvés si nous coupons un tel corps :

$$F(r) = \left[1 - (1 - (r^2/R^2))^{\frac{1}{2}} \right] ; 0 \leq r \leq R \quad [11.4.1. - C]$$

Cette fonction est représentée sur la figure IV-21/22a et nous voyons que 60 % des boules trouvées ont un rayon entre 0,8 R_m et R_m .

Nous pouvons procéder à une correction de nos "hologrammes" pour recevoir la distribution réelle $N'(R_i)$ des diamètres mesurés. La figure IV -20/21b montre également la courbe corrigée qui diffère vue la précision du dépouillement car le probabilité de rencontrer le vrai diamètre R_m est très grande.

Les figures suivantes IV-22/23 a et b et la table IV-23 montrent toutes les répartitions $N(R_i)$, déterminées expérimentalement (courbe pointillés) et les répartitions N_i/R_i qui en résultent. Les valeurs numériques que nous en avons déduites sont ~~également indiquées sur la figure IV-22/23 et~~ dans la table IV-19/b. Nous les discuterons plus tard.

11.4.2 - Calcul de la densité des bulles

Ayant la distribution réelle du nombre de bulles rencontrés dans une coupure il faut en calculer la densité en volume.

En principe, on ne voit que les bulles dans un diamètre $2 r_i$, c'est-à-dire dans le volume $V_i = S \times 2 r_i$, d'où la densité pour R_i (celle-ci étant une valeur moyenne dans un intervalle $R_i + dR$) $S_i = N_i/v_i$.

La densité totale des bulles sera donnée par

$$S_T = \sum_i S_i = \sum_i \frac{n_i}{S \times 2 R_i} = \frac{1}{2S} \sum_i \frac{N_i}{R_i} \quad [11.4.2.-A]$$

Les résultats sortant sont également marqués sur les figures IV-22/23 a et b et dans la table IV-19b.

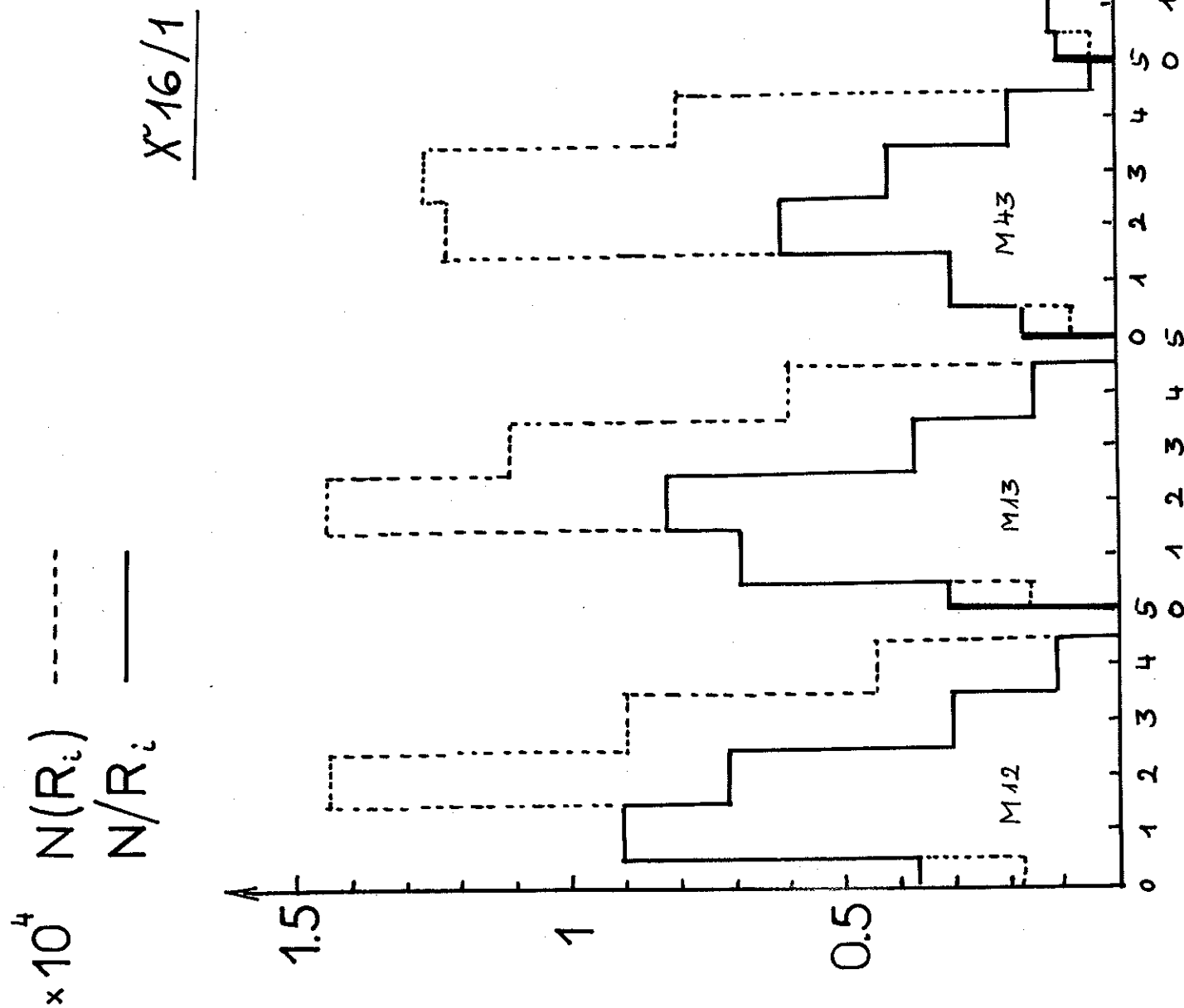
11.5 - Interprétation des résultats - modèle simple de la diffusion - Calcul des coefficients de diffusion de l'hélium

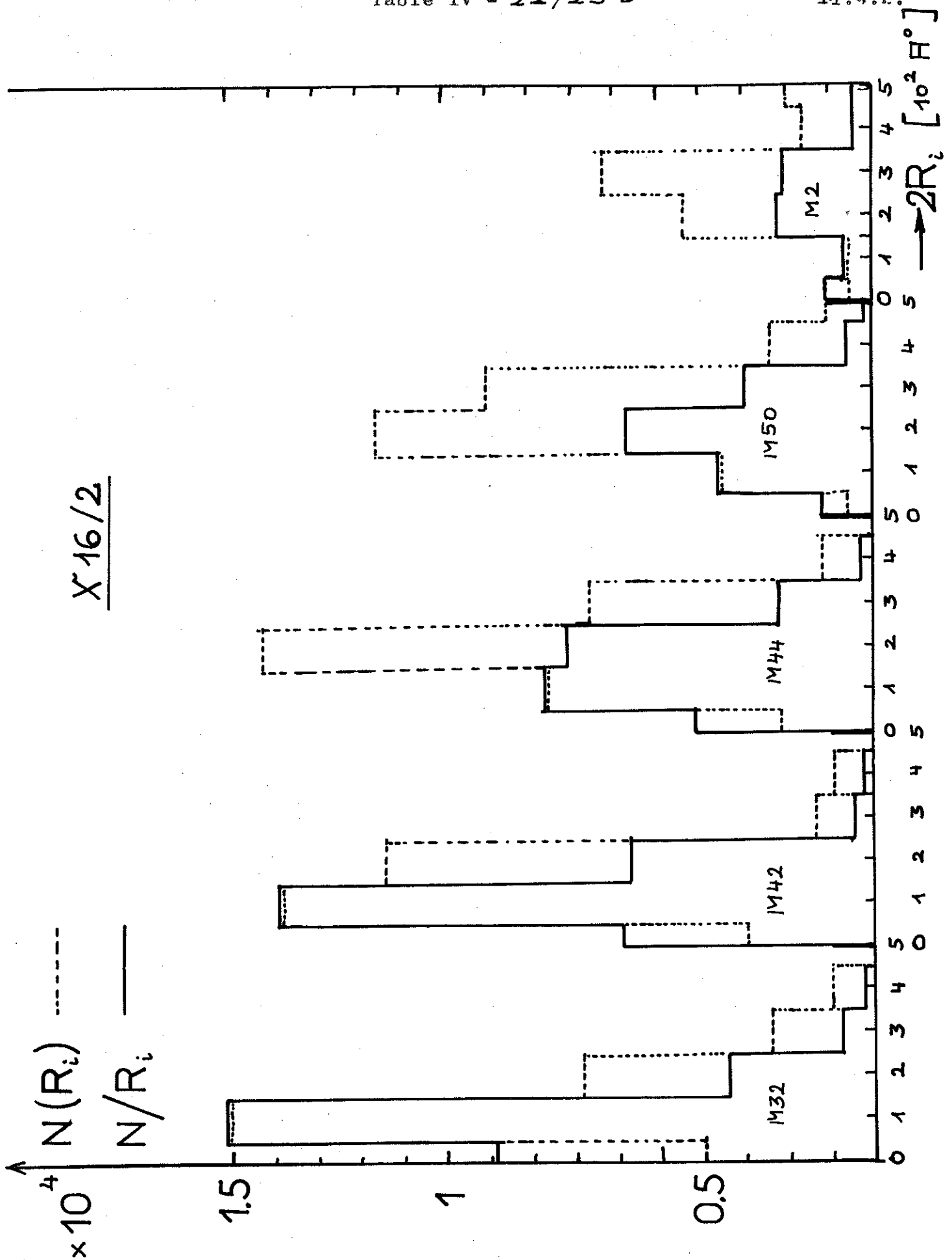
Nous disposons pour l'interprétation des résultats de la variation de plusieurs paramètres :

- la masse m d'He précipité
- la pression moyenne dans les bulles
- la masse m' sortie de l'échantillon lors du recuit
- le nombre N et
- le diamètre moyen ϕ_m des bulles.

Nous tenons les raisonnements suivants signalés partiellement déjà par ASLANIAN :

Repartition de nombre des bulles en fonction du diamètre





Resultats des comptages des bulles (nombre en fonction du diamètre

Echantillon:	X16/2					X16/1			
Recuit à (°C):	1000	1100	1200	1300	1400	1200	1200	1300	1400
Surface: ¹⁾	1.78	1.71	1.52	1.82	1.82	1.82	1.82	1.72	1.72
Diamètre (100°A)									
1	0.395	0.29	0.21	0.06	0.05	0.185	0.155	0.085	0.055
1	1.51	1.38	0.77	0.36	0.06	0.91	0.59	0.30	0.12
2	0.68	1.14	1.42	1.16	0.44	1.44	1.44	1.22	0.26
3	0.24	0.135	0.66	0.90	0.63	0.90	1.11	1.26	0.87
4	0.10	0.096	0.12	0.24	0.16	0.44	0.60	0.80	0.42
5	0.12	0.036	0.05	0.10	0.20	0.11	0.105	0.25	0.25
6	740	83	242	167	988	213	140	485	242
7	} 340	48	52	58	321	98	191	83	52
8		150	49	24	98	26	19	32	49
9	} 281	320	22	12	20	104	14		
10		111	13	3	10	34	13		
11	} 52	90	50			11	87		
12		6	52			7	26		
13	} 15	222				19	5		
14		253				3			
15	}	248							
16		130	50						
17	}	91	237						
18		15	46	} 240					
19	}		14						
20									

1) Surface
en
10⁶ cm²

- la nucléation se traduit par une pression élevée qui déplace T_λ vers les basses températures et réciproquement quand T_λ décroît, il y a une nucléation.
- quand le point $-\lambda$ se déplace au contraire vers les hautes températures, c'est que la pression diminue, c'est dire que les bulles grossissent.
- de plus, il peut y avoir augmentation de la pression et simultanément diminution de la masse m d'He, donc une fuite des atomes d'He vers l'extérieur.

Conclusion : nous avons deux migrations indépendantes :

- diffusion à travers le réseau vers les joints de grains et vers les bulles d'He ainsi que leur formation ;
- diffusion le long des joints de grains (faite vers l'extérieur).

17.5.1 - Modèle pour les pertes en hélium pendant le recuit

Nous avons donc deux processus de diffusion à envisager, l'une à l'intérieur du grain et l'autre le long du joint de grain. [Comme nous avons déjà dit au § 4.1.1 de l'appendice le dernier processus est négligeable par rapport au premier. Formule (4.1.1- B)^{*)} est valable ($d = 40 \mu$; $t \approx 18.10^3$ s ; $D_S \approx 10^{-13}$).

Ceci est le cas pour nos échantillons. Nous négligeons donc premièrement le processus de diffusion dans les joints de grains. Ceci nous a amené à utiliser un modèle très simple pour expliquer nos résultats, même quantitativement :

Pour calculer les coefficients de diffusion D de l'hélium dans le BeO nous utilisons la théorie classique de la diffusion. Les solutions de l'équation de diffusion (pour l'absorption ou désorption) dans le cas des gaz qui diffusent hors des cylindres, sphères ou plans sont bien connues (IV-8).

$$*) \frac{D_{\text{joint}}}{D_{\text{solide}}} > 10^3 \quad \text{si} \quad d > 2(2D_{\text{solide}} t)^{1/2}$$

Pour le gaz , sortant d'un solide, surtout des poudres ou des matériaux polycristallins de faible densité, l'approximation du corps par une géométrie sphérique est admissible. Ceci a été utilisé déjà avec succès (IV-9). Nous faisons une telle approximation en disant que nous négligeons la diffusion dans les joints de grains, c'est-à-dire une fois que l'He est sorti du grain BeO, le gaz est libre.

Si le gaz est distribué d'une manière homogène dans la sphère en considération et si la concentration à la surface du grain est toujours zéro, la fraction totale de gaz, F, sortant de la sphère, ayant le rayon a, est donnée par la formule suivante :

$$F = \frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{h=1}^{\infty} \frac{1}{h^2} \exp \left[-(\pi^2 h^2 D t / a^2) \right] \quad (11.5.1 - A)$$

(t = temps de diffusion ; D = coefficient de diffusion)

Pour les pertes inférieures à 80 % du total au 20 % du total, la formule peut être simplifiée par :

$$F = \frac{3Dt}{a^2} + \frac{6}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} \quad [11.5.1 - B]$$

$$F = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \left[Dt / a^2 \right]^{1/2}$$

respectivement.
[11.5.1 - C']

Vu que les "F" mesurés sont inférieurs de 20 %, que la précision sur les mesures de la quantité de gaz sortant et de la dose n_r est faible, et vu qu'il s'agit surtout de valeurs moyennes sur un large spectre de grandeur et de géométrie des grains, nous avons moins tenté de chiffrer exactement les coefficients que de donner un ordre de grandeur. Nous avons donc utilisé la formule 11.5.1-c pour calculer les coefficients de diffusion, D, sauf pour X 16/1 - 1400°C' où 11.5.1-B a été appliqué.

Les tableaux suivants IV-26 donne les valeurs de D ainsi calculé à partir des valeurs expérimentales enregistrées dans la table IV - 11 .

Echantillon X 16/2

Recuit à (°C)	800	1000	1100	1200	1300	1400
D (cm ² /sec)	$8,10^{-16}$	$3,2.10^{-16}$	$1,2.10^{-15}$	$7,4.10^{-14}$	$1,4.10^{-13}$	3.10^{-13}

Echantillon X 16/1

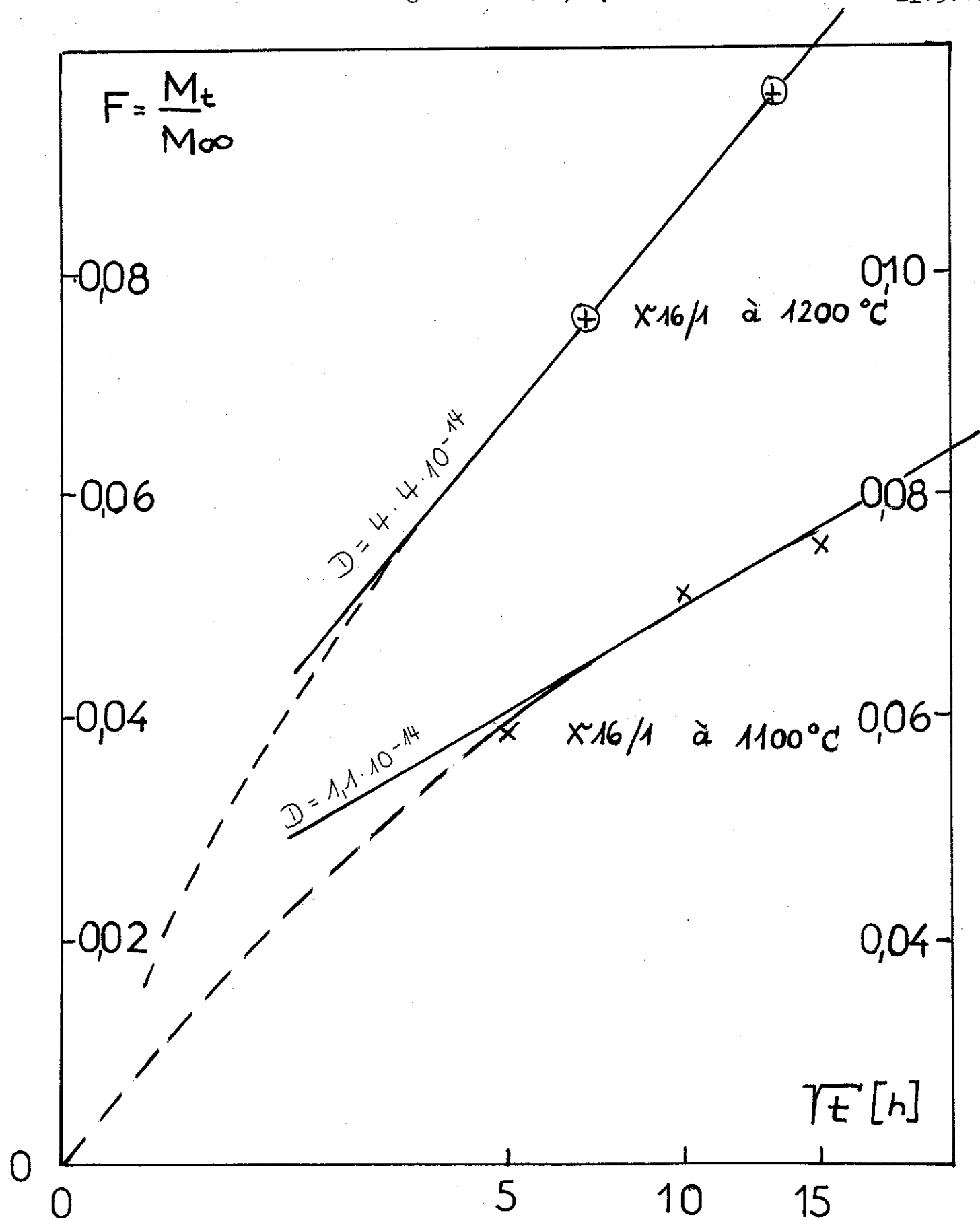
Recuit à (°C)	1000	1100	1100	1200	1200	1300	1400	1400
D (cm ² /sec)	$3,7.10^{-14}$	$3,9.10^{-15}$	$4,6.10^{-16}$	1.10^{-13}	$5,6.10^{-15}$	$9,2.10^{-14}$	$3,9.10^{-13}$	$7,1.10^{-14}$

Echantillon X 17/2

Recuit à (°C)	800	800	800	1150	1150
D (cm ² /sec)	$3,5.10^{-16}$	$6,4.10^{-17}$	$5,3.10^{-17}$	$2,2.10^{-14}$	$2,1.10^{-15}$

Nous discuterons ces valeurs un peu plus tard avec les autres résultats.

D'abord nous voulons éclaircir quelques points sur le calcul effectué. S'il est exact le tracé, $F = f(t)$, F en fonction du temps sera une droite ; la pente déterminera directement D. Mais ceci n'est que le cas après un certain temps "d'induction". Toutes les expériences (IV-10) montrent qu'il y a d'abord beaucoup de gaz qui sort (en général les premières 10 min.), dû à un dégazage relativement rapide. Ensuite, un régime stable s'établit, donc $F \sim t^{1/2}$; (D = constant). Nous avons donc en réalité un coefficient de D variable



Fraction de la masse de l'Helium, sortie de l'échantillon pendant le recuit, en fonction de la racine cubique du temps, t

surtout dans les premières minutes d'un recuit. Ceci est vérifié figure IV -26/27 pour les 3 et 2 recuits successifs de l'échantillon X 16/1 à 1100°C' et 1200°C'. La courbe F de \sqrt{t} pour cet échantillon est tracée. La pente donne les coefficients D à chaque instant. Le premier effet passé, (période d'induction) D (2e, et 3e recuit) est évidemment plus faible que la valeur calculée à partir du 1er recuit. Pour le 2e et 3e recuit à la même température l'effet "d'induction" ne se produit plus.

Le D calculé à partir d'un seul recuit n'est donc pas la valeur exacte, mais au moins les recuits effectués à différentes températures donneront une courbe isochrone de D en fonction de T.

Disons pour terminer comment nous avons défini le facteur F :

$F = \frac{M_t}{M_\infty}$ où M_t est la masse d'He récupéré pendant le recuit et M_∞ est la masse totale de gaz contenue d'après nos calculs (voir table IV- 11) dans l'échantillon avant le recuit.

11.5.2 - Modèle de diffusion pour former les bulles

Faisons dès maintenant la démonstration de nos idées avec un exemple numérique, l'échantillon X 16/2, recuit vers 1000°C' :

Nous connaissons le volume des bulles, V_B , $V_B = \frac{4\pi}{3} N_1 R_1$, par les mesures de chaleur spécifique ainsi que par le comptage, en connaissant R_1 nous pouvons calculer N_1 :

$$R_1 = 50 \text{ Å} \quad ; \quad N_1 = 3.6 \times 10^{14} \text{ /mole BeO}$$

Le volume total des bulles V_B est évidemment beaucoup inférieur au volume de BeO.

$$V_B = 18.9.10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mole BeO} \ll V_{\text{BeO}} \simeq 8.9 \text{ cm}^3$$

La distance moyenne entre les bulles se calcule aussi d'une manière simple par :

surtout dans les premières minutes d'un recuit. Ceci est vérifié figure IV -26/27 pour les 3 et 2 recuits successifs de l'échantillon X 16/1 à 1100°C' et 1200°C'. La courbe F de \sqrt{t} pour cet échantillon est tracée. La pente donne les coefficients D à chaque instant. Le premier effet passé, (période d'induction) D (2e, et 3e recuit) est évidemment plus faible que la valeur calculée à partir du 1er recuit. Pour le 2e et 3e recuit à la même température l'effet "d'induction" ne se produit plus.

Le D calculé à partir d'un seul recuit n'est donc pas la valeur exacte, mais au moins les recuits effectués à différentes températures donneront une courbe isochrone de D en fonction de T.

Disons pour terminer comment nous avons défini le facteur F :

$F = \frac{M_t}{M_\infty}$ où M_t est la masse d'He récupéré pendant le recuit et M_∞ est la masse totale de gaz contenue d'après nos calculs (voir table IV- 11) dans l'échantillon avant le recuit.

11.5.2 - Modèle de diffusion pour former les bulles

Faisons dès maintenant la démonstration de nos idées avec un exemple numérique, l'échantillon X 16/2, recuit vers 1000°C' :

Nous connaissons le volume des bulles, V_B , $V_B = \frac{4\pi}{3} N_1 R_1$, par les mesures de chaleur spécifique ainsi que par le comptage, en connaissant R_1 nous pouvons calculer N_1 :

$$R_1 = 50 \text{ \AA} ; N_1 = 3.6 \times 10^{14} \text{ /mole BeO}$$

Le volume total des bulles V_B est évidemment beaucoup inférieur au volume de BeO.

$$V_B = 18.9.10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mole BeO} \ll V_{\text{BeO}} \simeq 8-9 \text{ cm}^3$$

La distance moyenne entre les bulles se calcule aussi d'une manière simple par :

surtout dans les premières minutes d'un recuit. Ceci est vérifié figure IV -26/27 pour les 3 et 2 recuits successifs de l'échantillon X 16/1 à 1100°C' et 1200°C'. La courbe F de \sqrt{t} pour cet échantillon est tracée. La pente donne les coefficients D à chaque instant. Le premier effet passé, (période d'induction) D (2e, et 3e recuit) est évidemment plus faible que la valeur calculée à partir du 1er recuit. Pour le 2e et 3e recuit à la même température l'effet "d'induction" ne se produit plus.

Le D calculé à partir d'un seul recuit n'est donc pas la valeur exacte, mais au moins les recuits effectués à différentes températures donneront une courbe isochrone de D en fonction de T.

Disons pour terminer comment nous avons défini le facteur F :

$F = \frac{M_t}{M_\infty}$ où M_t est la masse d'He récupéré pendant le recuit et M_∞ est la masse totale de gaz contenue d'après nos calculs (voir table IV- 11) dans l'échantillon avant le recuit.

11.5.2 - Modèle de diffusion pour former les bulles

Faisons dès maintenant la démonstration de nos idées avec un exemple numérique, l'échantillon X 16/2, recuit vers 1000°C' :

Nous connaissons le volume des bulles, V_B , $V_B = \frac{4\pi}{3} N_1 R_1$, par les mesures de chaleur spécifique ainsi que par le comptage, en connaissant R_1 nous pouvons calculer N_1 :

$$R_1 = 50 \text{ Å}^3 ; N_1 = 3.6 \times 10^{14} \text{ /mole BeO}$$

Le volume total des bulles V_B est évidemment beaucoup inférieur au volume de BeO.

$$V_B = 18.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ /mole BeO} \ll V_{\text{BeO}} \simeq 8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3$$

La distance moyenne entre les bulles se calcule aussi d'une manière simple par :

surtout dans les premières minutes d'un recuit. Ceci est vérifié figure IV -26/27 pour les 3 et 2 recuits successifs de l'échantillon X 16/1 à 1100°C' et 1200°C'. La courbe F de \sqrt{t} pour cet échantillon est tracée. La pente donne les coefficients D à chaque instant. Le premier effet passé, (période d'induction) D (2e, et 3e recuit) est évidemment plus faible que la valeur calculée à partir du 1er recuit. Pour le 2e et 3e recuit à la même température l'effet "d'induction" ne se produit plus.

Le D calculé à partir d'un seul recuit n'est donc pas la valeur exacte, mais au moins les recuits effectués à différentes températures donneront une courbe isochrone de D en fonction de T.

Disons pour terminer comment nous avons défini le facteur F :

$F = \frac{M_t}{M_\infty}$ où M_t est la masse d'He récupéré pendant le recuit et M_∞ est la masse totale de gaz contenue d'après nos calculs (voir table IV- 11) dans l'échantillon avant le recuit.

14.5.2 - Modèle de diffusion pour former les bulles

Faisons dès maintenant la démonstration de nos idées avec un exemple numérique, l'échantillon X 16/2, recuit vers 1000°C' :

Nous connaissons le volume des bulles, V_B , $V_B = \frac{4\pi}{3} N_1 R_1$, par les mesures de chaleur spécifique ainsi que par le comptage, en connaissant R_1 nous pouvons calculer N_1 :

$$R_1 = 50 \text{ \AA} ; N_1 = 3.6 \times 10^{14} / \text{mole BeO}$$

Le volume total des bulles V_B est évidemment beaucoup inférieur au volume de BeO.

$$V_B = 18.9.10^{-5} \text{ cm}^3 / \text{mole BeO} \ll V_{\text{BeO}} \simeq 8-9 \text{ cm}^3$$

La distance moyenne entre les bulles se calcule aussi d'une manière simple par :

$$V_{\text{BeO}} / N_i = \frac{4\pi}{3} \Lambda^3 ; \Lambda = 1\,720 \text{ \AA}$$

Le diamètre $2 R_i$ des bulles est donc aussi beaucoup plus petit que leur distance, 2Λ , entre elles.

Nous appliquons ensuite un modèle avec les hypothèses suivantes :

- nous considérons la diffusion (classique) d'un gaz répartie homogènement dans une sphère de rayon Λ ; à l'intérieur de celle-ci existe une autre sphère (la bulle) ayant un rayon $R_i \ll \Lambda$. Ces boules avec " R_i " représenteront nos bulles.
- un grain est considéré comme un très grand nombre de boules (rayon Λ). En moyenne -c'est évident- il y a autant de gaz qui sort d'une sphère vers l'extérieur dans les sphères voisines que de gaz provenant des sphères voisines dans le même temps.
- ce modèle est le plus simple possible et il ne fait pas appel à des propriétés spéciales de la matrice (BeO) ou du processus, de diffusion. Nous ne pouvons donc attendre qu'un résultat global.

Au point de vue de la diffusion le problème posé est ramené au problème précédent. On peut montrer que pour le flux de gaz au dehors de 2 sphères concentriques les mêmes formules comme en 11.5.1 sont valables si on remplace Λ par $(\Lambda - R_i)$ (IV-8) ; dans le cas d'un flux seulement dans la sphère intérieure la solution (11.5.1 -C') est en première approximation à multiplier par (R_i/Λ) .

Donc, la formule 11.5.1-C' devient :

$$F = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{Dt}{(\Lambda - R_i)^2} \right]^{1/2} \left(\frac{R_i}{\Lambda} \right) \quad (11.5.2-A)$$

Comme nous connaissons les paramètres Λ et R_i ; $F = M_t/M_\infty$ (M_t , la masse sortie dans le temps t ; M_∞ , la masse totale contenue dans l'échantillon) est déterminé à partir des masses de gaz d'He précipité comme pour les mesures de la chaleur spécifique (voir table IV- 11). Les calculs suivants

ont été faits ainsi : en prenant pour M_t la masse d'He (ou plutôt le volume de l'He en TNP) précipité pendant le recuit par rapport au recuit précédent, et en prenant M_∞ égal à la masse totale de l'He étant encore en solution dans le réseau (voir table IV-41) (ou autrement dit : M au départ moins toutes les masses V^1 en déterminant F de telle manière, nous avons calculé à l'aide de la formule (44.5.2.-A) les coefficients de diffusion D de l'hélium dans BeO. Les valeurs utilisées pour ces calculs et les résultats pour D sont indiquées dans la table IV-42a et b.

17.5.3 - Discussion des résultats

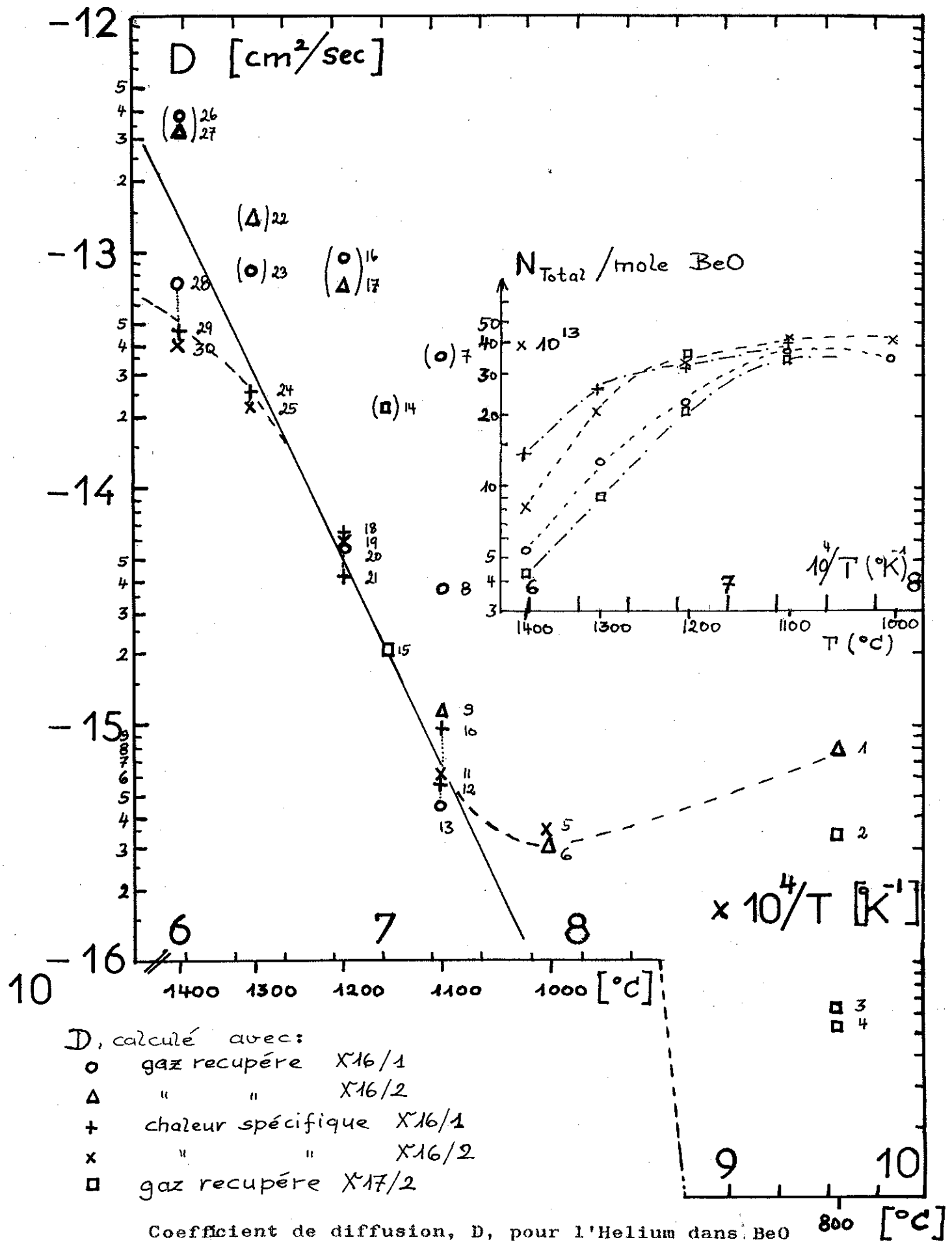
Sur la figure IV-29/30, nous avons porté tous les coefficients de diffusion, D , déterminés ou calculés ; ils apparaissent à première vue assez incohérents.

Normalement, la diffusion dans les solides s'interprète par les défauts dans le réseau. Mais comme nous l'avons vu la nature de ce défaut dans le BeO est assez complexe. La table IV-34 donne encore d'une façon consultative les effets discutés en appendice^{*)}. Les défauts ponctuels qui influencent le paramètre a , ne guérissent qu'entre 1000 et 1200°C'.

Certainement le recuit influence le mécanisme de diffusion et il faut admettre que D dépend de l'état du réseau. Pour chaque échantillon D est donc en outre une fonction des défauts dans le réseau. De plus, D va diminuer dans le temps et il atteindra une valeur stable lorsque tous les défauts seront guéris. Cet effet est bien visible pour les recuits isothermes de l'échantillon X 16/1 à 1100 et 1200°C' ainsi que de X 17/2 à 800°C' et 1150°C' (points : 2-3-4/14-15 ; dans la figure IV-29/30). Ceci montre clairement que D dépend du temps de recuit, c'est-à-dire de l'état du réseau.

V^1 perdues par des fuites, moins tous le gaz déjà précipité)

*) § 3 et 4



De plus, les recuits à 800 et 110°C' de X 17/2 mettent encore en évidence l'influence de la dose d'irradiation (points 1 et 2, sur la figure IV-29/30) : l'échantillon X 17/2 moins irradié et recuit dans les mêmes conditions que X 16/2 a un D plus petit que X 16/2, car son réseau est moins affecté par les n_r .

Les premiers recuits de X 16/1 et X 16/2 à 1100°C' montrent un autre effet : D est plus faible pour le recuit de X 16/2, étant recuit déjà plusieurs fois vers 1000, 800°C', etc...; la matrice de cet échantillon est donc mieux rénovée et donne ainsi une valeur de D plus petite.

Notre courbe en IV -29/30 n'est pas forcément la courbe des valeurs finales, mais au moins une courbe isochrone. Pourtant, nous pensons qu'elle représente aux erreurs près les coefficients de diffusion de l'hélium dans le BeO, car les recuits prolongés de X 17/2 à 800 et 1150°C' ne mettent plus en évidence une influence considérable du temps de recuit.

Rappelons encore que les points de D calculés à partir de gaz récupérés sont trop fortes, car les courbes $F \longleftrightarrow \sqrt{t}$ ne sont pas des droites, sauf pour les recuits 2 et 3 de X 16/1 à 1100 et 1200°C'. Pour cela, les valeurs sont mises entre parenthèses. Maintenant l'accord entre les différentes valeurs de D est bon : les valeurs de D représentent entre 1100°C' et 1300°C' et pour des recuits entre 5 h et 21h une droite dans les limites d'incertitude. La courbe peut être interprétée de la façon suivante (qui confirme d'ailleurs l'interprétation) de la guérison des défauts dans BeO, donné par WALKER à partir des expériences de dilatation (IV-11) :
- au-dessous 800°C'; il y a eu seulement la guérison des petits défauts. D devrait décroître en fonction du temps de recuit, mais comme il est montré figure IV-29/30 (n° 1 à 800°C') D reste sérieusement affecté par des défauts importants que l'on n'arrive pas à détruire à cette température. D reste toujours

Table IV - 31

Les types différents des défauts dans BeO:

TYPE	RECUIT (°C)	MECANISME DE GUERISSON
Schottky Frenkel Simple défaut	200 - 800	Diffusion (type - a)
Clusters (ensembles des interstitielles)	800 - 1000	Diffusion (type - b)
Dislocations	1200 - 1400	Grossissement des défauts

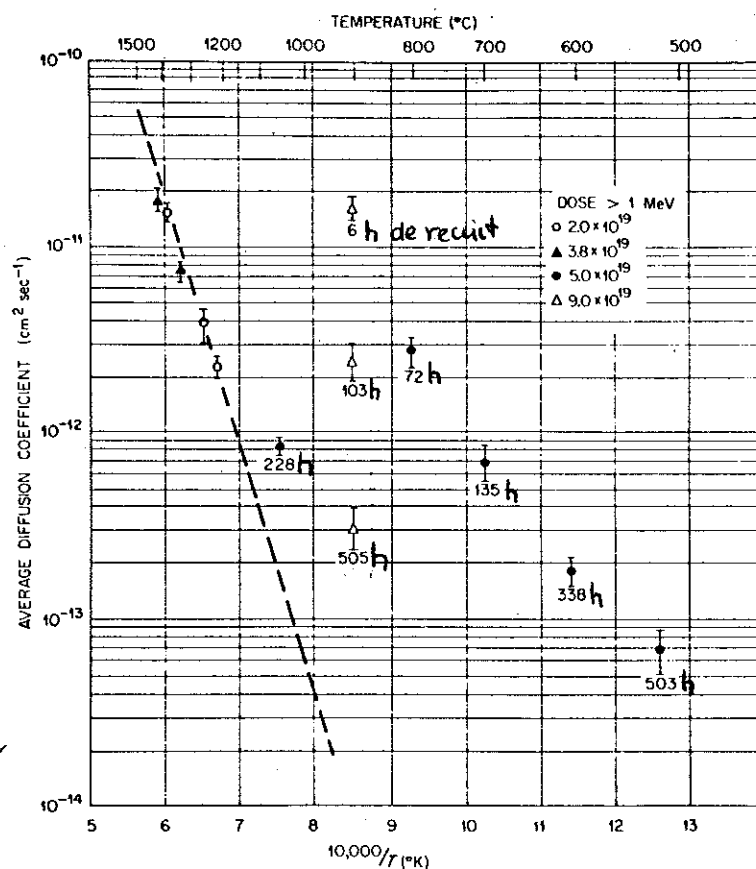
considérablement au-dessus de la valeur attendue "normale" (la droite à la fig. IV-29/30).

- entre 800 et 1100°C': les "clusters" guérissent (guérison du paramètre -C'). La diffusion décroît donc plus vite dans le temps en arrivant à la valeur stable dans un temps fini. D (pour X 16/2) à 1000°C' est même plus faible après le même temps de recuit que pour celui à 800°C' ; pourtant T est plus élevé. Un recuit beaucoup plus long (X 17/2 à 1150°C') ne change guère la valeur de D.

- au-dessus de 1100°C': la guérison des défauts est pratiquement immédiate et elle se fait dans un temps comparable au temps de recuit. D'après Walker D devrait être ici indépendant du temps de recuit et de la dose reçue... Ceci n'est pas tout à fait le cas comme le montre X 16/1 à 1200°C'.

- Les valeurs de D vers 1400°C' sont au-dessous de la droite. Ceci s'explique par le simple fait qu'il ne reste guère de l'He dans le réseau (voir table IV - 11).

L'accord entre les valeurs de D calculées avec les deux méthodes exposées est satisfaisant dans le cadre du modèle simple établi. Constatons quand même que les D calculés à l'aide de la chaleur spécifique sont un peu plus faibles que les autres.



Coefficient de diffusion de Be dans BeO
 en fonction de la température, de
 la dose d'irradiation et du temps
 de recuit.

(D'après BRUIN et al.; ref. IV - 12)

Des résultats très similaires ont été trouvés récemment par BRUIN et al (IV-12) pour la diffusion de BeO dans BeO par l'étude de la pénétration de Be^7 dans BeO . La figure IV-31/32 montre leurs résultats. Les auteurs ajoutent qu'il est impossible d'expliquer le D élevé de 2 à 4 décades entre 800 et 1100°C par rapport à la droite par le nombre de lacunes ou interstitiels créés dans le BeO par l'irradiation.

Mais l'augmentation de D s'explique partiellement par la dilatation du réseau par les "clusters". Ce désordre de longue distance, très anisotropique créé des contraintes très fortes dans le réseau ; celles-ci ont été rendues visibles par des réflexions aux rayons X (IV.13). Ajoutons encore que BRUIN et al ont trouvé que D de Be change d'une manière identique avec le paramètre C pendant des recuits vers 900°C.

Ces résultats semblent donc caractéristiques pour la diffusion dans BeO , mais ils ne permettent pas encore de décider du mécanisme exact de la diffusion ayant lieu dans BeO (interstitiels, lacunes, etc...).

Mais nous pouvons calculer à partir de la droite une énergie "moyenne" d'activation A , qui est de

$$A = 3.45 \text{ eV} \hat{=} 79 \text{ Kcal/mole} \quad ; \text{ donc } D = D_0 \cdot e^{-\frac{A}{KT}} \quad (11.5.3) - A$$

$$D_0 = 2.5 \cdot 10^{-3}$$

L'énergie d'activation moyenne pour la diffusion de l'He dans BeO est donc très élevée. Rappelons que celle du tritium H^3 dans BeO est de l'ordre de 50 Kcal/mole.

11.6 - Défauts - Grossissement et germination des bulles

11.6.1 - Autres résultats de la microscopie (défauts)

Nous avons tronçonné les échantillons au lieu de les rompre car dans ce dernier cas la coupure se fait par descellement des grains si la cohésion est faible. Cependant,

les faces tronçonnées ne présentent de par leur formation que des grains coupés (I-14). Ainsi les faces tronçonnées révèlent des grains à surface striée, tandis que les surfaces naturelles par rupture ne présenteront que des grains arrondis (I-14).

Un certain nombre de photos sont présentées dans l'annexe IV. Rappelons encore quelques particularités observées pendant le dépouillement particulièrement long de ces photos. Pour les irradiés à $5,6 \cdot 10^{19}$ il a été difficile d'observer des défauts. On voit quelques tâches informes, appelées des amas, trop petites pour qu'on puisse en observer la structure. Mais ils sont beaucoup moins nombreux que des amas observés par BISSON sur les mêmes échantillons, ayant reçu un flux de $9 \times 10^{19} n_r$. Le réseau est donc pur perturbé par les neutrons. Tandis que le recuit vers 1200°C laisse apparaître des amas visibles et caractéristiques, d'une grandeur de quelques 100 \AA .

BISSON a montré que probablement tous les amas et les dislocations observées dans ces échantillons sont des ensembles des défauts interstitiels ("clusters"), mais on ne sait pas ce que deviennent les lacunes. Celles-ci servent sans doute de pièges aux gaz d'He comme il a été montré par (O-17). La présence d'He dans ces lacunes doit bloquer le déplacement de celles-ci dans le réseau du BeO. Ayant donc tendance à ne pas changer de place les lacunes demandent plus d'énergie pour diffuser que les lacunes ordinaires. Ainsi l'énergie relativement élevée de diffusion de l'He, trouvée au §4.5.3. peut s'expliquer. On est donc amené à penser que l'He forme ses bulles par précipitation des lacunes, en éliminant des boucles de lacunes qui auraient pu se former. Ainsi, ne resteront que les boucles d'interstitiels ("clusters") vérifié expérimentalement par BISSON (IV-14) et aussi par BARNES (IV-15).

L'étude de QUERE (IV-16) sur les interactions entre les lacunes et de l'oxygène dans l'argent trouve suivant

l'auteur la même explication et par une modification de l'énergie de diffusion des lacunes par la capture de celles-ci par l'oxygène.

Signalons que les bulles vues au microscope ont des aspects différents. On peut voir des bulles sombres, des bulles claires, des bulles avec des cercles. Ceci est dû aux inclinaisons des surfaces regardées par rapport au faisceau d'électron du microscope.

11.6.2 - Diffusion d'oxygène dans BeO

Suivant ce que nous venons de dire au § précédent, nous pourrions imaginer également une migration des atomes d'oxygène libérés de leur Be, dans le BeO irradié. Le même processus que pour l'He conduira à ces bulles d'O₂. Si c'était le cas nous devrions voir l'oxygène solide précipité par des mesures de la chaleur spécifique entre 20 et 30°K, car vers 24°K l'oxygène présente une anomalie dans sa structure spécifique (changement de structure) (IV-17).

Nous avons essayé de mettre en évidence un tel effet, mais sans succès. Ceci indique que l'oxygène reste "en gros" sur place pendant l'irradiation et n'abandonne pas sa position d'origine.

11.6.3 - Germination et gonflement des bulles

Le nombre et la répartition des bulles sont les facteurs les plus intéressants à modifier. Ils sont influencés par la dose, par la présence et la distribution des défauts cristallins. Nous n'avons pas tenté de préciser leur rôle, car ceci nous était impossible, étant donné que la gamme de variation du flux total reçu était trop faible. Pourtant, nous pouvons relever quelques faits intéressants.

bulles dans les joints de grains et les dislocations:

Comme il a été montré nous avons pu mettre en évidence la présence des bulles dans tous les échantillons

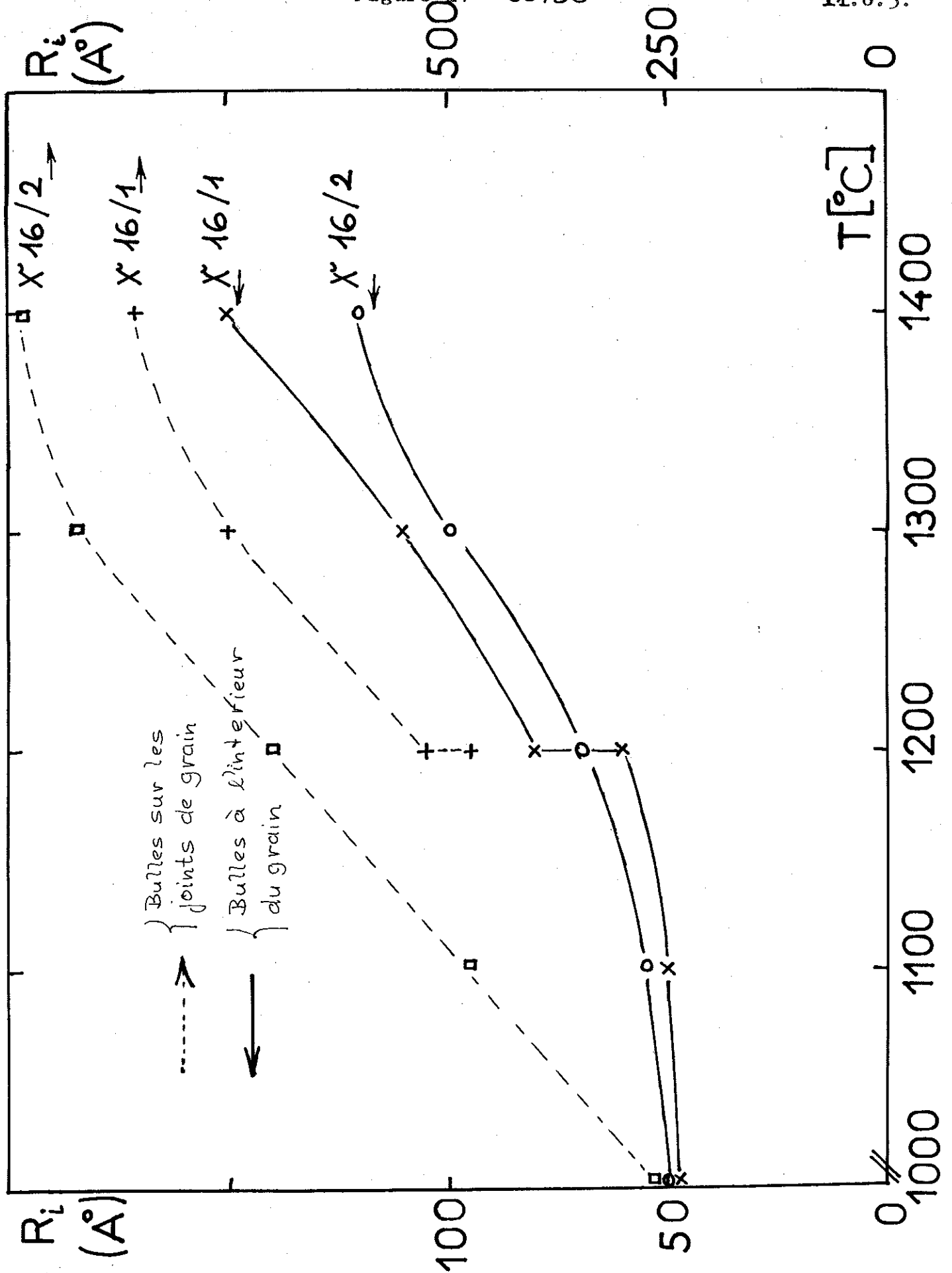
recuits à 1000°C ou au-dessus, ayant un diamètre compris entre 50 et 200\AA . Elles sont situées sur les joints et au sein du grain surtout. Nous ne pouvons pas décider où les bulles se précipitent de préférence. Mais il est sur qu'on observe une précipitation préférentiel des bulles de grosse taille sur les joints de grains. Notons aussi que les bulles sur les joints triple ou aux noeuds des dislocations ont souvent une taille extrêmement grande (facteur 5 à 10 de plus). Ce fait laisse apparaître le 2^e léger maximum sur les hologrammes (table IV-22/23 a et b)) comme nous l'avons vérifié expérimentalement pour plusieurs comptages des bulles situées en des endroits différents. La figure IV-35/36 montre les rayons moyens des bulles à l'intérieur et sur les joints du grain en fonction de la température. De plus, il semble que les bulles associées aux dislocations sont également plus grosses que celles à l'intérieur des grains qui ne sont pas attachées à des défauts visibles, mais peut-être aux petits défauts ponctuels non visibles.

Un autre effet relié à ce que nous venons de dire : au voisinage des bulles situées aux noeuds des dislocations ou a proximité des joints nous avons remarqué qu'il existe autour d'elles des zones possédant une densité de bulles nettement inférieure à la moyenne. Ces zones appauvries montrent que les grosses bulles grossissent au détriment des petites.

Traitement thermique :

Le traitement thermique effectué modifie la taille (figure IV-29/30) et le nombre des bulles, et légèrement leur localisation ; nous avons eu l'impression que la densité des bulles sur les joints de grains reste constante tandis qu'elle augmente à l'intérieur du grain.

Lorsque T augmente le diamètre augmente, mais le nombre total des bulles diminue. Ceci suggère également qu'il existe certainement un processus de migration et de

Diamètre moyen, R , des bulles en fonction de la température et leur position

coalescence des bulles. Il y a peut être aussi les lacunes qui ont piégés de l'He qui disparaissent.

Toutefois, le mécanisme exact, ainsi que l'influence des défauts ou des effets de contraintes (écrouissage) reste encore à expliquer plus précisément.

Germination :

La plupart des observations sont en accord avec les théories classiques sur la germination dans les solutions solides sursaturées (voir §^{*)}4.1.3). Les facteurs qui interviennent sur la répartition des bulles sont la température, la concentration de gaz et le nombre des défauts (nous n'avons pu faire varier que la température).

A des températures relativement basse une germination des bulles le long des grains et des défauts a lieu. Elle semble en relation avec la diffusion d'He qui est encore faible à cette température. Les joints peuvent également jouer le rôle de sources de lacunes, ils formeront un site préférentiel de germination. La sursaturation se détruit d'abord aux joints ou autour des défauts. Nous avons donc un appauvrissement en He de la solution sursaturée à ce voisinage. Lors d'une précipitation homogène ultérieure nous observerons donc une zone moins riche en bulles autour de ces régions. Ceci a été observé. Cependant, si on calcule la quantité d'He qui devrait précipiter dans ces bulles aux joints, (à l'équilibre) on trouve une valeur beaucoup trop grande (facteur 5 à 10). On pourrait expliquer ceci par le fait que ces bulles sont en dépression par rapport à l'équilibre par la présence d'impuretés qui diminuent la tension superficielle le long du joint en question.

A haute température, les lacunes et les défauts sont plus mobiles ; nous observons une ségrégation homogène, vérifiée expérimentalement. Remarquons toutefois qu'il s'agit vraiment d'une germination homogène, car le nombre des bulles

*) de l'appendice

observé et leur distance moyenne sont incompatibles avec les chiffres du nombre de dislocations (SABIN (IV-13)).

Croissance :

Notre étude nous donne peu d'informations précises sur le mécanisme du gonflement des bulles, car il est difficile de séparer les processus de germination et de gonflement. Néanmoins, l'accord trouvé dans les résultats de la diffusion (pour D) semble indiquer que les bulles grossissent essentiellement par la diffusion des atomes d'He. Cette diffusion est certainement dirigée d'une manière importante par les défauts.

L'étude de la variation du rayon moyen en fonction de la température et de la durée du traitement thermique effectué montre le rôle important qui joue les défauts cristallins dans la croissance. En effet, nous constatons (figure IV-35 /36) que les bulles associées aux joints grossissent plus vite que celles n'étant pas associées aux défauts importants.

L'étude de la variation du nombre des bulles n'étant pas associées aux défauts en fonction de la température (figure IV-29/30) met en évidence qu'il existe probablement 2 mécanismes de croissance ayant une énergie d'activation probable

. En effet, la courbe (en IV-29/30) $\log N = f\left(\frac{1}{T}\right)$ semble composée de deux parties ayant des énergies d'activation apparentes différentes. Il pourrait s'agir d'un mécanisme de gonflement par mouvement aléatoire des bulles. L'ordre de grandeur de B_1 serait en accord avec des théories (3,5 Kcal/mole (I-18)).

Un processus souvent considéré mais jamais prouvé expérimentalement, c'est la croissance qui s'effectue par la diffusion le long des grains et des dislocations relié ensuite avec une redissolution de petites bulles au profit des grosses. Mais ceci n'est pas compatible avec nos résultats, qui indiquent qu'il existe certainement une coalescence des bulles, mais qui exigent en même temps que le grossissement

se réalise de préférence par une diffusion dans le solide et non pas le long des dislocations. De plus, comme il a déjà été mentionné, le nombre des dislocations est incompatible avec le nombre des bulles.

Enfin nous n'essayons pas de discuter l'influence des contraintes, modifiant l'équilibre des bulles, ni les processus possibles de diffusion des bulles (diffusion en volume, ou superficielle, etc...). Nos courbes reposant essentiellement sur les mesures statistiques effectuées à l'aide des micrographies, sont certainement affectées d'erreurs considérables. De plus, afin de préciser ces phénomènes il est indispensable de préciser beaucoup d'autres paramètres.

Néanmoins, ce travail nous a permis d'éclaircir les processus intervenant lors de la nucléation et de la migration d'He dans BeO.

12.- RESULTATS SUR BeO IRRADIE VERS 1000°C' (série G et X)

Nous présenterons dans ce paragraphe encore quelques mesures de chaleur spécifique réalisées sur le BeO irradié à haute température.

Ces mesures ont un caractère qualitatif. Elles vont essentiellement soutenir les idées exposées dans les paragraphes précédents.

De plus, les échantillons étant très petit, environ 1/2 mole (12 g BeO), il a été extrêmement difficile de les mesurer. Leur capacité calorifique varie entre 16 et 80 J/°K (160 - 800 ergs/°K) pour la série G et entre 80 et 400 J/°K pour la série X 100. Rappelons aussi que les échantillons ont été irradiés, ils provoquaient donc de fortes pertes lors de leur mesure. La capacité calorifique du groupe de mesure valait dans ces cas 90 % de la capacité totale mesurée pour la série G par exemple. La précision de la chaleur spécifique est considérablement diminuée (10 % à $T < 2^\circ\text{K}$ et 5 % vers 4°K).

Signalons que tous ces échantillons ont également l'anomalie de chaleur spécifique, déjà observé à basse température.

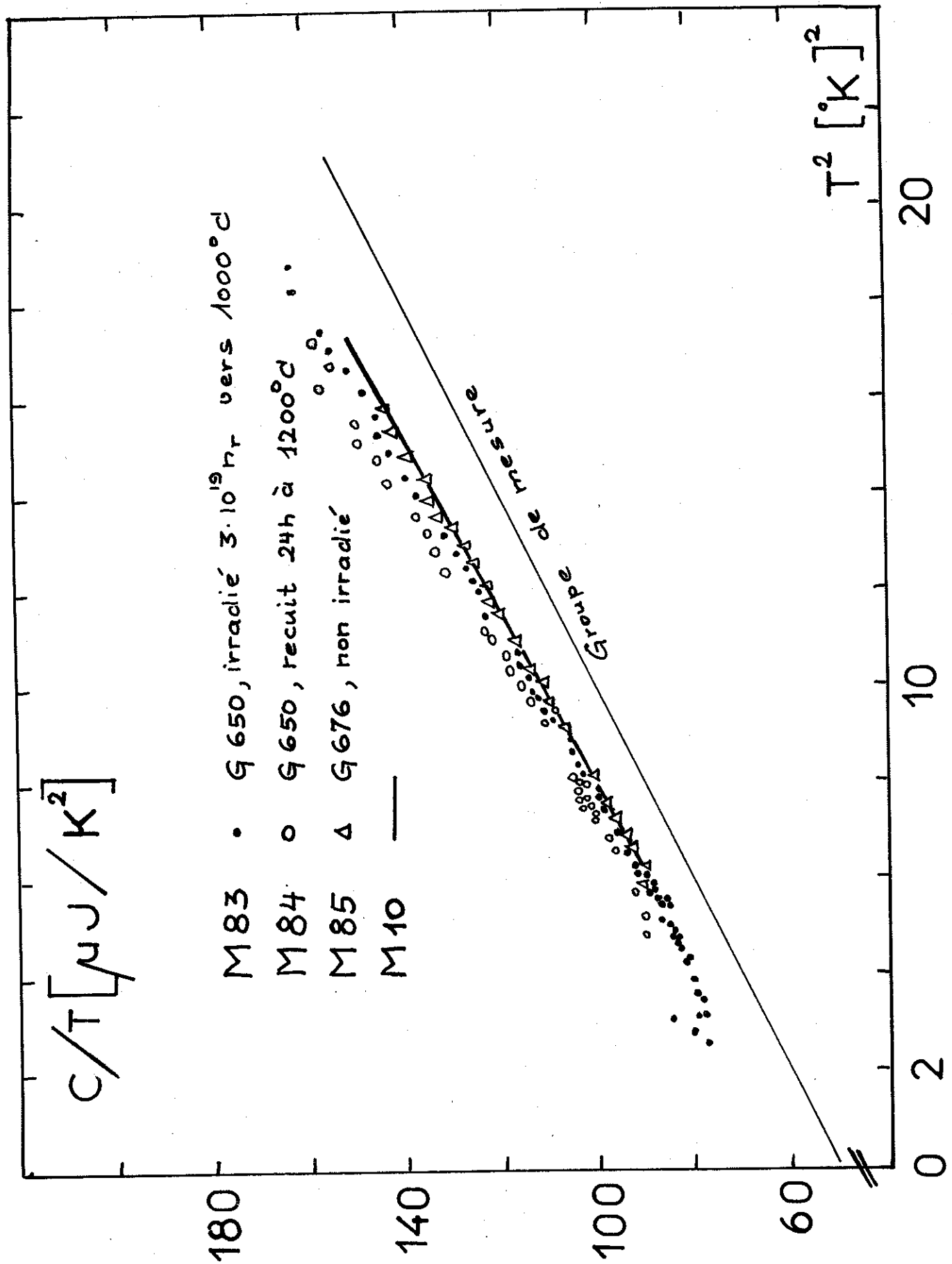
12.1 - Série G, BeO - 0,6 % CaO, irradié vers 1000°C'

(M 83/84/85)

Il s'agit de trois expériences qui portent sur les échantillons :

- G 650, irradié à 3.10^{19} vers $100^\circ\text{C}'$ (M 83)
- G 650, recuit à $1200^\circ\text{C}'$ pendant 24 h (M 84)
- G 676, échantillon témoins pour G 650 - (M85) n'étant pas irradié. Les résultats sont montrés dans la figure IV-39/40, qui donne la capacité calorifique totale sur T, c/T, en fonction de T^2 ; la figure IV-40/41 donne les courbes interpolées pour les chaleurs spécifiques par mole.

L'échantillon non irradié ne diffère pas de BeO - 0,6 % CaO mesuré antérieurement (M 10). Après l'irradiation nous avons une contribution supplémentaire à la chaleur spécifique



comme pour nos échantillons X 15, X 16, etc... La figure IV-40/44 nous montre que cette contribution bien que l'échantillon soit irradié à 3.10^{19} est beaucoup plus faible qu'on pourrait attendre à partir des résultats précédents. Mais c'est le "recuit" à 1000°C pendant l'irradiation qui favorise l'échappement d'He.

En faisant un recuit (M 84) - 1200°C / 24h - nous avons l'apparition du point $-\lambda$ (voir figure IV-40/44) et une augmentation de la masse de l'He précipité comme nous l'attendions. Ceci prouve bien qu'il reste encore beaucoup de l'He dissous dans le réseau.

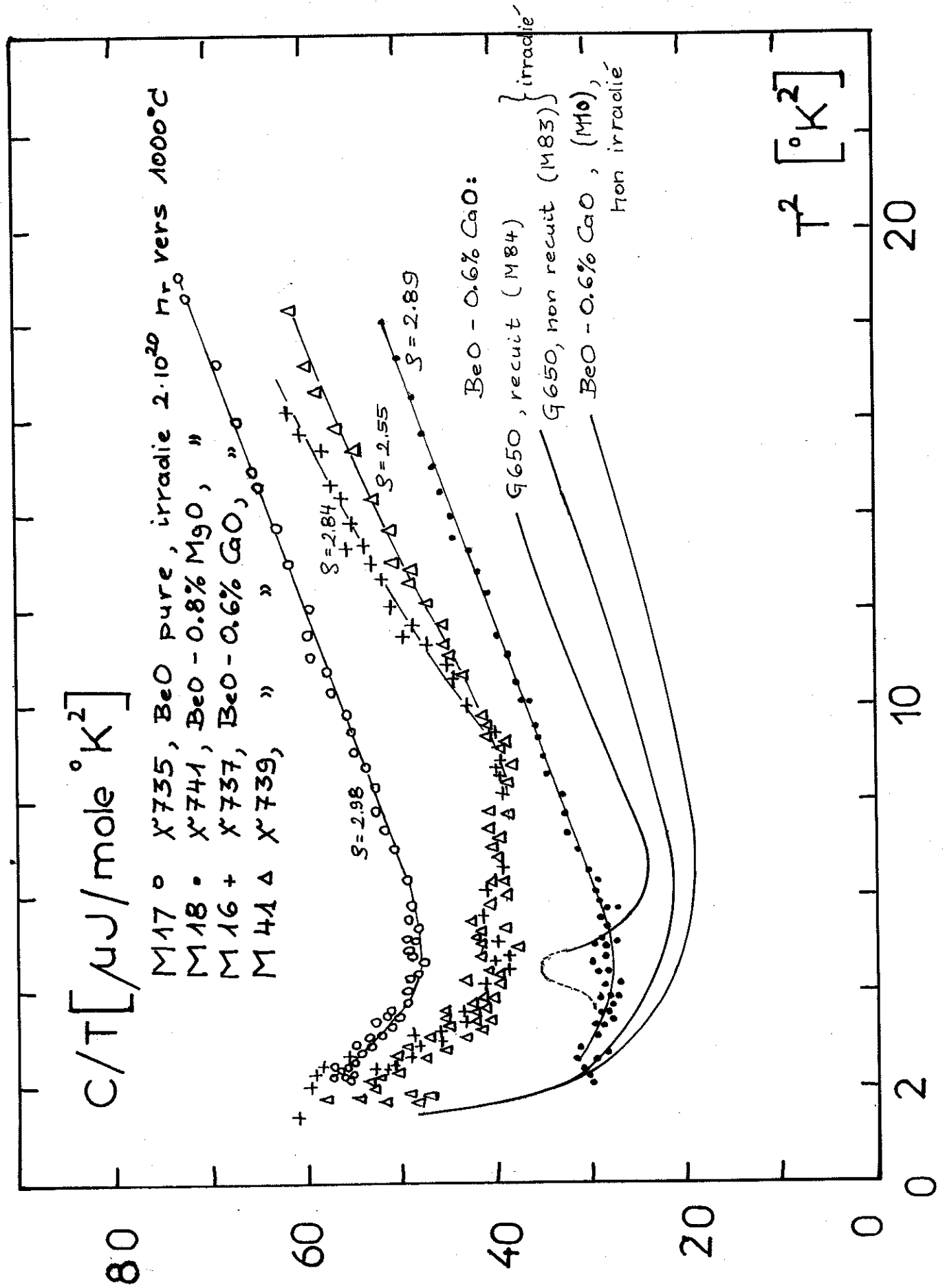
12.2 - Série X 700, BeO - 0,5 % CaO / 0,8 % MgO / pur, irradié vers 1000°C , densité variable (M 16/ 17/ 18: 41)

Les résultats de ces mesures sont représentés dans la figure IV - 40/44. Ils mettent en évidence clairement 3 effets : l'influence de la densité, de la dose reçue et des impuretés.

- X 737 (BeO - 0,5 % CaO) et X 739 montre qu'une diminution de la densité facilite l'échappement de l'He ; il y a moins de gaz retenu et il y en a moins qui précipite dans l'échantillon avec $\mathcal{G} = 2.55$ que pour $\mathcal{G} = 2.84$.

- De plus, ces échantillons irradiés 5 à 6 fois plus que G 650 présentent un ΔC "après irradiation" qui est 8 à 10 fois supérieur. Compte tenu de la précision de dosage du flux et de la différence d'impuretés (0,5 et 0,6 % CaO), l'accord est admissible : C augmente à peu près proportionnellement à la dose en n_T . On pourrait rapprocher ces courbes des courbes de chaleur spécifique de l'He comme nous l'avons fait.

- La courbe de BeO - pur (X 735) se place au-dessus des autres ; d'une part la densité est près de la densité idéale, donc supérieure à celle d'autres échantillons. Pourtant l'écart reste surprenant. Nous attribuons ceci à l'influence des impuretés



(CaO, MgO) dans le BeO, qui détruisent peut être partiellement la matrice hexagonale et facilitent ainsi l'échappement de l'hélium. Vue ainsi, l'influence de 0,8 % MgO est plus forte que 0.5 % CaO.

Rappelons que nous pouvons à toutes les courbes attribuer une chaleur spécifique due à l'He, pour déterminer ainsi la densité et la masse d'He précipité. Ceci nous paraît sans intérêt. Indiquons pourtant que le point $-\lambda$ n'existe pas dans ces échantillons, donc l'He se trouve dans des films non saturés.

C H A P I T R E V

CHALEURS SPECIFIQUES DES OXYDES ALCALINO-TERREUX

Résumé

Nous présentons l'ensemble de nos résultats de mesure de la chaleur spécifique des oxydes des alcalino-terreux entre 1 et 300°K. Nous allons faire une analyse de ces expériences en relevant quelques propriétés et changements de propriétés, communes à tous ces corps divalents.

- l'anharmonicité du spectre des vibrations du réseau,
- spectre à basse température,
- moments du spectre,
- température de Debye vers 0°K et sa variation en fonction de la température,
- température de Debye à haute température,
- effet de masse,
- effet des paramètres cristallins,
- comparaison avec les halogénures des alcalins.

Table des Matières :

13 - CHALEURS SPECIFIQUES DE 1 à 300°K DE MgO, CaO, SrO et BaO	
13.1 - Introduction.....	3
13.2 - Anharmonicité des vibrations du cristal.....	4
13.3 - Résultats expérimentaux.....	6
13.3.1 - Corrections Cp - Cv.....	6
13.3.2 - MgO.....	7
13.3.3 - CaO.....	8
13.3.4 - SrO et BaO.....	9

13.4 - Analyses des résultats à basses températures....	9
13.4.1 - Coefficient du spectre à basses t°	10
13.4.2 - Comparaison de Θ_0 (el) et Θ_0 (cal)....	11
13.4.3 - Relation entre Θ_0 et les paramètres cristallins.....	12
13.4.4 - Θ en fonction de T vers 0°K.....	12
13.5 - Analyse des résultats à hautes températures....	14
13.5.1 - Détermination des coefficients de développement de Thirring.....	14
13.5.2 - Θ en fonction de la masse.....	16
13.6 - Moments du spectre.....	16
13.6.1 - Calcul des moments.....	16
13.6.2 - Comparaison des spectres.....	18
13.7 - Discussions des résultats et comparaisons aux halogénures des alcalins.....	18

13. - CHALEURS SPECIFIQUES DE 1 à 300°K de HgO, CaO, SrO et BaO

13.1 - Introduction (l'anharmonicité)

Les oxydes des alcalino-terreux ont une simple structure, et on peut donc penser que, en première approximation les forces interatomiques sont relativement simples. En conséquence leurs propriétés peuvent bien être comparées avec les prévisions des théories harmoniques des solides (et également avec les halogénures des alcalins, qui ont les mêmes propriétés, comme nous le verrons).

Rappelons encore que BeO est différent des autres corps à cause de sa structure hexagonale compacte. Nous l'avons déjà traité.

Nous avons deux idées directives :

- d'abord de voir dans quelle mesure les résultats de chaleur spécifique sont en accord avec les théories existantes ;
- ensuite, quelles conclusions nous pouvons en tirer.

Les valeurs expérimentales de c ne peuvent pas être utilisées pour reconstruire le spectre de $G(w)$ en détail. Les méthodes établies dépendent trop de l'incertitude de c' dans les mesures de la chaleur spécifique (V - 1 et 8). Mais, (si nous ne disposons pas encore des autres renseignements, par exemple le spectre établi par diffraction neutronique), nous pouvons pourtant déduire la partie inférieure du spectre (à basse température) et quelques uns de ces moments, pour établir une allure générale du spectre des vibrations. Par les travaux de MONTROLL (V - 9) nous savons que ces moments permettent de connaître d'une façon approximative la forme du spectre.

A basse température, il existe une relation directe entre le développement de la chaleur spécifique (en puissance

paires de la fréquence) du spectre. A haute température on peut développer la chaleur spécifique dans une série dont les différentes tenues sont directement liées aux moments (l'expansion de THIRRING (V - 10)). DOMB et SALTER (V - 11) ont montré que ce développement en série est équivalent à une expansion en termes de θ_D .

L'avantage de ces méthodes est :

- qu'elles donnent θ_0 , θ en fonction de T vers 0°K, θ_∞ , et sa variation à haute température ($T > \frac{\theta}{2}$), et les moments μ_4 et μ_6 , toutes grandeurs qui se déterminent facilement pour un modèle des vibrations du cristal.

Tout cela n'est valable que si des effets anharmoniques sont exclus. Il est préférable de décrire la chaleur spécifique d'un solide suivant la théorie de Debye. Ainsi, des petites variations dans la relation $C \leftrightarrow T$ entre différents corps invisibles à cause du fort changement de la chaleur spécifique c (quelques dixièmes de mJ à un dixième de J) se traduisent dans un diagramme θ (Debye) en fonction de la température T à une échelle bien comparable, les petites variations de c sont bien visibles. Ceci revient à une étude de la variation de la "température de Debye apparente" en fonction de la température (c'est à dire pour chaque c_i mesuré nous définissons une valeur de θ correspondante).

13.2 - Anharmonicité des vibrations du cristal

Des théories simples relient la chaleur spécifique à volume constant aux fréquences du spectre de vibrations harmoniques d'un crystal. (voir BLACKMANN (IV - 1)). Il a été montré dans ces théories que θ_D est constante à très hautes températures θ_∞ , et très basses températures, θ_0 , si les vibrations sont harmoniques. θ peut avoir une valeur minimum entre ses deux valeurs extrêmes. Pourtant des déviations peuvent

se produire à haute température, car les vibrations ne seront plus harmoniques. Mais on peut tenir compte de cette anharmonicité dans le potentiel d'énergie du cristal par une expansion du cristal, en disant que les vibrations restent encore harmoniques, mais se font maintenant autour d'une nouvelle position de zéro. Ceci n'est plus correct à température relativement élevée, car l'amplitude des vibrations devient de plus en plus grande et l'anharmonicité devient le facteur prépondérant dans le spectre de fréquences. Il ne suffit plus de tenir le cristal à volume constant, car ceci n'est plus la seule contribution anharmonique. L'anharmonicité provoquée par les amplitudes croissantes proprement dites conduit à une contribution supplémentaire à la chaleur spécifique (PEIERLS (IV-2) et BARRON, BERG, MORRISON (IV-3)). Ceci conduit à une décroissance de θ_D .

Donc un point important de notre analyse sera de corriger d'une façon admissible ces effets d'anharmonicité afin de déduire quelques caractéristiques du spectre de fréquences harmoniques plus précisément ces premiers moments propres négatifs et positifs. Cette correction sera faite de la manière suivante ;

- à basse température nous pouvons admettre que la contribution de l'anharmonicité se manifeste dans une dilatation du réseau seulement. Ceci semble aussi raisonnable d'après les analyses faites par BARRON et al. (I - 4) pour les halogénures des alcalins. Il suffit donc de réduire θ_D à une valeur d'un volume constant (0°K).
- à haute température, il faut procéder à une extrapolation des valeurs reçues à basse température dans la région des vibrations harmoniques vers une valeur constante θ_∞

Remarquons que nous admettons que la valeur θ_D corrigée pour l'anharmonicité à haute température est directement reliée au spectre harmonique du cristal.

BARRON et al (I - 4) ont fait remarquer que l'accord entre l'expérience et la théorie n'est pas une preuve pour la validité précise d'une telle analyse, car :

- d'abord la correction d'anharmonicité est une approximation dont l'incertitude est difficile à estimer à cause de la difficulté d'une correction exacte des valeurs de la chaleur spécifique à volume constant. Nous avons estimé ces erreurs pour nos calculs.

- de plus l'énergie de zéro du cristal est considérable. Alors le spectre des vibrations est le spectre effectif du cristal avec une énergie de zéro et, ce n'est pas le spectre statique du réseau.

13.3 - Résultats expérimentaux

Les figures V - 6/7 a, b, c, d, présentent nos résultats pour MgO, CaO, SrO et BaO entre 1,2 et 320°K dans un diagramme : θ_D en fonction de T. Les figures V - 7/8 a, b, c, d, donnent les détails de la variations de θ aux environs de 0°K (où θ_0). Les figures V - 8/9 a, b, c, d, finalement représentent : C_p/T en fonction de T^2 dans la région de l'hélium liquide. L'incertitude de toutes ces mesures est estimée inférieure à 1% au-dessus de 2°K.

13.3.1 - Correction $C_p - C_v$

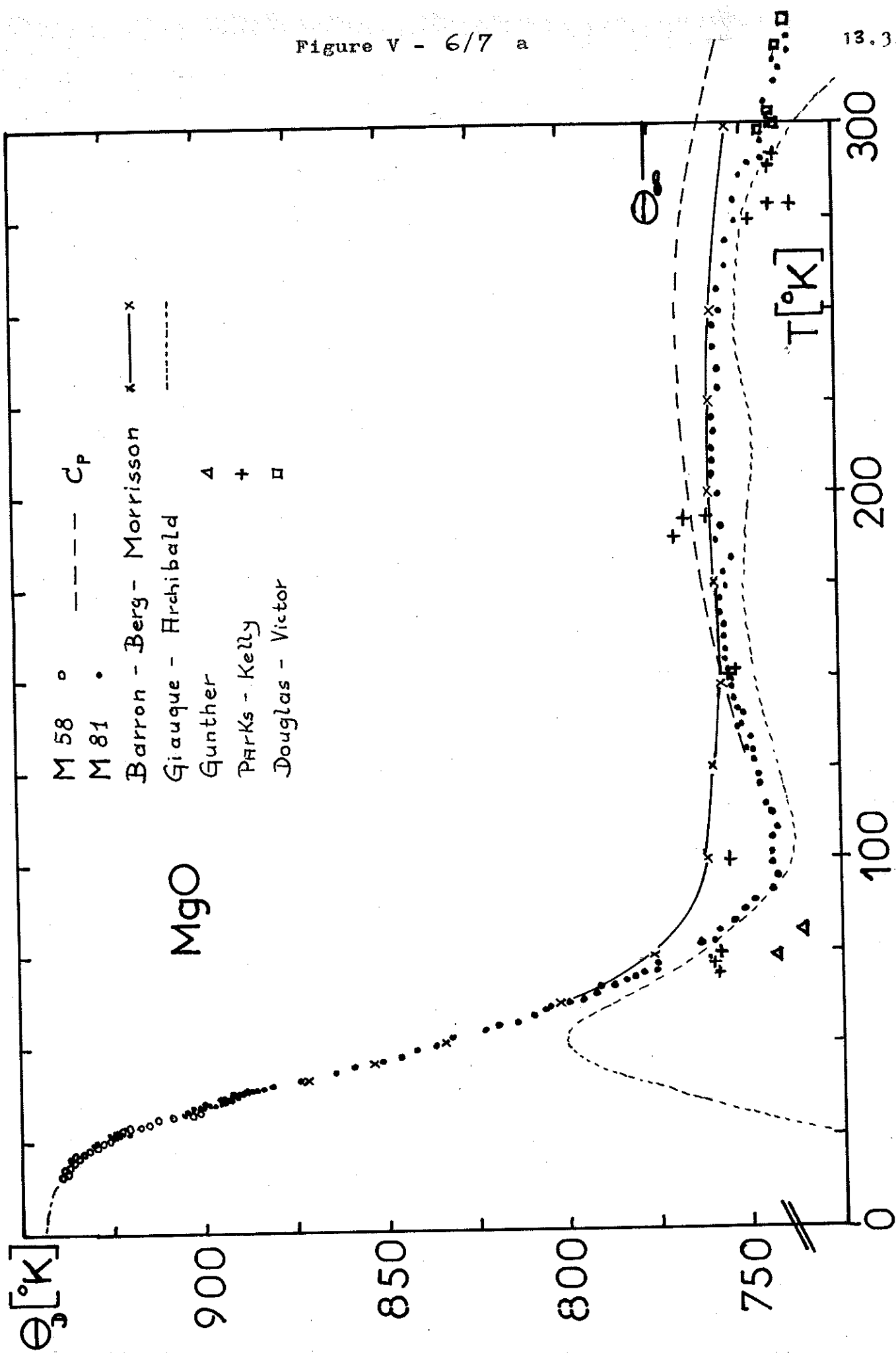
La quantité mesurée est la chaleur spécifique à pression constante, C_p . Tandis que c'est la chaleur spécifique à volume constant, C_v , qui intervient dans les calculs théoriques. La relation entre les deux est donnée par la thermodynamique :

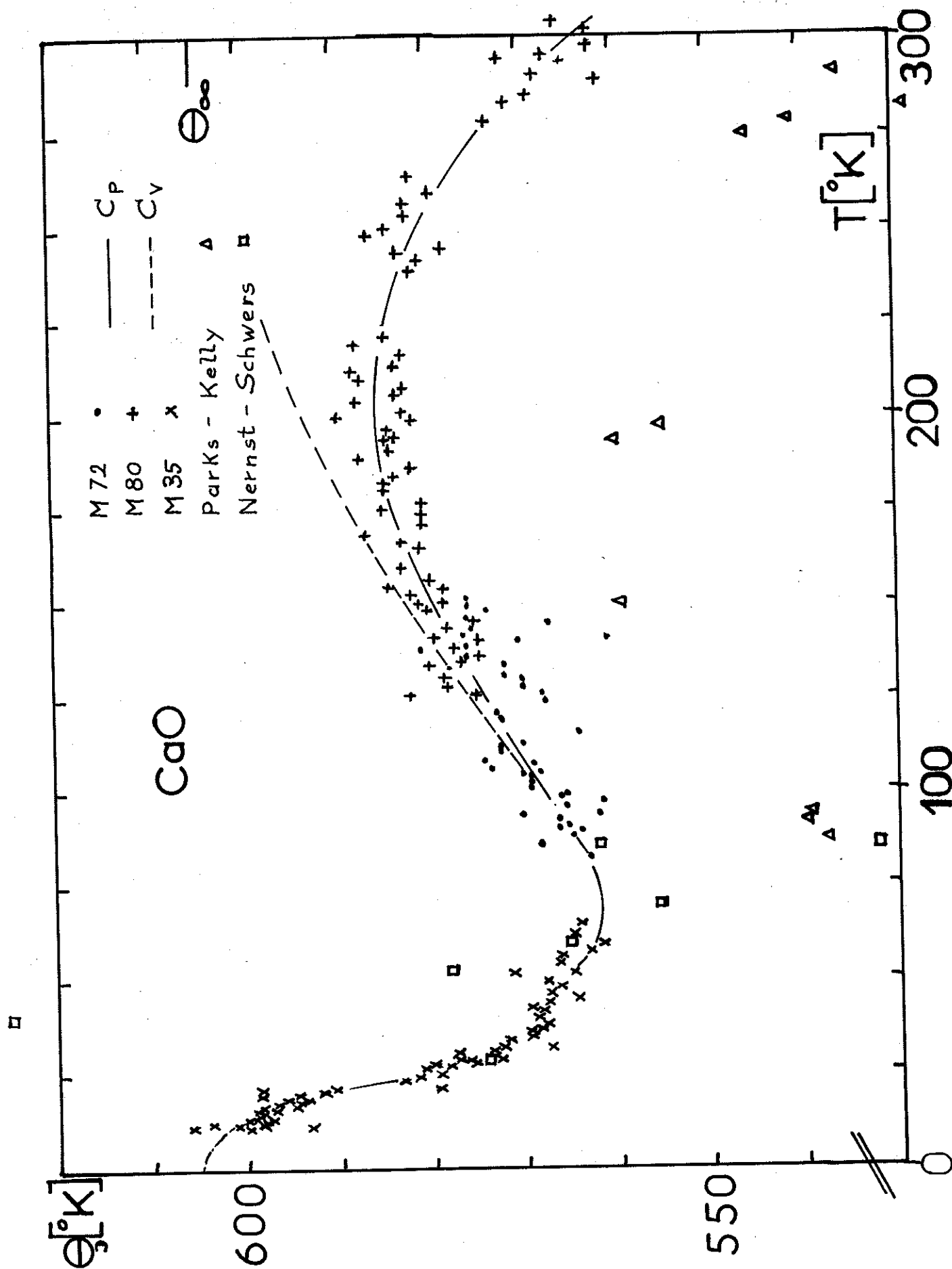
$$C_p - C_v = \alpha^2 V_m T / \chi \quad [13.2.1; -F]$$

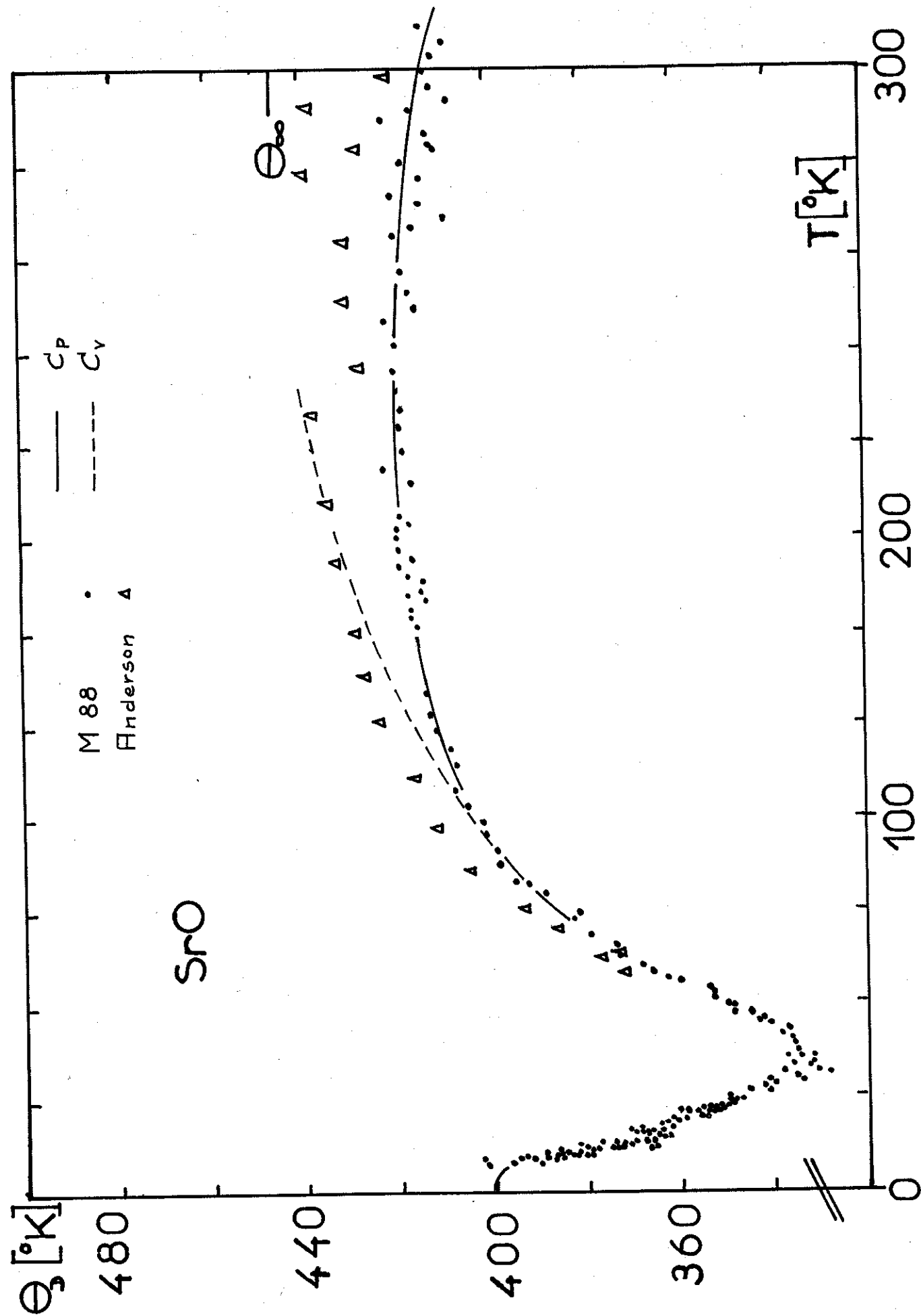
(α , coeff. de dilatation ; V_m , volume molaire ; χ , compressibilité).

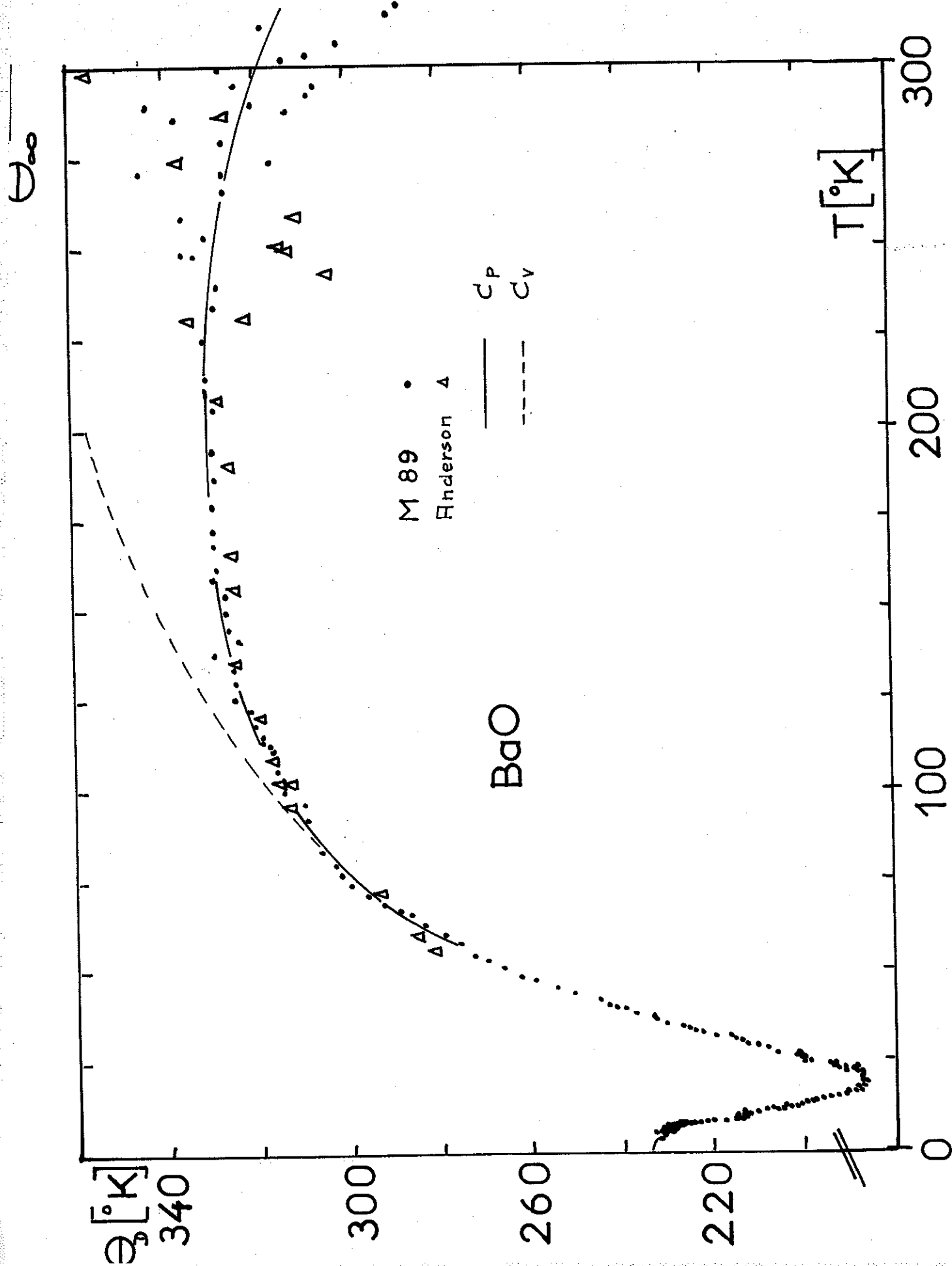
Figure V - 6/7 a

13.3.1.









Malheureusement nous ne connaissons les valeurs de α , V_m et χ que pour MgO ; pour les autres oxydes nous avons été obligé d'utiliser une formule d'approximation (V - 9) :

$$C_p - C_v = 0.0214 C_p^2 T / T_F \quad [13.2.1 - B]$$

(T_F , Température de fusion du solide, voir table II-6/7.

Les corrections correspondantes qui en résultent pour θ_D sont tracées sur les figures V- 6/7 également (ligne continue).

13.3.2. MgO (figures V-6/7/8/9-a expériences : M58/81

Remarquons le recouvrement pour les deux manipulations dans la zone de 20 à 40°K ; l'une étant faite avec une résistance de carbone ($T < 40^\circ K$), l'autre effectuée avec une résistance de platine ($T > 20^\circ K$). Les figures indiquent également tous les résultats antérieurs de BARRON et al (II-9), GIAUQUE et ARCHIBALD (II-12), DOUGLAS et VICTOR (I-20), PARKS et KELLY (II-10) et BALDWIN et TOMPSON (II-17), ainsi que les résultats des calculs théoriques (figure V-7/8a).

Remarque : ARCHIBALD et GIAUQUE ont utilisé un échantillon en poudre très fine et JURA et GARLAND (V-6) ont pensé que ces résultats montrent un effet de contribution de modes de surface à la capacité calorifique. Ceci fait décroître θ considérablement à basse température.

Nos mesures sont en accord avec celles de BARRON et al à basse température et rejoignent très bien les mesures très précises de DOUGLAS et VICTOR faites entre 300 et 1200°K. Les différences entre les valeurs expérimentales ne dépassent guère 1%, sauf dans la région de 75 à 125°K où l'écart monte jusqu'à 3%.

Remarque

Nous avons également mesuré la chaleur spécifique de MgO sous forme de poudre entre 10 et 40°K. Pour les mesures la poudre a été scellée dans un container de cuivre. Après avoir pompé l'air un peu d'He y a été admis

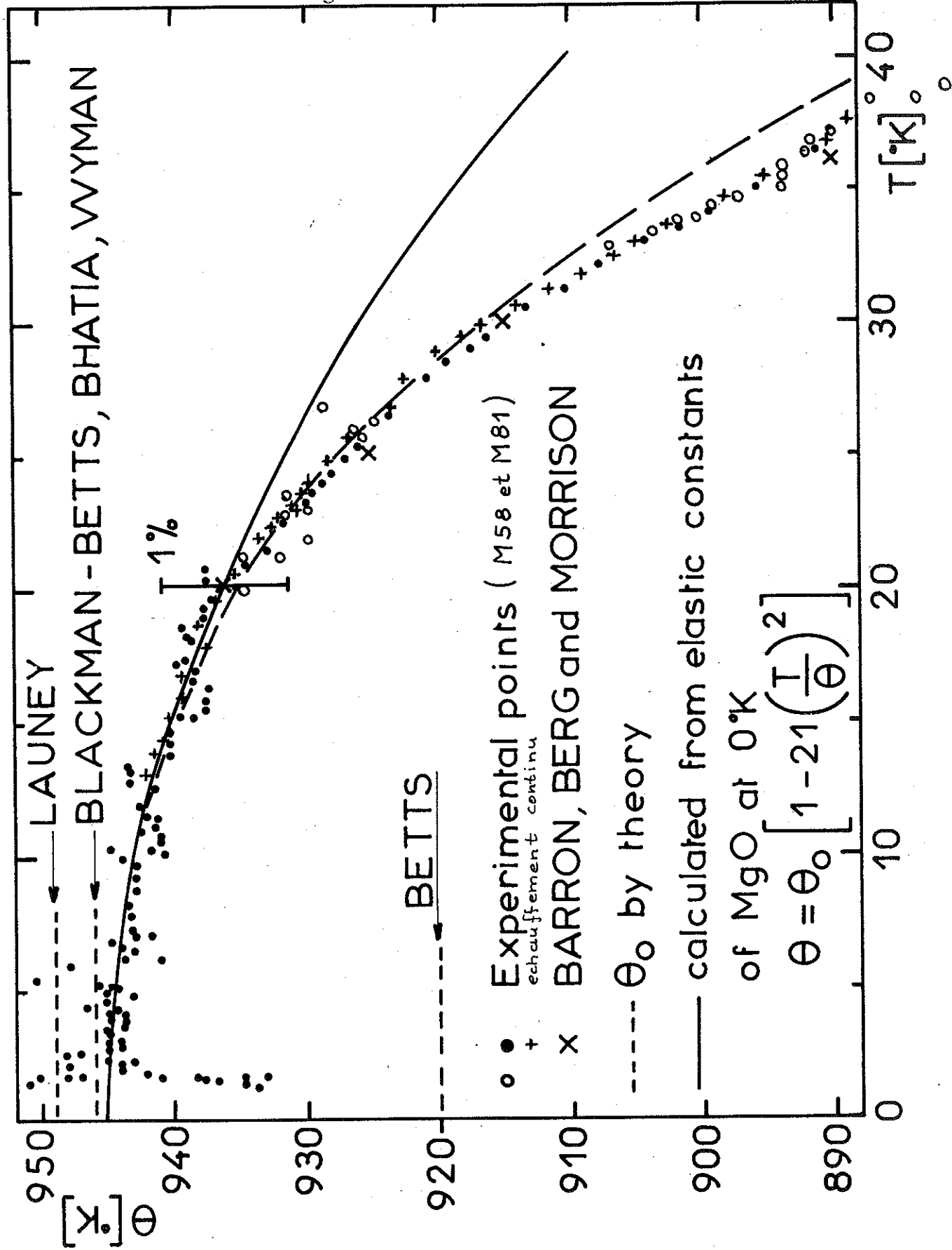
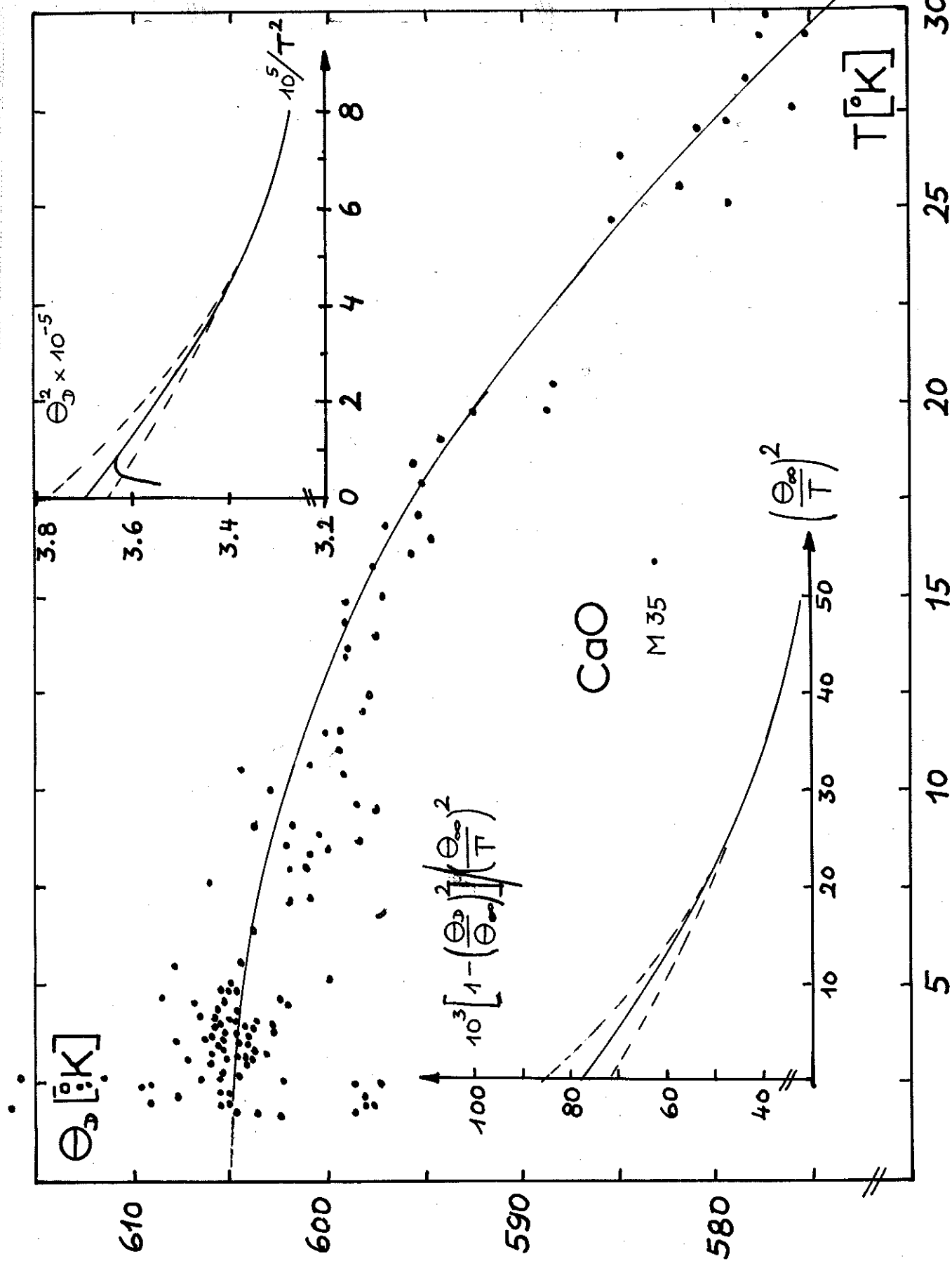


Figure V - 7/8 b

19.3.2.



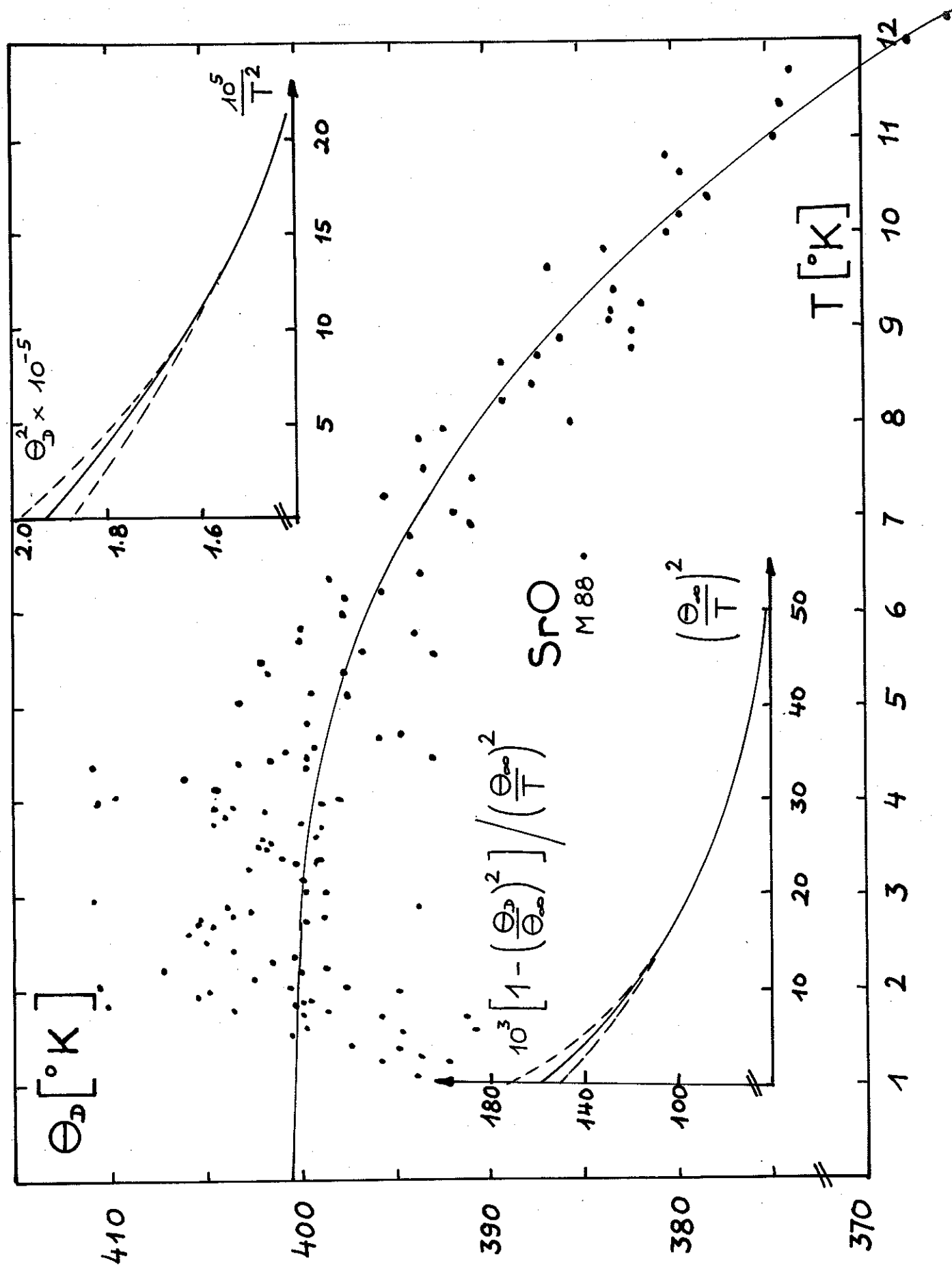
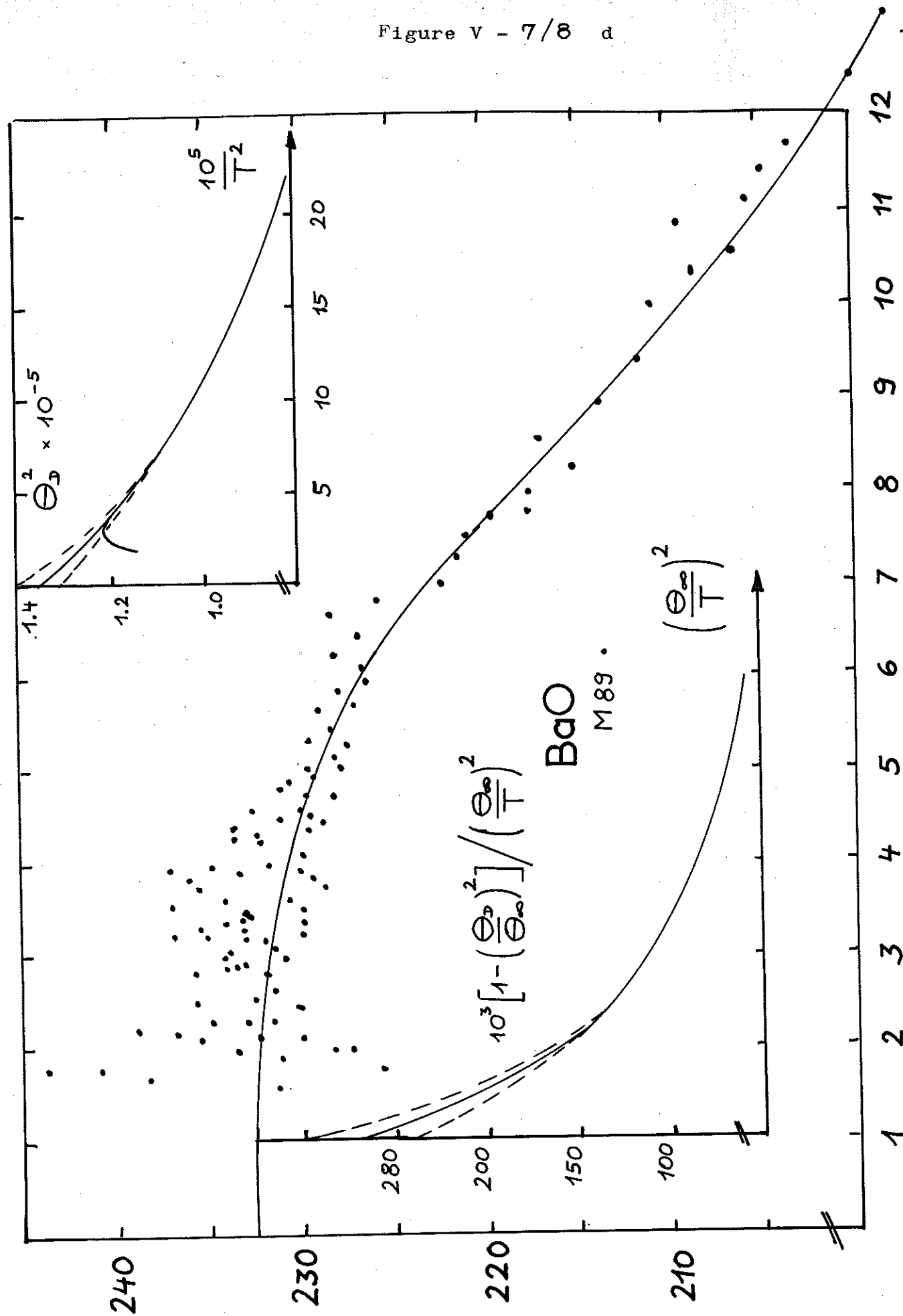


Figure V - 7/8 d

19.3.2



V - 8

comme gaz d'échange.

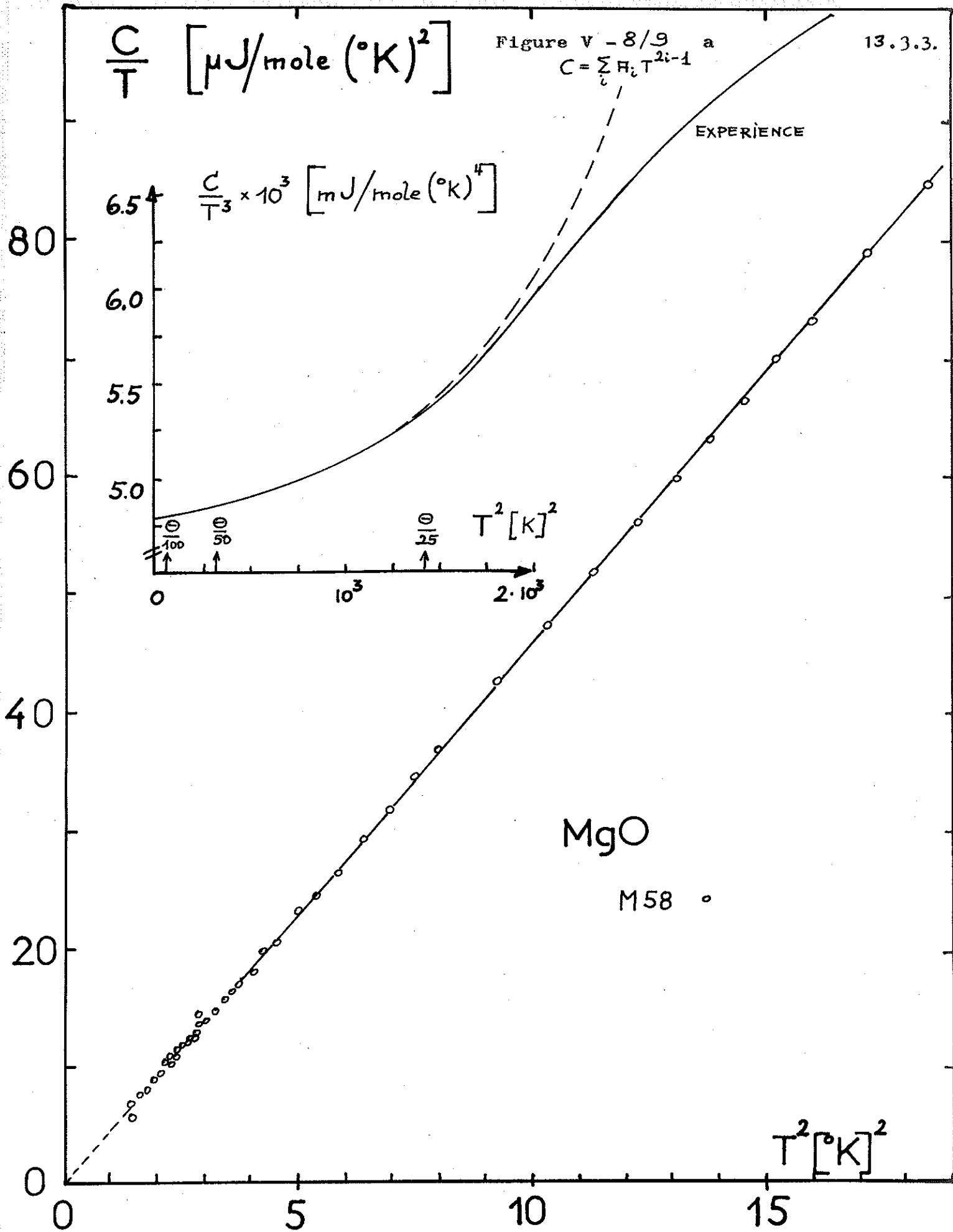
A partir de 15 à 20°K environ les mesures effectuées sur la poudre se sont révélées en accord avec les valeurs déjà obtenues. Au-dessous de 15°K la chaleur spécifique était de plus en plus basse par rapport à l'échantillon fritté ; de plus une grande dispersion (3 à 5%) des valeurs expérimentales rendait très difficile le dépouillement. Nous pensions qu'il y avait un mauvais échange thermique entre les grains de poudre à l'origine de cette déviation et de cette dispersion.

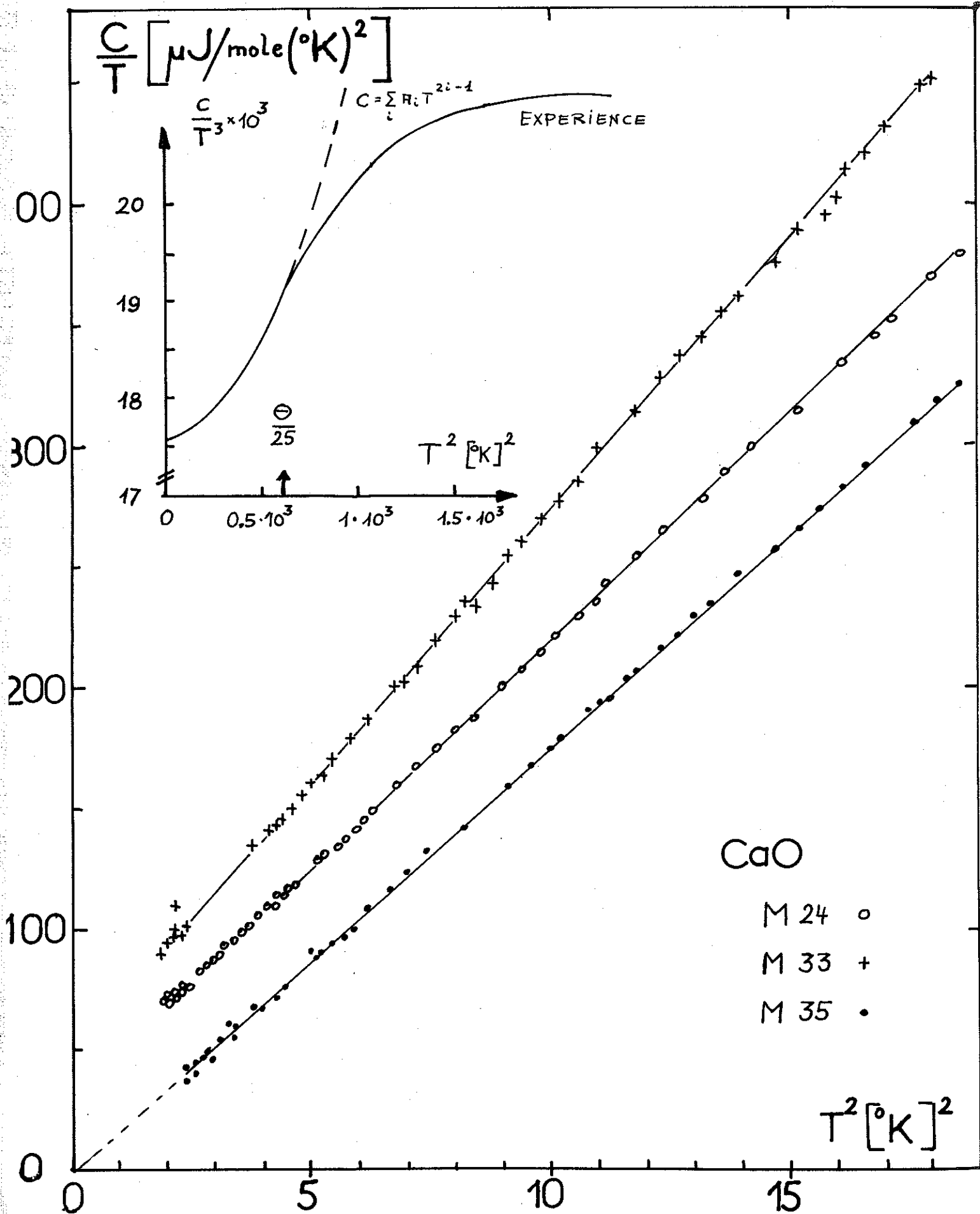
La figure V-7/8a montre également quelques points pris avec la méthode "d'échauffement continu", dans le domaine de 10 à 40°K. Il n'y a aucune différence visible par rapport à la méthode habituelle.

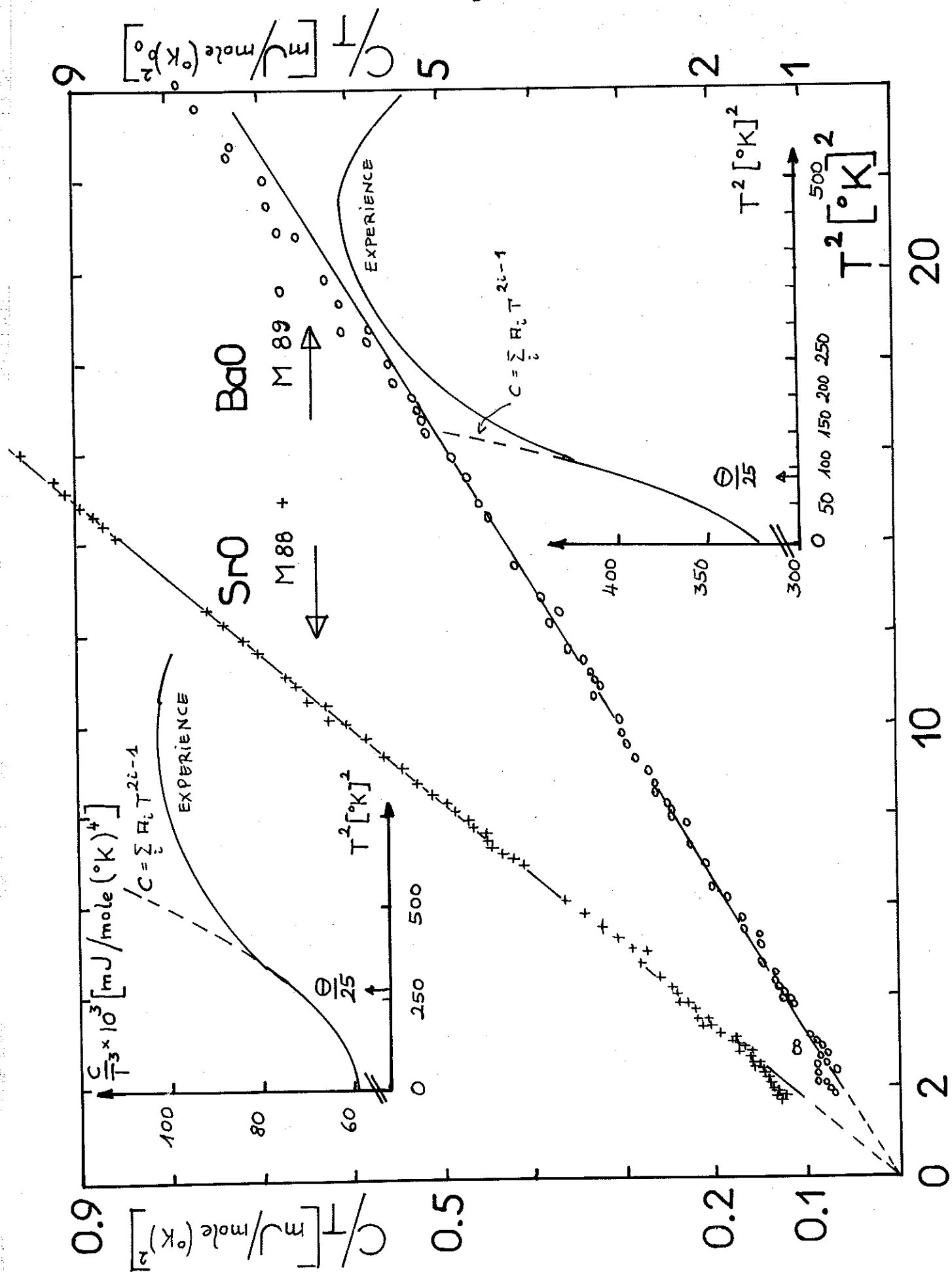
13.3.3. CaO (figure V-6/7 b, 7/8 b et 8/9 b : expériences : M 24/33/35/72/88)

Nos résultats diffèrent beaucoup de ceux donnés par NERNST et SCHWERS (II - 13), PARKS et KELLEY (II - 10) et BALDWIN et TOMPSON (II - 17). Remarquons que leurs échantillons contenaient beaucoup d'impuretés : 1,2 et 1% à 2%. De plus, ils étaient probablement hydratés. L'effet d'une telle hydratation (formation de Ca(OH)_2) est montré figure V-8/9 b (M24 et 33). L'échantillon est resté 1 mois et puis 3 mois à l'air. La chaleur spécifique montre la présence apparente d'un terme électronique, et un changement de θ_0 . Nous avons donc ensuite bien tenu tous nos échantillons à l'abri de l'humidité après la fabrication de la poudre. Le terme " γ " a disparu comme le montre l'expérience M 35.

HITE (II - 32) a récemment calculé $\theta_0 = 618^\circ\text{K}$ avec des valeurs de constantes élastiques mesurées vers 77°K.







13.3.4. SrO et BaO (figures V - 6/7 c, d; 7/8 c, d et 8/9 c et d ; expériences M 88/89)

Les résultats sont pour BaO en accord avec les valeurs indiquées par ANDERSON (II - 34) : pour SrO une différence d'environ 3% se manifeste à haute température. Mais comme cela a déjà été signalé, il est encore très difficile de recevoir ces produits avec une pureté dite nucléaire.

13.4. Analyses des résultats à basse température

L'essentiel de la méthode expliquée est :

- la détermination de θ_0 et des coefficients de l'expansion du spectre de fréquence dans la régions des basses fréquences, c'est à dire $0,01 \theta_0 < T < 0,05 \theta_0$.
- la détermination de θ_∞ et des premiers moments propres du spectre à $T > \frac{1}{6} \theta_D$ à l'aide de "l'expression de Thirring". Il semble que $\theta/3$ à $\theta/2$ est généralement la limite de la région de la chaleur spécifique harmonique. Nous extrapolons donc θ et les coefficients de l'expression à partir de la région $(\theta/6) < T < (\theta/2)$.
- la détermination des autres moments du spectre par intégration sur tout le domaine de T.

Une première chose à faire est la réduction des chaleurs spécifiques c ou θ_D à un volume fixe par exemple 0°K par la formule

$$\frac{\theta_D(V_0)}{\theta_D(V_T)} = \left(\frac{\rho_0}{\rho_T} \right)^\gamma \quad [13. 4-A]$$

(ρ_0, ρ_T) , la densité du cristal vers 0°K respectivement vers $T^\circ\text{K}$;
 γ , la constante de Grüneisen ;

$$\gamma = (\alpha V / \chi C_V) \quad [13. 4-B]$$

Mais nous ne pouvons pas calculer ces corrections pour nos cristaux sauf encore pour MgO, car nous ne connaissons pas les valeurs exactes des paramètres exigés. Heureusement

la correction apportée vers 300°K est inférieure à 0,5% pour $T < \Theta/3$. Nous la négligeons donc.

13.4.1. Coefficients du spectre à basse température

Il est bien connu que la chaleur spécifique d'un isolant à basse température est donné par une expression de la forme

$$C_v = a T^3 + b T^5 + c T^7 + \dots \quad [13.4.1-A]$$

où a est directement relié à Θ_0 : $\Theta_0 = (4889/a)^{1/3}$ pour un diatomique (en mJ/mol °K).

a, b, c, \dots sont directement liés aux coefficients $\mathcal{L}, \beta, \gamma, \dots$ dans l'expansion du spectre à basse température. Soit $G(\omega) d\omega$ le nombre des modes normaux avec la fréquence entre ω et $\omega + d\omega$, nous avons

$$G(\omega) = N (\mathcal{L} \omega^2 + \beta \omega^4 + \gamma \omega^6 + \dots) \quad [13.4.1-B]$$

et pour une substance diatomique :

$$\mathcal{L} = \frac{15}{8} \left(\frac{a}{R \pi^4} \right) \left(\frac{h}{K} \right)^3 ; \quad \beta = \frac{21}{32} \left(\frac{b}{R \pi^6} \right) \left(\frac{h}{K} \right)^6 ; \quad \gamma = \frac{15}{128} \left(\frac{c}{R \pi^8} \right) \left(\frac{h}{K} \right)^9 \quad [13.4.1-C]$$

(h , constante de Plank ; k constante de Boltzmann ; R , constante des gaz).

a est le mieux déterminé par un tracé de c/T en fonction de T^2 . Ces courbes sont représentées figure V - 8/9 abc donnant les valeurs de Θ_0 et a , indiquées dans la table V - 10/11 (1ère et 2ème colonne).

Nous avons déterminé la gamme de la validité de l'équation en traçant c/T^3 en fonction de T^2 . La limite se situe entre $\Theta_0/20$ et $\Theta_0/25$. Jusqu'à ces limites nous avons dépouillé nos points de mesures avec une méthode de

Table des paramètres, calculés à partir des résultats de la
chaleur spécifiques des oxydes des alcalino terreux

Paramètre	MgO	CaO	SrO	BaO
Θ_o	945±1	605± 2	401±0.5	232±0.5
a	0.4618	1.7412	6.002	28.92
b×10 ⁶	0.227	6.239	42.06	821.25
c×10 ⁹	0.1729	28.47	733.36	9206.2
$\alpha \times 10^{39}$	1.186	4.469	15.45	74.5
$\beta \times 10^{65}$	0.5830	13.17	88.4	723.0
$\gamma \times 10^{91}$	1.512	249.0	6450.	81030.
Θ_∞	776±2	605±4	446±5	370±4
A×10 ⁴	29.0(12%)	80.0(20%)	160.(13%)	277.5(13%)
B×10 ⁴	0.5(20%)	1.45(20)	4.2(40)	6.1(20%)
$\mu_2 \times 10^{-26}$	1.57(1%)	0.958(3)	0.51(4)	0.358(4%)
$\mu_4 \times 10^{-52}$	3.05(3%)	1.40(9%)	0.488(13%)	0.271(15%)
$\mu_6 \times 10^{-78}$	7.35(6%)	2.24(18)	0.492(36%)	0.238(24%)
Θ_S	779(1%)	579(1%)	417(2%)	302(2%)
$\gamma_g \times 10^{13}$	1.164(1%)	0.8661(1)	0.6230(2)	0.4513(3%)
S (J/mole); 0°C	27.19±0.1	38.3±0.1	51.9±0.1	66.9±0.1
E _Z	14700(2%)	11200(3.5)	8050(3%)	6250(3.5%)
v(-3)	1.968(0.1%)	1.261(0.3)	0.837(0.1%)	0.485(0.2%)
v(-2)	1.760(5%)	1.215(5%)	0.815(5%)	0.510(2%)
v(-1)	1.670(3%)	1.200(1.5%)	0.820(3%)	0.565(3%)
v(0)	1.623(1%)	1.210(1.5)	0.871(2%)	0.630(3%)
v(+1)	1.623(2%)	1.230(3.5)	0.851(3%)	0.691(3.5%)
v(+2)	1.620(0.5%)	1.265(1.3)	0.921(2%)	0.772(2%)
v(+4)	1.635(0.5%)	1.340(2%)	1.050(3%)	0.891(4%)
v(+6)	1.680(1%)	1.378(3%)	1.069(6%)	0.945(4%)

monde carrés (voir § 9.5) en déterminant a , b , et c et également α , β et γ . Les résultats sont rassemblés dans la table V - 10 avec leurs incertitudes.

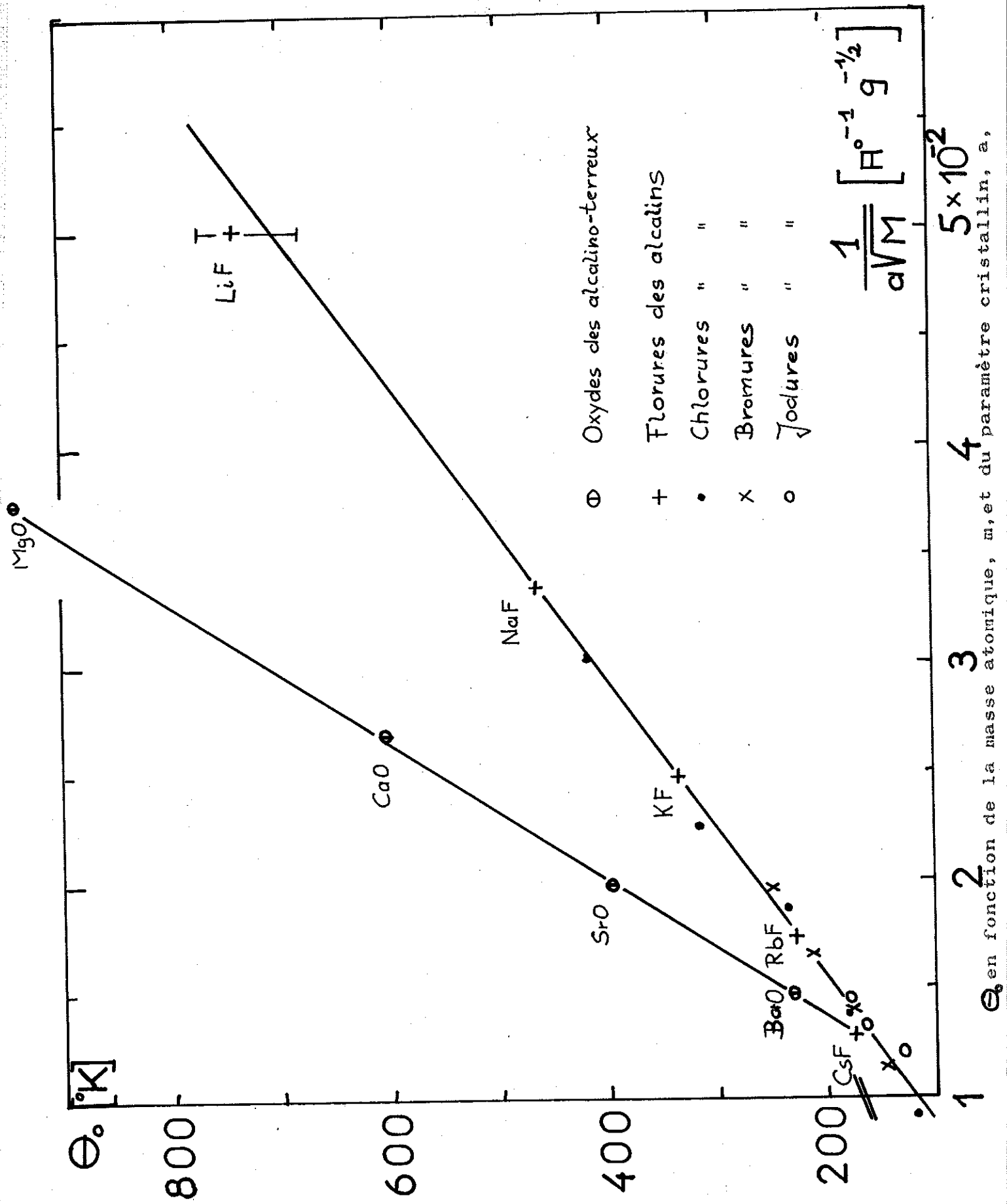
13.4.2. Comparaison de θ_0 (elast.) et θ_0 (cal).

Nous disposons de différentes méthodes théoriques pour comparer les θ_0 (cal) déterminés avec ceux calculés à partir des constantes électriques. Nous avons mis au point un programme "Algol", qui nous calcule θ_0 suivant 5 méthodes différentes pour une structure "cubique - face - centré" à partir des constantes élastiques, C_{ij} , de la densité, ρ , du volume atomique V_a et de la masse moléculaire, M . La Table V - 11 indique les résultats ainsi que d'autres :

Table V - 11

Méthode de	MgO calculé		donné dans la littérature	CaO 300°K
	300°K	0°K		
FEDEROV (V - 13)	935	944		620
LAUNAY (V - 14)	939	949	949	618
MARCKUS (V - 15)	937	948		613
LEIBFRIED (V - 16)	935	940		628
HOPF-LECHNER (V - 17)	938	941		622
(Exp. en serie harmonique)				
BLACKMANN (V - 19)			946	-
BATTS et al (V - 20)			946	-
BATTS (V - 19)			920	-
EXPERIENCES	945			605

L'expérience est en excellent accord avec les calculs théoriques pour MgO ; l'accord est moins bon (3%) CaO. Rappelons quand même que pour CaO les calculs théoriques ont été faits en utilisant les valeurs des constantes élastiques à la température ambiante.



13.4.3. Relation entre Θ_0 et les paramètres cristallins

Regardons la relation entre Θ_0 et les différents paramètres cristallins qui caractérisent nos corps. En général Θ_0 est donné par une fonction compliquée des constantes élastiques de la densité et du volume atomique (V-1/19 et V-3). D'une manière générale la fonction s'écrit sous la forme suivante (V-21) :

$$\Theta_0 = [\mathcal{L}' / \rho^{3/2} \Delta]^{1/3} \quad \text{ou} \quad \Theta_0 = [\mathcal{L}' / a \sqrt{M}] \quad ; \quad [13.4.3. - H]$$

(ρ , la densité ; Δ , volume de la cellule élémentaire ; \mathcal{L}' , une constante qui caractérise les forces interatomiques, a , paramètre cristallin ; $M = m_1 + m_2$, masse moléculaire).

Ceci : $\Theta_0 \sim (1/a \sqrt{M})$, est vérifié de façon excellente pour les oxydes des alcalino-terreux, comme le montre la figure V - 11/12. Nous pouvons donc dire que au moins, à basse température, les forces interatomiques sont identiques, car la constante \mathcal{L}' ne change pas.

A titre comparatif, nous avons tracé en V - 11/12 également les valeurs pour les halogénures des alcalins.

13.4.4. Θ en fonction de T vers 0°K

Il est intéressant de comparer l'allure de la courbe Θ près de 0°K. Ce problème a été traité par BHATIA et MORTON (V-23) pour les structures f.c.c. par application du modèle de BHATIA (V-23) et l'approximation du spectre de fréquence par la méthode de HOUSTON (V-24) :

$$g(\omega) = \sum_n (a_{2n} / \omega^{2n}) \quad [13.4.4.A]$$

Ils ont déterminé la relation entre les constantes élastiques et les valeurs a_{2n} . Suivant leur théorie (V-25) Θ doit être une fonction de T dont la valeur à basse température est donnée par :

$$\Theta = \Theta_0 \sum_n B_{2n} (T/\Theta_0)^{2n} \quad (T \ll \Theta_0) \quad [13.4.4. - B]$$

$$\text{où } B_0 = 1$$

$$B_2 = (20\pi^2/21)(a_4/a_2)(K\Theta_0/\hbar)^2$$

$$B_4 = (16\pi^4/1)(a_6/a_2)(K\Theta_0/\hbar)^4$$

$$\text{et } \Theta_0 = (9N_0/a_2)^{1/3} (\hbar/K) \quad [13.4.4. - C]$$

En première approximation

$$\Theta(T) = \Theta_0 (1 + B_2 (T/\Theta_0)^2 + \dots) \quad [13.4.4. - D]$$

où la liaison entre B_2 et les constantes élastiques peut être faite en première approximation par un paramètre σ , dont B_2 dépend uniquement. σ qui varie entre 0 et 2 est défini par :

$$\sigma = [((C_{11}/C_{44}) - (C_{12}/C_{44})) - 2] \quad [13.4.4. - E]$$

(C_{ij} , const. élast.). Par exemple pour $\sigma = -1,39$, B_2 est zéro.

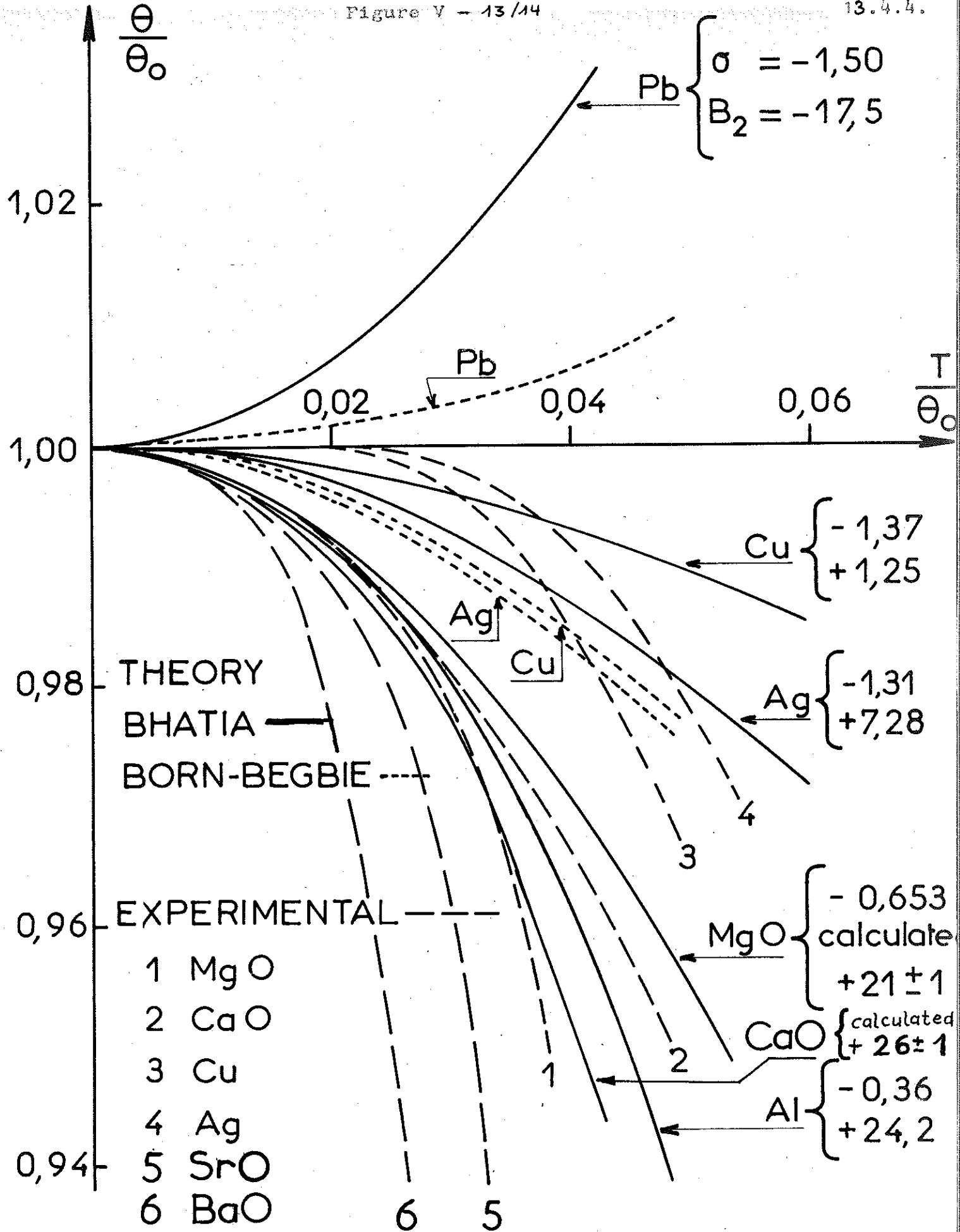
En utilisant la méthode de HOUSTON (V-24) BETTS et al (V-20) ont évalué le facteur a_2 numériquement et ainsi calculé Θ_0 pour MgO (voir table V-10/11, $\Theta_0 = 946^\circ K$). Un calcul détaillé du coefficient B_2 (a_2, a_4) basé sur ces théories a été effectué par HORTON et SCHIFF (V - 26) pour quelques cristaux f.c.c. Ces résultats ainsi que ceux relatifs à B_2 et à σ sont indiqués dans la figure V - 13/14 où Θ/Θ_0 est tracé en fonction de T/Θ_0 . Nous avons ajouté aux valeurs de Pb, Cu, Ag, et Al, les valeurs de Ag et Cu calculées récemment par les mêmes auteurs pour une meilleure approximation (V - 27) ainsi que des résultats expérimentaux ; les différences montrent les limites dans lesquelles la théorie exploitée est valable.

Nous pouvons calculer σ pour MgO avec les C_{ij} indiqués dans la table II - 6/7, donnant $\sigma = -0,653$. Donc B_2 pour MgO est déterminé à l'aide de la figure V - 13/14 par une simple interpolation graphique:

$$B_2 (\text{MgO}) = 21.2 \pm 1$$

A partir des courbes et des tables données récemment par MARKUS (V - 28) nous déduisons B_2 aussi :

$$B_2 (\text{MgO}) = 21 \pm 1$$



V - 14

Les figures (V - 7/8 a) montrent que cette valeur concorde avec l'expérience seulement jusqu'à $T < 0,02 \Theta_0$ (1%). A plus haute température la déviation devient importante ; elle est due à l'influence des termes négligés en (13.4.4-B) : B_4, B_6 etc. Mais une valeur expérimentale de B_4 peut être calculée :

$$B_4 = (1 \pm 0,2) \times 10^4$$

Donc

$$\Theta(T)_{MgO} = \Theta_0 \left(1 - 21 (T/\Theta_0)^2 - 10^4 (T/\Theta_0)^4 \right) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Theta_0 = 945 ; \\ \text{pour} \\ T < 0,04 ; \end{array} \right.$$

avec une différence entre valeur théorique et valeur expérimentale inférieure à 1% entre 0 et 50°K.

Enfin, l'accord n'est que semi-quantitatif, car le premier terme B_2 est prépondérant seulement au-dessous de $2/100$ à $3/100 \Theta_0$. Une vérification expérimentale n'est donc possible que pour les corps avec un Θ_0 assez élevé. Le terme B_4 n'était jamais calculé théoriquement car ceci était trop difficile.

A ce point de vue, l'accord dans le cas de MgO est satisfaisant. Signalons que le même calcul pour CaO mène à $B_2(\text{CaO}) = 26 \pm 2$ (voir figure V - 7/8 b). Le facteur B_4 est ^{négligé} forcément comme nous le verrons au § 19.7. Ceci est en accord également avec l'expérience.

13.5. Analyse des résultats à haute température

13.5.1. Détermination des coefficients du développement de Thirring

A haute température la chaleur spécifique peut être représentée par un développement en série (l'expansion de Thirring (V-11)) :

$$C_V = 3NR \left(1 - \frac{B_2 \mu_2'}{2! T^2} + \frac{3 B_4 \mu_4'}{4! T^4} - \frac{5 B_6 \mu_6'}{6! T^6} + \dots \right) \quad [13.5.1. - A]$$

où B_n sont les coefficients de Bernouilli :

$B_2 = 1/6$, $B_4 = 1/30$, $B_6 = 1/42$, $B_8 = 1/30$, $B_{10} = 5/66$ etc. et μ'_n ($n = 1, 2, \dots$) relié aux moments propres du spectre:

$$\mu'_n = \left(\frac{h}{k}\right)^n \mu_n \quad ; \quad \mu_n = \frac{1}{3N} \int_0^\infty w^n G(w) dw ;$$

Le développement 13.5.1-A doit être convergent pour $T > \theta/5$ mais en général la convergence est très faible pour $T < \theta/2$.

Nous utilisons donc un développement équivalent de θ , indiquée par DUMB et SACTER (V-12), qui converge très vite même à température relativement basse ($T \approx \theta/6$). θ_D s'écrit sous la forme suivante (V - 12) :

$$\theta_D^2 = \theta_\infty^2 \left[1 - A(\theta_\infty/T)^2 + B(\theta_\infty/T)^4 - \dots \right] \quad [13.5.1-B]$$

$$\text{avec } \theta_\infty = (h/k) (5\mu_2/3)^{1/3} \quad ; [13.5.1-C]$$

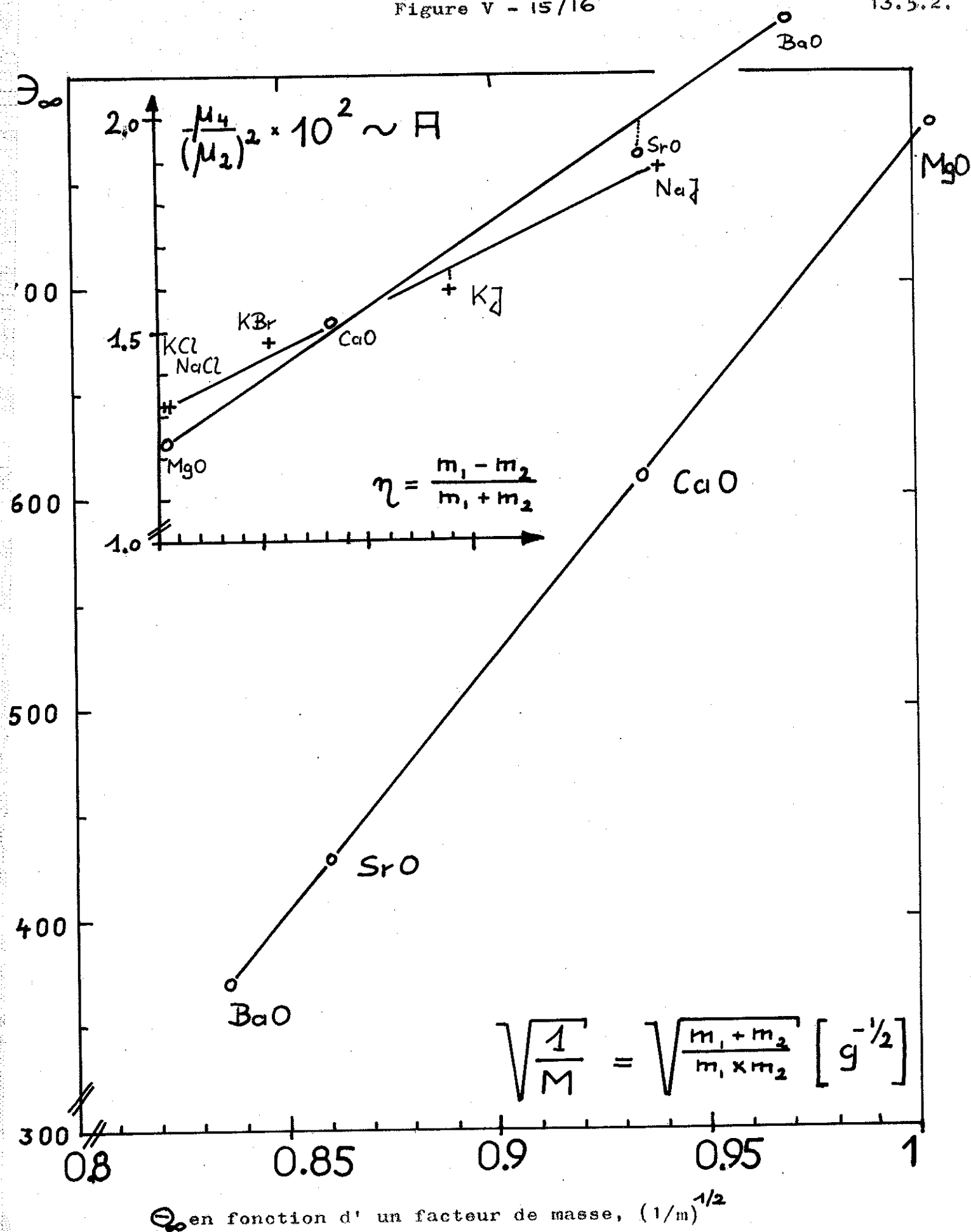
(valeur limite et constante de la température de Debye à haute température pour des vibrations harmoniques)

$$A = (3/100) \left[(\mu_4/\mu_2^2) - (25/21) \right] \quad ; [13.5.1-D]$$

$$B = (1/1400) \left[(\mu_6/\mu_2^3) - (125/81) - 100A \right] \quad ; [13.5.1-E]$$

Les valeurs θ_∞ , A et B ont été déterminées graphiquement à partir des courbes expérimentales et leurs valeurs, ainsi que les valeurs de μ_{2n} calculées, sont indiquées dans la table V - 10/11.

La méthode de détermination est indiquée dans la figure V - 8/9 a et b et c. Nous traçons θ_D^2 en fonction de $1/T^2$; l'extrapolation $T \rightarrow \infty$ donne θ_∞ . La ligne pointillée pour MgO donne l'influence de la correction de dilatation du volume (eq. 13.4. - A), que nous avons négligé. De plus, on voit bien sur les graphiques, l'effet de l'anharmonicité : θ_D commence à décroître ($T \sim \theta/3$ à $\theta/2$); [CaO et BaO].



Les coefficients A et B ont été déterminés à partir des courbes, où $(1 - (\theta_D/\theta_\infty)^2) / (\theta_\infty/T)^2$ est tracé en fonction de $(\theta_\infty/T)^2$. Remarquons l'incertitude importante de cette détermination (voir la flèche indiquant une variation de 0,1% pour c_V). Pourtant cette incertitude joue beaucoup moins sur μ car A et B sont en réalité des différences et non indépendants.

13.5.2. θ en fonction de la masse

Blackmann (V - 29) a discuté la variation de θ pour les cristaux ioniques si tous les ions (négatifs et positifs) sont soumis au même champ effectif :

$$\theta_\infty^2 \sim (M)^{-1/2} \quad [13.5.2 - A]$$

où $1/M = 1/m_1 + 1/m_2$, la masse réduite moléculaire.

En figure V - 15/16 nous avons tracé cette courbe pour nos oxydes. L'accord est parfait, ce qui indique, à notre avis, que les forces interatomiques sont dans ces oxydes identiques.

13.6. Moments du spectre

13.6.1. Calcul des moments supplémentaires

Nous avons discuté les régions hautes températures et basses températures ; la gamme intermédiaire en T nous donne encore des informations supplémentaires sur le spectre, car dans cette région l'erreur expérimentale est faible, les effets disharmoniques très petits ou même négligeables et la chaleur spécifique sont très sensibles à la forme du spectre.

Fréquence limite ν_g :

Salter (V - 31) a montré que ν_3 est calculable à l'aide du développement en température de l'entropie :

$$S = 3R \left(1 - \ln(h\nu_3/KT) + \frac{B_2 \mu_2'}{2 \cdot 2! T^2} - \frac{3 B_4 \mu_4'}{4 \cdot 4! T^4} + \dots \right) \quad [13.6.1. - A]$$

En traçant $\exp [(S - 3R) / 3R]$ en fonction de T nous avons déterminé la fréquence limite par extrapolation de la courbe, dont la pente finale est $(h \nu_g / K)$. Ceci est relié à $\theta_{\infty}^{(s)}$: température de Debye, limite et constante à haute température qui donne l'entropie à haute température. $\theta_{\infty}^{(s)}$ est en général très proche de la valeur de θ_{∞} ; la valeur de θ_{∞} est donnée par :

$$K \times \theta_{\infty}^{(s)} / h = e^{1/3} \nu_g \quad [13.6.1.-B]$$

Les valeurs de $\theta_{\infty}^{(s)}$ et ν_g sont données dans la table V - 10/11 également, ainsi que les valeurs de l'entropie calculée par intégration :

$$S = \int_0^{298,2 = (25^\circ C)} [(C_p/T) dT] \quad [13.6.1.-E]$$

L'incertitude sur S est au maximum 0,3%.

μ_1 et énergie de zéro :

L'énergie thermique à haute température est reliée directement à μ_1 et celle-ci est encore proportionnelle à l'énergie de zéro E_z .

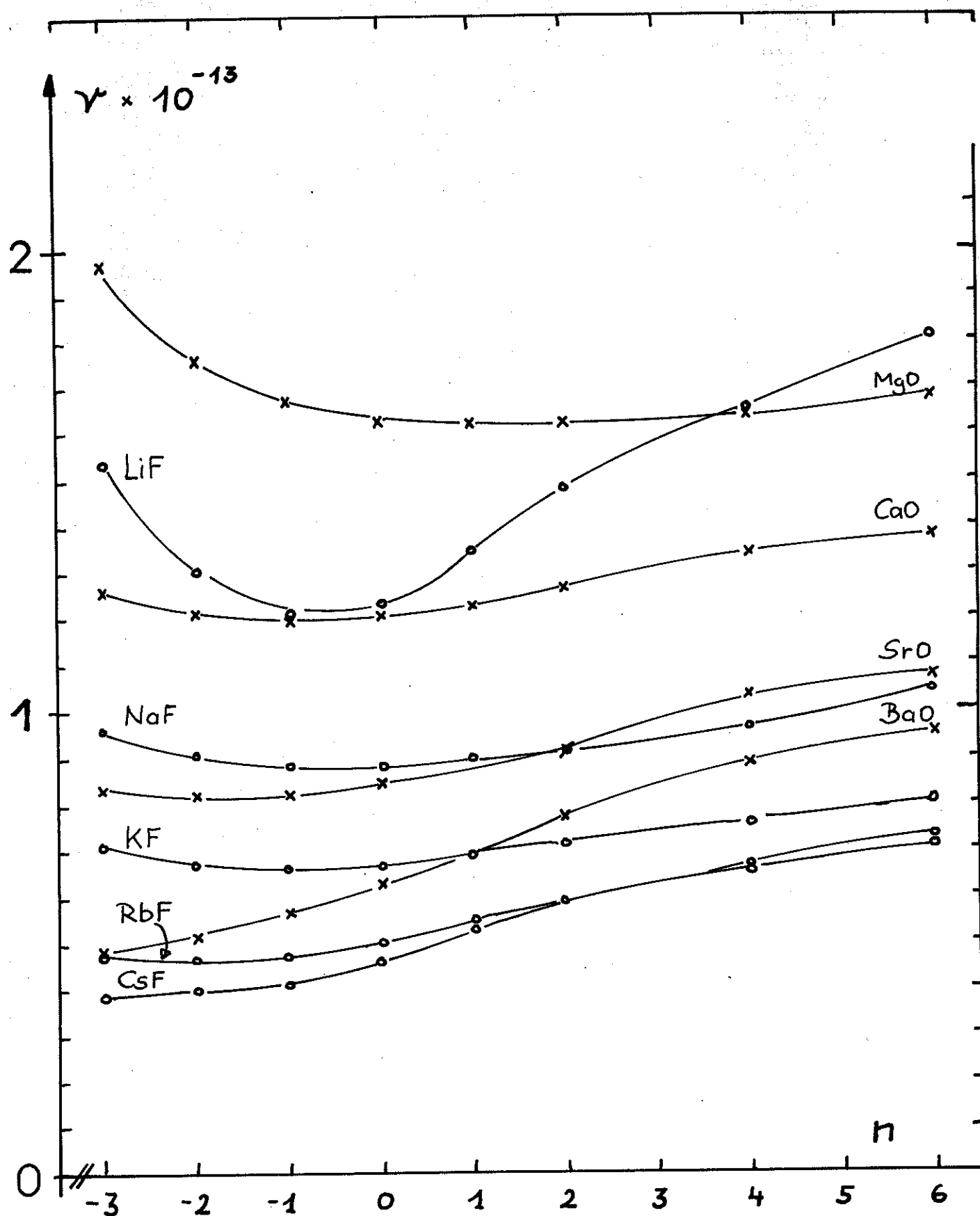
$$E_z = \frac{3}{2} N h \mu_1 = 3 R T \left(1 + \frac{B_2 \mu_2'}{2 T^2} - \frac{B_4 \mu_4'}{4 T^4} + \dots \right) \quad [13.6.1.-C']$$

Les valeurs calculées de μ_1 et E_z se trouvent dans la table V - 10/11. Donc nous pouvons estimer l'expansion du réseau statique due à l'énergie de zéro (V - 32) *)

$$\gamma = - \frac{d \ln \nu_D(\gamma)}{d \ln V} \quad [13.6.1.-D]$$

γ , étant le paramètre de GRÜNEISEN. La valeur estimée est de l'ordre de 1,1 ; 0,83 ; 0,62 et 0,48 % pour MgO, CaO, SrO et BaO respectivement.

*) (En admettant que le paramètre γ défini ici soit, en première approximation le même que celui donné par la dilation thermique à haute température.)



"Spectre des moments reduits" des oxydes des alcalino-terreux et des fluorures des alcalins

moments négatifs :

BARRON et al (V - 3) ont indiqué une méthode pour calculer ces moments ; en déterminant d'autres intégrales que celles de la forme (eq. 19.6.1. - E⁻), qui sont de la forme :

$$\int_0^T \frac{\phi_{\text{harm}}}{T^n} dT$$

(pour détail voir ref. V-3 et 32, équation 5.5.).

Ainsi, nous avons évalué μ_{-1} et μ_{-2} dans la table V - 10/11.

13.6.2. Comparaison des spectres

Pour comparer les moments, ayant des ordres de grandeur très variés, BARRON et al. (V-3) ont utilisé une fonction de la forme :

$$V_D(n) = \left[\frac{1}{3} (n+3) \mu_n \right]^{1/n} ; \begin{cases} n \neq 0 \\ n > -3 \end{cases} \quad [13.6.2-R]$$

Il y a les valeurs limites :

$$V_D(0) = (K/h) \theta_{\infty}^{(s)}$$

$$V_D(-3) = (K/h) \theta_{\infty}$$

La fonction contient donc toutes les informations sauf celles venant de β et σ . Elle est représentée sur la figure V - 18/19. Dans la même figure se trouvent les courbes correspondantes aux alcali-halides.

13.7. Discussion des résultats et comparaison avec les alcali-halides

Tout d'abord nos résultats sont en accord avec les prévisions des différentes théories pour la dynamique du réseau, comme le résume BLACKMANN (V-1) :

- θ_D est presque constant à basse et à haute température ($\theta_0, \theta_{\infty}$).
- θ_0 (cal) = θ_0 (élast.)
- $T < \theta_D/50$ à $\theta_D/100$: la variation de θ_D est inférieure à 1% ;

- une augmentation du rapport des masses des ions augmente θ_∞ / θ_0 et augmente la pente avec laquelle θ décroît en fonction de T à basse température. Dans les modes, ceci conduit à un minimum dans la courbe $T \leftrightarrow \theta$ vers $T \simeq \theta/10$. Ces effets sont bien visibles sur la figure V-20/21 où nous avons tracé : $(1 - \theta/\theta_0)$ en fonction de la température réduite (T/θ_0).
- Un autre phénomène est à signaler :
- le minimum de θ se situe de plus en plus vers les basses températures. Si le rapport des masses des ions augmente ($\text{MgO} : T/\theta_0 = 0,11$; $\text{CaO}, 0,105$; $\text{SrO}, 0,09$; $\text{BaO}, 0,075$).
- θ n'atteint pas la valeur θ à haute température ; l'effet d'anharmonicité, constaté sur toutes les courbes mesurées, conduit à une décroissance de θ , si T augmente ($T > \theta/2$) ;

Le Spectre

Nous avons d'abord déterminé les coefficients a , b et c . Pour nos oxydes, le paramètre a décroît (donc θ_0 augmente) de MgO vers BaO , tandis que b et c augmentent dans le même sens. Pour le spectre des vibrations $G(\omega)$ signifient que le spectre se déplace, en gros, vers les plus basses fréquences ($\text{MgO} \rightarrow \text{BaO}$). De plus, b et c étant positifs, nous avons toujours dans le sens $\text{MgO} \rightarrow \text{BaO}$ une contribution supplémentaire des bas modes de vibrations, de plus en plus forte par rapport à un simple spectre de Debye (ou $G(\omega) \sim \omega^2$). Nous pouvons établir numériquement cette partie de spectre avec une bonne précision pour $T \leq \frac{\theta}{20}$ à $\frac{\theta}{15}$.

Considérons le "spectre des moments réduits" sur la figure V - 18/19 (rappelons encore la définition du moment :

$$\mu_n = \frac{1}{3N} \int_0^\infty \gamma^n G(\gamma) d\gamma = \sum_i \gamma_i^n G_i ; \left(\begin{array}{l} \text{\S 13.5.1 avec} \\ \sum G_i = 1 \end{array} \right);$$

- Pour un spectre de Debye $\gamma(n) \leftrightarrow n$ serait une constante.
- le moment $n=0$ donne γ_0 , la fréquence limite qui correspond à un spectre de Debye ayant la même surface $\int_0^\infty G(\gamma) d\gamma$ que le

spectre réel considéré et donnant la même entropie à haute température ($\nu(0)$ est directement lié à $\theta^{(s)}$).

- le moment $n = -3$ donne directement la fréquence limite correspondant à θ_0 ($h\nu_0 = K\theta_0$) ;

Quelles conclusions pouvons-nous tirer des courbes $\nu(n) \longleftrightarrow n$?

- les courbes montrent peu de courbures, sauf celle de MgO. Elles sont presque droites pour $n \geq 1$, donc il n'y a plus d'informations nouvelles avec la précision donnée si nous calculons des moments supérieurs.
- d'autre part, entre $n = -3$ et $n = 1$, elles montrent une courbure qui est de moins en moins visible en passant de MgO vers BaO ; ceci indique que l'importance de la partie des basses fréquences du spectre décroît (MgO \rightarrow BaO). Mais nous avons dit que la déviation de $G(w)$ du spectre du cristal en question, par rapport à un spectre de Debye, est plus grand pour BaO que pour MgO. Ceci n'est pas contradictoire avec ce que nous venons de dire : le nombre des basses fréquences en BaO augmente seulement beaucoup plus vite que ν^2 , mais une plus grande partie du spectre est située à plus hautes fréquences par rapport à MgO.
- de plus le rapport $[\nu(n = -3)/\nu(-3)]$ augmente continuellement en allant de MgO vers BaO. Ceci signifie également une augmentation de la densité des modes de haute fréquence, d'une part, ou une extension du spectre vers les hautes fréquences, d'autre part.

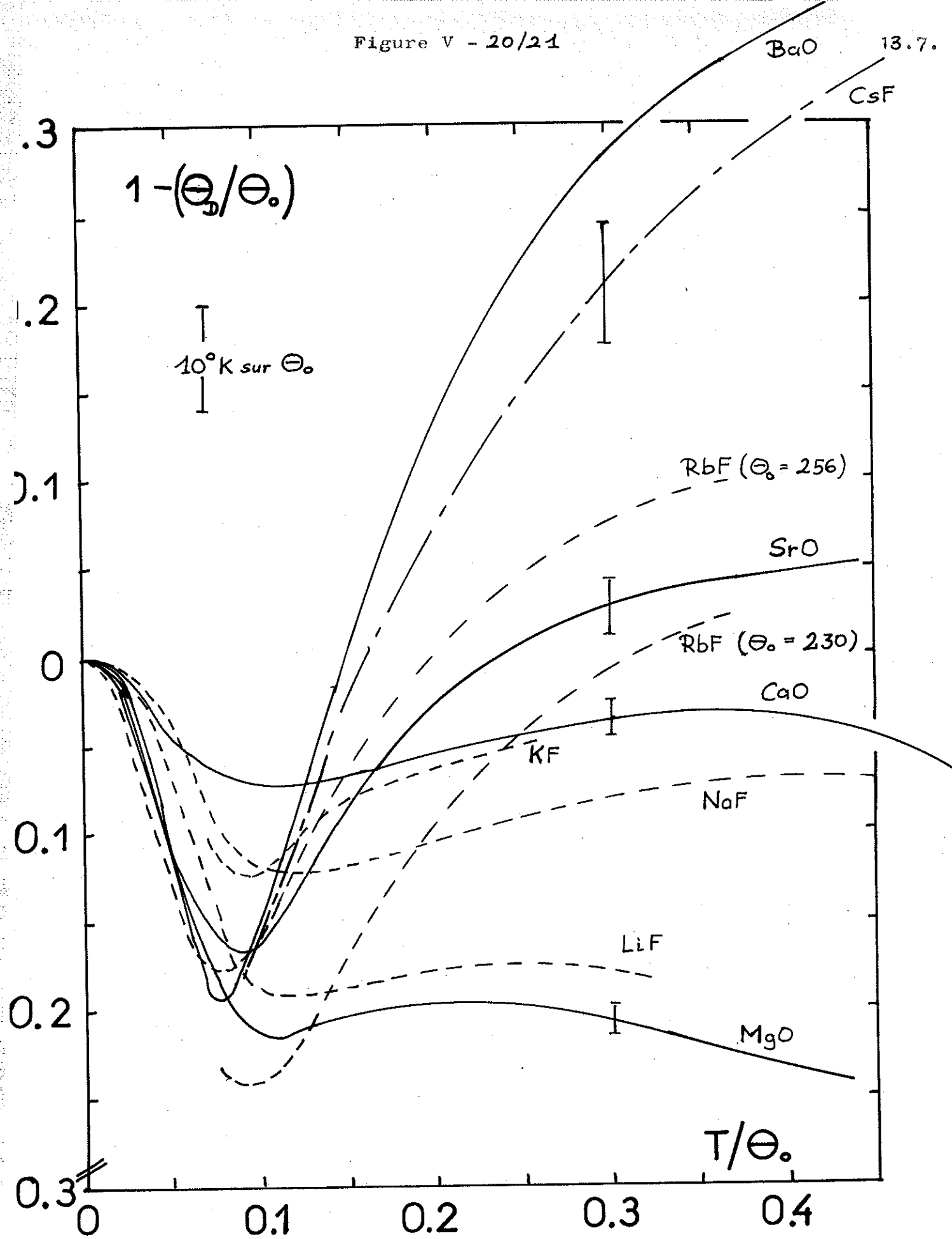
Remarquons que les rapports des fréquences,

$$\text{soit } \frac{\nu_D(n)\text{BaO}}{\nu_D(n)\text{CsF}} \quad \text{ou} \quad \frac{\nu_D(n)\text{SrO}}{\nu_D(n)\text{RbF}} \quad \text{ou} \quad \frac{\nu_D(n)\text{CaO}}{\nu_D(n)\text{KF}} ; \text{ sont}$$

presque constants pour $n = -3$ à 6. Ceci montre que les spectres de BaO et CsF, SrO et RbF, CaO et KF (et moins MgO et LiF ou NaF) sont virtuellement identiques.

Les spectres des oxydes auront donc une forme

Figure V - 20/21



V - 2I

proche des distributions $G(w)$ des fluorures des alcalins qui sont montrées dans la figure V-15/16. Ces contributions ont été calculées par KARO (V - 34) et s'accordent bien avec les expériences. Les spectres montrent encore toutes les propriétés que nous venons d'exposer.

Facteur de masse

L'influence de la masse est visible à haute comme à basse température. Nous pouvons considérer qu'il existe, à l'heure actuelle, ni de spectre des fréquences, ni un modèle de la dynamique du réseau, ni l'ensemble des constantes élastiques pour ces oxydes. Apparemment, presque rien n'est connu sur leurs forces interatomiques.

Mais c'est à partir de nos résultats que nous pouvons en tirer quelques conclusions, car ils montrent bien des changements systématiques des paramètres considérés :

→ Nous pouvons considérer θ_D/θ_∞ en fonction de T/θ_0 . Ceci correspond à l'expansion de Thirring) ; nous n'avons pas tracé ces courbes ici, car la figure V-20/21 $(1-\theta/\theta_0) \leftrightarrow (T/\theta_0)$ montre encore : Il y a une forte analogie entre l'allure des courbes des fluorures des alcalins et les oxydes des alcalino-terreux. Ceci s'explique aussi par le fait que les facteurs de masse - maintenant de n'importe quelle définition,

(p.e. $\frac{1}{m_1+m_2}$, m_1/m_2 , $\frac{m_1-m_2}{m_1+m_2} = \eta$) sont très proches,

c'est à dire virtuellement identiques.

→ Le paramètre \bar{A} décrit le départ de θ_D de θ_∞ à haute température (13.5.1.-D) ; il est très sensible au type des forces interatomiques, comme BLACKMANN (V-37) l'a montré avec un modèle ionique simple avec un potentiel répulsif λr^{-n} entre proche voisin. Ceci conduit à ($n = \text{fix}$)

$$\bar{A} = a^* + b^* \eta^2 \quad (13.7. - A)$$

avec $\eta = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \quad (13.7. - B)$

n est un paramètre qui dépend des constantes élastiques. La relation (19.7.-A) est représentée graphiquement en $\bar{V} - 15/16$ pour nos oxydes et quelques alcalino-halides. Remarquons que le paramètre n change très fortement a^* ; donc \bar{A} dépend en premier ordre du type des forces interatomiques et moins du rapport des masses. Pourtant celui-ci est bien visible en $V - 15/16$ et nos oxydes ont presque les mêmes valeurs de a^* et b^* , ce qui est quand même étonnant.

—→ Des valeurs de \bar{A} pour MgO et NaCl (\bar{A} de NaF n'est pas connue) sont très proches ; le rapport des masses est presque le même et les valeurs de \bar{A} virtuellement identiques. De même \bar{A} de SrO est équivalent à celle de NaJ (\bar{A} de RbF n'est pas connue), qui a aussi le même rapport de masse (comme RbF d'ailleurs).

—→ D'autre part, à basse température, où l'effet des masses est moins important, le graphique $(1 - \Theta/\Theta_0) \leftrightarrow (T/\Theta_0)$ montre les mêmes analogies ($T < 0,2 \Theta_0$). L'allure général des courbes des oxydes est pareil à celui des fluorures. Remarquons surtout que la courbe de Θ de CaO décroît initialement moins vite que celle du MgO contrairement à ce qu'on devrait attendre ; mais nous observons le même effet avec LiF et NaF.

De plus Θ de MgO ressemble maintenant plus à celle de LiF (au lieu de NaF) ; CaO plus à celle de NaF (que KF) etc.. Ce qui est normal si nous comparons les rapports des constantes élastiques de ces corps ; ils sont identiques, donc les constantes virtuellement identiques, (Table V-22).

Table V - 22

	C4/C44	C12/C44	Ref.
LiF	1,920	0,653	(V - 35)
MgO	1,906	0,541	(II-9)
NaF	$2,9 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	(V - 35)
CaO	2,900	0,905	(II- 32)

Conclusion

Nous pouvons donc conclure pour plusieurs raisons que les forces interatomiques dans les oxydes des alcalino-terreux ressemblent beaucoup à celles des alcalino-halides ; il est surprenant que les oxydes, divalents ioniques, ne montrent aucune caractéristique spécifique. Il faudra faire des diffractions neutroniques sur des monocristaux pour confirmer ces idées. On pourra décrire directement le spectre de vibrations et donc les chaleurs spécifiques.

Les résultats des chaleurs spécifiques sont donc en accord avec les théories existantes pour le calcul de θ_0 , correspondance de θ_0 (el) et θ_0 (Cal), l'effet de masse, variation de θ à haute et basse température, et l'apparence des effets anharmoniques.

Comme toutes les méthodes de conversion de C_V en $G(w)$ (spectre de fréquence) sont très inexactes et dépendent étonnamment de C_V , nous avons préféré calculer seulement quelques moments du spectre et montrer d'une manière qualitative quelques variations systématiques et quelques analogies.

Les informations importantes que nous avons reçues, sont θ_0 , θ_∞ , μ_4 et μ_6 , grandeurs qui peuvent être déterminées assez facilement par des modèles théoriques. Si ces interprétations qualitatives semblent claires, les valeurs quantitatives montrent, quelquefois, une importante incertitude due à des paramètres inconnus : α (dilatation), γ (Ch. de Grünessen) et à la correction à apporter à la chaleur spécifique due à l'effet d'anaharmonicité. De plus, il est hors de question de connaître les valeurs expérimentales exactes de la densité, de la dilatation et des constantes élastiques ainsi que leur variation en fonction de T .

REMARQUE -

Nous n'avons pas discuté la grandeur d'anharmonicité pour les corps mesurés, car il faudrait avoir plus de renseignements précis sur les paramètres considérés. Nous citons seulement comme référence, l'article de D.L. MARTIN (V-36), qui a récemment étudié en détail ce problème difficile. Constatons simplement que dans tous les oxydes mesurés la contribution de l'anharmonicité était expérimentalement mise en évidence.

CHAPITRE VI

ANOMALIES DANS LA CHALEUR SPECIFIQUE DE QUELQUES OXYDES, DES ALCALINO-TERREUX , CONTENANT DU FER

Résumé :

Nous présentons dans ce chapitre nos résultats sur les anomalies de chaleur spécifique à basse température avec ou sans champ magnétique, obtenus à l'aide de quelques uns de nos échantillons. D'autres expériences que celles sur la chaleur spécifique , c'est-à-dire la RPE, la mesure de la susceptibilité et la mesure de la constante diélectrique, nous ont permis de montrer que le Fe^{3+} , contenu dans tous ces échantillons, est à l'origine de ces anomalies de Schottky. Pourtant, le nombre des paramètres mesurés n'était pas suffisant pour expliquer quantitativement ces effets entièrement nouveaux qui se produisaient dans les oxydes. Le manque de renseignements sur leur diagramme de phase, leur métallurgie, leur champ cristallin, etc... rend difficile une exploitation détaillée de nos résultats.

Table des matières :

14.- <u>BeO - 0.6 % CaO (160 ppm de Fer)</u>	3
14.1 - Résultats expérimentaux (chaleur spécifique).....	3
14.2 - Essais de dépolarisation électrique et mesure de la constante diélectrique.....	3
14.3 - Chaleur spécifique sous champ magnétique.....	4
14.4 - Propriétés des anomalies.....	5
15.- <u>CaO - X % BeO (0 ppm de fer)</u>	6
16.- <u>MgO - X% CaO (340 ppm de fer)</u>	7
16.1 - Résultats expérimentaux.....	7
16.2 - Discussion des résultats.....	8

14 - BeO - 0.6 % CaO (160 ppm de fer)

14.1 - Résultats expérimentaux sur la chaleur spécifique

Les figures IV-7/8a et IV-8/9a ont déjà montré l'allure de la courbe de la chaleur spécifique mesurée pour :

- I - échantillon BeO-0.6 % CaO irradié (M2/9)
- II - échantillon BeO-0.6 % CaO non irradié (M10/11).

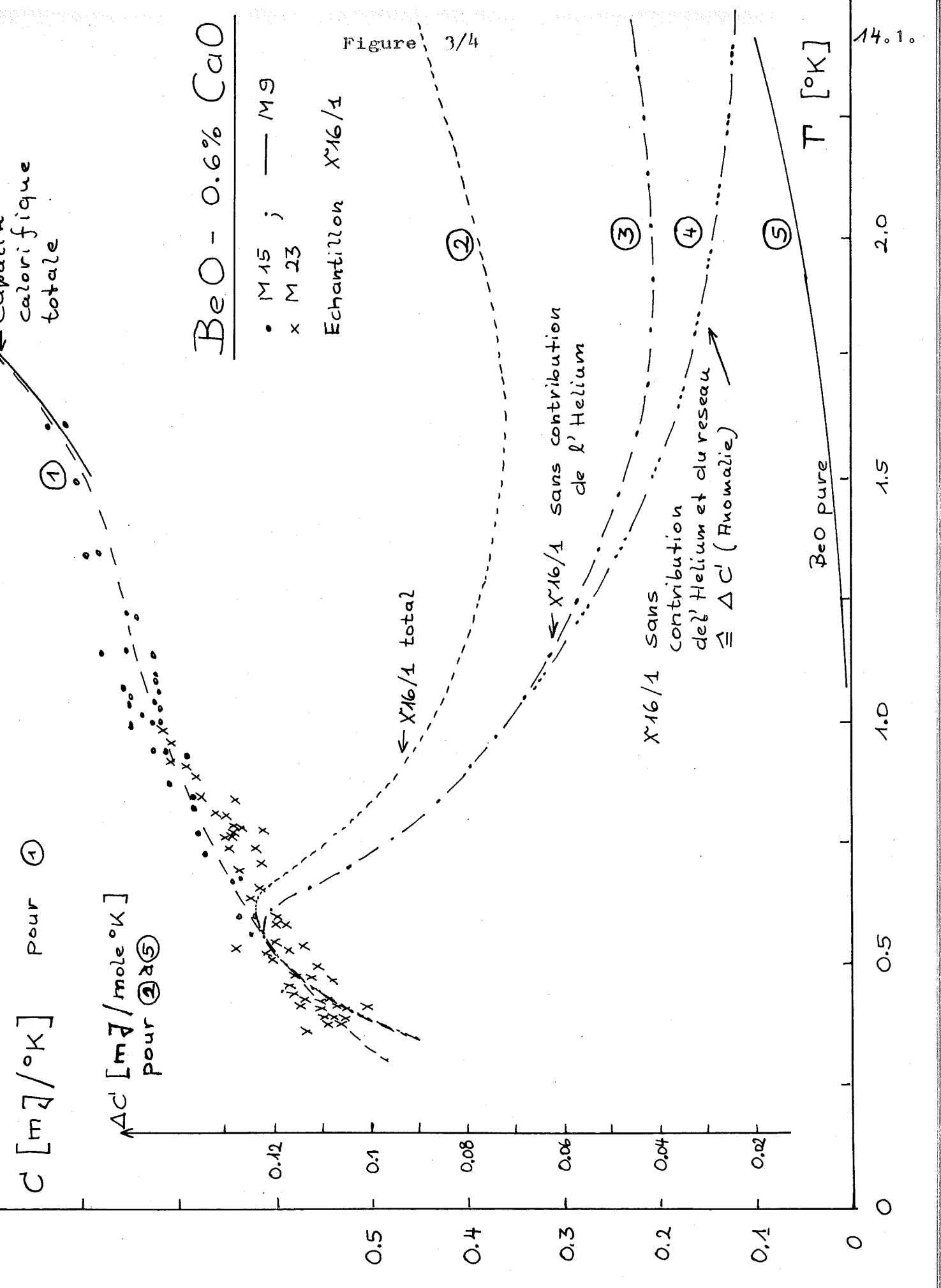
La figure VI-3/4 montre la suite de la courbe pour I : la chaleur spécifique au-dessous de 1°K jusque vers 0.3°K. Cet échantillon contient évidemment de l'hélium. La séparation des différentes contributions (de l'hélium, du réseau, de l'anomalie) est faite dans la figure VI-3/4.

L'anomalie est du type "Schottky", ce que nous pouvons voir tout de suite à partir de la figure IV-7/8c où nous avons tracé $CT^2 \longleftrightarrow T^5$ pour $T \gg T_M$ (T_M , température du maximum du pic ; la contribution de l'anomalie de Schottky à la chaleur spécifique est proportionnelle à T^{-2} , pour $T \gg T_M$).

14.2. - Essai de dépolarisation électrique et mesure de la constante diélectrique

Tout d'abord, les anomalies nous laissaient penser qu'il s'agissait (selon une idée de M. le Professeur Dreyfus) d'une interaction dipolaire entre CaO et MgO. Considérons la matrice de BeO, où le CaO est partiellement précipité (ce qui a été montré par la microscopie (VI-1)) :

Nous pouvons nous imaginer une matrice de CaO où un atome de Be occupe la place d'un atome de Ca. Comme le rayon ionique de Be ($r^{++} = 0,32 \text{ \AA}$) est inférieur à celui du CaO ($r^{++} = 0,99 \text{ \AA}$), l'atome de Be ne prenant pas la position centrale, pourrait prendre des positions différentes, proches de celles des atomes d'oxygène. Vers la température $\delta = \frac{h\nu}{K}$, l'énergie d'échange dipolaire serait suffisamment grande pour que l'atome de Be saute d'une position à l'autre. De plus, ce phénomène devrait se produire mieux encore dans le système CaO-X % BeO



et, également dans un système MgO-X \% CaO ou inversement dans CaO - X \% MgO .

Pour cela, nous avons essayé de vérifier cette idée par :

- la mesure de la constante diélectrique, ϵ ; ϵ devrait changer fortement aux environs de la température $T_M = \frac{h\nu}{K}$. Ceci n'est pas le cas comme le montre la figure VI- 4 /5 .
- les mesures de la chaleur spécifique de CaO - X \% BeO et MgO - X \% CaO (plus facile à manipuler que le BeO ; nous en parlerons plus tard).
- les mesures de dépolarisation électriques à basse température (l'analogie à la désaimantation adiabatique). Pour cela, nous avons construit un "condensateur, de forme "sandwich" (voir sur la figure VI- 4 /5) dont le diélectrique était notre échantillon (épaisseur 1,5 mm, \varnothing 30 mm). Celui-ci était suspendu, thermiquement isolé, dans le calorimètre. En apportant quelques modifications, nous avons amené , à l'aide d'un câble coaxial, 10 KV sur le "condensateur" dans le calorimètre. La densité du champ électrique maximum sur l'échantillon était ainsi de 60 KV/cm, largement suffisante pour provoquer l'effet escompté (IV-2), si l'idée considérée avait été valable.

Les expériences ont été négligées, c'est-à-dire qu'aucun refroidissement de l'échantillon n'a pu être décelé lors de la coupure du champ électrique.

14.2. Chaleur spécifique sous champ magnétique

A la suite des résultats négatifs des expériences décrites, nous avons appliqué un champ magnétique sur l'échantillon BeO - 0.6 \% CaO (M 77 ; X 17/2 irradié , et donc contenant de l'hélium). Le changement de chaleur spécifique provoqué ainsi par un champ allant jusque vers 15 kOe a été surprenant : la chaleur spécifique augmente considérablement; voir

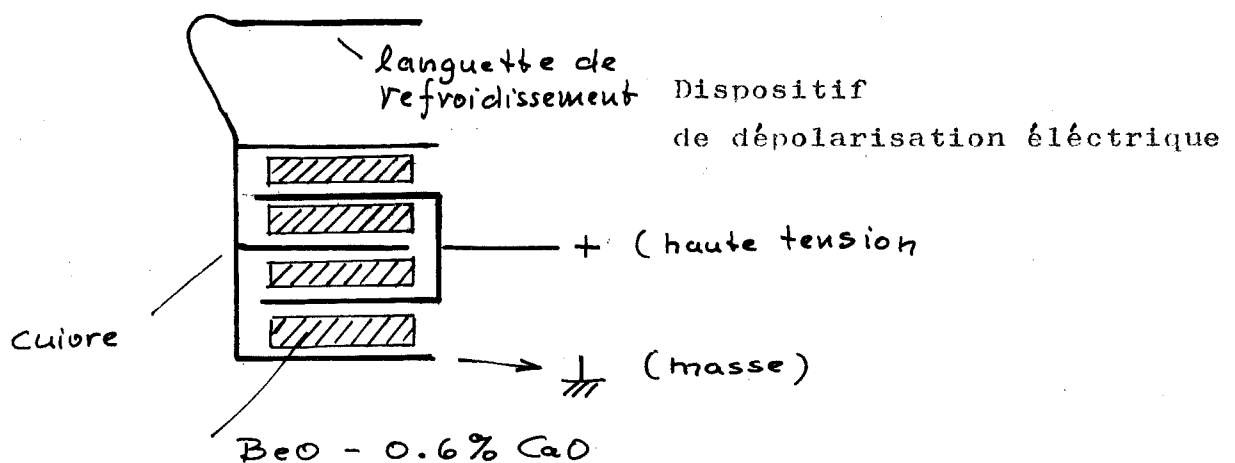
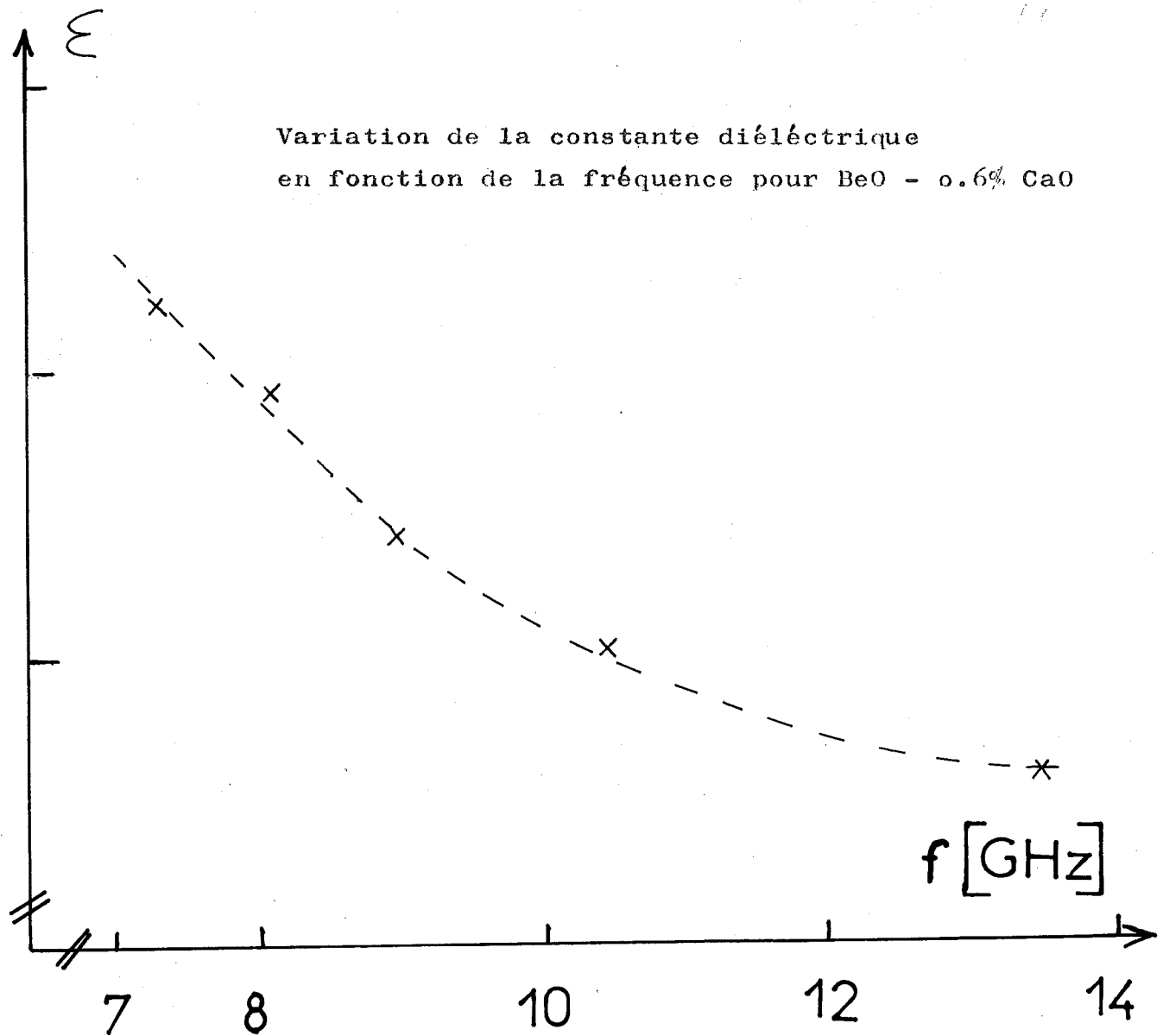


figure VI-5 / 6). La contribution supplémentaire ΔC par rapport à BeO pur est montrée également dans la figure VI-5 / 6 (courbes 0 à 4), ainsi que la chaleur spécifique de BeO-0.6 % CaO non irradié. Le maximum du pic se déplace vers plus haute température si le champ monte.

14.3.-Discussion des Résultats

Malheureusement, nous n'avons pas eu la possibilité de mesurer nos échantillons sous champ à plus basse température ($T < 1^\circ K$) sauf l'échantillon I (§14.1.). Ainsi, nous n'avons pas pu calculer l'entropie, S' , associée au "peak Schottky" sous champ magnétique, ce qui aurait été extrêmement intéressant ! Mais pour la courbe "0" dans la figure VI-5 / 6 nous avons déterminé quelques paramètres caractéristiques de l'anomalie :

Il est bien connu que la contribution à la chaleur spécifique d'une anomalie "Schottky" s'écrit (système de 2 niveaux (VI-3))

$$\Delta C_S = R \left(\frac{\delta}{T} \right)^2 \left(\frac{g_0}{g_1} \right) \frac{\exp [\varepsilon_1 / K T]}{[1 + (g_0 / g_1) \exp (\varepsilon_1 / K T)]^2}$$

où

$$\Delta C_S = R \left(\frac{g_0}{g_1} \right) \left(\frac{\delta}{T} \right)^2 \exp (- \delta / T) \quad T \ll \delta$$

$$\Delta C_S = R g_0 g_1 (g_0 + g_1)^{-2} \left(\frac{\delta}{T} \right)^2 \quad T \gg \delta$$

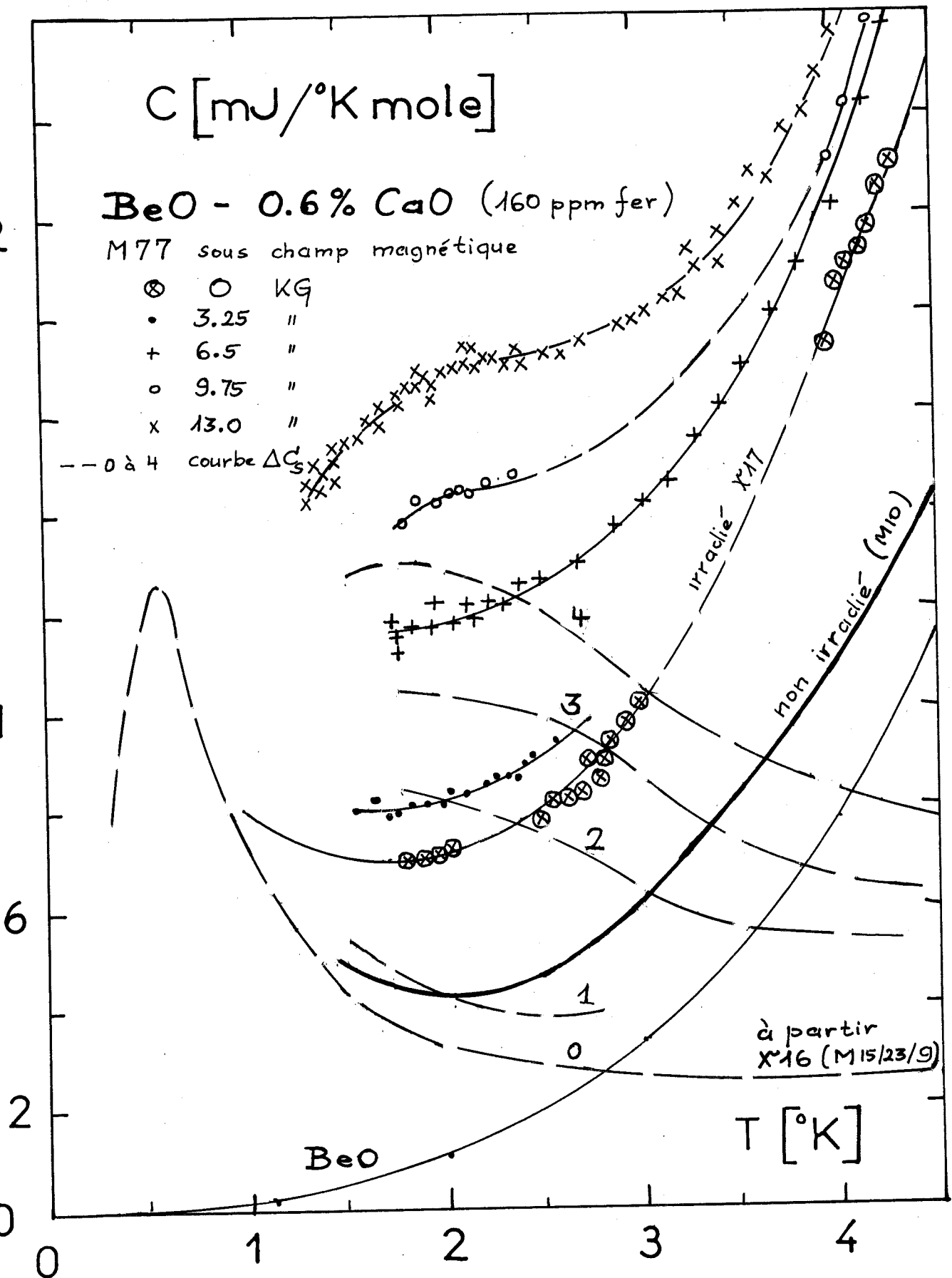
$$= H \left[\delta / T \right]^2 \quad [14.3-H]$$

avec $\delta = \varepsilon_1 / K$, l'énergie de séparation du niveau mesurée en deg.K
 g_1, g_0 ; la dégénérescence des niveaux.

Le maximum de la chaleur spécifique est donné par :

$$\Delta C_S (max) = \left(\frac{R}{4} \right) \left(\frac{T_M}{\delta} \right) \left[\left(\frac{\delta}{T_M} \right)^2 - 4 \right]$$

Suivant les figures IV- 7 / 8 c et VI-5 / 6, nous avons déterminé A , T_M et $C_S (max)$; les valeurs sont indiquées



Echantillon	T_M (°K)	H (mJ/mole°K)	ΔC_s max (°K)	S' (mJ/mole)	g_1/g_0	δ (°K)	Impuretés à partir de l'analyse chimique			H^*
							ΔC_s	S'		
0-0.6 % CaO (17)	0.57 ± 0.03	0.11 ± 0.05	0.12	0.2 ± 0.03	0.5	1.28	65	137	160	0.104
					1	1.37	34	80	160	0.192
0-1 % CaO	2.1 ± 0.2	10 ± 0.5	0.65	1.3 ± 0.1	0.5	4.7	325	386	340	13
					1	5.0		226	340	17
					0.3					10

Table VI - 6

*) calculé à l'aide de la formule [21.3-H] et (g_1/g_0) et δ .

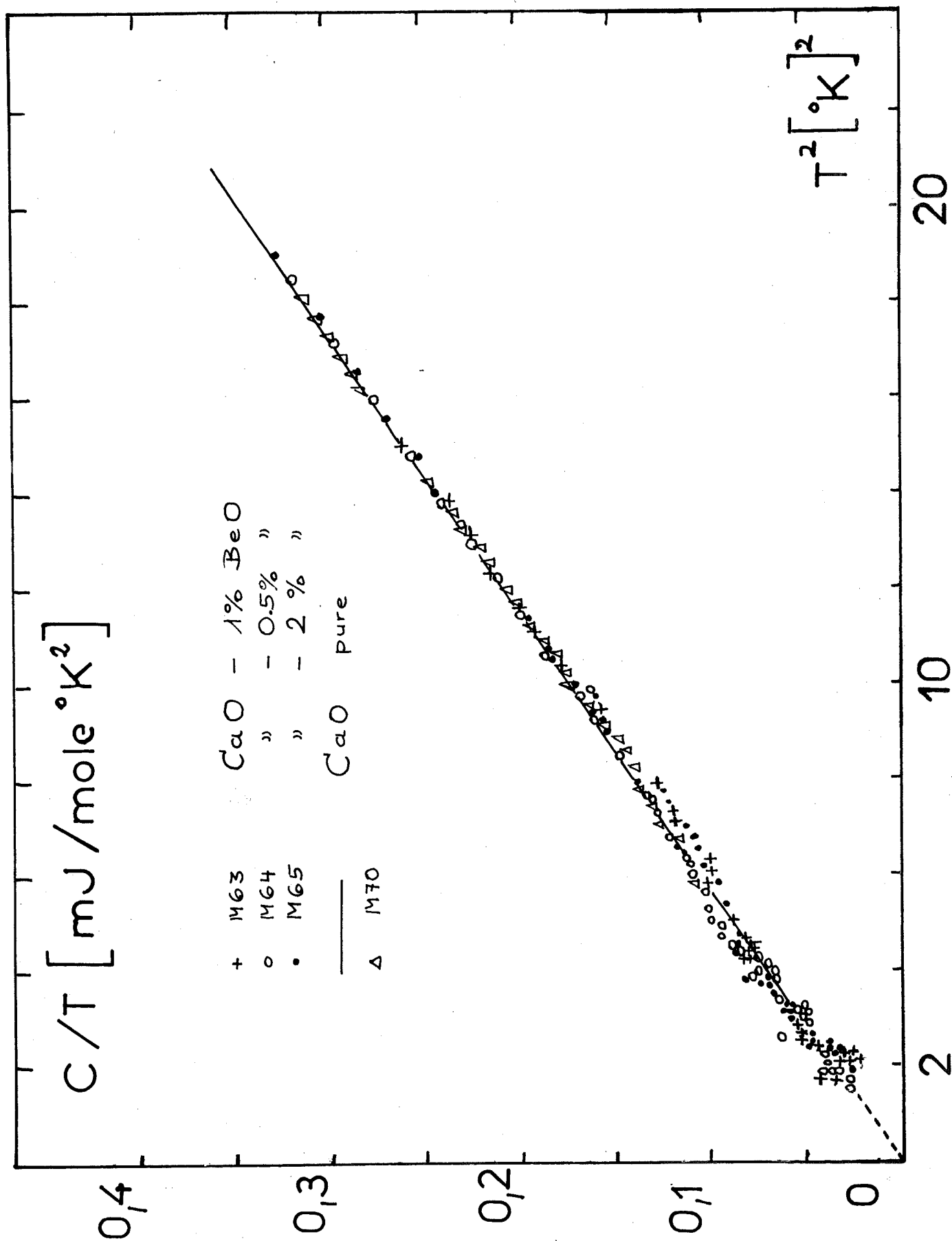
dans la table VI-6. L'allure de la courbe de l'anomalie nous indique que $g_1/g_0 = 0.5$ à 1.0 , ce dont nous déduisons la valeur de δ et avec C_s (max) le nombre d'impuretés provoquant l'anomalie (voir table VI-). L'entropie est calculée par intégration : $S' = \int_0^T \frac{\Delta C_s}{T} dT$. Le nombre d'impuretés déterminé avec C_s et S' est à comparer avec la valeur expérimentale, donnée par l'analyse chimique : celle-ci est plus grande.

15. - CaO - X % BeO (0 ppm de fer)

Comme les systèmes ayant BeO à la base sont difficiles à manipuler (à cause de la toxicité de poudre de BeO), nous avons fait faire des échantillons :

CaO - 0.5, 1 et 2 % de BeO (M 63/64/65)

Les échantillons étant très purs (ne contenant que quelques ppm de fer), ils n'ont montré aucun changement de chaleur spécifique par rapport au CaO pur (voir figure VI- 6 / 7). Deux expériences ont été réalisées jusqu'à 80°K, nous n'avons pas tracé la courbe, car elle n'apporte rien de nouveau. De plus, pour vérifier que



les échantillons ont été bien recuits (et sont thermiquement stables), nous avons mesuré le "1 % CaO" (M 70) après un recuit de 4 h - 1300°C; la chaleur spécifique ne change pas.

Signalons un fait intéressant, ou plutôt un incident lors de la fabrication de ces échantillons frittés vers 1300°C qui souligne encore le fait que ces systèmes sont mal connus et peu exploités : pendant le premier frittage prévu vers 1400°C, l'échantillon CaO-1 % BeO se liquéfiait dans le four ; ceci a été vérifié à 2 reprises. Pourtant le point de fusion des deux oxydes est beaucoup plus élevé, et suivant les diagrammes de phases (voir § 7), on ne s'attend pas à une eutexie dans cette région de concentration.

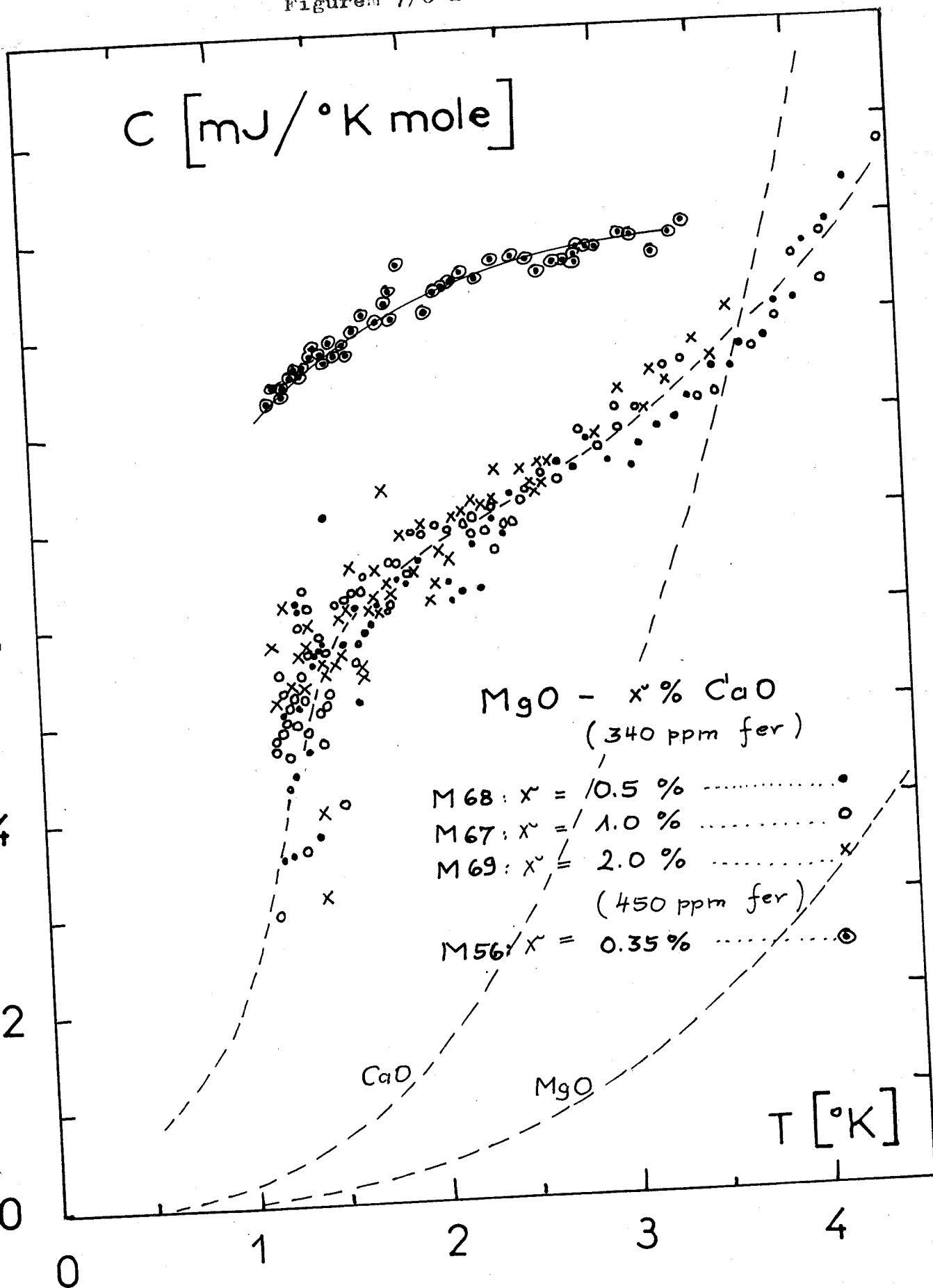
16.- MgO - X % CaO (340 ppm de fer)

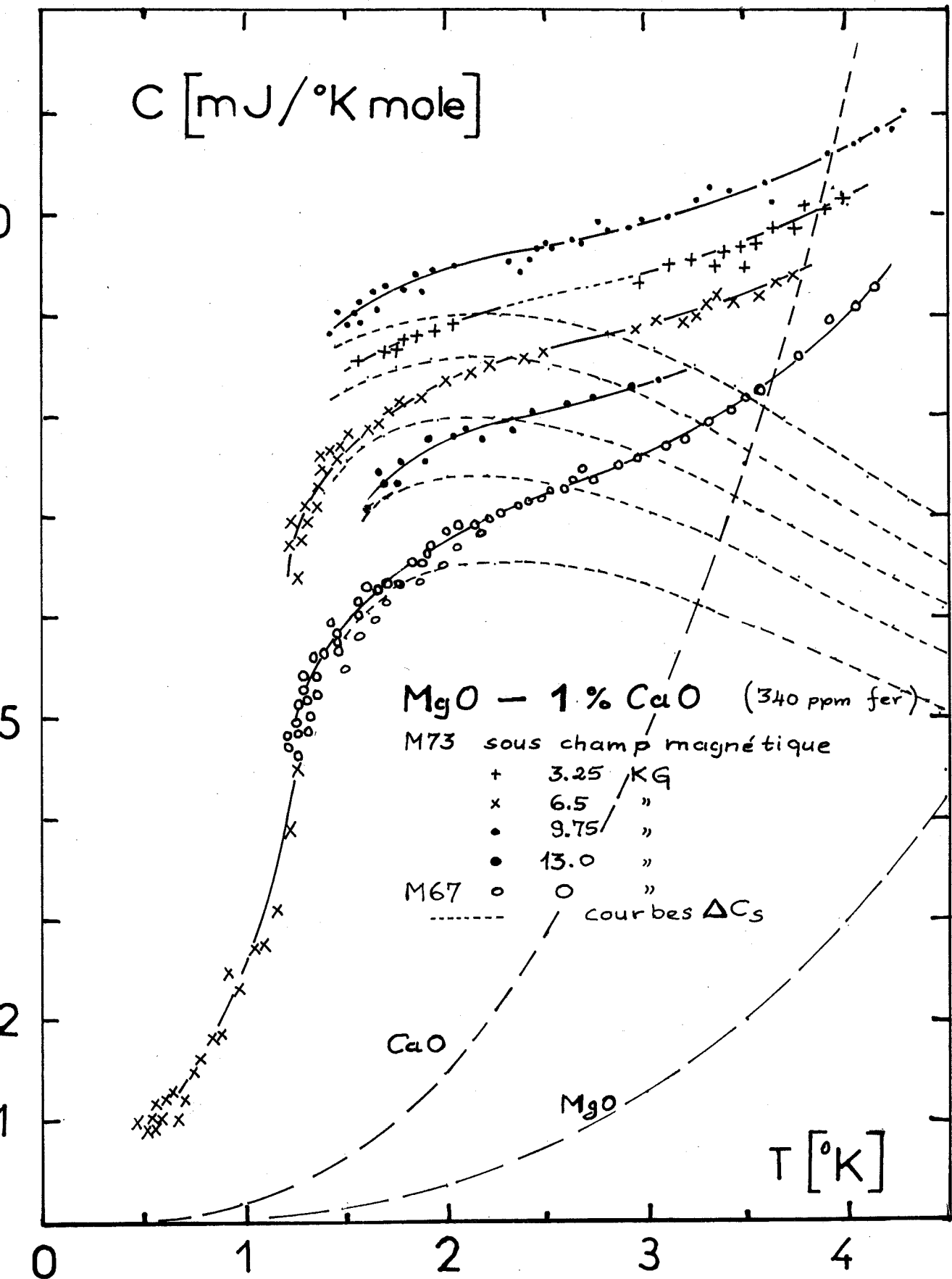
16.1.- Résultats expérimentaux

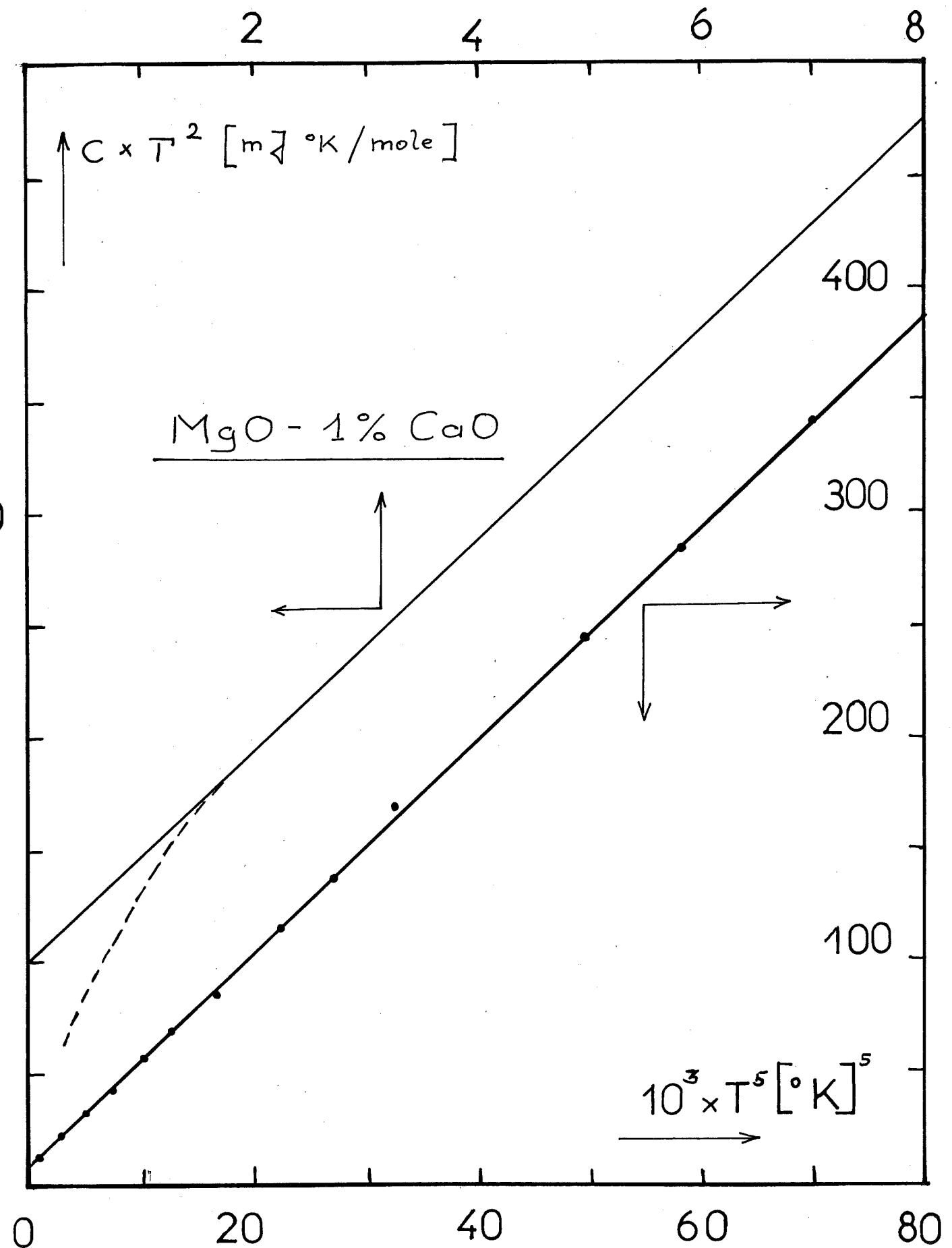
Toujours suivant l'idée de l'interaction dipolaire, ces échantillons devraient montrer une anomalie. C'est le cas pour les trois MgO-0.5, 1 et 2 % CaO, (M67/68/69) comme le montre la figure VI- 7 / 8a. Mais ΔC ne dépend pas de la concentration en CaO ; de plus, une expérience de dépolarisation électrique a donné des résultats négatifs. Donc, il a fallu chercher une autre cause pour ces anomalies.

En réalité ces échantillons-là ont été, les premiers avec lesquels nous avons effectué des mesures sous champ magnétique, et les premiers qui ont montré un grand changement de C' avec H . (voir figure VI- 7 / 8b, M73). D'ailleurs, cet échantillon (le même que M 67 dans la fig. VI- 7/8a, MgO-CaO 1% a été recuit 4 h à 1850°C : la chaleur spécifique ne change pas par rapport à M 67 (figures VI-7 / 8a). Un déplacement du maximum T_M n'est pas visible ; de plus, les maxima sont très larges. Une expérience de mesure de C' entre 0.3 et 1°K (M 75) montre que C' décroît très vite (exponentiellement ?) en fonction de T . L'anomalie trouvée est encore du type Schottky comme le montre

Figure 7/8 a







l'analyse de la partie "haute température" ($T \gg T_M$). (voir figure VI-7 / 8c où cT^2 en fonction de T^5 pour $MgO - 1 \% CaO$ est tracé). La table VI-6/ donne toutes les valeurs déduites des valeurs expérimentales de chaleur spécifique.

Nous avons appris par l'analyse chimique que l'échantillon contenait du fer (340 ppm) que l'échantillon contenait du fer (340 ppm) qui ne se trouvait pas dans les poudres de MgO et CaO d'origine ; les impuretés ont donc été introduites pendant la fabrication (probablement dans le mélangeur).

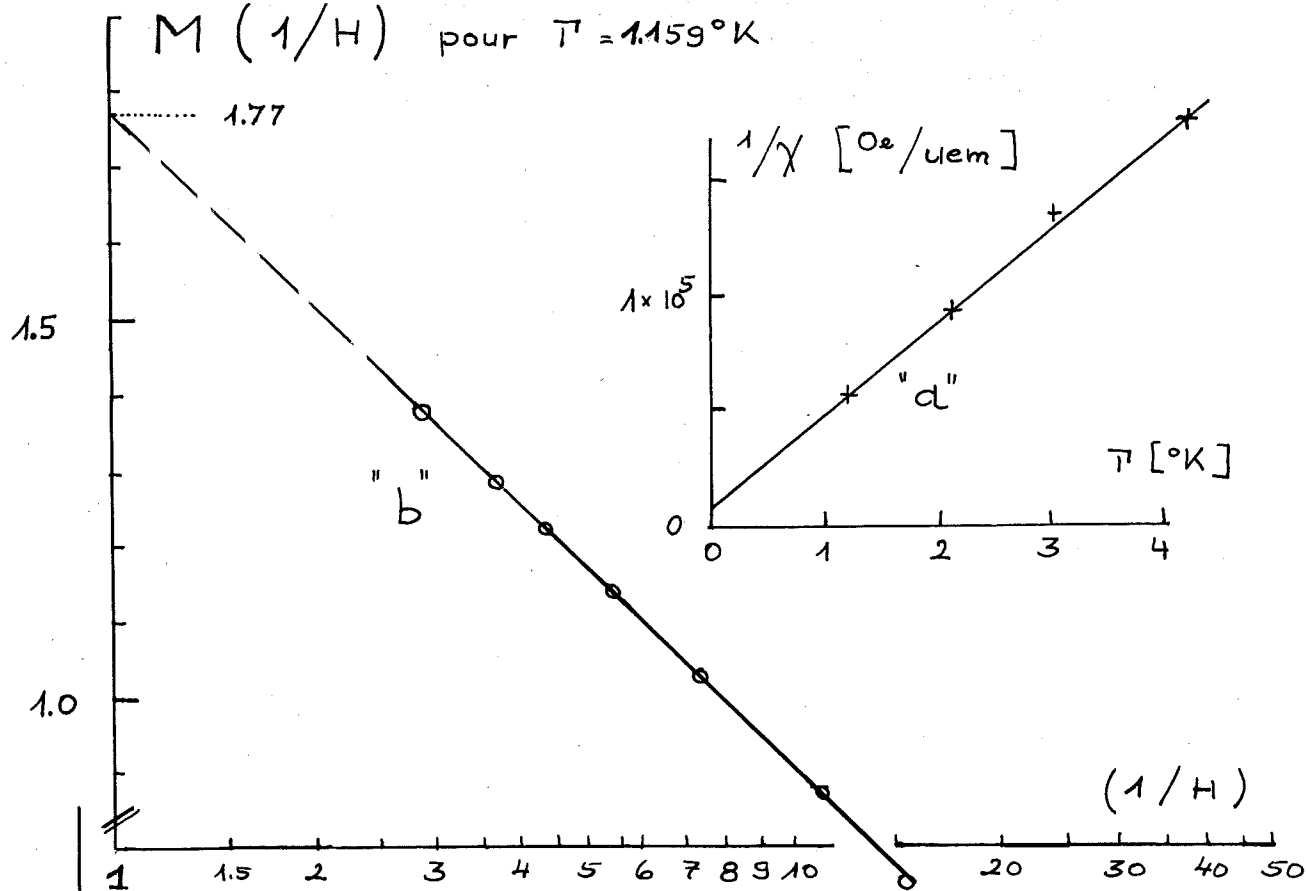
Pour confirmer que le fer était la cause des anomalies, nous avons réalisé encore deux expériences :

- la mesure de la susceptibilité de $MgO - 0.6 \% CaO$: les résultats sont indiqués dans les figures VI-8 / 9 α, b, c . La figure VI-8 / 9 α , indiquant une température de Curie négative, montre un léger anti-ferromagnétisme. Un calcul facile montre que l'aimantation spontanée de 0.18 m (voir fig. VI-7 / 8b) correspond à 305 ppm de fer et $J = 2$, si nous admettons un facteur de Landé $g = 2$. L'impureté de $c = 305$ ppm est en accord avec la valeur de c déduite de l'entropie $S' = cR \times \ln(2J + 1) = cR \times \ln 5$ nous amène à c' : 95 ppm, valeur en désaccord avec la valeur expérimentale.

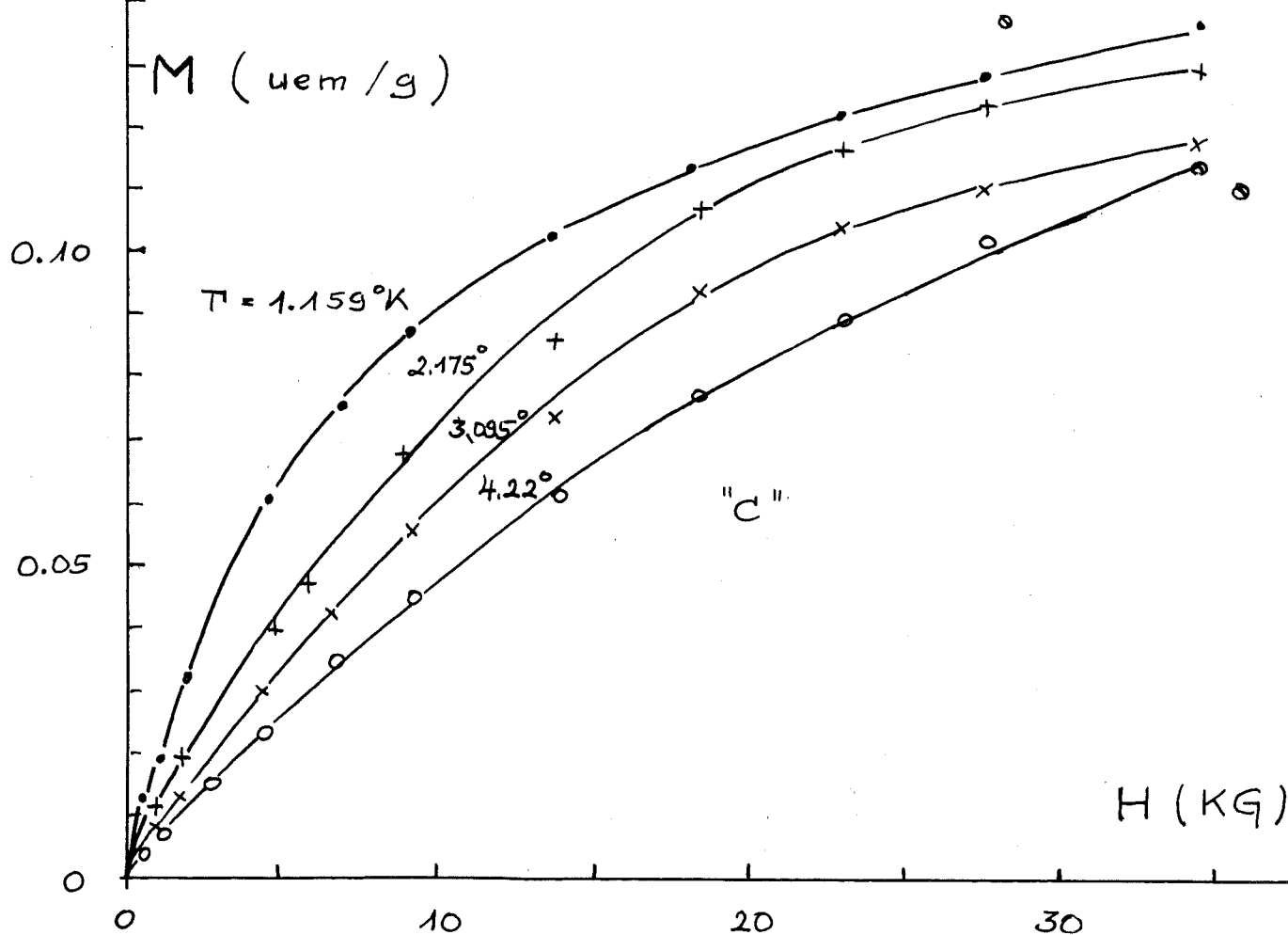
- L'expérience RPE (35 GHe, dont le résultat est montré sur la figure VI - 8/9d :

Fe^{2+} ($g = 3,43$) n'était pas détecté, tandis qu'un spectre intense de Fe^{3+} était trouvé. Du manganèse Mn^{2+} et du Chrome Cr^{3+} ont également été détectés en plus faible quantité. Il s'agit pour le fer de "quelques centaines de ppm", difficiles à estimer quantitativement, car l'échantillon n'était pas un monocristal.

$M (1/H)$ pour $T = 1.159^\circ K$



$M (\mu em/g)$



16.2. Discussion des résultats

Ces résultats prouvent bien que le Fe^{3+} - trouvé un peu par hasard - est à l'origine des anomalies. Reste la question de leur origine physique.

Pour cela, rappelons les résultats très récents de FISHER, GIANQUE et al (VI-4) : la chaleur spécifique du verre "Pyrex 7740", contenant 200ppm de fer dépend beaucoup du champ magnétique entre 0 et 90 kOe et montre des anomalies "type Schottky" dont l'origine n'est pas bien expliquée. Récemment, CUERMER, JOFFRIN et LEVELUT (VI-5) ont découvert aussi, au moyen de la résonance paramagnétique acoustique, des interactions isotropes et à longue portée entre paires d'ions Ni^{2+} en substitution dans le cristal de MgO . Pour l'interprétation de ces résultats, les auteurs évoquent un effet de superéchange à longue portée à l'aide des ions O^{2-} dans la maille. De plus, l'existence du ferrite supermagnétique de magnésium a été communiquée par WIRTZ et FINE (VI-6) : ils le formaient en mettant 1% de Fe dans MgO , et en le frittant vers 700 à 800°C (!). Tout ceci montre qu'il serait fort intéressant de continuer des études plus systématiques sur ce sujet, car à l'heure actuelle, les résultats existants et fort intéressants ne permettent pas d'expliquer de façon satisfaisante ces phénomènes.

Annexe I

CALCUL DES PERTES ENTRE LE CALORIMETRE ET L'ECHANTILLON

-pertes par conduction des gaz residuels: [III - 16]

$$W_g = \pm 2,426 \times 10^{-4} \times S \frac{d_1 d_2}{d_1 + \frac{S_1}{S_2} (1 - d_2) d_1} \times \frac{\sigma + 1}{\sigma - 1} \frac{P}{\sqrt{M T}} (T_1 - T_2) ; \text{ en Watt}$$

avec : S_1, S_2 surfaces de l'échantillon et du calorimètre
 ($S_1 = 65 \text{ cm}^2$; $S_2 = 200 \text{ cm}^2$) ;
 T_1, T_2 températures correspondantes ;
 d_1, d_2 coefficients d'accommodation ($d_1 = d_2 \approx 1$) ;
 P pression en μb ($P = 10^{-4} \mu\text{b}$) ;
 M masse moléculaire du gaz ($M = 4$) ;
 σ rapport des chaleurs spécifiques ($\sigma = 1.7$) ;

-pertes du au rayonnement:

$$W_R = \pm 5.7 \times 10^{-7} \left[\beta_1 + \frac{S_1}{S_2} (1 - \beta_2) \right] (T_1^4 - T_2^4) ; \text{ en Watt}$$

$$\approx \pm 22.8 \times 10^{-7} [\dots] T^3 \Delta T ; \text{ pour } T_1 \approx T_2$$

avec : β_1, β_2 pouvoir émissifs des deux surfaces S_1 et S_2
 en regard
 S_1, S_2, T_1, T_2 , comme en haut

-pertes lelong des fils électriques de connexion:

$$W_K = \pm K_K \times S \times (\Delta T / l)$$

K_K conductibilité thermique du constantan ; [III - 17]
 S section du fil de constantan ($\phi = 5/100 \text{ mm}$) ;
 l longueur " " ($l = 20 \text{ cm}$, 5 fils) ;
 " " ($l^* = 5 \text{ cm}$, 2 fils) ;

-pertes à travers des fils de Nylon de suspension d'échantillon:

$$W_N = \pm K_N \times S' \times (\Delta T / l)$$

K_N conductibilité thermique du Nylon ; [III - 18]
 S' section ($S' = 6 \times 3 \text{ cm}$ en moyenne) ;
 l longueur ($\phi = 16/100 \text{ mm}$) ;

*) ce sont les fils d'amenée du courant de chauffage J_c , qui ont seulement 5 cm de long

-pertes du au deux fils parcourus par le courant I_{th} :

$$W_T = + \frac{1}{2} R J_T^2$$

R résistance de ces fils ($R \approx 100 \Omega$)

J_T ($J_T \approx 0.25$ à $10 \mu A$); courant dans le thermomètre R_{th}

En admettant que seulement la moitié de cette énergie est dissipée sur l'échantillon, nous avons calculé $W_T < 10^{-3}$ erg/sec, donc négligeable; mais il faut que les deux fils ont rigoureusement la même longueur.

-pertes par effet "Joule" dans la résistance thermométrique, R_{th} :

$$W_T^1 = + \frac{1}{2} R_{th} \times J_T^2$$

+pertes du au radiation des échantillons:

radioactivité en contact avec l'échantillon: 100 m r/h en moyenne;

$1 \text{ r/h} \approx 5.6 \times 10^5$ photons / $\text{cm}^2 \text{ s}$;

nous admettons une énergie des photons de 1 MeV ;

$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-12} \text{ erg}$;

surface d'échantillon $\sim 65 \text{ cm}^2$;

donc

$$W_I = + 1.6 \times 10^{-12} \times 65 \times 5.6 \times 10^5 \times 10^6 \approx 6 \text{ erg / sec.}$$

Les valeurs résultantes sont rassemblées dans la table suivante

en "erg/sec"

$T (^{\circ}K)$	$\pm W_g$	$\pm W_R$	$\pm W_K$	$\pm W_N$	W_T^1 Carbone Platine	W_T	W_I	$W_V^{6)}$
1 - 4	} $0.2 \Delta T$	0	ΔT	$0.3 \Delta T$	$0.05^{1)}$ 0	$< 10^{-3}$	} 6	} 0.5
20		1	$6 \Delta T$	$5 \Delta T$	$0.2^{2)}$ $7.5^{3)}$			
100		$85 \Delta T$	$14 \Delta T$	$12 \Delta T$	- $70^{4)}$			
300		$2300 \Delta T$	$15 \Delta T$	$15 \Delta T$	- $62^{5)}$			

1) avec $J_{th} = 0.25$ à $1 \mu A$

2) " 10 μA

3) " 1.2 mA

4) " 0.5 mA

5) " 0.25 mA

6) pertes par vibrations

Annexe II

CALCUL DU THERMOMETRE A GAZ

Equation du thermomètre à gaz:

$$p \times V = n \times R \times T \left(1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \right) ;$$

ou néglige le troisième viriel $C(T)$;

Le nombre total des molécules N dans le système est constant et reparté sur 3 volumes :

- n_1 dans le volume V_R du bulbe à la température T ;
- n_2 dans le volume V_θ de manomètre et du capillaire à l'extérieur du cryostat; à la température ambiante θ ;
- n_3 dans le volume mort V_M des capillaires à l'intérieur du cryostat à une température variable entre T et θ ;

$$p \sum_i \frac{V_i}{T} \times \frac{1}{R + \left(\frac{B(T)}{V_i} \right)} = N = n_1 + n_2 + n_3 = \text{constant}$$

$$n_1 = pV / RT \left(1 + \frac{B(T)}{V} \right) ;$$

avec :

$$V(p, T) = V_0(T_0, p_0) \times \left\{ 1 + \alpha(T - T_0) + \sigma(p - p_0) \right\} ;$$

ou :

$V(p, T)$	volume du bulbe à la température T et la pression p
$V_0(p, T)$	T et p au point fix d'étalonnage
α	coefficient de dilatation thermique
σ	" de compression
p	pression absolue considérée dans l'ensemble
T	température thermodynamique dans le bulbe
R	constante du gaz parfait

$$n_2 = pV_\theta / \theta R ;$$

$$n_3 = \int_0^{V_M} p dV / RT(V) = \frac{V_M p}{R} \times F(T, \theta) ;$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 - \text{en négligeant la pression thermomoléculaire} \\ - \text{en posant } F(T, \theta) = \frac{1}{V_M} \int_0^{V_M} \frac{dV}{T(V)} ; \end{array} \right.$$

$$N = \sum_{i=1}^3 n_i = \frac{pV}{RT} \times \frac{1}{1 + \frac{B(T)}{V}} \left\{ 1 + \frac{TV_\theta}{\theta V} \left(1 + \frac{B(T)}{V} \right) + \frac{V_M}{T} \times F(T, \theta) \left(1 + \frac{B(T)}{V} \right) \right\} ;$$

L'équation pour N est valable pour P, T, V, quelconque; donc aussi au point fix d'étalonnage avec P_0, T_0, V_0, \dots . Nous divisons les deux équations (avec T, P, V et T_0, P_0, V_0), nous les développons en serie et nous nous limitons aux termes correctifs du 1^{er} ordre:

$$T = T_0 \times \left(\frac{PV}{P_0 V_0} \right) \left\{ 1 + \left(\frac{B(T_0) - B(T)}{V} \right) + \frac{V_0}{V} \left(\frac{T - T_0}{\Theta} \right) + \frac{V_M}{V} (T \times F(T, \Theta) - T_0 \times F(T_0, \Theta)) \right\}$$

et avec $T_a = T_0 (p/p_0)$; temperature approchée

$$T = T_a \left\{ 3\alpha (T_a - T_0) + \gamma (p_a - p_0) + \frac{B(T_0) - B(T_a)}{V_0} + \frac{V_0}{V_0} \left(\frac{T_a - T_0}{\Theta} \right) + \frac{V_M}{V_0} (T_a \times F(T_a, \Theta) - T_0 \times F(T_0, \Theta)) \right\}$$

ou

$$T = T_a + \sum \Delta T_i ; \quad \Delta T_i \text{ termes correctifs;}$$

Calcul des corrections ΔT_i de la temperature approchée:

(dans la gamme d'utilisation de 4 à 90 °K)

- dilatation thermique:

$$\Delta T_1 = 3\alpha (T_a - T_0) T_a ;$$

α : (voir ref III - 37) ; l'incertitude sur ΔT_1 :

$$\frac{\varepsilon(\Delta T_1)}{\Delta T_1} \leq 5 \cdot 10^{-2}$$

- effet de la pression:

$$\Delta T_2 = \gamma (p_a - p_0) T_a ;$$

Un calcul rapide, fait par BOUGARRD [III - 29], montre que ce terme est négligeable.

- imperfection du gaz:

$$\Delta T_3 = (B(T_0) - B(T_a)) / (T_a / V_0) ;$$

$$B \times 10^3 = 0.456 - (16.233 / T_0) ; [3 \text{ à } 4.5^\circ \text{K}] ; [\text{ref III} - 38]^*$$

$$B \times 10^3 = 0.6824 - (17.244 / T_a) ; [5 \text{ à } 50^\circ \text{K}] \quad "$$

$$B \times 10^3 = \quad ; [50 \text{ à } 90^\circ \text{K}] \quad "$$

avec volume en unités "AMAGAT" qui vaut:

$$V_0 = \frac{T_0}{273} \times \frac{760}{p(\text{mm})} \times V ; \text{ donc:}$$

$$\Delta T_3 = (1.1433 - 0.2722 T_a) p_0 \times 10^{-3} ; [p_0 \text{ en cm huile à } 4.2^\circ \text{K}]$$

$$\frac{\varepsilon(\Delta T_3)}{\Delta T_3} \leq 5 \cdot 10^{-2}$$

*) après l'avis de plusieurs auteurs, c'est toujours encore la meilleure valeur de B pour Helium.

- volume mort à ambiante:

$$\Delta T_4 = (V_0/V) [(T_a - T_0)/\Theta] T_a ;$$

$$V_0 = 2.506 \text{ cm}^3 ; \rightarrow \Delta T_4 = 0.686 \times 10^{-4} (T_a - T_0) T_a ;$$

$$\frac{\varepsilon(\Delta T_4)}{\Delta T_4} = 5 \cdot 10^{-2}$$

- volume mort à température variable:

Pour le calcul de cette correction il faut connaître la valeur d'intégral \overline{T} . Ceci est possible, puisque nous connaissons la répartition de température le long du capillaire. Comme il est dans le vide il ne touche en principe pas les parois de son enveloppe. Nous supposons en première approximation que les pertes latérales par convection et rayonnement sont nulles.

La répartition de T est imposée par la conductibilité thermique K du métal (Inox), constituant le capillaire.

Soit Q le débit de chaleur entre T_1 et T_2 à travers du tube de la longueur L et de la section S du métal, nous avons donc:

$$Q = -K(T) S (dT/dx) \quad \text{ou} \quad Q = (S/L) \int_{T_1}^{T_2} K(T) dT ;$$

$$\overline{T}(T_1, T_2) = \frac{1}{V_M} \int_0^{V_M} \frac{dV}{T(V_M)} = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{dx}{T(x)} = \frac{S}{L} \int_{T_1}^{T_2} \frac{K(T) dT}{Q T} = \frac{S}{T_1} \int_{T_1}^{T_2} \frac{K(T) dT / T}{\int_{T_1}^{T_2} K(T) dT} ;$$

En réalité \overline{T} est séparé dans 2 volumes:

V_1 de T_a (Bulbe) à 4.2°K (calorimètre extérieur)

V_2 de 4.2°K à 300°K (ambiante; Θ)

$$\text{Donc} \quad \overline{T}(T_a, \Theta) = \int_{T_a}^{4.2} \frac{dx}{T(x)} + \int_{4.2}^{\Theta} \frac{dx}{T(x)}$$

$$K(T) : [\text{ref III} - 39]$$

$$\frac{\varepsilon(\Delta T_5)}{\Delta T_5} = \leq 10 \cdot 10^{-2}$$

$$\Delta T_5 = \frac{V_M}{V_0} \left\{ T_a \overline{T}(T_a, \Theta) - T_0 \overline{T}(T_0, \Theta) \right\} T_a ; \quad \text{montre dans la figure A-}$$

- correction de la pression thermomoléculaire, Δp , :

Libre parcours moyen des molécules, λ , est donné par
 $\lambda = 2.159 \times 10^{-5} [T^{1.147}/P] ; \quad [III-35] \quad \left\{ \begin{array}{l} P \text{ en mm Hg} \\ \lambda \text{ en cm} \end{array} \right.$

avec $\phi = 0.8 \text{ cm}$ ou a toujours $\lambda/d < 1$; donc la formule suivante est applicable.

$$\Delta p = 724.2 \times (R \cdot P)^{-2} \times [1 - (\frac{T}{\Theta})^{2.294}] ;$$

avec $\Theta = 300^\circ K$

$R = 0.4 \text{ cm}$, rayon du capillaire.

$P \geq 20 \text{ torr}$, pression regnant dans le capillaire.

Cette correction est plus grande que l'incertitude sur les mesures de T , donc il faut bien la tenir compte jusqu'à vers 800 mm huile environ.

Annexe III

CALCUL D'INCERTITUDE SUR LES MESURES DE LA CHALEUR SPECIFIQUE

1/ Incertitude sur la mesure de la température:

Incertitudes ALEATOIRES:

-imprécision de la lecture du cathétomètre:

$$p(\text{torr}) = H - h ; \quad \rightarrow \quad \Delta p = \Delta H - \Delta h = 2\Delta h \leq 0.04 \text{ torr};$$

$$\text{avec } \Delta h = \Delta H = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mm};$$

$$\Delta T (\text{vers } 4^\circ K) = 0.06 \text{ m}^\circ K ;$$

$$\Delta T (\text{vers } 2.5^\circ K) = 0.3 \text{ m}^\circ K ;$$

-incertitude sur le rapport "huile - mercure", D :

déterminé lors de plusieurs mesures ou les deux manomètres sont utilisés

$$p(\text{torr}) = (H - h)/D \rightarrow \Delta p = 2 \frac{\Delta h}{D} + p \frac{\Delta D}{D} \leq 0.07 \text{ torr};$$

$$\text{avec } D = 12.96 \pm 0.02 ; \text{ et } p < 50 \text{ torr};$$

$$\Delta T (\text{vers } 2.5^\circ K) = 0.5 \text{ m}^\circ K ;$$

$$\Delta T (\text{vers } 1.2^\circ K) = 1.0 \text{ m}^\circ K ;$$

-incertitude sur la correction de la dilatation thermique de la colonne de mesure du manomètre:

donné dans la "1958 He⁴ Scale of temperature" (N.B.S.);

En faisant la correction, en mesurant la température de la salle à $\pm 1^\circ\text{C}$ près (pendant l'étalonnage):

$$\Delta T (\text{vers } 4.2^\circ\text{K}) = 0.2 \text{ m}^\circ\text{K}$$

$$\Delta T (\text{ " } 2.5^\circ\text{K}) = 0.08 \text{ m}^\circ\text{K}$$

$$\Delta T (\text{ " } 1.2^\circ\text{K}) = 0.03 \text{ m}^\circ\text{K}$$

-incertitude du aux phénomènes de tension superficielle:

compensés si les deux branches du manomètre ont un diamètre identique et s'ils sont également propres. La correction est tabulée [III -]:

$\phi = 7 \text{ mm}$, diamètre du tube;

$\Delta\phi/\phi = 5 \cdot 10^{-2}$; $\Delta m = 0.02$ (hauteur du ménisque);

$$\Delta T (\text{vers } 4.2^\circ\text{K}) = 0.14 \text{ m}^\circ\text{K}$$

$$\Delta T (\text{ " } 2.5^\circ\text{K}) = 0.50 \text{ m}^\circ\text{K}$$

Erreurs SYSTEMATIQUES:

-dilatation du cathétomètre:

$$\begin{array}{l} \Delta T (\text{vers } 4.2^\circ\text{K}) = 0.34 \text{ m}^\circ\text{K} \text{ ou } 0.07 \text{ m}^\circ\text{K} \\ \Delta T (\text{vers } 3^\circ\text{K}) = 0.21 \text{ m}^\circ\text{K} < 0.01 \text{ m}^\circ\text{K} \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{en apportant} \\ \text{la correction} \\ \text{indiquée sur} \end{array} \right\} \text{le cathétomètre};$$

-tension de vapeur de mercure et vide de référence:

À 20°C : $p(\text{Hg}) = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ torr}$; le vide de référence est toujours mieux que $5 \cdot 10^{-3}$ (pompe à diffusion):

$$\Delta T (\text{vers } 4.2^\circ\text{K}) = \text{négligeable}$$

$$\Delta T (\text{vers } 2.5^\circ\text{K}) = 0.05 \text{ m}^\circ\text{K}$$

$$\Delta T (\text{vers } 1.2^\circ\text{K}) = 0.8 \text{ m}^\circ\text{K}$$

REMARQUE:

Motons que le vide primaire vaut 10^{-2} torr ; ceci ne suffit pas pour tenir cette erreur à inférieure de $1 \text{ m}^\circ\text{K}$ et l'utilisation de la pompe secondaire pour le vide de référence est donc indispensable.

- erreur due à l'existence de la pression hydrostatique du gaz

L'erreur n'est pas négligeable ; il ne peut être évalué, car la répartition de la température dans la colonne de gaz n'est pas connue. Mais on peut l'estimer :

$$\Delta T \approx 0.2 \text{ m}^\circ\text{K} \quad (\text{vers } 4^\circ\text{K}) ;$$

- erreur due aux effets thermomoléculaires :

Avec $R = 5 \text{ mm}$ et formule \dots , page \dots :

$$\Delta T (\text{vers } 2.5^\circ\text{K}) = 0.02 \text{ m}^\circ\text{K}$$

$$\Delta T (\text{vers } 1.2^\circ\text{K}) = 0.7 \text{ m}^\circ\text{K}$$

- autres erreurs :

- la variation de la gravité avec la latitude et l'altitude

- l'écart entre la densité du mercure utilisé et celle du métal pure (impuretés)

- la correction hydrostatique qui est faite d'une manière imparfaite par le bulbe

$$\Delta T \leq 0.03 \text{ en total}$$

RESUME : en total nous avons donc

$$T \leq 4^\circ\text{K} : \quad \Delta T (\text{vers } 4^\circ\text{K}) = 4 \text{ m}^\circ\text{K}$$

$$\Delta T (\text{vers } 2^\circ\text{K}) = 2 \text{ m}^\circ\text{K}$$

$$T \geq 4^\circ\text{K} : \quad \text{voir thermomètre à gaz } (\Delta T/T \sim 10^{-3})$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\Delta T/T \approx 10^{-3}}$$

2/ Incertitude sur la mesure de la chaleur spécifique

Incertitudes ALEATOIRES :

$$C_p = (V J_c t) / (T_f - T_i) ;$$

$$\frac{\Delta C_p}{C_p} = \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta J_c}{J_c} + \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta(T_f - T_i)}{T_f - T_i} ; \quad \left. \begin{array}{l} \text{avec } \frac{\Delta J_c}{J_c} = \frac{\Delta V_c}{V_c} + \frac{\Delta R_E^*}{R_E} \\ \text{et } (T_f - T_i) = f(R_f - R_i) \end{array} \right\}$$

\rightarrow

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta V_c}{V_c} + \frac{\Delta R_E}{R_E} + \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta f}{f} ;$$

*) Résistance d'étalon

$$- \frac{\Delta V}{V} \approx \frac{\Delta V_c}{V_c} \lesssim 2 \cdot 10^{-4} \quad (\text{potentiomètre P12});$$

$$- \frac{\Delta R_E}{R_E} \leq 10^{-4}; \quad \frac{\Delta t}{t} \leq 2 \cdot 10^{-4};$$

$$- \frac{\Delta f(R_f - R_i)}{R_f - R_i} = \frac{\Delta V_T}{V_T} + \frac{\Delta R_E}{R_E} + 2 \left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda} + \frac{\Delta l_i}{l_i} + \frac{\Delta V_i}{V_i} \right), \quad \text{car}$$

$$T_i \Leftrightarrow R_i = \frac{1}{J_T} \left(V_0 + \frac{\lambda V_i}{l_i} \right)$$

$$\text{avec: } (\Delta V_T / V_T) < 10^{-4}$$

$$(\Delta R_E / R_E) < 10^{-4}$$

$$(\Delta \lambda / \lambda) \sim \frac{0.5 \mu\text{m}}{100 \mu\text{m}} \sim 5 \cdot 10^{-3}$$

$$(\Delta l / l) \sim 5 \cdot 10^{-4} \quad (\text{car au-dessus } 2^\circ\text{K}, \Delta l \text{ est pratiquement constant}).$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta f(R_f - R_i)}{R_f - R_i} = \frac{\Delta(T_f - T_i)}{T_f - T_i} \sim \underline{\underline{1.1 \times 10^{-2}}} \quad \text{Incertitude la plus importante (dépointement des graphiques)}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta C_p / C_p = 1.2 \times 10^{-2}}$$

Incertainitudes SYSTEMATIQUES:

-fils de la resistance de chauffage:

Les fils qui amène le courant dissipent de l'énergie par effet Joule. Nous avons montré que la moitié de cette énergie arrive sur l'échantillon (méthode des 3 fils). Mais la résistance des fils n'est connue à 5%.

$$\rightarrow R_{\text{fils}} = 25 \Omega; \quad R_c = 600 \Omega$$

$$(\Delta T / T) \sim 10^{-3}$$

-variation de la résistance de chauffage:

négligeable

-calcul de la température:

$$(\Delta T / T) \leq 2 \cdot 10^{-3}$$

-calcul de la capacité calorifique moyenne: $T_M = T + \frac{\Delta T}{2}$:

Nous admettons dans l'intervall T une variation linéaire de C avec T . Les conditions pour que l'erreur soit inférieure à 10^{-4} a été calculé [III - 31]:

$$\text{Il faut } \Delta T \leq (3 T_M) \times 10^{-2}; \quad \text{c'est le cas.}$$

RESUME: en total nous avons donc:

$$\boxed{(\Delta C / C) \Big|_{\substack{\text{pour} \\ T \geq 2^\circ\text{K}}} \approx 1.5 \times 10^{-2} \quad \text{pour un point de mesure}}$$

3/ Erreur sur la chaleur spécifique:

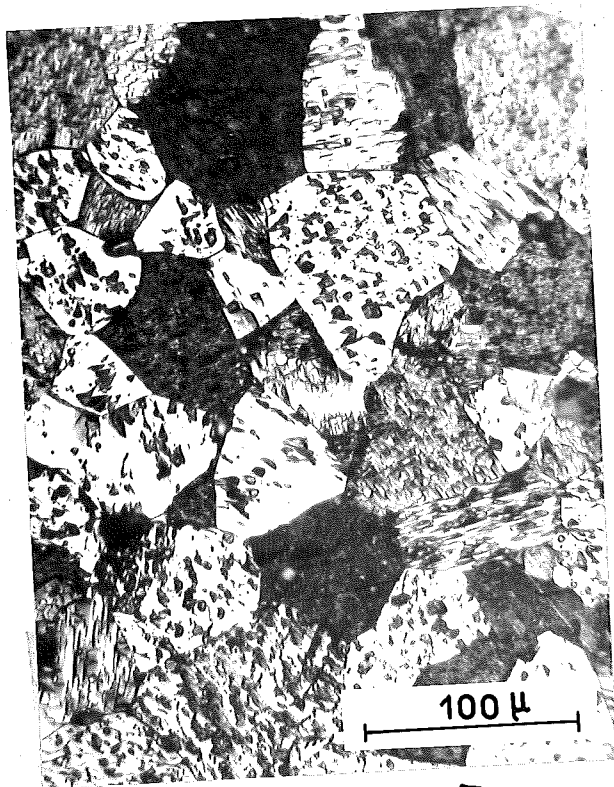
A ces erreurs viendraient s'ajouter différentes autres erreurs systématiques si nous allons calculer la chaleur spécifique molaire:

$$C_{\text{mol}} = (C_{\text{brut}} - C_{\text{groupe de mesure}}) \times \frac{1}{n}$$

n = nombre de mole

- masse de l'échantillon: $\frac{\Delta m}{m} \approx 2 \cdot 10^{-4}$
 - Capacité calorifique de la groupe de mesure:
 déterminée séparément avec la même précision que nous venons de discuter. Nous estimons l'incertitude sur la courbe "interpolée" de la capacité calorifique de la groupe de mesure à 1%.
-

Annexe IV



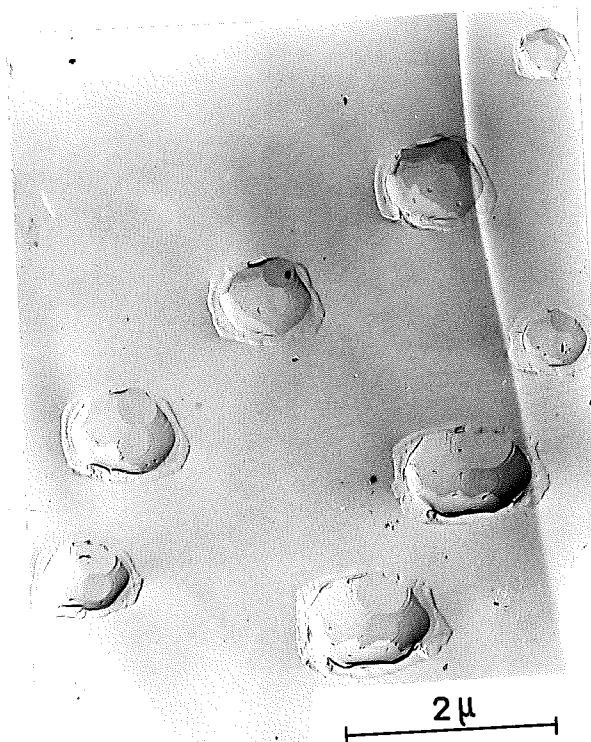
Grains de BeO; $\bar{d} \approx 40\mu$



BeO sans traitement



X16/1 recuit à 1400°C



X17/1 sans recuit

Amas d'impuretés

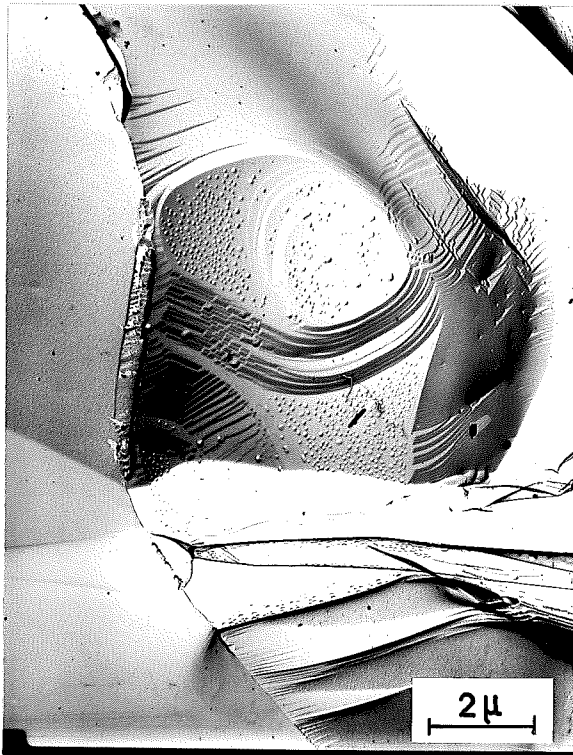


X16/2 sans recuit

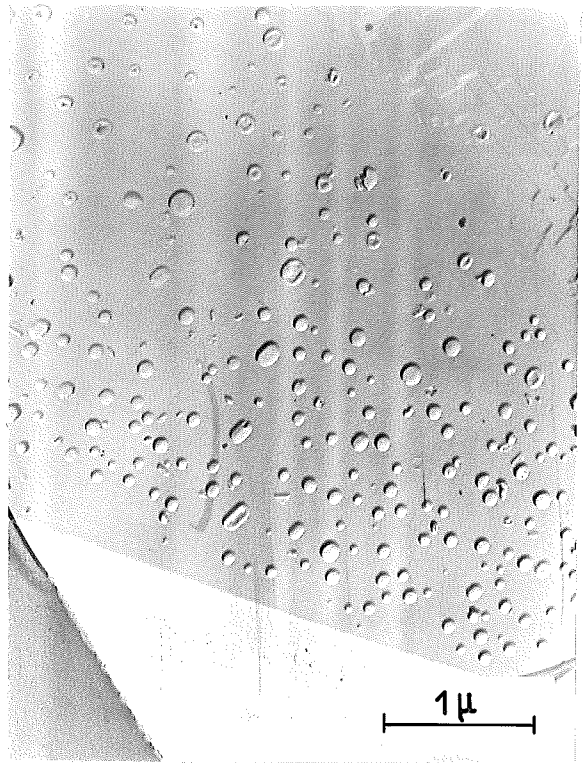
recuit à 1000°C



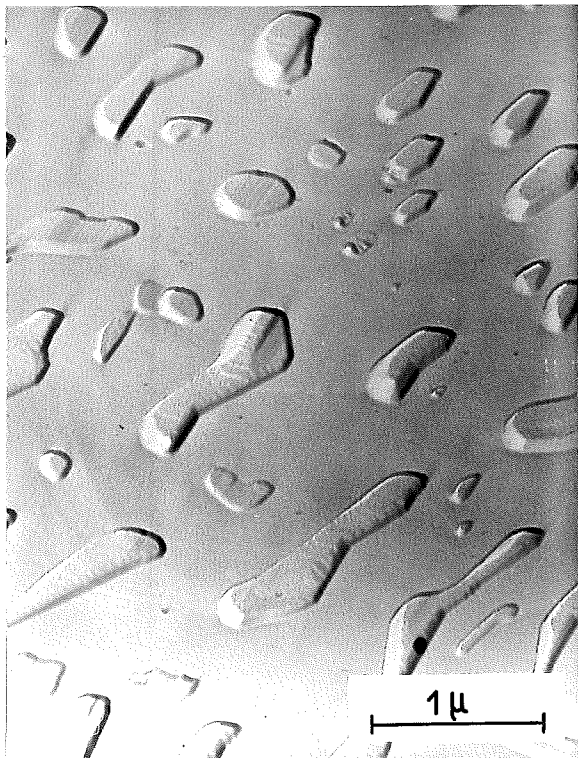
recuit à 1000°C



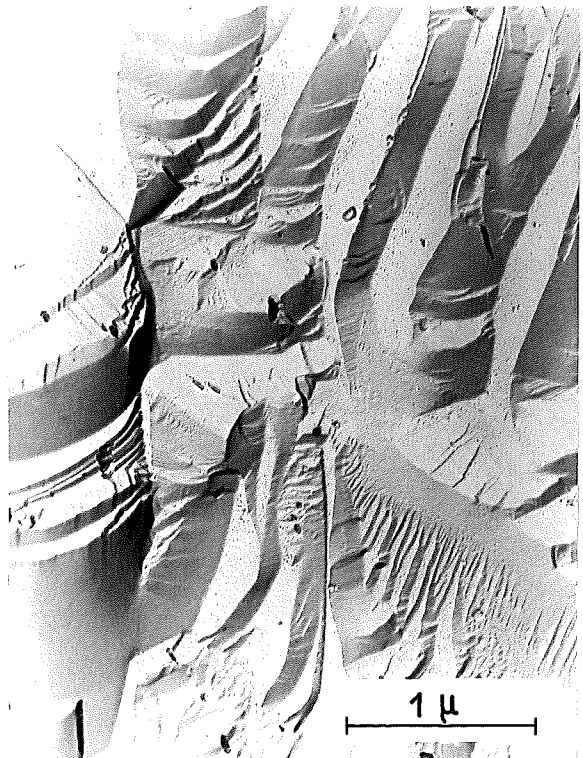
X16 / 2 recuit à 1200°C



recuit à 1300°C



recuit à 1400°C



G 650 irradié vers 1000°C
recuit à 1200°C

C O N C L U S I O N

Nous avons décrit un appareil de mesure de chaleur spécifique permettant d'effectuer ces mesures de 1.2 à 320°K. Il comporte un calorimètre à double parois (dont la température est réglable) un thermomètre à gaz, un contact mécanique - thermique (pour le refroidissement de l'échantillon) et une bobine supraconductrice. Nous avons décrit également une méthode de recuit des échantillons Be-irradié où le gaz sortant de ces échantillons est récupéré quantitativement ainsi qu'une méthode à déceler et compter les bulles d'hélium dans BeO à l'aide d'un microscope électronique.

Nous avons mesuré la chaleur spécifique des oxydes des alcalino-terreux (BeO, MgO, CaO, SrO, BaO) entre 1 et 300°K. L'étude nous a permis de :

- chiffrer avec précision les paramètres thermodynamiques : chaleur spécifique, entropie, variation de la température de Debye en fonction de T.
- déterminer le spectre des vibrations à basse température , l'influence de la masse atomique m et de la grandeur de la maille cubique, a , sur le spectre, de déterminer le spectre des moments et l'allure générale du spectre de vibrations.

Les informations importantes que nous avons reçues sont θ_0 , θ_∞ , μ_2 , μ_4 , μ_6 et leur variation en fonction de a et m pour ces oxydes. Une comparaison de ces grandeurs entre elles mêmes et avec celles des halides des alcalins, nous laisse conclure que les forces interatomiques dans ces corps sont identiques et que les oxydes ne montrent aucun caractère spécifiquement "divalent".

Nos mesures de chaleur spécifique nous ont permis de mettre en évidence, pour la première fois, des anomalies du type Schottky, associées à la présence des impuretés faibles.

des Fe^{2+} dans les oxydes exploités (quelques centaines de ppm Fe dans BeO et MgO). Des mesures de susceptibilité et de RPE confirment ce point de vue. Néanmoins, si nos études ont mis en évidence ce phénomène, il n'en reste pas moins vrai que des études ultérieures sont nécessaires pour préciser certains points, particulièrement l'origine physique des interactions ayant lieu.

Ces deux sujets découlaient de notre étude principale : éclaircir et préciser le rôle de l'hélium dans BeO à l'aide de

- mesures de la chaleur spécifique
- comptage des bulles (microscopie)
- récupération quantitatif de l'He sortant de l'échantillon pendant le recuit,

Nous avons pu suivre le processus de précipitation de l'He dans BeO. Ceci nous a permis :

- de calculer les coefficients de diffusion de l'He dans BeO
- de montrer que la diffusion, responsable de la formation des bulles, s'effectue essentiellement dans les grains et non pas par diffusion le long des grains ou dislocations.
- de montrer que la formation des bulles commence entre 600 et 800°C',
- de faire voir qu'il ne reste guère de l'He sur les joints de grains au-dessus de 800°C' (coefficient de diffusion très grand)
- que le nombre des bulles entre 1000°C' et 1400°C' décroît de $4 \cdot 10^{14}$ à $4 \cdot 10^{13}$ et que leur diamètre moyen augmente de 100 à 400 Å°.
- de mettre en évidence l'influence de la densité, de la dose de l'irradiation, des impuretés et de la température d'irradiation : les échantillons les moins affectés par l'irradiation sont ceux qui ont une densité faible, beaucoup d'impuretés et irradiés à "haute" température ($T > 900^\circ\text{C}'$). Sous ces conditions le gonflement de l'échantillon de BeO pourrait être réduit.

BIBLIOGRAPHIE

Les references O - , et I - dans le texte
se trouvent dans l'appendice de ce thèse
(volume séparé).

CHAPITRE II

- II - 1 BROWN, R.A. - Nature 208, 481, (1965)
2. SKINNER, E. - Am. Bull. Min. 42, 39 (1957)
3. SWANSON, H.E., FATAGE, E. - J.C. Fel. Reports, N35, (1949)
4. STRAUMANIS, A., JEVINS - Z.f. Physik 98, 461 (1936)
5. DONNAK, Y.J.H. (Ed.) - "Crystal Data", Am. Crystallo-
graphique Assoc., (1963)
6. PEARSON, W.B. (Ed.) - "SR-structure Reports", Int.
Union of Crystallography. - N.V.A. OOSTHOEKS
MITGEVERS, Utrecht, Holland.
7. Hubner, H. WAGNER, R. - ref. II-6, Vol. IX, p. 271, (1942)
8. PASCAL, P. - "Nouveau traité de chimie universale", Vol. IV.
9. BARRON, T.H.K. BERG, W.T., MARRISON, J.A. - Proc. Roy. Soc. A250, 79 (1959)
10. PARKS, G.S., KELLY, K.K., - J. Phys. Chem. 30, 47, (1926)
11. GUNTHER, P., - Ann. Phys. 51, 838, (1916)
12. GIAQUE, W.R., ARCHIBALD, R.C. - J. Amer. Chem. Soc. 59, 561 (1937)
13. NERST, W., SCHWERS, F. - Sitz. ber. d. Dtsch. Akad. d. Wiss.,
Berlin, 355, (1914)

- II - 14 SZIGETI, J. — Proc. Roy. Soc. 204, 51, (1950)
 15 KOREFF, K. — Ann. Phys. 36, 36 (1911)
 16 PARODI, M. — C. R. Acad. Sci., 204, 1636, (1936)
 17 BALDWIN, T.O., TOMPSON, C.W. — J. Chem. Phys. 41, 1420, (1964)
 18 TOLPIGOV, K.G. — Akad. Fiz. Nauk S.S.R. (en russe) 24, 177 (1960)
 19 ANDERSON, O.L., ANDREATCH, P. — J. Am. Ceram. Soc., à paraître
 20 DURAND, M.H. — Phys. Rev., 50, 449, (1936)
 " — Physics, 7, 297, (1936)

- 21 WEIR, C.E. — J. Res. Natl. Bur. Stand. — 56, 187 (1956)
 22 CHUNG, J.H. — J. Am. Ceram. Soc., 833 (1963)
 23 BHAGAVATAM, S. — Proc. Ind. Acad. Sci. 41, 78, (1955)
 24 SUSSE, C. — J. Res. C.N.R.S. (Lab. Bellevue Paris)
 N° 54, 23, (1961)
 25 CHUNG, J.H. LAWRENCE, W.G. — J. Am. Ceram. Soc. 47, 448, (1964)
 26 BOGARDUS, E.H. — Phys. Rev. (1965)
 27 ANDERSON, O.L., GLYNN, P. — J. Phys. Chem. Soc. 26, 1961, (1965)
 28 BRIDGEMANN, P.W. — Acad. Arts. Sci., 64, 345, (1932)
 29 BISSON, H., FRISBY, H. — J. Nucl. Mat. 4, 133 (1961)
 30 de GOER, H.M. et al. — J. Nucl. Mat.

- 31 MORIZE, P., ELSTON, J. — Report MAEC, Lucas Height 21-25 oct
 32 HITE, H.E. — J. appl. Phys. 38, 5424 (1967) (1963)
 33 LEVIN, E.M. et al. — "Phase Diagrams for ceramists",
 Am. Ceram. Soc. (1964)
 34 ANDERSON, O.L., —

CHAPITRE III

- III. - 1 GOBRECHT, K.H. — Thèse université, Grenoble, (1968)
 2 MARCUCCI, S. — Thèse 3^{em} cycle, " (1967)
 3 THOLENCE — " " " (1968)
 4 NEUMAIER, K. — Thèse ingénieur docteur, " (1968)
 5 MICHOUILLIER, J. — " d'état ès Science, " (1968)
 6 GMELIN, E. — Cryogenics, 7, 225, (1967)
 7
 8 BONNEROT, Y. — J. Phys. Appl. 1, 61 (1966)
 KOLLIE, Th. G. — Rev. Sci. Instr. 38, 1452 (1967)
 — Diplomarbeit, Berlin, (1965)
 9 GARFUNKEL, M.P. WEXLER, L. — Rev. Sci. Instr. 25, 170, (1954)
 10 MANCHESTER, F.B. — Canad. J. Phys. 37, 989, (1959) [autre références]

à suivre page 15

- III - 16 DUSMAN, S. - "Vacuum Technique" (John Wiley 1949)
 17 POWELL, R.L., BLANPIED, W.A. - NBS Circular 554 (1954)
 18 ANDERSON, R.C. et al. - Rev. Sci. J. 34, 1386 (1963) [auts ref.]
 31 TROLLIET, J. - Thèse d'Etat, Grenoble (1965)
 29 BOUGARD, J. - Thèse 3^{ème} cycle, Grenoble (1968)
 35 KEESOM, W.H. - "Helium" (Elsevier, Amsterdam (1942))
 37 WHITE, G.K. et al. - Proc. Roy. Soc. 280A, 72 (1964) [auts ref.]
 FRASER, D.B., HOLLISWHEAT, R.C., - Proc. VII. Low. Temp. Conf
 Toronto (p.689)
 SIMMONS, R.O., BALUFFI, R.W. - Phys. Rev. 108, 278 (1957)
 38 ref III - 35
 39 DURIEUX, M. et al. - "Temperature, Its Measurement and Control"
 (Reinhold Publishing, New York, 1963)
 50 GMELIN, E., GOBRECHT, K.H. - Z. angew. Physik 24, 21 (1967)
 51 GMELIN, E. - C.R. Acad. Sci. 259, 3459 (1964)
 52 BLOCH, D., GEORGES, R., GMELIN, E. - Int. Conf. on Magnetism and
 Magnetic Materials, Boston 1968

CHAPITRE IV

- IV - 1 GMELIN, E. - C.R. Acad. Sci. 262, 1452 (1966)
 2 BETTS, D.D., et al. - Phys. Rev. 104, 43, (1956)
 3 MASON, P.W. - "Physical Acoustics" Vol. III, Part 3
 Lattice dynamics, Academic Press
 (Akers, G.A. - pp.1-40 Anderson, O.L. - pp.42-91)
 4 de COMBARIEU, A. - Communication personnelle
 5 GMELIN, E. - Cpt. Ren. Acad. Sci. Paris 259, 3459 (1964)
 7 BAREAU, Y. - Thèse d'Etat Paris (1967)
 6 BAREAU, Y. - Communication personnelle
 8 CRANK, J. - "The Mathematics of Diffusion" pp 9-11
 9 BOOTH, A.H., RYMER, G.T. - Report - RECL - 692 (1958)
 HUSKERN, A.B., J. BELLE - J. Nuc. Math. 3, 267 (1961)
 10 ref. 0-1, p 111
 10 HUSKERN, A.B. - J. Nucl. Math. 22, 257 (1967)
 11 WALKER, D.G., MAYER, R.M., HICKMAN, B.S. - J. Nucl. Mat. 14, 147
 12 BRUIN, H.J. et al. - Phil. Mag. 16, 427 (1967) [(1964)]
 13 SABINE, T.M. et al. - Phil. Mag. 8, 43 (1963)
 14 BISON, A. - Rapport - C.E.A. - R -
 15 BARNES, R.S. - J. Phys. Soc. Jap. 18 suppl. (1963) p. 111
 16 QUERE Y. - " " " " " " p. 121
 17 SCOTT, A. - "Cryogenic Engineering", p 271
 18 ref I.

CHAPITRE V

- V - 1 BLACKMANN, M. - "Handbuch der Physik Vol. 7, 1, (1955)
 " - Phil. Mag. 42, 1441, (1951)
 2 PEIERLS, R.E. - "Quantum Theory of Solids" (1955)
 3 BARBON, T.H.K. et al - Proc. Roy. Soc. 242, 478, (1957)
 4 BERG, W.T., MORISSON, J.M., - Proc. Roy. Soc. 242, 467, (1957)
 5 ESTERMANN, J. WEERMAN, J. - Phys. Rev. 20, 972, (1952)
 6 JURA, G., GARLAND, C.W. - J. Amer. chem. Soc. 74, 6033, (1952)
 7 GRAYSER, M., SMITH, H., STANLEY, J.P. - J. chem. Phys. 18, 236
 8 TOLPIGOV, K.G. - Fizh. Akad. Nauk. USSR 24, 177 (1960) [(1950)]
 9 MONTROLL, E.W. - J. Chem. Phys. 10, 218 (1942), 11, 481, (1943)
 11 THIRRING, H. - Phys. Z. 14, 867 (1913)
 12 DOMB, C., SALTER, L., - Phil. Mag 43, 1083 (1952)
 13 FEDEROV
 14 de LAUNAY, J., - J. Chem. Phys. 24, 1071, (1956)
 15 MARKUS
 16 LEIBFRIED
 17 HOPF-LECHNER
 18 BLACKMANN, M. - Proc. Roy. Soc. 164, 62, (1938)
 19 BETTS, D.D. - Can. J. Phys. 39, 233, (1961)
 20 BHATTIA, H.B., BETTS, D.D., WYMAN, M. - Phys. Rev. 104, 37, (1956)
 21 voir ref V 1
 22 BHATTIA, H.B., - Phys. Rev. 97, 363, (1955)
 23 BHATTIA, H.B., HORTON, G.K., - Phys. Rev. 98, 1715 (1955)
 24 HOUSTON, W.V. - Rev. Mod. Phys. 20, 161, (1948)
 25 SEITZ, F., TURNBULL, D., - "Solid. Stat. Physics" suppl 3 p 121
 26 HORTON, G.K., SCHIFF, N. - Phys. Rev. 104, 32, (1956)
 27 " " - Can. J. Phys. 36, 1127 (1958)
 28 MARKUS - voir ref. 25
 29 BLACKMANN, M. - Proc. Roy. Soc. 181, 58 (1942)
 31 SALTER, L. - Proc. Roy. Soc. 233, 418, (1955)
 32 HWANG, J.L. - J. Chem. Phys. 22, 154, (1954)
 33 BLACKMANN, M. - Proc. Canad. Phil. Soc. 33, 94 (1937)
 34 KHARO, M.M. - J. Chem. Phys. 31, 1489, (1959)
 " " " 33, 7, (1960)
 35 LEWIS, J.T. et al. - Phys. Rev. 161, 877, (1967)
 36 MARTIN, D.L. - Phys. Rev. 139, 150, (1965)

CHAPITRE VI

- VI - 1 ELSTON, J. — Communication personnelle
2 SHEPHERD, J.W. — Phys. Chem. Solids, Vol. 28, 2027 (1967)
3 GOPAL, E.S.R., — "Specific Heats at Low Temperatures",
Plenum Press (1966)
4 FISHER, R.A. et al. — Rev. Sci. Instr., Vol. 39, 108, (1968)
5 GUERMEZ, R. — Sol. Stat. Com. Vol. 5, 563, (1967)
6 WITZ, G.P., FINE, M.E., — J. appl. Phys. Vol. 38, 3729, (1967)

Publications, concernant ce travail:

voir références III - 6, 50, 51, 52 et IV - 1 ; et

"Mise en évidence des inclusions gazeuses dans $\text{BeO} - 0.6\% \text{CaO}$ par mesure de leur chaleur spécifique à basse température."

E. GIMELIN - L. WEIL, — Conf. sur "les Effets d'irradiation sur les oxydes"
Saclay, mai 1965

"Zur Verwendung von Reinst Kupfer als Standard der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen."

E. GIMELIN - L. WEIL, — Conf. "Deutsche Physikertagung", Berlin 1967

"Etudes d'interactions d'échange dans MnO ."

D. BLOCH, R. GEORGES, E. GIMELIN, — Conf. "Société de Physique", Grenoble, mai 1968

Dernière page d'une thèse

Vu

Grenoble, le

Le Président de la thèse

Vu

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

VU, et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Grenoble