

CEA-R 2528 - LEVY Viviane, HILLAIRET Jacques, DELAPLACE Jean,
ANTOLIN-BAUDIER Jacqueline, ADDA Yves

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STRUCTURE DES SOLUTIONS SOLIDES
ARGENT-KRYPTON.

Sommaire. - Les solutions solides argent, krypton, réalisées par décharges
électrique ont été étudiées par Rayons X, résistivité électrique et micros-
copie électronique en transmission.

Les mesures de paramètre cristallin et de résistivité résiduelle ont
montré que le comportement de l'atome de krypton est très différent de celui
des autres éléments de la classification périodique en solution dans l'argent.

La restauration du paramètre cristallin et de la résistivité électrique
en fonction de la température a été étudiée.

1964

40 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R 2528 - LEVY Viviane, HILLAIRET Jacques, DELAPLACE Jean,
ANTOLIN-BAUDIER Jacqueline, ADDA Yves

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE STRUCTURE OF SILVER-
KRYPTON SOLID SOLUTIONS

Summary. - The silver-krypton solid solutions formed by electrical discharge
have been studied by X-rays, electrical resistivity and electronic transmis-
sion microscopy.

The crystalline parameter and residual resistivity measurements
have shown that the krypton atom behaves very differently to those of other
elements of the periodic classification when dissolved in silver.

The recovery of the crystalline parameter and of the electrical
resistivity has been studied as a function of temperature.

1964

40 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

**PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE**

CEA - R 2528

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE
DES SOLUTIONS SOLIDES ARGENT - KRYPTON**

par

**Viviane LEVY, Jacques HILLAIRET, Jean DELAPLACE,
Jacqueline ANTOLIN-BEAUDIER et Yves ADDA**

Rapport CEA - R 2528

**CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY**

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS-8°.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS-8°.

- Rapport CEA - R 2528 -

CENTRE DE SACLAY

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STRUCTURE
DES SOLUTIONS SOLIDES ARGENT-KRYPTON**

par

Mlle Viviane LEVY,
MM. Jacques HILLAIRET, Jean DELAPLACE,
Mme Jacqueline ANTOLIN-BEAUDIER,
M. Yves ADDA

- JUILLET 1964 -

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STRUCTURE DES SOLUTIONS SOLIDES ARGENT-KRYPTON



INTRODUCTION

Le comportement des gaz rares dans les métaux est habituellement étudié par des techniques micrographiques : micrographie optique et surtout micrographie électronique en transmission. Ces méthodes sont pratiques pour définir la taille des bulles de gaz rare, leur géométrie et leur position dans le réseau, ainsi que la nature des défauts du réseau cristallin présents dans les alliages gaz rare-métal. Cet examen ne donne toutefois qu'un renseignement local, donc influencé par les inhomogénéités, et ne permet pas d'obtenir rapidement un résultat statistique. Par ailleurs la détection des bulles de très petit diamètre est incertaine. Enfin elle ne donne aucun renseignement sur la structure des solutions solides métal-gaz rare obtenues.

Pour essayer d'avoir des renseignements précis sur la structure des solutions métal-gaz rare ainsi que sur leur évolution en fonction de la température nous nous sommes adressés à deux méthodes plus globales :

- les mesures de paramètre cristallin,
- les mesures de résistivité électrique.

Ces méthodes permettent d'intégrer les effets étudiés sur l'ensemble des échantillons. Elles offrent également l'avantage essentiel de ne pas être destructives, et laissent la possibilité de suivre l'évolution de l'état du gaz rare en fonction de traitements thermiques successifs effectués sur le même échantillon. Enfin pour essayer de rattacher ces mesures à l'état du gaz rare dans le métal nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission à titre de contrôle.

*

* *

ETUDES AUX RAYONS X

La détermination du paramètre du réseau cristallin est une méthode globale dont l'inconvénient principal est le manque de sensibilité. Elle nous a cependant permis de mettre en évidence certains faits que nous allons exposer ici.

I - METHODES EXPERIMENTALES :

Les mesures de paramètre cristallin ont toujours été effectuées sur la surface des échantillons exempte de toute préparation.

Les expériences ont porté sur :

- L'évolution du paramètre des échantillons bruts de décharge en fonction de la teneur en gaz rare. Après examen aux rayons X, nous avons toujours contrôlé par microscopie électronique en transmission, la présence ou l'absence de bulles ainsi que la nature et la densité approximative des défauts.
- Nous avons également suivi l'évolution du paramètre cristallin lors de recuits à différentes températures. Comme dans la première partie de l'étude, nous avons toujours effectué après chaque stade des contrôles par microscopie électronique en transmission.

Le détail de la conduite des expériences est le suivant :

a)- Préparation des Alliages Argent-Krypton :

Les alliages Argent-Krypton ont été réalisés à partir d'Argent 99,98 % et d'un mélange connu de Kr^{85} fourni par l'AERE, et de Krypton 90 pur fourni par l'Air Liquide. Les alliages ont été préparés par décharge électrique en cathodes planes suivant une technique déjà décrite [1].

La concentration en Krypton des alliages étudiés varie entre 10^{-3} et 1 atome %.

b)- Mesures du Paramètre cristallin du réseau :

Les mesures de Paramètre cristallin ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre C.G.R. à compteur semi proportionnel. Dans quelques expériences les résultats ont été contrôlés à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS. Les résultats ont toujours été cohérents.

Etant donné la texture présentée par les échantillons, les mesures de paramètre sont des mesures relatives effectuées sur la raie 333 de l'Argent située à $78^{\circ}51$ dans l'Argent pur. Les variations observées étant faibles, nous avons pour améliorer la sensibilité mesuré successivement le paramètre de l'alliage AgKr et celui d'un échantillon d'argent pur utilisé comme étalon.

La précision de la mesure est de l'ordre de quelques centièmes de degré.

c)- Mesure des concentrations en Krypton :

Pour pouvoir déterminer aisément la concentration en Krypton, nous avons réalisé les alliages avec, comme traceur du Krypton 85 , ayant 10,6 années de période.

Les concentrations sont déterminées en fondant une partie aliquote des échantillons et en recueillant dans une chambre de comptage préalablement étalonnée le Krypton 85 dégagé. La mesure de l'activité du Krypton 85 est effectuée à l'aide d'un ensemble de comptage β - γ muni d'un scintillateur plastique.

L'étalonnage de la chambre de comptage a été effectué en mesurant l'activité d'un volume connu de Krypton 85 (mélange à 4,85 % de Kr^{85} dans du Krypton 90).

La précision de la mesure ($\pm 50\%$) est mauvaise compte tenu des nombreuses erreurs possibles :

- erreur d'étalonnage qui suppose que le Krypton⁸⁵ de départ a toujours exactement le même titre,
- erreur de mesure provenant d'hétérogénéités locales dans la répartition du Krypton,
- enfin, erreurs de pesée, de comptage, etc... qui sont de loin les plus faibles.

L'appareillage utilisé permet de déterminer $1,6 \cdot 10^{-11}$ atomes grammes de Krypton donc des concentrations en Krypton très faibles.

Enfin, il faut signaler que dans certains cas la concentration en gaz n'a pas été mesurée par fusion. Des mesures relatives ont été faites en mesurant l'activité spécifique du Krypton dans les échantillons d'Argent ; un étalonnage a permis d'estimer la concentration absolue de tous les échantillons.

d)- Examens au microscope Electronique :

Les observations ont été effectuées à l'aide d'un microscope JEM 5Y opérant à 100 Kv en double condenseur.

Les échantillons sont examinés après un amincissement électrolytique.

Afin de détecter les bulles de très petit diamètre nous avons toujours opéré dans les conditions de résolution optimum. Nous pensons détecter ainsi des bulles de 10 \AA de diamètre et pouvons affirmer que des bulles de diamètre supérieur à 20 \AA n'ont pu échapper à notre examen.

II - RESULTATS :

1°)- Examen des Echantillons Bruts de décharge :

Les échantillons d'alliage Argent-Krypton sont constitués de très petits grains. La taille du grain est de l'ordre du micron.

Les alliages étudiés présentent une texture 111 très marquée. La texture est d'autant plus importante que la concentration en Krypton est élevée. Dans certains échantillons, seules les raies du type 111 ont pu être mises en évidence.

Les résultats des mesures sont groupés sur le tableau I, où nous avons également indiqué le résultat des observations de microscopie électronique. A titre purement indicatif, nous montrons sur les figures 1 et 2 les principaux types d'aspects observés.

Sur la figure 3, nous avons tracé la courbe donnant la variation du paramètre cristallin en fonction de la concentration en gaz, on peut remarquer que pour les échantillons ne présentant pas de bulles de Krypton, c'est-à-dire où le gaz serait entièrement en solution, on a une relation linéaire entre la concentration en gaz et le paramètre. Par contre, dans le cas où il y a des bulles de Krypton, le paramètre a une valeur inférieure à celle prévue par la relation linéaire, ce qui semble bien confirmer que seule une partie du gaz est dans le réseau. La partie du gaz précipité estimée d'après la figure 3 est toujours très supérieure à la quantité en solution.

On peut déterminer la quantité de Krypton contenu dans les bulles supposées à l'équilibre à partir des micrographies électroniques. La pression du gaz dans la bulle est alors $P = \frac{2\gamma}{r}$ où γ est la tension superficielle de l'argent et r le rayon moyen des bulles. On trouve aux erreurs d'expérience près que la majeure partie du gaz est dans les bulles. Ces différentes estimations sont donc en bon accord.

2°). Influence des traitements thermiques sur le paramètre cristallin :

Si l'on effectue des traitements thermiques sur des alliages Ag Kr contenant du gaz dans le réseau on observe dès 300° C une restauration du paramètre cristallin (fig. 4). Si avant traitement thermique tout le gaz était en solution cette restauration s'accompagne d'une précipitation du gaz rare en bulles comme le montrent les micrographies électroniques (fig. 5). Ceci indique sans conteste que les variations de paramètres observées sont bien dues au Krypton. Dans le cas où les échantillons présentaient déjà des bulles peu de modifications des images électroniques ont été observées (fig. 6).

Nous avons effectué des cinétiques de restauration du paramètre (fig. 7) à 300° et 350° C. On peut observer que le paramètre se rapproche d'autant plus vite de celui de l'Argent pur que la température est plus élevée. Il est illusoire, étant donné l'incertitude des mesures, de vouloir déterminer la loi suivie par la restauration du paramètre cristallin.

III - INTERPRETATION DES RESULTATS :

Si l'on essaye de confronter la variation de paramètre observée lorsqu'on introduit du Krypton dans l'argent à celle prévue par la loi de Végard, on se heurte à une difficulté majeure : la valeur à prendre pour le rayon de l'atome de Krypton.

En effet, les seules valeurs connues sont celles déterminées à partir du paramètre du Krypton solide à - 184° C. Dans ce cas les forces de cohésion du cristal sont essentiellement des forces de Van der Waals donc probablement très différentes de celles mises en jeu dans un métal.

Néanmoins, nous avons essayé de faire une évaluation du paramètre prévu par la loi de Végard en utilisant dans nos calculs le paramètre du krypton solide à - 184° C ($\alpha_{Kr} = 5,694 \text{ \AA}^\circ$ [2]) et celui de l'argent pur à la même température ($\alpha_{Ag} = 4,0697 \text{ \AA}^\circ$ [3]). Le paramètre calculé a été comparé à celui mesuré sur un échantillon d'alliage Ag Kr après avoir ramené ce paramètre à - 184° C en supposant que l'alliage suit la même loi de température que l'argent pur (courbe fig. 8 [3]). On trouve pour un alliage à 210⁻² at % de krypton :

$$\begin{aligned}\Delta \alpha \text{ mesuré} &= 0,0045 \text{ \AA}^\circ \\ \Delta \alpha \text{ calculé} &= 0,0003 \text{ \AA}^\circ.\end{aligned}$$

Comme on peut le remarquer la variation de paramètre observée est très supérieure à celle donnée par le calcul. Ce fait est très difficile à expliquer. Parmi les erreurs expérimentales possibles, seule une erreur dans les concentrations de plus d'un facteur 10 pourrait expliquer le résultat observé. Ceci est difficile à envisager sauf s'il existait une différence notable de concentration entre la surface des échantillons soumise aux mesures de paramètre et le coeur du métal; des expériences sont en cours pour vérifier ce point.

Différentes hypothèses théoriques peuvent être envisagées pour expliquer de résultat, mais aucune n'est satisfaisante.

Si l'on essaye de rendre compte de ces variations à l'aide d'un modèle élastique les résultats montrent que ce modèle n'est pas valable dans notre cas. FRIEDEL [4] a relié les écarts observés à la loi de Végard à des différences dans la compressibilité des atomes de solvant et de soluté :

$$\frac{r - r_1}{r_1} = \frac{r_2 - r_1}{r_1} \frac{\alpha + \frac{\chi_1}{\chi_2}}{\alpha + 1} \quad c$$

où :
- r est le rayon moyen des atomes dans la solution,
- r_1 et χ_1 le rayon et la compressibilité du solvant,

- r_2 et χ_2 le rayon et la compressibilité du soluté,

- c la concentration du soluté,

et

$$-\alpha = \frac{\alpha - r_1}{r_2 - \alpha} \frac{(1 + \nu) \chi_1}{2(1 - 2\nu) \chi_2}$$

où : α est le rayon d'équilibre de l'atome de soluté dans la solution,

ν le coefficient de Poisson.

Si l'on essaye d'appliquer cette théorie et de calculer la compressibilité et le rayon d'équilibre on trouve :

$$\chi_2 = -2 \cdot 10^{-12} \text{ dynes/cm}^2$$

$$\alpha = 6 \text{ \AA}$$

Ce qui montre bien que cette théorie est inapplicable à nos résultats.

Ce modèle élastique ne fait pas intervenir les interactions électroniques dues à la différence de valence entre soluté et solvant. Comme l'a montré Owen [5] celle-ci semble avoir une grande importance, principalement pour les solutions solides des métaux nobles. En effet Owen en examinant les solutions solides de différents éléments dans le cuivre, l'or et l'argent a montré que la variation du paramètre était en général proportionnelle à la différence de valence entre soluté et solvant.

A quelques exceptions près, la variation du paramètre pour des impuretés de la même période obéirait à une relation de la forme :

$$\frac{d\alpha}{\alpha} = k (Z_A - Z_B) + c$$

où k et c sont des constantes dépendant du solvant et de la période de l'impureté.

Sur le tableau II, nous donnons la variation de paramètre observée pour quelques éléments en solution dans l'argent. La courbe figure 9 donne la variation du facteur de taille - défini comme la variation du paramètre par unité de concentration - en fonction de la valence relative Z d'impuretés de la même période que le krypton. On peut remarquer que le point représentatif du krypton sur la courbe se trouve très en dehors de la droite, et que cette anomalie n'a aucune commune mesure avec celle observée pour le cuivre et qui peut être expliquée par la théorie.

Enfin, en se référant à l'interprétation des résultats de résistivité (voir page 13), on a essayé d'expliquer cette anomalie par la présence de niveaux liés virtuels. Des calculs en cours nous permettront de voir si cette hypothèse est fondée et si cette théorie permet d'expliquer l'ordre de grandeur des écarts observés.

*

* *

ETUDES DE RESISTIVITE ELECTRIQUE

On sait que la résistivité électrique est très sensible à la présence de défauts, qu'ils soient ponctuels (atomes dissous, lacunes) ou linéaires (dislocations). De plus, elle intègre l'effet étudié sur l'ensemble de l'échantillon. Elle offre enfin comme avantage essentiel la possibilité de suivre de façon continue et permanente l'évolution de l'état du gaz pendant le cours même d'un traitement thermique.

Il était donc très intéressant d'essayer de mettre en oeuvre cette méthode. Nous avons d'abord effectué des mesures à basse température (azote et hydrogène liquides). Il est aussitôt apparu que la présence de krypton dans l'argent modifiait de façon importante la résistivité résiduelle. Ainsi le rapport des valeurs de la résistivité à la température de l'hydrogène liquide et à la température ambiante passe de 0,026 à 0,178 pour des échantillons dont la teneur totale en krypton varie de 8.10^{-3} at % à 16.10^{-2} at %.

Il nous était dès lors possible d'envisager la mesure directe et continue de la résistivité à haute température, pendant le déroulement d'un traitement thermique. Cette étude a permis de mettre en évidence plusieurs transformations :

- un stade important qui se situe, selon les échantillons, entre 450 et 700°C, et dont la cinétique semble être du premier ordre ;
- une restauration de la composante idéale de la résistivité, qui pourrait se produire dès 350°C ou se superposer au stade précédent ;
- une dernière transformation, de faible amplitude entre 700 et 850°C.

L'interprétation de ces différents résultats reste difficile, car il n'est pas possible de séparer les contributions à la résistivité du gaz et des dislocations. Or ces dernières, visibles en grand nombre par microscopie électronique, contribuent sans doute notablement aux variations de résistivité que nous avons obtenues.

Cependant, la confrontation de nos résultats avec les observations faites sur les mêmes échantillons - par microscopie ou au moyen des rayons X - suggère diverses interprétations que nous présentons et que nous discutons.

I - METHODES EXPERIMENTALES :

Toutes les mesures de résistance électrique sont effectuées par une méthode d'opposition classique, qui permet de détecter des variations de 10^{-7} ohm ; la résistance des plaquettes utilisées est de l'ordre de 10^{-3} ohm, à la température ambiante.

L'étude détaillée de chaque échantillon comporte plusieurs opérations successives :

- 1.- enregistrement, pendant toute la durée du traitement thermique, de l'évolution de la résistance en fonction de la température et du temps. On peut de cette façon localiser les différents stades de transformation. Ce procédé permet en outre de connaître, pour chaque transformation, la température caractéristique, l'amplitude et la cinétique, lorsque la sensibilité le permet ;
- 2.- mesure, avant et après chaque transformation, de la résistance à trois températures fixes : celles de l'hydrogène et de l'azote liquides, et la température ambiante. On en déduit :
 - la résistance résiduelle, sensiblement égale à la résistance R_{H_2} mesurée à la température de l'hydrogène liquide ;

- la composante idéale de la résistance, que nous évaluons par l'augmentation de résistance $R_{N_2} - R_{H_2}$ entre 20 et 77° K,
- enfin, le rapport entre les facteurs de taille de chaque échantillon.

En effet, les échantillons étudiés n'ont pas une section constante. Il n'est pas possible de définir de façon précise leur facteur géométrique. Afin de comparer les résistivités des différents échantillons nous posons que le facteur géométrique est proportionnel à la résistance idéale $R_{295} - R_{H_2}$ à la température ambiante - ce qui revient à admettre que la résistivité de tous les échantillons obéit à la même loi de température. Cette approximation n'introduit pas d'erreur importante dans la mesure où les défauts influencent beaucoup plus la composante résiduelle de la résistivité que sa composante idéale.

II - ETUDE DE L'ARGENT PUR UTILISE :

Par laminage du matériau de base, on obtient des éprouvettes de dimensions comparables à celles des plaquettes d'argent chargées en krypton. Nos résultats concernent quatre de ces éprouvettes ayant subi des traitements différents. Ils permettent d'évaluer la pureté de l'argent utilisé, et de chiffrer la contribution des dislocations à la résistivité.

1.- Pureté de l'argent :

Après recuit, l'argent étudié présente un rapport 125 entre les résistivités à la température ambiante (295° K) et à celle de l'hydrogène liquide (20,4° K).

On peut admettre [6] que l'efficacité moyenne de 1 at % d'impuretés métalliques est de : $0,5 \times 10^{-6}$ ohm \times cm, et que la résistivité idéale de l'argent [7] est :

$$1,61 \times 10^{-6} \text{ ohm} \times \text{cm} \text{ à } 295^\circ \text{K}, \text{ et } 0,41 \times 10^{-8} \text{ ohm} \times \text{cm} \text{ à } 20,4^\circ \text{K}.$$

Par suite, la résistivité mesurée à 20,4° K, soit : $1,61 \times 10^{-6} : 125 \approx 1,3 \times 10^{-8}$ ohm \times cm, se décompose en $0,4 \times 10^{-8}$ ohm \times cm de résistivité idéale, et environ $0,9 \times 10^{-8}$ ohm \times cm de résistivité résiduelle. La concentration en impuretés métalliques serait donc de l'ordre de

$$\frac{0,9 \times 10^{-8}}{0,5 \times 10^{-6}} \approx 2 \times 10^{-2} \text{ at } \%$$

L'efficacité des impuretés a été estimée à un facteur 2 près. La pureté de l'argent utilisé se situe donc entre 99,96 et 99,99 at %, ce qui correspond bien aux normes de l'argent utilisé.

2.- Contribution des dislocations à la résistivité résiduelle :

On a comparé la résistivité mesurée à la température de l'hydrogène liquide, de différents échantillons d'argent pur :

- pour trois échantillons ayant subi un recuit préalable, on obtient (voir tableau III) :

$$\frac{\rho_{H_2}}{\rho_{295} - \rho_{H_2}} = 0,009 \pm 0,001$$

- pour un échantillon fortement écroui par laminage à froid (réduction de 5 mm à 0,2 mm sans recuit intermédiaire), on a :

$$\frac{\rho_{H_2}}{\rho_{295} - \rho_{H_2}} = 0,068$$

On sait par ailleurs [7] qu'une ligne de dislocation par cm^2 augmente la résistivité de 34×10^{-20} ohm \times cm. Il est donc facile d'estimer la densité de dislocations présentes dans l'échantillon laminé, soit :

$$\frac{(0,068 - 0,009) \times 1,61 \times 10^{-6}}{34 \times 10^{-20}} \neq 3.10^{11}/\text{cm}^2$$

Cette valeur, calculée par excès puisqu'on a négligé l'influence des lacunes, semble très raisonnable. Nous emploierons, dans la suite, le chiffre donné par [7] pour connaître l'influence des dislocations sur la résistivité résiduelle.

3.- Influence des dislocations sur la résistivité idéale :

Nous utilisons comme repère de la résistivité idéale le rapport $\frac{\rho_{N_2} - \rho_{H_2}}{\rho_{295} - \rho_{H_2}}$ le dénominateur donnant le facteur géométrique des échantillons.

Nous nous référons aux valeurs citées par White et Woods [7] pour la résistance idéale ρ_i de l'argent pur et recuit, à savoir :

$$\begin{aligned} \rho_i \text{ 295} &= 1,61 \times 10^{-6} \text{ ohm} \times \text{cm} \\ \rho_i \text{ 77} &= 0,272 \times 10^{-6} \text{ ohm} \times \text{cm} \\ \rho_i \text{ 20,4} &= 0,0041 \times 10^{-6} \text{ ohm} \times \text{cm}. \end{aligned}$$

Il en résulte, en admettant la règle de Matthiessen :

$$\frac{\rho_i N_2 - \rho_i H_2}{\rho_{295} - \rho_i H_2} = \frac{\rho_{N_2} - \rho_{H_2}}{\rho_{295} - \rho_{H_2}} = 0,167$$

Nos mesures donnent pour deux échantillons préalablement recuits (tableau III).

$$\frac{\rho_{N_2} - \rho_{H_2}}{\rho_{295} - \rho_{H_2}} = 0,169$$

Ces résultats sont donc en bon accord avec ceux de White et Woods [7].

D'autre part, nous trouvons pour l'argent écroui contenant 3.10^{11} dislocations par cm^2 0,179, ce qui nous permet de situer l'importance de la contribution des dislocations à la résistivité idéale.

4.- Recuit des dislocations :

Nous avons observé, sur plusieurs échantillons, un recuit des dislocations à 175°C , température conforme aux résultats de Clarebrough et altere [8].

III - RESISTIVITE RESIDUELLE DES ECHANTILLONS Ag-Kr :

Nous nous proposons de chiffrer l'efficacité du gaz rare dans l'argent en termes de résistivité électrique. Pour cela, nous cherchons une corrélation entre la résistivité résiduelle et la concentration en gaz rare.

1.- Contributions respectives à la résistivité résiduelle du krypton dissous et du krypton précipité :

La résistivité résiduelle est repérée par le rapport $\frac{\rho_{H_2}}{\rho_{295} - \rho_{H_2}}$. Les résultats correspondants sont consignés dans le tableau III, et portés sur la figure 10. On note que les points expérimentaux se groupent suivant deux droites :

- d'une part, les points représentatifs des échantillons ne présentant pas de variation sensible de paramètre. On suppose que dans ces conditions tout le krypton se trouve à l'état précipité ;
- d'autre part, ceux des échantillons ayant une forte variation de paramètre, c'est-à-dire pour lesquels une partie importante ou la totalité du gaz est dissous.

L'efficacité apparente du krypton précipité est facile à chiffrer à partir de la loi linéaire de résistivité (fig. 10). On obtient aisément :

$$\Delta \left(\frac{\rho_{H_2}}{\rho_{295} - \rho_{H_2}} \right) \neq 1 \quad \text{pour 1 at \% de krypton.}$$

Il s'en déduit une variation de la résistivité résiduelle de $1,6 \times 10^{-6}$ ohms \times cm par pour cent atomique de krypton précipité.

Il est beaucoup moins aisé de chiffrer l'effet du gaz dissous. On remarque certes sur la figure 10 que le gaz dissous est plus efficace que le gaz précipité, car, à concentration totale égale, les échantillons contenant du gaz dissous ont une résistivité résiduelle plus élevée que ceux où le gaz est entièrement précipité.

En considérant que dans les échantillons où le paramètre α a varié et où la microscopie électronique n'a pas décelé de bulles, tout le gaz est à l'état dissous, on obtient une efficacité apparente telle que (fig. 10) :

$$\Delta \left(\frac{\rho_{H_2}}{\rho_{295} - \rho_{H_2}} \right) \neq 2,5 \quad \text{pour 1 at \% de krypton dissous.}$$

La variation correspondante de la résistivité résiduelle est approximativement 4×10^{-6} ohm \times cm par pour cent atomique de krypton dissous.

Le gaz dissous apparaît donc deux fois et demi plus efficace que le gaz précipité. Tous ces calculs supposent que seul le gaz a une action sur la résistivité et néglige la contribution des dislocations et des autres défauts. En fait, les dislocations existent en concentration notable qui dépend de la teneur en gaz et des conditions de décharge. Les efficacités apparentes calculées sont donc des valeurs par excès de la contribution du gaz à la résistivité. Pour préciser la valeur vraie de cette contribution, il serait important de pouvoir évaluer la densité des dislocations présentes dans chaque échantillon.

2.- Efficacités comparées du krypton et des éléments métalliques en solution dans une matrice d'argent:

Linde a montré que l'augmentation de résistivité entraînée par l'introduction d'atomes

d'impuretés formant des solutions de substitution avec les métaux nobles est de la forme :

$$\Delta \rho = \alpha + \beta |\Delta Z|^2$$

où α et β sont des constantes lorsque les éléments considérés appartiennent à une même période de la classification de Mendeleief, et ΔZ est la différence du nombre d'électrons de valence, ou du numéro atomique pour l'impureté et pour la matrice.

En ce qui concerne les éléments de la période du krypton situés à droite de l'argent, cette loi de Norbury-Linde est bien suivie jusqu'à l'arsenic [6] (fig. 11). On devrait donc avoir une valeur très élevée pour le krypton. En fait, nos résultats expérimentaux montrent que l'effet du krypton est d'un ordre de grandeur bien inférieur à la valeur à laquelle on pouvait s'attendre.

Interprétation :

La loi de Norbury-Linde a été expliquée par Mott [9] et par Friedel [10] en traitant les électrons de conductibilité de la matrice comme des électrons libres diffusés par les atomes d'impuretés. Friedel suggère que la résistivité soit maximum au niveau de l'arsenic.

Cette prévision se vérifie bien pour le sélénium dans le cuivre [10]. Nos résultats sont également en bon accord avec les considérations théoriques de Friedel.

L'Interprétation est basée sur la présence dans les alliages de niveaux liés virtuels, c'est-à-dire d'états électroniques qui ne sont pas parfaitement quantifiés, mais s'élargissent plutôt en bandes d'énergie de niveau moyen plus élevé. Les électrons de la couche 4 p de l'impureté, dont les énergies correspondent à ces niveaux virtuels, se situent à un niveau énergétique qui s'abaisse lorsque l'on progresse le long de la première longue période de la classification de Mendeleief (Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr).

Ces niveaux liés virtuels seraient centrés exactement au niveau de Fermi pour l'arsenic, et le phénomène de résonance entre les électrons correspondants et ceux très voisins du niveau de Fermi dans l'argent serait alors maximum. Dans le cas du krypton dans l'argent les niveaux liés virtuels se situeraient à une valeur immédiatement inférieure au haut de la bande de conductibilité; les électrons concernés par la résonance seraient moins nombreux et la résistivité peu affectée par ce phénomène.

3.- Contribution des bulles de krypton :

Nous comparons les différents échantillons après traitement à 800°C. Tout le gaz est alors en bulles dont la taille varie. Les micrographies électroniques (fig. 12) montrent que la taille et le nombre des bulles de krypton augmentent avec la concentration. Sur la courbe (fig. 10) on constate que la résistivité montre un maximum. On peut expliquer ce maximum de deux façons : soit en admettant qu'il existe pour les bulles une taille critique de résistivité maximum ; soit en supposant que lors du traitement thermique on a une perte de gaz par intercommunication des bulles engendrant des fissures, le nombre de ces fissures augmentant avec la taille et le nombre des bulles. Il est d'ailleurs probable que l'allure observée résulte de la superposition de ces deux processus.

4.- Influence de la présence de krypton sur la résistivité idéale :

Nous portons (fig. 13) la variation de résistivité entre deux températures fixes (celles de l'azote

et de l'hydrogène liquides) en fonction de la résistivité résiduelle. Les points expérimentaux se classent suivant deux catégories, où on trouve :

- a)- d'une part, les échantillons sans variation sensible de paramètre, ou ceux dont le paramètre a été restauré. Leur résistivité idéale augmente très lentement avec la teneur en krypton ;
- b)- d'autre part, les échantillons présentant une forte variation de paramètre. A teneur égale en krypton, la composante idéale de leur résistivité est beaucoup plus élevée que celle des échantillons où tout le gaz est précipité. On peut trouver (fig. 14) une corrélation entre cet écart à la loi de température, et la variation du paramètre.

Interprétation :

On sait que la plupart des imperfections, tout spécialement si leur concentration est faible, n'influencent pas la dispersion des électrons de conduction par les ondes élastiques. Ceci est vrai pourvu que les imperfections ne modifient ni les constantes élastiques, ni la concentration des électrons de conduction.

Ce pourrait être le cas du krypton dissous, qui modifie notablement la résistivité idéale de l'argent, l'effet observé étant trop important pour être attribué uniquement à des dislocations.

Il faut enfin noter que nous avons observé par rayons X une restauration du paramètre dès 300-350°C. Des expériences sont en cours pour voir si la restauration du paramètre cristallin s'accompagne d'une restauration de la résistivité idéale.

IV - RESULTATS DES MESURES A HAUTE TEMPERATURE :

Nous donnons quelques-unes des courbes de résistivité obtenues lors du chauffage sous vide secondaire des éprouvettes Ag-Kr (fig. 15, 16, 17).

On remarque plusieurs points :

- 1.- d'abord, une transformation importante qui se situe entre 450° et 700°C. Son amplitude dépend de la concentration en gaz (fig. 18). On n'a pas pu trouver de corrélation pour la température à laquelle elle se produit. La cinétique de cette transformation semble être du 1er ordre.

Le tableau IV donne les précisions voulues et la correspondance entre les mesures effectuées directement à haute température et celles faites à basse température.

- 2.- une seconde transformation d'amplitude beaucoup plus réduite, se produisant entre 700 et 850°C. Son amplitude est trop faible pour qu'il soit possible d'en déterminer la cinétique.
- 3.- par contre, on ne trouve pas d'analogue à la restauration du paramètre observée à 300-350°C. Il est possible que cette transformation existe cependant, mais qu'elle soit trop petite et trop progressive pour être décelée.

Interprétation :

L'explication des deux stades mis en évidence semble difficile à l'heure actuelle. Il semble que contrairement à l'hypothèse que nous avons émise [12] le premier stade ne soit pas dû à la

précipitation du gaz rare puisqu'on le met en évidence même dans des échantillons ne contenant pas de gaz dans le réseau (fig. 15). De plus, on n'a pas pu mettre en évidence dans la plupart des cas de différence nette dans les images électroniques des échantillons avant et après ce premier stade. Il semblerait néanmoins que ce premier stade puisse être attribué à un recuit des dislocations ancrées par les bulles (fig. 18). En effet, l'amplitude de cette transformation semble varier dans le même sens que la densité de dislocations observée au microscope électronique. Des expériences en cours sur le krypton dans l'aluminium et l'or pourraient peut-être nous donner des renseignements précieux à ce sujet.

Par contre, il semble bien que le deuxième stade soit dû à la croissance des bulles. En effet, la microscopie électronique montre dans tous les cas une évolution considérable dans la taille des bulles après le deuxième stade (fig. 19). Il est normal que son amplitude soit faible puisque la section efficace des bulles pour la dispersion des électrons doit varier très peu avec leur taille.

■

CONCLUSION

L'étude des Solutions Solides de Krypton dans l'Argent par les techniques de rayons X ou de résistivité a mis en évidence une grande différence entre le comportement de l'atome de krypton et celui des autres éléments de la classification périodique en solution dans l'argent : la variation de paramètre créé par l'introduction d'atomes de krypton est beaucoup plus élevée que celle prévue par la théorie, fait difficile à expliquer. Par contre, la contribution du krypton dissous à la résistivité résiduelle est plus faible que ne le laisserait prévoir la loi de Norbury-Linde ; ceci pourrait s'expliquer par la théorie de Friedel qui traite les électrons de conductibilité de la matrice comme des électrons libres diffusés par les atomes d'impureté.

Les études de la restauration du paramètre cristallin des alliages Ag-Kr ont montré que cette restauration s'accompagne d'une précipitation du gaz rare. Enfin, l'évolution de la résistivité en fonction de la température a permis de mettre en évidence deux stades dans la restauration de la résistivité ; l'un semble dû à la croissance des bulles et l'autre reste à l'heure actuelle inexpliqué.

■

■ ■

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. BREBEC, V. LEVY, Y. ADDA : Comptes Rendus Acad. Sciences 252, p. 722 (1961).
- [2] WYCKOFF : Cristal structures - chap. II table p. 5.
- [3] OWEN et WILLIAMS : J. Sci. Inst. 31 49 (1954).
- [4] J. FRIEDEL : Phil. Mag. Ser. 7 vol. 46 n° 376 (1955).
- [5] OWEN J. Inst. Métaux 73 471 (1947).
- [6] LINDE JO : J. Appl. Sci. Res. B 4, 73 (1954).
- [7] WHITE GK, WOODS SB, Proc. Roy. Soc. 251, A 995, 272 (1959).
- [8] CLAREBROUGH LM, HARGREAVES ME, LORETTO MH, Phil. Mag 7, 73 1962, 115.
- [9] MOTT NF et JONES H. : The theory of the properties of Metals and Alloys 1936.
- [10] FRIEDEL J. : Canad. J. Phys. 34, 1190 (1956).
- [11] VASSEL CR, J. Phys. Chem. Solids 7,90, (1958).
- [12] V. LEVY, Y. ADDA : Spring Meeting de l'Institute of Metals - Avril 1963.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur FRIEDEL pour d'enrichissantes discussions sur l'interprétation de nos résultats.

Manuscrit reçu le 27 Mai 1964.

TABLEAU I

Echantillons	Concentration at %	Paramètre	Bulles
Ag pur	-	4,0842	-
E 55	* $7 \cdot 10^{-3}$	4,0850	néant
A 35	$8 \cdot 10^{-3}$	4,0852	»
E 84	10^{-2}	4,0857	»
A 16	* $1,5 \cdot 10^{-2}$	4,0878	»
A 33	$2 \cdot 10^{-2}$	4,0887	»
A 15	* $3,7 \cdot 10^{-2}$	4,0852	oui
E 100	* $6 \cdot 10^{-2}$	4,0852	»
A 30	0,11	4,0842	»
A 31	0,16	4,0842	»
A 37	$2,8 \cdot 10^{-2}$	4,0860	»
E 57	$7 \cdot 10^{-2}$	4,0862	»
E 61	* $8 \cdot 10^{-2}$	4,0868	»
E 63	* 0,5	4,0842	»
E 64	0,6	4,0842	»
A 18	0,1	4,0887	»
A 23	0,39	4,0896	»

* Valeurs estimées à partir de l'activité de la surface.

TABLEAU II

Eléments	$\Delta \alpha \cdot 10^4$ par % d'impureté en kx
Cu	- 37
Zn	- 18,8
Ga	- 7,4
Ge	+ 2,5
As	+ 14
Kr	+ 1 571
Cd	+ 20
In	+ 32
Sn	+ 42
Sb	+ 60
Au	- 2,8
Hg	+ 24
Tl	+ 53
Pb	+ 75
Bi	+ 98
Pd	+ 83

★

TABLEAU III

RESULTATS DE RESISTIVITE BASSE TEMPERATURE

Echantillon	Concentration en Kr en at %	Traitement thermique	Paramètre	Présence de bulles	$\frac{\rho_{N_2}}{\rho_{295} - \rho_{P_2}}$	$\frac{\rho_{H_2}}{\rho_{295} - \rho_{H_2}}$	$\frac{\rho_{N_2} - \rho_{H_2}}{\rho_{295} - \rho_{H_2}}$
Ag	0	laminé, recuit 8 h à 800°C puis découpé	4,0842	-	0,179	0,0102	0,169
Ag	0	laminé, d'abord découpé puis recuit	»	-		0,0081	
Ag	0	fortement écroui par laminage	»	-	0,247	0,0681	0,179
Ag	0	recuit progressivement jusqu'à 650°C	»	-	0,179	0,0098	0,169
Ax	très faible	brut	4,0847	non	0,209	0,029	0,180
Ax	très faible	1 h à 700°C				0,022	
A 16	1,5 10 ⁻²	brut	4,078	non	0,242	0,0532	0,189
A 16		1 h à 700°C		oui	0,216	0,0365	0,179
A 16		+ 4 h à 700°C	4,0842	oui	0,212	0,0356	0,176
A 16		5 h à 800°C		»		0,032	
A 15	3,7 10 ⁻²	brut	4,0852	oui	0,227	0,0458	0,181
A 15		4 h à 700°C		»	0,211	0,0351	0,176
A 15		4 h à 800°C		»	0,201	0,0257	0,175
A 100	6 10 ⁻²	brut	4,0852	oui	0,254	0,0681	0,186
A 100		1 h à 700°C		»	0,225	0,0507	0,174
A 35	8 10 ⁻³	brut	4,0852	non	0,201	0,0262	0,175
A 35		recuit progressif 800°C		oui	0,184	0,0113	0,173
A 33	2.10 ⁻²	brut	4,0887	non	0,241	0,049	0,192
A 33		recuit progressif 750°C		oui	0,1905	0,014	0,176
A 33		quelques heures à 800°C		»	0,1904	0,013	0,177
A 37	2,8 × 10 ⁻²	brut	4,0860	oui	0,264	(0,075)	(0,189)
A 37		progressif et 2 h à 350°C	4,0847	»	0,255	0,070	0,185
A 37		recuit progressif 550°C		»	0,230	0,051	0,179
A 37		recuit progressif 820°C		»	0,202	0,033	0,169
A 30	11.10 ⁻²	brut	4,0842	oui	0,299	0,120	0,179
A 30		recuit progressif 700°C		»	0,235	0,057	0,178
A 30		2 h à 800°C		»	0,218	0,043	0,175
A 31	16.10 ⁻²	brut	4,0842	oui	0,359	0,178	0,181
A 31		progressif et 10 h à 800°C		»	0,196	0,021	0,175

TABLEAU IV

ETUDE DES TRANSFORMATIONS

Mesures directes			Mesures basses températures	
Paramètre Concentration	1ère transf.	2ème transf.	1ère transf.	2ème transf.
A 30 4, 0842 11.10 ⁻² at %	445° C 70.10 ⁻³	arrêté à 700° C	63.10 ⁻³	14.10 ⁻³
A 31 4, 0842 16.10 ⁻² at %	619° C 125.10 ⁻³	(684)° C 45.10 ⁻³	globalement 157 × 10 ⁻³	
A 33 4, 0887 2.10 ⁻² at %	729° C 34.10 ⁻³	769° C 23.10 ⁻³	35.10 ⁻³	
A 35 4, 0852 8.10 ⁻³ at %	625° C 40.10 ⁻³	rien jusqu'à 810° C	globalement 15.10 ⁻³	
A 16 4, 0878 1,5 10 ⁻² at %	avait été traité à 700° C 5 h	820° C 11,10 ⁻³	17.10 ⁻³	4.10 ⁻³
A 37 4, 0860 2,8.10 ⁻² at %	520° C 50.10 ⁻³	courbe irrégulière	19 × 10 ⁻³	

Les amplitudes sont données en $\frac{\Delta \rho}{\rho_{295} - \rho_{H_2}}$

■



Fig. 1 - Echantillon présentant des bulles de Krypton.

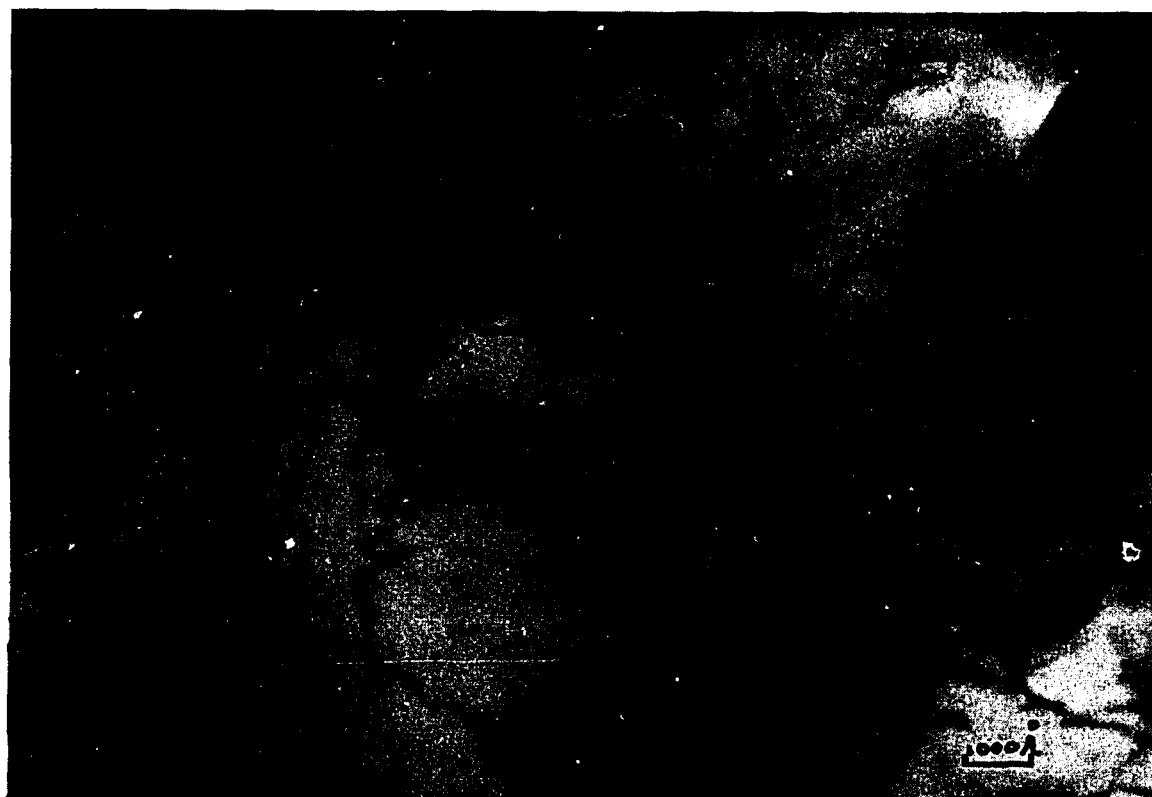
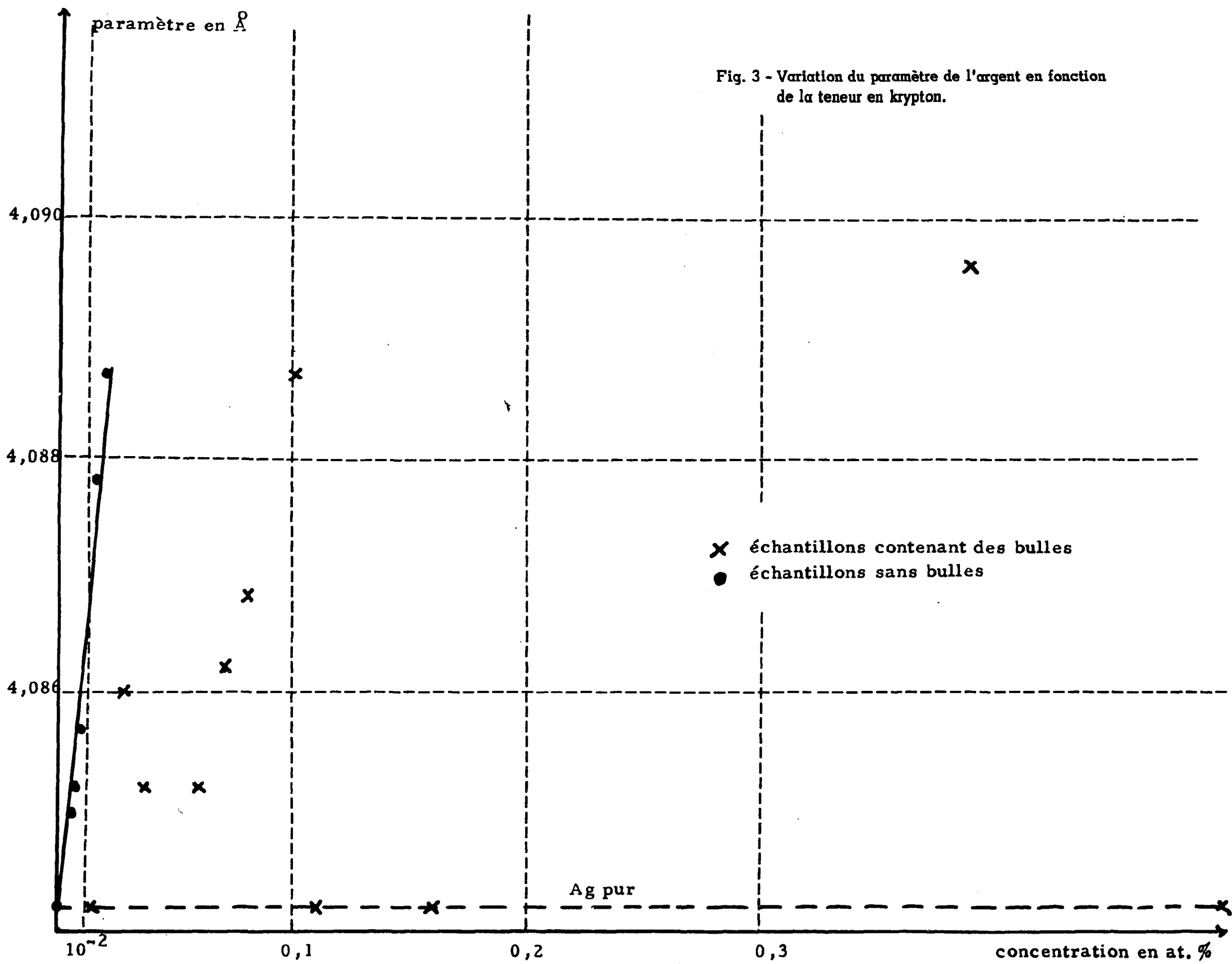


Fig. 2 - Echantillon ne présentant pas de bulles.

Fig. 3 - Variation du paramètre de l'argent en fonction de la teneur en krypton.



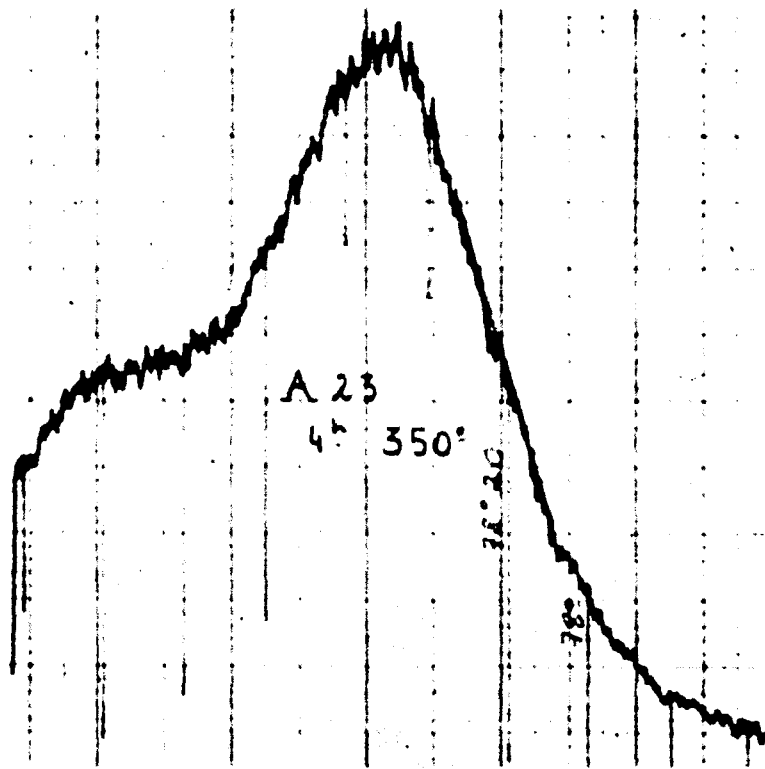
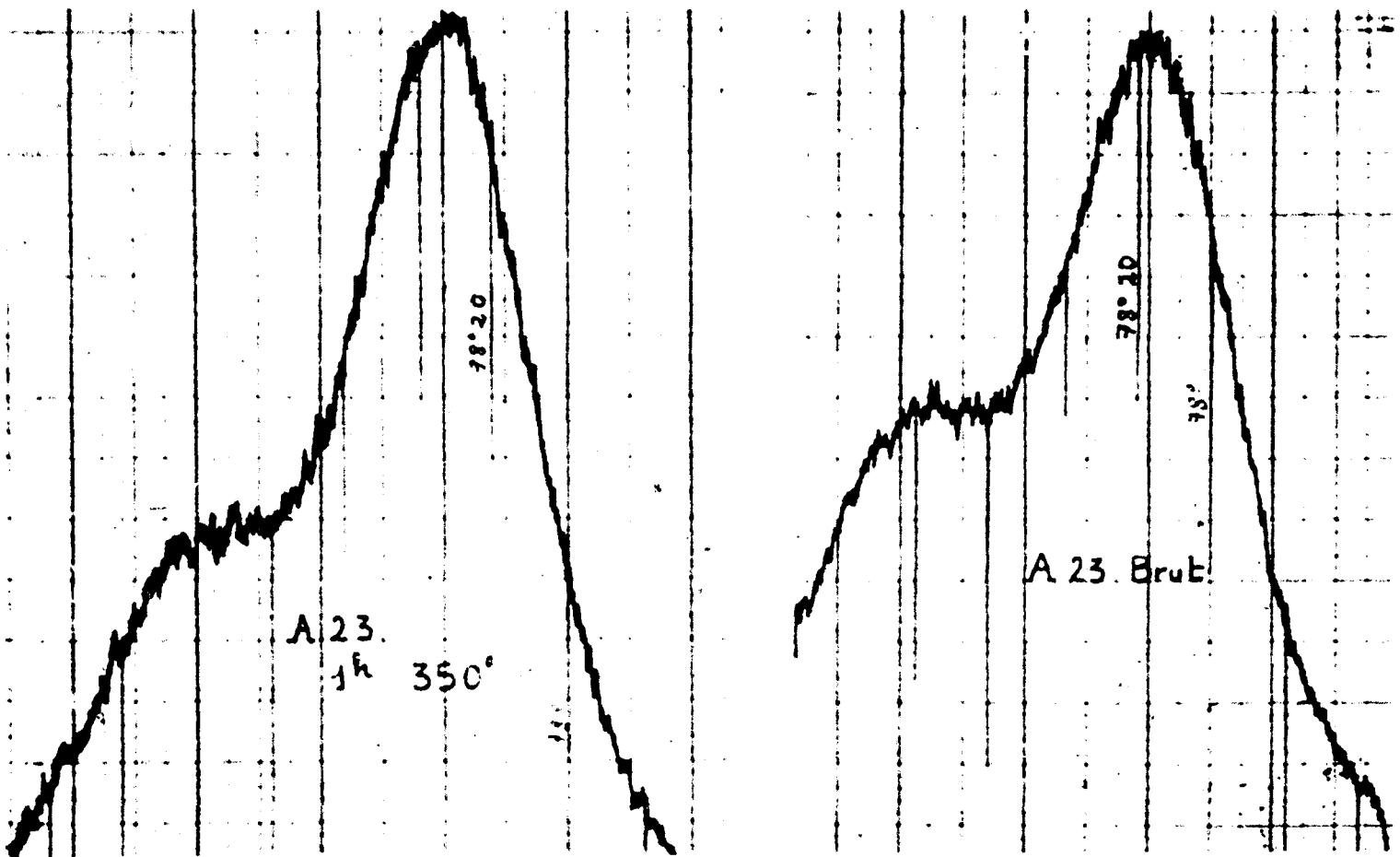
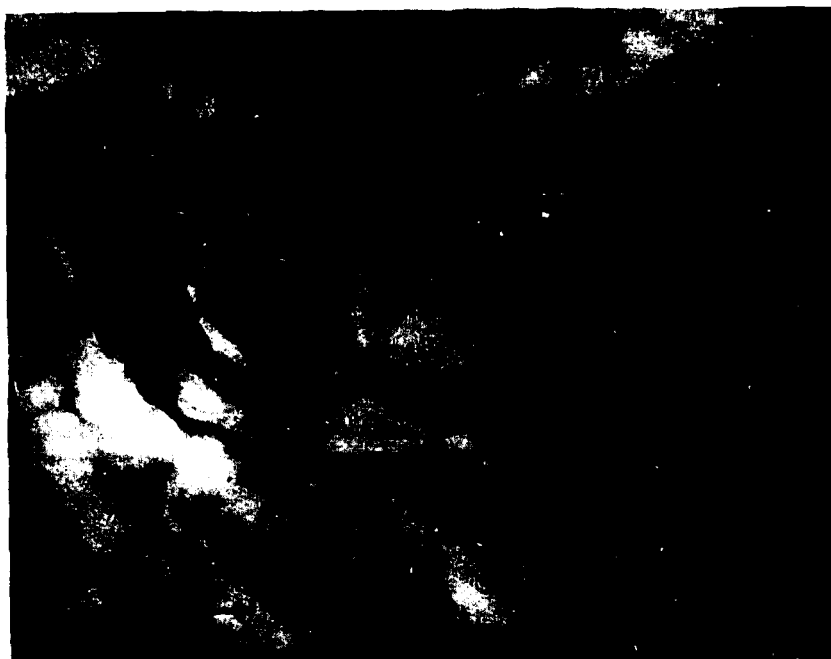


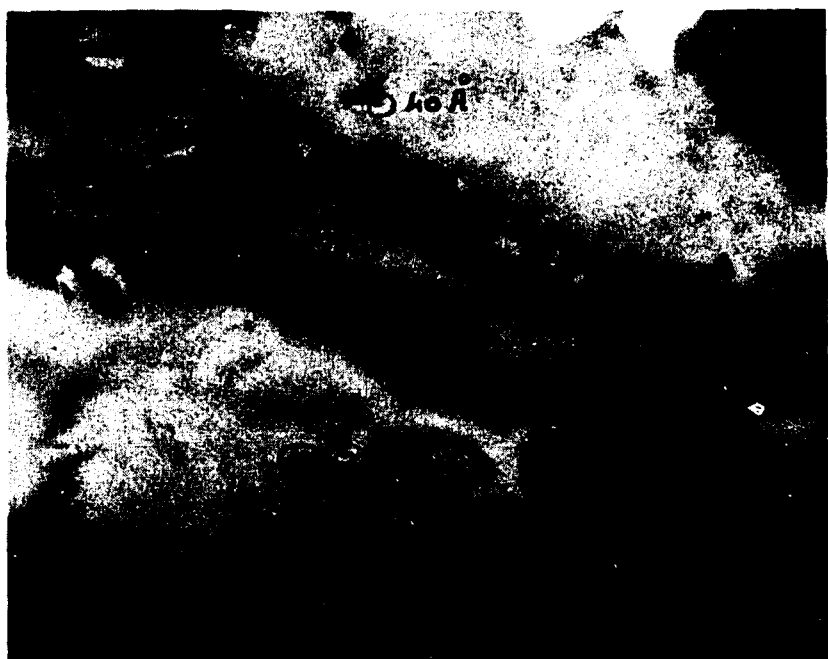
Fig. 4



a)- Echantillon brut de décharge
 $\alpha = 4,0889$

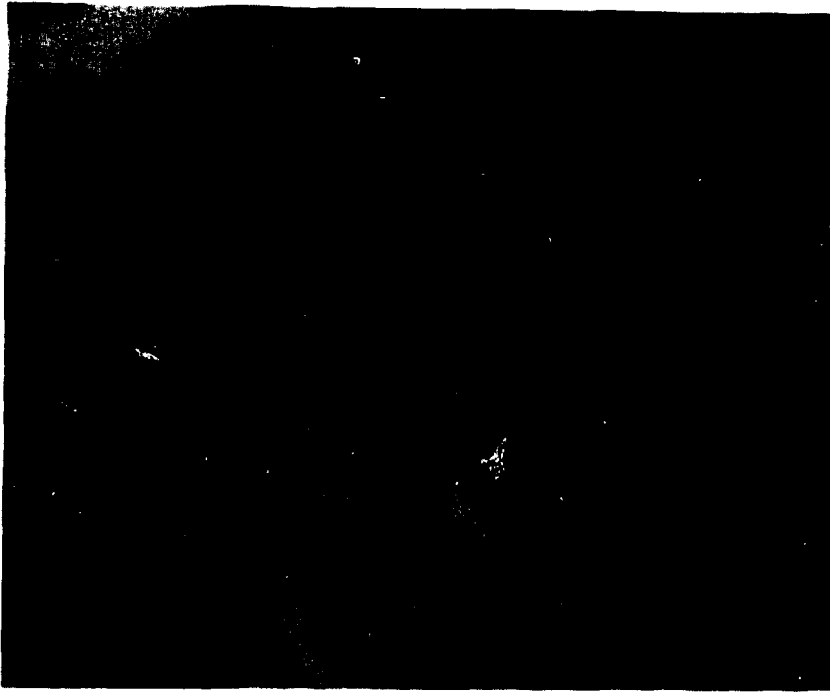


b)- Echantillon recuit 3 h à 250°
 $\alpha = 4,0878$



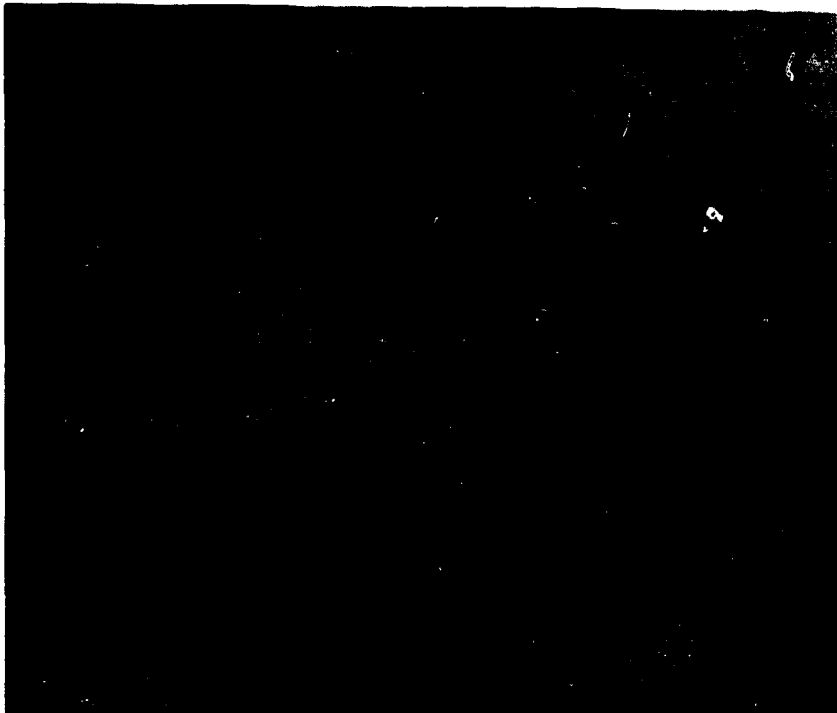
c)- Echantillon recuit 2 h à 350°
 $\alpha = 4,0847$

Fig. 5 - Précipitation du Krypton dans l'Argent lors de la restauration du paramètre cristallin.



a) - Echantillon A 23 brut de décharge

$$\alpha = 4,0896$$



**b)- Echantillon A 23 traité 15 jours
à 300°C**

$$\alpha = 4,0842$$

Fig. 6 - Evolution de l'image électronique lors de la restauration du paramètre cristallin pour un échantillon contenant des bulles.

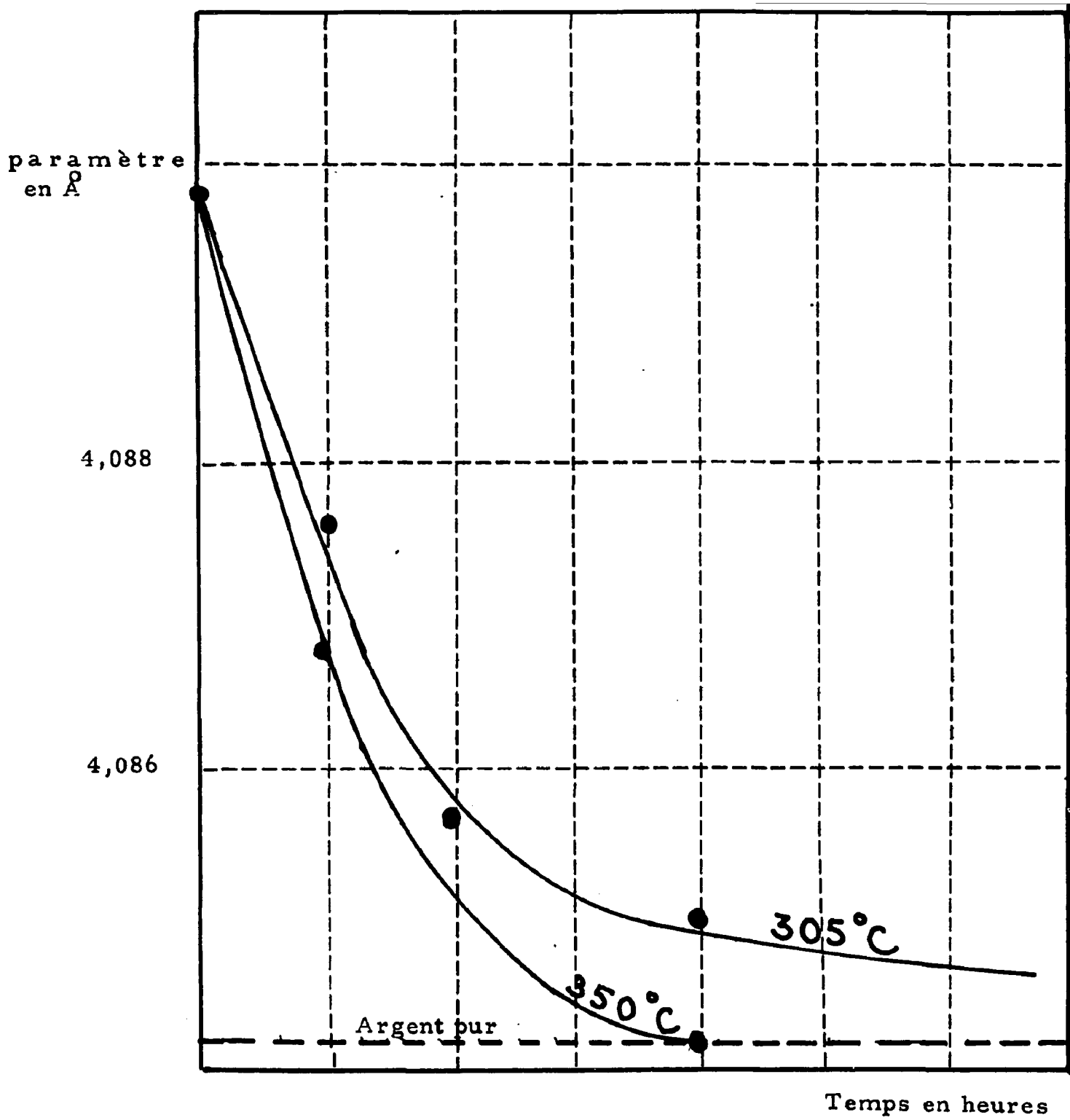
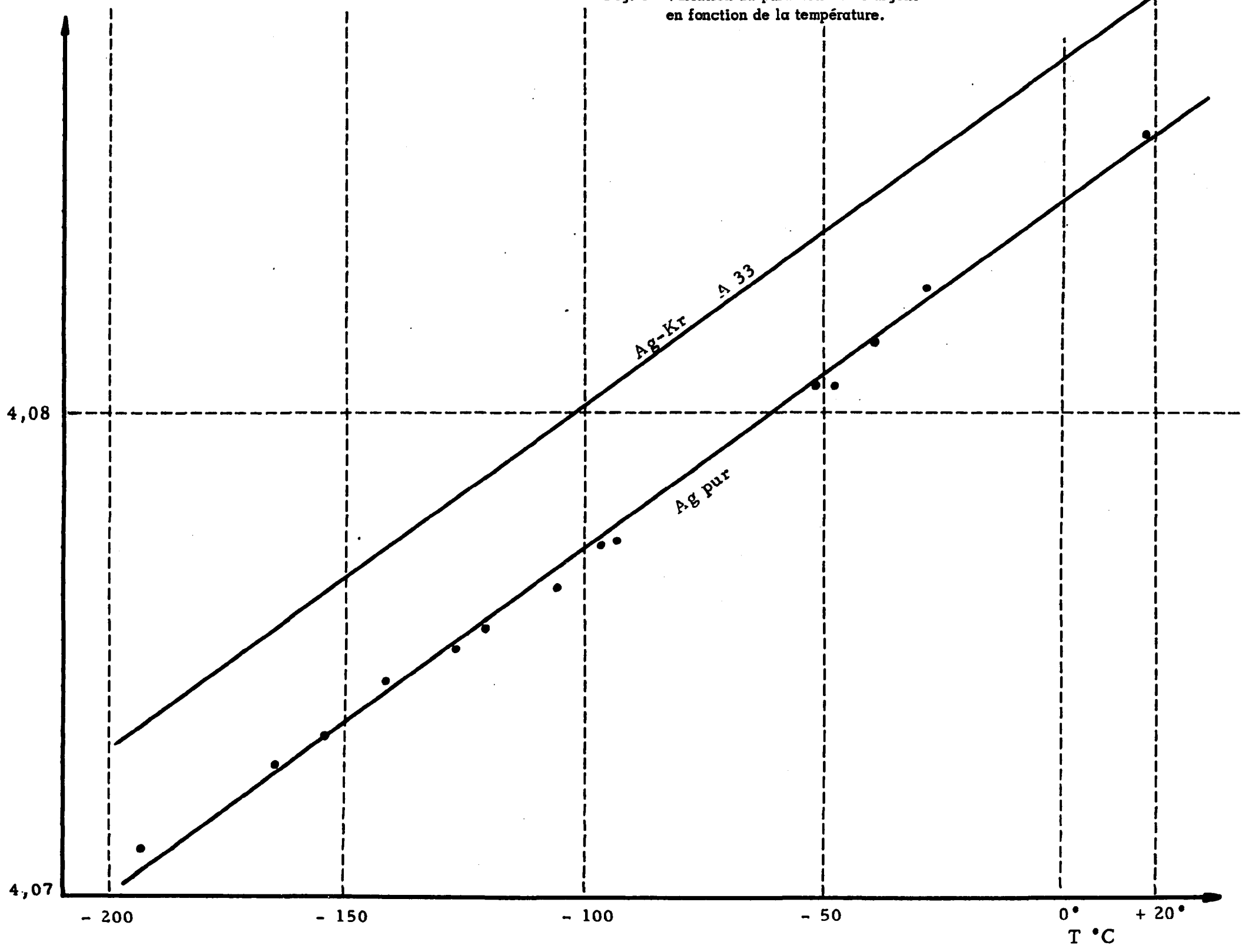
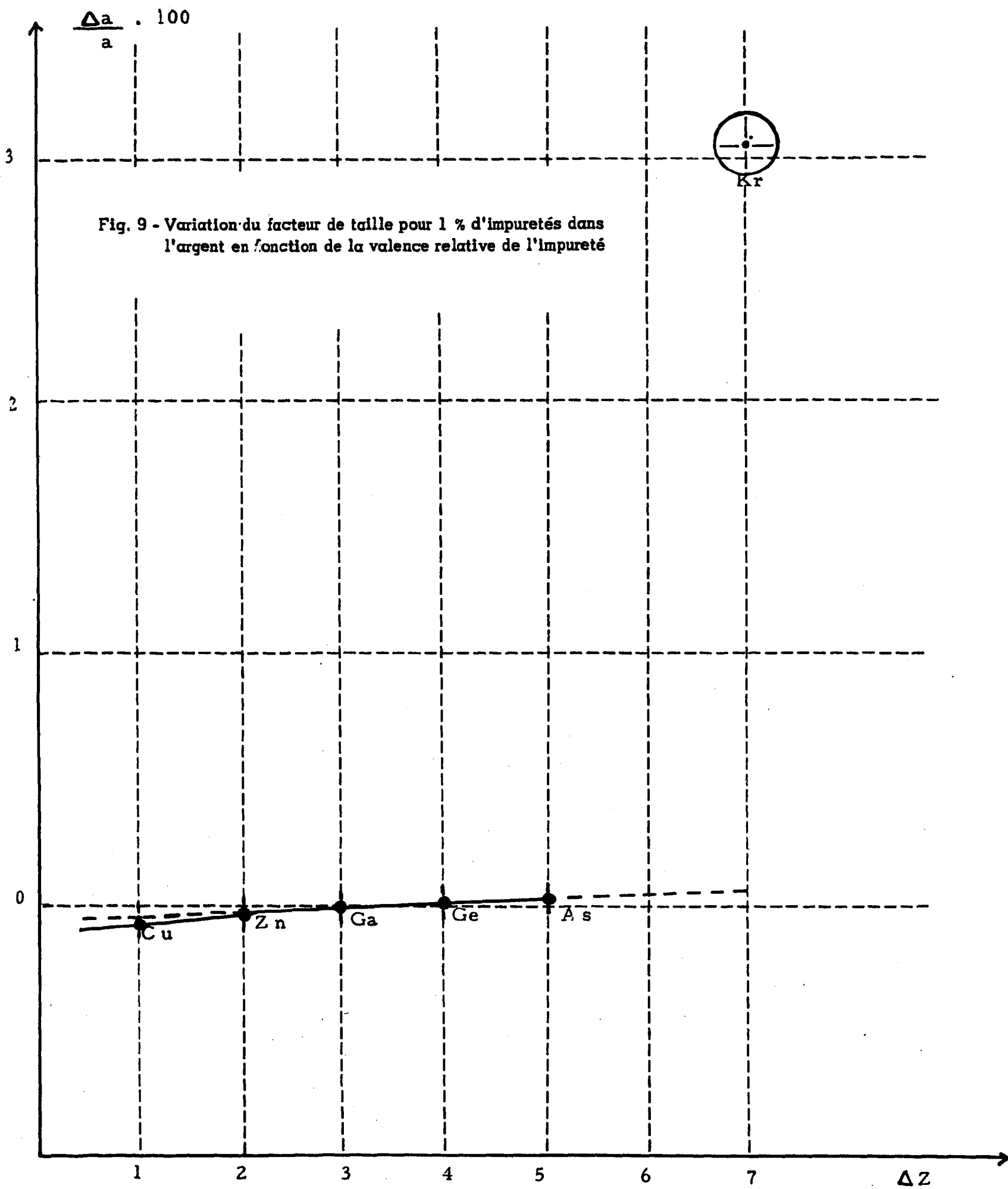


Fig. 7 - Variation du paramètre d'un échantillon Argent-Krypton au cours de recuits.
Echantillon A 23.

Paramètre en Å

Fig. 8 - Variation du paramètre de l'argent en fonction de la température.





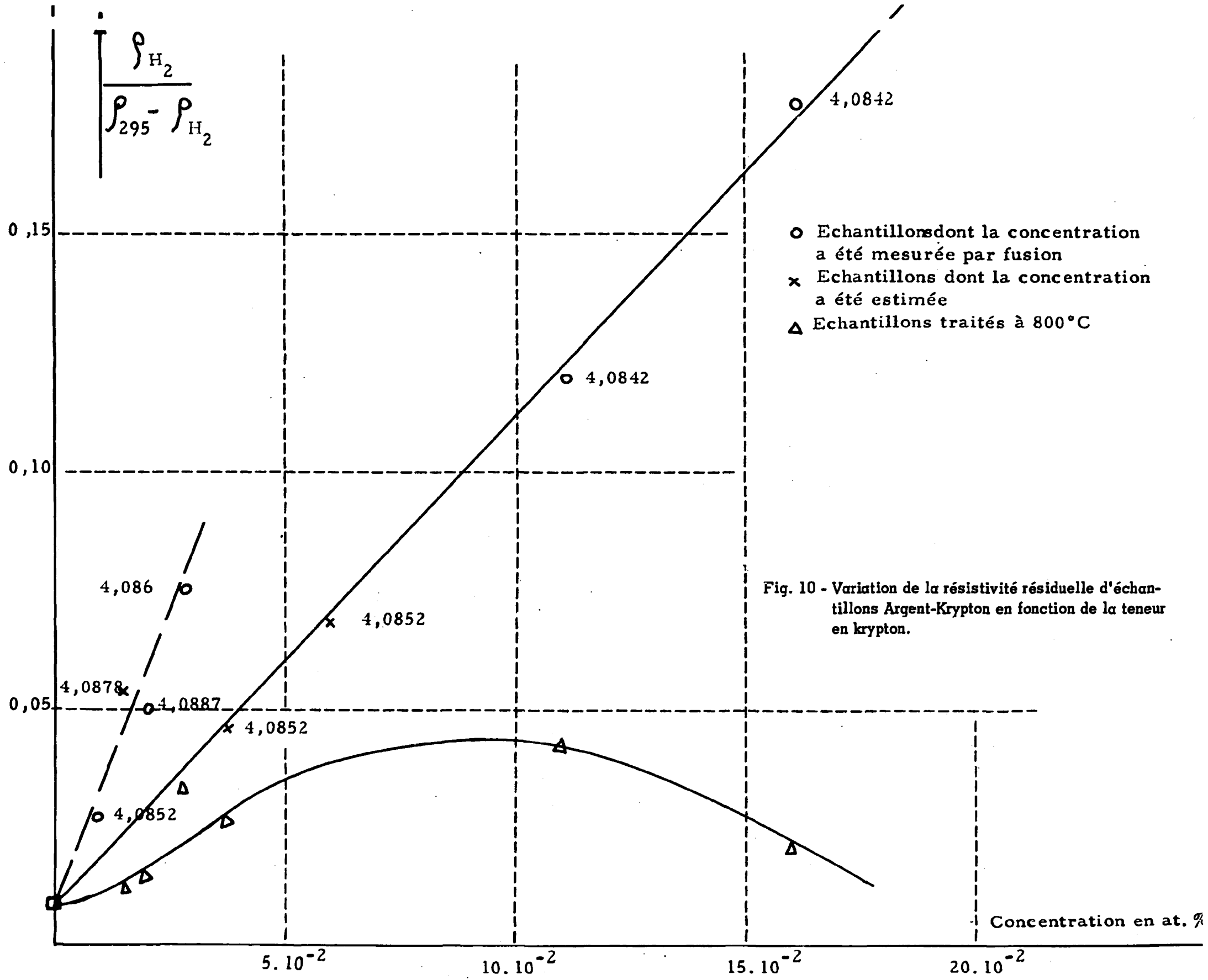


Fig. 10 - Variation de la résistivité résiduelle d'échantillons Argent-Krypton en fonction de la teneur en krypton.

Augmentation atomique de la résistivité

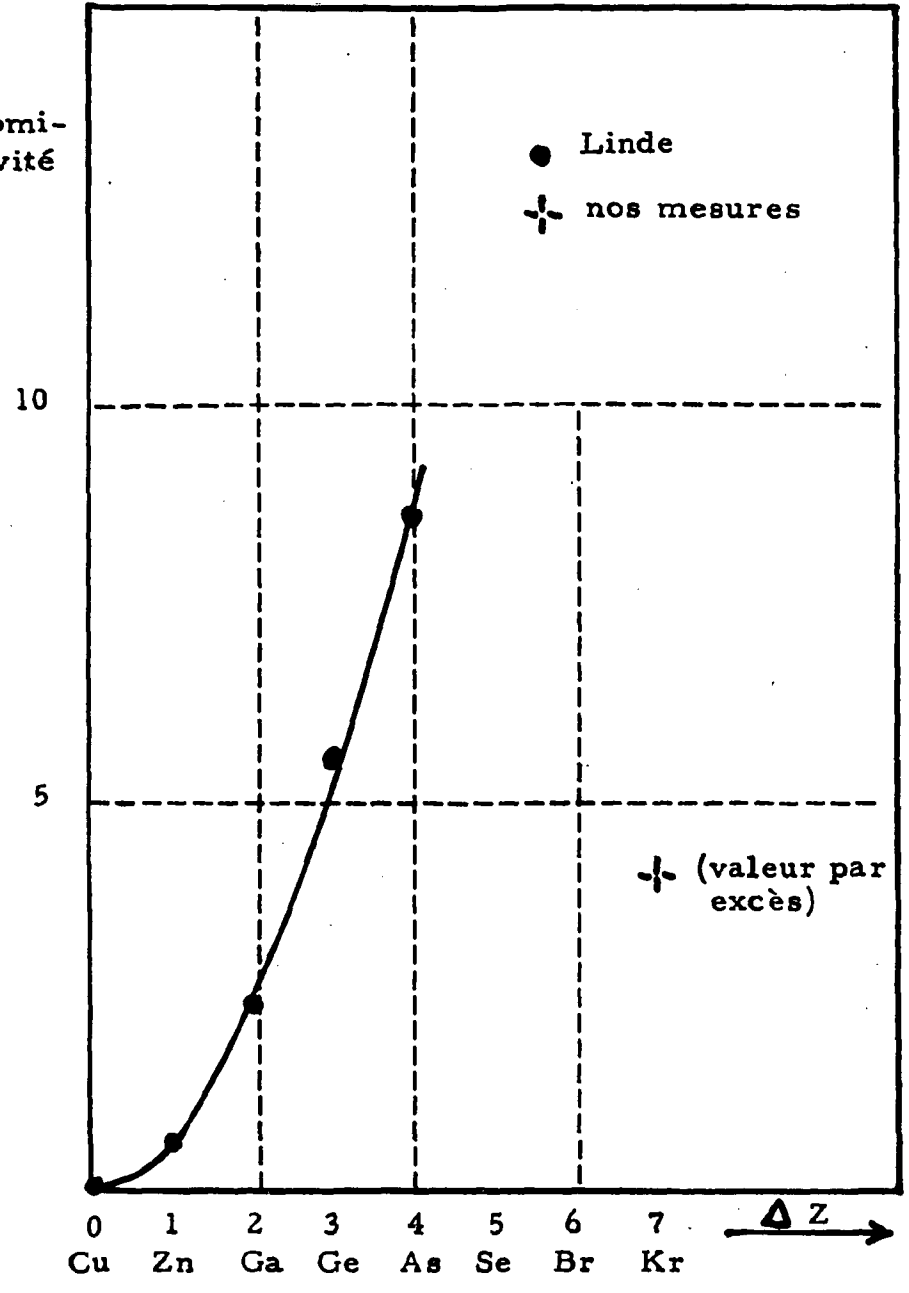
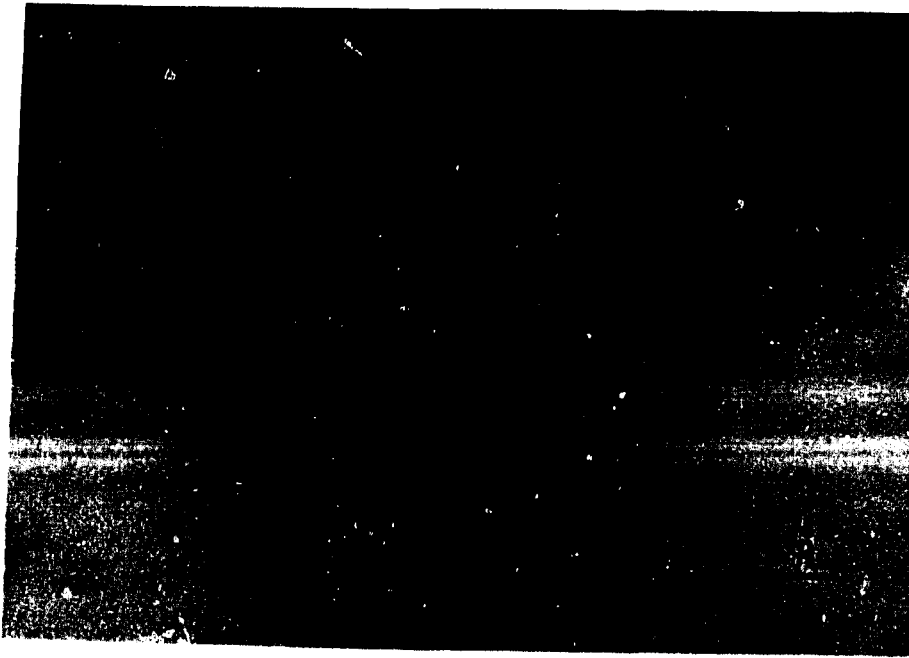
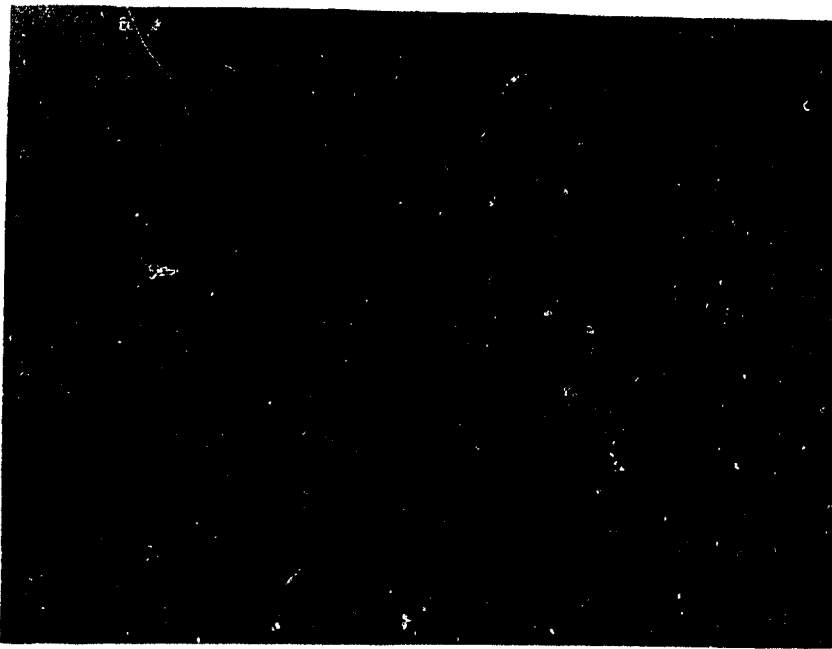


Fig. 11 - Augmentation atomique de la résistivité en fonction de la différence des numéros atomiques de l'impureté et de la matrice argent.



α)- Echantillon A 23 traité à 750°
 $c = 2 \cdot 10^{-2}$ at %



b)- Echantillon A 37 traité à 800°
 $c = 2,8 \cdot 10^{-2}$ at %



c)- Echantillon A 31 traité à 800°
 $c = 0,16$ at %

Fig. 12 - Evolution de la taille et du nombre des bulles en fonction de la concentration.

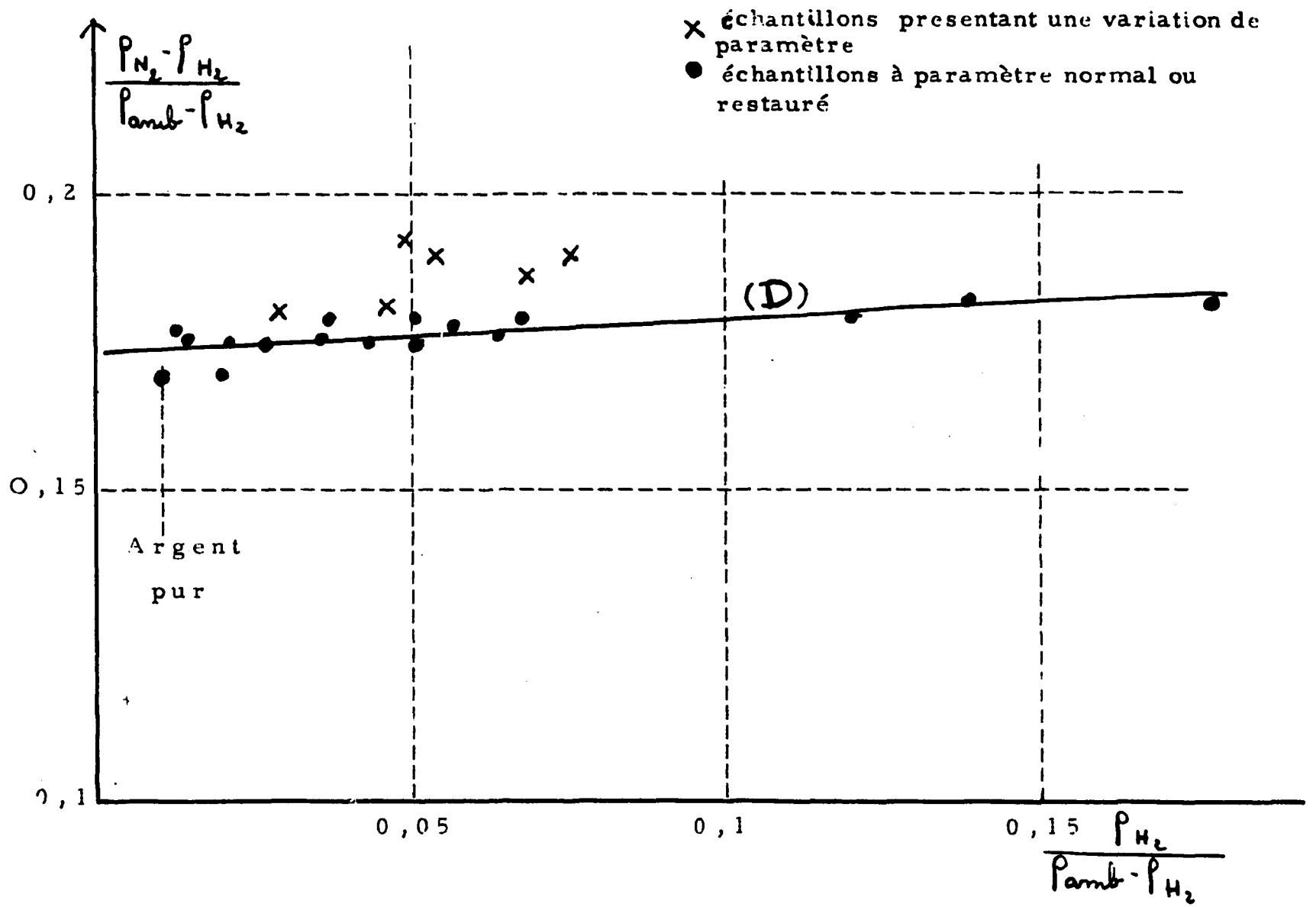


Fig. 13 - Mesures de résistivité à basses températures.
 Loi de température d'échantillons Argent-Krypton.

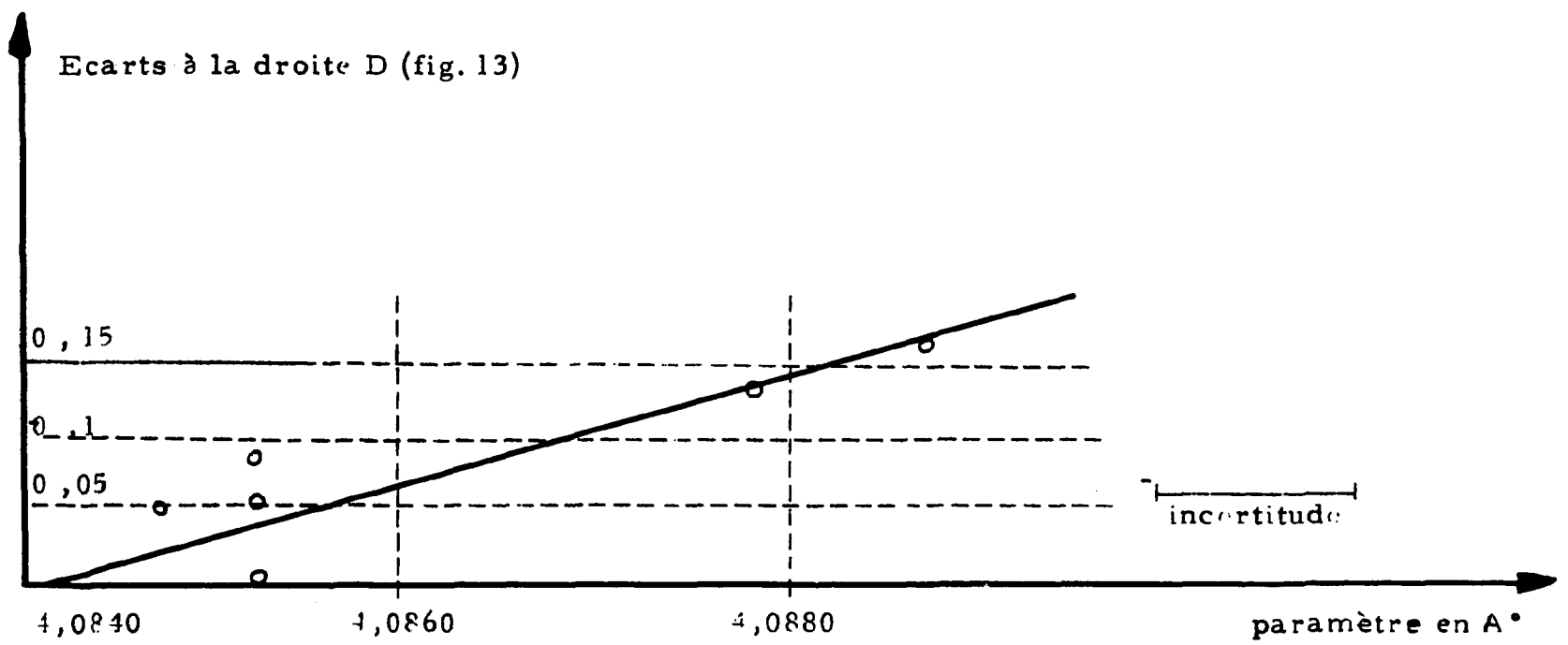


Fig. 14 - Influence du gaz dissous sur la température.

Echantillon A 31

Fig. 15 - Résistivité à haute température.
Intensité de mesure = 0,25 A.

V (en μ V)

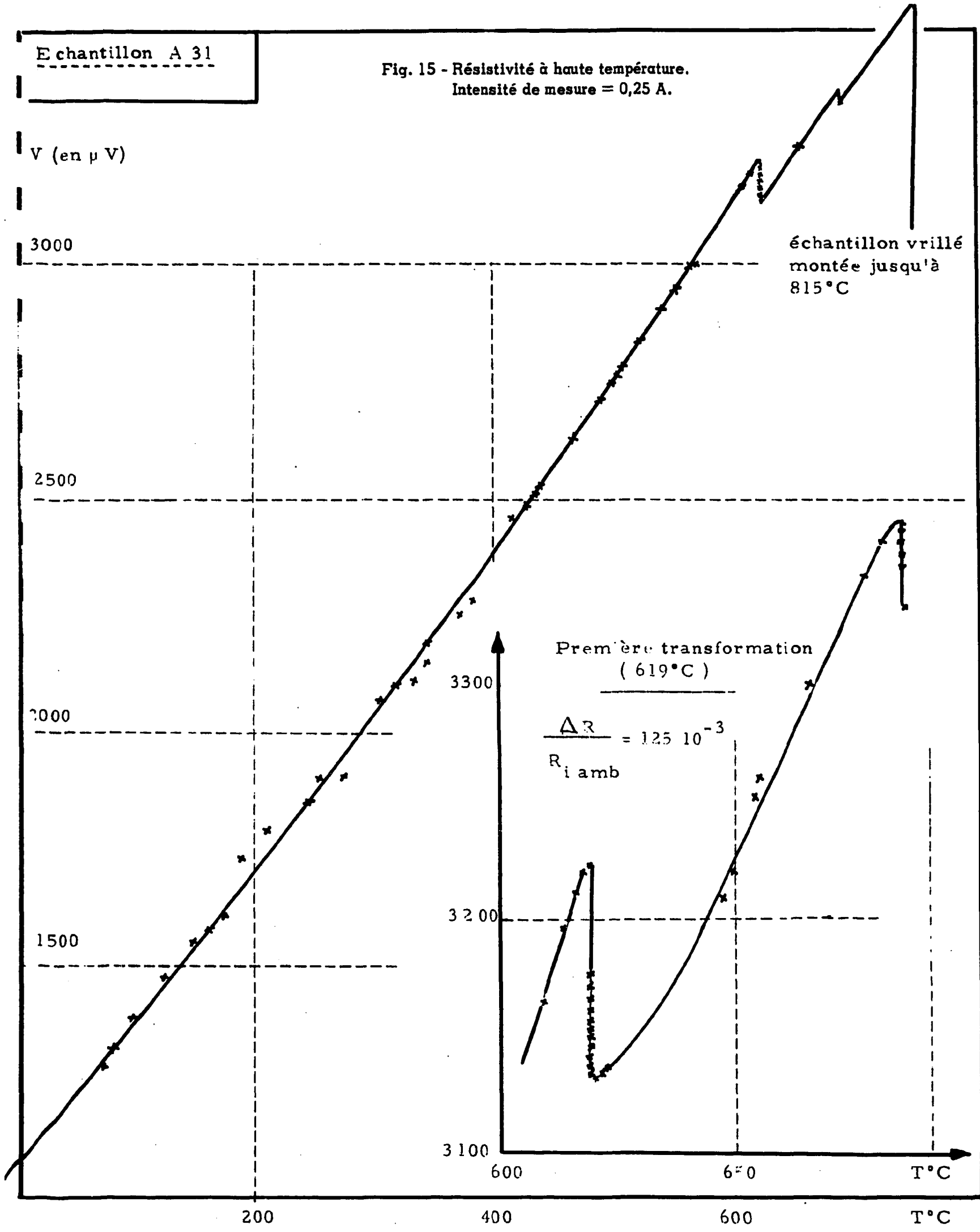
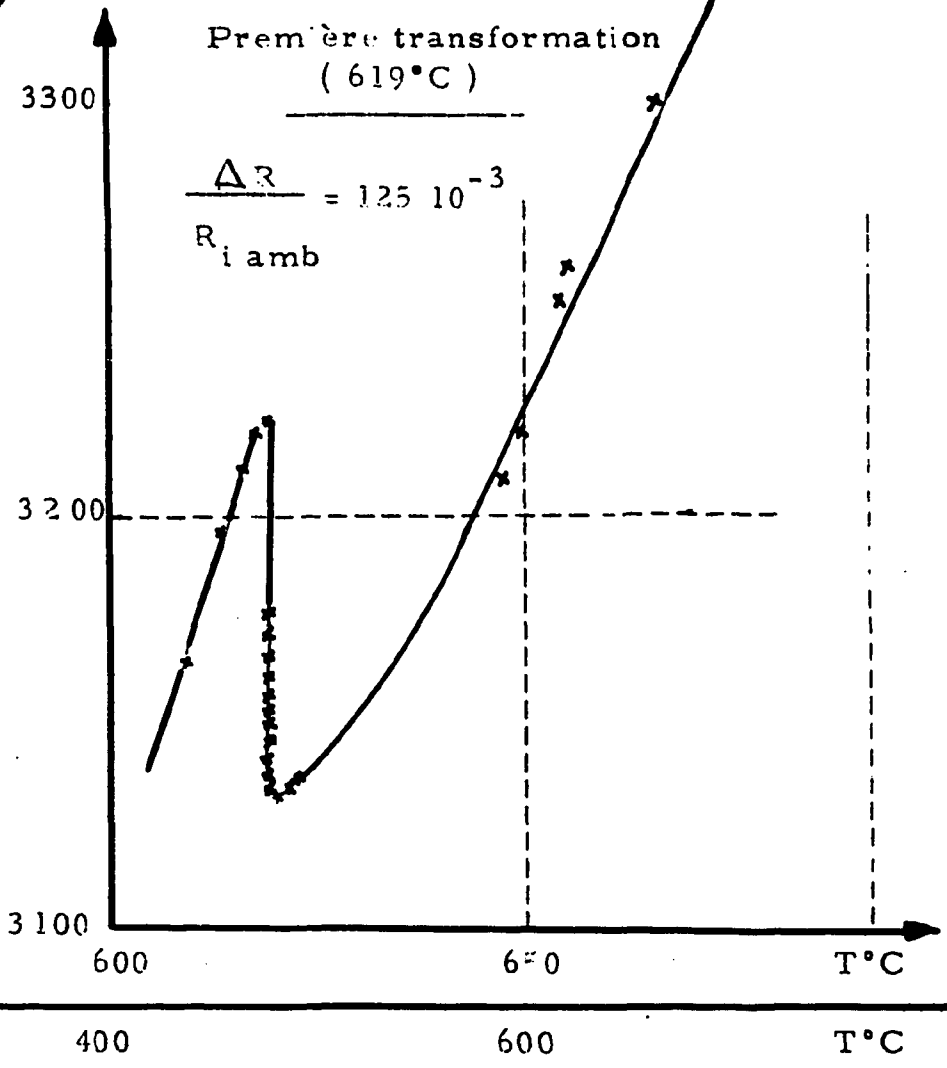
3000

échantillon vrillé
montée jusqu'à
815°C

2500

2000

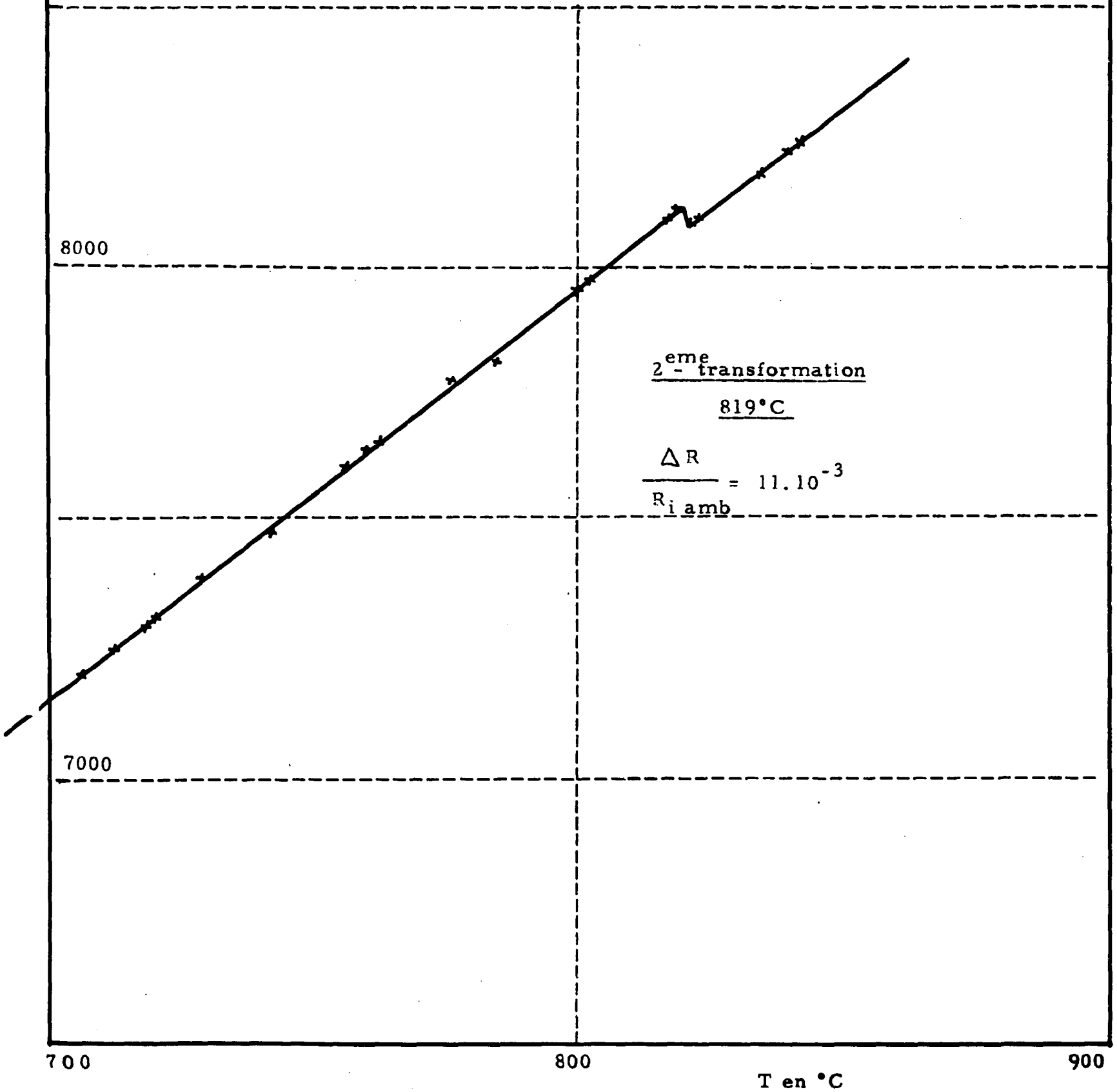
1500



Echantillon A 16

Fig. 16 - Résistivité à haute température -
Echantillon préalablement traité 5 heures
à 700°C - Intensité de mesure 1 A.

V (en μ V)



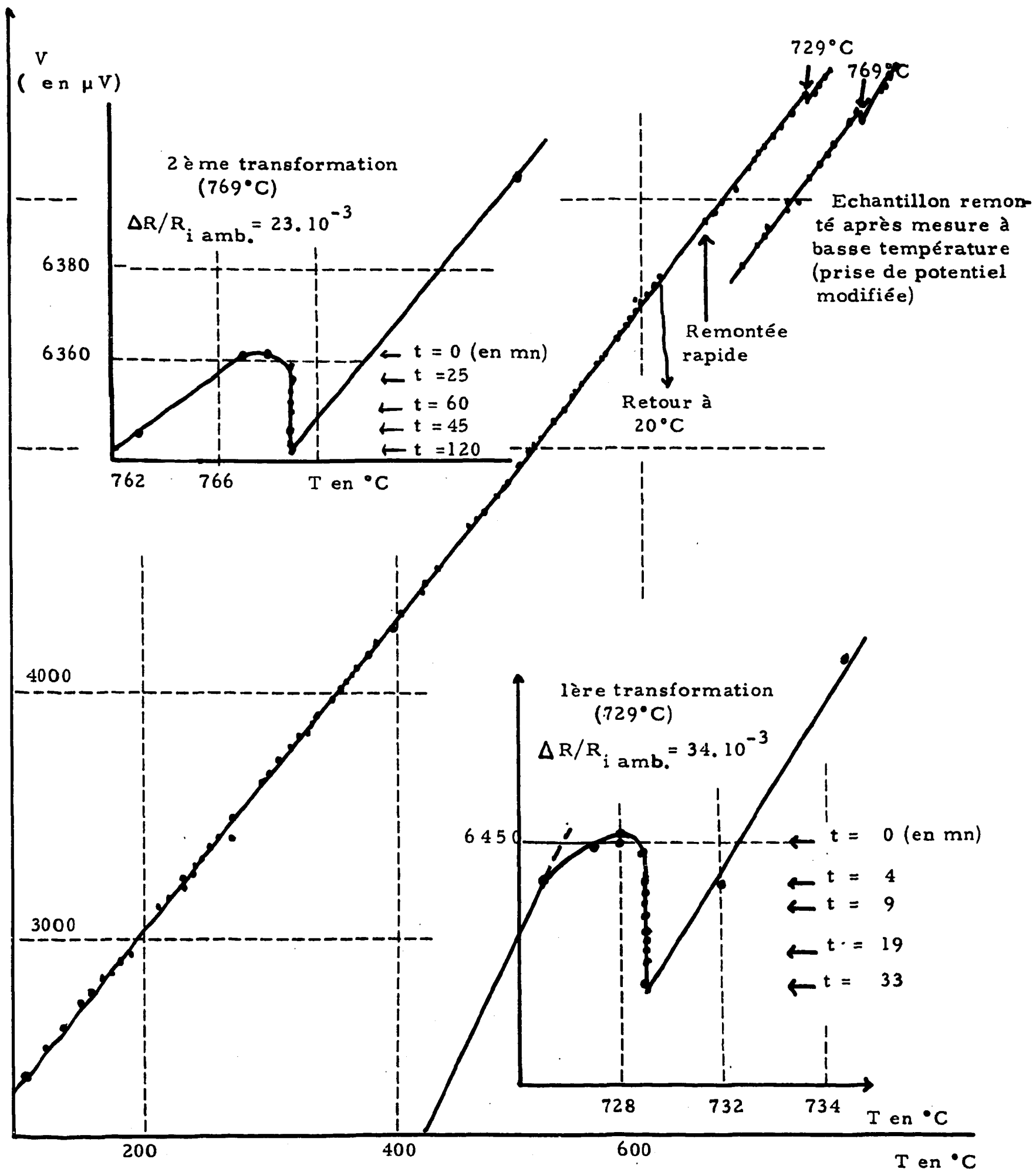
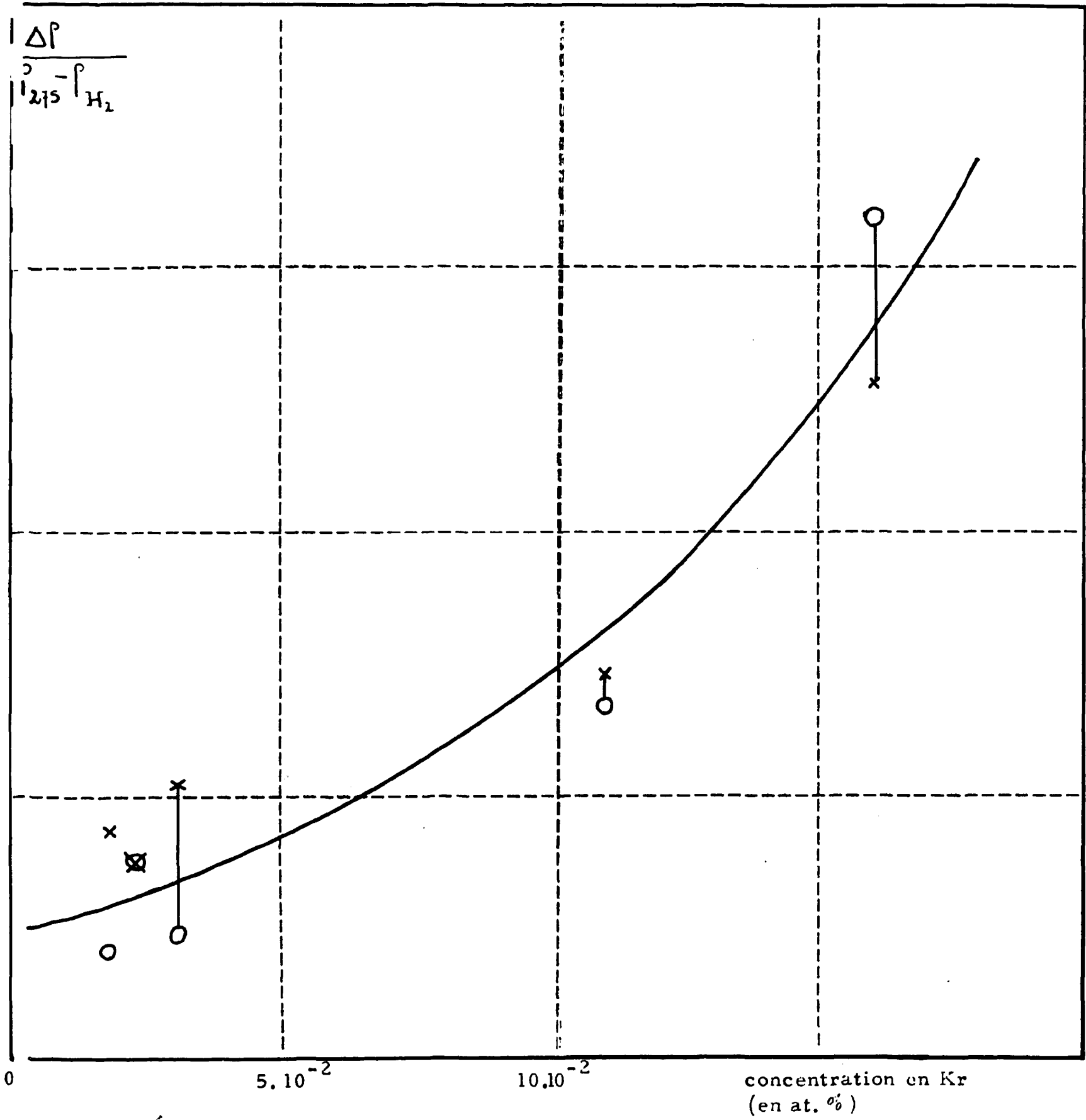


Fig. 17 - Résistivité à haute température -
Echantillon A 33 - Intensité de mesure 0,5 A.

Fig. 18 - Variation de l'amplitude de la première transformation en fonction de la concentration en gaz.





(a) $T = T_2 - \Delta T$



(b) $T > T_2$

Echelle $\underline{1000 \text{ \AA}}$

Fig. 19 - Evolution de la taille des bulles après le passage de la 2ème transformation.



Fig. 20 - Les bulles ancrent les dislocations.

FIN