

T0125
1967/3e C

1967.1 (043)
3^{me} C.

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

Pour l'Obtention du Grade de

DOCTEUR DE SPECIALITE EN PHYSIQUE

(3e Cycle)

par

Serge MARCUCCI

-o0o-

MISE EN EVIDENCE DE LA SUPRACONDUCTIVITE DANS LES SEMICONDUCTEURS
DU SYSTEME Ge-Te PAR MESURE DE CHALEUR SPECIFIQUE ET D'AIMANTATION
A PARTIR DE 0,06°K

-o0o-

Soutenue le 11 Février 1967 devant la Commission d'Examen

L. WEIL - Président
B.B. GOODMAN)
A. LACAZE (Examineurs

L I S T E D E S P R O F E S S E U R S

DOYEN HONORAIRE : M. MORET

D O Y E N : M. WEIL L. Chaire de Thermodynamique

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	NEEL L.	Chaire de Physique Expérimentale	PAUTHENET R.	Professeur à titre personnel
	HEILMANN R.	Chaire de Chimie	VAUQUOIS B.	Chaire de Calcul Electronique
	KRAVTCHEKOV J.	Chaire de Mécanique Rationnelle	SILBER R.	Professeur à titre personnel
	CHABAUTY C.	Chaire de Calcul Différentiel et Intégral	BARBIER J.C.	Chaire de Physique
	PARDE M.	Chaire d'Hydrologie Fluviale	KOSZUL J.L.	Chaire de Mathématiques MPC
	BENOIT J.	Chaire de Radioélectricité	BUYLE-BODIN M.	Chaire d'Electronique
	CHENE M.	Chaire de Chimie Papetière	DREYFUS B.	Professeur à titre personnel
	BESSON J.	Chaire de Chimie	KLEIN J.	Professeur à titre personnel
	FELICI N.	Chaire d'Electrostatique	VAILLANT F.	Professeur à titre personnel
	KUNTZMANN J.	Chaire de Mathématiques Appliquées	ARNAUD P.	Chaire de Chimie MPC
	BARBIER R.	Chaire de Géologie Appliquée	SENDEL P.	Chaire de Zoologie
	SANTON L.	Chaire de Mécanique des Fluides	BARJON R.	Professeur à titre personnel
	OZENDA P.	Chaire de Botanique	BRISSONNEAU P.	Professeur à titre personnel
	FALLOT M.	Chaire de Physique Industrielle	KOFLER F. (Mme)	Professeur à titre personnel
	GALVANI O.	Professeur à titre personnel	BARNOUD F.	Chaire de Biosynthèse de la Cellulose
	MOUSSA A.	Chaire de Chimie Nucléaire	GAGNAIRE D.	Chaire de Chimie Physique
	TRAYNARD P.	Chaire de Chimie Générale	GIRAUD P.	Professeur sans chaire
	SOUTIF M.	Chaire de Physique Générale	GIDON P.	Professeur sans chaire
	CRAYA A.	Chaire d'Hydrodynamique	PERRET R.	Professeur sans chaire
	REULOS R.	Professeur à titre personnel	BARBIER M.J. (Mme)	Professeur sans chaire
	AYANT Y.	Professeur à titre personnel	SOUTIF J. (Mme)	Professeur sans chaire
	GALLISSOT F.	Professeur à titre personnel	COHEN J.	Professeur sans chaire
Mlle	LUTZ E.	Professeur à titre personnel	DEPASSEL R.	Professeur sans chaire
	BLAMBERT M.	Chaire de Mathématiques	ANGLES D'AURIAC	Professeur sans chaire
	BOUCHEZ R.	Professeur à titre personnel	DUCROS P.	Professeur sans chaire
	LLIBOUTRY L.	Professeur à titre personnel	GASTINEL A.	Professeur sans chaire
	MICHEL R.	Chaire de Géologie et Minéralogie	GLENAT R.	Professeur sans chaire
	BONNIER E.	Chaire d'Electrochimie et Electrometallurgie	LACAZE A.	Professeur sans chaire
	DESSAUX G.	Chaire de Physiologie Animale	BARRA J.	Professeur sans chaire
	PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et Electrotechnique	COUMES A.	Professeur sans chaire
	DEBELMAS J.	Chaire de Géologie Générale	DEGRANGE C.	Professeur sans chaire
	GERBER R.	Professeur à titre personnel	PEBAY-PEROULA	Professeur sans chaire
			PERRIAUX J.	Professeur sans chaire
			RASSAT A.	Professeur sans chaire
			ROBERT A.	Professeur sans chaire

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	NAPP-ZINN	DUTTON G.	MATSUSHIMA Y.
-----	-----------	-----------	---------------

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BIAREZ J.P.	CAUQUIS G.	BONNETAIN L.
	DODU J.	BONNET G.	LAURENT P.
	HACQUES G.	BONNIER M.J.	CAUBERT J.P.
	LANCIA R.	KAHANE A.	PAYAN J.J.
Mme	KAHANE J.	DOLIQUE J.M.	Mme BERTRANDIAS F.
	POLOUJADOFF M.	BRIERE G.	FONTANGES R.
	DEPOMMIER P.	DESRE P.	LONGUEUE J.P.
	DEPORTES C.	LAJZEROWICZ J.	NIVAT M.
Mme	BOUCHE L.	VALENTIN P.	SOHM J.C.
	SARROT-REYNAULD	BERTRANDIAS J.P.	ZADWORN Y F.

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	RADELLI	KEYSTON J.	WAKIYAMA T.
-----	---------	------------	-------------

Au cours de ce travail j'ai toujours reçu de la part de Monsieur le Doyen L. WEIL, de Monsieur le Professeur A. LACAZE, et de Monsieur B.B. GOODMAN qui a dirigé mes recherches, un précieux appui et une aide soutenue au point de vue scientifique, moral et matériel. Je tiens à leur en exprimer ici ma plus profonde gratitude.

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

Nous présentons dans ce mémoire une étude expérimentale du comportement à très basses températures du composé Germanium-Tellure avec un léger excès de Tellure.

Ce composé possède à la température ambiante, les caractéristiques d'un semiconducteur fortement dopé à savoir : conduction par trou, nombre élevé de porteurs ($n = 10^{21}$ par cm^3). Cependant et conformément aux prédictions théoriques de M.L. COHEN [1], un comportement supraconducteur apparaît à une température voisine de $0,25^\circ\text{K}$.

Cette supraconductivité est mise en évidence par des mesures de chaleur spécifique et d'aimantation effectuées sur trois échantillons de concentration en tellure légèrement différents.

Après une brève présentation de l'étude théorique de M.L. COHEN sur la possibilité d'une transition semiconducteur-supraconducteur, et des conditions pour qu'une telle transition apparaisse, nous décrivons le montage expérimental que nous avons dû réaliser pour

effectuer des mesures de chaleurs spécifiques à des températures de l'ordre de $0,07^{\circ}\text{K}$. Dans une troisième partie, nous rappelons les techniques expérimentales propres à ces très basses températures notamment en ce qui concerne les étalonnages, et nous discutons de la précision de nos mesures. Dans la dernière partie en fin de ce mémoire, nous présentons les résultats obtenus à partir de nos mesures de chaleur spécifique et d'autres mesures complémentaires (aimantation, résistivité) et nous confrontons ces résultats avec ceux récemment publiés par d'autres auteurs sur ces mêmes alliages.

--- CHAPITRE I ---

ETUDE DE LA SUPRACONDUCTIVITE DANS DES COMPOSES SEMICONDUCTEURS

Un comportement supraconducteur a été mis en évidence dans déjà près de 24 éléments, 300 composés et autant d'alliages métalliques, mais jusqu'à ces dernières années les études entreprises pour trouver un tel comportement dans des semiconducteurs n'ont donné que des résultats négatifs tant sur le plan théorique [2],[3] qu'expérimental [4,5].

Ce n'est qu'en 1963 en effet que M.L. COHEN a repensé la question et en a publié une étude théorique qui aboutit à la conclusion que, moyennant certaines caractéristiques, des composés semiconducteurs peuvent passer à l'état supraconducteur et ce avec une température de transition accessible à l'expérience.

I - 1 - SEMICONDUCTEUR DU TYPE "MULTI-VALLEES"

Les semiconducteurs étudiés par M.L. COHEN sont ceux comme le germanium ou le silicium qui possèdent une structure de bande complexe.

La structure de bande pour un semiconducteur idéal est rappelée ci-dessous.

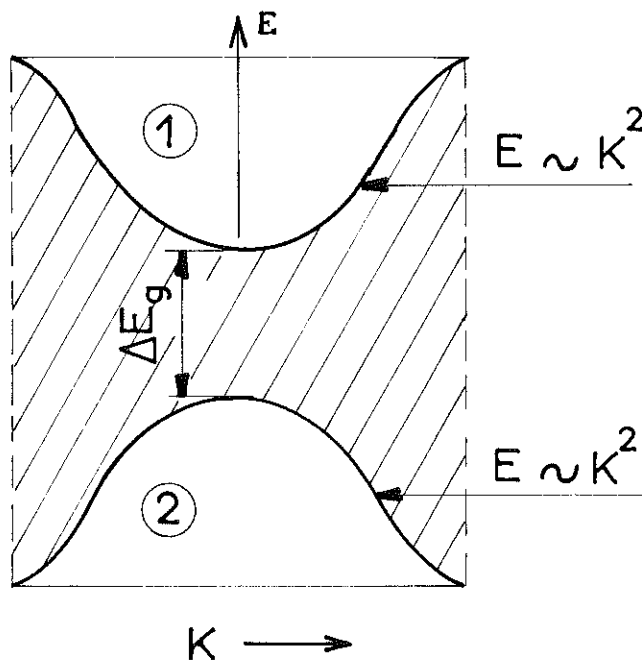


Fig: 1 ① bande de conduction
 ② bande de valence
 ΔE_g largeur de la bande interdite

Dans ce modèle on suppose que les deux bandes de conduction et de valence sont paraboliques ($E \sim K^2$) comme dans le cas de l'électron libre.

La structure de bande réelle est beaucoup plus compliquée. Dans le cas du Germanium et du Silicium par exemple nous pouvons dessiner (fig.(2)) l'allure des bandes de conduction et de valence d'après les travaux de F. HERMAN [6] puis BRUST D et J.C. PHILLIPS [7].

Pour le Germanium, les surfaces d'énergies constantes pour le bas de la bande de conduction sont huit ellipsoïdes

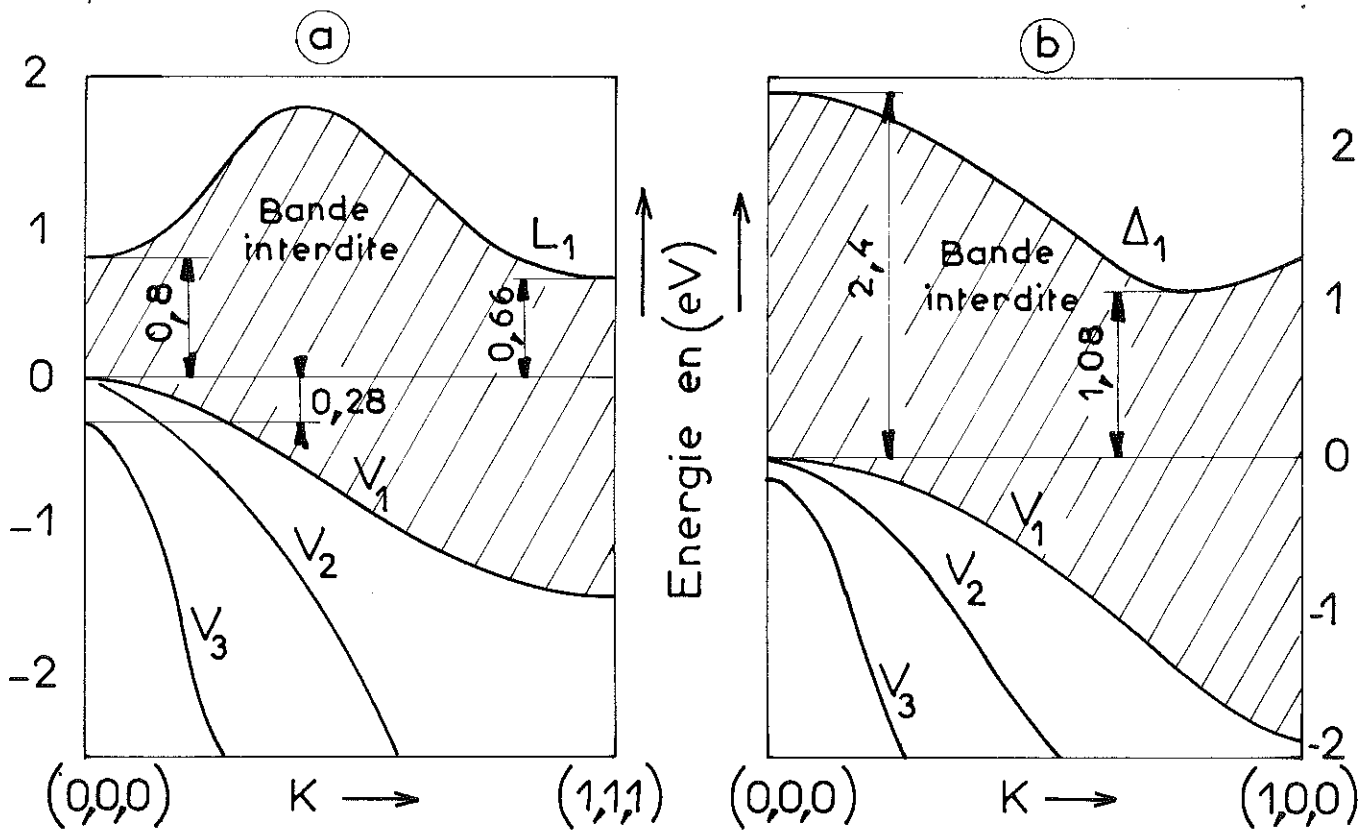


Fig:2 Structure de bandes (a) Germanium (b) Silicium

équivalents dont les grands axes sont orientés suivant les directions $\langle 111 \rangle$.

Les quatre minima (ou vallées) L_1 sont localisés sur le bord de la zone de Brillouin [8]

Pour le silicium, ces mêmes surfaces d'énergie constante sont constituées par six ellipsoïdes équivalents dont les grands axes sont orientés suivants les directions $\langle 1,0,0 \rangle$. Les six minima Δ_1 sont dans ce cas à l'intérieur de la zone de Brillouin (figure (3))

Pour le germanium et le silicium, la structure de bande d'énergie au sommet de la bande de valence consiste en trois bandes ayant leur maxima pour $k = 0$. Deux de ces bandes coïncident pour $k = 0$ mais avec des courbures différentes.

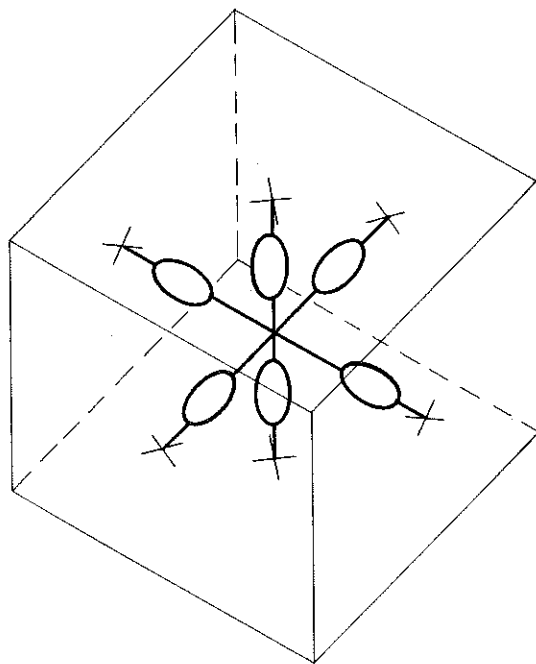


Figure 3 -

Surfaces d'énergie constante dans l'espace de K pour la bande de conduction du silicium.

La troisième se situe un peu au-dessous des deux autres et correspond à une interaction spin-orbite c'est-à-dire à un couplage entre le champ magnétique dipolaire du spin et le moment orbital de l'électron.

Aux deux bandes qui coïncident pour $k = 0$ correspondent évidemment deux sortes de trous que l'on qualifie légers ou lourds suivant la courbure des surfaces délimitant ces deux bandes à leur point de tangence. Nous avons ainsi avec le germanium, les masses efficaces

$$m_1^* = 0,3 m_e \text{ pour la bande } V_1$$

$$m_2^* = 0,04 m_e \text{ pour la bande } V_2$$

m_e étant la masse de l'électron

II - 2 - *CONDITION D'EXISTENCE D'UN ETAT SUPRACONDUCTEUR DANS CES SEMICONDUCTEURS*

BARDEEN COOPER et SCHRIEFFER [9] ont donné en 1957 une description microscopique de l'état supraconducteur qui permet d'expliquer avec une bonne précision l'évolution des différents paramètres caractéristiques de cet état. Selon cette théorie, la différence entre l'état normal et l'état supraconducteur d'un échantillon est due à l'existence d'une forte interaction attractive

entre des paires d'électrons de nombres d'ondes opposés k et $-k$ et de spins opposés, par l'intermédiaire de phonons virtuels.

Cette interaction peut être décrite de la façon suivante. Un électron en se déplaçant crée une fluctuation de charge qui affecte l'oscillation des ions en d'autre terme, un phonon est créé. La fluctuation additionnelle des ions à son tour agit sur un autre électron, c'est-à-dire que le phonon est absorbé par ce deuxième électron.

Ces phonons émis puis réabsorbés ont une durée de vie très courte ($\approx 10^{-7}$ secondes [10]) et n'existent que comme moyen d'échange ; on les appelle phonons virtuels.

Bande d'énergie interdite dans un supraconducteur

Avec cette théorie, B.C.S. sont les premiers à donner une expression mathématique de cette bande interdite (gap d'énergie). Nous allons considérer un aspect du problème qui nous intéresse particulièrement: L'évolution de cette bande interdite avec la température.

Lorsque la température passe de 0°K à $T^\circ\text{K}$, certains électrons sont excités et passent d'un état d'énergie inférieur à l'énergie de Fermi E_F , à un état d'énergie supérieur à E_F .

Dans le cas d'un métal normal, l'occupation des états d'énergie est donnée par la fonction de Fermi

$$f(\epsilon_k) = \frac{1}{C \beta \epsilon_k + 1} \quad (\text{I.1})$$

où $\epsilon_k = W_k - E_f$ est l'énergie d'excitation d'un électron par rapport à l'énergie de Fermi,

$$\text{et } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Dans le cas d'un supraconducteur l'occupation d'un état k' par un électron singulier interdit toute interaction entre paires d'électrons $(k, -k)$ et $(k', -k')$.

B.C.S. écrivent une expression de l'énergie libre F pour le système

$$F = U - Ts \quad (1.2)$$

L'énergie U est essentiellement fonction des quantités suivantes :

f_k probabilité d'occupation de l'état k ou $-k$ par un seul électron,

h_k probabilité d'occupation des état k et $-k$ par une paire d'électron.

ϵ_k énergie d'excitation d'une particule par rapport au niveau de Fermi.

$V_{kk'}$ paramètre d'interaction totale entre une paire d'électrons $(k, -k)$ et une autre $(k', -k')$.

En minimisant cette énergie libre F par rapport à f_k et h_k on obtient les conditions d'équilibre pour une température donnée.

B.C.S. obtiennent alors pour f_k la forme suivante :

$$f_k = \frac{1}{C^2 E_K + 1}$$

$$= f(E_K) \text{ d'après (I.1)}$$

où $E_K = (\epsilon_K^2 + \Delta_K^2)^{1/2}$.

Ainsi les particules simples, et les paires excitées forment un système de Fermions, obéissant à la fonction de distribution $f(E_k)$.

Enfin quand $\epsilon_k \rightarrow 0$ par valeurs positives, $E_K \rightarrow \Delta_k$ pour les électrons, et quand $\epsilon_k \rightarrow 0$ par valeurs négatives, $E_K \rightarrow -\Delta_k$ pour les électrons. Ainsi apparaît une bande d'énergie interdite située de part et d'autre de la surface de Fermi et de largeur égale à $2\Delta_K$. L'expression trouvée pour Δ_k est la suivante :

$$\Delta_k = k' \frac{V_{kk'}}{2E_{k'}} \Delta_{k'} \tanh \frac{E_{k'}}{2KT} \quad (1.9)$$

C'est cette expression de la bande interdite qui constitue le point de départ de l'étude de Cohen.

Rappelons que pour y parvenir nous n'avons pas utilisé la simplification que proposent B.C.S. dans leur théorie et qui consiste à considérer le terme d'interaction $V_{kk'}$.

comme étant égal à une constante V quelles que soient les valeurs de k et de k' pour lesquelles l'énergie E_k (ou $E_{k'}$) est inférieure en valeur absolue, à l'énergie moyenne des phonons $\hbar\omega$, simplification qui aboutit à un comportement isotrope de la bande interdite.

Avec la supposition supplémentaire que $V = 0$ pour toutes valeurs de k telles que $|E_k| > \hbar\omega$, B.C.S. obtiennent à partir de (I, 9) en changeant la somme en intégrale :

$$\Delta_k = \int_0^{\hbar\omega} \frac{\Delta_{k'}}{E_{k'}} \cdot N(0) \cdot V \cdot \tanh\left(\frac{E_{k'}}{2KT}\right) d\varepsilon$$

Expression qui aboutit à la détermination de la température critique T_c pour un supraconducteur

$$T_c = \frac{1,14}{k} \cdot \hbar\omega \cdot e^{-1/N(0)V}$$

où $N(0)$ représente la densité d'états à la surface de Fermi. Notons dès à présent, l'importance du facteur $N(0)V$ sur la température critique.

Si l'on considère dès lors que la plupart des études théoriques faites sur les semiconducteurs dans le but d'y mettre en évidence une transition supraconductrice se rapportaient à un modèle simplifié de semiconducteurs quant à la structure de bande (bandes de conduction et bande de valence à une seule vallée (fig.1)), il n'est pas étonnant que les résultats obtenus aient été négatifs, vu la faible densité d'état à la surface de Fermi mise en jeu. Pour augmenter le paramètre $N(0)V$, il faudrait alors avoir une forte interaction attractive entre électrons. M.L. Cohen considère

donc un système à p vallées ($p = 4$ pour le germanium) et hautement doppé : $n = 10^{20}$ porteurs par cm^3 . Il considère qu'un semiconducteur avec p vallées équivalentes peut être traité comme un supraconducteur avec un gap d'énergie Δ_k dans l'expression duquel interviendrait à la fois les processus d'interaction, à l'intérieur d'une même vallée, et entre deux vallées différentes.

Ce qui s'écrirait alors en reprenant la relation (1.9) établie plus haut :

$$\Delta_k = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{k'} \Delta_{k'} \frac{V_{kk'}}{E_{k'}} \tanh\left(\frac{E_{k'}}{2KT}\right)}_{\substack{k \text{ et } k' \text{ dans une même} \\ \text{vallée}}} + \underbrace{\frac{p-1}{2} \sum_{k'} \Delta_{k'} \frac{V_{kk'}}{E_{k'}} \tanh\left(\frac{E_{k'}}{2KT}\right)}_{\substack{k \text{ et } k' \text{ dans des} \\ \text{vallées différentes}}}$$

(1.10)

Les indices ra et er sont employés suivant que l'on désigne une interaction intra-vallée ou une interaction inter-vallée.

Le passage de la somme sur k' à une intégration sur $q = |k - k'|$ et sur $\xi_{k'}$ donne

$$\Delta_k = \frac{\Omega}{8\pi^2} \int \frac{\Delta_{k'}}{E_{k'}} \left[\frac{1}{v\hbar} \int \frac{|k+k'|}{|k-k'|} qV^{ra} dq + \frac{p-1}{v\hbar} \int \frac{|k+k'|}{|k-k'|} qV^{er} dq \right] \cdot \tanh\left(\frac{E_{k'}}{2KT}\right) d\xi_{k'}$$

avec Ω : volume du cristal

v : vitesse $\frac{\hbar k}{m^*}$ des porteurs.

En posant $D_k = (k/k_F) \Delta_k$ et $D_{k'} = (k'/k_F) \Delta_{k'}$, M.L. Cohen obtient une expression de la forme

$$D_k = \int \frac{D_{k'}}{E_{k'}} K(c, \delta) \tanh \frac{E_{k'}}{2k_B T} d\xi_{k'}$$

où $c = k/k_F$ et $\delta = \hbar\omega/E_F = (\xi_k - \xi_{k'})/E_F$.

et E_F et k_F sont : l'énergie et le nombre d'onde de Fermi pour une concentration en porteurs donnée.

Nous remarquons que le noyau $K(c, \delta)$ représente le paramètre $N(0)V$ de la théorie de B.C.S., et peut être décomposé en la somme de deux termes d'après (I.10)

$$K(c, \delta) = K^{ra}(c, \delta) + K^{er}(c, \delta).$$

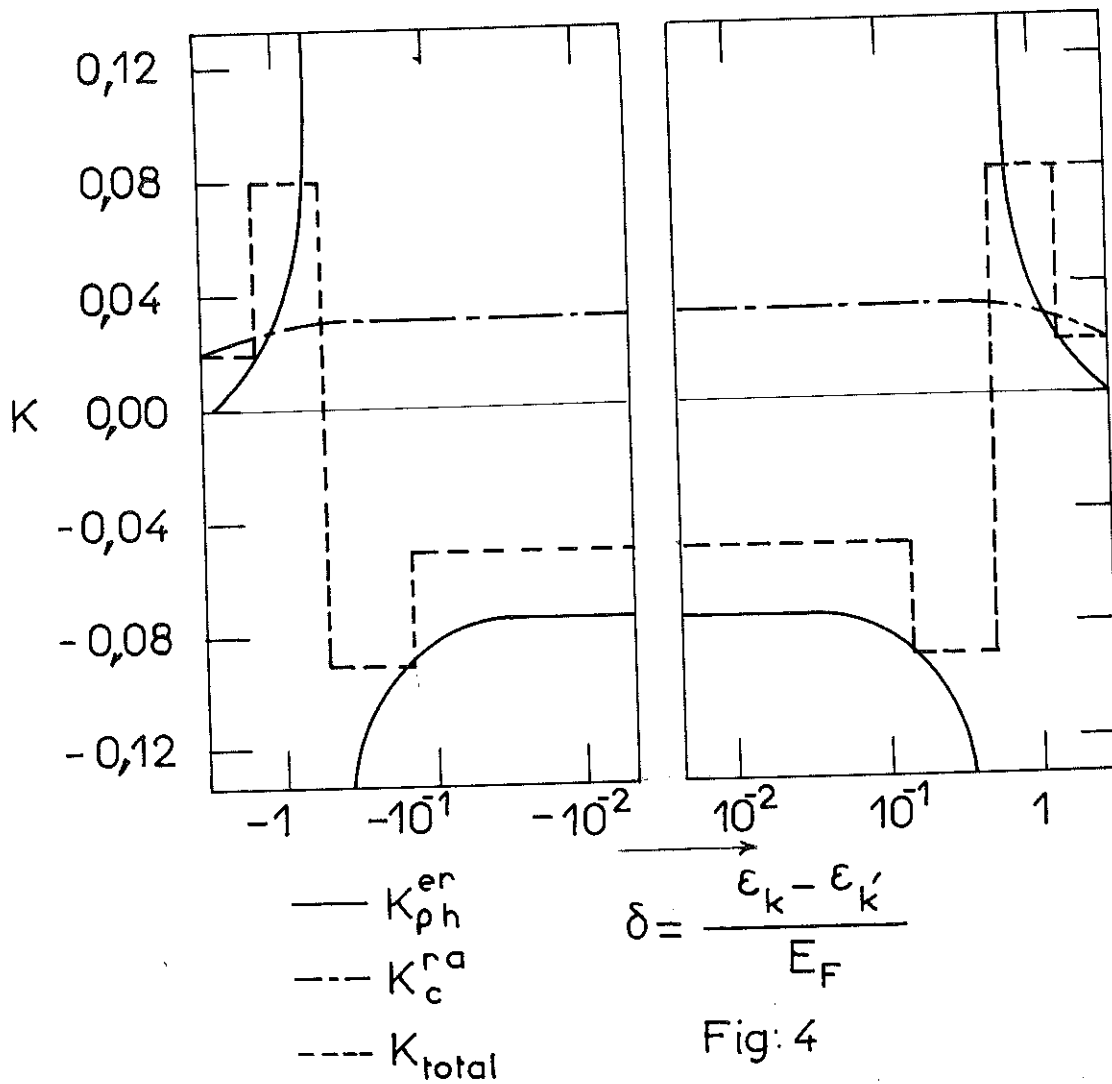
En suivant la théorie de B.C.S., nous devons considérer les termes V^{ra} et V^{er} à leur tour comme étant composés chacun de deux termes dus :

- l'un à une interaction attractive par l'intermédiaire d'un phonon entre les porteurs, (V_{ph}^{ra} et V_{ph}^{er})
- l'autre à une interaction coulombienne répulsive (V_C^{ra} et V_C^{er})

Ceci donne pour $K(c, \delta)$

$$K(c, \delta) = K_C^{ra} + K_{ph}^{ra} + K_C^{er} + K_{ph}^{er}$$

L'étude systématique de toutes les interactions conduit à des expressions très complexes pour ces quatre termes.



- L'interaction coulombienne intra-vallée est prédominante ce qui entraîne $K_c^{ra}(c\delta) \gg K_{ph}^{ra}(c, \delta)$
- L'interaction coulombienne inter-vallée est beaucoup plus faible que l'interaction coulombienne intra-vallée.
- Enfin, la plus grande contribution à $K(c, \delta)$ est le terme K_{ph}^{er} provenant d'une forte interaction attractive inter-vallée.

Fig. 4 nous représentons l'allure de K_{ph}^{er} et de K_c^{ra} (auquel a été ajouté K_c^{er}) en fonction de δ pour $c = 1$.

Le fait que la plus grande contribution au noyau $K(c, \delta)$ est due à une interaction attractive implique qu'un état supraconducteur peut exister dans le cas du germanium considéré. La température de transition théoriquement serait de l'ordre de $0,005^\circ\text{K}$.

Le cas d'un alliage Germanium-Silicium (15%AT de Si) sensiblement traité de la même façon (les 4 vallées L_1 du Ge ne peuvent plus être considérées comme équivalentes aux 6 vallées Δ_1 du Si) donne des résultats beaucoup plus encourageants. Des températures de transition de l'ordre de $0,2^\circ\text{K}$ et plus, sont envisagés par Cohen.

Nous pouvons définir alors les conditions d'existence d'un état supraconducteur dans un semiconducteur, et ce, à partir d'une température T_c aussi élevée que possible.

- Une densité de porteurs la plus grande possible, est primordiale. Plus grande est cette densité, plus grande est la densité d'états à la surface de Fermi $N(0)$, et plus important encore est le paramètre $N(0)V$ de la théorie de B.C.S. dont nous avons vu, page 12, l'influence sur la température de transition.

- Un nombre élevé de vallées favorise les processus d'interactions "inter-vallée" définie plus hauts, et dont nous avons vu qu'ils étaient à l'origine d'une supraconductivité possible.

Une première confirmation expérimentale de ces prédictions théoriques de M.L. Cohen a été établie peu de temps après (Mars 1964) par R.A. MEIN et J.W. GIBSON [11]. Par mesure de susceptibilité magnétique en champ

alternatif, ces auteurs ont trouvé une transition du type état normal - état supraconducteur avec des échantillons de Germanium-Tellure. Les températures de transition s'échelonnent entre $0,08^{\circ}\text{K}$ et $0,30^{\circ}\text{K}$ avec des densités de porteurs comprises entre $0,9$ et $1,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

Bien qu'intéressants, ces résultats ne peuvent constituer une preuve définitive de supraconductivité de tout un échantillon, propriété que seule une mesure de chaleur spécifique peut établir de façon formelle.

C'est pour cette raison que nous avons entrepris ces mesures de chaleurs spécifiques décrites plus loin sur des composés Ge-Te doppés par un excès de Tellure.

Les températures de transitions publiées par R.A. HEIN constituaient une aide précieuse pour le choix d'un montage expérimental devant permettre des mesures à très basses températures (de l'ordre de $0,06^{\circ}\text{K}$). C'est ce montage que nous allons maintenant décrire.

--- C H A P I T R E . II ---

LE CALORIMETRE A DESAIMANTATION ADIABATIQUE

-oOo-

Les seules méthodes actuellement connues pour atteindre les températures de l'ordre du centième de degré absolu et pour disposer de la possibilité de refroidir à ces températures des échantillons de grande capacité calorifique sont , la désaimantation adiabatique à partir de 1°K d'un sel paramagnétique, et le réfrigérateur à dilution d'hélium trois dans l'hélium quatre [12] lorsque nous avons entrepris ce travail, cette dernière sortait à peine du stade de l'étude théorique [13] et nous avons donc construit un calorimètre à désaimantation adiabatique.

Le principe de cette méthode est connu depuis 1926 (Debye puis Giaouque) [14] .

Il s'agit de choisir un sel paramagnétique ayant une très grande entropie à 1°K et en champ magnétique nul.

Cette entropie peut être fortement diminuée par l'application d'un champ magnétique intense (quelques dizaines de kilooersteds.) (Fig.5)

La désaimantation à entropie constante de ce sel entraînera donc un abaissement de sa température. Les températures finales obtenues peuvent atteindre quelques millidegrès et dépendent du sel paramagnétique choisi.

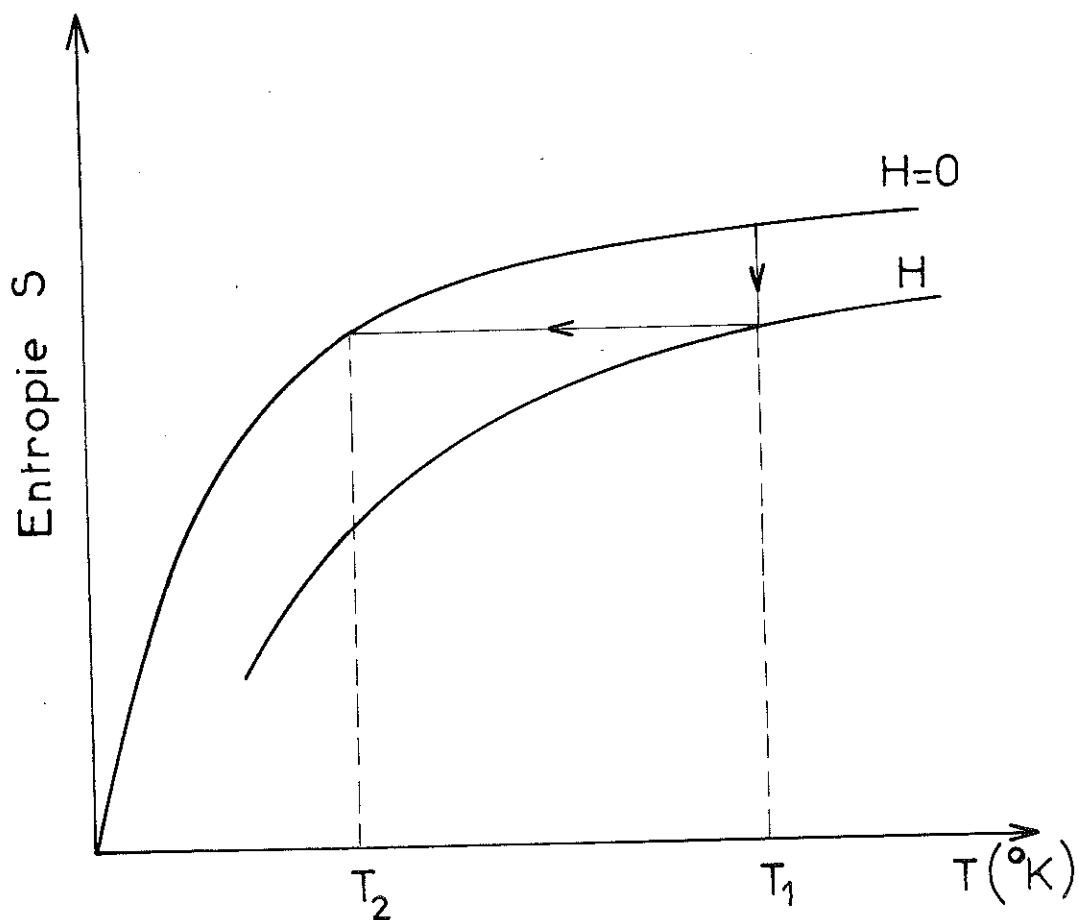
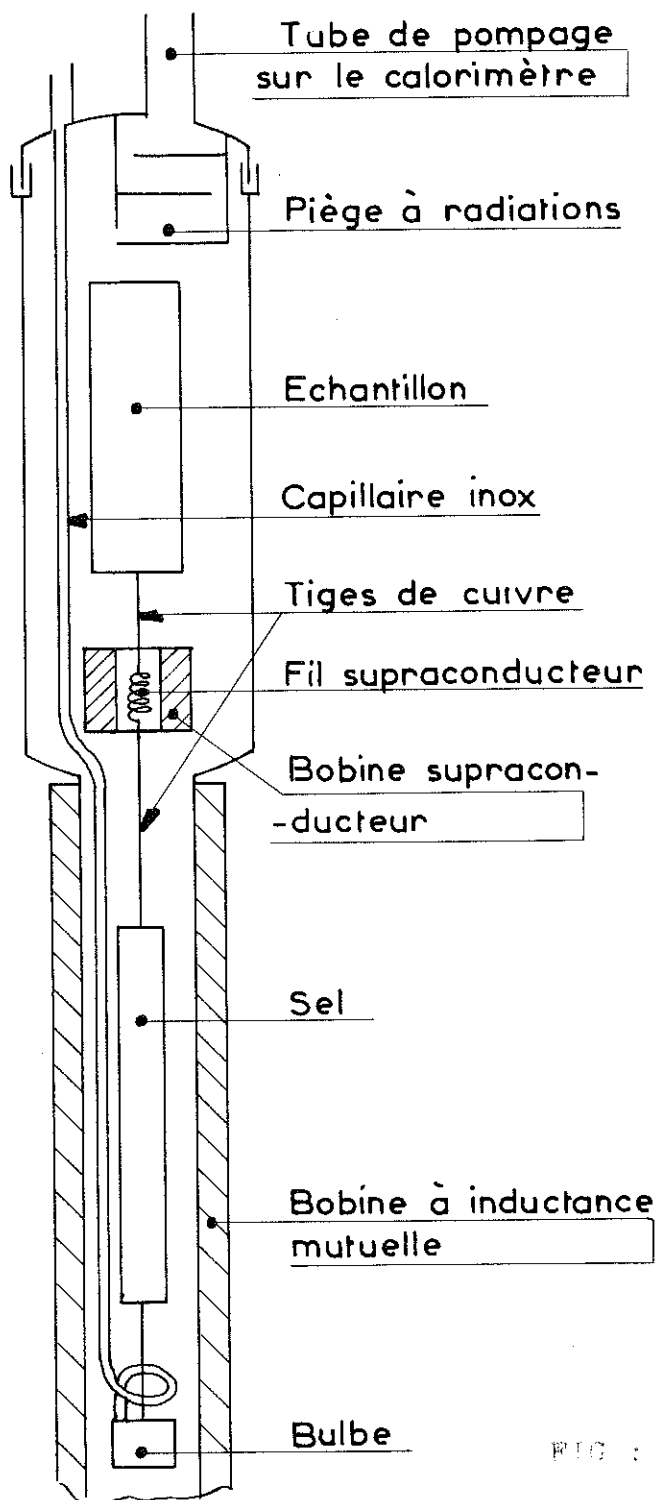


Fig: 5 Processus de désaimantation adiabatique dans un diagramme (S, T)

II - 1 - PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN CALORIMETRE A DESAIMAN-
TATION ADIABATIQUE -



Si plusieurs auteurs : N.E. Philipps [15,16], Samoïlov [17] Wheatley [18] ont réalisé des calorimètres de ce type, celui qui était mis à notre disposition était celui monté à Grenoble au C.N.R.S. par Geiser R. et Goodman B.B. [19] et il convient de prendre cet appareil comme point de départ de la description du calorimètre que nous avons réalisé.

Figure 6, nous en représentons les différents éléments. Le sel paramagnétique de refroidissement est relié par deux interrupteurs thermiques au bain d'hélium d'une part, à l'échantillon d'autre part.

- le premier de ces deux interrupteurs thermiques est constitué par un bulbe à He⁴ en connexion avec le bain d'hélium par l'intermédiaire d'un tube capillaire en acier inox. On isole le sel en faisant le vide dans le bulbe.

FIG : 6

- Entre le sel et l'échantillon, l'interrupteur thermique est un fil supraconducteur (étain ou plomb) que l'on peut faire passer à l'état normal par l'application d'un champ magnétique [20].

- Le même sel paramagnétique sert à la fois au refroidissement de l'échantillon, et à la mesure de la température.

Ce montage présente une grande souplesse d'utilisation ; mais à des températures égales ou inférieures à $0,1^{\circ}\text{K}$ quelques difficultés apparaissent.

- Les sels paramagnétiques les plus couramment utilisés pour le refroidissement à $0,05^{\circ}\text{K}$ (Alun de fer ammonium, alun de chrome potassium), ne peuvent servir de thermomètre que moyennant certaines corrections car, dans cette zone de température, ils ne suivent plus exactement la loi de Curie, et ces corrections ne sont actuellement pas définies avec suffisamment de précision .

- Pendant l'étalonnage du thermomètre à résistance de carbone, il est indispensable que l'échantillon et tout le sel soit à la même température. Cet équilibre thermique est assez long à réaliser en ce qui concerne le sel.

- L'interrupteur thermique à supraconducteur qui doit assurer un excellent contact entre le sel et l'échantillon pendant l'étalonnage ($T_{\text{échantillon}} - T_{\text{sel}} \approx 10^{-3}^{\circ}\text{K}$) n'isole alors bien l'échantillon, pour une mesure de chaleur spécifique, que dans une gamme de température très restreinte ($0,17$ à $0,3^{\circ}\text{K}$ par exemple - GEISER:Thèse).

- Enfin l'échantillon est suspendu directement à la masse thermique à 1°K. Les fils de suspension doivent être suffisamment longs pour limiter les apports de chaleur par conduction thermique : ceci nuit à une bonne fixation antivibratoire de l'échantillon.

Nous avons voulu éviter ces inconvénients en réalisant un montage sensiblement différent.

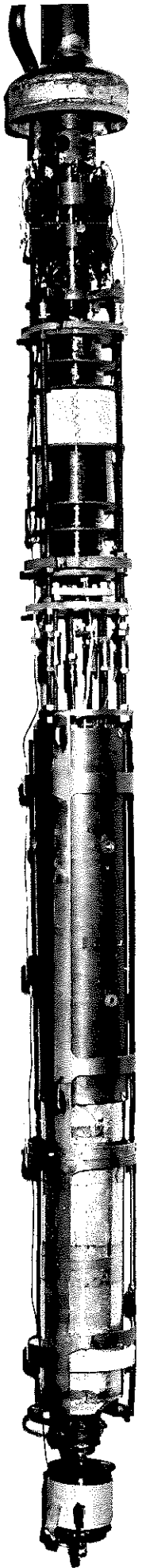
Notre idée directrice a été la suivante : constituer une masse thermique à la température de 0,05°K comprenant le sel paramagnétique de grande capacité calorifique et, en bon contact thermique avec lui, un écran cylindrique en cuivre, à l'intérieur duquel l'échantillon peut être solidement fixé à l'aide d'attaches en nylon.

L'ensemble sel-écran est de même isolé du bain d'hélium pour la désaimantation adiabatique.

- Autre modification importante :

Pour la mesure de la température, nous avons ajouté un deuxième sel paramagnétique. Il s'agit d'un monocristal de nitrate double de cérium magnésium. Ce sel de petites dimensions est en contact direct avec la résistance de carbone à étalonner.

Comme nous le verrons par la suite, ce procédé simplifie le problème posé par la réalisation d'un bon interrupteur thermique entre l'échantillon et le sel.



RE CALORIMETRE

isé est schématisé fig.7

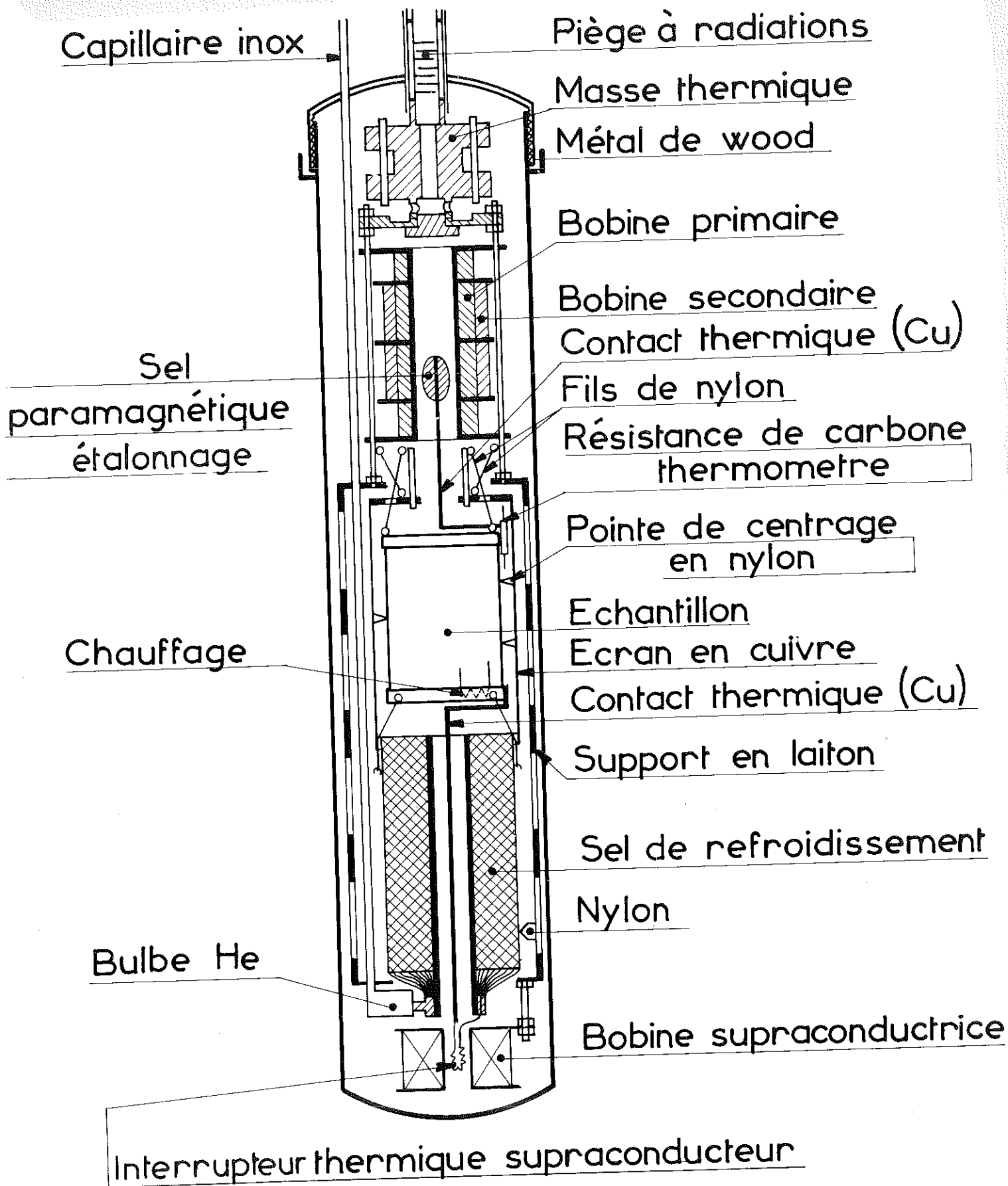


Fig: 7 Schéma de principe du calorimètre

b/ Le sel de refroidissement

Nous avons choisi comme sel paramagnétique, l'alun de fer ammonium $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. L'ion paramagnétique est Fe^{+++} .

Ce sel présente un très fort maximum de chaleur spécifique à une température voisine de $0,04^\circ\text{K}$. fig. 8, et convient donc parfaitement à notre expérience.

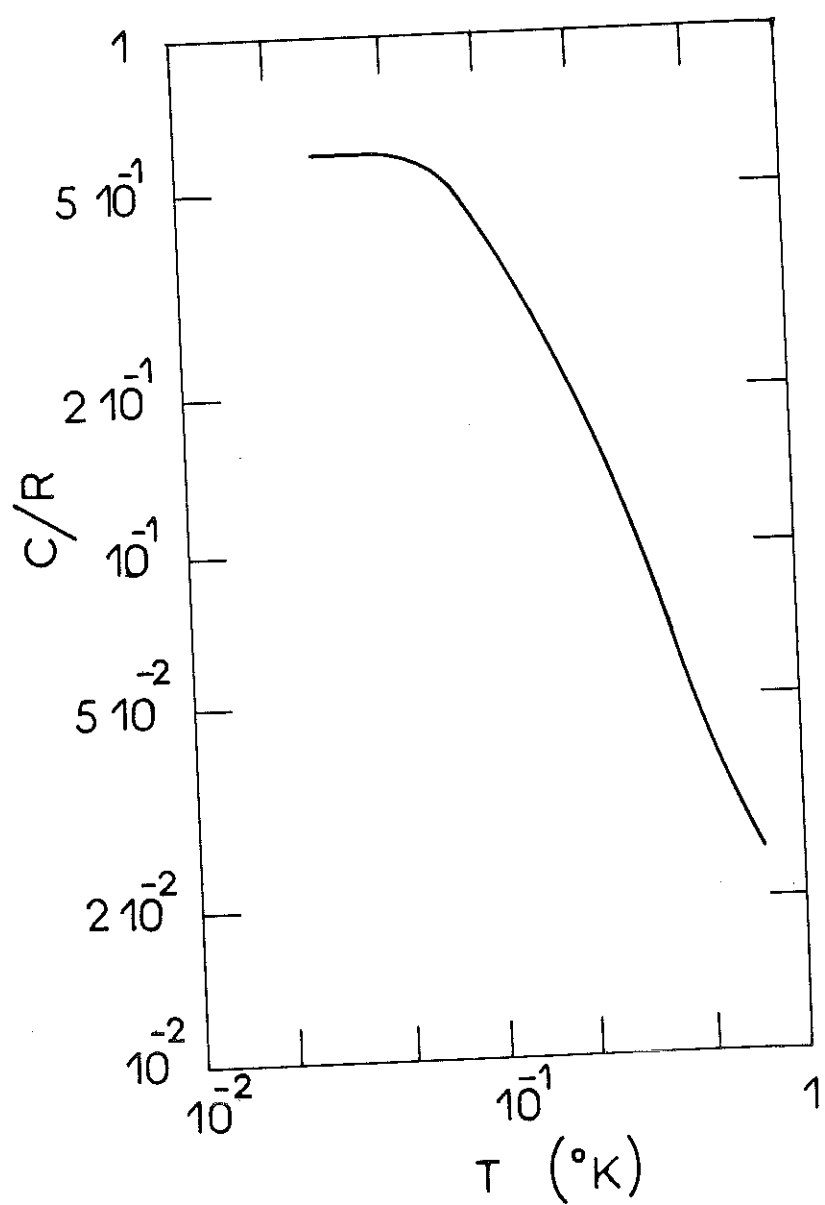


Fig:8
Chaleur spécifique
de l'alun de fer
ammonium [21]

L'obtention d'un contact thermique aussi efficace que possible entre une des deux extrémités de l'interrupteur thermique à supraconducteur, et le sel de refroidissement proprement dit, a été particulièrement recherchée.

En effet, la désaimantation adiabatique terminée, l'équilibre thermique final du système s'obtient en plusieurs étapes :

- Transfert de chaleur du système de spins vers le réseau du sel.

- Etablissement de l'équilibre thermique dans le sel lui-même.

- Transfert de chaleur du réseau du sel vers le point choisi comme extrémité de l'interrupteur.

- Le temps d'équilibre entre le système de spins et le réseau du sel paramagnétique peut être étroitement lié au temps de relaxation spin-réseau, déterminé à partir d'expériences de relaxation paramagnétique. Ce temps de relaxation est de l'ordre de 10^{-3} sec. et est proportionnel à T^{-1} [22]. vers $0,1^\circ\text{K}$.

- L'établissement de l'équilibre thermique dans le sel peut être par contre très long étant donné la mauvaise conductibilité thermique qui le caractérise : ($\simeq 2,6 \cdot 10^4$ erg/cm.sec.deg. $^{-1}$ à $0,1^\circ\text{K}$ pour l'alun de fer ammonium, dans le cas il est vrai de pastilles obtenues par compression d'une poudre de ce sel (Goodman B.B. [23])).

Le contact thermique qui nous a donné les meilleurs résultats, est constitué par un ensemble de 5 à 6000 fils d'argent sensiblement parallèles et dont la distance moyenne est de 0,1 mm. Tous ces fils sont réunis à l'intérieur d'une bague en cuivre et brasés avec elle. C'est dans cette bague que nous soudons l'interrupteur thermique. Fig. 9

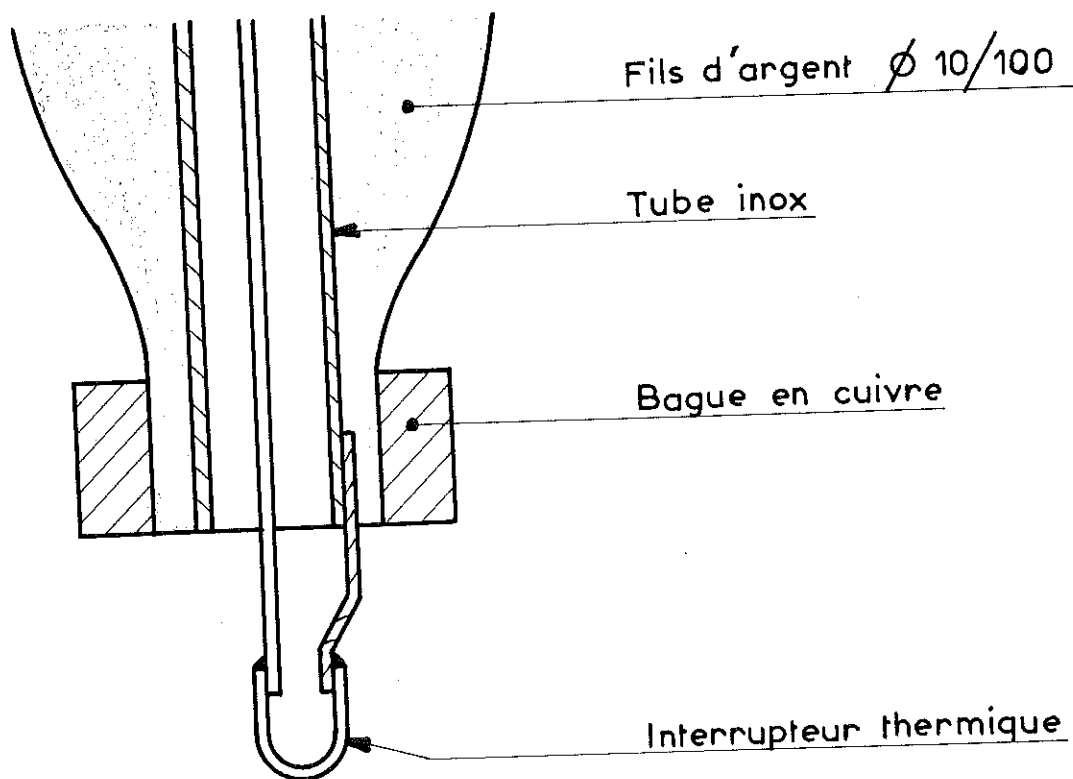


Fig:9

La surface de contact ainsi obtenue entre le sel et les fils d'argent, est de l'ordre de 0,25 mètre carré. De plus la faible distance moyenne entre deux fils permet d'obtenir rapidement un bon équilibre thermique entre tout le sel et l'interrupteur thermique.

Préparation du sel

La tresse, précédemment obtenue, est plongée dans une solution sursaturée d'alun de fer ammonium maintenue à une température voisine de 25°C. (Fig. 10)

Les fils d'argent étant maintenus à basses température (azote liquide), l'alun se cristallise lentement sur eux en un bloc polycristallin très compact, que l'on peut usiner pour obtenir un cylindre.

Nous avons utilisé des fils d'argent, plutôt que des fils de cuivre, pour la seule raison que ces derniers sont attaqués par la solution saturée d'alun de fer ammonium (pH mesuré = 1,5). Il aurait fallu prendre des fils émaillés, offrant un moins bon contact thermique.

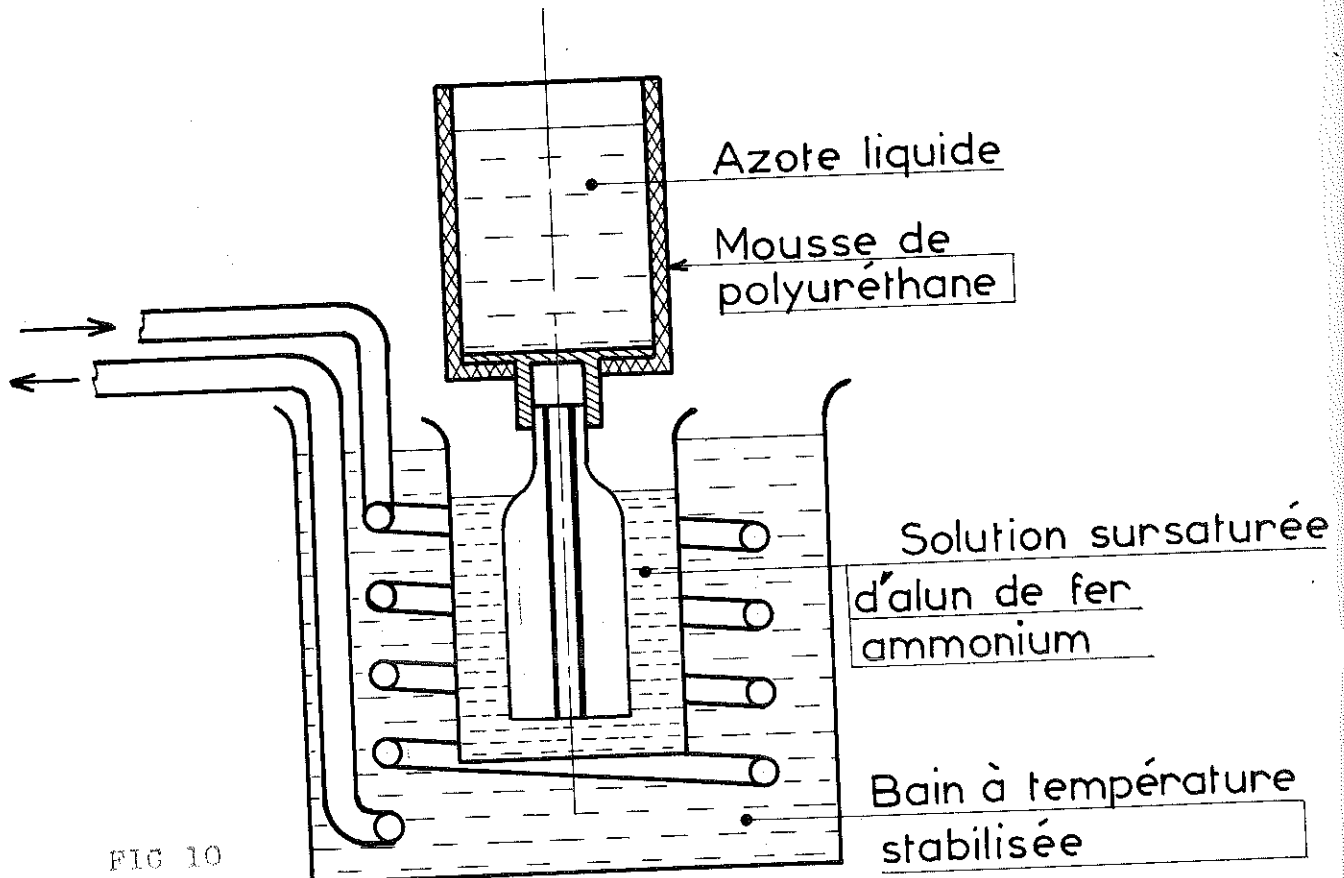


FIG 10

c/ L'interrupteur thermique à supraconducteur

- Choix de l'interrupteur

L'idée d'utiliser la variation importante de la conductivité thermique de métaux supraconducteurs lors de la transition supraconducteur-métal normal pour réaliser des interrupteurs thermiques, a été exprimée pour la première fois par HEEB et J.G. DAUNT (1949).

Les paramètres à considérer dans le choix du métal sont :

- La température de transition T_c
- Le champ critique $H(0)$
- La quantité $\Delta Q = T(S_n - S_s) \approx \frac{H_c(0)^2 T^2}{2\pi T_c^2}$ qui est à $T \ll T_c$

la chaleur émise par unité de volume, après l'annulation du champ magnétique pour le retour de l'état supraconducteur.

- Enfin et surtout le rapport $\frac{K_s}{K_n}$ des conductibilités thermiques à l'état supraconducteur et normal en fonction de la température.

La température de transition doit être suffisamment grande devant la température maximum à laquelle on doit travailler.

Le champ critique doit être le plus faible possible ; ceci afin de réduire au minimum le champ magnétique créé par la bobine de commande au niveau de l'échantillon (dans le cas d'échantillons supraconducteurs surtout).

La quantité ΔQ doit être évidemment la plus faible possible, ainsi que le rapport $\frac{K_s}{K_n}$ des conductibilités.

Trois métaux répondent assez bien à ces différentes conditions : ce sont le plomb, l'étain, l'aluminium. Leurs propriétés sont résumées dans le tableau suivant :

métaux	T_c ($^{\circ}K$)	H_o (Oe)	$\frac{K_n}{K_s} T$	$\frac{H_o^2}{2\pi I c^2} \left(\frac{\text{ergs}}{\text{cm}^3 ({}^{\circ}K)} \right)$
Pb	7,17	800	600	2000
Sn	3,72	304	2100	1100
Al	1,16	103	9800	1300

Pour nos mesures entre $0,06^{\circ}K$ et $0,6^{\circ}K$ nous avons donc choisi l'étain qui présente les meilleurs caractéristiques (courbe fig. 11).

Nous avons utilisé l'étain sous forme de fils polycristallins de 0,5 millimètre de diamètre. Le montage de notre interrupteur est représenté fig. 9.

Pour une section donnée, s , la longueur du fil supraconducteur est fonction des conditions de travail. Ce problème a déjà été étudié par Monsieur GEISER (Thèse). Nous nous contenterons de reprendre ici ses conclusions.

L'interrupteur doit conduire la chaleur suffisamment bien, quand il est à l'état normal, pour que la différence de température entre sel et l'échantillon soit la plus faible possible. Ce qui s'écrit :

$$\chi_N = \frac{Q}{\Delta T_o}$$

χ_N : conductance à l'état normal de l'interrupteur thermique.

Q : apport de chaleur sur l'échantillon
 ΔT_0 : différence de température sel-échantillon que l'on tolère.

Cette différence de température peut être choisie arbitrairement puisque le sel ne sert pas de thermomètre.

Pour une valeur de $\Delta T_0 = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ }^\circ\text{K}$,
 de $Q = 1 \text{ erg/s}$,

et connaissant la conductivité à l'état normal $K_N = 2,1 \cdot 10^7 \text{ T.d. erg/cm}^\circ\text{K}$ [24] (où d est le libre parcours moyen des électrons que l'on peut assimiler à la plus petite dimension de l'interrupteur), on obtient pour la longueur de l'interrupteur

$L = 5 \text{ mm}$ avec un diamètre de $0,5 \text{ mm}$.

A l'état supraconducteur, l'interrupteur doit isoler l'échantillon suffisamment pour que τ , le temps de relaxation thermique entre l'échantillon et le sel soit grand devant la durée de la mesure d'un point de chaleur spécifique, ce que l'on peut écrire si C est la capacité calorifique de l'échantillon :

$$\chi_s = \frac{C}{\tau} .$$

La conductivité K_s à l'état supraconducteur peut s'écrire $K_s = 10^7 \lambda \cdot T^3 \text{ erg/cm}^\circ\text{K}$ où λ est le libre parcours moyen des phonons ($\lambda \sim 0,5 \text{ mm}$ également).

pour une valeur de $C = 10^3 \text{ erg/}^\circ\text{K}$

et $\tau = 1000^u \text{ s}$, on obtient une valeur de L égale à $1,3 \text{ mm}$. Donc on doit avoir $1,3 \text{ mm} \leq L \leq 5 \text{ mm}$.

La longueur de nos interrupteurs était voisine de 5mm pour un diamètre de 0,5mm.

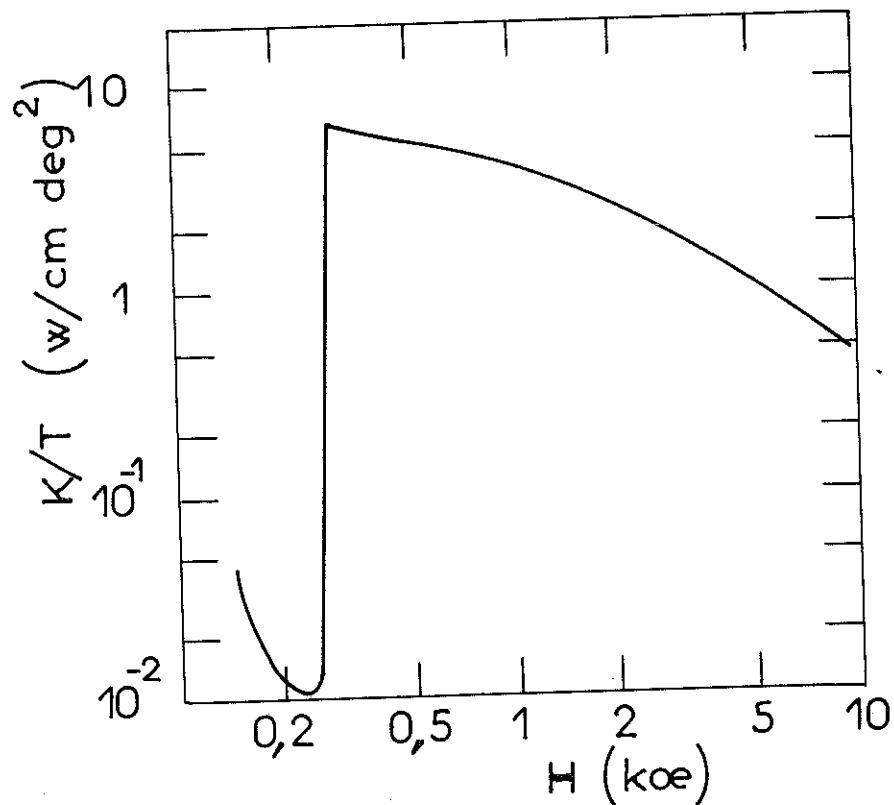


FIG 11

Conductivité thermique de l'étain en fonction d'un champ transversal. [24]

- La bobine de commande de l'interrupteur thermique

Pour faire des mesures de chaleur spécifique sur des échantillons supraconducteurs il est indispensable d'effectuer leur refroidissement au dessous de la température de transition sous un champ magnétique aussi faible que possible.

Nous avons donc étudié une bobine de champ magnétique compensé, susceptible de fournir 1000 oersteds au niveau de l'interrupteur (en prévision d'une utilisation du plomb) et de donner un champ inférieur à 0,1 oersted au niveau de l'échantillon.

Cette bobine est constituée par deux enroulements superposés, bobinés en sens inverses et connectés en série.

Les caractéristiques de cette bobine sont exposées fig. 12. Cette bobine travaillant dans le calorimètre, c'est à dire sous vide, un soin tout particulier a dû être pris pour éviter tout échauffement au niveau des contacts avec les fils d'amenés de courant.

d/ Le groupe de mesure

Il comprend :

- un contact thermique entre le sel de refroidissement et l'échantillon,
- une résistance de carbone utilisée comme thermomètre et en contact direct avec un monocristal de nitrate de cérium magnésium,
- une résistance utilisée pour le chauffage de l'échantillon.

Le montage de ce groupe de mesure sur l'échantillon est schématisé fig. 7 .(Calorimètre).

La résistance de carbone choisie est une résistance Speer de 470Ω (1/4 de watt) à la température ambiante.

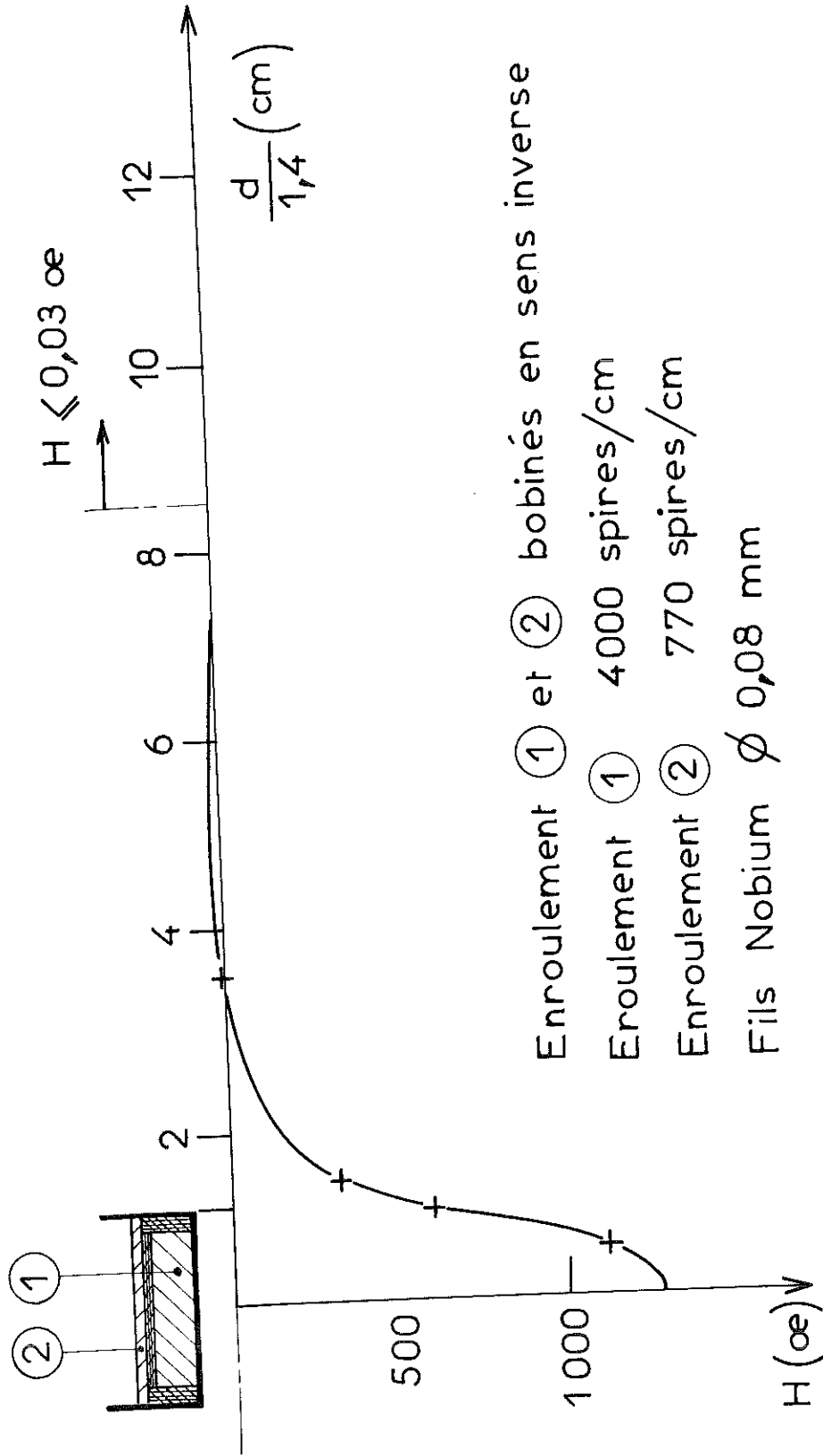


FIG 12

Le contact thermique entre le sel paramagnétique d'étalonnage et la résistance est assuré par une tige de cuivre (cuivre commercial pur). Le rapport $\frac{a}{l}$ de la section de cette tige à sa longueur a été fixé de façon à obtenir un écart de température inférieur à 10^{-3}°K entre ses deux extrémités, ceci aux plus basses températures atteintes. L'ordre de grandeur de la conductibilité de ce cuivre a été pris dans la littérature (A. DUPRE, A. VAN ITTERBEEK and MICHIELS. [25]).

Le sel est constitué par deux demi ellipsoïdes de révolution taillés dans un monocristal de nitraté double de cérium magnésium ($\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) et collés de part et d'autre d'une fine lame de cuivre (épaisseur : 0,06mm) terminant le contact résistance-sel.

e/ La bobine d'inductance mutuelle

Nous étudions la variation de susceptibilité χ du sel en fonction de la température en mesurant la variation de mutuelle inductance entre deux enroulements (fig.13) Cette variation ΔM de la mutuelle est directement liée à par la relation : $\Delta M = V \cdot \chi \cdot h_p h_s$.

où V est le Volume du Sel.

h_p et h_s les champs magnétiques produits au niveau de ce sel par les deux enroulements traversés par un courant unité.

Une seule précaution est à prendre et qui est importante : la réalisation des deux enroulements tels que le produit $h_p h_s$ s'annule rapidement de part et d'autre du sel de mesure. En d'autre terme il ne faut pas que la

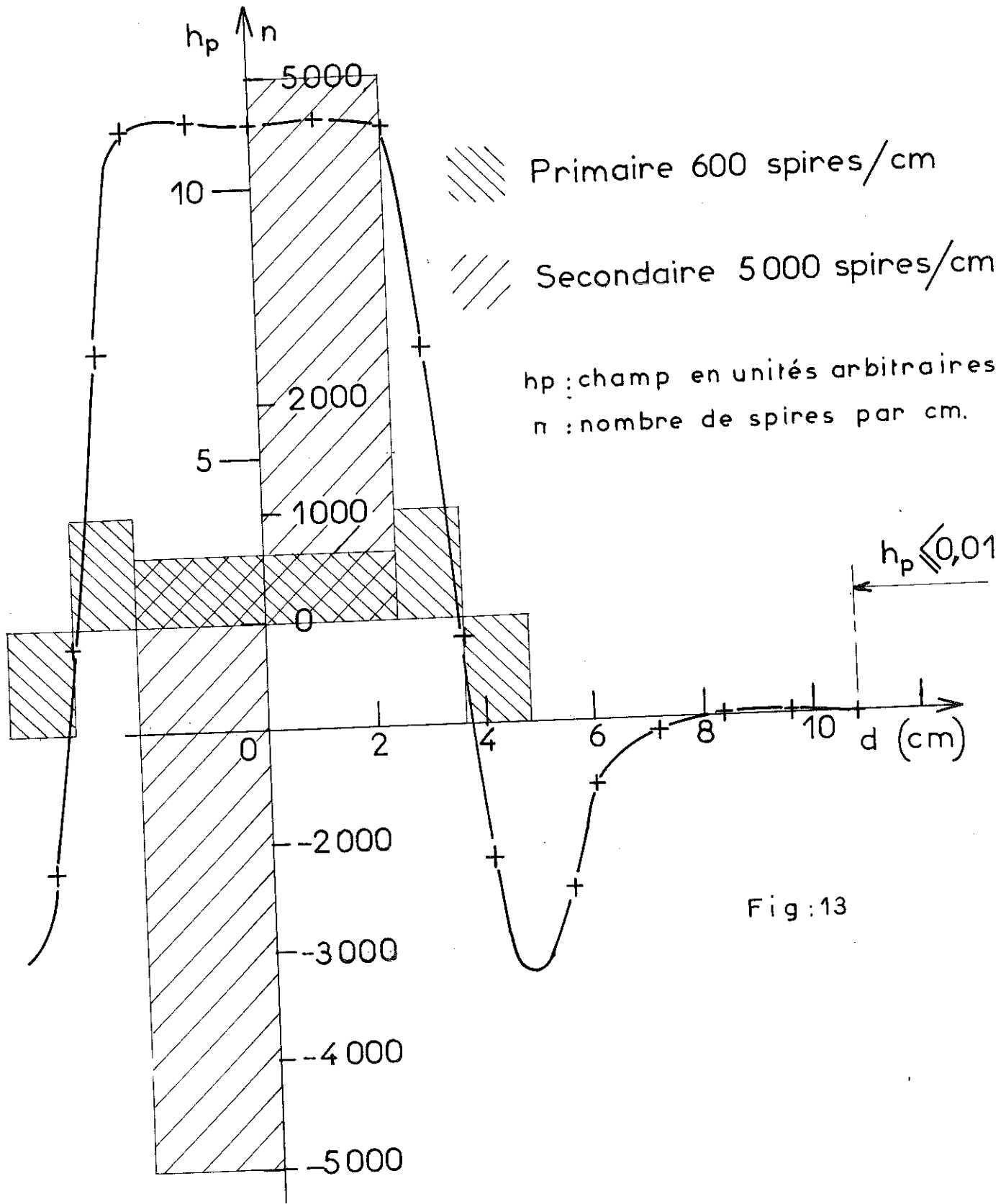


Fig:13

mutuelle soit sensible au de là d'une limite acceptable à la variation de susceptibilité du sel de refroidissement et, dans le cas de nos échantillons, de la variation de leur susceptibilité magnétique au cours de la transition supraconductrice.

En d'autres termes si ΔM_T est la variation de la mutuelle due à la présence du sel on a

$$\begin{aligned}\Delta M_T &= (hp \ hs)_T \cdot \chi \cdot V. \\ &= (hp \ hs)_T \cdot V_T \cdot \frac{C}{T}\end{aligned}$$

avec $(hp \ hs)_T$ valeur du produit $hp \ hs$ au niveau du thermomètre,

La variation de cette mutuelle due au changement de susceptibilité de l'échantillon lors de la transition sera

$$(\Delta M)_E = (hp \ hs)_E \cdot V_E \cdot \frac{1}{4\pi}$$

avec V_E Volume de l'échantillon.

Il est souhaitable d'avoir pour le rapport $\frac{\Delta M_E}{\Delta M_T}$ une valeur de l'ordre de 10^{-3} ce qui nous donne :

$$10^{-3} = \frac{\Delta M_E}{\Delta M_T} = \frac{(hp \ hs)_E \cdot V_E}{4\pi} \cdot \frac{T}{(hp \ hs)_T \cdot V_T \cdot C}$$

Avec nos valeurs de V_E , V_T , C ($8,2 \cdot 10^{-4}$ pour le nitrate double de Cerium Magnésium [25]) et T ($\approx 2^\circ K$)

$$\frac{(hp \ hs)_E}{(hp \ hs)_T} = 10^{-7}$$

Effectivement avec les caractéristiques des enroulements de la mutuelle nous arrivons à une valeur, calculée,

du rapport $\frac{(hp \ hs)_E}{(hp \ hs)_T}$ au niveau de l'échantillon, de
l'ordre de $2 \cdot 10^{-8}$

Avec la disposition choisie pour les différents éléments du calorimètre, l'influence du sel de refroidissement sur la variation de la mutuelle est rendue inférieure à celle de l'échantillon.

--- C H A P I T R E III ---

- MESURES DES CHALEURS SPECIFIQUES
- PRECISION DES MESURES

III - 1 - METHODE EXPERIMENTALE

a/ Généralités

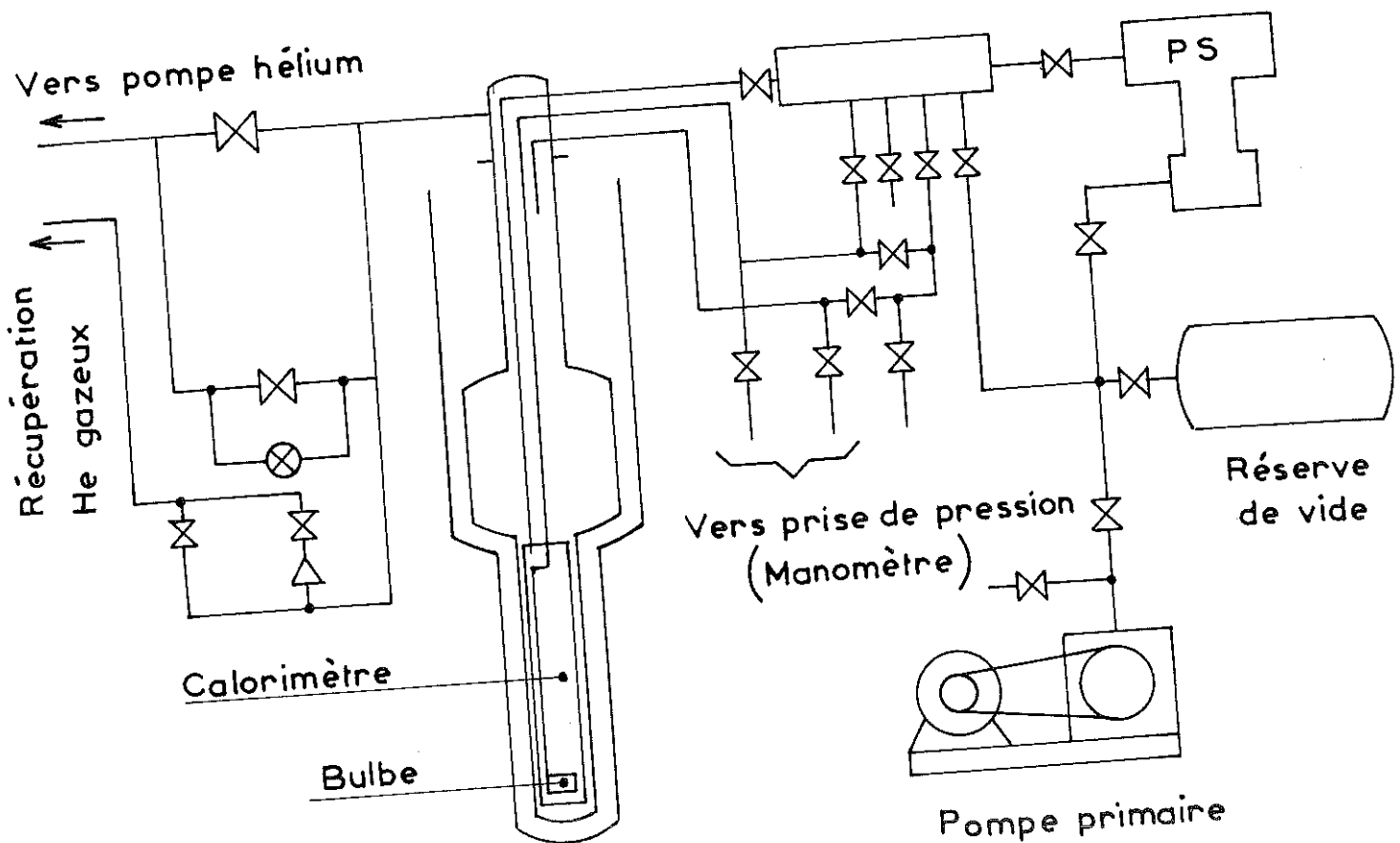


FIG 14

Nous représentons ci-dessus un schéma de l'installation générale réalisée.

b/ Refroidissement de l'échantillon

De la température de l'azote liquide à celle de l'hélium liquide (4°K), l'échantillon et le sel sont refroidis par gaz d'échange (Hélium sous quelques millimètres de pression).

Après le siphonnage de l'hélium liquide, on élimine le gaz d'échange dans le calorimètre en pompant pendant trois à quatre heures, et ce, toujours à 4°K.

Le bulbe qui jusqu'alors était sous vide, est rempli de gaz d'hélium sous une atmosphère.

Une pompe ayant un débit de l'ordre de 100m³ par heure, permet d'abaisser la pression au dessus du bain d'hélium jusqu'à quelques dixièmes de millimètres de mercure, ce qui correspond à une température voisine de 1,2°K.

L'aimantation du sel s'effectue alors grâce à une bobine sans fer. Le champ appliqué est de trente kiloersteds. Le sel et l'échantillon qui s'étaient réchauffés pendant l'aimantation, se refroidissent grâce au contact thermique à hélium. Lorsque la température de 1,2°K est de nouveau atteinte, on isole le sel en évacuant l'hélium contenu dans le bulbe. On accélère cette opération en chauffant légèrement le bulbe. Lorsqu'un vide satisfaisant est obtenu dans le circuit du bulbe ($P = 10^{-5}$ mm de mercure) on commence la désaimantation.

Cette désaimantation se fait très lentement (60 minutes environ), ceci pour éviter des échauffements de l'échantillon, de l'écran et de diverses autres parties

du calorimètre par courant de Foucault lors de brusques variations de champ magnétique. Par ailleurs on obtient de meilleurs résultats au point de vue température finale, en conservant un équilibre thermique entre l'échantillon et le sel tout au long de la désaimantation [27].

c/ Résultats obtenus

La désaimantation terminée, le sel se trouve assez rapidement à une température voisine de $0,04^{\circ}\text{K}$, et grâce à sa très grande capacité calorifique, il demeure à cette même température durant six heures et souvent plus, même.

Mis en contact avec le sel par l'interrupteur thermique à supraconducteur, l'échantillon peut être refroidi à des températures de l'ordre de $0,06^{\circ}\text{K}$.

Les apports de chaleur sur l'échantillon sont en moyenne de $0,5$ ergs par seconde. Ils sont dus

- aux vibrations créées dans le montage par la pompe à hélium,
- à la conduction thermique le long des fils d'amenée de courant aux résistances de chauffage et de mesure
- aux vibrations créées autour du calorimètre par l'ébullition de l'azote,
- enfin, semble-t-il aux rayonnements électromagnétiques de très grandes fréquences qui peuvent être captés par les fils d'amenée de courant faisant antennes.

a/ Appareils de mesure utilisés

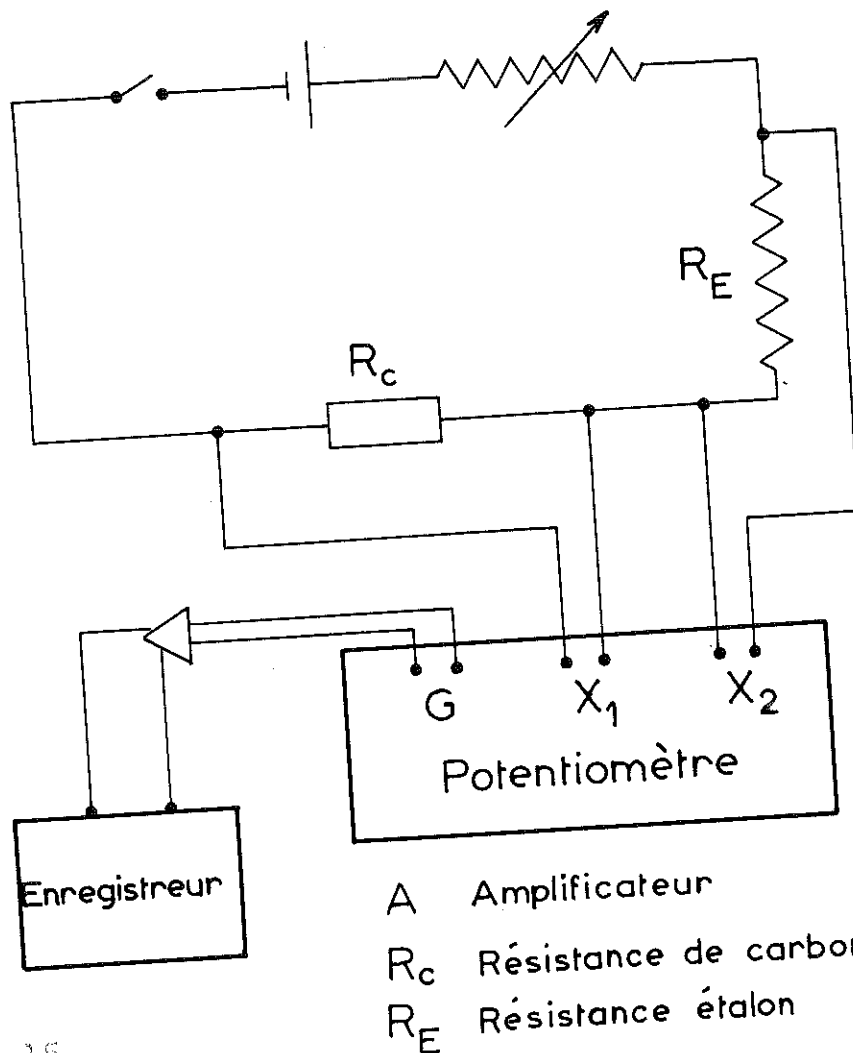


FIG 15

- Mesure de la résistance de carbone (fig.15)

Pour cette mesure nous utilisons une méthode potentiométrique classique. Le courant de mesure utilisé est un courant continu. L'intensité de ce courant de mesure était $0,026 \mu A$ ce qui correspond à une puissance dissipée dans la résistance de carbone de 10^{-10} watt aux plus basses températures.

Cette méthode offre une moins bonne sensibilité que la méthode de mesure sur pont de Wheaston [28], mais la caractéristique de la résistance utilisée [29] nous permet de travailler avec une sensibilité suffisante et ce malgré le faible courant utilisé.

- Mesure de la variation de mutuelle

La mesure de la variation de mutuelle inductance due à la variation de la susceptibilité paramagnétique du sel, se fait en utilisant un pont de Hartshorn à courant alternatif [29]. Le schéma en est donné fig 16 .

La fréquence utilisée était toujours la même : 34 Hertz. L'intensité du courant dans le primaire toujours inférieure à 1 mA., ceci afin de limiter l'échauffement du sel par courants de Foucault.

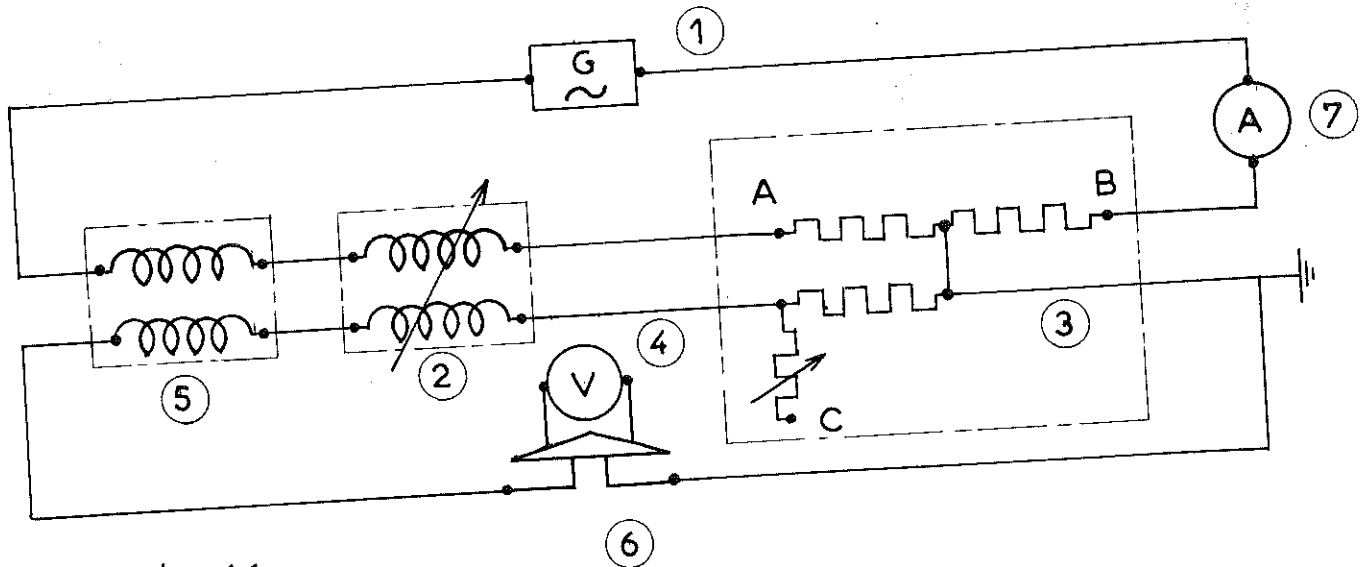


Fig:16

- 1- Générateur B.F.
- 2- Mutuelle variable
- 3- Résistance

- 4- Millivoltmètre électronique
- 5- Bobinage dans le calorimètre
- 6- Amplificateur sélectif
- 7- Milliampèremètre.

Le point C est relié soit au point A soit au point B selon le signe de la partie imaginaire de M qui est à compenser.

b/Etalonnage du sel paramagnétique

Nous avons vu, paragraphe II-2.e, que la présence d'un échantillon de susceptibilité χ à l'intérieur d'une mutuelle modifie sa valeur de la quantité

$$\Delta M = V \chi h_p h_s$$

Dans le cas du nitrate double de cérium magnésium et d'un échantillon sphérique, la susceptibilité paramagnétique χ peut être reliée à la température absolue T par la relation simple $\chi = \frac{C}{T}$ et ce, jusqu'à une température de $0,006^\circ\text{K}$ (Daniel et Robinson) et même inférieure (Wheatley). [30, 31]

Nous pouvons écrire alors : $\Delta M = \frac{A}{T}$

La mutuelle mesurée M est donc la somme de la mutuelle à vide et de cette variation ΔM .

$$M = M_0 + \Delta M$$

soit
$$M = M_0 + \frac{A}{T}$$

La détermination des coefficients A et M_0 se fait expérimentalement en relevant la valeur de M pour 7 ou 8 températures échelonnées au dessus de $1,2^\circ\text{K}$.

Etalonnage de la résistance de carbone

Au dessous de $1,2^\circ\text{K}$ la température absolue peut être directement déduite de la relation

$$T = \frac{A}{M - M_0} \quad \text{où } A \text{ et } M_0 \text{ sont connus.}$$

L'étalonnage de la résistance de carbone se fait alors de la façon suivante :

L'interrupteur thermique supraconducteur est fermé. On envoie dans la résistance de chauffage de l'échantillon une certaine puissance P . L'échantillon s'échauffe alors. Lorsque sa température atteint une certaine valeur T , la puissance P est exactement compensée par la puissance transmise par l'interrupteur thermique. L'échantillon se stabilise alors en température, et cette stabilité dure assez longtemps (plusieurs minutes) pour permettre un bon réglage et une lecture correcte du pont de Hartshorn, donc une bonne détermination de M . La lecture de R se fait directement sur le potentiomètre connaissant l'intensité I_{th} qui la traverse.

Le passage au point d'étalonnage suivant s'obtient pour une nouvelle valeur de P .

Entre $0,06$ et $0,6^\circ K$ nous pouvons ainsi faire une trentaine de points d'étalonnage, ce qui est indispensable pour une bonne connaissance de la loi de variation de R en fonction de T , comme nous le verrons au paragraphe suivant.

c/ Mesure des chaleurs spécifiques

L'interrupteur thermique supraconducteur étant ouvert, l'échantillon est isolé du sel de refroidissement.

Le montage potentiométrique permet de mesurer la résistance même en position déséquilibrée du pont en remarquant que la déviation L du traceur par rapport à sa position à l'équilibre du pont peut s'écrire :

$$L = K G (U' - U)$$

ou U' est la tension affichée au potentiomètre et U la tension mesurée, G est le gain de l'amplificateur A (fig.15) et K une constante pour une impédance d'entrée donnée de cet amplificateur.

En créant un déséquilibre connu du pont, on peut déterminer ce produit $K.G.$

Cette correspondance tension-déplacement du traceur étant établie, on envoie une quantité connue de chaleur Q dans l'échantillon. Lorsque tout l'échantillon est en équilibre thermique, on rétablit une deuxième correspondance - tension - déplacement du traceur. Cette dernière est faite pour tenir compte d'une variation non linéaire du gain de l'amplificateur lorsque l'impédance d'entrée varie.

Des valeurs de la résistance avant et après chauffage, on déduit les températures initiales et finales du chauffage, T_i et T_f et la capacité calorifique à la température

$$T_m = \frac{T_i + T_f}{2}$$

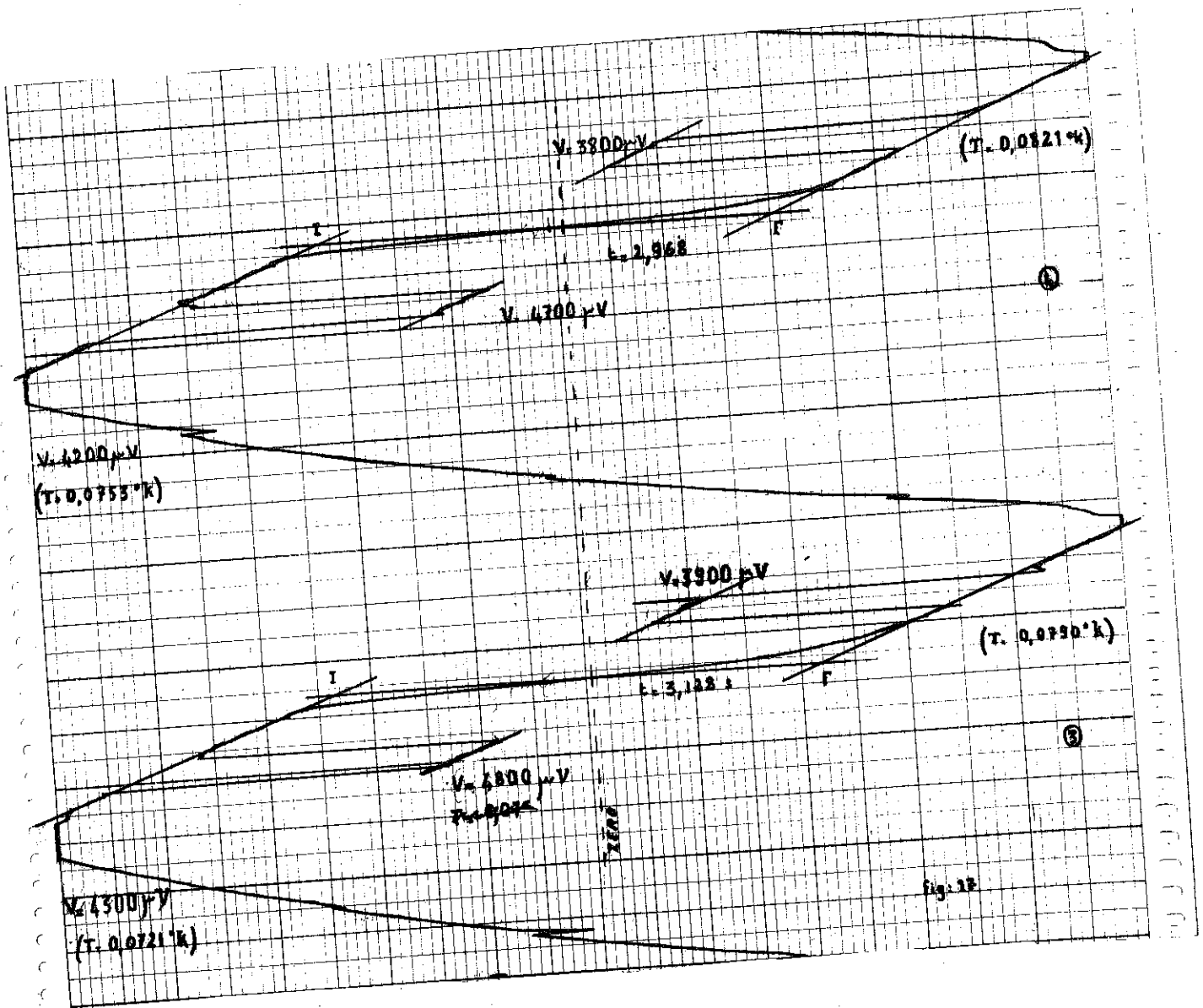
$$C = \frac{Q}{T_f - T_i}$$

Pour le point de mesure suivant, on ramène avec l'interrupteur thermique l'échantillon à une température

$$T_{i2} = T_i + \Delta T$$

(où $\Delta T \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}$)

et on opère comme précédemment.



Nous montrons ci-dessus l'enregistrement de deux points successifs.

Connaissant la loi de variation $G(T)$ de la capacité calorifique du groupe de mesure, on obtient la valeur de la chaleur spécifique Γ à la température moyenne T_m en faisant

$$\Gamma(T_m) = \frac{C(T_m) - G(T_m)}{n}$$

n étant le nombre de mole présentes dans l'échantillon.

III - 3 - ETUDE DE LA PRECISION DE NOS MESURES

La capacité calorifique de l'échantillon étant définie par la relation $C = \frac{Q}{T_f - T_i}$, l'incertitude relative $\frac{\Delta C}{C}$ est la somme de deux termes. Le premier $\frac{\Delta Q}{Q}$ représente l'incertitude relative sur la mesure de Q , et le second $\frac{\Delta(T_f - T_i)}{T_f - T_i}$ est dû à la détermination de T_f et T_i .

Les appareils utilisés pour la mesure de Q permettent d'apprécier cette quantité avec une incertitude relative $\frac{\Delta Q}{Q}$ de l'ordre de 10^{-3} . Nous négligerons donc $\frac{\Delta Q}{Q}$ et n'étudierons que le terme $\frac{\Delta(T_f - T_i)}{T_f - T_i}$.

a/ Incertitude dues aux étalonnages

Les températures T_i et T_f sont déduites des valeurs R_i et R_f de la résistance de carbone, avant et après chauffage.

Une valeur de T ne pouvant être lue avec suffisamment de précision directement sur un graphique - T fonction de R (fig. 18) - tracé après étalonnage de la résistance, il s'avère indispensable de trouver une loi de variation,

$T = f(R)$, dont la courbe représentative se superpose exactement à la courbe trouvée expérimentalement.

Nous avons trouvé que, pour notre thermomètre $f(R)$ est un polynome de la forme

$$T = A \log \frac{1}{R} + \sum_{i=0}^4 \frac{C_i}{R^i} \quad \otimes$$

300
200

100

(Ω)
 \propto

20

10

5

2

1

“ Résistance de carbone ”
170 Ω , 1/4 watt

0,05 0,15 0,25 0,35 0,45 0,55 0,65 0,75
T (°K)

FIG 16

Les coefficients C_i et A sont déterminés par la méthode des moindres carrés par une machine I.B.M. N° 7044

L'étude de $T' - T$ en fonction de T' , T' étant la température donnée par la formule (⊙) et T la température trouvée expérimentalement pour une même valeur de la résistance permet de déterminer avec précision la température réelle à partir d'une valeur de T donnée par le polynôme.

La fig. 19 montre l'allure de cette courbe de correction $T' - T$ fonction de T' , pour un même étalonnage et un même intervalle de température pour deux lois $f(R)$ différentes.

Sur les courbes (1) on voit qu'un $\Delta T' = T'_f - T'_i$ donné par la formule, peut être très différent du $\Delta T = T_f - T_i$ réel, et cette différence peut aller jusqu'à 20% de la valeur réelle suivant la valeur de la pente de la courbe de correction.

Sur la courbe (2) la répartition des valeurs de $T' - T$ en fonction de T' de part et d'autre de l'axe $T' - T = 0$, ne semble refléter qu'une dispersion expérimentale inévitable et nous pouvons dire que la variation avec la température de notre résistance thermométrique est bien représentée par la loi

$$T = A \operatorname{Log} \frac{1}{R} + \sum_{i=0}^4 \frac{C_i}{R^i}$$

La valeur des écarts $\Delta T = T_f - T_i$ de température peut être considérée comme égale à celle de $\Delta T'$ à 1% près.

Notons toutefois que cet accord entre T et T' pour une valeur donnée de R n'est satisfaisant que dans un

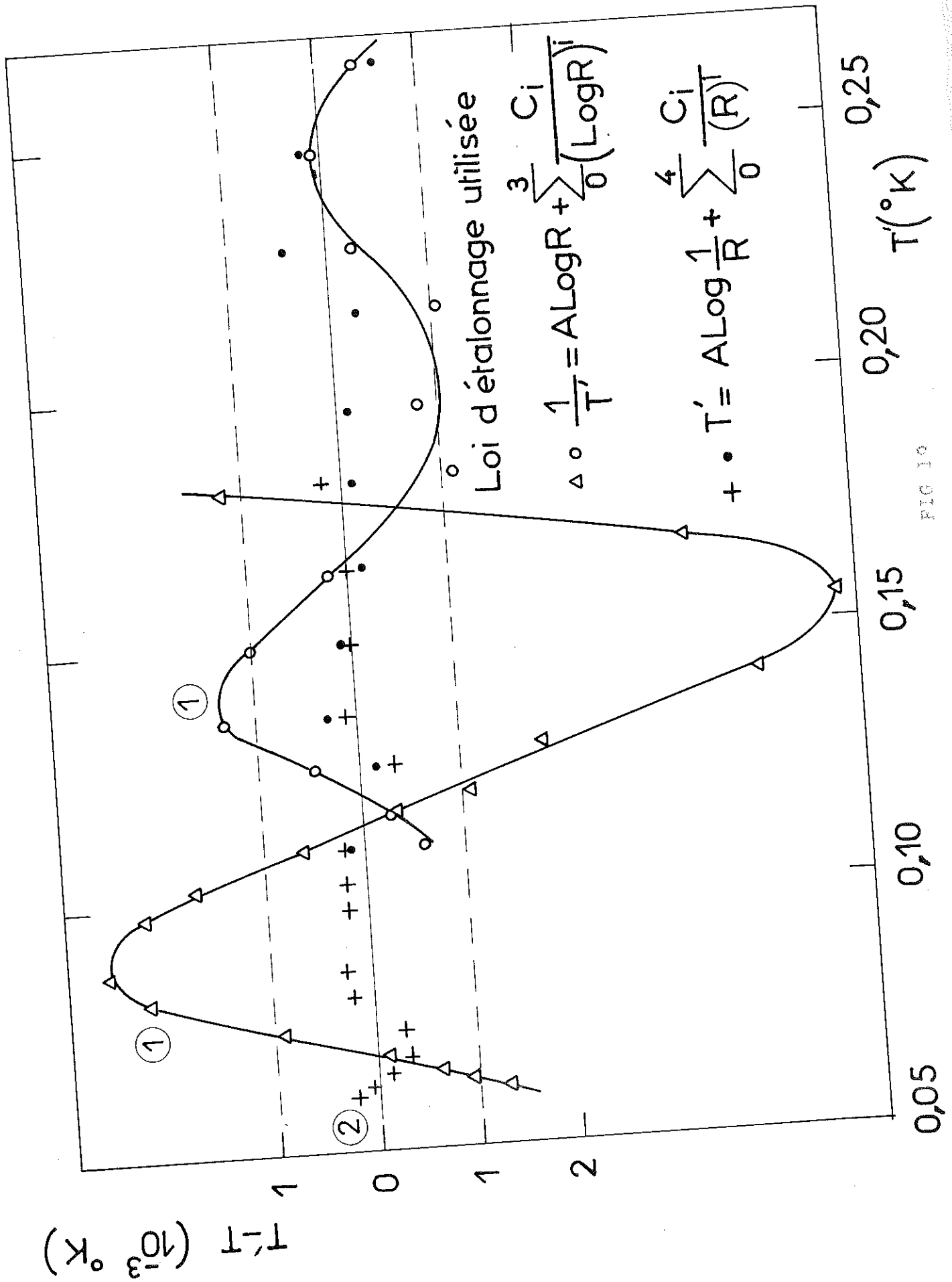


FIG 10

intervalle de température réduit (de l'ordre de $0,2^{\circ}\text{K}$).
 Le nombre de points d'étalonnage relevés nous permet de
 définir les constantes A et C_i du polynome $f(R)$ dans les
 intervalles

0,06	0,3
0,2	0,4
0,3	0,5
0,4	0,6

se recouvrant partiellement.

Les valeurs des capacités calorifiques calculées
 dans les régions communes à deux intervalles ne différant
 jamais de plus de 2%.

Nous allons étudier maintenant l'erreur introduite
 dans la détermination de la température elle-même.

Nous avons vu que au dessous de $1,2^{\circ}\text{K}$ la température
 est calculée à partir de

$$T = \frac{A}{M - M_0}$$

Pour un point de chaleur spécifique

$$T_i = \frac{A}{M_i - M_0}$$

$$T_f = \frac{A}{M_f - M_0}$$

et :

$$\frac{d(T_f - T_i)}{T_f - T_i} = \frac{dA}{A} + \frac{2 d M_0}{M - M_0} - \frac{2 d M}{M - M_0} + \frac{d M_i}{M_i - M_f} - \frac{d M_f}{M_i - M_f}$$

On néglige la différence $M_i - M_f$ devant $M - M_0$, ($M \approx M_i \approx M_f$)
 M_0 étant déterminé graphiquement, il convient de différencier
 dM_0 de dM .

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{2\Delta M_0}{M-M_0} + \frac{2\Delta M}{M-M_0} + \frac{2\Delta M}{M_i-M_f}$$

pour nos mesures :

$$\frac{\Delta A}{A} \approx \frac{1}{100} ; \quad \frac{2\Delta M_0}{M-M_0} \approx \frac{0,2}{1000} ; \quad \frac{2\Delta M}{M-M_0} \text{ est négligeable}$$

et

$$\frac{2\Delta M}{M_i - M_f} \approx \frac{1}{100}$$

Grâce à l'utilisation de la résistance de carbone dans les conditions énoncées précédemment, nous pouvons dire que le terme $\frac{2\Delta M}{M_i - M_f}$ n'intervient pas dans la dispersion de nos points de chaleur spécifique.

Par contre le terme $\frac{\Delta A}{A}$ intervient systématiquement sur tous les points.

Notons enfin que le terme $\gamma = \frac{C_{en}}{T}$ de la chaleur spécifique électronique peut être connu avec une incertitude relative

$$\frac{\Delta \gamma}{\gamma} = \frac{\Delta C_{en}}{C_{en}} + \frac{\Delta T}{T}$$

d'où

$$\frac{\Delta Y}{Y} = 2 \frac{\Delta A}{A} = \frac{2}{100}$$

b/ Incertitude introduite dans la mesure des chaleurs spécifiques

- C'est dans l'analyse de l'enregistrement (fig.17) de la variation de la résistance de carbone, au cours d'un point de mesure de chaleur spécifique, que s'introduisent les plus grandes erreurs.

L'emploi de deux colliers pour fixer la résistance de chauffage d'une part, la résistance de carbone d'autre part, évite le phénomène de surchauffe. Nous n'avons donc pas à faire d'extrapolation pour déterminer la température finale T_f .

Ceci élimine une cause d'erreur, mais aux températures $\leq 0,1^\circ\text{K}$ l'inclinaison des paliers avant et après chauffage, due aux apports de chaleur sur l'échantillon, rend l'analyse de l'enregistrement difficile et les points I et F ne peuvent être fixés qu'à 2 ou 3 mm près sur la droite IF. Ceci peut entraîner une dispersion aléatoire de nos points de mesure pouvant atteindre jusqu'à 6 à 7 pour cent aux plus basses températures.

c/ Etalonnage de l'appareil

La capacité calorifique du groupe de mesure a été déterminé à partir de mesures effectuées entre 1 et 4°K

La loi de variation de cette capacité calorifique en fonction de la température est

$$C \text{ (mj/}^\circ\text{K)} = 0,25 T + 0,35T^3,$$

Pour des mesures de chaleurs spécifiques au dessous de $0,2^\circ\text{K}$, il convient d'ajouter à ce polynome au terme en $\frac{A}{T^2}$ dû à la présence du sel paramagnétique thermomètre. Ce terme calculé, ne représente à $0,07^\circ\text{K}$ que 10 à 15% de la capacité calorifique totale.

Pour étalonner le montage dans son ensemble nous avons mesuré la chaleur spécifique d'un échantillon d'aluminium extrêmement pur, fourni spécialement par PECHINEY (Chambéry). Figure 20 nous présentons la chaleur spécifique électronique à l'état normal C_{en} obtenue pour cet échantillon étudié sous un champ de 200 Oe.). Nous trouvons pour

$$\frac{C_{en}}{T} \text{ la valeur : } 1,39 \pm 0,03 \text{ mj/mole } ^\circ\text{K}^2$$

Citons quelques valeurs de ce coefficient trouvées dans la littérature

1,45	(mj/mole $^\circ\text{K}^2$)	- KEESOM [32]
1,37	"	- HOWLING MENDOZA, ZIMMERMAN [33]
1,43	"	- N.E. PHILLIPS [34] (1959)
1,35	"	- GEISER. R. [35] (1963)
1,41	"	

La valeur de γ trouvée par PHILLIPS par des mesures sur une gamme très étendue ($0,3^\circ\text{K} - 4^\circ\text{K}$) peut être prise comme référence.

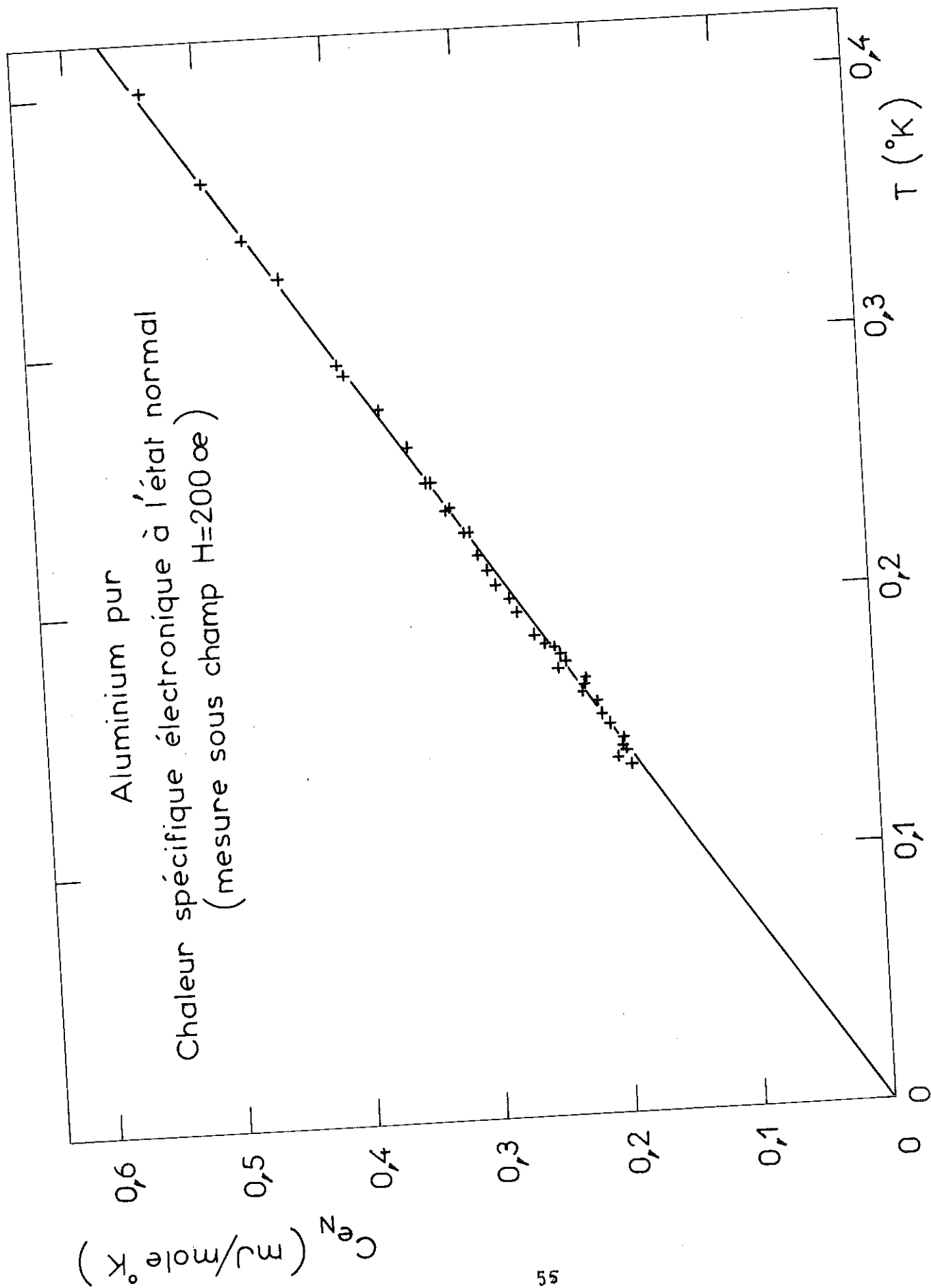


FIG 20

--- CHAPITRE IV ---

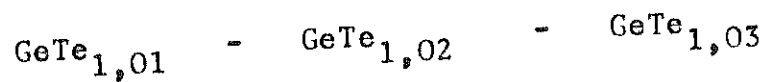
RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV - 1 - LES ECHANTILLONS

Nos échantillons de Germanium-Tellure ont été préparés au C.N.R.S. de BELLEVUE sous la direction de Madame RODOT.

a/ Métallurgie - Préparation

Nous avons étudié trois échantillons dont les compositions nominales correspondent aux formules



En d'autres termes, nous avons pour les trois cas : 1, 2 et 3% d'excès de tellure

Ces échantillons ont été préparés en ampoule de silice sous atmosphère résiduelle d'argon.

Le diagramme de phase présenté page 57 montre le comportement du système Germanium-Tellure au voisinage du

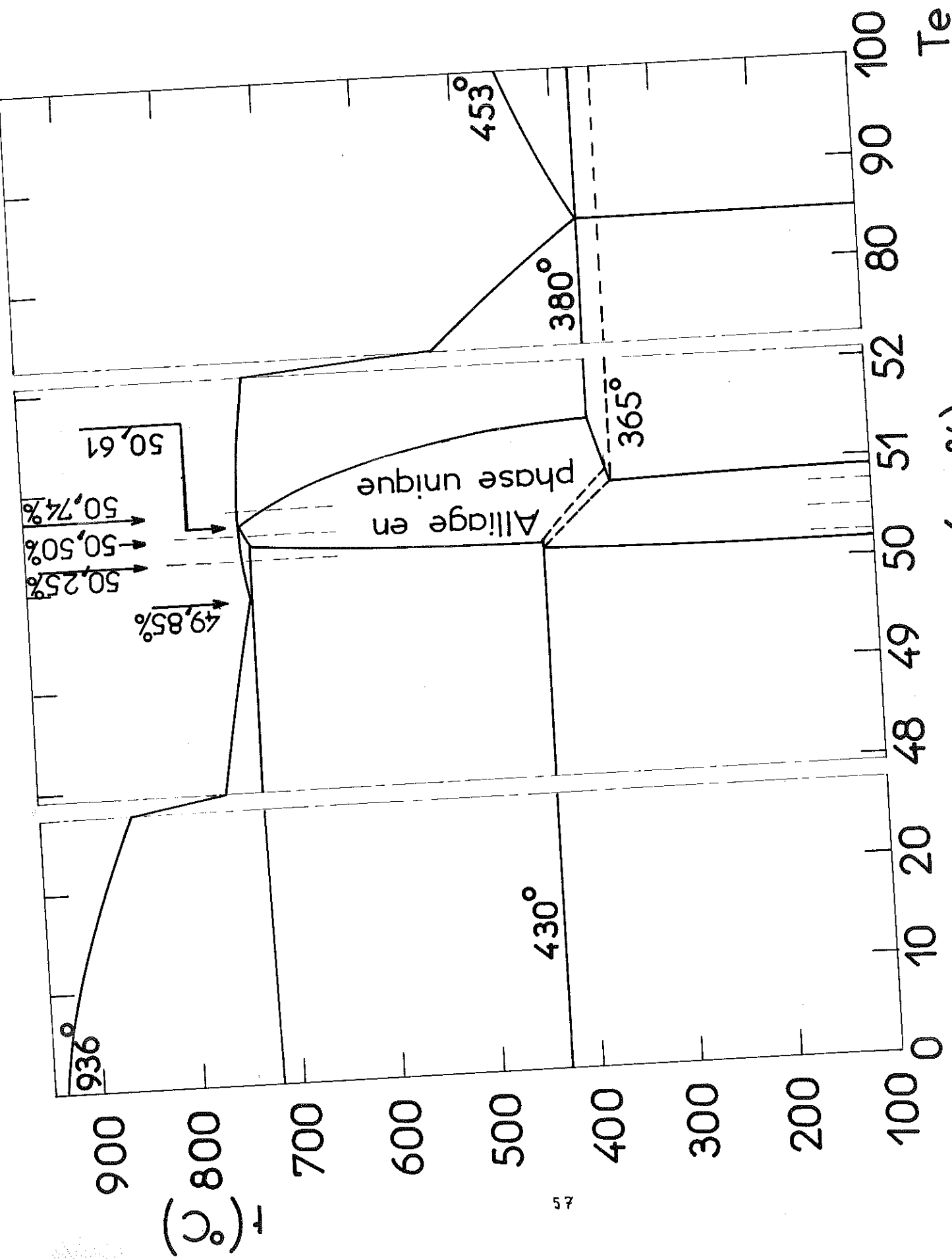


Fig:21 Tellure(at %)

Ge

composé GeTe. Ce diagramme très récent (1965) est dû à Shelimova et ses collaborateurs [36]. Nous avons pour le liquidus un maximum très ouvert correspondant à une concentration de 50,61% atomique de Tellure.

Il faut noter d'autre part que GeTe cristallise sous deux formes différentes :

- une forme rhomboédrique à basse température.
- une forme cubique type NaCl à haute température.

La température pour laquelle on a passage d'une forme à l'autre, dépend de la concentration. Avec le Germanium en excès par rapport à la composition stœchiométrique, la transformation s'opère à 430°, et avec le Tellure en excès elle a lieu à 365°.

Avant les mesures, les échantillons ont été recuits pendant une semaine à 500°C. A cette température la zone de concentration où une seule phase apparaît est très étroite mais elle englobe quand même les concentrations de nos trois échantillons.

b/ Caractéristiques de nos échantillons

Ils se présentent sous la forme de cylindres de 27mm de diamètre et de 120mm de longueur, ce qui nous donne 1,8 mole de GeTe ($M \sim 200,2$).

Il est évidemment très difficile d'obtenir une homogénéité satisfaisante au point de vue concentration dans des échantillons de cette dimension - surtout dans

ce cas, où la mauvaise conductibilité thermique des composants complique le problème du refroidissement pour la solidification de l'alliage (Communication privé de Madame RODOT).

L'étude de cette homogénéité a été faite au C.N.R.S. de BELLEVUE. La méthode d'investigation jugée la plus efficace dans ce cas a été la mesure de la résistivité et celle de la constante de Hall R_H (à température ambiante).

Cette étude a donné les résultats suivants (valeurs extrêmes) :

Echantillon n°	1		2		3	
$\rho(300^\circ\text{K}) \mu\Omega.\text{cm}$	170	166	180	160	178	178
$R_H(300^\circ\text{K}) \times 10^3 \text{cm}^3/\text{c}$	7,4	4,8	5,4	5,7	6,0	4,0

Les grands écarts trouvés pour les valeurs de R_H peuvent s'expliquer par la très grande influence sur le nombre de porteurs de l'excès de Tellure (KOLOMOETS et ses collaborateurs [37]).

Les caractéristiques de nos échantillons sont résumés dans le tableau suivant :

Echantillon n°	1	2	3
Composition nominale	GeTe 1,01	GeTe 1,02	GeTe 1,03
Nombre de porteurs n_H	$1,01 \times 10^{21}$	$1,14 \times 10^{21}$	$1,25 \times 10^{21}$
$\rho(293) (\mu\Omega.\text{cm})$	168	170	178
Mobilité des porteurs $\mu_H (\text{cm}^2/\text{v.s})$	44	30	22,9

IV - 2 - RESULTATS DES MESURES DE CHALEURS SPECIFIQUES

Ces trois échantillons ont été étudiés exactement dans les mêmes conditions et chaque série de mesures s'étendait entre 0,07 et 0,6°K. Cette température de 0,6°K est suffisamment élevée pour mettre en évidence le comportement de l'échantillon au delà de la zone de supraconductibilité, et suffisamment basse pour permettre des mesures précises avec le même interrupteur thermique et la même résistance de carbone (thermomètre) utilisée toujours avec le même courant de mesure (0,0261 μ A).

Notons enfin que l'ordre de passage des échantillons a été le n°2 puis le n°3, puis le n°1 et que l'échantillon n°1 a été mesuré deux fois.

La courbe de chaleur spécifique électronique de l'échantillon n°1 présentant la plus faible déviation par rapport à une droite $C_e = \gamma T$, nous avons refait une mesure sous champ magnétique.

Pour cela nous avons construit une bobine de champ magnétique à fil supraconducteur que nous avons placée à l'intérieur du calorimètre autour de l'écran. Cette bobine a été étudiée de façon à donner 400 oersteds sur une longueur de 120 mm et un champ à 1,5 oersted au niveau du sel de refroidissement, c'est-à-dire à 10 cm seulement du centre.

Page 61 nous avons représenté graphiquement nos résultats expérimentaux pour les trois échantillons.

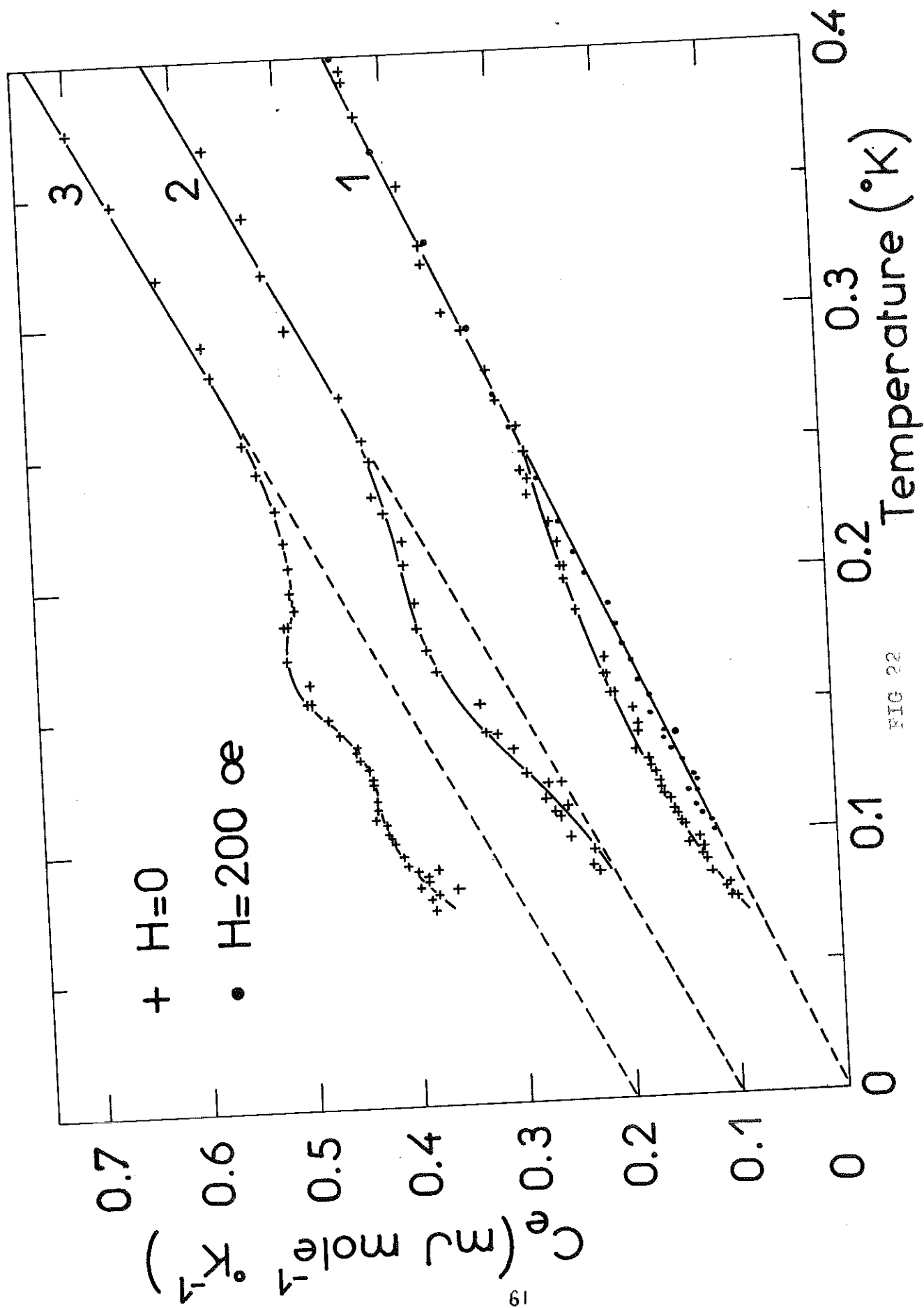


FIG 22

Pour avoir une plus grande clarté, les courbes relatives aux échantillons n°2 et n°3 ont été déplacées vers le haut respectivement de 0,1 et 0,2 mj/mole °K.

Ces courbes représentent la variation avec la température de la chaleur spécifique électronique C_e seulement. Ces valeurs de C_e ont été obtenues à partir de nos mesures en soustrayant la contribution du réseau de la chaleur spécifique totale. La valeur de θ_0 est prise égale à 166°K [38].

IV - 3 - MESURES D'AIMANTATION

Nous avons extrait de l'échantillon n°3 un petit cylindre sur lequel nous avons fait des mesures d'aimantation. Nous avons utilisé pour cette étude le montage expérimental réalisé au C.N.R.S. de GRENOBLE par Monsieur TOURNIER. [39]

Huit courbes d'aimantation ont pu être tracées entre 0,04°K et une température voisine de 0,15°K.

Page 63 : nous avons représenté l'allure de quelques unes de ces courbes d'aimantation.

Le champ magnétique pour lequel disparaissent toutes traces d'aimantation est fonction de la température. La variation de ce champ avec la température est représenté page 76 .

La même expérience a été faites sur une fraction de l'échantillon n°1. Mais dans ce cas nous n'avons pas obtenu de résultats exploitables quantitativement.

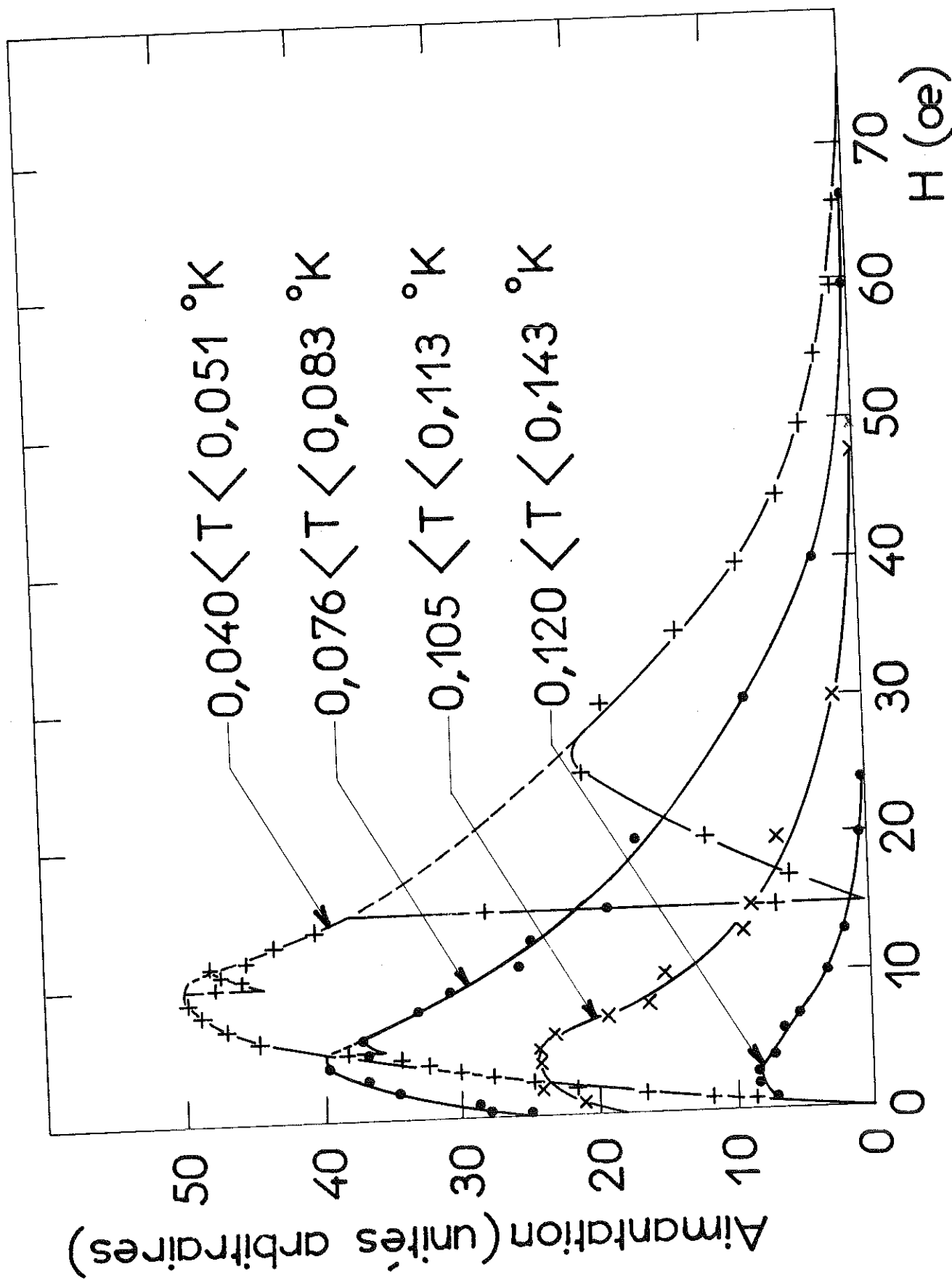


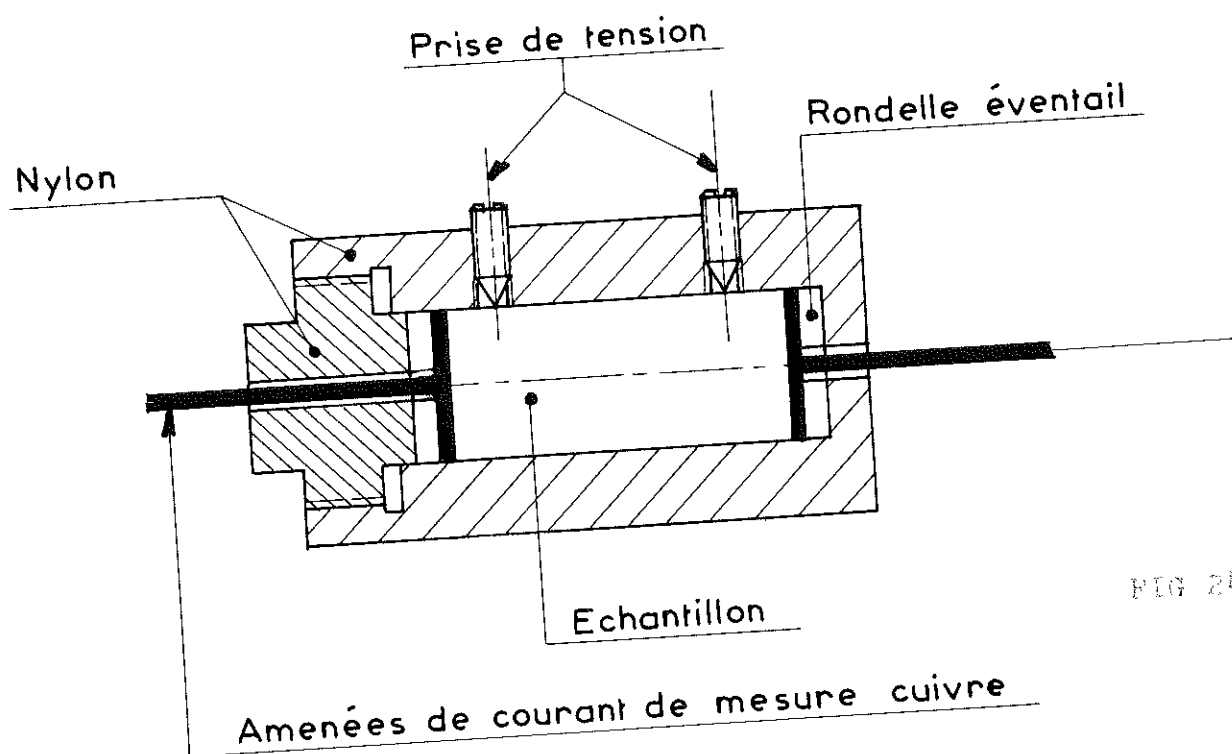
FIG 23

Courbes d'aimantation de l'échantillon N° 3

Enfin aucune expérience n'a été faite sur l'échantillon n°2.

IV - MESURE DE RESISTIVITE

Les mesures de résistivité n'ayant été effectuées au laboratoire de BELLEVUE qu'à la température ambiante, nous avons repris cette étude afin de pouvoir déterminer la valeur de la résistivité résiduelle. Nous avons de même extrait des trois échantillons ayant servi aux mesures de chaleur spécifique, trois cylindres de petites dimensions.



Pour les mesures nous avons construit un porte-échantillon présenté fig. 24 . .

Les mesures ont été faites dans les trois cas à 293°K, 77°K et 4°K, et nous avons obtenu pour les valeurs des rapports ρ_0/ρ_{293} les résultats suivants :

Echantillon N°	Résistivité en $\mu\Omega.cm$				
	$\rho(293^{\circ}K)$	$\rho(77^{\circ}K)$	$\rho(4,2^{\circ}K)$	ρ_0	$\rho_0/\rho(293)$
1	1024	446	321	320	0,31
2	137,4	76,4	43,2	43	0,31
3	189	102	61,3	61	0,33

La valeur très élevée de $\rho(293^{\circ}K)$ pour l'échantillon n°1 ainsi que les écarts entre nos mesures et celles effectuées à BELLEVUE sont certainement dus à la présence de craquelures introduits lors du changement de phase (vers $400^{\circ}C$) et peut être même aux cassures provoquées lors de l'usinage (échantillon n° 1).

Ces mesures n'ont donc quelle mérite de permettre une bonne approche des valeurs de $\rho_0/\rho(293^{\circ}K)$.

Nous expliquerons dans le chapitre V cette évolution de la résistivité en fonction de la température, évolution évidemment anormale pour un semiconducteur.

--- C H A P I T R E V ---

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

-ooo-

V - 2 - INTERPRETATION DES MESURES DE CHALEURS SPECIFIQUES

a/ Nos résultats expérimentaux montrent (fig 22) qu'en l'absence de champ magnétique appréciable, la variation de la chaleur spécifique électronique $C_e(T)$ en fonction de la température ne suit pas une loi linéaire γT , mais en dévie de façon assez nette pour que le rapport

$$\frac{C_e - \gamma T}{\gamma T}$$

atteigne la valeur

$$\frac{18}{100} \quad \text{pour l'échantillon n°1}$$

$$\frac{25}{100} \quad \text{pour l'échantillon n°2}$$

$$\frac{30}{100} \quad \text{pour l'échantillon n°3.}$$

Le fait que ces valeurs s'écartent notablement du domaine d'incertitude défini précédemment, et que

cette déviation s'annule dans une mesure sous un champ magnétique de 200 oersteds pour le seul échantillon étudié dans ces conditions, nous suggère que nous avons affaire à un comportement supraconducteur de nos échantillons au dessous d'une certaine valeur de la température.

Cependant la forme des courbes représentatives de $C_{es}(T)$ est caractéristique d'une très large transition état normal - état supraconducteur, et il est difficile de définir avec précision une température critique T_c .

Nous avons déjà vu qu'il était difficile d'obtenir de gros échantillons GeTe avec une composition uniforme. La largeur du maximum observé sur les courbes $C_{es}(T)$ est certainement due à l'inhomogénéité en concentration de nos échantillons.

Enfin, le rapport $\frac{C_{es} - \gamma T}{\gamma T}$ atteint une valeur suffisamment élevée pour que l'on puisse penser que la majeure partie de l'échantillon participe à la supraconductibilité et non pas seulement quelques impuretés.

Nous pouvons d'ailleurs définir une fonction $f(T_c)$ telle que $f(T_c) dT_c$ représente la fraction d'un échantillon donné dont la température de transition se situe entre T_c et $T_c + dT_c$.

Nous allons étudier l'allure de cette fonction.

b/ Etude de la fonction $f(T_c)$ [40]

Nous supposons pour la partie de l'échantillon qui est supraconductrice une loi de chaleur spécifique électronique de la forme :

$$C_{es} = \frac{3\gamma}{T_c^2} \cdot T^3$$

où γ est le coefficient de chaleur spécifique électronique à l'état normal ($\gamma = \frac{C_{en}}{T}$). Cette approximation est raisonnable pour une première approche quantitative du problème.

D'autre part nous faisons l'hypothèse que ce terme γ ne varie pas de façon appréciable d'une région à une autre d'un même échantillon.

Nous pouvons déduire de la définition de $f(T_c)$ que $\int_0^T f(T_c) \cdot dT_c$ est la fraction d'un échantillon dont la température de transition est inférieure à T .

$\int_T^\infty f(T_c) \cdot dT_c$ est la fraction de l'échantillon dont la température de transition est supérieure à T .

La contribution électronique C_e à la chaleur spécifique totale peut s'écrire :

$$C_e(T) = \gamma T \int_0^T f(T_c) \cdot dT_c + 3\gamma T^3 \int_T^\infty T_c^{-2} f(T_c) \cdot dT_c$$

soit

$$\frac{C_e(T)}{\gamma} = T \int_0^T f(T_c) \cdot dT_c + 3 T^3 \int_T^\infty T_c^{-2} f(T_c) \cdot dT_c \quad (V-1)$$

et pour la contribution électronique S_e de l'entropie

$$\frac{S_e(T)}{\gamma} = T \int_0^T f(T_c) dT_c + T^3 \int_T^\infty T_c^{-2} f(T_c) dT_c \quad (V.2)$$

les relations (V.1) et (V.2) donnent :

$$\frac{3 S_e - C_e}{2\gamma} = T \int_0^T f(T_c) dT_c \quad (V.3)$$

En dérivant par rapport à T les deux membres de la relation on obtient :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{3 S_e - C_e}{2} \right) = \int_0^T f(T_c) dT_c + T f(T)$$

$$T \frac{d}{dT} \left(\frac{3 S_e - C_e}{2\gamma} \right) = \frac{3 S_e - C_e}{2\gamma} + T^2 f(T)$$

finalement :

$$f(T) = \frac{1}{2\gamma T^2} \left(4 C_e - 3 S_e - T \frac{dC_e}{dT} \right)$$

Sur la fig. 25, c'est l'allure de cette fonction $f(T_c)$ que nous représentons en fonction de T_c pour nos trois échantillons.

Ces courbes sont tracées à partir de nos résultats expérimentaux et des mesures faites par Finegold L. [38] sur un échantillon de Germanium Tellure de caractéristiques voisines de celles des nôtres.

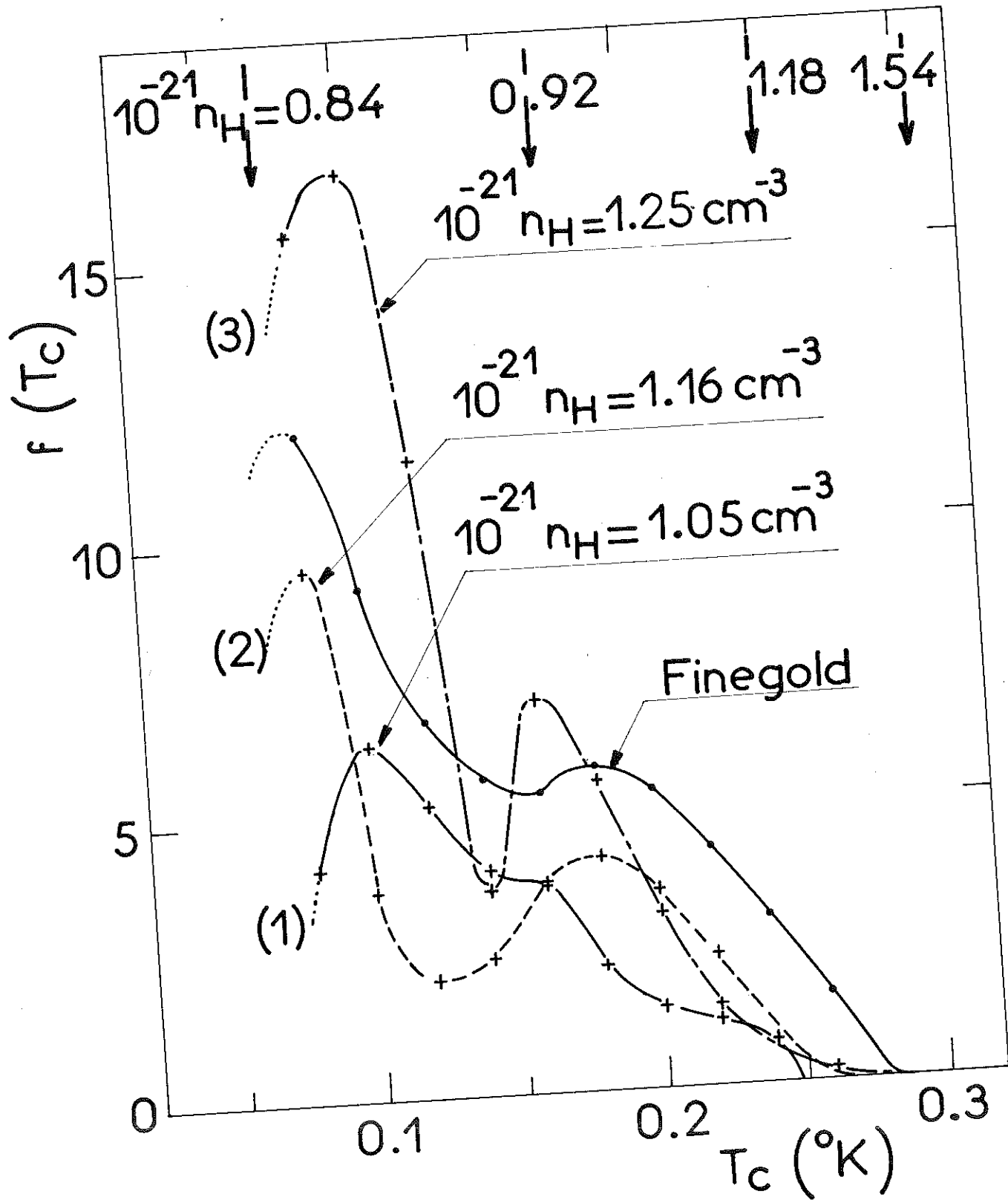


FIG 25

La forme de ces courbes rend évidente une grande inhomogénéité de nos échantillons.

Les flèches supérieures indiquent des valeurs des températures de transition trouvées par mesure de susceptibilité en champ alternatif par Hein R.A. et ses collaborateurs sur des échantillons de concentration en porteurs comparables. Nous pouvons dire que nos valeurs de T_c pour lesquelles $f(T_c)$ s'annule sont en assez bon accord avec les résultats expérimentaux de ces auteurs. [11]

c/ Etude de la fraction d'échantillon supra-
conductrice à 0,08°K

Si l'on appelle $\phi(T)$ la fraction d'échantillon dont la température de transition est supérieure à T , on peut écrire d'après le paragraphe précédent

$$\phi(T) = 1 - \int_0^T f(T_c) dT_c$$

et la relation (V.3) donne :

$$\phi(T) = 1 - \frac{3 S_e - C_e}{2 \gamma T}$$

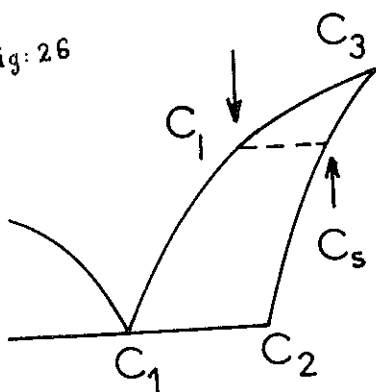
Nous avons calculé $\phi(T)$ pour $T = 0,08^\circ K$ et avons obtenu les valeurs suivantes :

Echantillon n°	1	2	3
$\phi(0,08^\circ\text{K})$	0,44	0,61	1,18

A partir de ces valeurs, nous pouvons estimer qu'une grande fraction des échantillons est à l'état supraconducteur à $0,08^\circ\text{K}$. Le fait que $\phi(0,08^\circ\text{K})$ excède l'unité provient certainement de ce que la chaleur spécifique électronique d'un supraconducteur homogène ne suit pas exactement une loi en T^3 , et également de la difficulté de définir avec précision une valeur d'entropie dans cette zone de température.

Considérons alors fig.26 le détail du diagramme d'équilibre Ge-Te dans la zone de concentration où nous opérons. Nous pouvons évaluer la fraction Ψ' de matière qui se solidifie suivant la composition de l'eutectique (49,85 % de Tellure).

fig: 26



En effet, considérons une masse $M_0 - M$ de liquide (initialement $M=0$) de composition C_l qui dépose par solidification une masse dM de solide de composition C_s . En écrivant que la matière se conserve, on trouve :

$$(M_0 - M) C_l = dM \cdot C_s + (M_0 - M - dM) (C_l + dC_l)$$

$$(M_0 - M) C_l = (M_0 - M) C_l - dM C_l + (M_0 - M) dC_l + dM C_s$$

d'où

$$\frac{dM}{M_0 - M} = (M_0 - M) dC_l \quad (V.4)$$

Posons $\frac{C_3 - C_l}{C_3 - C_s} = \frac{C_3 - C_1}{C_3 - C_2} = \gamma$

On peut alors écrire :

$$C_3 - C_l = \gamma (C_3 - C_s)$$

$$dC_l = \gamma dC_s$$

$$\begin{aligned} C_s - C_l &= C_s - C_3 + (C_3 - C_s) \\ &= (\gamma - 1)(C_3 - C_s) \end{aligned}$$

(V.4) devient

$$\frac{dM}{M - M_0} = \frac{-\gamma dC_s}{(\gamma - 1)(C_3 - C_s)}$$

ce qui donne

$$\text{Log} \frac{M_0 - M}{M_0} = \frac{-\gamma}{\gamma - 1} \text{Log} (C_3 - C_s) + \text{constante (V.5)}$$

Tout au début de la solidification, on a $M=0$ et $C_s = C_{si}$ (C_{si} concentration du solide déposé initialement).

(V.5) donne alors :

$$\text{Log } \frac{M_0 - M}{M_0} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \text{Log } \frac{C_3 - C_{si}}{C_3 - C_s}$$

ou encore :

$$1 - \frac{M}{M_0} = \left(\frac{C_3 - C_{si}}{C_3 - C_s} \right)^{\gamma/\gamma - 1}$$

Nous allons déterminer quelle est la fraction de la matière qui est déposée avec la concentration de l'eutectique. Au moment de la déposition de l'eutectique $C_s = C_2$.

$$\Psi' = \frac{C_3 - C_{si}}{C_3 - C_2}$$

En partant des compositions initiales du liquide dans les trois cas (compositions nominales de nos échantillons) nous trouvons pour Ψ' et pour $\Psi = 1 - \Psi'$ les valeurs :

Echantillon n°	1	2	3
Ψ'	0,40	0,16	0
$\Psi = 1 - \Psi'$	0,60	0,84	1

Compte tenu des considérations faites plus haut sur la précision des valeurs de \emptyset (0,08°K) et des difficultés présentées par la lecture du diagramme de phase dans la zone considérée, nous pouvons considérer que l'évolution de Ψ se compare assez bien à celle de

\emptyset ($0,08^\circ\text{K}$) pour les différents échantillons. Ceci nous permet d'émettre l'hypothèse que la température de transition du composé GeTe correspondant à la concentration eutectique (49,85 Atomique pour cent de Tellure) est inférieure à $0,08^\circ\text{K}$ (ou de l'ordre de $0,08^\circ\text{K}$).

Par ailleurs de ces études des fonctions \emptyset et Ψ , et des valeurs numériques qu'elles prennent, nous pouvons conclure que nous avons bien affaire à un comportement de masse de nos échantillons.

V - 2 - INTERPRETATION DES MESURES D'AIMANTATION ET RESISTIVITE

Les courbes représentées page 63 sont caractéristiques de l'aimantation irréversible d'un supra-conducteur du type II. Nous appellerons donc $H_{C2}(T)$ les valeurs du champ magnétique pour lesquelles s'annule l'aimantation en fonction de la température.

L'allure de ces courbes au voisinage justement de $H = H_{C2}$, est caractéristique d'un échantillon inhomogène et nous avons :

$$\left(\frac{dM}{dH} \right)_{H = H_{C2}} = 0$$

Ceci produit une incertitude relative pouvant aller jusqu'à 5 pour cent dans la détermination des valeurs de H_{C2} . Les différentes valeurs de H_{C2} sont portées en fonction de la température page 76 .

Ces points expérimentaux s'accordent avec une

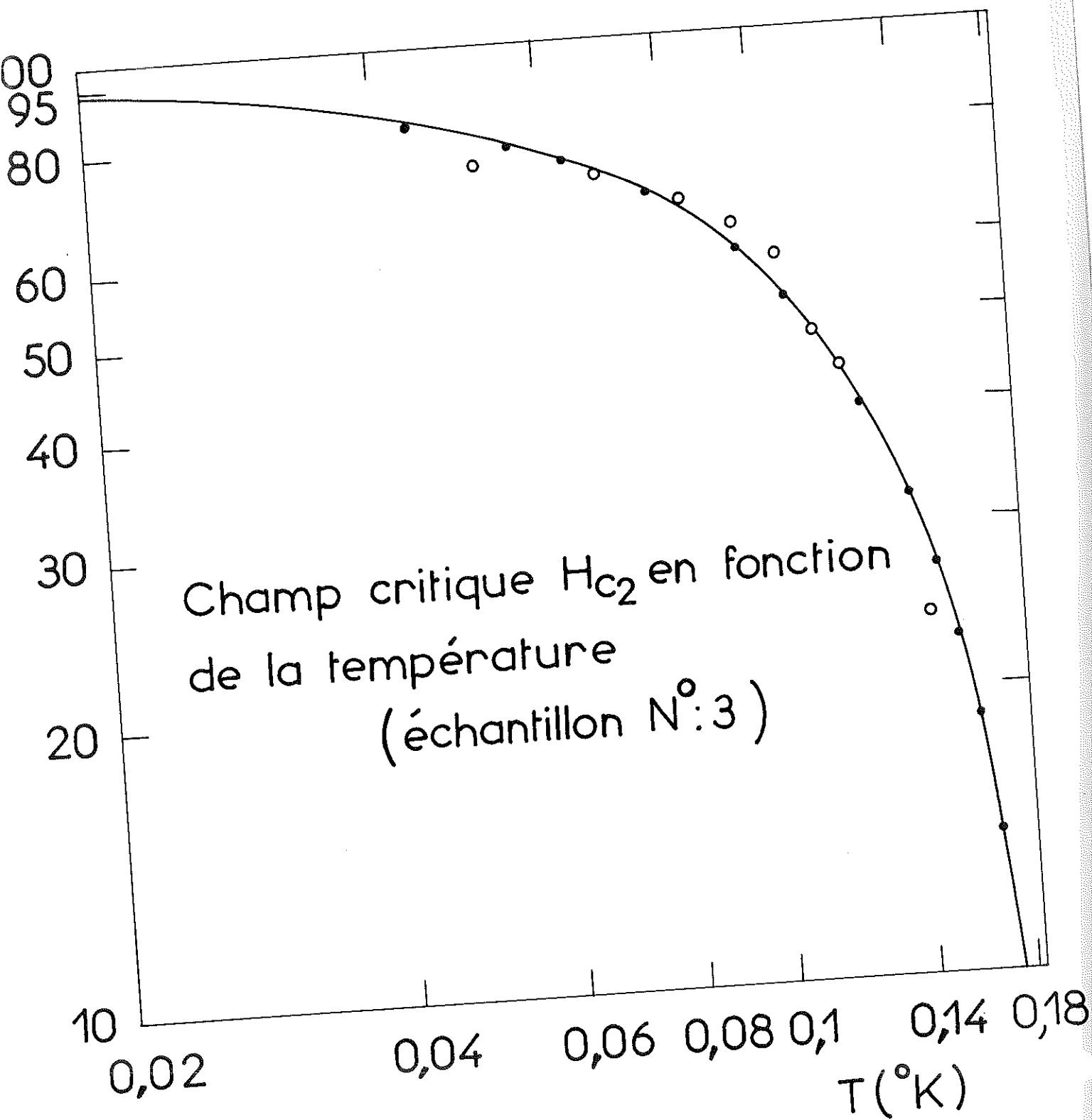


Fig:27

dispersion de l'ordre de 5% avec l'expression théorique calculée pour un supraconducteur du type II, très impur, ayant les caractéristiques suivantes :

$$T_c = 0,172^\circ\text{K}$$

$$H_{c2}(0) = 95 \text{ oersteds (GOODMAN, communication privée et [41, 42])}.$$

Nous voyons alors que c'est précisément à cette température T_c que se situent le premier maximum dans la courbe $f(T_c)$ et la maximum de la courbe de $C_{es}(T)$ représentant la variation de la chaleur spécifique électronique de ce même échantillon dans la région de supraconductibilité (Fig. 22).

Enfin GORKOV [43] et GOODMAN [44] ont donné une relation liant la valeur de $H_{c2}(0)$ à la valeur de la résistivité résiduelle ρ_0 dans le cas où cette résistivité résiduelle est grande. Nous avons

$$\frac{H_{c2}(0)}{\rho_0 \gamma / V T_c} = 3,11 \cdot 10^{-5} \text{ u.e.m.}$$

où γ est la coefficient de chaleur spécifique électronique à l'état normal

et V est le volume molaire ($32,3 \text{ cm}^3$ dans le cas de notre échantillon).

Utilisant la valeur de $H_{c2}(0)$ déterminée précédemment nous arrivons à $\rho_0 = 43 \mu\Omega \text{ cm}$.

Cette valeur peut être comparée à celle que l'on peut déterminer à partir de mesures faites à BELLEVUE ($55 \mu\Omega\text{cm}$).

V - 3 - DISCUSSION DES RESULTATS

V.3.a/ Tableau recapitulatif de nos résultats

Echantillon N°	1	2	3
Composition nominale	Ge Te 1,01	Ge Te 1,02	Ge Te 1,03
Concentration en porteurs n_H (cm ⁻³)	$1,01 \times 10^{21}$	$1,14 \times 10^{21}$	$1,25 \times 10^{21}$
χ mJ.mole ⁻¹ .°K ⁻²	$1,13 \pm 0,02$	$1,31 \pm 0,02$	$1,34 \pm 0,02$
$\chi / (n_H)^{1,3} \times \text{const.}$	1,13	1,24	1,25
ρ_0 ($\mu\Omega$ cm)	52	53	55
$H_{c2}(0)$ (oe)	/	/	95
$\phi(0,08^\circ\text{K})$	0,4	0,6	1
Ψ	0,6	0,8	1

V.3.b/ Résultats récemment publiés par d'autres auteurs sur Ge Te

Nous avons déjà parlé, chapitre I des mesures de susceptibilité magnétique effectuées en champ alternatif par Heias et ses collaborateurs.

Les résultats de ces mesures sont présentés page 70 et figure 25.

L. FINEGOLD a mesuré la chaleur spécifique jusqu'à $0,1^{\circ}\text{K}$ d'un échantillon de Germanium-Tellure de composition nominale très proche de celles de nos échantillons (Ge Te 1,05), et a mis également en évidence un comportement supraconducteur pour cet échantillon ainsi que pour un étain-Tellure (Sn Te 1,03). Il trouve pour le coefficient γ de chaleur spécifique à l'état normal, respectivement pour Ge Te 1,05 et Sn Te 1,03 les valeurs

$$1,32 \pm 0,02 \quad \text{et} \quad 1,38 \pm 0,02 \text{ mj (mole)}^{-1} (\text{°K})^{-2} \quad [45]$$

La valeur de γ trouvée pour Ge Te est en excellent accord avec nos résultats. Un aspect des résultats obtenus par FINEGOLD quant à la largeur de transition qu'il a obtenue pour cet échantillon est représentée également page .

Beaucoup plus récemment, par mesure d'effet tunnel, P.J. STILES et L. ESAKI [46] ont pour la première fois mis en évidence une bande interdite supraconductrice dans le cas d'un échantillon de Germanium-Tellure. Les mesures ont été faites avec une jonction $\text{Al} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ge Te}$. L'échantillon de Ge Te utilisé avait une densité en porteurs (trous) de $1,2 \times 10^{21} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$, c'est-à-dire sensiblement égale à celle de notre échantillon n°3. L'apparition de ce "gap" s'opère, d'après leurs résultats, entre $0,30$ et $0,25^{\circ}\text{K}$. Ici encore l'accord est excellent avec nos résultats de mesures de chaleurs spécifique (page 61).

Enfin N.V. KOLOMOETS et ses collaborateurs [37] ont étudié les conductivités thermiques et électriques ainsi que l'effet Hall pour une série d'alliages Ge Te dont les compositions varient de $\text{Ge Te}_{0,98}$ à $\text{Ge Te}_{1,04}$, ceci afin de déterminer la nature des porteurs, et d'expliquer la concentration élevée de ces porteurs (10^{20} par cm^3 rappelons-le).

De cette étude il apparait que la grande concentration en porteur (trous) est due à un excès de Tellure par rapport à la composition stœchiométrique.

Les résultats expérimentaux de Kolomoets mettent en évidence un comportement anormal de la résistivité électrique en fonction de la teneur en excès de Tellure donc de la concentration en porteur [47]. Figure 28, nous voyons que la résistivité commence par diminuer à mesure que la concentration en Te augmente, puis elle augmente malgré l'accroissement du nombre des porteurs à partir de 50,2% (Atom.) de Te.

Dans la première partie de la courbe, la masse efficace des porteurs est évaluée par Kolomoets à 1,15 fois la masse de l'électron. m_0 dans la seconde région cette valeur de m^* passe de 1,15 m_0 à 2,0 m_0 .

Kolomoets pense que ce comportement anormal de la résistivité peut s'expliquer en utilisant un modèle complexe de structure de bande de valence consistant en deux sous-bandes auxquelles correspondraient deux masses efficaces différentes.

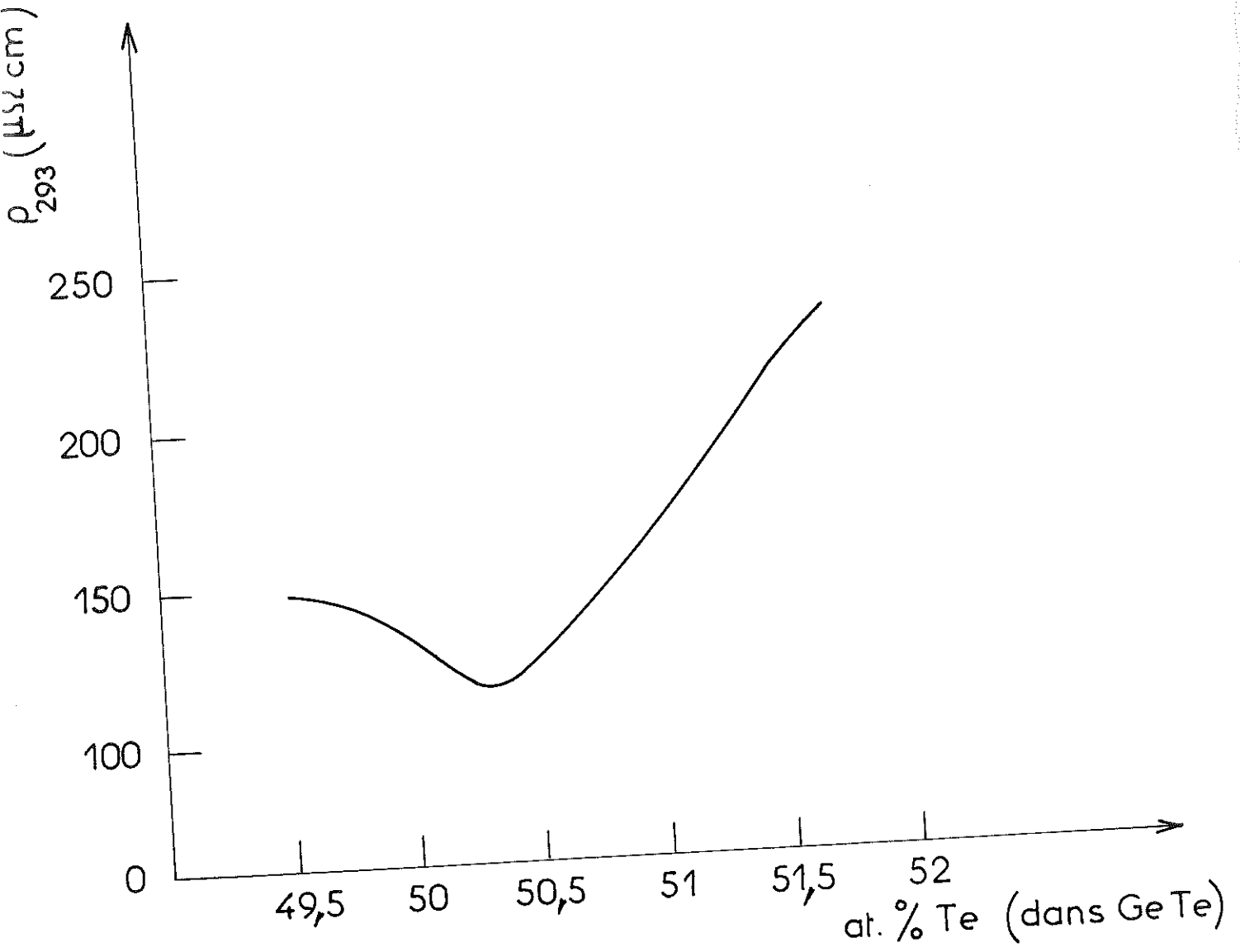


FIG 28

Les compositions nominales de nos échantillons nous placent dans la zone de comportement anormale de la résistivité. Et, effectivement, les valeurs de la résistivité ρ présentées page 59 pour les trois échantillons confirment l'anomalie trouvée par Kolomoets.

V.3.c/ Discussion de l'ensemble de ces résultats

Les valeurs élevées du coefficient de chaleur spécifique électrique γ ainsi que la variation avec la température de la résistivité montrent qu'avec ce Germanium-Tellure nous avons affaire, en réalité à un comportement métallique. Ce coefficient γ trouvé est en effet égal au double de celui du cuivre ($\gamma_{Cu} = 0,7 \text{ mj. (mole)}^{-1} (\text{°K})^{-2}$).

Ce résultat n'est pas étonnant si on considère les concentrations en porteur mises en jeu 10^{21} cm^{-3} pour Ge Te_{1,01} et 10^{23} cm^{-3} pour le cuivre.

On peut admettre alors qu'une telle densité d'impuretés crée un continuum d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, et qu'une excitation même très faible, peut toujours faire passer un électron dans un niveau d'énergie supérieure.

En fait, A.A. Andreev [48] a donné une courbe de résistivité en fonction de la température qui montre qu'un comportement type de semiconducteur n'apparaît qu'à très haute température (400°C et au delà).

Une mesure d'effet Hall à différentes températures, effectuée par ce même auteur, montre que la constante R_H d'effet Hall est indépendante de la température au dessous de 300°C.

ce qui constitue un résultat classique pour des semiconducteurs extrêmement dopés [49] .

Nous pouvons maintenant, à partir des valeurs trouvées pour γ , calculer le rapport $\frac{m^*}{m_0}$ de la masse efficace des porteurs à la masse de l'électron.

En utilisant un modèle simple de bande de valence parabolique on peut écrire [49]:

$$\gamma = \frac{1}{2} \pi^2 N \frac{K_B^2}{E_F(0)}$$

$$\text{avec } E_F(0) = \frac{K^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

$$\text{on arrive à } \frac{\gamma}{V} = \left(\frac{K_B}{K}\right)^2 \cdot m^* \cdot \frac{(3\pi^2 n)^{1/3}}{3}$$

$$\text{donc à } \frac{m^*}{m_e} = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{K}{K_B}\right)^2 \frac{\gamma/V}{m_e n^{1/3}}$$

si on exprime γ en mj/mole °K² et n en cm⁻³, le volume molaire V étant égal à 32,3cm³ on obtient

$$\frac{m^*}{m_e} = 1,923 \frac{\gamma}{n^{1/3}}$$

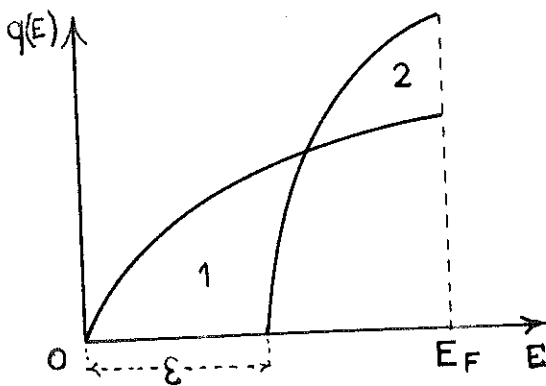
Les valeurs de $\frac{m^*}{m_e}$ ainsi déterminées pour les trois échantillons sont respectivement 2,18, 2,40 et 2,41.

Ces valeurs sont en assez bon agrément avec les valeurs calculées par Kolomoet ($\frac{m^*}{m_e} \simeq 2$) dont nous

avons parlé page 80 . Cependant, les différences que présentent ces valeurs lorsqu'on passe d'un échantillon à un autre montrent qu'on peut difficilement utiliser un modèle simple de bande parabolique pour calculer nos chaleurs spécifiques électroniques.

d/ Structure de bande possible

Nous avons donc essayé comme il a été suggéré plus haut, de considérer un modèle plus complexe de bande de valence constitué de deux bandes décalées l'une par



rapport à l'autre d'un intervalle de largeur E comme l'indique le diagramme ci-contre où $q(E)$ est la densité d'états. Ces deux bandes sont caractérisées par les masses efficaces m_1^* et m_2^* , avec $m_2^* > m_1^*$ évidemment. On peut considérer que toutes deux sont paraboliques, et que

le niveau de Fermi E_F est supérieur à E .

La densité de porteurs N peut s'écrire :

$N = N_1 + N_2$ en fonction des densités N_1 et N_2 de porteurs légers et lourds.

E_F étant le niveau de Fermi, on a :

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m_1^*} \quad \text{et} \quad E_F - E = \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m_2^*}$$

d'où l'expression de N :

$$N = \frac{1}{3N^2} \left[\frac{2m_1^* E_F}{\hbar^2} \quad \quad \quad \frac{2m_1^* (E_F - \mathcal{E})}{\hbar^2} \right]^{3/2}$$

Le calcul numérique de cette expression donne

$$N = 4,55 \cdot 10^{21} \left[\left(\frac{m_1^*}{m_e} \right)^{3/2} E_F^{3/2} + \frac{m_2^*}{m_e} (E_F - \mathcal{E})^{3/2} \right] \quad (1)$$

Parallèlement nous pouvons donner une expression de γ/V en fonction de ces mêmes paramètres.

$$\frac{\gamma}{V} = \frac{1}{3} \left(\frac{K_B}{\hbar} \right)^2 [m_1^* k_1 + m_2^* k_2]$$

soit
$$\frac{\gamma}{V} = \frac{K_B^2 \sqrt{2}}{3\hbar^3} \left[m_1^* \quad \quad \quad E_F^{1/2} + m_2^* \quad \quad \quad (E_F - \mathcal{E})^{1/2} \right]^{3/2}$$

et finalement

$$\frac{\gamma}{V} = 267 \left[\left(\frac{m_1^*}{m_e} \right)^{3/2} E_F^{1/2} + \left(\frac{m_2^*}{m_e} \right)^{3/2} (E_F - \mathcal{E})^{1/2} \right] \quad (2)$$

En éliminant E_F entre les deux équations (1) et (2) on pourrait obtenir une courbe théorique de $\frac{\gamma}{V}$ en fonction de N pour une valeur des paramètres m_1^* , m_2^* , \mathcal{E} .

En disposant par ailleurs de plusieurs couples de valeurs expérimentales $(\frac{\gamma}{V}, N)$, on pourrait ainsi déterminer les valeurs de m_1^* , m_2^* et \mathcal{E} pour lesquelles on

obtient une coïncidence entre la courbe théorique définie précédemment et la courbe expérimentale $\chi(N)$.

Nous avons donc là un moyen d'utiliser des résultats de chaleur spécifique pour déterminer une structure de bande.

Nous avons choisi une méthode graphique pour la résolution de ce problème. Ne disposant que de trois échantillons donc de trois couples de valeurs (χ, N) nous avons fixé un des trois paramètres pour obtenir une meilleure précision dans la détermination des deux autres.

La valeur de m_1^* a été fixée à $1,15 m_e$. Cette valeur est déduite par Kolomoets de ses mesures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique sur des germanium-Tellure de faible teneur en excès de Tellure, donc de plus faible densité de porteurs : $0,8$ à $0,9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Or, si nous faisons $E_F = E$ dans l'équation (1) nous obtenons pour N la valeur correspondante au remplissage de la première bande.

pour $E \simeq 0,3 \text{ eV}$

on obtient $N = 0,9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

Sur le diagramme de la page suivante nous présentons la détermination graphique des deux quantités. E et m_2^* . Nous voyons que le paramètre E a une grande influence sur l'allure des courbes $\chi(N)$, et peut être évalué avec une assez bonne précision. Nous trouvons :

$$\underline{E = 0,28 \pm 0,01 \text{ eV}}$$

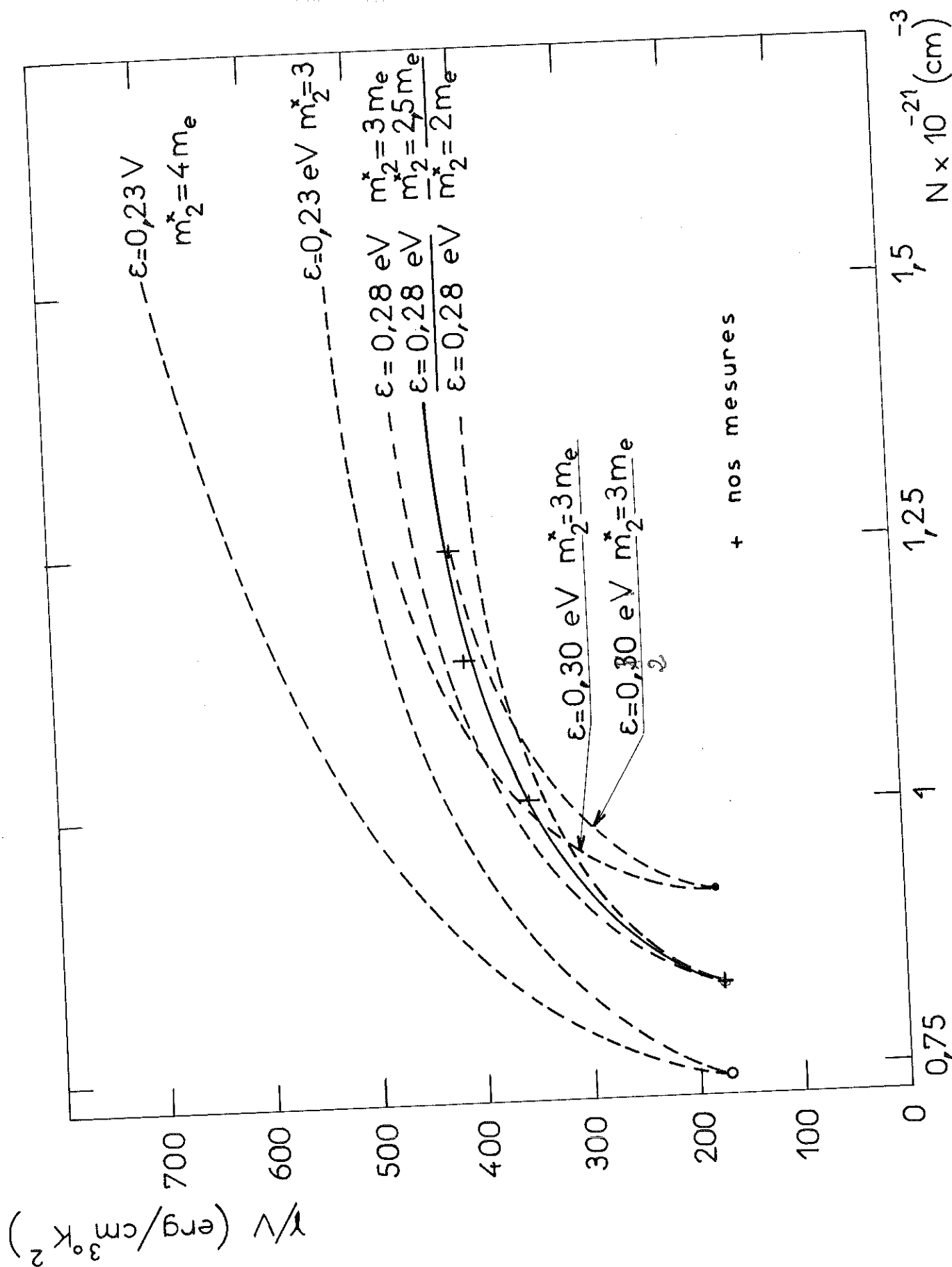


Fig: 29

Chaque valeur de E détermine un faisceau de courbes correspondant à différentes valeurs de m_2^* . La valeur de m_2^* qui donne le meilleur accord avec la courbe expérimentale est

$$\underline{m_2^* = (2,5 \pm 0,1) m_e}$$

Plus récemment L.M. Sysoeva et ses collaborateurs [50] ont calculé pour ce modèle de structure de bande les paramètres m_1^* , m_2^* et E_1 à partir des propriétés électriques de GeTe (résistivité, pouvoir thermoélectrique etc.). Ils trouvent à la température ambiante :

$$m_1^* = 1,15 m_e$$

$$m_2^* = (4,0 \pm 0,5) m_e$$

$$\text{et } E = (0,23 \pm 0,03) \text{ eV.}$$

Ils trouvent de plus que cet intervalle d'énergie entre les deux sous-bandes doit augmenter lorsque la température diminue, et ce à raison de $2 \text{ à } 3 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$. La valeur de E donnée par ces auteurs semble donc être en bon accord avec celle que nous avons trouvée par des mesures à très basses températures. Par contre, la valeur calculée pour m_2^* par ces mêmes auteurs, apparaît comme étant trop élevée de 15 % par rapport à celle que nous avons déterminée par nos mesures de chaleur spécifique.

--- C O N C L U S I O N ---

Les mesures que nous venons de présenter ont mis en évidence des propriétés intéressantes de ces alliages germanium-Tellure.

Bien qu'ils ne se présentent plus comme des semi-conducteurs vu leur doppage élevé, ils gardent néanmoins une des caractéristiques essentielles de cette catégorie de corps : la possibilité de faire varier facilement le nombre de porteurs de charges sans entraîner de modification de structure de bande .

La transition état normal - état supraconducteur qui peut être maintenant considérée comme définitivement établie, nous permet d'envisager l'étude de certains paramètres supraconducteurs en fonction de la densité de porteur. A ce point de vue, on doit reconnaître que les difficultés rencontrées jusqu'à présent dans la métallurgie de l'alliage Ge-Te, ne permettent pas d'obtenir des échantillons suffisamment homogènes en concentration, condition indispensable à la détermination précise de tels paramètres.

Avec une série d'échantillons ayant une composition bien définie, il serait très intéressant de joindre à des mesures de chaleurs spécifiques et d'aimantation, comme celles que nous avons faites, une étude à très basses températures de la résistivité, de l'effet HALL, et de l'effet Tunnel.

-oOo-

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

- 1 M.L. COHEN, Phys. Rev. 134, A 511 (1964)
- 2 D. PINES, Phys. Rev. 109, 280 (1958)
- 3 V.L. GUREVICH, A.I. SARKIN et Y.A. FIRSOV, Soviet Phys Solid State, 4, 131 (1962)
- 4 N. KURTI ET F. SIMON, Proc. Roy. Soc. (LONDON) A 151, 610 (1935)
- 5 N.E. ALEKSEEVSKII et L. MIGENOV, J. Phys. (URSS) 11, 95 (1947)
- 6 F. HERMAN, Proc. IRE 43, 1703 (1955)
- 7 D. BRUST, J.C. PHILLIPS et F. BASSANI, Phys. Rev. Letters 9 94 (1962)
- 8 E.M. CONWELL, Phys. Rev. 99, 1195 (1955)
- 9 J. BARDEEN, L.N. COOPER et J.R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. 108, 1175 (1957)
- 10 E.A. LYNTON, Superconductivity, 118 (1962)
- 11 R.A. HEIN et J.W. GIBSON, Phys. Rev. Letters 12, 320 (1964)
- 12 H.E. HALL, P.J. FORD et K. THOMSON, Cryogenics 80 (1966)
- 13 H. LONDON, G.R. CLARKE et E. MENDOZA, Phys. Rev. 128
- 14 P. DEBYE, Ann. Phys. 81, 1154 (1926) ;
W.F. GIAUQUE, J. AM. Chem. Soc. 49, 1864 (1927)
- 15 N.E. PHILLIPS, Phys. Rev. 114, 676 (1959)
- 16 H.R. O'NEAL et N.E. PHILLIPS, Phys. Rev. 137 1748 (1965)
H.R. O'NEAL, Thèse Berkeley, Californie
- 17 B.M. SAMOILOV, DOKLADI AKAD. NAUK., SSSR 86 281 (1952)
- 18 J.C. WEATLEY, Phys. Rev. 130, 495 (1963)
- 19 R. GEISER, Thèse (Grenoble)
- 20 C.V. HEER et J.G. DAUNT, Phys. Rev. 76, 854 (1949)
- 21 J.C. WEATLEY, Rev. Scient. Instruments 37, 819 (1966)

- 22 H.B.G. CASIMIR, *Physica* 6, 156 (1939)
- 23 a) B.B. GOODMAN - Thèse
 b) C.G. GARRETT, *Phil. Mag.* 41, 621 (1950)
- 24 V.P. PESHKOV et A. YA. PARSHIN, *Soviet Physics J.E.T.P.*,
 21 - 2, 258 (1965)
- 25 A. DUPRE, A VAN ITTERBEEK et L. MICHIELS, *Phys. Letters* 8-2
 99 (1964)
- 26 K. MENDELSSOHN, *Prog. in Cryogenics* 4, 110 (1964)
- 27 A.A. LACAZE - *Technique générale du lab. de Physique (J. SURUGUE)*
4, 365 (sous presse)
- 28 D. BROCHIER, B.B. GOODMAN, L. WEIL, *Conférence de Bolder*
 (Colorado) (1966)
- 29 W.C. BLACK, J.R., W.R. ROACH, et J.C. WHEATLEY, *Rev. of Science*
Inst. 35, 587 (1964)
- 30 J.M. DANIELS et F.N.K. ROBINSON, *Phil. Mag.* 44, 630 (1953)
- 31 J.C. WHEATLEY, *Conf. Basses Temp.*, Otaniemi, 15. (1966)
- 32 J.A. KOK et W.H. KEESOM, *Physica* 4, 835 (1937)
- 33 HOWLING, MENDOZA et ZIMMERMAN, *Proc. Roy. Soc. (LONDON)* A 229,
 85 (1955)
- 34 (voir référence 15)
- 35 R. GBISER et B.B. GOODMAN, *Phys. Letters* 5-1, 30 (1963)
- 36 L.E. SHELIKOVA, N.KH. ABRIKOSOV et V.V. ZHDANOVA,
Russian Journal of inorganic chemistry 10-5 650 (1965)
- 37 N.V. KOLOMOETS, E.YA. LEV. et L.M. SYSOEVA, *Soviet Physics-*
Sol. State 5-10, 2101 (1964)
- 38 L. FINEGOLD, *Phys. Rev. Letters*, 13-7, 233 (1964)
- 39 R. TOURNIER - Thèse (Grenoble) (1966)

- 40 B.B. GOODMAN et S. MARCUCCI, Conf. Basses Temp. OTANIEMI 86 (1966)
- 41 P.G. DE GENNES, Phys. of condensed matter 3, 79 (1964)
- 42 K. MAKI, Physics 1, 21 (1964)
- 43 L.P. GORKOV, Soviet Physics Jetp 10, 998 (1960)
- 44 B.B. GOODMAN, Reports on Progress in Physics 29, sous presse (1966)
- 45 L. FINEGOLD, J.K. HULM, R. MAZELSKY, F.E. PHILLIPS et B.B. TRIPLETT, Conf. Basses Temp. OTANIEMI, 129 (1966)
- 46 P.J. STILES, L. ESAKI et J.F. SCHOOLEY, Phys. Letters, 23-3 206 (1966)
- 47 N.V. KOLOMOETS, E. YA. LEV ET L.M. SYSOEVA, Soviet Physics Solid State, 6-3 551 (1964)
- 48 A.A. ANDREEV, L.M. SYSOEVA et E. YA. LEV, Soviet Physics solid State 7-8, 2066 (1966)
- 49 C. KITTEL - Introduct. Physique de l'état solide 358 (1958)
- 50 L.M. SYSOEVA, E. YA. LEV et N.V. KOLOMOETS, Soviet Physics solid state 7-7 1791 (1966)
- 51 G.K. White, Expérimental techniques in low Temperature Physics p. 230 (1959).

- TABLE DES MATIERES -

<u>Introduction</u>	1
CHAPITRE I	
<u>Etude de la supraconductivité dans des composés semiconducteurs</u>	3
I.1. Semiconducteurs du type multi-vallées.....	4
.2. Condition d'existence d'un état supraconducteur...	7
CHAPITRE II	
<u>Le calorimètre à désaimantation adiabatique</u>	17
II.1. Principe de fonctionnement d'un calorimètre à désaimantation adiabatique.....	19
II.2. Description de notre calorimètre	
2.a. schémas.....	22
b. le sel de refroidissement.....	24
c. l'interrupteur thermique à supraconducteur...	28
d. le groupe de mesure.....	32
e. la bobine d'inductance mutuelle.....	33
CHAPITRE III	
<u>Mesures de chaleurs spécifiques - précision de ces me- sures</u>	
III.1. Techniques expérimentales	
1.a. Généralités.....	38
1.b. Refroidissement de l'échantillon.....	39
1.c. Performances obtenues.....	40
.2. Mesures	
2.a. Appareillages de mesures utilisés.....	41
b. Etalonnage du sel paramagnétique.....	43

c. Etalonnage de la résistance de carbone.....	43
d. Mesure des chaleurs spécifiques.....	44
3. Etude de la précision de nos mesures	
a. Incertitudes dues aux étalonnages.....	47
b. Incertitudes introduites dans la mesure des chaleurs spécifiques.....	53
c. Etalonnage de l'appareil.....	54

CHAPITRE IV

Résultats expérimentaux

IV.1. Les échantillons

a. Métallurgies, préparation.....	56
b. Caractéristiques de nos échantillons.....	58
2. Résultats des mesures de chaleur spécifique.....	60
3. Mesures d'aimantations.....	62
4. Mesures de résistivités.....	64

CHAPITRE V

Interprétation des résultats expérimentaux

V.1. Interprétation des mesures de chaleurs spécifiques..	
a. Transition état normal - état supraconducteur..	66
b. Etude de la largeur de cette transition.....	68
c. Fraction d'échantillon supraconducteur à $0,08^{\circ}\text{K}$	71
2. Interprétation des mesures d'aimantation et de résis- tivité.....	75
3. Discussion des résultats	
a. Tableau récapitulatif de nos résultats.....	78
b. Résultats récemment publiés par d'autres auteurs sur Ge Te.....	78
c. Discussion de l'ensemble de ces résultats.....	82
d. Structure de bande possible.....	84
<u>Conclusion</u>	89
<u>Références</u>	90

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