

T0124
1985/DO

1985-1
(043) D.U.

THESE
présentée par

Hugo Franco

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

de

**L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE**

SUJET

MAGNETISME NUCLEAIRE DE $L'^3\text{He}$
ADSORBE SUR GRAFOIL



Soutenue le 26 JUIN 1985 devant la commission d'Examen

Président

B. Castaing

Examineurs

M. Richards

M. Chapellier

M. Roger

M. Godfrin

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier H. Godfrin pour avoir accepté d'encadrer un sujet de recherche si intéressant et fructueux. Il m'a guidé, d'une manière toujours pédagogique, vers les outils nécessaires pour l'explorer.

Je remercie D. Thoulouze qui a rendu possible mon séjour au CRTBT dont les nombreuses facilités matérielles et la solide tradition en basses températures m'ont permis de réaliser un enrichissant travail scientifique.

Je suis reconnaissant à B. Castaing dont les discussions m'ont beaucoup aidé à comprendre de nombreux problèmes physiques, en trouvant des analogies inattendues et en suivant des voies multiples pour les interpréter. Je le remercie également d'avoir accepté la présidence de ce jury.

Je remercie M. Richards, M. Roger et M. Chapellier, également membres du jury, d'avoir accepté de se déplacer lors de la soutenance de ma thèse.

Je tiens à remercier J.L. Bret qui a construit, entretenu et perfectionné une partie importante de l'appareillage électronique, en étant toujours sensible à la particularité et aux contraintes parfois capricieuses des mesures à basses températures.

Je suis reconnaissant à G. Eska dont les conseils m'ont été particulièrement précieux pour acquérir la maîtrise de la technique de la RMN pulsée.

Je remercie les nombreuses personnes du CRTBT, techniciens et chercheurs, qui m'ont aidé à réaliser ce travail.

Je suis reconnaissant au CNPq (Brésil) dont la bourse d'études m'a permis de réaliser ce travail.

Je remercie tous mes amis qui ont su rendre plus agréable mon séjour en France.

TABLE DES MATIERES

I) Introduction generale	1
II) Adsorption et Isothermes	4
a) Mecanismes physiques	5
- Regle des phases	
- Substrats homogenes x heterogenes	
b) Substrats Inhomogenes	6
- Modele BET et caracterisation de surfaces.	
- Mesures d'adsorption avec la poudre d'argent.	
c) Substrats homogenes	18
- Couche mobile x localisee	
- Isothermes a marches	
- Diagramme de phases 2D	
d) Mesures preliminaires d'adsorption sur graphite.	23
e) Caracterisation de la cellule experimentale par isothermes d'adsorption.	30
III) Cellule et Refrigerateur	38
- Description generale de la cellule	
- Thermometrie	
IV) Methodes de RMN pulsee	43
- Description du spectrometre pulse	
- Methode de mesures de T1 et T2	
- Problemes de longueur du pulse et largeur de raie	
- Evolution de M pendant le pulse	
- Calibration de l'angle de rotation de l'aimantation	
V) Relaxation de l'He 3 au voisinage d'une surface.	56

- Mesures de T1 pour 1.2 couches d'He 3	60
- Caractere non-exponentiel de la relaxation	
- Relaxation et effets de chauffage.	
- Le modele de Hammel et Richardson p/ T1	
- Couplage entre l'He 3 et le C-13	
- Mesures de T2 pour 1.2 couches d'He 3	73
VI) Methodes de RMN Continue	77
Système de mesures en RMN continue	
-Circuits RLC et le Q-metre	78
-Detection synchrone et bruit methode de pont	79
-Systeme d'acquisition de donnees	84
-Carte	
-Programmes	
VII) Mesures en RMN continue	86
a) Premiere serie de mesures.	87
- Courbes MT(T) pour differents X	
- Ferromagnetisme de la couche liquide	
- Polarisation du liquide	
- Modification de Tf liquide au voisinage de la surface.	
b) Deuxieme serie de mesures.	98
- Courbes de MT (T) pour differents taux de couverture .	
- Variation de M(X) a differentes temperatures.	
VIII) Theories du magnetisme de l'He 3	130
- Echange multiple	131
- Echange par lacunes	140
- Echange indirect	142
- Modele du liquide de Fermi 3D et 2D	147
- Renforcement du magnetisme du liquide par une surface	149

IX) Application des modeles theoriques aux resultats de RMN continue	...156
--	--------

- Etude de la temperature de Curie en fonction de X
- Hypothese de la solidification de la deuxieme couche
- Confrontation aux modeles theoriques

X) Conclusion	174
---------------	----------

References	177
------------	----------

Chapitre I
Introduction Generale

L'étude des fermions soumis a des interactions est l'un des themes fondamentaux de la physique actuelle. Le magnetisme electronique est aujourd'hui un domaine de recherches fructueuses.

Depuis quelques dizaines d'annees, des resultats sur les systemes de Fermions non charges ont pu etre obtenus grace a l'He 3, isotope de l'Helium de spin nucleaire 1/2.

La phase liquide, stable jusqu'a $T = 0$ a basses presions, a pu etre decrite dans le cadre de la theorie de Landau des liquides de Fermi; deux types de transition superfluides ont ete observees et interpretees theoriquement.

En phase solide, l'ordre magnetique nucleaire a ete observe a des temperatures de 1 mK; il est du a des interactions d'echange correspondant aux permutations cycliques de plusieurs particules.

Ces etudes ont souvent mis en evidence l'influence des surfaces; il a ete montre, par exemple, que la relaxation magnetique nucleaire de l'He 3 liquide dans un milieu confiné est plus rapide que pour le materiau massif, et que l'aimantation totale contient un terme Curie-Weiss.

Au cours des dernieres annees, les films d'He 3 adsorbe sur differents substrats ont fait l'objet d'etudes systematiques, portant sur les transitions commensurable-incommensurable, la fusion, la relaxation magnetique, l'echange, la superfluidite, etc., motivees par l'interet theorique sur les transitions a deux dimensions.

Ces experiences ont ete effectuees a des temperatures relativement elevees ($T > 1$ K) par rapport aux temperatures caracteristiques du magnetisme nucleaire de l'He 3 (frequences d'echange exprimees en unites de temperatures, ou temperature de degenerescence).

Il etait souhaitable d'avoir acces a des experiences de Physique des Surfaces a tres basses temperatures, dans la gamme du milli Kelvin. Ce memoire etend le domaine de temperatures accessible experimentalement jusqu'a 3 milli Kelvin et decrit les resultats physiques obtenus sur le magnetisme et la relaxation nucleaires de l'He 3 adsorbe.

Le chapitre II contient une introduction generale a la Physique des Surfaces, la description de la technique des isothermes d'adsorption, et nos resultats dans ce domaine sur les poudres d'argent frittees et le grafoil.

Les techniques de tres basses temperatures concernant la cellule experimentale et le refrigerateur a dilution sont decrites dans le chapitre III.

Les techniques de Resonance Magnetique Nucleaire que nous avons employees different sensiblement de celles qui sont habituellement decrites dans les livres, de par la double contrainte des tres basses temperatures (donc de faibles puissances dissipees) et du nombre restreint de noyaux (10^{20} /cm³). Elles sont presentees aux chapitres IV (RMN pulsee) et VI (RMN continue).

Les mesures en RMN pulsee fournissent les temps de relaxation T1 et T2 d'une monocouche d'He 3 adsorbe en fonction de la temperature (3 - 50 mK) et du champ magnetique (70 - 300 Gauss), elles sont decrites et analysees au chapitre V.

L'appareillage RMN continue construit a permis d'effectuer des mesures d'aimantation nucleaire d'He 3 adsorbe dans la gamme de temperatures de 3 a 50 mK, pour des volumes adsorbes de 1 a 7 couches, sous un champ magnetique de 273 Gauss. Celles ci sont decrites au chapitre VII.

Les modeles theoriques du magnetisme nucleaire sont presentees au chapitre VIII. Leur application a nos resultats est discutee au chapitre IX, qui est suivi d'une conclusion generale.

Chapitre II
Adsorption et Isothermes

a) Adsorption - Mechanismes Physiques

L'adsorption est un processus par lequel des atomes d'un gaz adherent a la surface d'un solide, en constituant ainsi une couche. L'adsorption se distingue de l'absorption par le fait que dans la derniere, le gaz penetre a l'interieur du solide, alors que dans l'adsorption il reste a sa surface.

L'adsorption peut a son tour etre classée en deux types de processus: la physisorption ou les interactions entre les atomes du gaz et le solide sont faibles (forces de Van der Waals) et la chimisorption, ou des liaisons chimiques se forment entre le gaz et la surface.

La couche d'atomes adsorbés peut etre considérée du point de vue thermodynamique comme une phase independante, en plus des atomes qui restent en phase gazeuse. D'après la regle des phases, on a:

$$P+F=C+2+i,$$

ou P est égal au nombre de phases presentes, F est le nombre de de degres de liberte, C le nombre de composants et i le nombre d'interfaces. Dans le cas le plus simple d'adsorption, on a un seul gaz et un seul type d'interface, $C=1$, $i=1$ et $P=2$ (deux phases presentes: gaz et couche adsorbée). Pour cette situation, on a $F=2$, c'est a dire, deux variables parmi la pression, la temperature, et les densités du gaz et de la couche adsorbée, sont suffisantes pour caracteriser complètement le systeme.

Si l'on a plusieurs types d'interfaces, il y aura autant de nouvelles phases presentes, le nombre de degres de liberte demeurant égal a 2. Cela peut etre le cas si l'on a comme substrat des cristaux avec plusieurs plans de clivage non equivalents.

La plupart des substrats presentent une surface irreguliere a l'échelle atomique. Les micro cristaux n'ont pas toujours la meme facette exposee a l'adsorption. La taille des microcristaux peut varier. L'adsorbat se trouve dans ce cas devant un substrat inhomogene.

Certains matériaux, dits de structure lamellaire possèdent un plan de clivage preferentiel, qui domine eventuellement les autres. Il y aura donc

une predominance d'un type de site d'adsorption, qui s'étend sur une surface de plusieurs distances interatomiques. Des substrats de ce type sont usuellement appelés homogènes.

Dans le cas de l'adsorption inhomogène, on a une isotherme, qui décrit la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression, d'une forme dite sigmoïde. On voit des courbes de ce type dans la figure (II-1). La forme arrondie de ces courbes est une conséquence du fait que l'on a un continuum de sites d'adsorption, du à l'irrégularité de la surface.

Dans le cas de l'adsorption homogène, on trouve des isothermes à marches, comme on voit dans la figure (II-2). La couche adsorbée constitue ici un seul système bien défini du point de vue thermodynamique, ou bien un nombre discret et petit de systèmes thermodynamiques distincts. Le caractère discret des couches qu'on peut adsorber se traduit donc par les marches dans l'isotherme.

b) Substrats Inhomogènes - Caractérisation de surfaces.

Un modèle très souvent utilisé pour l'analyse des isothermes générées par des substrats inhomogènes est le modèle B.E.T., d'après le travail de Brunauer, Emmett et Teller (Brunauer 1967). Dans ce modèle, on suppose que les atomes sont adsorbés par un substrat parfaitement lisse dans le sens où tous les sites d'adsorption ont une même énergie de liaison. La deuxième couche et les suivantes auront toutes l'énergie de liaison d'un atome d'adsorbât au liquide condensé. L'expression du volume adsorbé qui résulte est:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C x}{(1-x)(1-x+Cx)},$$

où V est la quantité de gaz adsorbée, V_m est le volume attribué à une monocouche adsorbée, x est la pression réduite P/P_0 , où P_0 est la pression de condensation du liquide, et C est une fonction du rapport entre les deux énergies de liaison.

On montre sur la figure (II-3) une famille de courbes du type B.E.T.,

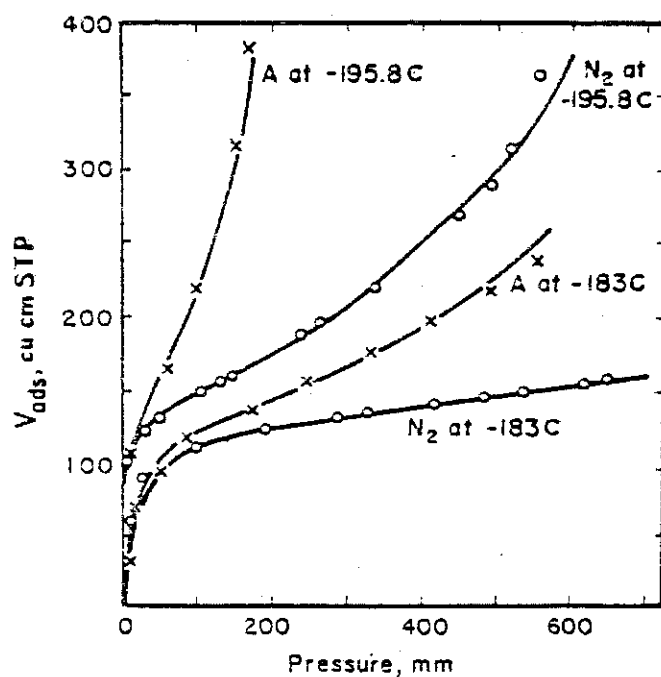


FIG. 3-8. Type-II adsorption isotherms of nitrogen and argon on an iron catalyst.

Figure II-1 . Courbes d'adsorption isotherme du type "sigmoïde", souvent associées aux substrats inhomogènes.

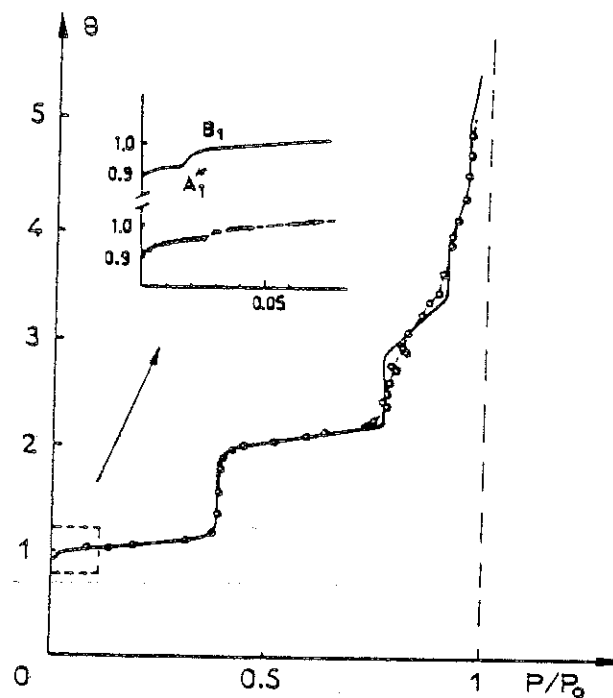


Fig. 12. Comparison of krypton adsorption isotherms at 77.3 K on exfoliated graphite and on graphitized carbon black. (—) On exfoliated graphite. (○) or (●) On Sterling MTG, a graphitized carbon black (from refs. [67,68]); this isotherm is practically identical to that obtained at the same temperature by other authors with the graphitized carbon blacks P33 [42] and Sterling FT [77].

Figure II-2. Isothermes à marches, associées aux substrats homogènes. Dans ce cas particulier, il s'agit du graphite.

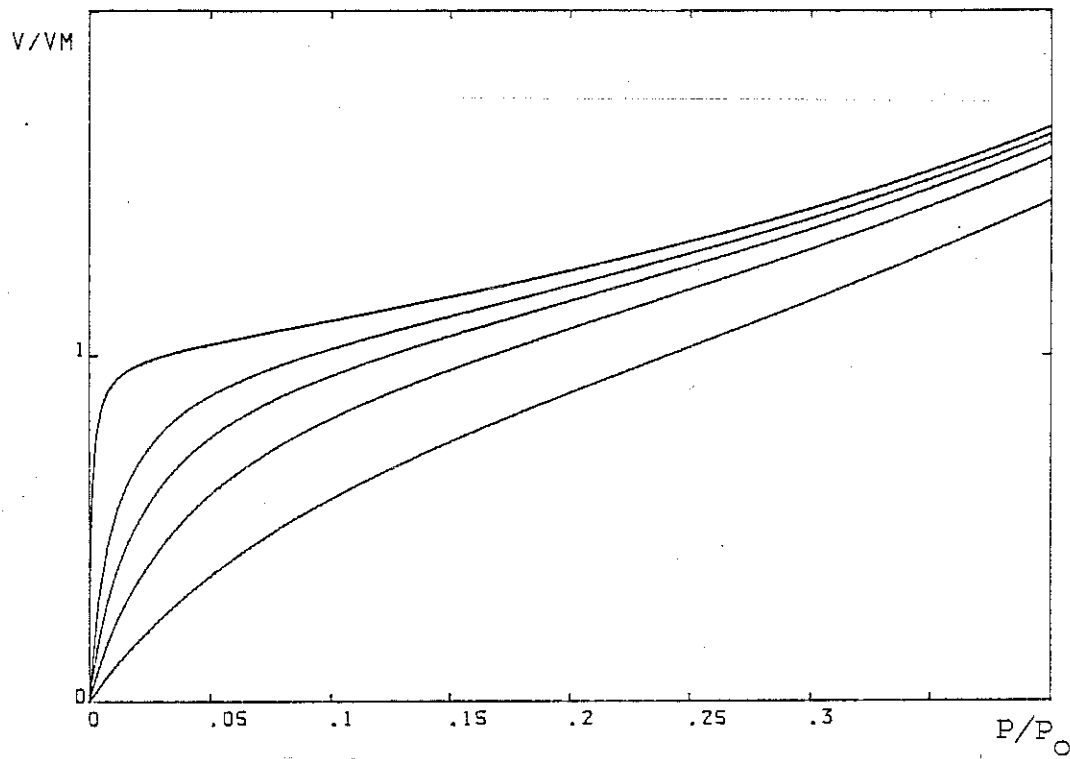
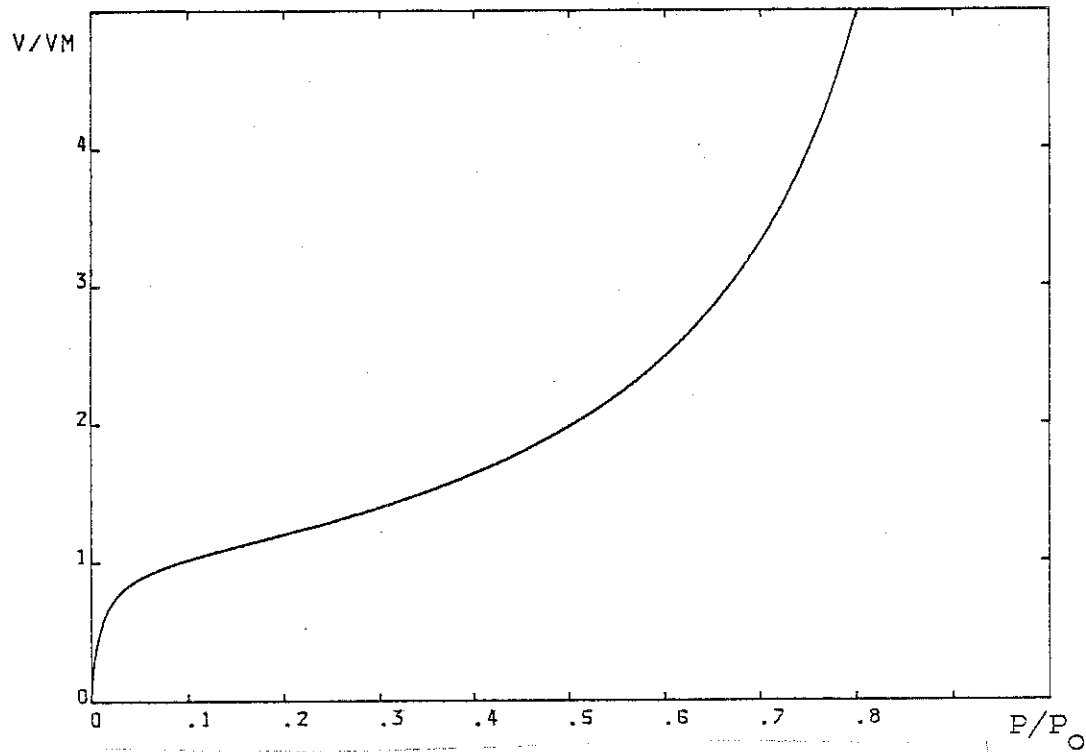


Figure II-3 . Courbes d'adsorption prévues par le modèle BET. Illustration supérieure: Courbe BET pour $C=100$; en bas, détail des courbes BET dans la partie basse pression. A compter du haut, $C=1000$; 100 ; 50 ; 25 et 15.

pour plusieurs valeurs du seul parametre ajustable, C . On voit que dans la mesure ou on augmente C , la courbe devient de plus en plus "carree", avec une marche plus prononcee. A des pressions proches de P_0 , le volume adsorbe diverge, etant donne la condensation incipiente qui selon ce modele commence des la deuxieme couche adsorbee.

Ce modele decrit assez bien un grand nombre d'isothermes d'adsorption, y compris des cas ou le substrat est loin d'etre homogene, en permettant de determiner des parametres phenomenologiques. Dans la mesure ou ce modele ne possede qu'une energie de liaison a partir de la deuxieme couche, les effets dus a ces couches, comme les isothermes a marches, sont automatiquement exclus.

Malgre son approche relativement peu realiste, le modele B.E.T. est souvent utilise pour evaluer la surface de materiaux poreux. Le depouillement des donnees est fait facilement par une regression de la forme lineaire de la fonction B.E.T. Des appareils commerciaux (E.g. Micromeritics) realisent ce genre de mesure automatiquement.

Nous avons utilise cette methode pour evaluer la surface specifique de frittés produits a partir de poudre d'argent. Ce materiau est utilise en cryogenie pour produire des echangeurs de chaleur avec une surface importante, ainsi que pour assurer un bon contact thermique entre l'Helium liquide et un metal, dans des situations ou la difference d'impedance acoustique entre les deux materiaux rend mauvaise la conductivite thermique par phonons (resistance thermique de Kapitza).

Dans l'article qui suit nous avons rapporte ces mesures, ainsi que des photos faites au microscope electronique a balayage, qui ont permis d'etablir une correlation entre la micro-structure du materiau et son comportement vis-a-vis de l'adsorption.

We present a systematic study of the properties of sintered silver powders used in heat exchangers at millikelvin temperatures. Scanning electron microscopy and surface area (BET) measurements have been performed on various powders with different degrees of sintering. Values of the Kapitza resistance with pure He^3 and $\text{He}^3\text{-He}^4$ mixtures are given and compared with previously reported results.

Properties of sintered silver powders and their application in heat exchangers at millikelvin temperatures

H. Franco, J. Bossy and H. Godfrin

Key words: cryogenics, sintered silver, heat exchanger

Sintered metallic powders are commonly used in low temperature research to increase the boundary surface area between a solid and liquid or solid helium.¹

Wheatley and coworkers⁴ first used sintered copper powders to enhance the heat transfer in the exchangers of a dilution refrigerator. Sintered silver powders are presently more popular, after the work of Radebaugh, Siegwarth and Holste² and Frossati and Thoulouze.⁶ Steady state temperatures as low as 2 mK are reached in our laboratory by using sintered silver heat exchangers with a total surface area of the order of 200 m².⁷ These applications are one aspect of the understanding of the mechanisms of the heat transfer which are of fundamental importance.^{2,3,8,9} A characterization of the sintered powders is therefore desirable. Krusius, Paulson and Wheatley¹⁰ published the first study of copper sintered powders. Most recently, Robertson, Guillon and Harrison¹¹ have measured various properties of sintered copper and silver powders and described them in the framework of a simple model.

We describe in this article a systematic study of the properties of the silver powders used in the construction of heat exchangers, and their evolution during the sintering procedure.

Sample preparation

Silver powders. Three types of silver powders have been studied:

- 'French powder': grain size $\leq 1 \mu\text{m}$.¹²
- '700Å Japanese powder': grain size $\sim 70 \text{ nm}$.¹³
- '400Å Japanese powder': grain size $\sim 40 \text{ nm}$.¹³

Sintering procedure. The powder was placed in a rectangular mould, dimensions 3.4 cm $\times$ 1.9 cm, and pressed at 460 kg cm⁻². The final thickness was $\sim 0.7 \text{ mm}$, and the density $\sim 45\%$ of that of bulk silver. The resulting sponge was self sustaining, although fra-

gile, for the Japanese powders,⁷ but not for the French one, at least at the pressure we have used.

The sponge was then introduced in a stainless steel container, which was pumped (vacuum $\leq 10^{-2}$ mbar), and then filled with a mixture of 90% argon + 10% hydrogen at an absolute pressure of 0.75 bar. The container was introduced in an oven preheated to the desired temperature ($\sim 200^\circ\text{C}$).

The temperature was measured by a thermocouple located close to the sample. About 40 min were needed to reach the final temperature, which was maintained for 45 min. The container was then removed, and allowed to cool down at room temperature in about 40 min.

Note that no pressure (ie no jigs or plastic pistons⁷) was applied to the sponge during the sintering process.

We use the following codes to define the samples
French powder. FO: powder as taken from the bottle, F(160): sintered at 160°C .

700Å Japanese powder. J70: powder as taken from the bottle, J7C: compressed powder, J7(T): five samples, sintered at the temperature T (degrees Celsius): J7(160), J7(190), J7(200), J7(265); J7A0: powder as taken from a different bottle and J7A(160): powder J7A0 sintered at 160°C .

400Å Japanese powder. J40: powder as taken from the bottle, J4(250): sintered at $T \sim 250^\circ\text{C}$ (the sintering conditions were not controlled as precisely as for the other samples).

Scanning electron microscope (SEM) measurements

The pictures shown in this section have been obtained with a scanning electron microscope.

The scale (a white line at the lower right corner), its length (for example: 1.0U is $1.0 \mu\text{m}$), and the magnification (for example $\times 60000$), are indicated on each picture.

The sintered samples were broken to observe the structure inside the sinter.



Fig. 1 French powder; the scale ($1\ \mu\text{m}$) is given by the white line at the lower right corner of the picture

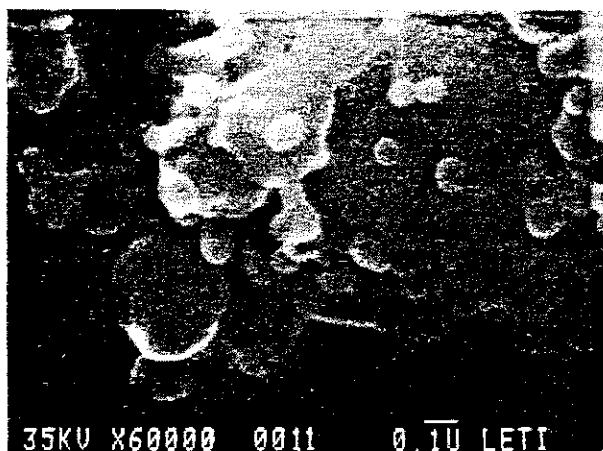


Fig. 2 Japanese 700A powder; scale ($0.1\ \mu\text{m}$) given by the white line

French powder

Samples FO and F(160): The shape of the particles is shown in Fig. 1, the flakes are quite asymmetrical, and the size scale is of the order of $1\ \mu\text{m}$. They have a tendency to pile up like plates, and this explains the difficulty of obtaining a self sustaining sponge by compression of this powder. The same orientational effect is found in the sinter, sample F(160).

700 Å Japanese powder

Stage 1: The powder as taken from the bottle (sample J70). The 700 Å Japanese powder has a quite different shape, as can be seen on Fig. 2. The particles are rather spherical; their size is of the order of $0.1\ \mu\text{m}$. Large clusters (diameter $\sim 0.5\ \mu\text{m}$) of particles are also seen, with a structure at the size scale of the individual particles; it is difficult to decide whether the particles are sintered or simply form an aggregate.

Stage 2: The powder after compression, sample J7C. The SEM pictures show only large clusters $\sim 0.5\ \mu\text{m}$.

Stage 3: The sinter after heat treatment at a temperature given for each sample:

Sample J7(160): Only large clusters are seen. Fig. 3. Their size ($\sim 0.4\ \mu\text{m}$) is somewhat smaller than the one measured in the compressed sample, J7C.

Sample J7(190): Important qualitative changes show up at this temperature (190°C). The clusters appear to be much smaller than at previous stages of heat treatment; Fig. 4 shows up much thinner structure than Fig. 3. The size scale is now of the order of $0.1\ \mu\text{m}$, ie, the particles of the original powder appear individually. This can be clearly seen on Fig. 5: large clusters ($\sim 0.3\ \mu\text{m}$) coexist with particles ($\sim 0.1\ \mu\text{m}$) slightly sintered, which form 'chains' or 'rings'. This effect will be discussed further on.



Fig. 3 Japanese 700A powder sintered at 160°C : Sample J7(160). Scale ($1\ \mu\text{m}$) given by the white line

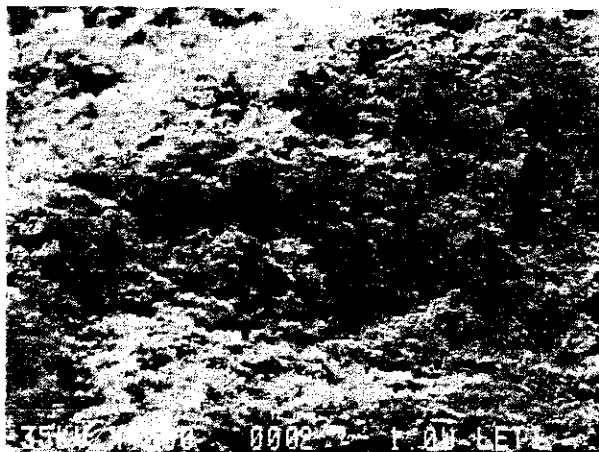


Fig. 4 Japanese 700 Å powder sintered at 190°C : Sample J7(190). Same scale as Fig. 3. Note the decrease in particle size as the heat treatment temperature increases



Fig. 5 Enlarged view of Fig. 4. Scale ($0.1\ \mu\text{m}$) given by the white line

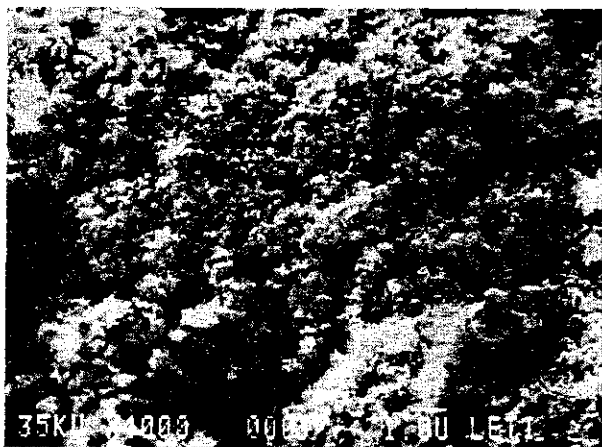


Fig. 6 Japanese 700Å powder sintered at 200°C: Sample J7(200). Same scale as Fig. 3. The particle size increases now with the heat treatment temperature



Fig. 7 Japanese 700Å powder sintered at 230°C: Sample J7(230). Scale (0.1 μm) given by the white line. A comparison with Fig. 5 clearly demonstrates the particles growth



Fig. 8 Japanese 700Å powder sintered at 265°C: Sample J7(265). Same scale as Fig. 3. Figs 3, 4, 6 and 8 show the evolution of the particle size with the sintering temperature

Sample J7(200): At 200°C only small regions of the sample show structures with dimensions $\sim 0.1 \mu\text{m}$. The sinter looks rather homogeneous, with particles $\sim 0.3 \mu\text{m}$, Fig. 6.

Sample J7(230): The particles have grown, reaching a size $\sim 0.4 \mu\text{m}$, Fig. 7. Sharp points can be

observed on the surface along which the sinter was broken; sintering at this temperature produces a mechanically resistant material.

Sample J7(265): The particles are even larger, $\sim 0.5 \mu\text{m}$, and more regular in size. A comparison of Figs 4 and 8 shows clearly the evolution of the grain size with the heat treatment.

We have also studied samples J7A0, J7A(160), taken from another bottle of the same type of powder (nominal 700Å). The grain size was found to be roughly twice as large as that of the former sample. This was also expected from the observation of the colour of the powder (usually dark grey, the particle size being smaller than the light's wavelength) which was definitely lighter than that of sample J70.

Conclusions on the SEM measurements. We conclude that the size of the particles of the Japanese powder is of the order of $0.1 \mu\text{m}$, even if larger clusters are seen, which are certainly loosely bound. These clusters are not individual particles, as suggested in earlier works¹¹ made with a smaller resolution of the SEM.

A compression of the powder favours the growth of the clusters to sizes $\sim 0.5 \mu\text{m}$. But a moderate heat treatment produces a material with a smaller size scale, $\sim 0.1 \mu\text{m}$. Higher temperatures ($\geq 200^\circ\text{C}$) are needed to observe an effective sintering accompanied by a substantial growth of the particles and an important enhancement of the mechanical resistance of the sample.

It seems reasonable to attribute this behaviour to a contamination of the powder. A heat treatment of a large amount of powder, $\sim 1 \text{ kg}$, in a quartz tube under high vacuum, flushed with hydrogen, results in degassing at $T \sim 150^\circ\text{C}$, of a substance which looks like wax and condenses on the cold walls of the tube.¹⁸ Its weight fraction is of the order of 0.5%.

It is not surprising therefore to see clusters of particles in the samples which have been treated at temperatures below $\sim 200^\circ\text{C}$, including the original powder. This also explains the growth of the clusters with the compression of the powder, and the reduction of the cluster size with the heat treatment.

Above 200°C , sintering occurs very efficiently, and the particle size grows.

The processes of degassing and sintering are in competition to determine the 'effective size' of the powder, since their characteristic temperatures are practically equal.

400Å Japanese powder

Sample J40: The powder, as taken from the bottle, is very similar to the 700Å one. The particles are rather spherical, with a size $\sim 0.05 \mu\text{m}$. Clusters are also seen, but their size, $\sim 0.15 \mu\text{m}$, is relatively small.

Sample J4(250): After sintering at $\sim 250^\circ\text{C}$, the size scale of the particles, uniform in all the sample, is of the order of $0.1 \mu\text{m}$. Sharp points can be observed on the surface along which the sinter was broken; sintering at this temperature produces a mechanically resistant material.

The experimental observations and therefore the conclusions are similar to those concerning the 700Å powder. The powder contains clusters due a contamination of the surface. Heat treatment results in

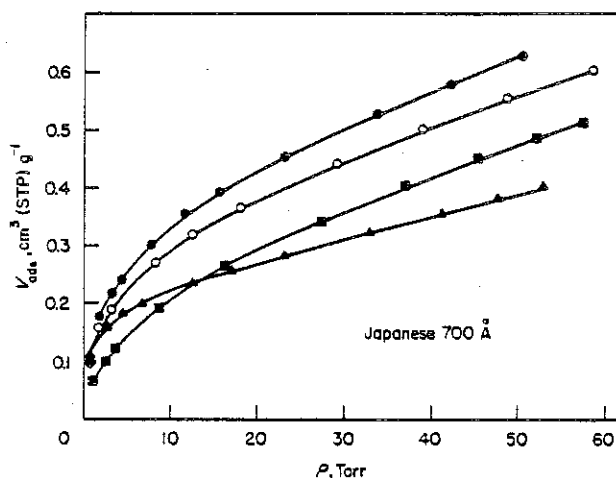


Fig. 9 Argon adsorption isotherms at 77 K on Japanese 700 Å silver powder: Volume (STP) of adsorbed argon gas per gram of silver as a function of the equilibrium pressure. ● powder; ○ compressed powder; ■ sintered at 160°C; △ sintered at 265°C

degassing and sintering of the powder in the same conditions.

Surface area (BET) measurements

The surface area of the sintered silver samples was measured by standard BET adsorption isotherm techniques.^{14,15}

The samples were located in a cell, and degassed by pumping with a liquid nitrogen trapped diffusion pump during 3 h. The temperature of the cell was raised up to 60°C during 30 min during degassing. These conditions correspond to standard operation of the sintered material.

The cell was then cooled down to 77 K, a suitable temperature for argon adsorption isotherms.¹⁷

The amounts of argon gas were measured at room temperature with a calibrated volume and a Baratron MKS 77 pressure gauge. The latter was also used to determine the equilibrium pressures of the adsorption isotherm, in the range 1–60 torr.

The results are presented, as usual, as plots of the adsorbed quantity of argon, expressed in cm³ of gas (STP) per gram of adsorbent, as a function of pressure. Fig. 9.

These curves can be described by the BET equations and were fitted to the linear form¹⁵

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} x$$

where v is the volume of gas adsorbed at a pressure P , v_m the STP volume of gas necessary to form a complete monolayer; x is P/P_0 , where P_0 is the saturation pressure of the vapour (~ 188 torr). The parameter C is related to the heat of adsorption.¹⁵

Both v_m and C are obtained by fitting $x/v(1-x)$ as a function of x by a straight line. The fit is excellent for $0.05 < x < 0.35$.

The results are summarized in the following table; specific surface areas S are obtained from the measured v_m by assuming a coverage of 13.8 Å^2 per atom, that is 0.27 cm^3 of gas per m^2 of adsorbent,¹⁶ which is practically equal to the value reported by Daunt and Lerner,¹⁷ $0.29 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2}$. The mass of the samples was $\sim 2 \text{ g}$ and the packing fraction $\sim 45\%$.

Discussion of the BET results (Table 1)

Japanese 700 Å powder. As already seen by microscopy techniques, Japanese powders from two batches of the same type '700 Å' (samples J70 and J7A0) do not have the same particle size. The specific surface areas differ by almost a factor 2. The absolute values, $1.88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $1.09 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ are of the order of that measured by Robertson et al.¹¹ is $1.14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. This surface area is low compared with what is expected for $\sim 0.1 \mu\text{m}$ particles ie $\geq 6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. After compression only $\sim 10\%$ of the surface area is lost. With a heat treatment at 160°C , 18% of the surface is lost and the C coefficient decreases by a factor of 2.

For a sintering temperature $T_s = 200^\circ\text{C}$, the surface area, $1.69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, is larger than that at 160°C ; for $T_s \geq 200^\circ\text{C}$, the measured surface area decreases rapidly with T_s , and is only $1.17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for $T_s = 265^\circ\text{C}$, Fig. 10.

C , the free energy of adsorption, increases with the heat treatment above 200°C , Fig. 11. This can also be seen in Fig. 9, the isotherm at $T = 265^\circ\text{C}$ crosses the other curves showing that a substantial adsorption occurs even at low pressures.

The measured surface area, $\sim 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, for the

Table 1. Properties of sintered silver powders

	Sample	v_m , cm^3 (STP) g^{-1}	S , $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	C_{BET}
French powder Sintered	F0	0.35	1.3	13
	F(160)	0.18	0.66	6
Japanese 700 Å Compressed Sintered Sintered Sintered Sintered	J70	0.508	1.88	29
	J7C	0.453	1.67	25.5
	J7(160)	0.416	1.54	14
	J7(200)	0.456	1.69	14
	J7(230)	0.386	1.42	21
	J7(265)	0.317	1.17	25
Japanese powder 700 Å (other bottle)	J7A0	0.295	1.09	24
Japanese powder 400 Å	J40	0.691	2.56	37

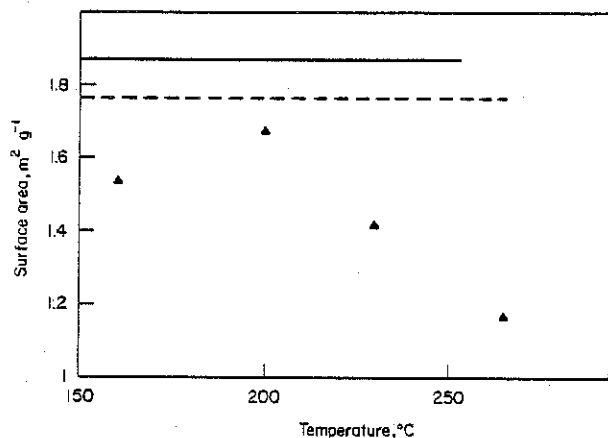


Fig. 10 Surface area of Japanese 700Å sintered powders as a function of the heat treatment temperature. The solid line indicates the surface area of the powder, and the broken line that of the compressed powder. Note the larger value of the surface area for $T \sim 200^\circ\text{C}$

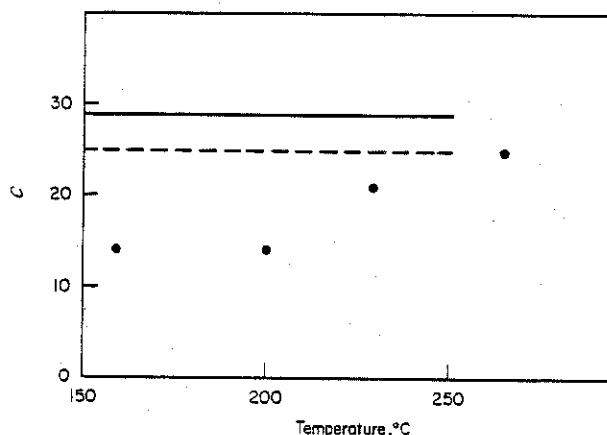


Fig. 11 Coefficient C of the BET equation (see text) as a function of the sintering temperature. The solid line indicates the value of C for the original Japanese 700 Å powder, and the broken line that of the compressed powder

samples treated at high temperatures agrees well with that estimated from the measured particle size of $\sim 0.5 \mu\text{m}$.

The BET results can be understood considering the conclusions of the SEM measurements. The contamination of the surface results in the formation of large clusters of $\sim 0.5 \mu\text{m}$, with the corresponding decrease in surface area; the degassed sinter has a larger C , stronger adsorption potential, and the measured area agrees with that calculated from the observed particle size.

Japanese 400 Å powder. The powder as taken from the bottle (sample J40) has a much smaller surface area, $2.56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, than expected from the nominal particle size. This can be explained by the observed formation of clusters due to surface contamination.

The clusters are proportionally smaller in the 400 Å than in the 700 Å powder. The former would then be 'cleaner', as confirmed by the high value of the C BET coefficient (~ 37) and the fact that this powder adsorbs a substantial amount of gas even at low pressures ~ 3 torr, Fig. 12.

French powder. The surface area of the powder, $\sim 1.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, agrees roughly with an estimation based on the measured 'particle size' of $\sim 1 \mu\text{m}$, taking into account the large variations in shape and size shown in Fig. 1. A large reduction (50%) of the surface

area is observed even for sintering temperatures as low as 160°C . The values of the C coefficient are low (see Table 1) and the adsorption at low pressures, below 10 torr, is small.

No attempt has been made to sinter the powder at higher temperatures to 'clean' the powder; the specific areas are already too small for their application in heat exchangers.

Furthermore, the equilibrium time for the pressure during the measurement of the isotherms, which is very short with the Japanese powders (tens of seconds) is of the order of 10 min. The porosity of the sinter made out of french powder is very low, reducing its efficiency as heat exchangers.

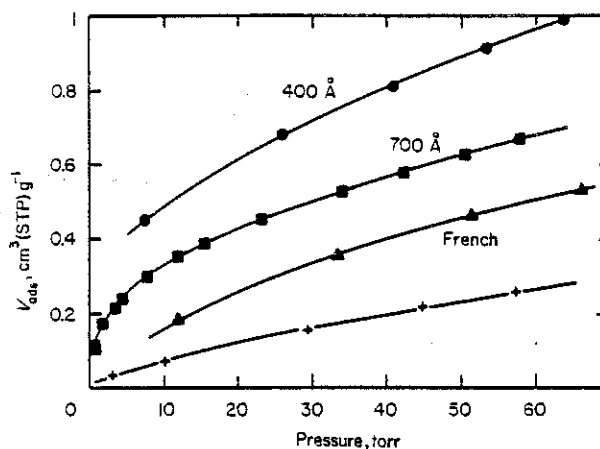


Fig. 12 Argon adsorption isotherm at 77 K of silver powders: volume (STP) of adsorbed argon gas per gram of silver as a function of the equilibrium pressure. ● 400 Å Japanese powder; ■ 700 Å Japanese powder; ▲ French powder; + French powder sintered at 160°C

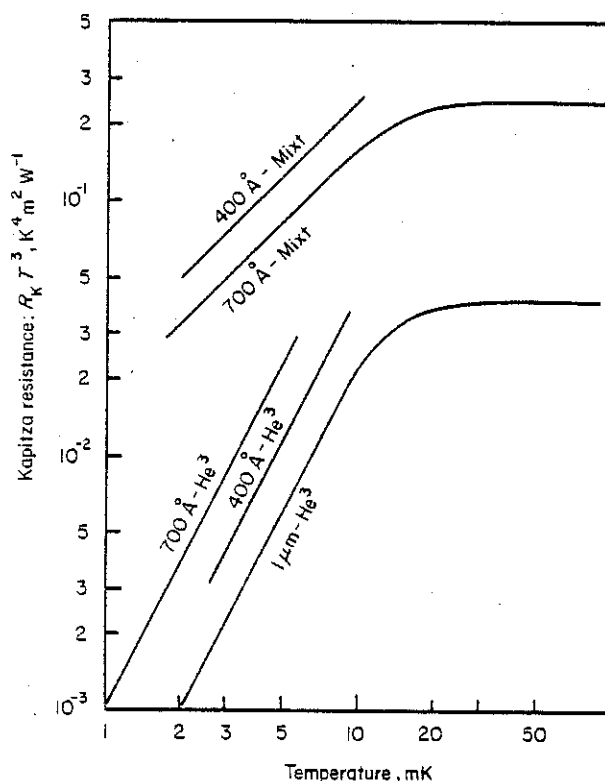


Fig. 13 Typical values of the Kapitza resistance between sintered silver powders and He^3 or He^3/He^4 mixtures, plotted as $R_K T^3$ vs T

Kapitza resistance at ultralow temperatures

The temperature difference between the two media is $\Delta T = R_K \dot{Q}/A$ where $\dot{Q}$ is the heat flux across the interface, A the surface area, and R_K the Kapitza resistivity,^{2,3} which increases at low temperatures as T^{-p} ($p \geq 1$). Sintered metallic powders have been used to achieve thermal contact between a metal and helium.¹ The design of low temperature heat exchangers requires a quantitative knowledge of the Kapitza resistance per unit area R_K . We give in this section typical values of R_K for sintered silver powders. (Fig. 13) obtained by the standard technique, measuring ΔT as a function of $\dot{Q}$, or by the thermodynamical analysis of the operation of dilution refrigerators, in the case of mixtures. A sinter thickness of the order of 1 mm was used to reduce the temperature gradients.¹⁰

Pure liquid He³. Below 10 mK R_K is proportional to T^{-1} .

400 Å silver powder: $2.6 \text{ mK} < T < 10 \text{ mK}$, $R_K = 470 \text{ T}^{-1} \text{ K}^2 \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$. In a second experimental set up the value $R_K = 900 \text{ T}^{-1} \text{ K}^2 \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$ was found.

700 Å silver powder: $T < 10 \text{ mK}$; $R_K = 1000 \text{ T}^{-1} \text{ K}^2 \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$. In good agreement with the results of Ahonen *et al.*,¹⁹ $R_K = 1100 \text{ T}^{-1} \text{ K}^2 \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$. The Kapitza resistance per unit volume is then $R_K TV = 130 \cdot 10^{-6}$ (MKS), to be compared with the value of $\sim 60 \cdot 10^{-6}$ (MKS), found by Berg and Ihas²⁰ for 700 Å compressed powder.

1 μm silver powder. Andres and Sprenger²¹ give the following results, $1.5 \text{ mK} < T < 10 \text{ mK}$, $R_K \sim 250 \text{ T}^{-1} \text{ K}^2 \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$.

He³-He⁴ mixtures. Below 10 mK: in the case of mixtures, the surfaces are covered by one to two (depending on the nature and the state of the surface) solid layers of pure He⁴, even if the He⁴ is later added to pure He³ at low temperatures.²²

With a coverage of 2 He⁴ layers the measured Kapitza resistance is the same as that found with dilute solutions. Therefore, R_K does not depend on the concentration of He⁴, if the amount of He⁴ in the mixture is large enough to form ~ 2 layers on all the surfaces of the experimental cell.

Such R_K values, typical of 'mixtures', will be found even for 'pure He³' in cells of small surface area ($\sim 100 \text{ cm}^2$), since a He⁴ concentration of several ppm will be enough to form a few atomic layers of He⁴ on the surfaces, with a typical areal density of 10^{19} atoms m^{-2} .

R_K is found to be proportional to T^{-2} below 10 mK for dilute mixtures.

400 Å silver powder: $2 \text{ mK} < T < 10 \text{ mK}$. Different experiments gave the values $R_K = 35 \text{ T}^{-2} \text{ K}^3 \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$,²³ and $R_K = 25 \text{ T}^{-2} \text{ K}^3 \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$.

Heat exchangers for dilution refrigerators built with this powder gave worse results than identical ones made with 700 Å powder.

700 Å silver powder: $2 \text{ mK} < T < 10 \text{ mK}$: the analysis of the performance of dilution refrigerators at $T < 10 \text{ mK}$ gives $R_K = 14 \text{ T}^{-2} \text{ K}^3 \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$.¹⁷ Osheroff and Corruccini²⁴ also found that R_K is proportional to T^{-2} in mixtures: for 700 Å particles, $0.8 \text{ mK} < T < 4 \text{ mK}$, $R_K = 16.2 \text{ T}^{-2} \text{ K}^3 \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$.

For mixtures ($10 \text{ mK} < T < 100 \text{ mK}$): R_K is approximately proportional to T^{-3} in this temperature range.

700 Å silver powder: From the analysis of the performance of dilution refrigerators⁷: $R_K = 0.24 \text{ T}^{-3} \text{ K}^4 \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$.

Conclusions

The French powder gives a sintered material with a small porosity, and should not be used for heat exchangers below 10 mK. As it sticks better than the Japanese powder on metallic surfaces (as expected from the observed particle's shape), a thin layer of French powder is usually intercalated between the metal and the Japanese powder.⁷

The Japanese 700 Å powder provides large surface areas even after sintering (1 to $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ depending on the batch used), a good porosity, and a relatively low Kapitza resistance. The specific area of the 400 Å Japanese powder is larger ($\sim 2.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Its Kapitza resistance with pure He³ is rather smaller than that of the 700 Å powder. This powder is therefore suitable for cooling pure liquid He³.

On the other hand, it does not seem to be useful for mixtures, since the larger Kapitza resistance is not even compensated by the increase in specific area; the 700 Å powder should be used in this case. The enhancement of the Kapitza resistance in the finer powders is probably due to the exclusion of the He³ from the sinter.

The origin of the surface contamination of the Japanese powder is not yet understood. The weight fraction of the contaminant is small, of the order of 0.005. Nevertheless, this corresponds to many atomic layers covering the surface, and could affect the heat transfer properties. The vicinity of the degassing and sintering temperatures makes this problem difficult to overcome.

On the other hand, the low sintering temperature, combined with the large specific area and good thermal properties, makes the use of the 'spherical' Japanese powders very practical and efficient for low temperature research. The appropriate sintering conditions are obtained with 200°C during 45 min, in agreement with previous results.⁷

Authors

The authors are from the Centre des Recherches sur les Très Basses Températures, (CRTBT-CNRS) BP 166X, 38042 Grenoble-Cédex, France. HF has a fellowship grant from CNPq, Brazil and JB has a fellowship grant from DGRST, France. Paper received April 1984.

The authors acknowledge M. Dupuy and P. Carrier for their help with the SEM measurements at the LETI (Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Informatique, CEN-Grenoble, CEA).

References

- 1 Lounasmaa, O.V. Experimental principles and methods below 1 K. Academic Press, NY (1974)
- 2 Pollack, G.L. *Rev Mod Phys* **41** (1969) 48
- 3 Harrison, J.P. *J Low Temp Phys* **37** (1979) 467
- 4 Wheatley, J.D., Vilches, O.E., Abel, W.R. *Physics* **4** (1968) 1
- 5 Radebaugh, R., Siegwirth, J.D., Holste, J.C., *Proc Fifth Int Cryogenic Engineering Conf*, Kyoto (1974)
- 6 Frossati, G., Thoulouze, D. *Proc Sixth Int Cryogenic Engineering Conf*, Grenoble (1976)
- 7 Frossati, G., Godfrin, H., Hébral, B., Schumacher, G., Thoulouze, D. *Proc ULT Hakone Symposium*, Japan (1977)
- 8 Frossati, G. *J Phys (Paris)* **39** (1978) C6-1578
- 9 Beal-Monod, M.T., Mills, D.L. *J Low Temp Phys* **30** (1978) 289
- 9 Guillon, F., Harrison, J.P., McMullen, J.T.C., Tyler, A. *Phys Rev Lett* **47** (1981) 435

- 10 Krusius, M., Paulson, D.N., Wheatley, J.C. *Cryogenics* 18 12 (1978) 649
- 11 Robertson, R.J., Guillon, F., Harrison, J.P. *Can J Phys* 61 (1983) 164
- 12 Paillettes d'argent XRP5 Comptoir Lyon Alemand-Louyot, 13 rue de Montmorency 75139 Paris, France
- 13 Ultrafine silver powder (400 Å or 700 Å). Ulvac Metallurgical Co. Ltd., Shonan Bldg 14-10, 1-Chome, Chuo-ku, Tokyo, Japan
- 14 Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., *J Am Chem Soc* 60 (1938) 309
- 15 The solid-gas interface, ed. E.A. Flood, Marcel Dekker Inc., New York (1967)
- 16 Micromeritics 2100E Analyser manual, recommended specific areas: Coultronics, 14 rue Eugène Legendre, Margency 95580, Andilly, France
- 17 Daunt, J.G., Lerner, E. J. *Low Temp Phys* 8 (1972) 79
- 18 K. Neumaier private communication
- 19 Ahonen, A.I., Lounasmaa, O.V., Veuro, M.C., *J Phys (Paris)* 39 (1978) C6-265
- 20 Berg, R.F., Ihas, G.G. AIP Conference Proceedings Symposium on Quantum Fluids and Solids, Sanibel Island, Florida, April 11-15 (1983) Ed. Adams, E.D. and Ihas, G.G., AIP (1983)
- 21 Andres, K., Sprenger, W.O. Proc 14th Int Conf Low Temp Phys, Ottaniemi, Finland (1975)
- 22 Godfrin H., Frossati, G., Thoulouze, D., Chapellier, M., Clark, W.G. *J Phys (Paris)* 39 (1978) C6-287
- 23 Godfrin, H., Frossati, G., Hébral, B., Thoulouze, D. *J Phys (Paris)* 41 (1980) C7-275
- 24 Osheroff, D.D., Corruccini, L.R. *Phys Lett* 82A (1981) 38

c) Substrats homogènes - Le Graphite

Il y a peu d'exemples de substrats homogènes dans la nature. Les plus connus sont le graphite, le MgO , et les halogénures métalliques (NiCl_2 , CoCl_2 , FeCl_2 , CdCl_2 , CdBr_2 , CdI_2 , PbI_2 ...). Le graphite, notamment sous sa forme exfoliée est probablement le plus connu et étudié. Une revue sur le sujet est l'article de Duval 1981.

L'exfoliation du graphite consiste à intercaler des chlorures de métaux de transition entre les plans de clivage et le chauffer fortement. Le résultat est que les faibles liaisons existant entre les plans du graphite sont brisées en plusieurs points du matériau. Un grand nombre de plans de clivage du graphite sont ainsi exposés, en résultant une surface importante, de l'ordre de 20 m^2 par gramme de grafoil (le nom commercial du graphite exfolié).

La couche adsorbée peut constituer un film plus ou moins mobile selon la corrugation du potentiel de surface de l'adsorbant. Si la hauteur des barrières entre deux puits du potentiel de surface est supérieure à l'énergie cinétique, le film sera fortement localisé.

Dans le cas particulier de l'Helium, on a un film très peu mobile si le substrat est un gaz rare lourd (Ar , Kr , Xe) solide. Le grafoil recouvert de Neon représente une situation intermédiaire où la modulation périodique du potentiel produit des effets de bande dans une couche d'Helium adsorbée.

L'Helium adsorbé sur grafoil est soumis à un potentiel assez uniforme. Les atomes de Carbone sont chimiquement neutres, avec des liaisons covalentes "occupées". La taille effective des atomes d'Helium, de l'ordre de $3 \text{ \AA}$ est grande par rapport au paramètre de maille du graphite ($1.42 \text{ \AA}$). Par conséquent, les variations de potentiel sont petites. À titre de comparaison, on montre les potentiels d'adsorption en différentes positions du réseau adsorbant pour des atomes d'Helium sur le Xenon et sur grafoil:

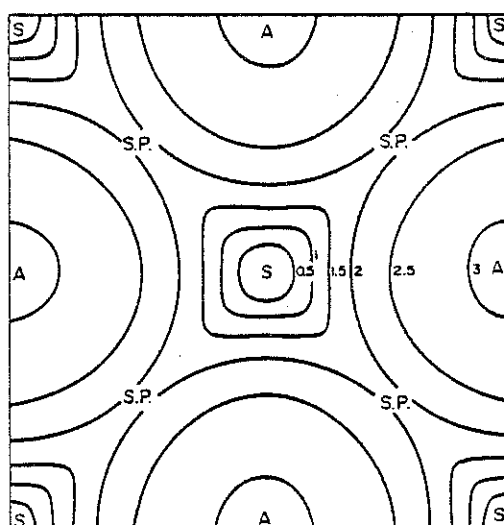


FIG. 2.5. Cuts through the potential energy surface for a He atom over the (100) face of a Xe lattice. The gas-solid separation distance is varied so that $z = z_{\min}$, the distance corresponding to the minimum energy at fixed x, y . Changes in this minimum energy with changing x or y are shown by the constant energy contour lines. The numbers indicate the energy change relative to the value at point S measured in multiples of $\epsilon_{\text{He-Xe}}$, the depth of the pair-wise potential well. (From *J. Chem. Phys.* **51**, 4079 (1969).)

Figure II-4 .Courbes equipotentiellles pour un atome d'Helium 3 adsorbe sur Xenon. S = site d'adsorption ; SP point de col ; A position d'un atome de xenon.

Substrat	site	col	atome
Xenon	-246	-152	-98
Grafoil	-252	-235	-232°K (Ross 1964)

Les positions correspondant au site d'énergie minimum, au point de col et au point au dessus d'un atome sont montrées dans la figure (II-4).

On voit, d'après ces données, que l'Helium est peu sensible à la corrugation du potentiel de la surface du graphite. Ceci implique, donc, que dans la plupart des situations le film d'Helium se comporte comme un système complètement indépendant du graphite du point de vue structural.

Dans certaines conditions, on peut trouver plus d'une phase adsorbée sur le même adsorbant. Une coexistence liquide-gaz, par exemple, est possible aussi à 2 dimensions. En reprenant la règle de phases

$$F = C - P + 2 + i ,$$

avec $P=3$, $C=1$ et $i=2$, on voit que dans ce cas, on n'aura qu'un degré de liberté disponible, par exemple la quantité d'atomes totale, adsorbés et gazeux confondus. On peut donc rajouter des atomes, à température fixe (adsorption isothermique), sans que la pression monte. La coexistence de phase explique la présence de marches dans les isothermes de matériaux lamellaires. Les parties "verticales" correspondent à la coexistence de deux phases différentes dans la même couche. Ce phénomène a lieu en général pendant le remplissage d'une couche incomplète (voir fig. II-5). L'analyse d'une famille d'isothermes permet la détermination du diagramme de phases du système de couches adsorbées (fig. II-6). Le diagramme de phases du système graphite/ Helium-3 a été étudié jusqu'à la deuxième couche (fig. II-7).

Des mesures de diffraction de neutrons ont permis le calcul du paramètre de maille de la première couche adsorbée. Les valeurs de densité des couches obtenues par des mesures de chaleur spécifique (Bretz et al. 1973 et Van Scivet et Vilches 1978) sont en accord avec celles de neutrons (Lauter et al. 1980; Feile et al. 1982; Tiby et al. 1981) et donnent environ 0.108 atomes/Å^2 pour la monocouche comprimée.

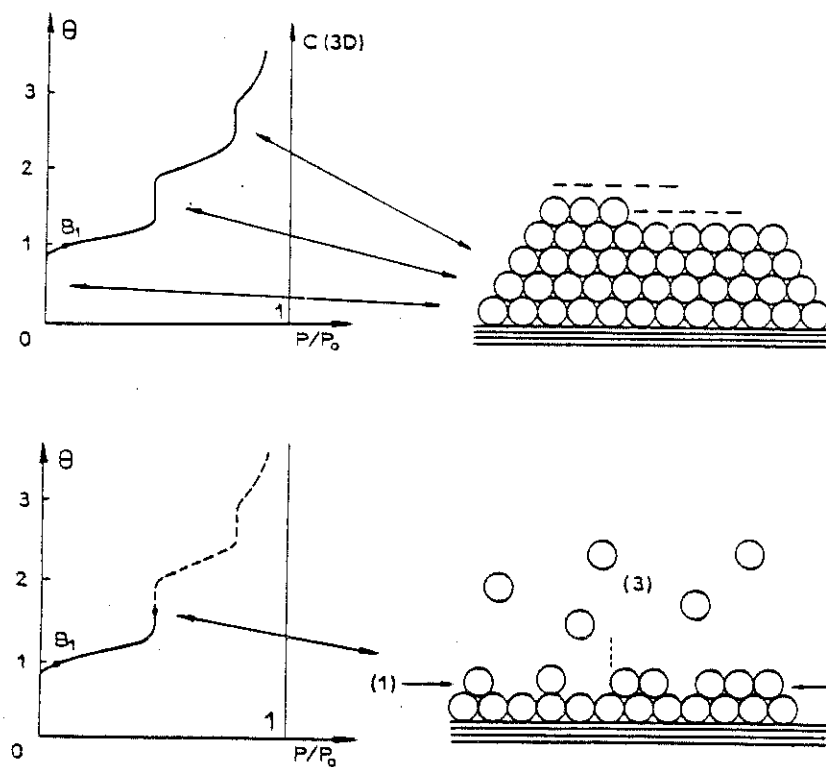


Fig. 7. Schematic interpretation of a stepwise isotherm: (1) 2D gas; (2) 2D condensed phase; (3) 3D gas. The three phases are in equilibrium between themselves, the 2D phases occurring on the uniform part of the surface.

Figure II-5. Correlation entre les marches des isothermes et les phases présentes dans le cas d'adsorption en substrat homogène.

A. Thomy et al. / 2D phase transitions

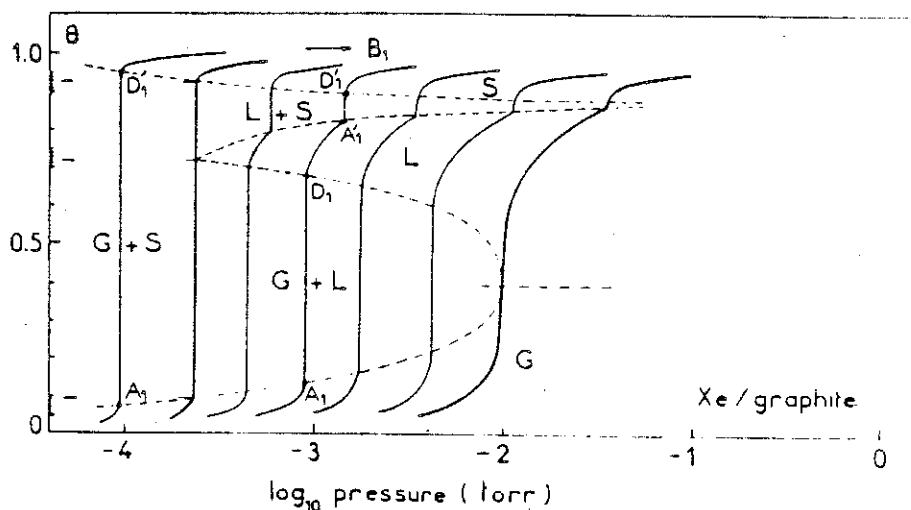


Fig. 13. Redrawn diagram showing the evolution of xenon adsorption isotherms between 97 and 117 K on a homogeneous graphite surface (from ref. [7] for temperatures above 100 K; from ref. [30] for lower temperatures); first layer domain. Isotherm temperatures: 97.4, 100.1, 102.4, 105.4, 108.3, 112.6, 117.0 K. Between 100.1 and 117 K, the layer undergoes two first-order phase transitions where it passes through three distinct 2D states denoted as "gaseous" (G), "liquid" (L) and "solid" (S). The variation of the transition pressure as a function of temperature is given table 4 for the different phase changes.

Figure II-6 . Familles d'isothermes d'adsorption du Xenon sur graphite pour diferentes temperatures. Les points d'inflexion ou de cassure de pente permettent la determination du diagramme de phases.

La "couche complete" correspond a la densite a partir de laquelle les atomes sont promus en deuxieme couche. La "couche plus dense" est obtenue lorsque plusieurs couches recouvrent la premiere.

La deuxieme couche est liquide jusqu'a une densite totale de $0.186 \text{ at./\AA}^2$, d'apres les mesures de chaleur specifique (van Sciver et Vilches, 1978), qui suggerent une solidification de la deuxieme couche a cette valeur de la densite.

D'apres des mesures de diffraction de neutrons (Tiby et al, 1983), la deuxieme couche serait liquide a une densite totale de $0.203 \text{ at./\AA}^2$. A partir de la troisieme couche, la densite superficielle est estimee a partir du volume molaire de l'He 3 a la tension de vapeur saturante: elle est de l'ordre de $0.065 \text{ at./\AA}^2$. Une discussion plus complete est presentee par la suite (cf. section e).

d) Mesures Preliminaires d' Adsorption sur Graphite

On a fait des mesures d'adsorption sur grafoil pour caracteriser le substrat utilise dans les experiences de RMN. On a etudie d'abord l'influence du degazage sur l'etat de la surface, en faisant des isothermes d'Argon avant et apres un traitement thermique de degazage sous vide secondaire a 690° Celsius pendant 8 heures environ.

Dans nos mesures d'adsorption gazeuse nous avons utilise un reseau de vannes montees sur un tableau qui permettait une manipulation commode des gaz. Le tableau contenait egalement le capteur de pression d'un manometre Baratron MKS 77.

Les vannes employees sont du type HOKE 451Q4B, a soufflet, qui possedent un volume interne petit (1.3 cm^3), ce qui minimise les erreurs dues aux vannes. On a utilise des tuyaux de $1/4"$ de diametre, relies par des raccords type GYROLOK, dont le montage mecanique dispense des soudures qui pouvaient contaminer le systeme de residus susceptibles de degazage.

Sur la figure (II-8) on voit les isothermes de l'Argon sur Grafoil. On peut constater que le degazage augmente la surface disponible sur le

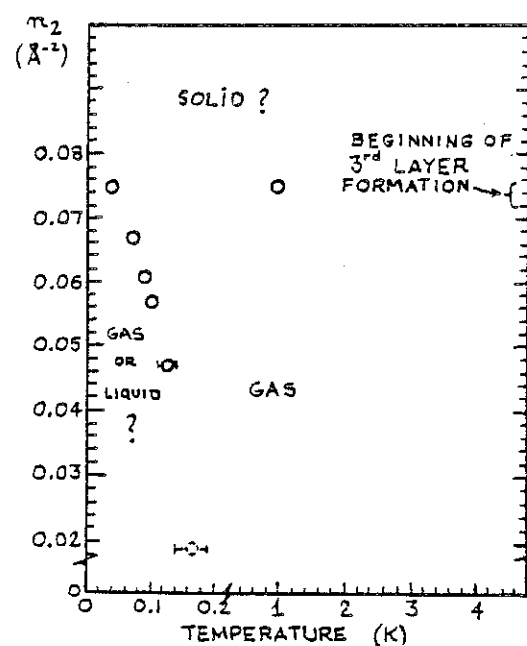
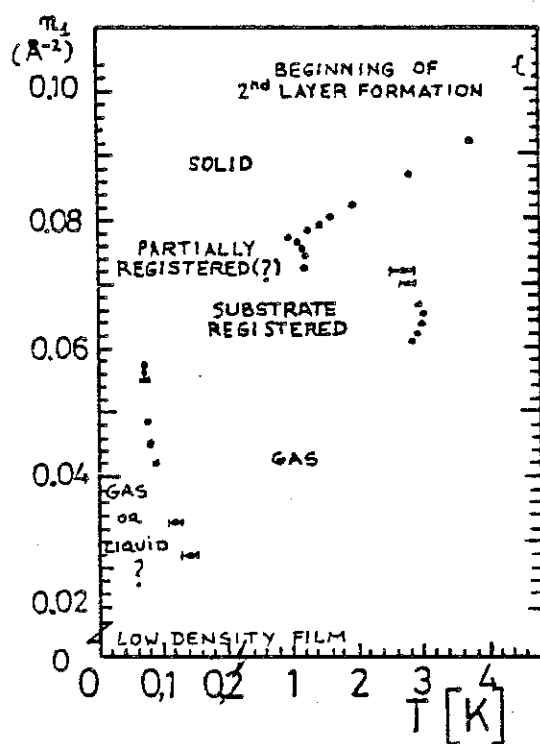


Figure II-7 . Diagrammes de Phases de l'Helium 3 adsorbé sur graphite. A gauche, première couche; a droite, deuxième couche (Van Sciver et Vilches 1978)

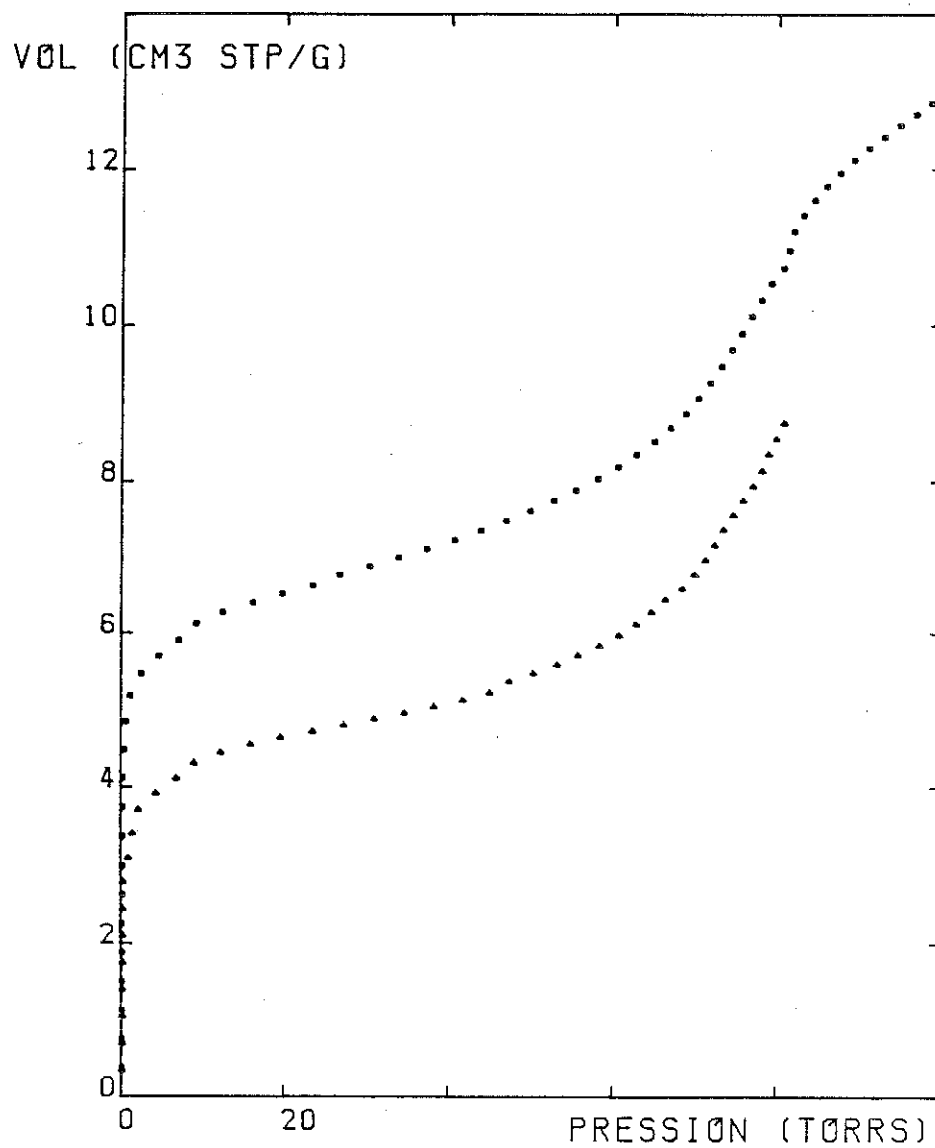


Figure II-8 . Isothermes d'adsorption de l'argon sur grafoil a 77 Kelvin, avant et apres degazage (courbe du bas et du haut, respectivement)

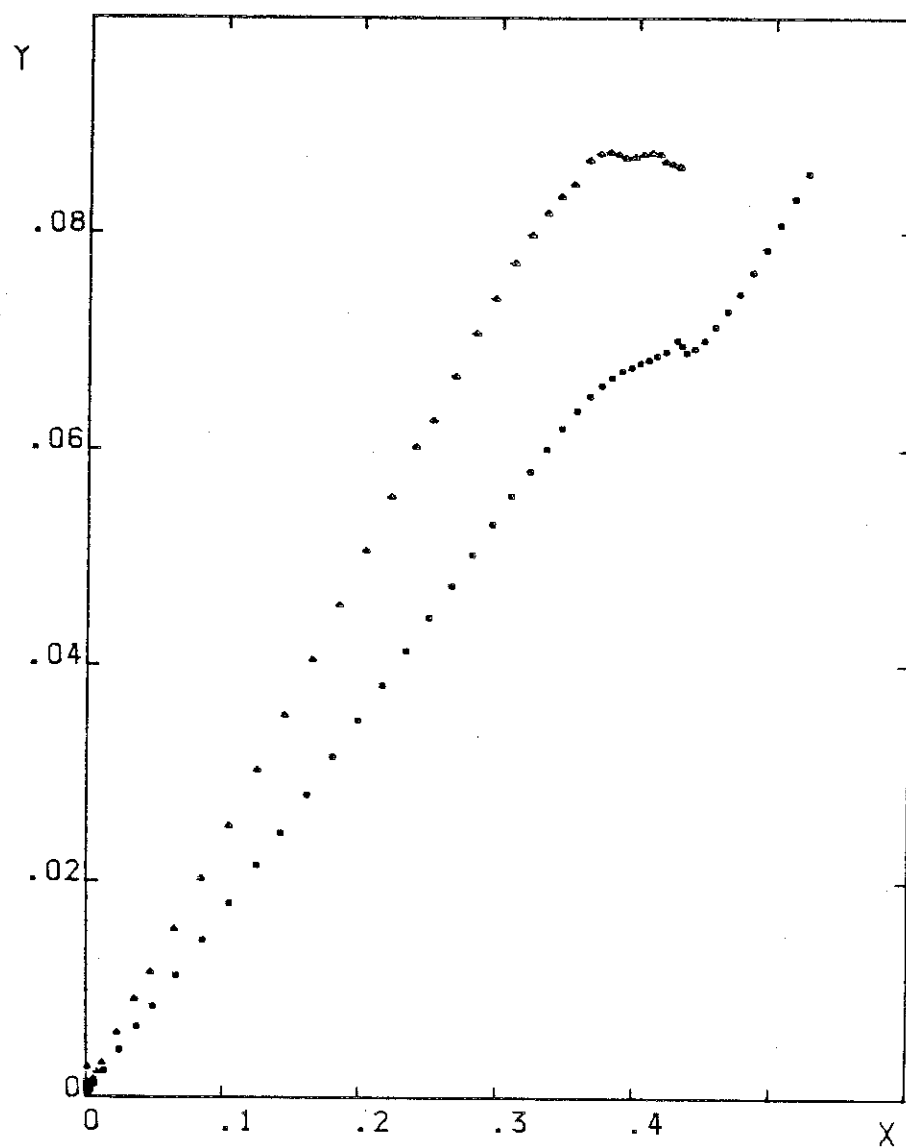


Figure II-9 . . Fonction BET des isothermes d'Argon sur grafoil de la figure II-8 . . Noter la partie lineaire des courbes jusqu'aux environs de $X=0.35$.

grafoil. Par contre, la forme de l'isotherme est conservée après le degazage, sans changement qualitatif. Dans l'isotherme après degazage, on voit le remplissage de la deuxième couche d'Argon. L'isotherme présente, donc, une marche, qui correspond à la première couche complète.

Le modèle B.E.T. marche assez bien pour l'analyse de l'isotherme d'argon jusqu'au remplissage de la première couche. En fait, s'il on fait un graphique de la fonction B.E.T. des points expérimentaux (fig II-9), on voit qu'ils ont une partie droite jusqu'à $x=0.35$. Ensuite, il y a une déviation, conséquence du fait que le remplissage d'une deuxième couche ne soit pas prévu dans le modèle.

Un ajustement de cette partie de la courbe nous permet d'obtenir les deux paramètres ajustables du modèle B.E.T. et de déterminer ainsi la surface spécifique du graphite. On trouve pour le substrat non degazé un volume de monocouche de $4.00 \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ pour le graphite non degazé et 5.63 pour le graphite degazé, ce qui correspond respectivement à des surfaces spécifiques de 13.9 et $19.5 \text{ m}^2/\text{g}$, en prenant 12.9 Å^2 par atome d'Argon.

On a fait également une isotherme avec l'Helium 3 sur le même échantillon (après degazage), montrée dans la figure (II-10). Le début de l'isotherme est presque vertical à l'échelle utilisée dans ce graphique. Quand le substrat est rempli à environ $8 \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$, il y a une cassure de la pente et la pression commence à monter. Un examen détaillé de la partie basse pression (fig. II-11) montre une partie linéaire, avant une montée de pression arrondie. L'extrapolation de cette partie droite vers l'axe des volumes adsorbés sert à déterminer le "point A", un point utilisé très souvent comme référence avec ces isothermes. En fait il n'y a pas un modèle très exact pour décrire les isothermes d'He sur graphite. Le modèle B.E.T. est manifestement incorrect pour ce système. Un autre point de référence utilisé pour caractériser ces isothermes est le "point B", qui correspond à la fin de la partie linéaire de l'isotherme. Notre isotherme est en bon accord avec celles d'autres auteurs (Bretz et al 1973), soit par sa forme, soit par le volume de gaz adsorbé par unité de masse du grafoil.

Une analyse intéressante peut être faite sur ces points expérimentaux si l'on trace un graphique du volume adsorbé en fonction du logarithme de la pression. Ceci correspond à regarder l'adsorption en fonction du potentiel chimique du système constitué par l'Helium 3 gazeux et adsorbé. Ce

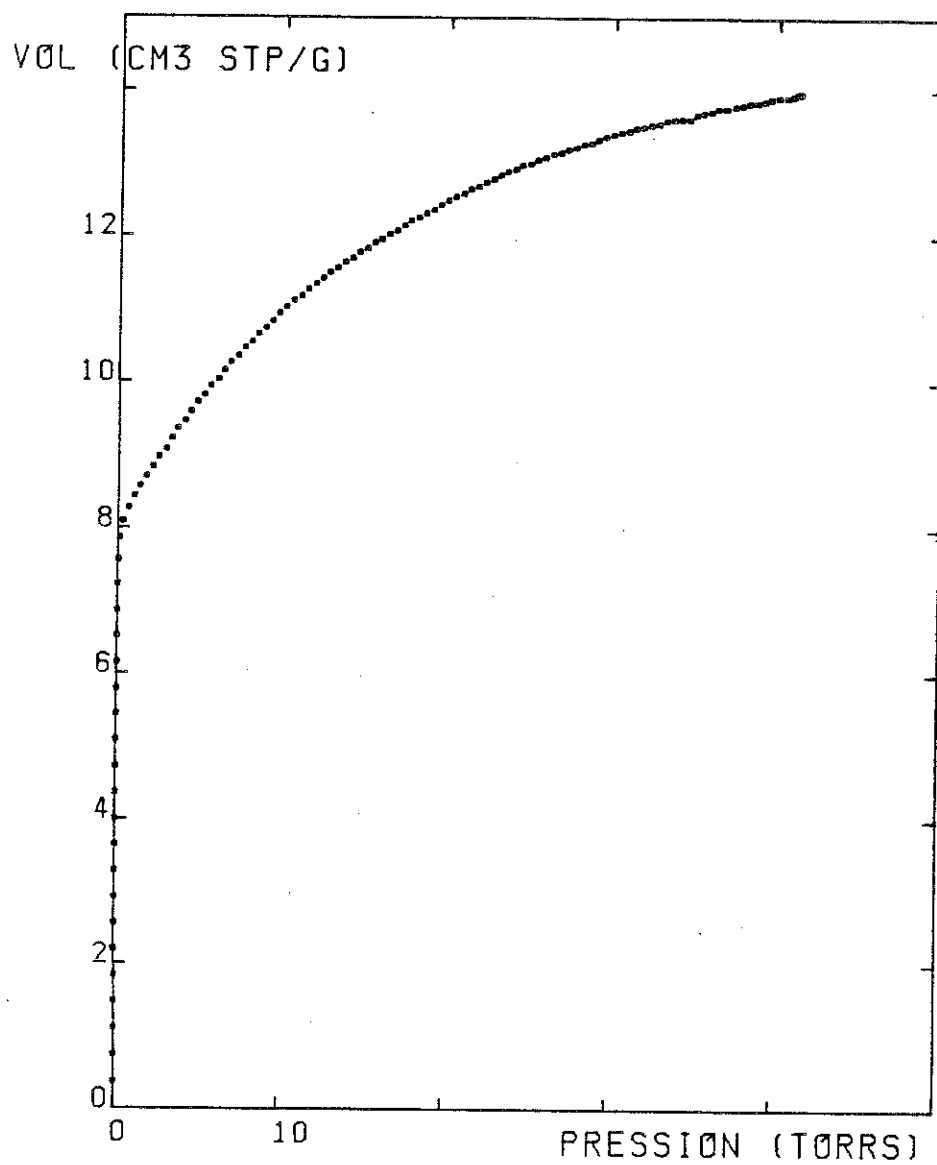


Figure II-10 .Isotherme d'Helium 3 sur grafoil
mesuree a 4.2 Kelvin.

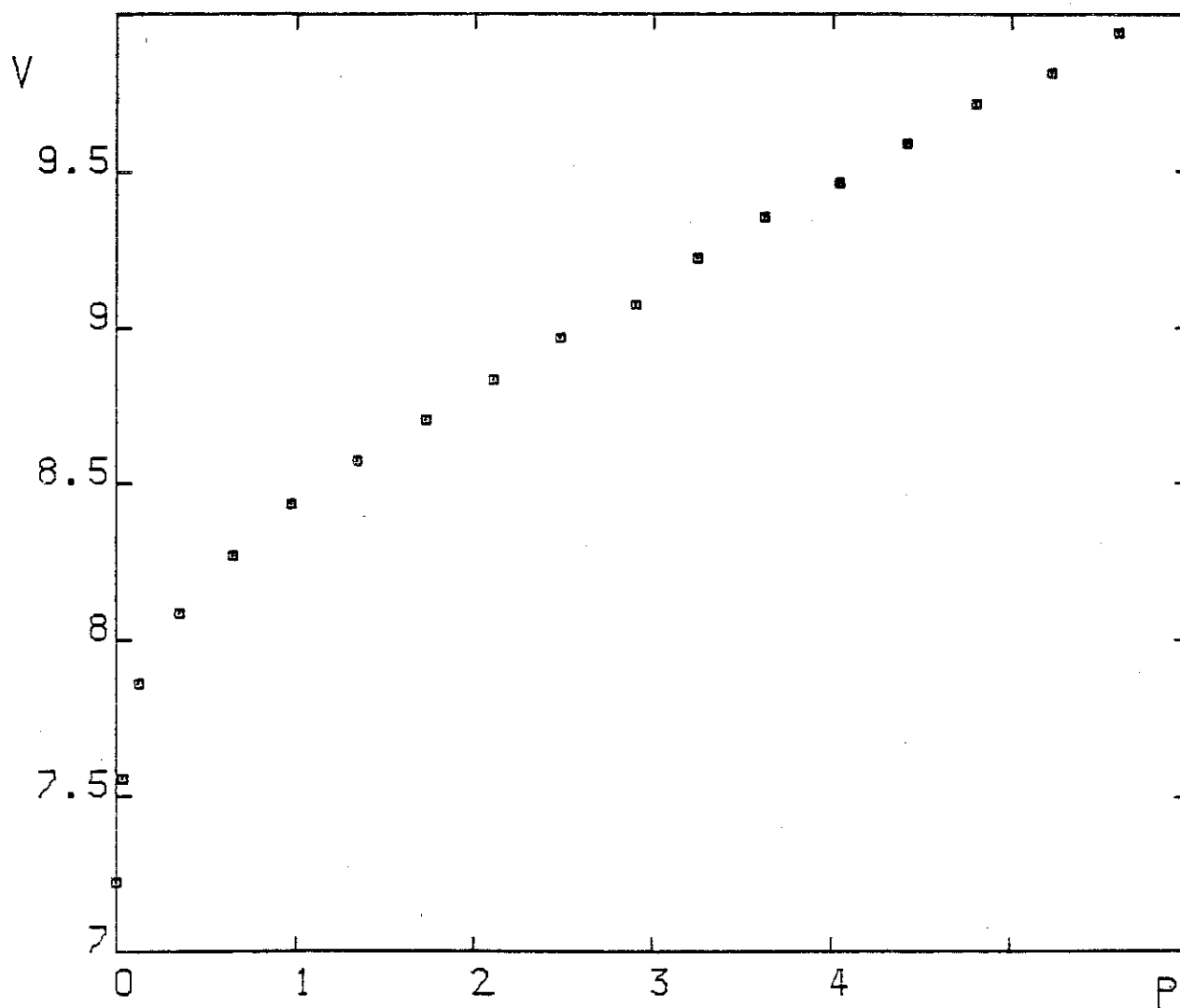


Figure II-11 . Detail de la partie basse pression de l'isotherme d'Helium 3 sur graphite.

graphique est montre dans la figure II-12.

Les points basse pression ne sont pas representes dans ce graphique. On voit que il y a une partie lineaire jusqu'a la pression de 1 torr, et en suite la pente augmente; cela correspond au debut du remplissage de la deuxieme couche, apres une partie qui correspond a une compression de la premiere couche.

e) Caracterisation de la cellule experimentale par isothermes d'adsorption.

On a realise des mesures d'adsorption d'He 3 sur la cellule experimentale, dans le but de caracteriser le substrat (graffoil) dans le montage final, et de mesurer le volume de gaz qui correspond au remplissage d'une monocouche.

On montre sur la figure (II-13) l'ensemble de ces isothermes. Avant chaque mesure, la cellule etait pompée pendant plusieurs jours a la temperature ambiante.

L'isotherme la plus basse en volume adsorbe correspond a la premiere realisee. L'isotherme suivante a montre une legere augmentation (5 %) de surface libre. Cette surface s'est reproduite de facon stable au cours des isothermes realisees ensuite pendant une periode superieure a un an. Il faut souligner le fait que les points de cette isotherme sont obtenus apres un recuit a 8K, qui a pour effet d'augmenter le volume adsorbe a 4.2 K (voir figure II-14).

Ces isothermes ont ete comparees a celles de Bretz et al (1973), dont les mesures de chaleur specifique, en prenant la phase commensurable comme point de reference avaient permis une determination du volume de la monocouche d'He 3. Dans les isothermes de ces auteurs, le "point B" correspondait a une pression de 1 Torr a 4.2 K. Cette valeur a ete utilisee comme valeur de reference pour la determination de la monocouche dans notre cellule.

Nous obtenons dans le cas de notre premiere isotherme une valeur de volume adsorbe a la monocouche egale a

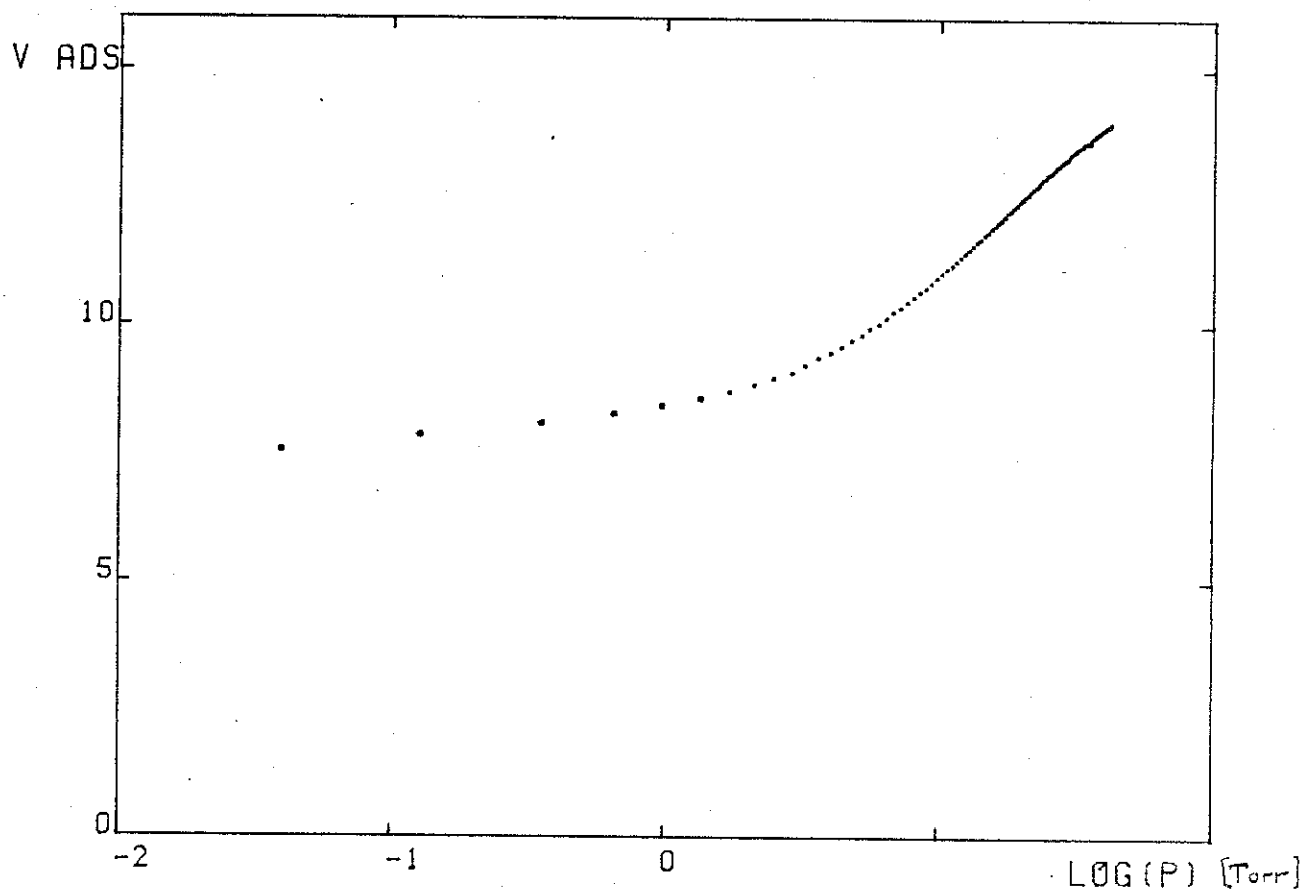


Figure II-12 . Isotherme d'adsorption de l'Helium 3 sur graphite, avec echelle logarithmique sur les pressions. Noter le changement de pente aux environs de $\log (P)=0$, qui correspond a une pression de 1 Torr.

$$V_m = 21.0 \text{ cm}^3 \text{ STP},$$

et pour l'isotherme finale, correspondant a l'etat du substrat lors de nos mesures d'aimantation

$$V_m = 22.0 \text{ cm}^3 \text{ STP}.$$

Dans le cas des mesures de Bretz (1973) sur l'He 4 (cellule A), la valeur du volume adsorbe au point B est de 100 cm^3 , alors que le volume adsorbe a la monocouche determine par chaleur specifique est de 96.5 cm^3 . Il semble donc que le point B fournisse une valeur de V_m surestimee d'environ 3.5 %.

Les mesures de parametre de maille de la premiere couche solide de l'He 3 adsorbe sur grafoil (Feile, 1982), par contre, montrent que la monocouche est obtenue pour un volume adsorbe correspondant au point B de l'isotherme.

Nous estimons par consequent le volume a la monocouche a

$$V_m = 22.0 \pm 1 \text{ cm}^3 \text{ STP}$$

La densite superficielle correspondant a la monocouche est $n = 0.108 \text{ atomes/\AA}^2$ (Lauter et al 1980). La surface du grafoil est par consequent egale a 54.8 m^2 .

Lors du remplissage de la deuxieme couche, la densite de la premiere couche augmente jusqu'a atteindre la valeur $n_1^c = 0.112 \text{ atomes/\AA}^2$ (Lauter et al, 1980 et references citees).

La determination de la densite de la deuxieme couche complete pose un certain nombre de problemes.

Dans le cas de l'He 4, ou la solidification a ete observee par neutrons (Carneiro et al, 1981), la densite determinee est sensiblement superieure a celle ou la chaleur specifique detecte le debut de la promotion en troisieme couche (Bretz et al, 1973; Polanco et al, 1978):

He 4/Grafoil	Neutrons	$n_2 = 0.088 \text{ at./\AA}^2$
	Cv	$n_2 = 0.081 \text{ at./\AA}^2$

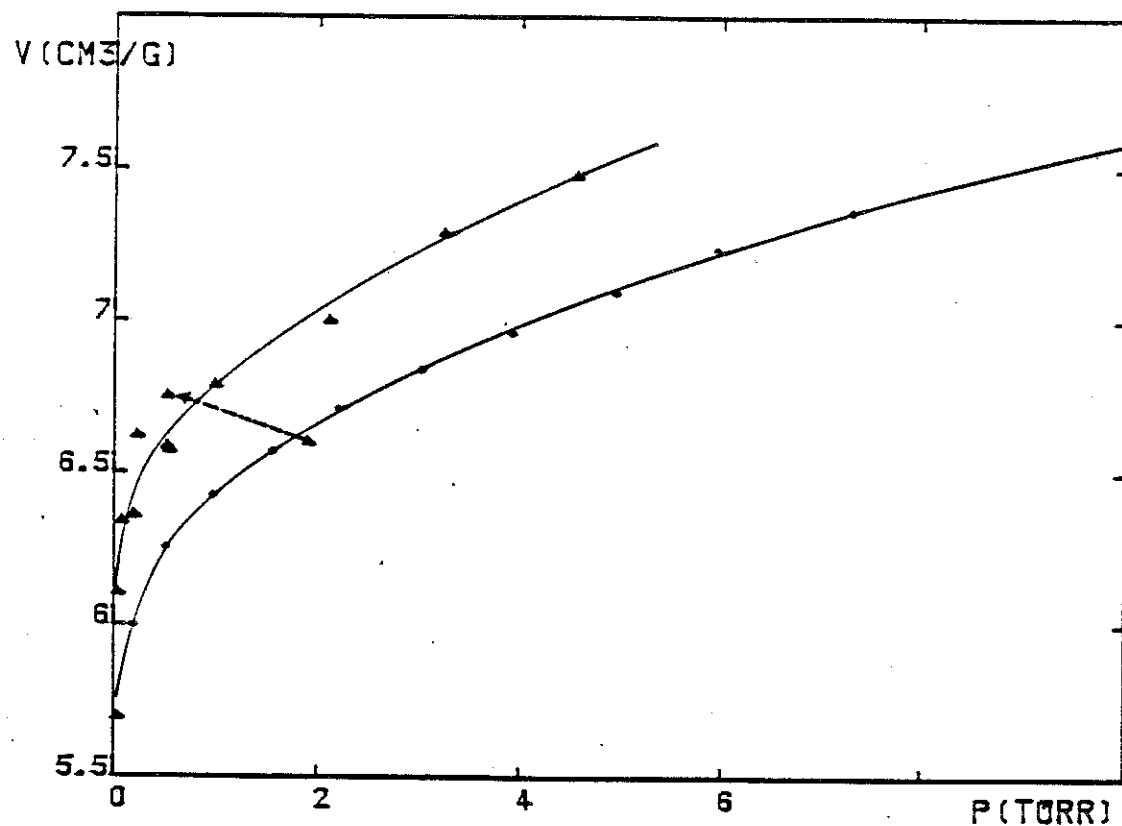


Figure II-13. Isothermes d'He 3 sur grafoil realisees dans la cellule experimentale a 4.2 K . ($\blacklozenge$) Premiere isotherme. ($\blacktriangle$) Isotherme apres 5 jours de pompage et en procedant un recuit au voisinage de la monocouche. La fleche indique l'effet d'un recuit pour un point particulier.

Dans le cas de l'He 3, la densité de la deuxième couche a été obtenue par van Sciver et Vilches (1978) par chaleur spécifique: $n_2 = 0.075 \text{ at./\AA}^2$. D'après les mesures de neutrons (Tiby et al, 1981), la deuxième couche n'est pas solide à une densité totale de $0.203 \text{ at./\AA}^2$ (dans ce cas, la densité en première couche est de $n_1 = 0.112 \text{ at./\AA}^2$, il reste $0.91 \text{ at./\AA}^2$ dont la plupart est en deuxième couche).

Il n'est donc pas possible d'affecter une valeur précise à la densité de la deuxième couche. En comparant aux résultats sur l'He 4, on peut conclure que dans le cas de l'He 3, $n_2 > 0.075 \text{ at./\AA}^2$. Une estimation raisonnable est $n_2 = 0.080 \pm 0.005 \text{ at./\AA}^2$.

Lorsque la troisième couche se peuple, la densité de la deuxième couche augmente. Cet effet est de l'ordre de 6 % pour l'He 4 (Lauter, Wiechert, Feile 1980, 1981 ; Carneiro et al 1981).

On peut par conséquent estimer que la densité de la deuxième couche comprimée d'He 3 /graffoil (sans tenir compte d'une compressibilité probablement plus forte que pour l'He 4) est

$$n_2^1 \approx 0.085 \pm 0.005 \text{ at./\AA}^2.$$

On peut estimer la densité superficielle des couches adsorbées loin du substrat à partir du volume molaire de l'He 3 liquide à la tension de vapeur saturante: $v_m = 36.8 \text{ cm}^3/\text{mole}$

$$n_L = (N_A/v_m)^{2/3} = 0.065 \text{ at./\AA}^2.$$

Il semble raisonnable d'attribuer à la troisième couche une densité intermédiaire entre celle de la deuxième couche et celle estimée à partir du liquide 3 D. Nous avons employé la valeur

$$n_3 = 0.070 \text{ at./\AA}^2.$$

Compte tenu de l'incertitude sur les valeurs de densité pour les différentes couches, nous avons employé les valeurs suivantes pour déduire la population des différentes couches:

Couche No.	densite (at./Å ²)	dens. totale (At./Å ²)	vol.gaz (cm ³ STP)
1	$n_1 = 0.108$	0.108	22.0
1	$n_1^c = 0.112$	0.112	22.8
2	$n_2 = 0.080$	0.192	39.1
2	$n_2^c = 0.085$	0.197	40.1
3	$n_3 \approx 0.070$	0.267	54.39
4	$n_4 \approx 0.065$	0.332	67.6
5	$n_5 \approx 0.065$	0.397	80.9
6	$n_6 \approx 0.065$	0.462	94.1
7	$n_7 \approx 0.065$	0.527	107.4

Ce tableau permet de connaître, a partir du volume de gaz introduit, la population des différentes couches.

L'incertitude sur la valeur du volume de gaz adsorbé attribuée est pour la première couche de l'ordre de 4 % ; pour deux couches, d'environ 5 % ; pour plus de deux couches, d'environ 8 %.

Il est pratique d'attribuer à chaque volume adsorbé un "nombre de couches" X ; la figure (II-15) établie à partir du tableau précédent, définit X en fonction du volume adsorbé. Ce paramètre ne fournit pas, strictement, la population des différentes couches, étant donné les effets de compression et les incertitudes sur les densités discutées précédemment. Il donne cependant une valeur approchée qui rend les taux de couverture interprétables de façon intuitive.

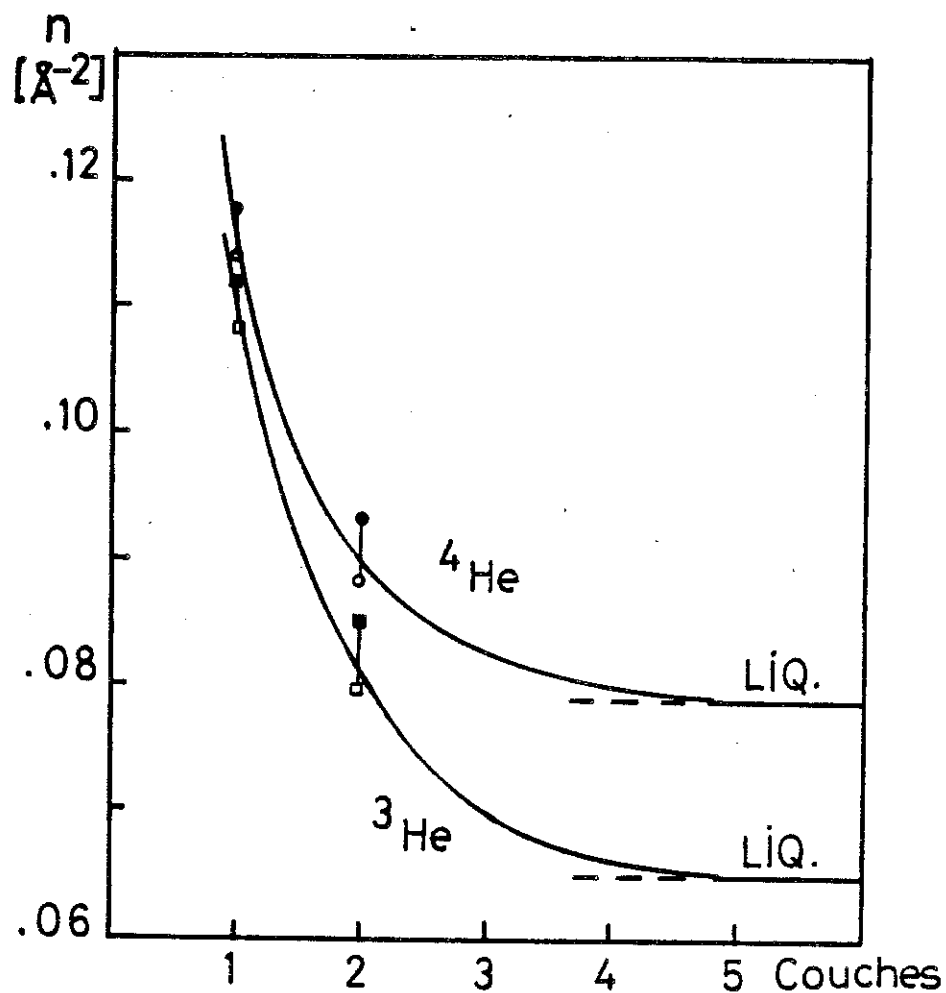


Figure II-14. Schema de la variation de la densité superficielle de l'He au voisinage du substrat. ($\circ$) He 4, couche juste complète; ($\bullet$) He 4, couche comprimée; ($\square$) He 3, couche complète; ($\blacksquare$) He 3 couche comprimée. La densité pour plus de 4 couches est déduite du volume molaire du liquide 3 D à tension de vapeur saturante.

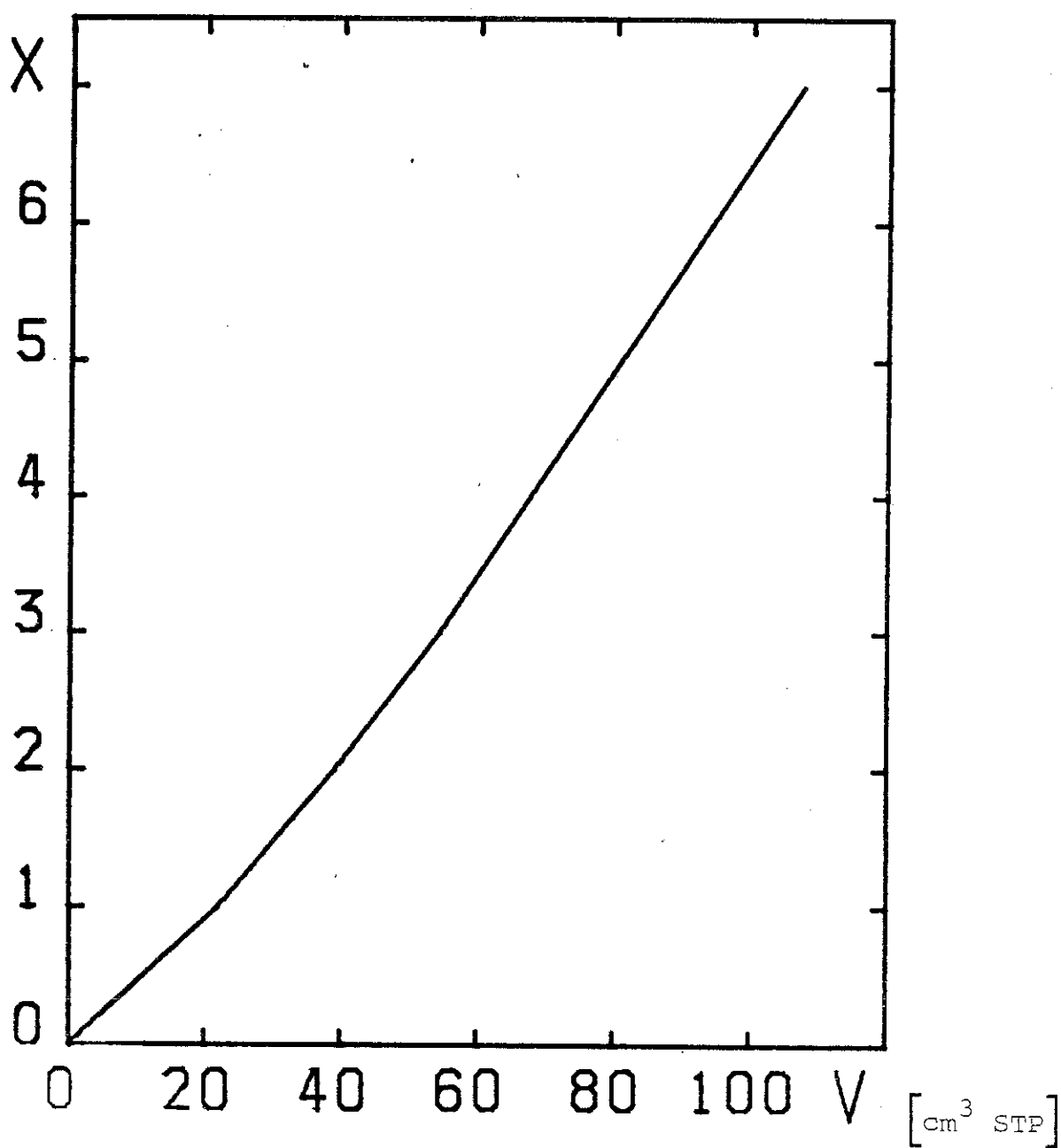


Figure II-15. Nombre de couches en fonction du volume adsorbé (voir texte).

Chapitre III
Cellule et Refrigerateur

Cellule experimentale

La cellule utilisee dans nos experiences a ete faite en Araldite. On voit sur la figure (III-1) un schema de sa construction. L'ensemble de la cellule est plonge dans la boite a melange, a l'aide d'une piece qui sert a la raccorder au fond de la boite. A l'interieur de la cellule, nous avons loge une bobine de Radiofrequence, remplie avec 38 plaques de grafoil concues de maniere a obtenir un bon facteur de remplissage.

Une fois que la cellule reste sous vide (en oubliant l'Helium 3 utilise pour l'adsorption), une thermalisation du grafoil s'impose. Celle-ci a ete realisee a l'aide d'un ruban mince de cuivre sur lequel le grafoil a ete fritte. Le ruban, a son tour, est visse a un ecrou egalement en cuivre qui sort de la cellule et est attache a un disque d'argent fritte. Ce disque reste en contact avec l'helium de la boite a melange.

Le disque de fritte d'argent a ete fritte sur un disque fin egalement en argent, qui constituait le fond d'un moule cylindrique. Le contact thermique entre le fritte et l'ecrou en cuivre est fait par intermediaire de ce disque en argent.

Le bon contact entre le grafoil et le ruban en cuivre a ete assure par un chauffage sous vide a 800° C, pendant lequel l'ensemble restait serre par deux plaquettes en acier inoxydable.

L'ensemble constitue donc un "sandwich" cylindrique de 19 feuilles de cuivre, chacune ayant une plaquette de grafoil de chaque cote. Pour eviter des courants de Foucault qui pourraient resulter du fait que le grafoil est conducteur, on a separe les elements grafoil-cuivre-grafoil par une feuille de Kapton, un plastique isolant, de $14 \mu\text{m}$ d'epaisseur. Ce procede fait que les plans conducteurs restent toujours paralleles au champ magnetique oscillant de la radiofrequence. Le grafoil a ete oriente pour etre egalement parallele au champ magnetique principal, qui varie lui aussi avec le temps, pendant les balayages. Une resistance-thermometre du type Matsushita 68 Ohms, une resistance Allen Bradley 390 Ohms et une resistance chauffante ont ete attachees aux rubans de cuivre. Celles-ci assurent une mesure de temperature dans deux domaines differents : 10 mK- 4.2 K et 1K-12 K. La resistance chauffante permet de realiser les recuits des

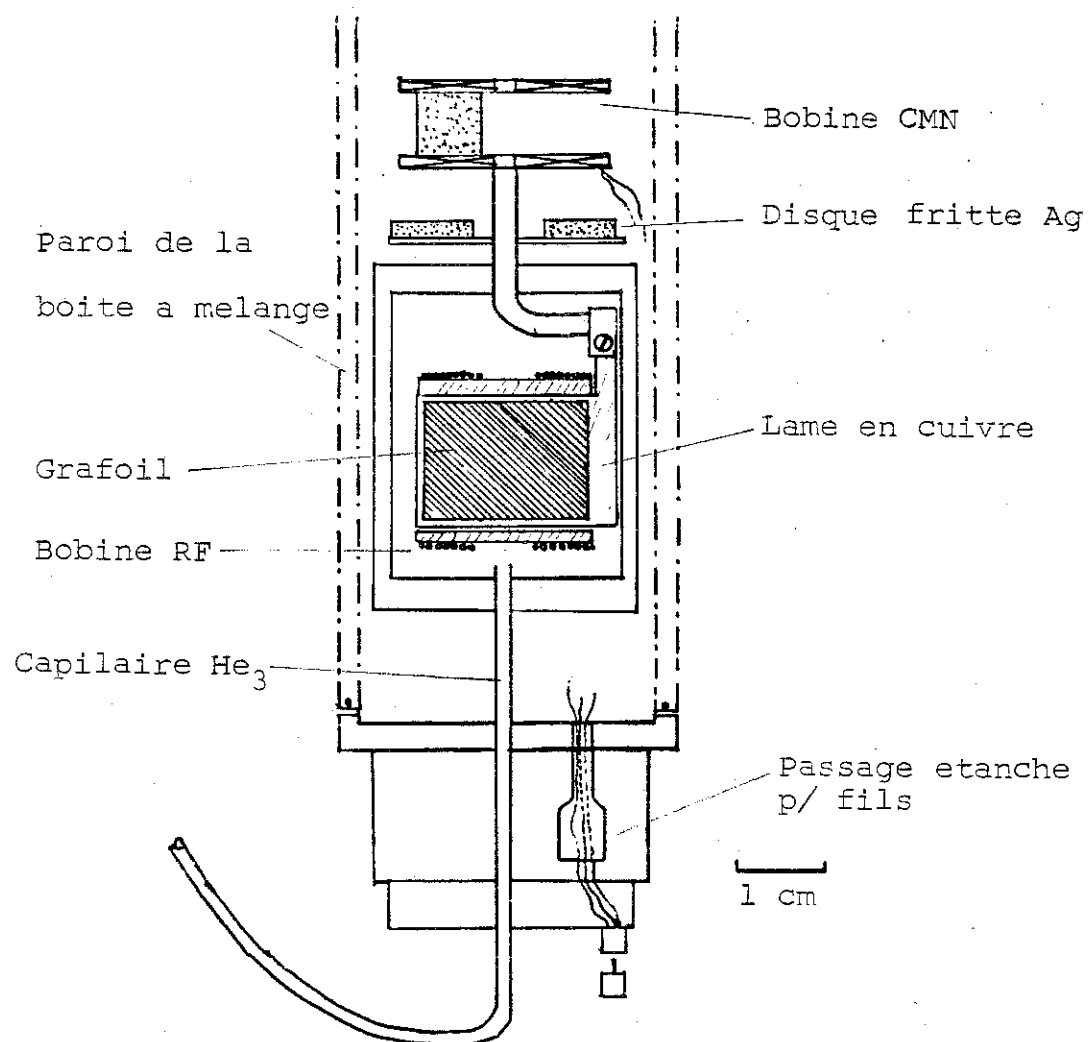


Figure III-1. Schema de la cellule utilisee dans nos mesures.

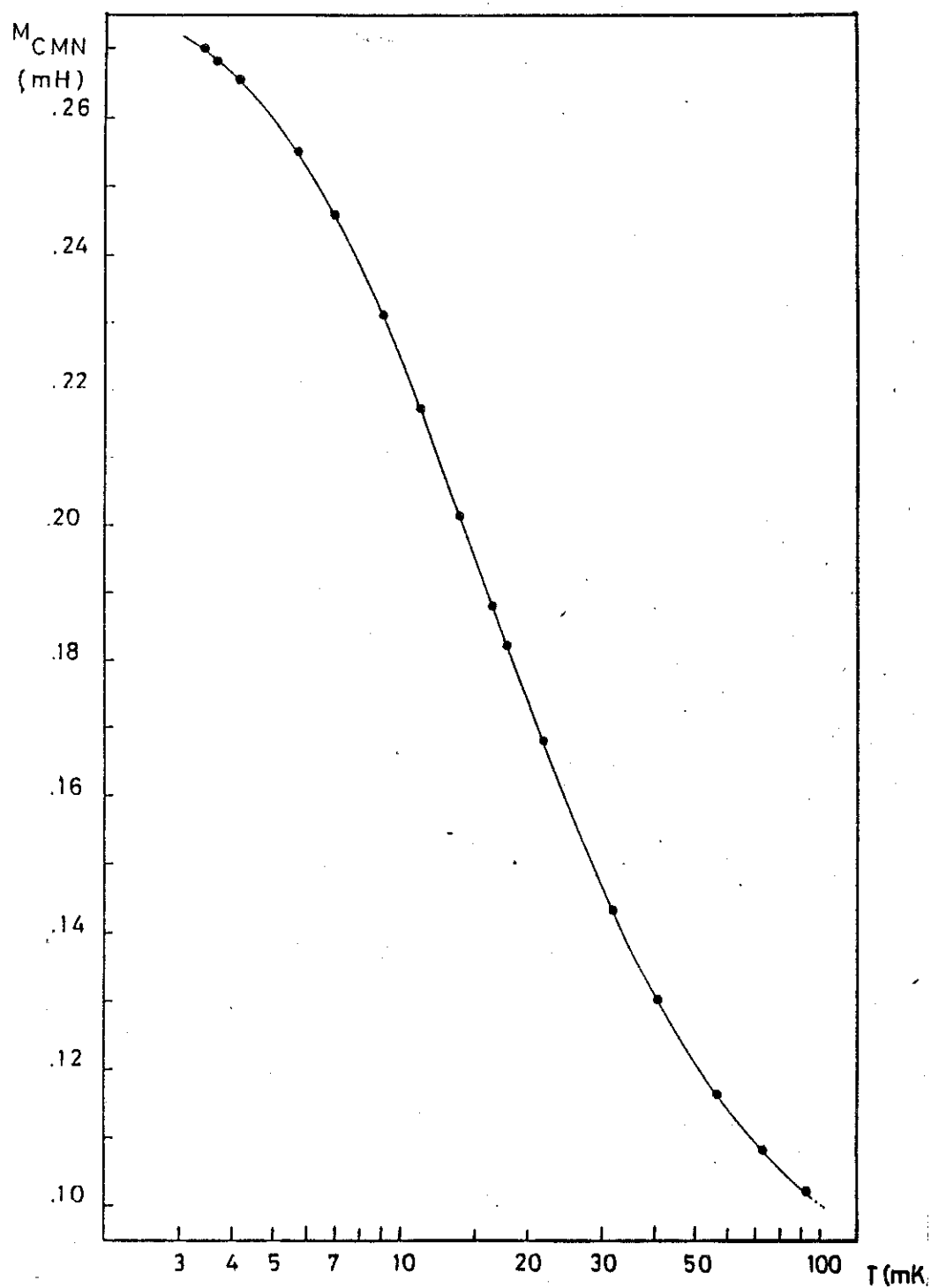


Figure III-2 Courbe d'étalonnage du CMN sous un champ magnétique de 273.16 Gauss.

couches adsorbées a des températures de l'ordre de 9 Kelvin. Une bobine d'inductance mutuelle de C.M.N est fixée sur le disque de fritte d'argent, a l'extérieur de la cellule, permettant la mesure de la température de la boîte a mélange.

La bobine C.M.N. a été étalonnée a champ nul par la méthode habituelle (tension de vapeur de l'Helium 4 et comparaison a des thermometres étalonnés aux points fixes supraconducteurs N.B.S.).

L'étalonnage sous champ magnétique (273.16 Gauss) a été obtenu en stabilisant la température du réfrigérateur et en effectuant des mesures de l'inductance mutuelle du C.M.N. avec et sans champ appliqué.

Le fait que l'aimantation du C.M.N. (sel paramagnétique électronique) ne soit pas saturée a 3 mK sous 273 Gauss s'explique par l'anisotropie très importante du facteur de Landé.

L'étalonnage obtenu est représenté sur la figure (III-2). L'incertitude relative sur les températures, en tenant compte des problèmes d'équilibrage thermique lors des mesures et des étalonnages est inférieure a 10 %, pour les températures inférieures a 7 mK. Au dessus de 7 mK, jusqu'a 100 mK, l'incertitude tombe a 5%.

Chapitre IV
Methodes de RMN Pulsee

RMN Pulsee

Spectrometre Pulse

Un spectrometre de resonance magnetique nucleaire pulsee construit au laboratoire a ete utilise dans nos mesures. Son schema simplifie est montre sur la figure (IV-1). Ce spectrometre permet de generer des sequences de pulses a durees et intervalles programmables. Un integrateur de fenetre variable y est egalement incorpore. On a particulierement etudie le haut rapport signal sur bruit du pre amplificateur, dont le schema est montre sur la figure (IV-2).

Dans la determination du temps de relaxation longitudinal, T_1 , on a utilise des sequences de deux pulses a 90 degres. L'integrale prise pendant l'amortissement du signal He-3 qui suivait le 2^{eme} pulse indique l'aimantation en fonction du delai entre pulses.

Pour determiner T_2 , on a utilise une sequence de pulses $90^\circ - 180^\circ$, en mesurant ensuite l'intensite de l'echo resultant enregistre par un analyseur de transitoires DATALAB DL 905, en fonction de l'ecart entre les deux pulses.

Equations de mouvement et duree du pulse

Notre appareillage RMN pulse, concu pour des mesures a tres basses temperatures, a une tension de pulses limitee a un maximum de 50 volts. L'utilisation de cette tension relativement faible (50 V) a impose l'application de pulses relativement longs (100 periodes ou $123 \mu s$) pour produire des pulses a 90 degres. La puissance dissipee par les courants de Foucault induits dans le graphite etant proportionnelle au carre de la tension, l'utilisation de pulses longs au lieu de hautes tensions est desirable.

Deux facteurs limitent la longueur de pulse utilisable: la distribution spectrale de puissance du pulse applique et les processus de relaxation qui peuvent avoir lieu pendant des pulses trop longs.

Si l'on examine la transformee de Fourier d'un pulse de porteuse

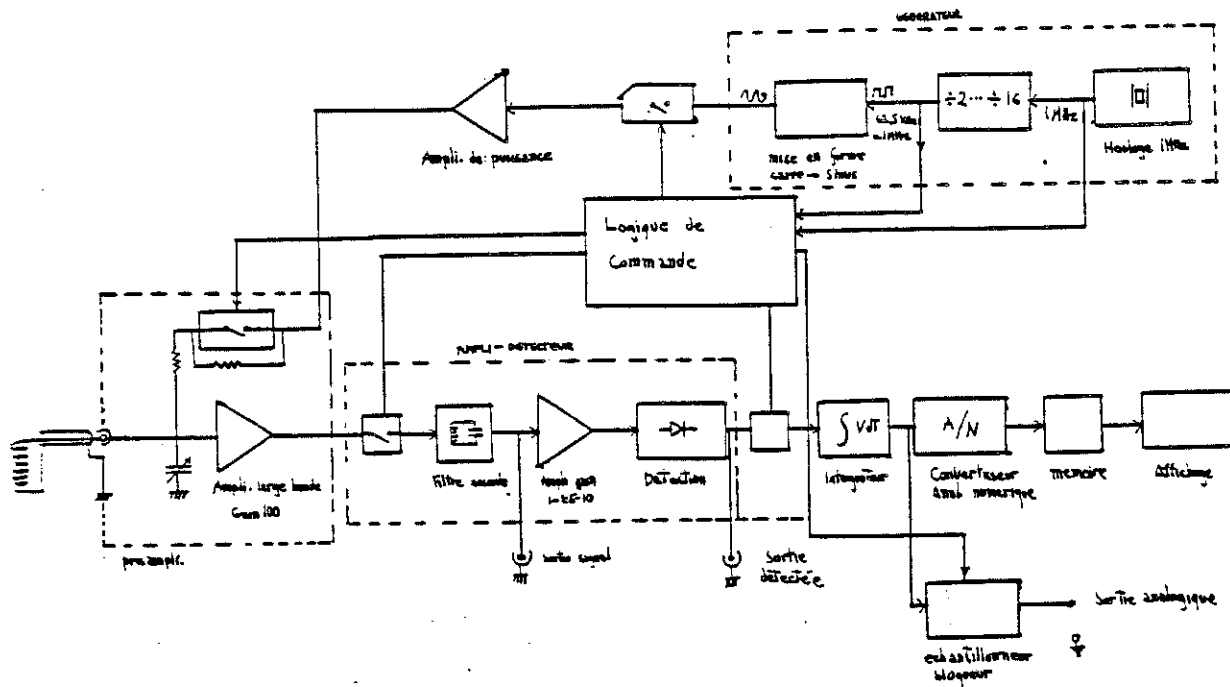


Figure IV-1 . Schema synoptique du spectrometre RMN pulsee utilise dans nos mesures.

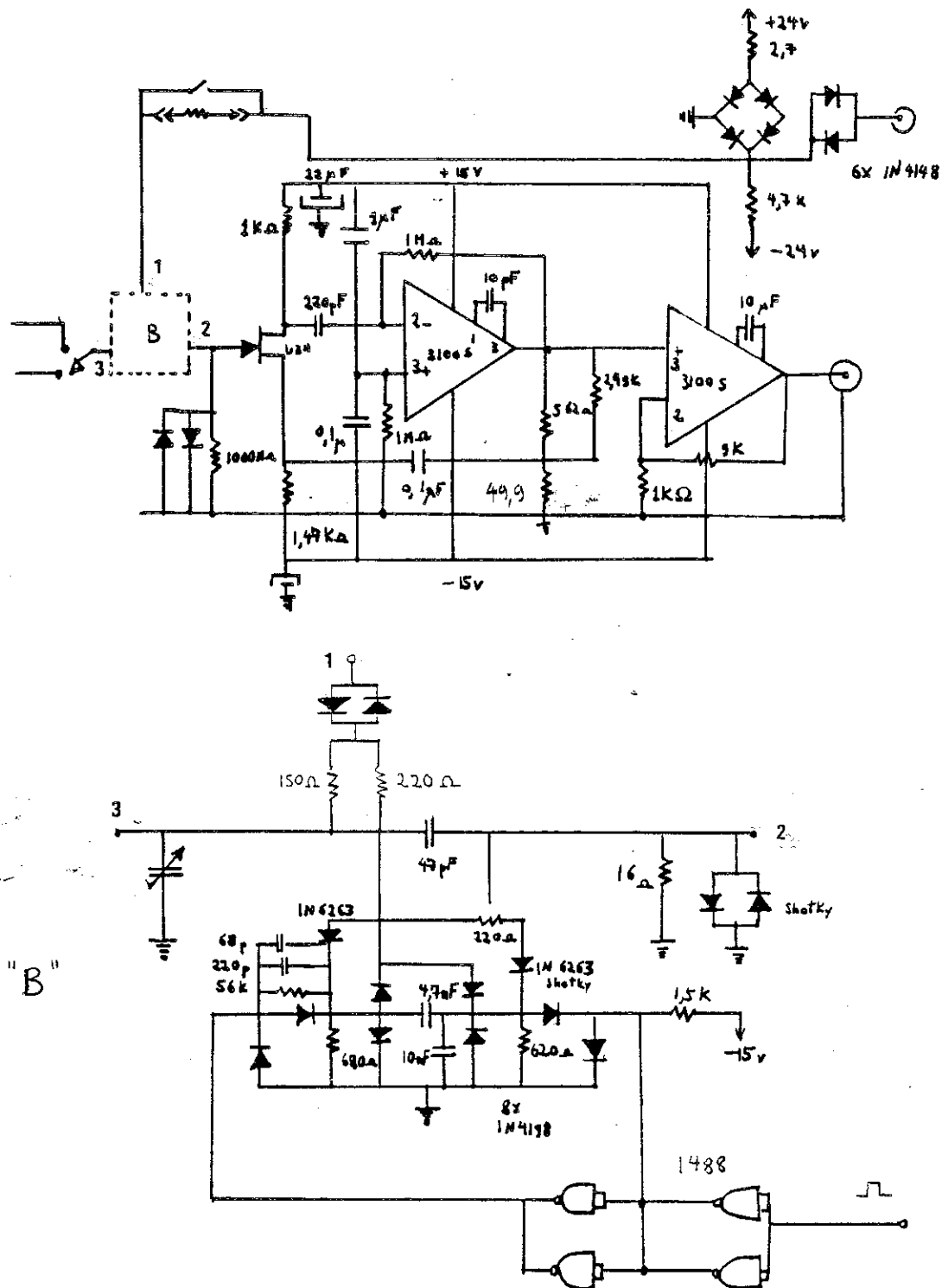


Figure IV-2 . Pre amplificateur utilise dans les mesures de RMN pulsee. Le bloc "B" correspond a un circuit d'amortissement des oscillations de la bobine apres le pulse pendant un delai programable.

sinusoidale et enveloppe rectangulaire, comme ceux qui sont generes par notre spectrometre, on trouve dans la representation de frequences la fonction

$$F(\omega) = A \frac{\sin((\omega - \omega_0) T_0)}{\omega - \omega_0}$$

ou T_0 est la duree du pulse.

Cette fonction, representee sur la figure (IV-3) presente un pic centre sur la frequence de la "porteuse", de largeur egale a ω/n , ou n est le nombre de cycles par pulse. Comme consequence du principe de l'incertitude, un pulse long aura un pic plus aigu, plus "monochromatique".

Par consequent, si l'on a une raie de largeur Δf , due aux interactions ou a des inhomogeneites geometriques du champ, on doit employer des pulses plus courts que $1/\Delta f$, si l'on veut etre sur d'exciter tout l'echantillon.

Dans les mesures de RMN pulsee, nous avons une inhomogeneite de champ de 3 gauss sur un champ moyen de 273 gauss, ce qui correspond a une dispersion de frequences de resonance $\Delta\omega/\omega = 1/100$, ce qui limite a 100 cycles la longueur de pulses. Avec la tension de 50 volts, on a la possibilite de produire des pulses a 90 degres inferieurs a cette longueur. Ce n'est pas le cas pour des tensions inferieurs a 20 volts.

Le deuxieme probleme cite n'est en fait qu'un dedoublement du premier. Considerons par exemple le cas d'un solide ou $T_1 \gg T_2$, ce qui nous permet d'ignorer les effets de T_1 . Une raie de forme Lorentzienne avec une largeur $\Delta\omega$ en frequence aura une constante de relaxation $T_2 = 2/\Delta\omega$. Une relaxation trop courte par rapport a la duree du pulse implique qu'un dephasage important des spins a lieu pendant la duree du pulse, ce qui veut dire qu'a la fin du pulse l'amplitude de l'aimantation qu'on tourne n'est plus la meme qu'au debut. La contrainte pour la duree du pulse T_0 qui evite ce probleme est:

$$T_0 = n/f < T_2,$$

ou n est le nombre de periodes du pulse.

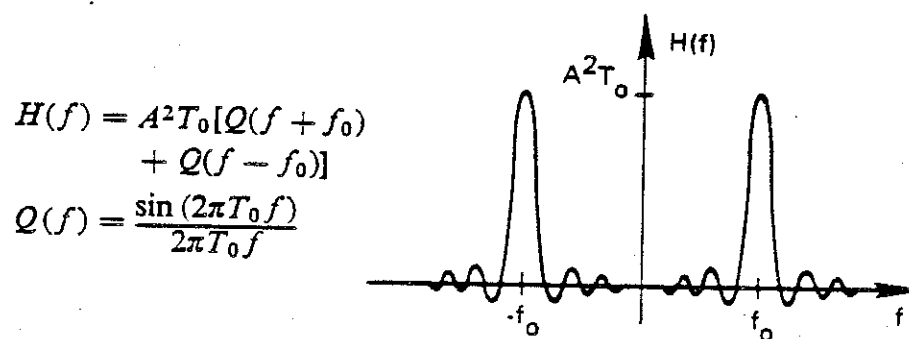
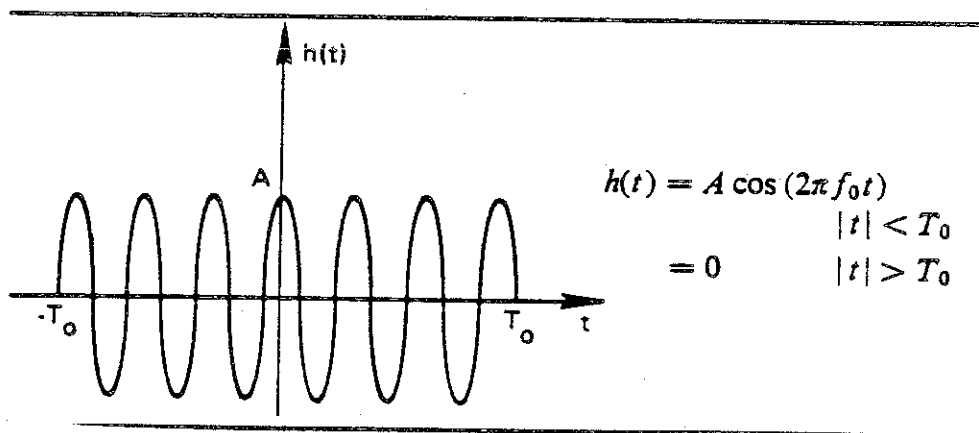


Figure IV-3 . Correspondence entre un train d'onde fini et sa transformée de Fourier.

On voit sous un autre angle le fait que des pulses trop longs ne sont pas compatibles avec des raies trop larges. En fait, les deux conditions sont équivalentes:

$$T_0 = n/f < T_2 \quad \Leftrightarrow \quad T_0 = n/f < 1/\Delta f$$

Dans l'image classique des equations de mouvement de l'aimantation, l'angle de rotation de l'aimantation par rapport à l'axe du champ principal est

$$\theta \propto H_1 t ,$$

c'est à dire, en appliquant une RF à la fréquence de Larmor, l'aimantation devrait simplement tourner autour de l'axe de H_1 . Les composantes de l'aimantation devraient donc obeir aux equations

$$M_x = 0$$

$$M_y = M_0 \sin \gamma H_1 t$$

$$M_z = M_0 \cos \gamma H_1 t$$

Dans la presente image, l'amplitude de l'aimantation ne varie pas. L'introduction de T_2 dans les equations de mouvement conduit à un amortissement et à un changement de la periodicite simultanee au rotation de l'aimantation pendant le pulse. En prenant le T_1 egal à l'infini, ce qui simplifie les equations de Bloch, l'aimantation evolue pendant le pulse selon les equations:

$$\frac{M_z}{M_0} = e^{-t/2 T_2} \left\{ \cos\left(\frac{\sqrt{|\delta|} t}{2}\right) + \frac{1}{T_2 \sqrt{|\delta|}} \sin\left(\frac{\sqrt{|\delta|} t}{2}\right) \right\}$$

$$\frac{M_y}{M_0} = e^{-t/2 T_2} \frac{2 \gamma H_1}{\sqrt{|\delta|}} \sin\left(\frac{\sqrt{|\delta|} t}{2}\right)$$

$$\text{ou} \quad \delta = \left(\frac{1}{T_2}\right)^2 - 4 \gamma^2 H_1^2$$

Sur la figure (IV-4), on montre l'évolution de l'aimantation, avec des paramètres courants dans notre expérience. On voit que malgré le fait que l'aimantation possède une évolution cyclique, avec des zéros successifs, sa magnitude diminue pendant le pulse. Les "lobes" de la sinusoïde deviennent asymétriques à cause du facteur exponentiel. Le maximum de M_y ne coïncide pas avec le zéro de M_z .

Ces courbes peuvent être utilisées pour caractériser le système en vue de la réalisation de séquences de pulses. Une comparaison des prévisions de ces équations avec l'aimantation réelle du système peut être faite par des séquences de pulses appropriées.

Pour suivre l'évolution de M_y selon la durée du pulse, on mesure simplement l'intégrale d'une partie de la précession libre des spins, en fonction de la durée du pulse. La magnitude de cette intégrale est proportionnelle à la projection de l'aimantation sur l'axe de la bobine de Radiofréquence.

Pour les mesures de M_z , on utilise l'intégrale d'un pulse "sonde" de durée fixe, en fonction de la longueur d'un pulse qui le précède. Avec cette procédure, on mesure la composante de l'aimantation "qui reste" sur l'axe z après le pulse. Il faut dans ces mesures que l'intervalle entre

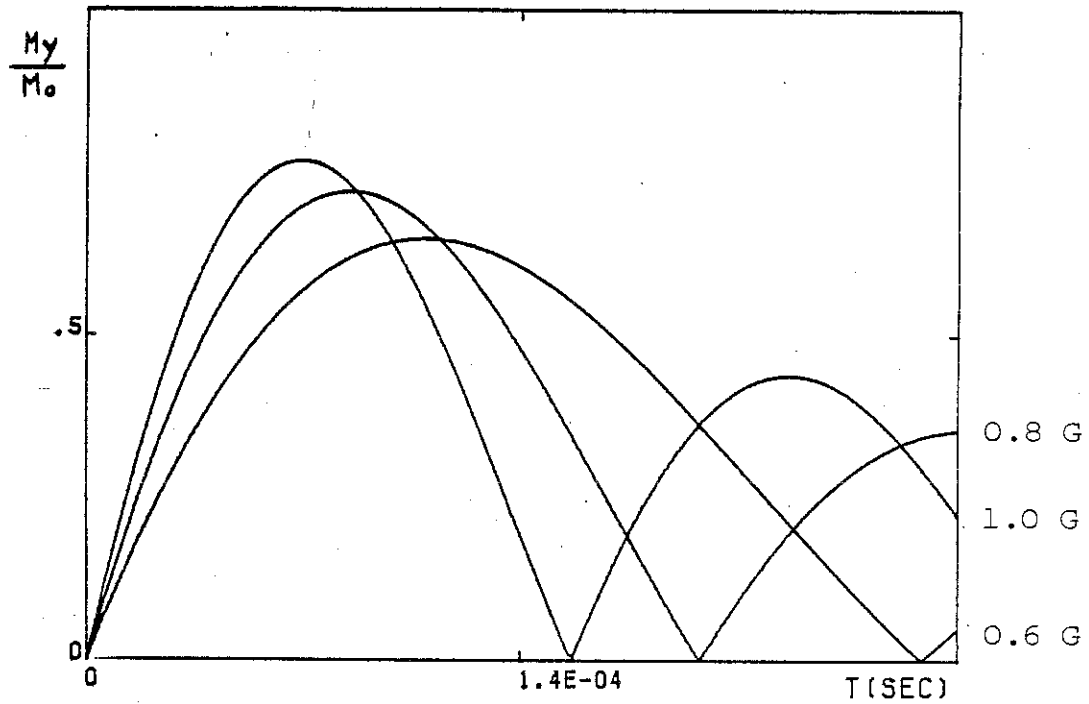
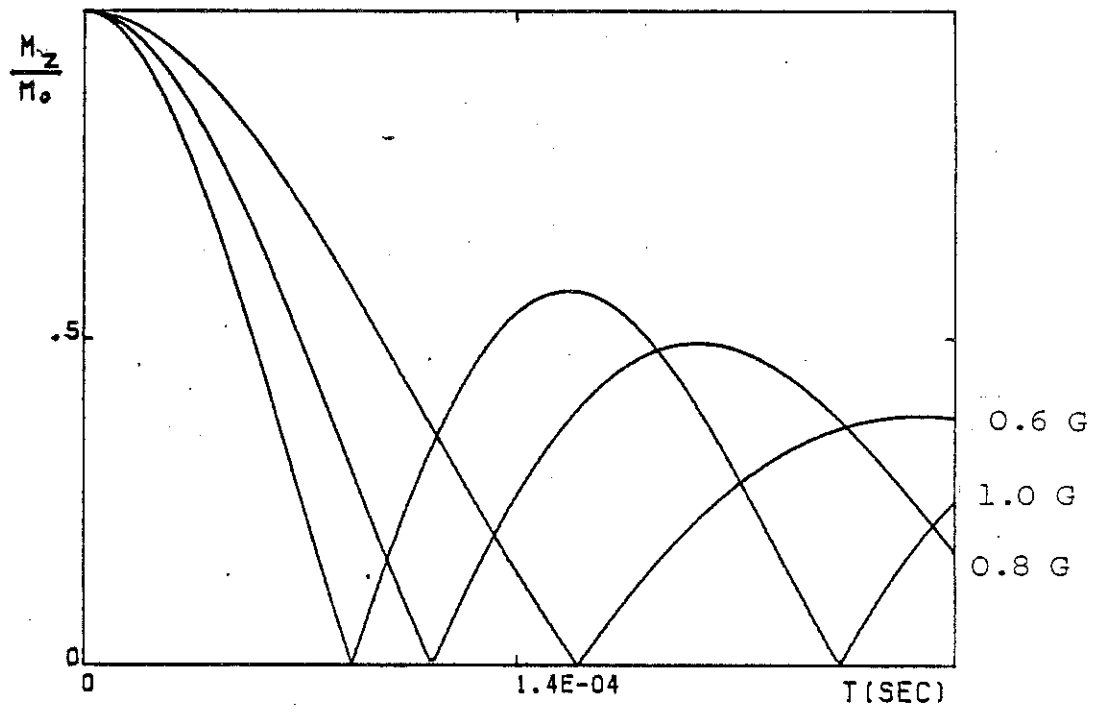


Figure IV-4 . Evolution des composantes Z et Y de l'aimantation en fonction de la duree du pulse pour des valeurs du champ RF utilisees dans nos mesures, a 886 kHz et $T_2=200$ microsecondes. Le valeur du champ H_0 est indique sur chaque courbe.

pulses soit plus grand que T_2 (pour que les déphasages détruisent l'aimantation longitudinale) et sensiblement plus court que T_1 (autrement lors de la mesure d'aimantation par le deuxième pulse, M_z serait revenue à sa valeur initiale).

On montre des courbes obtenues par ce procédé sur la figure (IV-5). Comme prévu par les équations, le maximum de M_y ne coïncide pas avec le zéro de M_z . La définition de "pulse à 90 degrés" devient ambiguë, selon qu'elle soit définie par M_y ou M_z . On voit également qu'à une tension plus petite l'écart augmente. Dans le cas extrême, on n'arrive pas à tourner l'aimantation de 90 degrés. Sur la figure (IV-6) on voit une courbe de cette situation limite, où le zéro de M_z se trouve au temps infini. Dans ce cas, l'effet de rotation trop lent de l'aimantation se détruit par la relaxation transverse simultanée. L'évolution de l'aimantation avec une tension RF de 10 volts sur la bobine est proche de ce cas, au moins jusqu'à 600 périodes. Au delà de cette durée, d'autres effets semblent intervenir.

Ces courbes d'aimantation permettent une calibration approximative de l'angle de rotation de l'aimantation en fonction de la durée du pulse. En faisant un graphique de la trajectoire formée par $M_y(t)$ et $M_z(t)$, on obtient un diagramme polaire de l'aimantation (fig IV-7). Ce diagramme est utile pour la programmation de séquences de pulses en fonction de l'angle désiré.

À des angles au delà de 180 degrés environ, on voit une augmentation apparente de la magnitude de l'aimantation, ce qui est peu plausible physiquement et met en évidence des imperfections de l'analyse. On suppose, en prenant l'intégrale dans un intervalle fini de l'enveloppe du signal de précession libre comme mesure de l'aimantation, que la forme de la relaxation ne varie pas avec la longueur du pulse, ce qui n'est pas toujours le cas. Des formes non exponentielles, et même non monotones de décroissance ont été observées pour des longueurs de pulse supérieures à 300 périodes, environ. La cause probable de cette anomalie est le fait que l'introduction d'une constante de relaxation phénoménologique T_2 ne tient pas compte de la distribution spatiale complexe des orientations de spins qui peut avoir lieu pendant le pulse en conséquence des inhomogénéités du champ magnétique.

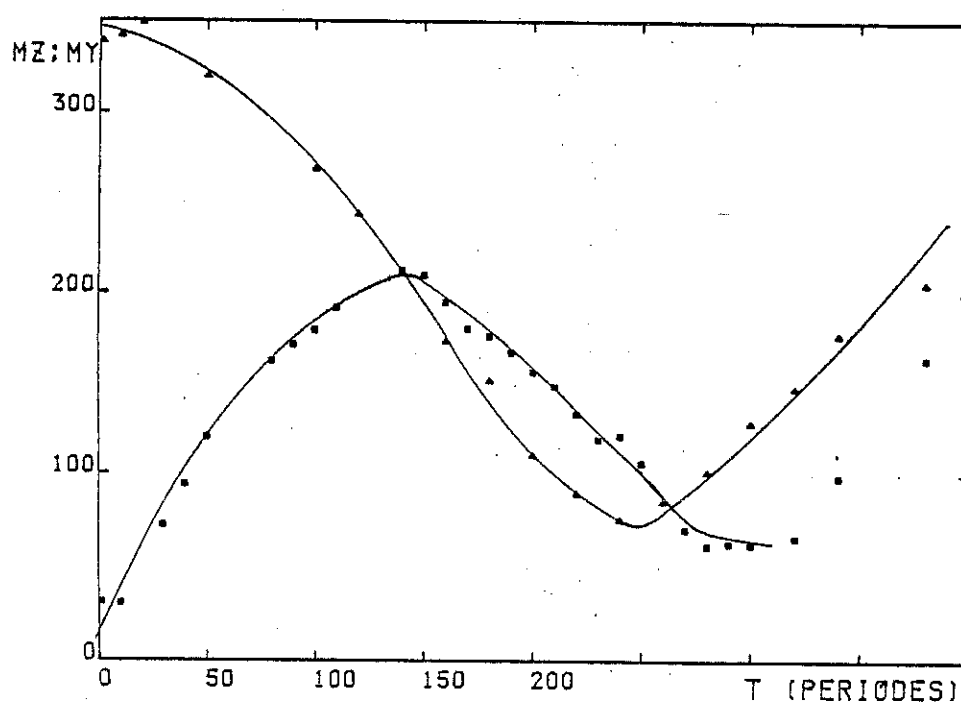
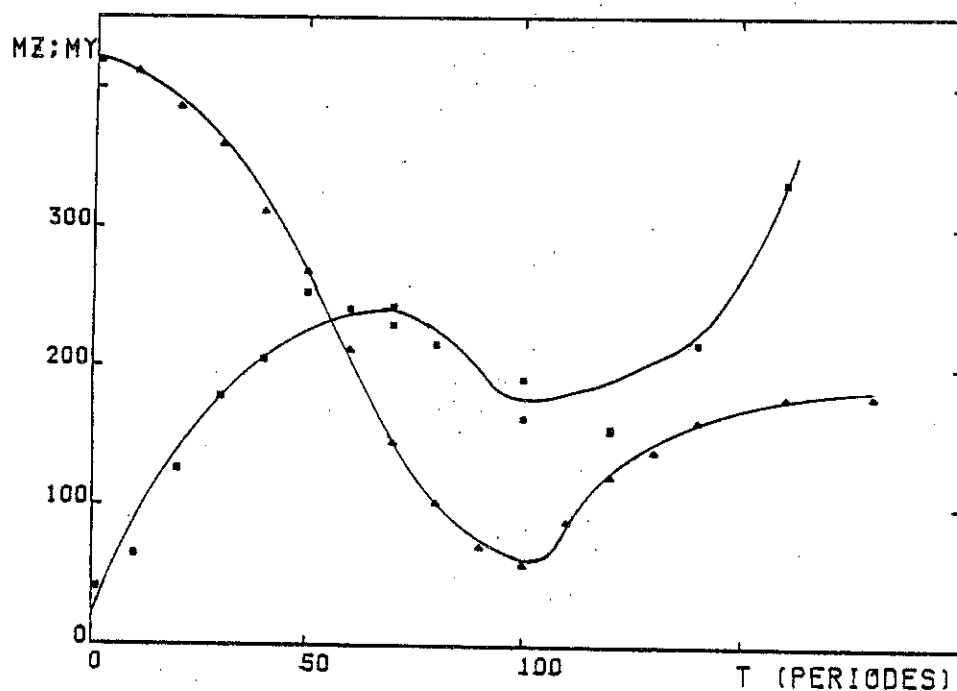


Figure IV-5 . Mesures de L'aimantation de l'Helium 3 adsorbé par RMN pulse en fonction de la durée du pulse. L'aimantation M_z est mesurée par l'intégration d'une partie de la précession libre après un pulse unique. L'aimantation M_y est mesurée par intégration d'une séquence de 2 pulses ou on varie la durée du premier et on intègre la précession libre du deuxième pulse.

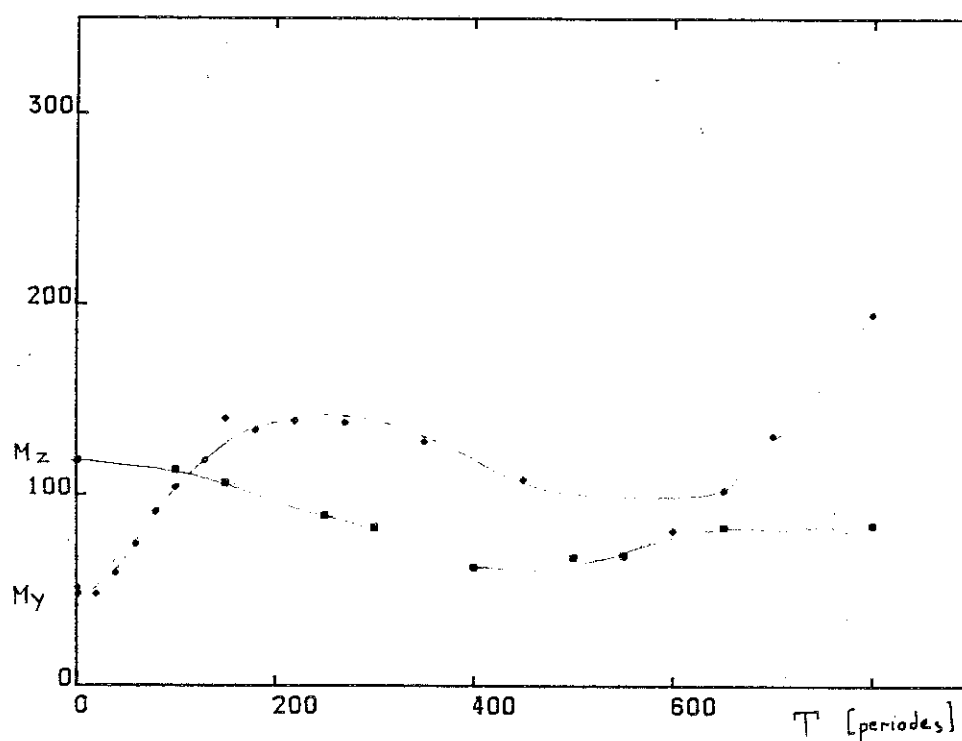
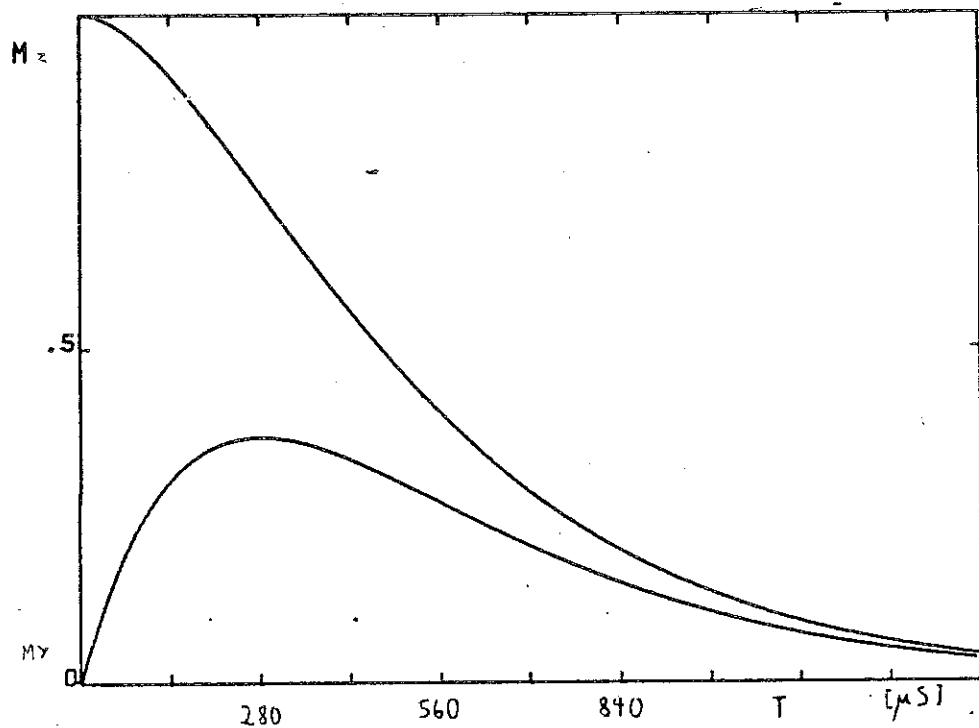


Figure IV-6 , Evolution de l'aimantation pendant des pulses a faible tension. a) courbes caracteristiques prevues par les equations de Bloch. b) Evolution de l'aimantation observee pour des pulses de 10 v.

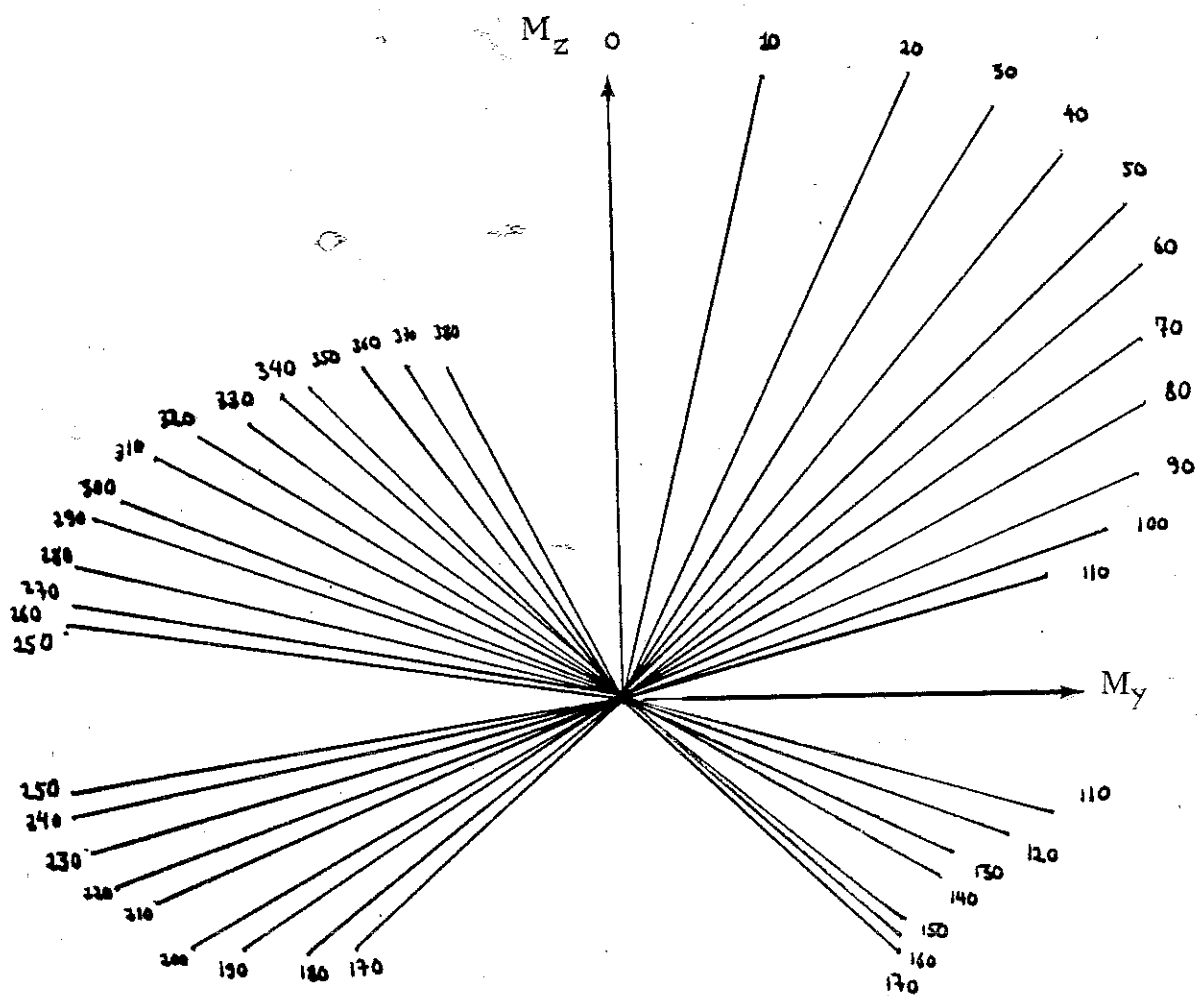


Figure IV-7 : Diagramme polaire construit a partir des aimantations M_z et M_y mesurees pour diferentes longueurs de pulses. Dans les angles proches de 90 et 180 degres il ya une incertitude due au fait que M_z et M_y ne s'annulent jamais completement, une fois qu'on a une distribution de moments magnetiques qui sont tournees a des vitesses differentes. Les longueurs de pulses sont exprimees en nombre de cycles.

Chapitre V

Relaxation de $1\text{' }^3\text{He}$
au voisinage d'une surface

NUCLEAR MAGNETISM OF A MONOLAYER OF ^3He /GRAFOIL AT MILLIKELVIN TEMPERATURES

H. FRANCO*, H. GODFRIN, H.J. LAUTER*, D. THOULOZE

C.R.T.B.T.-C.N.R.S., B.P. 166X, 38042 GRENOBLE-Cedex, France

*LAUE-LANGEVIN Institute, B.P. 156X, 38042 GRENOBLE-Cedex, France

A monolayer of ^3He adsorbed on Grafoil has been cooled down to 5 mK. The magnetization follows a Curie law. The temperature independent T_2 (~ 200 μsec) is due to the ^3He dipolar interaction. T_1 is independent on temperature and much shorter than the intrinsic relaxation time. Our results confirm the basic assumptions of the Hammel and Richardson model for the relaxation of liquid ^3He in confined geometries. Our previously reported results agree with the predictions of the model.

The spin-lattice relaxation of ^3He in confined geometries, at low temperatures, is much faster than in bulk liquid.

The work of Kelly and Richardson (1) contributed significantly to clarify the experimental situation: below .5 K, T_1 depends linearly on temperature and frequency. Addition of ^4He results in an enhancement of T_1 by more than one order of magnitude.

Phase transitions studies in two dimensional (2D) He films (2) clearly demonstrated that the substrates, or "walls" can be classified as "homogeneous" or "heterogeneous". The physical properties of adsorbed layers can be unambiguously characterized only on homogeneous substrates; Grafoil, an exfoliated graphite (2), has become a reference for surface studies.

Our measurements on liquid ^3He confined in Grafoil (3) showed that T_1 is also linear in temperature for a homogeneous substrate; only one layer follows a Curie-Weiss law (3,4). Furthermore, our direct measurement, with neutron techniques, showed that only the first layer of ^3He on grafoil solidifies at zero pressure. (5)

Our conclusion was that the adsorbed layer with a Curie-Weiss susceptibility and the "bulk" liquid relax with a single T_1 , and that the adsorbed layer is responsible for the high relaxation rate (3).

It was therefore desirable to measure the magnetization and T_1 of a monolayer of ^3He adsorbed on grafoil, at temperatures well below those used by the Sussex (6) and Tokyo (7) groups.

THE EXPERIMENTAL CELL built out of Araldite, was located in the mixing chamber of a dilution refrigerator. The grafoil sheets, parallel to the steady and the RF field, were placed in a uniform RF field copper coil. A novel technique was used to achieve a good thermal contact: Grafoil sheets were sintered on copper foils, in vacuum,

at 900°C, during 3.5 hours; the purpose of this procedure was also to clean the sample (7). Kapton foils were used to achieve electrical insulation of the Grafoil sheets.

ADSORPTION ISOTHERMS: Ar (77 K) and ^3He (4.20 K) isotherms allowed a precise determination of the monolayer coverage: $21.92 \text{ cm}^3 \text{ S.T.P.}$

The cell was pumped typically during 4 to 7 days; this was found necessary to obtain a maximum and reproducible surface area. An amount of gas equal to the deduced "monolayer coverage" was introduced in the cell at 4.2 K.

NMR MEASUREMENTS: CW NMR at 886 kHz, was used to determine the magnetization of the ^3He monolayer. It was found to follow a Curie law in the range 10 mK - 200 mK. Below 10 mK a substantial negative deviation was observed. The effect is not due to saturation of the NMR line. A possible interpretation is that the minimum temperature of the grafoil does not reach 3 mK as the mixing chamber, but rather ~ 5 mK.

We shall restrict our analysis to temperatures above 10 mK, where the Curie law holds. This behaviour corresponds to a dense system of ^3He atoms with small exchange frequencies coherent with those determined at higher temperatures (6,7).

Pulsed NMR experiments were performed at the same frequency (886 kHz). T_2^* is equal to $\sim 160 \mu\text{sec}$, in agreement with the CW linewidth. T_2 , measured by spin echo techniques, is $190 \pm 30 \mu\text{sec}$, independent on temperature, in agreement with the sharp minimum of T_2 at the monolayer coverage observed at higher temperatures (6,7). T_2 is determined by the exchange modulation of the ^3He dipolar interaction

$$T_2^{-1} = 1.30 J_{2D}^{-1} \hbar^2 \gamma^4 / a^6 \text{ and } J_{2D} = 3.5 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1} \sim 0.5 \mu\text{K}$$

Note that $T_2 \approx T_2^*$; i.e. the CW NMR linewidth is intrinsic at the monolayer coverage.

T_1 was measured by sequences of two 90° pulses.

* Fellowship grant from CNPq (Brazil)

The relaxation is exponential on more than one decade (it is non-exponential for liquid ^3He confined in grafoil (3)).

T_1 is equal to 7.3 msec independent on temperature, and much shorter than the intrinsic $T_1 \sim 1$ sec (6,7). The reasons of this difference are still unclear. It can be due either to a larger amount of paramagnetic impurities in our sample, or, conversely, to a better degassing at the strongly attracting and relaxing sites.

We conclude that T_1 is independent on temperature in the regime of impurity relaxation, which is usually the dominant mechanism.

MAGNETIC RELAXATION OF LIQUID ^3He IN CONFINED GEOMETRIES

We have shown that the adsorbed solid layer has a Curie law susceptibility and a short T_1 independent on temperature. These are precisely the assumptions of a recent model (8) for the surface relaxation of liquid ^3He to deduce that $T_1 = T_{1s}(1+T/T_{es})$ where $T_{es} = A/B$ when the total magnetization is $A/(T-\theta) + B$, T_{1s} the surface relaxation time (we have shown (3) that the surface layer and the liquid relax with a single T_1). For ^3He /Grafoil (3) $T_{es} = 3.0$ mK and T_1 is linear with T ; from the slope ($10 \text{ msec/mK} \equiv T_{1s}/T_{es}$) we deduce that $T_{1s} \sim 30 \text{ msec}$. This value agrees in order of magnitude with the measured surface T_1 (7.3 msec), and is much shorter than the intrinsic one (6,7).

In the case of ^3He /Alumina (3) $T_{es} = 9.2$ mK. Precisely at this temperature we measure a cross-over from a constant to a linear behaviour. Adjusting one parameter ($T_{1s} = 3 \text{ msec}$) the whole T_1 vs T curve can be accurately fitted (figure 1).

We conclude that Hammel and Richardson model describes well the relaxation of pure ^3He in confined geometries.

However, the experiments with ^4He coating of the walls (1,3) also show a linear dependence on T . Even though a small Curie term in the susceptibility was observed (3), it decreased with time: showing that the exchange frequency of the "magnetic" atoms involved is not as fast as required by the model. Furthermore, the linear slope of T_1 vs T is essentially the same as that with pure ^3He . According to the model, T_{1s}/T_{es} would not depend strongly on the ^4He coverage, although T_{es} is drastically reduced; the susceptibility and T_1 of the adsorbed liquid layers could be responsible for the relaxation process (9).

T_1 measurements as a function of ^3He and ^4He coverage are needed to clarify this problem.

REFERENCES

- (1) J. KELLY, R.C. RICHARDSON, LT13 1, 167 (1974)
- (2) J.G. DASH Films on Solid Surfaces, Academic Press (1975)
- (3) H. GODFRIN, G. FROSSATI, D. THOULOZE, M. CHAPPELLIER, W.G. CLARK, J. Phys. (Paris) 39 (1978) C6-287
- (4) H.M. BOZLER, T. BARTOLAC, K. LUEY, A.L. THOMSON, J. Phys. (Paris) 39 (1978) C6-283
- (5) C. TIBBY, H. WIECHERT, H.J. LAUTER, H. GODFRIN, Physica 107 B+C (1981) 209
- (6) B.P. COWAN, M.G. RICHARDS, A.L. THOMSON, W.J. MULLIN, Phys. Rev. Lett. 38 (1977) 165
- (7) K. SATOH, T. SUGAWARA, J. Low Temp. Phys. 38 (1980) 37
- (8) P.C. HAMMEL, R.C. RICHARDSON, in print.
- (9) M.T. BEAL-MONOD, D.L. MILLS, J. Low Temp. Phys. 42 (1981) 433

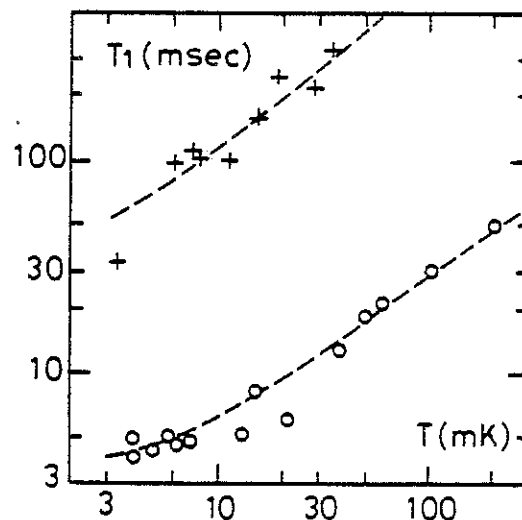


FIGURE 1 - T_1 pure ^3He in : + grafoil ; o alumina ; dashed lines : Hammel and Richardson model (see text).

Relaxation de l'Helium 3 au voisinage d'une surface.

Le temps de relaxation T_1 de l'He 3 est determine a basses temperatures par le temps de collision des quasiparticules du liquide de Fermi; il est proportionnel au coefficient de diffusion D et varie avec la temperature: T_1 est proportionnel a T^{-2} .

Ce temps de relaxation intrinseque atteint 1000 secondes a $T = 100$ mK ; il n'est observe que dans des situations exceptionnelles ou les mecanismes de relaxation par les surfaces agissent faiblement. Les premieres mesures de T_1 intrinseque a basses temperatures ont ete obtenues au Laboratoire (Schumacher et al, 1979).

La plupart des mesures de T_1 ont fourni des valeurs nettement plus faibles. Les resultats sont analyses de la facon suivante: le taux de relaxation mesure T_1^{-1} est la somme du terme intrinseque T_{1i}^{-1} , proportionnel a D^{-1} , et d'un terme de relaxation sur les parois, T_{1p}^{-1} , proportionnel a D . Ce dernier implique une "relaxation limitee par la diffusion" vers les parois, agents de relaxation efficaces.

Un autre mecanisme peut dominer la relaxation, a basses temperatures (ou D grand), dans des geometries confinees: la "relaxation limitee par la relaxation aux parois". Dans ce cas, le temps de diffusion aux parois est inferieur au temps de relaxation T_1 mesure. Il est meme possible qu'on ne puisse plus definir un temps de diffusion: les quasiparticules peuvent atteindre les parois de maniere ballistique a basses temperatures.

Dans ce regime, le temps de relaxation est determine par les proprietes magnetiques des premieres couches adsorbées sur les parois. En effet, si l'on tapisse les parois avec deux couches d'He 4, le temps de relaxation mesure augmente de plusieurs ordres de grandeur.

L'analyse des differents mecanismes de relaxation discutes precedement et les references sur l'ensemble des resultats anterieurs sont donnees dans l'article de H. Godfrin et al (1980).

L'augmentation du taux de relaxation au voisinage d'une paroi a ete etudie systematiquement par Kelly et Richardson (1974). Leurs mesures de T_1 de l'He 3 dans des milieux poreux (Carbolac) ont montre qu'au dessous de 1K T_1 est lineaire en temperature et en champ magnetique. Ce comportement a ete verifie avec plusieurs types de materiaux jusqu'a des temperatures

beaucoup plus basses (Godfrin et al, 1978), en montrant de plus que cet effet est correle a la formation d'une couche adsorbée a forte aimantation, l'ensemble relaxant avec un temps T_1 unique.

D'autre part, des mesures de T_1 de couches d'He 3 adsorbé sur Grafoil ont été effectuées a Sussex (Secca, M.F., These 1983) et a Tokyo (Sato et Sugawara, 1980, 1981). Les valeurs de T_1 mesurées pour différents taux de couverture étant de l'ordre de une seconde, il semblait difficile d'expliquer les temps très courts mesurés a Grenoble (10 ms) pour la relaxation de l'He 3 liquide en géométrie confinée par un effet de relaxation rapide en surface.

Le but de notre étude est par conséquent de mesurer le temps de relaxation des couches adsorbées et de corréler ces résultats a ceux obtenus avec de l'He 3 liquide lorsque T_1 est déterminé par la relaxation aux parois.

Mesures de T_1 pour 1,2 couches de He 3 sur Grafoil.

Ces mesures ont été effectuées avec le spectromètre pulvé décrit précédemment, par la séquence classique $90^\circ - t - 90^\circ$ ou l'on mesure l'intégrale du signal de précession libre après la deuxième impulsion dans un intervalle de temps fixe (170 périodes).

La plupart des mesures correspond a une fréquence de 886 kHz. Des mesures complémentaires ont eu lieu a 125, 250, 500 et 1000 kHz pour déterminer la variation en fréquence de T_1 .

Le taux de couverture étudié est de une monocouche complète couverte de 20% de la deuxième couche, afin de simuler la situation expérimentale rencontrée dans le cas où la surface est en contact avec du liquide.

Habituellement en RMN, l'aimantation $M(t)$ revient vers la valeur d'équilibre M_0 exponentiellement, avec une constante de temps T_1 . On porte donc $\log(1-M/M_0)$ en fonction de t , T_1 étant obtenu de la pente de la droite.

Nos premiers résultats (article présenté a LI-17, pages précédentes) semblaient indiquer que la relaxation est exponentielle. Ceci a été démenti au cours de nouvelles mesures, où nous avons pu augmenter la précision d'un

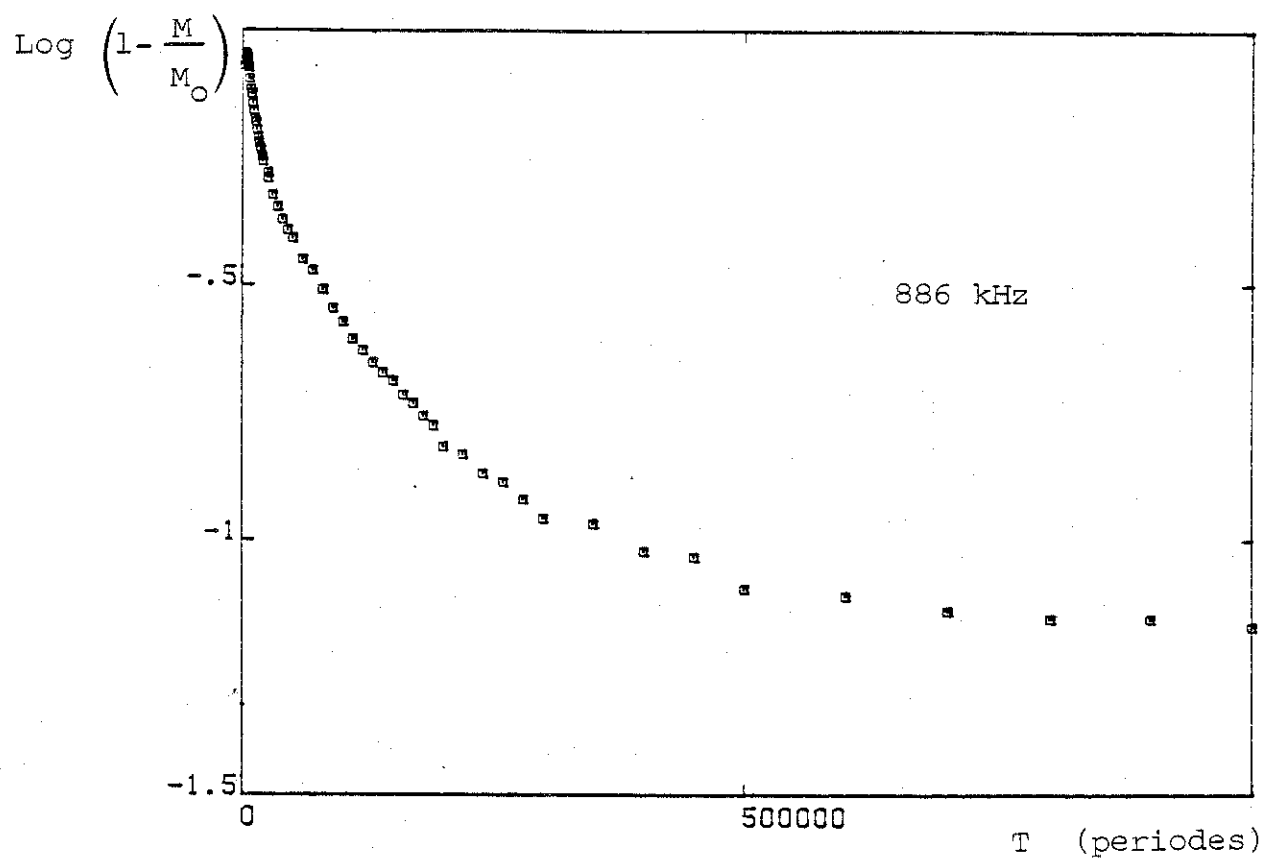


Figure V-1 . Courbe de relaxation de 1.2 couches de He ³ adsorbé sur Grafoil, en échelle semi logarithmique. On voit que l'écart de l'aimantation à l'équilibre ne décroît pas exponentiellement.

facteur dix, et detecter la relaxation tres lente d'une petite fraction de l'aimantation totale.

Nos resultats (figure V-1) montrent clairement que la relaxation n'est pas exponentielle. Nous definissons par consequent une pente a l'origine, qui permet d'obtenir T_{li} , le temps de relaxation initial. Ce temps correspond, d'une maniere plus rigoureuse, au retour de l'aimantation a 30% de sa valeur a l'equilibre; en effet, rien ne prouve que le stade initial de la relaxation, non observable experimentalement, ait lieu avec une constante de temps egale a T_{li} .

La meme forme de relaxation non exponentielle a ete observee pour l'He 3 liquide en geometries confinees (Godfrin, these). Nos mesures confirment donc le role de la couche adsorbee dans le processus de relaxation de l'He 3 liquide confine. Cependant, nos mesures dans la gamme 3 mK - 2 K montrent que le T_1 de la couche adsorbee est independant de la temperature (fig V-2), alors qu'une forte dependance a ete observee pour l'He 3 liquide confine dans le Grafoil, le Vycor (Brewer 1970), le carbolac (Kelly et Richardson 1974, l'alumine et le platine (Godfrin et al. 1978, 1980).

Des relaxations non-exponentielles dans les films d'He 3 sur le grafoil ont ete egalement observees par M. Secca (These, Sussex University, 1983) et Satoh et Sugawara (1980). Les mesures, effectuees a hautes temperatures (> 0.5 K), permettent d'observer une variation thermique de T_1 au dessus de 1K (probablement due a la promotion en deuxieme couche thermiquement activee). Les auteurs distinguent deux temps de relaxation (T_{li} , initial et T_{lf} , final) ; mais T_{li} est approximativement proportionnel a T_{lf} , comme cela avait ete observe pour l'He 3 liquide confine (Godfrin, these); il semble donc qu'il s'agisse d'une relaxation non exponentielle complexe, plutot que de la superposition de deux exponentielles.

Les mesures aux plus basses temperatures de Sussex et Tokyo montrent que la relaxation devient independante de la temperature au dessous de 1K, le mecanisme responsable etant la modulation de l'interaction dipolaire par l'echange quantique des atomes d'He 3.

Les valeurs de T_1 que nous obtenons devraient en principe se superposer avec ces mesures. Celles-ci, cependant, correspondent a des temps de relaxation de l'ordre de quelques secondes, bien superieurs aux quelques millisecondes que nous mesurons.

Cette difficulté ne peut pas être attribuée à des problèmes de non-exponentialité: la figure (V-3) permet de comparer directement les mesures les plus précises effectuées à Sussex ($T=1.05$ K) et à Grenoble ($T=23$ K), en diagramme semi-log: il est clair que l'évolution de l'aimantation a le même aspect, mais les échelles de temps sont différentes.

Nos valeurs de T_1 sont plus courtes que celles mesurées à Sussex et Tokyo; on peut donc s'interroger sur la présence d'éventuelles impuretés magnétiques dans notre cellule. En fait, il n'existe pas de différences significatives dans les méthodes de préparation et de dégazage du substrat dans les différentes cellules, excepté le frittage des feuilles de cuivre pur dans notre cas. Mais il semble difficile d'expliquer la même forme de relaxation non-exponentielle avec un mécanisme intrinsèque dans un cas, et un mécanisme par impuretés dans l'autre.

Enfin, les mesures de T_1 de l' ^3He liquide confiné dans du Grafoil non fritté au cuivre (Godfrin et al, 1978, 1980) fournissent des valeurs de $T_1 = 100$ m sec, donc inférieures à celles mesurées à Sussex et à Tokyo sur les couches adsorbées: il serait donc impossible dans ce cas d'expliquer la relaxation de l' ^3He liquide confiné par un effet de relaxation "rapide" en surface. Cet aspect de la relaxation sera précisé par la suite.

Une relaxation non exponentielle a été également observée par Borchart et Mota (thèse Borchart, Cologne) pour l' ^3He liquide dans du CMN. Contrairement aux résultats de Grenoble (Godfrin, thèse) dans du Grafoil, l'alumine et le platine, il semble possible dans ce cas d'associer la composante "courte" de la relaxation au terme d'aimantation Curie de surface, et la relaxation "longue" au liquide de Fermi ^3D .

Très récemment, Okuda et al (communication privée) ont observé la relaxation non exponentielle de l' ^3He adsorbée sur la poudre d'argent frittée.

Nous avons essayé de représenter l'évolution de l'aimantation par différentes formules. Aux temps longs, une dépendance en t^{-3} semble bien décrire nos résultats (figure V-4), mais pas ceux de Secca.

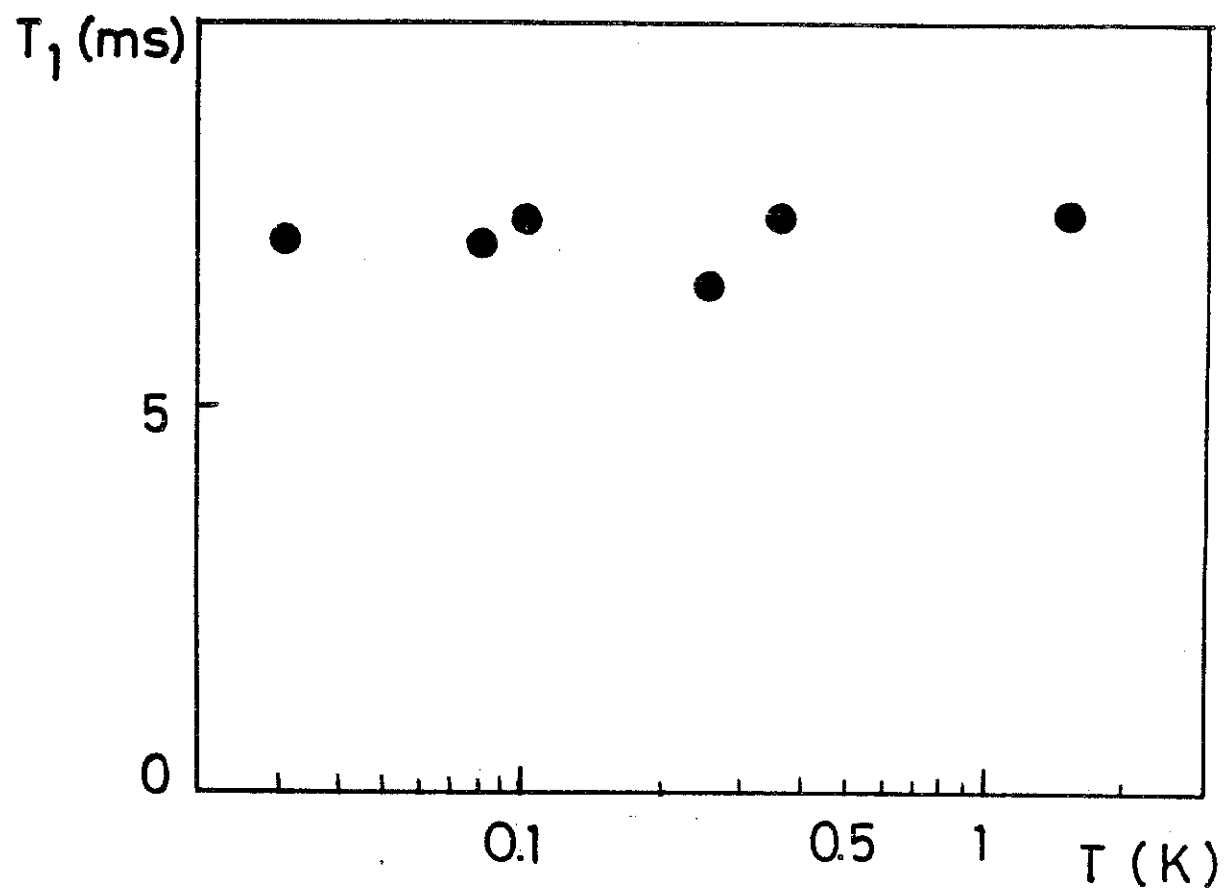


Figure V-2 Dependance de T_1 en temperature. La constante de temps de relaxation est calculée en prenant des points pendant les premières 15 ms de la relaxation.

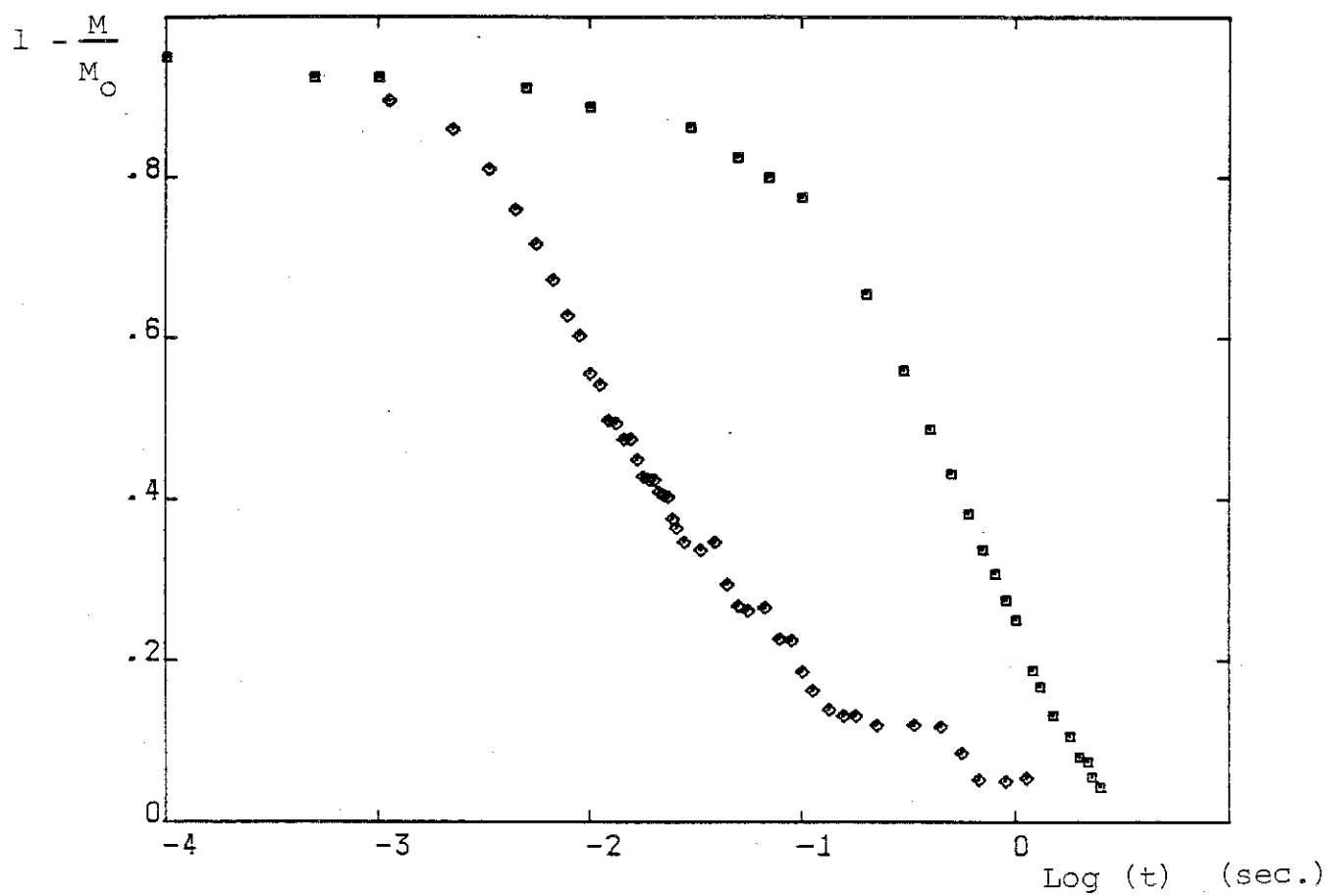


Figure V-3 . Courbes de relaxation de ^3He sur Grafoil. A gauche, mesures realisees a Grenoble, a 23 mK. A droite, mesures realisees a Sussex, a 1.05 K.

Il faut de plus souligner le fait qu'il est possible que le substrat soit chauffe par adsorption non resonnante de radiofrequence. Le Graphite est assez conducteur, meme aux plus basses temperatures (Rapp et al, 1984) ce qui donne lieu a des courants de Foucault dont les effets peuvent etre importants malgre l'orientation favorable des plans conducteurs dans notre echantillon.

La puissance dissipee, pour une impulsion d'un angle donne, est proportionnelle a la tension. Nous avons utilise des tensions de 10 a 50 volts sans observer d'effets particuliers. Les mesures de Sussex et Tokyo ont ete effectuees a des tensions de l'ordre de 1000 volts, mais a plus hautes temperatures.

Une serie d'experiences a ete realisee a une temperature de 46 mK pour etudier les effets de chauffage. Nous avons mesure l'aimantation par une impulsion a 90° , un temps ("cycle") variable apres une premiere impulsion de duree variable. Les resultats (Figure V-5) montrent un minimum lorsque la duree du premier pulse correspond a un pulse a 180° . L'amplitude est minimum lorsque le cycle correspond a un temps de l'ordre de T_1 .

Ce minimum disparaît pour des cycles superieurs a 0.2 sec : on observe une decroissance monotone de l'aimantation avec la duree du premier pulse. Ceci peut etre interprete comme un effet de chauffage (l'aimantation est sensible a la duree de l'impulsion, mais pas a l'angle de rotation).

Dans ce cas, pour un pulse a 90° (utilise dans nos mesures de T_1 , la temperature augmenterait de moins de 3 % (a 46 mK).

Il semble peu probable que cet echauffement, qui pourrait donner une relaxation non exponentielle aux plus basses temperatures, soit significatif a hautes temperatures ($T \gg 0.5$ K).

Ce resultat prouve egalement que jusqu'a des temps de l'ordre de 0.1 sec il existe encore de la relaxation magnetique pour une fraction importante de noyaux, alors que le T_1 initial est de 7 m sec.

Des experiences complementaires devront etre effectuees afin de preciser le comportement du systeme He 3 Grafoil apres une impulsion, et, d'autre part, sur des echantillons isolants.

Un deuxieme aspect de la relaxation magnetique observee, est sa dependance en champ magnetique. Nos mesures montrant clairement (figure V-6) que le temps de relaxation T_{1i} est proportionnel au champ

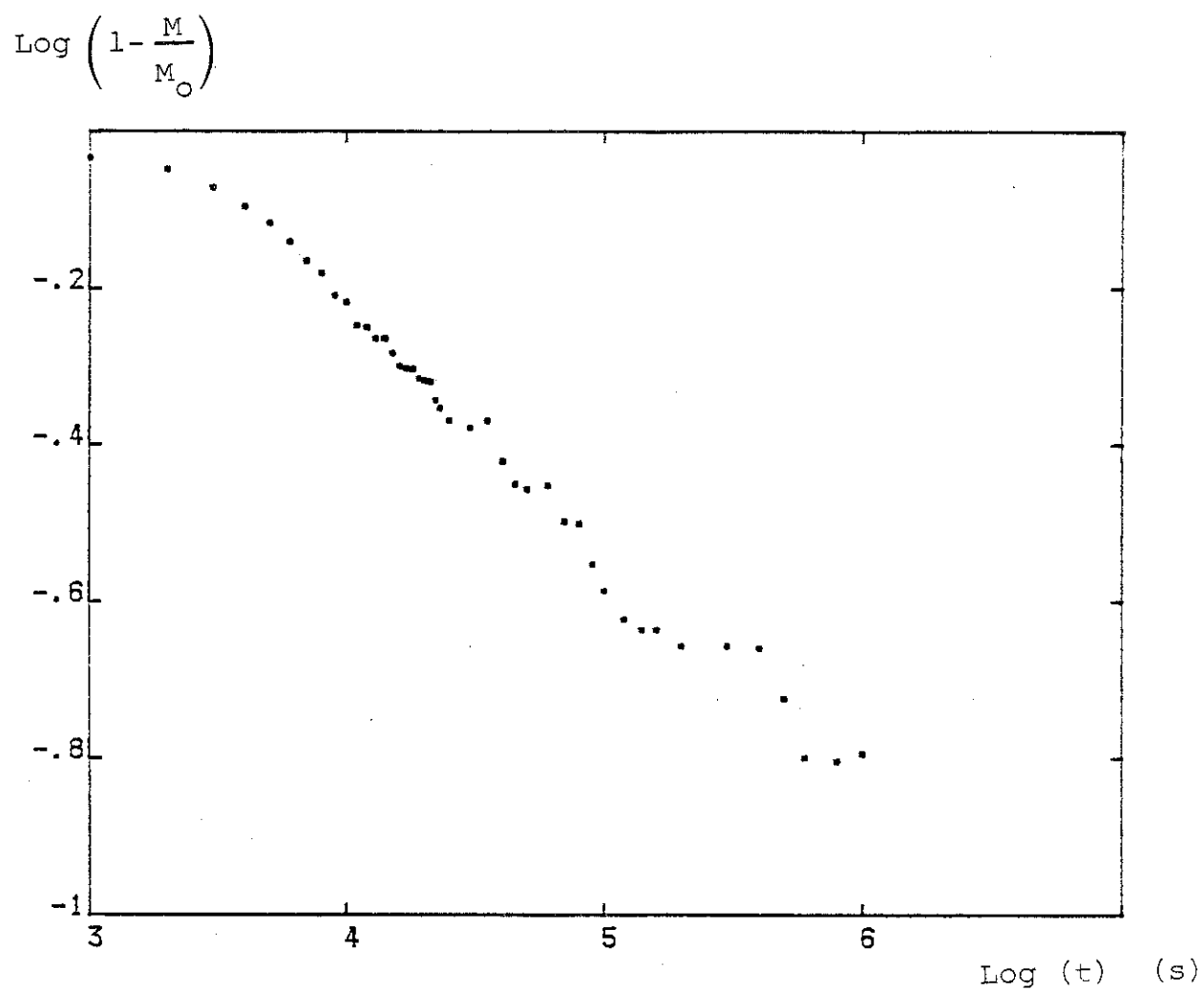


Figure V-4 . Courbe de relaxation de He 3 sur Grafoil, en echelle logarithmique. La relaxation décroît avec un exposant $-1/3$.

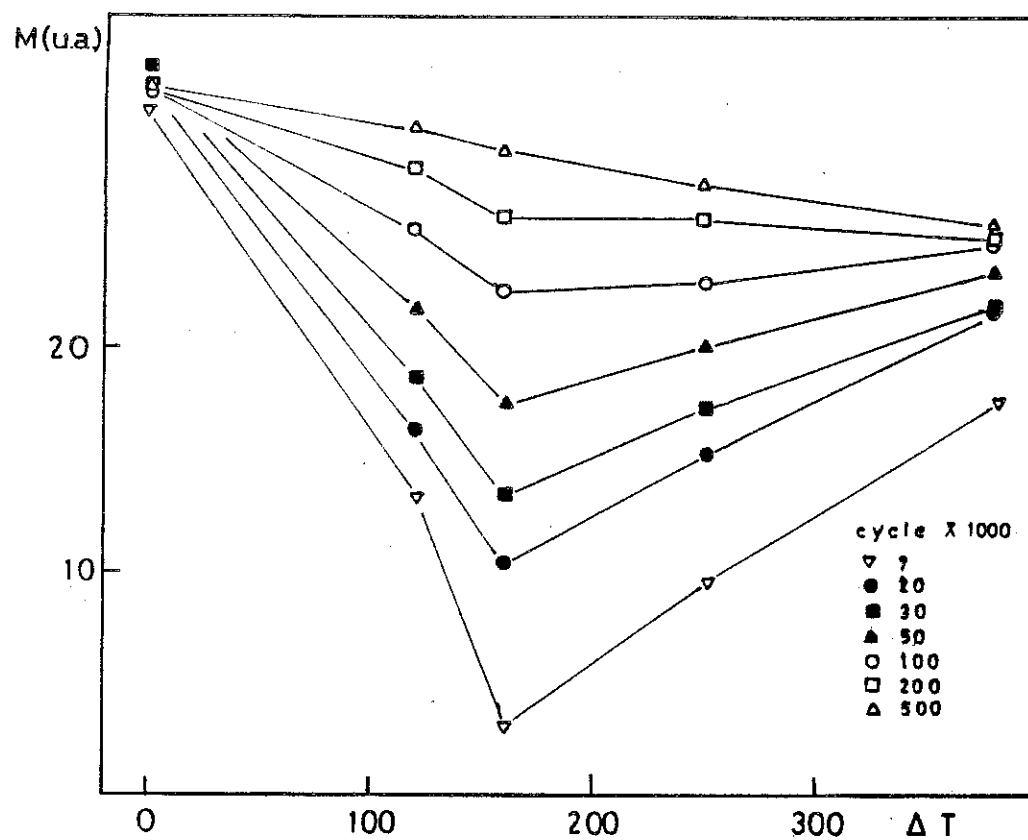


Figure V-5 . Mesure d'aimantation apres differents delais ("cycle") en fonction de la longueur du pulse d'excitation. La mesure d'aimantation se fait par integration du signal de precession libre apres le deuxieme pulse.

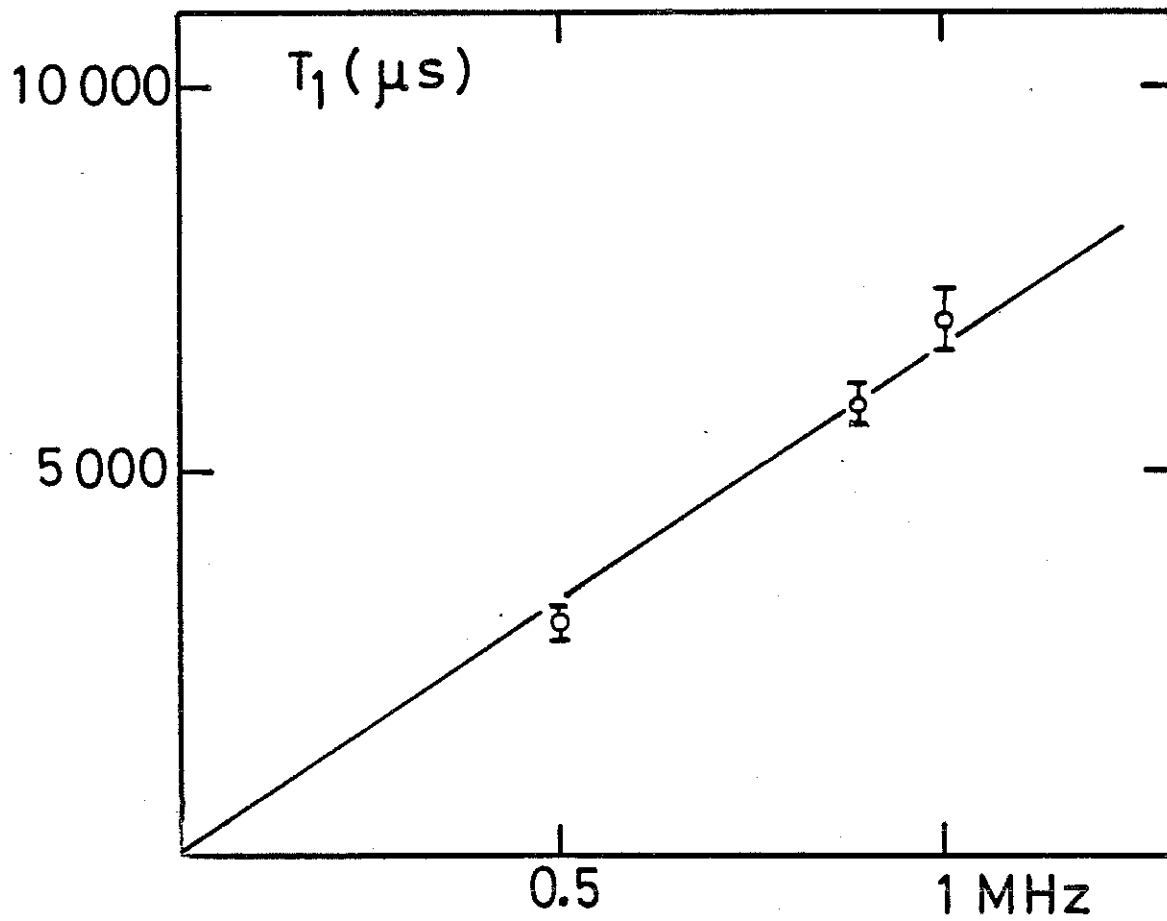


Figure V-6 . Variation de T_1 avec le champ appliqué.

magnetique. En fait cette relation est valable pour toute la relaxation : bien qu'on ne puisse plus definir un temps caracteristique T_1 , les courbes d'evolution de $M(t, B_0)$ sont de la forme $M(t/B_0)$.

Kelly (these, Cornell University) a observe le meme comportement pour de l' ^3He liquide confine dans du carbolac.

La forme de la relaxation, sa dependance en champ magnetique ainsi que, sous les reserves explicitées precedemment, l'ordre de grandeur des T_1 indiquent clairement que la relaxation de l' ^3He liquide confine est directement reliee a celle de la couche adsorbée.

Tres recemment, Hammel et Richardson (1984, 1985) ont propose un modele simple pour la relaxation de l' ^3He liquide confine. Ils supposent une couche adsorbée ayant une aimantation de type Curie-Weiss, en equilibre par echange rapide (temps d'echange $\ll T_1$) avec le liquide de Fermi. Le temps de relaxation T_1 de l'ensemble s'écrit alors:

$$T_1 = p \frac{M_{so}}{M_{to}}$$

ou p est le taux de relaxation en surface, donc egal a $1/T_{1s}$ (T_1 de la couche adsorbée), M_{so} est le moment magnetique des atomes de la couche adsorbée, et M_{to} le moment magnetique total du systeme:

$$M_{to} = M_{so} + M_{lo},$$

ou M_{lo} est le moment du liquide de Fermi.

$M_{so} = A \times B_0 / (T - \theta)$, comme il a été montré experimentalement a Helsinki, Grenoble, USC et Cornell.

$M_{lo} = B \times B_0$ en dessous de T_f (liquide de Fermi). Dans ces expressions, A et B sont des constantes et B_0 est le champ magnetique.

$$\Rightarrow T_1 = T_{1s} \frac{1}{1 + (B/A)(T - \theta)}$$

La valeur de θ , déterminée experimentalement, est 0.5 mK. On a donc en

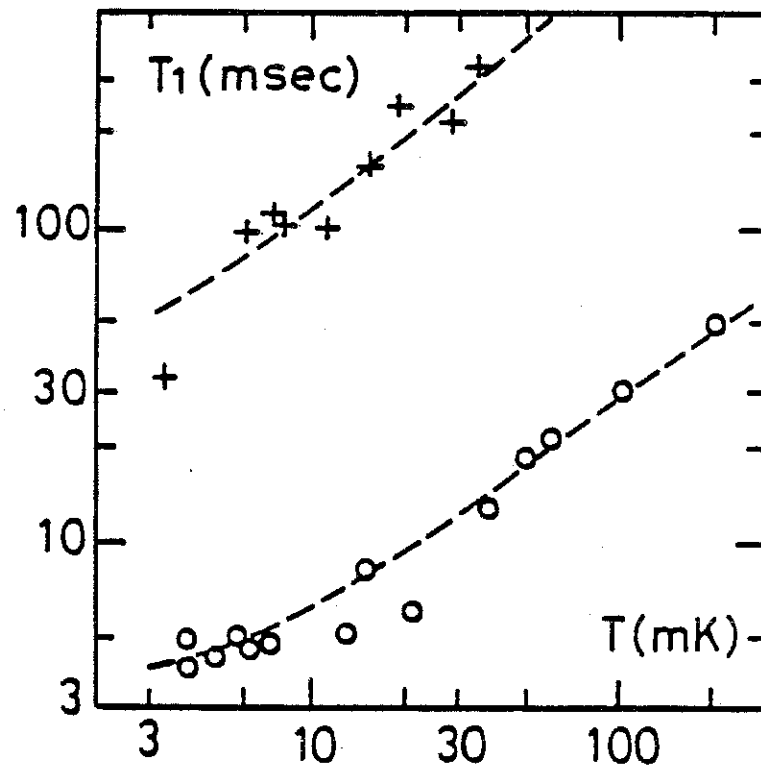


Figure VII -7 Temps de relaxation T_1 de l'He 3 liquide
 confine dans: + Grafoil ; o alumine . Lignes pontillees:
 modele de Hammel et Richardson.

pratique pour $T > 10 \text{ mK}$, une relation lineaire en temperature pour T_1 (Cornell, Grenoble) a condition que T_1s soit independant de la temperature. C'est precisement ce que nous avons demontre experimentalement.

La dependance en champ magnetique de T_1 , dans le modele, ne peut provenir que de T_1s , le deuxieme terme etant un rapport entre moments magnetiques. Or, T_1 est proportionnel au champ magnetique (Kelly, these, Cornell), et nos mesures prouvent que T_1s l'est egalement.

Un probleme particulier resulte de la non-exponentialite de la relaxation; on ne peut donc pas strictement parler de T_1 . Cependant, la forme fonctionnelle de la relaxation de la couche de surface (nos mesures) est la meme que celle de l'He liquide confiné (Godfrin et al, 1978, 1980). Ceci confirme donc la relation de Hammel et Richardson en la generalisant.

Le rapport A/B dans le Grafoil a ete mesure (Godfrin 1978): $T_{es} = A/B = 3.0 \text{ mK}$;

en utilisant cette valeur, et les T_1 mesures dans l'He 3 liquide confiné, le modele de Hammel et Richardson permet d'obtenir T_1s :

$$T_1s = 30 \text{ m sec (a } 250 \text{ kHz)}$$

Nous avons obtenu sur les couches adsorbées, a cette frequence, $T_1s = 2 \text{ m sec}$ (les mesures de Sussex, par contre, correspondent a $T_1s = 1 \text{ sec}$)

Les mesures sur l'He 3 liquide confiné dans l'alumine (Godfrin et al, 1978, 1980) peuvent egalement etre analysees dans le cadre du modele de Hammel et Richardson. Dans ce cas, il n'existe pas de mesures de T_1s , mais T_1s peut etre deduit sans ambiguités a basses temperatures, ou la contribution de volume devient negligeable:

$T_1 \approx 3 \text{ m sec}$, (voir figure V-7 et notre publication a LT 17, Franco et al 1984).

Dans notre cas, ainsi que dans celui des billes de fluorocarbone (ref LT 17), le modele de Hammel et Richardson permet des calculs quantitatifs bien que des mesures complementaires soient necessaires pour comprendre la dispersion des valeurs de T_1s sur le Grafoil.

Il reste a expliquer le caractere non exponentiel de la relaxation de surface, sa dependance lineaire en champ magnetique et le mecanisme de relaxation.

Cowan (1977) a propose un mecanisme de relaxation dipolaire du a la diffusion a deux dimensions expliquant la dependance lineaire en champ.

Dans ce modele, par contre, la relaxation longitudinale est exponentielle.

Sato et Sugawara ont suggere que la relaxation pouvait etre dominee par les effets de diffusion dans un milieu confine (mecanisme de Robertson), la relaxation pouvant etre alors non-exponentielle.

Il n'existe pas actuellement de theorie complete de la relaxation en surface. Par contre, la relation entre la relaxation du liquide confine et des couches de surface est maintenant clairement etablie.

Le couplage entre les spins de l'He 3 adsorbe et les spins nucleaires du substrat est un aspect important du probleme de la relaxation magnetique. Un article de revue (Richardson 1984) a ete consacre a ce sujet.

Son importance a ete clairement mise en evidence dans les billes de Fluorocarbure et le CaF_2 , ou le Fluor et l'He 3 sont fortement couplees, les experiences ayant ete realisees a Cornell (Friedmann et al 1981 ; Hammel et al, 1983, 1984 ; Gramila et al, 1984) et a Orsay (Chapellier, 1982 ; Schuhl et al, 1984 ; Chapellier et al 1984)

Nous avons essaye de detecter un couplage eventuel entre l'He 3 adsorbe et le C-13 (1 % d'abondance isotopique) du grafoil (le systeme substrat + monocouche d'He 3 contient 2.8 noyaux de C-13 par noyau d'He 3).

Le signal du C-13 a ete observe; son temps de relaxation T_1 est superieur a 20 mn a des temperatures entre 3 et 4 mK, et 2 minutes a 33 mK.

Les mesures par impulsions ont pour effet l'augmentation de la temperature de spin du C-13. Une serie d'experiences de pulses mettant le champ magnetique B_0 hors ou a la resonance ont permis de montrer que le graphite (phonons) n'etait chauffe significativement.

L'experience similaire a celles de Cornell et Orsay, consistant a saturer l'aimantation du C-13 puis observer l'aimantation de l'He 3, a montre que celle-ci n'est pas affectee a 10% pres lorsque le signal du C-13 est sature a 50%. Les aimantations des deux noyaux sont donc decouplees.

Mesures de T_2 pour 1.2 couches d'He 3 sur grafoil.

Nous avons egalement effectue des mesures de T_2 par echos de spin ($90^\circ - \Delta t - 180^\circ - \Delta t - \text{echo}$) a une temperature de 33 mK et a des frequences comprises entre 250 et 1 MHz, sur 1.2 couches d'He 3 adsorbe.

Les resultats sont representes sur la figure (V-8). La valeurs de T2 est de l'ordre de 1 m sec, legerement croissante avec la frequence.

Alors que les valeurs de T1 que nous mesurons (7 m sec) sont tres differentes de celles obtenues a Sussex et a Tokyo (1 sec) (voir section precedente), les valeurs de T2 sont en excellent accord avec celles de Cowan et al, 1977 ; Owers-Bradley et al (1978) ; Satoh et Sugawara 1978,1980.

D'apres Satoh et Sugawara, 1980, la relaxation transverse est exponentielle en dessous de 2 K. D'apres Secca et Richards (1984) il existe deux composantes; leur analyse dans l'hypothese d'un echange entre la premiere et la deuxieme couches permet de determiner des frequences d'echange entre couches relativement faibles (10^{-7} K).

Les relaxations transverses que nous observons sont exponentielles (fig V-9). L'origine de ce desaccord n'est pas comprise actuellement.

Il faut signaler egalement que la valeur de T2 mesuree dans l'He 3 liquide confine dans le Grafoil par Bozler et al (1983) a tres basses temperatures, ou le signal provient essentiellement des couches magnetiques proches du substrat, est tres proche de 1 m sec (0.6 a 1.3 m sec pour $0.5 < T < 2$ mK).

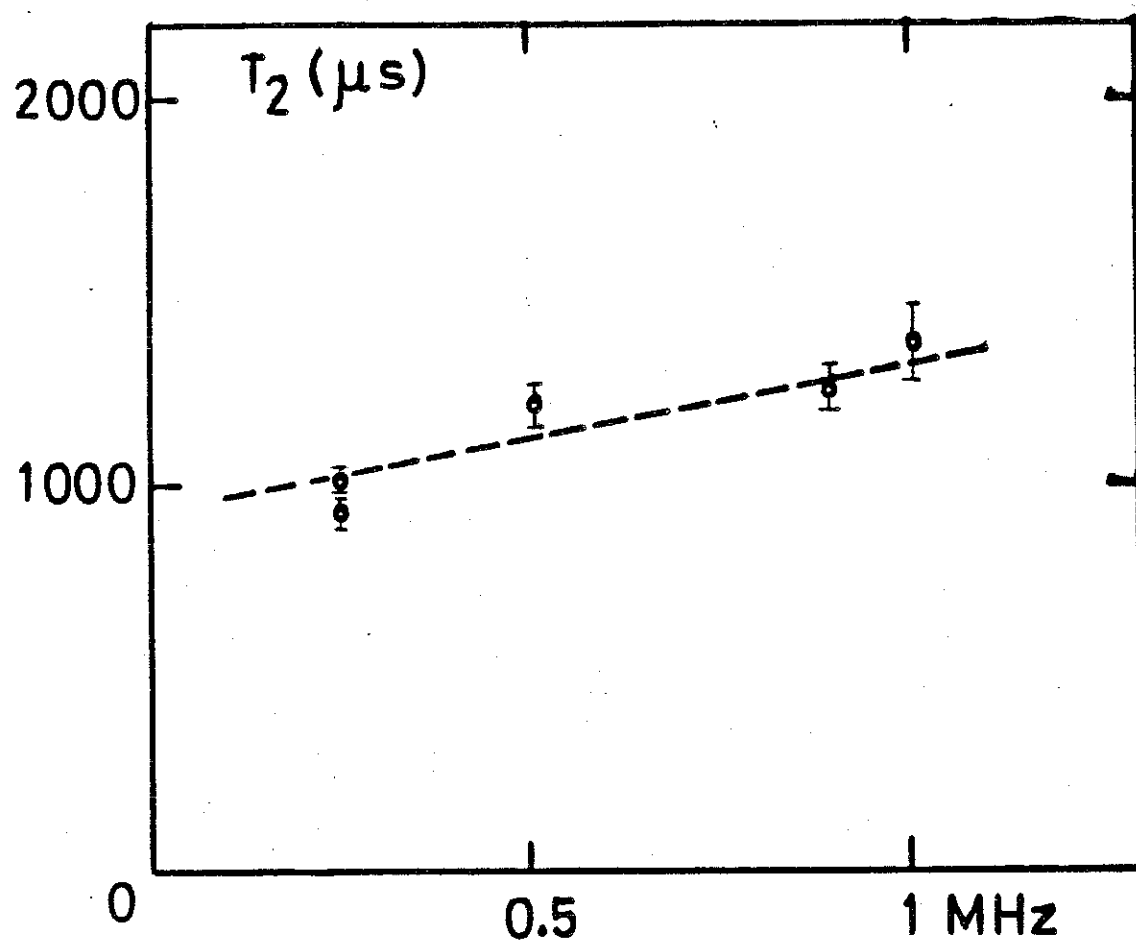


Figure V-8 . Variation de T_2 de 1.2 couches d'He 3/grafol à 20 mK

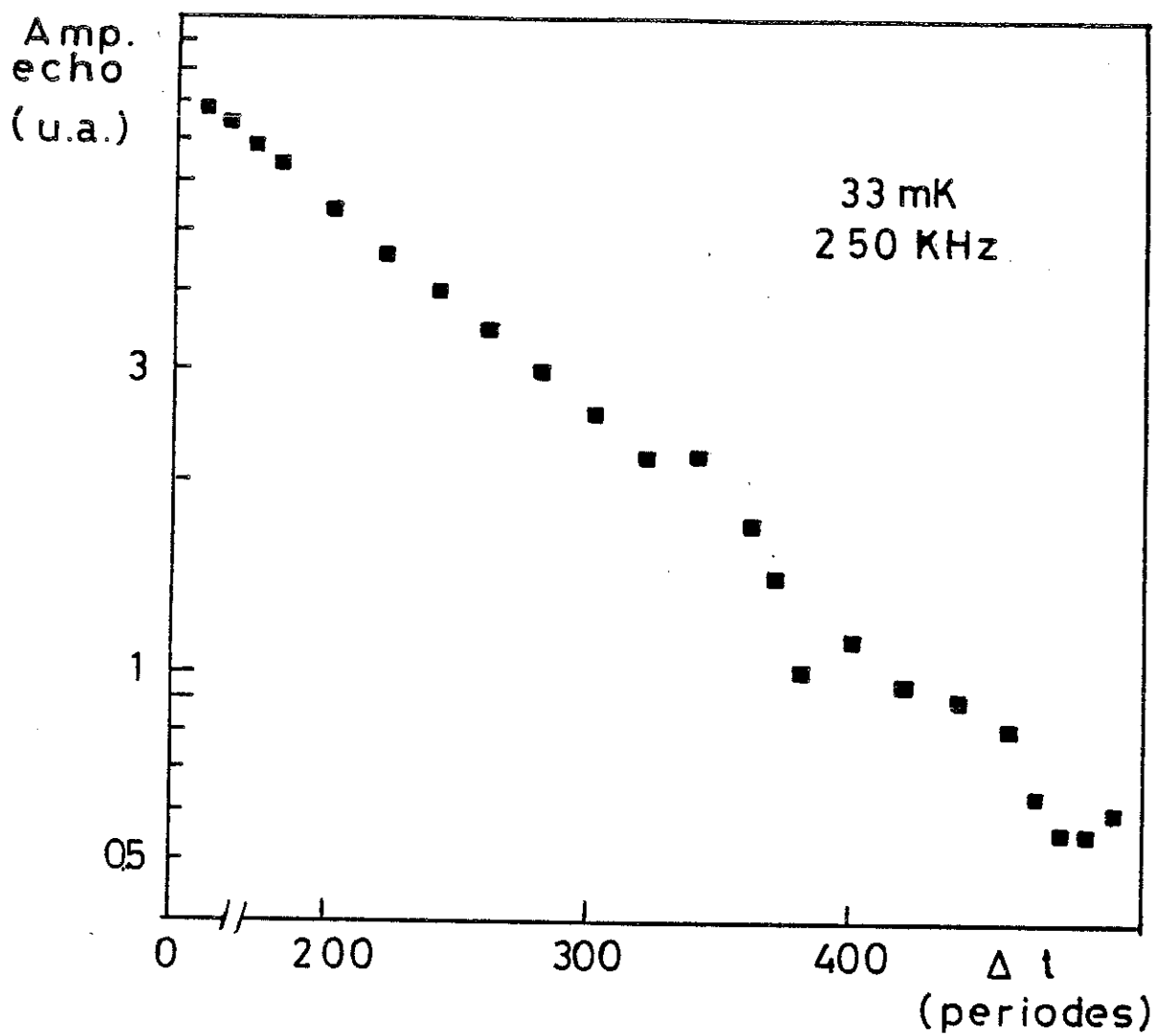


Figure V-9 . Amplitude des echos de spin en fonction de l'intervalle entre pulses (mesure de T_2). On voit le caractere exponentiel de la relaxation.

Chapitre VI
Methodes de RMN Continue

Le Q-metre

L'échantillon est placé dans une bobine de radiofréquence, l'ensemble étant soumis à un champ magnétique perpendiculaire à son axe. La présence de l'échantillon à l'intérieur de la bobine de radiofréquence modifie son inductance par rapport à une bobine vide. La nouvelle inductance (complexe) est donnée par :

$$L = L_{\text{vide}} (1 + 4 \pi \eta X),$$

où $X = X' + iX''$ est la susceptibilité à faible champ radiofréquence mentionnée dans le contexte des équations de Bloch, et n est le facteur de remplissage, défini comme :

$$\eta = \int_E B^2 dV / \int B^2 dV.$$

où la première intégrale est calculée sur le volume de l'échantillon et la deuxième sur tout l'espace.

L'impédance d'un circuit RLC avec un facteur de surtension élevé aura à la fréquence de résonance une impédance égale à

$$Z = R (1 - 4 \pi \eta Q X'' - j 4 \pi \eta X'),$$

où R est la résistance équivalente parallèle du circuit.

Si l'on injecte dans le circuit un courant, et on balaye le champ H_0 , la susceptibilité alternative de l'échantillon, sera modifiée à la résonance, et on aura une variation relative de la tension (complexe) aux bornes de la bobine égale à :

$$dV/V = - 4 \pi \eta Q X. \text{ (voir p. ex. Abragam 1961).}$$

L'intégrale de X'' en ω ou B autour de la résonance est proportionnelle à la susceptibilité statique X_0 . Si l'on néglige les changements de phase, et on observe uniquement les variations de la amplitude de cette tension, on obtient au premier ordre :

$$\frac{dV}{V} = 4 \pi \eta Q X''.$$

Le système de détection dit Q-mètre mesure des petites variations d'amplitude de la tension sur la bobine par amplification puis rectification par une diode de ce signal.

Après détection, le signal est équilibré par une tension d'opposition continue, et la différence entre les deux tensions est amplifiée. On a donc un système de pont à courant continu. La variation relative de tension étant proportionnelle au facteur de surtension Q du circuit RLC qui comprend la bobine RF, ce système est habituellement appelé Q-mètre.

Méthode de pont et détection synchrone

La détection synchrone (D.S.) est généralement utilisée pour augmenter le rapport signal sur bruit. Dans un système RMN, on a normalement une onde porteuse assez intense par rapport au bruit, dans laquelle on cherche des petites variations relatives. La détection directe du signal par la D.S. a l'inconvénient d'exiger une amplification trop importante pour que de telles variations soient appréciables. Dans ce cas, on risque de saturer la D.S. avec la porteuse. Inversement, si l'on amplifie de façon à ce que l'intensité de la porteuse soit dans la gamme utile de la D.S., le bruit de ses amplificateurs de sortie sera souvent du même ordre de grandeur que le signal.

Pour compatibiliser la détection synchrone avec la RMN, on a construit un système de compensation de la porteuse. Dans un tel système, on rajoute au signal de la bobine (après amplification) un signal radiofréquence d'opposition, de façon à obtenir un signal résultant petit, qui peut à son tour être amplifié et mesuré par une détection synchrone.

Une fois que l'opposition se fait en courant alternatif, il faut que le signal d'opposition possède non seulement la magnitude, mais aussi la phase

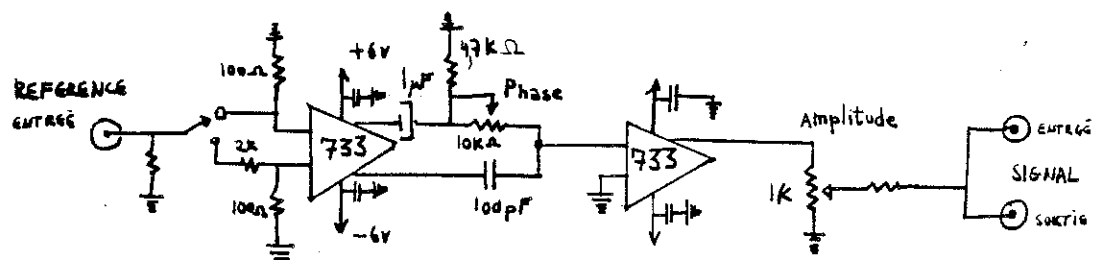
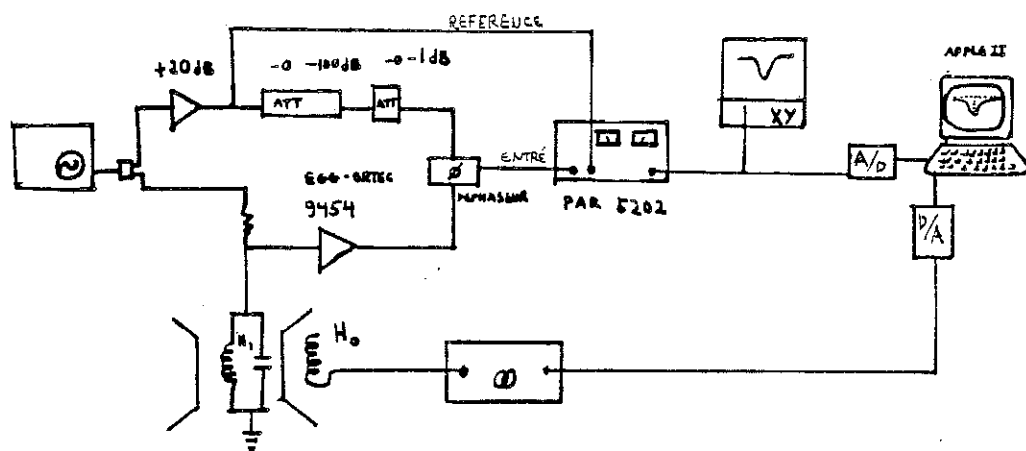


Figure VI-1 Systeme de detection RMN continue a detection synchrone. a) Schema synoptique du circuit, b) Circuit dephaseur

correcte. L'ensemble constitue donc un pont a courant alternatif qui a la particularite de travailler a la frequence de Larmor de l'echantillon.

Les ponts de courant alternatif souvent utilises en mesures d'aimantation ne peuvent etre utilises en RMN, car les frequences utilisees sont habituellement basses, de l'ordre de centaines, voir dizaines de cycles par seconde. On a construit, donc, un pont alternatif haute frequence, qui utilise une detection synchrone PAR 5202 (0.1 - 50 MHz).

Le schema du systeme est montre dans la figure (VI-1). On utilise un circuit construit au laboratoire d'electronique qui permet une variation independante de l'amplitude et de la phase d'un signal de reference. Ce signal variable est rajoute au signal amplifie provenant de la bobine, de facon a obtenir un signal resultant le plus petit possible. Le signal resultant est envoye a la D.S.. On balaye le champ H_0 , en mesurant la sortie en phase de la D.S..

Dans la figure (VI-2) on voit l'evolution du signal de resonance selon le reglage de phase de la detection synchrone, ou differentes combinaisons lineaires d'absorption et de dispersion sont mises en jeu. Dans ce cas, on obtient avec un dephasage de 10° une absorption pure, alors que a 100° , on obtient une dispersion pure. L'absorption ne coincide pas exactement avec la sortie en phase (0°) a cause des dephasages de la porteuse produits par les capacitances et inductances du circuit, ainsi que par les amplificateurs et les attenuateurs.

Pour compenser ces dephasages, on met le champ H_0 hors resonance et on regle la phase de la detection synchrone de facon a separer dans ses deux canaux la composante sensible a des petites variations de phase de celles correspondant a l'amplitude. Le diagramme vectoriel correspondant est montre dans la figure (VI-3). On trouve ainsi un "repere" dans le diagramme vectoriel ou la dispersion et l'absorption sont separees.

On obtient, en balayant le champ magnetique autour du champ de resonance, un signal d'absorption pure (symetrique) et, en quadrature, un signal de dispersion pure (antisymetrique).

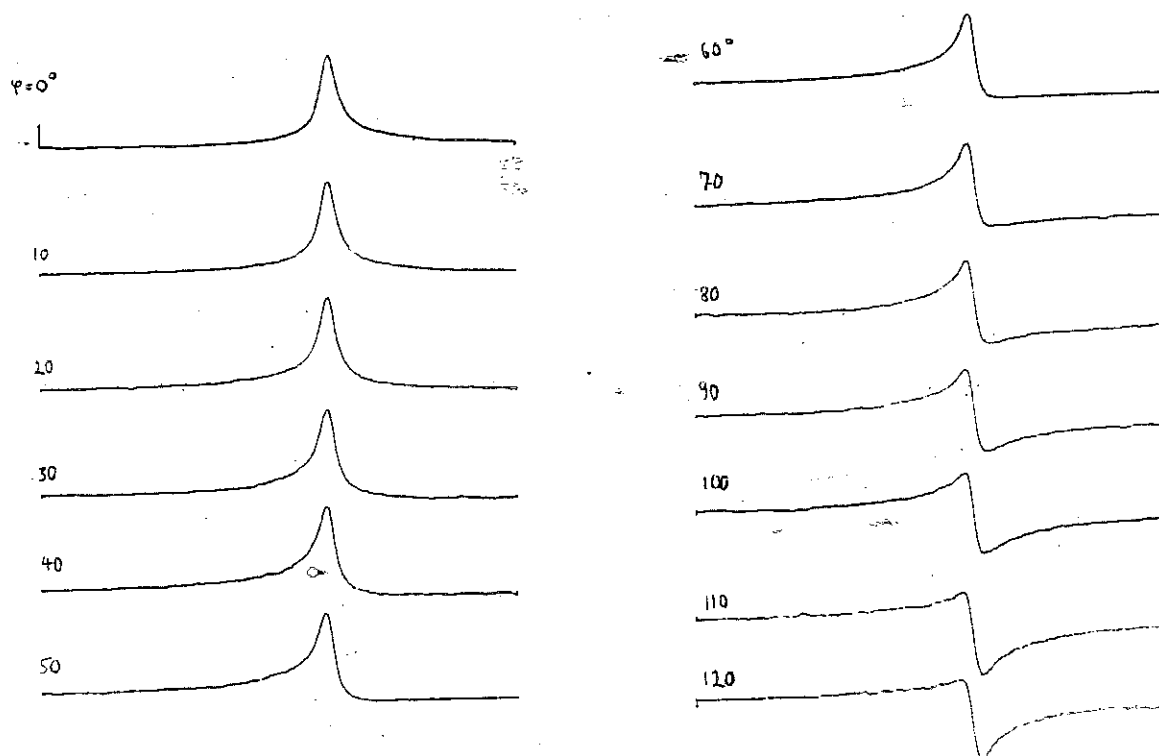


Figure VI-2 . Raies de resonance de l'Helium 3, en fonction du réglage de phase de la detection synchrone. Avec un dephasage de 10 degres, on obtient X'' , alors qu'a 100 degres on obtient une courbe de dispersion X'' .

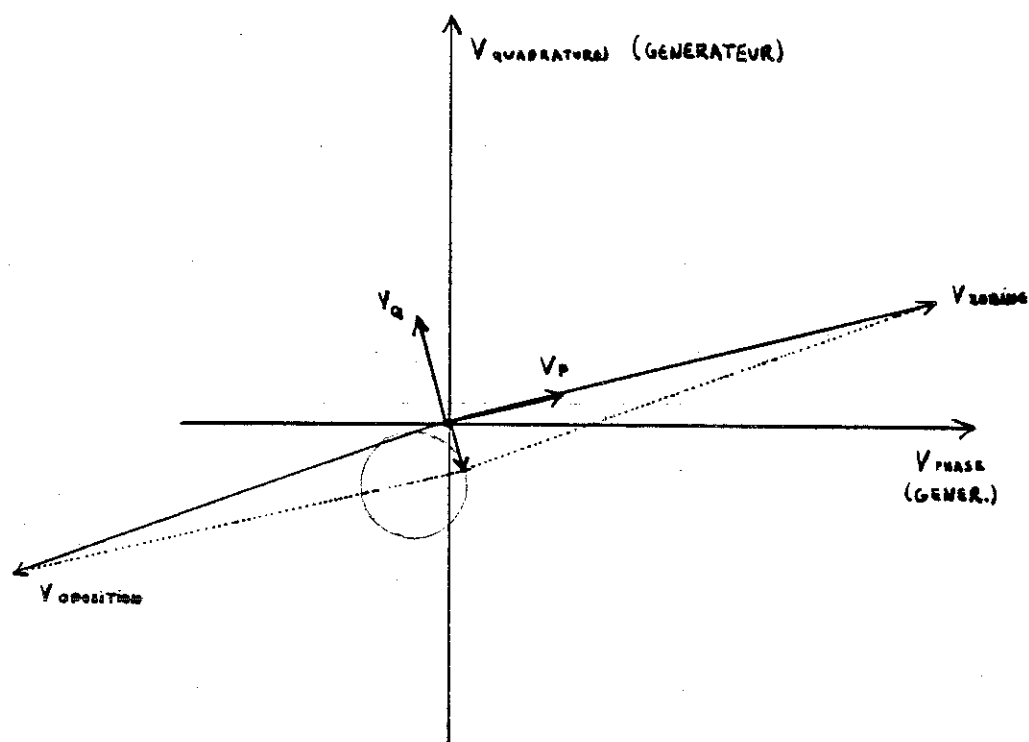


Figure VI-3 . Diagramme vectoriel des tensions mises en jeu dans le montage RMN continue en pont. Le repere a grands axes est celui du generateur. Un dephasage ayant lieu dans le circuit est compense par le dephasage de la detection synchrone.

Systeme d'acquisition de donnees

L'acquisition de donnees de RMN continue est faite par un ordinateur Apple II connecte a l'experience par une interface modele ADALAB, de Microsoft. Cette carte, possedant un convertisseur analogique numerique et un numerique-analogique de 12 bits, une horloge et une entree/sortie de 8 bits paralleles ou bien independants, peut etre programme en langage BASIC. Ceci permet une programmation assez souple et donne la possibilite de modifier facilement les programmes sans passer par le langage ASSEMBLER.

La carte est utilisee simultanement pour generer les signaux de balayage du champ magnetique et la lecture de la sortie du Q-metre ou bien d'une detection synchrone. En principe, en utilisant l'horloge nous pouvons generer n'importe quelle forme d'onde. Nous avons utilise un signal triangulaire symetrique pour le balayage.

La "pilotage" de la bobine de champ est fait par la sortie analogique de la carte ADALAB, branchee sur une source de courant. Un filtre a constante de temps réglable est mis entre les deux pour "lisser" les sauts discrets qui existent forcément dans un controle numerique.

La lecture de la sortie du signal RMN detecte, rectifie et filtre est faite directement a la sortie du Q-metre par le convertisseur analogique numerique de l'interface, le filtrage etant regle a une constante de temps egale a l'intervalle de lecture, en general de l'ordre du dixieme de seconde. Un enregistreur, branche en parallele avec l'entree analogique, permet de controler les cycles de mesure de l'ordinateur.

Une attenuation calibre est egalement commandee par l'ordinateur, en utilisant un bit de la sortie numerique de la carte. Cette attenuation est placee a l'interieur du Q-metre, permettant de generer un etalon de variation relative de tension servant a normaliser les raies RMN.

Programmes pour l'acquisition RMN Continue

Le programme d'acquisition de donnees a ete ecrit en Basic. Par simplicité on a choisi des acquisitions de 257 points. Ceci correspond au

nombre de points de la page haute resolution de l'ordinateur Apple, ce qui permet une visualisation constante des raies mesurees. Ces raies sont imprimees sur une imprimante Epson FX-80, par une interface parallele qui permet une copie directe de l'affichage de l'ecran.

La premiere etape du programme est l'acquisition proprement dite. Un temps de balayage est choisi et divise en 257 intervalles. L'horloge est constamment consultee, et au bout d'un intervalle, l'ordinateur change la valeur du champ avec sa sortie analogique. Ensuite, il lit la tension a la sortie du spectrometre et stocke sa valeur. Cette operation se repete jusqu'au bout du balayage de champ. Ensuite, l'ordinateur baisse le champ, et en meme temps trace sur l'ecran la raie mesuree. L'acquisition et le graphique sont separes pour possibiliter des acquisitions plus rapides, en diminuant le nombre d'operations realisees par point.

Pour analyser la raie, on calcule d'abord la ligne de base, c'est-a-dire, le niveau de tension hors de la resonance. On calcule la meilleure droite qui passe par les extremes de la courbe mesuree; on prend les 40 premiers et derniers points, qui sont hors resonance.

L'integrale de la raie est calculee par les ecart de la lecture a cette droite point par point. La somme de ces ecart nous donne l'integrale, en unites arbitraires. La susceptibilite alternative a faible champ a la forme d'une fonction lorentzienne du champ multipliee par la susceptibilite statique. Par consequent, l'integrale de la raie est proportionnelle a la susceptibilite statique.

Finalement, l'ordinateur realise un etalonnage du signal mesure. Il compare les lectures avant et apres une attenuation controlee par relai. La valeur de l'integrale peut donc etre comparee a une attenuation connue du signal. On compare directement deux variations d'impedance, ce qui rend la lecture insensible a des eventuelles fluctuations et derives du gain des amplificateurs et de l'intensite de la RF du generateur, qui peuvent avoir lieu pendant des mesures qui durent plusieurs mois.

L'ensemble de ces mesures est imprime avec le dessin de la raie. On fait l'acquisition de 10-20 raies, selon son intensite par rapport au bruit, en moyennant ensuite les resultats.

Dans l'article qui suit on a rapporte le resultat d'une serie de mesures de susceptibilite de l'Helium 3 adsorbe en fonction de la temperature et du taux de couverture.

Chapitre VII
Mesures en RMN Continue

Mesures en RMN continue

Nous decrivons dans ce chapitre les resultats des mesures d'aimantation de l'He 3 adsorbe sur le grafoil en fonction du volume adsorbe et de la temperature.

Les taux de couverture sont dans la gamme 0.9 - 7 couches atomiques; le domaine de temperatures s'etend dans la gamme 3 mK a 50 mK.

Les mesures ont ete effectuees dans la cellule decrite dans le chapitre III. L'aimantation est obtenue, en unites arbitraires, par integration de la raie d'absorption de l'He 3 en RMN continue (cf. chapitre VI).

Toutes les mesures ont eu lieu a une frequence de 886 KHz, ce qui correspond a un champ magnetique de 273.16 Gauss.

La valeur de la temperature est fournie par le thermometre a C M N etalonne sous champ et par des resistances de carbone (cf. chapitre III).

Nous avons effectue deux series de mesures. La premiere correspond a l'utilisation d'un spectrometre RMN du type Q-metre/pont a courant continu. Elle a permis une exploration generale (la premiere dans le domaine) et les resultats ont fait l'objet de la publication ci-jointe.

La forte tendance ferromagnetique observee entre deux et trois couches nous a encouragees a effectuer une deuxieme serie de mesures, centrees autour de ce taux de couverture. L'utilisation d'un nouveau spectrometre RMN, de type Q-metre/pont alternatif a detection synchrone, a permis d'ameliorer la precision des mesures par rapport a celles de la premiere serie.

Il faut souligner le fait que les unites arbitraires des deux experiences ne sont pas identiques, bien que du meme ordre. Ceci est du a un leger changement du facteur de qualite du circuit resonnant lors de l'introduction dans le nouveau spectrometre d'un preamplificateur dont l'impedance d'entree est de 100 k Ohms.

La gamme de couvertures explorees lors de la premiere serie de mesures est recouverte par celle de la deuxieme serie.

a) Premiere serie de mesures.

Les resultats sont decrits dans l'article ci-joint. Apres l'analyse detaillee des densites des differentes couches faite dans le chapitre II, le nombre de couches correspondant a chaque volume adsorbe a ete modifie de la facon suivante:

Vads (cm ³ STP)	X (public.)	X (nouv. analyse)
19.8	0.90	0.9
33.0	1.74	1.45
43.9	2.57	2.3
56.6	3.57	3.2
100.8	7.04	6.5

Il convient de souligner le fait que les volumes adsorbes sont precis, alors que les valeurs de X dependent de parametres encore mal connus (en particulier, la densite de la deuxieme couche); ces dernieres pourront etre recalculees lorsque ces parametres seront determines avec plus de precision. L'interpretation donnee dans l'article n'est pas affectee par cette modification.

Ferromagnetic instability of ^3He layers adsorbed on Grafoil

H. Franco, H. Godfrin, and D. Thoulouze

*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, Centre National de la Recherche Scientifique,
Boite Postale 166 X, 38042 Grenoble Cédex, France*

(Received 20 August 1984)

The magnetization of 0.9, 1.74, 2.57, 3.57, and 7.04 layers of ^3He adsorbed on Grafoil has been measured down to 3 mK. A large ferromagnetic tendency was observed at 2.57 layers, with a corresponding Curie temperature of 1.8 mK. The effect is interpreted as a ferromagnetic instability of liquid ^3He when its thickness is of the order of the Fermi wavelength.

The theoretical prediction of a ferromagnetic instability in confined liquid ^3He (Ref. 1) and the experimental observation² of an excess susceptibility in liquid ^3He confined in Mylar foils and carbon black has stimulated intensive research in this field.

The total susceptibility has been found to be described by the expression $\chi = A/(T - \theta) + B$, where B is the constant susceptibility of the bulk Fermi liquid, $\theta \sim 0.5$ mK and is positive, and the magnitude of A would correspond to ~ 5 "Curie-Weiss" ^3He layers located on the surface of the Mylar or carbon-black substrate.

Similar studies performed in our laboratory³ and at the University of Southern California⁴ on Grafoil showed a Curie behavior which could reasonably be attributed to a single paramagnetic solid layer. It was deduced that the second layer of ^3He on Grafoil is liquid and this was verified by neutron diffraction experiments.⁵ This simple model with one layer of solid and bulk liquid is intuitively reasonable except that the origins of the nonzero θ and the discrepancy between the two sets of experiments remain unexplained.

One difference between the experiments described is the nature of the substrate. Grafoil is homogeneous from the point of view of physical adsorption;⁶ it can be easily cleaned; the structure of the adsorbed layers is known and is well defined.^{5,7,8} Mylar and carbon black, on the other hand, are extremely heterogeneous and degassing *in situ* is very difficult.

The particle size is also an important variable: 400-Å alumina powder (heterogeneous) gave the same results as Grafoil³—one Curie-Weiss layer. The size of the cavities in carbon black and Mylar is much smaller; the large "excess susceptibility" could be either attributed to a larger number of solid "layers" (which are not well defined on heterogeneous substrates) because of capillary condensation or to a boundary magnetism effect.

In order to clarify the experimental situation, we have performed susceptibility measurements at millikelvin temperatures on ^3He adsorbed on Grafoil as a function of temperature and coverage. This preserves the advantages of a well characterized substrate (Grafoil) and moreover allows us to vary systematically the thickness of the liquid layers.

A plastic (araldite) cell of volume 21.9 cm³ was located inside the mixing chamber. In its center it contained an NMR coil with 38 Grafoil sheets (mass = 3.26 g) sintered on 19 copper foils (thickness 25 μm), cut to fill the coil form (diameter 18 mm, length 20 mm), and degassed at 800°C for 4 h. Kapton foils were used for electrical insulation between the Grafoil sheets. The copper foils had ribbon-shaped tails which were screwed (out of the high rf

field region) to a copper post. This post passed through a Stycast seal in the cell wall into the mixing chamber where a sintered silver disk ensured thermal contact. A carbon resistance thermometer (Speer 100 Ω) and a heater were also attached to the copper post. The mixing-chamber temperature was given by carbon resistors and by a CMN mutual inductance thermometer calibrated at zero field and at 273 G. The magnetic field was provided by a superconducting coil wound on the thermal shield at 0.7 K.

cw NMR measurements were performed at 886 kHz (273 G) with a low-level Q meter, while the magnetic field was swept. The magnetization was obtained by integration of the absorption signal by computer. The signal amplitude was normalized to a calibrated absorption signal to eliminate the problem of drift in amplifier gain.

The cell, which was connected to the gas-handling system by Cu-Ni tubes, was evacuated, flushed with ^3He and then pumped for several days with a nitrogen-trapped diffusion pump. Adsorption isotherms at 4.2 K were performed with a standard gas handling system including calibrated volumes, a 100-torr Baratron MKS 77 gauge, a charcoal dipstick, and a diffusion pump.

The amount of gas corresponding to monolayer coverage was determined to be 22.0 cm³ at standard temperature and pressure (STP), the amount adsorbed at 4.2 K at 1 torr pressure. From the densities of the different layers determined by neutron scattering⁹ and specific heat measurements,⁷ the gas volume corresponding to completion of the second layer would be 14.7 cm³, and for the third and successive layers, 12.7 cm³. Accordingly, our 19.8-, 33.0-, 43.9-, 56.6-, and 100.8-cm³ STP samples corresponded to coverages of 0.90, 1.74, 2.57, 3.57, and 7.04 layers, respectively.

The ^3He gas was always introduced at 4.2 K, since we observed that when the gas was introduced at low temperatures it was not adsorbed, but condensed as liquid droplets at the bottom of the cell. An anneal at 10 K was performed for the lowest coverages. The system was cooled down to 1.5 K in several hours, and to 3 mK in ~ 10 h. At low temperatures, all the gas was condensed on the Grafoil, and the vapor pressure was negligible.

The total ^3He magnetization measured as a function of temperature for these samples is shown in Fig. 1. This is plotted as the product of magnetization and temperature to emphasize deviations from a Curie law. With 0.90 ^3He layers the behavior was essentially paramagnetic as expected for a solid layer at this density.⁷ The results at this coverage show that the ^3He has been effectively cooled down to millikelvin temperatures. With 1.74 layers the Curie law is still

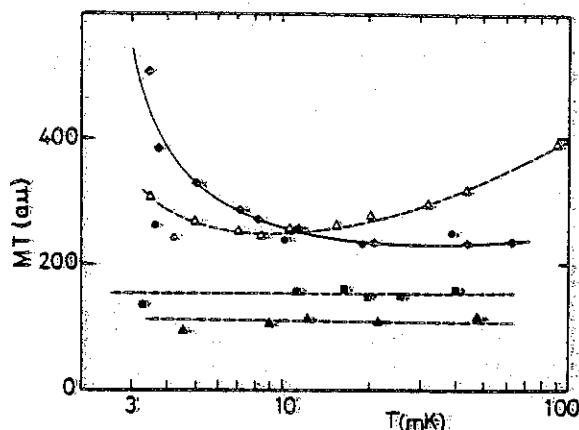


FIG. 1. The product of the magnetization and the temperature (arbitrary units) as a function of temperature for different coverages. Δ : 0.90 layers; $\square$: 1.74; $\diamond$: 2.57; $\bullet$: 3.57; ∇ : 7.04 layers.

followed and the magnetization has increased proportionally to the number of adsorbed atoms. This is a new effect, since the incomplete second layer is known to be liquid,⁷ but nevertheless, no Fermi degeneracy is observed.

With 2.57 layers, the magnetization at high temperatures ($T \geq 10$ mK) has again increased linearly with the adsorbed amount, still following a Curie law. At low temperatures a new effect is observed. The product MT diverges with a Weiss temperature $\theta = 1.8$ mK, as deduced from the plot of M^{-1} vs T (Fig. 2). This behavior was modified by the addition of one further layer (3.57 layers). In this case, the Curie contribution remained unchanged, but the Weiss temperature was reduced to $\theta \sim 0.5$ mK.

For the same coverage a small increase of MT was also observed at the highest temperatures. This effect was better seen for our highest coverage (7.04 layers) where a linear increase of MT above 10 mK indicated the existence of a Fermi liquid with a constant magnetization. However, it appears that the degeneracy temperature was lower than in bulk liquid ^3He . The ferromagnetic tendency at low temperatures gave a small θ (~ 0.5 mK), as observed with Grafoil in bulk liquid.^{3,4}

This experiment clearly shows that two-dimensional liquid ^3He has a much larger magnetization than the bulk, since the Curie behavior persists up to ~ 2.6 layers, even though there is only one solid layer. It has been suggested that the second layer might solidify.⁷ The disagreement with the susceptibility measurements^{3,4} could, in principle, be understood if the "bulk" liquid susceptibility in the Grafoil voids is also enhanced by a factor ~ 2 , modifying the normalization procedure that was used. However, the neutron experiment⁵ did not detect the existence of a solid second layer. Even with the hypothesis of two solid layers at high coverages, the Curie susceptibility for 1.74 layers and 2.57 layers

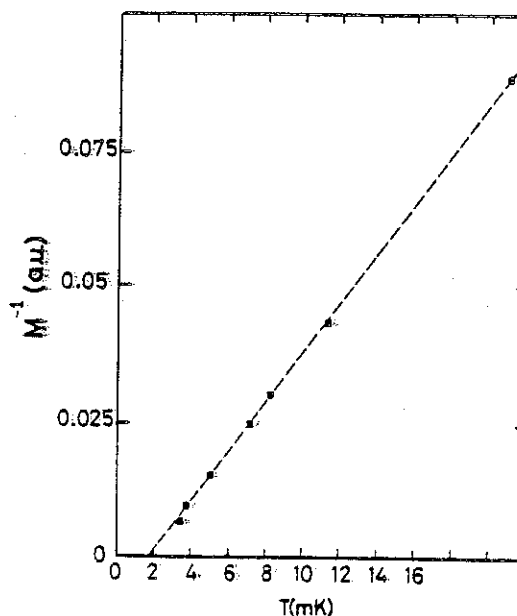


FIG. 2. The inverse of the total magnetization is plotted as a function of temperature for a coverage of 43.9 cm^3 (2.57 layers). The Curie-Weiss temperature is 1.8 mK.

indicates that thin liquid ^3He films have a Curie susceptibility.

We interpret the ferromagnetic instability observed at 2.57 layers to be an effect in the liquid. This effect appears to be very sensitive to the thickness of the liquid which is of the order of the Fermi wavelength $\lambda = h/p_F$. Furthermore, such behavior and a Curie-Weiss law may be inferred from the theory.¹

If the ferromagnetic instability were to be ascribed to the adsorbed solid, it would be difficult to understand why 2.57 layers are necessary to observe this effect, and why it would be reduced at larger coverages. Suppose two layers of ^3He solidify, as was discussed earlier, then there is an alternative explanation of our data, in terms of solid ferromagnetism. Mullin and Landesman¹⁰ have proposed a reduction of the interlayer exchange as a function of the liquid-layer kinetic energy; this provides a coverage dependence of the ferromagnetic indirect exchange-interaction theory.¹¹

From our experiments, it appears that thin ^3He liquid layers are paramagnetic, that there is a ferromagnetic instability between two and three layers. For larger coverages, the Fermi temperature is reduced compared to that of the bulk.

One of us (H.F.) acknowledges financial aid from Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Brazil.

¹M. T. Béal-Monod and S. Doniach, *J. Low Temp. Phys.* **28**, 175 (1977); D. Spanjard, D. L. Mills, and M. T. Béal-Monod, *ibid.* **34**, 307 (1979); M. T. Béal-Monod and A. Theumann, in *Ordering in Two Dimensions*, Proceedings of the International Conference on

Ordering in Two Dimensions, Lake Geneva, Wisconsin, 1980, edited by S. K. Sinha (North-Holland, New York, 1980), and references therein.

²A. I. Ahonen, T. Kodama, M. Krusius, M. A. Paalanen, R. C.

- Richardson, W. Schoepe, and Y. Takano, *J. Phys. C* **9**, 1665 (1976); A. I. Ahonen, T. A. Alvesalo, T. Haavasoja, and M. C. Veuro, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 494 (1978).
- ³H. Godfrin, G. Frossati, D. Thoulouze, M. Chapellier, and W. G. Clark, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **39**, C6-287 (1978).
- ⁴H. M. Bozier, T. Bartolac, K. Luey, and A. L. Thomson, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 490 (1978); H. M. Bozler, D. M. Bates, and A. L. Thomson, *Phys. Rev. B* **27**, 6992 (1983).
- ⁵C. Tiby, H. Wiechert, H. J. Lauter, and H. Godfrin, *Physica* **107B+C**, 209 (1981); the correct density for the complete monolayer is $0.111 \text{ \AA}^{-2}$ (instead of $0.122 \text{ \AA}^{-2}$), as deduced from the measured a_{np} .
- ⁶J. G. Dash, *Films on Solid Surfaces* (Academic, New York, 1975).
- ⁷S. W. Van Sciver and O. E. Vilches, *Phys. Rev. B* **18**, 285 (1978), and references therein.
- ⁸J. R. Owers-Bradley, A. L. Thomson, and M. G. Richards, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **39**, C6-298 (1978); K. Satoh and T. Sugawara, *J. Low Temp. Phys.* **38**, 37 (1980), and references therein.
- ⁹M. Nielsen, J. P. McTague, and W. Ellenson, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **38**, C4-10 (1977).
- ¹⁰W. J. Mullin and A. Landesman, *J. Low Temp. Phys.* **38**, 571 (1980).
- ¹¹J. B. Sokoloff and A. Widom, International Quantum Crystal Conference, Colorado State University, Fort-Collins, 1977 (unpublished); H. Jichu and Y. Kuroda, *Prog. Theor. Phys.* **63**, 715 (1982).

Comportement d'un systeme multicouches - degenerescence de Fermi

Des mesures plus detaillees de l'aimantation avec un taux de couverture de 7,04 couches ont permis, en conjonction avec les mesures d'aimantation a des taux de couverture inferieurs, un examen du liquide de Fermi constitue par les couches plus eloignees du substrat. En determinant la constante de Curie, initialement en unites arbitraires, en fonction de la quantite de gaz introduit, on a pu determiner la constante de Curie par atome, exprimee en ces unites. Or, la valeur de cette aimantation peut etre calculee independamment par la mecanique statistique elementaire d'un systeme d'ions magnetiques independants. Nous pouvons donc exprimer les aimantations mesurees en unites absolues. La susceptibilite statique etant reliee a la susceptibilite alternative par les solutions stationnaires des equations de Bloch, un calcul de verification des caracteristiques electriques du systeme RMN pourra etre ulterieurement etabli.

Pour l'instant, nous utilisons les unites arbitraires produites par nos mesures. La constante de Curie correspondant a chaque taux de couverture peut etre determinee a partir de la partie horizontale de la courbe de $M \times T$ vs. T . Ces constantes de Curie sont a leur tour representees en fonction du taux de couverture, la pente donnant la constante de Curie par atome (figure VII-1). A partir de 2.3 couches ($V_{ads} = 43.9 \text{ cm}^3 \text{ STP}$), il y a une cassure de la pente, ce qui indique que les atomes rajoutes au-dela de ce taux de couverture ne suivent pas une loi de Curie.

On essaiera ensuite d'analyser la courbe d'aimantation plus complexe produite par le systeme de 6.5 couches adsorbées ($V_{ads} = 100.8 \text{ cm}^3 \text{ STP}$). La courbe complete est montree sur la figure (VII-2). On voit a basse temperature une tendance ferromagnetique que se manifeste par une deviation du produit $M \times T$ vers le haut. Il y a ensuite un regime quasi-lineaire de 10 a 40 mK. Une courbe strictement lineaire indiquerait un systeme decomposable en une partie purement Curie et une partie independante de la temperature, caracteristique des liquides de Fermi au dessous de T_f . Dans notre echantillon de 6.5 couches, ce comportement existe dans une region etroite de temperature, au dela de laquelle il y a un ecart a cette droite, avec une tendance a une asymptote horizontale, ce qui indiquerait un nouveau comportement de type loi de Curie, obei par un liquide de Fermi a

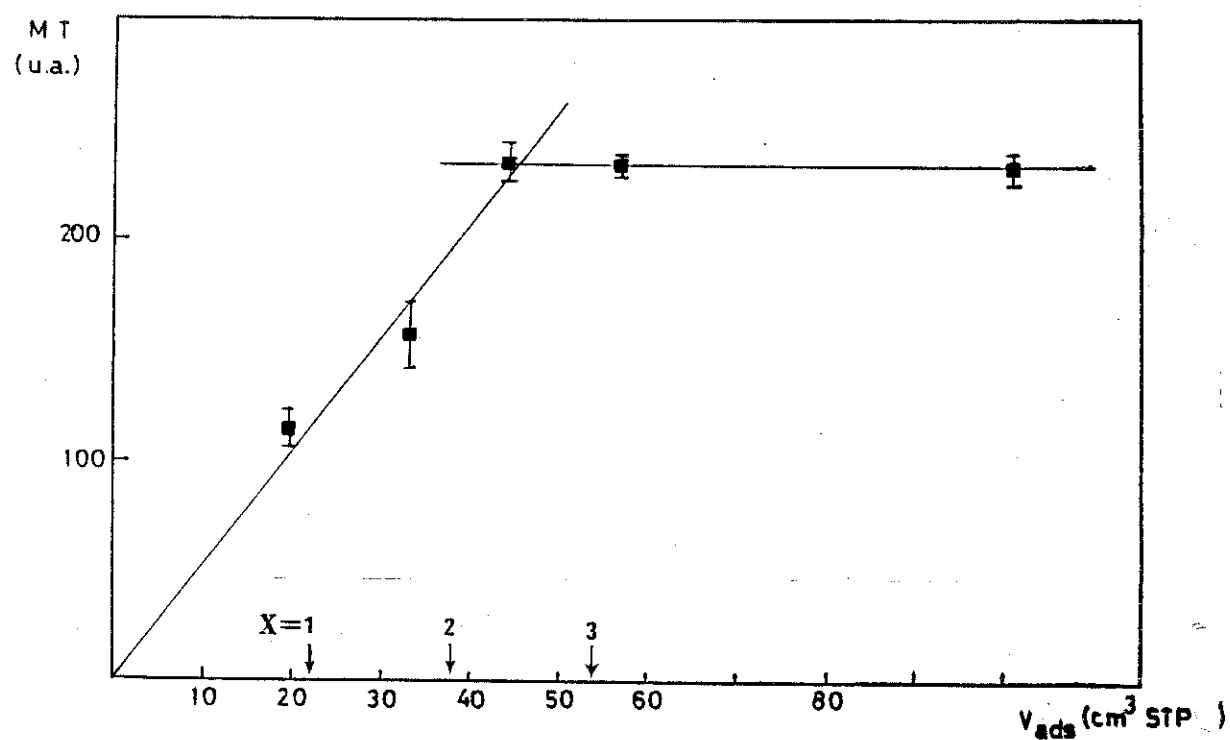


Figure VII-1 . Evolution de l'aimantation a 20 mK en fonction du taux de couverture. A cette temperature, les eccarts a la loi de Curie sont negligiables.

des temperatures superieures a T_f . Ce comportement suggere qu'un certain nombre de couches liquides auront les caracteristiques d'un liquide de Fermi, comme celui de l'Helium 3 liquide. Ce type d'analyse a ete fait dans l'Helium 3 liquide en presence de milieux poreux ou bien de grafoil (Godfrin 1980), en supposant que la temperature de Fermi du liquide confine est egale a celle du liquide 3 D.

A partir de la courbe d'aimantation a 20 mK (fig. VII-1), on calcule initialement le nombre de couches qui contribuent a la partie Curie de la courbe, consistant avec l'extrapolation a $T=0$ de la partie lineaire du produit $M \times T$ en fonction de T a ce taux de couverture (fig. VII-2). On soustrait ensuite la partie Curie:

$$M_{\text{liq. Fermi}} = M_{\text{total}} - C/T$$

La courbe d'aimantation resultante a bien l'aspect general d'une courbe d'aimantation de liquide de Fermi, tendant vers une limite finie lorsque la temperature tends vers zero, egale a C/T_f^* , ou C est la constante de Curie pour le nombre d'atomes mis en jeu. Celle-ci ayant ete determinee par la methode indiquee prealablement, on calcule T_f^* . On obtient $T_f^* = 120$ mK, une valeur nettement inferieure a celle du liquide 3D, meme a forte pression: 500 mK a pression nulle et 190 mK a 34 bar.

Ceci implique une polarisation du liquide 2D superieure a celle du liquide 3D : c'est donc une nouvelle methode de polarisation, induite par les surfaces, que nous avons mis en evidence.

Les resultats peuvent etre representes sous la forme MT_f^*/C (aimantation normalisee a 1 pour $T=0$) en fonction de T/T_f^* (temperature reduite) (fig. VII-3). On observe un bon accord entre nos mesures et celles du liquide 3D en coordonnees reduites, ce qui confirme la determination precedente de T_f^* .

des temperatures superieures a T_f . Ce comportement suggere qu'un certain nombre de couches liquides auront les caracteristiques d'un liquide de Fermi, comme celui de l'Helium 3 liquide. Ce type d'analyse a ete fait dans l'Helium 3 liquide en presence de milieux poreux ou bien de grafoil (Godfrin 1980), en supposant que la temperature de Fermi du liquide confine est egale a celle du liquide 3 D.

A partir de la courbe d'aimantation a 20 mK (fig. V-1), on calcule initialment le nombre de couches qui contribuent a la partie Curie de la courbe, consistent avec l'extrapolation a $T=0$ de la partie lineaire du produit $M \times T$ en fonction de T a ce taux de couverture (fig.V-2). On soustrait ensuite la partie Curie:

$$M_{\text{liq. Fermi}} = M_{\text{total}} - C/T$$

La courbe d'aimantation resultante a bien l'aspect general d'une courbe d'aimantation de liquide de Fermi, tendant vers une limite finie lorsque la temperature tends vers zero, egale a C/T_f^* , ou C est la constante de Curie pour le nombre d'atomes mis en jeu. Celle-ci ayant ete determinee par la methode indiquee prealablement, on calcule T_f^* . On obtient $T_f^* = 120$ mK, une valeur nettement inferieure a celle du liquide 3D, meme a forte pression: 500 mK a pression nulle et 190 mK a 34 bar.

Ceci implique une polarisation du liquide 2D superieure a celle du liquide 3D : c'est donc une nouvelle methode de polarisation, induite par les surfaces, que nous avons mis en evidence.

Les resultats peuvent etre representes sous la forme MT_f^*/C (aimantation normalisee a 1 pour $T=0$) en fonction de T/T_f^* (temperature reduite) (fig. V-3). On observe un bon accord entre nos mesures et celles du liquide 3D en coordonnees reduites, ce qui confirme la determination precedente de T_f^* .

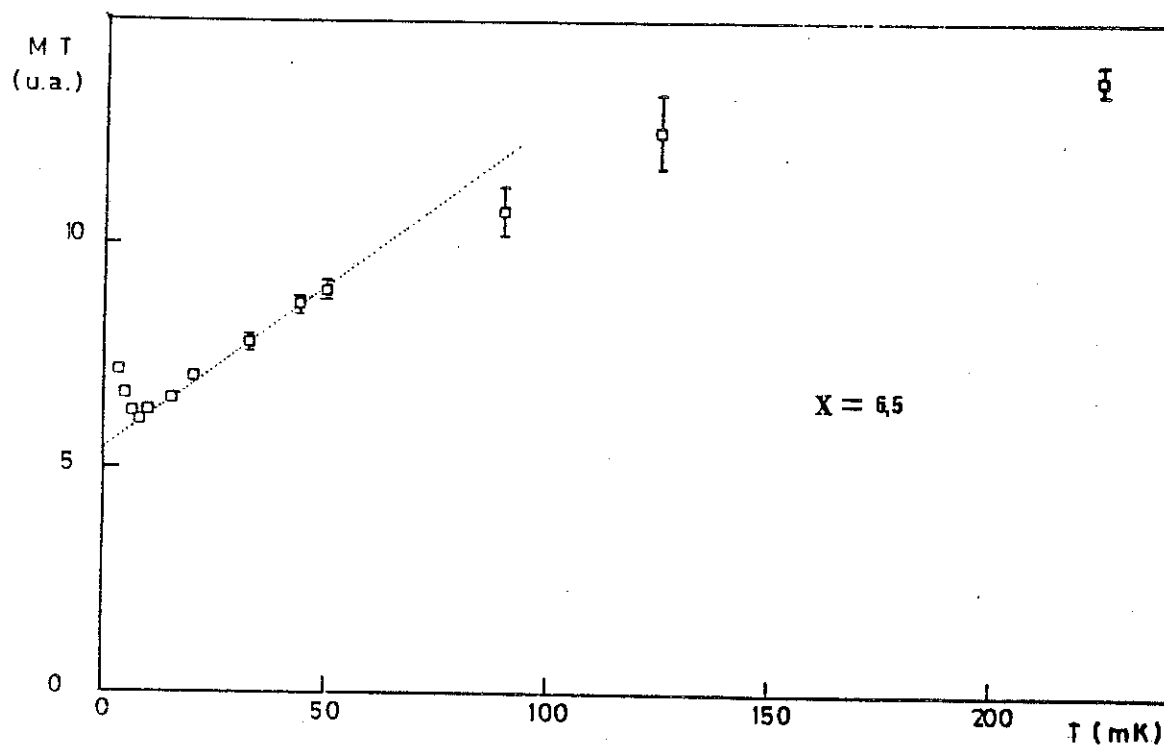


Figure VII-2 . Courbe du produit température et aimantation de l'Helium 3 en fonction de la température à 6.5 couches. Entre 10 et 50 mK il y a une partie linéaire, qui peut être interprétée comme l'addition d'une partie indépendante de la température (Pauli) et une partie inversement proportionnelle à la température. A basses températures, on a une déviation ferromagnétique, alors qu'à haute température le produit MT devient constant.

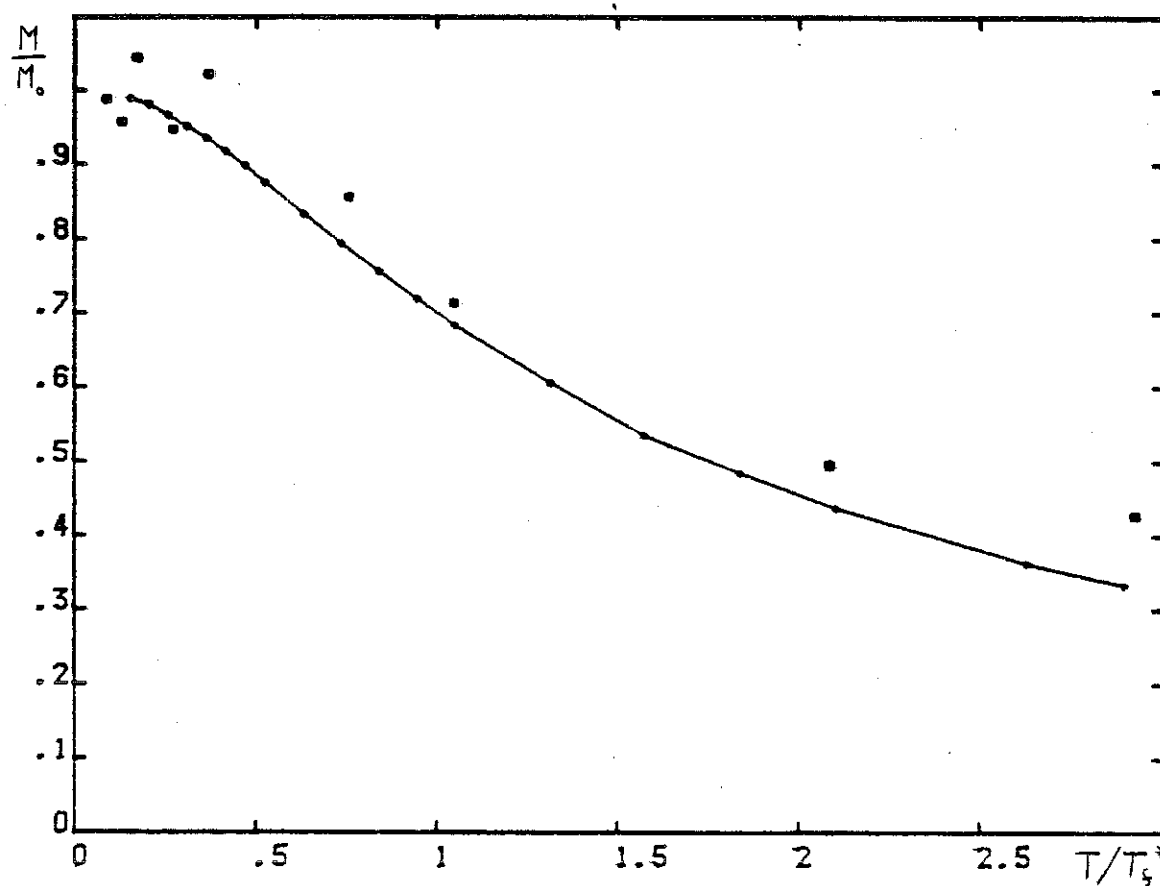


Figure VII-3. Aimantation de 6.5 couches d'Helium adsorbé, avec la partie Curie soustraite. On compare cette aimantation à celle de l'Helium 3 "bulk" sous pression multipliée par un facteur d'échelle en température, ainsi qu'avec une loi de Curie.

b) Deuxieme serie de mesures

Nous avons mesure l'aimantation de l'He 3 adsorbe en fonction de la temperature et des volumes adsorbes suivants:

Vads (cm ³ STP)	X (couches)	ΔX absolu
22.05	1.00	± 0.04
36.67	1.86	
37.95	1.93	
39.22	2.01	± 0.10
40.49	2.09	
41.76	2.17	
43.04	2.26	
44.31	2.34	
45.58	2.42	
46.85	2.51	± 0.20
48.11	2.59	
49.38	2.67	
50.65	2.75	
51.92	2.84	
54.48	3.01	± 0.24
57.03	3.20	

Les valeurs de X sont entachees d'un erreur absolue (X) provenant des estimations de densite. C'est donc l'ensemble des valeurs de X qui peut etre decale dans ces barres d'erreur, mais pas un point par rapport aux autres.

Les figures (VII-4) a (VII-19) representent les resultats experimentaux, sous la forme du produit de l'aimantation (en unites arbitraires) par la temperature, en fonction de la temperature.

L'aimantation correspond a la surface de la raie d'absorption mesuree a laquelle on a retransche la petite contribution due a l'He 3 de la boite a melange du refrigerateur. Celle ci est constante dans cette gamme de

temperatures, et egale a 0.5 unites arbitraires (environ 1/20 de l'aimantation de la monocouche a 14 mK).

Analyse des resultats

Les mesures avec un volume adsorbe de 22 cm^3 STP ($x=1.00$) montrent un comportement Curie ($M \times T = \text{constante}$). Ceci est en accord avec l'interpretation d'une monocouche dense ou les frequences d'echange J mesurees sont tres inferieures au mK (Richards, 1978).

Ce systeme etant maintenant bien connu, ces mesures servent surtout a prouver que l'He 3 adsorbe sur grafoil a effectivement ete refroidi a 3 mK, temperature de base du refrigerateur.

Ces mesures permettant de deduire la constante de Curie correspondant a 22.05 cm^3 STP d'He 3 : 128 ± 2 (unites arbitraires).

Avec $V_{\text{ads}} = 36.67 \text{ cm}^3$ STP ($x=1.86$), d'apres les mesures de chaleur specifique et de neutrons (cf. chapitre II), le systeme est constitue d'une premiere couche solide dense et d'une deuxieme couche liquide.

En supposant que ces systemes n'interagissent pas, on s'attend a observer une contribution Curie de la premiere couche, et, superposee, une contribution de liquide de Fermi, semblable a celle observee par Owers Bradley et al (1978) a faibles taux de couverture de la premiere couche.

La figure (VII-20) permet de comparer les resultats a $x=1.86$ et $x=1.00$. Au dessus de 10 mK, l'ensemble des spins suit une loi de Curie; a plus basse temperature, on observe une diminution de la susceptibilite compatible avec l'hypothese d'un liquide de Fermi, la temperature de degenerescence etant de l'ordre de 10 mK. En soustrayant l'aimantation mesuree pour la premiere couche solide, on obtient l'aimantation du liquide dans ce modele (figure VII-21). On peut remarquer l'ecart important a la loi de Curie a basses temperatures.

Les courbes correspondant a $V=37.95 \text{ cm}^3$ STP ($X=1.93$) jusqu'a $V=41.76$ ($X=2.17$) montrent un comportement similaire. La temperature de degenerescence semble baisser regulierement. La susceptibilite au dessus de 10 mK augmente proportionnellement au volume adsorbe, en suivant une loi de Curie.

Un fait important est mis en évidence pour un volume adsorbé de $40.49 \text{ cm}^3 \text{ STP}$ ($x=2.09$). En effet, le point obtenu à la température la plus basse fournit une valeur de $M * T$ très supérieure à celle du point voisin (3.4 mK). Cet écart, de plus de 30 %, ne peut pas être expliqué par l'incertitude sur la température. L'aimantation augmente donc rapidement à des températures $< 3 \text{ mK}$.

Cet effet n'a pas été observé dans les mesures de 39.22 et $41.76 \text{ cm}^3 \text{ STP}$ ($x=2.01$ et 2.17); il faut toutefois remarquer que la température minimum est restée supérieure à 3.2 mK dans ces mesures.

Un changement important de comportement général apparaît à partir de $V_{\text{ads}} = 43.04 \text{ cm}^3 \text{ STP}$ ($x = 2.26$). La loi de Curie semble s'étendre vers les basses températures jusqu'à environ 5 mK , où une nette remontée de l'aimantation a lieu. Ce changement est illustré par la figure (VII-22), qui récapitule l'évolution de l'aimantation entre 1 couche et 2.34 couches.

Pour les volumes adsorbés compris entre 43.04 et $57.03 \text{ cm}^3 \text{ STP}$ ($x = 2.26$ à 3.20) l'aspect qualitatif des courbes est identique. On observe une loi de Curie au dessus de 10 mK ; au dessous de cette température, le produit $M * T$ augmente de façon considérable (figure VII-22).

L'aimantation à basses températures est très supérieure à celle déduite en supposant que l'aimantation de tous les atomes du système suit la loi de Curie. En fait, les mesures montrent une divergence de l'aimantation à une température de l'ordre de 2 à 3 mK .

Cet effet atteint son maximum pour $V_{\text{ads}} = 48.11 \text{ cm}^3 \text{ STP}$ ($x = 2.59$). Sa disparition est illustré par la figure (2-23).

Pour un volume adsorbé de $57.03 \text{ cm}^3 \text{ STP}$ ($x=3.20$) l'aimantation supplémentaire à très basses températures est faible; l'ensemble des points suit pratiquement une loi de Curie.

Analyse de l'aimantation en fonction du volume adsorbé.

Les données précédentes peuvent être reportées sous la forme de graphes de M (unités arbitraires) en fonction du volume adsorbé, pour différentes températures.

La valeur de M pour $V_{ads} = 22.05 \text{ cm}^3 \text{ STP}$ ($x=1.00$) permet de déterminer la courbe d'aimantation en fonction de V_{ads} pour des atomes suivant une loi de Curie (droite passant par ce point et par l'origine).

On pourra ainsi mettre en évidence les situations où tous les atomes adsorbés suivent une loi de Curie, et détecter les écarts à cette loi.

Les figures (24) à (29) montrent $M \cdot T$ pour des températures de 3.2 ; 5 ; 10 ; 20 et 30 mK.

À 3.2 mK (figure VII-24), l'aimantation varie fortement en fonction du volume adsorbé. La droite (trait plein) indique l'évolution attendue pour $M \cdot T$ (V) si l'aimantation de tous les atomes du système suivait une loi de Curie. Au voisinage de la deuxième couche, les valeurs mesurées sont inférieures à celle-ci; ceci est la conséquence directe de l'observation faite précédemment d'une faible aimantation en dessous de 10 mK pour ces taux de couverture.

Les fortes remontées de l'aimantation pour des volumes adsorbés compris entre 43 et 60 $\text{cm}^3 \text{ STP}$ donnent lieu, dans ces diagrammes, à un pic dépassant largement la valeur Curie. À 3.2 mK, le renforcement est de l'ordre de trois. La hauteur de ce pic est extrêmement sensible à la température : des mesures d'aimantation lors de l'opération du réfrigérateur sans reinjection ("one shot") à partir de 3.2 mK ont fourni des valeurs de l'aimantation supérieures à 6 fois la valeur Curie, alors que la température varie de moins de 0.3 mK.

Il est clair que le système est très proche d'une instabilité dont la température caractéristique est d'environ 2.7 mK.

Le maximum a lieu pour un volume adsorbé de 48 $\text{cm}^3 \text{ STP}$ ($x=2.6$ couches); l'augmentation de $M \cdot T$ démarre à 41 $\text{cm}^3 \text{ STP}$ ($x=2.1$ couches); la décroissance est pratiquement achevée à 57.03 cm^3 ($x=3.20$ couches).

Pour un volume adsorbé de 37.95 $\text{cm}^3 \text{ STP}$ ($x=1.93$) on remarque un léger pic, qui rapproche l'aimantation de la loi de Curie. Il apparaît plus clairement sur la courbe VII-25, correspondant à $T = 5 \text{ mK}$. L'aimantation du pic principal reste supérieure, à cette température, à la loi de Curie.

À 10 mK et 15 mK, les valeurs d'aimantation sont plus proches de la loi de Curie. Le pic principal reste visible.

À 20 et 30 mK, l'aimantation semble suivre une loi de Curie jusqu'à environ 43 $\text{cm}^3 \text{ STP}$, puis chute à environ 50 $\text{cm}^3 \text{ STP}$.

En fait, l'évolution en température du pic principal indique qu'il doit subsister à $T = 30$ mK, un léger pic compris entre 43 et 60 cm³ STP. Il est donc probable que l'aimantation suive la loi de Curie jusqu'à environ 43 cm³ STP, puis sature à la valeur mesurée au delà de 50 cm³ STP, cette saturation servant de ligne de base à un léger pic.

Au delà de 50 cm³ STP, à des températures > 15 mK, la valeur de $M \cdot T$ reste constante en fonction de V et de T , à une valeur de 260 ± 15 (u.a.). Il existe donc une partie du volume adsorbé, V_s , qui suit une loi de Curie. Le déficit d'aimantation par rapport à la loi de Curie de tous les atomes adsorbés implique la présence de couches à faible aimantation.

$$V_s = 260 \times (22.05/128) = 44.8 \pm 3 \text{ cm}^3 \text{ STP}$$

deduit en utilisant la constante de Curie de la Monocouche. Ceci correspond à $X = 2.3 \pm 0.2$ couches.

On a négligé, dans le calcul, une éventuelle contribution des couches à faible aimantation; le volume adsorbé suivant une loi de Curie pour $V = 50$ cm³ STP et $T > 15$ mK est donc très proche de 2 couches.

La question fondamentale concerne l'origine de ce pic très fortement ferromagnétique. L'interprétation des résultats serait plus facile si l'on connaissait la nature (solide ou liquide) de la deuxième couche adsorbée.

Ce point a été discuté dans le chapitre II. D'après les mesures de chaleur spécifique, il est possible que la deuxième couche se solidifie pour un taux de couverture total $n = .186 \text{ at./Å}^2$. Ceci correspond dans notre cas à $V = 38 \text{ cm}^3 \text{ STP}$; d'après nos mesures, la deuxième couche se comporte plutôt comme un liquide de Fermi 2D.

D'après les mesures de neutrons, effectuées à $n = .203 \text{ at./Å}^2$, la deuxième couche n'est pas solide; ceci correspond à un taux de couverture de $V = 41.5 \text{ cm}^3 \text{ STP}$, où nous observons un comportement de liquide de Fermi 2D.

On est tenté d'associer l'apparition du pic à une éventuelle solidification de la deuxième couche. Ceci aurait lieu à un volume adsorbé de 42 cm³ (fig VII-9), donc à $X = 2.2$ couches, de par la compression de la deuxième couche (cf chapitre II).

Ceci explique le comportement à hautes températures, où environ deux couches ont une aimantation qui suit une loi de Curie; les couches

superieures seraient alors constituees par du liquide a faible aimantation.

Cette deuxieme couche solide ayant une densite proche de celle de fusion, on peut s'attendre a des forts effets d'echange, dans la couche et avec la troisieme couche, et par consequent a des effets importants sur l'aimantation a basses temperatures.

Dans l'hypothese de l'absence de solidification de la deuxieme couche, il faut necessairement attribuer les effets magnetiques au liquide, etant donne qu'il est peu probable d'affecter les proprietes de la premiere couche quand $X > 2.2$.

Les effets se manifestent pour des epaisseurs de liquide allant de 1 a 2 couches, donc de l'ordre de $1/K_f$ du liquide 3D. Ce sont precisement les conditions ou l'on s'attend a observer les oscillations de surface predites theoriquement pour un liquide de Fermi.

Les deux hypotheses etant a priori vraisemblables, nous effectuons par la suite une analyse plus detaillee.

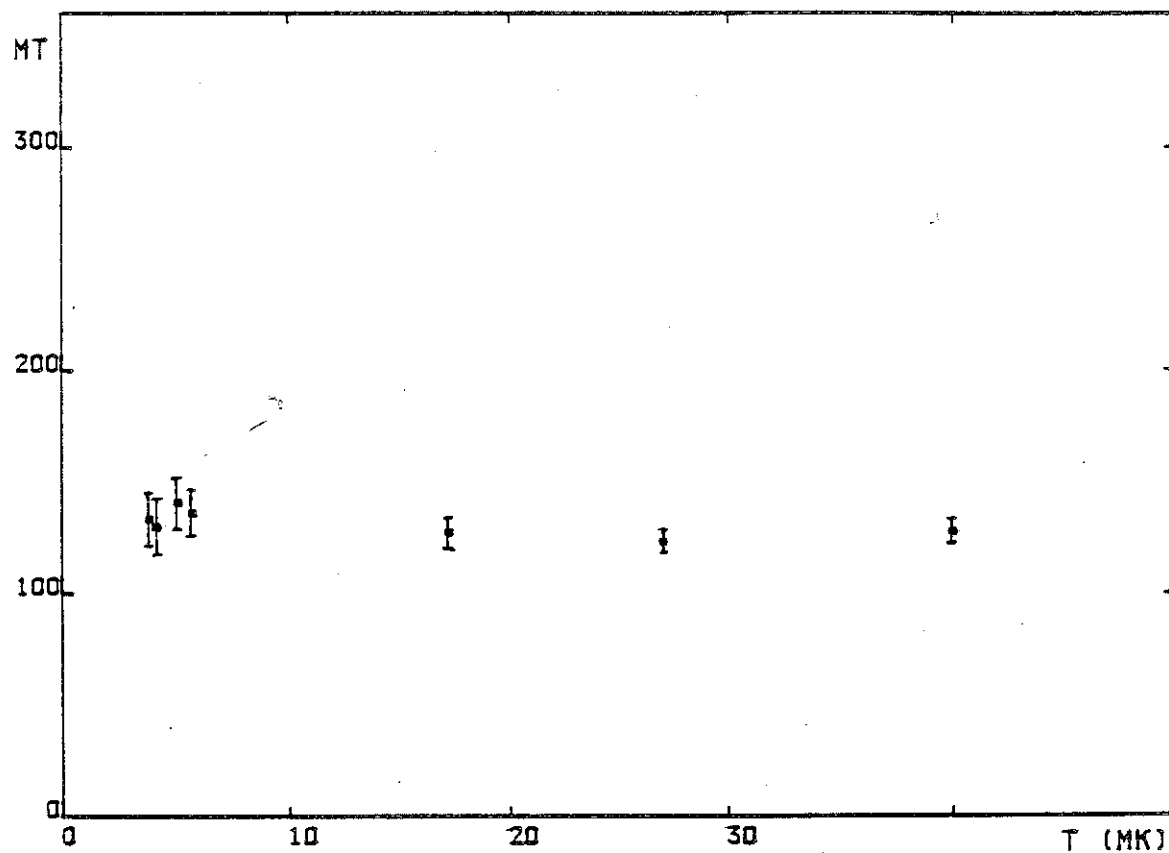


Figure VII-4 Courbe du produit Aimantation par
Temperature de 22.05 cm³ STP d'Helium 3 adsorbe sur
Grafoil. *(x=1.0)

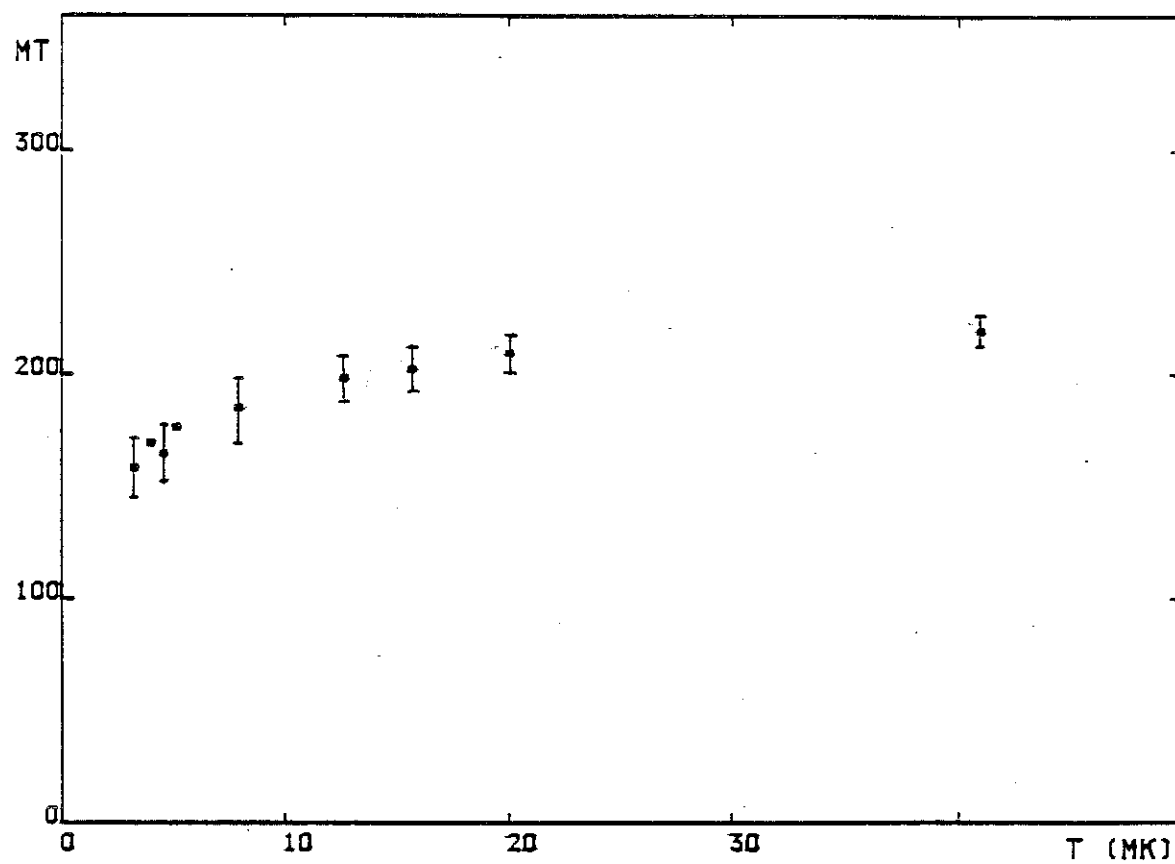


Figure VII-5 Courbe du produit Aimantation par
Temperature de 36.67 cm^3 STP d'Helium 3 adsorbe sur
Grafoil. $*(x=1.86)$

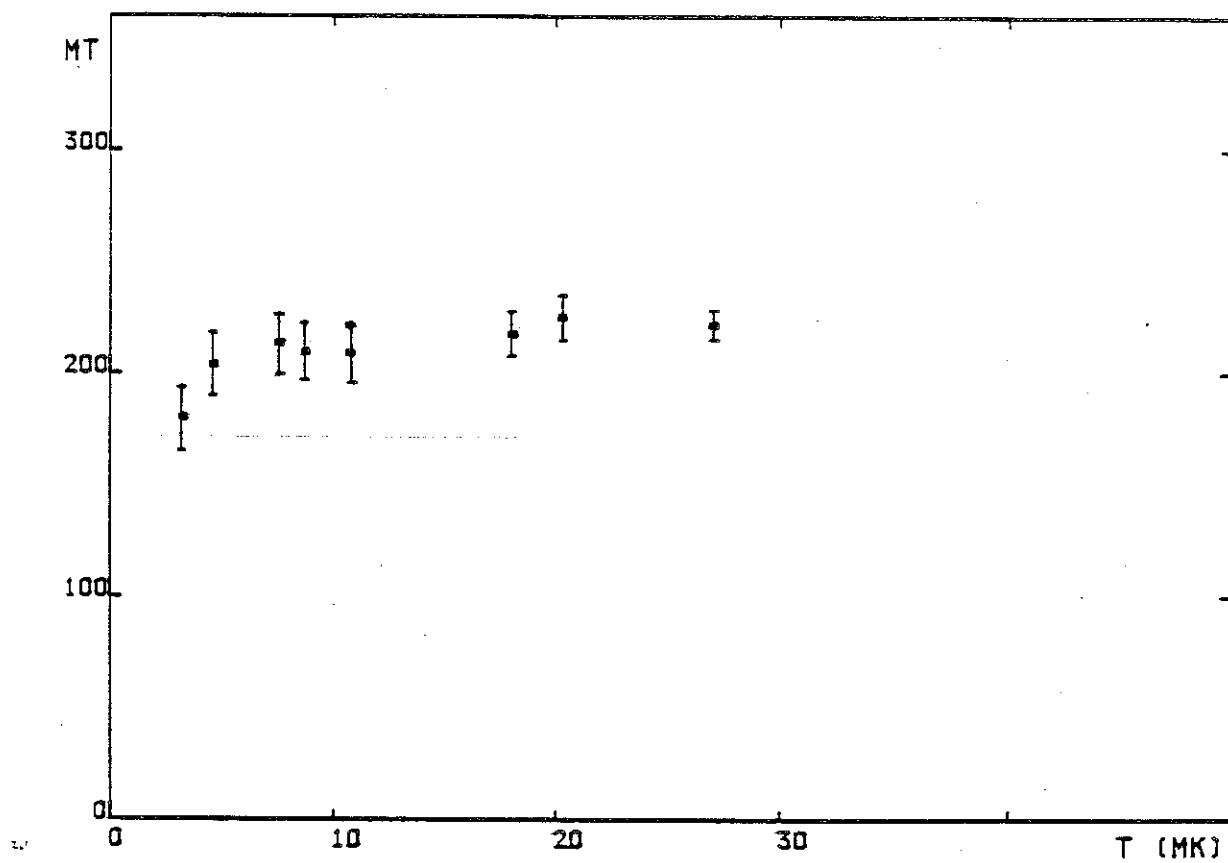


Figure VII-6 Courbe du produit Aimantation par
Température de 37.95 cm^3 STP d'Helium 3 adsorbé sur
Grafoil. $*(x=1.93)$

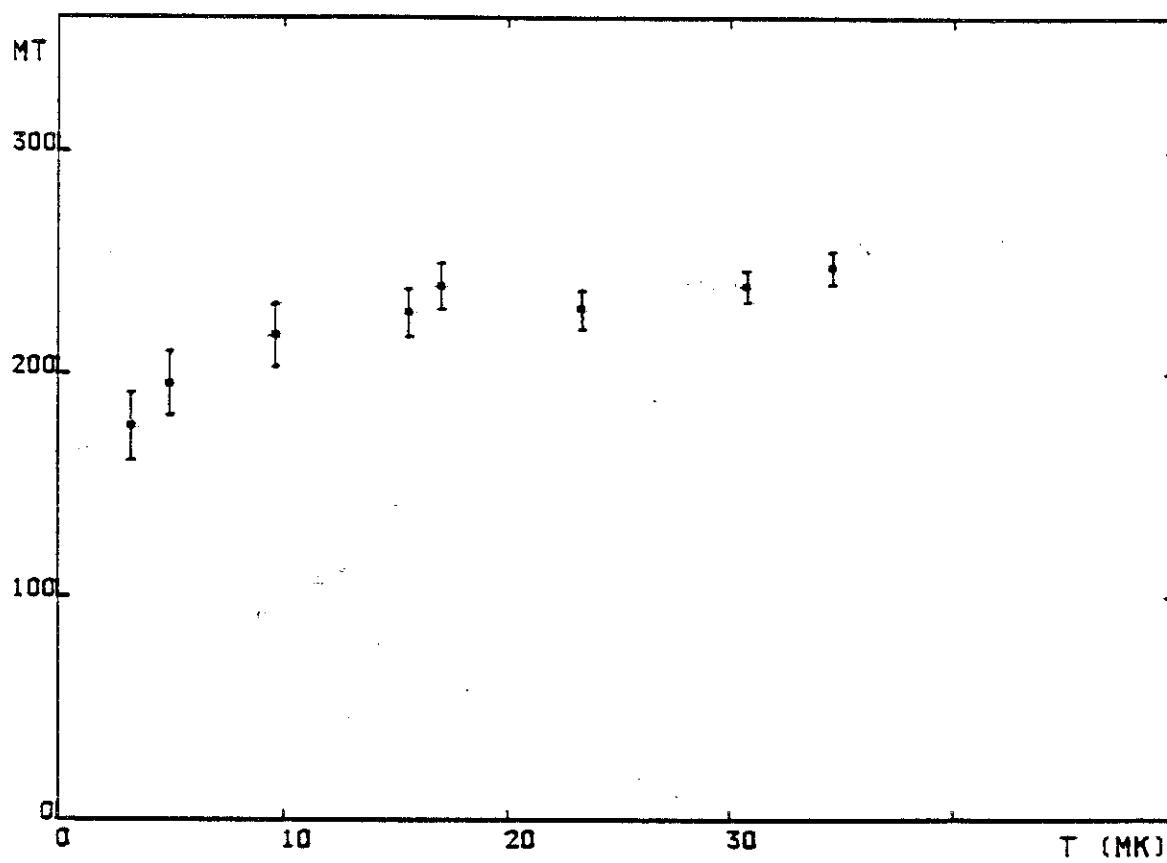


Figure VII-7 Courbe du produit Aimantation par
Temperature de 39.22 cm^3 STP d'Helium 3 adsorbe sur
Grafoil. $*(x=2.01)$

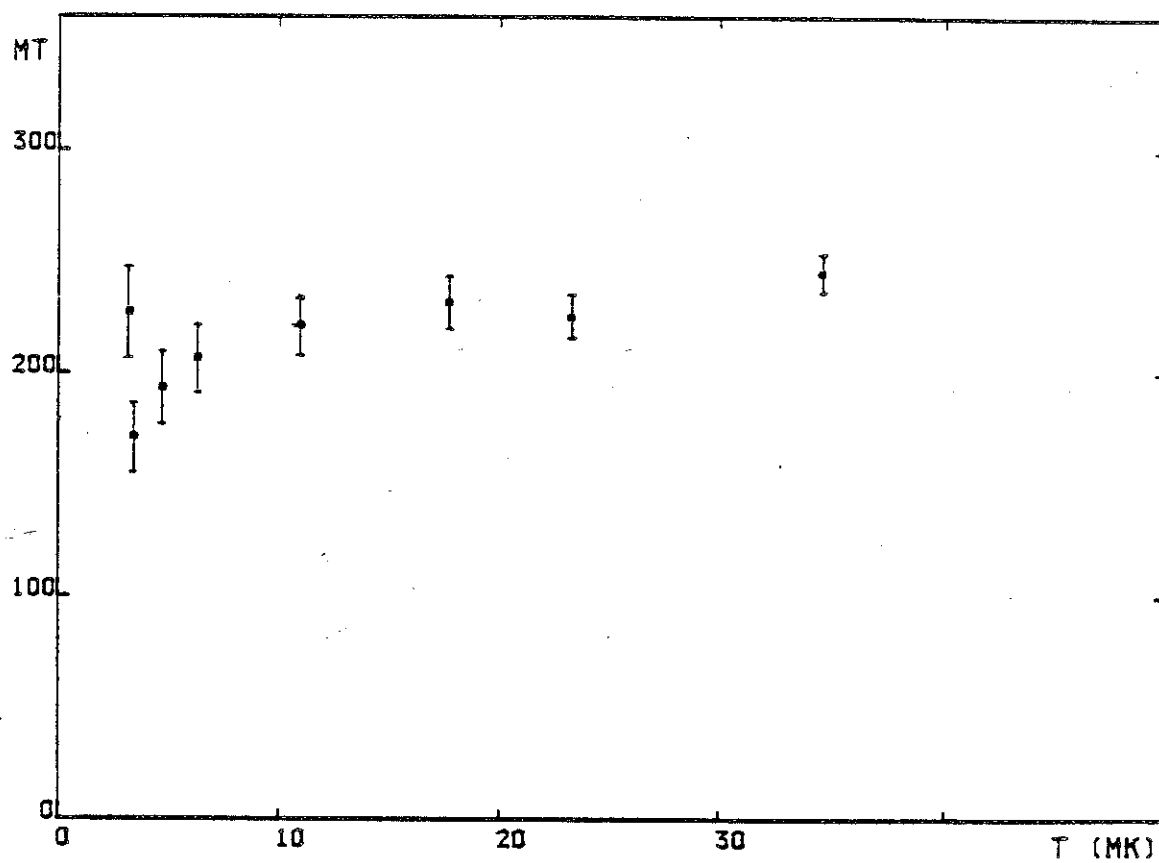


Figure VII-8 Courbe du produit Aimantation par
Température de 40.49 cm^3 STP d'Helium 3 adsorbé sur
Grafoil. $*(x=2.09)$

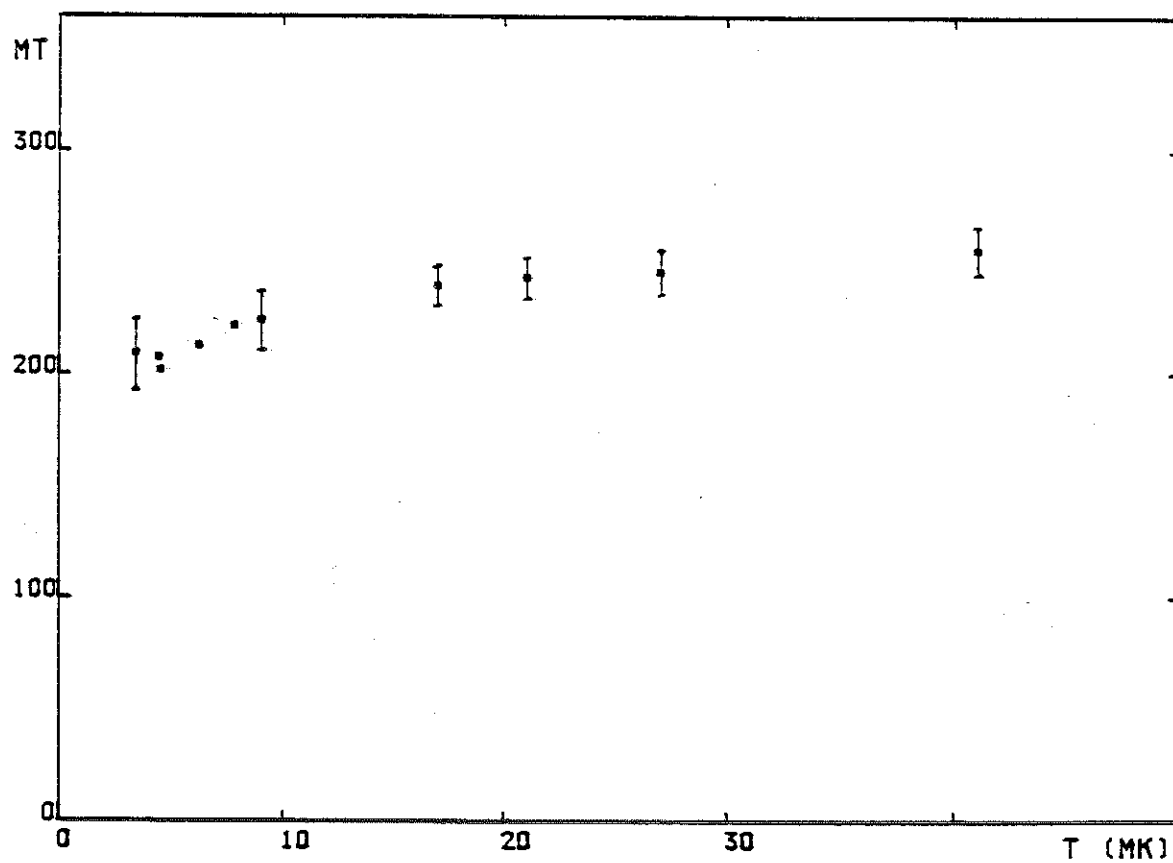


Figure VII-9 Courbe du produit Aimantation par
Temperature de 41.76 cm^3 STP d'Helium 3 adsorbe sur
Grafoil. $*(\kappa=2.17)$

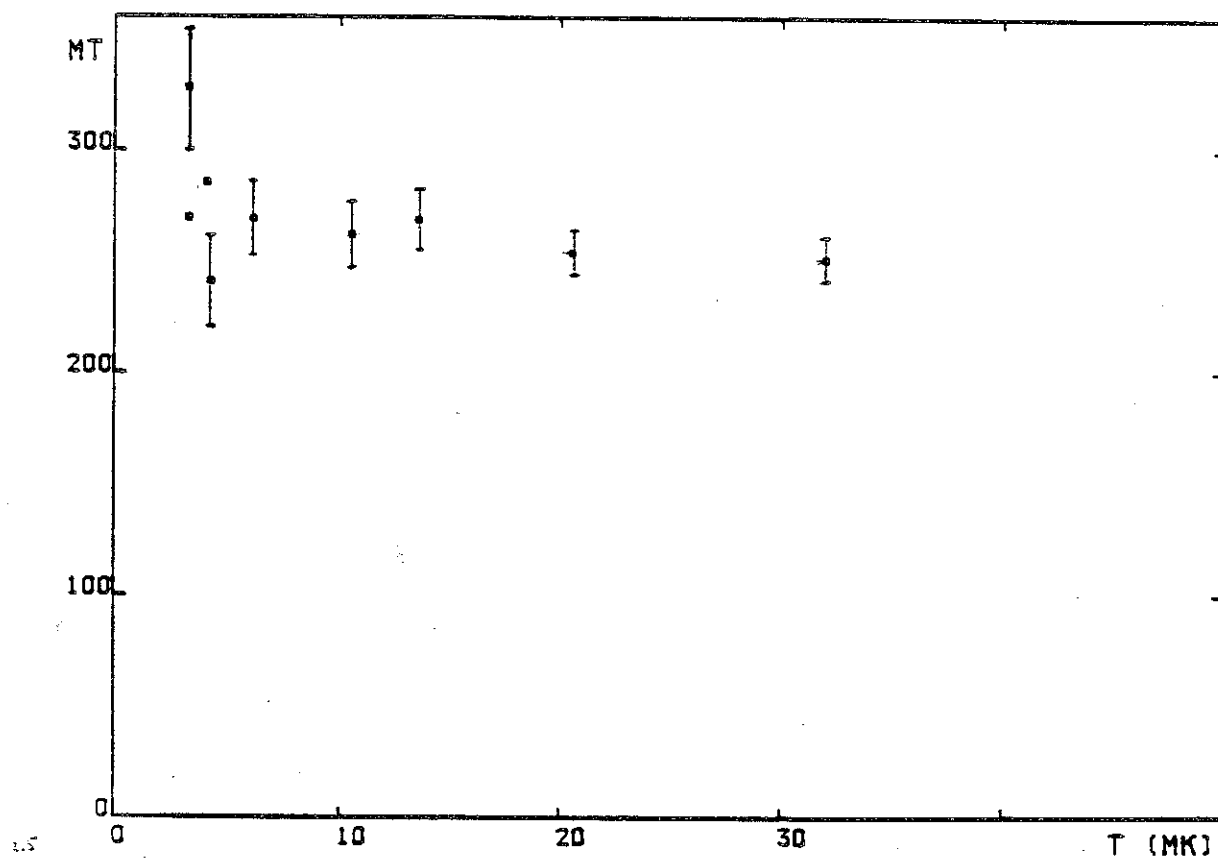


Figure VII-10. Courbe du produit Aimantation par
Temperature de 43.04 cm^3 STP d'Helium 3 adsorbe sur
Grafoil. $*(x=2.26)$

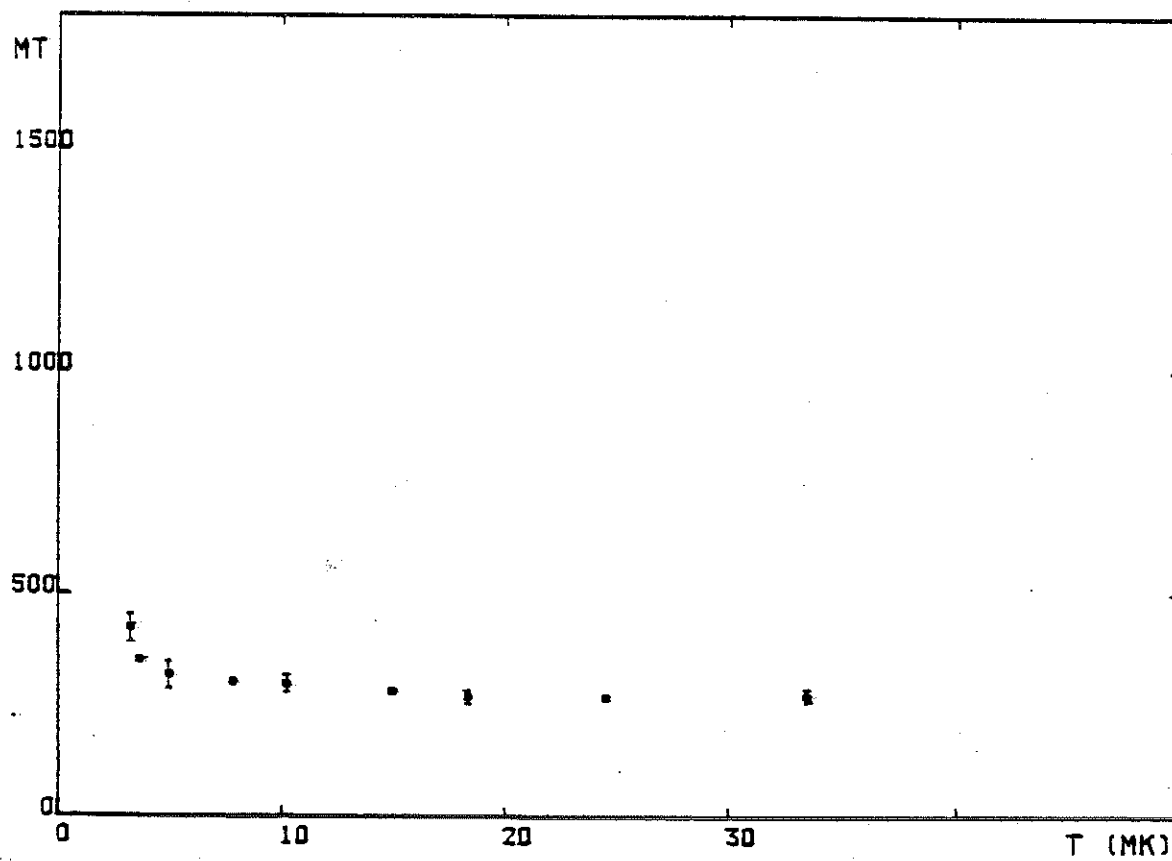


Figure VII-11. Courbe du produit Aimantation par
Température de $44.31 \text{ cm}^3 \text{ STP}$ d'Helium 3 adsorbé sur
Grafoil. $*(x=2.34)$

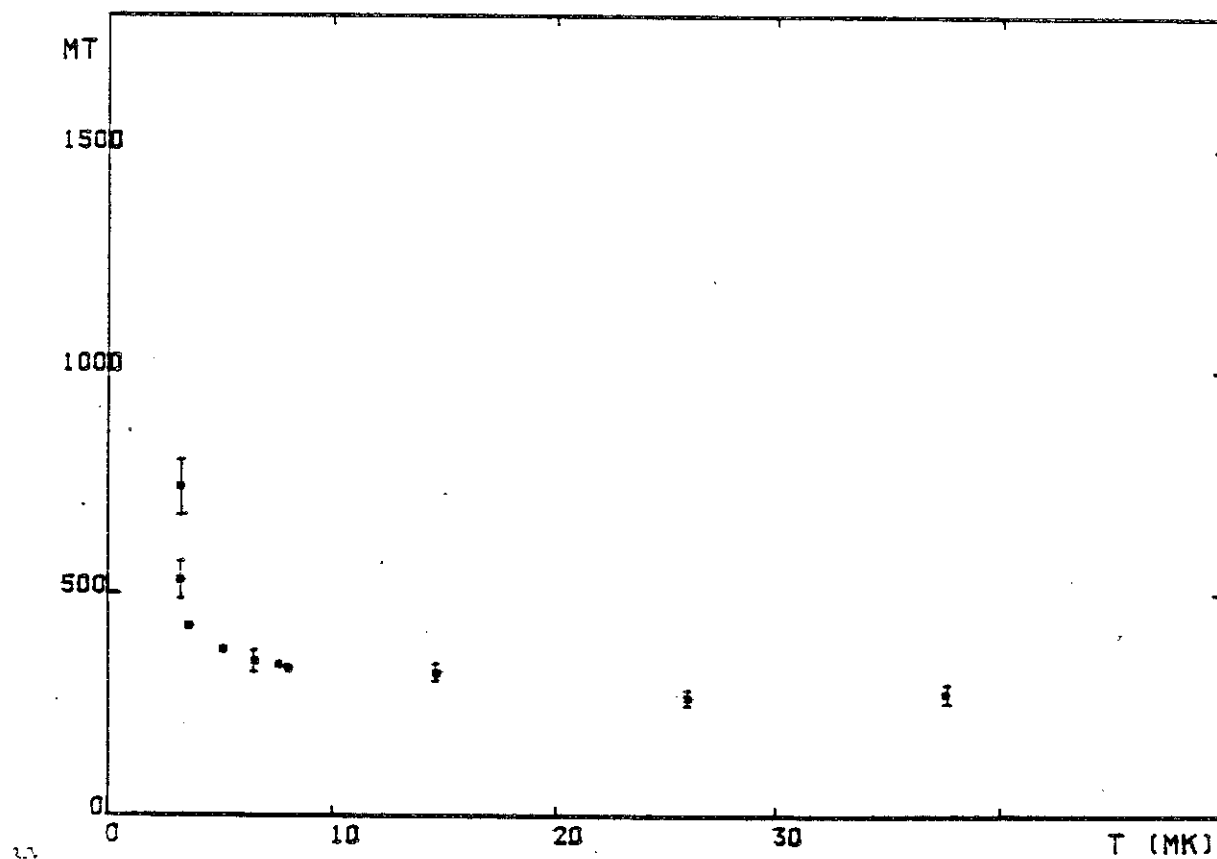


Figure VII-12 Courbe du produit Aimantation par
Temperature de 45.58 cm³ STP d'Helium 3 adsorbe sur
Grafoil. *(x=2.42)

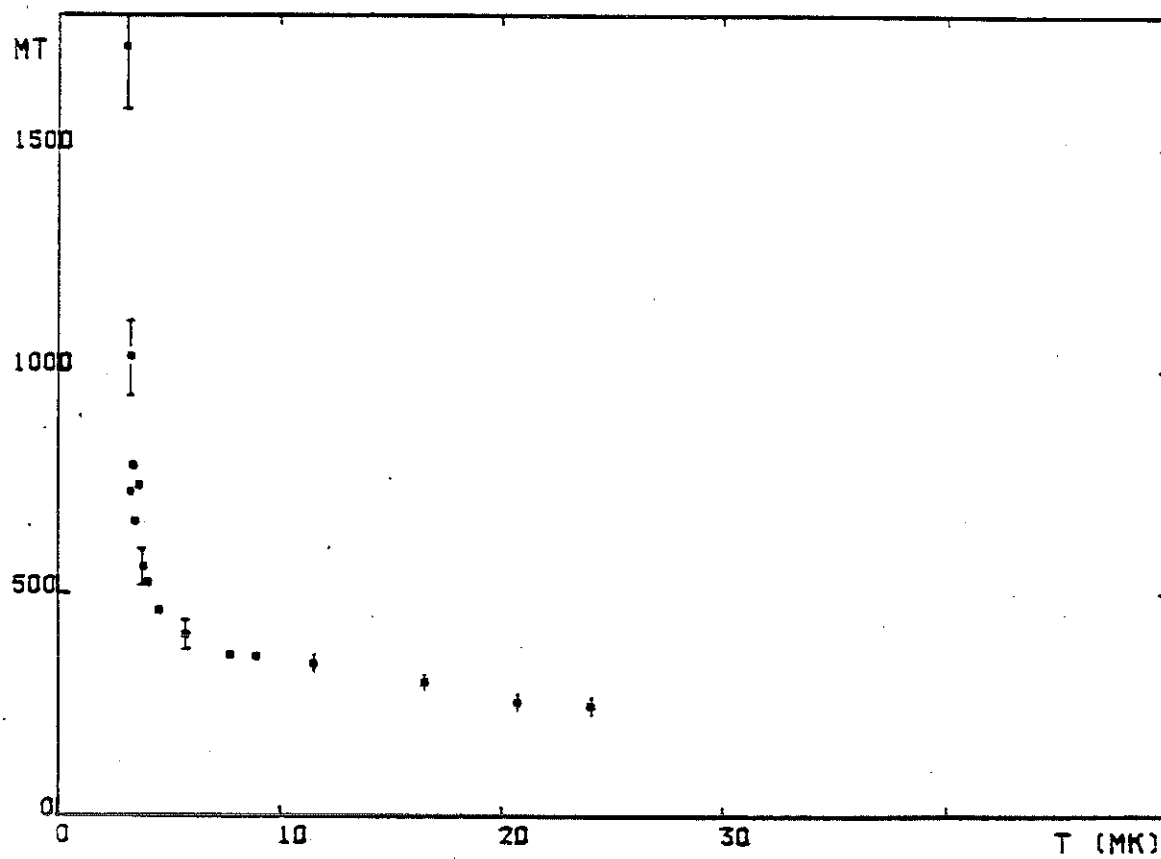


Figure VII-13. Courbe du produit Aimantation par
Temperature de 46.85 cm^3 STP d'Helium 3 adsorbé sur
Grafoil. $*(x=2.51)$

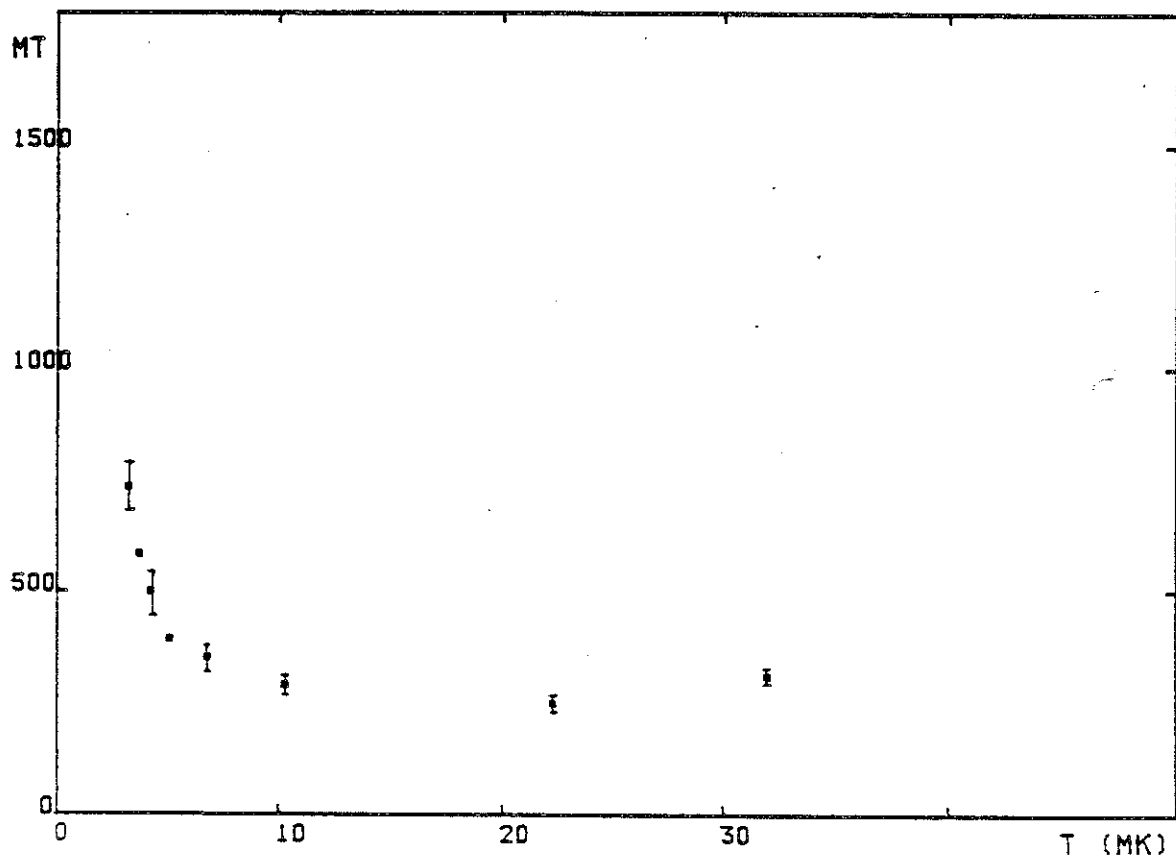


Figure VII-14 Courbe du produit Aimantation par
Température de 48.11 cm³ STP d'Helium 3 adsorbé sur
Grafoil. *(x=2.59)

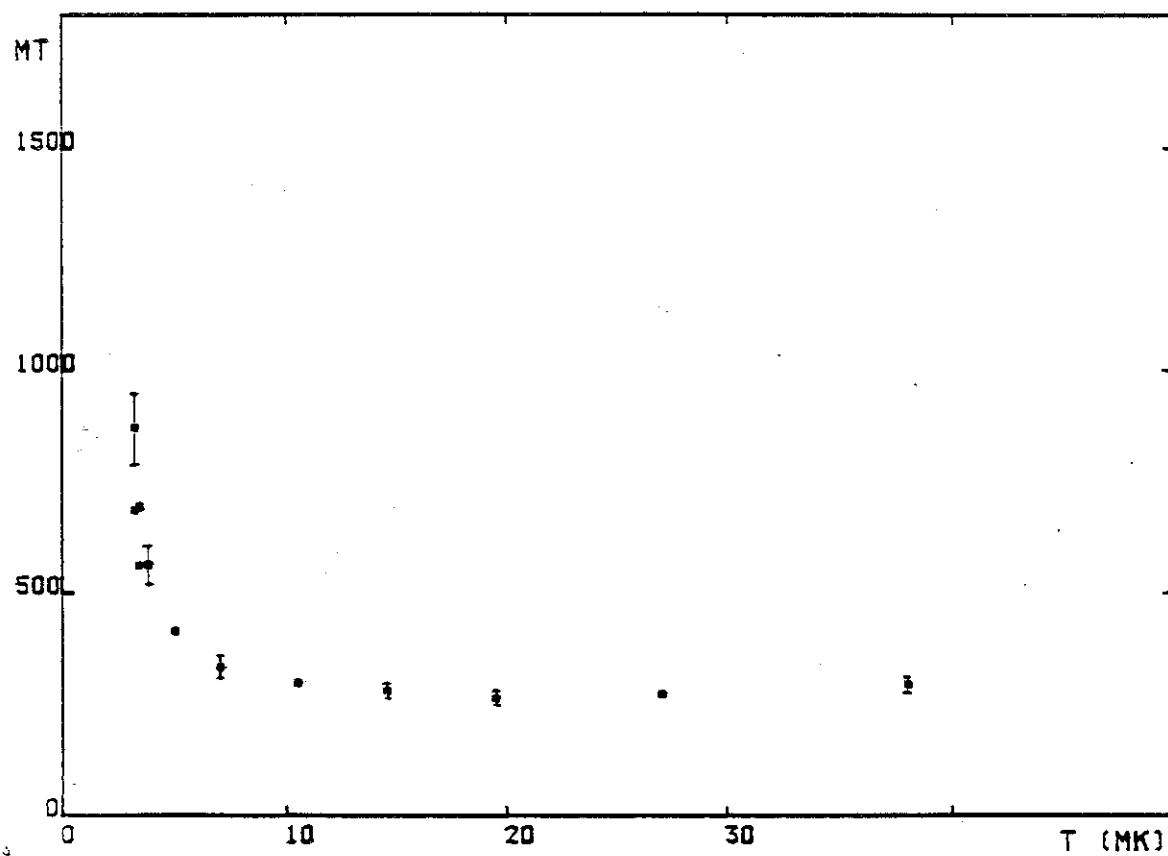


Figure VII-15 Courbe du produit Aimantation par
Temperature de 49.38 cm³ SLP d'Helium 3 adsorbe sur
Grafoil, *(x=2.67)

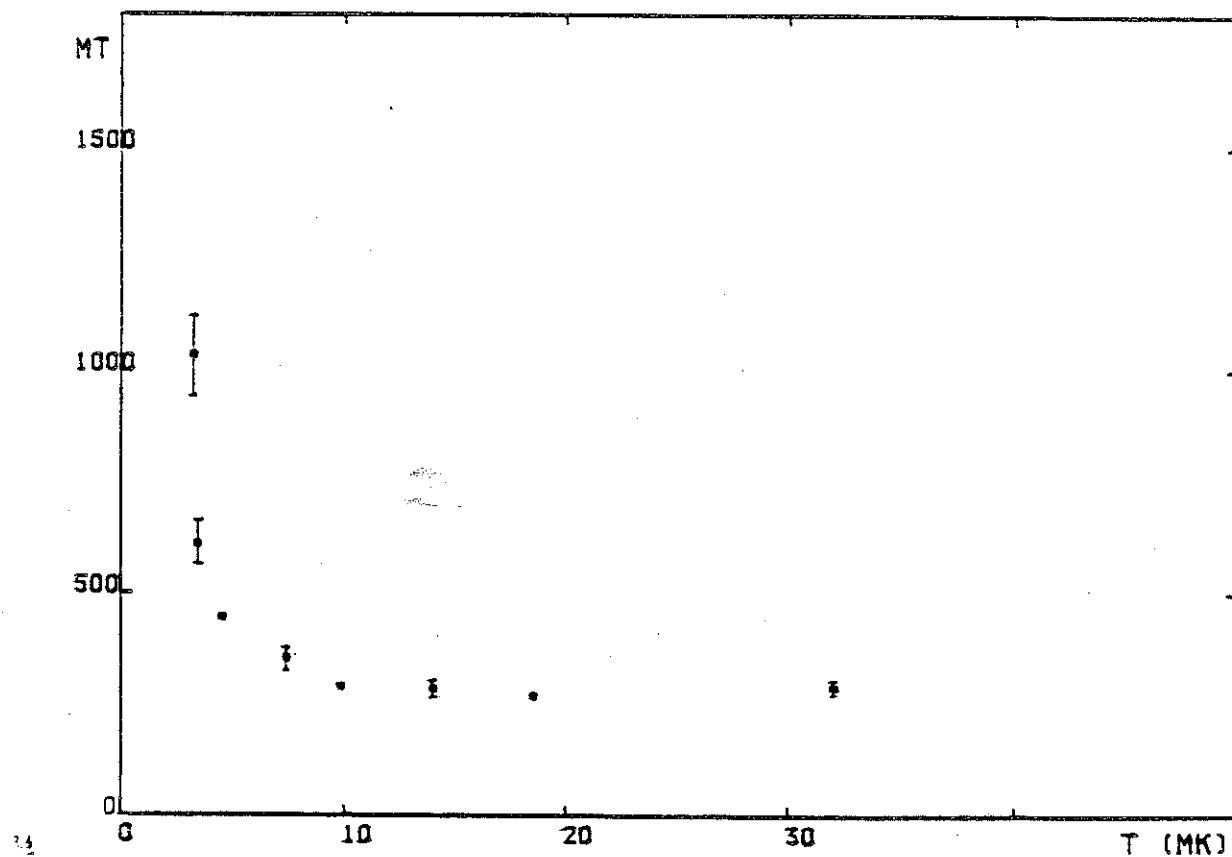


Figure VII-16 Courbe du produit Aimantation par
 Température de 50.65 cm³ STP d'Helium 3 adsorbé sur
 Grafoil. *(x=2.75)

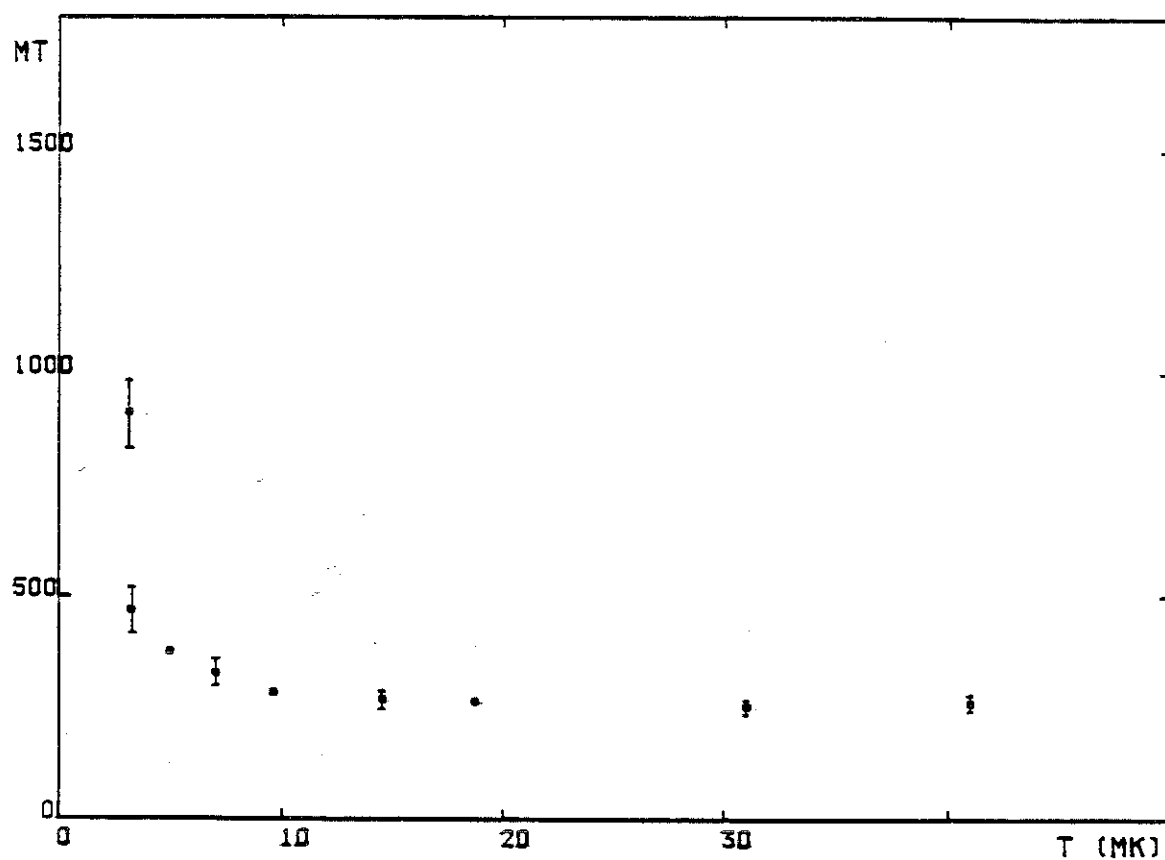


Figure VII-17 Courbe du produit Aimantation par
Temperature de 51.92 cm³ STP d'Helium 3 adsorbe sur
Grafoil. *($\chi=2.84$)

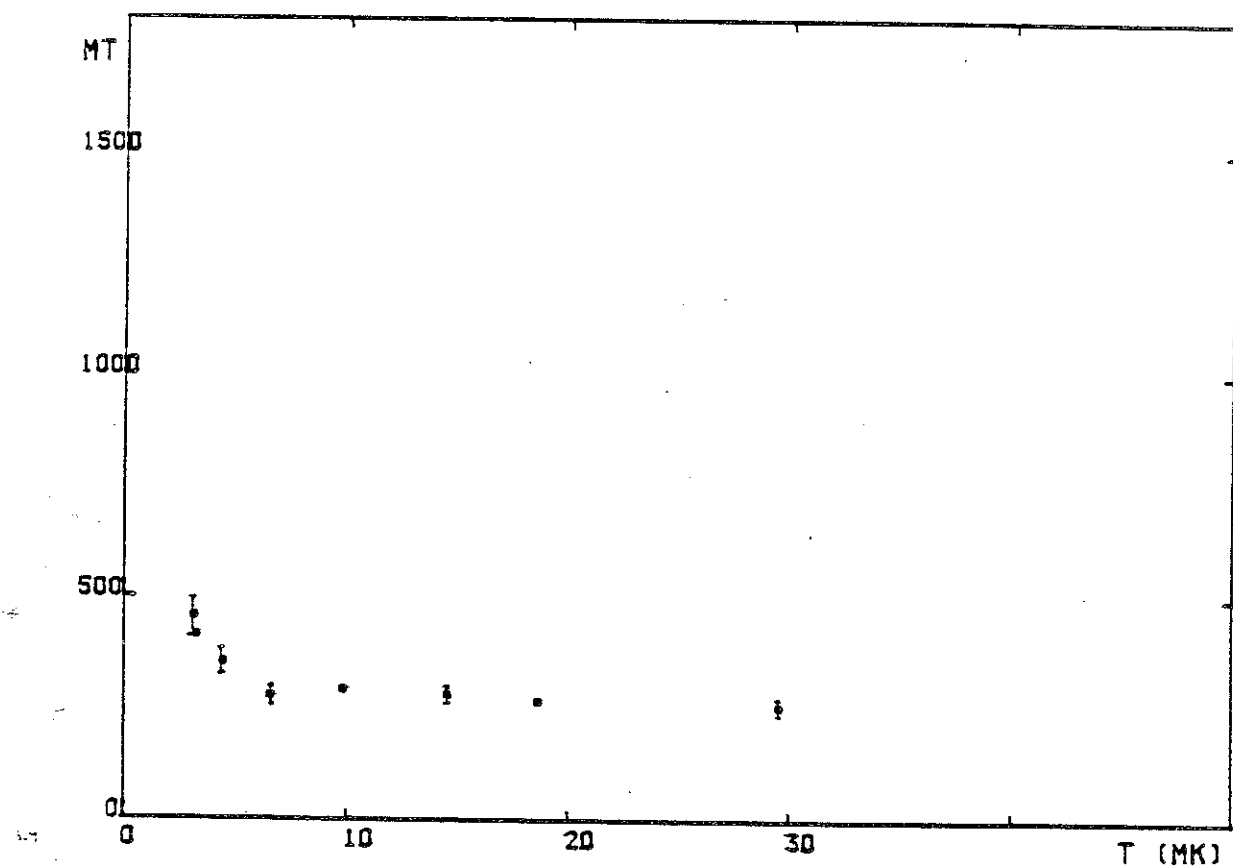


Figure VII-18 Courbe du produit Aimantation par
Température de 54.48 cm^3 STP d'Helium 3 adsorbé sur
Grafoil. $*(x=3.01)$

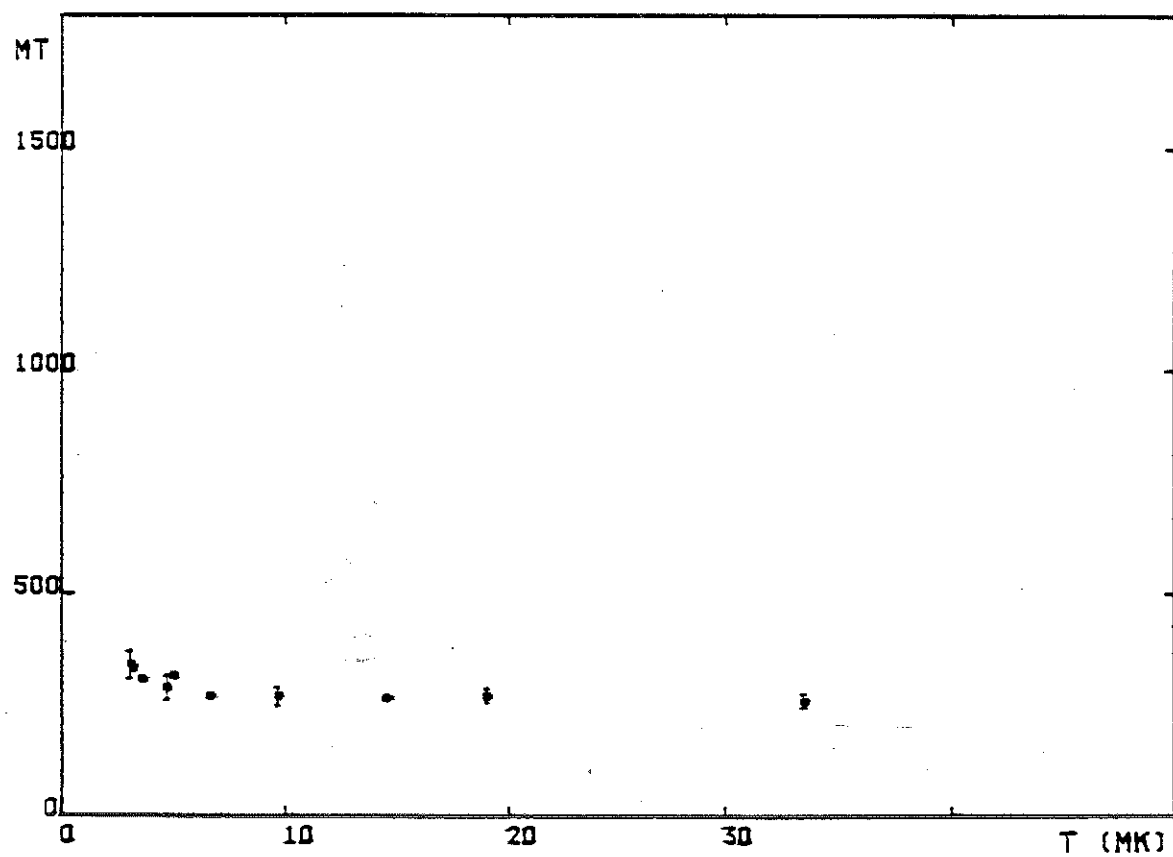


Figure VII-19 Courbe du produit Aimantation par
Temperature de 57.03 cm^3 STP d'Helium 3 adsorbe sur
Grafton. $*(x=3.20)$

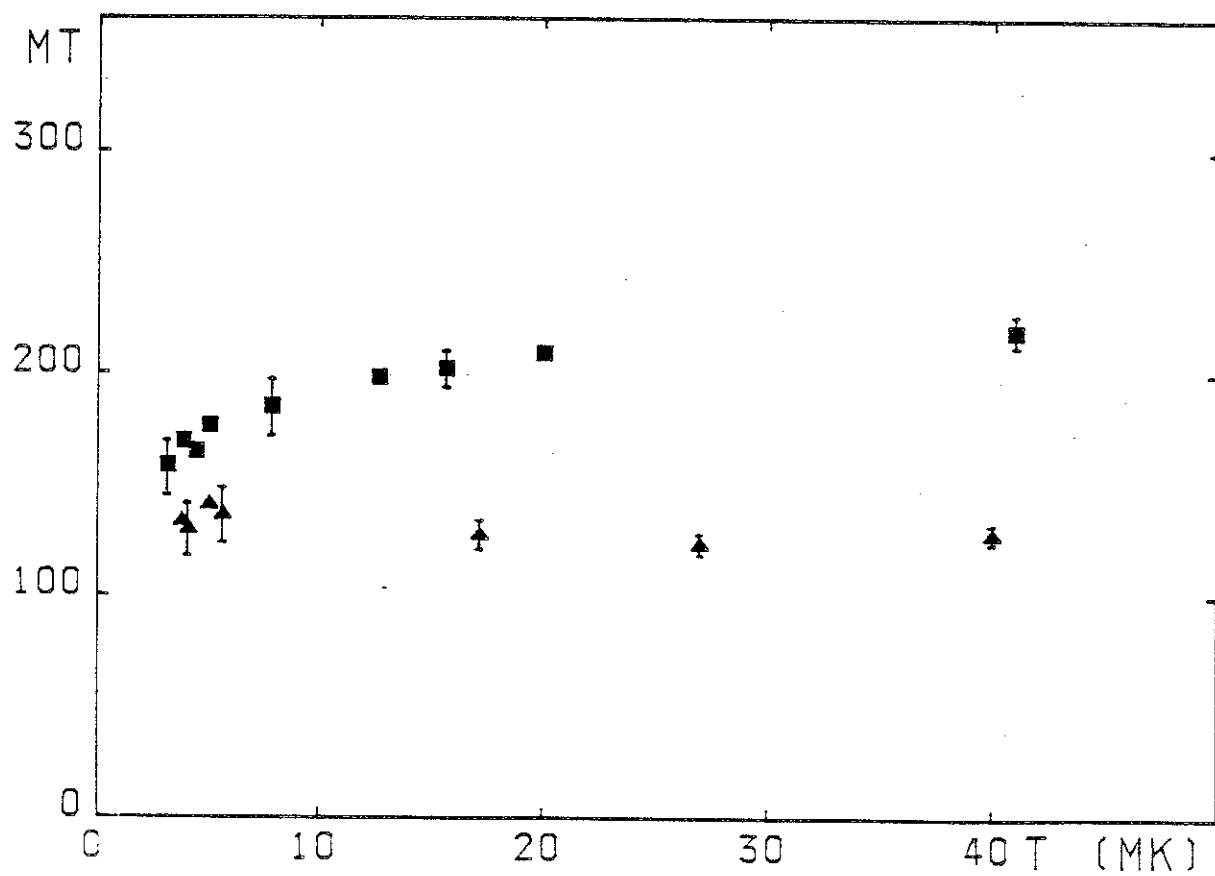


Figure VII-20 Courbe du produit Aimantation par
 Temperature de 22.05 ($\blacktriangle$) et 36.67 ($\blacksquare$) cm^3 STP d'Helium
 3 adsorbe sur Grafoil. $\ast(x=1.0 \text{ et } 1.86)$

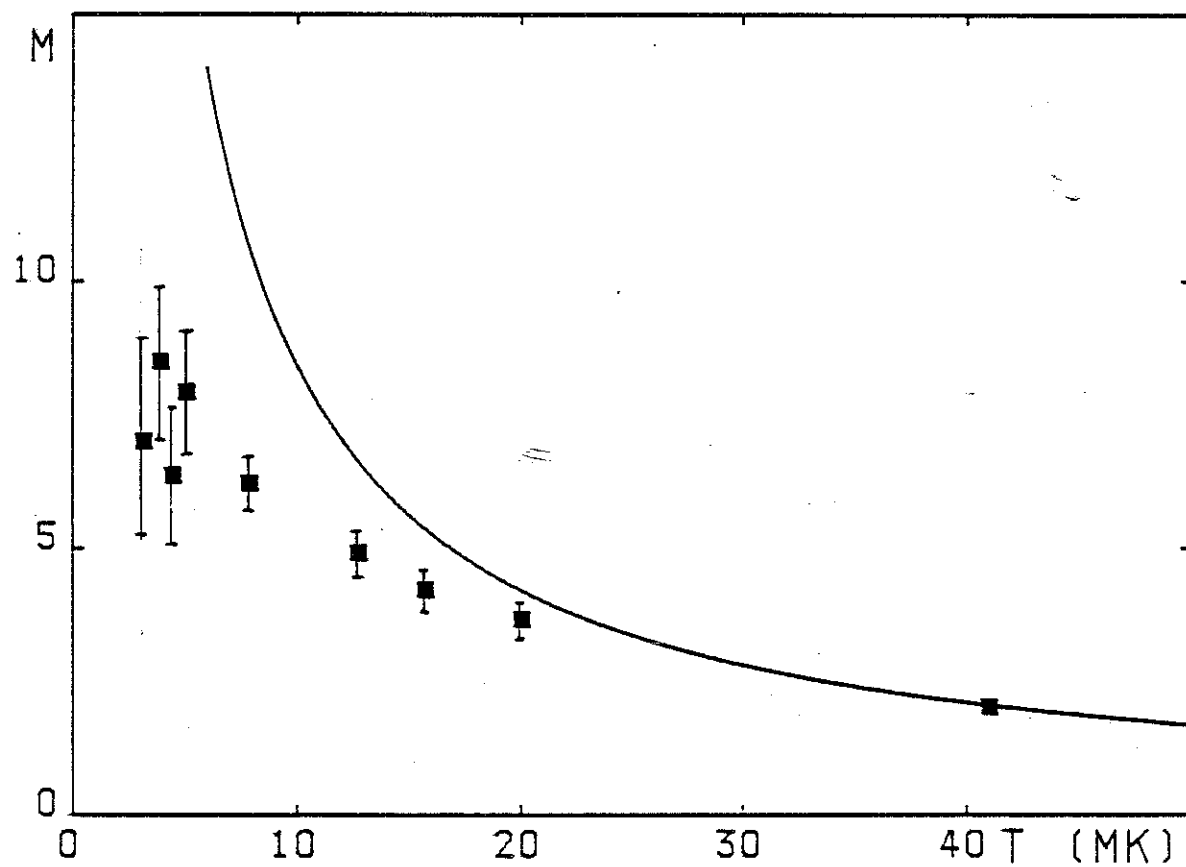


Figure V-21. Aimantation de 1.86 couches d'He 3 adsorbé sur grafoil, après avoir soustrait celle de la première couche. On compare avec la loi de Curie correspondant au nombre de couches présents.

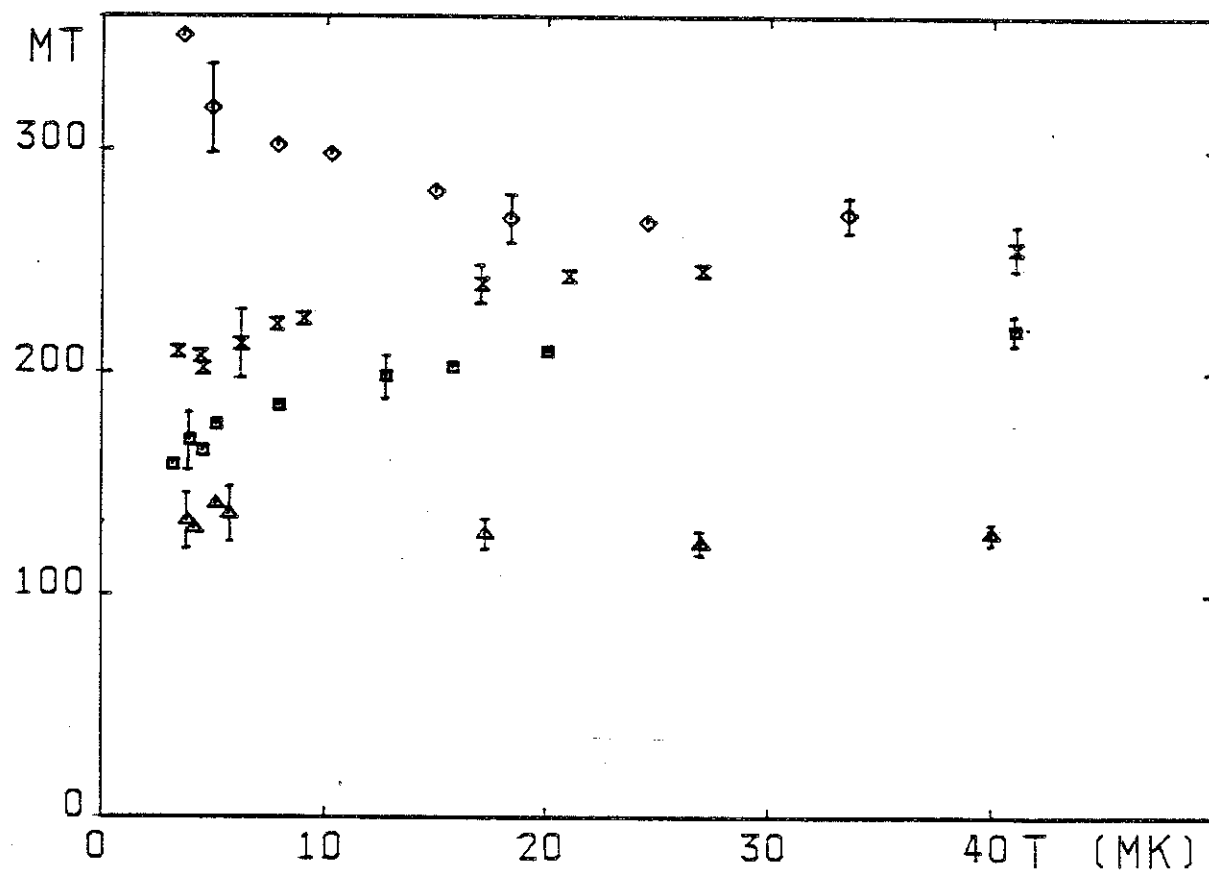


Figure VII-22 Courbe du produit Aimantation par
 Temperature de 22.05 (Δ); 36.67 ($\square$); 41.76 ($\times$) et ($\diamond$)
 44.31 cm³ STP d'Helium 3 adsorbe sur Grafoil. *(x=1.0
 ; 1.86 ; 2.17 ; 2.34)

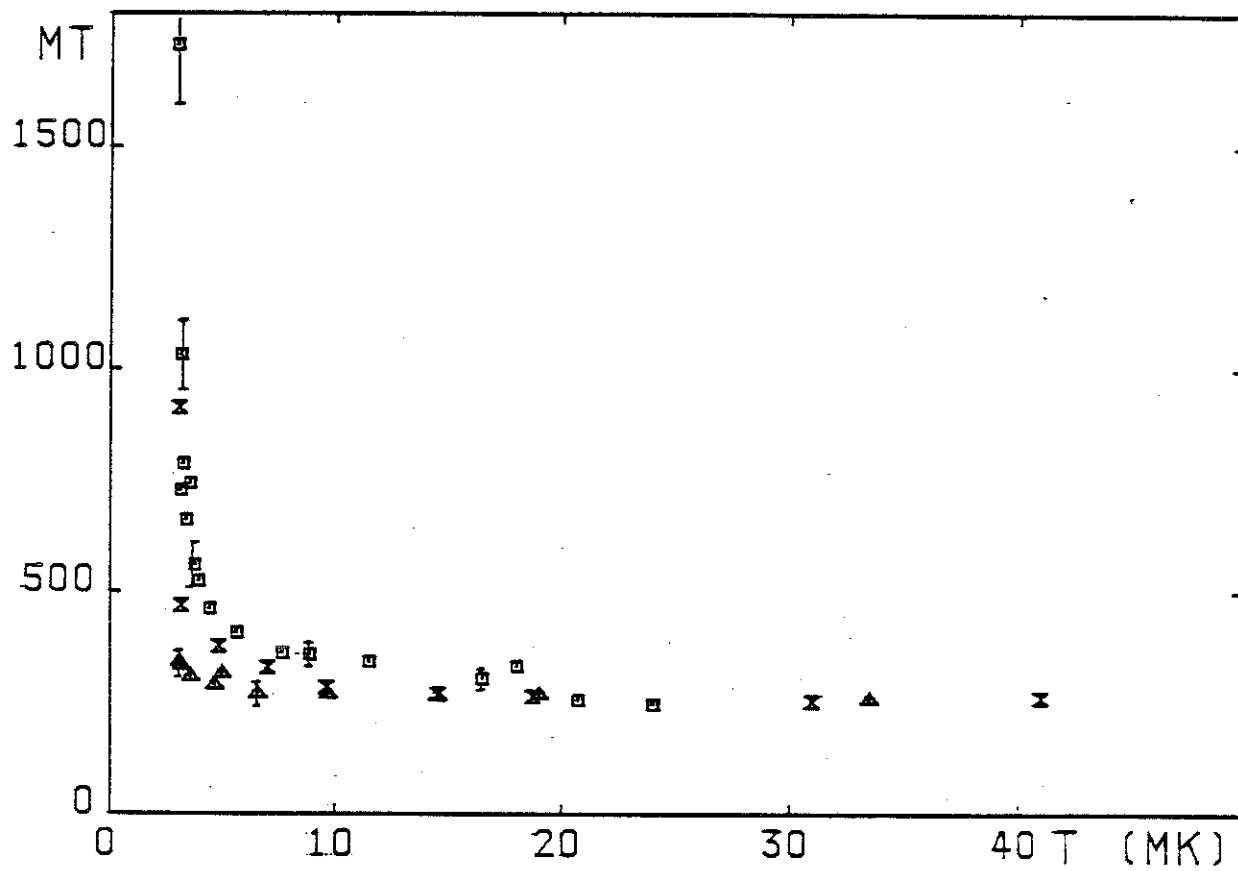


Figure VII-23 Courbe du produit Aimantation par
 Temperature de 46.85 (□) ; 51.92 (X) ; 57.03 (Δ) cm³
 STP d'Helium 3 adsorbe sur Grafoil. *(x=2.51 ; 2.84 ;
 3.20)

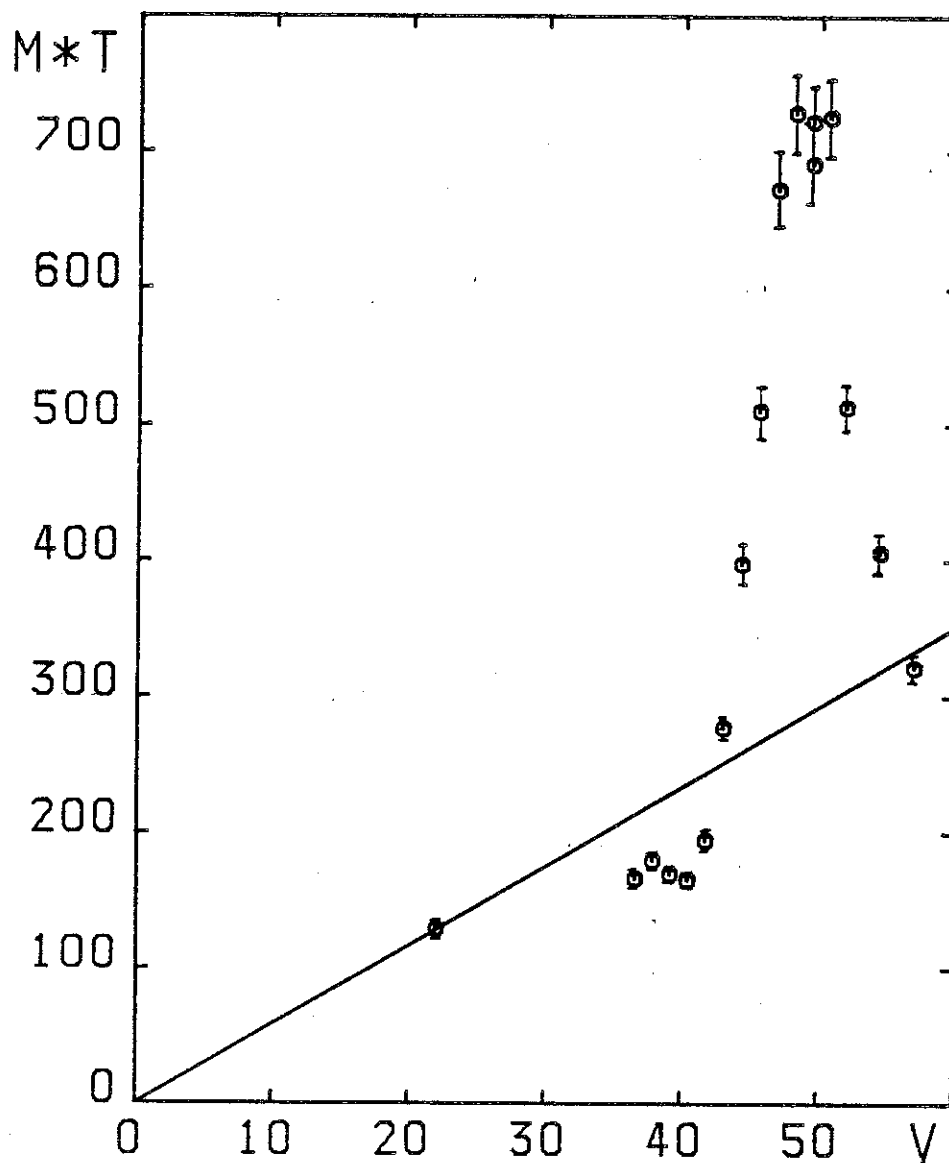


Figure VII-24 . Courbe du produit aimantation par température à 3.2 mK en fonction du volume de gaz introduit. L'aimantation au maximum du pic est très sensible aux variations de température.

La droite correspond à la loi de Curie pour tous les atomes d'He 3 adsorbés.

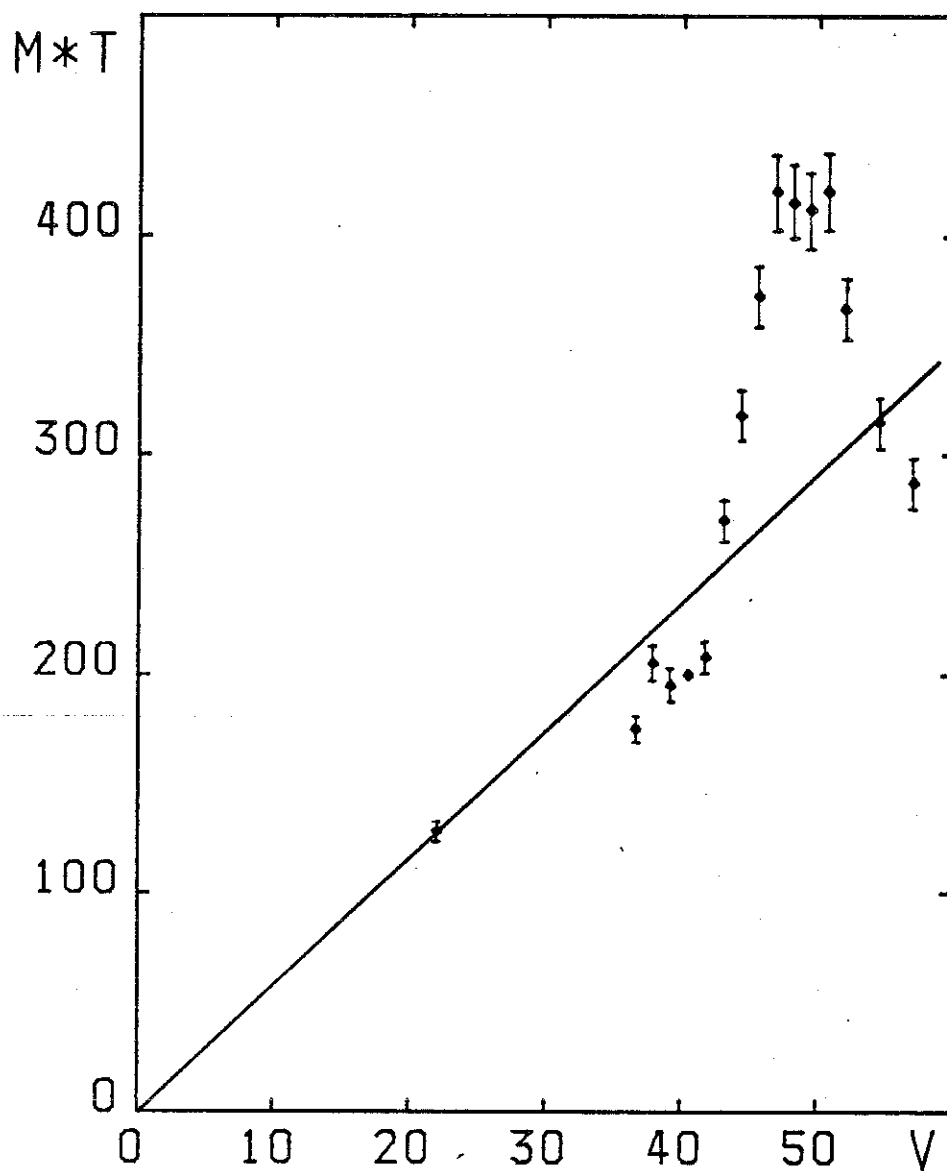


Figure VII-25 . Courbe du produit aimantation par température a 5.0 mK en fonction du volume de gaz introduit.

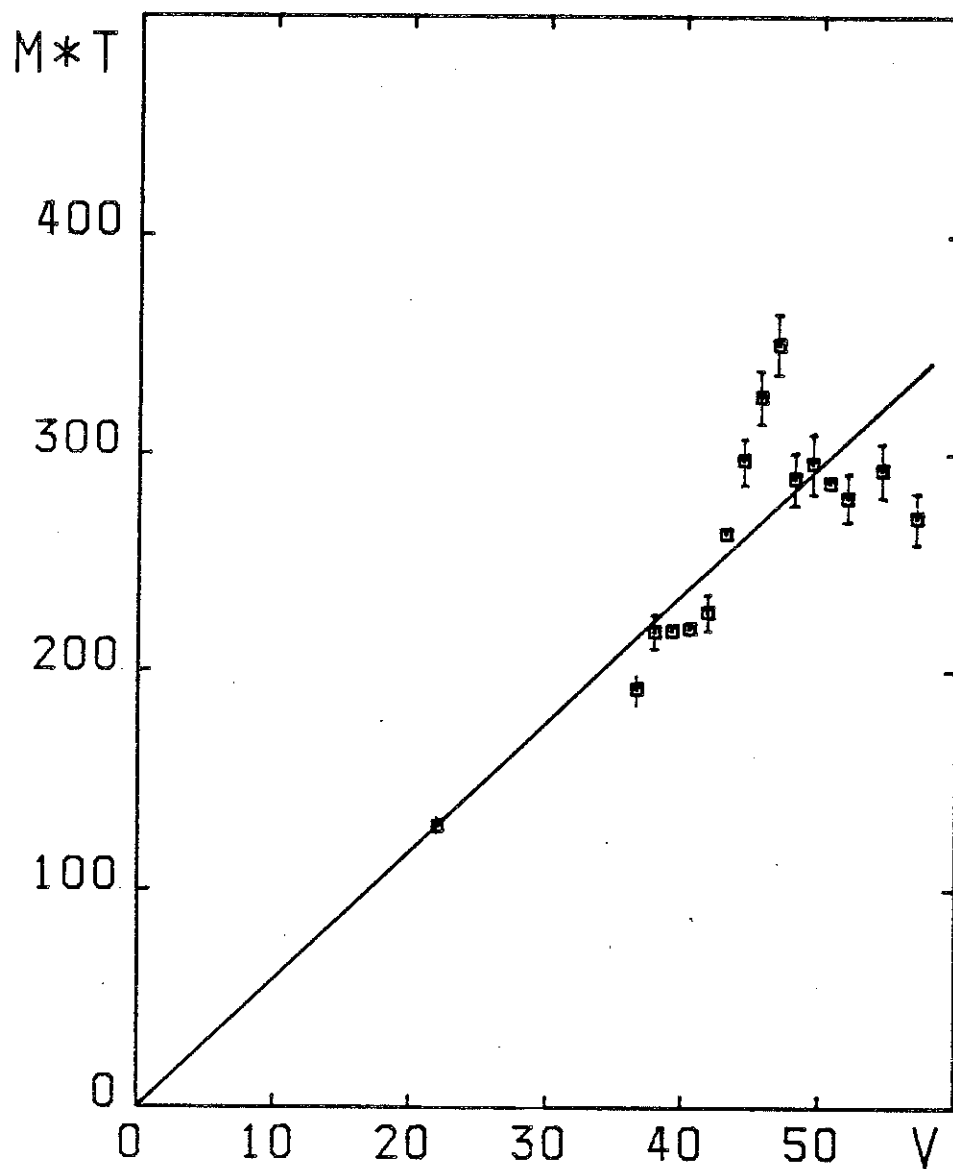


Figure VII-26 . Courbe du produit aimantation par température a 10 mK en fonction du volume de gaz introduit.

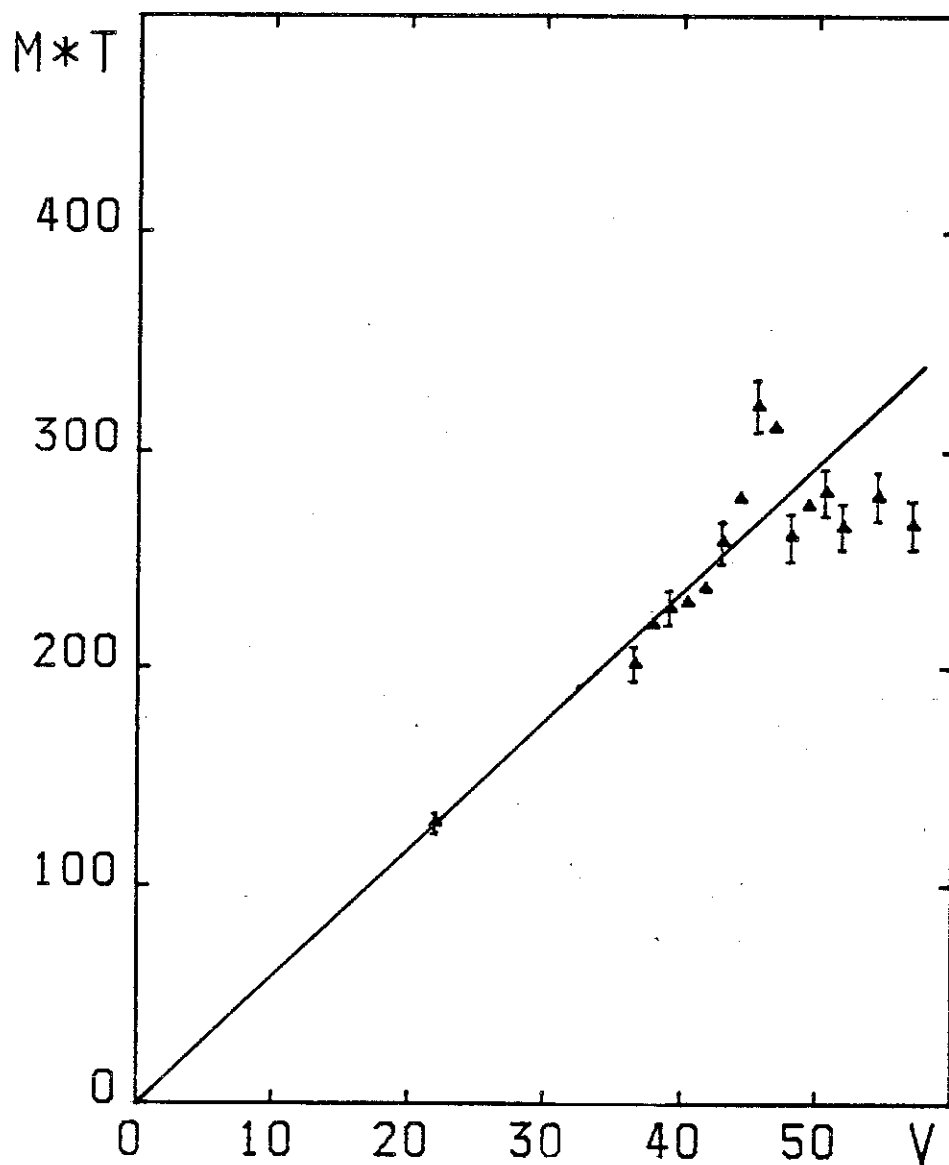


Figure VII-27 . Courbe du produit aimantation par température a 15 mK en fonction du volume de gaz introduit.

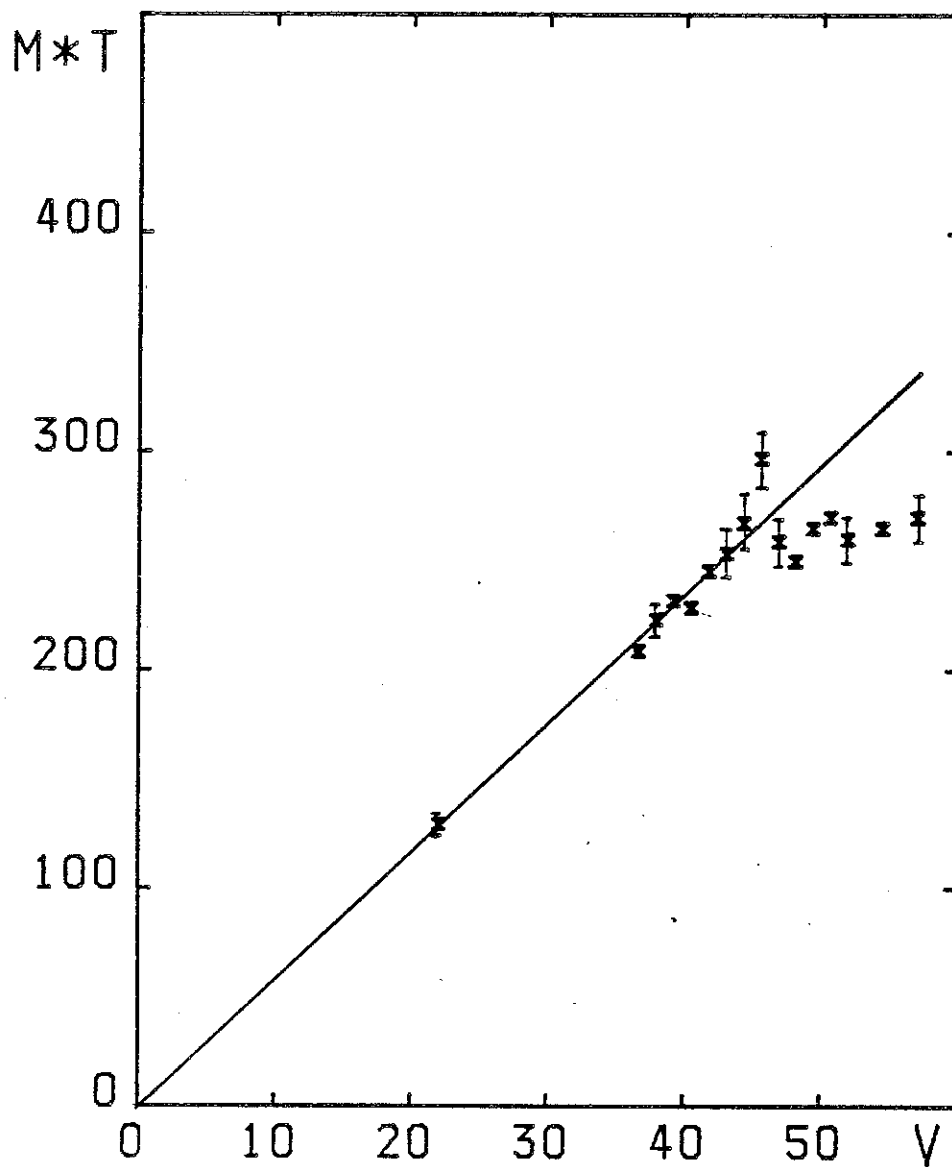


Figure VII-28 . Courbe du produit aimantation par température a 20 mK en fonction du volume de gaz introduit.

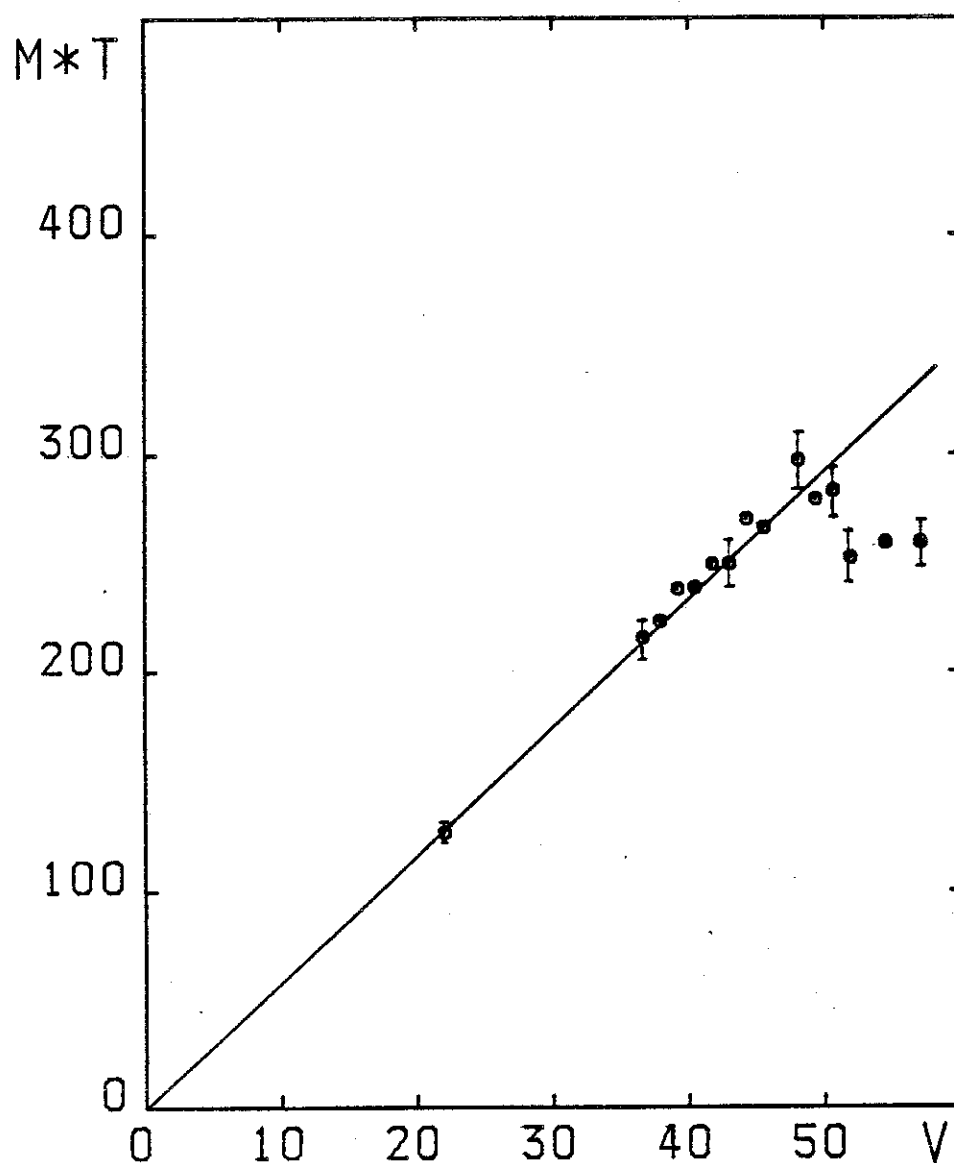


Figure VII-29 . Courbe du produit aimantation par température a 30 mK en fonction du volume de gaz introduit.

Chapitre VIII

Theories du magnetisme de l'He 3

Theories du magnetisme de l'He 3

Les interactions de caractere purement magnetique qui existent entre les atomes d'Helium 3 sont tres faibles. L'interaction dipolaire, qui contient les orientations relatives des spins de façon explicite dans l'Hamiltonien ne produit que des changements d'energie de l'ordre du micro Kelvin. Cependant, la seule hypothese d'un potentiel d'interaction entre les atomes (independant des spins) peut creer une interaction effective entre les moments magnetiques de l'He 3. Cet effet resulte de la statistique de Fermi-Dirac, par laquelle la fonction d'onde d'un ensemble de particules de spin demi entier doit etre antisymetrique, c.a.d., changer de signe lors d'une permutation des coordonnees de deux particules. Un exemple simple qui illustre ce phenomene est le cas de deux fermions qui interagissent par un potentiel $V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$. On peut ecrire la fonction d'onde totale (solution de l'equation de Schroedinger) comme:

$$I = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) (+/-) \Psi_1(\vec{r}_2) \Psi_2(\vec{r}_1))$$

ou Ψ_1 et Ψ_2 correspondent a la partie orbitale des fonctions d'onde des particules 1 et 2.

La valeur moyenne de V dans l'etat fondamental est donnee par $V = A(+/-)J$, ou

$$A = \iint V(r-r') |\Psi_1(\vec{r}_1)|^2 |\Psi_2(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r} d\vec{r}'$$

$$J = \iint V(r-r') \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_1^*(\vec{r}_2) \Psi_2(\vec{r}_2) \Psi_2^*(\vec{r}_1) d\vec{r} d\vec{r}'$$

L'etat de spin doit etre symetrique ($s=0$) lorsque la fonction d'onde orbitale est antisymetrique, et reciproquement. Ainsi, l'orientation des spins est reliee a l'energie potentielle.

Ce phenomene peut etre represente dans l'Hamiltonien par un terme:

$$H_{ech} = -\frac{1}{2}J(1 + \sigma_1 \cdot \sigma_2) = -\frac{1}{2}J(\sigma_{x1}\sigma_{x2} + \sigma_{y1}\sigma_{y2} + \sigma_{z1}\sigma_{z2}),$$

qui ne met en jeu que les coordonnees de spin, la constante J decrivant tous les phenomenes lies aux coordonnees.

Dans un solide, cet Hamiltonien est etendu, mettant en jeu des interactions entre paires d'atomes (Hamiltonien d'Heisenberg):

$$H_{ech} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \sigma_i \cdot \sigma_j,$$

en utilisant comme parametres des constantes $J_1, J_2, \dots$ correspondant aux interactions des premiers voisins, deuxiemes voisins, etc. Cet Hamiltonien peut etre ecrit, en tenant compte de l'identite entre l'operateur $1/2 (1 + \sigma_1 \cdot \sigma_2)$, avec l'operateur de permutation de 2 particules P_{12} comme

$$H_{ech} = J \hat{P}_{12}$$

Dirac (1930) a montre que la forme generale de l'Hamiltonien d'echange est:

$$H_{ech} = \sum_p (-1)^p J_p \hat{P}_p$$

ou les operateurs $\hat{P}_p$ correspondent a toutes permutations des particules (ou de leurs coordonnees), et $(-1)^p$ est la parite de la permutation, egale a 1 pour les permutations paires (c-a-d, decomposables en un nombre pair de permutations de 2 particules) et -1 pour les impaires.

Les operateurs $\hat{P}_p$ peuvent etre exprimes en termes d'operateurs de spin, si l'on decompose la permutation en un nombre fini de transpositions de 2 spins. En tenant compte de l'identite

$$\hat{P}_{ij} = 1/2 (1 + \sigma_i \cdot \sigma_j),$$

on peut developper l'operateur d'echange de 3 particules comme:

$$\hat{P}_{123} = \hat{P}_{13} \hat{P}_{12} = 1/4 (1 + \sigma_1 \cdot \sigma_3)(1 + \sigma_1 \cdot \sigma_2).$$

Il convient de grouper les operateurs P_{123} et P_{321} , qui correspondent a des processus egalement probables et qui ont le meme effet, pour simplifier le calcul. Le resultat est:

$$\hat{P}_{123} + \hat{P}_{321} = 1/2 (1 + \sigma_1 \cdot \sigma_2 + \sigma_1 \cdot \sigma_3 + \sigma_3 \cdot \sigma_2)$$

Les permutations a 3 spins ont, donc, la meme forme que l'Hamiltonien d'Heisenberg. Les permutations a 4 spins, par contre, font intervenir des termes plus complexes, de la forme

$$(\sigma_i \cdot \sigma_j) (\sigma_k \cdot \sigma_l).$$

Les constantes d'echange J_p sont des parametres a priori calculables a partir des premiers principes, a partir du potentiel d'interaction entre particules et leur densite, plutot que des parametres phenomenologiques. Herring (1966) et Thouless (1965) ont propose que dans des systemes denses de particules avec un "coeur dur" (impenetrables), l'echange de deux particules est rendu difficile par la barriere de potentiel constituee par les particules voisines qui ne participent pas a la permutation; dans ce cas, des permutations a plusieurs particules pourraient etre plus frequentes.

Le modele d'echange multiple a ete applique avec succes dans l'analyse de l'He 3 solide (Roger, These, 1980 et Roger, Hetherington et Delrieu 1983). D'une part, un developpement a hautes temperatures a permis de calculer a partir des donnees experimentales, les termes dominants de la serie de termes d'echange. Ces parametres ont a leur tour fourni un diagramme de Phases (fig. VIII-1) en bon accord avec celui presente par l'He 3 solide, notamment sa transition antiferromagnetique a 1 mK en champ nul observee par Halperin (1974) et l'existence d'une phase pseudoferromagnetique a fort champ caracterise par une forte aimantation peu dependante du champ (Godfrin, These 1981).

D'autre part, un calcul microscopique des constantes d'echange de l'He 3

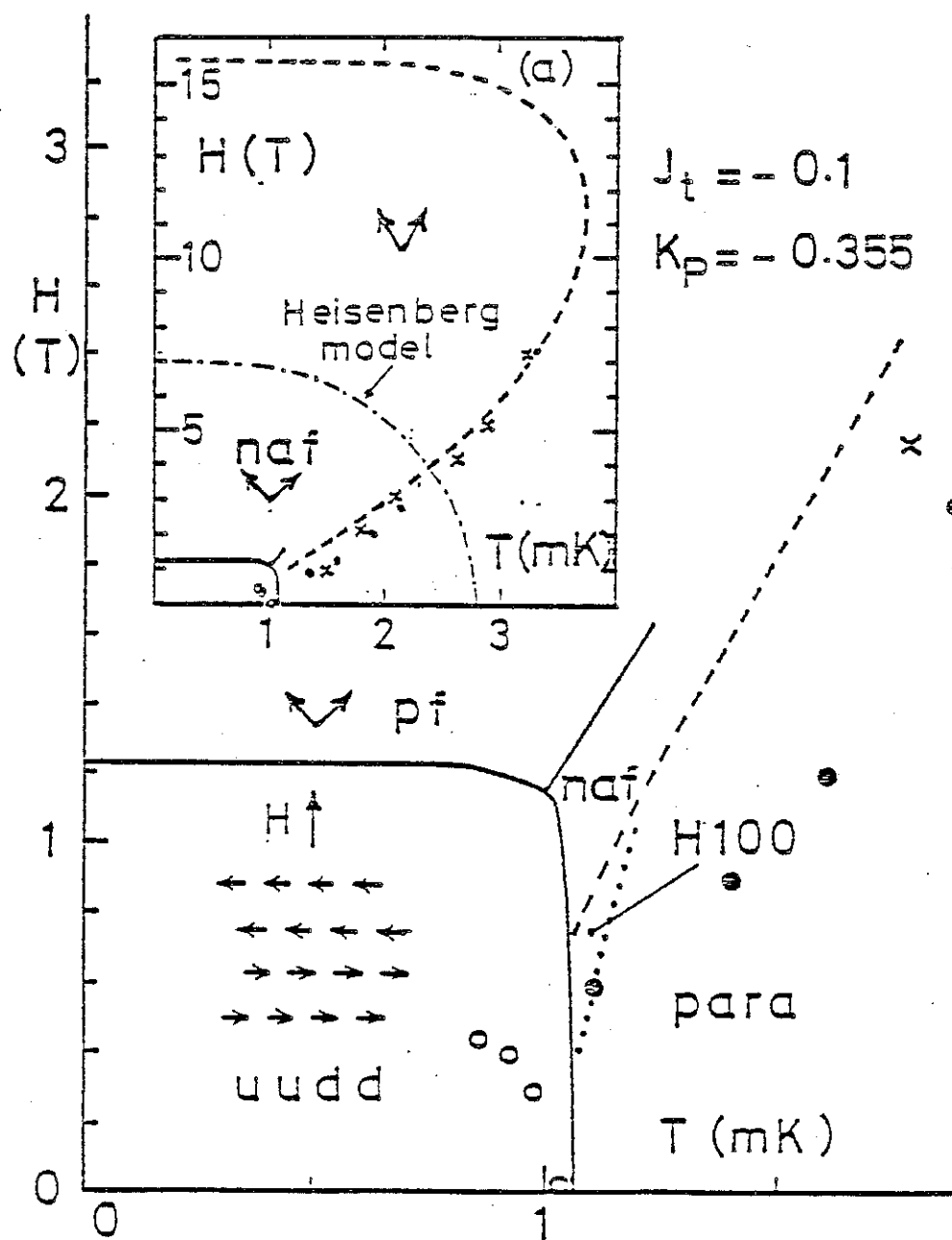


Fig. IV-16 : Modèle d'échange multiple à deux paramètres (J_t et K_p).

Figure VIII-1. Diagramme de phases de $^1\text{He}_3$ solide. Ligne solide: calcul par modèle d'échange multiple.

a été réalisé (Roger, 1984), à partir de l'approximation WKB et du potentiel d'interaction des atomes calculé à partir de la compressibilité de l'He 3. Les constantes d'échange ne peuvent pas être calculées avec une précision suffisante; cependant, l'importance relative des différents processus d'échange est bien déterminée. Ce calcul justifie la prédominance de l'échange à 4 spins, suivi du 3 spins, par rapport aux autres types de permutations dans l'He 3 solide cubique centré.

Ce modèle prévoit également des effets d'échange multiple dans les couches d'He 3 solide adsorbées. Nous décrivons par la suite le modèle d'échange multiple à deux dimensions.

Approximation WKB et échange multiple de l'He 3 à 2D

Dans l'approximation quasi classique, la probabilité de transmission d'une particule à travers une barrière de potentiel $V(x)$ est:

$$T = \exp -1/\hbar \int_a^b (2m(V(x)-E))^{1/2} dx,$$

où l'intervalle (a,b) correspond à la région classiquement interdite.

Cette équation peut se généraliser pour le cas d'un groupe fini de particules qui s'échangent simultanément dans un solide dense:

$$J_p = \exp -1/\hbar \int_{x_1}^{x_p} (2m(V(x)-E))^{1/2} dx,$$

en supposant que la permutation de particules de la configuration x_1 et x_p se fait par des déplacements de le long du chemin classique, appelé dans la littérature "M.P.E.P." (most probable escape path) (Roger 1984).

En utilisant un système de coordonnées curvilignes particulier, reliées au chemin classique, Roger (1984) a représenté le déplacement conjoint des particules par un équivalent unidimensionnel. Le potentiel à intégrer dépend évidemment du potentiel d'interaction entre particules, ainsi que de la

permutation choisie.

Differentes possibilites de permutation sont examinees separement, et leur frequence est calculee par la probabilite de franchissement de la barriere de potentiel effective. Le potentiel utilise pour l'He 3 est la partie repulsive du potentiel de Lennard-Jones, avec $\epsilon = -10.22$ K et $\sigma = 2.556$ Å.

Les permutations les plus importantes sont montrees sur la figure VIII-2 en ordre d'importance decroissante.

Les valeurs de longueur du chemin L et la hauteur de la barriere de potentiel V sont donnees dans chaque cas:

Nombre Partic.	Hauteur V	$\frac{L^2}{\sigma^2}$	$\sqrt{V} L$	Action S
3	41.4	1.10	6.73	8.57
4	44.9	1.28	7.60	9.67
6	35.9	1.63	7.64	9.72
2	52.5	1.30	8.25	10.50
12	65.66	3.08	14.21	18.09

Les frequences d'echange J_p peuvent etre calculees a partir de l'action $S_p = \int \sqrt{V} dx = \sqrt{V} L$ par l'equation du coefficient de transmission de la theorie WKB

$$J_p \propto \exp(-S_p/q),$$

$$\text{ou } S_p = 4/\pi \sqrt{V} L \text{ et } q = \hbar / (8 m \sigma^2 \epsilon)^{1/2} (a/\sigma)^5$$

$$\text{et } \alpha = 5 \times 10^{-2}$$

Le coefficient q rend aux variables leur dimensionalite, supprimees dans les calculs. Les permutations figurent dans le tableau en ordre croissant de valeur de S_p , c-a-d, en ordre decroissant de frequence d'echange. Dans l'approximation de solide dense bidimensionnel cette hierarchie est

indépendante du paramètre de maille a .

Roger (1984) a montré également que cette hiérarchie est peu sensible au type de potentiel entre particules. Pour des potentiels aussi différents que le coulombien et celui de Lennard-Jones, l'échange à 3 particules domine les autres types de permutations, y compris l'échange à 2 particules, traditionnellement supposé être le plus important (modèle de Heisenberg).

D'après Thouless (1965), les permutations d'ordre pair et impair favorisent le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme respectivement. Le processus à 3 particules étant dominant, le modèle prévoit une tendance ferromagnétique pour l'He 3 confiné à 2 dimensions. Cette conclusion s'appuie sur des caractéristiques géométriques, plutôt que sur un type particulier de potentiel.

Roger (1984) a calculé l'énergie J_T , associée à l'échange à trois particules pour l'He 3 à 2 dimensions en fonction du paramètre de réseau a :

$$J_T / K_B = 73 (\sigma^* / a)^{13/2} \exp(-51.7 (\sigma^* / a)^5) \quad [K]$$

ou $\sigma^* = 2.65 \text{ \AA}$. On voit sur la figure (VIII-3) un graphe de cette fonction. Une température d'ordre magnétique $\theta = 3J = 6J_T = 3$ à 6 mK peut être estimée par le modèle pour une densité de $0.076 \text{ atomes/\AA}^2$ (paramètre de réseau $a = 3.9 \text{ \AA}$), valeur correspondant à la solidification de la première couche d'He 3 adsorbée sur le graphite (cf. chapitre II).

On peut espérer des fortes déviations à la loi de Curie dans des mesures de susceptibilité de couches d'He 3 solide 2D de très faibles densités, dues à des effets d'échange multiple.

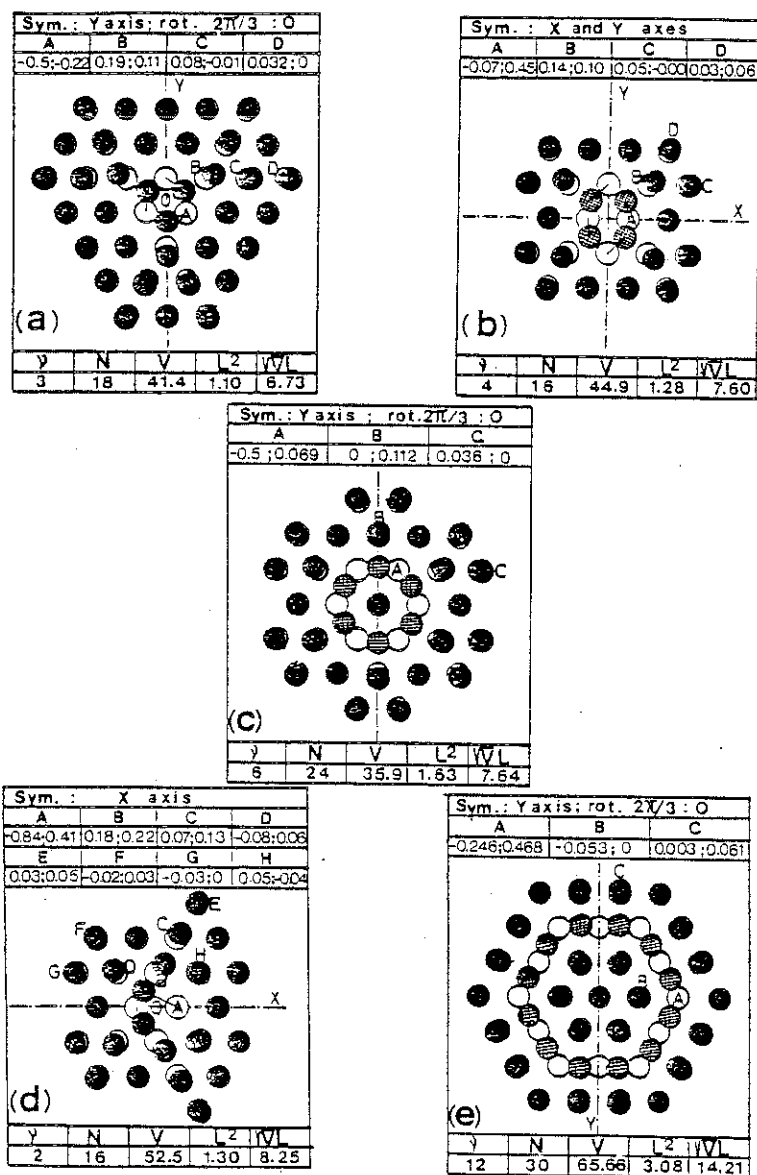


FIG. 1. Multiple-exchange processes in the 2D lattice with $(1/|\rho|)^{1/2}$ potential. The exchange processes are classified (a)–(e) by decreasing order of magnitude. The open circles represent the equilibrium positions. The atom positions in the critical exchange configuration (on the median hyperplane Σ between the two permuted equilibrium configurations) are represented by cross-hatched (exchanging atoms) and solid circles (neighboring atoms). The symmetry elements of the figures are indicated at the upper part with the displacements of the particles in the orthonormal X, Y frame, in units of a (interatomic spacing). Below each figure we give the number v of exchanging particles, the number N of moving atoms, the height $V = V_M$ of the potential barrier, the square of the exchange path half-length L , and the product $\sqrt{V}L$ which determines the exponent in J_F . The unit for L is a , and $V = \sum_{ij} (a/|\rho_{ij}|)^{1/2}$ is dimensionless.

Figure VIII-2. Schema des permutations cycliques utilisees dans les calculs WKB pour l'He 3 solide a 2 dimensions. Les processus sont montres en ordre decroissant d'importance.

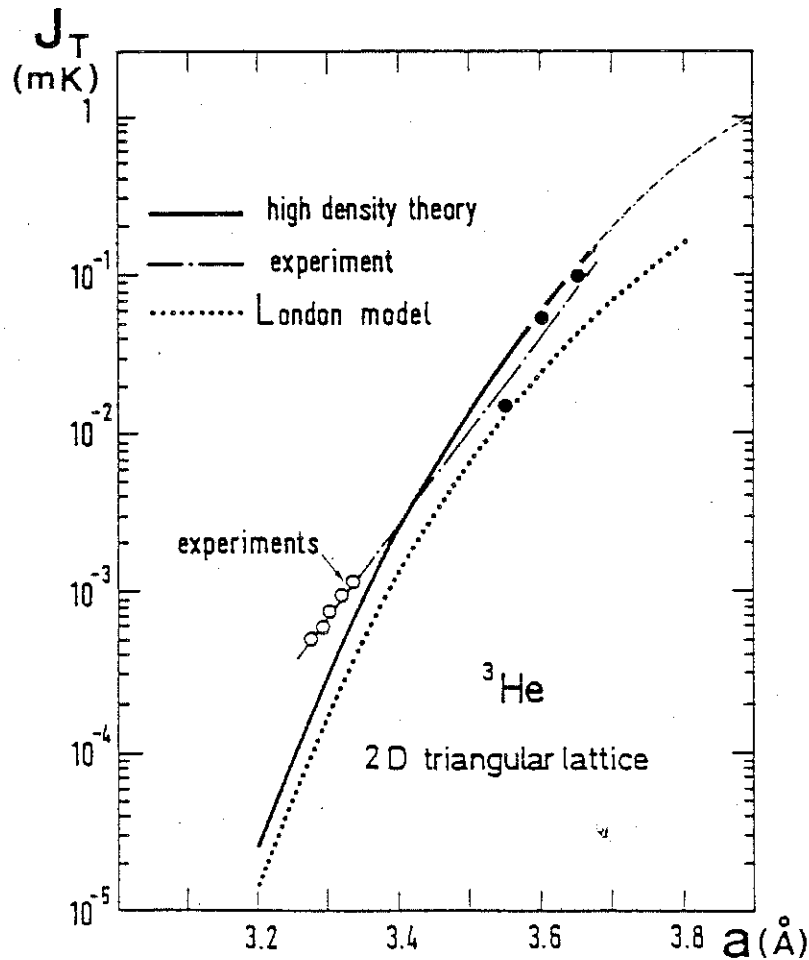


FIG. 15. Comparison of the experimental values of exchange in two dimensions, deduced from nuclear magnetic resonance, to the theoretical predictions. Both sets of points ($\circ$ and $\bullet$) are from Richards (Ref. 36). They are deduced from different relaxation times. They represent J_T within an unknown multiplicative factor of order 1. The solid curve represents the extrapolation to intermediate densities of our high-density series expansion limited to the first terms. The dotted line represents the crude approximation described in Sec. B using the "London model." We must essentially compare the slopes of these curves (the preexponential factors have been crudely estimated).

Figure VIII-3. Constante d'échange à trois particules pour l'He 3 solide à 2 dimensions calculée par la méthode WKB. Une transition ferromagnétique est prévue par le modèle à une température égale à $3 J_T$.

Echange par Lacunes

La presence de lacunes dans un cristal de fermions peut induire un couplage entre les spins. Selon le theoreme de Nagaoka (1966), l'etat fondamental d'un systeme de spins sur un reseau alterne qui contient des lacunes est ferromagnetique. Un reseau alterne est celui pour lequel tous les chemins joignant des premiers voisins comportent un nombre pair de sites.

Sokoloff et Widom (1975, 1976) ont propose une tendance ferromagnetique dans l'He 3 solide massif cubique a corps centre, dont le reseau est alterne.

Heritier et Lederer (1979) ont applique la theorie des polarons crees par les lacunes dans l'He 3 solide bidimensionnel. Ils proposent que dans un hypothetique reseau carre (alterne) bidimensionnel il y aurait une tendance a un ordre ferromagnetique, alors que dans un reseau triangulaire (non alterne) la structure de l'etat fondamental est du type reseau de vortex (figure VIII-4).

La structure observee dans la premiere couche d'He 3 adsorbe sur graphite etant triangulaire, elle aurait selon ce modele une structure de vortex. Une eventuelle deuxieme couche carree serait ferromagnetique.

Iordansky (1980) analyse en detail l'etat fondamental d'un reseau triangulaire (non alterne) et contredit les conclusions de Heritier et Lederer (1979). Il propose un etat fondamental "ferromagnetique non sature", avec une aimantation egale a $1/3$ de l'aimantation a saturation.

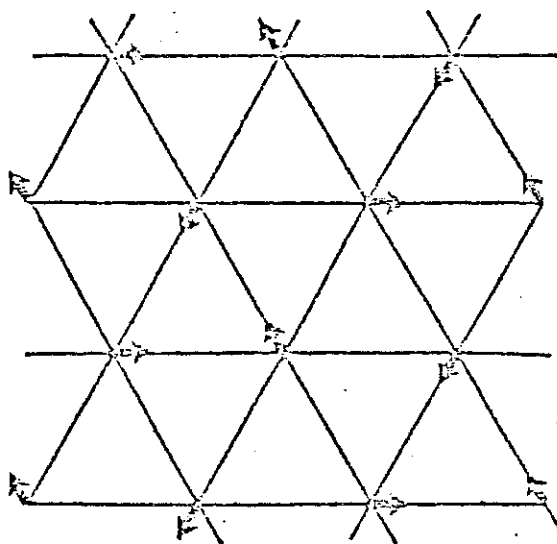


FIG. 1. V_2 spin configuration.

Figure VIII-4. Réseau de vortex de spins bidimensionnel.

Modeles d'echange indirect

Sokoloff et Widom (1977) ont suggere la possibilite d'un couplage entre atomes d'une couche d'He 3 solide via les couches voisines d'He 3 liquide.

Les auteurs reprennent le modele de Rudermann-Kittel (1954), anterieurement utilise dans le cadre du magnetisme electronique pour decrire le magnetisme des terres rares (voir p/ exemple Rado et Suhl 1965 et Mattis 1981). Dans le modele de Rudermann-Kittel, des spins electroniques localises interagissent en polarisant localement les spins des electrons de conduction (delocalises). Les electrons, en tant que liquide de Fermi, repondent avec une longueur d'onde caracteristique $1/K_F$, ce qui donne lieu a des oscillations d'une portee de plusieurs distances interatomiques.

Dans le modele propose, les atomes d'He 3 du liquide jouent le role de "mer de spins" delocalises, capable de produire une interaction a longue portee entre les atomes du solide.

Heritier (1979) a propose un modele d'echange indirect par le liquide, prevoyant une interaction de nature antiferromagnetique entre les atomes de la couche solide. Dans ce modele, un atome du solide est emis dans le liquide, laissant une lacune qui se deplace par effet tunnel puis est remplie par un atome du liquide.

Jichu et Kuroda (1982) ont analyse le probleme de l'echange indirect de facon plus detaillee le processus decrit par Heritier est implicitement tenu en compte dans ce modele, mais semble n'apporter qu'une faible contribution (de signe oppose) aux interactions dominantes.

Ces auteurs proposent deux differents types de processus par lesquels un couplage peut avoir lieu:

1) Echange a 3 spins via le liquide, du type echange indirect RKKY, ou un spin du liquide participe a l'interaction de deux spins du solide.

2) Echange de 2 particules du solide, effectue a travers des etats non occupees (etats de trou) du liquide.

Ils ont egalement realise un calcul des constantes d'echange $J^{(1)}$ et $J^{(2)}$ correspondant a ces deux processus, en utilisant un potentiel simplifie et des valeurs plausibles des parametres de la theorie. Dans leur

approximation, le processus RKKY (3 particules), avec une tendance ferromagnetique domine l'echange via les etats de trou du liquide ($J^{(1)} > J^{(2)}$).

Les calculs sont effectues pour le cas d'une couche solide fortement liee au substrat (monocouche dense de He 3 sur graphite) en contact avec du liquide 3D.

Les valeurs de $J^{(1)}$ (correspondant a l'interaction RKKY) obtenues vont de 0.018 a 3 mK suivant les parametres Δ et β , dans l'approximation de premiers voisins:

$\Delta(K)$	$\beta(\text{\AA}^{-2})$	$J^{(2)}(\mu K)$	$J^{(1)}(mK)$
60	2.0	-0.01	0.199
60	1.5	-0.07	0.152
60	1.0	-0.29	0.089
60	0.5	-0.75	0.018
30	2.0	-3.67	3.184
30	1.5	-17.01	2.431
30	1.0	-73.01	1.416
30	0.5	-191.50	0.280

La constante Δ est egale a l'energie de liaison de la monocouche au substrat (en degres Kelvin) et la constante $1/\beta^2$ est egale a la portee des fonctions d'onde des etats localises.

Le potentiel choisi est $U(r) = U_0 \delta(z)$, alors que les fonctions d'onde sont de la forme

$$w(\vec{r} - \vec{R}_i) = v(\vec{r}_{//} - \vec{R}_{i//}) u(z)$$

$$\phi_k(\vec{r}) = \Psi_k(\vec{r}_{//}) \Psi(z)$$

ou w correspond aux etats localises et ϕ_k aux etats du liquide.

La partie dependant de z peut etre calculee par la methode de Hartree-Fock:

$$u(z) = \sqrt{2\alpha} \exp(-\alpha z)$$

$$\varphi_K(z) = \sqrt{2/L} (\sin K_z z - (K_z/\alpha) \cos K_z z),$$

ou $\alpha = m U_0/L$ est la taille du système le long de la direction z et K_z est la composante z du vecteur d'onde K .

La partie de la fonction d'onde parallèle au substrat a été choisie de la forme:

$$v(\vec{r}_\parallel - \vec{R}_\lambda) = \sqrt{\beta/\pi} \exp\left\{\frac{\beta}{2} (\vec{r}_\parallel - \vec{R}_\lambda)^2\right\}$$

$$\Psi_K(\vec{r}_\parallel) = (1/\sqrt{A}) \exp\{i(\vec{K}_\parallel, \vec{r}_\parallel)\},$$

ou A est la surface du substrat et B a été défini précédemment.

L'expression finale obtenue par Jichu et Kuroda pour $J^{(1)}$ est:

$$J_{\lambda\gamma}^{(1)} = 4 \left(\frac{K_F}{\pi a} \right)^4 \frac{V_0^2}{\epsilon_F R_{\lambda\gamma}^6} \exp\left(-2 \frac{K_F^2}{B}\right) F(K_F R_{\lambda\gamma})$$

$$\text{ou } F(z) = \int_0^{\pi/2} d\theta \cos 2\theta \int_0^z dx x J_2(x) \sin(x \cos \theta),$$

ou J_2 est la fonction de Bessel de deuxième ordre et ϵ_F est l'énergie de Fermi du liquide.

Le signe de $J^{(1)}$ est déterminé par $F(K_F R_{\lambda\gamma})$, et sa portée est modulée par le facteur $R_{\lambda\gamma}^{-6}$. On montre sur la figure VIII-5, le comportement de la fonction F/R^6 . On voit que, à moins d'une région faiblement négative pour des distances R supérieures à $3.4/K_F$, la constante d'échange $J^{(1)}$ est positive.

La constante d'échange $J^{(2)}$ est donnée par:

$$J_{\lambda\gamma}^{(2)} = -512 \left(\frac{dV}{dR_{\lambda\gamma}} \right) \frac{g}{(\alpha R_{\lambda\gamma}) \beta \Delta} G(K_F R_{\lambda\gamma}; \beta, R_{\lambda\gamma}),$$

$$\text{ou } G(z; \beta, R_{\lambda\gamma}) = \int_z^\infty dx J_2(x) \exp\left(-\frac{x^2}{\beta R_{\lambda\gamma}^2}\right).$$

Les valeurs montrées dans le tableau correspondent à une approximation de

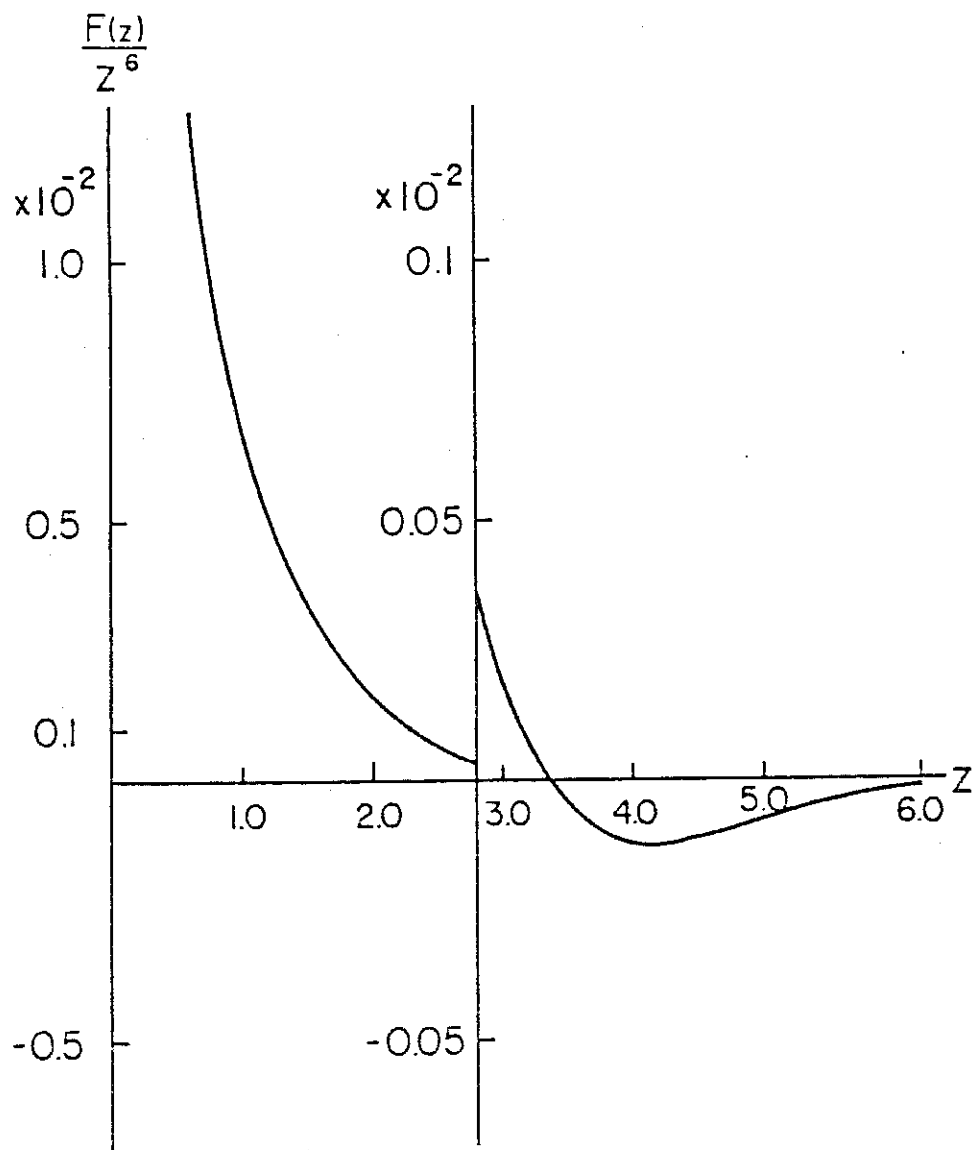


Fig. 1. $F(z)/z^6$ as a function of z . The vertical scale is changed by a factor of 10 for $z > 2.8$. The function approaches zero monotonically for a large z .

Figure VIII-5. Fonction F/R^6 , qui caractérise l'interaction des atomes d'une couche d'He 3 solide via le liquide.

premiers voisins, avec $R=3.3 \text{ \AA}$ et $K=0.9 \text{ \AA}^{-1}$ (correspondant à $K_R=2.97$). La constante $J^{(1)}$ domine $J^{(2)}$ dans la gamme de paramètres mises en jeu dans les calculs. Cependant, les constantes d'échange étant très sensibles au degré de localisation du réseau, déterminé par α et β , la hiérarchie pourrait même s'inverser pour des valeurs de α et β plus petites.

Mullin et Landesman (1980) ont considéré le cas d'une couche solide dense (première couche de He 3 adsorbé sur le graphite) couverte d'une petite fraction de deuxième couche, dans le but d'expliquer les résultats expérimentaux (T_2) de Sussex et Tokyo (cf. chapitre V).

Ils déduisent une fréquence d'échange $\tilde{J}_{12}$ qui est réduite par rapport à la fréquence d'échange "nue" J_{12} d'un facteur J_{12}/w ou w est l'énergie cinétique des atomes d'He 3 en deuxième couche.

Cet effet de retrecissement par le mouvement conduit à l'expression

$$\tilde{J}_{12} = (J_{12})^2 / w$$

Ce modèle requiert des valeurs anormalement grandes pour J_{12} ($\approx 600 J_{11}$, où J_{11} est la fréquence d'échange dans la première couche) et $m^* \approx 30 m_3$ (masse effective d'un atome en deuxième couche).

Ces auteurs, très critiques par rapport à leurs propres résultats, soulignent pourtant la possibilité d'un échange multiple (triplicé, mettant en jeu un atome du liquide) pouvant être supérieur à J_{11} .

Theorie du liquide de Fermi

Une description phenomenologique de l'He 3 liquide est fournie par le modele de Landau, pour les liquides de Fermi (voir par exemple Wilks, 1967 ou Armitage et Farquar, 1965).

Cette description reprend la structure des niveaux d'energie du gaz de Fermi, et suppose que les interactions entre particules ne detruisent pas sa topologie: on peut etablir une relation biunivoque entre les niveaux des particules non interagissantes et leurs homologues deplacees par la presence des interactions.

L'interaction entre particules fait disparaitre l'indépendance des energies des differents niveaux. Les niveaux sont occupes par des "particules" effectives, les quasiparticules, dont la masse est renormalisee par les interactions.

La distribution statistique des quasiparticules en niveaux d'energie a la meme forme fonctionnelle que dans le gaz de Fermi

$$n(\epsilon) = \left\{ \exp((\epsilon - \mu)/(K_B T)) + 1 \right\}^{-1},$$

mais l'energie depend elle meme de l'occupation des etats.

A une temperature finie, l'energie d'un niveau peut etre decrite comme une fonctionnelle

$$\epsilon(\vec{p}) = \epsilon_0(\vec{p}) + \int f(\vec{p}, \vec{p}') \delta n'(\vec{p}') d\vec{p}'$$

$$\text{ou } f(\vec{p}, \vec{p}') = \frac{\partial^2 U}{\partial n(\vec{p}) \partial n'(\vec{p})}$$

ou $n'(\vec{p})$ est la deviation par rapport a la distribution a $T=0$, ou $\epsilon(p) = \epsilon_0(\vec{p})$.

En introduisant les variables de spin, avec l'hypothese que leur contribution provient de l'echange, et supposant que les etats concernes se trouvent au voisinage de la surface de Fermi ($|\vec{p}| \sim |\vec{p}'| \sim p_F$), la fonction d'interaction prend la forme

$$(\vec{p}, \vec{p}', \vec{p}, \vec{p}') = f(\theta) + \xi(\theta) \vec{p} \cdot \vec{p}',$$

ou θ est l'angle entre $\vec{p}$ et $\vec{p}'$.

Les fonctions F et G sont définies par les expressions:

$$F(\theta) = (d\tau/d\epsilon)_0 f(\theta)$$

$$G(\theta) = (d\tau/d\epsilon)_0 \xi(\theta)$$

ou $(d\tau/d\epsilon)_0$ est la densité d'états au niveau de Fermi.

Ces fonctions peuvent être développées en polynômes de Legendre:

$$F = F_0 + F_1 \cos \theta + F_2 (3 \cos^2 \theta - 1)/2 + \dots$$

$$G = G_0 + G_1 \cos \theta + \dots$$

Les premiers termes de cette série, F_0 , F_1 , G_0 et G_1 , qui peuvent être calculés à partir des propriétés physiques de l'He 3 liquide, décrivent assez correctement son comportement. Ils peuvent être reliés aux données expérimentales par les expressions:

$$C = (m^*/m) C_g$$

$$m^*/m = 1 + 1/3 F_1$$

$$c^2 = c_g^2 (1 + F_0) / (1 + 1/3 F_1)$$

$$\chi = (m^*/m) (1 + 1/4 G_0)^{-1} \chi_g,$$

où l'indice "g" indique une propriété de gaz parfait.

Pour l'He 3 liquide à la pression de vapeur saturante, $m^*/m = 2.9$; $F_0 = 9.6$; $F_1 = 5.6$ et $G_0 = -2.7$.

Le formalisme de la théorie de Landau est appliqué au cas bidimensionnel

par Havens-Sacco et Widom (1980). Les fonctions angulaires appropriées pour le développement en série sont simplifiées. Celles-ci sont écrites comme une somme de termes:

$$A_m \cos (m \theta).$$

Les auteurs ont calculé les paramètres F_0 , G_0 et F_1 pour un liquide bidimensionnel dans l'approximation de cœur dur. Le résultat a été comparé aux mesures de Owers-Bradley et al (1978) (fig. VIII-6). La susceptibilité est bien décrite par la théorie du liquide de Fermi bidimensionnel dans ce cas précis.

Il serait intéressant de disposer de mesures à différentes densités et dans une gamme plus étendue de températures afin d'effectuer une comparaison plus précise avec la théorie, ainsi qu'avec les résultats à trois dimensions.

Modèles microscopiques pour le liquide

L'He 3 liquide massif a une aimantation supérieure à celle calculée pour un gaz de Fermi. On peut, par une approche microscopique expliquer l'origine physique du renforcement du magnétisme de Fermions en interaction en supposant une répulsion de courte portée, représentée de façon simplifiée par un potentiel d'interaction de contact (Herring 1966).

Cela peut se faire selon deux approches différentes: celles de Stoner et de Hubbard. Dans l'approche de Stoner, les fonctions d'onde de base utilisées pour décrire le système sont des ondes planes. L'interaction de contact s'exprime comme:

$$H_{int} = I \int d\vec{x} \, n_{\uparrow}(\vec{x}) \, n_{\downarrow}(\vec{x}) \, (\vec{x} - \vec{x}'),$$

ou $n_{\uparrow}(\vec{x}) = \Psi_{\uparrow}^{\dagger}(\vec{x}) \, \Psi_{\uparrow}(\vec{x})$ est l'opérateur densité de "spin up".

Dans l'approche de Hubbard, du type "tight binding" l'interaction de contact s'exprime comme

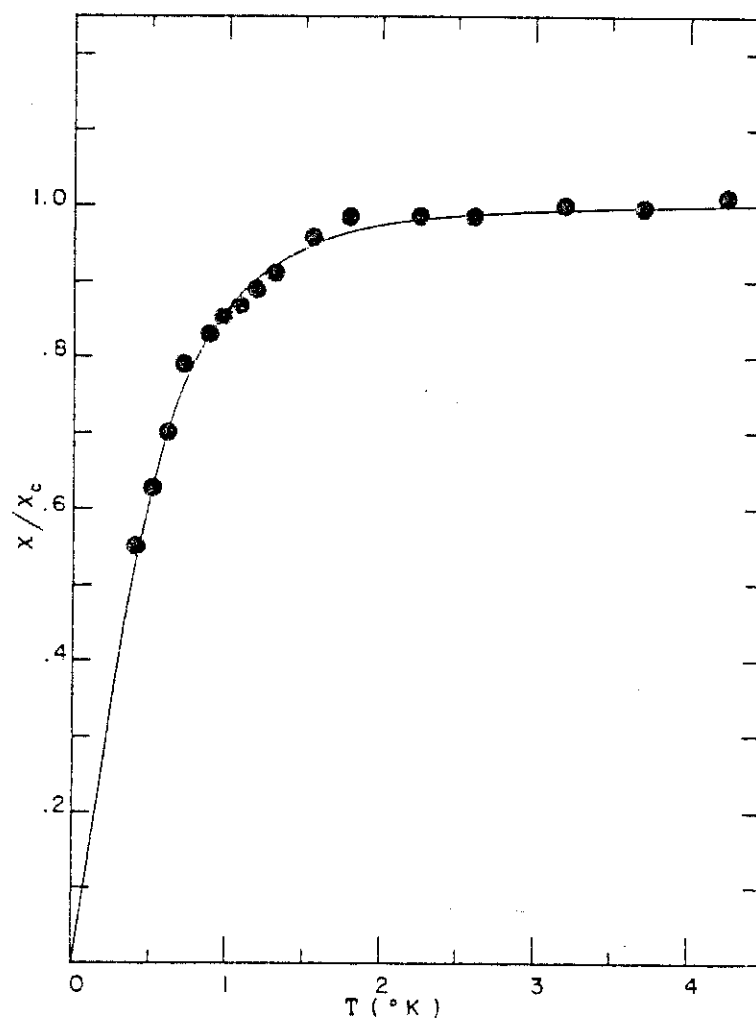


Fig. 1. The ratio of the magnetic susceptibility to the Curie susceptibility versus the absolute temperature for $T_F = 1.6$ K. Also shown are data from Owers-Bradley *et al.*¹⁵

Figure VIII-6. Mesures de susceptibilité d'une couche d'He 3 à faible densité, adsorbée sur grafoil. La ligne solide représente la susceptibilité d'un liquide de Fermi bidimensionnel.

$$H_{int} = I \sum_{\vec{r}} n_{\vec{r}}^{\uparrow} n_{\vec{r}}^{\downarrow} = I \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}} c_{\vec{k}+\vec{q}}^{\uparrow} c_{\vec{k}}^{\uparrow} c_{\vec{k}'-\vec{q}}^{\downarrow} c_{\vec{k}'}^{\downarrow}.$$

Ce dernier a été utilisé pour calculer la fonction de réponse magnétique de l'He 3 liquide (Doniach 1966), qui caractérise une réponse non locale du milieu :

$$m(\vec{r}, t) = \iint d\vec{r}' dt' X(\vec{r}, \vec{r}', t, t') H(\vec{r}', t')$$

La transformée de Fourier de cette équation est plus souvent utilisée dans les calculs.

La partie imaginaire de la fonction de réponse $X(\vec{k}, \omega)$ présente des singularités du type fonction delta pour des fréquences qui correspondent à des éventuels modes d'oscillation du système. Dans le cas de l'He 3 liquide il n'y a pas des vrais modes dans ce sens, mais un pic large centré à une fréquence

$$\omega = \frac{2 K_c (1 - \bar{I})}{\bar{I}} k,$$

qui caractérise la relation de dispersion de "pseudo modes" appelés "paramagnons". La hauteur du pic est égale à

$$\text{Im } X = \frac{1}{2\bar{I}} \frac{1}{1-\bar{I}}.$$

qui diverge à $\bar{I} \rightarrow 0$.

Le modèle utilise un seul paramètre $\bar{I} = I n(\epsilon_F)$, où I est la constante de l'interaction de contact et $n(\epsilon_F)$ la densité d'états au niveau de Fermi. La susceptibilité macroscopique χ est donnée par

$$\chi = \chi^0 / (1 - \bar{I}),$$

où χ^0 est la susceptibilité d'un gaz de Fermi.

Beal-Monod (1977) a montré que la présence d'une surface peut induire des oscillations de Friedel dans les propriétés de l'He 3 de façon à créer une région ferromagnétique au voisinage de la surface. Cet effet pourrait se

produire par une alteration de la densite d'etats au niveau de Fermi, soit par une alteration de la constante I due a une compression locale de l' ^3He , provoquee par le potentiel attractif. Dans l' ^3He massif, une compression a par effet d'augmenter le parametre I .

Le calcul a ete effectue dans le cas d'un puits carre au voisinage de la surface (Spanjaard et al, 1979). Dans ce cas, une alteration substantielle de l'aimantation au voisinage de la surface est predee. Le potentiel utilise est un puits carre de largeur $a = 3.6 \text{ \AA}$ (de l'ordre du diametre de "cœur dur" d'un atome d' ^3He), et de profondeur V_0 (fig.VIII-7). L'energie de Fermi utilisee pour l' ^3He massif est de 5 K.

La valeur critique I_c necessaire pour produire une instabilite ferromagnetique diminue en augmentant la profondeur du puits de potentiel V (fig.VIII-8)

L'aimantation relative $M(z)/M(\infty)$ obtenue par le modele est montree sur la figure VIII-9, pour de cas $I = 0$ (gaz de Fermi sans interactions) et $I = 0.66$. Un pic de l'aimantation apparait au milieu du puits de potentiel, 10 fois plus intense qu'en absence d'interactions.

Jichu et Kuroda (1983) ont calcule l'aimantation de l' ^3He liquide induite par les spins d'une couche solide adsorbee. Ils supposent une interaction de contact entre les particules du solide et celles du liquide. D'apres leurs calculs, les moments magnetiques induits dans le liquide par cette interaction seraient "amplifies" par les effets de paramagnons de ce dernier. La portee de cet effet serait de l'ordre de $10 \text{ \AA}$. D'apres ces auteurs, cette longue portee impliquerait une reduction de l'effet ferromagnetique de surface pour un nombre petit de couches liquides adsorbees sur la couche solide.

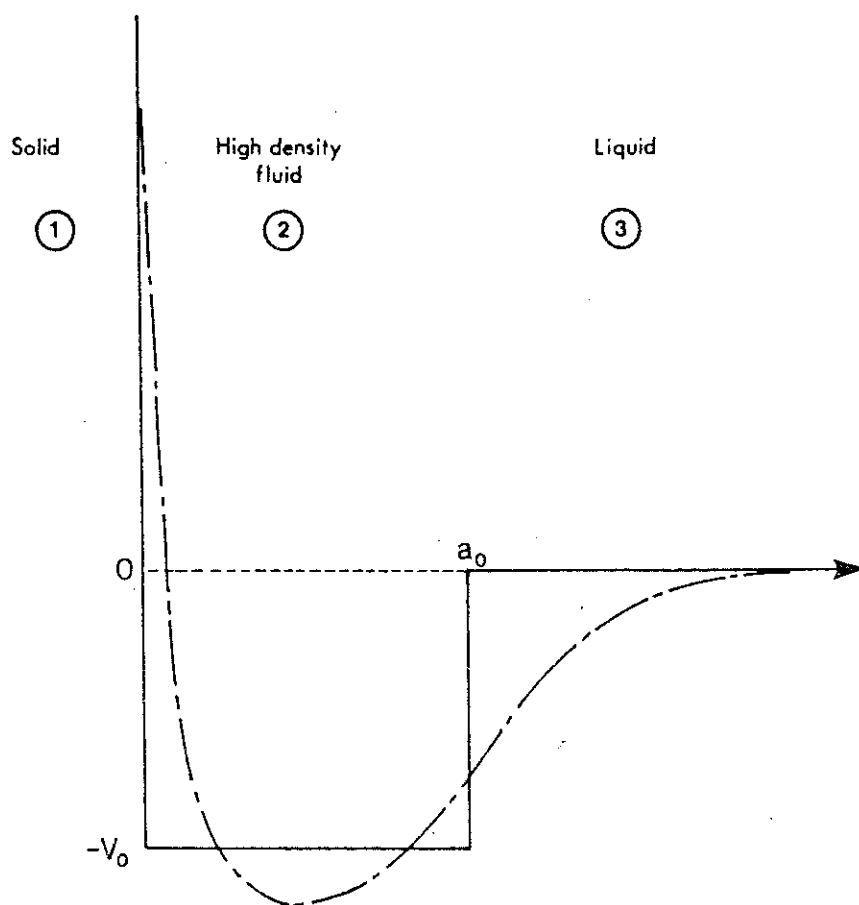


Fig. 13. He_3 atom potential near a substrate.

Figure VIII-7. Puits de potentiel au voisinage d'une surface et potentiel utilise dans le calcul des oscillations d'aimantation au voisinage d'une surface.

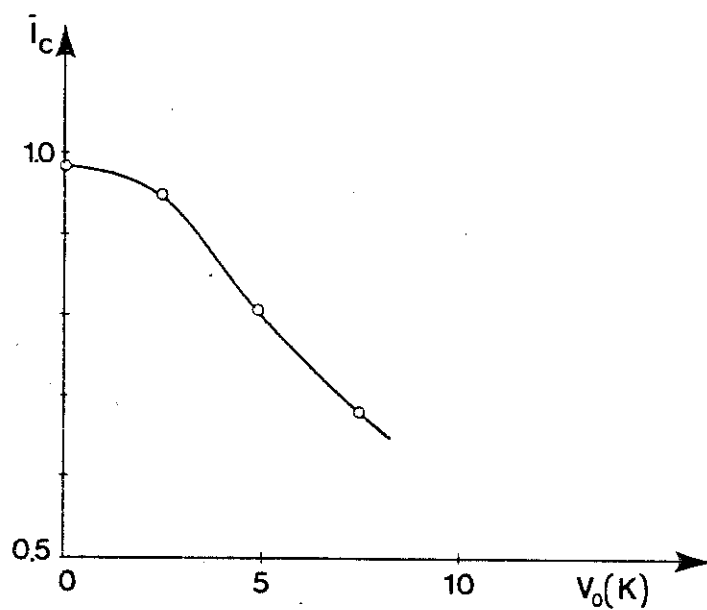


Fig. 14. Critical value $\bar{I}_c$ as a function of the square well depth V_0 [87].

Figure VIII-8. Facteur de Stoner critique pour l'instabilité ferromagnétique en fonction de la profondeur du puits de potentiel V utilisé dans le calcul.

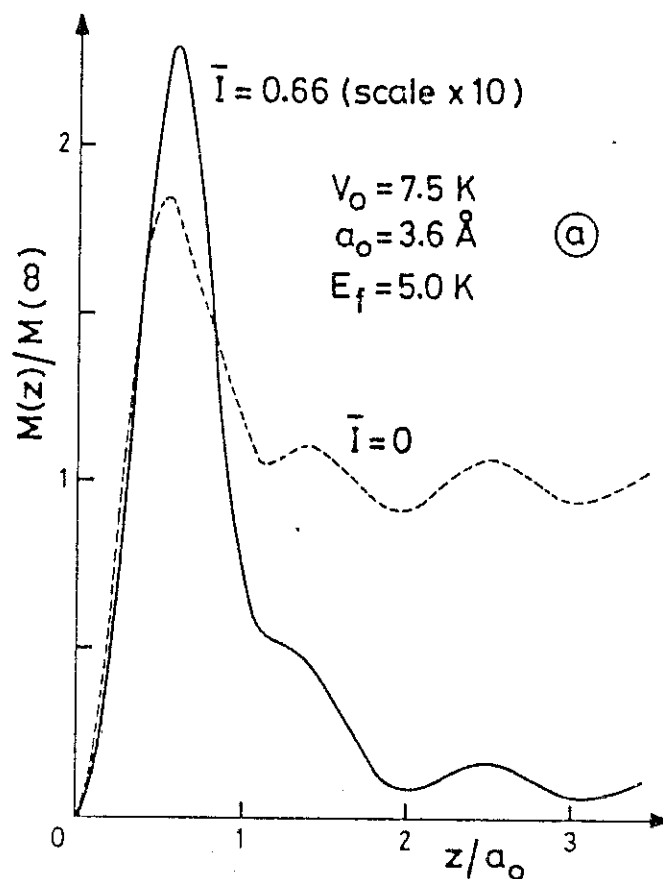


Fig. 5. (a) The magnetization $m(z)$ induced by a spatially uniform magnetic field vs. z , for $V_0 = 7.5$ K and two values of $\bar{I}$ (0 and 0.66). (b) $m(z)$ for $\bar{I} = 0$ and four values of V_0 : 0, 2.44, 4.88, 7.5 K.

Figure VIII-9. Aimantation relative de l'He 3 liquide au voisinage d'une surface. Ligne pointillée: particules sans interactions; ligne solide: avec interactions (facteur de Stoner $I = 0.66$).

Chapitre IX

**Application des Modeles Theoriques
aux Resultats de RMN Continue**

Application des modeles theoriques aux resultats de RMN continue.

a) Discussion des resultats dans l'hypothese de la solidification de la deuxieme couche par une transition du premier ordre.

Comme il a ete indique prealablement (chapitre VII) il est raisonnable de supposer que la deuxieme couche solidifie lorsqu'une fraction de la troisieme couche est occupee. La densite de la deuxieme couche serait alors de $0.080 \pm .005$ atomes/ $\text{\AA}^2$.

Dans le cas de l'Helium 4/grafite la valeur mesuree est d'environ 0.088 at./ $\text{\AA}^2$; lorsqu'on augmente le taux de couverture ceci augmente d'environ 7%, puis reste pratiquement constante pour plus de trois couches.

Pour l'He 3, la compressibilite sera superieure; l'augmentation de densite entre la valeur a la solidification et celle du solide comprime est donc de l'ordre de 10 %. La variation correspondante du parametre de maille est d'environ 5% autour de valeurs de l'ordre de $3.7 \text{\AA}$.

Il faut remarquer que la valeur de la densite de la deuxieme couche a la solidification (supposee) est du meme ordre que celle ou la premiere couche solidifie (0.078 at./ $\text{\AA}^2$).

Le systeme que nous considerons est donc constitue d'une premiere couche solide dense, d'une deuxieme couche pouvant solidifier, mais gardant toujours une densite faible pour un solide 2D, et d'une troisieme couche fluide.

D'apres les resultats a $3,2 \text{ mK}$ (fig.VII-24), on observe un changement de comportement a 42 cm^3 STP, entre une deuxieme couche peu aimantee, semblable a un liquide de Fermi 2D, et une deuxieme couche a caracteres ferromagnetique. L'aimantation augmente lineairement jusqu'au maximum; la descente est nettement non lineaire.

Ceci suggere une coexistence de 2 phases dont la proportion varie en fonction du taux de couverture.

La partie lineaire s'etend entre 42 et 48 cm^3 STP ($X=2.2$ a 2.6); elle correspond donc a 5 % de compression de la deuxieme couche. A 42 cm^3 la deuxieme couche serait liquide, et a 48 cm^3 entierement solide. Les densites du solide et du liquide different donc d'environ 5 %, une valeur proche de celle observee a 3D.

Au delà de 48 cm^3 , la deuxième couche solide serait encore comprimée de 5 % jusqu'au moment où la troisième couche se complète.

Dépendant, la densité n'est pas le seul paramètre caractérisant la solidification.

La température va jouer un rôle important. À 3 D, la courbe de fusion présente un minimum lorsque l'entropie du solide est égale à celle du liquide, à une température de l'ordre de $T_F^* = 500 \text{ mK}$.

À 2 D, les valeurs de T sont beaucoup plus basses ($\approx 10 \text{ mK}$), donc plus proches des températures caractéristiques de l'ordre magnétique du solide (θ ou T_c). L'entropie du solide et du liquide n'étant pas connues avec précision dans cette gamme de températures, il est difficile de prévoir le diagramme de phases de la deuxième couche $n_2(T)$. On peut cependant s'attendre à des régions solides, liquides et de coexistence dont les frontières $n(T)$ sont non monotones en fonction de la température.

Dans le cas où T_c et θ sont voisins, il pourrait y avoir solidification aux plus basses températures, contrairement à ce qui est observé dans le liquide 3 D.

Dans le cadre des hypothèses précédentes, il apparaît entre 2 et 2.2 couches trois régimes différents pour la deuxième couche : liquide, coexistence, solide de plus en plus comprimé.

Nous avons déjà montré qu'en dessous de 2.2 couches, la deuxième couche a une aimantation du type liquide de Fermi 2 D. Les aimantations mesurées entre 2.6 et 3.2 couches suivent bien une loi de Curie-Weiss une fois que l'on a soustrait la contribution de la première couche. Il faut remarquer que la contribution de la troisième couche est très faible, puisque même à haute température ($> 20 \text{ mK}$) les atomes en troisième couche pour $x > 2.2$ couches ne contribuent pas à l'aimantation totale.

C'est donc l'inverse de l'aimantation de la deuxième couche que nous représentons en fonction de T sur les figures IX-1 à IX-14.

Le bon accord avec une loi de Curie-Weiss va dans le sens de l'hypothèse d'une deuxième couche solide à ces taux de couverture.

Par contre, dans la gamme $x=2.2$ à 2.6, les courbes de M en fonction de T ne suivent pas une loi de Curie-Weiss. On peut rendre compte de la forme de ces courbes en supposant qu'une fraction du nombre d'atomes donne une contribution Curie-Weiss, et le reste une contribution de type liquide de

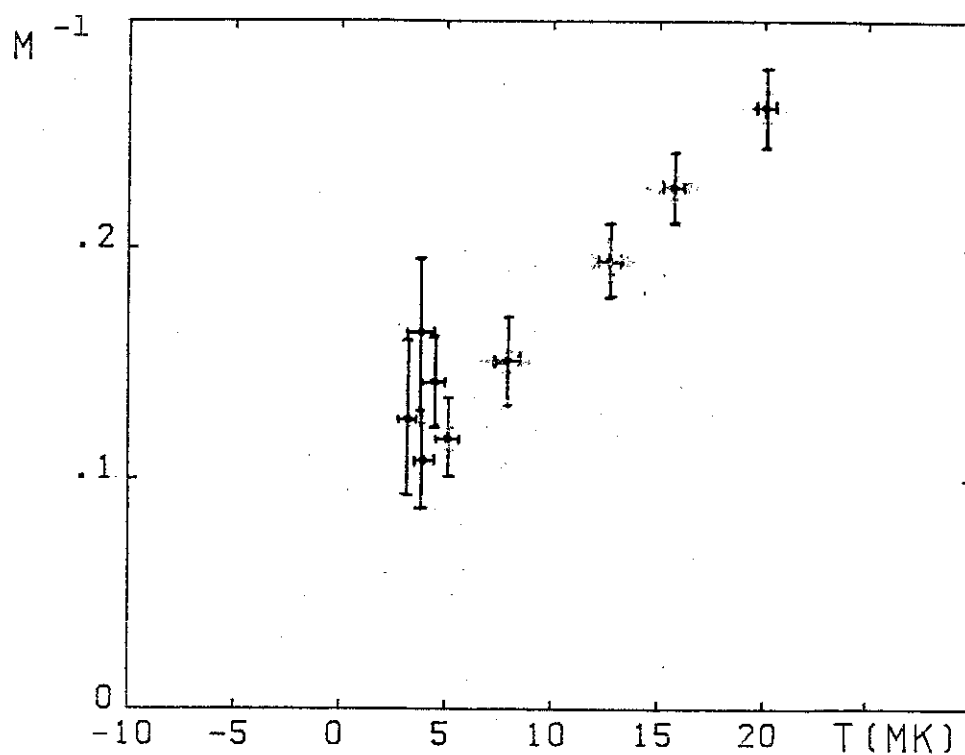


Figure IX-1 . Inverse de l'aimantation de la deuxième couche d'He sur grafoil, a un volume adsorbé total de $36.67 \text{ cm}^3 \text{ STP}$.

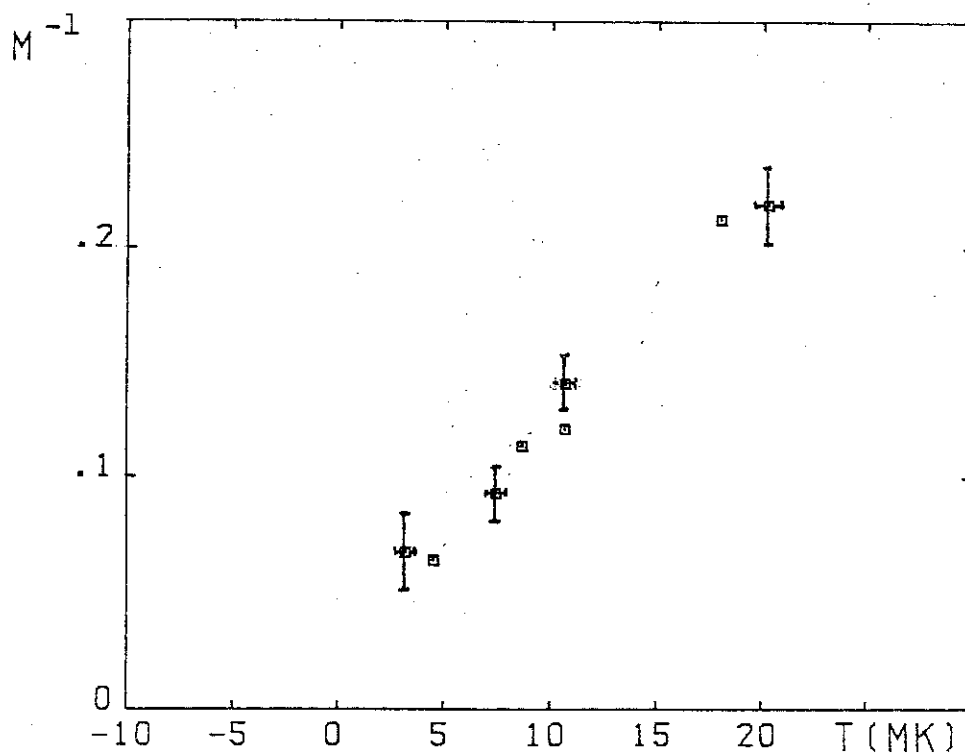


Figure IX-2 . Inverse de l'aimantation de la deuxième couche d'He sur grafoil, a un volume adsorbé total de $37.95 \text{ cm}^3 \text{ STP}$.

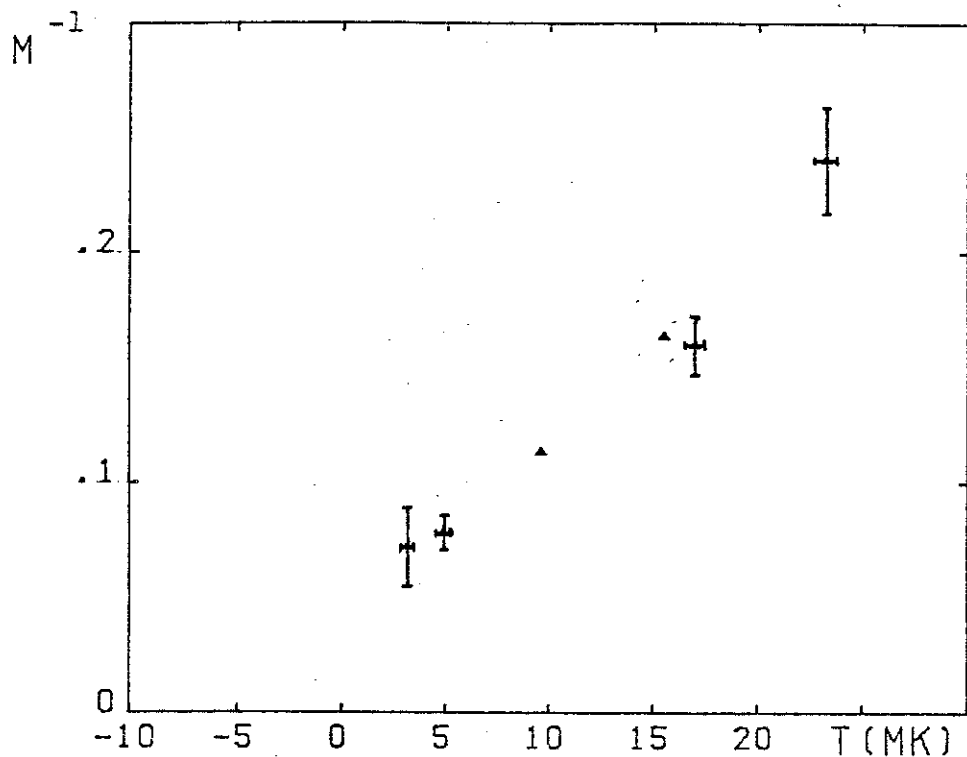


Figure IX-3 . Inverse de l'aimantation de la deuxième couche d'He sur grafoil, à un volume adsorbé total de $39.22 \text{ cm}^3 \text{ STP}$

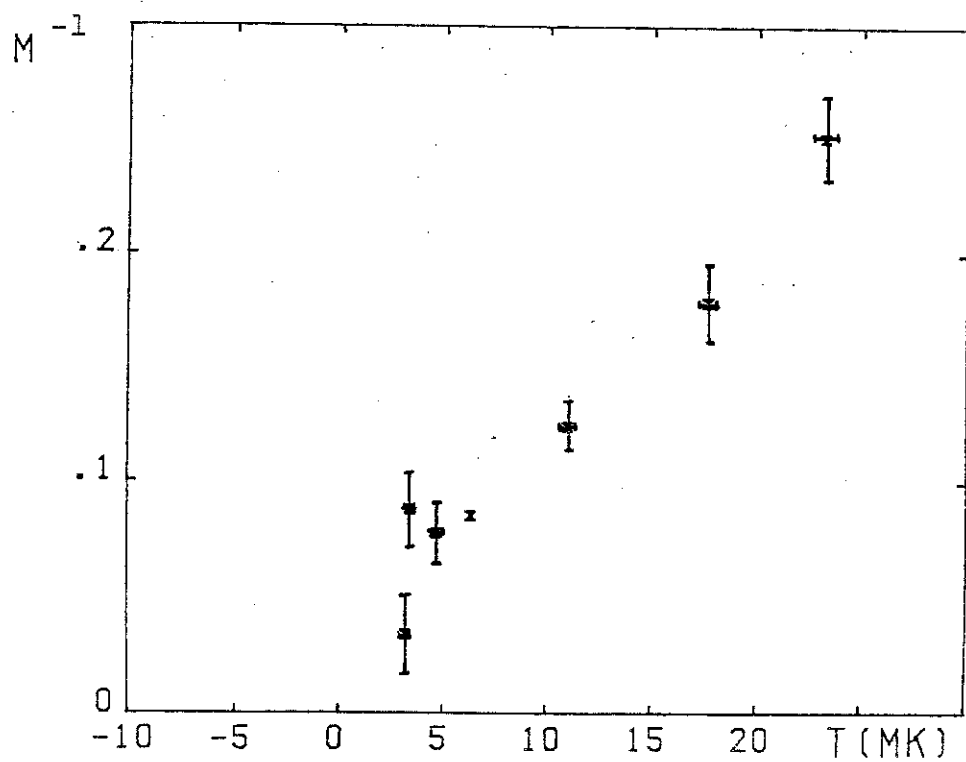


Figure IX-4 . Inverse de l'aimantation de la deuxième couche d'He sur grafoil, à un volume adsorbé total de $40.49 \text{ cm}^3 \text{ STP}$

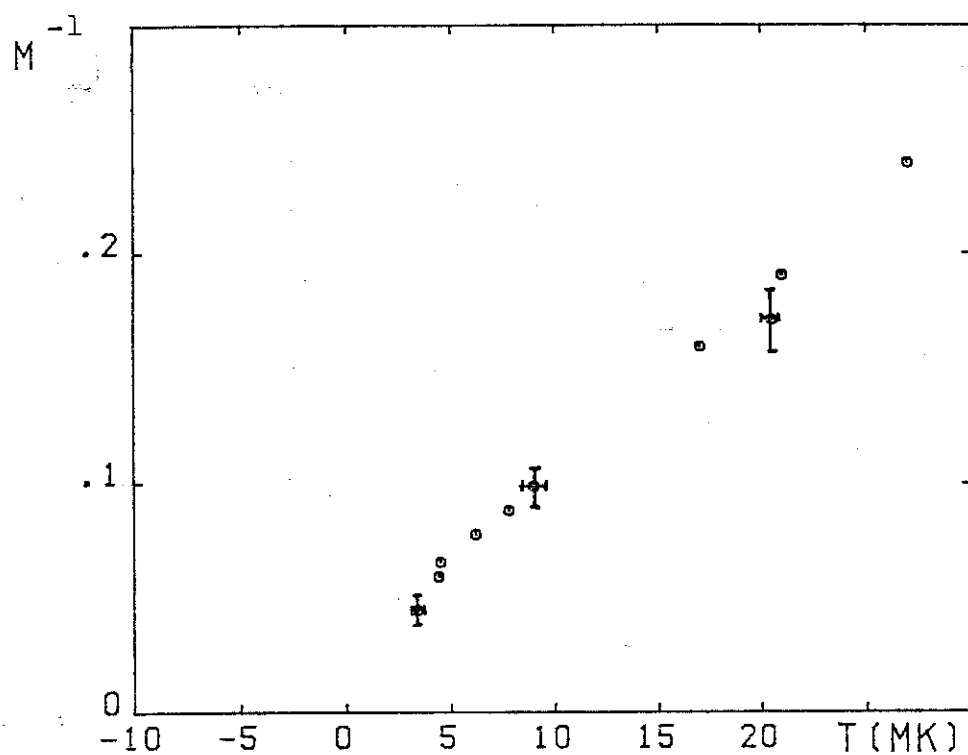


Figure IX-5 . Inverse de l'aimantation de la deuxième couche d'He sur grafoil, à un volume adsorbé total de $41.76 \text{ cm}^3 \text{ STP}$

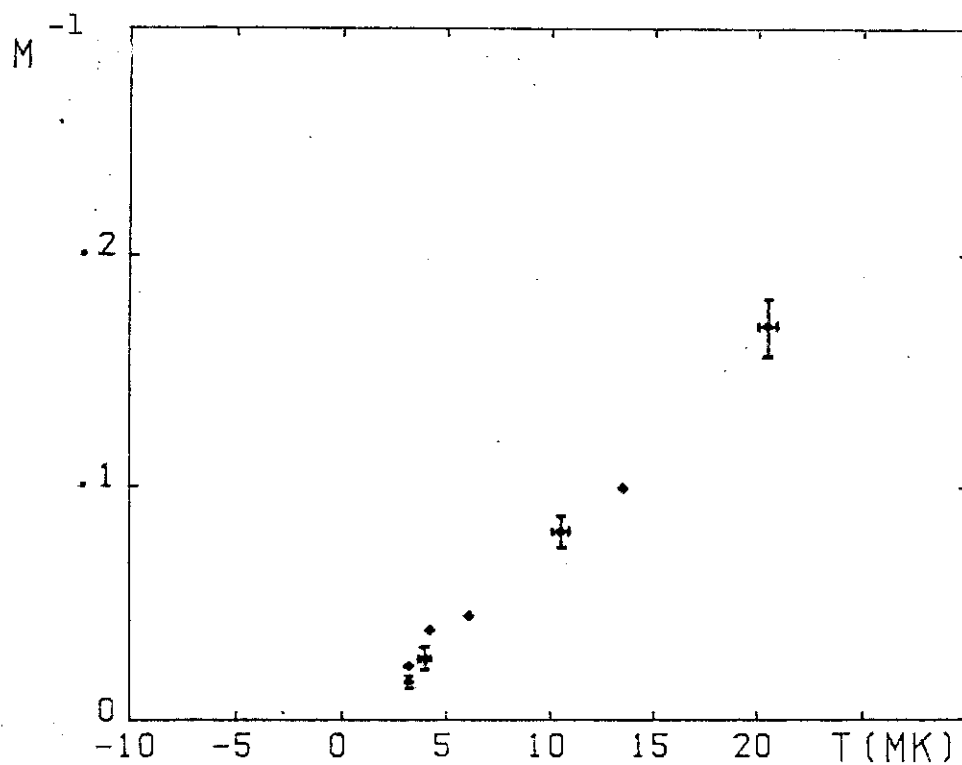


Figure IX-6 . Inverse de l'aimantation de la deuxième couche d'He sur grafoil, à un volume adsorbé total de $43.04 \text{ cm}^3 \text{ STP}$

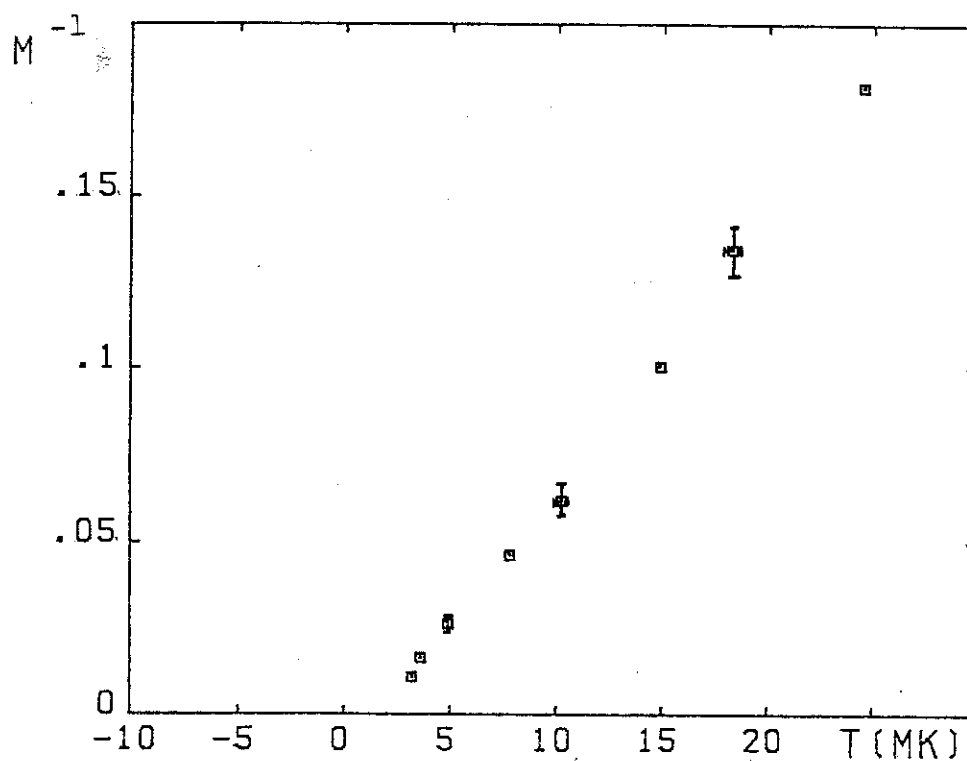


Figure IX-7 . Inverse de l'aimantation de la deuxième couche d'He sur grafoil, à un volume adsorbé total de $44.31 \text{ cm}^3 \text{ STP}$

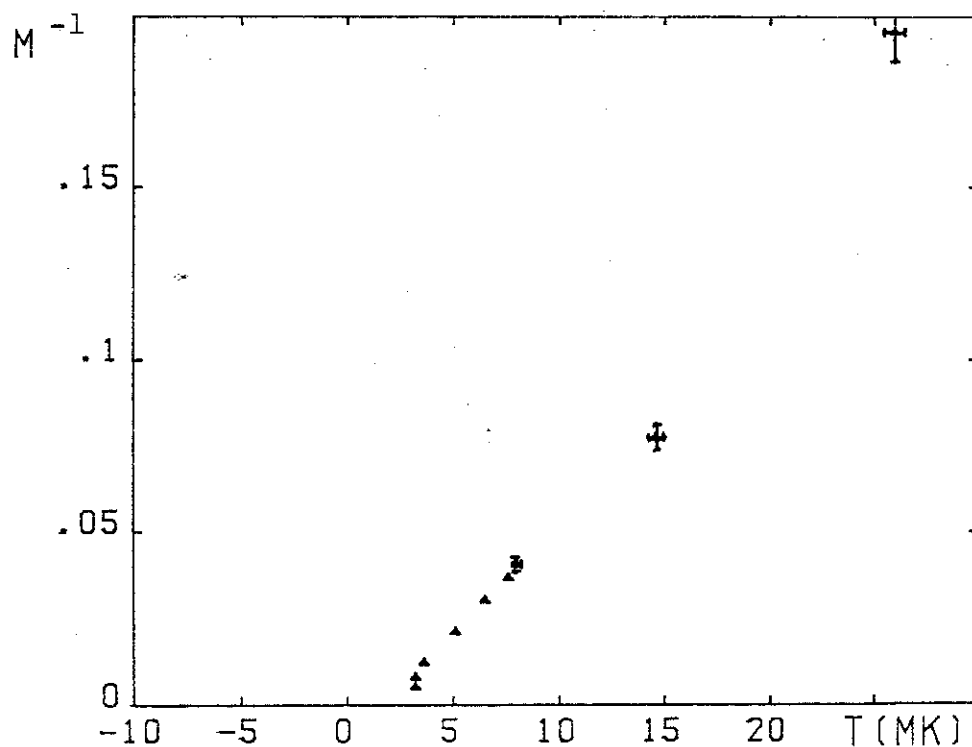


Figure IX-8 . Inverse de l'aimantation de la deuxième couche d'He sur grafoil, à un volume adsorbé total de $45.58 \text{ cm}^3 \text{ STP}$

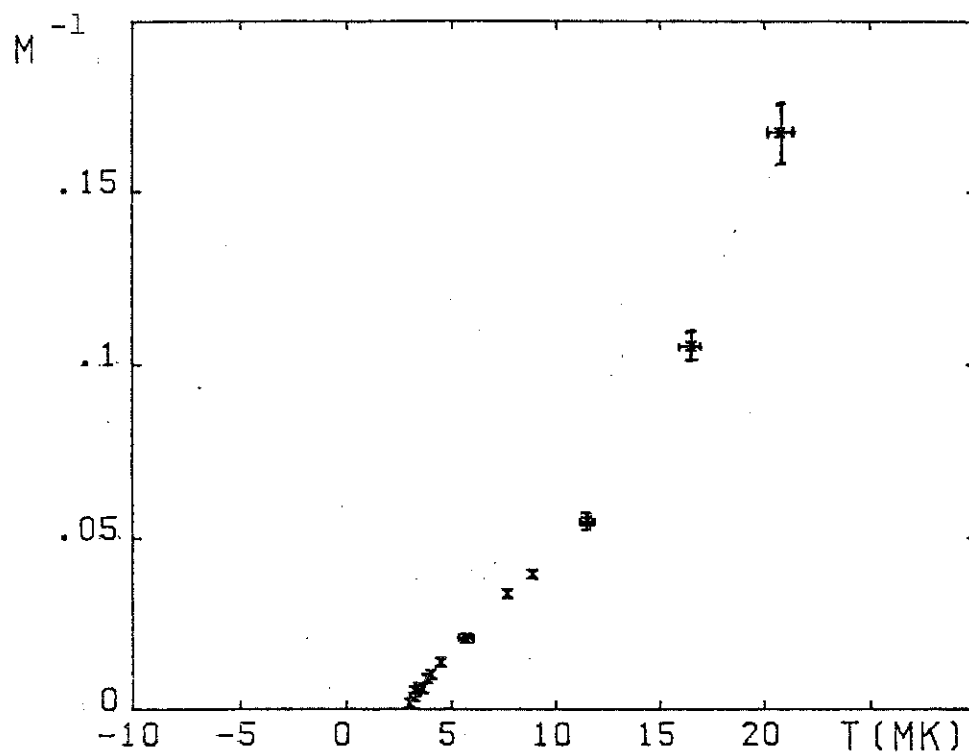


Figure IX-9 . Inverse de l'aimantation de la deuxième couche d'He sur grafoil, a un volume adsorbé total de $46.85 \text{ cm}^3 \text{ STP}$

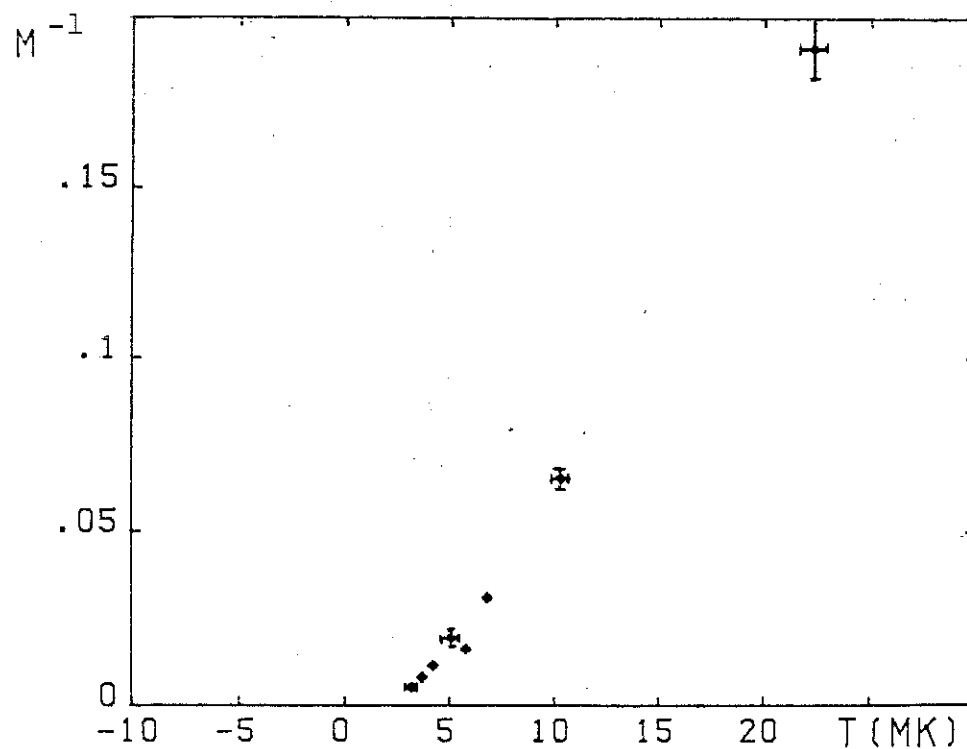


Figure IX-10 . Inverse de l'aimantation de la deuxième couche d'He sur grafoil, a un volume adsorbé total de $46.11 \text{ cm}^3 \text{ STP}$

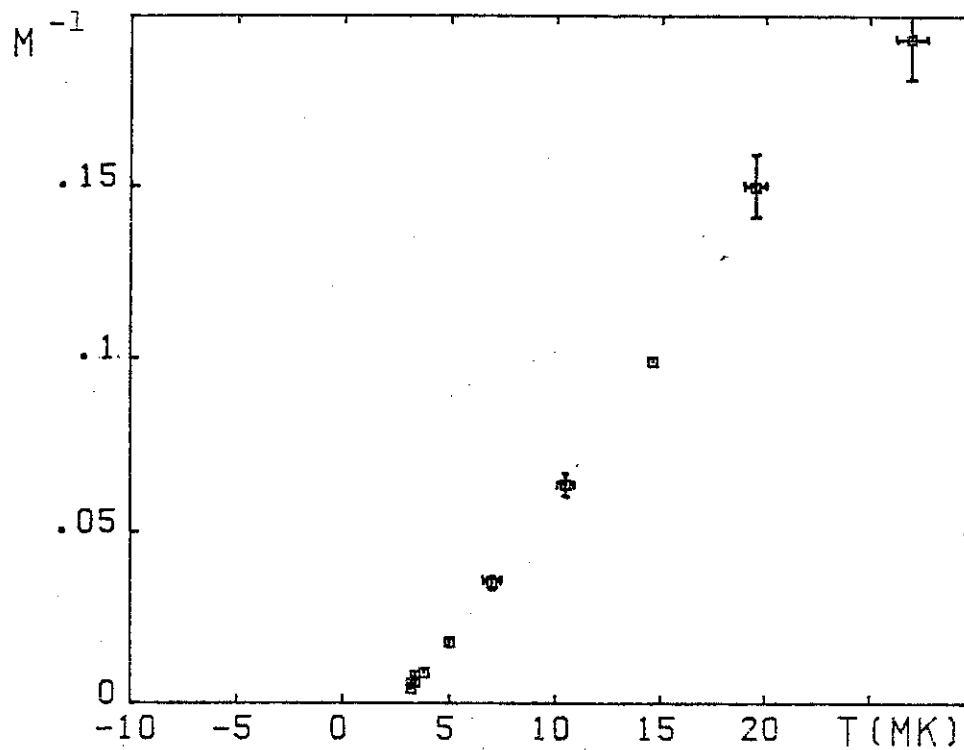


Figure IX-11 . Inverse de l'aimantation de la deuxième couche d'He sur grafoil, à un volume adsorbé total de $49.38 \text{ cm}^3 \text{ STP}$

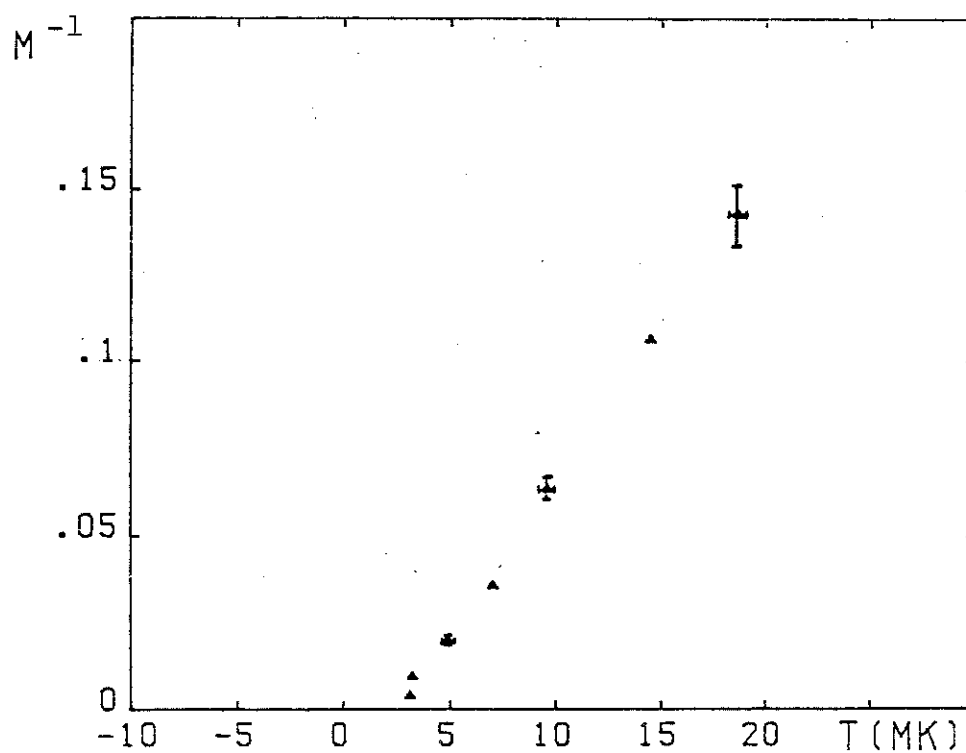


Figure IX-12 . Inverse de l'aimantation de la deuxième couche d'He sur grafoil, à un volume adsorbé total de $51.92 \text{ cm}^3 \text{ STP}$

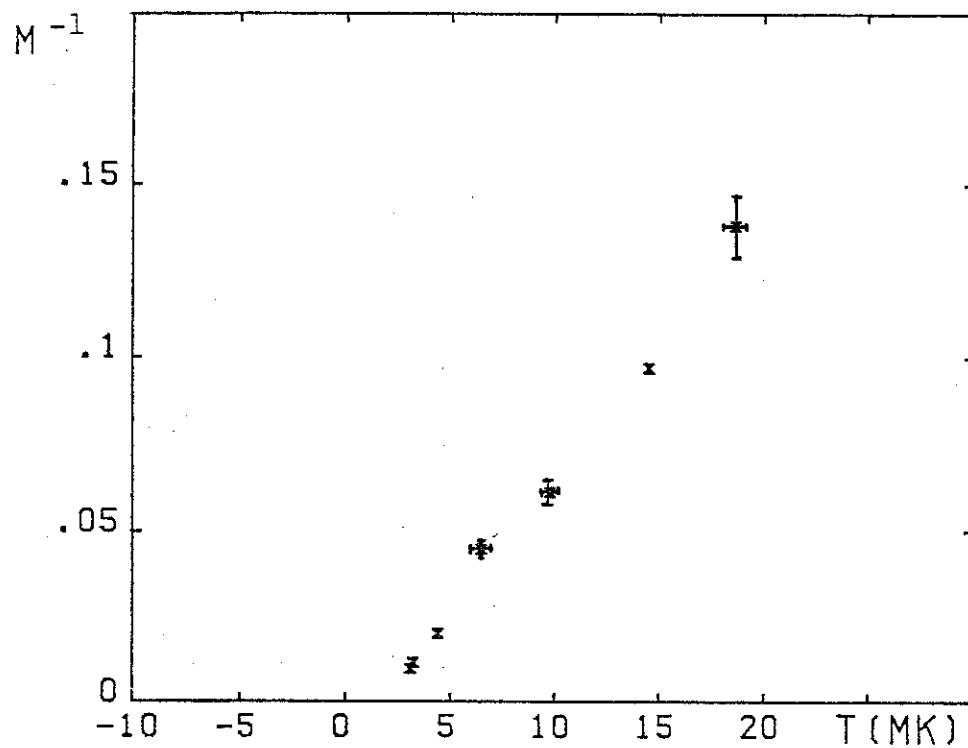


Figure IX-13 . Inverse de l'aimantation de la deuxième couche d'He sur grafoil, a un volume adsorbé total de $54.48 \text{ cm}^3 \text{ STP}$

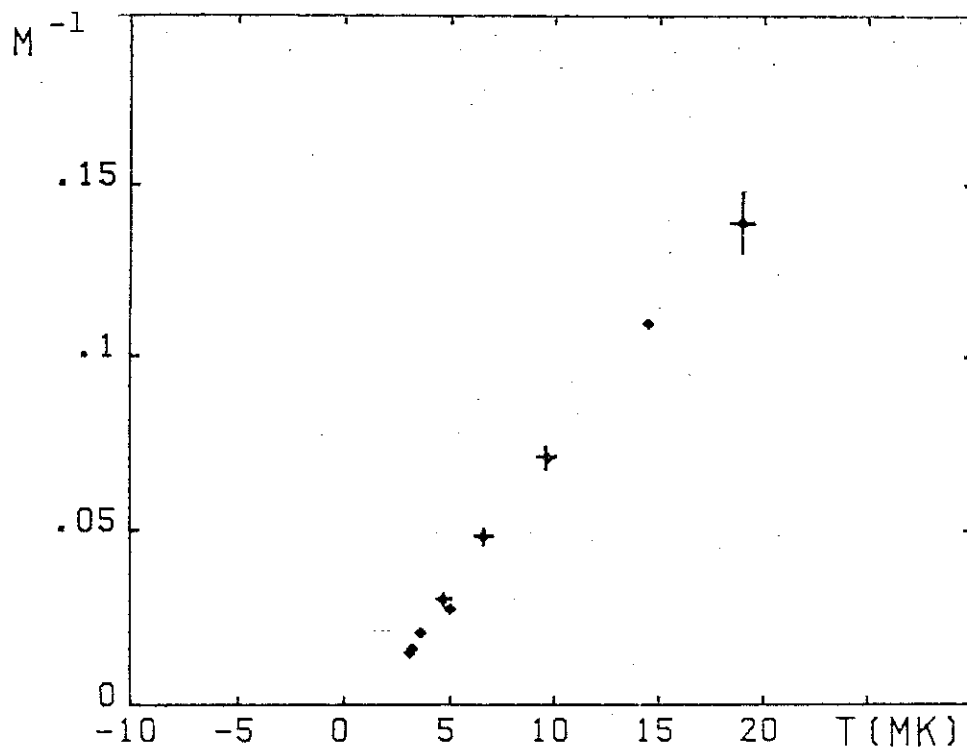


Figure IX-14 . Inverse de l'aimantation de la deuxième couche d'He 3 sur grafoil, a un volume adsorbé total de $57.03 \text{ cm}^3 \text{ STP}$.

Fermi, en utilisant les courbes mesurees a $x=2.2$ (deuxieme couche liquide) et a 2.6 (deuxieme couche solide). La fraction solide deduite pour les mesures a $x=2.51$ est de l'ordre de 50 %.

Ces mesures tendent a confirmer la possibilite d'une coexistence de phases.

D'autre part, nous avons observe pour $x=2.09$ un comportement de type liquide de Fermi 2 D, sauf a la plus basse temperature, ou une forte remontee d'aimantation a lieu. La presence d'une petite fraction de solide permet de comprendre ce resultat.

Les courbes $M(T)$ peuvent etre caracterisees d'une part par la valeur de θ correspondant a la droite $M = C/(T-\theta)$ et par la valeur T_c de la temperature extrapolee a $M=0$. La figure IX-15 montre les valeurs de θ et T_c en fonction du volume adsorbe.

A fort taux de couverture ($>48 \text{ cm}^3$) les valeurs θ et T_c sont proches. Dans la gamme ou l'on suppose qu'il y a coexistence de phases, T_c reste eleve et pratiquement constant alors que C diminue en baissant le taux de couverture.

Dans le cadre de l'interpretation precedente, θ baisse par les poids relatifs du solide et du liquide. La presence de solide entraine quand meme une divergence a une valeur de T_c correspondant au solide "sur la courbe de fusion", donc constante tant qu'il y a coexistence.

A faibles taux de couverture, la valeur negative et elevee de θ correspond au liquide de Fermi 2 D.

Les valeurs de θ positives correspondraient au solide, passant d'une valeur de 3 mK "a la fusion" a 1 mK lorsque la couche est comprimee d'environ 5 %.

La valeur de θ et des frequences d'echange en fonction du parametre de maille ont ete calculees dans le cadre du modele d'echange multiple dans un reseau triangulaire (Roger 1984) (voir chapitre VIII). Selon ce calcul, ce solide serait ferromagnetique lorsque l'echange a trois spins domine l'echange a 2, a 4 et a 6 spins, ces derniers correspondant a une tendance antiferromagnetique.

On montre sur la figure (IX-16) la variation de la temperature d'ordre, compte tenu des contributions a 3, 4 et 6 spins, en fonction du parametre de maille. Nous avons employe l'expression

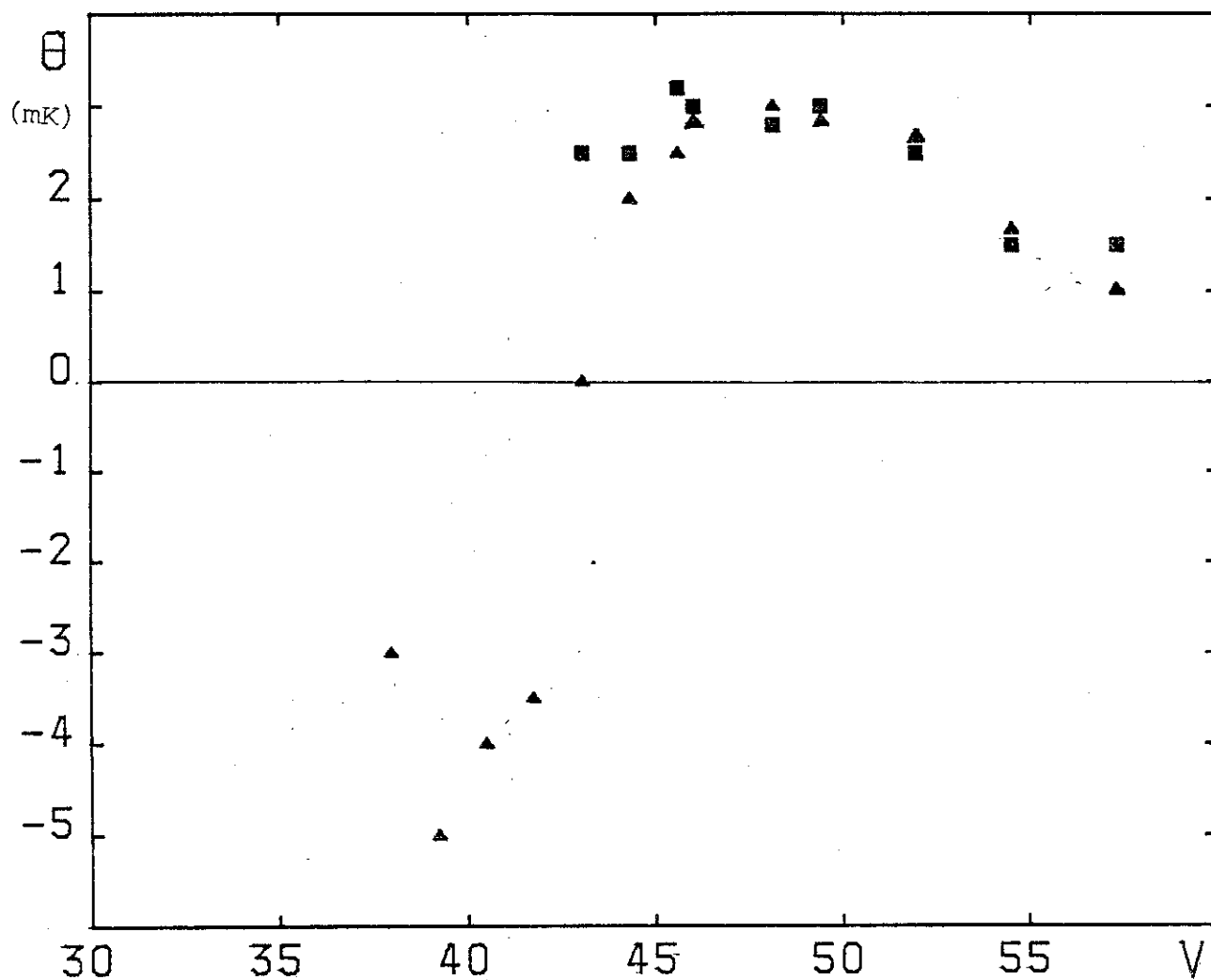


Figure IX-15 . Temperature de transition extrapolée à $M=0$ à partir des points au plus basses températures ($\blacksquare$) et Temperature de Curie ($\blacktriangle$), calculée par une loi de Curie Weiss, tenant compte de l'ensemble des données.

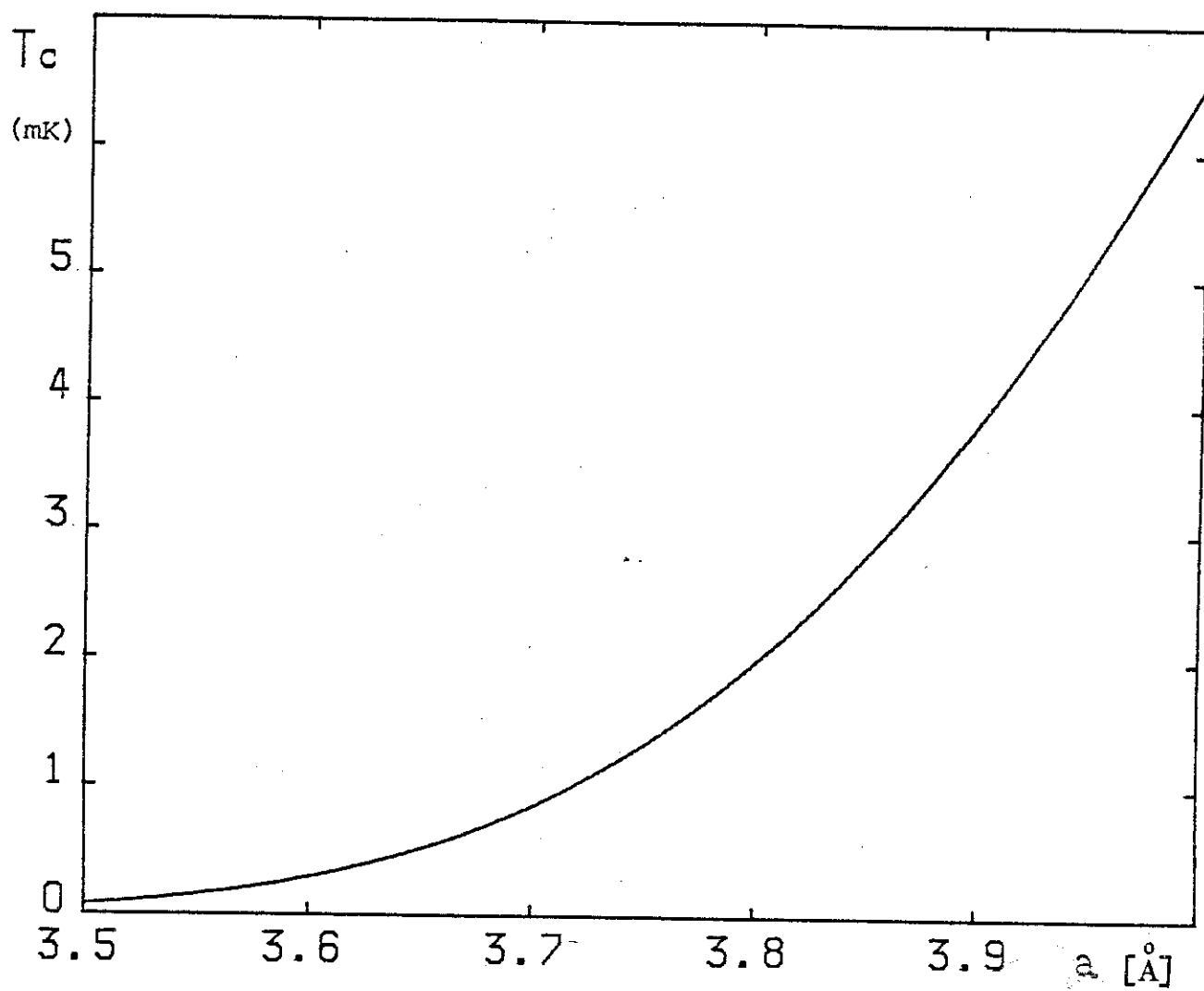


Figure IX-16 . Temperature de Curie prévue par le modèle d'échange multiple pour un réseau triangulaire d'He 3 en fonction du paramètre de maille.

$$\theta = 3(2 J_T + 2 K_+ + 5 S_6/8),$$

ou les poids statistiques des différents processus sont tenus en compte, et

$$J_T = 73 (\sigma^*/a)^{19/2} \exp \{-51.7 (\sigma^*/a)^5\}$$

$$K_+ = -73 (\sigma^*/a)^{19/2} \exp \{(-51.7 * 7.60/6.73) (\sigma^*/a)^5\}$$

$$S_6 = -73 (\sigma^*/a)^{19/2} \exp \{(-51.7 * 7.63/6.63) (\sigma^*/a)^5\}$$

et $\sigma^* = 2.65 \text{ \AA}$ (Royer 1984 et communication privée).

En prenant une gamme de paramètres de maille plausibles physiquement, on voit que la température de Curie varie de 0.5 à 3 mK. Pour une densité de 0.089 at./ $\text{\AA}^2$ ($a = 3.6 \text{ \AA}$), la valeur estimée pour la limite de la deuxième couche plus comprimée, on a une température de Curie de 0.5 mK ; pour une densité de 0.078 at./ $\text{\AA}^2$ (3.85 $\text{\AA}$), correspondant au seuil de la solidification des atomes en première couche, on a $\theta = 2.9 \text{ mK}$.

Il est donc raisonnable de supposer que les températures de Curie d'environ 3 mK que nous avons observé pour un taux de couverture de 42 à 48 $\text{cm}^3 \text{ STP}$ ($x = 2.2$ à 2.6) correspondent à la tendance ferromagnétique prévue par le modèle d'échange multiple dans le cas du solide bidimensionnel peu dense.

La diminution de la température de Curie à partir de 50 $\text{cm}^3 \text{ STP}$ ($x = 2.75$) peut être expliquée dans le cadre de ce modèle par une compression du solide bidimensionnel, une fois la solidification complétée. On aurait, donc, un abaissement monotone de la température d'ordre avec le nombre d'atomes rajoutés, jusqu'à ce que la densité de la deuxième couche plafonne à une valeur maximum, de l'ordre de 0.089 at./ $\text{\AA}^2$, où les effets d'échange restent appréciables.

Cela explique la remanence d'une tendance ferromagnétique observée sur grafoil en présence d'He 3 liquide, la température de Curie étant alors de l'ordre de 0.5 mK (cf. chapitre VII).

b) Analyse des resultats dans l'hypothese d'une solidification continue de la deuxieme couche

La nature de la transition liquide-solide fait aujourd'hui l'objet d'etudes detaillees. Kosterlitz et Thouless (1973,1974) et Halperin et Nelson (1978) ont montre qu'a deux dimensions la fusion peut avoir lieu d'une facon continue. On distingue trois phases : le solide, la phase hexatique, ou les defauts (dislocations) de signe oppose qui etaient apparies dans le solide se decouplent; puis la phase liquide. Il existe donc deux temperatures critiques $T_{c1} < T_{c2}$.

Cette theorie a ete appliquee notamment dans le cas de la superfluidite des films d'He 4 (Bishop et Reppy, 1978 ; Rudnick, 1978). Une interpretation differente a ete avancee par Dash (1978), qui attribue ces effets a la formation de gouttes de liquide 3 D.

La solidification de la premiere couche d'He 3 adsorbe sur le grafoil a ete etudiee par des techniques de RMN a Sussex et a Tokyo. Il n'apparait pas de discontinuite remarquable dans les mesures de T1 et T2 en fonction de la densite aux temperatures ou la chaleur specifique detecte un pic de fusion (cf. chap V).

D'apres Widom, Qwers-Bradley et Richards (1979), des anomalies de T1 et T2 (Cassure de pente de T1(T) et temperature ou T2 commence a dependre de la frequence) indiquent respectivement T_{c2} et T_{c1} du modele de Kosterlitz-Thouless-Halperin-Nelson. Celui-ci permet de calculer des valeurs de

$$T_c = K_8 (m/32 \pi^2 \hbar n) \theta_D^2,$$

(ou θ_D est la temperature de Debye) en accord avec les mesures.

Ecke et Dash (1983), a partir de mesures de chaleur specifique, concluent pourtant que leurs resultats sont compatibles avec une transition du premier ordre. Jusqu'a present, il ne semble donc pas que le probleme ait ete clairement resolu.

Dans notre cas, on peut considerer que la region de "coexistence supposee au cours du paragraphe precedent (hypothese d'une transition du premier

ordre) devient une region de phase hexatique en deuxieme couche dans l'hypothese presente, le reste de l'analyse restant valable.

La position du pic de M en fonction du volume adsorbe ne variant pratiquement pas, l'assimilation de la temperature du pic a T_c conduit a supposer une forte dependance de θ_D en fonction de la densite de la deuxieme couche.

Nos mesures ne nous permettent pas de distinguer entre une phase hexatique et une coexistence de solide et de liquide. Dans le cas des mesures de T_1 et T_2 de Widom et al, il est egalement possible d'adopter l'interpretation de la coexistence, car un melange de solide et de liquide echangeant des atomes entre eux peut clairement manifester les effets observes (transition continue et anomalies au debut et a la fin de la region de coexistence).

Des mesures de diffraction de neutrons, sensibles a la quantite et a la longueur de coherence du solide, pourront apporter une reponse a ce probleme.

c) analyse des resultats dans l'hypothese d'un echange indirect solide-liquide important.

Pour les taux de couverture etudies, $X > 1.9$ couches, l'echange entre la premiere couche, solide, et les couches superieures ne semble pas avoir d'effets tres importants. Par contre, si la deuxieme couche solidifie en presence d'une fraction relativement importante d'atomes en troisieme couche, il faut considerer, en plus des echanges intracouches decrits precedemment, les echanges entre la deuxieme couche supposee solide et la troisieme couche liquide.

En effet, ceux-ci seront favorises par un potentiel attractif du substrat plus faible qu'en premiere couche.

Le modele de Jichu et Kuroda (1982) est egalement applicable a cette situation, l'ordre de grandeur des parametres reste la meme qu'en premiere couche; les resultats pour $J(1)$ et $J(2)$ cependant, dependent fortement de ces parametres.

Il faut remarquer que les valeurs de Δ (energie de liaison) et de (β) (distance de localisation dans le solide, parallele au substrat) contribuent a renforcer l'effet.

La decroissance de l'aimantation lorsqu'on augmente le taux de couverture pourrait etre due, dans ce modele, a la plus forte localisation de la deuxieme couche qui se comprime.

Le modele de Mullin et Landesman (1980) permet une explication alternative, par l'augmentation de l'energie cinetique en troisieme couche.

Il est important de remarquer que le modele de Jichu et Kuroda ne fait intervenir, pratiquement, que des echanges triples entre deux atomes du solide et un du liquide puisque seuls les premiers voisins donnent une contribution importante.

Il existe donc une analogie entre ce modele et celui de l'echange multiple. L'effet d'echange a trois spins explique alors la tendance ferromagnetique du modele de Jichu et Kuroda.

Le modele ne permet pas une comparaison plus detaillee avec l'experience, les resultats n'etant valables que semi-quantitativement. Cependant, un calcul microscopique des frequences d'echange indirect comparees aux echanges triples dans la deuxieme couche est en cours (Roger, communication privée); ce resultat devrait permettre de connaitre la hierarchie de ces echanges.

d) Analyse des resultats en supposant une deuxieme couche liquide.

L'energie de point zero de l'He 3 etant plus elevee que celle de l'He 4, et sa taille plus petite, il est possible que la deuxieme couche d'He 3 ne solidifie pas. Deja dans le cas de l'He 4, cette solidification depend de la pression exercee par la troisieme couche, le seul potentiel attractif du grafoil et de la premiere couche n'etant pas suffisant pour l'accomplir.

La deuxieme couche d'He 3 pourrait donc etre liquide, meme en presence d'autres couches adsorbées au dessus.

Dans le cas de l'He 3 liquide a trois dimensions, une tendance ferromagnetique a ete prevue au voisinage d'une surface a potentiel

attractif (Beal-Monod, 1978). (cf. chapitre VIII). Le ferromagnetisme serait le resultat des oscillations de Friedel induites dans le liquide 3 D par le potentiel de surface.

Dans notre situation experimentale, le nombre de couches liquides est de l'ordre de deux; la geometrie n'est donc pas identique a celle proposee par le modele.

L'application directe du modele implique la supposition que le liquide bidimensionnel confine a le meme comportement que l'He 3 massif, malgre le fait que le mouvement dans la direction perpendiculaire au plan du substrat soit limite a des distances de l'ordre de la distance interatomique, bien que le long du plan, l'invariance de l'Hamiltonien par translation soit conservee.

Cette hypothese ne semble pas compatible avec l'utilisation d'une fonction de reponse magnetique (utilisee dans le modele), decrivant le comportement a une echelle de plusieurs distances atomiques, en tant que description d'un systeme a plusieurs corps.

La tendance ferromagnetique etant en accord qualitatif avec les previsions du modele, une application plus specifique a la geometrie de notre experience serait necessaire, notamment la susceptibilite de l'He 3 liquide confine a 2 dimensions (en fonction de la densite), qui semble correspondre a une image plus realiste de la situation physique de l'experience.

Il faut souligner le fait que si des experiences posterieures montraient que la deuxieme couche ne solidifie pas, la susceptibilite Curie-Weiss mise en evidence dans nos experiences devrait etre attribuee au liquide quasi bidimensionnel.

Cela pourrait correspondre a la limite du modele precedent lorsque l'epaisseur du liquide deviant proche de $1/K_f$.

Chapitre X
Conclusions

Conclusion

L'appareillage nous a permis d'effectuer les premières expériences de Physique des Surfaces sur un substrat homogène dans la gamme du milli Kelvin.

Les mesures RMN pulsée ont montré que la relaxation longitudinale de la monocouche est non-exponentielle, indépendante de la température entre 3 mK et 1 K, rapide ($T_1 \approx 7$ m sec), et que T_1 est linéaire en champ magnétique entre 70 et 300 Gauss. Elles ont permis d'expliquer les expériences de relaxation magnétique de l' ^3He liquide au voisinage d'une surface, confirmant le modèle de Hammel et Richardson.

Les mesures d'aimantation à une monocouche ont permis de vérifier la thermométrie et le bon contact thermique de l'échantillon à la boîte à mélange, dans un cas où on a une loi de Curie. Cette courbe a servi de référence pour les mesures à d'autres taux de couverture.

À des taux de couverture de 1.86 à 2.2 couches, l'aimantation est inférieure à celle d'une loi de Curie, à basses températures. Cette déviation peut être décrite soit comme une tendance antiferromagnétique, soit par un comportement de liquide de Fermi. La précision des mesures, ainsi que la relative complexité des courbes théoriques pour un liquide de Fermi bidimensionnel n'ont pas permis de distinguer entre ces deux possibilités.

Entre 2.3 et 2.5 couches, la déviation correspond à un excès d'aimantation de plus importante par rapport à la loi de Curie, avec un maximum à 2.5 couches, où l'on observe une température de Curie de l'ordre de 3 mK.

Une aimantation égale à 6 fois celle de la loi de Curie (pour tout les atomes) a été mesurée aux plus basses températures, ce qui correspond à environ 5 % de polarisation. Si l'on attribue l'excès d'aimantation uniquement aux atomes de la deuxième et troisième couches, on aurait une polarisation de l'ordre de 10 %. Cela montre que nous atteignons des températures proches d'une éventuelle transition.

L'effet décroît pour des taux de couverture plus importantes, et la valeur de température de Curie devient de l'ordre de 1 mK pour 3.4 couches.

On observe également qu'à partir de 2.8 couches, la valeur du produit MT , à $15 < T < 40$ mK se stabilise à une valeur correspondant à 2 couches, qui obéissent donc, une loi de Curie. Cette valeur nous semble plus correcte que le nombre de couches assimilées à une loi de Curie dans des expériences réalisées précédemment en présence du liquide, où il y avait une divergence des résultats des différents groupes.

En particulier les mesures réalisées à Grenoble et à U S C donnaient 1 couche solide, la normalisation étant réalisée à partir du comportement de l'aimantation à hautes températures (où le liquide domine). Cette divergence suggère que la surface induit une polarisation dans le liquide à son voisinage. Les mesures du chapitre V, à 6 couches indiquent que la température de Fermi du liquide est réduite tendant à confirmer cette hypothèse.

Une étude plus détaillée et précise du comportement "haute température" ($T > 30$ mK) sur des systèmes à $n > 3$ couches pourrait permettre une meilleure connaissance du comportement du liquide quasi bidimensionnel et son évolution vers le liquide 3 D.

Des études à faible taux de couverture sont également souhaitables. Un effet ferromagnétique similaire à celui observé sur la deuxième couche pourrait être éventuellement observé, pour des densités proches de la solidification, si l'effet observé dans nos expériences a pour origine une solidification de la deuxième couche.

Ces résultats qui apportent la preuve de l'existence de la tendance ferromagnétique de surface pourront être analysés en détail dans le cadre des modèles théoriques dès que la nature (solide ou liquide) et la densité de la deuxième couche en fonction du taux de couverture seront connues.

Des expériences de diffraction de neutrons entre deux et trois couches pourraient répondre à ces questions, rendues critiques par les résultats décrits dans ce mémoire.

REFERENCES

- Abragam, A. : Les Principes du Magnetisme Nucleaire Presses
Universitaires de France (1961)
- Ahonen, A.I. ; Kodama, T. ; Krusius, M. ; Paalanen, M.A. ;
Richardson, R.C. ; Schoepe, W. ; Takano, Y. : J. Phys. C-9 (1976) 1665
- Ahonen, A.I. ; Alvesalo, T.A. ; Haavasoja, T. ; Veuro, M.C. : Phys. Rev.
Lett. 41 (1978) 494
- Ahonen, A. I. ; Lounasmaa, O.V. ; Veuro, M.C. : J. Physique (Paris) 39
(1978) C6-265
- Andres, K. ; Sprenger, W.O. : Proc. 14th Int. Conf. Low Temp. Phys.,
Ottaniemi, Finland (1975)
- Armitage, J.G.M. et Farquhar, I.E.; The Helium Liquids, Academic Press,
London (1975).
- Beal-Monod, M. T. ; Doniach, S. : J. Low Temp. Phys. 28 (1977) 175
- Beal-Monod, M.T. ; Mills, D.L. : J. Low Temp. Phys. 30 (1978) 289
- Beal-Monod, M.T. ; Theumann, A. : Proc. Int. Conf. on Ordering in Two
Dimensions, Lake Geneva, Wisconsin (1980) ed. S.K. Sinha, North Holland,
New York (1980).
- Beal Monod, M.T. ; Mills, D.L. : J. Low. Temp Phys 42 (1981) 433
- Berg, R.F. ; Ihas, G.G. : AIP Conference Proceedings Symposium on Quantum
Fluids And Solids, Sanibel Island, Florida, April 11-15 (1983)
- Bozler, H.M. ; Bartolac, T. ; Luey, K. ; Thompson, A.L. : Phys. Rev.
Lett. 41 (1978) 490

- Bozler, H. M. ; Bartolac, T. ; Luey, K. ; Thompson, A.L. : J Phys (Paris) 39 (1978) c6-283
- Bozler, H.M. ; Bates, D. M. ; Thompson, A.L. : Phys. Rev. B 27 (1983) 6992
- Brunauer, S. ; Emmet, P.H. ; Teller, E. ; J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309
- Brunauer, S. ; Coppeland, L.E. ; Kanter, D.L. : The Langmuir and B.E.T. Theories, in Flood, E.A. (editor), The Solid Gas interface, Marcel Dekker inc. N.Y. (1967).
- Chapellier, M. : J. Physique - Lettres , 43 L-609 (1982).
- Chapellier, M. ; Sniadower, L. ; Dreyfus, G. ; Alloul, H. ; Cowen, J. : Proceedings LT-17 (1984).
- Cowan, B.P. ; Richards, M.G. ; Thomson, A.L. ; Mullin, W.J. : Phys. Rev. Lett. 38 (1977) 165
- Cowan, B.P. ; Owers-Bradley, J.R. ; Thomson, A.L. et Richards, M.G. : Quantum Fluids and Solids , edite par Trickey et al, Sanigel (1977).
- Dash, J.G. : Films on Solid Surfaces, Academic Press (1975)
- Daunt, J.G. ; Lerner, E. ; J. Low. Temp. Phys. 8 (1972) 79
- Dash, J.G. : Liquid Helium Films in quantum Liquids, edite par Ruvalds, J. et Regge, T. , North Holland Publ. Company. (1978).
- Dash, J.G. : Physics Reports 38, 177-226 (1978).
- Dash, J.G. : Chemistry and Physics of solid Surfaces, edite par Vanselow, R. et Tong, S. Y., C.R.C. Press (197)
- Delrieu, J. M. ; Roger, M. ; Hetherington, J. M. ; Journal of Low Temp. Phys. 40, 71 (1980)

- Dillon, L.D. ; Rapp, R.E. ; Vilches, D.E. : J.L.T.P. 59, 35 (1985).
- Dirac, P.A.M. The Principles of Quantum Mechanics. Oxford University Press, ed. 1962 (first published 1930)
- Doniach, S. ; Engelsberg, S. ; Phys. Rev Lett. 17, 750
- Ecker, R.E. ; Dash, J.G. : Phys Rev. B. 28, 3738 (1983)
- Flood, E.A. : The Solid Gas Interface, Marcel Dekker Inc, New York (1967)
- Franco, H ; Bossy, J. ; Godfrin, H. : Cryogenics 24 p. 477 (1984).
- Franco, H ; Godfrin, H. ; Lauter, H.J. ; Thoulouze, D. : Proceedings of the 17 th Conference on Low Temperature Physics (contributed papers) 723 (1984)
- Franco, H. ; Godfrin, H. ; Thoulouze, D : Phys. Rev. B 31 p. 1699 (1985).
- Friedman, L.J. ; Millet, P.J. ; Richardson, R.C. : Phys. Rev. Lett. 47 , 1078 (1981).
- Frossati, G ; Thoulouze, D. : Proc Sixth Int. Cryogenic Engineering Conf. ,Grenoble (1976)
- Frossati, G. ; Godfrin, H. ; Hebral, B. ; Schumacher, G. ; Thoulouze, D. : Proc. ULT Haxone Symposium, Japan, (1977)
- Frossati, G. : J. Phys. (Paris) 39 (1978) C6- 1578.
- Godfrin, H. ; Frossati, G ; Thoulouze, D ; Chapellier, M. ; Clark, W G. : J. Phys (Paris) 39 (1978) C6-287
- Godfrin H. ; These ; Universite Scientifique et medicale de Grenoble

- Godfrin, H. ; Frossati, G. ; Hebral, B. ; Thoulouze, D. ; J. Physique (Paris) 41 (1980) 7-275
- Gramila, T.J. ; Hu, Y. ; Halperin, W.P. et al, Phys. Rev. Letters 32, 927 (1974).
- Gramila, T.J. ; Hu, Y. ; Hammel, P.C. ; Richardson, R.C. : Proceedings LT-17 (1984).
- Guillon, F. ; Harrison, J.P. ; Mc Mullen, J.T.C. ; Tyler, A. ; Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 435
- Halperin, W.P. et al. ; Phys. Rev. Lett. 32, 927 (1974)
- Hammel, P.C. ; Richardson, R.C. : Proceedings of the 17 th Conference on Low Temperature Physics 755 (1984)
- Hammel, P.C. ; Gramila, T.J. ; Hu, Y. ; Richardson, R.C. : Proceedings LT 17 (Contributed papers) 753 (1984)
- Hammel, P.C. ; Roukes, M.L. ; Gramila, T.J. ; Manya, T. ; Richardson, R.C. : Phys. Rev. Lett. 51, 2124 (1983)
- Hammel, P. C. ; Richardson, R.C. ; Phys. Rev. Lett. 52, 1441 (1984)
- Harrison, J.P. : J. Low. Temp. Phys. 37 (1979) 467
- Havens-Sacco, S. M. ; Widom, A. ; Journal of Low Temp. Phys. 40, 357 (1980).
- Heritier, M. ; J. de Phys. Lett. 40, L451 (1979).
- Heritier, M. ; Lederer, P. ; Phys. Rev. Lett. 42, 1068 (1979)
- Herring, C. ; Exchange Interactions Among Itinerant Electrons, in

Magnetism, Rado et Suhl (edit. collection), Academic Press (1966).

- Iordanskii, S. V.; Journal of Low Temp. Phys. 40,401 (1980).

- Jichu, H. ; Kuroda, Y. : Progr. Teor. Phys 67, 715 (1982).

- Jichu,H.; Kuroda,Y.: Prog. Theoretical Phys., 69, 1358 (1983).

- Kelly, J. ; Richardson, R.C. : LT13 1, 167 (1974)

- Kosterlitz, J. M. ; Thouless, D.J. : J. Phys. C6, 1181 (1973)

- Kosterlitz,J.M. ; Nelson, D.R. : Phys. Rev. Lett 41, 121 (1978).

- Krusius, M. ; Paulson, D.N. ; Wheatley,J.C. : Cryogenics, December 1978, 649

- Kumar,P.; Journal of Low Temp. Phys. 38, 655 (1980).

- Lounasmaa, O.V. : Experimental principles and methods below 1 K, Academic Press,N.Y. (1974).

- Mattis, P ; The Theory of Magnetism I , Springer Verlag editeurs (1981)

- Mullin, W.J. ; Landesman, A. : J. Low. Temp Phys. 38 (1980) 571.

- Okuda, Y. ; Ikushima, A.K. ; Hojima, H. : Phys. Rev. Lett. 54, 130 (1985)

- Osheroff, D.D. ; Corruccini, L.R. : Phys. Lett. 82a (1981) 38

- Owers-Bradley, J.R. ; Thompson, A.L. ; Richards, M.G. : J. Phys (Paris) 39 (1978) c6 298.

- Owers-Bradley,J. R. ; Cowan, B.P.; Richards, M. G. ; Thompson, A. L. ; Phys. Letters 65A, p 424 (1978).

- Pollack, G.L. : Rev. Mod. Phys. 41 (1969) 48.
- Rado, G. T. ; Suhl, H. ; Magnetism, Academic Press, New York, 1965.
- Radebaugh, R. ; Siegwarth, J.D. ; Holste, J.C. : Proc. Fifth Int. Cryogenic Engineering Conf. , Kyoto (1974).
- Rapp, R.E. ; Dillon, L.D. ; Godfrin, H. : Cryogenics 25 p 152 (1984).
- Richards, M. : Journal de Physique C6 - 1342 (1978)
- Richards, M ; in Phase Transitions in adsorbed films, edite par Dash, J.G. et Ruvalds, J. ; Plenum Publishing Corporation (1980).
- Richardson, R.C. : Physica 126 B, 298-305 (1984).
- Robertson, R.J. ; Guillon, F. ; Harrison, J.P. ; Can J. Phys. 61 (1983) 164
- Roger, M. , These, Universite de Paris-Sud, 1980
- Roger, M., Heterington, J. H. et Delrieu, J. M., Rev. Mod Phys. 55, 1 (1983).
- Roger, M. Phys. Rev B, 30, 6432 (1984).
- Ross, S. ; Oliver, J.P. : On Physical Adsorption, Interscience Publishers, NY (1964).
- Satoh, K. ; Sugawara, T. : Journal de Physique 39 C6-281 (1978).
- Satoh, K. ; Sugawara, J. : J. Low. Temp. Phys. 38 (1980) 37
- Satoh, K. ; Sugawara, J. : J. Low Temp. Phys. 42 (1981) 433

- Schuhl, A.; Chapellier, M. : Proceedings LT-17 (1984).
- Schuhl, A. ; Rasmussen, F.B.; Chapellier, M. : Proceedings LT-17 (1984).
- Schuhl, A. , Rasmussen, F.B. ; Chapellier, M : article accepte p/ J. of Low Temp. Phys. (1985).
- Schumacher, G. ; Thoulouze, D. : Castaing, B.; Chabre , Y ; Sengrasan, P. ; Joffrin, J : J. Phys. (Paris) Lett. 40, L143 (1979).
- Secca, M.F.: These, Universite de Sussex (1983).
- Secca, M.F. ; Richards, M.G. : Proceedings of the 17 th Conference on Low Temperature Physics 741 (1984)
- Slichter, C.P. : Principles of Magnetic Resonance, Harper and Row Publ., NY (1963)
- Sokoloff, J.B. ; Widom, A. : International Quantum Crystals Conference (Colorado State University, Fort Collins, 1977)
- Spanjaard, D.L. ; Mills, M.T. ; Beal- Monod, M.T. ; J. Low Temp. Phys. 34 (1979) 307.
- Thomy, A. ; Duval, X. ; Regnier, J. : Surface Science Reports 1 (1981) 1-38
- Tiby, C. ; Wiechert, H. ; Lauter, H.J. ; Godfrin, H. : Physica 107 B+C (1981) 209.
- Van Sciver, S.W. ; Vilches, O.E. : Phys. Rev. B 18 (1978) 285.
- Wheatley, J. D. ; Vilches, O.E. ; Abel, W.R. : Physics 4 (1968) 1
- Widom, A. ; Owers-Bradley, J.R. ; Richards, M. G. : Phys. Rev. Lett. 43,

1340 (1979).

- Wilks, J. ; The properties of Liquid and Solid Helium, Claredon Press, Oxford (1967).

DERNIERE PAGE D'UNE THESE

3È CYCLE, DOCTEUR INGÉNIEUR OU UNIVERSITÉ

Vu les dispositions de l'arrêté du 16 avril 1974,

Vu les rapports de M. ...CHAPPELLIER Jacques

M. ...ROGER Michel

M. ...FRANCO Hugo..... est autorisé

à présenter une thèse en vue de l'obtention du grade de DOCTEUR ...de l'U.S.T.G.
spécialité Instrumentation et Nevrax

Grenoble, le - 6 JUIN 1985

Le Président de l'Université Scientifique
et Médicale

M. TANCHE
P. Tanche

