T0244
1971/3eC

1971.3
(043) 3ème

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

par

Olivier LABORDE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR DE 3ème CYCLE

-=-

UTILISATION D'UN REFRIGERATEUR A DILUTION POUR DES MESURES DE RESISTIVITE D'ALLIAGES Au-Fe DILUES

-=-

Soutenue le 28 Mai 1971 devant la Commission d'Examen

MM. A.LACAZE Président
p.RADHAKRISHNA
p.ROUBEAU Examinateurs
R.TOURNIER

FACULTE DES SCIENCES DE GRENOBLE

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

Doyen honoraire : M. M. MORET

Doyen : M. E. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	NEEL Louis	Physique Expérimentale
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique Rationnelle
	CHABAUTY Claude	Calcul différentiel et intégral
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	CHENE Marcel	Chimie Papetière
	FELICI Noël	Electrostatique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	BARBIER Reynold	Géologie Appliquée
	SANTON Lucien	Mécanique des Fluides
	OZENDA Paul	Botanique
	FALLOT Maurice	Physique Industrielle
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques
	GALVANI Octave	Mathématiques
	MOUSSA André	Chimie Nucléaire
	TRAYNARD Philippe	Chimie Générale
	SOUTIF Michel	Physique Générale
	CRAYA Antoine	Hydrodynamique
	REULOS René	Théorie des champs
	BESSON Jean	Chimie Minérale
	AYANT Yves	Physique Approfondie
	GALLISSOT François	Mathématiques
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques
	BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrométallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie Animale
	PILLET Emile	Physique-Industrielle-Electrotechnir
	YOCCOZ Jean	Physique Nucléaire Théorique
	DEBELMAS Jacques	Géologie Générale
	GERBER Robert	Mathématiques
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	VAUQUOIS Bernard	Calcul Electronique
	BARJON Robert	Physique Nucléaire
	BARBIER Jean-Claude	Physique

	SILBER Robert	Mécanique des Fluides
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	KLEIN Joseph	Mathématiques
	VAILLANT François	Zoologie et Hydrobiologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	SENGEL Philippe	Zoologie
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BRISSONNEAU Pierre	Physique
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
Mme	KOFLER Lucie	Botanique
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	PEBAY-PEROULA Jean-Claude	Physique
	RASSAT André	Chimie Systématique
	DUCROS Pierre	Cristallographie Physique
	DODU Jacques	Mécanique Appliquée I.U.T.
	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des Fluides
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	GASTINEL Noël	Analyse Numérique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	PERRET René	Servo-mécanisme
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	BONNET Georges	Electronique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	GIDON Paul	Géologie
Mme	BARBIER M. Jeanne	Electrochimie
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides
	GLENAT René	Chimie
	BARRA Jean	Mathématiques Appliquées
	COUMES André	Electronique
	PERRIAUX Jacques	Géologie et Minéralogie
	ROBERT André	Chimie Papetière
	BIARREZ Jean	Mécanique Physique
	CAUQUIS Georges	Chimie Générale
	BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
	DEPOMMIER Pierre	Physique Nucléaire-Génie Atomique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
Mme	KAHANE Josette	Physique
Mme	BONNIER Jane	Chimie
	VALENTIN Jacques	Physique
	REBECQ Jacques	Biologie
	DEPORTES Charles	Chimie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	BERTRANDIAS J. Paul	Mathématiques Appliquées
	AUBERT Guy	Physique
	DOLIQUE Jean-Michel	Electronique
	DESRE Georges	Chimie
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	CARLIER Georges	Biologie Végétale
	SIBILLE Robert	Construction mécanique I.U.T.

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	RODRIGUES Alexandre	Mathématiques Pures
	MORITA Susumu	Physique Nucléaire
	RADHAKRISHNA	Thermodynamique

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	LANCIA Roland	Physique Atomique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques
	KAHANE André	Physique Générale
	BRIERE Georges	Physique
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
	LONGEQUEUE J.Pierre	Physique
	SOHM Jean-Claude	Electrochimie
	ZADWORNY François	Electronique
	DURAND Francis	Chimie Physique
	PFISTER Jean-Claude	Physique
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	BLOCH Daniel	Electrotechnique I.P.
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (C.S.U. Chambéry)
	BRUGEL Lucien	Energétique I.U.T.
	BOUVARD Maurice	Hydrologie
	RICHARD Lucien	Botanique
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées I.P.G.
	MOREAU René	Hydraulique I.P.G.
	ARMAND Yves	Chimie I.U.T.
	BOLLIET Louis	Informatique I.U.T.
	KUHN Gérard	Energétique I.U.T.
	PEFFEN René	Chimie I.U.T.
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	JOLY Jean René	Mathématiques Pures
Melle	PIERY Yvette	Biologie animale
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	MOHSEN Tahain	Biologie (C.S.U. Chambéry)
	CONTE René	Mesures Physiques I.U.T.
	LE JUNTER Noël	Génie Electrique Electronique I.U.T.
	LE ROY Philippe	Génie Mécanique I.U.T.
	ROMIER Guy	Techniques Statistiques quantitative I.U.T.
	VLALON Pierre	Géologie
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	MAYNARD Roger	Physique
	DUSSAUD René	Mathématiques (C.S.U. Chambéry)
	BELORIZKY Elie	Physique (C.S.U. Chambéry)
Mme	LAJZEROWICZ Jeanine	Physique (C.S.U. Chambéry)
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie
	BLIMAN Samuel	E.I.E.
	BEGUIN Claude	Chimie Organique
	NEGRE Robert	I.U.T.

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	YAMADA Osamu	Physique du Solide
	NAGAO Makoto	Mathématiques Appliquées
	MAREZIO Massimo	Physique du Solide
	CHEEKE John	Thermodynamique
	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	ROZMARIN Georges	Chimie Papetière

-°-

Le travail exposé dans ce mémoire a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures dirigé par M. le Professeur Dreyfus à qui j'exprime mon entière reconnaissance.

J'adresse mes plus vifs remerciements à M. le Professeur Lacaze qui a dirigé et suivi mes travaux avec toute sa haute compétence.

Je prie M. le Professeur Radhakrishna d'accepter mes profonds remerciements pour son étroite et dynamique collaboration.

Je tiens à remercier MM. Roubeau et Tournier d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury de soutenance.

Que mes camarades chercheurs et techniciens trouvent ici l'expression de toute ma gratitude pour l'aide précieuse et efficace qu'ils m'ont prodiguée tout au long de mes travaux.

-=-=-=-

P R E M I E R E P A R T I E

PLAN

Introduction

CHAPITRE I

I-1- Quelques propriétés des mélanges liquides d'^{3}He et d'^{4}He

I-2- Pression osmotique

I-3- Entropie et enthalpie

I-4- Puissance frigorifique

I-5- Principe de fonctionnement du réfrigérateur à dilution continue.

CHAPITRE II

II-1- Description de l'appareil

II-1-A. Bains cryogéniques

II-1-B. Circuits des mélanges

II-1-C. Evaporateur

II-1-D. Echangeur

II-1-E. Boîtes de mélange

II-2- Méthodes de mesures

II-2-A. Mesure des températures

II-2-B. Mesure des débits

II-2-C. Mesure des concentrations

II-3- Fonctionnement de l'appareil

II-3-A. Refroidissement

II-3-B. Réglage de la concentration du mélange

CHAPITRE III

III-1- Evaporateur

III-2- Echangeur

III-3- Boîte de mélange

III-3-A. Puissance frigorifique

III-3-B. Résistance de Kapitza

INTRODUCTION

Jusqu'à ces dernières années, la seule méthode utilisable pour atteindre des températures inférieures à 0,25 K était la désaimantation adiabatique d'un sel paramagnétique. Dans cette méthode de refroidissement à "un coup", l'échantillon se réchauffe de façon continue sous l'effet des apports de chaleur extérieurs. Cette méthode se révèle peu adaptée quand les sources de chaleur sont importantes et demande par ailleurs un certain nombre de précautions dans le cas des expériences sous champ magnétique.

Une nouvelle méthode de refroidissement, basée sur les propriétés du mélange isotopique d'^{3}He et d'^{4}He, dont le principe a été exposé en 1962 [1], a connu depuis un essor considérable. Les premiers réfrigérateurs de ce type ont vu le jour dès 1965 [2] [3]. Et bientôt une température de 10 mK était atteinte en fonctionnement continu, et même de 4,5 mK pendant de courts intervalles de temps.

Notre travail a porté sur l'amélioration des performances d'un appareil de ce type construit au laboratoire dès 1967 par G. BON-MARDION, puis sur l'utilisation de cet appareil pour étudier à l'aide de mesures de résistivité la disparition des effets d'interactions entre impuretés diluées.

La première partie de l'exposé sera consacrée à l'étude de l'appareil à dilution. Dans un premier chapître nous rappellerons d'abord quelques propriétés des mélanges liquides d'^{3}He et d'^{4}He, et nous exposerons les principes physiques de la di-

lution. Au cours du deuxième chapitre, nous décrirons l'appareil et son fonctionnement, puis dans le dernier chapitre nous présenterons nos résultats expérimentaux. La seconde partie traitera de l'application du réfrigérateur aux mesures de résistivité.

Dans la suite de l'exposé les indices 3, 4, d et c se rapportent respectivement à l'^{3}He, à l'^{4}He, à dilué et à concentré. Quand nous employons les termes "dilué ou concentré", toujours est sous-entendu "en ^{3}He". Quand ils ne sont pas définis explicitement, les symboles rencontrés ont la signification suivante :

N_3 : nombre d'atomes d'^{3}He
μ_{4d} : potentiel chimique de l'^{4}He dans la phase diluée
x_d : concentration en ^{3}He de la phase diluée
T : température
P : pression
π : pression osmotique
S : entropie
H : enthalpie
C : chaleur spécifique
R : constante des gaz parfaits
k : constante de Boltzmann
kT_F : énergie de Fermi.

I - 1 - QUELQUES PROPRIETES DES MELANGES LIQUIDES D'^{3}He ET D'^{4}He

Au-dessus de 0,87 K l'^{3}He et l'^{4}He sont miscibles en toutes proportions. Au-dessous de cette température, pour certaines concentrations, le mélange devient instable et se sépare en deux phases [5]. La phase concentrée (riche en ^{3}He) plus légère flotte au-dessus de la phase diluée (riche en ^{4}He) plus dense. La concentration des deux phases varie avec la température. Les observations expérimentales ont montré qu'aux plus basses températures la phase concentrée est constituée d'^{3}He pratiquement pur [6] alors que la concentration en ^{3}He de la phase diluée est de 6,4 % [7].

Le diagramme de phase est reporté sur la figure 1 en fonction de T et de x, où $x = \frac{N_3}{N_3 + N_4}$ est la concentration en ^{3}He. Au-dessus de la courbe de séparation de phase, le mélange est normal ou superfluide selon qu'il est situé à droite ou à gauche de la courbe λ. La séparation de phase se produit au-dessous de la courbe de séparation de phase.

L'existence de la séparation de phase permet d'envisager le mécanisme de réfrigération suivant [1]. Considérons les deux phases en équilibre. La température détermine les concentrations respectives des deux phases. Si, par un moyen quelconque, on appauvrit en ^{3}He la phase inférieure, de l'^{3}He de la phase supérieure va traverser la surface de séparation pour rétablir l'équilibre. Une certaine chaleur latente est associée à ce phénomène analogue à l'évaporation d'un liquide. Dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur, le refroidissement résulte de ce que l'entropie du gaz est plus grande que celle du liquide. De la même manière, l'entropie de la phase diluée est plus élevée que celle de la phase concentrée. Si l'^{3}He est enlevé de façon continue, on obtient ainsi une production continue de frigories.

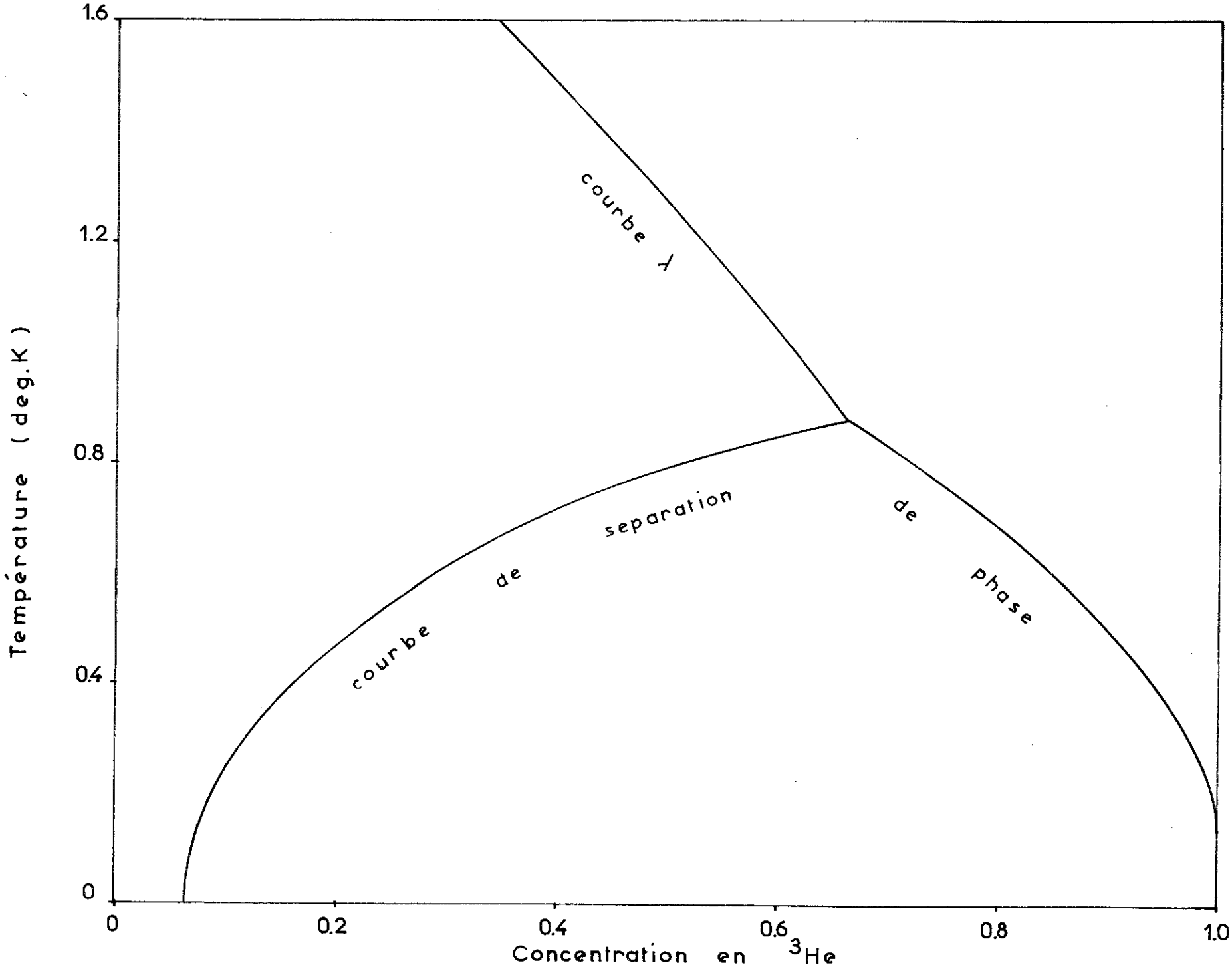

Figure 1: Diagrame de phase des mélanges liquides ^3He-^4He

I - 2 - PRESSION OSMOTIQUE

Considérons les deux récipients communiquant par l'intermédiaire d'une superfuite, l'un rempli d'^{4}He pur avec $T_A = P_A = x_{Ad} = 0$ et l'autre de mélange d'^{3}He et d'^{4}He avec $T_B = T$, $P_B = P$ et $x_{Bd} = x_d$, comme il est indiqué sur la figure 2. On peut montrer que, à l'équilibre, le potentiel chimique de l'^{4}He reste constant dans le superfluide et que, de plus, il s'écrit sous la forme [8] : I.1

$$\mu_{4d}(T,P,x_d) = \mu_4(0,0,0) + V_4P - \int_0^T S_4 dT - \int_0^{x_d} \frac{x_d}{1-x_d}\left(\frac{\partial \mu_{3d}}{\partial x_d}\right)_{T,P} dx_d$$

Le terme contenant l'entropie peut être négligé à basse température donc :

$$V_4P = \int_0^{x_d} \frac{x_d}{1-x_d}\left(\frac{\partial \mu_{3d}}{\partial x_d}\right)_{T,P} dx_d \qquad I.2$$

La pression P ainsi définie est la pression osmotique des quasiparticules ^{3}He dans l'^{4}He. Nous la noterons π :

$$\pi = \frac{1}{V_4} \int_0^{x_d} \frac{x_d}{1-x_d}\left(\frac{\partial \mu_{3d}}{\partial x_d}\right)_{T,P} dx_d \qquad I.3$$

Si nous utilisons $\mu_{3d}(T,P,x_d) = \mu_3(T,P) + R\,T \ln x_d$ qui est le potentiel chimique dans le cas classique d'une solution idéale, on a :

$$\left(\frac{\partial \mu_{3d}}{\partial x_d}\right)_{T,P} = \frac{RT}{x_d} \qquad I.4$$

Si, de plus, nous supposons la solution très diluée, $1 - x_d \simeq 1$ et l'équation I.3 devient :

$$\pi = \frac{RTx_d}{V_4} \qquad I.5$$

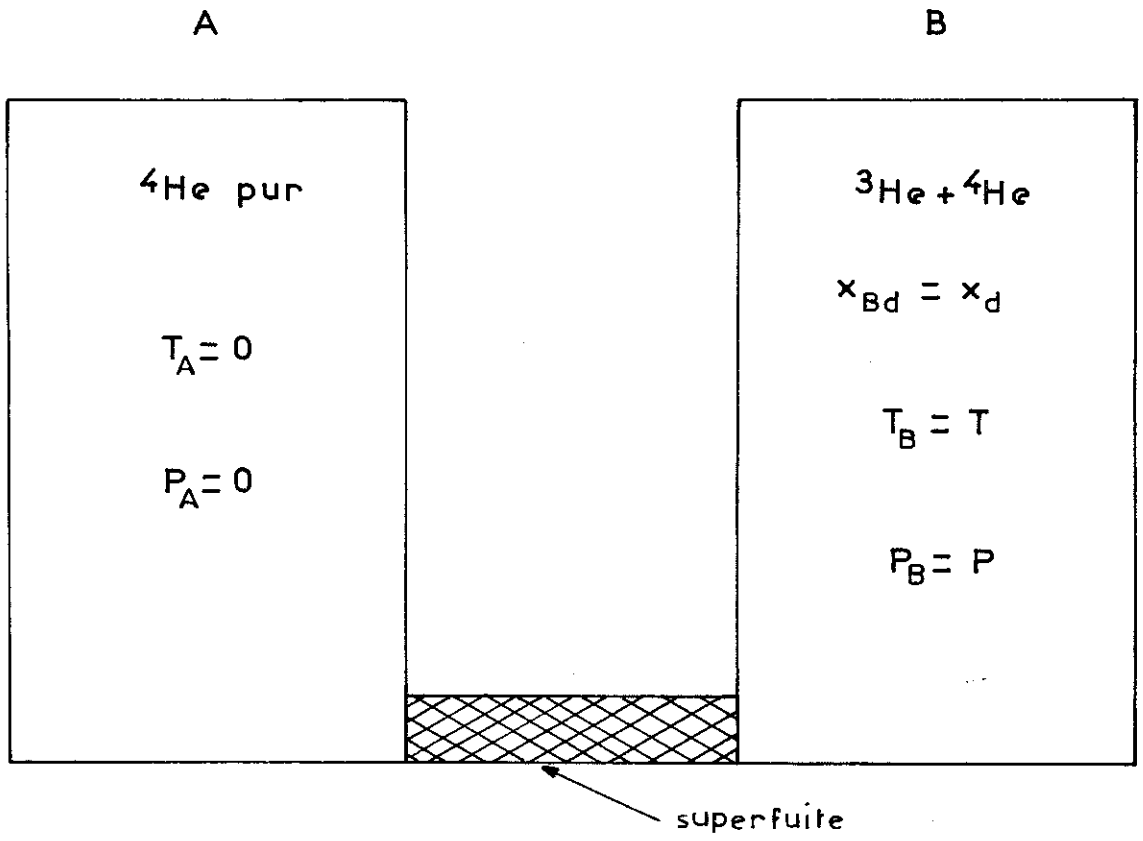

Figure 2: Pression osmotique de l'^3He

En remarquant que $\frac{V_4}{x_d} = V_{3d}$ est le volume molaire de l'^{3}He dans la solution diluée, on obtient :

$$\pi = \frac{RT}{V_{3d}} \qquad \text{I.6}$$

qui est l'expression de la pression pour un gaz parfait de même densité que le gaz de quasiparticules en solution. L'équation I.6 est valide si la solution est suffisamment diluée et si le quasi gaz ^{3}He est peu dégénéré, c'est-à-dire si $T >> T_F$.

Dans le cas d'une solution de 6,4 % d'^{3}He, la température de dégénérescence est de l'ordre de 0,3 K.

A basse température, si le quasi-gaz est fortement dégénéré ($T<<T_F$), on applique l'équation d'état du gaz de Fermi : $\pi V_{3d} = \frac{2}{5} RT_F$, soit

$$\pi = \frac{2RT_F}{5V_{3d}} \qquad \text{I.7}$$

Pour une solution diluée de 6.4 %, on trouve une valeur de π voisine de 20 torrs. On obtient les isobares osmotiques en intégrant l'équation I.3 dans toute la gamme de température [9]. Les résultats sont reportés sur la figure 3.

Examinons maintenant le terme contenant l'entropie que nous avons négligé dans l'équation I.1. Il est relié directement à la pression fontaine.

$$P_{fontaine} = \frac{1}{V_4} \int_0^T S_4 \, dT \qquad \text{I.8}$$

qui représente la tendance que possède le superfluide à se déplacer vers les régions de température élevée. Ce terme peut effectivement être négligé car à 0,7 K il n'est que d'environ 0,4 torr.

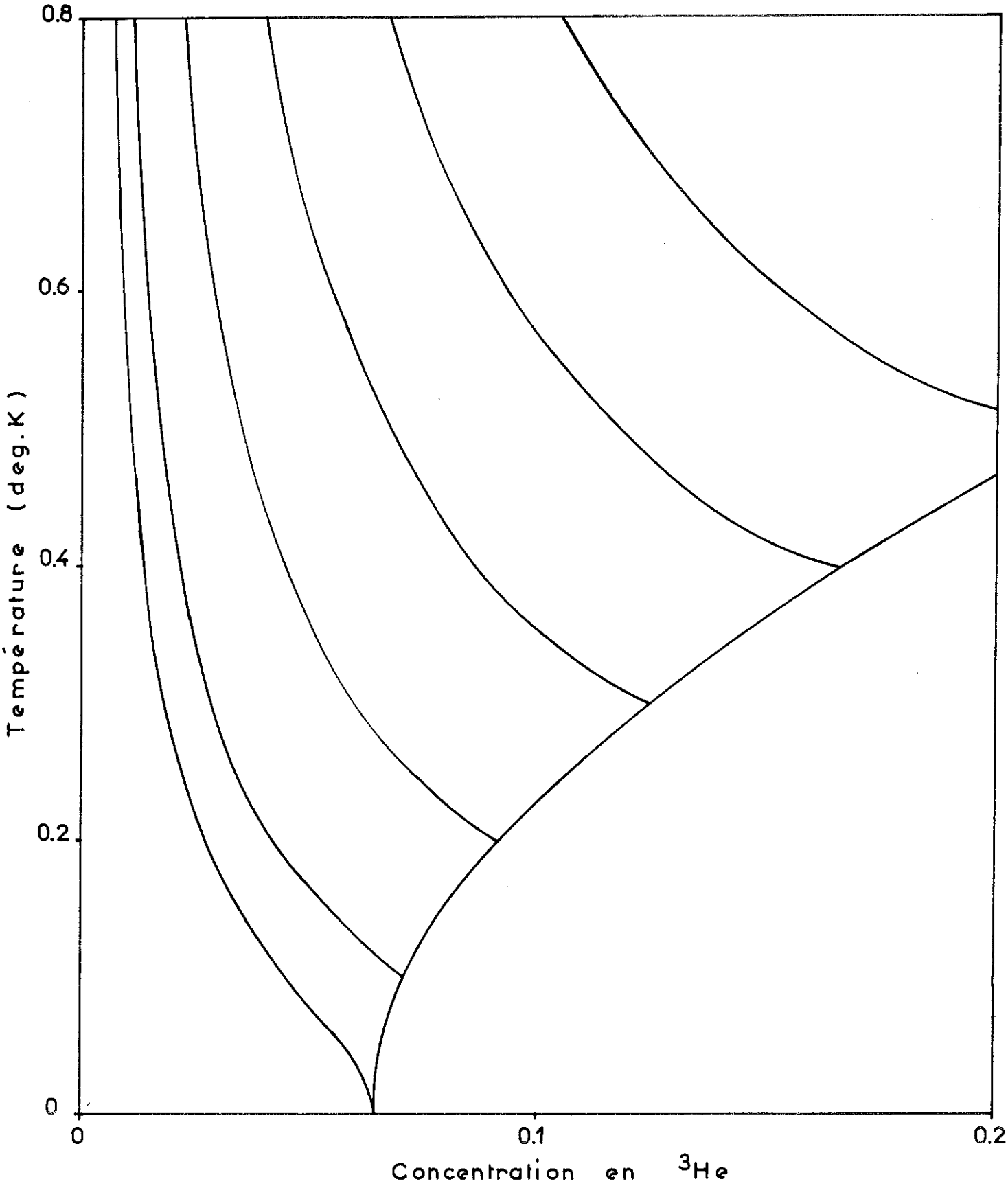

Figure 3: Isobares osmotiques

I - 3 - ENTROPIE ET ENTHALPIE

Nous allons déterminer l'entropie et l'enthalpie des mélanges d'^{3}He et d'^{4}He. Ces grandeurs nous seront utiles pour l'étude de la thermodynamique de la dilution.

Nous considérons le cas particulier où $T < 0,04$ K pour lequel nous avons des expressions mathématiques simples pour les fonctions thermodynamiques. L'entropie et l'enthalpie de la phase concentrée, qui se compose alors d'^{3}He pur, sont obtenues à partir de la chaleur spécifique mesurée C_3. Pour le domaine de température considérée, nous avons [10] $C_3 = 24\ T$ (en J/moles K). Nous obtenons pour l'enthalpie

$$H_3 = \int_0^T C_3\, dT = 12\ T^2 \qquad \text{en J/ moles} \qquad \text{I.9}$$

où nous supposons que l'enthalpie est nulle au zéro absolu. Et pour l'entropie

$$S_3 = \int_0^T \frac{C_3}{T}\, dT = 24\ T \qquad \text{en J/moles K} \qquad \text{I.10}$$

Les résultats expérimenteux montrent que la chaleur spécifique des solutions diluées d'^{3}He dans l'^{4}He est équivalente à la chaleur spécifique d'un gaz de Fermi de masse effective m* et de même densité [11]. On a $C_{3d} = \frac{R\pi^2 T}{2\ T_F}$ ce qui entraîne

$$S_{3d} = \int_0^T \frac{C_{3d}}{T}\, dT = \frac{R\pi^2}{2T_F}\ T \qquad \text{I.11}$$

Pour $x_d = 0,064$ on calcule que $T_F = 0,383$ K, soit

$$S_{3d} = 107\ T \qquad \text{en J/moles d'}^3\text{He K} \qquad \text{I.12}$$

A cause de l'interaction entre les atomes d'^{3}He et de leur énergie de liaison, on ne peut utiliser pour l'enthalpie les

formules des gaz parfaits. Nous utiliserons le fait que les potentiels chimiques de l'^{3}He dans les deux phases en équilibre sont égaux. On a :

$$\mu_{3c} = H_3 - TS_3 \qquad \text{I.13}$$

$$\text{et} \quad \mu_{3d} = H_{3d} - TS_{3d} \qquad \text{I.14}$$

$$\text{d'où} \quad H_{3d} = H_3 + T(S_{3d} - S_3) = 95\ T^2 \ \text{en J/moles d'}^3\text{He} \qquad \text{I.15}$$

où nous avons tenu compte des valeurs numériques I.9, I.10, I.12.

Pour les plus hautes températures les expressions simplifiées précédentes ne sont plus valables. Le processus de dilution s'effectue à pression constante, les quantités de chaleur mises en jeu seront donc des enthalpies. Pour tenir compte de la pression osmotique de l'^{3}He dans l'^{4}He nous introduisons une nouvelle grandeur thermodynamique pour les solutions diluées, l'enthalpie osmotique[12], où la pression osmotique joue le rôle habituel de la pression.

I - 4 - PUISSANCE FRIGORIFIQUE

Nous allons maintenant calculer la puissance frigorifique. Nous supposons que la boite de mélange est à température constante T_M et que l'^{3}He sort de l'échangeur pour pénétrer dans la boite à la température T_E. Le débit molaire d'^{3}He en circulation est $\dot{N}_3$, et la quantité de chaleur fournie à la boite par unité de temps est $\dot{Q}$. Nous supposons que nous nous trouvons dans un régime stationnaire, ces quantités sont alors constantes.

La chaleur qui arrive à la boite est la somme de $\dot{Q}$ et de la chaleur amenée par le fluide entrant qui se refroidit de T_E à T_M. Cette puissance est absorbée par la chaleur latente de dilution qui est égale à la différence des enthalpies de l'^{3}He dilué et concentré. On a les expressions :

$$\dot{Q} + \dot{N}_3 \left[H_3(T_E) - H_3(T_M) \right] = \dot{N}_3 \left[H_{3d}(T_M) - H_3(T_M) \right] \qquad \text{I.16}$$

soit

$$\dot{Q} = \dot{N}_3 \left[H_{3d}(T_M) - H_3(T_E) \right] \qquad \text{I.17}$$

Pour $T < 0{,}04$ K, on utilise les valeurs numériques des équations I.9 et I.15.

$$\dot{Q} = \dot{N}_3 \left(95\ T_M^{\,2} - 12\ T_E^{\,2} \right) \quad \text{en J/moles} \qquad \text{I.18}$$

A haute température la chaleur de dilution a une valeur à peu près constante de l'ordre de 6 J/moles et s'annule à $T = 0{,}87$ K. Les valeurs numériques de la chaleur de dilution ainsi que des fonctions thermodynamiques des mélanges peuvent être trouvées dans la référence 9.

A partir de l'équation I.18 nous pouvons conclure que la puissance frigorifique varie proportionnellement au débit

d'^3He. L'équation I.18 est illustrée sur la figure 4 ; $\dot{Q}$ est proportionnel au segment CD, le segment AC caractérise le rapport $\frac{T_E}{T_M}$. Nous examinons deux types de fonctionnement particuliers. D'une part $\dot{Q} = 0$, ce type de fonctionnement est obtenu si les pertes de l'appareil sont négligeables devant la chaleur de dilution avec un échangeur peu efficace, I.18 devient

$$\frac{T_E}{T_M} = 2,8 \qquad \text{I.19}$$

D'autre part $T_E = T_M$, la charge thermique appliquée à la boite de mélange est importante et l'échangeur est très efficace, dans ce cas l'équation I.18 s'écrit

$$\dot{Q} = 83\ \dot{N}_3\ T_M^2 \qquad \text{I.20}$$

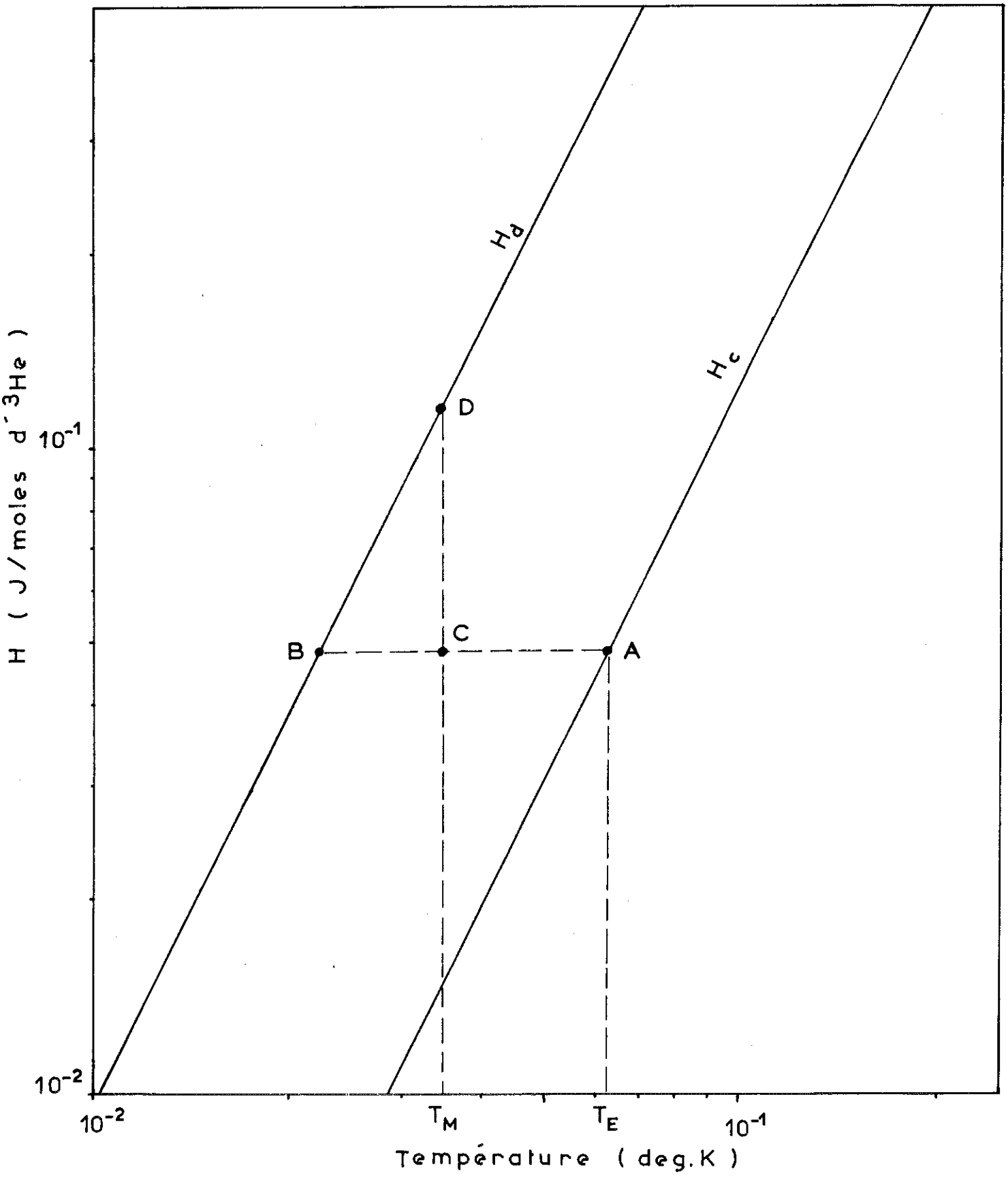

Figure 4: Entalpies des phases diluée et concentrée en fonction de la température

I - 5 - PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU REFRIGERATEUR A DILUTION CONTINUE

Le schéma de fonctionnement du réfrigérateur à dilution continue est indiqué sur la figure 5. Nous considérons en première approximation que seul l'^{3}He circule.

Nous commençons la description du cycle au refoulement de la pompe de circulation. L'^{3}He gazeux est refroidi jusqu'à 1,2 K où il se condense. Le liquide se détend à travers le capillaire de limitation. Il se refroidit par contact thermique avec l'évaporateur à une température de l'ordre de 0,7 K. Il est encore refroidi dans l'échangeur à contre-courant avant de pénétrer dans la boite de mélange sous forme d'^{3}He concentré. L'^{3}He traverse la zone de séparation de phase et se dilue dans l'^{4}He produisant ainsi du froid. L'^{3}He dilué se déplace dans l'échangeur sous l'influence d'un gradient de pression osmotique en absorbant les calories du fluide entrant. A l'évaporateur, de la chaleur est fournie pour évaporer l'^{3}He qui est pompé à température ambiante. Le cycle est ainsi terminé.

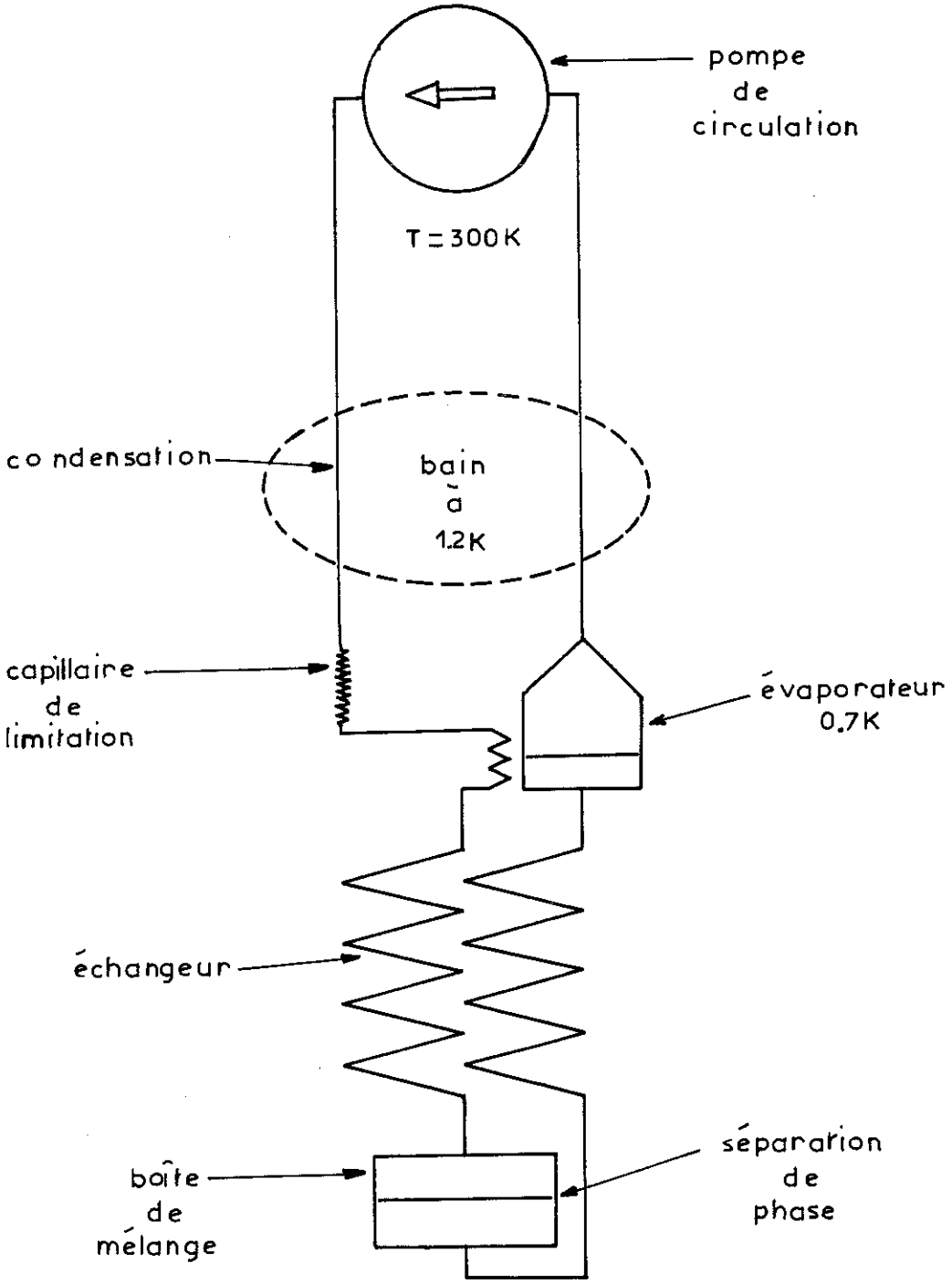

Figure 5: Schéma de principe du réfrigérateur à dilution

II - 1 - DESCRIPTION DE L'APPAREIL

II-1-A. BAINS CRYOGENIQUES

L'appareil existant a été construit par G. BON-MARDION. L'ensemble des bains cryogéniques est schématisé sur la figure 6. On remarque la présence des classiques bains d'azote à 77 K et d'hélium à 4,2 K. Il existe de plus une boite remplie d'hélium que l'on amène par pompage à une température voisine de 1,2 K. Entre le bain à 4,2 K et la boite est placée une vanne pointeau qui assure le remplissage de cette dernière. Cette micro-vanne est commandée de l'extérieur par un système vis-écrou à pas différentiel. Le remplissage s'effectue en 3 heures. La boite, une fois remplie, possède une autonomie d'une vingtaine d'heures en fonctionnement normal.

II-1-B. CIRCUIT DES MELANGES

Le circuit permettant la manipulation des mélanges est schématisé sur la figure 7. Le parcours du fluide en fonctionnement normal est indiqué par un trait gras, on constate que l'on peut travailler avec ou sans pompe primaire.

La pompe de circulation est une pompe à diffusion de mercure Edwards 2M4A qui, pour l'^{3}He, possède une vitesse de pompage d'environ 100 l/s et qui peut refouler jusqu'à une pression de 30 torrs. La pompe primaire est une pompe à palettes Galilé V2h de 15 m^3/h qui sert à faire circuler le mélange lorsque le débit est trop important pour que la pompe à mercure y suffise seule et à le stocker dans les réserves. Trois réserves de stockage sont prévues afin de pouvoir, si on le désire, ne mettre en circulation qu'une partie du mélange.

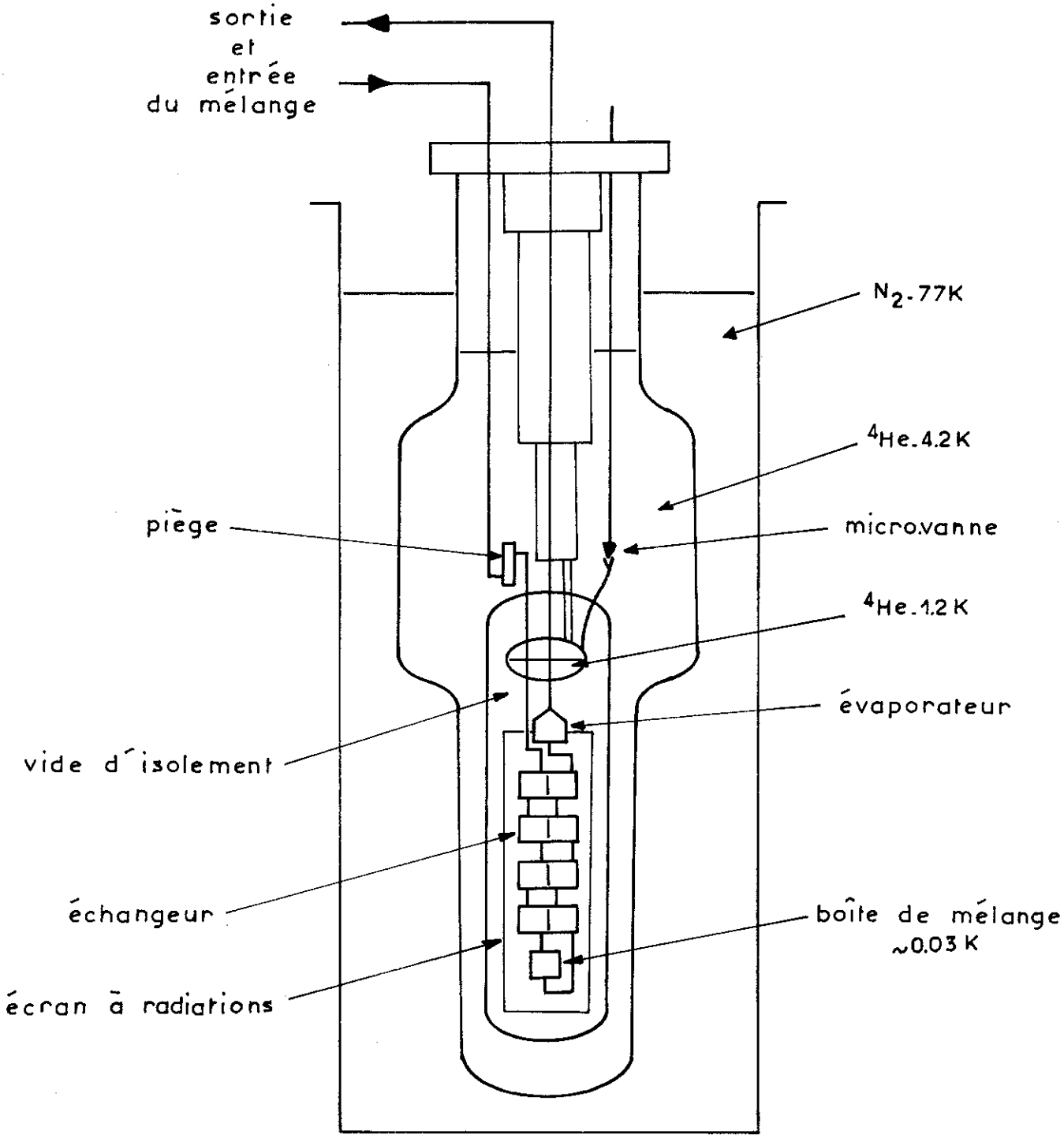

Figure 6: Schéma de l'appareil

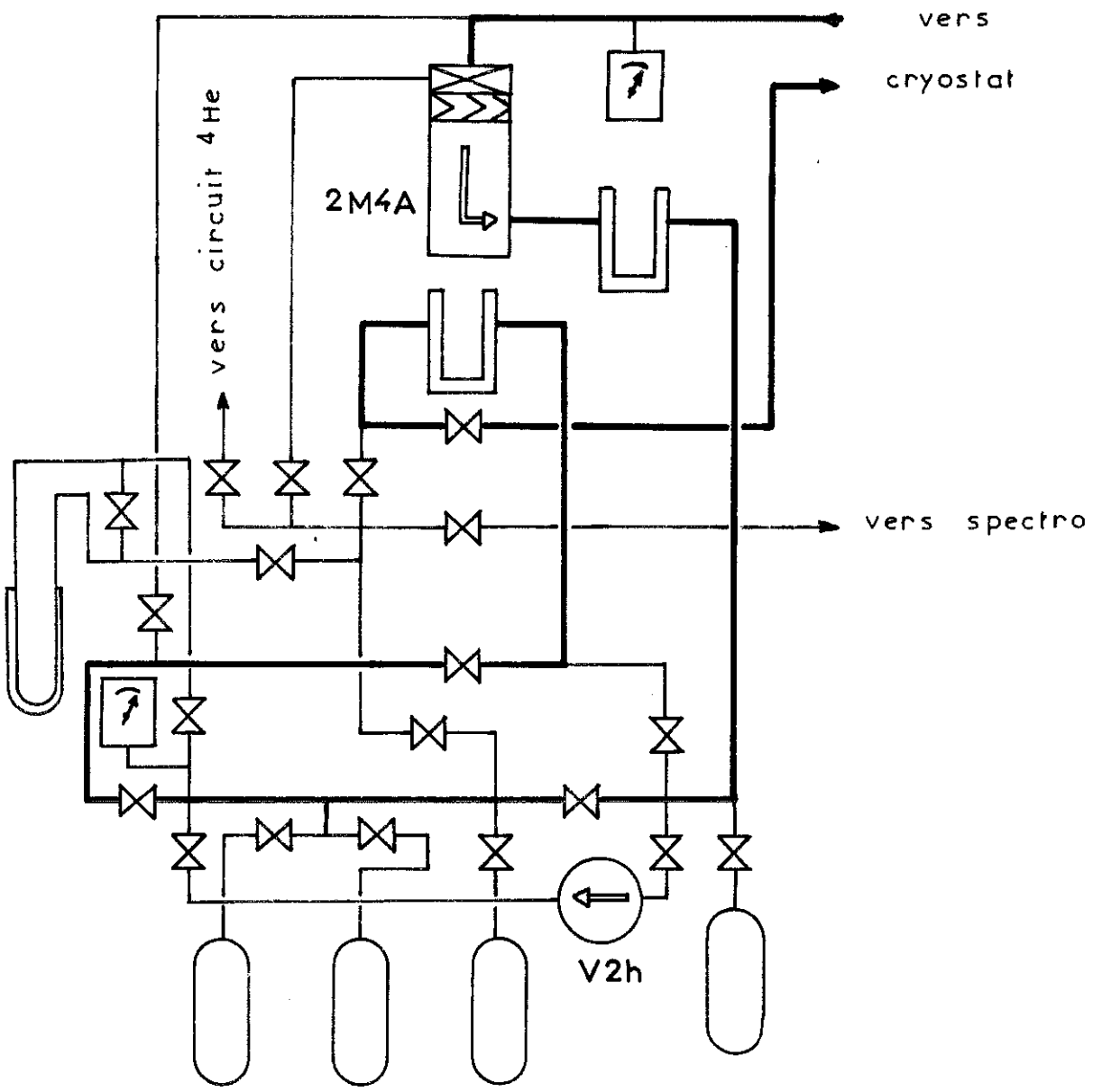

Figure 7: Schéma du circuit des mélanges

On dispose d'une jauge Médiovac Sogev qui permet la lecture de la pression à l'aspiration de la pompe à mercure. Cette jauge étalonnée normalement pour l'air a été réétalonnée avec de l'^{3}He. Sur le circuit se trouve également un vacuomètre Seguin qui permet de mesurer la pression de réinjection ainsi que la pression dans les réserves. On dispose enfin d'un manomètre à huile.

La pompe 2M4A est munie de deux pièges à azote, l'un à l'aspiration et l'autre au refoulement. En outre, sur le passage du mélange sont disposés deux pièges purificateurs ; l'un à zéolite plongé dans l'azote liquide, l'autre constitué de cuivre fritté placé dans le vase à 4,2 K.

II-1-C. EVAPORATEUR

L'ensemble évaporateur, échangeur, boite de mélange est schématisé sur la figure 8. L'évaporateur cylindrique, en cuivre, a un diamètre intérieur de 34 mm et une hauteur de 20 mm. Le tube de pompage, placé à son sommet, est obstrué par un diaphragme de 0,75 mm de diamètre afin de limiter le film superfluide. Un capillaire de cuivre dans lequel passe la phase concentrée est enroulé et soudé sur la surface latérale du bouilleur. Sur le fond, à l'extérieur, est collée une résistance de chauffage en constantan d'environ 600 Ω . Un écran à radiations est enfin fixé par l'intermédiaire d'une bague de centrage à la périphérie de l'évaporation.

II-1-D. ECHANGEUR

L'échangeur est schématisé sur la figure 8. Il se compose de quatre éléments. Chaque élément est constitué par un

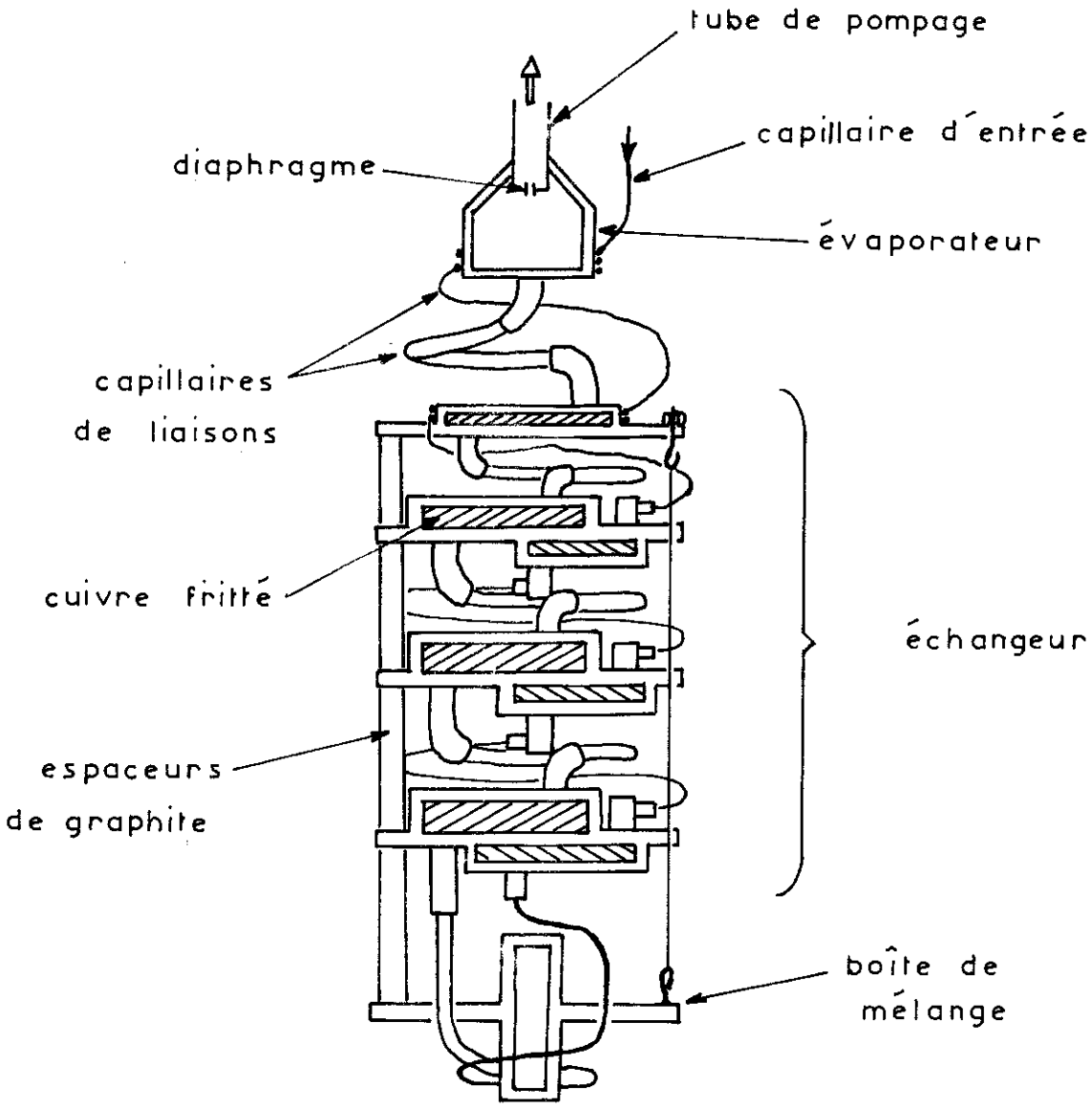

Figure 8 : Schéma de l'ensemble évaporateur. échangeur. boîte de mélange

disque de cuivre, de 76 mm de diamètre, comportant sur chaque face un logement excentré, où vient se placer un cylindre de cuivre fritté. Ces logements sont fermés par des couvercles de cuivre, soudés à l'étain. Les cylindres de cuivre fritté sont usinés sur leur surface latérale et montés dans leurs logements avec un léger serrage (5 à 6/100 de mm). Pour assurer une bonne répartition du fluide dans tout le volume du disque de cuivre fritté, on a prévu un dégagement de 0,3 mm d'épaisseur dans le logement et dans le couvercle, sur chaque face du disque.

Le premier élément de l'échangeur ne possède en fait qu'un seul cylindre de cuivre fritté pour le passage de la phase diluée ; la phase concentrée traverse un capilleire de cuivre soudé sur l'élément. Les dimensions des blocs de cuivre fritté sont indiquées sur le tableau 1. Le cuivre fritté, fabriqué à partir de billes de 50 μm de diamètre, est fourni par la société Ugine Carbone.

Des capillaires d'inox assurent le transfert du fluide d'un élément à l'autre, tout en assurant l'isolement thermique de chaque élément. Du côté de la phase concentrée, les liaisons sont assurées par une longueur d'environ 120 mm de capillaire de 0,4 mm de diamètre intérieur et 0,6 mm de diamètre extérieur. Du côté de la phase diluée on a utilisé, pour chaque liaison, environ 80 mm de capillaire de 1,8 mm de diamètre intérieur et 2,5 mm de diamètre extérieur.

La rigidité de l'ensemble est obtenue grâce à un système de serrage, au moyen de trois fils d'inox de 0,5 mm de diamètre et d'entretoises de graphite de 6 mm de diamètre.

	Phase concentrée		Phase diluée	
1er élément	900 mm de capillaire 0,4 x 0,6		ϕ = 44	e = 3
2e élément	ϕ = 30	e = 3	44	6
3e élément	35	3	44	9
4e élément	40	3	44	9

TABLEAU 1 :

Dimensions (en mm) des cylindres en cuivre fritté

ϕ est le diamètre et e l'épaisseur

II-1-E. BOITES DE MELANGE

Nous avons utilisé pour nos mesures deux boites de mélange différentes, qui sont schématisées sur la figure 9. Toutes deux sont constituées entièrement de cuivre. La boite n° 1 est vide, la boite n° 2 contient du cuivre fritté. Une résistance de mesure est placée dans la boite, en contact direct avec le liquide. Une résistance de chauffage est collée à l'extérieur.

L'intérieur de la boite n° 1 a la forme d'un cylindre de 6 mm de diamètre et 33 mm de haut. Le volume occupé par le liquide est d'environ 0,9 cm^3. La surface des parois de cuivre est de 6,5 cm^2.

La boite n° 2 peut contenir 4,5 cm^3 de liquide. Le disque de cuivre fritté, de 34 mm de diamètre et 9 mm d'épaisseur, est monté en force de la même manière que ceux de l'échangeur. La surface de contact entre le cuivre et le liquide est de l'ordre de 1000 cm^2.

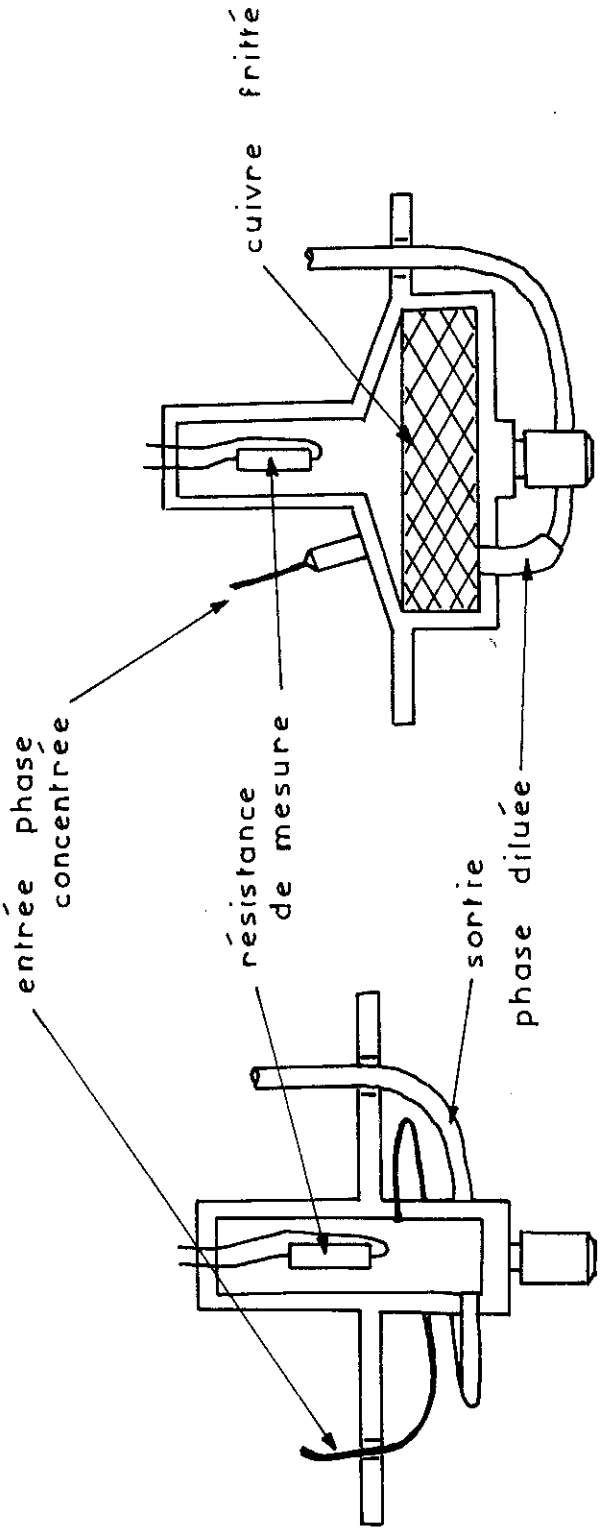

Figure 9: Schéma des deux boîtes de mélange

II - 2 - METHODES DE MESURES

II-2-A. MESURE DES TEMPERATURES

Les températures sont mesurées à l'aide de résistances de carbone cyclées, puis étalonnées sur un autre montage [13]. Nous avons utilisé des résistances Speer 1/4 W de 220 Ω à l'ambiante. La mesure des résistances est effectuée à l'aide d'un pont alternatif fabriqué par le service d'électronique du laboratoire.

Pour mesurer la température du cuivre de la boite de mélange, nous avons utilisé aussi un thermomètre magnétique constitué par cinq plaquettes monocristallines de nitrate de cerium magnésium assemblées de manière à constituer une sphère d'environ 12 mm de diamètre. Le contact thermique entre le sel et la boite est assuré par une tresse de huit fils de cuivre de 0,2 mm de diamètre et d'environ 6 cm de long. La bobine de mesure est placée dans le bain d'hélium à 4,2 K. La mesure du coefficient d'induction mutuelle est effectuée avec un pont de mesure fabriqué également par le service d'électronique du laboratoire.

II-2-B. MESURE DES DEBITS

Pour déterminer le débit du fluide en circulation, on calcule la quantité de gaz qui s'accumule pendant un temps connu dans un volume préalablement étalonné. En pratique, on ferme la vanne de réinjection du mélange jusqu'à ce que la pression du gaz augmente de 20 cm d'huile et on mesure ce temps. Le volume de référence se compose du volume de refou-

lement de la pompe et d'une partie du circuit. Pour obtenir le débit, on utilise la formule pratique :

$$\overset{\circ}{n} = \frac{67 \times 10^{-5}}{t}$$

où $\overset{\circ}{n}$ est le débit en moles/s
et t, le temps en secondes mis par le manomètre pour dévier de 20 cm.

II-2-C. MESURE DES CONCENTRATIONS

Les concentrations en ^3He et ^4He du mélange sont mesurées grâce à un Hélitest Sogev. Cet appareil est un spectrographe de masse utilisé normalement comme détecteur de fuites. Il a été modifié de façon à ce que l'on puisse effectuer un lent balayage de la tension d'extraction.

Le mélange à analyser est placé dans un faible volume sous une pression de quelques torrs, et s'écoule lentement vers le spectrographe à travers une fuite calibrée de forte impédance constituée par plusieurs mètres de capillaire de 0,1 mm de diamètre intérieur. Pour chaque mesure, on utilise ainsi une quantité négligeable d'^3He. On envoie sur un enregistreur XY, en X un signal proportionnel à la tension d'extraction et en Y un signal proportionnel au courant d'émission. On obtient ainsi des courbes présentant deux pics, l'un pour l'^3He, l'autre pour l'^4He. Les concentrations cherchées sont obtenues en faisant le rapport des hauteurs des pics et en multipliant celui-ci par un facteur de correction approprié, que nous avons déterminé en analysant un mélange de concentration connue. Les mesures sont très reproductibles, la précision escomptée est de l'ordre de 1 à 2 %.

II - 3 - FONCTIONNEMENT DE L'APPAREIL

II-3-A. REFROIDISSEMENT

Nous avons tracé sur la figure 10 la variation des températures des divers éléments de l'appareil à partir de l'instant où le fluide est mis en circulation. L'évaporateur se refroidit d'abord, jusqu'à ce qu'on lui fournisse la puissance qui assure le taux d'évaporation désiré. Dans le cas de ces mesures, celle-ci est de 400 µW.

Chaque élément de l'échangeur est successivement le point le plus froid de l'appareil. Bien que le fonctionnement en régime dynamique de l'appareil reste obscur, il semble que ce refroidissement successif puisse être attribué à la propagation de la zone de séparation de phase qui évolue dans tout l'échangeur avant d'atteindre la boite de mélange.

Le refroidissement peut être accéléré en augmentant la puissance fournie au bouilleur. Il a été réduit à environ 3 heures par un chauffage de 1200 µW.

II-3-B. REGLAGE DE LA CONCENTRATION DU MELANGE

Pour déterminer les quantités d'^{3}He et d'^{4}He nécessaires au bon fonctionnement de l'appareil, nous avons calculé les volumes des diverses parties de l'échangeur, de l'évaporateur, de la boite de mélange et des tubes de raccordement. Ce calcul n'étant qu'approximatif, il est bon de faire quelques remarques qui permettent de régler expérimentalement la concentration.

Le mélange est mis en circulation jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. S'il n'y a pas suffisamment de fluide pour

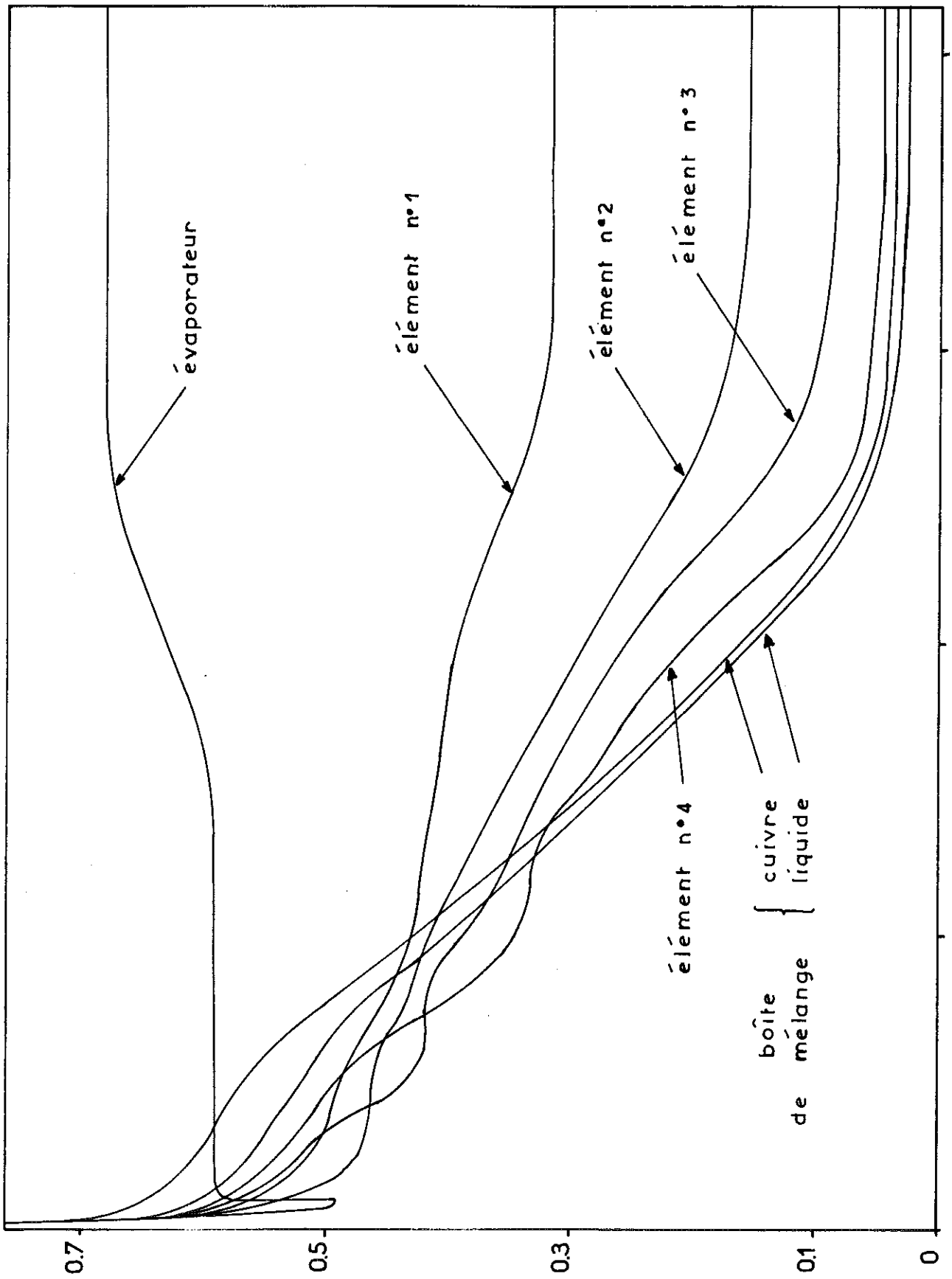

Figure 10: Courbes de refroidissement

remplir l'évaporateur, on constate que le débit est très faible et que le gaz en circulation contient près de 70 % d'^{4}He. Nous ajoutons de l'^{4}He et attendons l'équilibre. Lorsque l'évaporateur se remplit, le débit augmente brusquement, et la concentration d'^{3}He atteint 85 % .

Si la quantité d'^{3}He est insuffisante, on constate que lors du refroidissement le point le plus froid n'atteint pas la boite de mélange mais s'arrête dans l'un des éléments de l'échangeur.

Ce point froid se déplace dans les éléments suivants, puis dans la boite de mélange si on rajoute de l'^{3}He et on attend l'équilibre. Le volume du bouilleur est suffisamment grand pour que le point froid puisse se déplacer sans que la surface du liquide n'atteigne le diaphragme.

Le réglage correct est obtenu pour un mélange qui contient 5,4 l d'^{3}He et 16,3 l d'^{4}He mesurés dans les conditions normales de température et de pression.

III - 1 - EVAPORATEUR

Le rôle de l'évaporateur, ou bouilleur, est d'enrichir le mélange en ^3He par distillation de la phase diluée et d'assurer une circulation importante de mélange très concentré en ^3He. La quantité de mélange en circulation doit être élevée car la puissance frigorifique est proportionnelle au débit d'^3He. Le mélange doit être riche en ^3He car la circulation d'^4He présente deux inconvénients. D'abord l'^3He qui se trouve déjà dissout quand il arrive à la boite de mélange ne contribue pas à la puissance frigorifique. Ensuite, la chaleur de séparation du mélange en circulation est libérée lorsque les deux phases se séparent. Cette séparation se produit dans l'échangeur et apporte une quantité de chaleur parasite. Cet effet est important lorsque les concentrations des deux phases varient rapidement avec la température. On peut voir sur la courbe de séparation de phase que la chaleur de séparation devient négligeable au-dessous de 0,1 K.

La température du bouilleur ne doit pas être trop basse, car la pression de vapeur au-dessus du liquide serait trop faible pour que la pompe de circulation assure un débit important. Par ailleurs, la température ne doit pas être trop élevée car la chaleur amenée à l'échangeur serait importante. Il est donc nécessaire de rechercher un compromis assurant le fonctionnement optimum de l'appareil. Dans ce but, nous avons effectué une série de mesures dans laquelle nous avons fait varier la température T_B du bouilleur dans l'intervalle de 0,6 à 0,8 K en augmentant la puissance de chauffage de 300 à 600 µW. La température de la boite de mélange reste pratiquement constante ; on observe des variations inférieures à 5 mK. Sur la figure 11 sont reportés les débits en ^3He et ^4He, $\dot{N}_3$ et $\dot{N}_4$, ainsi que le rapport $\frac{\dot{N}_3}{\dot{N}_4}$ en fonction de T_B.

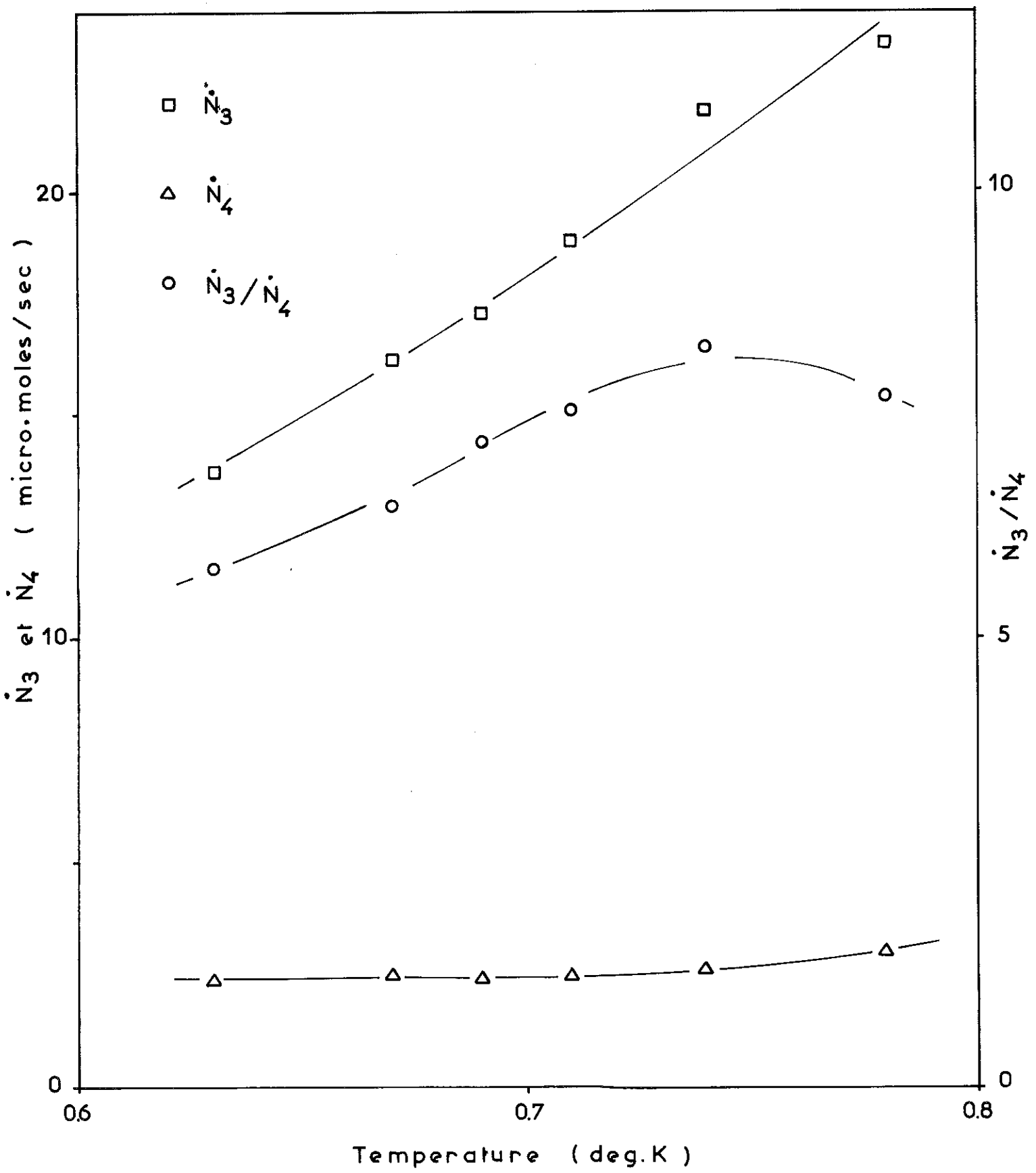

Figure 11: Débits des gaz en circulation en fonction de la température du bouilleur

Comme nous pouvons négliger la pression fontaine et que l'impédance du circuit est faible, la pression osmotique est constante dans la phase diluée. Si π_M et π_B sont respectivement les pressions osmotiques à la boite de mélange et au bouilleur, nous avons

$$\pi_M = \pi_B \qquad \text{III-1}$$

En utilisant les expressions I-6 et I-7 ainsi que les valeurs numériques déjà introduites nous obtenons pour $T_B = 0,6$ K

$$x_{3d} \simeq 0,016 \qquad \text{III-2}$$

pour la concentration en ^{3}He du liquide à l'évaporateur. En égalant le potentiel chimique de l'^{3}He, dans la solution et dans la vapeur [4] [9], nous trouvons que la pression partielle de l'^{3}He au-dessus de l'évaporateur est de l'ordre de 80 μ de mercure. Dans le cas de l'^{4}He pur, à 0,6 K la pression de vapeur n'est que de 0,3 μ de mercure. Le rapport $\frac{\dot{N}_3}{\dot{N}_4}$ devrait donc être de l'ordre de 250, valeur très différente de celle observée expérimentalement. Ce désaccord provient de ce que nous n'avons pas tenu compte du film superfluide. Pour réduire le débit de ce film, nous avons placé dans le tube de pompage un diaphragme de diamètre d, le débit du film reste pratiquement constant dans le domaine de température considéré et est de l'ordre de [14]

$$\dot{N}_{4\ film} = 10^{-5}\ d \qquad \text{III-3}$$

avec d en cm et $\dot{N}_{4\ film}$ en moles/sec

Soit pour d = 0,075 cm

$$\dot{N}_{4\ film} = 0,75 \cdot 10^{-6} \text{ moles/sec} \qquad \text{III-4}$$

On observe expérimentalement pour les valeurs les plus basses de T_B un débit d'^{4}He constant, qui doit être attribué au film, de l'ordre de $1,2 \cdot 10^{-6}$ moles/sec. Cette valeur est

en bon accord avec la valeur précédente compte-tenu de notre ignorance de l'état de surface du diaphragme.

Pour les valeurs les plus élevées de T_B le débit d'^4He augmente, car le pourcentage d'^4He contenu dans les vapeurs au-dessus de l'évaporateur devient appréciable comme le montrerait un calcul identique au précédent. Il en résulte une diminution du rapport $\frac{\dot{N}_3}{\dot{N}_4}$.

Il semble donc que la température de 0,7 K constitue un juste compromis pour un bon fonctionnement de l'évaporateur.

III - 2 - ECHANGEUR

L'échangeur a pour rôle de transférer les calories de la phase concentrée avant que celle-ci ne pénètre dans la boite de mélange à la phase diluée qui en sort. Nous avons vu que la température minimale est liée étroitement à la température d'entrée de l'^{3}He dans la boite de mélange. Il importe donc que l'échangeur soit très efficace afin de diminuer au maximum cette température.

Nous avons observé que l'enthalpie de la phase diluée est environ 10 fois supérieure à celle de la phase concentrée. Cela constitue un élément très favorable à l'obtention d'une bonne réfrigération.

A basse température, le transfert de chaleur entre l'hélium et les solides devient particulièrement difficile. Il existe une surface thermique de contact [15] (résistance de Kapitza) qui varie comme $\frac{1}{T^3}$. A 0,1 K, pour transférer une puissance de 100 ergs/s avec une différence de température de 10 mK, entre de l'hélium liquide et du cuivre, une surface de contact d'environ 200 cm^2 est nécessaire.

La viscosité des fluides varie à basse température comme $\frac{1}{T^2}$. Elle provoque un réchauffement qui peut être important si l'impédance des circuits n'est pas suffisamment faible. A 0,08 K, en passant dans un tube de 1 cm de long et de 0,1 mm de diamètre, avec un débit de $2 \cdot 10^{-5}$ moles/sec, le mélange dilué se réchauffe d'environ 12 mK. Ce réchauffement [4] varie comme $\frac{1}{T^4}$ et est 10 fois plus faible pour l'^{3}He pur.

Nous avons utilisé des échangeurs en billes de cuivre frittées, qui ont l'avantage de présenter une grande surface d'échange sous un faible volume. Dans le cas d'un arrangement hexagonal compact, on peut calculer que la surface des sphères

est $\frac{4,45}{d}$ III-5

où d est le diamètre des sphères. Pour une poudre de billes de 50 µm de diamètre on dispose de 900 cm^2/cm^3 de poudre. Cette valeur théorique n'est qu'une approximation très grossière de la réalité. Cependant, plus fine est la poudre, plus importante est la surface disponible. Si le diamètre des billes est trop faible, l'impédance de l'échangeur devient considérable et le rôle de la viscosité est rédhibitoire. Un diamètre de billes de 50 µm semble être un bon compromis.

Nous avons vu que lorsque la phase diluée se réchauffe la concentration en ^3He diminue et, par conséquent, la densité augmente. Si la partie froide de la colonne diluée est située au-dessous de la partie chaude, le mélange se trouve dans un état gravitationnellement instable. L'emploi de cuivre fritté élimine les risques de convection à cause des dimensions réduites des pores.

Nous allons maintenant calculer les volumes de cuivre fritté nécessaires au bon fonctionnement de l'échangeur. Nous avons schématisé un élément de l'échangeur sur la figure 12. Un tel élément est constitué de deux cylindres de cuivre fritté A et B mis en bon contact thermique par l'intermédiaire d'un bloc de cuivre C. Le mélange pénètre dans le cuivre fritté par des tubes de volume négligeable. Nous supposons que la température θ du cuivre reste constante dans toute sa masse, et que la température T du liquide est constante dans la section droite du cylindre.

Considérons un élément de volume de cuivre fritté dV, à l'intérieur duquel la température reste constante. Il contient une surface d'échange ds telle que

$$ds = \sigma \, dV \qquad \text{III-6}$$

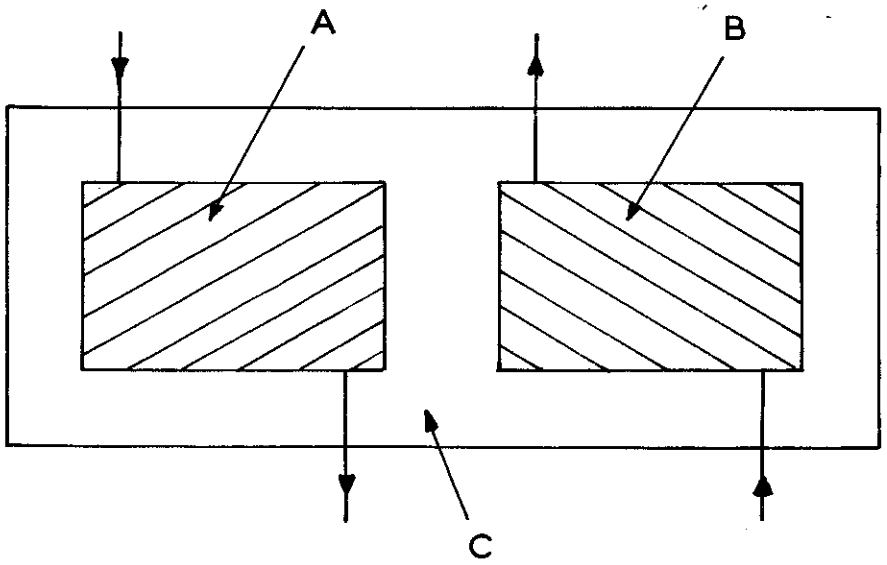

Figure 12 : Schéma d'un élément d'échangeur

où σ est la surface d'échange contenue dans une unité de volume de cuivre fritté.

Dans le volume dV, la puissance échangée entre le fluide et le cuivre est telle que :

$$\dot{dQ} = \alpha(\theta^4 - T^4)\, ds \qquad \text{III-7}$$

où α est une constante déterminée expérimentalement. D'autre part, cette puissance est perdue ou gagnée par le fluide de telle manière que :

$$\dot{dQ} = \dot{N}_3\, C\, dT \qquad \text{III-8}$$

où C est la chaleur spécifique molaire du fluide, $\dot{N}_3$ son débit molaire et dT la variation de température dans le volume dV. En combinant III-6, III-7 et III-8, on obtient :

$$\frac{dT}{\theta^4 - T^4} = \frac{\alpha\sigma}{\dot{N}_3\, C}\, dV \qquad \text{III-9}$$

Nous introduisons la variable réduite

$$t = \frac{T}{\theta} \qquad \text{III-10}$$

III-9 devient :

si C = constante : $\dfrac{dt}{1-t^4} = \dfrac{\alpha\sigma\theta^3}{\dot{N}_3\, C}\, dV$ III-11

et si $C = \Gamma T$ avec Γ = constante :

$$\frac{t\, dt}{1-t^4} = \frac{\alpha\sigma\theta^2}{\dot{N}_3\, \Gamma}\, dV \qquad \text{III-12}$$

L'intégration de III-11 et de III-12 donne respectivement :

$$F(t) = 2\,\mathrm{arctg}\, t + \ln(1+t) - \ln|1-t| = \frac{4\alpha\sigma\theta^3}{\dot{N}_3 C} V + \text{cste} \qquad \text{III-13}$$

$$F(t) = \ln(1+t^2) - \ln(1+t) - \ln|1-t| = \frac{4\alpha\sigma\theta^2}{\dot{N}_3 \Gamma} V + \text{cste} \qquad \text{III-14}$$

Les fonctions F(t) sont représentées sur la figure 13.

Si t_e est la température réduite du fluide à l'entrée dans l'élément d'échangeur et t_s la température réduite à la sortie :

$$F(t_s) - F(t_e) \sim V \qquad \text{III-15}$$

L'expérience montre que $0,3 \leqslant t_e \leqslant 1$ pour la phase diluée, et $1 \leqslant t_e \leqslant 3$ pour la phase concentrée. L'échangeur est utilisé avec un bon rendement si $t_s \simeq 1$. Dans tous les cas pratiques, on utilise correctement celui-ci si

$$F(t_s) - F(t_e) = 4 \qquad \text{III-16}$$

On obtient ainsi en utilisant III-13 et III-14 des expressions particulièrement simples pour les volumes de cuivre fritté

Si C = cste $\qquad V = \dfrac{\mathring{N}_3 C}{\alpha\sigma\theta^3}$ $\qquad$ III-17

et si $C = \Gamma T$ avec Γ = cste

$$V = \frac{\mathring{N}_3 \Gamma}{\alpha\sigma\theta^2} \qquad \text{III-18}$$

On peut constater que l'échange est très efficace au début et que celui-ci diminue au fur et à mesure que le fluide s'écoule dans l'échangeur pour devenir nul quand T a atteind θ . Il est donc inutile que le volume de cuivre soit très important, il est préférable d'ajouter un étage supplémentaire.

Les valeurs de α de la résistance de Kapitza [4] sont respectivement pour la phase diluée et concentrée, pour $T \leqslant 0,1$ K :

$$\alpha_d = 3,6 \cdot 10^4 \text{ erg s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-4} \qquad \text{III-19}$$

et $$\alpha_c = 1,25 \cdot 10^4 \text{ erg s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-4} \qquad \text{III-20}$$

On peut admettre que l'ordre de grandeur de ces valeurs reste valable à plus hautes températures. Les valeurs des chaleurs

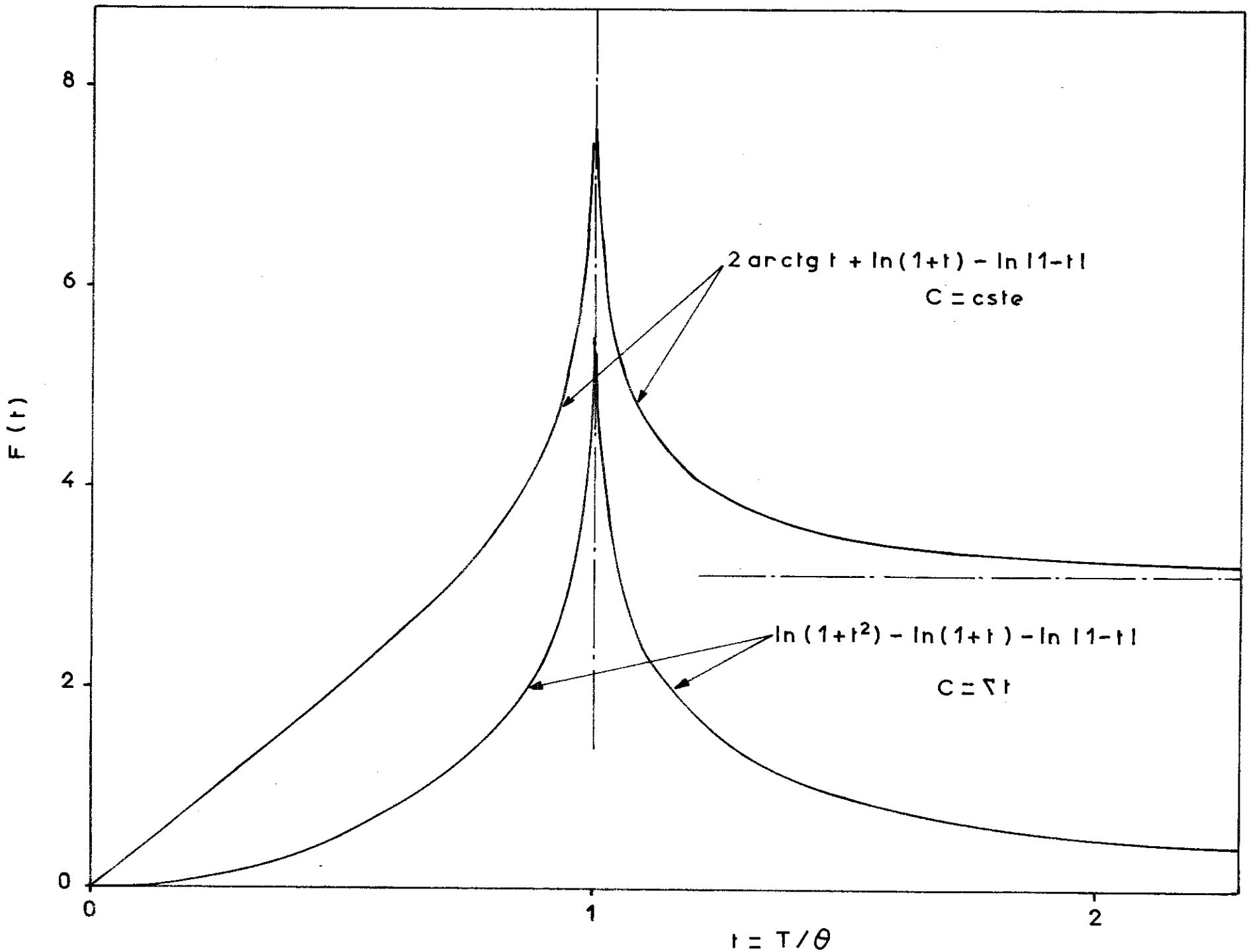

Figure 13 : Représentation graphique des fonctions F(t)

spécifiques peuvent être trouvées dans la référence (8), selon le domaine de température considéré on utilise l'approximation C = cste ou C = ΓT . La plus grosse imprécision du calcul réside dans l'estimation de la surface d'échange σ par unité de volume.

Si on applique le calcul précédent à l'échangeur existant, on constate que $F(t_s) - F(t_e)$ est de l'ordre de 100. L'échangeur est donc surdimensionné et on peut obtenir pratiquement le même rendement de réfrigération avec des surfaces d'échange beaucoup plus petites. Cela a effectivement été vérifié pour un échangeur qui a été calculé par la méthode précédente et qui a été expérimenté au laboratoire.

III - 3 - BOITE DE MELANGE

Pour différentes valeurs de la charge thermique au niveau de la boîte de mélange, nous avons mesuré la répartition des températures le long de l'échangeur ainsi que le débit d'^{3}He. Ces mesures ont été effectuées avec les deux boîtes de mélange différentes.

III-3-A. PUISSANCE FRIGORIFIQUE

En posant : $T\,\Delta S = \dot{N}_3 T\,(S_{3d} - S_3) = \dot{N}_3\,(H_{3d} - H_3)$

$$\Delta H = \dot{N}_3 \left[H_3(T_E) - H_3(T_M) \right]$$

et $$\dot{Q} = \dot{q} + \dot{P}$$

I-16 s'écrit :

$$\dot{q} + \dot{P} = T\,\Delta S - \Delta H \qquad \text{III-21}$$

où $\dot{q}$ est la charge thermique appliquée à la boîte de mélange, $\dot{P}$ les pertes arrivant au niveau de la boîte, T la température du liquide mesurée dans la boîte (température de dilution). $T\,\Delta S$ la chaleur de dilution à la température T et ΔH la variation d'enthalpie que subit la phase concentrée pour se refroidir de la température de sortie du dernier élément de l'échangeur jusqu'à T.

Pour calculer ΔH nous faisons l'hypothèse, justifiée semble-t-il par le calcul du paragraphe précédent, que la surface d'échange est suffisante pour que le liquide sorte du dernier élément de l'échangeur avec la température du cuivre de cet élément. Sur la figure 14, nous avons porté $\dot{q} + \Delta H$ ramené à un débit d'une mole d'^{3}He en fonction de T. La courbe en

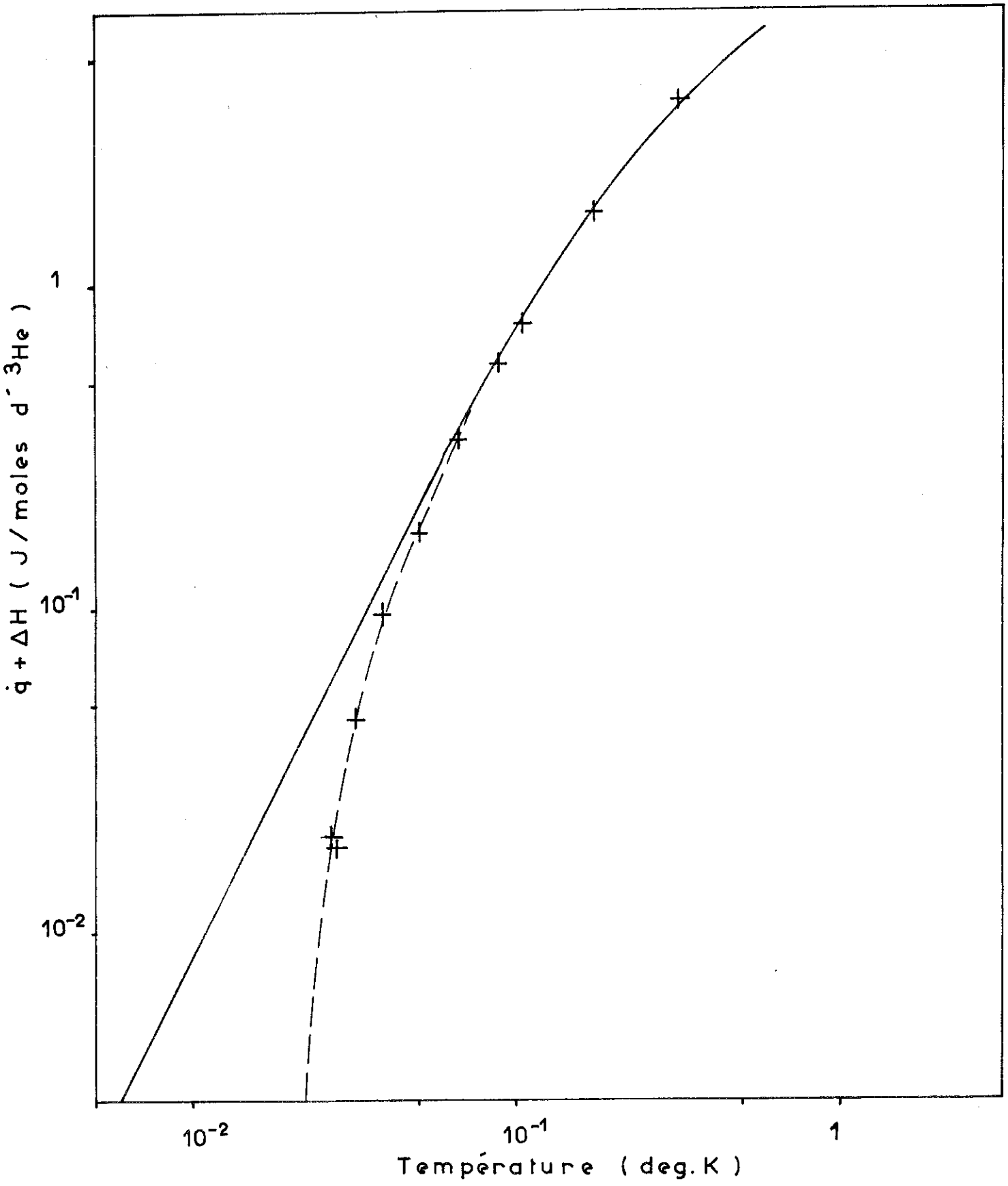

Figure 14: $\dot{q} + \Delta H$ en fonction de la température du liquide dans la boîte de mélange

trait plein représente T ΔS tiré de la référence 9 . A basse température T ΔS a pour expression 83 T^2 (équation I-20). La courbe en pointillé qui prend bien en compte les points expérimentaux a pour expression T ΔS $-0{,}04$ J/mole. Les pertes arrivant sur la boîte de mélange seraient donc d'environ 8 ergs/s.

III-3-B. RESISTANCE DE KAPITZA

Supposons que le transfert de chaleur entre le liquide et le cuivre de la boîte de mélange soit régi par l'équation suivante :

$$\dot{q} + \dot{P} = \alpha \, \Sigma (\theta^4 - T^4) \qquad \text{III-22}$$

où T est la température du liquide supposée homogène, θ la température du cuivre, $\dot{q} + \dot{P}$ la puissance transférée (charge thermique + pertes), Σ la surface d'échange et α un coefficient moyen d'échange. Si la différence de température entre le cuivre et le liquide est suffisamment importante, nous avons alors $\theta^4 >> T^4$ et III-22 s'écrit :

$$\dot{q} + \dot{P} = \alpha \, \Sigma \, \theta^4 \qquad \text{III-23}$$

Nous avons porté sur la figure 15, $\dot{q}$ en fonction de la température du cuivre de la boîte de mélange. Pour les températures supérieures à 0,1 K, le comportement des deux boîtes est identique, $\dot{q}$ varie approximativement comme T^2. III-23 n'est pas vérifiée, on peut remarquer que la condition $\theta^4 >> T^4$ n'est pas vérifiée non plus. Nous avons tracé en traits pleins les droites d'équation $\dot{q} = 14 \cdot 10^5 \, T^4$ et $\dot{q} = 4 \cdot 10^6 \, T^4$. Les courbes en pointillés qui prennent le mieux en compte les résultats obtenus respectivement avec la boîte n° 1 et la boîte n° 2 ont pour équations :

$$\dot{q} = 14 \cdot 10^5 \, T^4 - 4 \text{ ergs} \qquad \text{III-24}$$

et

$$\dot{q} = 4 \cdot 10^6 \, T^4 - 6 \text{ ergs} \qquad \text{III-25}$$

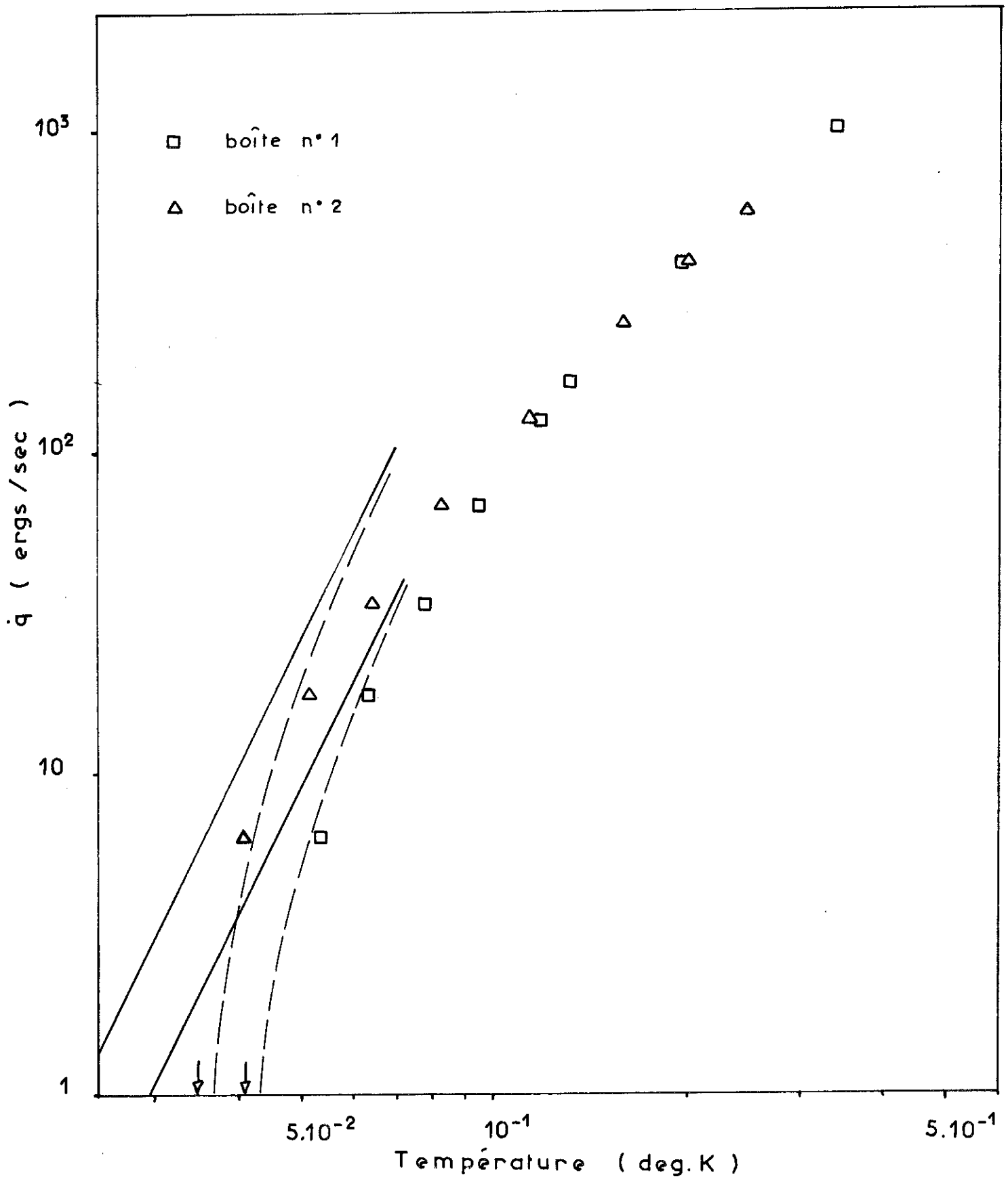

Figure 15: $\dot{q}$ en fonction de la température du cuivre de la boîte de mélange

L'accord avec les points expérimentaux semble assez correct pour les températures inférieures à 0,1 K.

Nous pouvons en conclure qu'à basse température, la puissance frigorifique de l'appareil (puissance frigorifique utilisable) est limitée par la résistance de Kapitza, qui rend difficile le transfert de calories entre le cuivre et le liquide. Alors que pour les plus hautes températures la puissance frigorifique devient égale à la chaleur de dilution. Au-dessous de 0,1 K, la puissance frigorifique de l'appareil est donc augmentée par l'introduction de cuivre fritté à l'intérieur de la boîte de mélange.

Dans le cas de la boîte n° 1, nous déduisons des expressions III-23 et III-24 que

$$\alpha \Sigma_1 = 14 \cdot 10^5 \text{ c.g.s.} \qquad \text{III-26}$$

et comme $\Sigma_1 = 6{,}5$ cm

$$\alpha \simeq 2 \cdot 10^5 \text{ ergs}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-4} \qquad \text{III-27}$$

Cette valeur est 10 fois supérieure aux expressions III-19 et III-20 qui sont tirées de la référence (4).

A partir des expressions III-23 et III-25 nous obtenons pour la boîte n° 2 :

$$\alpha \Sigma_2 = 4 \cdot 10^6 \text{ c.g.s.} \qquad \text{III-28}$$

En comparant avec III-26, nous avons

$$\Sigma_2 \simeq 3 \Sigma_1 \qquad \text{III-29}$$

Ce rapport $\frac{\Sigma_2}{\Sigma_1}$ est en désaccord total avec le rapport des surfaces d'échange réel qui, bien que difficile à estimer, est certainement supérieur à 150.

Dans le cas de la boîte n° 1, les résultats sont donc en accord avec l'expression III-23 à cela près que le coefficient d'échange est un peu trop élevé. Dans le cas de la boîte n° 2,

le désaccord est trop grand, cela peut s'expliquer de deux manières ; d'une part le contact thermique entre le cuivre fritté et les parois de la boite peut être médiocre et la température du cuivre fritté serait plus basse que la température mesurée à l'extérieur, ou d'autre part la température du liquide ne serait pas uniforme et serait voisine de la température du cuivre dans une assez grande partie de la boîte, réduisant ainsi considérablement la surface effective d'échange.

Nous pouvons remarquer que l'estimation des pertes conduit par les deux méthodes précédentes à des résultats d'un même ordre de grandeur. Les pertes trouvées par les mesures de résistance de Kapitza semblent inférieures à celles trouvées en considérant la puissance frigorifique. Cela pourrait s'expliquer par le fait que si la deuxième méthode tient compte des pertes de toutes natures, la première n'est pas sensible aux pertes par conduction et par viscosité du liquide. Nos mesures ne sont pas suffisamment précises pour permettre une séparation quantitative de ces différents termes.

D E U X I E M E P A R T I E

PLAN

INTRODUCTION

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I - Méthodes de mesure par modulation d'un courant continu

I - 1 - Principe de modulation d'un courant continu

I - 2 - Modulateur supraconducteur

I-2-A. Description

I-2-B. Résultats

I - 3 - Modulateur mécanique

I-3-A. Montage de l'échantillon

I-3-B. Résultats

II - Méthode de mesure en courant alternatif

II - 1 - Principe de la mesure et description de l'appareillage

II - 2 - Vérifications et résultats

RAPPELS THEORIQUES

I - Moments localisés

II - Effet Kondo

III - Interactions entre impuretés

DISCUSSION DES RESULTATS

CONCLUSION

INTRODUCTION

Nous avons utilisé notre appareil à dilution pour mesurer la résistivité d'alliages dilués d'Au-Fe entre 35 mK et 2 K, afin d'étudier la disparition des interactions entre impuretés pour des concentrations évanescentes.

Les échantillons ont des résistances de quelques mΩ. Pour obtenir une précision suffisante nous avons essayé trois méthodes de mesure que nous allons maintenant discuter. Nous rappellerons ensuite un certain nombre de propriétés des impuretés de transition en solution dans une matrice noble. Enfin, nous discuterons nos résultats.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I - METHODES DE MESURE PAR MODULATION D'UN COURANT CONTINU

I - 1 - PRINCIPE DE MODULATION D'UN COURANT CONTINU

Le principe de la modulation d'un courant continu est illustré sur la figure 16 . Une source de courant continu, de résistance interne r, débite dans une résistance R et dans le primaire d'un transformateur montés en série. Si d'une manière quelconque on fait varier la valeur de R périodiquement avec la fréquence f, la tension au secondaire du transformateur sera modulée avec la même fréquence. Pour obtenir un bon rendement de modulation, il importe que la valeur maximale de R soit grande par rapport à r et que la valeur minimale de R soit négligeable devant r.

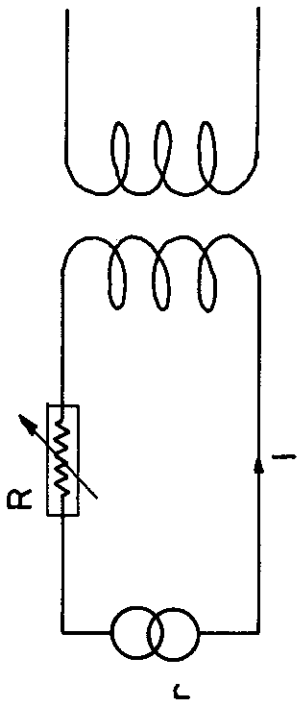

Figure 16: Modulation d'un courant continu

I - 2 - MODULATEUR SUPRA-CONDUCTEUR

Le dispositif [16] [17] [18] est schématisé sur la figure 17 .

La résistance de modulation est constituée par un fil supraconducteur rendu par chauffage alternativement normal et supraconducteur. La tension à moduler est fournie par la différence des tensions aux bornes d'une résistance échantillon et d'une résistance étalon. Si le courant de chauffage est de fréquence **f**, le courant à mesurer sera modulé avec la fréquence double.

Ce dispositif est utilisé comme détecteur de zéro en amplifiant la tension secondaire du transformateur et en la détectant en phase avec le deuxième harmonique de la tension de chauffage. Quand le signal détecté est nul, on a :

$$R_{ech} I_{ech} + R_{et} I_{et} + V_{th} = 0$$

où R_{ech} et R_{et} sont respectivement les résistances de l'échantillon et de l'étalon, I_{ech} et I_{et} les courants qui traversent respectivement ces deux résistances, et V_{th} les forces thermoélectriques qui prennent naissance dans le circuit. Si R_{et} est connue, la mesure de I_{et} en fonction de I_{ech} permet donc de déterminer R_{ech} et V_{th}.

I-2-A. DESCRIPTION

Nous avons utilisé comme résistance de modulation un fil d'alliage Pb-In supraconducteur [19] dont la température de transition est de 4,3 K. La résistance de chauffage, de cons-

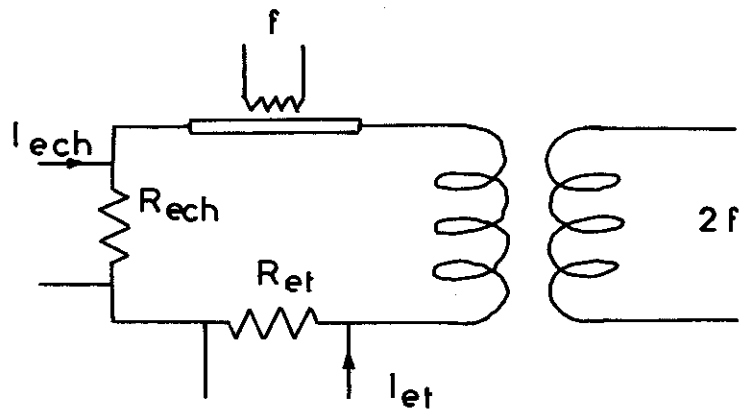

Figure 17: Modulateur supraconducteur

tantande40µ de diamètre, est bobinée sur environ 5 cm au milieu du fil supraconducteur de 0,3 mm de diamètre dont la longueur est de l'ordre de 15 cm. Le circuit est constitué entièrement de fils supraconducteurs de Nb ou Nb-Ti. Le transformateur se compose d'un primaire d'une dizaine de tours et d'un secondaire d'une centaine de tours bobinés sur un noyau torique de cryoperm dont la plus grande dimension est de l'ordre de 20 mm. L'ensemble du circuit, soigneusement blindé, est placé dans l'hélium.

I-2-B. RESULTATS

Les deux résistances étalon et échantillon, sont constituées de fil de cuivre de 0,3 mm de diamètre. L'une de $6,38 \times 10^{-5}$ Ω à 4,2 K a été mesurée sur le montage de Mademoiselle Lapierre. Les résultats obtenus pour une puissance de chauffage de 5 mW et une fréquence de chauffage de 40 Hz sont reportés sur la figure 18 . La dispersion des points est inférieure à $7 . 10^{-11}$ V . Les forces thermoélectriques sont d'environ 1 mV. On obtient :

$$R_{ech} = 2,63 \times 10^{-5} \ \Omega$$

avec une précision de l'ordre de 10^{-3}.
Si p est la puissance dissipée dans la résistance r,

$$p = \frac{u^2}{r}$$

soit

$$u = (pr)^{\frac{1}{2}}$$

et si Δu est l'incertitude sur la tension u :

$$\frac{\Delta u}{u} = \frac{\Delta u}{(pr)^{\frac{1}{2}}}$$

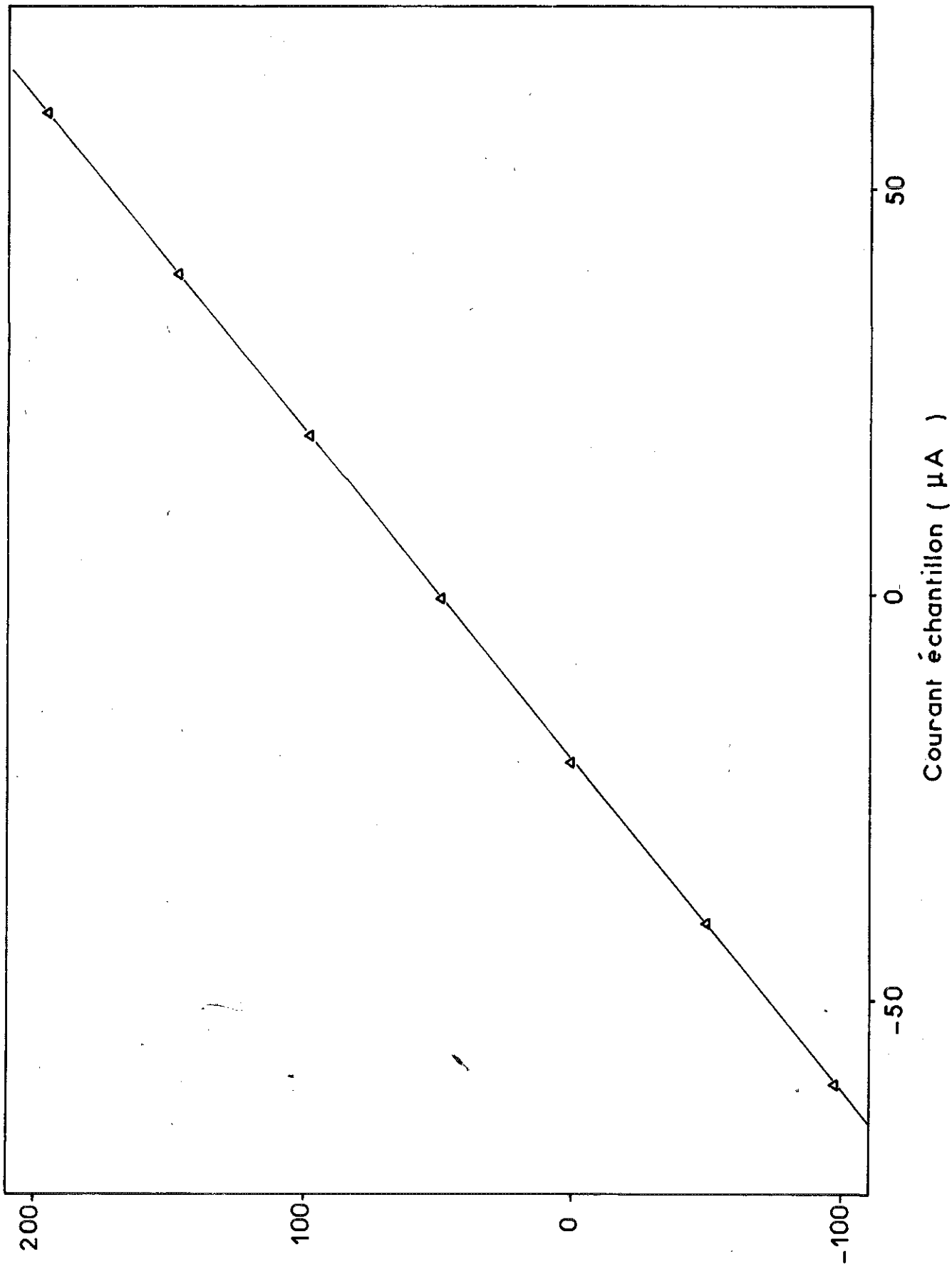

Figure 18: Mesure de Rech

La puissance étant fixée par le réchauffement minimal supportable par la résistance à mesurer, pour un Δu donné, la précision sera d'autant meilleure que r sera grand. (En supposant que Δu soit indépendant de r). Nous avons essayé le modulateur avec des résistances d'environ $10^{-3}\ \Omega$, mais Δu n'était plus alors que de $5 \cdot 10^{-8}$ V. Cette diminution de la sensibilité est attribuée au fait que la résistance du circuit n'est plus suffisamment faible devant la résistance du supraconducteur dans l'état normal. Afin de nous affranchir de cette difficulté, nous avons utilisé un inverseur mécanique.

I - 3 - MODULATEUR MECANIQUE

Le dispositif [20,21] est schématisé sur la figure 19. La résistance de modulation ne peut avoir dans ce cas que deux valeurs : une valeur très faible quand le relais est fermé et une autre très élevée quand le relais est ouvert. Une résistance de 1 Ω est montée en parallèle afin de réduire le bruit. L'inverseur de type James est placé dans l'hélium

I-3-A. MONTAGE DE L'ECHANTILLON

L'échantillon est constitué par un fil d'AuFe de 0,3 mm de diamètre et d'environ 80 mm de long. Il est plaqué sur un porte-échantillon de cuivre lié thermiquement à la boite de mélange par une plaquette de cuivre. Il est isolé électriquement du cuivre par deux feuilles de mylar de 6 µ d'épaisseur. Le contact thermique est amélioré par de la graisse Apierzon N. Les prises de tension sont constituées par 5 mm de fil identique à l'échantillon soudé au métal de Wood.

La température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'une résistance de carbone Speer de 220 Ω et d'un thermomètre magnétique de nitrate de cérium magnésium.

I-3-B. RESULTATS

La précision sur la détection de la tension a été de l'ordre de 10^{-9} V. Mais on a observé des irréproductibilités, dues vraisemblablement aux vibrations mécaniques, qui nous ont fait rejeter l'emploi d'un tel système.

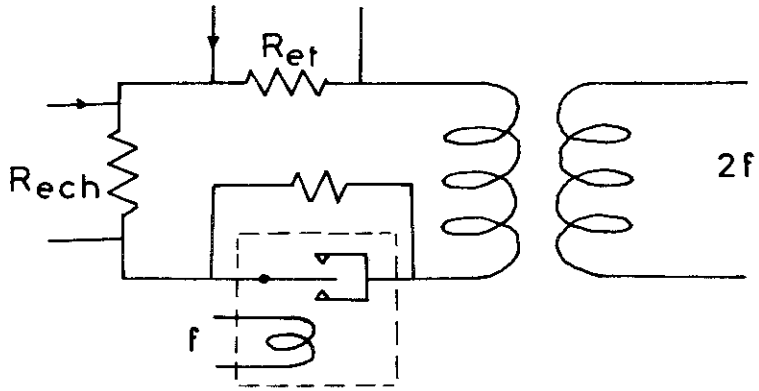

Figure 19: Modulateur mécanique

II - METHODES DE MESURE EN COURANT ALTERNATIF

Afin d'améliorer la précision de nos mesures, nous avons dû développer une méthode de mesure potentiométrique en courant alternatif.

II - 1 - PRINCIPE DE LA MESURE ET DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

Le schéma de principe est indiqué sur la figure 20 . Un courant alternatif traverse la résistance à mesurer.et une résistance étalon montées en série. La tension aux bornes de l'échantillon, amplifiée par un transformateur, est comparée à la tension aux bornes de l'étalon divisée par un facteur connu. Pour s'affranchir du bruit de fond, comme auparavant le zéro de tension est détecté en phase avec le signal d'alimentation.

L'échantillon, qui est la seule partie placée à basse température, est monté de la même manière que précédemment. L'étalon est constitué par une résistance de 1 Ω stable à 10^{-7}. La division de tension est effectuée à l'aide d'un diviseur inductif à cinq décades. Le transformateur d'amplification est un transformateur G_4 Triad à hautes performances, de rapport 100. La détection en phase est effectuée à l'aide d'un détecteur Princeton Applied Research, modèle HR 8.

II - 2 - VERIFICATIONS ET RESULTATS

Pour étalonner notre appareillage en tension, nous avons remplacé la résistance à mesurer par une résistance étalon de 10^{-2} Ω. Nous avons vérifié que le signal n'était affaibli que de façon négligeable ($< 3 \times 10^{-4}$) par un cable coaxial de

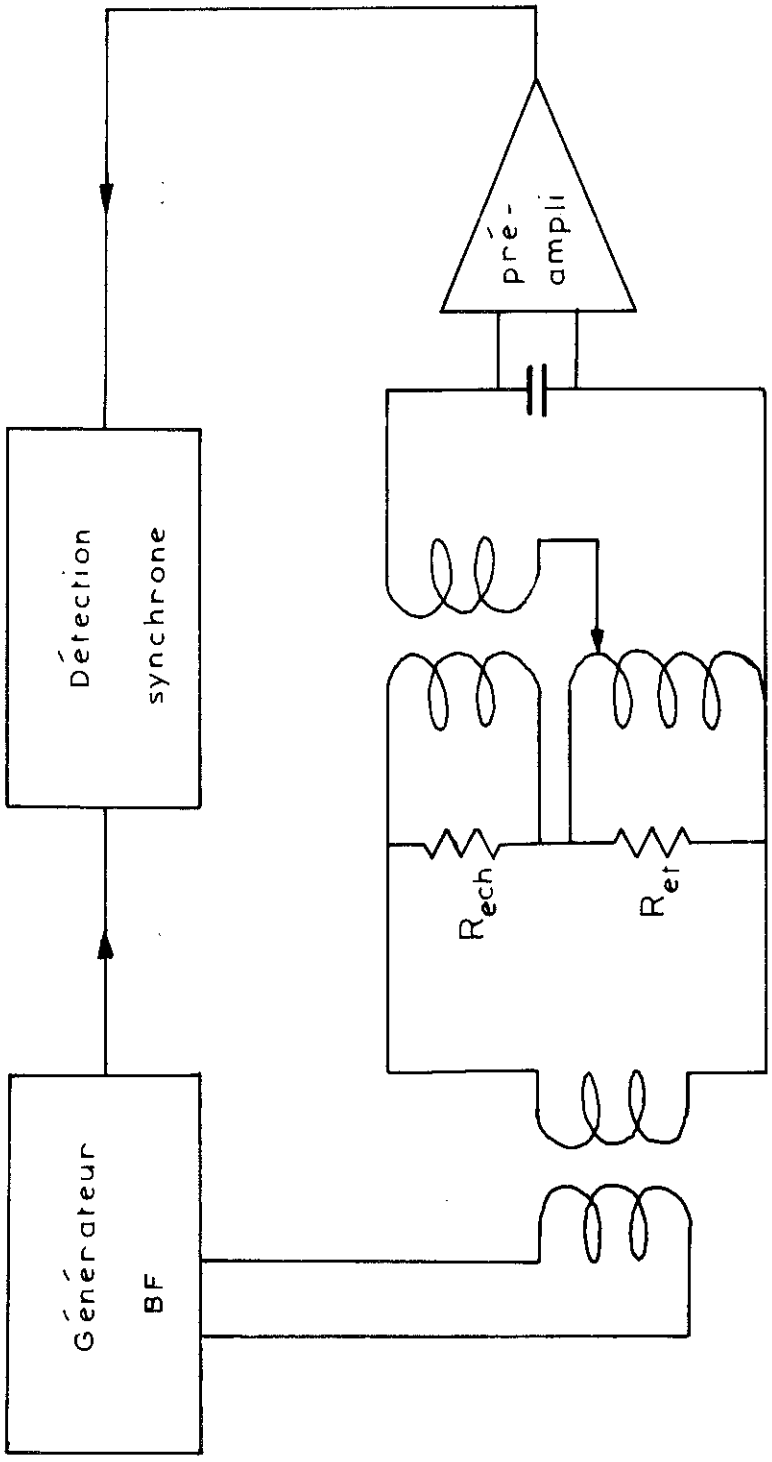

Figure 20: Schéma de principe de la méthode de mesure potentiométrique

1 m, ainsi que par la capacité de 10 nF qui réduit les impulsions parasites. Afin de réduire l'atténuation du signal nous avons placé le transformateur le plus près possible de l'échantillon, directement sur la prise de sortie des fils du vase. Nous travaillons avec une fréquence de 80 Hz et des courants de 200 µA vers 50 mK et 1 mA vers 1 K. La puissance de chauffage dégagée dans l'échantillon est ainsi de l'ordre de 10^{-10} W. Nous avons vérifié, en faisant varier le courant de mesure que cette puissance ne provoquait pas une élévation de température suffisante pour donner une variation de résistance détectable, même aux plus basses températures.

La résolution en tension est estimée à $5 . 10^{-11}$ V et dépend de façon aigüe du niveau des parasites. Elle peut même être seulement de 10^{-9} V dans des conditions défavorables.

Nous avons vérifié que nous mesurions effectivement la partie résistive du signal en faisant différents tests. Nous avons mesuré à l'ambiante deux résistances étalons de 10^{-2} et 10^{-3} Ω, le rapport des deux mesures était égal à 10 ± 10^{-3}.

Nous avons mesuré également à basse température 2 échantillons identiques mais de longueurs différentes. Les résultats étaient reproductibles à mieux que $7. 10^{-4}$, alors que la précision sur les longueurs était de 10^{-3}. Nous avons mesuré une même résistance pour différentes fréquences. La valeur observée à 80 Hz ne différait que de 4.10^{-4} de la valeur extrapolée à fréquence nulle. Nous avons vérifié également que la tension de pick-up n'avait pas d'influence sur la composante résistive.

Sur la figure 21 sont reportés les résultats pour six alliages dilués d'Au-Fe obtenus avec notre montage entre

35 mK et 2 K. La précision relative sur les points à plus basse température est de l'ordre de 10^{-4}, la reproductibilité de nos résultats est du même ordre de grandeur. Les points à plus haute température ne présentant pas le même intérêt, les mesures ont été effectuées dans des conditions plus défavorables, et la précision n'est que de 5.10^{-4}.

RAPPELS THEORIQUES

I - MOMENTS LOCALISES

Le concept d'état lié virtuel, initialement introduit par FRIEDEL [22] [23] a permis d'expliquer un certain nombre de propriétés des impuretés de transition en solution diluée dans une matrice noble. Une façon simple de traiter le problème est de partir de l'hamiltonien d'Anderson [24], qui s'écrit sous la forme :

$$\mathcal{H} = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k n_{k\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_d n_{d\sigma} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} + \sum_{k,\sigma} V \left(C^{+}_{k\sigma} C_{d\sigma} + C^{+}_{d\sigma} C_{k\sigma} \right)$$

où ε_k et ε_d sont les énergies des états à un électron de moment k et d,

$C^{+}_{k\sigma}$ et $C_{k\sigma}$ sont les opérateurs création et annihilation pour les électrons de conduction dans l'état de moment k et de spin σ ; $C^{+}_{d\sigma}$ et $C_{d\sigma}$ sont les opérateurs création et annihilation pour les électrons d dans l'état de spin σ , enfin $n_{k\sigma}$ et $n_{d\sigma}$ sont les opérateurs nombres d'occupation des états $k\sigma$ et $d\sigma$.

Le terme contenant U représente la répulsion coulombienne entre 2 électrons d dans des états de spin opposés. Le terme contenant V est le terme de mélange entre les électrons d qui restent localisés et les électrons de conduction.

D'après les estimations d'Anderson [24] $U \simeq 10$ eV et $V \simeq 2$ eV, en première approximation, nous pouvons donc négliger le dernier terme de l'hamiltonien. Il n'existe plus alors d'interaction entre les électrons d et les électrons de conduction. Si un électron de spin "up" se trouve dans un état d'énergie ε_d, à cause du principe d'exclusion de Pauli, le deuxième électron d devra avoir un spin "down" ; mais alors son énergie sera $\varepsilon_d + U$. Si cette énergie est située au-dessus du niveau de Fermi, l'état restera vide et un moment magnétique sera localisé sur l'impureté.

En fait, un calcul plus complet montre que si l'interaction coulombienne tend toujours à découpler les deux directions de spin et tend ainsi à rendre l'impureté magnétique, le terme de mélange V provoque un élargissement en énergie des états d qui diminue la tendance au magnétisme. Le fait d'ajouter un atome de transition dans un métal noble a donc pour effet d'augmenter la densité d'états dans un certain intervalle Δ de la bande de conduction, c'est-à-dire de créer un état lié virtuel. L'impureté porte un moment magnétique si $\frac{U}{\Delta} > 1$, et est non magnétique dans le cas contraire.

Schreiffer et Wolff [25] ont montré que lorsque le terme de mélange est faible devant l'énergie coulombienne, l'hamiltonien d'Anderson est équivalent à une interaction d'échange antiferromagnétique entre le spin de l'impureté et le spin des électrons de conduction. Une telle interaction s-d avait été utilisée antérieurement par Kondo [26] pour expliquer le minimum de résistivité des alliages magnétiques.

II - EFFET KONDO

Kondo [26] part de l'hypothèse que l'impureté possède un spin $\vec{S}$ qui interagit par une interaction de contact avec les électrons de conduction qui sont caractérisés par une densité de spin $\vec{s}$ au niveau de l'impureté. L'hamiltonien s'écrit sous la forme :

$$\mathcal{H}_{ech} = - J \vec{s} \cdot \vec{S}$$

avec $J < 0$. Un tel modèle conduit à une expression pour la résistivité qui peut s'écrire sous la forme :

$$\rho = a T^5 + c \rho_m - c \rho_m J N(\varepsilon_F) \ln \frac{\varepsilon_F}{kT}$$

Le premier terme est dû au réseau. Le second, indépendant de la température et proportionnel à la concentration en impureté c, est obtenu par un calcul dans la 1ère approximation de Born. Le dernier terme provient d'un calcul, dans la 2e approximation de Born et n'a donc un sens que tant qu'il reste très inférieur à $c \rho_m$. $N(\varepsilon_F)$ est la densité d'état au niveau de Fermi ε_F. L'expression précédente conduit à l'existence d'un minimum de résistivité pour une température T_{min} proportionnelle à $c^{\frac{1}{5}}$. Un tel résultat, ainsi que la variation logarithmique de la résistivité avec la température, sont en très bon accord avec l'expérience [27] . La formule précédente conduit à une valeur infinie de la résistivité pour $T = 0$, ce qui n'a évidemment pas de sens physique. La divergence apparaît dans le calcul de perturbation pour

$$T_K \simeq \frac{\varepsilon_F}{k} \exp\left(- \frac{1}{|J| N(\varepsilon_F)}\right)$$

Un état de spin compensé [28] du système se forme progressivement lorsque l'on diminue la température. Les électrons de conduction ont tendance à se polariser pour compenser le spin

de l'impureté. Pour tenir compte de cet effet, il est nécessaire d'utiliser des méthodes de calcul plus élaborées pour déterminer les grandeurs physiques du systèmes.

L'apparition de l'état compensé se traduit [29] par un maximum de chaleur spécifique pour $T \approx \frac{1}{3} T_K$, et par un maximum dans le pouvoir thermoélectrique pour une température voisine de T_K. La susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss, avec de légères déviations à basse température, qui s'extrapole pour $\frac{1}{\chi} = 0$ à une température négative de l'ordre de 4 à 5 T_K. La résistivité, quant à elle, se sature pour les plus basses températures.

Hamann [30] a obtenu pour la résistivité $\Delta\rho$ due aux impuretés une expression valable dans toute la gamme de température qui s'écrit sous la forme :

$$\Delta\rho \sim 1 - \frac{\ln \frac{T}{T_K}}{\left[\ln^2 \frac{T}{T_K} + \pi^2 S(S+1)\right]^{\frac{1}{2}}}$$

Dans le cas des températures très au-dessous de T_K, Appelbaum et Kondo [31] ont montré que $\Delta\rho$ a pour expression :

$$\Delta\rho \sim 1 - A \left[\frac{T}{T_K} \ln \frac{T}{T_K} \right]^2$$

Une autre manière de considérer le problème [32] [33] est de supposer qu'au zéro absolu l'impureté n'est pas magnétique, mais qu'il existe une interaction entre électrons qui provoque un fort renforcement d'échange au voisinage de l'impureté. Ce renforcement local provoque l'apparition d'un moment magnétique sur l'impureté. Dans un tel modèle, la résistivité devient pour les plus basses températures :

$$\Delta\rho \sim 1 - B T^2$$

Dans un certain nombre de cas, ces théories à une impureté, qui conduisent à des grandeurs proportionnelles à la concentration, sont bien vérifiées expérimentalement [29] [34]. Aucune des expressions obtenues dans le cas de la résistivité ne permet cependant d'expliquer de manière satisfaisante tous les résultats expérimentaux [34]. Cela est dû sans doute à ce que les impuretés interagissent fortement entre elles et peuvent même conduire, aux plus basses températures, à l'apparition d'un ordre magnétique.

III - INTERACTIONS ENTRE IMPURETES

L'interaction de contact qui existe entre les spins des électrons d localisés et s itinérants peut se traduire formellement par une interaction entre impuretés localisées via les électrons de conduction du type RKKY qui oscille et s'affaiblit à longue distance [22].

$$E_{int} \sim \frac{\cos (2 k_F R)}{(k_F R)^3}$$

où R est la distance entre impuretés et k_F le vecteur d'onde au niveau de Fermi.

Ces interactions qui s'amortissent pour les grandes valeurs de R ne conduisent pasàun ordre à longue distance au sein du métal. Pour les températures suffisamment basses, elles vont cependant donner naissance à une configuration magnétique rigide dans laquelle les spins seront orientés plus ou moins au hasard.

Cette interaction peut être traitée dans un modèle de champ moléculaire [35] [36]. Le champ h existant au niveau de chaque impureté qui résulte de l'interaction avec toutes les autres est caractérisé par une distribution de probabilité P(h,T). Cette distribution possède une largeur proportionnelle à la concentration en impureté c, et la probabilité P (h=0, T=0) est proportionnelle à c^{-1}. Un tel modèle conduit pour les très basses températures à une chaleur spécifique qui varie linéairement avec T, et à une susceptibilité indépendante de la température ; ces grandeurs étant toutes deux indépendantes de la concentration. Ces résultats sont en bon accord avec les observations expérimentales [37] [38].

L'effet des interactions se traduit à basse température par une diminution des processus de diffusion de spin et conduit à la suppression du terme logarithmique de la résistivité et à l'apparition d'un maximum. Yosida [39] fut un des premiers à calculer l'influence des effets d'ordre sur la résistivité. Il a trouvé qu'à haute température la résistivité est proportionnelle à $J^2 S(S+1)$ et à basse température elle n'est plus proportionnelle qu'à J^2S^2, car les processus de diffusion avec retournement de spin deviennent impossibles. Depuis, de nombreux auteurs [40] [41] [42] [43] ont essayé de calculer la résistivité à partir de la forme de la distribution P(h,T).

Les principales conclusions, en assez bon accord avec les résultats expérimentaux [27], sont les suivantes : pour les plus basses températures la résistivité augmente linéairement avec T, avec une pente indépendante de la concentration, puis passe par un maximum pour une température T_{max} proportionnelle à la concentration en impuretés, et tend enfin à se raccorder au terme logarithmique. Pour les plus fortes concentrations, T_{max} devient de l'ordre de T_{min}, les 2 extréma disparaissent alors.

Plus récemment encore, Mme Béal-Monod et Mathon [44] sont parvenus par un calcul d'interaction direct sur les paires d'impuretés à expliquer les maxima de résistivité observés dans des Ag-Mn.

Il est à remarquer en effet, que dans un certain nombre de systèmes les résultats expérimentaux suggèrent que les comportements des groupes de 2 ou de 3 impuretés sont radicalement différents de celui des impuretés isolées. L'apparition du magnétisme est lié fortement à l'environnement de

l'impureté. Cela a été mis clairement en évidence dans les CuNi [45], CuCo [46], AuCo [47] et AuV [48]. En particulier, le nickel dans le cuivre ne porte un moment que s'il possède au moins 8 ou 9 atomes de nickel comme plus proches voisins.

L'effet de voisinage se traduit également par des déviations importantes au comportement à une impureté dans les CuFe [49].

Cet effet d'environnement est particulièrement important dans le cas où la condition de magnétisme $\frac{U}{\Delta} > 1$ est très proche d'être réalisée. Une fluctuation locale de densité électronique induite par les impuretés voisines peut alors être suffisante pour faire apparaître un moment..Il semble cependant que ce phénomène soit en fait très général [50].

DISCUSSION DES RESULTATS

Nous avons mesuré la résistivité de 6 échantillons d'Au-Fe de concentration nominale 25, 50, 100, 200, 275 et 300 ppm atomiques de fer, entre 35 mK et 2 K. Les résultats sont reportés sur la figure 21. Nous observons un maximum pour les trois échantillons les plus concentrés et nous pouvons fixer une limite supérieure à la température du maximum du 100 ppm. Nous avons également mesuré entre 40 mK et 4,2 K un échantillon de 1000 ppm de fer et un échantillon d'or "pur" les résultats sont reportés sur les figures 22 et 23. Nous avons choisi le système Au-Fe, car celui-ci a déjà été étudié au laboratoire en chaleur spécifique [38] et en susceptibilité [51]. De plus la solubilité du fer dans l'or est élevée et la précipitation est peu importante.

Le comportement du fer dans l'or est caractéristique d'une impureté magnétique. On observe une forte susceptibilité qui présente une anomalie à basse température [51], un maximum de chaleur spécifique [38], et une remontée logarithmique de la résistivité au-dessous d'un minimum, avec, éventuellement, l'apparition d'un maximum pour les plus basses températures si la concentration est suffisante [52]. Les interactions entre impuretés de fer sont particulièrement fortes. On observe sur nos résultats qu'une concentration de 100 ppm est suffisante pour donner un effet radicalement dif-

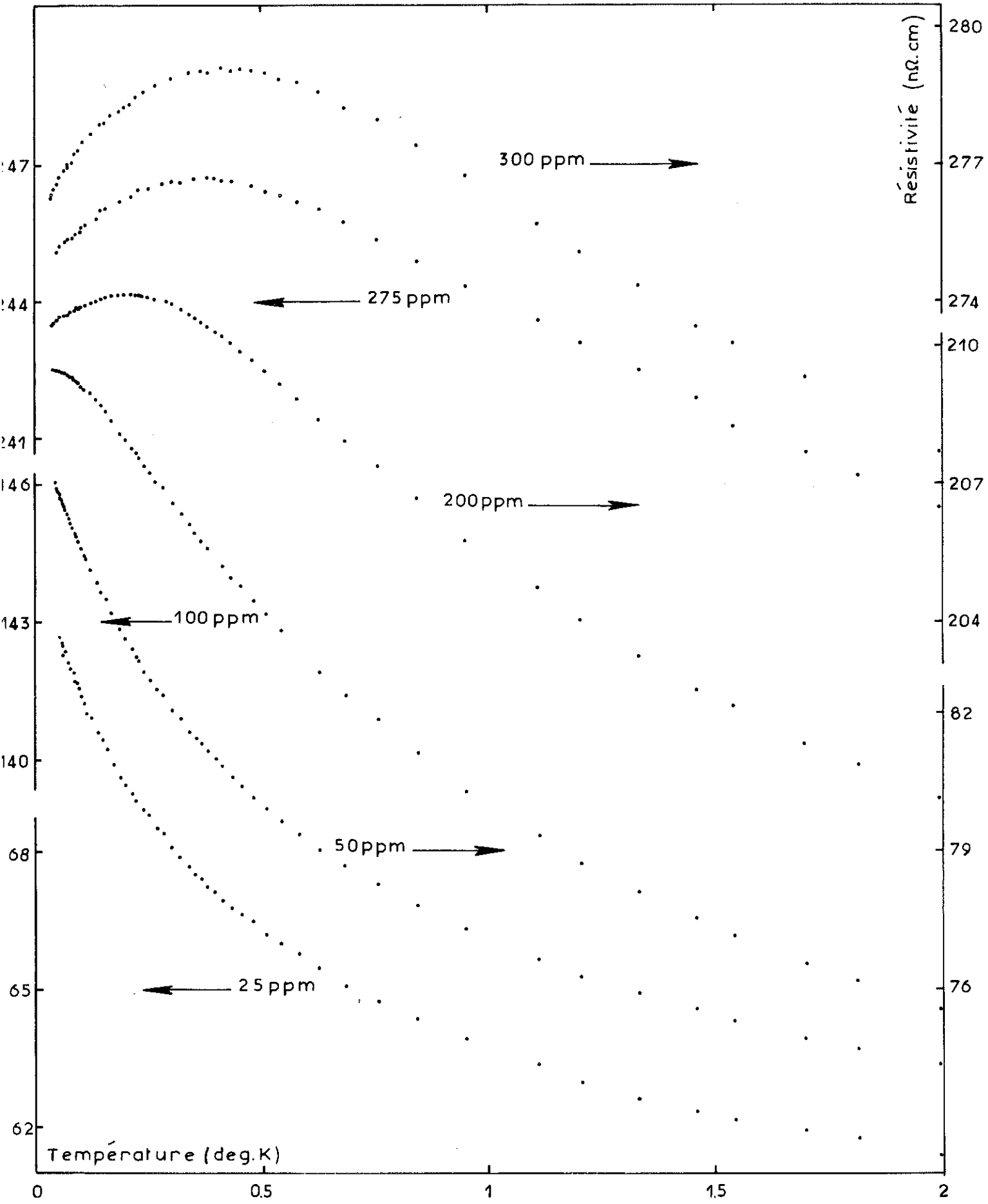

Figure 21: Résistivité de 6 alliages Au.Fe

férent d'une concentration de 25 ppm. On ne peut donc observer les effets à une impureté que pour des dilutions extrêmement faibles. Les mesures de susceptibilité montrent que la température de Kondo d'un tel système est de l'ordre de 0,5 K [37].

Ford et ses collaborateurs [53] ont analysé l'effet des interactions dans des alliages Au-Fe de concentrations comprises entre 0,002 et 2 % pour des températures supérieures à 0,45 K en utilisant un modèle dû à Silverstein [41]. Ce dernier a calculé que la résistivité pouvait s'exprimer par le produit de deux termes. L'un provenant de la contribution à une impureté, l'autre résultant des interactions. Le second peut s'exprimer par un développement selon $\frac{\langle h^{2n} \rangle}{T^{2n}}$, où $\langle h^{2n} \rangle$ sont les moments paires de la distribution P(h).

Nous n'avons pas utilisé cette méthode d'analyse pour nos résultats, car dans le domaine de température où nous avons effectué nos mesures, il n'apparaît pas de façon évidente que les effets d'interactions puissent être négligés même pour l'échantillon de 25 ppm, et le comportement à une impureté ne peut pas être obtenu facilement. D'autre part, pour les très faibles concentrations , la distribution P(h) varie de façon très abrupte et la convergence du développement n'est pas très rapide. La necessité d'utiliser un grand nombre de paramètres à ajuster enlève de la force à la démonstration.

Nous allons essayer par quelques considérations phénoménologiques d'expliciter un peu la physique du phénomène. Considérons deux impuretés dans un cristal situées à une distance R_c. On a vu que leur énergie d'interaction W_1 varie comme R_c^{-3} à grande distance. Si R_c est la distance moyenne

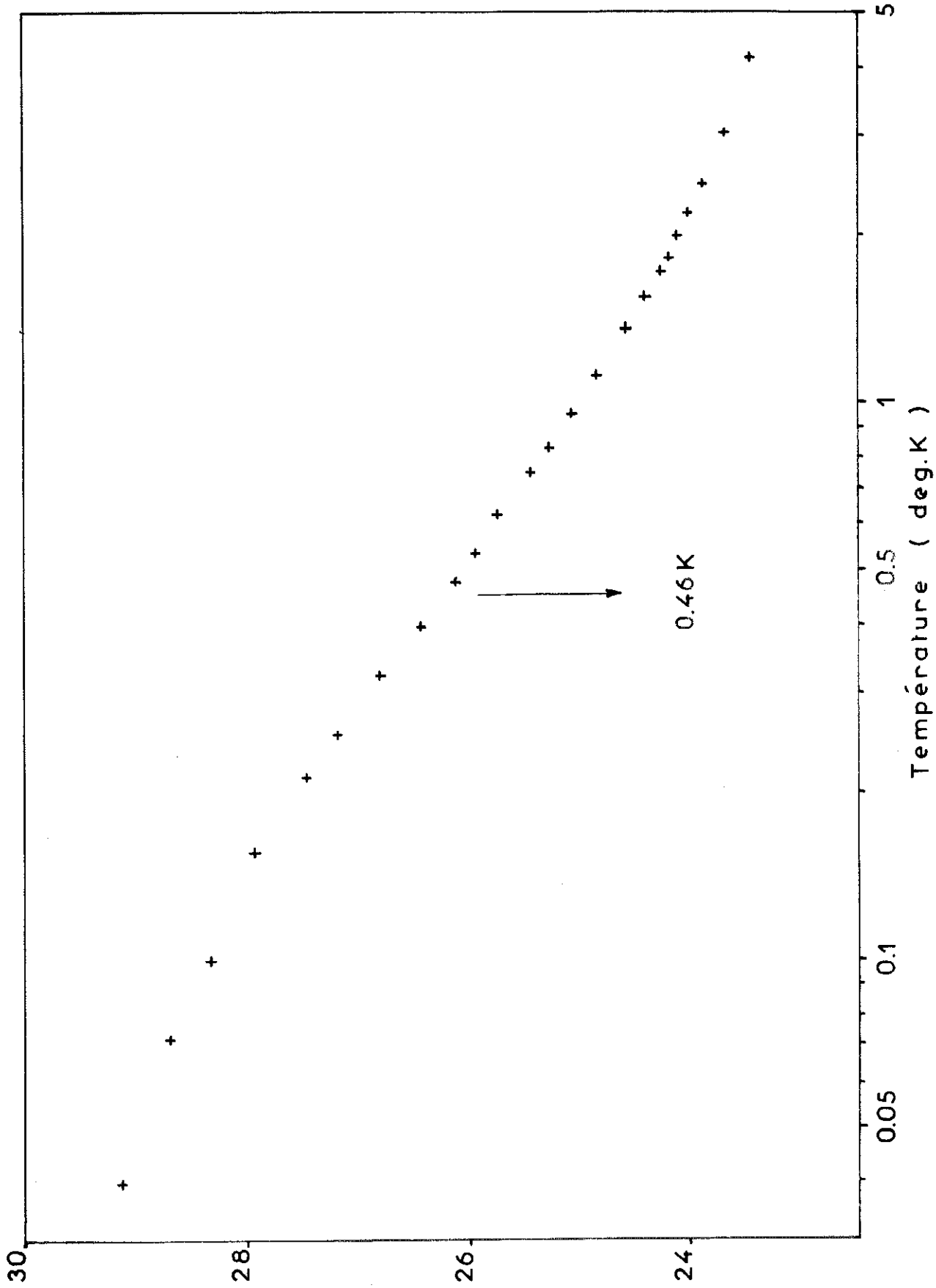

Figure 22: Résistivité de l'alliage d'Au "pur"

entre impuretés :

$$R_c \sim c^{-\frac{1}{3}}$$

et $$W_1 \sim c$$

Définissons aussi kT qui est l'énergie d'agitation thermique et kT_K qui est l'énergie de formation de l'état compensé, k étant la constante de Boltzmann. Suivant les valeurs relatives de W_1, kT et kT_K, nous allons essayer de déterminer le comportement de la résistivité avec la température.

1) $kT >> W_1$ et kT_K

L'agitation thermique est suffisamment grande pour que les effets d'interactions et de disparition de moments soient négligeables. Chaque impureté peut être considérée comme indépendante, le modèle à une impureté est applicable. Ce comportement est observable pour les plus hautes températures dans le cas de l'échantillon d'or "pur", qui contient en fait quelques ppm de fer. Nous pouvons remarquer également que si l'on se réfère à l'expression de Hamann, le point d'inflexion observé pour T = 0,46 K sur la courbe de résistivité en fonction de ℓnT, devrait correspondre à $T = T_K$.

2) $W_1 >> kT >> kT_K$

On peut, de façon très simplifiée séparer les moments magnétiques en deux catégories [54], ceux plongés dans un champ suffisamment grand pour que leur énergie magnétique soit supétieure à kT, et ceux dont l'énergie magnétique est inférieure à kT. Les premiers sont bloqués par le champ magnétique et donnent à la résistivité une contribution individuelle proportionnelle à J^2S^2. Les seconds sont libres de se retourner et fournissent une contribution proportionnelle à $J^2S(S+1)$. Si, comme

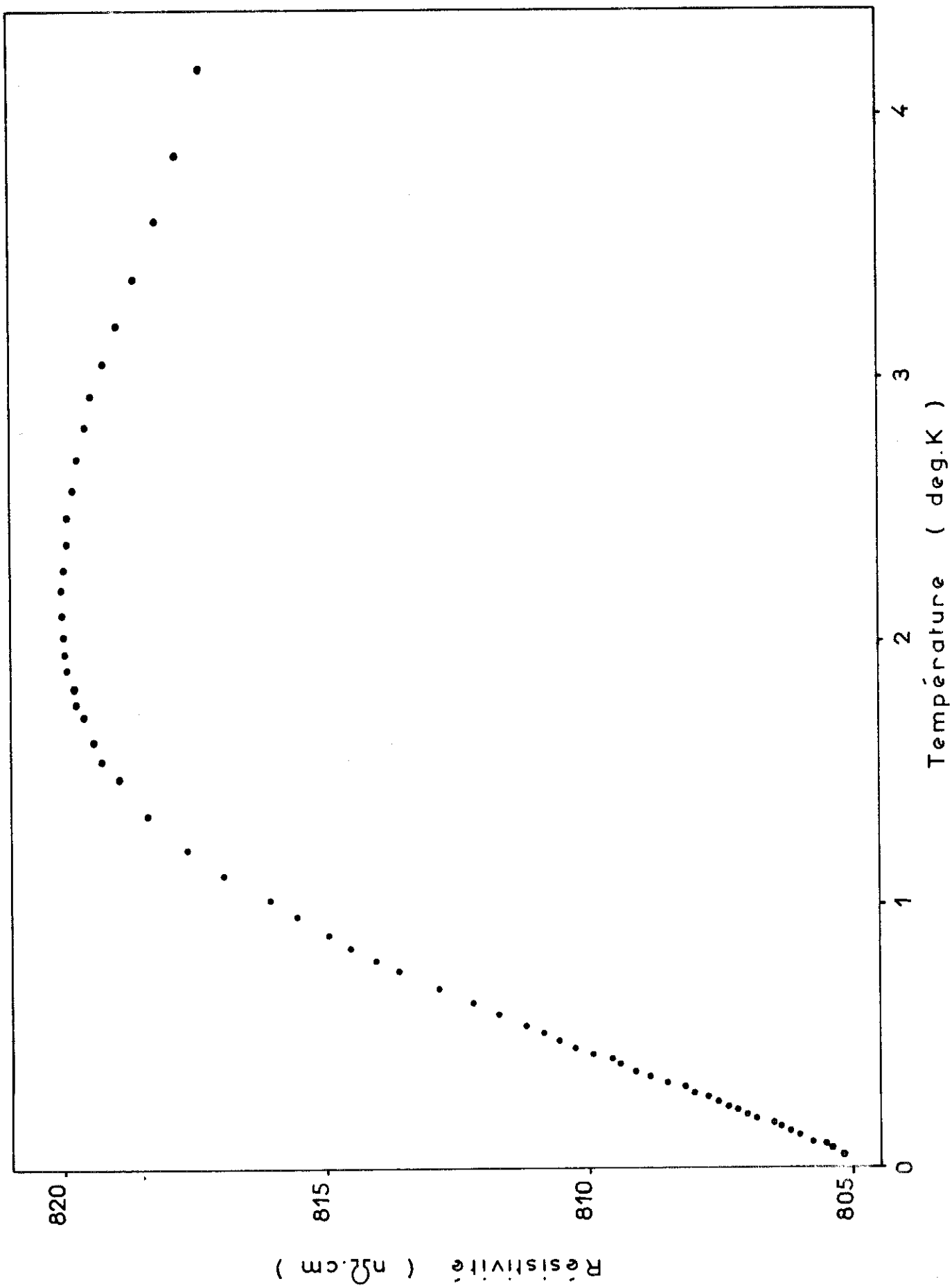

Figure 23: Résistivité de l'alliage d'Au.Fe 1000 ppm

on l'a supposé $W_1 >> kT$, la variation de P(h) avec T est négligeable [55] et le nombre d'impuretés "libres" est proportionnel à $cP(h=0)kT$ avec $P(h=0) \sim \frac{1}{c}$. On obtient donc une résistivité qui augmente linéairement avec la température, avec une pente indépendante de la concentration. Ce phénomène est observable sur l'échantillon de 1000 ppm pour les plus basses températures.

3) $W_1 \simeq kT >> kT_K$

La transition entre les deux cas précédents se produit pour $W_1 \simeq kT$ [56] et se traduit par un maximum de résistivité pour :

$$T_{max} \simeq \frac{W_1}{k}$$

Or comme $W_1 \sim c$

$$T_{max} \sim c$$

Ce résultat a été observé expérimentalement pour des concentrations de fer supérieures à 400 ppm [57][58]. Sur la figure 24 est reportée la variation de T_{max} avec la concentration en impuretés.

4) $W_1 \simeq kT \simeq kT_K$

Considérons toujours que $W_1 \simeq kT$ et diminuons la concentration. Il va arriver un moment où kT_K ne pourra plus être négligé. Les impuretés qui sont dans un champ tel que leurs énergies de couplage soient inférieures à kT_K vont commencer à se "condenser" dans un état de spin compensé à mesure que la température va diminuer. La concentration effective c_{eff} en impuretés magnétiques va être inférieure à c. Si l'on admet que W_1 est proportionnel à c_{eff} et que $kT \simeq W_1$ est encore ca-

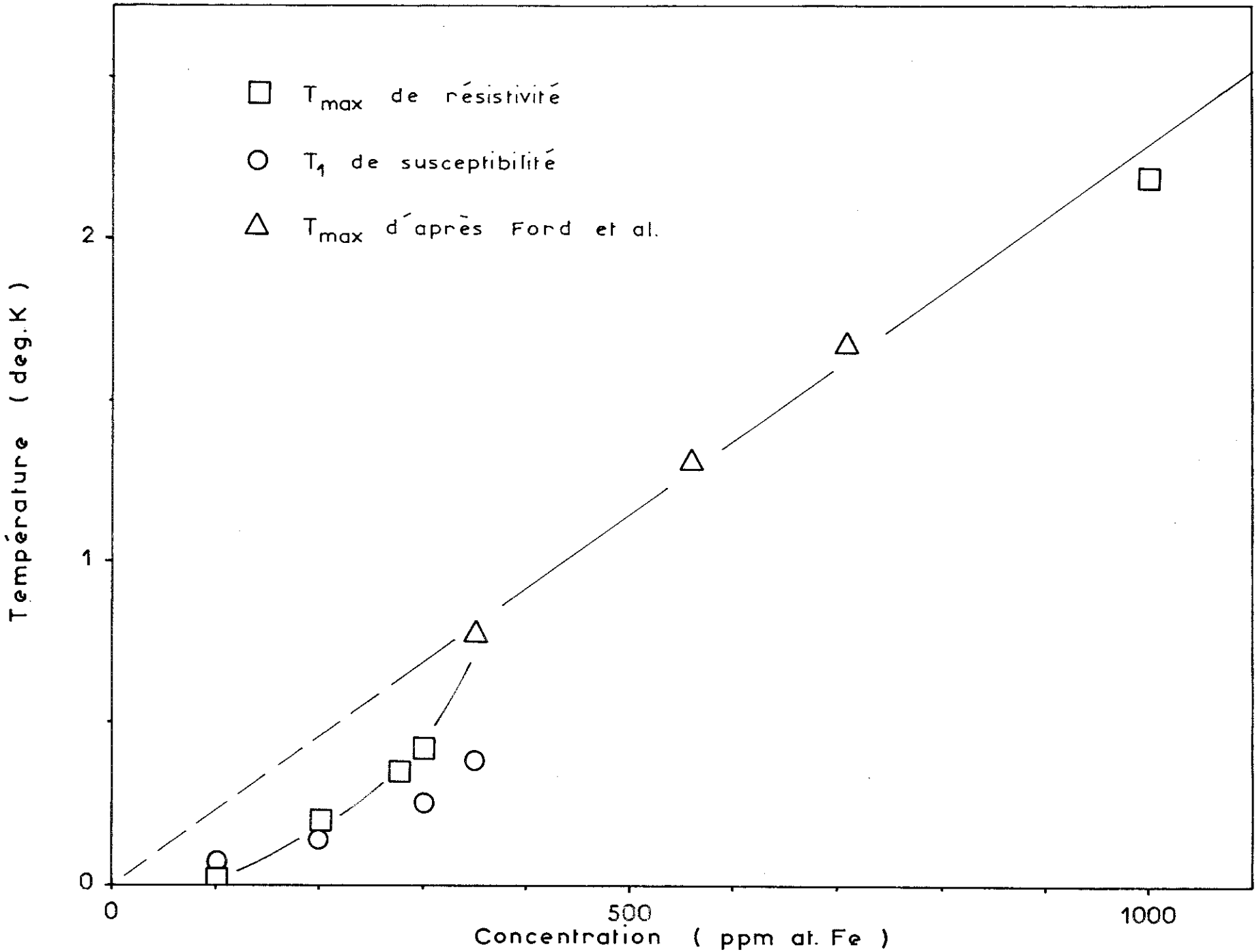

Figure 24: T_{max} et T_1 en fonction de la concentration de Fe

ractérisé par un maximum, on s'attend à ce que T_{max} s'approche de zéro plus rapidement que ne le laisserait prévoir l'extrapolation de la loi linéaire quand on diminue la concentration. C'est effectivement ce que l'on peut observer sur nos résultats qui sont reportés sur la figure 24.

Un phénomène analogue a été observé par J.L. Tholence [37] sur des mesures de susceptibilité. Si T_1 est la température pour laquelle les effets d'interactions provoquent une forte déviation à la loi de Curie-Weiss, on observe également que T_1 varie proportionnellement à c pour les fortes concentrations et s'écarte de cette loi linéaire pour les faibles concentrations. T_1 [59] est aussi reportée en fonction de c sur la figure 24.

Le modèle précédent est un peu trop simplifié pour conduire à des résultats quantitatifs. Nous poursuivons actuellement l'analyse de nos résultats avec la collaboration de K. Matho et P. Radhakrishna, en utilisant des hypothèses fondées de manière plus rigoureuses.

CONCLUSION

Le dispositif expérimental que nous avons mis au point s'est révélé être d'une utilisation très facile. Nous n'avons pas rencontré de difficultés particulières au cours du grand nombre d'expériences que nous avons effectuées. La température ultime que nous avons atteinte semble être limitée par un apport de chaleur par des vibrations mécaniques. Au-dessus de 40 mK, elles n'affectent cependant en rien nos mesures.

Il semble qu'un grand nombre de mesures physiques soit facilement adaptables sur notre appareil dans la gamme de température de 35 mK à 4,2 K ; notamment la mesure des propriétés de transport sous champ magnétique.

REFERENCES

1ère Partie

1. H. LONDON, G.R. CLARKE et E. MENDOZA, Phys. Rev. 128 1992 (1962)
2. B.S. NEGANOV, N. BORISOV et M. LIBURG, Soviet Phys. JETP 23 959 (1966)
3. H.E. HALL, P.J. FORD et K. THOMPSON, Cryogenics 8 80 (1966)
4. J.C. WHEATLEY, O.E. VILCHES et W.R. ABEL, Physics 4 1 (1968)
5. G.K. WALTERS et W.M. FAIRBANK, Phys. Rev. 103 262 (1956)
6. J.R.G. KEYSTON et J.P. LAHEURTE, Phys. Letters 24A 132 (1967)
7. D.O. EDWARDS, E.M. IFFT et R.E. SARWINSKI, Phys. Rev. 177 380 (1969)
8. J.C. WHEATLEY, Am. J. Phys. 36 181 (1968)
9. R. RADEBAUGH, N.B.S. Tech. Note 362 (1967)
10. W.R. ABEL, A.C. ANDERSON, W.C. BLACK et J.C. WHEATLEY, Phys. Rev. 147 111 (1966)
11. A.C. ANDERSON, D.O. EDWARDS, W.R. ROACH, R.E. SARWINSKI et J.C. WHEATLEY, Phys. Rev. Letters 17 367 (1966)
12. F. VAROQUAUX, C.R. Acad. Sci. Paris 266B 893 (1968)
13. J.R.G. KEYSTON, A. LACAZE, D. THOULOUZE, Cryogenics 8 295 (1968)
14. D.S. BETTS, Contemp. Phys. 9 97 (1968)
15. G.L. POLLACK, Rev. Mod. Phys. 41 48 (1969)

2e Partie

16. A.R. DE VROOMEN et C. VAN BAARLE, Physica 23 785 (1957)

17. R.P. HUEBENER et R.F. GOVEDNIK, Rev. Scient. Instr. 37 1675 (1966)

18. V.N. KACHINSKII, Cryogenics 5 34 (1965)

19. P. RADHAKRISHNA et M. NIELSEN, Phys. Stat. Sol. 11 111 (1965)

20. M.H. JERICHO et R.H. MARCH, Rev. Sci. Instr. 38 429 (1967)

21. N.S. HO, R.H. MUNNINGS et R. FLETCHER, Cryogenics 9 380 (1969)

22. J. FRIEDEL, J. Phys. Radium 23 692 (1962)

23. E. DANIEL et J. FRIEDEL, Proceeding of the 9th International Conference on Low Temperature Physics (Plenum Press, New York, 1965) p.933 (Part B).

24. P.W. ANDERSON, Phys. Rev. 124 41 (1961)

25. J.R. SCHRIEFFER et P.A. WOLFF, Phys. Rev. 149 491 (1966)

26. J. KONDO, Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) 32 37 (1964)

27. G.J. VAN DEN BERG, Progress in Low Temperature Physics (North-Holland Publ. Co, Amsterdam, 1964) Vol.IV p.194.

28. Y. NAGAOKA, Phys. Rev. 138 A1112 (1965)

29. M.D. DAYBELL et W.A. STEYERT, Rev. Mod. Phys. 40 380 (1968)

30. D.R. HAMANN, Phys. Rev. 158 570 (1967)

31. J.A. APPELBAUM et J. KONDO, Phys. Rev. Letters 19 906 (1967)

32. N. RIVIER et M.J. ZUCKERMANN, Phys. Rev. Letters 21 904 (1968)

33. P. LEDERER et D.L. MILLS, Phys. Rev. 165 837 (1968)

34. A.J. HEEGER, Solid State Physics (Academic New York 1969) Vol.23 p.283

35. A. BLANDIN et J. FRIEDEL, J. Phys. Radium 20 160 (1959)

36. W. MARSHALL, Phys. Rev. 118 1519 (1960)

37. B. DREYFUS, J. SOULETIE, J.L. THOLENCE et R. TOURNIER, J. Appl. Phys. 39 846 (1968)

38. J. SOULETIE et R. TOURNIER, J. of Low Temp. Physics 1 95 (1969)

39. K. YOSIDA, Phys. Rev. 107 396 (1957)

40. A.A. ABRIKOSOV, Physics 2 5 (1965)

41. S.D. SILVERSTEIN, Phys. Rev. Letters 16 466 (1966)

42. R.J. HARRISON et M.W. KLEIN, Phys. Rev. 154 540 (1967)

43. M.T. BEAL-MONOD et R.A. WEINER, Phys. Rev. 170 552 (1968)

44. M.T. BEAL-MONOD et K. MATHO, Congrès International de Magnétisme (Grenoble 1970)

45. J.P. PERRIER, B. TISSIER et R. TOURNIER, Phys. Rev. Letters 24 313 (1970)

46. R. TOURNIER et A. BLANDIN, Phys. Rev. Letters 24 397 (1970)

47. B. LECOANET et R. TOURNIER, Congrès International de Magnétisme (Grenoble 1970)

48. A. NARATH et A.C. GOSSARD, Phys. Rev. 183 391 (1969)

49. J.L. THOLENCE et R. TOURNIER, Phys. Rev. Letters 25 867 (1970)

50. J. SOULETIE et R. TOURNIER, Congrès International de Magnétisme (Grenoble 1970)

51. J.L. THOLENCE et R. TOURNIER, Congrès International de Magnétisme (Grenoble 1970)

52. D.K.C. Mac Donald, W.B. PEARSON et I.P. TEMPLETON, Proc. Roy. Soc. A266 161 (1962)

53. P.J. FORD, T.F. WHALL et J.W. LORAM, Phys. Rev. B2 1547 (1970)

54. M.T. BEAL, J. Phys. Chem. Sol. 25 543 (1964)

55. M.W. KLEIN, Phys. Rev. 173 552 (1968)

56. M.T. BEAL-MONOD, à paraître

57. D.R. BREWER, J.W. LORAM, P.J. FORD, C.E. JOHNSON et T.E. WHALL, Proceeding of the 10th International Conference on Low Temperature Physics (Proizvodstrenno Izdatel'skii Kombinat, Moscou 1967) Vol.4 p.303

58. P.L. GARBARINO, Thesis U. of Connecticut (1969)

59. J.L. THOLENCE, à paraître

60. J.W. LORAM, T.F. WHALL et P.J. FORD, Phys. Rev. B 2 857 (1970)