

T0372
1971/00

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour l'obtention du
DOCTORAT DE SPECIALITE
mention "THERMODYNAMIQUE"

par

Michel SAINT-PAUL

METHODE DE MESURE DE CHALEUR SPECIFIQUE AVEC FUITE
THERMIQUE ET ETUDE DES SYSTEMES Au-Ti, Au-Ti-Fe et Au-V.

Soutenu le 25 JUIN 1971 devant la Commission d'Examen

MM. A. LACAZE	Président
P. RADHAKRISHNA	Examineurs
R. TOURNIER	
J. SOULETIE	

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF

Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	AUBERT Guy	Physique
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrometallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique

MM.	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Sémiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures

MM.	PEBAY-PYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	RADHAKRISHNA Pidatala	Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie

MM.	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Melle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
Melle	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
	BRIERE Georges	Physique expérimentale
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique

MM.	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GENSAC Pierre	Botanique
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Melle	PIERY Yvette	Biologie animale
MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire

MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	ROUGEMONT (DE) Jacques	Neuro-Chirurgie
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VIROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures. Il a été commencé sous la direction de Monsieur le Professeur B. DREYFUS que je remercie de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Il a été achevé sous celle de Monsieur le Professeur A. LACAZE à qui j'adresse toute ma gratitude d'avoir accepté la présidence du jury de cette thèse.

Monsieur le Professeur P. RADHAKRISHNA a bien voulu faire partie de ce jury et j'en suis très reconnaissant.

Je tiens à remercier Monsieur TOURNIER, Maître de Recherches au C.N.R.S., qui a bien voulu diriger cette étude.

Je suis particulièrement reconnaissant envers Monsieur SOULETIE pour une aide amicale et de fructueuses discussions, et Monsieur GOBRECHT qui m'a initié aux techniques calorimétriques aux très basses températures.

Je remercie Monsieur BETHOUX, Chef du service Métallurgie, ainsi que Monsieur ROSSO qui ont assuré la préparation des échantillons.

J'ai bénéficié de l'amicale et dynamique ambiance du groupe Métaux-Normaux.

Je tiens à remercier plus particulièrement Monsieur TISSIER pour les mesures magnétiques qu'il a bien voulu effectuer sur les alliages Au-Ti.

TABLE DES MATIERES

	pages
INTRODUCTION.....	1
I - PARTIE EXPERIMENTALE	
I-1 Généralités.....	2
I-2 Principe de la méthode.....	3
I-3 Etude critique de la méthode.....	8
1-Influence de la diffusivité de l'échantillon.....	8
2-Influence du temps de relaxation spin-réseau.....	14
4-Influence de la chaîne électronique de mesure.....	15
5-Influence de la position du thermomètre et du temps de chauffage.....	19
6-Influence de la source froide.....	21
I-4 Montage expérimental	
1-Description de l'appareil.....	22
2-Porte-échantillon.....	22
3-Apports de chaleur.....	24
I-5 Mesure de T	
1-Etalonnage des thermomètres.....	28
2-Loi $R(T)$	28
3-Reproductibilité des résistances ther- mométriques.....	32
4-Etalonnage du thermocouple Au + Fe 0.035 %at. et Nb.....	34

I-6	Mesure de ΔT	
	1-Marche à suivre d'une expérience.....	36
	2-Calcul de la chaleur spécifique.....	36
	3-Précision expérimentale.....	41
I-7	Chaleur spécifique du porte-échantillon.....	44

II - RESULTATS

II-1	Métaux purs	
	1-Cuivre.....	46
	2-Aluminium.....	50
II-2	Alliages Au-Ti , Au-V, Au-Ti-Fe.	
	Au-V.....	58
	Au-Ti.....	80
	Au-Ti-Fe.....	95
	CONCLUSION.....	100

INTRODUCTION

Il existe de nombreuses méthodes de mesure de la chaleur spécifique . Aux très basses températures, la première méthode de mesure a été proposée par Nernst . L'échantillon est isolé thermiquement, on mesure l'augmentation de température provoquée par un apport connu de chaleur sur l'échantillon. Si le principe de cette méthode est simple, il n'en est pas de même de sa réalisation pratique.

Les difficultés proviennent essentiellement de l'apport de chaleur parasite sur l'échantillon et de la réalisation de l'interrupteur thermique.

Nous avons cherché à diminuer ces inconvénients en utilisant une méthode de mesure calorimétrique avec une fuite thermique calibrée.

Nous avons utilisé cette méthode pour effectuer des mesures sur des métaux purs (Al, Cu) et sur des alliages dilués (Au-Ti et Au-Ti-Fe).

Dans la première partie nous décrivons la méthode utilisée et l'appareillage expérimental.

Dans la deuxième partie, nous présentons les résultats expérimentaux et une étude du système Au-V basée sur des résultats expérimentaux antérieurs.

I - PARTIE EXPERIMENTALE

I - 1 - GENERALITES

On rappelle brièvement le principe de mesure de la chaleur spécifique de la méthode adiabatique.

On abaisse la température de l'échantillon à la valeur minimale 0,3 K puis on isole l'échantillon de la source froide. Les deux interrupteurs thermiques susceptibles d'être utilisés dans ce domaine de température sont l'interrupteur supraconducteur et l'interrupteur mécanique.

Les caractéristiques de ces interrupteurs sont les suivantes :

- l'interrupteur supraconducteur (Réf.1) est de construction simple mais il n'isole pas complètement l'échantillon. La quantité de chaleur dégagée à l'ouverture est faible.
- l'interrupteur mécanique (Réf.2) de construction délicate isole complètement l'échantillon. La quantité de chaleur dégagée à l'ouverture est assez importante.

Si le choix se porte sur l'interrupteur mécanique, les mesures de la capacité calorifique aux plus basses températures ne peuvent être effectuées qu'en laissant l'échantillon en contact avec la source froide, à cause du dégagement de chaleur à l'ouverture de l'interrupteur (Réf.2).

La suppression de l'interrupteur annule ces difficultés.

La méthode à chauffage en courant alternatif de Sullivan (Réf.3) permet d'obtenir directement la capacité calorifique. Cependant, elle nécessite des thermomètres et des appareils électroniques très rapides.

D'autres techniques de mesure indirecte permettent d'obtenir la capacité calorifique C à partir de la diffusivité

$D = \frac{k}{\rho C}$ et de la conductivité k (Réf.4).

I - 2 - PRINCIPE DE LA METHODE

On a choisi une méthode de mesure calorimétrique pulsée ou à chauffage intermittent (Réf.5).

Le corps de capacité calorifique C est lié thermiquement à la source froide par l'intermédiaire d'une résistance thermique R (Fig.1-a). Une résistance de chauffage bobinée sur le corps C peut lui fournir une puissance calorifique P.

On suppose que la température de la source froide est maintenue constante. Lorsque la température de C est stabilisée à une valeur T₁, une énergie Q = P x t₁ est dissipée dans la résistance de chauffage pendant un intervalle de temps t₁.

L'évolution de la température T de C en fonction du temps est :

$$T - T_1 = P R \left(1 - e^{-\frac{t}{RC}} \right) \quad (1)$$

On représente l'écart de température T - T₁ par ΔT.

Le chauffage est arrêté à l'instant t₁. Pour t > t₁, l'écart ΔT décroît exponentiellement avec t :

$$\Delta T = \Delta T_m \exp \left(- \frac{t-t_1}{RC} \right) \quad (2)$$

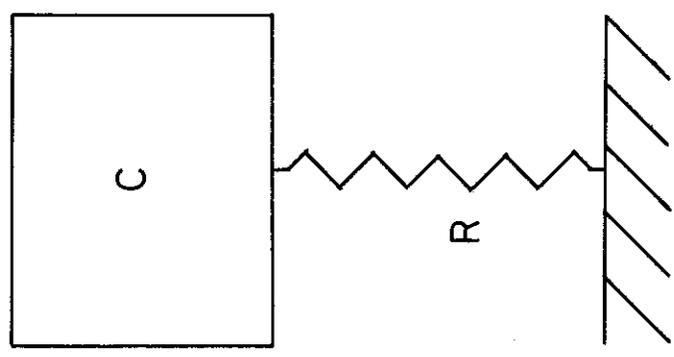
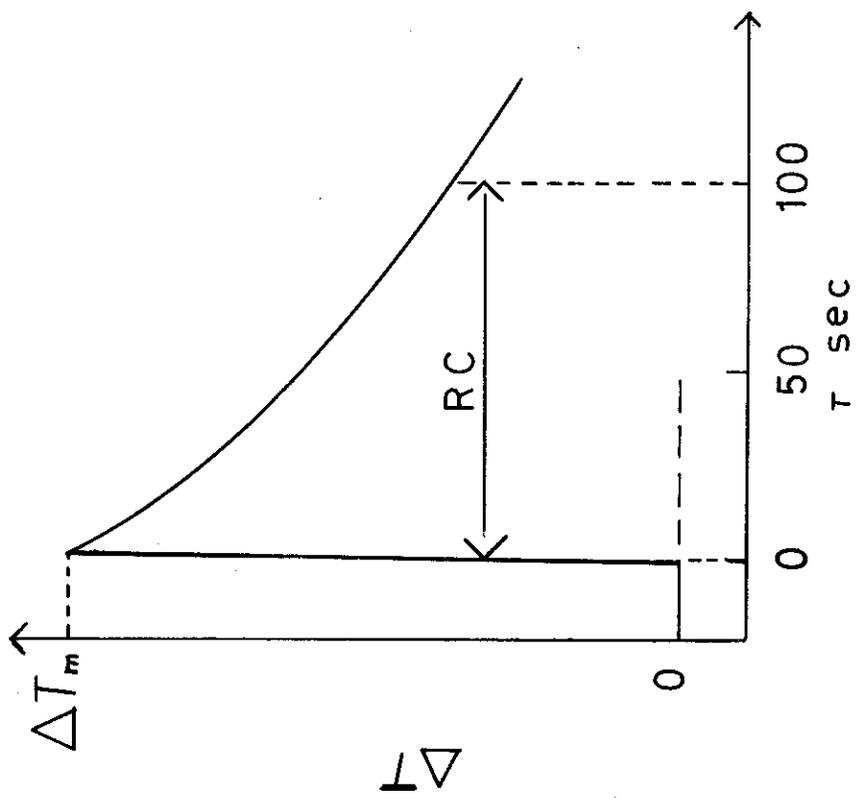
ΔT_m est l'écart à t = t₁. (1) et (2) sont représentés sur la figure (1-b).

On suppose que l'écart ΔT est assez petit pour que R et C soient constants.

L'écart de température ΔT_{ext}, défini par $\frac{Q}{C}$, correspond à un échauffement instantané de C recevant Q à un instant t'₁.

L'évolution dans le temps serait :

$$\Delta T' = \Delta T_{ext} \exp \left(- \frac{t-t'_1}{RC} \right) \quad (3)$$



b

a

FIGURE 1

La quantité de chaleur absorbée par C pendant la période de chauffage est ensuite entièrement cédée à la source froide. On néglige les autres transferts de chaleur. L'énergie Q est la même pour l'échauffement réel et instantané. Cette égalité peut s'écrire :

$$\int_0^{\infty} \frac{1}{R} \Delta T(t) dt = \int_0^{\infty} \frac{1}{R} \Delta T'(t) dt$$

R est supposé constant.

ΔT_{ext} est situé à un instant t_1 tel que les aires A et B soient égales (Fig. 2).

En pratique, ΔT_{ext} est obtenu en extrapolant l'exponentielle à la moitié du temps de chauffage. l'erreur commise est très inférieure aux autres erreurs (Réf. 6).

On peut calculer la relation qui existe entre ΔT_{ext} et ΔT_m . Si le temps t_1 est petit devant RC

$$\frac{\Delta T_{\text{ext}} - \Delta T_m}{\Delta T_{\text{ext}}} \approx \frac{t_1}{2RC} \left(1 - \frac{t_1}{3RC} \right).$$

Si la chaleur spécifique est obtenue à partir de ΔT_m au lieu de ΔT_{ext} , l'erreur commise est :

$$\frac{\Delta C}{C} \approx \frac{t_1}{2RC} \left(1 - \frac{t_1}{3RC} \right).$$

Si une puissance parasite échauffe en permanence C une différence de température apparaît entre C et la source froide. Les résultats précédents ne sont pas modifiés si la puissance parasite est constante.

Si l'écart de température ΔT créé par le pulse de chauffage est grand, R et C ne sont pas constants. K.H. COLLAN et al. (Réf. 7) ont mis au point une méthode qui permet d'obtenir la capacité calorifique lorsque la linéarisation des équations thermiques n'est pas possible.

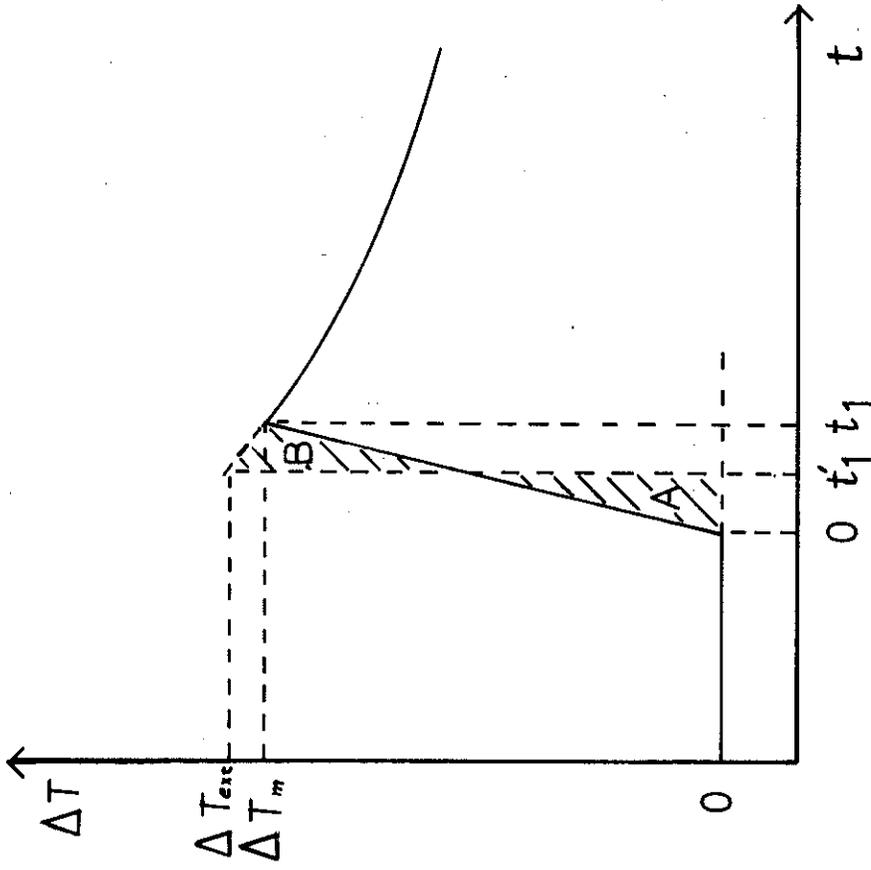


FIGURE 2

Conclusion :

Dans le modèle envisagé figure 1, la capacité calorifique C est directement liée à l'énergie de chauffage Q et à l'écart de température ΔT_{ext} par la relation :

$$C = \frac{Q}{\Delta T_{ext}}$$

ΔT_{ext} est l'écart de température obtenu à partir de l'extrapolation de la décroissance exponentielle.

Le montage expérimental a été conçu à partir de ce modèle.

C représente le groupe de mesure et l'échantillon. L'ensemble est lié à la source froide par la fuite thermique R. Un thermomètre placé sur le porte-échantillon permet de connaître la température.

I - 3 - ETUDE CRITIQUE DE LA METHODE

On examinera successivement les influences apportées par la diffusivité des échantillons, la résistance de contact entre le porte-échantillon et l'échantillon, les temps de réponse des thermomètres et de la chaîne électronique, et la résistance de fuite sur la méthode de mesure de capacité calorifique utilisée.

I - 3 - 1 - INFLUENCE DE LA DIFFUSIVITE DE L'ECHANTILLON

Dans la réalisation pratique, l'échantillon est serré à l'aide d'une vis contre le porte-échantillon (PE) sur lequel est monté le thermomètre. Il existe une résistance de contact entre le PE et l'échantillon. Le thermomètre a une constante de temps qu'on supposera nulle pour l'instant.

Le schéma thermique (figure 3) permet de déterminer l'écart de température entre le PE et l'échantillon pendant l'échauffement et le refroidissement.

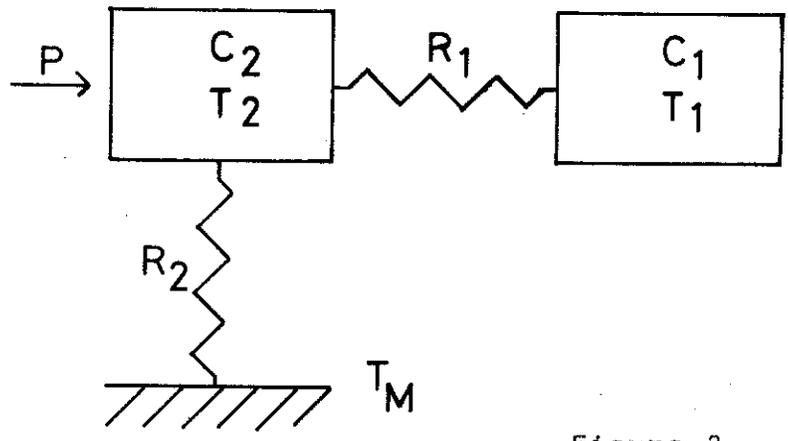


Figure 3

L'échantillon est caractérisé par C_1 et le porte-échantillon par C_2 . R_1 schématise la résistance thermique entre C_1 et C_2 , et R_2 représente la résistance thermique de fuite.

a) Etude du système pendant le chauffage.

Sur la figure 3, P désigne la puissance calorifique de chauffage.

Les équations thermiques s'écrivent :

$$C_1 \frac{dT_1}{dt} = \frac{1}{R_1} (T_1 - T_2) \tag{4}$$

$$C_2 \frac{dT_2}{dt} = P - \frac{1}{R_1} (T_2 - T_1) - \frac{1}{R_2} (T_2 - T_M)$$

On admet que T_M reste constante, pour simplifier l'écriture on prend $T_M = 0$

Les conditions initiales sont $T_1 = T_2 = 0$

La résolution de (4) conduit à :

$$\begin{aligned} T_1 &= P R_2 \frac{1}{\tau_1 - \tau_2} \left[\tau_1 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right) - \tau_2 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right) \right] \\ T_2 &= T_1 + P R_2 \frac{R_1 C_1}{\tau_1 - \tau_2} \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] \end{aligned} \tag{5}$$

Il apparaît dans (5) deux exponentielles de constantes de temps τ_1 et τ_2 .

En pratique, R_1 est petit devant R_2 .

En négligeant les termes du deuxième ordre en R_1/R_2 , on obtient :

$$\begin{aligned} \tau_1 &\approx R_2 (C_1 + C_2) \\ \tau_2 &\approx \frac{R_1}{\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}} \end{aligned}$$

Les deux constantes de temps τ_1 et τ_2 sont différentes.

$$\tau_1 = (\text{plus grande résistance thermique}) \times (\text{somme des capacités calorifiques})$$

$$\tau_2 = (\text{plus petite résistance thermique}) \times \frac{1}{(\text{somme des inverses des capacités calorifiques})}$$

Si une capacité est très petite devant l'autre

$$\tau_1 = (\text{plus grande résistance}) \times (\text{plus grande capacité})$$

$$\tau_2 = (\text{plus petite résistance}) \times (\text{plus petite capacité})$$

τ_1 et τ_2 sont représentés sur la figure 4. On a choisi arbitrairement $\tau_1 = 10$ s et $\tau_2 = 1$ s sur la figure 4.

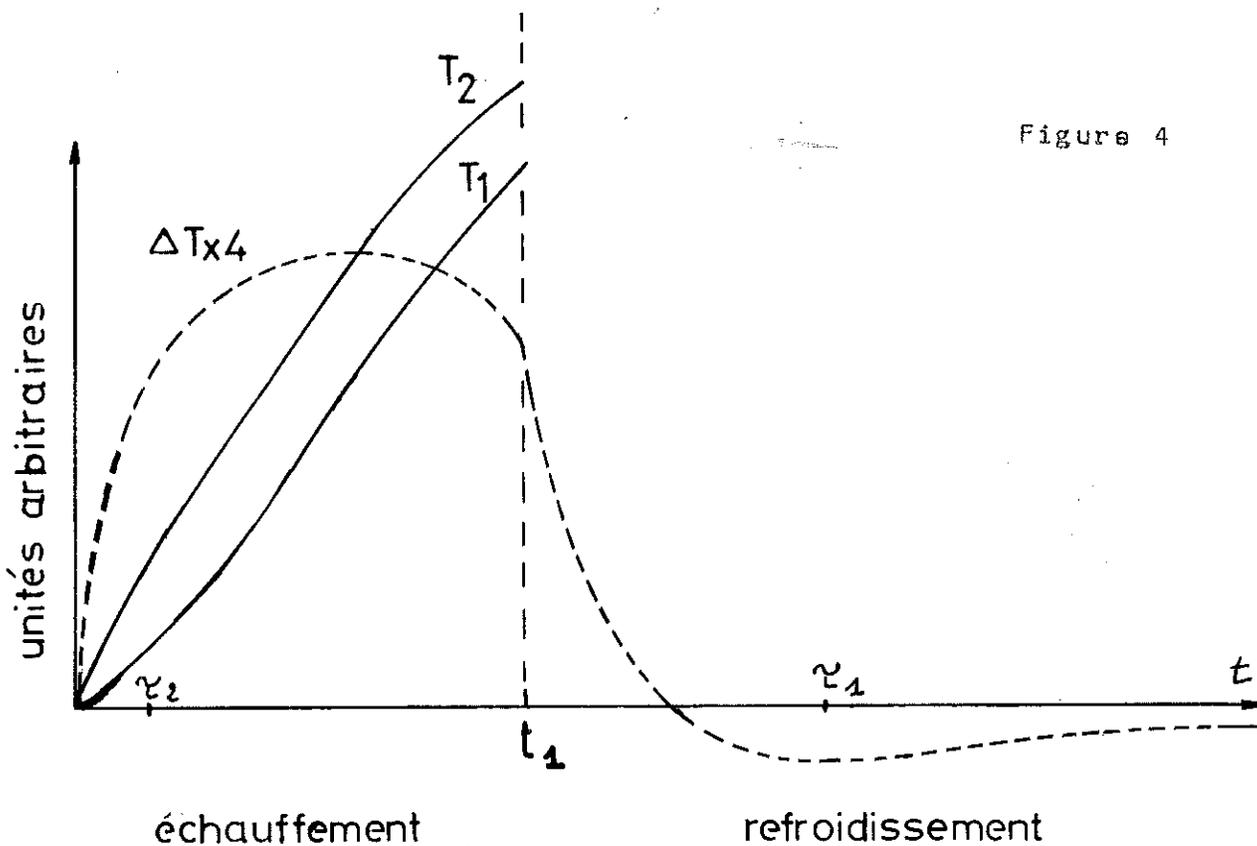


Figure 4

Pour des temps t tels que $\frac{t}{\tau_1} \ll 1$, en négligeant les termes du deuxième ordre en R_1/R_2 , les expressions (5) deviennent :

$$T_1 = \frac{P}{C_1 + C_2} \left[1 + \frac{R_1}{R_2} \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \left(1 - \frac{C_1}{C_2} \right) \right] t \tag{6}$$

$$- P R_1 \frac{C_1 C_2}{(C_1 + C_2)^2} \left[1 + \frac{R_1}{R_2} \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \left(1 - \frac{C_1}{C_2} \right) \right] \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right]$$

$$T_2 = \frac{P}{C_1 + C_2} \left[1 - 2 \frac{R_1 C_1}{R_2 (C_1 + C_2)} \left(\frac{C_1}{C_1 + C_2} \right) \right] t$$

$$+ P R_1 \left(\frac{C_1}{C_1 + C_2} \right)^2 \left[1 + \frac{R_1}{R_2} \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \left(1 - \frac{C_1}{C_2} \right) \right] \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] .$$

A l'instant de déclenchement du chauffage la pente de T_2 est voisine de P/C_2 et celle de T_1 est nulle. Pour des temps grands devant τ_2 le terme transitoire $\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$ est négligeable. T_1 et T_2 varient linéairement en t . Cependant, T_1 croît plus rapidement que T_2 .

L'écart de température calculé à l'instant t_1 (arrêt du chauffage) est :

$$\Delta T_A(t_1) = T_2 - T_1 = P \frac{R_1 C_1}{C_1 + C_2} \left[1 + \frac{R_1}{R_2} \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \left(1 - \frac{C_1}{C_2} \right) \right] \left[1 - \frac{t_1}{\tau_1} \right]$$

$$\Delta T_A(t_1) \approx P \frac{R_1 C_1}{C_1 + C_2} \tag{7}$$

b) Etude du système pendant le refroidissement.

Pour $t > t_1$, la différence $\Delta T = T_2 - T_1$ est :

$$\Delta T = \frac{R_1 C_1 T_1(t_1)}{\tau_2 - \tau_1} \left[\exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau_1}\right) - \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau_2}\right) \right]$$

$$- \frac{\Delta T_A(t_1)}{\tau_2 - \tau_1} \left[-\tau_2 \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau_1}\right) + \tau_1 \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau_2}\right) \right] .$$

ΔT est représenté sur la figure 4 avec $\tau_1 = 10$ s et $\tau_2 = 1$ s.

Pour des temps t de l'ordre de τ_2 , l'écart ΔT décroît sensiblement comme $\Delta T_A(t_1) \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau_2}\right)$.

Pour des temps t grands devant τ_2 , ΔT devient :

$$\Delta T = \frac{R_1 C_1}{\tau_2 - \tau_1} \left[T_1(t_1) + \Delta T_A(t_1) \frac{C_2}{C_1 + C_2} \right] \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau_1}\right)$$

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{R_1 C_1}{R_2 (C_1 + C_2)} \quad (9)$$

$\frac{\Delta T}{T}$ est égal au rapport des constantes de temps $R_1 C_1$ et $R_2 (C_1 + C_2)$.

$R_1 C_1$ est la constante de temps de l'échantillon, $R_1 C_1$ peut se décomposer en deux termes :

$$R_1 C_1 = R_1 (\text{contact}) C_1 + R_1 (\text{échantillon}) C_1 .$$

$R_1 (\text{contact})$ représente la résistance de contact entre le porte-échantillon et l'échantillon.

$R_1 (\text{échantillon})$ représente la résistance thermique de l'échantillon.

Le terme $R_1 (\text{échantillon}) \times C_1$ est, à un facteur près, l'inverse de la diffusivité D de l'échantillon.

$$R_1 (\text{échantillon}) \times C_1 \approx d^2 \times D^{-1} .$$

Les échantillons sont cylindriques (diamètre = 7 mm, longueur = 20 mm). d est donc de l'ordre de 1 cm.

BERMAN (Réf. 8) a montré que la chaleur transmise à travers deux surfaces en contact dépend uniquement de la force qui s'exerce sur les deux surfaces. Le contact or-or est 25 fois meilleur que le contact cuivre-cuivre pour une même force.

Si on applique à l'ambiante une force de 5 à 10 kgf sur l'échantillon à l'aide de la vis, d'après les valeurs de

BERMAN, la résistance de contact est de l'ordre de 50 à 100 K/W. En fait, la résistance de contact est difficilement chiffrable.

La diffusivité D des métaux purs est grande.

$D \approx 10^5 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ pour le cuivre

$D \approx 10^4 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ pour l'aluminium.

La conductivité thermique K d'un alliage est la somme de la conductivité électronique K_e et de la conductivité K_g du réseau. K_e est calculée à partir de la résistivité électrique ρ .

$$\frac{K_e \rho}{T} = L \quad (\text{Loi de Wiedemann-Franz})$$

$$L = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega / \text{K}^2$$

La conductivité K_g du réseau est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3} T^2 \text{ W/cmK}$ (Valeur donnée pour l'or par WHITE (Réf.9)).

La diffusivité de l'alliage Au-Fe 0,13 % (at.) est de l'ordre de $100 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ pour T compris entre 0,3 K et 4 K (la diffusivité est calculée à partir des valeurs de conductivité de WHITE et des valeurs de chaleur spécifique de DU CHATENIER).

La diffusivité d'un alliage Au-Ti 1 % (at.) est de l'ordre de $50 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ à 1 K et de $30 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ à 0,3 K.

La diffusivité d'un alliage Au-Ti 6 % (at.) est plus faible, de l'ordre de quelques cm^2s^{-1} .

Conclusion

L'écart de température ΔT (9) entre le porte-échantillon et l'échantillon est proportionnel au rapport des constantes de temps. On diminue ΔT en augmentant la résistance de fuite R_2 . R_2 expérimental est de l'ordre de 10^5 K/W .

L'erreur de mesure de la capacité calorifique dépend de la résistance de contact entre le porte-échantillon et l'échantillon et de la diffusivité de l'échantillon.

Il est difficile d'évaluer l'erreur provenant de la résistance de contact.

Pour les métaux purs, l'erreur provenant de la diffusivité de l'échantillon est très faible ($\approx 10^{-6}$). Pour les alliages dont la diffusivité est de l'ordre de $10^2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, l'erreur est de l'ordre de 10^{-3} . La valeur limite de la diffusivité permise est de l'ordre de $1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, elle implique une erreur de l'ordre de 10^{-2} .

I - 3 - 2 - INFLUENCE DU TEMPS DE RELAXATION SPIN-RESEAU

La capacité calorifique des alliages mesurés contient un terme hyperfin $C_N = AT^{-2}$. Les spins nucléaires sont couplés au réseau avec un temps de relaxation τ_N qui, pour l'Au, est donné par la relation :

$$\tau_N \cdot T \approx 5 \text{ s} \times K \quad (\text{Marath}).$$

On peut estimer l'écart de température entre les spins et le réseau en utilisant le modèle thermique précédent (figure 5).

ΔT représente l'augmentation de température du réseau provoqué par un pulse de chauffage.

δT représente l'écart de température entre les spins et le réseau.

D'après (9), le rapport $\frac{\delta T}{\Delta T}$ est : $\frac{\delta T}{\Delta T} \approx \frac{\tau_N}{T_1}$

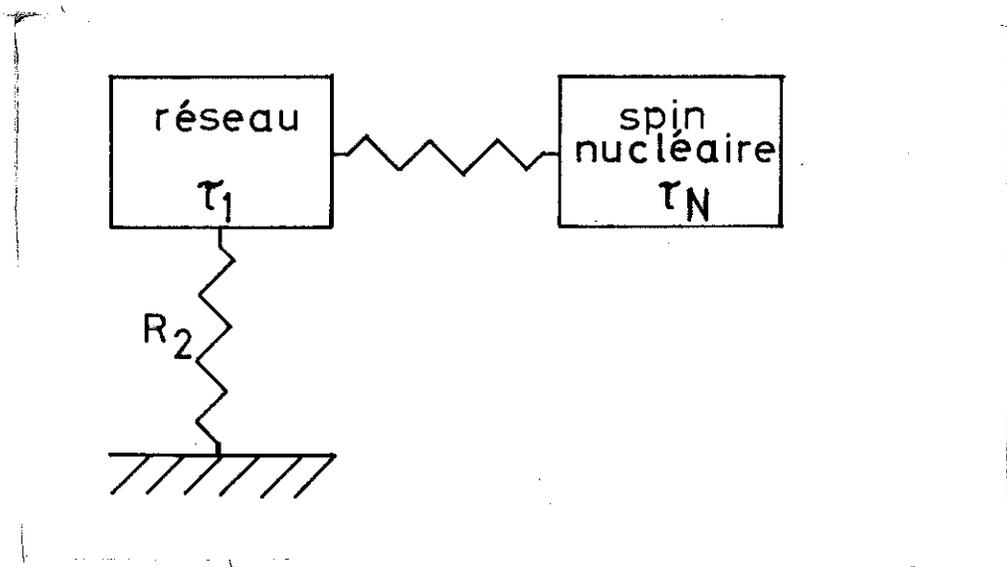


Fig. 5

L'écart δT entraîne une erreur de mesure de $\Delta C = C_N \times \frac{\tau_N}{\tau_1}$.

Pour les alliages mesurés, τ_1 est de l'ordre 100 s.

La chaleur spécifique hyperfine C_N est égale à 5 % de la chaleur spécifique totale dans le cas le plus défavorable. L'erreur de mesure de la chaleur spécifique totale est de l'ordre de 1 %. L'erreur commise sur le terme hyperfin est nettement plus importante, de l'ordre de 20 %. A cause du temps de relaxation τ_N important aux basses températures, le terme hyperfin C_N ne peut être déterminé correctement que par la méthode adiabatique.

I - 3 - 3 - INFLUENCE DE LA RESISTANCE THERMIQUE DE FUITE

Le point délicat réside dans le choix de la résistance thermique de fuite R.

D'après I - 3 - 1, R doit avoir une valeur élevée car RC doit être grand devant la constante de temps interne du grou-

pe de mesure.

Lors de l'étalonnage, il existe un gradient de température entre le sel et la résistance de germanium à cause des apports de chaleur parasite sur le groupe de mesure.

Comme ces deux exigences sont contradictoires, seul un compromis plus ou moins bien réussi peut être réalisé.

La résistance R est constituée d'un tube d'acier inoxydable (voir I - 4) . La variation de $K = R^{-1}$ en fonction de la température est représentée sur la figure 6.

La constante de temps RC varie entre 50 s et 200 s. Sur la figure 7, on a porté les courbes RC des quatre porte-échantillons. RC est sensiblement constant aux basses températures.

La capacité calorifique de la résistance de fuite est de l'ordre de 9,018 mJ/K à 2 K (valeur de la littérature), elle représente 3/100 de la capacité du porte-échantillon. La mesure est donc entachée d'une erreur systématique. Cependant, la capacité calorifique d'un échantillon est obtenue par différence de deux mesures (soustraction du porte-échantillon), il en résulte une erreur plus faible qui est de l'ordre de 10^{-3} .

I - 3 - 4 - INFLUENCE DE LA CHAÎNE ÉLECTRONIQUE DE MESURE

L'amplificateur galvanométrique "Amplispot" a une bande passante de l'ordre de 10 Hz, ce qui conduit à une constante de temps de $\frac{1}{2\pi R} \approx 0,02$ s.

L'enregistreur "Servotrace" a une constante de temps nettement plus grande.

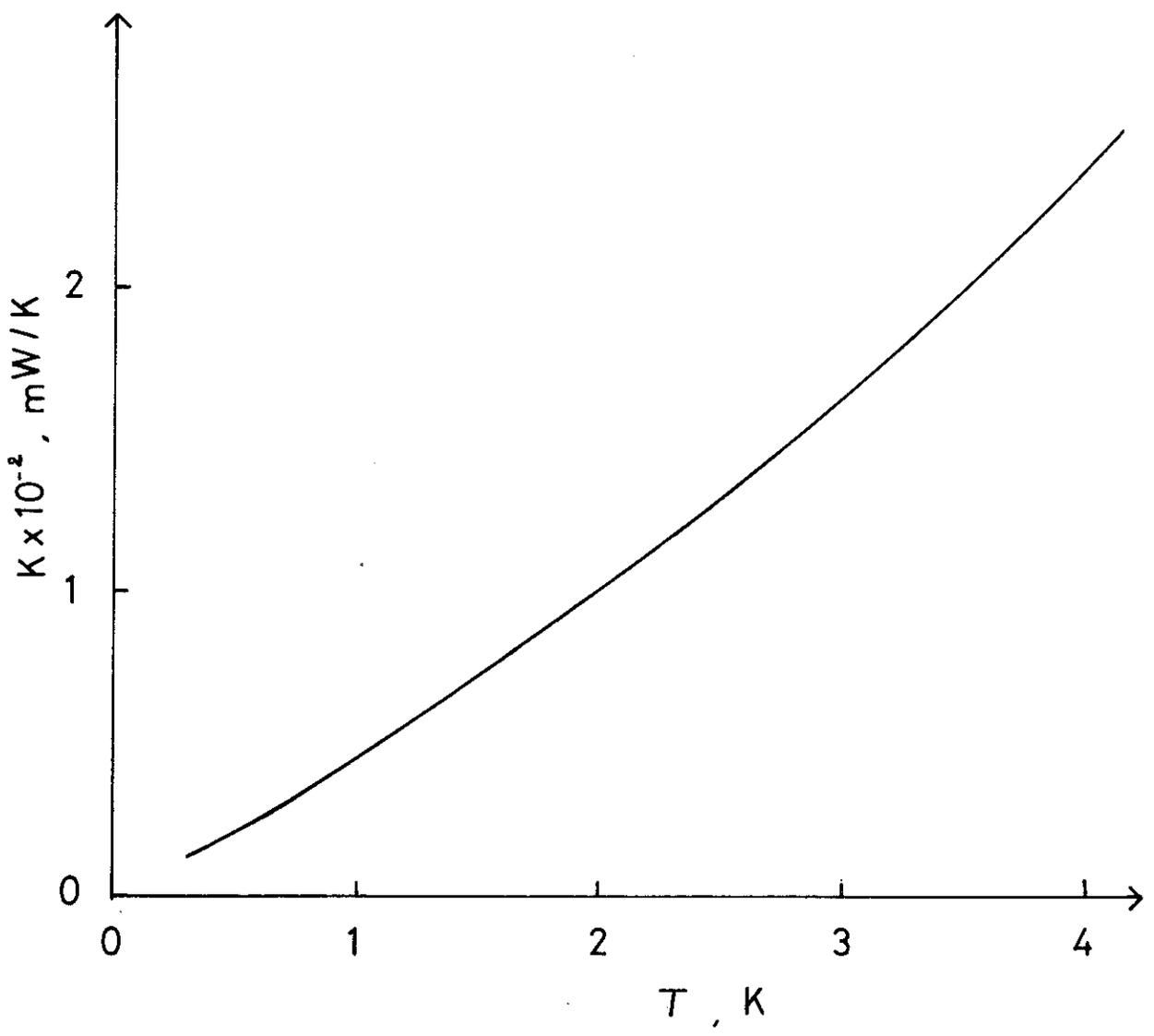


FIGURE 6

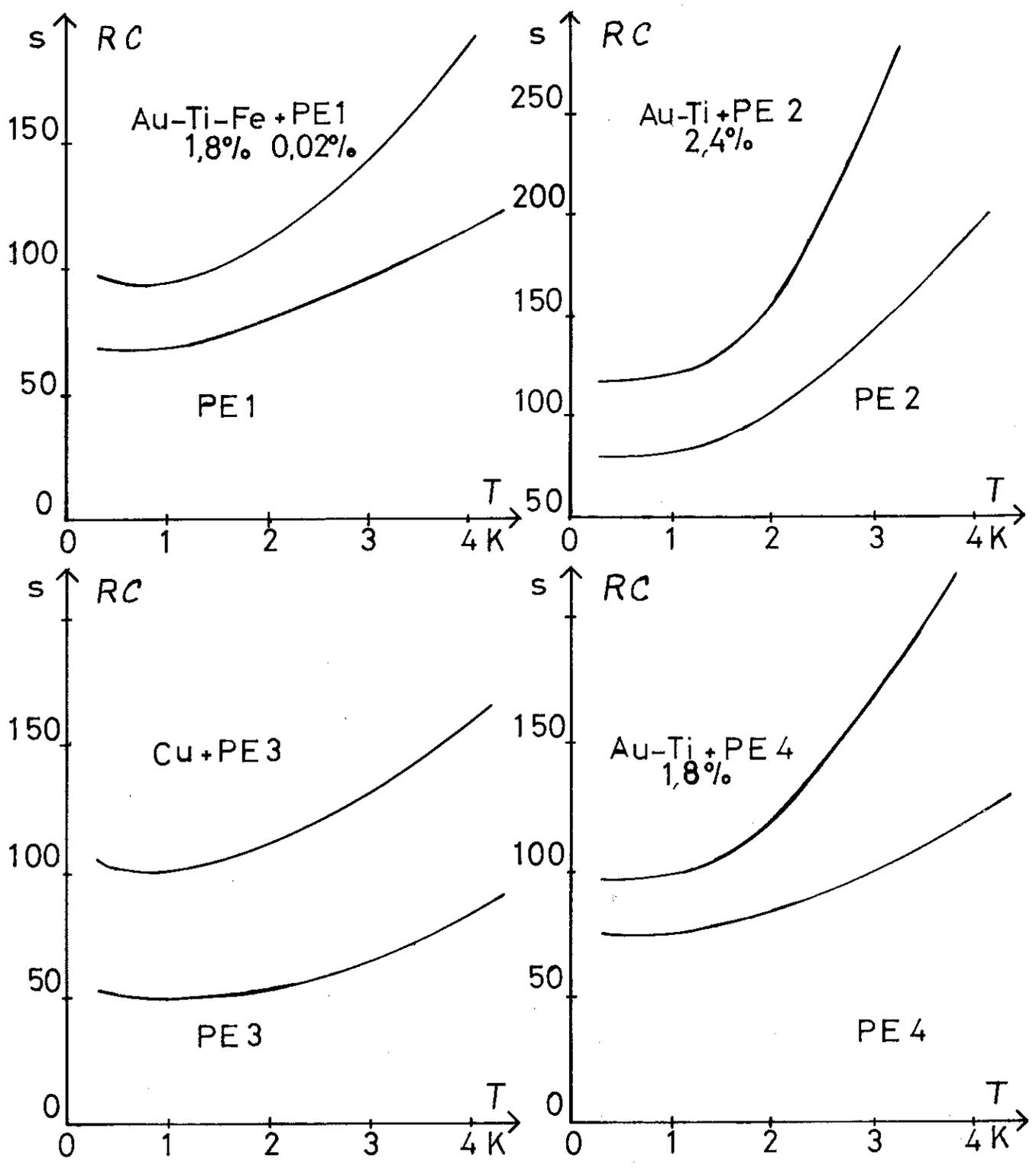


FIGURE 7

L'enregistrement de la réponse de la chaîne à un signal d'entrée échelon est représenté sur la figure 8.

La constante de temps de la chaîne est de l'ordre de 0,2 s.

En doublant la constante de temps de la chaîne, on constate une variation de ΔT_{0m} (fig.2) de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2}$.

I - 3 - 5 - INFLUENCE DE LA POSITION DES THERMOMETRES ET DU TEMPS DE CHAUFFAGE

Précédemment, on a étudié l'évolution de la température du porte-échantillon et de l'échantillon en supposant que le thermomètre était à la même température que le porte-échantillon. En fait, il existe une résistance de contact entre le thermomètre et le porte-échantillon. De plus, le thermomètre a une constante de temps intrinsèque.

Si le thermomètre est placé près de la résistance de chauffage, sa température, durant un pulse, est supérieure à celle de l'échantillon (surchauffe). S'il est placé relativement loin de la résistance de chauffage, la température qu'il indique sera fonction des différents temps de relaxation, elle sera supérieure ou inférieure (sous-chauffe) à celle de l'échantillon.

L'importance de ces effets dépend du temps t_1 de chauffage ; elle diminue lorsque t_1 augmente.

On a indiqué, par contre, dans le paragraphe I - 2 que le temps t_1 de chauffage doit être petit devant RC.

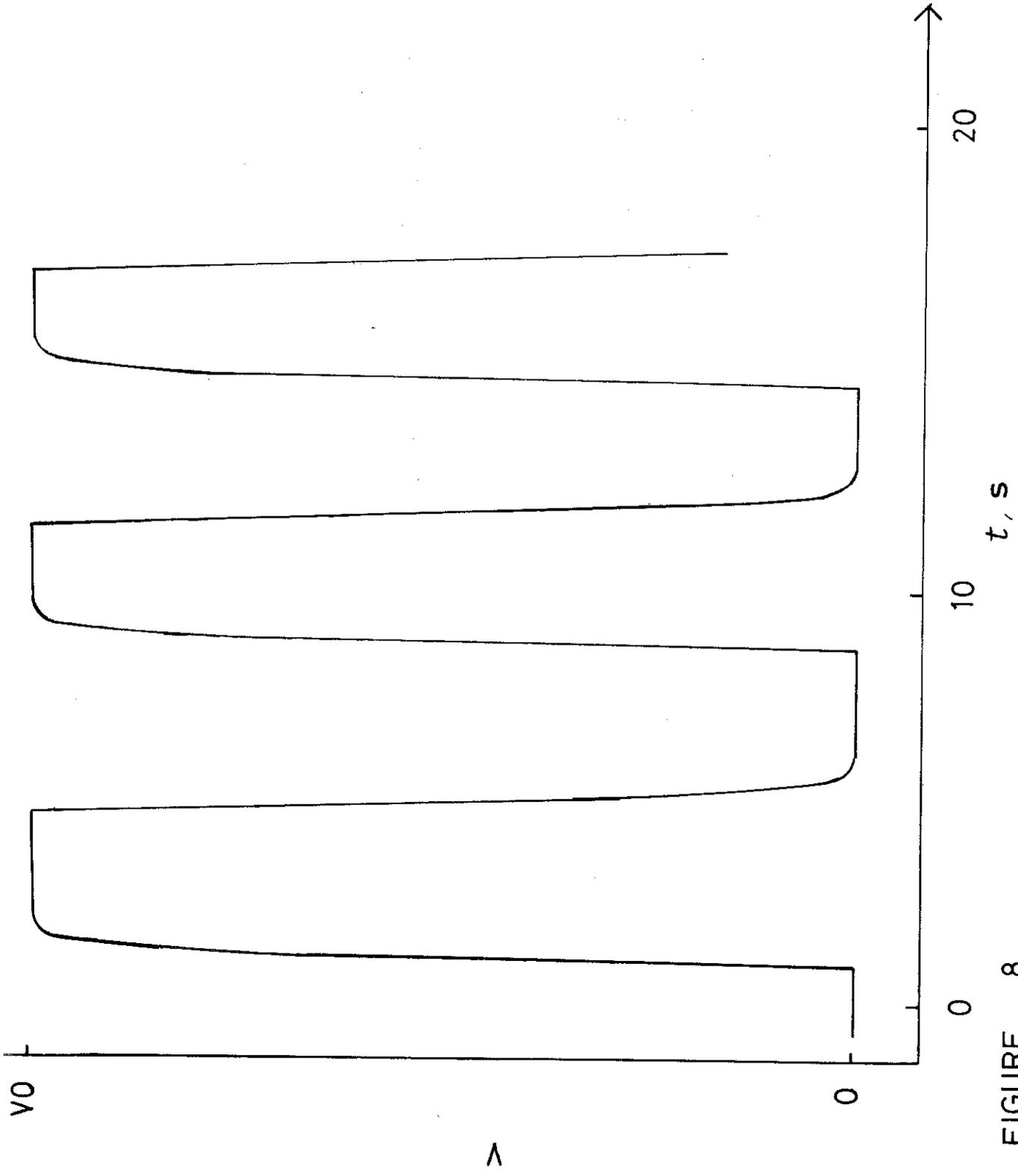


FIGURE 8

I - 4 - MONTAGE EXPERIMENTAL

I - 4 - 1 - DESCRIPTION DE L'APPAREIL

Une description détaillée de cet appareil a été faite par K. Gebrecht (Réf.2), nous nous bornerons à rappeler ses caractéristiques principales.

Les éléments essentiels du réfrigérateur sont : le vase d'azote, le vase ^4He , le circuit ^3He et le calorimètre.

- Le vase ^4He a une autonomie de 24 heures. La pression au-dessus du bain est abaissée à l'aide d'une pompe gros débit ($250 \text{ m}^3/\text{h}$). La température minimale atteinte est 1,08 K (avec la pompe Saema la température minimale atteinte est 1,25 K).

- Une pompe à palettes fait circuler l' ^3He . Le réservoir d' ^3He liquide se trouve dans un bloc de cuivre. En diminuant la pression au-dessus du liquide, on abaisse la température jusqu'à 0,3 K.

- Le calorimètre contient la source froide (bloc ^3He) et les porte-échantillons. Une tige en cuivre (section de 25 mm^2) est soudée à un collier de cuivre. Les porte-échantillons sont fixés sur la tige et le collier est serré autour du bloc ^3He (fig.9).

I - 4 - 2 - PORTE-ECHANTILLON

Un cylindre creux (diamètre intérieur de 9 mm) en cuivre pur (cuivre du magasin) est soudé à un tube d'acier inoxydable (longueur de 90 mm, diamètre intérieur de 26 mm, diamètre extérieur de 3 mm). L'extrémité libre de ce tube est soudée à une pièce en cuivre qui permet de fixer l'ensemble.

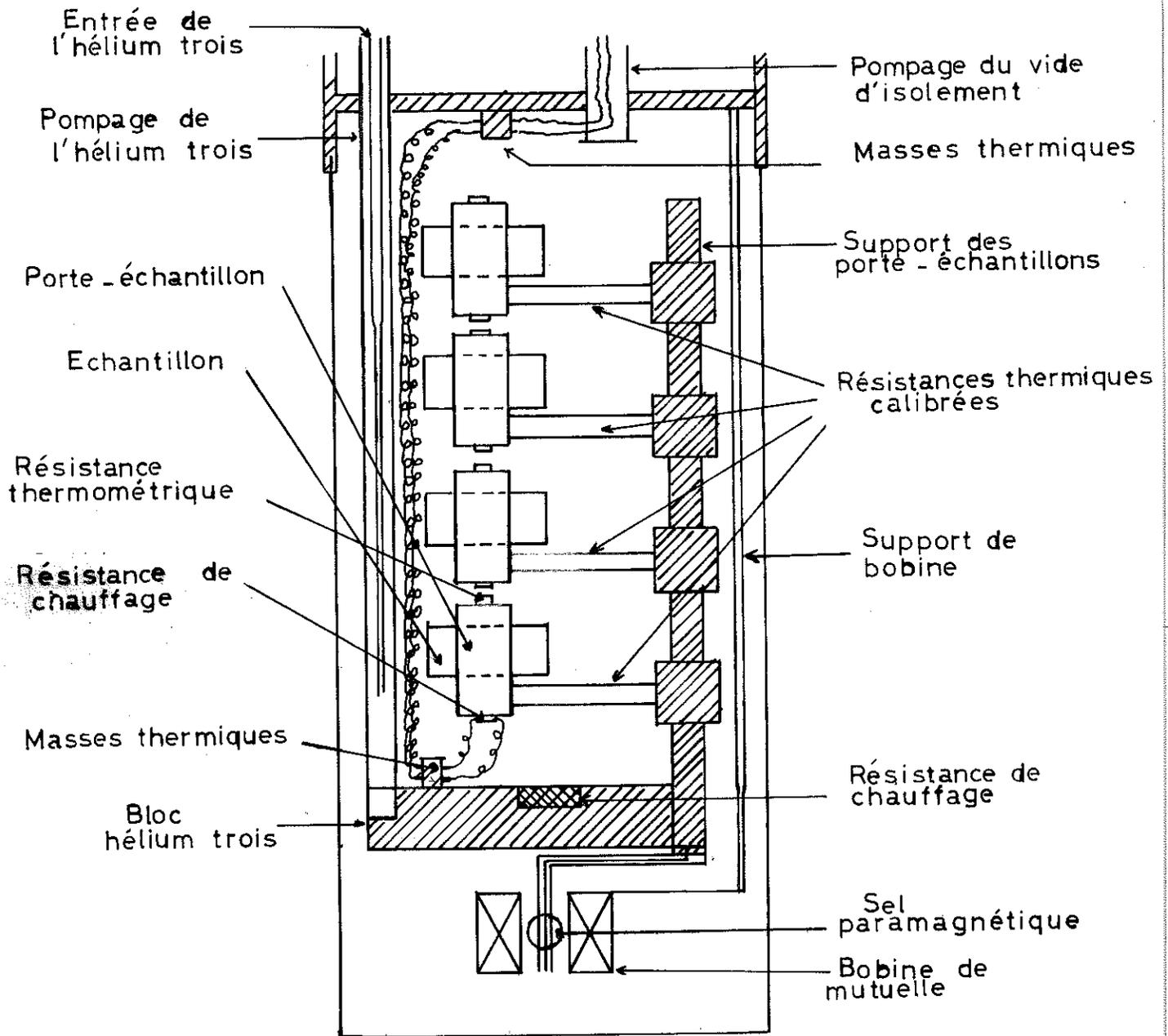


FIGURE 9 SCHEMA du MONTAGE

Dans le cylindre on a tourné un trou de logement pour la résistance thermométrique.

Une vis en cuivre assure la fixation de l'échantillon à l'intérieur du porte-échantillon. Les pièces en cuivre du porte-échantillon sont recouvertes d'une fine couche d'or pour obtenir un bon contact thermique entre le porte-échantillon et l'échantillon.

Les masses thermiques sont constituées par des fils émaillés collés à l'araldite. Un fil de constantan (200 Ω), bobiné bifilairement autour du porte-échantillon, sert de résistance de chauffage. Les deux extrémités du fil sont soudées à deux masses thermiques (fig.10).

Les résistances thermométriques utilisées sont des résistances de germanium "Scientific Instruments" (4S ³He 40045, 40046, 40047 et 40049). Ces résistances sont constituées d'un monocristal de germanium monté à l'intérieur d'une capsule en cuivre doré. Le contact thermique entre l'élément sensible et la capsule est assuré par de l'³He et surtout par les fils d'amenés en cuivre.

I - 4 - 3 - APPORTS DE CHALEUR

L'énergie dissipée dans les résistances thermométriques par le courant continu de mesure est inférieur à 10^{-10} W à 0,3 K.

La majeure partie des apports de chaleur provient des vibrations de l'échantillon.

La suspension de l'échantillon par un tube rigide est plus favorable que l'utilisation de fils de nylon. Il faut éviter que les fréquences propres du support de l'échantillon soient

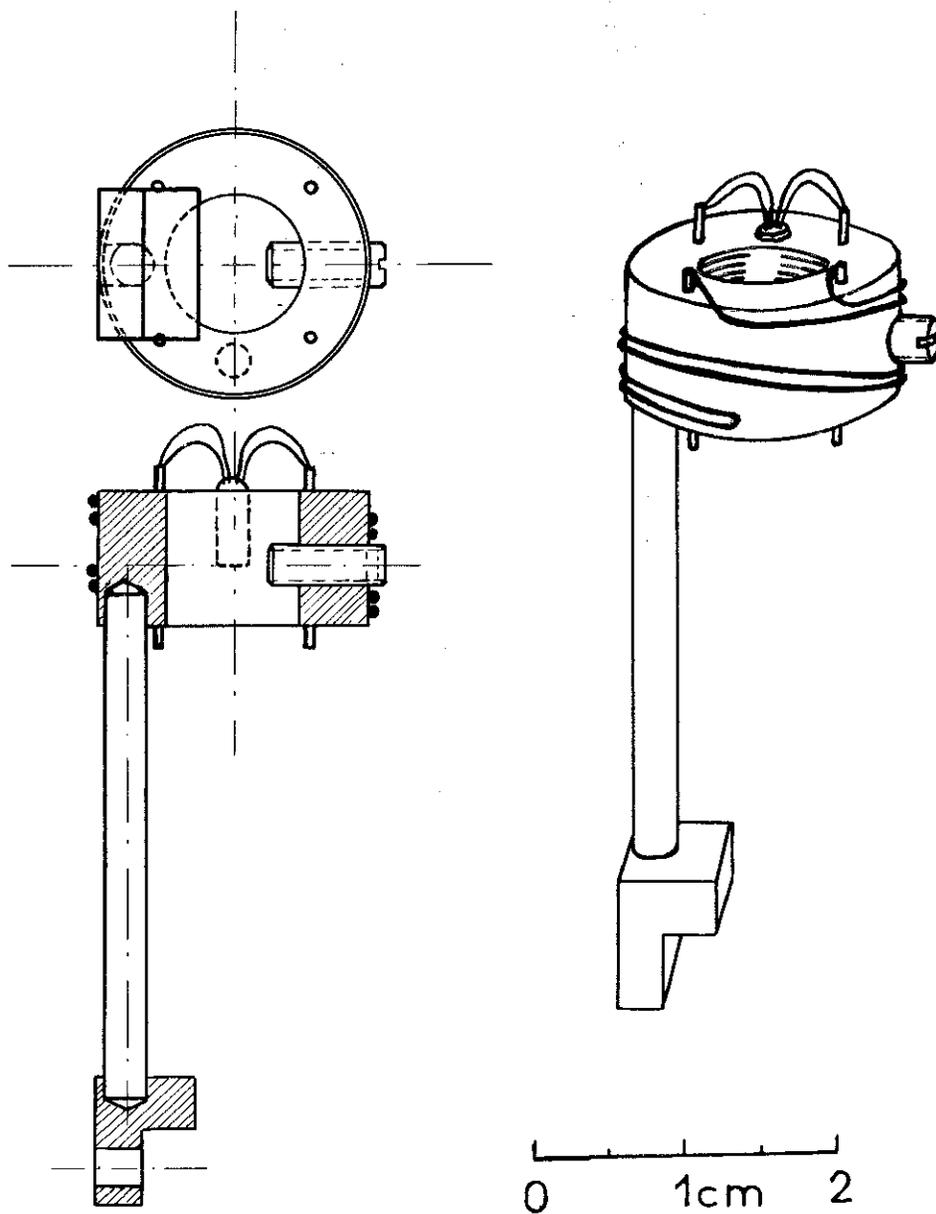


FIGURE 10

voisines du spectre de vibration du laboratoire (inférieures à 100 Hz). Les vibrations du cryostat peuvent être détectées à l'aide d'une tête d'électrophone, le signal est ensuite amplifié par un amplificateur sélectif "Général Radio". L'écart de température entre les deux extrémités de la fuite thermique a été mesuré à l'aide d'un thermocouple Au Fe 0,035 % at. - Nb. Il atteint 10 mK à 0,3 K et 1 mK à 1,4 K. L'apport de chaleur correspondant est de l'ordre de 0,5 erg/s. Une discussion détaillée des différents apports de chaleur a été faite par K. Gobrecht (Réf. 2).

L'apport de chaleur sur le bloc He³ est de 2 μ W.

I - 4 - 4 - MESURE DES RESISTANCES THERMOMETRIQUES

Les résistances thermométriques sont montées en série. La tension aux bornes d'une résistance est mesurée par une méthode d'opposition à l'aide d'un potentiomètre "Stabaumatic Tinsley". Le signal d'erreur est amplifié par un amplificateur galvanométrique "Amplipot" et enregistré sur un enregistreur potentiométrique "Servotrace" (fig. 14).

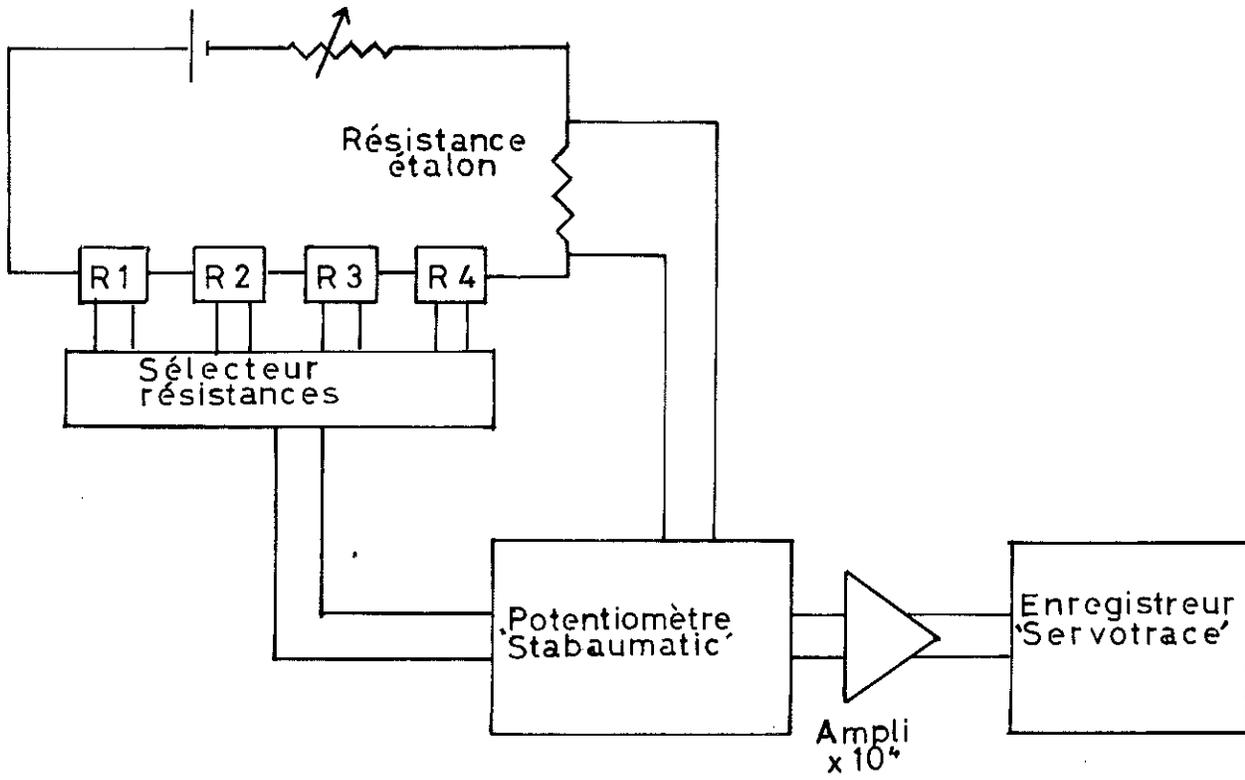


FIGURE 11

I - 5 - MESURE DE T

I - 5 - 1 - ETALONNAGE DES THERMOMETRES

Au-dessus de 1 K, la température du bain est mesurée à l'aide d'un thermomètre à tension de vapeur ³He, et on utilise un sel de nitrate de cérium magnésium.

Le bain ⁴He est lié thermiquement au sel par du gaz d'échange.

Les variations de mutuelle M sont liées à T par la relation (loi de Curie) :

$$\frac{1}{T - \Lambda} = AM + B \quad \text{avec } \Lambda = 2 \text{ mK}$$

Les coefficients A et B sont déterminées par une méthode de moindres carrés. L'écart type obtenu sur les T calculés est inférieur à 10⁻³ K.

Au-dessous de 1 K on étalonne les résistances thermométriques en fonction de la mutuelle.

I - 5 - 2 - LOI R(T) POUR LE CALCUL DE LA CHALEUR SPECIFIQUE

Pour le calcul de la chaleur spécifique, il est nécessaire d'avoir une loi analytique R(T) pour interpoler entre les points d'étalonnage.

La loi $R = D + B \exp \frac{O}{TA}$ utilisée par R. Fourneaux pour des résistances de carbone Allen Bradley (2,7 Ω et 10 Ω) donne de bons résultats. L'écart quadratique moyen entre les T calculés et les T mesurés est inférieur à 10⁻³ K.

La résistance 40049 ne suit pas la loi indiquée ci-dessus en dessous de 1 K. Nous avons utilisé un polynôme en Log T de la forme :

$$\text{Log } R = \sum_{i=0}^{i=4} c_i (\text{Log } T)^i \quad (1) \quad (\text{Réf. 10})$$

Les coefficients c_i sont calculés par une méthode de moindres carrés.

L'utilisation de ce polynôme pour trouver T à partir d'une valeur R_0 de R ne présente pas de difficulté. On calcule tout d'abord le tableau des valeurs $\text{Log } R = f(T)$, T variant de 0,28 K à 5,18 K par pas de $\frac{1}{10}$ de degré. Pour une valeur R_0 de R, on calcule la première valeur T_1 à l'aide d'une interpolation linéaire. Les approximations successives sont calculées par une méthode de Newton :

$$T_{j+1} - T_j = (\text{Log } R_j - \text{Log } R_0) / \left(\frac{d (\text{Log } R)}{d T} \right)_{T=T_j}$$

On arrête le calcul lorsque $\frac{T_{j+1} - T_j}{T_j}$ est inférieur à 10^{-6} .

L'écart quadratique moyen entre les T calculés et les T mesurés est inférieur à 10^{-3} K.

L'expression obtenue en permutant R et T dans (1) donne des résultats moins bons.

Pour la résistance 40049, les coefficients de la loi polynomiale sont calculés à partir de toutes les valeurs R-T mesurées. Les coefficients de la loi exponentielle sont calculés à partir des valeurs R-T mesurées au-dessus de 1 K. L'écart entre les capacités calorifiques calculées à partir des deux lois d'étalonnage est inférieur à 1 % dans la région de température voisine de 1 K.

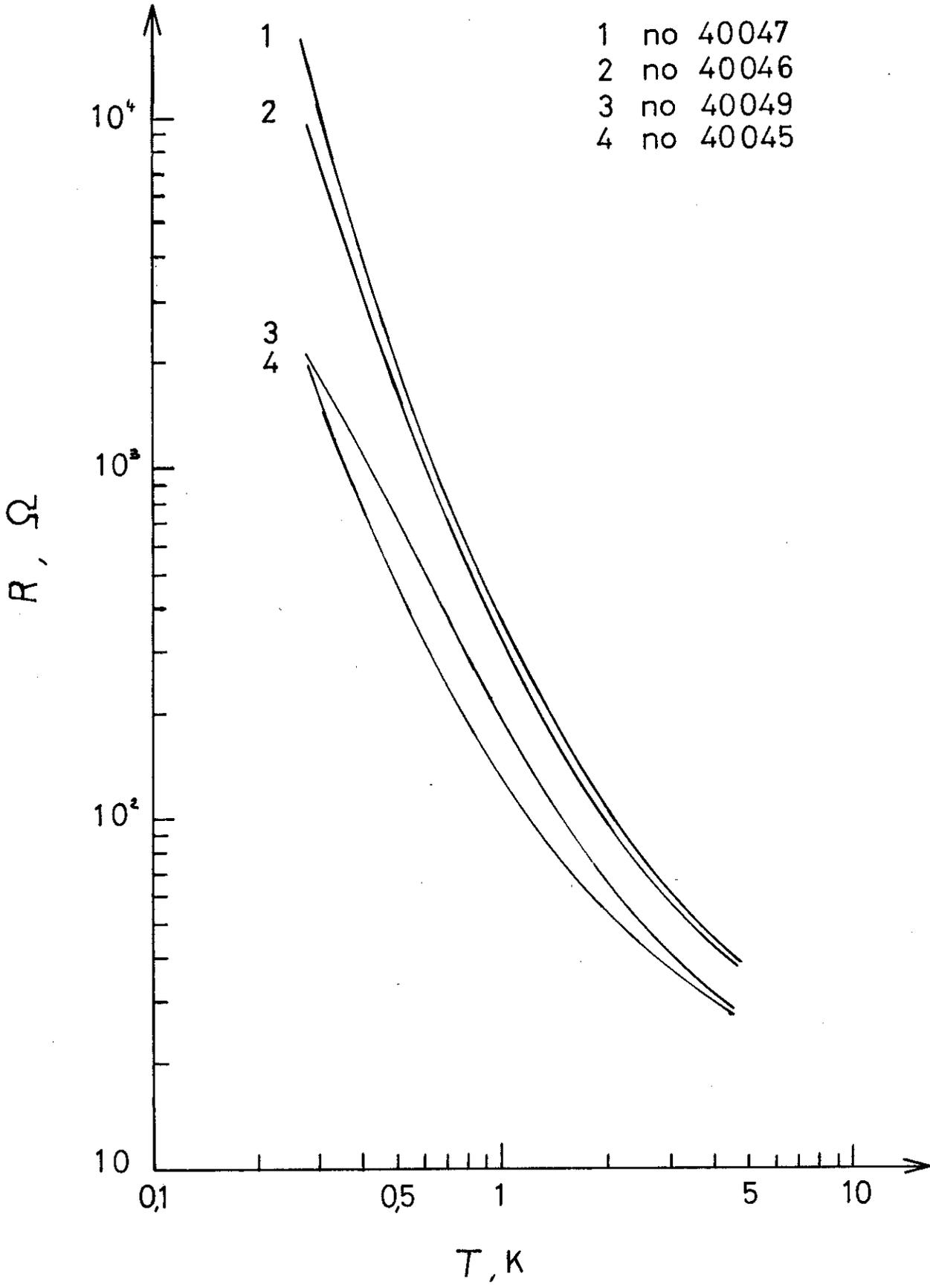


FIGURE 12

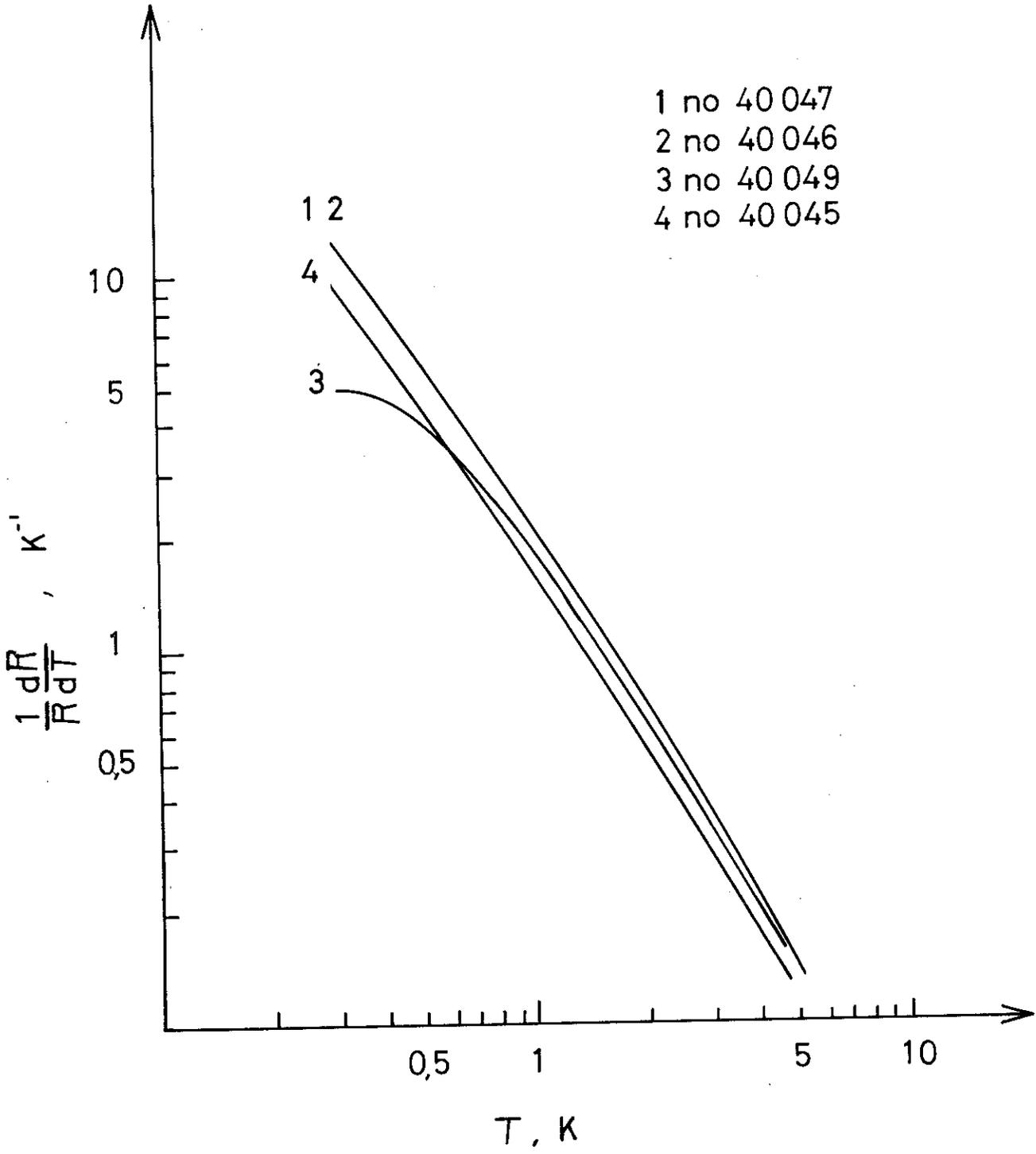


FIGURE 13

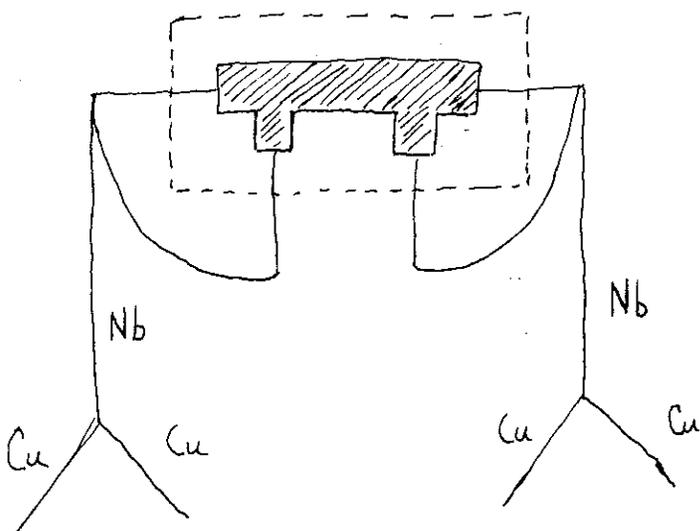
Les caractéristiques $R(T)$ sont tracées sur la fig.(12). Les sensibilités $\frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = f(T)$ sont tracées sur la fig.(13).

1 - 5 - 3 - REPRODUCTIBILITE DES RESISTANCES THERMOMETRIQUES

Grâce à la stabilisation de température (voir thèse GOBRECHT), on peut vérifier la reproductibilité des résistances. On affiche les mêmes valeurs de températures à chaque expérience, et on compare les valeurs des résistances avec les résultats antérieurs. On a porté sur la fig.(14) les différentes valeurs des résistances pour les mêmes températures affichées (1,1 K et 2 K). On n'a porté que les valeurs obtenues avec gaz d'échange pour éviter l'influence des gradients thermiques entre les thermomètres.

On peut incriminer les fluctuations des valeurs observées au montage utilisé.

La mesure de la résistance de la sonde de germanium a été effectuée avec le montage ci-contre.



On utilise deux fils de Nb au lieu de quatre pour diminuer l'apport de chaleur par les fils. En reliant un fil d'amenée de courant et un fil de prise de tension de la sonde, on introduit dans la mesure de R les résistances de contact entre le germanium et les amenées de courant et les prises de tension.

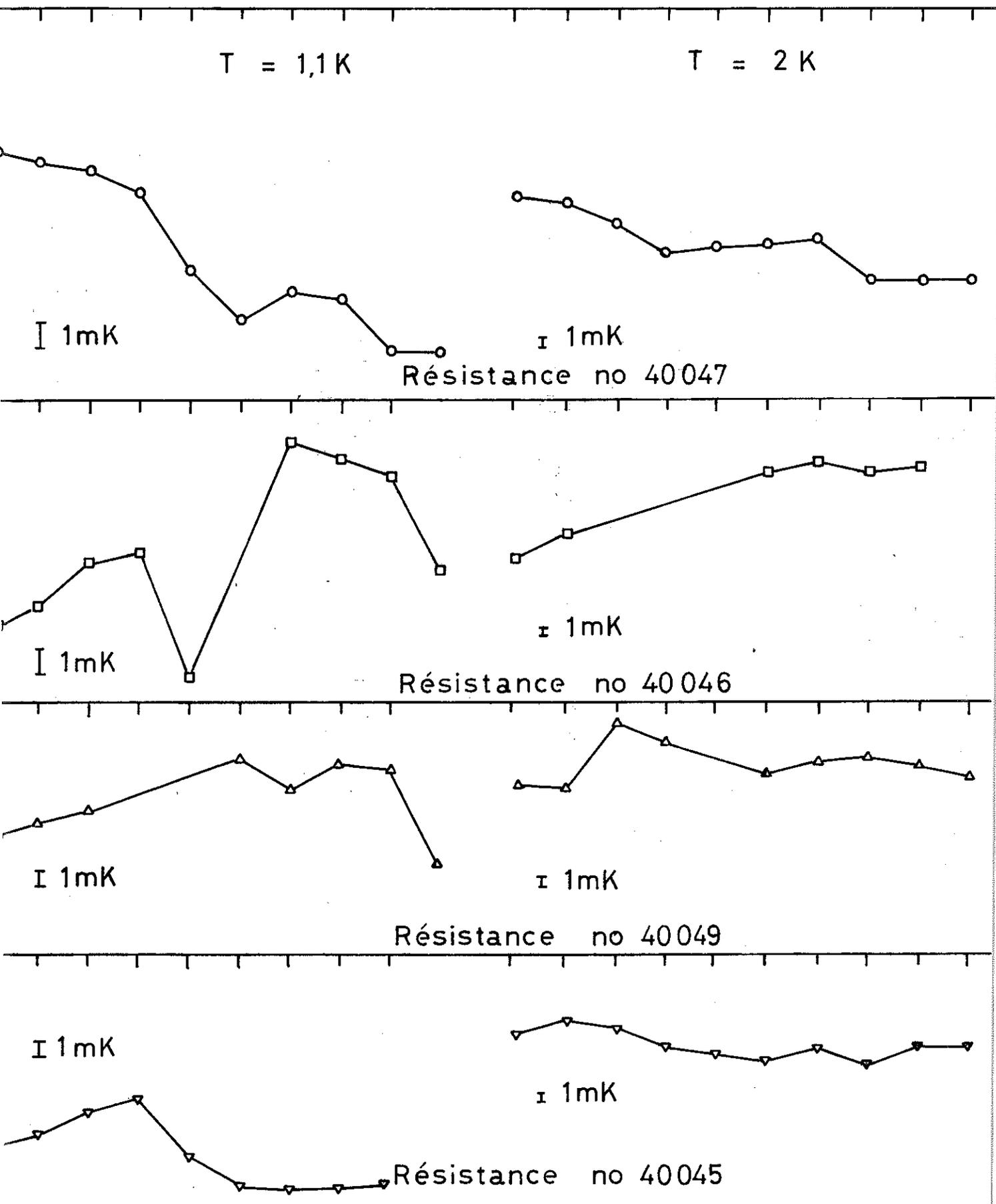


FIGURE 14

Les écarts importants observés à la même température fig.(14) (10 mK dans le cas le plus défavorable) résultent probablement de la non reproductibilité des résistances de contact.

1 - 5 - 4 - ETALONNAGE DU THERMOCOUPLE Au + Fe 0,035% at-Nb.

Le fil utilisé est constitué d'un fil d'Au-Fe 0,035 % at Johnson Matthey de 10 cm de long et de 8/100 mm de diamètre.

Le thermocouple est monté en différentiel entre un porte-échantillon et la source froide.

La résistance de germanium a été préalablement mise en bon contact thermique avec le sel C M N et étalonnée.

Par échauffement du porte-échantillon on crée un ΔT appréciable entre les deux soudures du thermocouple et on relève la tension ΔV aux bornes du thermocouple. Les écarts ΔT étant faibles $\frac{\Delta T}{T} < 0,1$ on obtient le pouvoir thermoélectrique $S(T)$ en faisant :

$$S(T) = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

On a porté sur la fig.(15) les valeurs $S(T)$ obtenues. Les valeurs obtenues sont en accord avec celles de BERMAN Ref.(11).

La résistance thermique du fil d'An-Fe est supérieure à celle de la fuite thermique d'un facteur de l'ordre de 100.

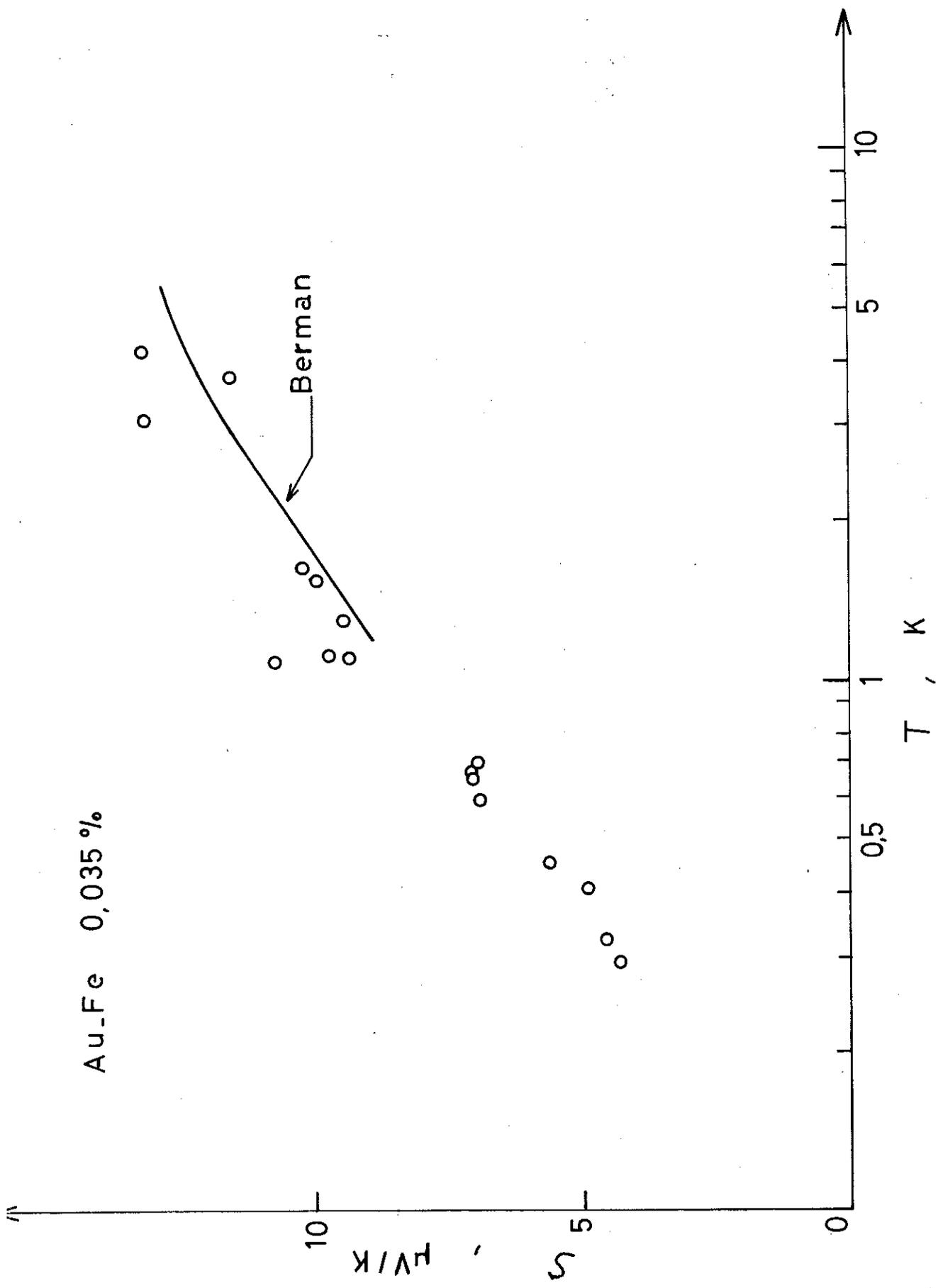


FIGURE 15

1 - 6 - MESURE DE ΔT

1 - 6 - 1 - MARCHE A SUIVRE D'UNE EXPERIENCE

On stabilise la température du bloc ^3He à la valeur désirée. Lorsque l'équilibre thermique est réalisé, on fournit une énergie Q à l'échantillon. On enregistre l'évolution de la température après l'échauffement.

Sur la fig.(18), on peut voir une courbe d'enregistrement. On vérifie la bonne mise en équilibre thermique de l'échantillon en enregistrant pendant plusieurs dizaines de secondes le palier précédant l'échauffement. On note les valeurs de la mutuelle et de la résistance pour l'étalonnage. On enregistre le palier suivant l'échauffement jusqu'à un temps de l'ordre de RC (≈ 100 s).

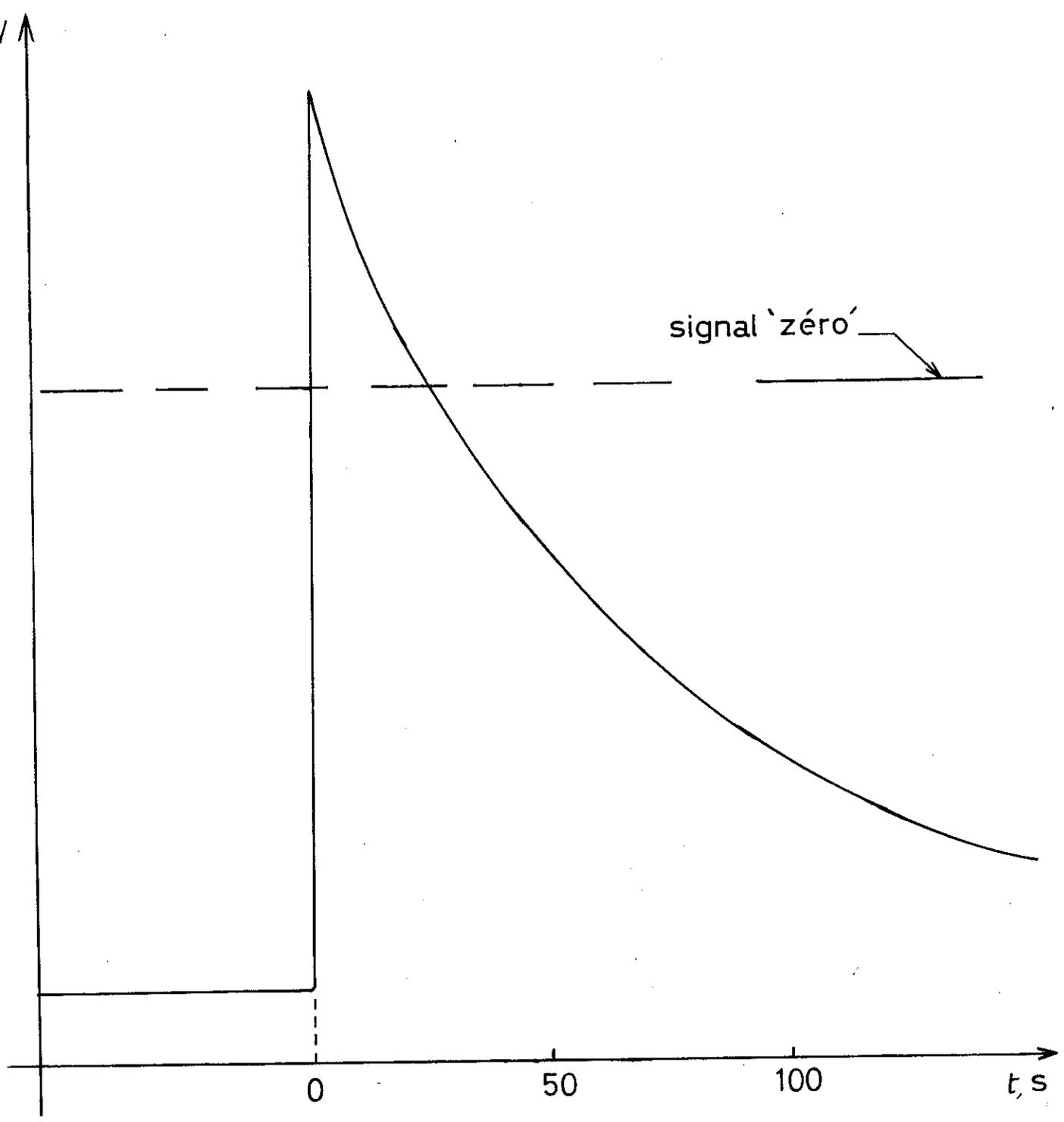
Avant et après l'échauffement on repère le "zéro" pour évaluer la dérive de l'amplificateur et des f.e.m. thermo-électriques pendant l'enregistrement des paliers.

On recommence ces opérations pour les trois autres porte-échantillons.

Ensuite, on stabilise la source froide à une autre température et on recommence les mêmes opérations.

I - 6 - 2 - CALCUL DE LA CHALEUR SPECIFIQUE

Les écarts de température ΔT sont obtenus à partir des variations ΔR de la résistance thermométrique à l'aide de l'expression analytique $R(T)$ obtenue par l'étalonnage.



temps d'échauffement = 1 seconde

FIGURE 16

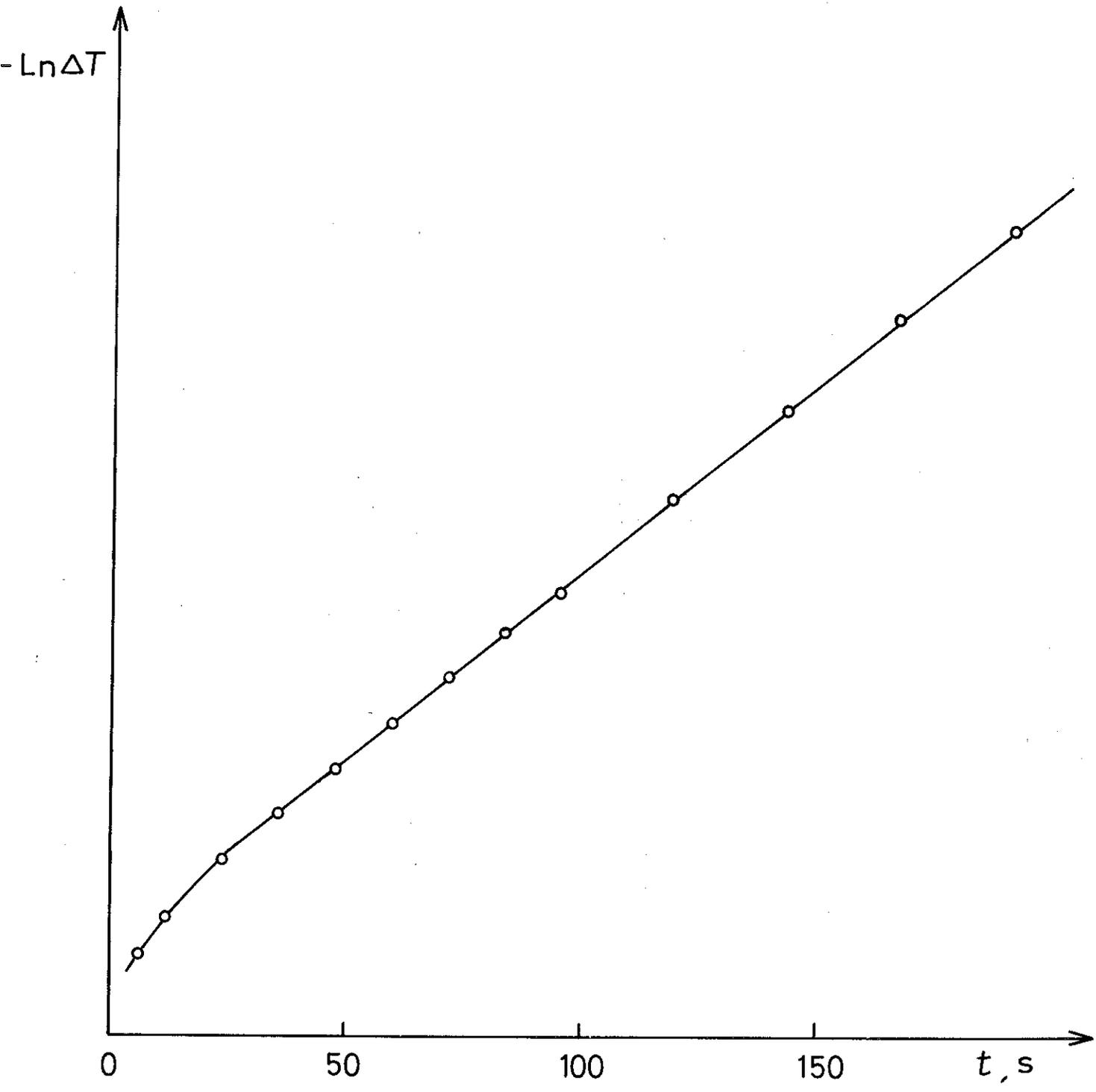


FIGURE 17

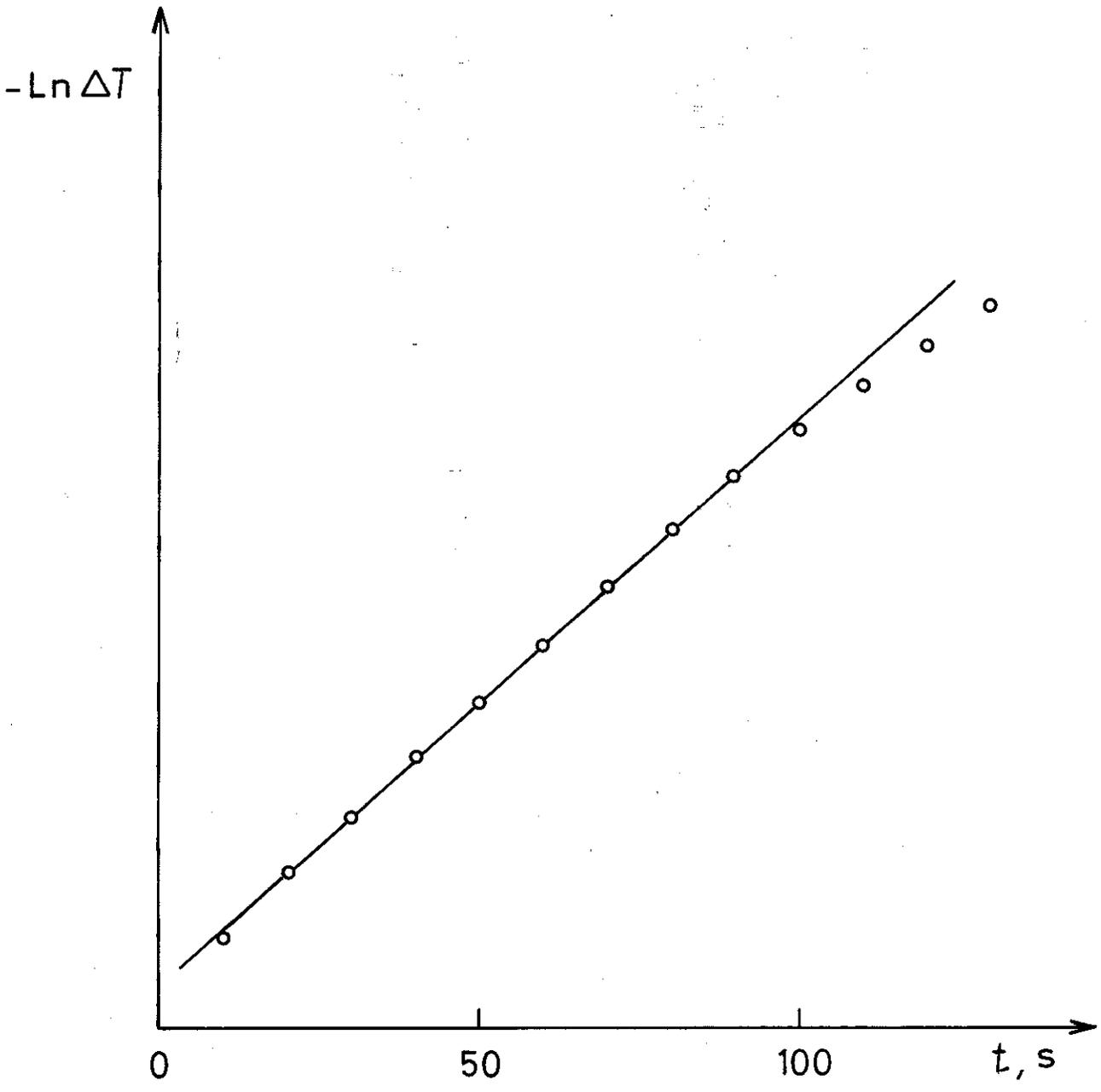


FIGURE 18

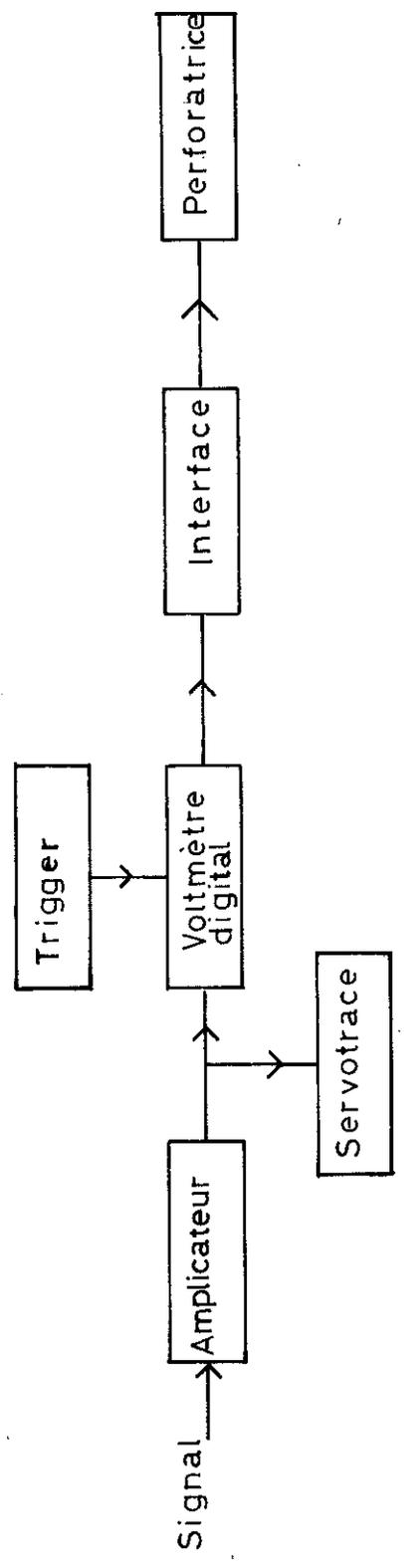


FIGURE 19

L'écart de température ΔT (extrapolé), défini dans le § I-2, est obtenu en extrapolant la décroissance exponentielle jusqu'à son intersection avec la droite des temps définissant le milieu de l'échauffement. Après l'échauffement on relève les ΔT à des intervalles de temps constants (5 ou 10 s). Un programme de calcul de moindres carrés permet d'obtenir le ΔT (extrapolé) et la chaleur spécifique. Sur la fig.(17) on a porté une courbe de refroidissement dans le diagramme - $\ln(\Delta T) = f(t)$.

La capacité calorifique peut être obtenue à partir de l'élévation de température ΔT_m observée à la fin de l'échauffement et corrigée de la surchauffe du groupe de mesure déterminée à différentes températures.

On peut enregistrer automatiquement la décroissance de ΔT à des intervalles de temps constants (10 s). Dans l'essai effectué, on a utilisé un voltmètre digital commandé par un trigger externe. Le signal est ensuite codifié et enregistré à l'aide d'une interface et d'une perforatrice. Sur la fig.(19) on a représenté le montage de l'ensemble électrique. Un programme de calcul permet l'exploitation rapide des résultats expérimentaux.

I - 6 - 3 - PRECISION EXPERIMENTALE

1) - ERREURS SYSTEMATIQUES

a) - Surchauffe

La surchauffe du thermomètre introduit une erreur systématique sur la mesure de la capacité calorifique d'un échantillon. L'écart entre le ΔT (extrapolé) et le ΔT (maximum) observé

à la fin de l'échauffement est de - 5 % à 0,3 K, il est à peu près constant entre 0,3 K et 2 K puis monte à - 10 % à $T \approx 4$ K. L'erreur introduite par la surchauffe du thermomètre sur le ΔT (extrapolé) est difficile à déterminer car on ne connaît pas la constante de temps réelle du thermomètre. Pour des temps d'extrapolation grands devant la constante de temps du thermomètre, cette erreur est petite devant l'erreur de l'extrapolation.

b) - Diffusivité des échantillons

Dans le cas le plus défavorable (Au-Ti 6 % at), la diffusivité de l'échantillon est de l'ordre de $1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, l'erreur de mesure est donc de - 1 % (voir paragraphe I-3).

c) - Temps de relaxation spins nucléaires - réseau

A 0,3 K, le temps de relaxation spin nucléaire-réseau est de l'ordre de 15 s, l'erreur de mesure est de l'ordre - 1 % dans le cas le plus défavorable (Au-Ti 6 %) (voir paragraphe I-3). Le terme quadrupolaire variant en T^{-2} , l'erreur devient vite négligeable à plus haute température.

d) - Etalonnage

Au-dessous de 1 K, il existe un écart de température entre le sel C M N et les résistances thermométriques (paragraphe I-5), il est de l'ordre de 10 mK à 0,3 K.

Si on ne tient pas compte de l'écart de température entre la résistance thermométrique et le sel, l'erreur sur la capacité calorifique C est de l'ordre de - 1 % à 0,3 K avec la loi

d'étalonnage à 4 coefficients et - 4 % avec la loi à 5 coefficients. A 0,5 K, l'erreur est inférieure à - 1 % avec la loi à 4 coefficients, et de l'ordre de - 1 % avec la loi à 5 coefficients

Au-dessus de 1 K l'erreur est négligeable. En tenant compte du ΔT parasite ces erreurs sont de l'ordre - 1 % pour la loi à 4 coefficients et - 2 % pour la loi à 5 coefficients à 0,3 K.

Une autre erreur provient de l'extrapolation de la loi reliant la valeur de la mutuelle à la température. On admet que l'erreur sur la température est de l'ordre de 2 mK.

La somme des erreurs sur la chaleur spécifique à 0,3 K varie de - 3 % (loi à 4 coefficients) à - 5 % (loi à 5 coefficients).

L'erreur systématique sur le calcul de la chaleur spécifique est faible $< 1 \%$ (avec des échauffements $\frac{\Delta T}{T} \simeq 0,1$) Ref. (1 et 2).

2) - ERREURS STATISTIQUES

L'imprécision sur l'extrapolation des paliers est responsable de la dispersion expérimentale.

Les erreurs d'extrapolation sont provoquées par la surchauffe (ou sous-chauffe) du thermomètre, et par la variation de la température de la source froide, fig. (17 et 18).

La dispersion expérimentale résultant du dépouillement est de l'ordre de $\pm 2 \%$.

3) - ERREUR TOTALE

Le porte-échantillon a une capacité calorifique du même ordre de grandeur que celle des échantillons mesurés. Le porte-échantillon seul, et le porte-échantillon plus l'échantillon sont mesurés avec sensiblement les mêmes erreurs systématiques. Les erreurs systématiques sur la chaleur spécifique d'un échantillon sont sensiblement celles indiquées précédemment.

L'erreur statistique sur la chaleur spécifique d'un échantillon est le double de celle indiquée précédemment, $\pm 4\%$.

L'erreur totale se situe entre 1% et -7% à $0,3\text{ K}$ et entre $+4\%$ et -4% entre 1 K et 3 K .

Dans le diagramme $\frac{C}{T}$ l'erreur sur $\frac{C}{T}$ s'écrit :

$$\frac{\Delta}{\left(\frac{C}{T}\right)} \left(\frac{C}{T}\right) \approx \frac{\Delta C}{C} + \frac{\Delta T}{T}$$

L'erreur totale sur $\frac{C}{T}$ est de l'ordre de $+1\%$ $\pm 4\%$ à $0,3\text{ K}$ et $\pm 4\%$ entre 1 K et 3 K . L'erreur totale sur $\frac{C}{T}$ est de l'ordre de $+3\%$ $\pm 4\%$ à $0,3\text{ K}$ avec la loi à 5 coefficients

I - 7 -

CHALEUR SPECIFIQUE DU PORTE-ECHANTILLON

Les résultats obtenus pour un porte-échantillon seul ont été portés dans un diagramme $C = f(T^2)$ sur la fig.(20). On a tracé sur la fig.(20) la droite $\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2$ d'une masse de cuivre pur (N.B.S.) égale à celle du porte-échantillon. La capacité calorifique d'une résistance thermométrique de germanium a été mesurée à différentes températures, les valeurs C se placent sensiblement sur une droite, fig.(20). La résistance de chauffage constituée d'un fil de constantan (de masse 0,05 g) a une capacité calorifique très faible. Ref(12). Le γ obtenu après correction des addenda est supérieur au γ du cuivre N.B.S. L'augmentation du γ peut être attribuée à la présence d'impuretés magnétiques dans le cuivre du porte-échantillon. La remontée de chaleur spécifique à 0,3 K est du même ordre de grandeur que l'erreur de mesure (elle peut être ^{attribuée} aussi à la présence d'impuretés magnétiques).

L'excès du β observé correspond à 0,1 g de colle et de vernis (13).

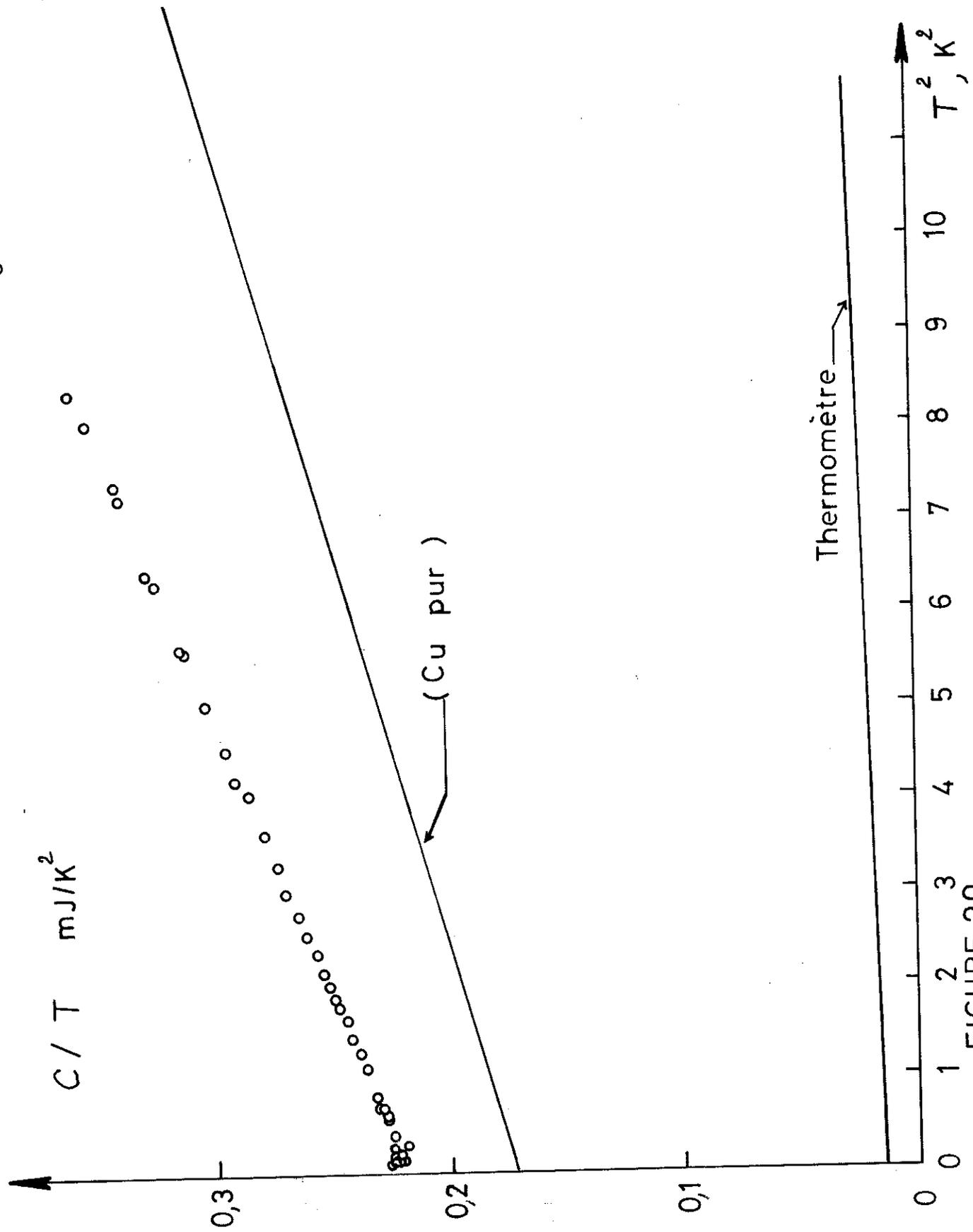


FIGURE 20

II RESULTATS

II - 1 - METAUX PURS

II-1-1 - CUIVRE

Un échantillon massif de cuivre Light 99,999 % été mesuré pour tester la précision des mesures calorimétriques. Cet échantillon de forme cylindrique pesait environ 7 g., il représente la masse $\frac{1}{2}$ du porte-échantillon. Les résultats sont portés dans le diagramme $C = f(T^2)$ fig (21). On détermine les coefficients γ et β à l'aide d'une méthode de moindres carrés. Les écarts entre les points calculés et les points mesurés sont portés sur la fig. (21).

Les coefficients γ et β calculés sont :

$$\gamma = 0,702 \quad \text{m J/k}^2 \text{ mol}$$

$$\beta = 0,0489 \quad \text{m J/k}^4 \text{ mol}$$

Les valeurs de γ et β communément admises sont :

$$\gamma = 0,695 \quad \text{m J/k}^2 \text{ mol}$$

$$\beta = 0,0475 \quad \text{m J/k}^4 \text{ mol}$$

Les écarts entre nos mesures et ces valeurs sont :

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} \approx + 1\% ,$$

$$\frac{\Delta\beta}{\beta} \approx + 3\% .$$

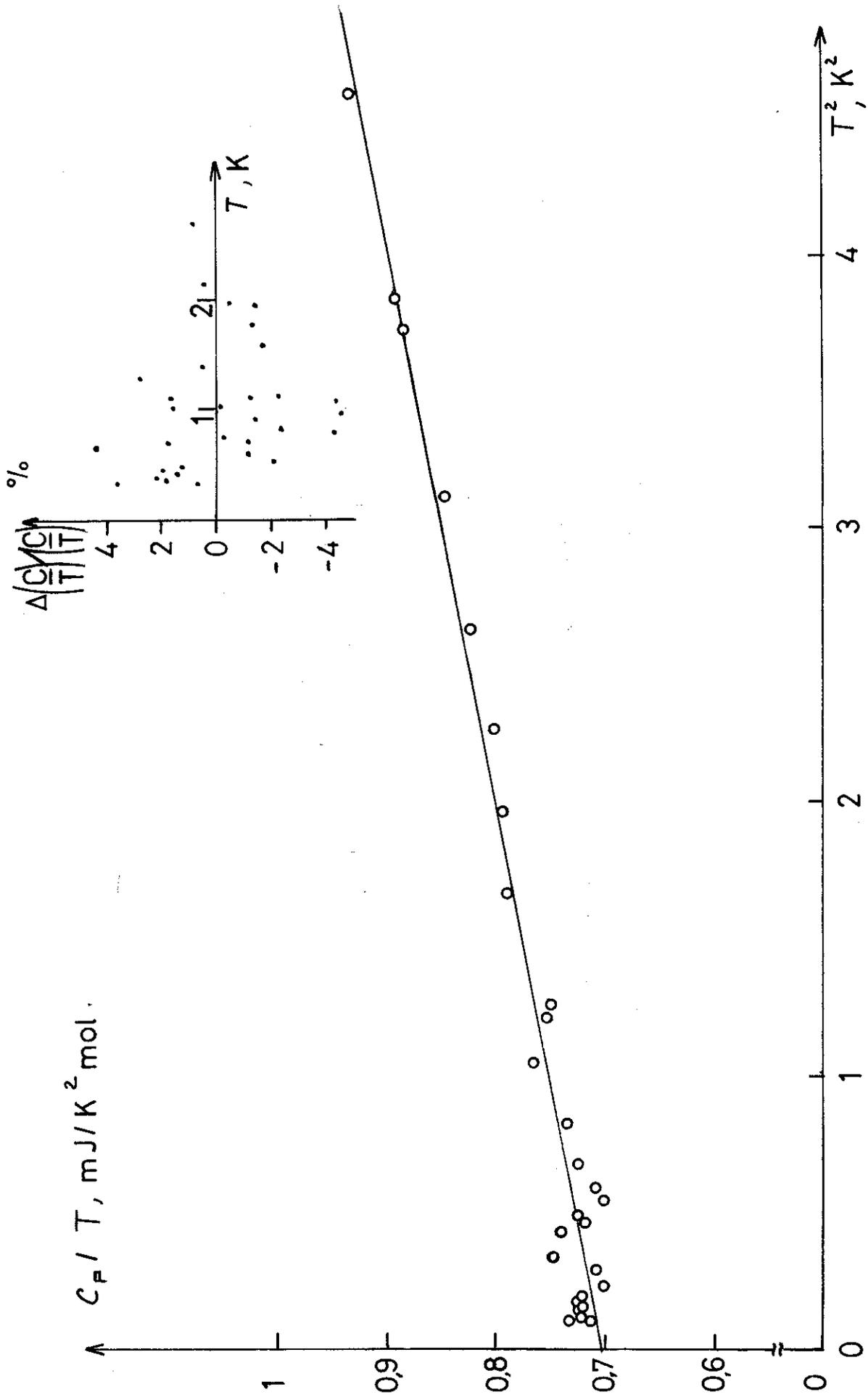


FIGURE 21

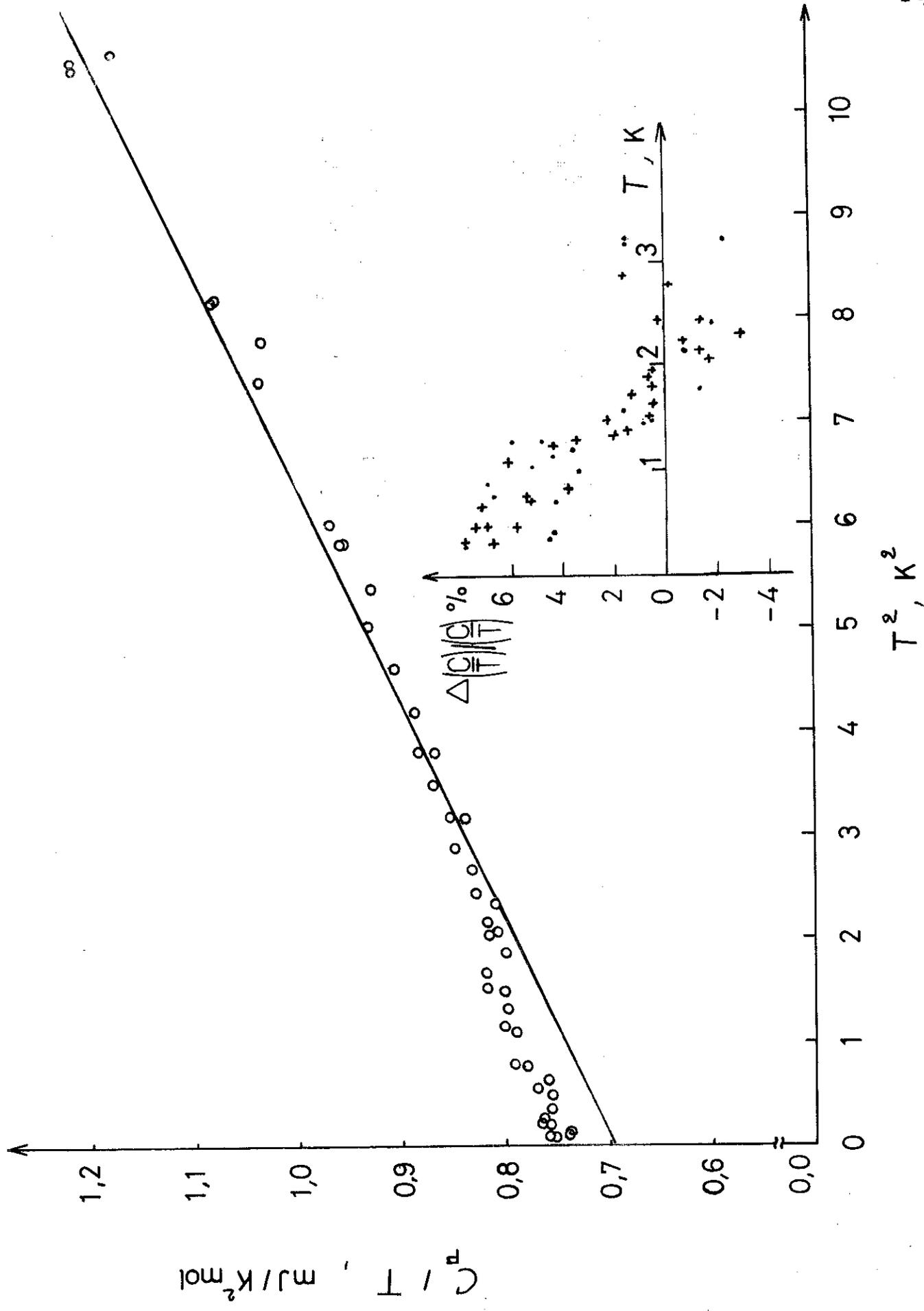


FIGURE 22

L'effet de l'erreur systématique à $T < 0,5$ K sur χ et β est pondéré par les points à plus haute température. De même l'erreur sur χ et β résultant de la dispersion expérimentale est pondérée par le nombre de points de mesure.

Un échantillon de masse plus importante (≈ 19 g) taillé dans un barreau de cuivre Asarco de pureté 99,999 % a été mesuré entre 0,3 K et 3 K. On a porté les valeurs C en fonction de T^2 sur la figure (22). Les écarts $\Delta(C)/\bar{C}$ par rapport à la droite N.B.S. sont positifs en dessous de $1,5$ K, phénomène observé par GOBRECHT, FOURNEAUX et MARTIN, Ref. (12). Signalons que les écarts importants (positifs) observés en dessous de 0,5 K résultent en partie de l'erreur systématique sur T qui est de l'ordre de + 3 % pour la loi à 5 coefficients.

II-1-2 - ALUMINIUM

L'aluminium comme le cuivre permet de tester les mesures calorimétriques.

Un échantillon de 6 g. a été taillé dans un barreau d'Al Pechiney (les échantillons d'Al mesurés par GEISER proviennent du même lot) dont la composition est donnée dans la thèse de GEISER (14).

Fe	Si	Cu	
0,001	0,0003	0,001	% at.

La présence du Fe diminue la température de transition de l'Al. Cette diminution est de l'ordre du mK. De plus, les mesures ont été faites sans compensation du champ magnétique terrestre. La valeur du champ magnétique indiquée par le gauss-

mètre au niveau de l'échantillon à 300 K (calorimètre ouvert) est 0,48 gauss. En supposant que le champ qui règne au niveau de l'échantillon aux basses températures a la même valeur, la température de transition est abaissée de ~ 3 mK. La température critique observée lors du refroidissement de l'échantillon est 1,163 K. La température de transition obtenue à partir de la chaleur spécifique est de l'ordre de 1,17 K avec une indétermination de ± 5 mK.

Sur la fig. (23) on a porté $\frac{C}{T}$ en fonction de T^2 . Les échauffements (ΔT) utilisés lors de la mesure sont de l'ordre de $\frac{1}{20}$ de la température moyenne. Au voisinage de la transition, ils sont nettement plus petits, 3 à 5 mK. Sur la fig.(24) on a porté les points de mesure obtenus au voisinage de T_c .

Dans l'état normal, on trouve une contribution électronique $\gamma \simeq 1,38 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$. et une température de DEBYE $\Theta_D \simeq 430 \text{ K}$. Ces résultats sont voisins de ceux de PHILLIPS (15).

Comparaison avec d'autres résultats

Auteurs	$\gamma (\text{mJ/K}^2 \text{ mol})$	$\Theta_D (\text{K})$
Phillips	1,35	427,7
Kok et Keesom	1,45	419
Howling et Mendoza	1,37	375
Geiser	1,41	428

Dans l'état supraconducteur on suppose généralement

que la contribution du réseau est la même que dans l'état normal, elle représente 1 à 3 % de la capacité calorifique totale entre 0,3 K et T_c . On a porté les valeurs de la chaleur spécifique C_{es} dans l'état supraconducteur dans le diagramme $\frac{C_{es}}{T_c} = f\left(\frac{T_c}{T}\right)$.

La dépendance exponentielle en température s'exprime sous la forme :

$$\frac{C_{es}}{\gamma T_c} \approx a \exp\left(-b \frac{T_c}{T}\right)$$

Comparaison avec d'autres résultats

	a	b
Phillips	7,1	1,34
Geiser	6,5	1,30
Nos mesures	8	1,4

Sur la figure (24) on remarque nettement l'effet de "supercooling".

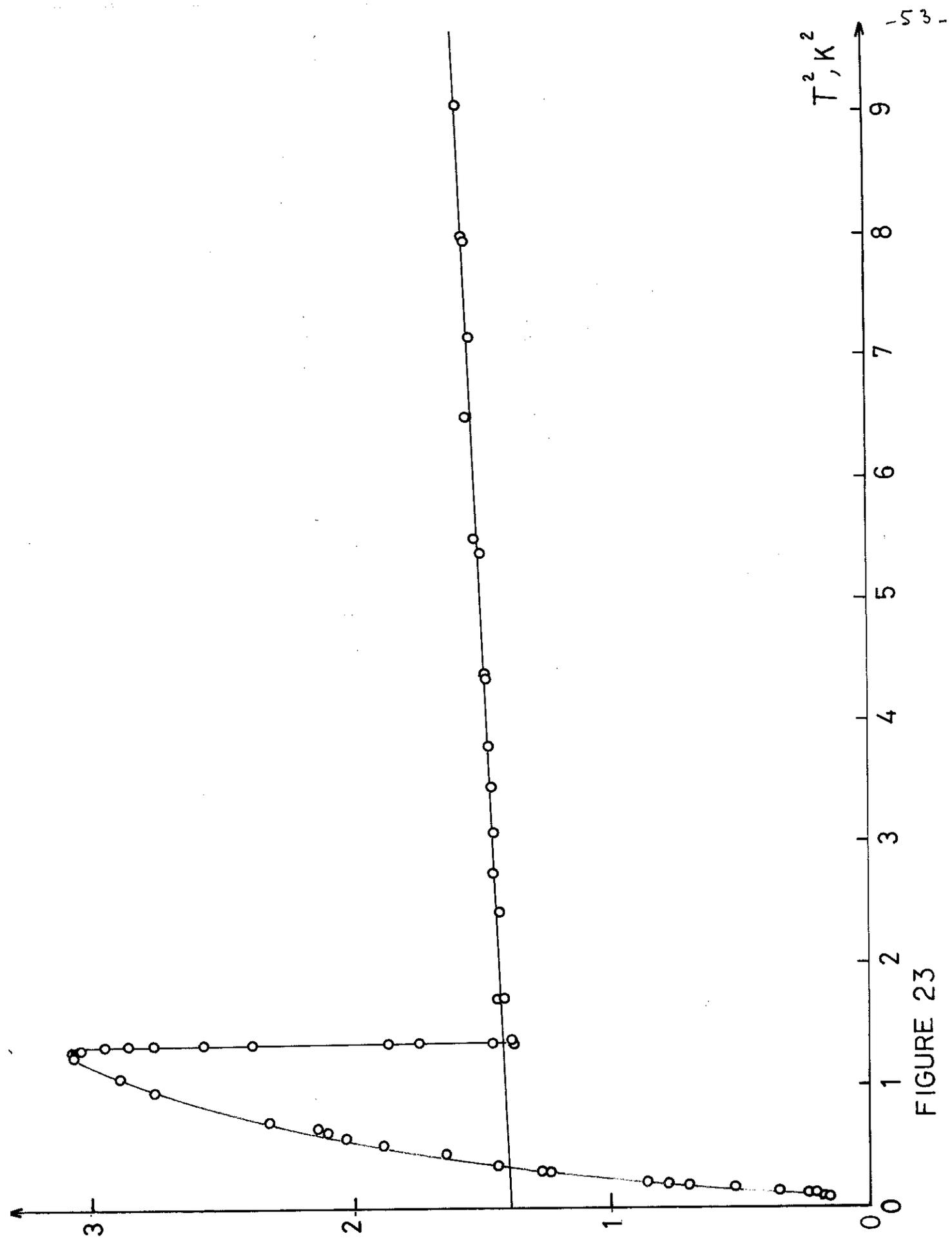


FIGURE 23

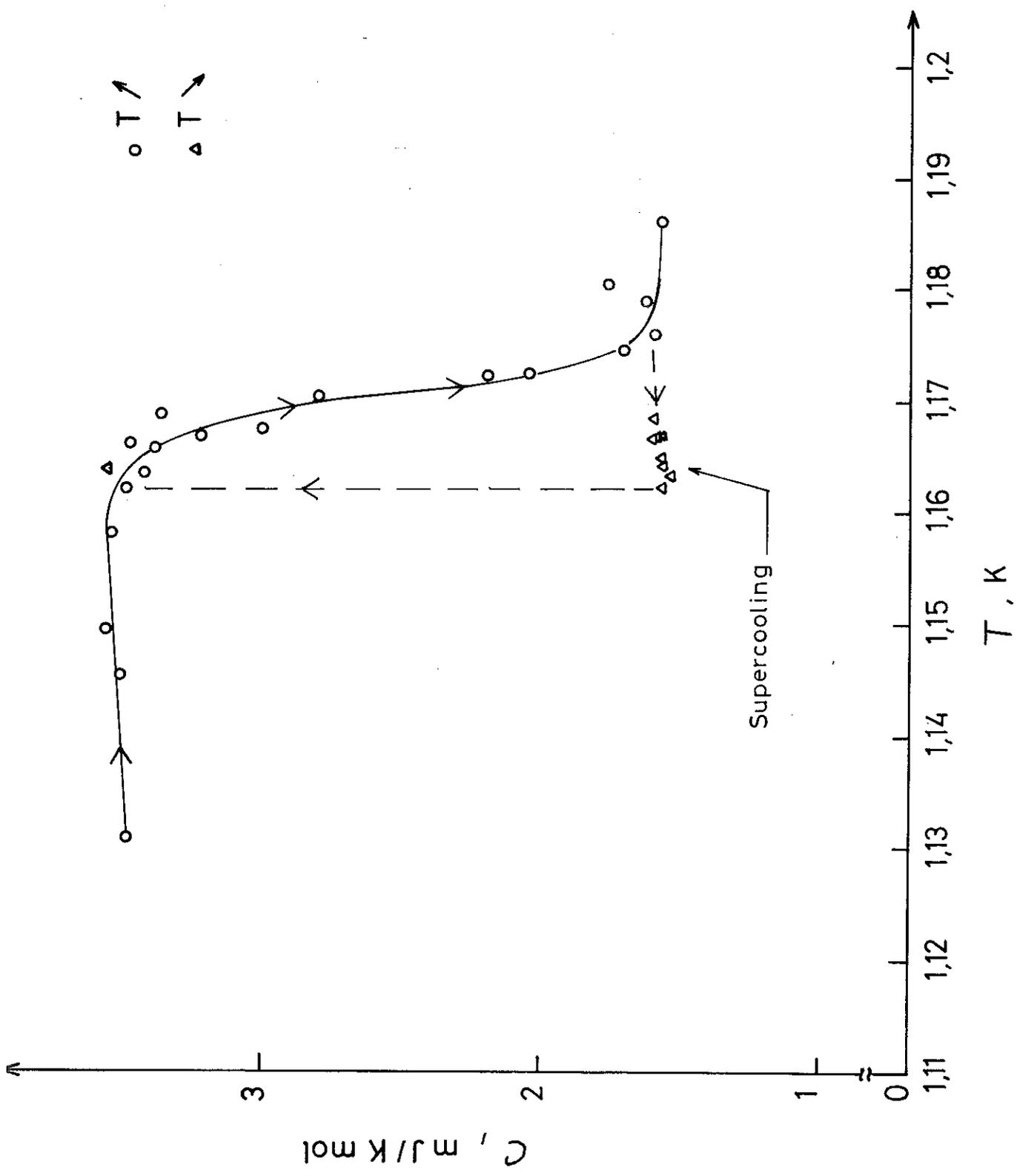


FIGURE 24

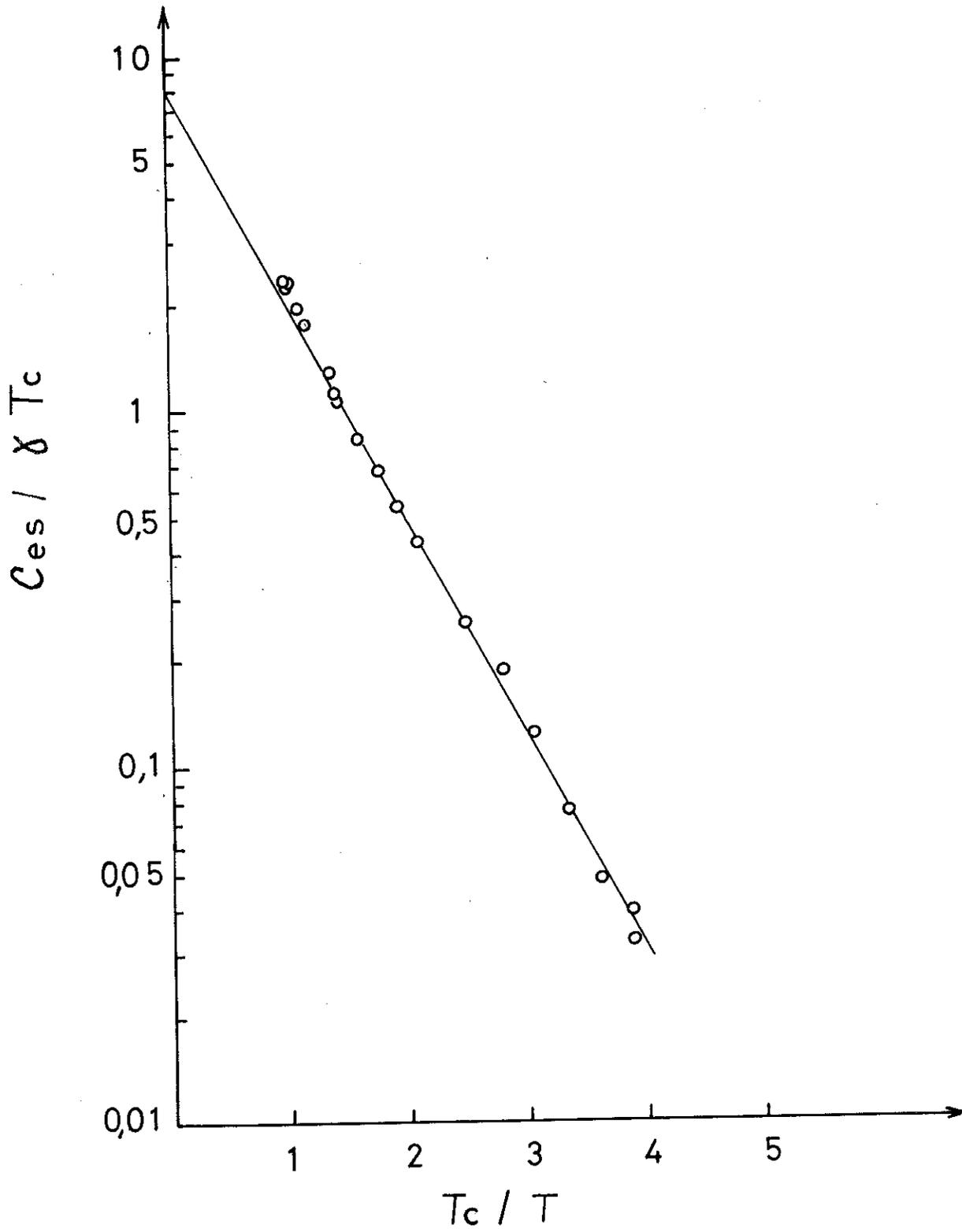


FIGURE 25

II - 2 - ALLIAGES Au - V - Au-Ti et Au-Ti-Fe

Nous avons étudié une série d'alliages Au - Ti et Au - Ti - Fe afin de poursuivre l'étude déjà entreprise au laboratoire sur ces systèmes.

L'étude de l'atténuation des interactions entre les impuretés magnétiques par diminution du libre parcours moyen des électrons de conduction conduit à penser qu'il serait possible de mettre en évidence un effet à ^{une} impureté dans le système Au-Ti-Fe. En effet les mesures magnétiques effectuées sur le système Au-Fe montrent que la susceptibilité initiale est proportionnelle à la concentration ($c \ll 0,1 \%$ at). Pour le système Au-Ti-Fe, l'effet à une impureté doit donc apparaître pour des concentrations en Fe supérieures ($c \leq 0,1 \%$ at).

La chaleur spécifique des alliages Au-Ti semblait intéressante à étudier, car les mesures antérieures de GOBRECHT et SOULETIE montraient un accroissement de la chaleur spécifique électronique qu'on ne peut pas expliquer par la théorie de FRIEDEL. Ces auteurs avaient remarqué une diminution de la chaleur spécifique lorsque la concentration de Ti augmente. Ce phénomène a de nouveau été observé sur des échantillons nouvellement élaborés.

L'élément V étant proche du Ti dans le tableau périodique, on s'attend à ce que les propriétés du système Au-V soient proches de celles du système Au-Ti.

Nous étudierons donc tout d'abord le système Au-V en utilisant les nombreux résultats expérimentaux obtenus sur ce système. Nous analyserons en particulier les résultats obtenus au laboratoire.

A B S T R A C T

We measured the magnetization M of dilute Au-V alloys of concentration varying between 0.2 and 10 at% at 4.2K, in fields up to 60 kOe. M is proportional to the field for all fields. The specific heat measured between 0.4K and 3K shows a term linear in temperature γT with $\gamma = 3.3$ and $4.6 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ K}^{-2}$ for the 5% and 10% V alloys respectively. χ and γ increase less rapidly than the vanadium concentration. In terms of different "magnetic" character between isolated impurities and nearest neighbors, the analysis of the specific heat results is consistent with a drastic reduction in the d spin susceptibility of V nearest neighbors by interaction effects, contrary to the case of Au-Co, Cu-Co, Cu Ni, Cu-Fe where interaction effects produce an enhancement of χ . The fluctuation temperature of these two types of impurities are very different, $T_f \approx 270\text{K}$ for isolated V atoms and $T_f \approx 2500\text{K}$ for V nearest neighbors. The V atoms in group tend to have the same character as vanadium metal. The observed increase of the ratio $\xi = \frac{\chi d\gamma}{dC} / \frac{\gamma d\chi}{dC}$ from 0.2 for isolated atoms to 0.8 for V in group is consistent with the decrease of Hund's coupling.

I - INTRODUCTION

The magnitude and temperature dependence of the susceptibility (1)(2)(3) of the dilute Au-V alloys, as well as the logarithmic dependence of the resistivity (2) and the existence of an anomaly of the thermoelectric power (4)(5) have been explained in terms of a Kondo effect with $T_K = 300$ K (2). The existence of an additional contribution γT proportional to c in the specific heat (6) (7) is in agreement with this model. A local spin fluctuation (L.S.F.) picture (8) gives an equally satisfying description of the same results and both theories have been alternatively referred to for this system (9) (10) as for many others. However the recent observation of a T^2 term in the low temperature susceptibility (11) as well as the similar dependence of the low temperature resistivity (2) give additional support to the L.S.F. model.

For increasing concentrations the susceptibility data have shown the increasing importance of interactions between V atoms (3). N.M.R. measurements showed the impurities to be "more magnetic" when isolated than when in groups (12). Using a fluctuation temperature of ≈ 270 K for isolated V atoms and a much larger value (≈ 2500 K) for the V nearest neighbors, we are able to quantitatively explain the observed concentration and temperature dependence of the susceptibility over a wide range of concentrations. The low temperature specific heat, for which some new measurements on 5 at% and 10 at% V alloys are presented, can be explained by the same model. Comparison of the enhancement of the specific heat and of the susceptibility suggests a decreasing influence of intra-atomic Hund's coupling when vanadium atoms are in the position of first neighbors.

Our specific heat measurements also suggest that the anomalous temperature dependence of the γ term in the specific heat which has been reported (7) for the lower concentrations could be due only to modifications of the Debye temperature.

II - EXPERIMENTAL DETAILS

We report magnetic measurements on eight samples with nominal concentration 0.2, 0.5, 0.7, 1, 1.5, 2, 5, 10 at. % V and specific heat measurements on two samples (5, 10 at. % V).

The samples were prepared by the metallurgy section of our laboratory from 99.999 % Johnson Matthey gold and 99.999% M.R.C. vanadium. They were melted in alumina crucibles under high vacuum, maintained four hours at 1400°C and allowed to cool in the furnace.

The magnetization was measured by an extraction method between 1 K and 4 K in fields up to 60 kOe, with an accuracy better than 1 % (13). The specific heat was measured with a classical adiabatic method in a standard ³He cryostat (14). The error is estimated to be of the order of 1 %.

III - EXPERIMENTAL RESULTS

MAGNETIZATION

The magnetization measurements at 4.2K are shown in fig. (1). The magnetization is proportional to the field up to 60 KDe, apart some very weak initial curvature in low fields, which can be attributed to some few ppm of magnetic impurities.

SUSCEPTIBILITY

The additional susceptibility $\Delta\chi = \chi_{\text{alloy}} - \chi_{\text{gold}}$ is reported in fig. (2) together with other data from the literature at very low temperature (OK) ⁽²⁾⁽³⁾, room temperature (300 K) ⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾ and high temperature (900K) ⁽¹⁾⁽²⁾.

SPECIFIC HEAT

Our specific heat measurements for the two alloys of higher concentration (5 at.% and 10 at. %) are shown in fig. (3). The values of the coefficient γ of the term linear in temperature are shown in fig. (4) together with those obtained from references (6) and (7) for lower concentrations. The value of γ for pure gold is taken as 0.69 mJ/K² mol (15).

IV - DISCUSSIONA) LOW-TEMPERATURE PROPERTIES1- Results from L.S.F. theory

From the L.S.F. theory one obtains for the additional susceptibility (9)

$$\frac{\Delta\chi_d}{c} = 2\mu_B^2 n_X(E_f) = \frac{2\mu_B^2 (2\ell+1)}{\pi k_B T_{f2}},$$

where $n_X(E_f)$ is the enhanced density of states deduced from the susceptibility. In the notations of reference (9)

$$(k_B T_{f2})^{-1} \approx \pi \rho_d (1 - (U + 4J) \rho_d)^{-1}$$

near the condition for magnetism, where ρ_d is the density of states for one direction of spin at E_f , U is the Coulomb repulsion and J the intra-atomic Hund's coupling. If $n_Y(E_f)$ is the enhanced density of states deduced from the specific heat, the same theory gives for the specific heat (9)

$$\frac{\Delta\gamma}{c} = \frac{2\pi^2 k_B^2}{3} n_Y(E_f) = \frac{\pi k_B}{T_{f2}}$$

in the limit of strong Hund's coupling, while in the limit of zero Hund's Coupling

$$\frac{\Delta\gamma}{c} = (2\ell + 1) \frac{\pi k_B}{T_{f2}}$$

$$\text{Thus the ratio } \xi = \frac{1}{\bar{\gamma}} \frac{d\gamma}{dc} / \frac{1}{\bar{\chi}} \frac{d\chi}{dc} = \frac{n_Y(E_f)}{n_X(E_f)}$$

is expected to vary from the value 0.3 for strong Hund's coupling to the value 3/2 in the limit of zero Hund's coupling.

2 - Discussion of experimental results

Figures (2) and (4) show a very similar behaviour of $\Delta\chi(c)$ and $\gamma(c)$, which increase less rapidly than the vanadium concentration.

a) Low concentrations

For the low concentrations ($c < 1$ at.%) both quantities are proportional to the concentration. The data of fig.(2) give $\frac{\Delta\chi}{c} \approx 48 \times 10^{-4}$ emu/mol. Subtracting a temperature independent contribution $\Delta\chi_{orb.}$ estimated to be of the order of 5×10^{-4} emu/mol from N.M.R. measurements (12) yields a d spin susceptibility $\Delta\chi_d/c = 43 \times 10^{-4}$ emu/mol. From this value we obtain $T_{f2} = 270$ K and $n_x(E_f) = 67$ eV $^{-1}$. From the data of fig. (4) $\Delta\gamma/c = 70$ mJ /K 2 mol. Hence $n_y(E_f) = 15$ eV $^{-1}$ and $\xi = 0.22$. This value compares with those observed in other dilute systems :

$$\begin{array}{ll} \xi = 0.8 \text{ for } \underline{Al} \text{ Cr (9),} & \xi = 0.28 \text{ for } \underline{Al} \text{ Mn (9),} \\ \xi = 0.34 \text{ for } \underline{Cu} \text{ Ni (16),} & \xi = 0.06 \text{ for } \underline{Cu} \text{ Co (16),} \\ \xi = 0.06 \text{ for } \underline{Au} \text{ Co (16).} & \end{array}$$

b) High concentrations

The number of isolated vanadium atoms is proportional to $c(1-c)^{12}$ and the number of vanadium nearest neighbors is proportional to $x = c - c(1-c)^{12}$, assuming we deal with a perfectly disordered alloy. The susceptibility (and the specific heat) can be divided into two terms : one $\Delta\chi_1$ (and $\Delta\gamma_1$) due to the isolated atoms, the other $\Delta\chi_2$ (and $\Delta\gamma_2$) due to vanadium nearest neighbors :

$$\Delta\chi = \Delta\chi_1 + \Delta\chi_2$$

$$\Delta\gamma = \Delta\gamma_1 + \Delta\gamma_2$$

The contributions $\Delta\chi_1$ and $\Delta\gamma_1$ may be calculated taking the susceptibility (and the specific heat) per impurity determined from the lower concentrations :

$$\Delta\chi = \frac{d\chi}{dc} \times c (1-c)^{1/2} \quad \Delta\gamma = \frac{d\gamma}{dc} \times c (1-c)^{1/2}$$

with $\frac{d\chi}{dc} = 48 \times 10^{-4}$ emu/mol and $\frac{d\gamma}{dc} = 70$ mJ/K²mol from

above.

The values $\Delta\chi_2$ and $\Delta\gamma_2$ obtained from the experimental data of figures (2) and (4) are plotted as a function of the concentration of V nearest neighbors (x) in fig. (5). $\Delta\chi_2$ and $\Delta\gamma_2$ are linear functions of x within the experimental error

$$\frac{\Delta\chi_2}{x} = 8 \times 10^{-4} \text{ emu/mol,}$$

$$\frac{\Delta\gamma_2}{x} = 28 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol.}$$

The values $\Delta\chi_2$ and $\Delta\gamma_2$ refer to a mole of vanadium atoms in groups.

Subtracting an orbital contribution estimated to be $\Delta\chi_2 = 3 \times 10^{-4}$ emu/mol from NMR measurements (12) we obtain for the d spin susceptibility $\Delta\chi_{2d}/x = 5 \times 10^{-4}$ emu/mol. Hence $T_{f2} = 2500\text{K}$ and $n_x(E_f) = 8 \text{ eV}^{-1}$ for vanadium atoms belonging to groups. From the specific heat we obtain $n_y(E_f) = 6 \text{ eV}^{-1}$ and $\xi = 0.8$.

In table I, we have listed the results of these last two sections together with the results of reference (12) for the orbital susceptibility.

The fact that V nearest neighbors are "less magnetic" (i.e. that they have a higher T_{f2}) than the isolated atoms may be pictured in terms of a decrease of ρ_d through interactions between V nearest neighbors (17) making the enhancement $(1 - (U+4J)\rho_d)^{-1}$ smaller. The observed shift of ξ towards higher values (from 0.2 to 0.8) is consistent with a decreasing influence of Hund's coupling when T_f increases. Similarly χ_{orb} decreases while the ratio χ_{orb} to χ_d increases from negligibly small values to a value close to 2, (However it must be borne in mind that the expressions for $\Delta\chi$ and $\Delta\gamma$ which have been used are those appropriate to isolated atoms and consequently may not be correct for nearest neighbors).

The continuous variation of the values from the isolated impurities to the pure vanadium metal⁽¹⁸⁾ has to be noted in table I. The vanadium atoms in groups tend to have the same character as Vanadium metal, resulting from interaction between them.

c) Field dependence

The magnetization at 4K is well represented by a straight line up to 60 kOe (fig. 1). This behaviour contrasts with that of the Au-Co system, for example, where T_{f2} is found of the same magnitude for the isolated atoms. In the latter system the proximity effects enhance the magnetism: T_{f2} for the pairs is found of the order of 20 K and the groups of 3 atoms and more are magnetic ($T_{f2} \ll 0,04K$). This produces large curvatures (16) of the magnetization which are not observed in the Au-V system.

B) TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE PROPERTIES

1 - Low concentrations

In the LSF theory (8)(9) the temperature dependence of the susceptibility and of the specific heat is given by :

$$\frac{\Delta\chi}{c} = \frac{2(2l + 1)}{\pi k_B T_{f2}} \mu_B^2 \left[1 - \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{T}{T_{f2}} \right)^2 \right],$$

$$\frac{\Delta\gamma}{c} = \frac{\pi k_B}{T_{f2}} \left[1 - \frac{4\pi^2}{5} \left(\frac{T}{T_{f2}} \right)^2 \right].$$

The static susceptibility (1)(2)(3) can be accounted for by a Curie Weiss law of the form $\mu_{\text{eff}}^2 / 3k_B (T + T_K)$ between 1 K and 300 K ($T_K = 300$ K). The dependence of the Knight shift fits almost the same law (19). A T^2 deviation of the susceptibility has been observed between 0K and 50 K (11). The overall variation is in good agreement with the previous susceptibility measurements within experimental dispersion. It seems that this result agrees with the above formulation of the L.S.F. theory.

The temperature dependence of the coefficient γ of the specific heat observed in reference (7) is not in agreement with L.S.F. results. This disagreement may be explained by a variation of the Debye temperature on alloying vanadium in gold metal. We shall discuss this problem in section (3).

2 - High concentrations

As done at 0K in section A, the susceptibility at $T = 300$ K and $T = 900$ K can be considered as the sum of a term $\Delta\chi_1(T)$ due to the isolated atoms and an other $\Delta\chi_2(T)$ due to vanadium nearest neighbors :

$$\Delta\chi(T) = \Delta\chi_1(T) + \Delta\chi_2(T).$$

The contribution $\Delta\chi_1(T)$ is obtained from the experimental values⁽²⁾ of $d\chi(T)/dc$ at low concentrations ($c < 1$ at %) :

$$\Delta\chi_1(T) = \frac{d\chi(T)}{dc} \times c (1-c)^{1/2}$$

with $\frac{d\chi}{dc} (300K) \approx 23 \times 10^{-4}$ emu/mol

and $\frac{d\chi}{dc} (900K) \approx 15 \times 10^{-4}$ emu/mol.

Subtracting $\Delta\chi_1(T)$ from the experimental data in fig. (2) yields $\Delta\chi_2(T)$ plotted in fig. (5) for $T = 300K$ and $900K$. $\Delta\chi_2(T)$ is also approximately a linear function of x at $300K$ and $900K$. The slope $\Delta\chi_2(T)/x$ has about the same value as at $0K$, which is in good agreement with our estimation of a high T_{f2} for the V nearest neighbors, since the term $\frac{\Delta\chi_2(T)}{x}$ remains almost constant for temperatures much lower than $2500K$.

The total susceptibility obtained by adding $\Delta\chi_2$ ($T = 0K$) to the term $\Delta\chi_1(T)$ yields the solid lines drawn in fig. (2). The agreement between the solid lines and the experimental points shows that the temperature dependence of $\Delta\chi$ is mainly due to the isolated vanadium impurities with $T_f = 270K$.

3 - Variation of the Debye temperature

In ref. (7), the specific heat data plotted in a $\frac{\Delta C}{T}$ vs T diagram, where $\Delta C = C$ alloy - C gold, show a decrease of 60% between $0K$ and $6K$. This temperature dependence is not in agreement with the LSF theory which gives only a variation of 80% at $T = T_f/\pi = 100K$:

$$\frac{\Delta C}{T} = \frac{\pi k_B}{T_{f2}} \left[1 - \frac{4\pi^2}{5} \left(\frac{T}{T_{f2}} \right)^2 \right]$$

Furthermore, $\frac{\Delta C}{T}$ is not proportional to c and the deviation reported is linear and not quadratic in T . We have plotted these values in a $\frac{\Delta C}{T}$ vs T^2 diagram. The linearity is good below about 4K, the deviation observed above 4K are within the experimental errors of ref. (7) and (15). Taking the bulk specific heat of the alloy as given in fig. (3) where we also represented the overall magnitude deduced from references (6) and (7) for the less concentrated alloys, we can estimate the Debye-temperature θ_D of the alloys including our own measurements up to 10 at.%. The experimental θ_D seems to vary linearly with c as may be seen in the insert of fig. (3) and an extrapolation would yield at 100% a value close to the value for pure V (20). The isotopic formula

$$\theta(c) = \frac{-1}{2} \theta_{Au} \frac{dm}{m} c \quad (21) \quad \text{gives the correct}$$

magnitude for the linear variation of θ_D versus concentration. However the coefficient is smaller than the observed slope $d\theta/dc$ by a factor 5. The isotopic formula in fact may not account for the whole effect since we mix to the gold matrix where the cohesive energy is mainly due to s electrons, d states which should also contribute to the elastic constants. Then, although the conclusions of reference (7) are not absolutely ruled out, the heuristic interpolation of the θ_D between values for gold and vanadium suggest that a variation of θ_D could allow for the observed effect. Experimentally a similar behaviour of $\theta_D(c)$ has been reported for the Cu-Ni system (22). Preliminary results on the Au-Ti system sustain this view. Unfortunately we were not able to produce homogenous enough samples to rely on results for the coefficient γ . But we observe a similar concentration dependence of the Debye temperature and even obtain for a Au-Ti 6 at.% a specific heat value which is smaller at 4K than that of the pure gold matrix. In Pd-Ni (23), effects connected with the variation of $\gamma(T)$ have been reported. The variation of the T^3 term in the

specific heat due to the mass defect of impurity is of the same order as in the Au-V system. The magnitude of the observed variation of the T^3 term below 2% is much too large to be explained by phonon theory. The fluctuation temperature of Pd-Ni is lower than for Au-V by a factor 10. In this case the thermal variation of the electronic term is in fact expected and observed to dominate the mass effect.

V - CONCLUSION

The properties of the Au-V system, specific heat, static and dynamic susceptibilities seem to be coherent in the L.S.F. theory. The interaction effects result in a diminution of the magnetic character of vanadium nearest neighbors which may be understood through a broadening of the virtual bound state due to interactions. The concentration dependence of $\Delta\chi$ and $\Delta\gamma$ over a wide range of temperatures can be accounted for in this scheme. We think that the anomalous thermal variations of the specific heat can be reasonably understood in terms of a variation of θ_D .

REFERENCES

- 1 E. VOGT and D. GERSTENBERG , Ann. Physik, 4, 145(1959).
- 2 K. KUME , J. Phys. Soc. Japan, 23, 1226(1967).
- 3 L. CREVELING , Jr. and H.L. LUO , Phys. Rev. 176, 614(1968).
- 4 K. KUME and T. ZEMPO , J. Phys. Soc. Japan, 22, 1115(1967).
- 5 M.D. DAYBELL , D.L. KOHLSTEDT and W.A. STEYERT , Sol. St. Commun. 5, 871(1967).
- 6 F.J. DU CHATENIER , J. DE NOBEL and B.M. BOERSTOEL , Physica 32, 561(1966).
- 7 W.M. STAR, B.M. BOERSTOEL, and C. VAN BAARLE , J. Appl. Phys. 41 , 1152(1970).
- 8 N. RIVIER and M.J. ZUCKERMANN , Phys. Rev. Letters, 21 904(1968).
- 9 B. CAROLI, P. LEDERER and D. SAINT-JAMES, Phys. Rev. Letters, 23, 700(1969).
- 10 J. SOULETIE, and R. TOURNIER , J. Phys. 32, suppl. C1 172 (1971).
- 11 J.E. VAN DAM and P.C.M. GUBBENS, Phys. Letters, 34A, 185(1971).
- 12 A. NARATH and A.C. GOSSARD, Phys. Rev. 183, 391(1969).
- 13 J.L. THOLENCE and B. TISSIER , to be published.

- 14 K.H. GOBRECHT, J.J. VEYSSIE, and L. WEIL, Ann. Acad. Sci. Fennicae, 210, 63(1966).
- 15 D.L. MARTIN, Phys. Rev. 170, 650(1968).
- 16 E. BOUCAI, B. LECOANET, J. PILON, J.L. THOLENCE, and R. TOURNIER, Phys. Rev. B3, 3834 (1971)
- 17 B. CAROLI, J. Phys. Chem. Solids, 28, 1427(1967).
D.J. KIM, J. Phys. 32, suppl. C1, 755 (1971).
- 18 R. HUGUENIN and D. BALDOCK, Phys. Rev. Letters, 16, 795(1966).
- 19 K. KUME, M. MIZUNO and S. KAZAMA, to be published.
- 20 R. RADEBAUGH and P.H. KEESOM, Phys. Rev. 149, 209(1966).
- 21 A.A. MARADUDIN, E. MONTROLL, and G.H. WEISS, Solid State Physics. Supplement 3, F. SEITZ and D. TURNBULL, editors, Academic Press, New York and London 1963, Chapter V.
- 22 Y. TANJI, J. Phys. Soc. Japan 30, 133(1971).
- 23 G. CHOUTEAU, R. FOURNEAUX, R. TOURNIER and P. LEDERER, Phys. Rev. Letters, 21, 1082(1968).

CAPTION TO THE TABLE

TABLE I -- Data deduced from susceptibility and specific heat for the Au-V system.

The values of the orbital susceptibility $\Delta\chi_{\text{orb}}$ obtained by N.M.R. measurements (12) are given in the second column. The third column shows an estimate of $\Delta\chi_{\text{d}}$ obtained from experimental results of the total susceptibility corrected for the orbital term $\Delta\chi_{\text{orb}}$. The values of the fluctuation temperature $T_{\text{f}2}$ calculated from the susceptibility $\Delta\chi_{\text{d}}$ are given in the fifth column. The fourth line shows a rough estimate of the values of those different parameters for vanadium metal deduced from experimental results (18) (20).

FIGURE CAPTIONS

- Fig. (1) - Impurity contribution to the magnetization at 4.2 K versus applied field for different concentrations (0.2 to 10 at.%) of vanadium in gold.
- Fig. (2) - Impurity contribution to the susceptibility versus vanadium concentration c in at.% at low temperature (0 K), room temperature (300 K) and high temperature (900 K). The data are from L. Creveling et al. ref. (3) (O), K. Kume et al. ref. (2) (□), E. Vogt et al. ref. (1) (▽) and our measurements (Δ).
- Fig. (3) - σ/T vs T^2 for Au-V alloys. The data for 0.33 at. % (□), 0.5 at. % (Δ) and 1 at. % (▲) are from Star et al. (ref. (7)). The results for 5 at.% and 10 at.% are from our measurements.
- Fig. (4) - γ vs vanadium concentration c . The data are from F.D. Du Chatenier et al. ref. (6) (O), W.M. Star et al. ref. (7) (●) and our measurements (□).
- Fig. (5) - a) The susceptibility contribution $\Delta\chi_2$ of vanadium nearest neighbors is plotted versus their concentration $x = c - c(1 - c)^{1/2}$. The points at 300 K and at 900 K have been shifted over 5×10^{-5} and 10×10^{-5} emu/mol respectively.
- b) The contribution $\Delta\gamma_2$ of vanadium nearest neighbors to the coefficient γ of the linear term of the specific heat is plotted versus x .

	ΔX_{orb} emu/mol	ΔX_d emu/mol	$n_X(E_f)$ (eV) ⁻¹	T_f K	$\Delta \gamma$ mJ/K ² mol	$n_\gamma(E_f)$ (eV) ⁻¹	ξ	$\frac{\Delta X_{orb}}{\Delta X_d}$
Isolated vanadium atoms	$\approx 5 \times 10^{-4}$	43×10^{-4}	67	270	70	15	0.22	0.12
Vanadium nearest neighbors	$\approx 3 \times 10^{-4}$	5×10^{-4}	8	2500	28	6	0.8	0.6
Vanadium metal	$\approx 2 \times 10^{-4}$	1×10^{-4}	1.55	$\approx 10^4$	9.8	2.06	1.3	2

MAGNETIZATION

$$\Delta M = M_{AuV} - M_{Au}$$

$500 - 10^{-4}$ (emu/g)

V (at.%)

10%

5%

2%

1.5

1

0.7

0.5

0.2

H (kOe)

70

60

50

40

30

20

10

0

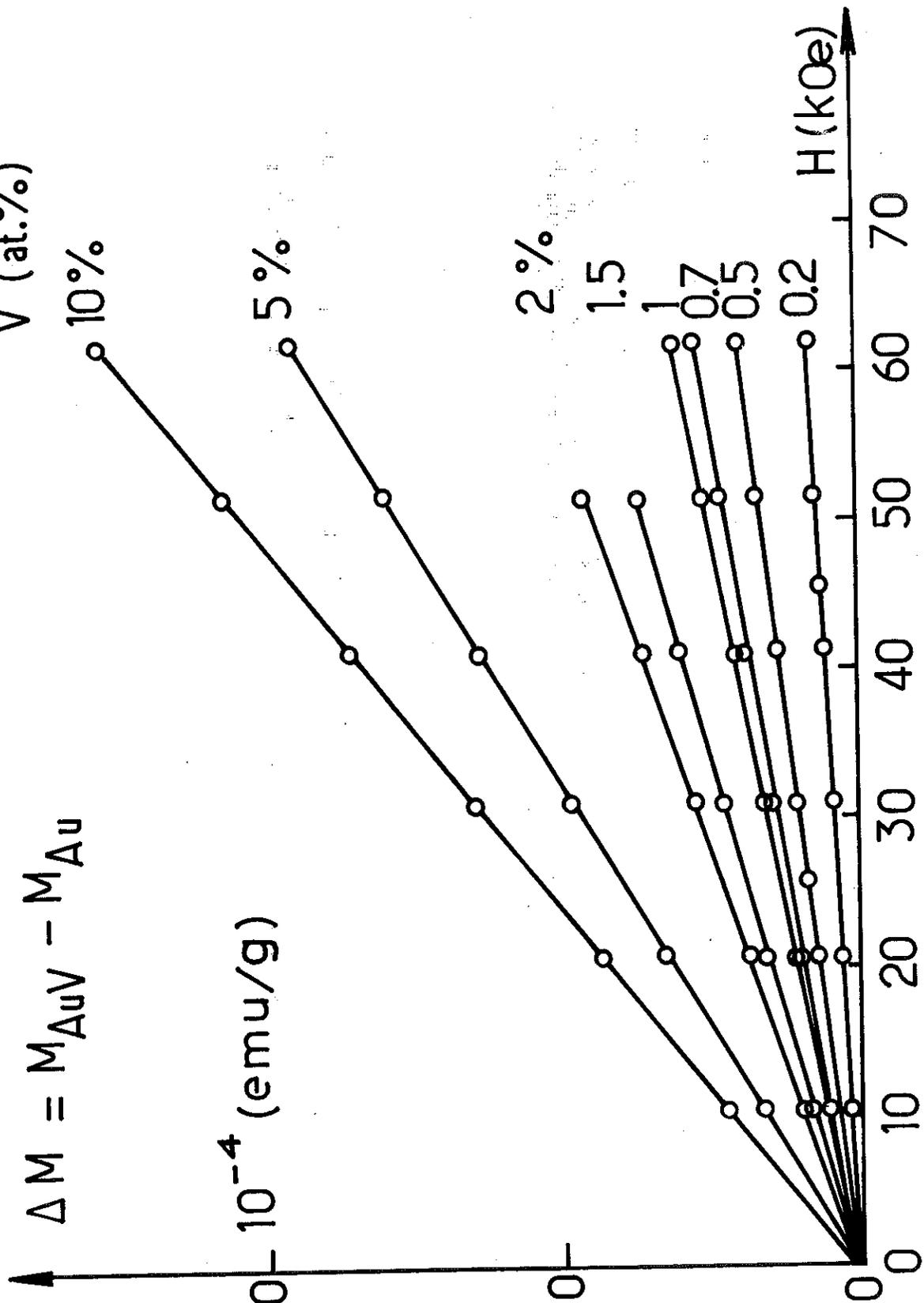


Fig. 4

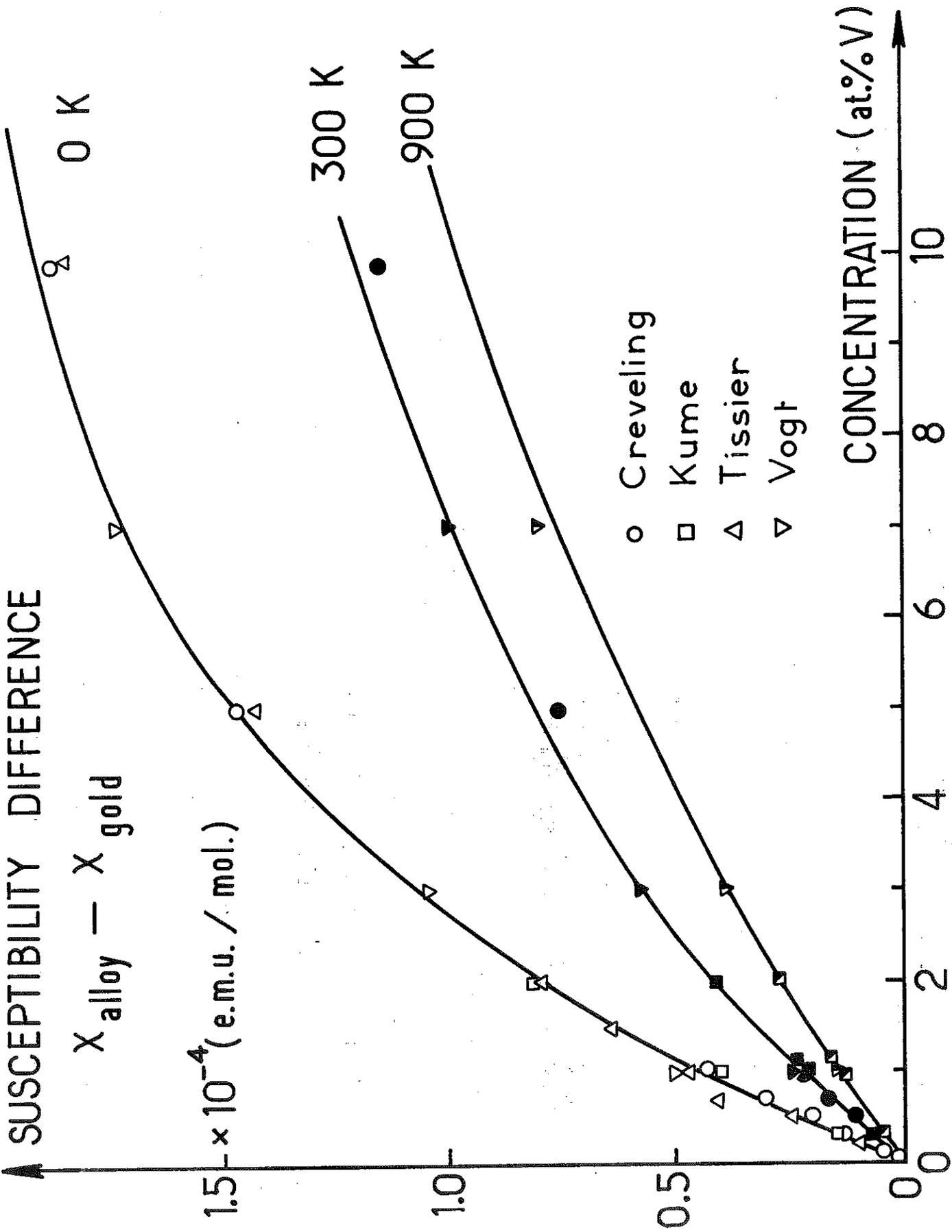


FIG. 2

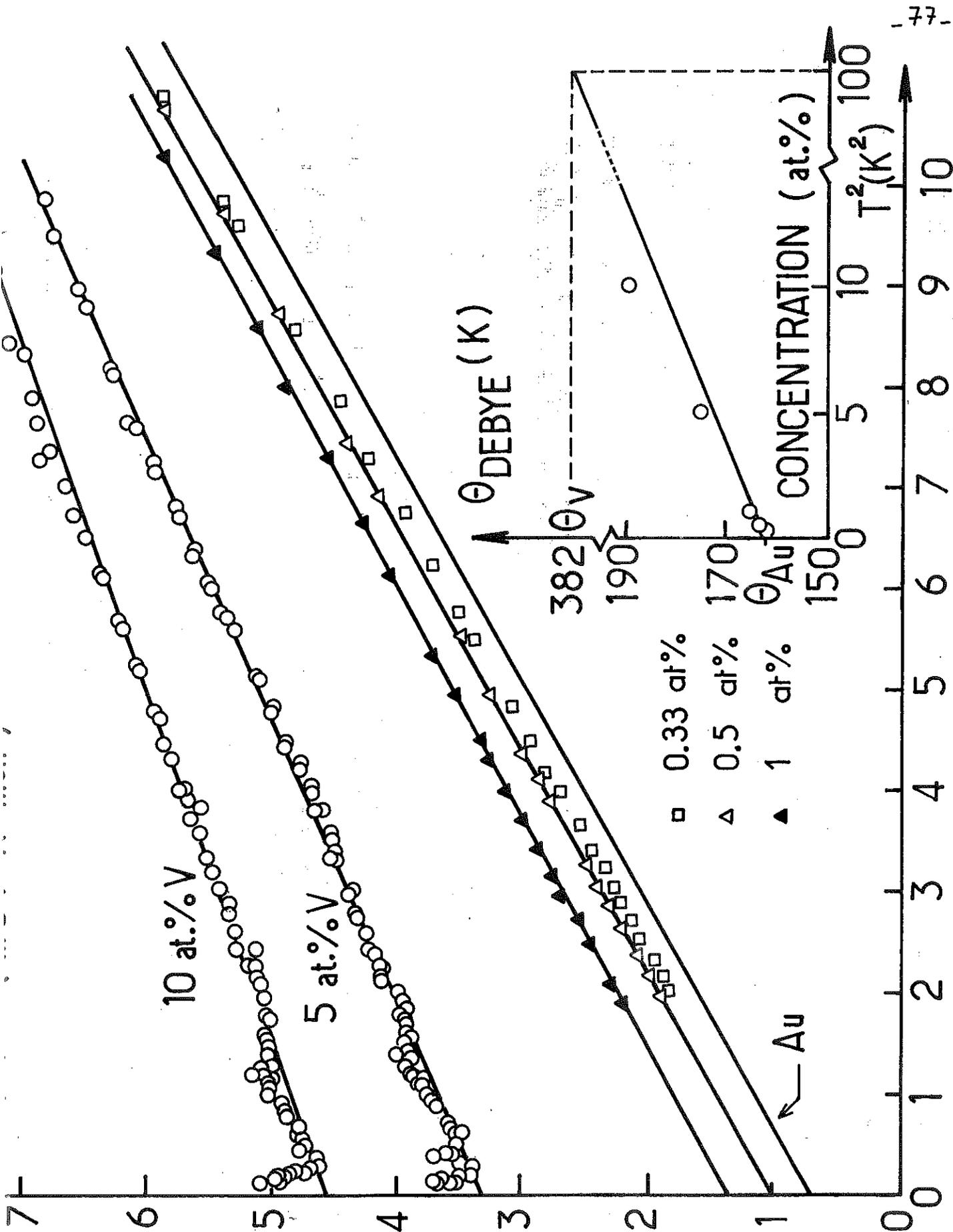


FIG. 3

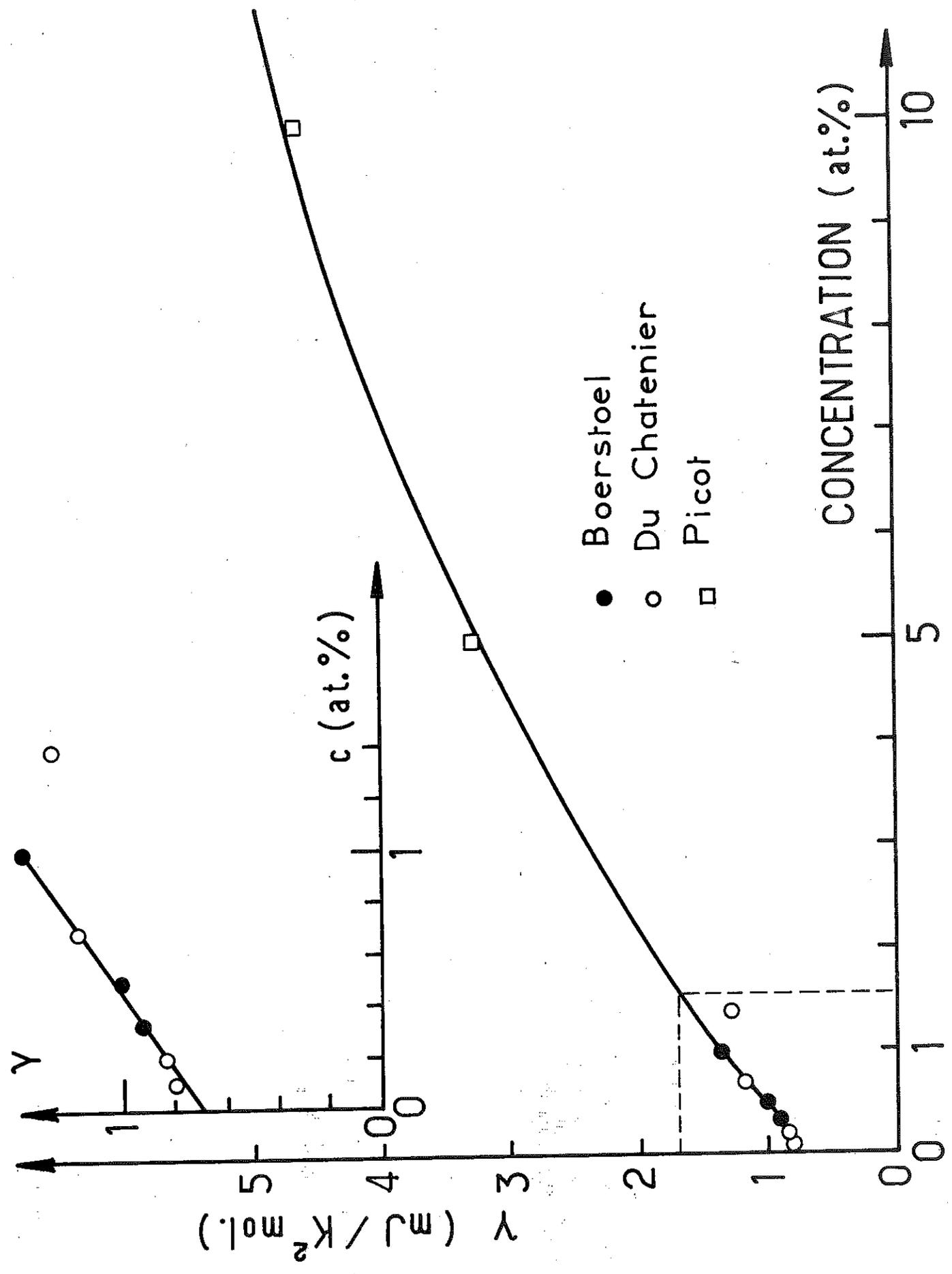


FIG.4

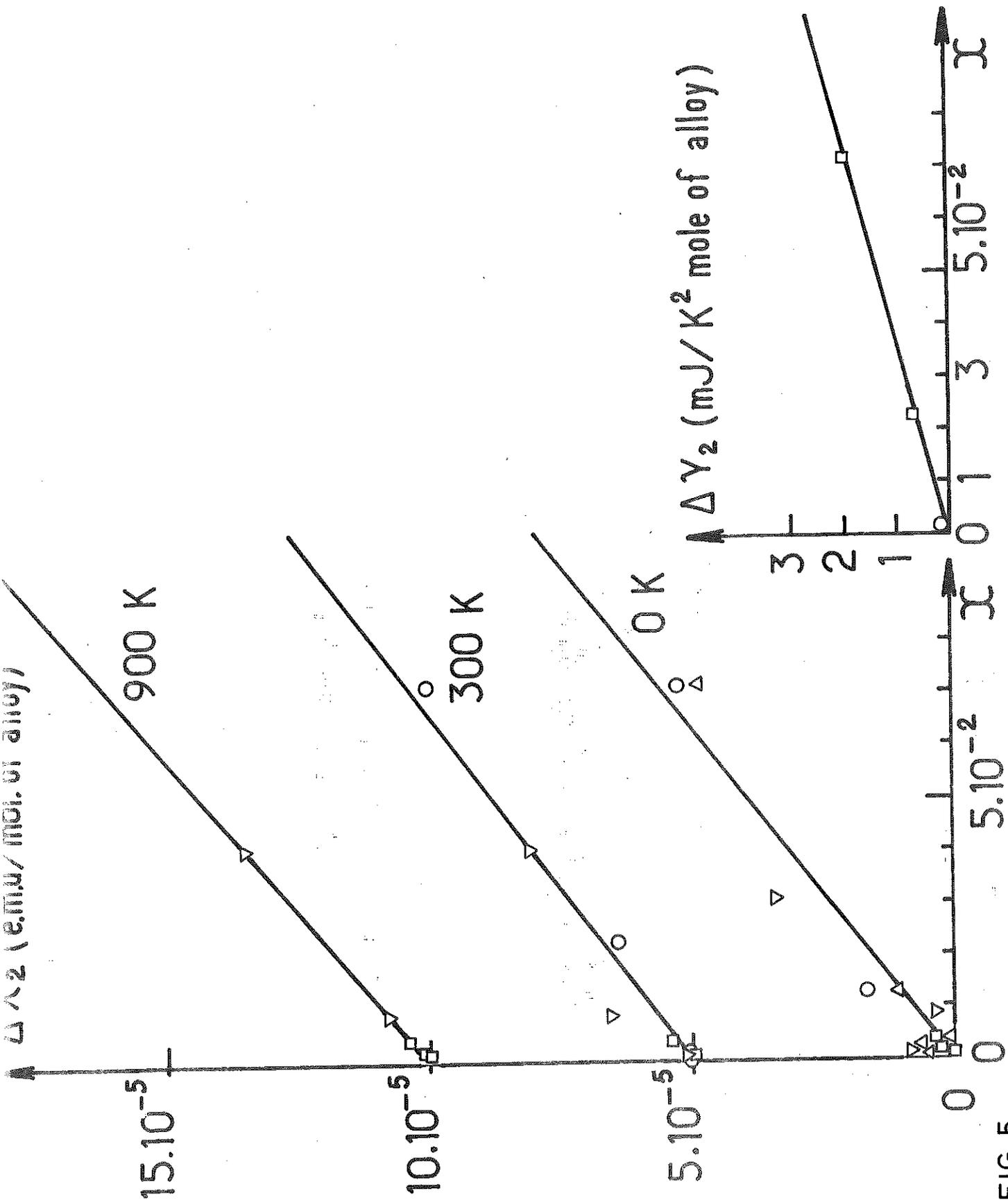


FIG. 5

II - 2 - 2 - ALLIAGES Au - Ti

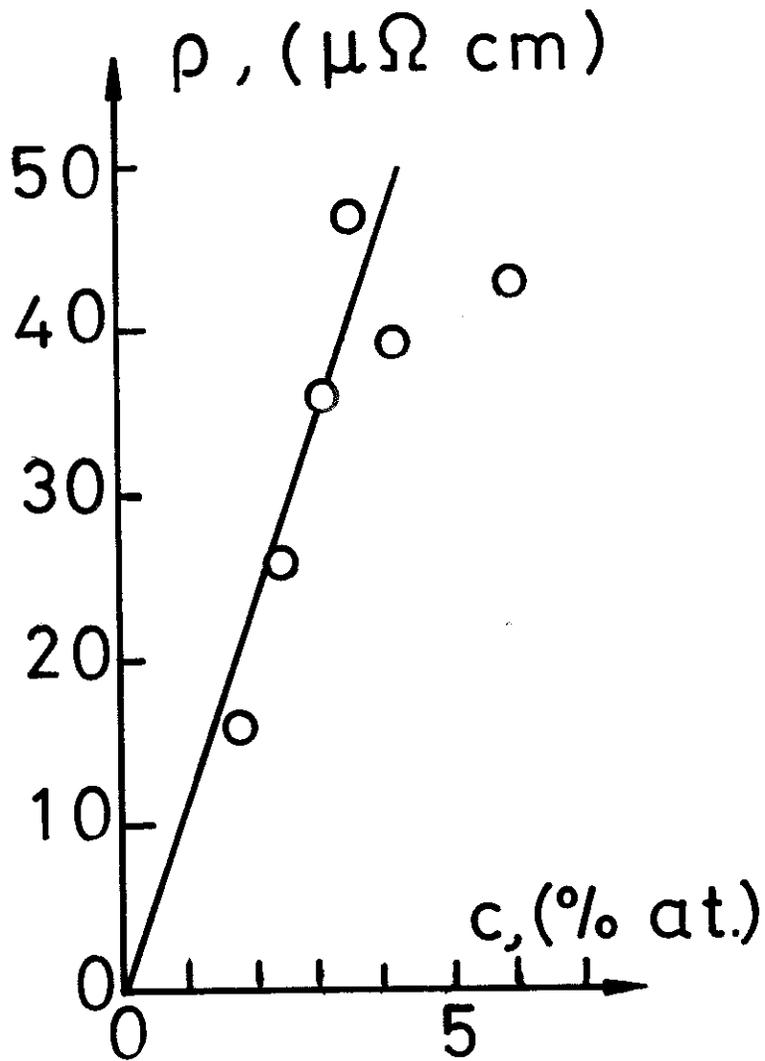
Les alliages Au-Ti et Au-Ti-Fe ont été préparés par la section métallurgique du laboratoire. Sur le Tableau I, on trouvera les valeurs des concentrations avec l'indication du procédé de fabrication et des traitements thermiques. Les échantillons se présentent sous forme de cylindres de 7 mm de diamètre et d'une longueur de 20 mm.

II - 2 - 2 - 1 - RESISTIVITE

Nous avons mesuré la résistivité des échantillons massifs par une méthode 4 fils à 4,2 K, 78 K et 300 K.

La résistivité ρ additionnelle est de l'ordre de 10 $\mu\Omega\text{cm}$ par % at. de Ti dans l'Au, fig.(30). Les échantillons présentent des défauts de surface (présence de trous), nous n'avons pas pu déterminer le facteur géométrique l/S avec une grande précision. La mesure de ρ est donc entachée d'une erreur importante de 10 à 20 %.

FIGURE 30



T A B L E A U I

Liages % at.	Mesures magnétiques	Matériau de base	Préparation	Recuit	Trempe	Résistivité ρ ($\mu\Omega.cm$)	
Ti 1.8	Tissier	Au: Johnson- Matthey	Fusion sous vide: 4 h à 1200 °C puis, Retournement du lingot 2ème fusion: 4h à 1200°C	3 h à 980 °C	à l'huile	16.1	
Ti 2.4						25.6	
Ti 3.1						36.5	
Ti 3.6		Tissier	Ti: M.R.C.	Retournement du lingot 2ème fusion: 4h à 1200°C	sous vide	980 °C	47.3
Ti 4.2		Tissier					39.4
Ti 6							42.5
Ti Fe 2.4 0.05		Au: Johnson- Matthey	Fusion sous vide: 4 h à 1200 °C puis, retournement du lingot 2ème fusion: 4h à 1200°C	3 h à 980°C	à l'huile		
Ti Fe 3.6 0.05							
Ti Fe 4.2 0.05							
Ti Fe 1.8 0.02		Ti: M.R.C.	retournement du lingot 2ème fusion: 4h à 1200°C	sous vide	980 °C		
Ti Fe 3.1 0.02							

II-2-2-2- SUSCEPTIBILITE

Les premières mesures de susceptibilité ont été effectuées par VOGT et al (16) au-dessus de 77 K. La susceptibilité $\Delta\chi$ dépend peu de la température dans l'intervalle 77 K - 500 K. $\Delta\chi$ croît linéairement avec la concentration de titane dans l'intervalle de concentration 1 % at. - 7 % at. Les mesures de TISSIER effectuées sur deux alliages (2,4 % et 4,2 at. %) concordent avec les résultats de VOGT fig. (31). On a porté les résultats dans un diagramme $\Delta\chi = f(c)$, et $\Delta\chi_2$ (réduit) = $f(c)$. $\Delta\chi$ et Δ_2 sont définis par :

$$\Delta\chi = \chi_{\text{alliage}} - \chi_{\text{oz}} ,$$

$$\Delta\chi_2 = \frac{\Delta\chi}{\frac{2(2L+1)\mu_B^2 N}{\pi k_B}} .$$

La densité d'états renforcée $n_X^*(E_f)$ est reliée à $\Delta\chi$ par la relation

$$\Delta\chi = N \mu_B^2 n_X^*(E_f) .$$

(susceptibilité paramagnétique des électrons)

$$n_X^*(E_f) \approx 10 \text{ eV}^{-1} .$$

La température de fluctuation T_f est reliée à la susceptibilité $\Delta\chi$ par la relation :

$$\Delta\chi = \frac{2(2L+1)\mu_B^2 N}{\pi k_B T_f} \quad (\text{théorie L. S. F.})$$

La température de fluctuation est de l'ordre de 5 000 K.

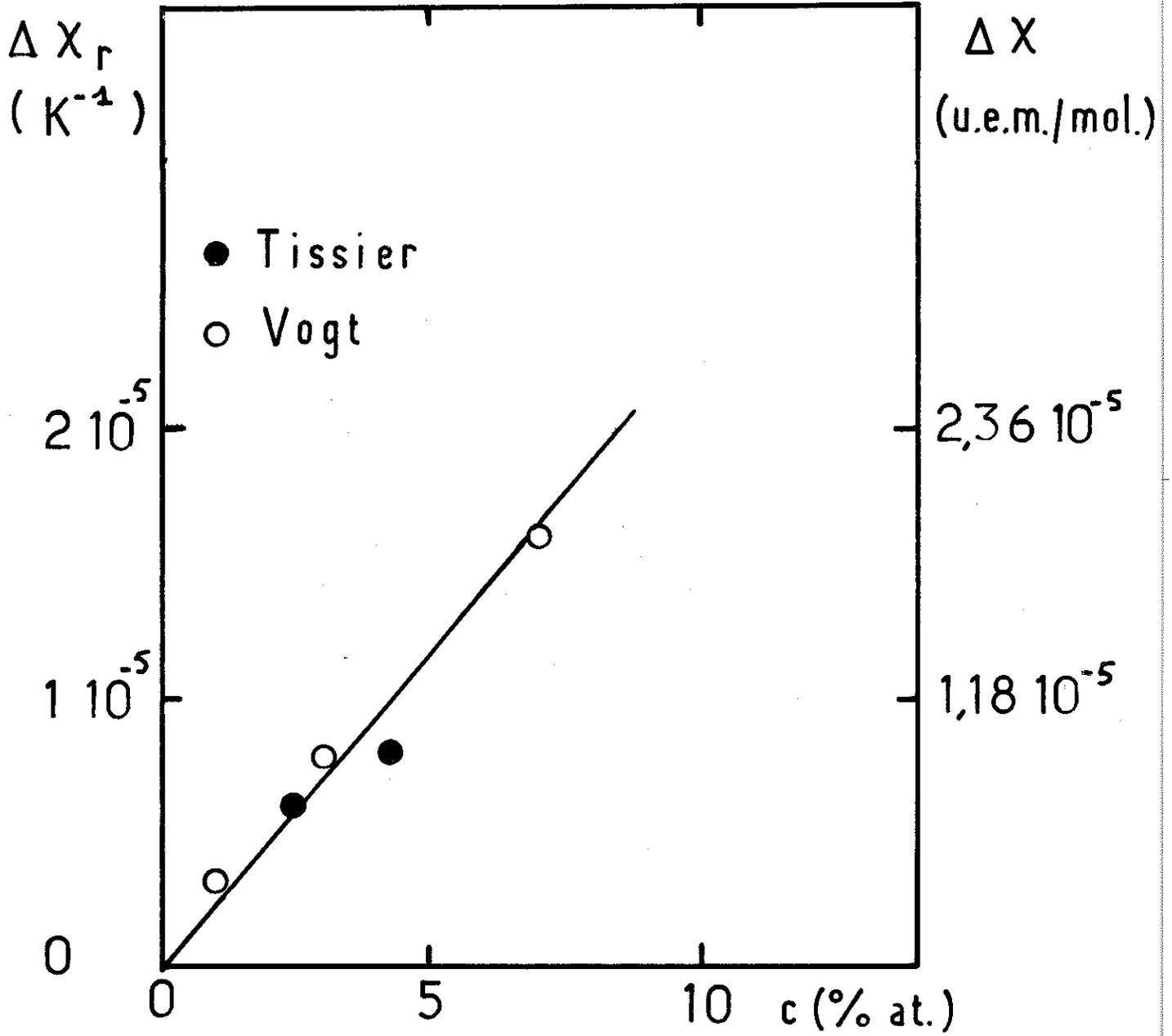


FIGURE 31

II - 2-2-3 - CHALEUR SPECIFIQUE

On a porté les valeurs de la chaleur spécifique dans un diagramme $\frac{C}{T} = f(T^2)$ fig.(32). Les droites obtenues sont sensiblement parallèles.

A partir d'une certaine température, les courbes passent en-dessous de l'or pur (phénomène observé par GOBRECHT et SOULETIE (17). D'une manière générale la chaleur spécifique diminue lorsque la concentration en Ti augmente.

a) - Chaleur spécifique électronique

On a porté sur la figure (33) l'accroissement du terme électronique γ en fonction de la concentration en Ti. On explique difficilement la décroissance du $\Delta\gamma$ observée sur la fig. (33). En effet, on observe un effet à une impureté sur la susceptibilité, on s'attendrait donc à une augmentation linéaire de $\Delta\gamma$ en fonction de c.

On ne peut expliquer la décroissance du $\Delta\gamma$ que par la présence de précipités non solubilisés.

La densité d'états renforcée $\eta_{\gamma}^*(Ef)$ est calculée à partir du $\Delta\gamma$ obtenu pour l'alliage le plus dilué en Ti (1 % at.). $\Delta\gamma$ et $\eta_{\gamma}^*(Ef)$ sont reliés par la relation :

$$\Delta\gamma = \frac{\pi^2 k^2}{3} \eta_{\gamma}^*(Ef) \quad (\text{gaz d'électrons})$$

$$\eta_{\gamma}^*(Ef) \approx 17 \text{ eV}^{-1} .$$

100 / (100 - x)

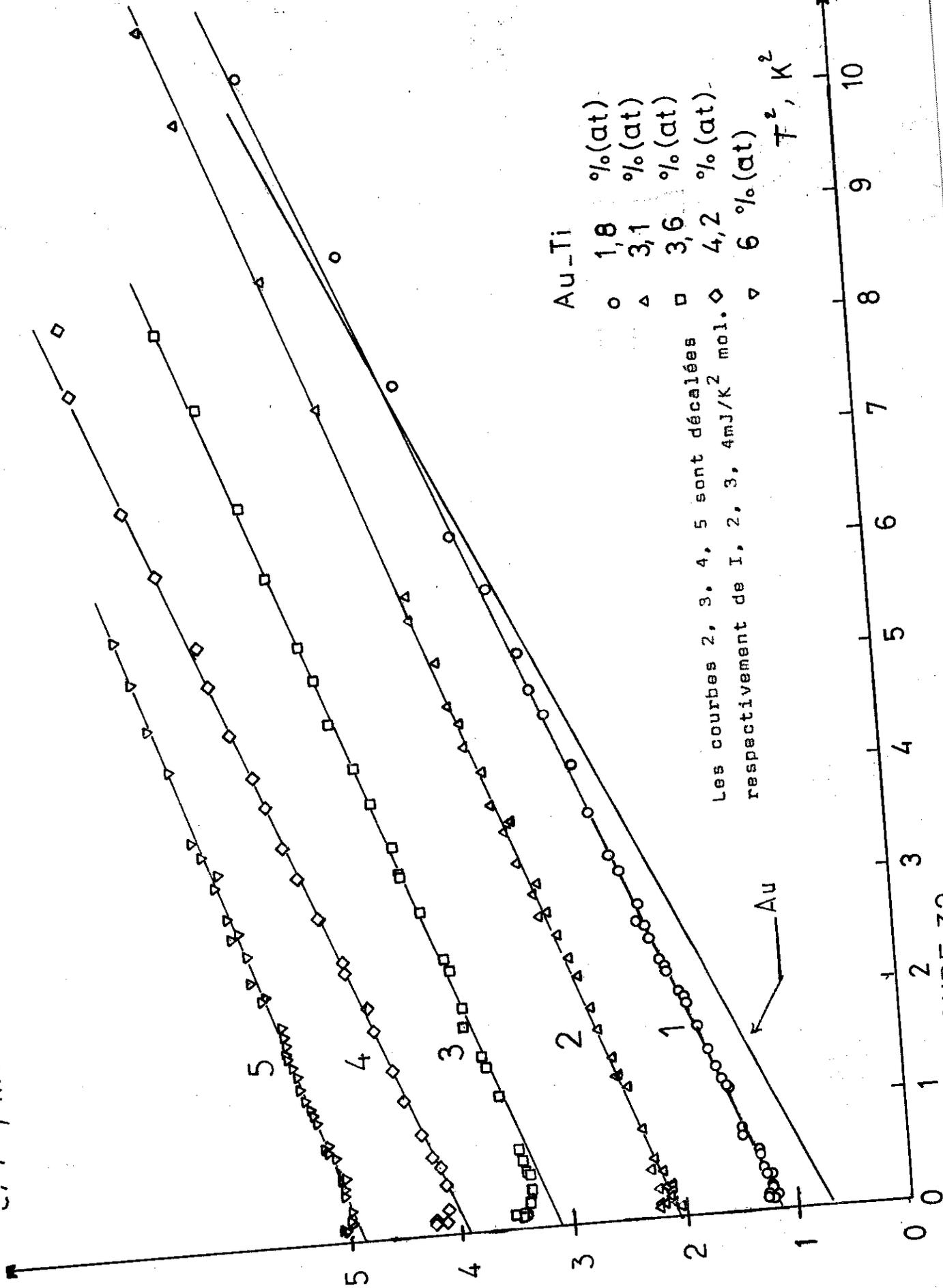


FIGURE 32

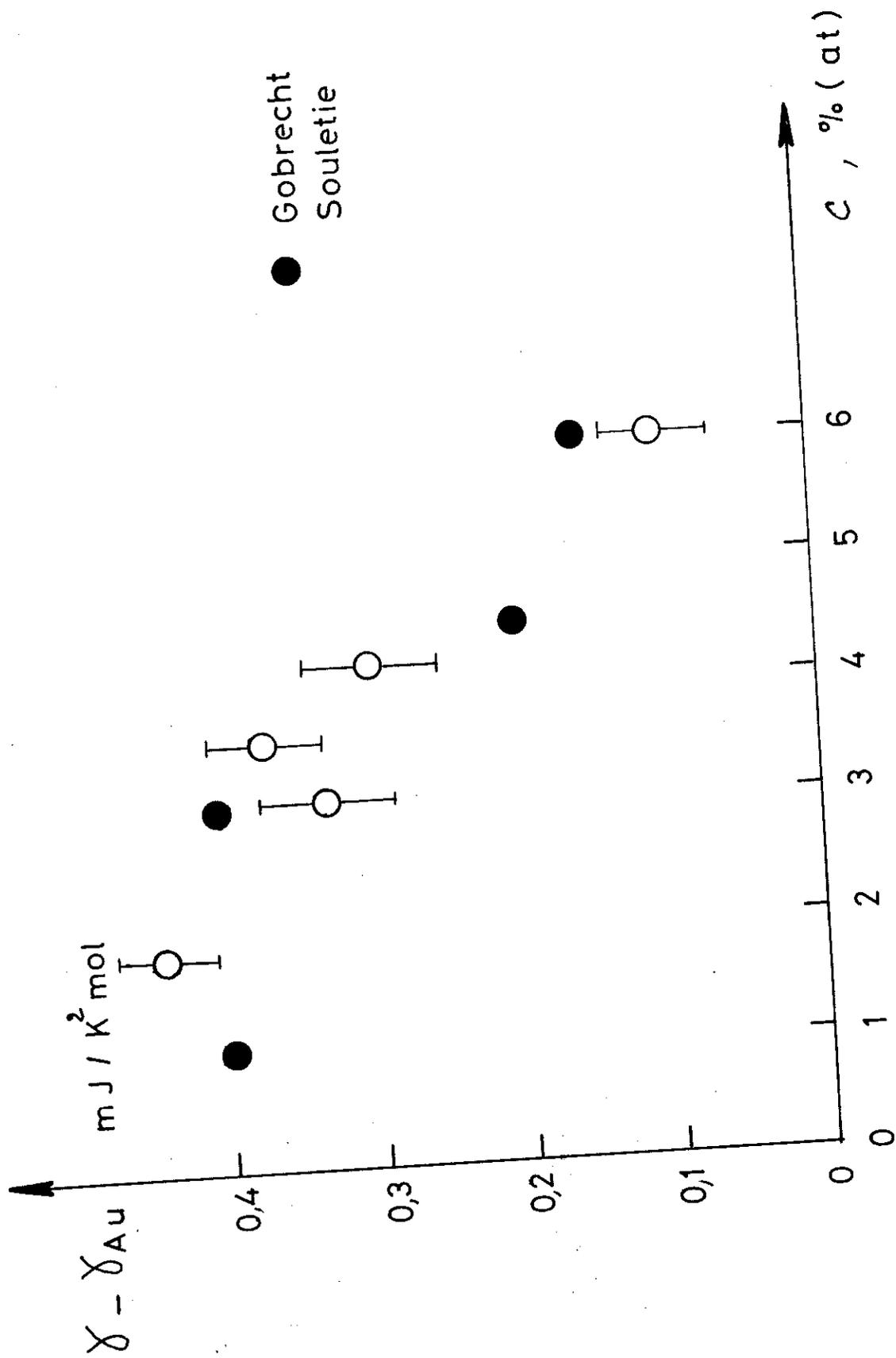


FIGURE 33

Le facteur ξ est défini dans la théorie L.S.F. par

$$\xi = \frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dc} / \frac{1}{X} \frac{dX}{dc} = \frac{n_{\gamma}^*(E_f)}{n_X^*(E_f)}$$

ξ est de l'ordre de 1,7.

La valeur de ξ prévue par la théorie L.S.F. pour un faible couplage de HUND (et température de fluctuation élevée), est 1,5.

On peut admettre une assez bonne concordance mais néanmoins il reste à résoudre le problème métallurgique (non linéarité de $\Delta\gamma$ en fonction de c).

b) - Problèmes métallurgiques

La méthode d'élaboration et le traitement thermique des alliages Au-Ti sont indiqués dans le Tableau I. La résistivité additionnelle ρ est de l'ordre de $10 \mu\Omega \text{ cm} / \% \text{ at. de titane}$ dans l'or pour les alliages de concentration inférieure à 4 % at. Pour les alliages plus concentrés la résistivité est sensiblement constante et est de l'ordre de $40 \mu\Omega \text{ cm}$.

A partir de ρ on pourrait conclure que le titane est en solution solide pour les concentrations inférieures à 4 % at. .

La variation linéaire de la susceptibilité avec la concentration de Ti ne permet pas d'affirmer que le Ti est totalement dissout dans l'Au. En effet, d'après les mesures de VOGT al (16), le Ti en solution dans l'Au a une susceptibilité proche

- 8 -

de celle du Ti massif. La susceptibilité additionnelle de l'alliage est toujours proportionnelle à la concentration de Ti même dans le cas où le Ti n'est pas complètement dissout dans l'Au.

L'inhomogénéité d'un échantillon peut être détectée par contre par des mesures d'aimantation (lors du centrage de l'échantillon). Ainsi l'alliage Au-Ti 3,6 % at. est inhomogène et n'a pas pu être mesuré à 1,2 K.

Les mesures d'aimantation ont permis de détecter la présence d'impuretés magnétiques (≈ 50 ppm). Ces impuretés introduisent une erreur dans la détermination du γ et du β . A partir des résultats obtenus sur les alliages Au-Ti-Fe 0,02 % at. la contribution de 50 ppm de Fe à la chaleur spécifique est de l'ordre de $0,05 \text{ m J / K mol}$ entre 0,3 K et 2 K. L'erreur sur γ , dans le diagramme $\frac{C}{T} = f(T^2)$, est comprise entre $+ 0,05 \text{ m J / K}^2 \text{ mol}$ et $+ 0,1 \text{ m J / K}^2 \text{ mol}$. L'erreur sur β est de l'ordre de $- 3 \cdot 10^{-2} \text{ m J / K}^4 \text{ mol}$. Il est donc exclu de rattacher les variations de γ ($\frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dc} \approx 4$) et de β ($\frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dc} \approx 5$) observées expérimentalement à la présence d'impuretés magnétiques (Fe ou Mn) dans les alliages.

La diminution de chaleur spécifique ($C(\text{alliage})$) inférieure à $C(\text{O}_2)$ ne peut être expliquée que par la présence de précipités non solubilisés de Ti ou de clusters d'Au₄-Ti. Une étude de la chaleur spécifique en fonction du traitement thermique subi par l'échantillon expliquerait peut-être la décroissance de $\Delta\gamma$.

c) - Terme de chaleur spécifique variant en T^3 .

Comme dans le système Au-V, la pente β des droites

$\frac{C}{T} = f(T^2)$ décroît lorsque la concentration c augmente, fig. (34). La température de DEBYE Θ_D calculée à partir de β , $\Theta_D \approx \beta^{-1/3}$, croît linéairement avec c en première approximation. Les Θ_D semblent se placer sur la droite qui joint le Θ_D de l'Au (162 K) et le Θ_D du Ti (429 K).

Dans le système Cu-Ni, Θ_D varie aussi linéairement avec la concentration de Ni (entre 0 % et 70 % at.) (18).

d) - Comparaison avec le système Pd-Ni

La variation thermique du terme électronique prévue par la théorie L.S.F. s'écrit en première approximation :

$$\Delta\gamma \approx \Delta\gamma(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_f} \right)^2 \right] \quad (1)$$

avec T_f = température de fluctuation.

On observe très nettement la variation thermique du $\Delta\gamma$ sur le système Pd-Ni (19) pour des concentrations inférieures à 2 %. On sépare nettement les différentes contributions à la chaleur spécifique C :

$$\frac{C}{T} = \gamma_{Pd}(0) \left[1 + \frac{\Delta\gamma(0)}{\gamma_{Pd}(0)} \right] + \beta T^2 \quad (2)$$

avec

$$\beta = \beta_{Pd} - \Delta\beta \quad \text{et} \quad \Delta\beta = \frac{\Delta\gamma(0)}{\gamma_{Pd-Ni}(0)} \left(\frac{1}{T_f} \right)^2.$$

La température de fluctuation du système Pd-Ni est de l'ordre de 20 K.

- 57 -

On a porté sur la figure (35) les valeurs de Θ_D^* (température de DEBYE apparente) calculées à partir de β / $\Theta_D^* \approx \beta^{-1/3}$.

Pour les systèmes Au-Ti et Au-V les relations (2)

donnent :

$$\left(\frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dc} \right)_{\text{Au-Ti}} \approx \frac{\Delta\gamma^{(0)}_{\text{Au-Ti}}}{\Delta\gamma^{(0)}_{\text{Pd-Ni}}} \left(\frac{T_f^{\text{Pd-Ni}}}{T_f^{\text{Au-Ti}}} \right)^2 \left(\frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dc} \right)_{\text{Pd-Ni}} \approx 10^{-4}$$

et

$$\left(\frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dc} \right)_{\text{Au-V}} \approx \frac{\Delta\gamma^{(0)}_{\text{Au-V}}}{\Delta\gamma^{(0)}_{\text{Pd-Ni}}} \left(\frac{T_f^{\text{Pd-Ni}}}{T_f^{\text{Au-V}}} \right)^2 \left(\frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dc} \right)_{\text{Pd-Ni}} \approx 10^{-2}$$

La variation expérimentale $\frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dc}$ observée sur les systèmes Au-Ti et Au-V est de l'ordre de 4. Les rapports entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées sont de l'ordre de 10^2 et 10^4 .

Il est donc exclu, pour les systèmes Au-Ti et Au-V, d'expliquer la diminution du β par la diminution du terme électronique $\Delta\gamma$.

e) - Effet de masse

Le défaut de masse des impuretés de Ti(V) entraîne une variation $\Delta\beta$ du terme en T^3 de la chaleur spécifique C.

Le défaut de masse $\Delta m = m_{\text{Ti(V)}} - m_{\text{Au}}$ entraîne la variation $\Delta\beta$:

$$\Delta\beta \approx \frac{3}{2} \frac{\Delta m}{m_{\text{Au}}} \beta_{\text{Au}}^3$$

- 32 -

La variation de la température de DEBYE correspondante est :

$$\Delta \theta \approx - \frac{1}{2} \theta_{Au} \frac{\Delta m}{m} c .$$

Le défaut de masse $\left| \frac{\Delta m}{m} \right|$ pour les deux systèmes Au-Ti et Au-V est de l'ordre de 0,5 .

La variation de β est :

$$\frac{1}{\beta} \frac{d\beta}{dc} \approx - 0,7 .$$

Le défaut de masse entraîne une diminution de du même ordre de grandeur que celle qui est observée expérimentalement. En fait on ne peut pas expliquer la variation de β uniquement par le défaut de masse des impuretés car l'énergie de cohésion de l'or est modifiée par la présence d'électrons d .

En conclusion, la diminution des pentes des droites $\frac{C}{T} = f(T^2)$ résulte d'une diminution de la chaleur spécifique du réseau. Il est exclu d'attribuer cette diminution à la variation thermique de $\Delta \gamma$ prévue par la théorie L.S.F.

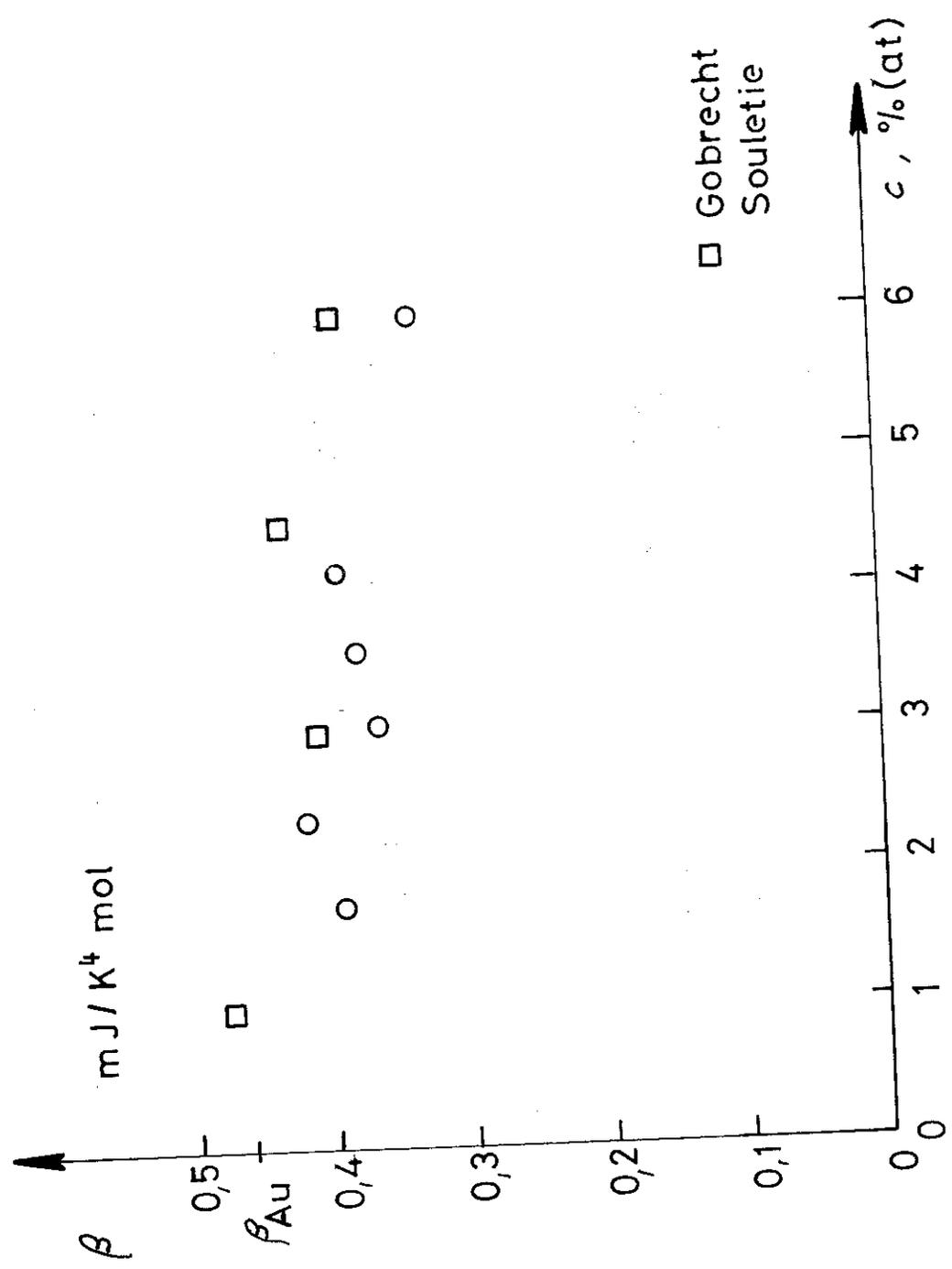


FIGURE 34

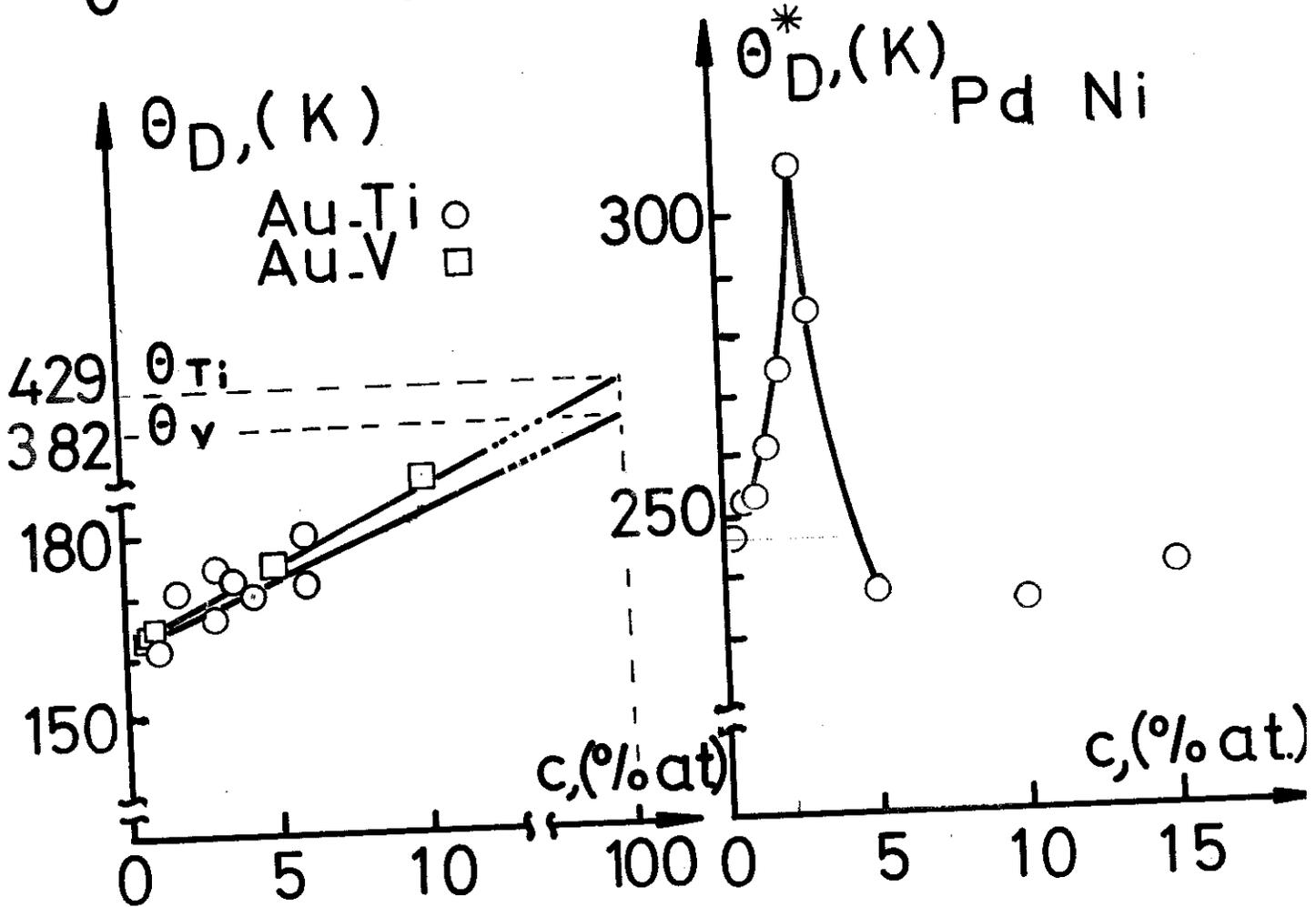
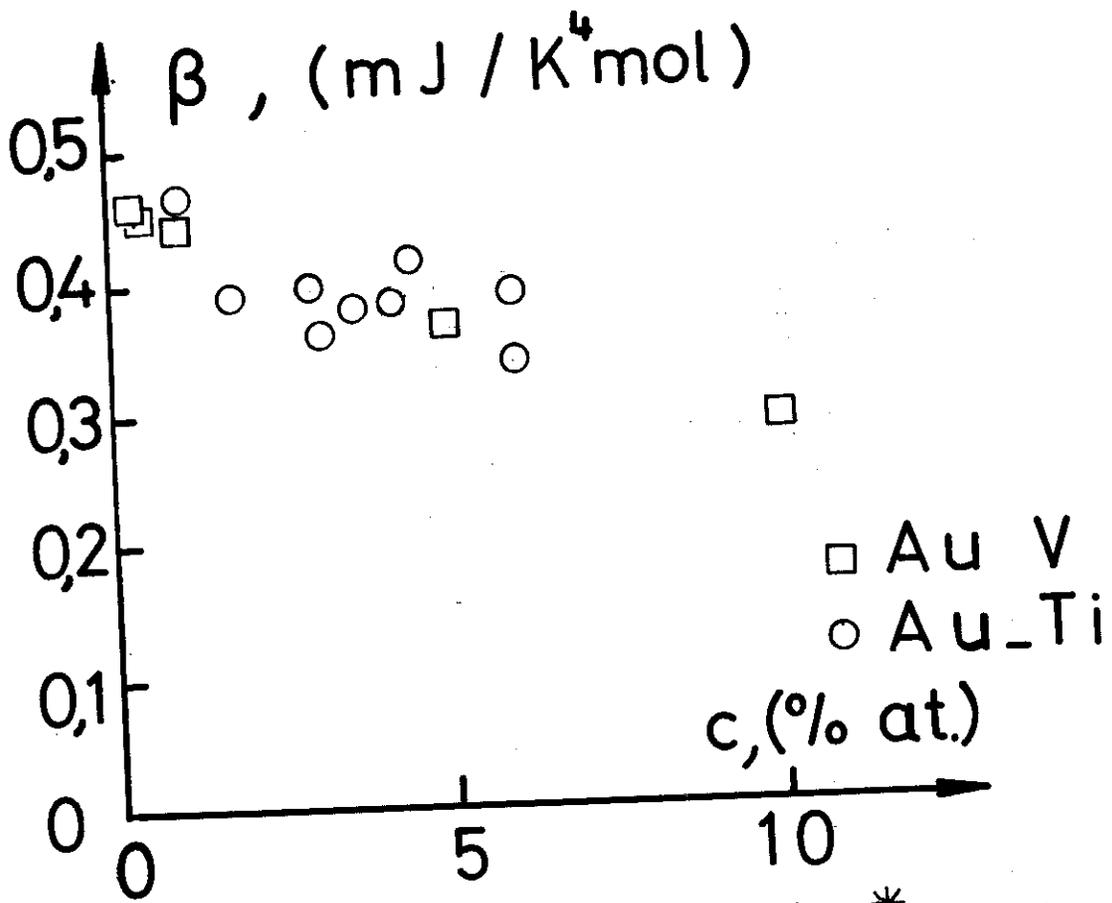


FIGURE 35

II.2.3 - Au - Ti - Fe

II-2-3-1- RAPPEL DES PROPRIETES DES SYSTEMES Au-Fe ET Au-Ti-Fe DE CONCENTRATION 0,01 % at.

Pour les concentrations supérieures à 0,1 % at., les propriétés des Au-Fe sont caractéristiques d'une interaction R.K.K.Y. entre les impuretés de Fe de la forme :

$$\frac{C_{01} (2k_F z + \varphi)}{(k_F z)^3}$$

Dans un modèle de champ moléculaire on introduit une distribution P(H) du champ moléculaire, P(H) dH est la probabilité de trouver le champ compris entre H et H + dH sur un site. c P(H) est une fonction de H/c

$$c P(H) = f\left(\frac{H}{c}\right).$$

On obtient (ref. 17) :

$$\frac{\Delta C}{c} = f\left(\frac{T}{c}\right).$$

$\frac{\Delta C}{c} = f\left(\frac{T}{c}\right)$ est une courbe unique pour tous les alliages Au-Fe.

Aux basses températures la chaleur spécifique est approximativement linéaire en T, la pente $\alpha = \frac{\Delta C}{T}$ est indépendante de c. (ref. 17).

La présence d'impuretés de Ti dans un alliage Au-Fe diminue le libre parcours moyen des électrons de conduction. l'interaction RKKY est atténuée par un facteur $\exp\left(-\frac{r}{\Lambda}\right)$. Λ est le libre parcours moyen des électrons de conduction.

SOULETIE (17) a montré qu'aux faibles concentrations $c < 1 \%$ at. $P(H=0)$ n'est fonction que de $\frac{Rc}{\Lambda}$. Rc est le rayon de la sphère de corrélation contenant en moyenne 2,9 impuretés en plus de l'impureté origine, $Rc = 0,514 c^{-1/3} d$ (d = paramètre du réseau).

Aux basses températures la chaleur spécifique ΔC est approximativement une fonction linéaire de T .

$$\Delta C = \alpha T$$

La pente α est fonction uniquement de $\frac{Rc}{\Lambda}$. Pour une même valeur de $\frac{Rc}{\Lambda}$, $\frac{\Delta C}{c}(T)$ est fonction uniquement de $\frac{T}{c}$.

Lorsque $\frac{Rc}{\Lambda}$ est inférieur à 1 et $c > 0,1 \%$ at., les résultats expérimentaux sont en bon accord avec la théorie. Lorsqu'on diminue la concentration de Fe ($c = 0,1 \%$ at.) on observe un désaccord entre les résultats expérimentaux et la théorie.

II.2-3-2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX (chaleur spécifique)

Les échantillons d'Au-Ti-Fe ont été préparés par la Section Métallurgique du Laboratoire. Ils sont cylindriques (\varnothing 7 mm, L. 20 mm), ils représentent environ 0,1 mole. Sur le Tableau I, p. 82 on trouvera les valeurs des concentrations nominales et l'indication du procédé de fabrication et des traitements thermiques.

Sur les figures (36) (37) (38) (39) (40) on a porté les résultats dans un diagramme $C = f(T)$.

La dispersion expérimentale observée pour les alliages de concentration 0,05 % at. de Fe est de l'ordre de 5 % à 6 % puis elle diminue à plus haute température. On a effectué 2 séries de mesures indépendantes sur les alliages de plus faible concentration en Fe (0,02 % at.). L'écart sur C est de l'ordre de 7 % à 10 % à 0,3 K, il est nettement plus faible à $T > 1$ K. L'écart systématique entre les 2 séries de mesures provient d'une erreur d'étalonnage.

Sur la figure (40b) on a porté l'ensemble des courbes $C = f(T)$. Ces courbes sont sensiblement confondues à la dispersion expérimentale près, la courbe de l'Au-Ti-Fe est plus haute l'écart est de l'ordre de 8 %.
2,4 0,05

Sur la figure (41) on a tracé les valeurs

$$\Delta C = C_{\text{Au-Ti-Fe}} - C_{\text{Au-Ti}} \quad \Delta C \text{ varie peu entre } 0,3 \text{ K et } 2 \text{ K.}$$

En première approximation ΔC est proportionnel à la concentration de Fe.

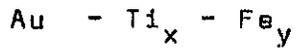
- Calcul de R_c / Λ

$\frac{R_c}{\Lambda}$ est relié à la résistivité ρ et à la concentration c de Fe par la relation :

$$\frac{R_c}{\Lambda} = 2,5 \cdot 10^{-9} \rho \cdot c^{-1/3}$$

avec ρ en $\mu\Omega\text{cm}$ et c en at. %.

Le calcul de $\frac{R_c}{\Lambda}$ à partir des valeurs de ρ de SOULETIE conduit à :



x (% at.)	y (% at.)	R _c /Λ
1,8	0,02	0,91
2,4	0,05	0,91
3,1	0,02	1,56
3,6	0,05	1,35
4,2	0,05	1,58

On n'a pas mesuré la résistivité des alliages Au-Ti-Fe, mais si dans le calcul de R_c/Λ on utilise les valeurs de ρ obtenues pour les Au-Ti on trouve des R_c/Λ plus faibles de l'ordre de 20% (la différence provient de $\frac{d\rho}{dc}$ (mesuré) ≈ 10 μΩcm/at.% inférieur à $\frac{d\rho}{dc}$ (Souletie) ≈ 12 μΩcm/at.%).

II-2-3-2 DISCUSSION

On a porté les résultats obtenus dans les diagrammes ΔC/c = f(T) fig.(42) . Les ΔC des Au-Ti-Fe de concentration en Fe 0,05%at. et 0,02%at. varient peu entre 0,3K et 2K (la variation de C des alliages de concentration en Fe supérieure à 0,1%at. est nettement plus importante). On peut difficilement déterminer la position d'un maximum sur les figures (42) et (43). Pour T < 0,5 K, ΔC est proportionnel à la concentration de Fe (aux erreurs de mesures près).

Il serait intéressant d'étudier le comportement de la partie linéaire de ΔC , pour les faibles concentrations de Fe (0.05%at.) aux basses températures ($T \approx 0.1K$, $T/c \approx 2.5$). En fait, aux basses températures, la chaleur spécifique ΔC contient un terme hyperfin variant en T^{-2} du au couplage entre le moment quadropolaire de l'or et le gradient de champ électrique induit par le Ti. La concentration du Ti est élevée (1 %at.), le terme en T^{-2} est donc important en dessous de 0.3K et il est difficile de déterminer ΔC avec une bonne précision (thèse Thoulouze 20).

En conclusion, ΔC est proportionnel à la concentration de Fe en première approximation. Les mesures magnétiques (21) montrent que la susceptibilité initiale des alliages Au Fe de faible concentration ($c < 0.01$ %at.) est proportionnelle à la concentration en Fe.

En limitant le libre parcours moyen des électrons de conduction par des impuretés de Ti, on favorise l'apparition d'un effet à une impureté, pour des concentrations supérieures en Fe ($c < 0.1$ %at.). Il semble donc raisonnable de rattacher le comportement de la chaleur spécifique ΔC , pour $c = 0.02$ et 0.05 %at. à un effet à une impureté.

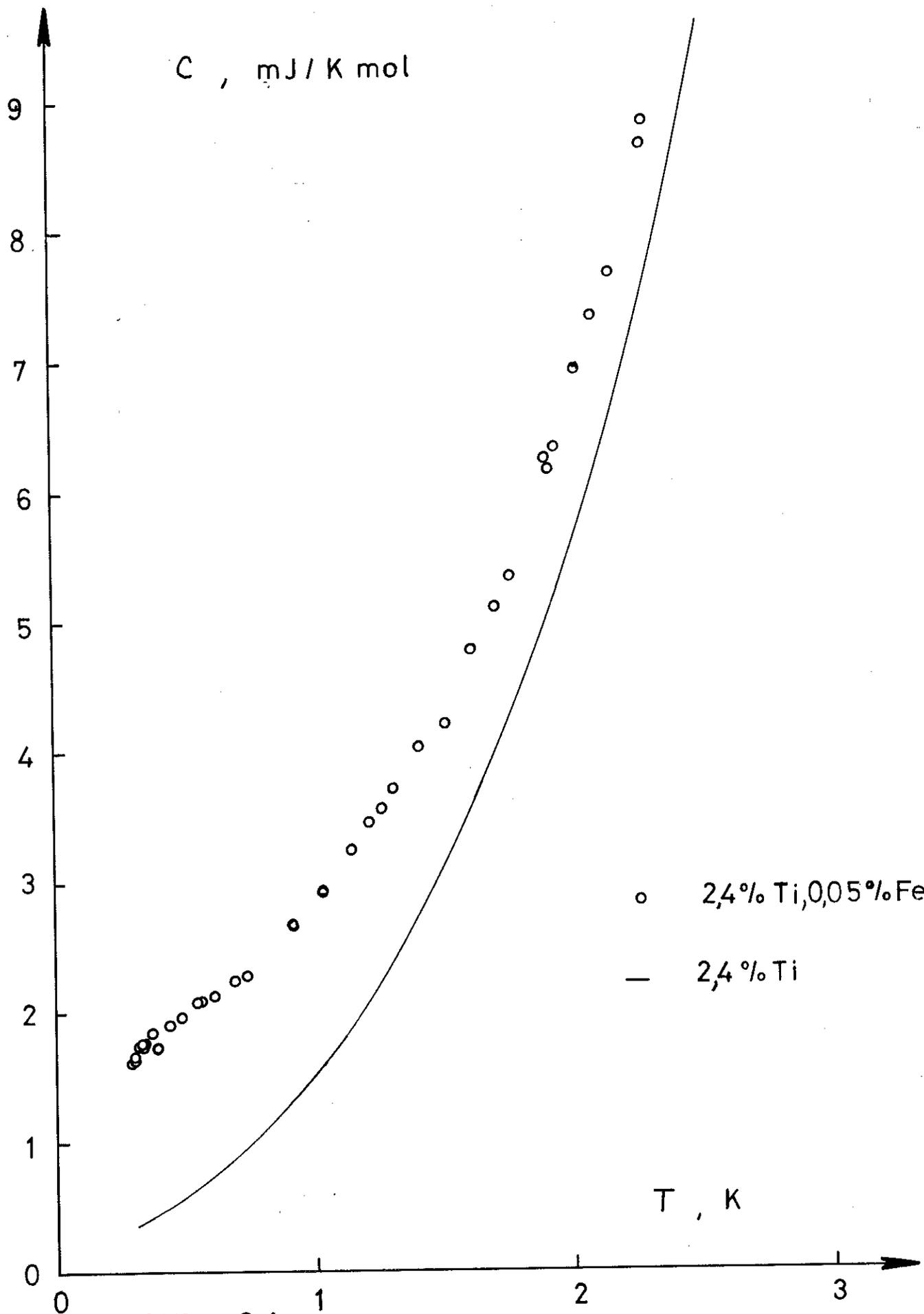


FIGURE 36

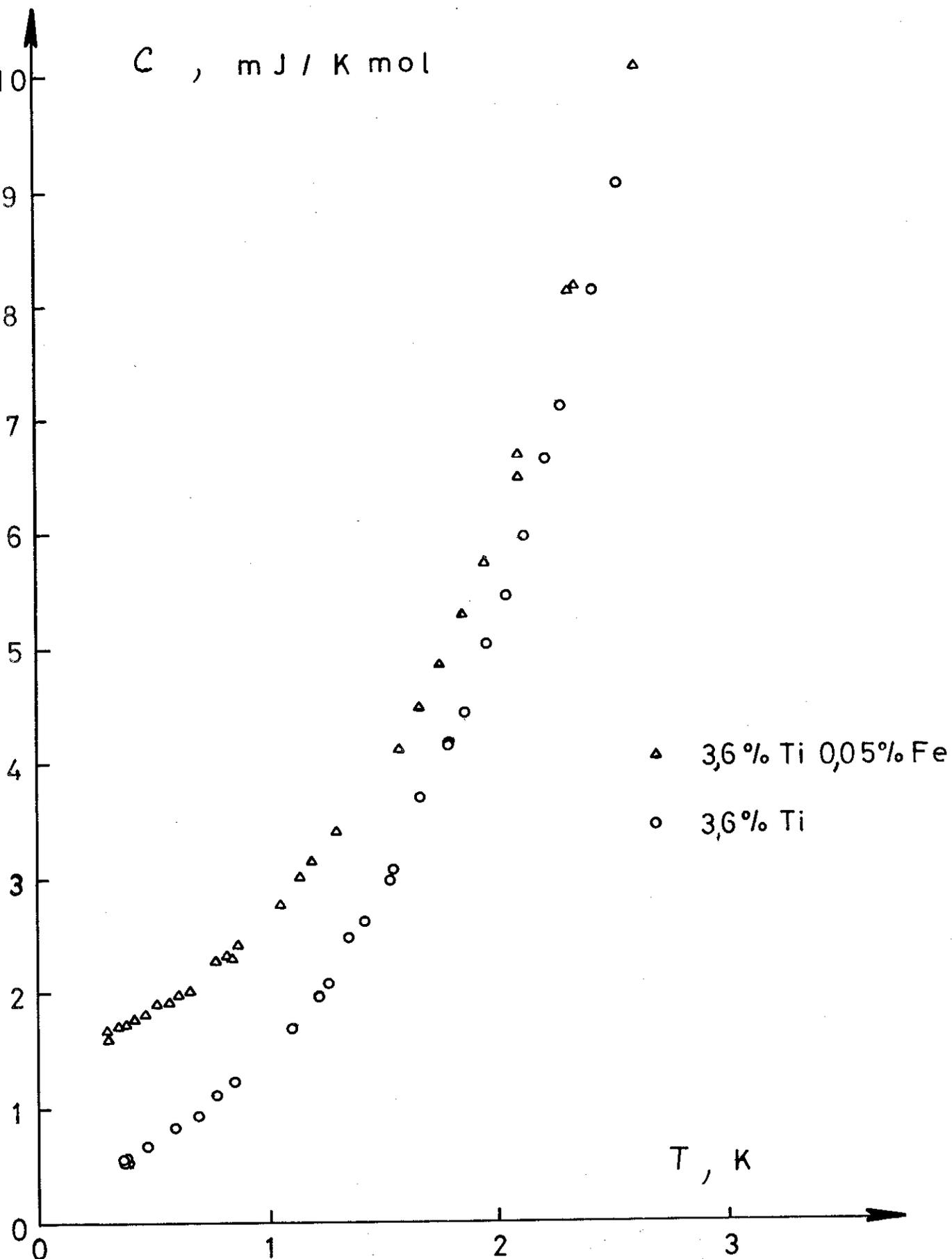


FIGURE 37

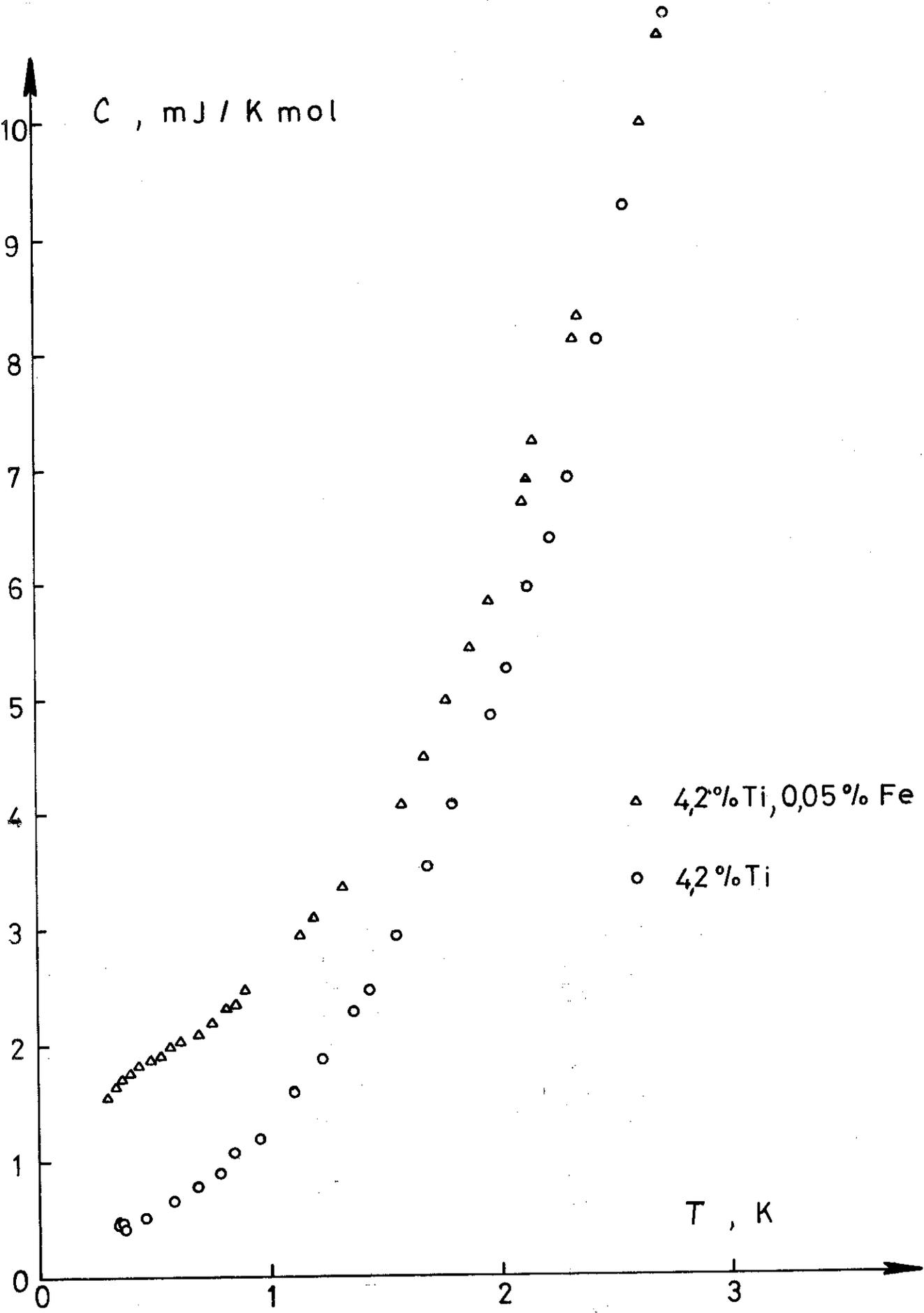


FIGURE 38

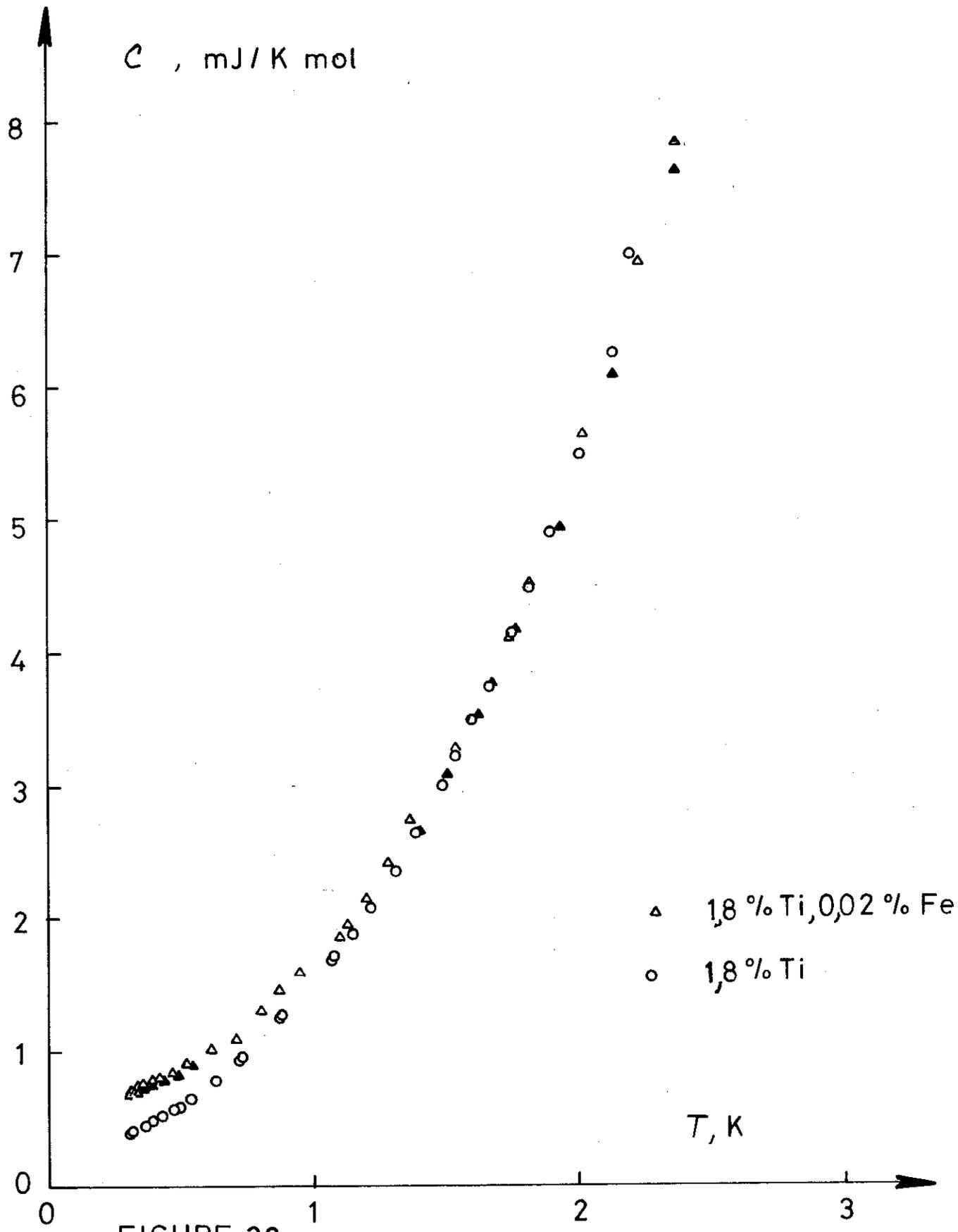


FIGURE 39

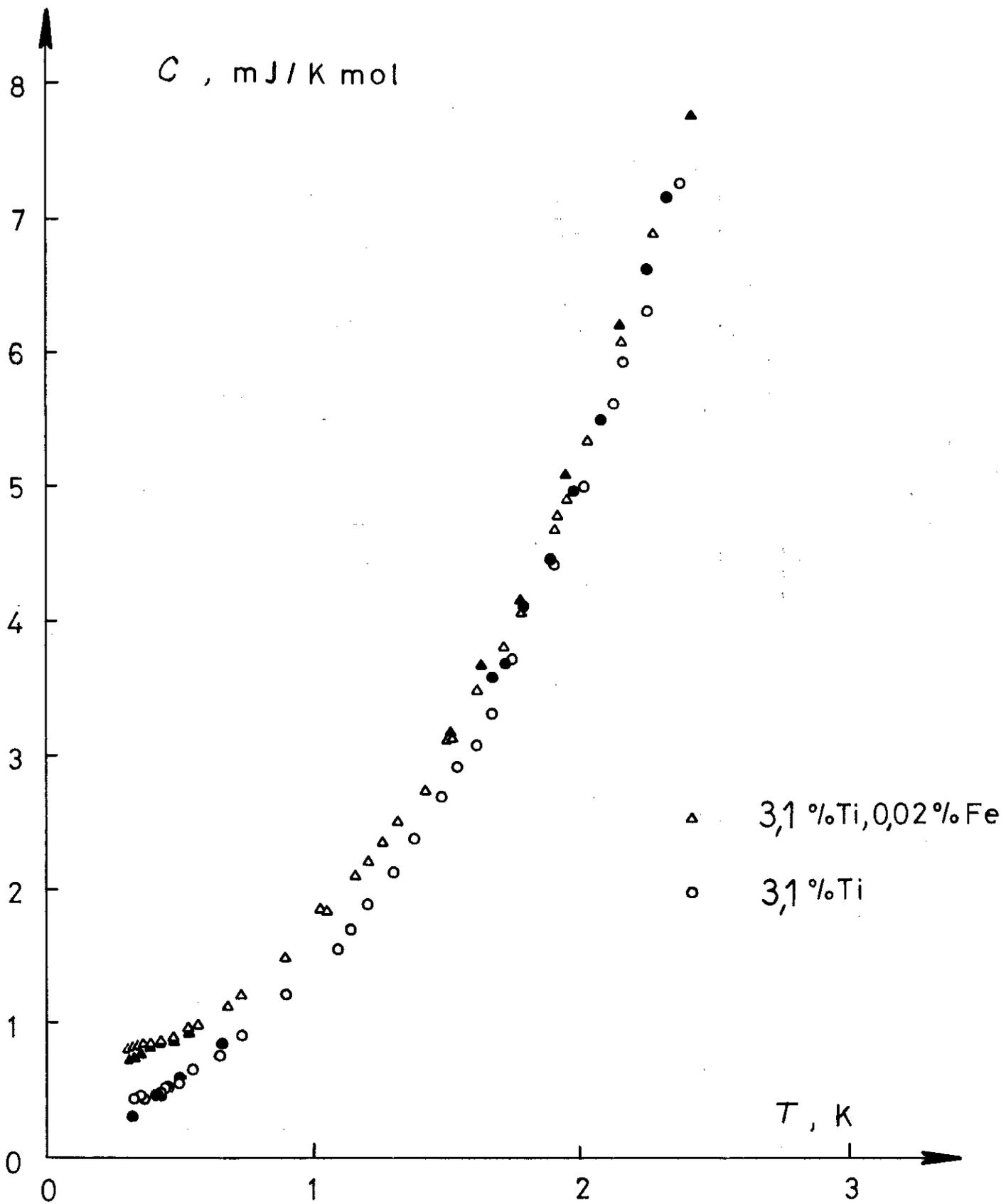


FIGURE 40

Fig. 40 b

C_p (mJ/K mol.)

$Au_xTi_yFe_z$

x, y (% at.)

x y
△ 2,4
□ 3,6 0,05
▽ 4,2

x y
○ 1,8
△ 3,1 0,02

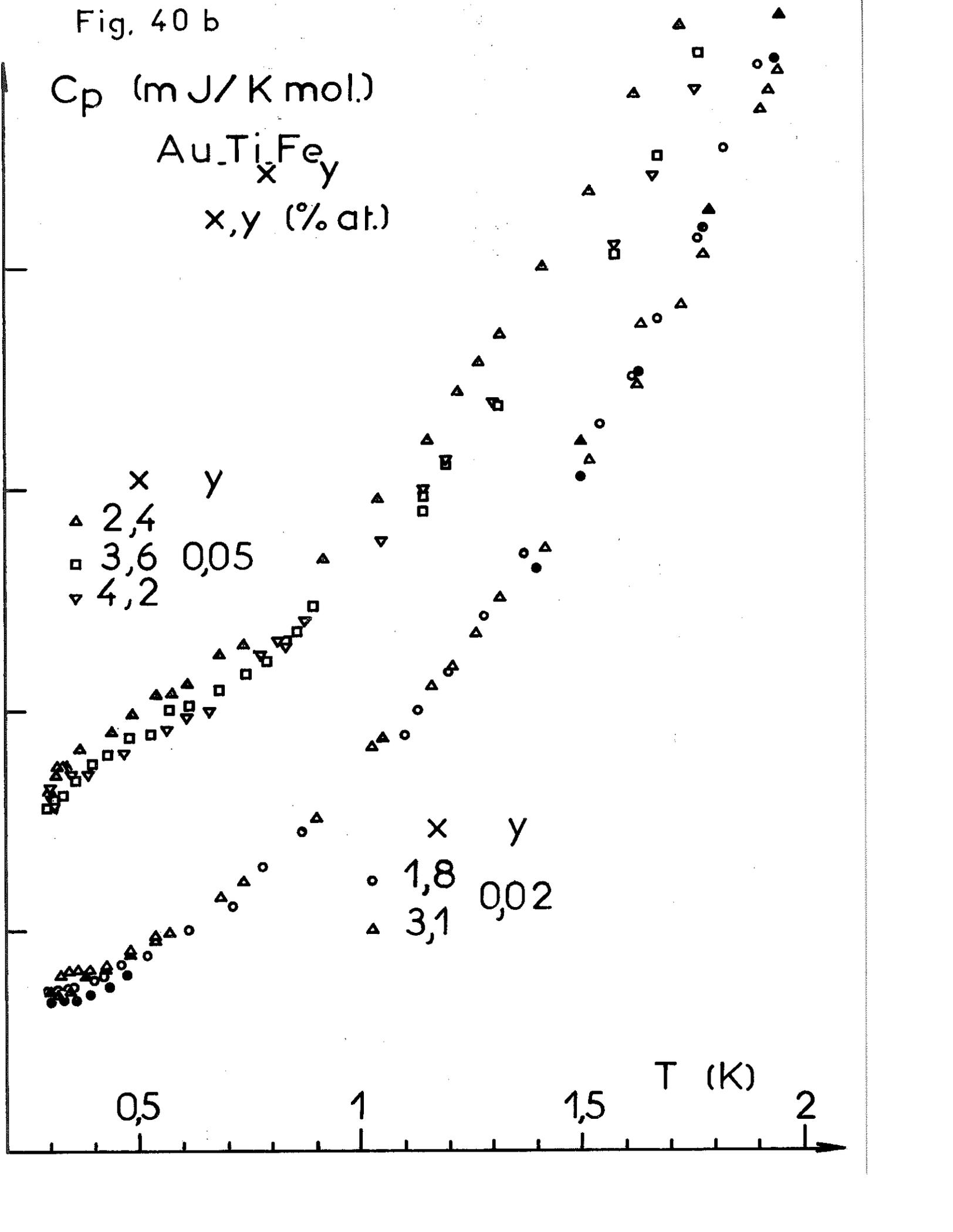
T (K)

0,5

1

1,5

2



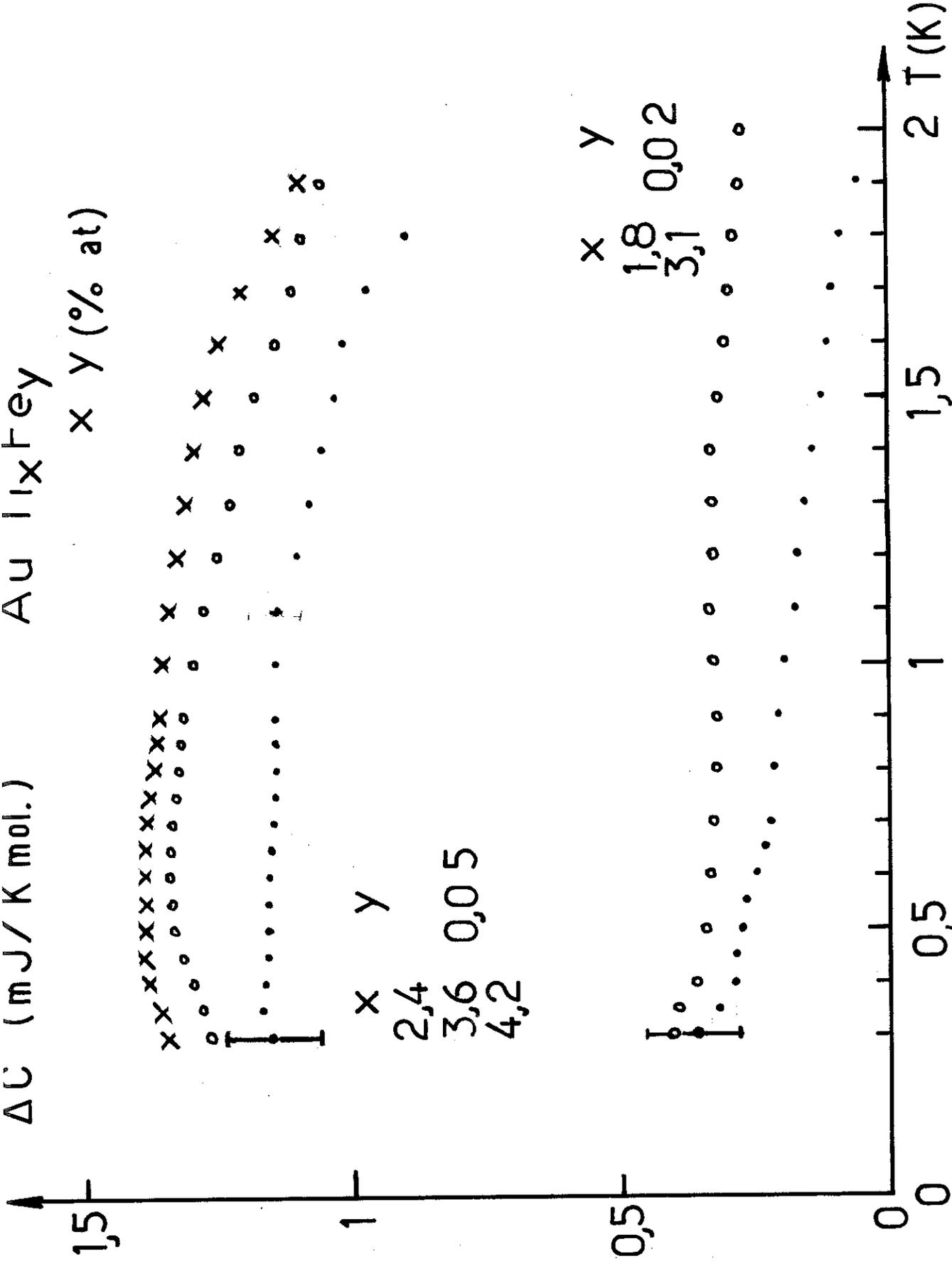


FIGURE 41

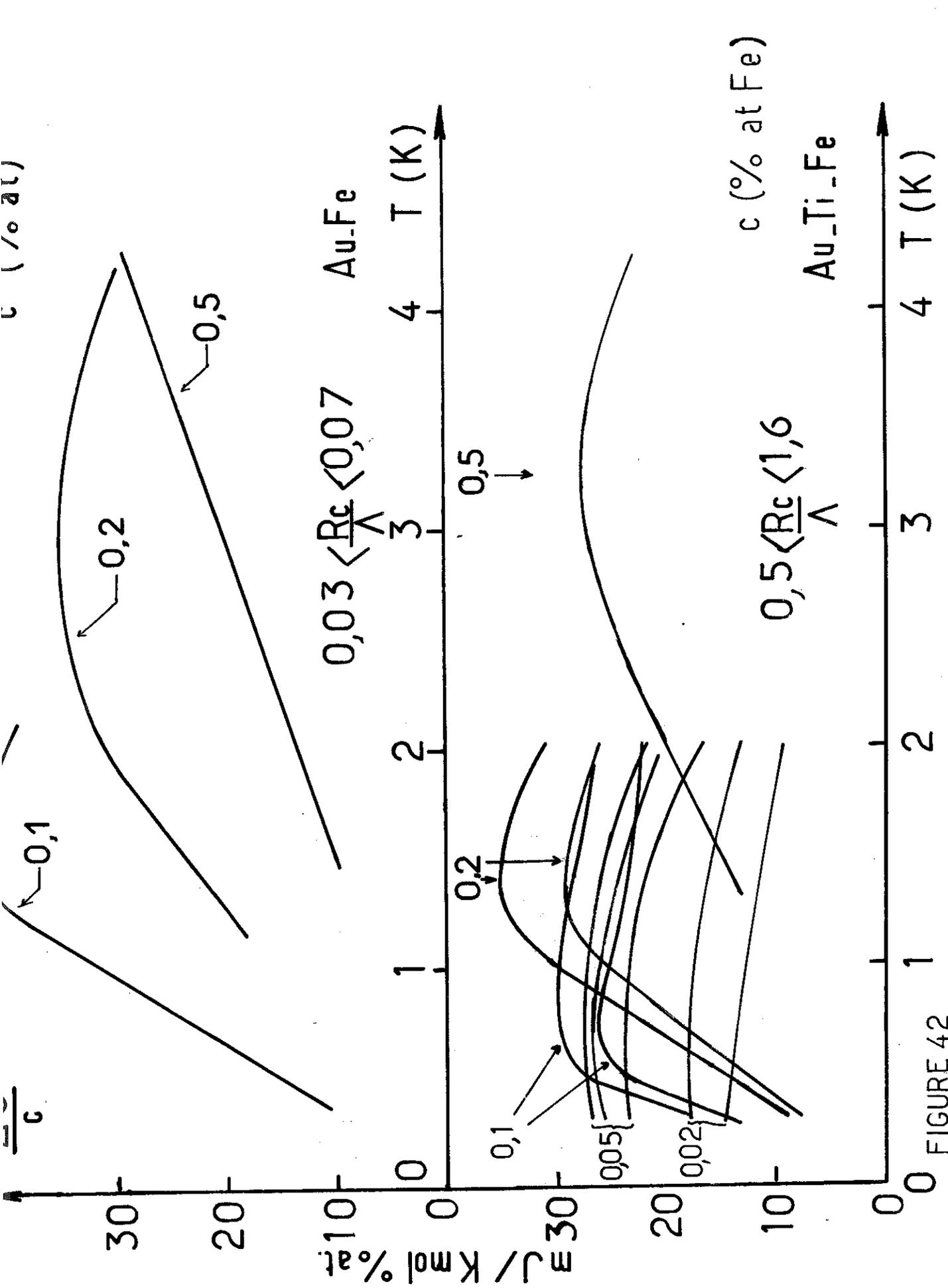


FIGURE 42

C O N C L U S I O N

Nous avons décrit une méthode de mesure de chaleur spécifique avec fuite thermique calibrée. Cette méthode du point de vue principe de mesure est moins précise que la méthode adiabatique. Cependant, moyennant certaines modifications du montage réalisé, on peut améliorer la précision de mesure. En effet, la précision dépend pour une bonne part de la diffusivité de l'échantillon, des temps de réponse des thermomètres et des appareils de mesure et de la stabilité en température de la source froide. Les modifications susceptibles d'être apportées au montage sont :

- utilisation d'une résistance de chauffage montée sur l'échantillon,
- utilisation d'un thermomètre rapide
- utilisation d'appareils de mesure rapides
- stabilisation plus grande de la source froide
- refroidissement du bloc ^3He à l'aide d'un interrupteur thermique (mécanique) pour éviter d'utiliser du gaz d'échange.

Il semble préférable d'utiliser comme source froide un bloc de cuivre relié au bloc ^3He régulé en température à l'aide du sel C.M.N. La régulation de température de ce bloc de cuivre se ferait à partir d'une résistance thermométrique de faible inertie thermique placée sur le bloc de cuivre tout près de la résistance thermique de fuite. L'enregistrement automatique des données contribue à la diminution de la dispersion des points expérimentaux.

Signalons que cette méthode a déjà été utilisée par Gobrecht et Fourneaux entre 0,3K et 0,6K. L'interrupteur thermique (fermé) jouait le rôle de la fuite thermique. La résistance thermique de l'interrupteur était de l'ordre de $2,5 \cdot 10^5$ K/watt (thèse Gobrecht) c'est à dire du même ordre de grandeur que la résistance thermique que nous avons utilisée. Donc on peut dire que les mesures en dessous de 0,6K ont été effectuées sensiblement dans les mêmes conditions. Signalons que les échantillons mesurés par Fourneaux (19) ont une capacité calorifique dix fois plus grande que celle des échantillons mesurés. Il s'ensuit que la décroissance exponentielle ($e^{-t/Rc}$) est dix fois plus faible, ce qui implique une erreur plus faible sur la détermination du ΔT extrapolé.

La méthode adiabatique avec interrupteur mécanique ne peut être utilisée jusqu'à 0,3K que si la capacité calorifique de l'échantillon est grande (masse importante ou chaleur spécifique importante). Montrons par une estimation simple que la mesure des échantillons Au-Ti à 0,3K par une méthode adiabatique posent certaines difficultés. La capacité calorifique des échantillons Au-Ti à 0,3K est de l'ordre de $3/100$ mJ/k, avec un apport de chaleur parasite de l'ordre de 0,5 erg/sec, la dérive en température de l'échantillon est

$$\frac{0,5 \cdot 10^{-7}}{3 \cdot 10^{-5}} \quad 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ k/s}$$

Un point de mesure dure en général plus de 100s (afin de diminuer les erreurs d'extrapolation) l'écart de température ΔT entre le début et la fin du point de mesure est

$$\Delta T \simeq 1,6 \cdot 10^{-3} \times 100 \simeq 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ K}$$

Le ΔT résultant de l'échauffement de l'échantillon par une énergie Q connue est à 0,3K de l'ordre de 100mK

pour que l'erreur de calcul sur C soit négligeable (voir thèse Gobrecht). Il s'ensuit donc que la dérive de température résultant de l'apport de chaleur parasite est du même ordre de grandeur que l'accroissement de température résultant de l'apport de chaleur connu Q . Indiquons que dans le calcul ci-dessus nous avons supposé que l'énergie calorifique dégagée à l'ouverture de l'interrupteur thermique était nulle en fait dans le montage utilisé par Gobrecht, elle variait de 30 à 100 erg. On remarque donc que dans ces conditions la seule façon de mesurer la capacité calorifique de l'échantillon est de relier thermiquement l'échantillon à la source froide (voir thèse Gobrecht).

EE-DIVISION
ICEC 3
BERLIN 1970

A heat capacity C , weakly coupled to a heat sink, can be compared with an electrical RC circuit. The equations show that C is found easily by measuring RC time constants, initial slopes of heating up curves or the temperature rise after a heat pulse is applied. The method is used for metallic samples in the temperature range 0.3 to 5 K.

A SIMPLE METHOD FOR VERY-LOW-TEMPERATURE CALORIMETRY WITHOUT HEAT SWITCH

K. H. GOBRECHT and M. SAINT PAUL

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, Cédex No. 166, Grenoble, France

Introduction

There is no need to emphasise the importance of calorimetric measurements especially at very low temperatures where the heat capacity of many substances varies much with temperature and impurity content, and where anomalies are quite frequent. Among various methods to determine heat capacities, the most straightforward one consists of the following. The sample is cooled to a minimum temperature, then isolated from the cooling source by means of a heat switch, and the temperature rise, caused by a known heat input, is measured.

Difficulties arise mainly in that there is always present stray heat input, and in the design of a good heat switch. The latter is a problem particularly encountered in the temperature range 0.3-4 K, which is covered by a helium-3 cryostat. Neither exchange gas (because of absorption effects) nor superconductors (because of phonon conduction) are really 'on-off' switches. The mechanical heat switch and its hydraulic version (liquid-helium-operated bellows) are very complicated devices since the heat developed by the switching process has to be very small.

Methods that determine the heat capacity indirectly by measuring the thermal diffusivity

$$a = \lambda/\rho c$$

where λ is the thermal conductivity, ρ the density and c the specific heat capacity (see, e.g. [2]), require precise data on λ and sample dimensions as well as fast thermometry.

Theory of operation

De Grolow [3] was probably the first to weakly couple the sample to the heat sink. We want to show that this is a very easy and versatile way of measuring heat capacities. The principle is the following: the heat capacity C to be measured is connected to the cooling source via a link of thermal impedance R . The cooling source can be con-

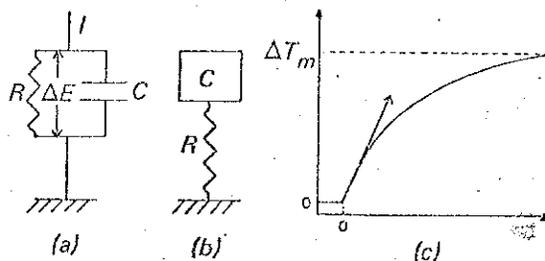


Figure 1

sidered as a perfect heat sink at constant temperature. We can then compare our system to an electrical RC element (Fig.1). If for instance we switch on a current I , we shall observe the onset of a potential difference ΔE across R :

$$\Delta E = IR(1 - \exp[-t/RC])$$

which at steady state conditions simplifies to Ohm's law $\Delta E = IR$. The initial slope $dE/dt|_{t=0} = I/C$.

The analogy with the thermal system is obtained when

ΔE (unit V)	is replaced by	ΔT (unit K)
I (unit A)	is replaced by	Q (unit W)
C (unit F)	is replaced by	C (unit J/K)
R (unit Ω)	is replaced by	R (unit K/W)

It allows us to perform model experiments in order to test the time constant of the measuring equipment, the functioning of the data acquisition system, etc.

The main drawback is the strong temperature dependence of R and C (electrical capacitors and ohmic resistors generally do not depend upon T). A certain capacity of the resistance, however, is often found in both systems.

For small ΔT we can now easily find different practical ways to determine C . When the sample is heated up with a

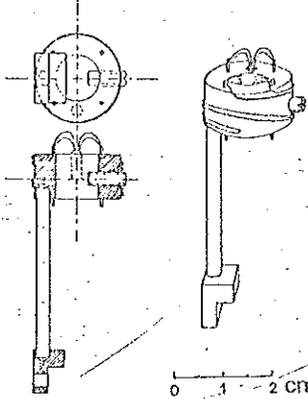


Figure 2

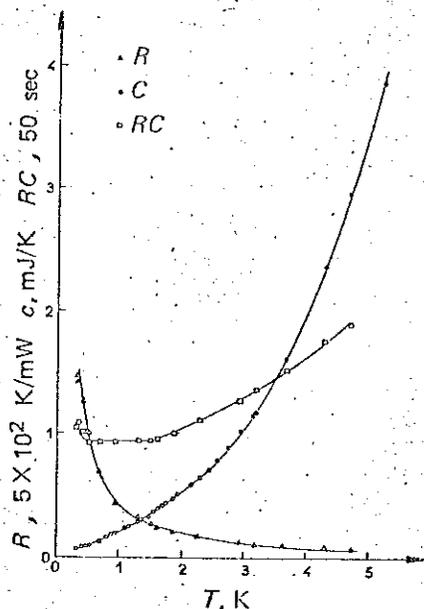


Figure 3

The determination of RC is made more precise by taking temperature readings at constant time intervals and waiting for the steady state to find R ($=\Delta T_{max}/Q$) (Fig.1). More sophisticated methods take advantage of pulsed or oscillating heater power to detect small temperature amplitudes with modern electronics [4].

We were more interested in a simple, fast and rather cheap method. Simplicity and economy were obtained by using the same sample holder with the same R for different sample sizes and d.c. low-level detection for ΔT measurements. High output data frequency was possible by arranging four independent sample-holders on the heat sink and using a single heat pulse technique.

Experimental details

Each sample holder consists of a thick, gold-plated, high-purity copper ring (Fig.2). A screw presses the sample (up to 9 mm diameter) against the inner wall. A germanium thermometer and four insulated pins (thermal anchors) fit into the wall. A constantan heater wire is bifilar wound around the ring. A stainless steel tube ($l = 30$ mm, ID = 2.6 mm, OD = 3 mm) is silver-soldered to the ring. A copper foot is soldered to the free end of the tube. It can be connected firmly to the evaporator can of our helium-3

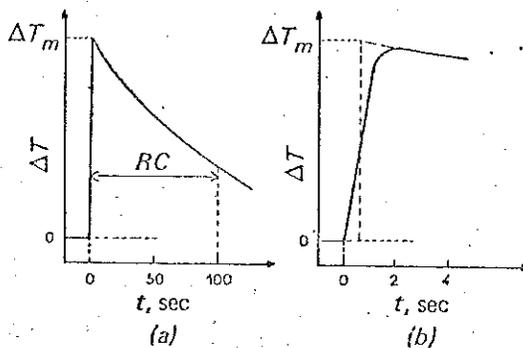


Figure 4

cryostat. The temperature of the evaporator is measured and stabilised with a CMN-thermometer. Four sample-holders can be mounted on the evaporator. Electrical leads (Nb wire) go in parallel with the steel tube to the thermal anchors on the evaporator.

A variable current supply feeds the germanium thermometer. The voltage drop is compared with a constant d.c. voltage source ($200 \mu V$) using a galvanometer amplifier and a recorder or a digital voltmeter. This modified potentiometer has the advantage that the power dissipation in the thermometer decreases with decreasing temperature.

Constant heater current can be supplied to the constantan wire for preselected time intervals.

In order to avoid temperature gradients inside the sample-holder (and sample), the internal thermal relaxation time should be

$$\tau_{int} \ll RC$$

RC is shown together with R and C for the empty sample-holder in Fig.3. It is relatively constant at low temperatures because of R (steel) $\sim 1/T$ and C (copper) $\sim T$. With $\tau_{int} \ll RC$ we determined C in the following way.

The evaporator temperature was stabilised and the sample temperature kept constant. A small heat pulse $Q\Delta t$ (with $\Delta t \sim \tau_{int}$ to avoid overheating) was sent to the sample which immediately changes temperature according to Fig.4a. The maximum temperature difference ΔT_{max} gives the heat capacity

$$\Delta T_{max} = Q\Delta t/C$$

But it would be better to write $\Delta T_{max} < Q\Delta t/C$ since τ_{int} (1-3 sec) generally represents a few percent of RC and heat is lost through the steel tube before T_{max} is reached (Fig.4b). A small correction has to be applied to ΔT_{max} ; it is found easily by extrapolating the exponential temperature drift after the heat pulse back to about $t = \frac{1}{2}\Delta t$. The ratio of the real ΔT_{max} and the measured ΔT_{max} depends on the thermal diffusivity of the sample and is generally constant over the temperature range. It is therefore sufficient to determine this ratio once or twice per sample. It then takes only a few seconds to take a heat capacity point with a heat pulse. The temperature of the heat sink, or the zero of the electronics, need not be very stable.

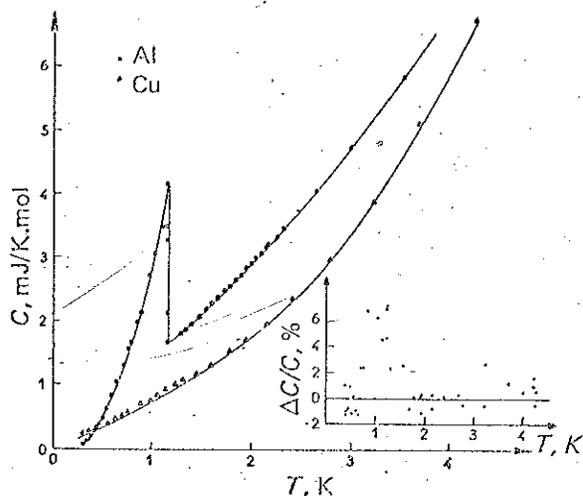


Figure 5. Heat capacity of aluminium (upper curve) and copper (lower curve). Inset: percentage deviation of our copper results from NBS equation

Results

In order to check the precision of this simplified method, we measured an ASARCO copper sample (19 g) and a high purity aluminium sample (9 g). The copper results (Fig.5) agree with the calorimetric standard equation [5] to better than 1% and the dispersion rarely exceeds 2%. The systematic deviation at about 1.2 K is due to hydrogen dissolved in the ASARCO copper, as was shown by Martin [6]. Aluminium was measured at the superconducting transition. The heat capacity and transition temperature values agree very well with the literature [7]. Aluminium is interesting in our case because its thermal diffusivity near the transition temperature is in the normal state 2.3 times higher than in the superconducting state. As expected, the ΔT_{max} correction changes from 2% to 5%. It is necessary to have samples with a good diffusivity ($a > 10^{-2} \text{ m}^2/\text{sec}$). The system at present is being used to study dilute noble metal alloys.

References

1. GOBRECHT, K. H., VEYSSIE, J. J., and WEIL, L., Ann. Acad. Sci. Fennicae, V210, p 63 (1966).
2. GOBRECHT, H., and KRUGER, R., Proc. ICEC2, Brighton, 1968, p 301, Iliffe Science and Technology, Guildford (1968).
3. SAMOILOV, B. N., C.R. Acad. Sci. URSS, V86, p 281 (1952).
4. SULLIVAN, P. F., and SEIDEL, G., Phys. Rev., V173, p 679 (1968).
5. GMELIN, E., and GOBRECHT, K. H., Z. angew. Phys., V24, p 21 (1967).
6. MARTIN, D. L., Rev. scient. Instrum., V38, p 1738 (1967).
7. PHILIPS, N. E., Phys. Rev., V114, p 676 (1959).

Conclusion and outlook

The described system and procedure has proved to be advantageous in many aspects. Because of its simplicity, the calorimeter can be a very compact device, or many samples can be measured at once. The absence of a heat switch resolves problems of design, suspension, vibrations and allows repetition of heat capacity points at the same temperature. The thermometry is radically simplified. Every heat capacity point is also a calibration point for the germanium thermometer. Calibration error is reduced by the simultaneous calibration of four thermometers. Finally data processing is straight forward: a digital voltmeter reads resistance values whenever $dR/dt = 0$ (twice per point). The computer finds the corresponding T values (a calibration law which works well for many resistors over a large temperature range is $R = A + B \exp[CT^{-D}]$), applies the correction for heat loss (proportional to ΔT) to their difference ΔT , divides the applied heat by this final ΔT_{max} and calls the result C .

The method can be still further simplified. We successfully tried a short differential thermocouple, Au(0.035%)Fe, in parallel with the stainless steel tube.

A commercial galvanometer amplifier, which has a noise level of 1 nV, a very stable gain (10^6) and excellent linearity, was connected directly to the thermocouple and registered temperature changes of as low as 0.3 mK at 0.3 K. In this case the temperature is given by the CMN thermometer and ΔT by the thermocouple. The next step is to suppress the heater of the sample-holder and measure the RC of the temperature drift which appears after a change of the heat sink temperature. R can be found by calibration with a calorimetry standard.

There are numerous other possibilities based on this principle. We wanted to show that it is not difficult to make low temperature calorimetric measurements, even below 1 K.

REFERENCES

- 1 TROLLIER, G. Thèse Grenoble 1964
- 2 GOBRECHT, K.H. Thèse Grenoble 1968
- 3 HOWLING, D.H., MENDOZA, E., and ZIMMERMAN, J.E.
Proc. Roy. Soc. A 22 86(1956).

ZAVARITSKY, N.V. in progress in cryogenics (Mendelssohn, K.
(ed) Vol. 1 p 209 (HEYWOOD LONDON 1959).
SULLIVAN, P.F., and SEIDEL, G., Phys. Rev. 173, 679(1968).
ZALLY, G.D., Thesis Urbana Illinois (1970).
- 4 GOBRECHT, H., and KRUGER, R., Proc. of I.C.E.C. 2, p301(1968)
BERMAN, D., HEBERLEIN, D.C., SANDIFORD, D.J., SHEN, L., and
WAGNER, R.R., Cryogenics 10, 326(1970).
- 5 SAMOILOV, B.N., C.R. Acad. Sci. U.R.S.S. 86 281(1952).
SEWARD, W.D., and NARAYANAMURTI, V., Phys. Rev. 148, 463
(1966).
HARRISON, J.P. Rev. Sci. Inst. 39 145(1968).
ZELLER, R.C. Master of Science, Cornell Univ.(1971).
CHOY, C.L., HUNT, R.G., and SALINGER, G.L., J. Chem. Phys.
52, 3629(1970).
KUNZLER, J.E., WALKER, L.R., and GALT, J.K., Phys. Rev. 119,
1609(1960).
MORIN, F.J., MAITA, J.P., Phys. Rev., 129, 1116(1963).
- 6 KEESOM, W.H., and KOK, J.A. Leiden Comm. 219 c (1932).
PARKINSON, D.H., and QUARRINGTON, J.E., Proc. Phys. Soc.
A 67 569(1954).
VASILEFF, H.D., J. Appl. Phys. 23, 979(1952).
- 7 COLLAN, H.K., HEIKKILA, J., KRUSIUS, M., and PICKETT, G.R.,
Cryogenics, 10 389(1970).

- COLLAN, H.K., KRUSIUS, M., and PICKETT, G.R., Phys. Rev. Letters 23 11(1969).
- 8 BERMAN, R., Nature 13 1661(1958).
- 9 WHITE, G.K., WOODS, S.B., and ELFORD, M.T., 1959, Phil. Mag. 41 688
- 9 OSBORNE, D.W., FLOTOW, H.E., and SCHREINER, F. Rev. Sci. Instr. 38 159(1967).
- 11 BERMAN, R., BROCK, J.C.F., and HUNTLEY, D.J. Cryogenics 233 (1964).
- 12 HO, J.C., O'NEAL, H.R., PHILLIPS, N.E., Rev. Sci. Instr. 34 782(1963).
- 13 BREWER, D.F., EDWARDS, D.O., HOWE, D.R., and WHALL, T.E. Cryogenics 49(1966).
- 14 GEISER, R Thèse Grenoble 1963
- 15 PHILLIPS, N.E., Phys. Rev., 114 676(1959).
- 16 VOGT et GERSTENBERG, Ann. Physik, 4 1455(1959).
- 17 SOULETIE J. Thèse Grenoble (1968).
- 18 TANIJ, Y., J. Phys. Soc. Japan, 30, 133(1971).
- 19 CHOUTEAU, G., FOURNEAUX, R., TOURNIER, R., and LEDERER, P. Phys. Rev. Letters, 21, 1082(1968).
- 20 THOULOZE D. Thèse Grenoble 1968.
- 21 THOLENCE, J.L., and TOURNIER, R., Int., Conf. on Magnetism Grenoble 1970 .