

T H E S E présentée

pour l'obtention

du

DIPLOME de DOCTEUR de 3^e CYCLE

à

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

- Paris 6 -

spécialité : PHYSIQUE

mention : PHYSIQUE DES SOLIDES

par M. Grégoire BONFAIT

Sujet de la thèse :

Echos électriques dans un verre
de dipôles KClOH
à très basse température

Soutenue le 19 Février 1982 : devant la Commission composée de :

M. J. JOFFRIN

Président

M. R. MAYNARD

examineur

M. M. ROSSO

«

M. N. SULLIVAN

«

M. D. THOULOZE

«



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

Des études systématiques sur les halogénures alcalins dopés avec des impuretés dipolaires ont débuté il y a une quinzaine d'années (1). Elles se donnaient entre autres buts :

- i) de dégager les propriétés d'un gaz de dipôles électriques en s'affranchissant des problèmes de condensation à basse température,
- ii) d'étudier les modes d'excitation de ces dipôles,
- iii) d'élargir aux dipôles électriques les expériences initialement prévues sur les moments magnétiques.

Entre temps s'est soulevé le problème des alliages dilués ou verres de spin, puis celui de l'état amorphe. Ce dernier a été en partie résolu grâce au modèle des systèmes à deux niveaux⁽²⁾ inspiré du schéma de niveaux d'énergie des dipôles -de substitution- dans une matrice cristalline. Klein a même proposé récemment (2) "a heuristic model for glasses : strain defects in alkali-halides".

Le premier chapitre résume quelques travaux théoriques effectués sur ces impuretés ainsi que certaines propriétés caractéristiques de ces matériaux. L'aspect verre de spin de ceux-ci sera clairement montré. Des expériences d'échos dipolaires sur un verre avaient permis de donner quelques caractéristiques des systèmes à deux niveaux. Ces mêmes mesures ont été effectuées sur KCl-OH ; le chapitre III rappellera le principe de cette méthode et présentera les résultats obtenus.

Enfin, le chapitre II est réservé aux techniques expérimentales -lourdes ou (inclusif) sophistiquées-. J'insisterai en particulier sur la mise au point des échangeurs pour cryostats à dilution sur lesquels, pour différentes raisons, nous avons été amenés à travailler longuement.

CHAPITRE I

QUELQUES PREDICTIONS THEORIQUES

QUELQUES RESULTATS EXPERIMENTAUX

-+--+

L'étude des impuretés dipolaires dissoutes dans un cristal ionique¹ -halogénure alcalin- rejoint deux centres d'intérêt actuels : les verres de spin et l'état amorphe.

Dans ce chapitre, je décris la structure des niveaux de basse énergie des dipôles $\overline{\text{OH}}$ dans KCl car elle conditionne toutes leurs propriétés. Je montre la ressemblance conceptuelle entre KCl-OH et les verres de spin ; enfin je résume les travaux théoriques faits sur cet aspect ainsi que les expériences mettant en évidence -ou non- cette ressemblance.

I - IMPURETES ISOLEES

Il existe 3 types d'impuretés de substitution anisotropes dans les cristaux ioniques :

- (i) Les ions moléculaires qui possèdent un dipole élastique mais pas de dipole électrique : exemple O_2^- ,
- (ii) les ions moléculaires qui ont un dipole élastique et électrique, exemple OH^- , CN^- ,
- (iii) les ions mono-atomiques qui, par la déformation qu'ils imposent au réseau, possèdent un dipole élastique et électrique : exemple Li^+ .

Les problèmes posés par ces impuretés sont :

- détermination des orientations des différents dipôles par rapport à l'environnement
- schéma de niveaux liés aux impuretés
- transition entre les niveaux et mécanismes de relaxation
- propriétés thermodynamiques.

Dans ce chapitre je m'intéresserai essentiellement à l'ion OH^- impureté du type (ii).

OH^- dans KCl

La matrice KCl cristallise dans le réseau cfc, les impuretés OH^- prennent la place d'un ion Cl^- et le dipôle s'aligne de lui même dans l'une des six directions équivalentes $[100]$ de la maille : A l'ordre 0 l'état fondamental est 6 fois dégénéré. Les états propres sont $|\pm i\rangle$ $i = x, y, z$.

Le couplage tunnel entre ces différents états lève leur dégénérescence. Un dipôle pointant dans la direction $+\hat{x}$ peut franchir³ :

- la barrière $\frac{\Delta}{2}$, par effet tunnel, le séparant des directions \hat{y}, \hat{z} -rotation de 90° -
- la barrière $\frac{\Delta'}{2}$ le séparant de la direction $-\hat{x}$ -rotation de 180° -

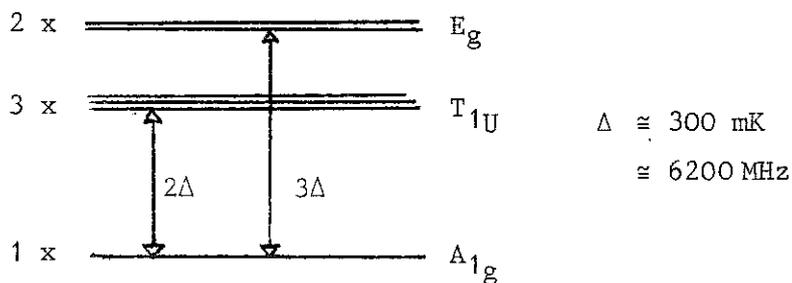
C'est au moins ce que la symétrie permet d'affirmer. Le Hamiltonien H_0 s'écrit alors dans la base $|\pm x\rangle |\pm y\rangle |\pm z\rangle$ $H_0 = H + h$.

$$H = -\frac{\Delta}{2} \times \begin{pmatrix} & +x & -x & +y & -y & +z & -z \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$h = -\frac{\Delta'}{2} \times \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Il a été vérifié que $\frac{\Delta'}{\Delta} < 0,01^3$. Par la suite on négligera h.

La dégénérescence 6 est levée en 1 niveau fondamental singulet, un niveau, à 2Δ , triplet, un niveau, à 3Δ du fondamental, doublet⁴ :



Mais ce schéma de niveau qui résulte d'une approximation importante doit être un peu amélioré car il existe en plus de ces niveaux deux états à 32 cm^{-1} (46 K) et 293 cm^{-1} (422 K)⁵.

Le modèle de DEVONSHIRE⁶ tente de rendre compte de ces niveaux en considérant un rotateur sphérique dans un potentiel octaédrique ; mais si il prédit le splitting du niveau fondamental, il explique mal ces 2 niveaux supplémentaires pour OH⁻ dans KCl -l'accord étant bon pour CN⁻ dans KCl⁷-.

Les tailles différentes de ces dipôles ont donc conduit BAUR et SALZMANN⁸ à supposer un déplacement du centre de masse de OH⁻ dans la direction [100]. Il découple alors la fonction d'onde de OH⁻ en un produit de deux termes, l'un décrivant le mouvement angulaire du dipôle autour du centre de masse, l'autre le mouvement du centre de masse -approximation équivalente à celle de BORN-OPPENHEIMER-. Cette théorie explique l'apparition de 2 niveaux supplémentaires avec les ordres de grandeurs comparables aux valeurs données par la spectroscopie (figure n° 1,2).

D'une structure de niveau à une structure de bande

L'existence pour OH⁻ d'un dipôle élastique et électrique conduit à étudier l'évolution de la structure de niveaux en fonction des contraintes et d'un champ électrique extérieur appliqué.

Les hamiltoniens sont alors, pour de simples raisons de symétrie :

$$\chi_E = E p^* \begin{bmatrix} -1 & & & & & \\ & 1 & & & & \\ & & 0 & & & \\ & & & 0 & & \\ & & & & 0 & \\ & & & & & 0 \end{bmatrix};$$

pour un champ appliqué suivant \hat{x}
 p^* étant le dipôle défini par $W = -p^* E_{\text{ext}}$.

$$\chi_S = S \begin{bmatrix} 1 & & & & & \\ & 1 & & & & \\ & & -\frac{1}{2} & & & \\ & & & -\frac{1}{2} & & \\ & & & & -\frac{1}{2} & \\ & & & & & -\frac{1}{2} \end{bmatrix};$$

pour une contrainte appliquée suivant la direction \hat{x} .

L'évolution du schéma de niveau -calculé par SHORE³- est montrée sur les figures n° 3.

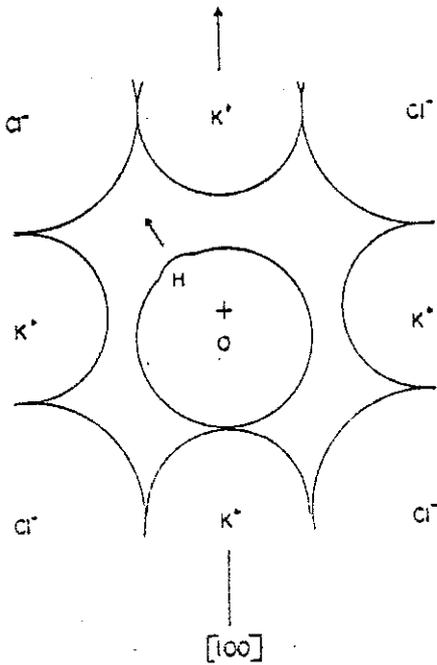


Figure 1 (8)

Configuration proposée pour expliquer les raies à 32 cm^{-1} et 293 cm^{-1} . Le centre de masse de l'ion OH^- est décalé de $0,4 \text{ \AA}$ dans les directions $[1,0,0]$ par rapport au centre du site ($\neq 6$ positions d'équilibre pour le centre de masse).

Les positions d'équilibre sont alors données par le potentiel V (figure 2).

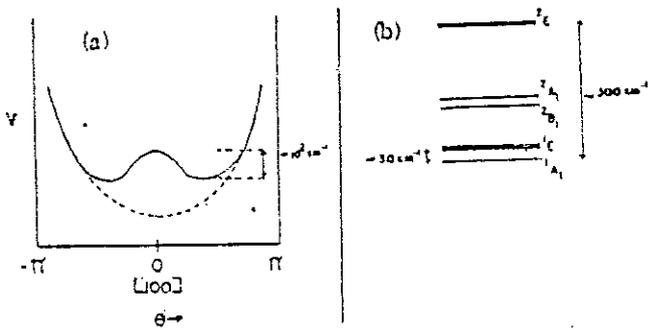


Figure 2 (8)

a) Potentiel de l'ion OH^- en fonction de son orientation dans le plan $[100]$, obtenu par sommation sur les premiers et seconds voisins K^+ et premiers voisins Cl^- .

b) Diagramme de niveaux du libration perturbé (partie angulaire de la fonction d'onde de OH^-).

FEHER, SHEPPERD, SHORE ont fait des expériences de résonance paraélectrique⁴ à 35 GHz et à une température de 1,3 K. Elles vérifient bien l'existence des différents niveaux ainsi que leur écartement relatif suivant la contrainte et le champ électrique appliqué ; la grande largeur de ces transitions s'explique, au vu des diagrammes de niveaux, en invoquant une distribution large de champ local et de contraintes.

Les transitions $1A_1 \leftrightarrow 2A_1$, $2A_1 \leftrightarrow 3A_1$ sont larges parce que les contraintes ont pour effet de distribuer la différence d'énergie entre les niveaux à tel point que les transitions $1A_1 \leftrightarrow 2A_1$ et $2A_1 \leftrightarrow 3A_1$ ne peuvent être séparées ; la largeur de ces raies est quasiment égale au ΔE entre les deux couples de niveaux. Mais sur cette raie se superpose une raie beaucoup plus fine correspondante à la transition $1A_1 \leftrightarrow 3A_1$. La figure montre que l'écart en énergie entre ces deux niveaux reste constant sur une large plage de contrainte : la raie est peu élargie par les contraintes. On retrouve une situation très analogue à celle des ions paramagnétiques fortement couplés au réseau tel Fe^{++} en site octaédrique.

Des expériences de RPE, on peut tirer la valeur de Δ (splitting en champ nul) et la valeur du moment dipolaire électrique permanent de OH^- dans KCl :

$$\begin{aligned}\Delta &= 6,2 \pm 0,6 \text{ GHz} \\ p^* &= 4,0 \pm 0,2 \text{ Debye}\end{aligned}$$

Le moment dipolaire de OH^- nu étant de l'ordre de 1 Debye, dans KCl on a un renforcement de ce moment dû au champ local.

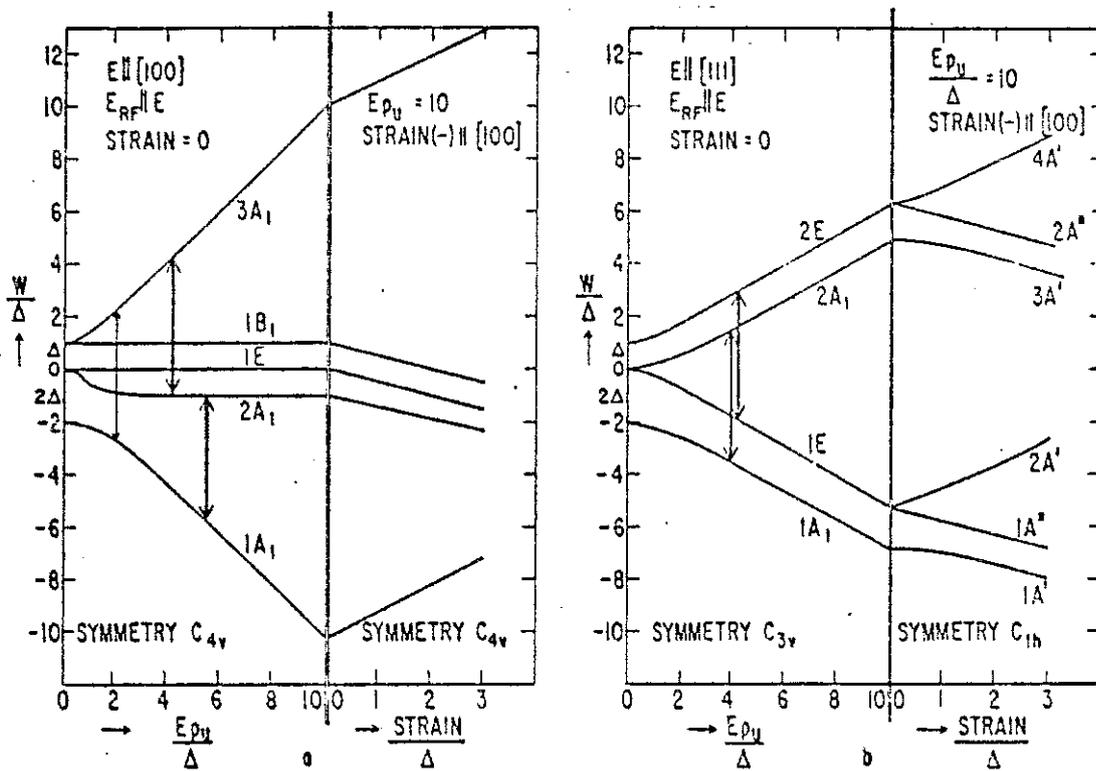


Figure 3 (3)

Diagramme des niveaux d'énergie pour un dipole OH^- dans un champ cristallin octaédrique. L'effet de contraintes uniaxiales est montré sur la partie droite de chaque figure. On remarquera le déplacement parallèle des niveaux $1A_1$, $3A_1$ sous l'effet d'une telle contrainte.

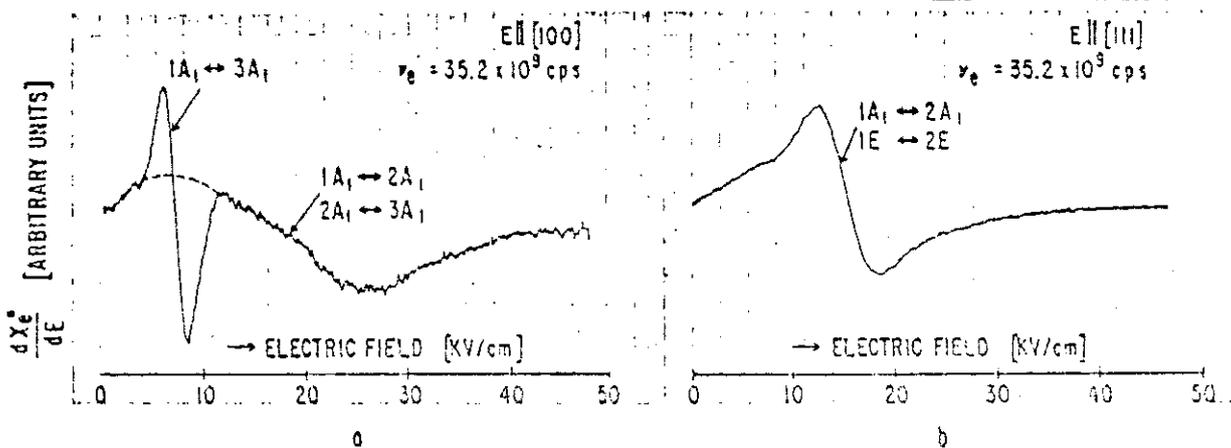


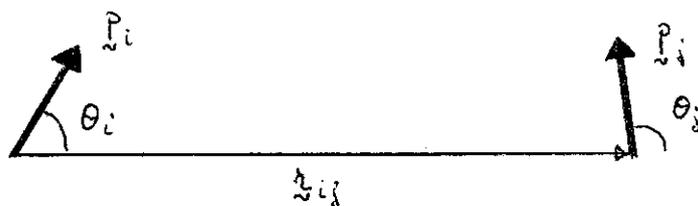
Figure 4 (4)

Absorption par résonance paraélectrique dans $KCl-OH$ ($n_{OH} = 3 \cdot 10^{16} OH^-/cm^3$) à 35,2 GHz. La largeur des différentes transitions est expliquée par la figure 3.

II - DIPOLES EN INTERACTIONS - QUELQUES PREDICTIONS THEORIQUES

La solubilité limite de OH^- dans KCl cristallin est de l'ordre de 2 % ($\approx 3 \cdot 10^{20} \text{ OH}^-/\text{cm}^3$). En dessous de cette concentration on peut construire une matrice dans laquelle des impuretés dipolaires -ici OH^- sont distribuées au hasard, du moins le suppose-t-on. L'étude de gaz de dipôles à très basse température est alors permise : on s'est affranchi des problèmes de condensation. On se trouve dans un cas semblable aux impuretés magnétiques dissoutes dans une matrice métallique (verres de spins).

Le désordre de position et d'alignement engendre entre les dipôles des interactions aléatoires en signe et en module. Pour 2 dipôles p_i, p_j , distants de \bar{r}_{ij} , l'énergie d'interaction est :



$$U_{ij}(r_{ij}, \theta_i, \theta_j) = \frac{p^2}{\epsilon_m r_{ij}^3} [\cos(\theta_i - \theta_j) - 3\cos\theta_i \cos\theta_j]$$

Le désordre d'alignement va faire que le numérateur prendra un signe et un module aléatoire. Ce terme joue le même rôle que $\cos(k_F r_{ij} + \phi)$ dans l'interaction RKKY : $H_{ij} = \frac{A}{r_{ij}^3} \cos(k_F r_{ij} + \phi)$. Le fait que U_{ij} varie comme $\frac{1}{r_{ij}^3}$ permet de trouver les mêmes lois d'échelle que dans les verres de spin⁹.

Je vais maintenant décrire brièvement deux théories sur le problème KCl-OH ; l'une par KLEIN et al.^{10,11}, l'autre par FIORY¹² qui, si elles ne sont pas les seules, ont l'avantage d'aborder le problème par deux façon bien différentes.

Klein et al.¹⁰ dans leur traitement de OH⁻ dans KCl ne tiennent compte que de l'interaction dipolaire. Ils supposent

- (i) le module des dipoles indépendant de la température, du champ électrique et de la concentration -approximation du dipole rigide-,
- (ii) une distribution aléatoire $0 < r_{ij} < \infty$,
- (iii) ils négligent tout effet quantique, en particulier la possibilité aux dipoles de franchir des barrières par effet tunnel.

Le but de cet article est de dégager les propriétés dues aux interactions dipolaires uniquement. Leur seul paramètre est alors p, le module du dipole.

Ils traitent l'interaction dipolaire par une méthode de champ moyen aléatoire -méthode utilisée par KLEIN pour les verres de spin¹³-. Ils calculent $\bar{E}_{\text{champ moyen}}$ puis la distribution $p(\underline{E}, T)$ de champ local. Ils en déduisent alors des propriétés de la susceptibilité et de la chaleur spécifique à basse température.

- Susceptibilité diélectrique χ

- (i) Elle est fonction de T/c uniquement, mais cela résulte seulement de la loi d'interaction en $\frac{1}{r^3}$.
- (ii) $\chi(T)$ admet un maximum pour $T = T_M$.
 T_M est proportionnelle à c et la valeur de $\chi(T_M)$ ne dépend pas de c.
- (iii) Pour $T \gtrsim T_M$ la déviation à la loi de Debye-Langevin est en $(\frac{c}{T})^2$.
- (iv) La valeur de la susceptibilité à température nulle ne dépend pas de la concentration.

- Capacité calorifique

- (i) Elle suit la loi d'échelle : $\frac{C}{c} = g(T/c)$.
- (ii) La valeur du maximum de C est proportionnelle à c.
- (iii) Pour $T \rightarrow 0$, $C \propto T$ est indépendant de la concentration.

FISHER et KLEIN dans un deuxième article¹¹ étudient le problème d'une éventuelle transition de phase indiquée par le maximum de la constante diélectrique. Problème semblable à celui d'une transition de phase dans les verres de spin marquée par un maximum de la susceptibilité magnétique. Ils injectent dans les hypothèses de la ref. 10 l'interdiction aux dipôles de se rapprocher plus près qu'une distance r_0 et incluent dans ce modèle la possibilité aux dipôles de franchir les barrières par effet tunnel. Ils trouvent alors une nouvelle équation intégrale pour la distribution de champ local $f(E)$, introduisant un paramètre qu'ils démontrent a posteriori être un paramètre d'ordre :

$$m = \int_{-\infty}^{+\infty} f(E) |P(E)| dE \quad P(E) : \text{polarisation}$$

L'équation sur m à laquelle ils arrivent donne une température critique T_c au-dessus de laquelle l'équation n'admet que $m = 0$ pour solution, en dessous de laquelle il existe une solution non nulle

$$\text{pour } T < T_c \quad m \propto (T_c - T)^{1/2}$$

$$T_c = \frac{2\Delta}{\text{Log} \frac{1+x}{1-x}} \quad x = \frac{\Delta}{\eta_1(0)} \quad \eta_1(0) : \text{valeur moyenne du champ interne à température nulle}$$

Δ : splitting en champ nul.

Leur calcul de la susceptibilité électrique $\chi(T)$ montre une divergence de $\frac{d\chi}{dT} \Big|_{T=T_c}$. Voilà le cusp des verres de spin retrouvé ... sur le papier. Ils suggèrent par analogie avec les alliages dilués que l'absence expé-

rimentale du pic de susceptibilité est due au champ électrique trop élevé utilisé pour faire les mesures de constantes diélectriques.

FIORY dans son article¹² s'intéresse à la rémanence de la polarisation et bâtit une théorie en ne considérant que des paires isolées les unes des autres, sans prendre en compte l'environnement cristallin.

L'interaction entre deux dipôles U_{ij} donne deux positions d'équilibre : $\underline{p}_i // \underline{p}_j // \hat{r}$ et $\underline{p}_i // \underline{p}_j // -\hat{r}$ séparées par une barrière de hauteur $W = p^2 / \epsilon_m r^3$ (ϵ_m : constante diélectrique de KCl). La paire de dipôles, activée thermiquement, va sauter d'une position d'équilibre à l'autre. Considérant ce seul phénomène, il en déduit quelques propriétés sur la rémanence.

Le temps d'activation moyen est $\tau = \tau_0 e^{W/kT}$ où τ_0 est le temps de relaxation d'un dipôle isolé¹⁴. La polarisation rémanente est alors : $\frac{P_{rem}(G)}{cp} = \frac{2\pi}{3} \frac{cp^2}{kT \log t/\tau_0}$. (c : concentration en OH⁻).

J'en finirai avec les travaux théoriques en remarquant que le modèle de paire de dipôles a été utilisé plusieurs fois pour expliquer le comportement de la constante diélectrique¹⁵ et qu'il n'est pas sans rappeler, statistique mise à part, l'idée de "nuages" qui a tenté pour un temps d'expliquer le comportement de la rémanence dans les verres de spin.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX DEJA OBTENUS SUR LES IMPURETES DIPOLAIRES

FIORY a fait toute une série d'expériences sur différents types d'impuretés à différentes concentrations. :

KCl :Li, KCl:OH, RbCl:OH, NaBr:F

Polarisation rémanente

Une grosse partie de son travail porte sur l'étude de la polarisation rémanente. Deux méthodes ont été essayées pour polariser l'échantillon :

- a) Polarisation isotherme : le champ électrique est monté de façon à garder la température de l'échantillon constante. Les mesures sont faites à cette même température.
- b) Refroidissement sous champ : le champ est monté à haute température (2 K) puis l'échantillon est refroidi à champ constant.

Par la méthode b) on arrive à la saturation pour des valeurs de champ électrique de l'ordre de 20 kV/cm. La méthode a) donne des valeurs inférieures (cf figure. 5).

Ces deux méthodes ont été employées pour les verres de spin¹⁶, les résultats sont semblables à ceci près (figure 6).

- a) pour les verres de spin l'aimantation à saturation donne la même valeur quelle que soit la méthode employée, figure 6. Il n'existe pas de comportement asymptotique de la polarisation isotherme.
- b) La courbe de polarisation isotherme en bas champ ne semble pas montrer une croissance en E^2 .
- c) La courbe $P_{rem}(E)$ obtenue par la méthode de refroidissement sous champ ne montre pas de bosse à la saturation, fig. 5.

Par la suite, les mesures de rémanente sont faites à partir d'un échantillon refroidi sous un champ de 30 kV/cm.

Les valeurs de la fraction rémanente $\frac{P_{rem}}{c.p}$ semblent croître proportionnellement à la concentration conformément à ses prédictions théoriques. Des mesures de décroissance de polarisation sur KCl:Li ont été faites, montrant une

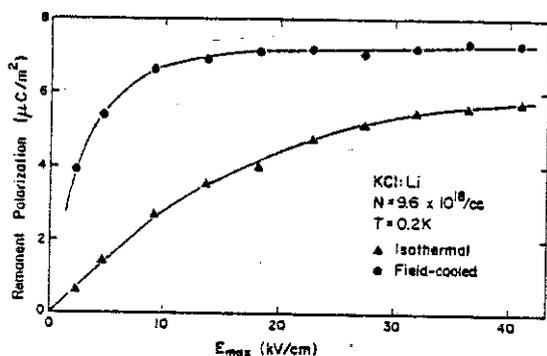


Figure 5 (12)
 Polarisation rémanente sur KCl-Li 1 mm après avoir coupé le champ électrique. Les résultats sont similaires pour KCl-OH ; RbCl-OH, NaBr-F.

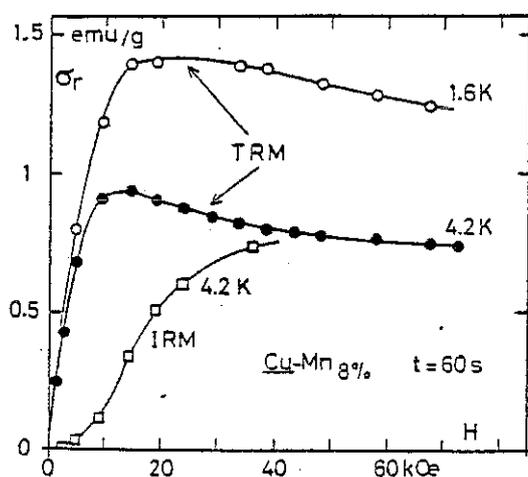


Figure 6 (16)
 Aimantation rémanente dans un verre de spin (CuMn 8 %) obtenue par :
 - IRM : polarisation isotherme
 - TRM : refroidissement sous champ

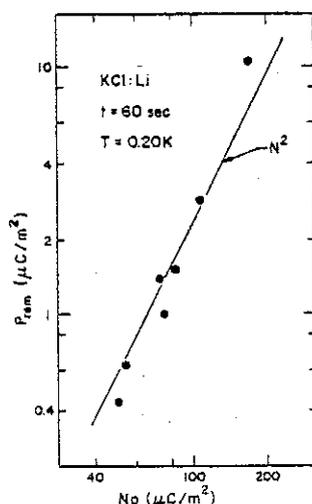
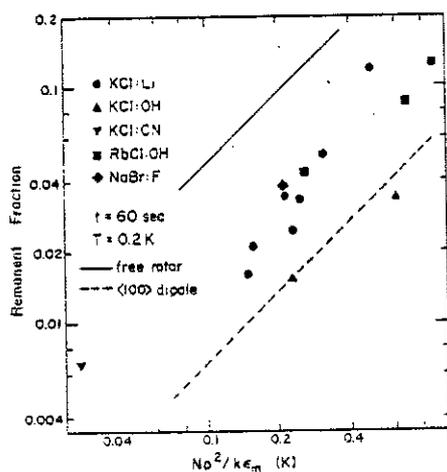


Figure 7
 a) Fraction rémanente en fonction de $(Np^2/k\epsilon_m)$, obtenue par refroidissement sous champ. La droite pleine et celle pointillée correspond à deux estimations théoriques (15).

b) Polarisation rémanente (refroidissement sous champ) pour KCl-Li. La dépendance en N^2 apparente suggère que ce sont les paires de dipôles responsables de la rémanence (12).

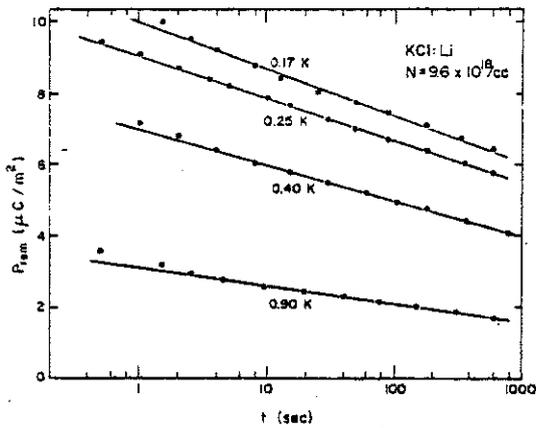


Figure 8 (12)
Polarisation rémanente en fonction du temps. Sur d'autres échantillons FIORY a observé cette dépendance en $\text{Log}t$ sur cinq décades.

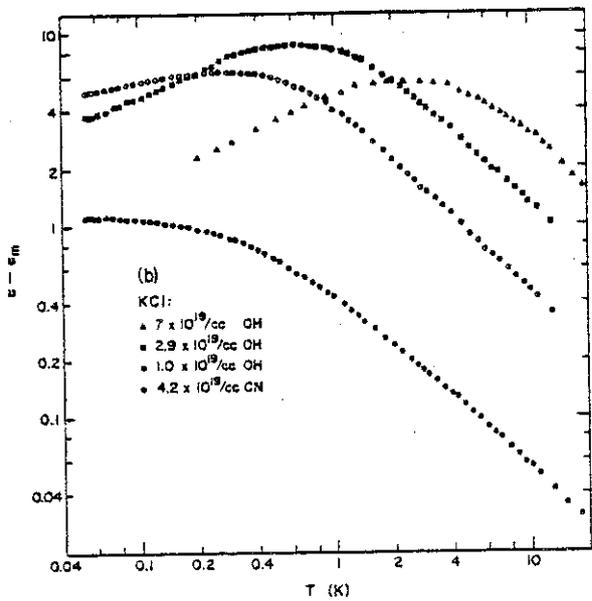


Figure 9 (12)
Variation de l'excès de constante diélectrique dc, $\epsilon - \epsilon_m = \Delta\epsilon$, pour KCl-OH à différentes concentrations. Le maximum de $\Delta\epsilon$ varie peu en fonction de la concentration. Le comportement en T^{-1} à haute température est net ($\nu \approx 10^{-2}$ Hz).

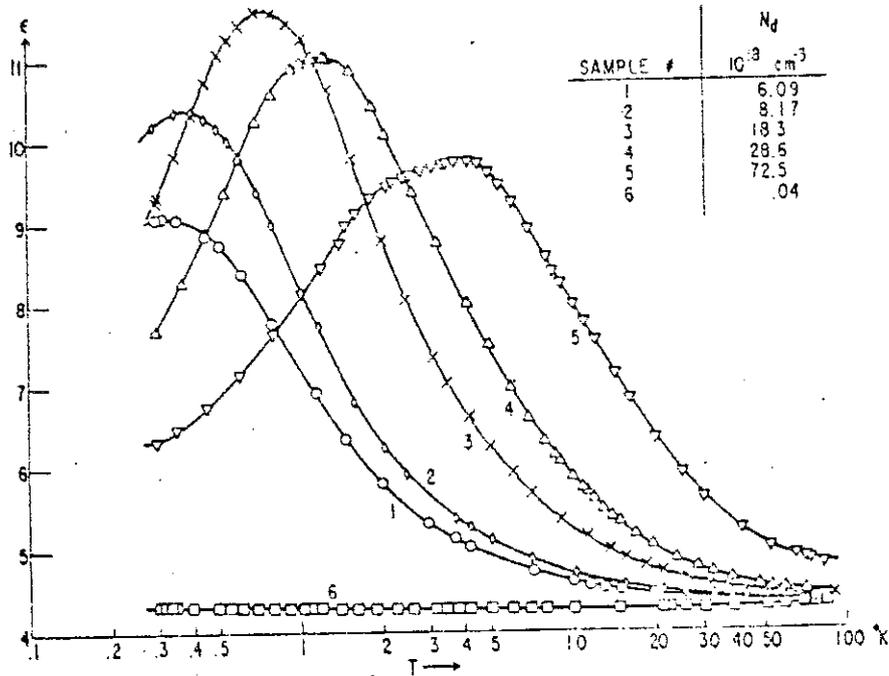


Figure 10 (18)
Constante diélectrique de KCl-OH en fonction de la température, mesurée à 1 kHz et avec $E = 15$ V/cm. (Ne pas tenir compte de l'échantillon n° 5 qui a été dopé avec BaCl_2).

dépendance linéaire en $\text{Log } t$ sur cinq décades de temps (fig. 8). Ce résultat semble bien différent de celui attendu ($P_{\text{REM}} \propto \frac{1}{\text{Log } t}$) mais à l'approximation gardée par FIORY ces lois sont identiques, de plus une telle décroissance - linéaire en $\text{Log } t$ - se retrouve dans tous les systèmes désordonnés (verres, verres de spin), par contre dans les systèmes où le rôle de l'activation thermique est bien établie, la pente de ces décroissances a été montrée être proportionnelle à la température (17). Cela ne semble pas être le cas ici, tout au moins en dessous de 0,4 K.

Il faudrait revoir ces résultats à la lumière des travaux effectués sur la rémanence d'aimantation des verres de spin¹⁷.

Constante diélectrique

Des mesures de constante diélectrique sur KCl:OH ont été faites par FIORY et KANZIG¹⁸. Elles montrent toutes un maximum de la constante diélectrique se situant entre 400 mK pour $n_{\text{OH}} = 6.10^{18}$ OH/cm³ à 3 K pour $n = 7.10^{19}$ OH/cm³ (figures n° 9 et 10).

La température du maximum semble bien linéaire avec la concentration (fig. 13) et on a d'après les expériences de FIORY

$$T_M = \frac{c p^2}{k \epsilon_m}$$

ϵ_m : constante diélectrique de KCl non dopé. T_M peut être interprété simplement : c'est l'énergie d'interaction de deux dipôles séparés par une distance $r = N^{-1/3}$. La valeur de $\epsilon - \epsilon_m$ au maximum varie peu avec la concentration (fig. 10) conformément aux prévisions de Klein.

La non divergence de ϵ à T_c peut se comprendre en considérant la compétition entre l'interaction dipolaire qui tend à diminuer la polarisation et le champ local qui la renforce. Ce dernier, important à haute température, cède le pas à l'interaction dipolaire à basse température.

Le comportement haute température est interprété par un calcul classique de constante diélectrique -champ local de LORENTZ et CLAUSIUS-MOSSOTTI-. Pour $kT > \Delta$ (300 mK) la polarisabilité est donnée

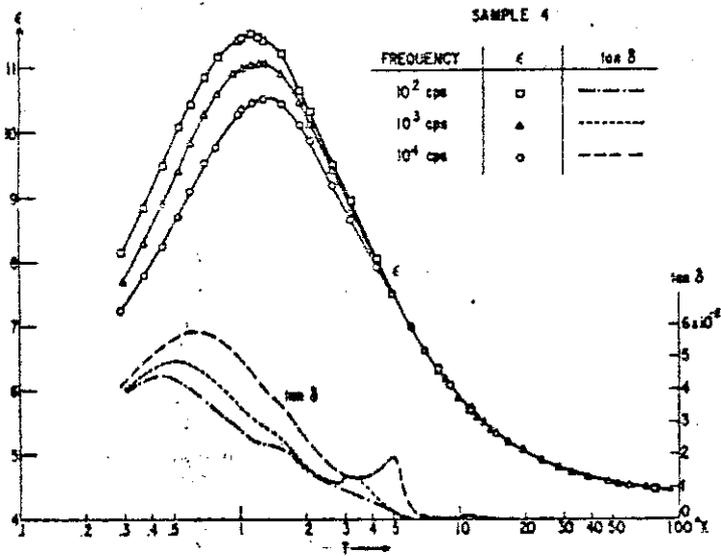


Figure 11 (18)
 Dépendance en fréquence de la constante et des pertes diélectriques pour un échantillon KCl-OH ($n_{OH} \cong 28,6 \cdot 10^{18}$ OH/cm³).

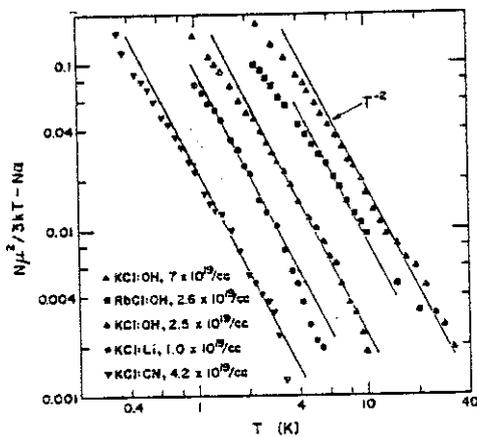


Figure 12 (12)
 Différence entre la loi de Langevin-Debye et N calculé à partir de la constante diélectrique dc. Le "fit" en T^{-2} permet de trouver le coefficient B (voir texte).

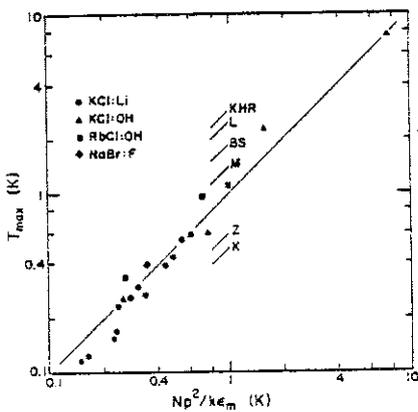


Figure 13 (12)
 Température correspondant au maximum de la constante diélectrique en fonction de $(Np^2/k\epsilon_m)$. Les dépendances prévues par les théories sont marquées par les traits courts (15).

par une loi de Langevin : $\alpha = \frac{\mu^2}{3kT}$

ce qui donne $\epsilon - \epsilon_m = \frac{(\epsilon_m + 2)T_c}{T - T_c}$ où $T_c = \frac{4\pi c p^2}{3(\epsilon_m + 2)k}$

On observe cependant dans la région classique un écart à la loi de Langevin au premier ordre en $\frac{1}{T}$:

$$\alpha = \frac{\mu^2}{3kT} \left(1 - \frac{B}{T}\right) \text{ pour } T > 2 \text{ K}$$

ce qui peut se réécrire sous la forme

$$\alpha = \frac{\mu^2}{3k(T+\theta)}$$

ce qui indiquerait une tendance de KCl OH à l'antiferroélectricité : le problème n'est pas résolu ; ces mesures mériteraient d'être reprises en explorant le comportement de la constante diélectrique en température.

Peu de mesures à très basses températures ont été faites. KNOP et KANZIG¹⁹ ont cependant remarqué un comportement anormal de la partie imaginaire de ϵ . En dessous d'une certaine température (300 mK) le taux de relaxation s'accroît en descendant la température. Il faut cependant noter les conditions particulières des mesures sur KCl OH :

- contraintes extérieures appliquées
- très faible concentration : $n_{OH} \cong 9 \cdot 10^{16} \text{ OH/cm}^3$

Un autre exemple de système présentant le même effet est le quartz irradié²⁰.

Capacité calorifique

3 groupes ont mesuré la chaleur spécifique de KCl OH à différentes concentrations :

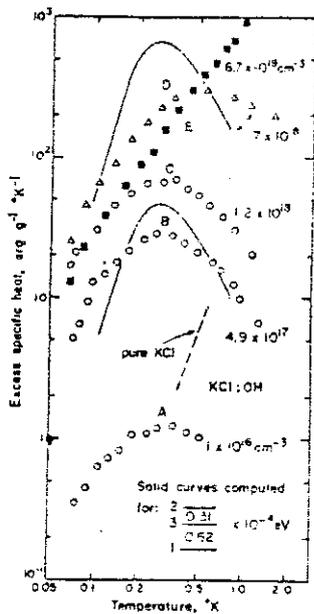


Figure 14

Excès de chaleur spécifique C mesurée par Peressini et al (21) pour KCl-OH à différentes concentrations. Les courbes pleines correspondent à la chaleur spécifique d'une anomalie Schottky "à 3 niveaux". Le changement du régime impuretés isolées au régime impuretés en interaction est net sur cette figure.

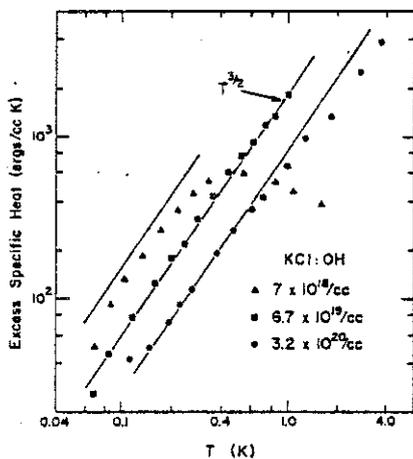


Figure 15

Comparaison entre l'excès de chaleur spécifique pour KCl-OH (fortes concentrations) et une loi en $T^{3/2}$ attendue pour des ondes de polarisation, mais qui peut se retrouver aussi pour des systèmes amorphes.

FIG. 12. Excess specific heat of several concentrations of KCl:OH compared to spin-wave specific heat, Eq. (23), denoted by $T^{3/2}$ lines. The two lower curves are data from Ref. 29.

- PERESSINI, HARRISON, POHL²¹
- FIORY¹²
- LASJAUNIAS, LÖHNEYSSEN²²

A basse concentration ($n_{OH} \leq 1,2 \cdot 10^{18}$ OH/cm³), les mesures correspondent à une anomalie Schottky due aux niveaux tunnels centrée en 0,3 K (fig. n° 14). L'entropie mesurée à partir de ces valeurs varie comme $n_{OH}^k \log 6$: on est bien dans le cas d'impuretés isolées. Des résultats identiques ont été observés pour KCl-Li et pour KCl-CN.

Pour des concentrations supérieures un problème surgit : la non concordance des mesures de LASJAUNIAS et de PERESSINI. LASJAUNIAS observe un maximum de $\Delta C = C_{KCl-OH} - C_{KCl}$ pour ces hautes concentrations ($n_{OH} = 8 \cdot 10^{19}$; $16 \cdot 10^{19}$ OH/cm³). Or ce maximum n'a pas été observé par PERESSINI et al. pour des concentrations de $6,7 \cdot 10^{19}$; $3,2 \cdot 10^{20}$ comparables à celles de Lasjaunias.

Le côté basse température reflète encore des divergences. Il a été observée par Peressini et al. une variation de ΔC variant en $T^{3/2}$ (fig. n° 15) -pour les mêmes échantillons- sur une décade de température (0,1 K et 1 K). Lasjaunias trouve pour son échantillon à $1,6 \cdot 10^{20}$ OH/cm³ une variation presque linéaire ($\Delta C \propto T^{1,1}$) sur plus d'une décade (0,03 K < T < 0,6 K). L'échantillon à $8 \cdot 10^{19}$ OH/cm³ ne suit pas une loi unique sur une telle plage de température (figure 16) :

- $\Delta C \propto T^{1,8}$ pour T < 0,2 K
- $\Delta C \propto T^{1,2}$ pour 0,2 K < T < 0,6 K (fig. n° 16).

En tout cas une loi en $T^{3/2}$ ne se retrouve pas sur ses mesures.

Les deux régimes -anomalie Schottky, loi de puissance- de la chaleur spécifique s'expliquent en considérant les impuretés, d'abord

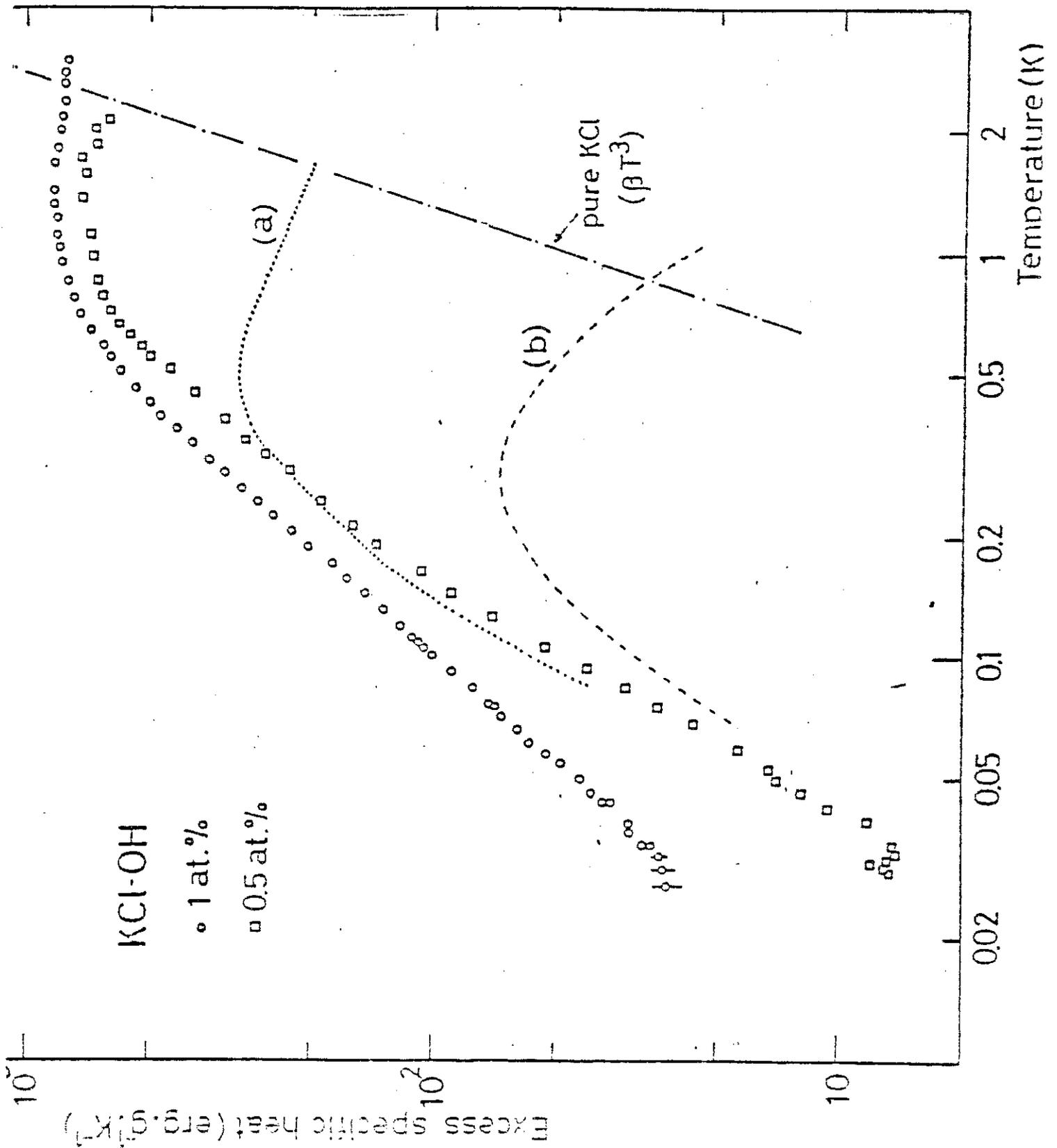


Figure 16

Excès de chaleur spécifique mesuré par Lasjaunias et al. Les courbes (a) et (b) correspondent aux résultats de Peressini et al pour des concentrations égales à $7 \cdot 10^{18}$ OH/cm³ (a) et $1,2 \cdot 10^{18}$ OH/cm³ (b).

isolées -basse concentration-, puis en interaction -forte concentration- :

L'énergie d'interaction dipolaire moyenne

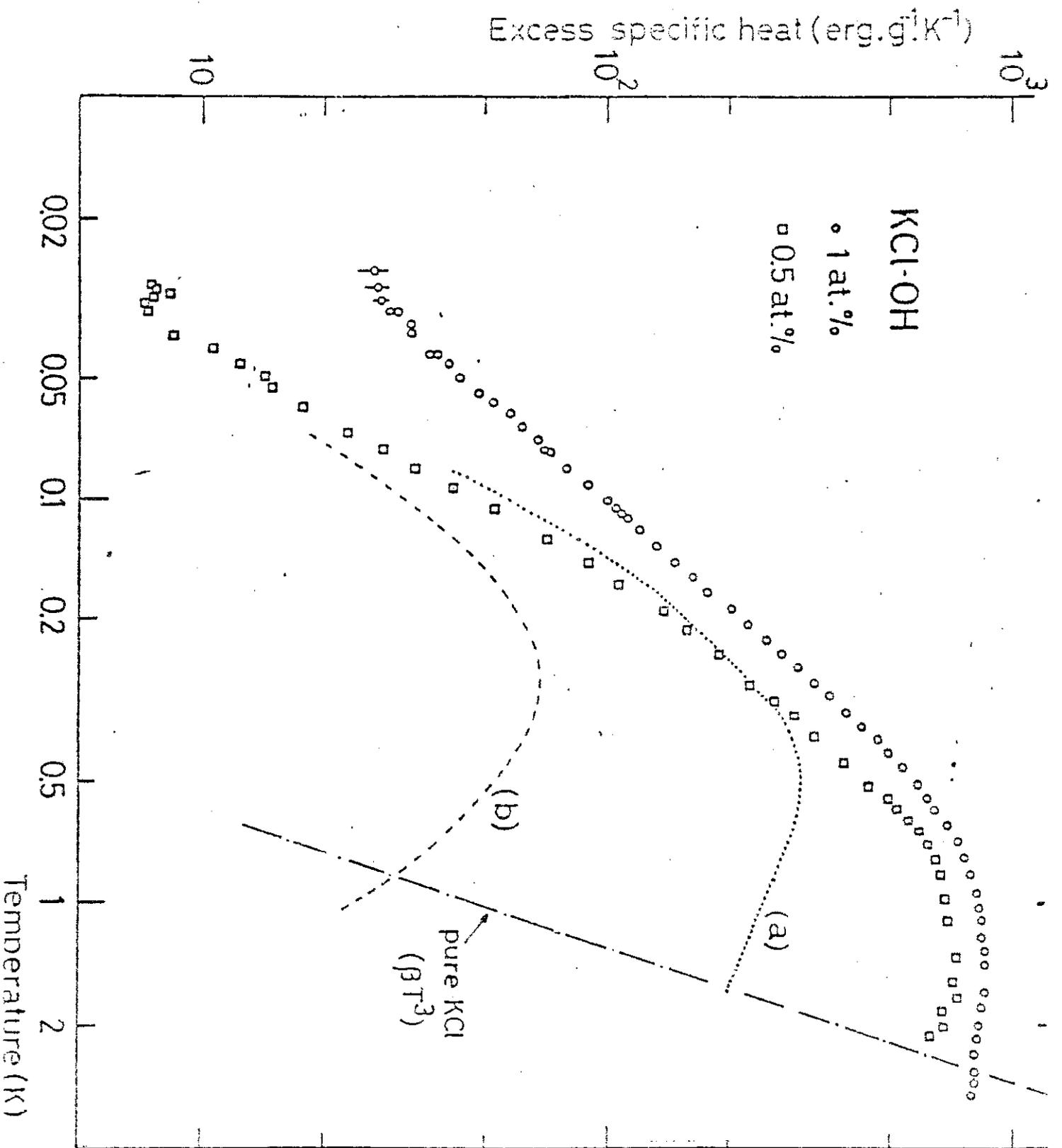
$$- W = \frac{n_{OH} P^2}{2\pi\epsilon}$$

correspond à 1 K pour $n_{OH} \cong 2 \cdot 10^{19}$ OH/cm³. Pour des concentrations inférieures -cas des impuretés sans interaction-, la chaleur spécifique sera sensible en premier lieu à la structure de niveau : on obtient une anomalie Schottky élargie par les contraintes.

L'accroissement de concentration fait que l'interaction entre dipôles commence à dominer. On a une distribution de niveaux beaucoup plus large : on se trouve dans le cas des matériaux amorphes qui donnent des chaleurs spécifiques en T^α avec $\alpha \cong 1$.

Cette analyse est confirmée en calculant l'entropie : la concentration en OH mesurée par absorption infra-rouge et celle donnée par l'entropie concordent jusqu'à des concentrations de 10^{19} OH/cm³ (21,22) Pour des concentrations de $8 \cdot 10^{19}$ ($16 \cdot 10^{19}$) OH/cm³ Lasjaunias trouve des entropies égales à 12 % (8 %) de $n_{OH} k_B \text{Log} 6$.

Les comparaisons avec les travaux théoriques sont cruelles : KLEIN et al.¹⁰ prédisaient la loi d'échelle $\frac{\Delta C}{c} = g(T/c)$ et une variation en $c^0 T$ de la chaleur spécifique. Si la variation en T est à peu près vraie pour Lasjaunias, il existe une importante dépendance en concentration. La loi d'échelle semble être mal respectée. Par contre, les résultats de FIORY et PERESSINI et al. ($\Delta C \propto \frac{T^{3/2}}{c^{1/2}}$) respecte celle-ci mais dénie une variation linéaire en température. Cette dissonance entre les mesures rendent toute interprétation difficile et les comparaisons délicates.



Si la chaleur spécifique des verres de spin est bien comprise, celle des verres dipolaires laisse à désirer.

La loi en $T^{3/2}$, exposant attendu pour les ondes de spin dans les ferromagnétiques, a suggéré à Fiory de rechercher des ondes de polarisation : ce fut sans résultat. Deux explications sont possibles :

- a) Elles sont très amorties (couplage important entre les dipôles et le réseau). L'auteur suggère d'essayer avec des cristaux où les impuretés sont moins couplées avec la matrice :
NaBr: , RbCl:Ag
- b) Elles n'existent pas et l'exposant $\frac{3}{2}$ est fortuit. C'est plutôt ce que la comparaison avec les amorphes laisserait penser.

C H A P I T R E I I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

-+-+--

Comme le montrera le chapitre III, l'obtention de très basses températures était une condition sine qua non pour la réussite de l'expérience ainsi qu'un système électronique performant et stable. Je décris dans ce chapitre le cryostat à dilution sur lequel nous avons travaillé et l'ensemble du bloc électronique nécessaire aux expériences d'échos dipolaires.

I - CRYOGENIE

Les expériences que nous avons faites nécessitent de pouvoir travailler entre 3 mK et 30 mK pendant plusieurs semaines avec une grande stabilité de température. L'appareil idéal est dans ces conditions un réfrigérateur à dilution. Celui sur lequel nous avons travaillé a été conçu au laboratoire par G. SCHUMACHER⁽²³⁾. Les détails, les calculs, la théorie de ces réfrigérateurs ont déjà fait l'objet de nombreux livres et articles⁽²⁴⁾. Je rappellerai simplement le principe de ces appareils et j'insisterai sur la technologie des échangeurs basse température que nous avons dû changer au début des expériences.

A - ^3He - ^4He - Application à la cryogénie

L'hélium -gaz rare- possède deux isotopes stables aux propriétés quantiques bien différentes (25).

* ^3He , spin nucléaire $\frac{1}{2}$, est un fermion

* ^4He , spin nucléaire nul, est un boson

Ces deux isotopes restent liquides même à 0 K. En dessous de 0,8 K, ils

ne sont miscibles que dans une certaine de concentration (fig. 1). En particulier à très basse température il existe une concentration limite de ${}^3\text{He}$ dans ${}^4\text{He}$ de 6,4 %. Cette propriété se comprend en écrivant l'égalité des potentiels chimiques (théorie de Bardeen-Baym-Pines (26)) :

$$L_3(0) = - E_3(0, x_3) + kT_F(x_3) \quad (1)$$

- * $L_3(0)$: Energie de liaison d'un atome ${}^3\text{He}$ dans le liquide ${}^3\text{He}$ pur à $T = 0$ (\equiv chaleur latente par atome).
- * $E_3(0, x_3)$: Energie de liaison d'un atome ${}^3\text{He}$ dans un mélange ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ à la concentration $x_3 (= \frac{n_3}{n_3+n_4})$ à $T = 0$.
- * $kT_F(x_3)$: Energie de Fermi du mélange ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$. Les atomes de ${}^3\text{He}$ se comportant en première approximation comme un gaz de fermions.

Or $E_3(0, x_3=0) > L_3(0)$, on aura donc passage d'atomes de ${}^3\text{He}$ de la phase pure en ${}^3\text{He}$ à la phase ${}^4\text{He}$ et ceci jusqu'à la concentration, x_c satisfaisant à l'équation (1) : à $T = 0$ K, $x_c = 6,4$ %.

Un mélange qui, au-dessus de 0,8 K, présente une concentration supérieure à x_c va se séparer en 2 phases à basse température :

- l'une, riche en ${}^3\text{He}$ -appelée phase concentrée, c'est la plus légère-, d'autant plus riche que la température est basse ($x_3 \cong 100$ % pour $T < 100$ mK),
- l'autre pauvre en ${}^3\text{He}$ - $x_3 \gtrsim 6,4$ %-, c'est la phase diluée.

Les atomes de ${}^3\text{He}$ se comportent comme un gaz de Fermi dégénéré, à très basse température. ${}^4\text{He}$, superfluide depuis $T = 2,17$ K, joue le rôle de vide mécanique en première approximation : On a l'équivalent, pour de nombreuses propriétés thermodynamiques, d'un équilibre liquide (phase concentrée)-gaz (phase diluée) : la chaleur latente d'évaporation est dans notre cas une chaleur latente de démixion ; mais alors que dans un cryostat à ${}^3\text{He}$ ou à ${}^4\text{He}$ la pression de vapeur saturante P_s diminue très

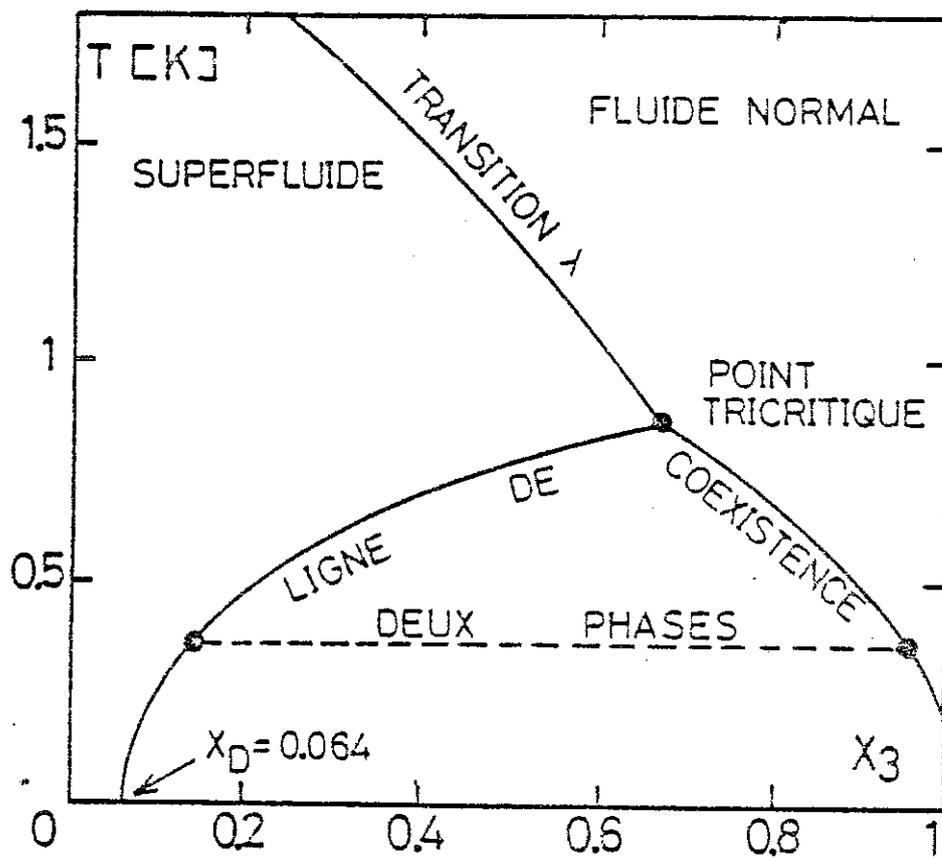


Figure 1
 Diagramme de phases des solutions ^3He - ^4He liquides.

vite avec la température ($P_s \propto e^{-L_0/kT}$) -c'est ce qui limite les performances d'un tel cryostat-, dans une dilution de ^3He dans ^4He , la concentration limite permet un débit de ^3He important même aux plus basses températures, par contre, la chaleur de démixion décroît comme T^2 (83 T^2 joule/mole) : le pouvoir frigorifique devient alors très faible à très basse température : c'est ce qui limite les performances d'un réfrigérateur à dilution.

B - Principe d'un réfrigérateur à dilution

Faire fonctionner un tel appareil consiste à établir une circulation continue d'atomes ^3He de la phase concentrée à la phase diluée (fig. 2).

Les atomes ^3He de la phase diluée sont pompés dans l'évaporateur ($T \approx 0,5$ K) où $x_3 \approx 1$ %. C'est la différence de tension de vapeur entre ^3He ($7 \cdot 10^{-5}$ torr) et ^4He ($3 \cdot 10^{-7}$ torr) qui permet d'extraire préférentiellement les atomes ^3He de cette phase liquide. L'appauvrissement en ^3He de l'évaporateur est compensé par un flux de ^3He venant de la boîte à mélange (qui est l'endroit où se situe la séparation de phase), ceci grâce au gradient de pression osmotique établi par le pompage de l' ^3He .

Les atomes ^3He gazeux extraits de l'évaporateur sont réinjectés dans le cryostat puis thermalisés:

- * à 4,2 K dans le bain de ^4He liquide entourant le calorimètre
- * à 1,2 K au niveau de la boîte à 1 K (fig. 2), puis ils se condensent grâce à une impédance placée entre la boîte à 1 K et l'évaporateur.

La suite de cette thermalisation se fait par contact thermique avec la phase diluée remontant de la boîte à mélange. Le liquide ^3He , prérefroidi le mieux possible -cf. paragraphe suivant- est alors réinjecté dans la boîte à mélange à la température T_E où il sera à nouveau dilué.

Un bilan d'enthalpie permet d'obtenir l'expression du pouvoir frigorifique \dot{Q} (Watt) :

$$\begin{aligned}\dot{Q} &= \dot{n}_3 (H_{\text{diluée}}(T_{\text{BM}}) - H_{\text{conc.}}(T_{\text{E}})) \\ &= \dot{n}_3 (94,5 T_{\text{BM}}^2 - 12,5 T_{\text{E}}^2)\end{aligned}\quad (2)$$

- * \dot{n}_3 : Débit de ^3He en mole/s
- * T_{BM} : Température de la phase diluée : c'est la température minimum.
- * T_{E} : Température de la phase concentrée à l'entrée de la boîte à mélange.

La température minimale sera obtenue quand les apports de chaleur parasite (\dot{Q}_p) seront égales au pouvoir frigorifique :

$$T_{\text{BM}}^2 \cong \frac{T_{\text{E}}^2}{9} + \frac{\dot{Q}_p}{94,5 \dot{n}_3}\quad (3)$$

On voit sur cette formule qu'à gros débit -ou pertes nulles- $T_{\text{BM}} \cong \frac{T_{\text{E}}}{3}$. Ceci montre l'importance de la température d'entrée de l' ^3He concentré : l'obtention de très basses températures est conditionné par un très bon refroidissement de ^3He réinjecté dans la boîte à mélange : c'est le rôle des échangeurs, poumons d'un réfrigérateur à dilution, de faire passer la chaleur de la phase concentrée à la phase diluée.

C - Echangeurs - Principes

La conception d'un échangeur répond à deux impératifs thermiques :

- Optimiser l'échange de chaleur entre la phase diluée et la phase concentrée \dot{Q}_{ech} . Celui-ci sera limité à basse température par la résistance de Kapitza R_K (27) définie par :

$$\dot{Q} = \frac{\Delta T}{R_K} \quad (R_K \propto T^{-3})$$

où * ΔT : différence de température à l'interface à travers laquelle se fait l'échange de chaleur (degré K)

* \dot{Q} : flux de chaleur à travers cette interface (en Watt).

- Minimiser les apports de chaleur parasite \dot{Q}_T dues :

. à la conduction thermique \dot{Q}_{cond} le long de l'échangeur :

$$K_{\text{conc}} = \frac{3,5 \cdot 10^{-4}}{T} \text{ W/K.m} ; K_{\text{dil}} = \frac{2,4 \cdot 10^{-4}}{T} \text{ W/K.m}$$

. au réchauffement par viscosité \dot{Q}_{visc} dû aux quasi-particules ${}^3\text{He}$:

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{1,83 \cdot 10^{-7}}{T^2} \text{ Ns/m}^2 ; \eta_{\text{dil}} = \frac{5 \cdot 10^{-8}}{T^2} \text{ Ns/m}^2$$

Les calculs d'un échangeur efficace sont faits de manière à maximiser le rapport $\frac{\dot{Q}_{\text{ech}}}{\dot{Q}_T}$:

$$\dot{Q}_T = \dot{Q}_{\text{visc}} + \dot{Q}_{\text{cond}} = \frac{a}{D^4} + bD^2$$

où D est le diamètre des canaux. La minimisation de \dot{Q}_T donne le diamètre optimum (28) :

$$D_o \approx 2,30 \cdot 10^{-2} \left(\frac{L \dot{n}_3}{T} \right)^{1/3} \text{ pour le concentré (MKS)}$$

$$D_o \approx 4,47 \cdot 10^{-2} \left(\frac{L \dot{n}_3}{T} \right)^{1/3} \text{ pour le dilué (MKS)}$$

L est la longueur et T la température moyenne de l'échangeur. Il reste à optimiser \dot{Q}_{ech} .

Dans le cas d'un échangeur continu parfait, on écrit que toute la chaleur va du liquide "chaud" au liquide froid en tout point. L'égalité

des enthalpies couplées à l'équation (2) donne dans ce cas :

$$T_{\text{BM}}^2 (\text{K}) = 12,8 \frac{\dot{n}_3}{\sigma} + 1,22 \cdot 10^{-2} \frac{\dot{Q}_p}{\dot{n}_3} \quad (4)$$

* $(\alpha)^{-1} = R_K T^3 \text{ (K}^4 \text{ m}^2/\text{W)}$

* \dot{n}_3 : Débit molaire de ^3He (moles/s)

* σ : Surface d'échange. En général :

$$\sigma_{\text{conc}} = \sigma_{\text{dil}} \text{ dans les échangeurs.}$$

* \dot{Q}_p : Arrivée de chaleur parasite.

En fait, pour $T < 10 \text{ mK}$, la résistance de Kapitza varie comme T^{-2} (28). Or c'est dans cette gamme de températures que s'effectue la partie la plus critique de l'échange de chaleur lorsque l'on veut obtenir les plus basses températures. L'équation (4) ci-dessus est alors modifiée, la température T_E d'entrée dans la boîte à mélange de l'équation (2), s'écrivant alors :

$$T_E = T_{\text{SC}} = \frac{144}{\alpha'} \frac{\dot{n}_3}{\sigma}$$

avec $(\alpha')^{-1} = R_K T^2 \text{ (K}^3 \text{ m}^2/\text{W)}$

de sorte que (4) devient :

$$T_{\text{BM}}^2 = \left(\frac{52 \dot{n}_3}{\alpha' \sigma} \right)^2 + 1,06 \cdot 10^{-2} \frac{\dot{Q}_p}{\dot{n}_3} \quad (5)$$

Réalisation expérimentale :

Entre 0,5 K et 50 mK, les effets de conduction thermique et de viscosité sont relativement faibles et la résistance de Kapitza pas trop grande ($R_K \propto \frac{1}{T^3}$). Il suffira d'un échangeur "continu" -ou tubulaire- pour refroidir la phase concentrée jusqu'à des températures comprises entre 50 mK et 100 mK. Cet échangeur est constitué de deux tubes en alliage cuivre-nickel (CuNi) concentriques. La phase concentrée circule dans le tube intérieur, la phase diluée à contre courant dans le tube extérieur, assurant ainsi un bon contact thermique entre les deux liquides. En pratique, notre échangeur continu comprend 4 sections différentes, toutes en CuNi. Le tube intérieur est enroulé en spirale dans celui extérieur ce qui fournit une surface d'échange plus importante :

Concentré		Dilué		σ_{ech}
L(m)	$\phi_{ext} - \phi_{int}$ (mm)	L(m)	$\phi_{ext} - \phi_{int}$ (mm)	cm ²
1,5	0,3 × 0,5	0,3	3,5 × 4	14
1,5	0,5 × 1	0,3	3,5 × 4	23
4	1 × 1,5	0,8	4 × 4,5	125
4	1 × 1,5	0,8	4,5 × 5	125

Tableau 1
Caractéristiques de l'échangeur continu

en ajoutant entre la plaque et les éponges une pellicule de poudre d'argent française. Ce sandwich (poudre japonaise - poudre française - feuille de CuNi - poudre française - poudre japonaise) est comprimé à 10 tonnes. La pression est maintenue par des boulons ; le montage est alors placé dans une étuve, pompé pendant 10 heures à 80°C (dégazage), mis sous atmosphère d'hydrogène pour éviter toute oxydation, puis chauffé jusqu'à 200°C pendant 40 à 50 minutes. Il est ensuite refroidi à l'air comprimé (figure 4).

On obtient ainsi un fritté de 2 mm d'épaisseur -de chaque côté- compacté à 45 % environ, solidaire de la feuille de Cu-Ni. Chaque éponge offre une surface de l'ordre de 67 m².

Pour les premiers échangeurs, on n'utilise que de la poudre française. La procédure est légèrement différente car on ne peut pas fabriquer d'éponge rigide avec cette poudre uniquement par compression. Dans un moule approprié, on met alors la quantité de poudre adéquate de chaque côté de la feuille CuNi. La pression est appliquée, maintenue à l'aide des boulons et le montage est mis à l'étuve.

La dernière partie consiste à souder ensemble les deux coques (Cu-Ni) extérieures avec la plaque de CuNi munie des deux frittés au milieu. Le problème posé par cette soudure est d'éviter les fuites, tant entre côté dilué et le côté concentré qu'entre chaque côté et l'extérieur.

Les 3 pièces sont prises dans un montage circulaire les tenant rigidement par pression d'une pièce en cuivre sur les 2 lèvres extérieures et les 2 lèvres intérieures.

Le cuivre permet une évacuation rapide de la chaleur lors de la soudure, évitant ainsi une détérioration éventuelle des frittés due à des surchauffes.

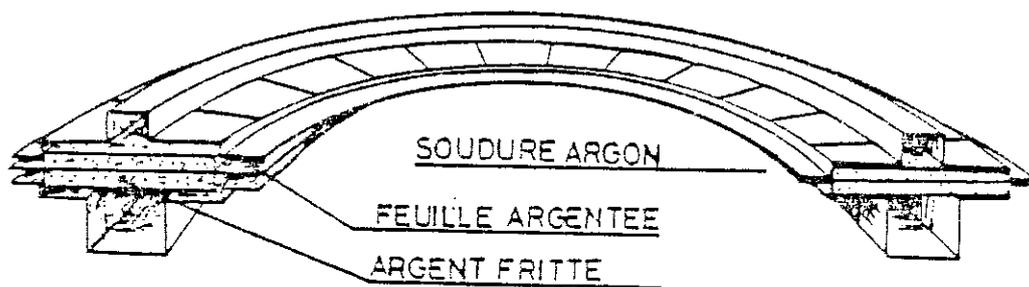


Figure 3
 Dessin des échangeurs à poudre d'argent frittée.

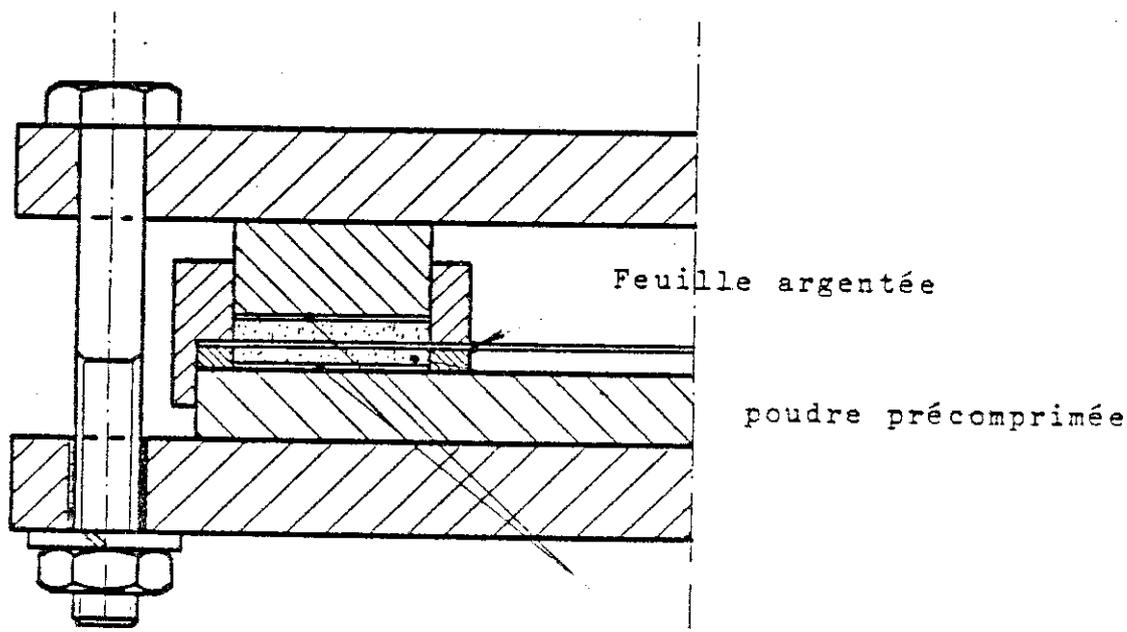


Figure 4
 Schéma du moule utilisé pour les échangeurs à poudre d'argent frittée.

Les lèvres intérieures et extérieures, ainsi que la plaque CuNi, sont alors amenées aux cotes désirées par le tour puis soudées sous argon.

Cette technique employée pour des échangeurs de faible diamètre - 80 mm- semble ne pas poser de gros problèmes mais quand il a fallu passer à des échangeurs plus gros - $\phi = 13$ cm- des fuites se déclaraient systématiquement entre les côtés concentrés et dilués, dues à des criques microscopiques dans la feuille CuNi qui n'apparaissaient pas lors d'essais préliminaires qui consistaient à souder cet ensemble de 3 pièces sans éponges de fritté. Les galettes d'argent semblent jouer un rôle important dans la réussite de ces soudures. Trois explications sont possibles :

- Le fritté peut rigidifier la plaque CuNi au point que l'élasticité de la plaque devienne insuffisante et ne puisse pas supporter les différences de dilatation lors de la soudure.

- La masse thermique due à l'argent est telle qu'il apparait une différence de température importante entre la plaque CuNi et les coques, ou même sur la plaque, introduisant des contraintes très importantes.

- Par ailleurs, la poudre d'argent japonaise semble être recouverte d'une couche protectrice qui, chauffée, dégage un certain volume de gaz dont l'activité chimique lors de la soudure ne semble pas hors de soupçon.

Les lèvres qui avaient 2 mm de large ont été portées à 5 mm : la soudure se fait alors plus loin du fritté et son influence devient beaucoup moins importante. Il a été fait depuis ces modifications deux séries de 5 échangeurs qui n'ont pas posées de problèmes.

Notre réfrigérateur est muni de 5 de ces échangeurs dont les caractéristiques sont sur le tableau suivant :

Tableau II

ϕ_{int} dilué (mm)	ϕ_{int} concentré (mm)	L	$\sigma_{dil} = \sigma_{conc}$
(2x) 4	1,5		4 m ²
7	2,5	27 cm	67 m ²
8,5	3		
10	3,5		
11,5	4		

Caractéristiques des échangeurs à poudre d'argent

Ils sont reliés entre eux par des tubes en CuNi respectant les diamètres ci-dessus du capillaire fin en CuNi rigidifiant l'ensemble de ces 5 échangeurs. Cet ensemble est relié à la boîte à mélange par un tube $\phi_{int} = 9,5$ mm L = 25 cm pour le dilué, $\phi_{int} = 4,5$ mm L = 35 cm pour le concentré. On a donné à ce dernier une forme hélicoïdale pour lui permettre de suivre les contractions du tube dilué lors de la mise en froid.

F - Boîte à mélange et thermométrie

La boîte à mélange est en araldite ($\phi = 33$ mm, L = 86 mm, V = 74 cm³). Un bouchon conique - $\phi_{int} = 30$ mm- permet l'introduction d'un dispositif expérimental volumineux. Deux autres bouchons coniques - $\phi = 10$ mm- sont aménagés sur les côtés de la boîte pour loger une bobine d'inductance mutuelle, une résistance de carbone et un chauffage. L'arrivée de la phase concentré se situe en haut de la boîte, la phase diluée repartant en bas. Ceci permet une circulation homogénéisant la température.

Nous avons deux thermomètres : une résistance de carbone Speer -100 Ω , amincie- et une bobine d'inductance mutuelle. La résistance de carbone a l'avantage d'une réponse rapide et une bonne précision pour

une température supérieure à 20 mK. Aux plus basses températures des problèmes de saturation et de puissances parasites rendent ces thermomètres difficiles à employer.

Le thermomètre principal est la mesure de la variation de susceptibilité magnétique du CMN ($2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$).

La susceptibilité de ce sel suit une loi de Curie-Weiss pour $T < 2$ K. L'inductance mutuelle $M(T)$ mesurée est alors de la forme :

$$M(T) = M_0 + \frac{C}{T^*} \quad \text{où} \quad T^* = T - \Delta$$

Δ est un terme correctif qui tient compte du champ moléculaire et du champ démagnétisant. Le CMN est utilisé sous forme de poudre dont la taille des grains est inférieure à 40 μ . Ceci facilite la thermalisation du sel (les constantes de temps restent très longues pour ces thermomètres : de l'ordre du jour à 3 mK).

Cette poudre est compactée -taux de remplissage de l'ordre de 70 %- sous forme d'un cylindre dont le diamètre est égal à la hauteur (30) ce qui correspond à une convention internationale de définition de température jusqu'à $T \approx 4$ mK. Dans ces conditions, Δ est inférieur à quelques 1/10 de mK.

Le mandrin de la mutuelle est en araldite - $\phi_{\text{int}} = 6$ mm = diamètre du cylindre de CMN- sur lequel est bobiné le circuit excitateur (primaire) puis le circuit de mesure (secondaire). Le fil utilisé pour le primaire (≈ 1000 spires) est supraconducteur pour éviter un échauffement par effet joule. Le circuit secondaire est indifféremment en cuivre ou en matériau supraconducteur. Il est constitué de deux bobines enroulées ($\approx 2 \times 2500$ spires) en sens inverse. Ceci permet de ne mesurer que l'inductance due au sel au défaut de compensation près -dû à l'équilibrage imparfait des 2 bobines- qui se traduisent par le terme M_0 .

L'inductance mutuelle est mesurée par un pont multifonction mis au point au laboratoire, sensible à 10^{-8} Henry⁽³¹⁾. Elle est étalonnée entre 1,3 K et 2,1 K, la température absolue étant donnée par la pression de vapeur saturante de l'⁴He. Cet étalonnage est effectué à chaque expérience.

L'avantage de ce thermomètre est d'offrir une très grande sensibilité à très basse température et une bonne reproductibilité d'un refroidissement à l'autre.

L'isolation mécanique (23), thermique et la grande capacité calorifique de la phase diluée font que la température du réfrigérateur est très stable même aux plus basses températures : nous n'utilisons pas de pont de régulation de température. Une stabilisation à plus haute température (de 3 mK à 500 mK) est obtenue en chauffant simplement dans la boîte à mélange via une jauge de contrainte (330 Ω à BT).

G - Aperçu des performances du cryostat

La température minimum obtenue a été de 2,80 mK (T^*) pour un débit de l'ordre de 90 μm d'³He par seconde. Dans ces conditions les températures sont :

- 1,2 K pour la boîte à 1 K
- 0,5 K pour l'évaporateur
- 50 mK pour la plaque froide située entre l'échangeur continu et le 1er échangeur en fritté d'argent.

La puissance de chauffage du coupe film sur l'évaporateur est 2,2 mW et celle du bain de l'évaporateur 0,8 mW. Le pourcentage d'³He dans le gaz extrait de l'évaporateur est de l'ordre de 98 %.

Les performances du réfrigérateur à dilution ainsi reconstruit avec des échangeurs métalliques sont reportées sur la figure 5 et 6 et comparées à celles obtenues avec les échangeurs de SCHUMACHER.

La température minimale obtenue est de 2,75 mK (T^*) pour un débit d'environ $85 \mu\text{mole s}^{-1}$, avec un minimum assez plat en fonction du débit. Dans ces conditions, les températures sont :

- 1,2 K pour la boîte à ^4He
- 0,5 K pour l'évaporateur
- 50 mK pour la plaque froide située entre l'échangeur continu et le premier échangeur d'argent fritté.

La puissance de chauffage du coupe-film sur l'évaporateur est 2,2 mW et celle du bain de l'évaporateur 0,8 mW. La concentration de ^3He dans le gaz extrait de l'évaporateur est de l'ordre de 98 %.

Comme on l'a vu précédemment, la variation de T_{BM} en fonction du débit \dot{n}_3 permet de caractériser l'efficacité des échangeurs ; l'échange ainsi obtenu peut se mesurer comme une résistance de Kapitza "effective", dont le rapport avec la véritable résistance de Kapitza mesurée par ailleurs (28), donnera une idée de l'efficacité de nos échangeurs par rapport à l'échangeur continu parfait (équations 4 et 5 ci-avant).

Comme on peut le constater, la variation de T_{BM} est beaucoup plus proche de \dot{n}_3 , c'est-à-dire conforme à l'équation (5), que de $\dot{n}_3^{1/2}$ comme prévu par l'équation (4). En fait, cela ne signifie pas que l'importance des échangeurs "haute température" ($T > 10 \text{ mK}$) où $R_K \propto T^{-3}$ ne soit pas négligeable, mais que R_K varie en T^{-2} comme prévu aux plus basses températures ($T < 10 \text{ mK}$).

Quantitativement, avec une surface de 275 m^2 par côté pour les cinq échangeurs, on obtient

$$R_K T^2 \sim 80 \text{ K}^3 \text{ m}^2/\text{W}$$

soit environ 6 fois plus que mesuré par GODFRIN et FROSSATI ($R_K T^2 = 14 \text{ K}^3 \text{ m}^2/\text{W}$).

Les pertes dans ce cas sont très faibles, de l'ordre de 10 nW, ce qui explique la basse température minimale obtenue.

La figure 6 donne la puissance frigorifique du réfrigérateur ainsi reconstruit pour le débit de $85 \mu\text{mole s}^{-1}$ correspondant au minimum de température. Pour $T > 7 \text{ mK}$, les valeurs obtenues correspondent bien à celles calculées par le processus de dilution

$$\dot{Q} = 80 \dot{n}_3 T^2$$

montrant par là le peu d'importance des apports de chaleur parasite qui, par contre, l'emportent à $T < 4 \text{ mK}$.

II - APPAREILLAGE ELECTRONIQUE

Couplage Onde Radiofréquence (300 K) - Echantillon (3 mK)

L'irradiation radiofréquence (RF) de l'échantillon est obtenue en plaçant celui-ci dans un condensateur dont il constitue le diélectrique. L'échantillon est un morceau de cristal épais d'1 mm et d'une surface de l'ordre de quelques dizaines de mm². Pour maximiser l'absorption d'énergie dans le cristal, le condensateur est monté en série avec une self inductance. Le circuit résonne alors à $\omega_0 = 255$ MHz avec un facteur de qualité $Q \approx 50$ mesuré au Vobulateur. Un condensateur placé en parallèle de ce circuit permet d'adapter le bout de ligne à 50 Ω (fig. 7). Ces éléments sont ajoutés de manière à avoir l'absorption -vue sur le retour de la ligne- maximale. Le système est alors blindé par un écran en cuivre pour minimiser le réchauffement des résistances de carbone dû aux fuites électromagnétiques puis fixé sur le bouchon conique de la boîte à mélange.

Le cristal est alors directement en contact avec l'He liquide de la boîte à mélange assurant ainsi un refroidissement optimum de l'échantillon. Nous verrons par la suite que, malgré tout, aux plus basses températures le couplage thermique reste un point critique de l'expérience.

La radiofréquence est amenée de la température ambiante au circuit résonnant par des câbles co-axiaux d'impédance caractéristique 50 Ω :

- du rack contenant l'appareillage électronique au haut du cryostat (300 K) : câble co-axial souple (50 Ω),
- de 300 K à 4,2 K : câble co-axial extérieur inox ($\phi_{\text{ext}} = 2,2$ mm), intérieur acier,
- de 4,2 K à 3 mK : câble co-axial extérieur inox ($\phi_{\text{ext}} = 0,6$ mm), l'ame intérieure est en niobium -supraconducteur-, ce qui

diminue les apports de chaleurs (faible conduction thermique, peu de pertes haute fréquence). Le conducteur extérieur est thermalisé à la B 1 K, à l'évaporateur et à la plaque froide.

L'absorption due à cette ligne est de 7 dB pour l'aller et et autant pour le retour.

Emission et réception

La puissance Rf est délivrée par un générateur capable de produire 50 W entre 50 et 500 MHz (tiroir 50-100 MHz et 200-500 MHz). On l'utilise en générateur pulsé. L'impulsion -de longueur variable- fournie par le générateur est d'abord atténuée à souhait par un atténuateur α_1 0 -110 dB réglable par pas de 1 dB puis découpé en 2 ou 3 impulsions suivant l'écho désiré (ch. III). Ce "découpage" est obtenu par un interrupteur monopole monovoie I_1 dont le temps de coupure de l'ordre de 50 ns. Les impulsions sont alors envoyées à l'échantillon via un interrupteur monopole double voie I_2 ouvert dans le sens générateur→échantillon. L'écho dipolaire produit par le train d'impulsions est alors envoyé à la chaîne de détection par l'interrupteur I_2 ouvert dans le sens échantillon→détection (figure 7).

Les ouvertures, commutations, longueurs, retards d'impulsions des différents interrupteurs sont réglables et commandés par un bloc logique interne conçu à cet effet. Les impulsions ont toutes la même amplitude (contrôlée par α_1) mais leur largeur et leur retard dans le temps sont réglables de 0,1 μ s à 100 ms. L'amplitude des impulsions est mesurée par un coupleur directif placé en amont de I_1 et un cristal détecteur.

Dans le cas d'impulsion de champ continu, un "Té selfique" est ajouté à la ligne qui va de I_2 à l'échantillon : Un condensateur protège

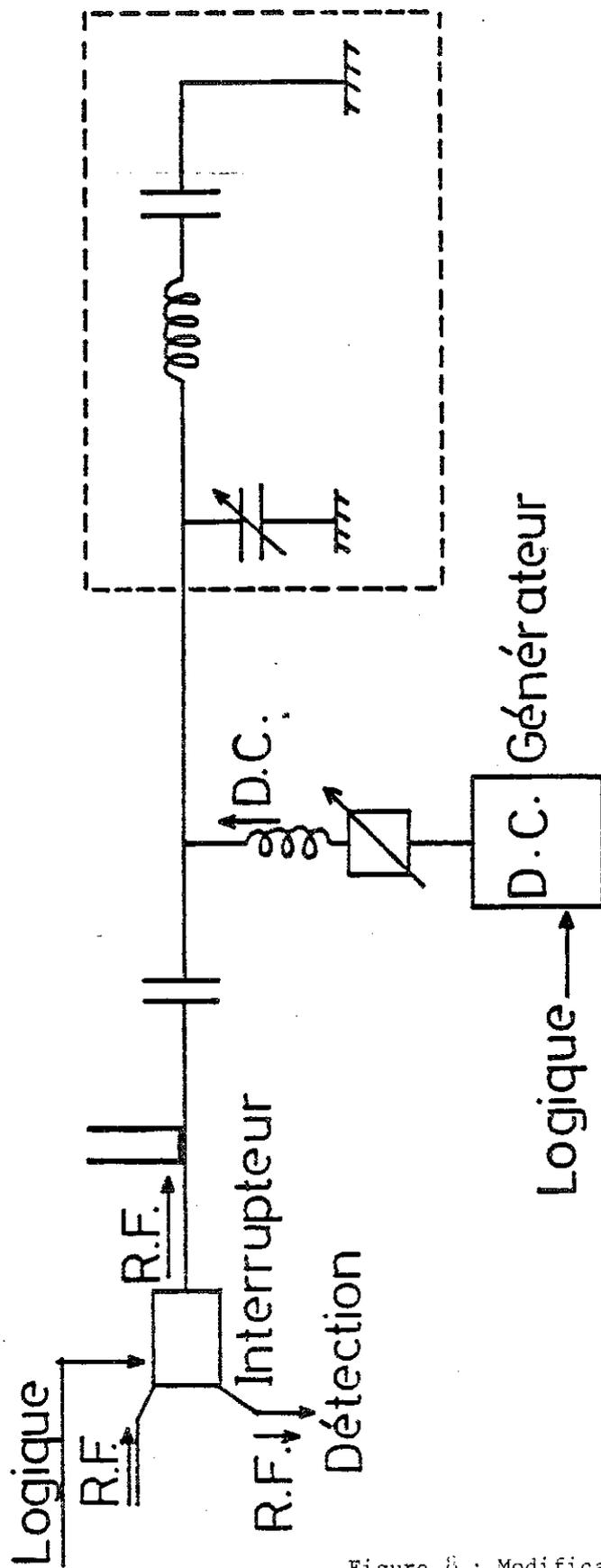


Figure 8 : Modification permettant d'ajouter une impulsion de champ continu.

Le circuit de détection du courant continu et une self protège le générateur de champ continu du courant RF. La durée et le retard de cette impulsion sont réglables par le bloc logique. Le voltage est réglable de 0 V à 1 V (figure 3).

L'écho dipolaire -signal oscillant à 255 MHz- est envoyé à une chaîne de détection superhétérodyne. Il est mélangé à un signal de 225 MHz produit par "l'oscillateur local" et ressort sous forme d'un signal à 30 MHz préamplifié (Mixer-préampli, bande étroite 30 MHz, gain > 30 dB). Il est amplifié puis redressé par un ampli bande étroite 30 MHz (gain > 70 dB) et visualisé sur un oscilloscope. La hauteur de l'écho (proportionnelle au carré de l'amplitude) est mesurée par un échantillonneur intégrateur PAR dont la largeur de la fenêtre d'échantillonnage est réglable.

Le signal de sortie de l'intégrateur est envoyé sur un enregistreur et sa hauteur est mesurée par un double décimètre dernier maillon de cette chaîne de détection d'un gain de l'ordre de 110 dB.

Je résume maintenant les problèmes et précautions inhérents à ces mesures.

Le premier problème posé est le couplage thermique et électromagnétique avec l'échantillon.

La qualité du couplage ligne-échantillon est très importante dans la mesure où le signal réémis est faible (≤ -100 dBm). Un mauvais couplage diminue la dynamique de l'écho et réduit son étude à un domaine trop restreint de puissance surtout si son temps de relaxation est court. Un grand soin doit donc être apporté aux connections des différentes parties de la ligne co-axiale et surtout au circuit résonnant. L'idéal serait de disposer, non pas d'un circuit, mais d'une cavité résonnante

afin d'obtenir une densité d'énergie électromagnétique élevée au niveau du cristal. Pour $\nu = 100$ MHz, $\frac{\lambda}{4} = 30$ cm la longueur d'une telle cavité et le dispositif est prohibitif pour notre cryostat.

Le couplage thermique entre l'échantillon et le bain de la boîte à mélange se pose aussi dans la mesure où l'échantillon est échauffé par relaxation diélectrique et que la température mesurée est celle de la boîte à mélange et non celle du cristal. Or l'échange thermique à basse température est limité par la résistance de Kapitza. Pour notre échantillon, en prenant $R_K T^3 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^4 \text{ m}^2 / \text{W}$, on obtient :

- la constante de temps de relaxation thermique

$$\tau = R_K C \cong 40 \text{ s}$$

- un ΔT entre le bain et le cristal de 0,2 mK pour $\dot{Q} \cong 10^{-13} \text{ W}$ correspondant à une irradiation de -40 dBm ($= 10^{-7} \text{ W}$) pendant 1 μs .

Ces valeurs, bien qu'indicatives, montrent que le problème est important. La façon de le résoudre est de choisir une fréquence de répétition (nombre de séquence impulsions-écho par seconde) adéquat.

L'amplitude de l'écho décroissant quand la température augmente, on part d'un taux de répétition très faible (0,1 Hz par exemple) et on l'augmente progressivement : tant que l'amplitude ne varie pas avec la fréquence de répétition on peut estimer que le temps séparant deux séquences impulsion-écho et suffisant pour thermaliser l'échantillon :

$$T_{\text{échantillon}} \cong T_{\text{BM}} \quad (\text{B.M.} \equiv \text{boîte à mélange}).$$

Si le taux de répétition devient trop grand, le cristal s'échauffe, alors $T_{\text{ech}} > T_{\text{BM}}$.

Nos mesures ont été effectuées à une fréquence de 1 cycle par seconde. L'horloge extérieure qui pilote le bloc logique et synchronise les impulsions permet cette mise au point. Ce taux de répétition relativement faible a pour effet direct d'allonger le temps de mesure pour une même qualité de signal.

Signalons que l'échantillonneur-intégrateur est muni d'une mémoire digitale ce qui permet des mesures justes pour des taux de répétitions très faibles -pas de pertes d'information entre deux cycles-. Cette mémoire digitale est utilisée dans nos mesures. La largeur de la fenêtre d'intégration et la constante de temps d'intégration sont réglables ce qui permet d'augmenter le rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$ ($\frac{S}{N}$) mais ceci au détriment de la rapidité des mesures.

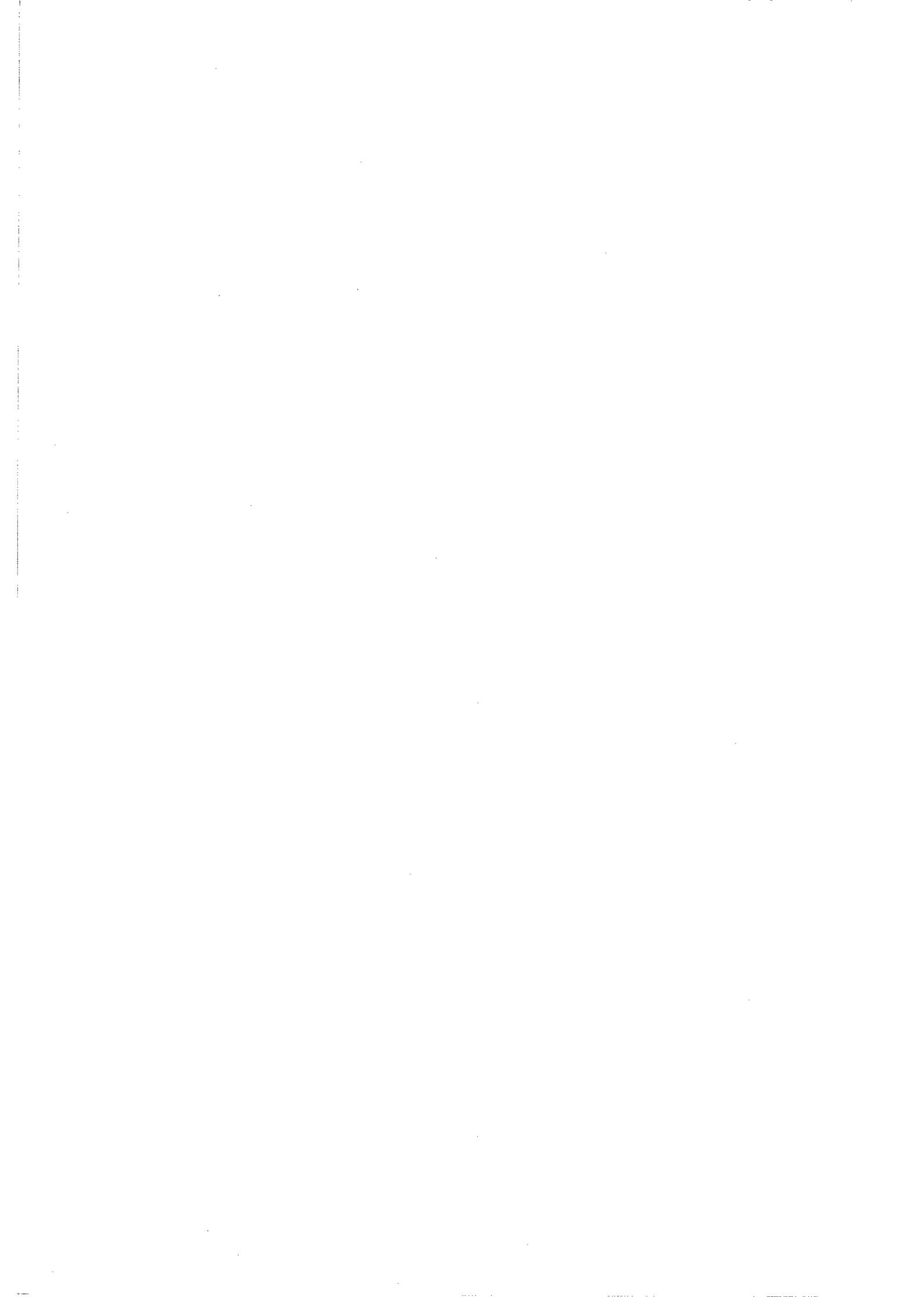
Pour être sur de mesurer la hauteur maximale du signal, la fenêtre d'intégration balaye l'écho autour de son maximum. Ce balayage doit être effectué suffisamment lentement afin d'assurer une prise complète d'information lors du passage au maximum. Ces réglages -en grande partie empiriques- demandent beaucoup de temps mais sont importants car c'est eux qui déterminent l'amélioration du rapport $\frac{S}{N}$ et qui permettent une bonne sensibilité ; ils font gagner éventuellement quelques dB sur la dynamique du signal.

Malheureusement, toute amélioration du rapport $\frac{S}{N}$ a pour conséquence d'allonger le temps de mesure et ... celui-ci s'allonge plus vite que ce rapport ne s'améliore. Les conditions de stabilité nécessaire aux mesures font que le facteur temps ne doit pas être négligé -une courbe doit être effectuée en 1 journée maximum-. Ceci fait que l'on est loin des réglages optima quant à la sensibilité et à la précision des mesures.

La largeur de la fenêtre d'intégration est de 20 ns avec une constante d'intégration de 10 μ s. Le balayage de l'écho dure alors une vingtaine de minutes.

Si la précision est bonne dans les signaux importants (rapport $\frac{S}{N} \approx 30$ à 35 , mesure à $\pm 0,15$ dB), elle devient faible pour les échos petits, le bruit de fond rendant la chaîne fortement non linéaire. Vu le fort gain de la chaîne (> 110 dB) les fuites RF à travers les interrupteurs -isolation ≈ 60 dB- amènent des changements de "zéro de signal" suivant la position de la fenêtre d'intégration ou de la puissance envoyée. Ainsi, dès que le rapport $\frac{S}{N}$ était plus bas que 3 , les valeurs n'étaient pas acceptées.

La chaîne de détection est étalonnée au début de l'expérience en mesurant la hauteur de l'écho plus ou moins atténué grâce à un atténuateur variable par pas de 1 dB (α_2). Cet étalonnage est fait plusieurs fois au cours de l'expérience. Les valeurs absolues de puissance incidentes ou réfléchies ont été mesurées en fin d'expériences.



C H A P I T R E I I I

ECHOS DIPOLAIRES - PRINCIPES ET RESULTATS

Les résultats exposés dans ce chapitre ont été obtenus par une technique d'écho dipolaire semblable à celle utilisée pour étudier la relaxation et la distribution des systèmes à deux niveaux dans les verres (32) ainsi que dans le quartz irradié aux neutrons et aux rayons γ . Je rappelle les différentes méthodes d'obtention d'écho que nous avons utilisées ainsi que les grandeurs physiques accessibles par ce phénomène. Je donnerai alors les résultats obtenus et les discuterai.

I - PRINCIPE

Quand un matériau est soumis à un champ électrique de fréquence ω_0 , de largeur spectrale $\delta\omega$, le champ se couple à toute entité qui possède un moment dipolaire permanent (ou induit) -élément de matrice diagonal (hors diagonal) de l'hamiltonien de couplage champ-entité considéré- et induit des transitions entre 2 niveaux d'énergie de ces dipôles séparés de $\hbar\omega_0$ (à $\hbar\delta\omega$ près). Ces dipôles -dit résonnants- sont alors mis dans un état hors équilibre. Les expériences d'écho permettent d'étudier leur retour à l'équilibre. Le principe de ces expériences est semblable à celui de la RMN pulsée à ces différences près :

- il n'existe pas dans le cas des dipôles électriques l'équivalent du rapport gyromagnétique qui permet de coupler une équation mécanique à une équation électromagnétique,
- le dipôle électrique est invariant par renversement du temps, ce qui n'est pas le cas pour son homologue magnétique,
- l'existence d'un dipôle permanent n'est pas nécessaire pour les expériences d'échos dipolaires.

La description générale d'un système à 2 niveaux couplés -par un dipole électrique, par un moment magnétique, par une déformation élastique- à un champ extérieur -électrique, magnétique, de phonons-, ainsi que le phénomène d'écho, sera trouvé dans les références (33)

Cependant FEYNMAN et al (34) ont décrit l'analogie formelle entre un système à 2 niveaux soumis à un champ électrique oscillant et un spin $\frac{1}{2}$ à un champ magnétique oscillant.

L'évolution d'un dipole couplé à un champ électromagnétique RF peut se ramener à la résolution de l'équation :

$$\frac{d\underline{P}(t)}{dt} = \underline{\omega} \wedge \underline{P}(t) \quad (1)$$

où : - $\underline{P}(t)$ est relié à la population des niveaux de départ et d'arrivée.
 - $\underline{\omega}$ est relié au couplage entre ces 2 niveaux et à ω_0 .

Malheureusement, ces deux vecteurs n'appartiennent pas au plan (xyz) mais à un plan fictif (1,2,3). On peut cependant montrer que la valeur moyenne de l'opérateur moment dipolaire dans le plan xy se comporte de la même manière que le vecteur \underline{P} dans le plan 1-2.

Le mouvement de \underline{P} solution de l'équation (1) est bien connu en magnétisme : c'est celui d'un spin soumis à un champ magnétique. Dans notre cas dipolaire, quand il n'y a pas de champ électrique appliqué, \underline{P} décrit un mouvement de précession autour de l'axe fictif 3, les composantes P_1 et P_2 tournant dans le plan 1-2 à la vitesse ω_0 .

Fort de ces quelques lignes -qui ne prétendent pas être une démonstration- je me permettrai de décrire les échos dipolaires en terme de résonance magnétique qui, l'âge aidant, est devenue familière pour beaucoup.

A - Echo spontané

Une assemblée de moments magnétiques plongés dans un champ H_0 suivant z produit une aimantation M_z , chaque spin pouvant précesser autour de Oz à la fréquence $\omega_0 = -\frac{H_0}{\gamma}$. A l'instant $t = 0$, on applique pendant un temps Δt_1 un champ magnétique H_1 perpendiculaire à l'axe Oz oscillant à la fréquence ω . Dans le référentiel tournant à ω_0 autour de Oz, on observe une précession du moment magnétique autour d'un champ fictif, confondu avec H_1 si $\omega = \omega_0$: c'est la résonance et un champ H_1 faible devant H_0 peut réorienter d'une façon appréciable les moments.

Δt_1 est choisi de façon à amener l'aimantation globale dans le plan xy -impulsion dite à $\frac{\pi}{2}$ -. H_1 supprimé, chaque spin i va précesser autour de H_0 à leur fréquence de Larmor $\omega_i = -\frac{H_0}{\gamma_i}$. Du fait d'inhomogénéité de champ magnétique ou d'environnement cristallin il faut considérer une distribution des vitesses de précession : Les spins ne vont pas "tourner" tous ensembles mais vont se déphaser peu à peu avec une constante de temps T_2^* (T_2 inhomogène).

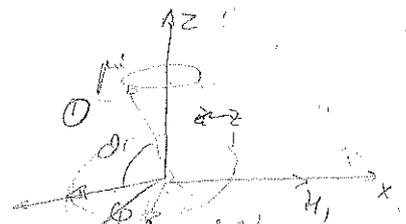
A un temps τ , une seconde impulsion de champ H_1 est appliquée pendant $\Delta t_2 = 2\Delta t_1$ -dite impulsion à π - : les spins subissent une rotation de 180° autour de Oy. Cette impulsion joue le rôle de renversement du temps pour toute inhomogénéité statique -champ magnétique inhomogène par exemple- des spins qui se sont "étalés" dans le plan xy pendant le temps τ vont se regrouper à un temps τ après la 2ème impulsion. Cette nouvelle cohérence de phase conduit à une aimantation macroscopique : c'est l'écho.

La polarisation $p(T)$ - reprenons un langage "électrique" - obtenue à l'instant $t = 2\tau$ est donnée par (32) :

$$p(2\tau) = N(\hbar\omega)\mu_i \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2kT} \sin^2 \theta_1 \sin^2 \frac{\theta_2}{2} F(2\tau, T_2)$$

à $t:0$

plan $\perp H_1$ passant par A



edra E n'est pas dans
le plan xy (sur $\pi/2$ et π)
 \rightarrow $\pi/2$ et π

$$\hbar\omega = \mu H_0 ?$$

. $N(\hbar\omega)$: nombre de dipôles ayant deux états d'énergie espacés de $\Delta E = \hbar\omega$.

. μ_i : moment dipolaire induit de ces dipôles.

. $\text{th} \frac{\hbar\omega}{2kT}$: facteur tenant compte des populations de ces états.

$$\theta_1 = \frac{\mu_i \xi \Delta t_1}{\hbar} \quad \theta_2 = \frac{\mu_i \xi \Delta t_2}{\hbar}$$

ξ = amplitude du champ R.F.

. $F(2\tau, T_2)$: facteur de décroissance de l'écho caractérisé par son temps T_2 .

Le temps de relaxation transverse (dans le plan xy) T_2 comprend deux termes :

- un dû aux inhomogénéités statiques, réversibles par renversement du temps. Cette cause de déphasage est éliminée grâce à la seconde impulsion comme je viens de l'expliquer ;
- un dû aux interactions dépendantes du temps comme les interactions entre spins, les fluctuations temporelles de champ local.

La seconde impulsion ne peut "rattraper" ce déphasage à cause de la nature aléatoire de ces interactions. Le temps caractéristique de ce déphasage est appelé T_2 homogène : c'est ce T_2 que l'on mesure lors d'une expérience d'écho spontané en traçant la hauteur de l'écho S (proportionnel au carré de la polarisation) en fonction du temps 2τ , temps pendant lequel les dipôles se sont déphasés.

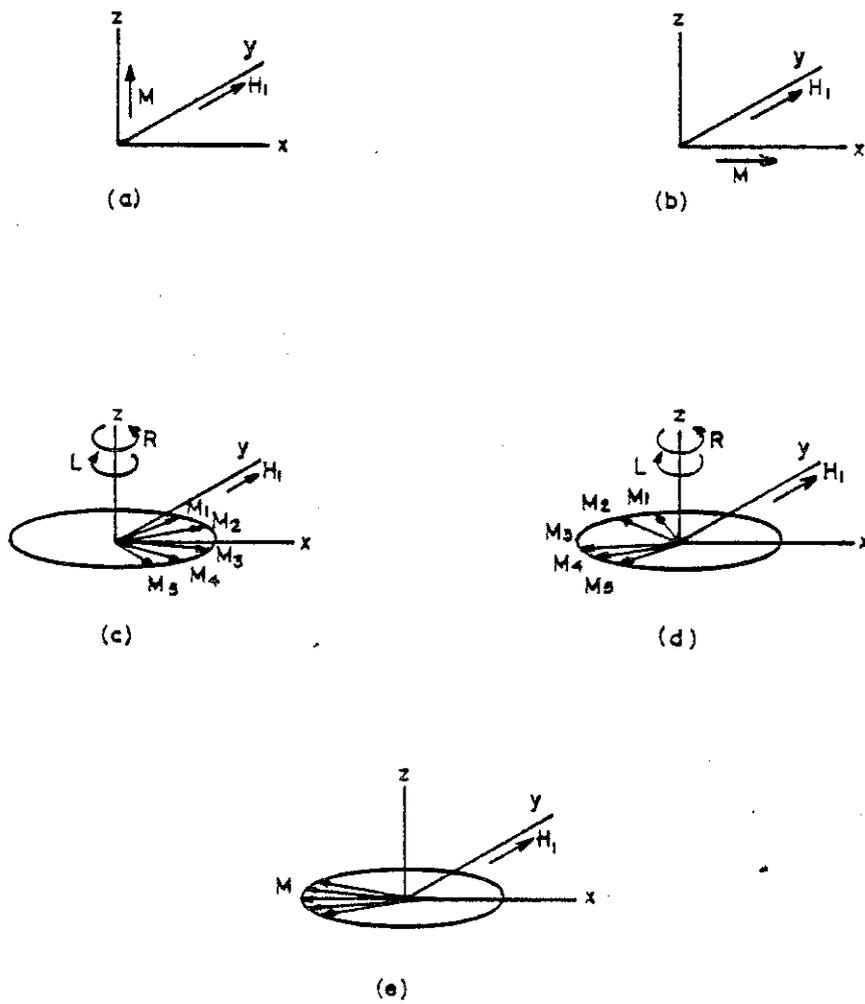


Figure 9

Evolution de l'aimantation des paquets de spins pendant une expérience d'écho à 2 impulsions dans le référentiel tournant à la fréquence ω du champ h_1 .

a), b) : avant et après l'impulsion à $\pi/2$

c), d) : avant et après l'impulsion à π .

(R indique le sens de rotation des paquets les plus rapides ; L, celui des plus lents).

e) : convergence des phases de tous les paquets : apparition de l'écho.

Expérimentalement, les trois paramètres sur lesquels on peut agir de l'extérieur sont :

- i) La fréquence RF envoyée dans le circuit résonnant. Elle est imposée "grossièrement" par l'accord du circuit résonnant. La largeur à mi-hauteur -plage du réglage de fréquence- est de 5 MHz. Nos mesures ont été faites à $\omega = 255$ MHz avec un facteur de qualité $Q = 50$.
- ii) La durée des impulsions $\Delta t_1, \Delta t_2$. Elles sont optimisées à vue, sur l'oscilloscope, avant les mesures. Nous avons opéré avec

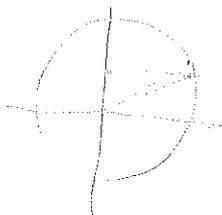
$$\left. \begin{array}{l} \Delta t_1 = 0,3 \text{ } \mu\text{s} \\ \Delta t_2 = 0,5 \text{ } \mu\text{s} \end{array} \right\} \text{ mesuré à l'oscilloscope}$$

ce qui, compte tenu du temps d'ouverture de l'interrupteur I_1 (50 ns), correspond assez bien à $\Delta t_2 = 2\Delta t_1$.

- iii) L'amplitude du champ électrique RF appliqué, via la puissance envoyée ($P \propto \xi^2$).

Les réglages i) et ii) effectués, on trace alors la courbe hauteur du signal fonction de la puissance (figure A₁) à τ fixé. Elle donne la valeur de champ électrique correspondante à $\frac{\mu_i \xi \Delta t_1}{\hbar} = \frac{\pi}{2}$ dans le cas d'une distribution unique de μ_i . (Ces deux réglages correspondent à maximiser $P(2\tau)$, via $\sin \theta_1 \sin^2 \frac{\theta_2}{2}$). Dans les conditions décrites plus haut, on a :

$$\sin \theta_1 \sin^2 \frac{\theta_2}{2} = \sin^3 \theta_1 = 1 \text{ au maximum de signal).}$$



*si Δt_1 fixé ω } est $\rightarrow \theta_1$
 on fait $\Delta t_2 \approx \Delta t_1$ puis $S(3)$
 puis Δt_2 au max de $S(3)$*

B - Echo stimulé

Une autre grandeur accessible est le temps de relaxation dipole-réseau (T_1). L'écho est alors obtenu à l'aide de 3 impulsions, les deux dernières étant l'"impulsion à π " découpée en deux pulses égaux ($\Delta t_1 = \Delta t_2 = \Delta t_3 = 0,3 \mu s$) espacé de T . La 2ème impulsion (à $t = \tau$) ramène les spins sur l'axe Oz mais dans la direction opposée à celle de départ. Dans cette position les moments n'ont plus de composantes dans le plan xy et le déphasage entre ceux-ci est arrêté. Par contre, l'aimantation globale -placée hors équilibre par les deux premiers pulses- relaxe vers son état fondamental avec un temps caractéristique T_1 . La troisième impulsion -à $t = \tau + T$ - replace les spins dans le plan xy et à l'instant $t = \tau + T + \tau$ l'écho apparaît avec une amplitude (fig. 11) :

$$A(\tau; T) = A_0(\tau) e^{-T/T_1}$$

où $A_0(\tau)$ est l'amplitude de l'écho spontané. La courbe $S(T)$, à τ fixé, permet alors une mesure de T_1 .

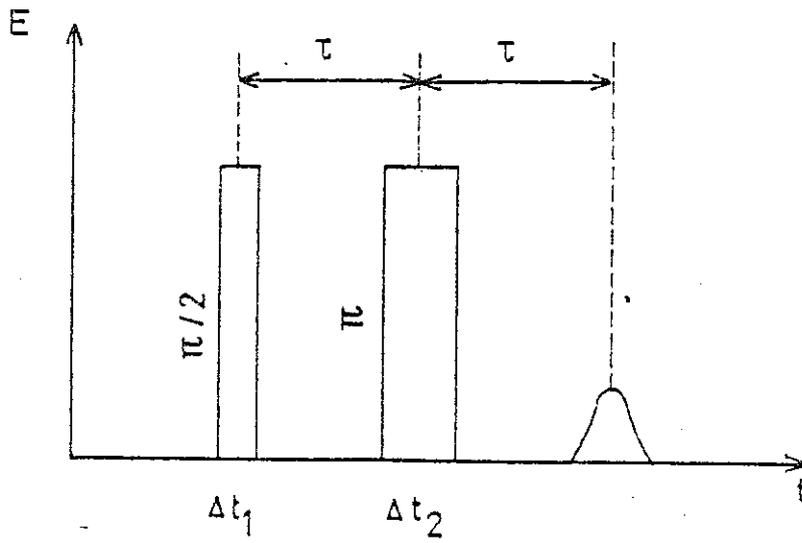


Figure 10
 Diagramme des impulsions et écho spontané

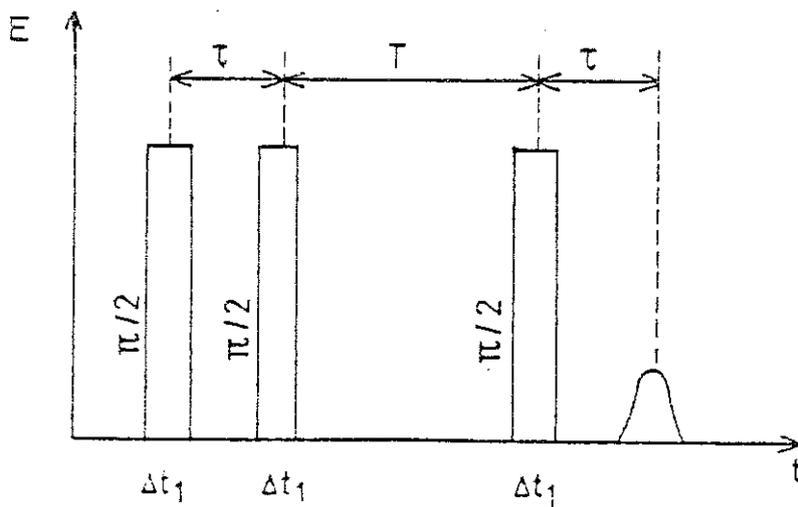


Figure 11
 Diagramme des impulsions et écho stimulé

C - Effet d'un champ électrique continu dans le cas d'écho spontané

Une impulsion de champ continu d'amplitude E_c de longueur Δt entre $t = 0$ et $t = \tau$ provoque un élargissement homogène supplémentaire non compensé par l'impulsion à π , le champ n'étant pas appliqué de part et d'autre de celle-ci.

On montre (32) que l'amplitude de l'écho spontané $A^{\tau, \Delta t}(E_c)$ ainsi obtenue s'écrit :

$$A^{\tau, \Delta t}(E_c) = \cos \frac{2E_c \mu_p^z}{\hbar} \Delta t \cdot A(2\tau)$$

où $A(2\tau)$ est l'amplitude de l'écho sans champ continu et μ_p le dipole permanent des "impuretés" étudiées.

La nature désordonnée du système va conduire à une distribution de μ_p^z . Si $n_z(\mu_p^z) d\mu_p^z$ est le nombre de dipôles permanents dont la projection sur la direction du champ (Oz , ici) est comprise entre μ_p^z et $\mu_p^z + d\mu_p^z$ alors :

$$A^{\tau, \Delta t}(E_c) = A(2\tau) \int_{-\infty}^{+\infty} n_z(\mu_p^z) \cos\left(\frac{2E_c \mu_p^z}{\hbar} \Delta t\right) d\mu_p^z \quad (3)$$

i.e. la transformée de Fourier de la distribution $n_z(\mu_p^z)$. On pourra alors en déduire -en faisant varier E_c - les distributions sur les moments dipolaires permanents.

II - RESULTATS - INTERPRETATIONS

A - Caractéristiques de l'échantillon

Le KCl-OH utilisé pour notre expérience provient du Laboratory of Atomic and Solid State Physics de CORNELL. Il a la même origine que celui utilisé par PERESSINI et al. pour leur mesure de chaleur spécifique.

Sa concentration est de $8 \cdot 10^{19}$ K.OH/cm³ (\cong 0,5 %). Elle a été confirmée par absorption infra-rouge à $\lambda = 2,84 \mu\text{m}$.

Le morceau de cristal (carré de 7 mm x 7 mm, épaisseur 1 mm), sur lequel ont été faites les expériences provient du même lot que celui utilisé par LASJAUNIAS et al. pour leur mesure de chaleur spécifique.

B - Résultats

Note sur les mesures de puissance :

- les dB figurant sur les axes de coordonnées se rapportent aux puissances et non aux amplitudes.

A un facteur 100 sur les puissances (\cong 20 dB) correspond un facteur 10 sur les amplitudes.

- les dBm sont des unités de puissances absolues. Ce sont des dB mesurés par rapport au mW.

$$\text{Exemple : } -37 \text{ dBm} = + 10 \log \frac{P(\text{Watt})}{10^{-3}}$$

$$P(W) = 10^{-3} \cdot 10^{-3,7} \text{ W} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ W.}$$

Figure A1 : Echo spontané à $\tau = 2 \mu\text{s}$, en fonction de la température.

Figure A2 : Echo spontané à $T = 3 \text{ mK}$ (pour $\tau = 4,3 \mu\text{s}$ et $\tau = 9,3 \mu\text{s}$).
La hauteur du signal S (dB) est portée en fonction de la puissance incidente P_{in} (dBm). Le maximum correspond à $P_{\text{in}} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ W}$. La courbe ne se déforme pas beaucoup pour des τ plus grands. On a porté sur cette figure le résultat trouvé dans les verres (droite en tiret) et une dépendance en $\sin^3\theta$ de l'écho (voir texte).

Figure A3 : Echo spontané avec impulsion de champ électrique continu pour deux valeurs de τ différentes.

Figure A4 : Echo spontané avec impulsion de champ électrique continu pour trois puissances différentes.
Les courbes sont décalées (en hauteur) afin de les rendre plus lisibles (échelle flottante). Les pentes figurées sont celles utilisées pour calculer les μ_p (voir texte).

Figure B1 : Echo spontané à $T = 3 \text{ mK}$ pour 4 puissances différentes.
Les T_2 sont bien définis sauf pour $P_{\text{in}} = -27 \text{ dBm}$.

Figure B2 : Echo spontané. Evolution du T_2 . Pour $P_{\text{in}} = -37 \text{ dBm}$, les points sont bien alignés sauf pour $T = 13 \text{ mK}$.

Figure B3 : Courbe $1/T_2$, fonction de la température.
La grande barre d'erreur pour $T = 13 \text{ mK}$ est due à la mauvaise définition du T_2 dans ce cas (voir texte), le point figuré correspond au T_2 donné par la droite continue.

Figure C : Echo stimulé à deux températures différentes.
La décroissance est irrégulière à $4,8 \text{ mK}$ pour $T < 50 \mu\text{s}$ (voir texte).

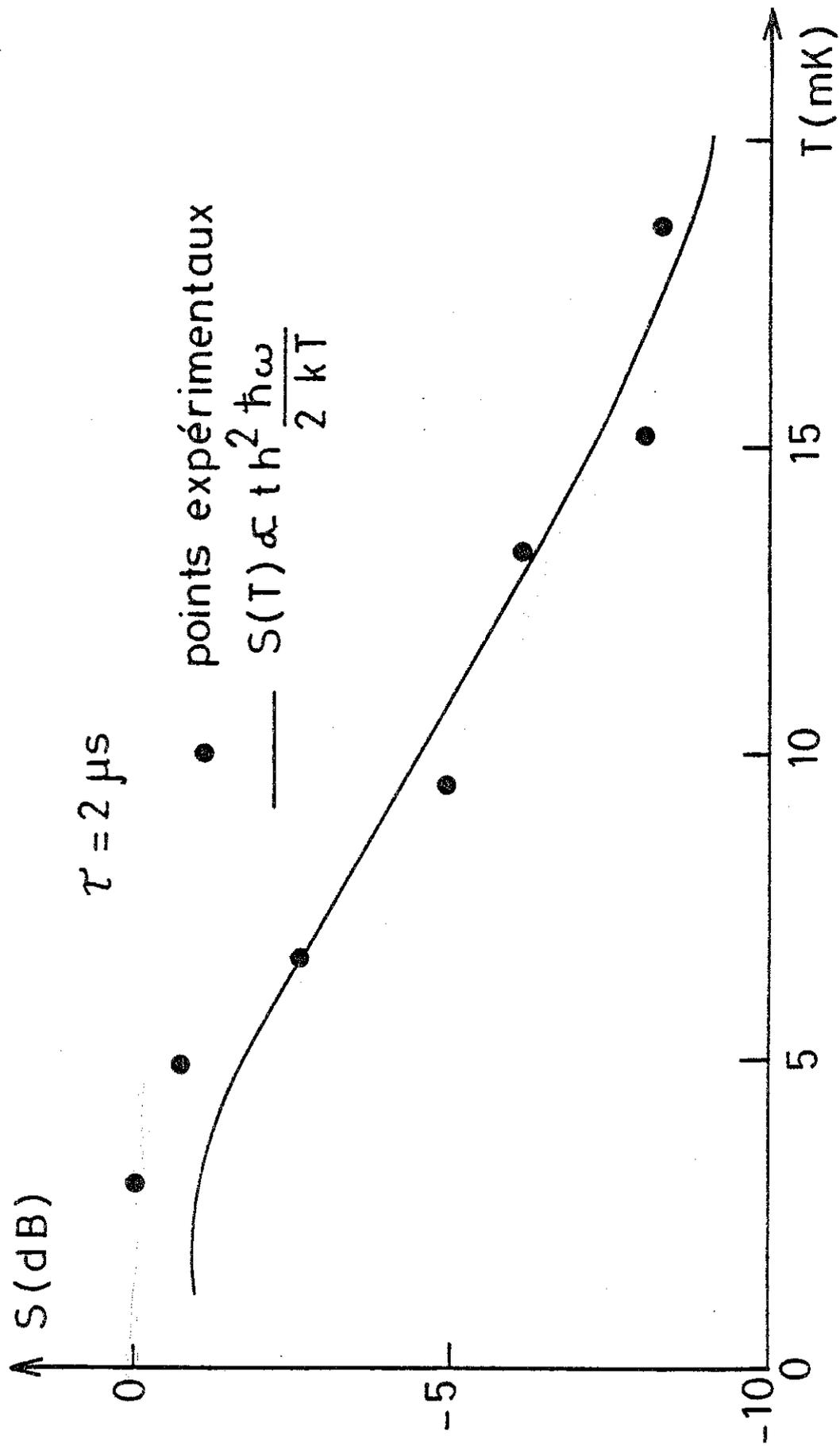


Fig. A1

----- Résultats pour un verre de silice

..... $A(\xi_{RF}) \propto \sin^3 \frac{\mu_i \xi_{RF} \Delta t}{\hbar}$

● $\tau = 4.3 \mu\text{s}$

○ $\tau = 9.3 \mu\text{s}$

$T \approx 3 \text{ mK}$

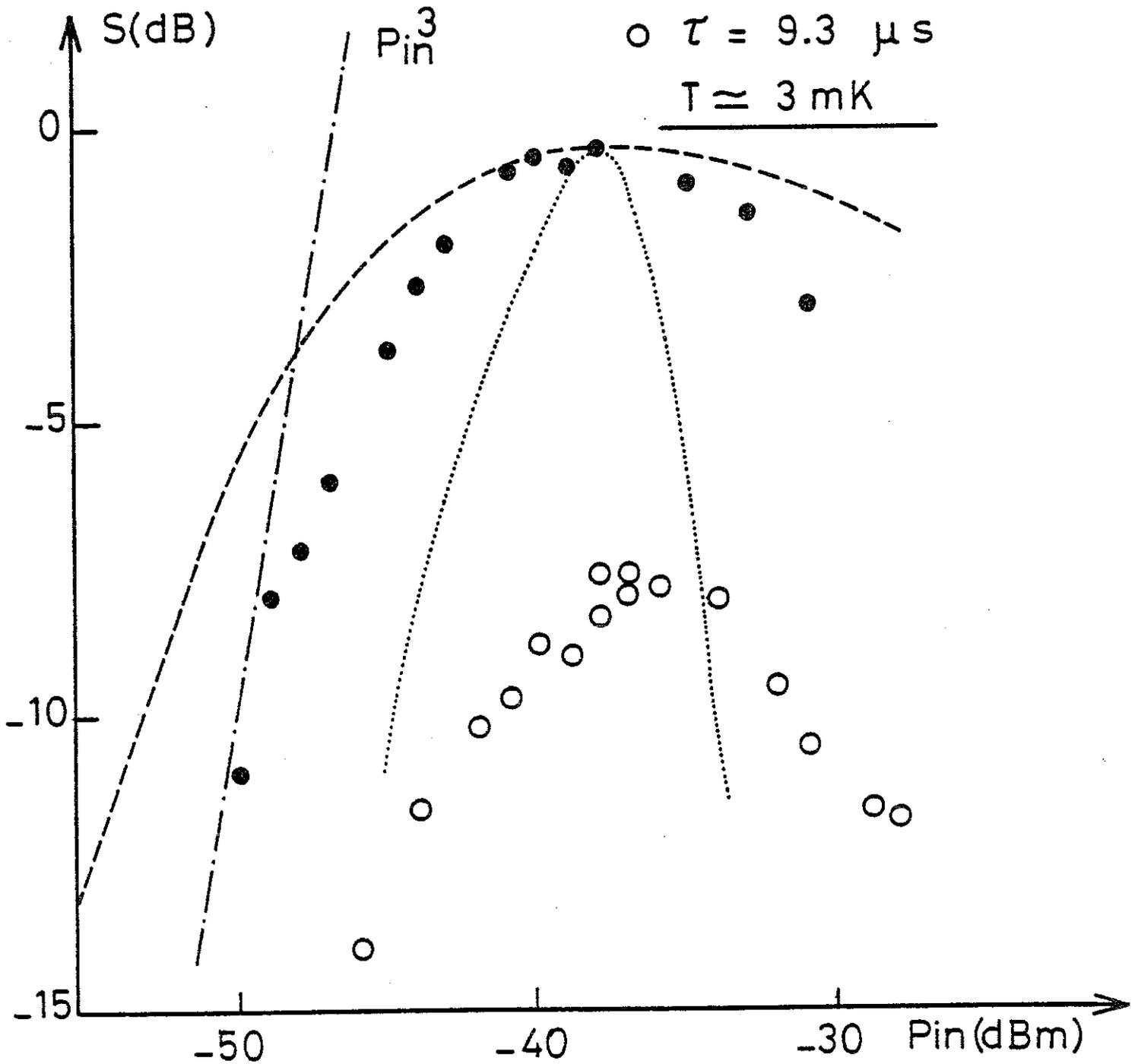


Fig. A2

ΔS (dB) floating scale

$T \approx 3 \text{ mK}$

$\tau = 3 \mu\text{s}$

P_{in} (dBm)

-37 ○

-33 □

-52 △

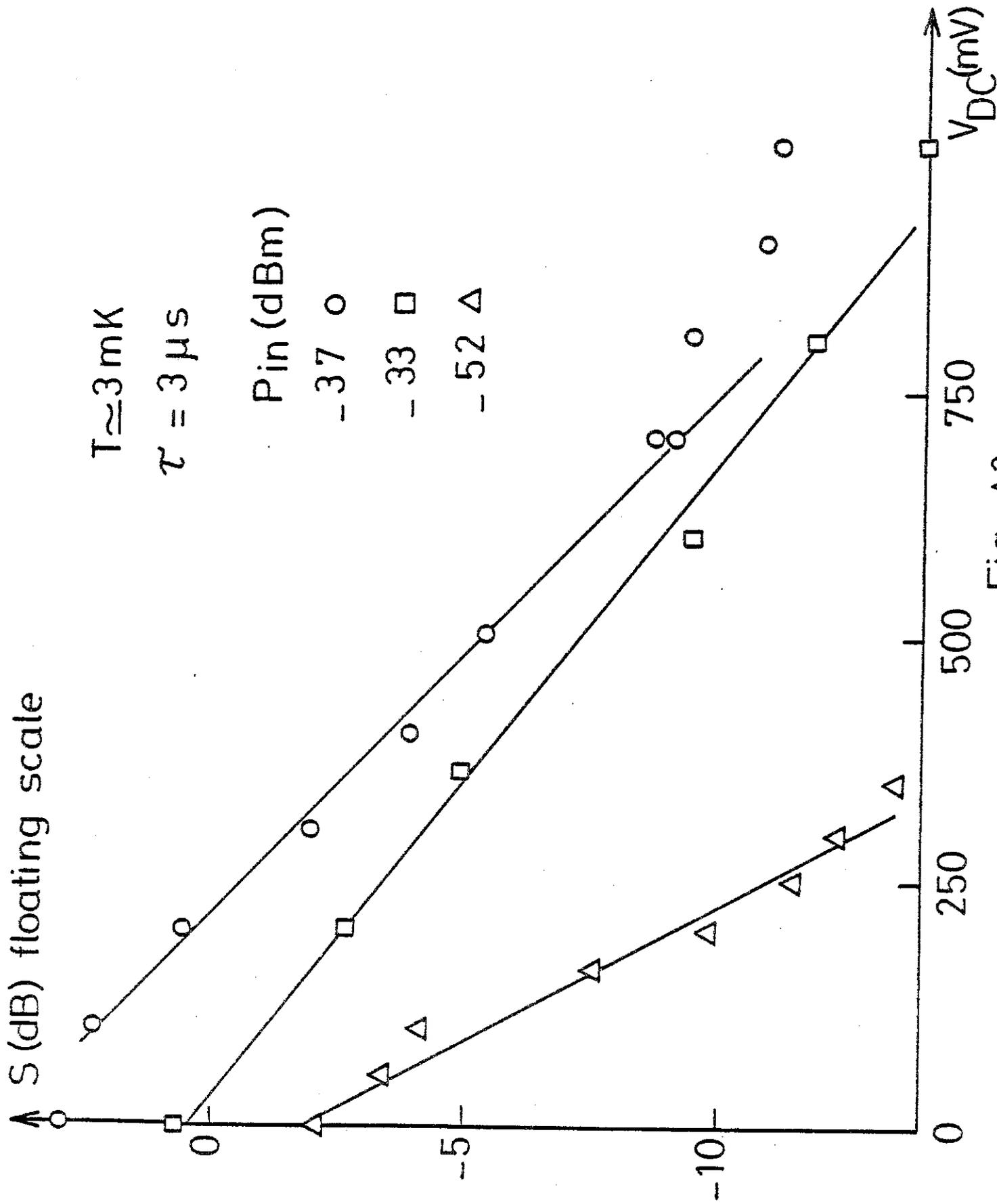


Fig. A3

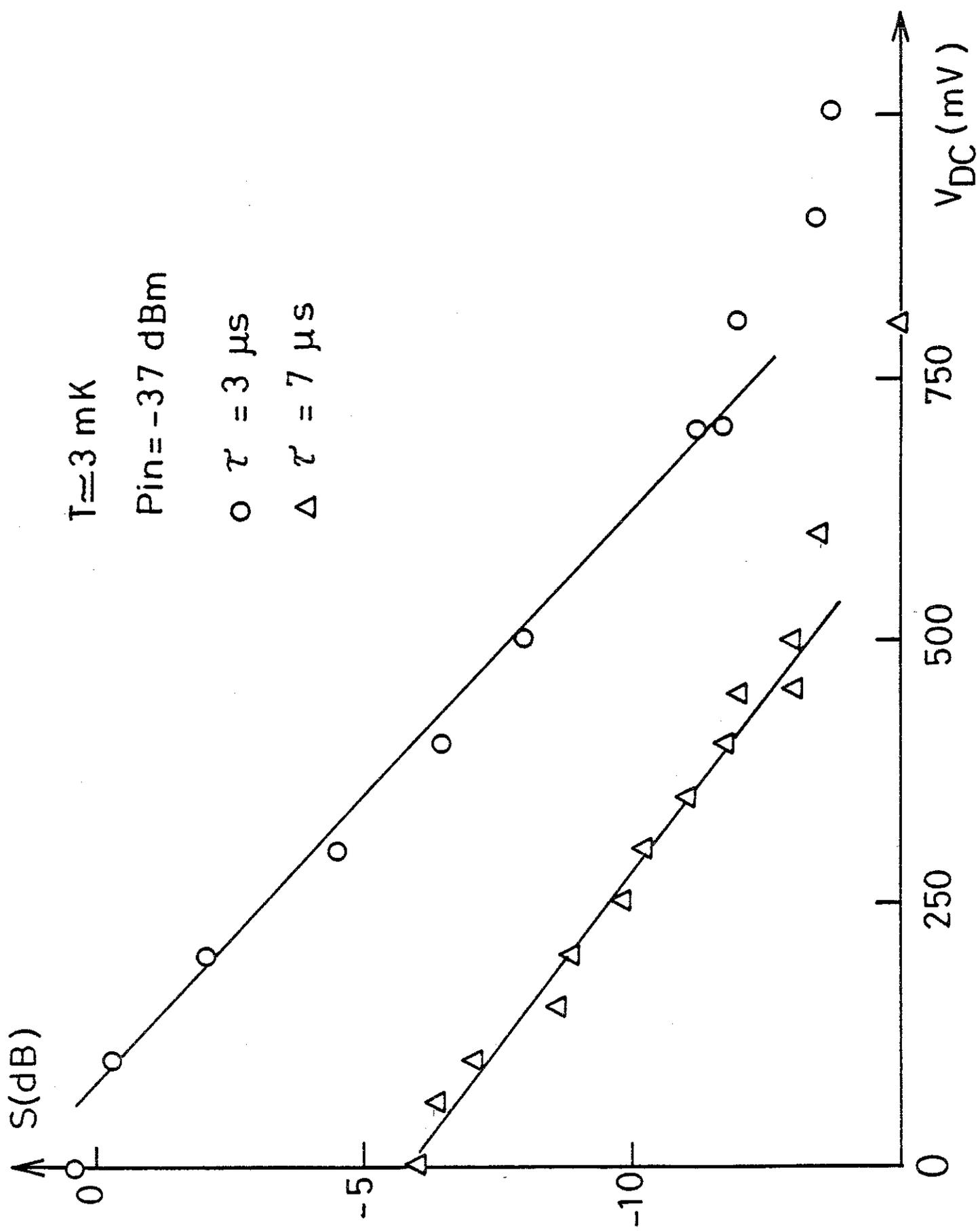


Fig. A4

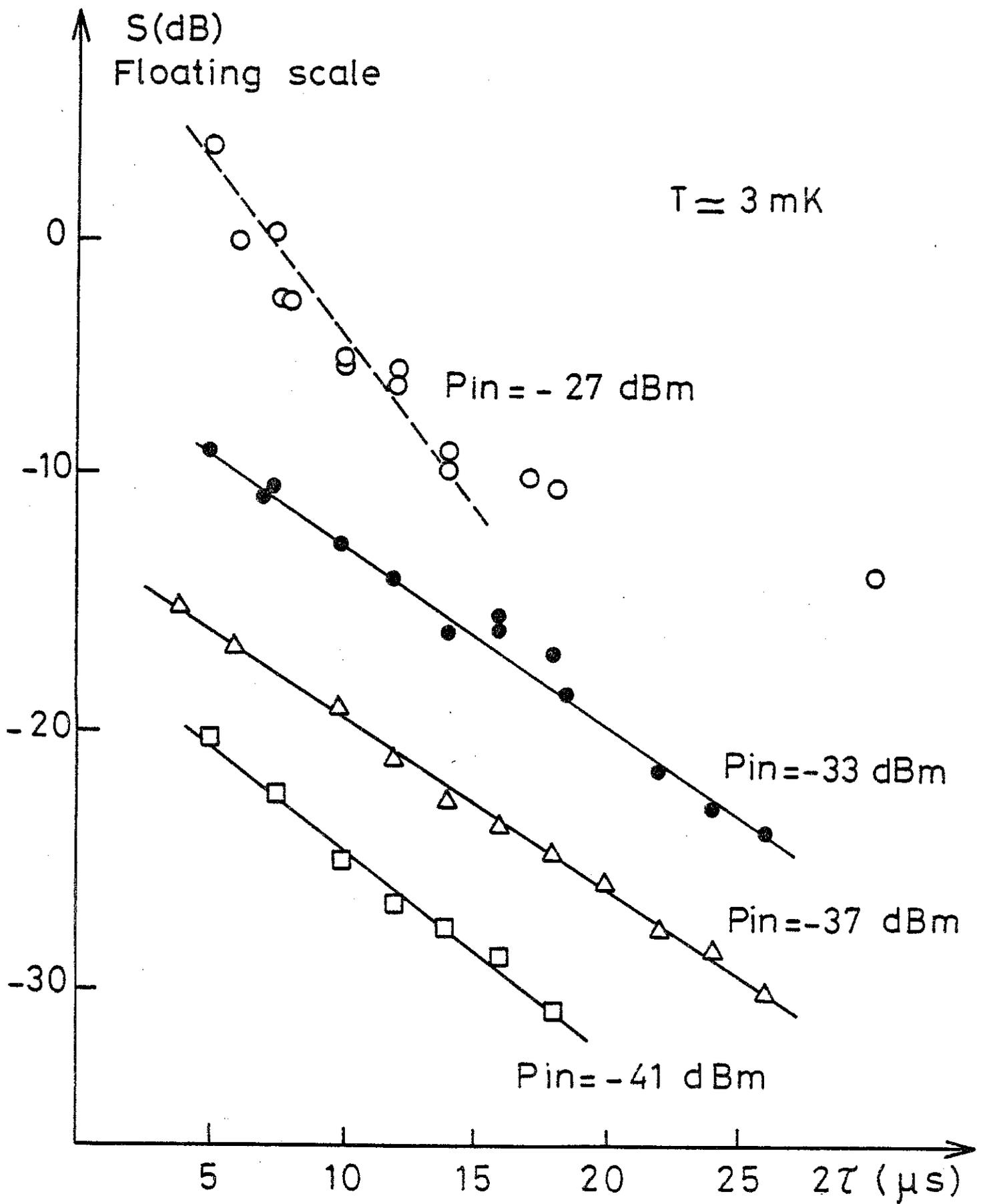


Fig. B1

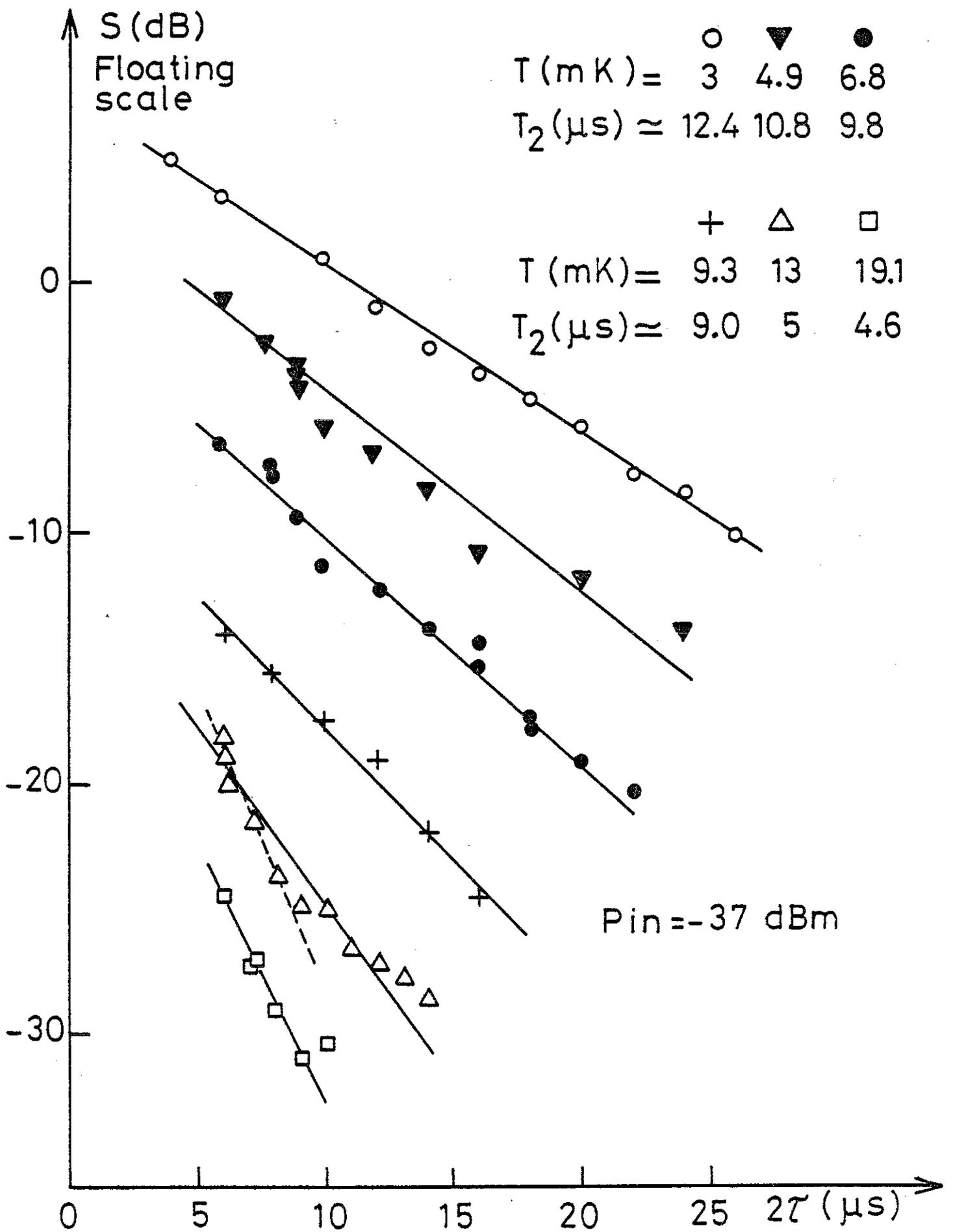


Fig. B2

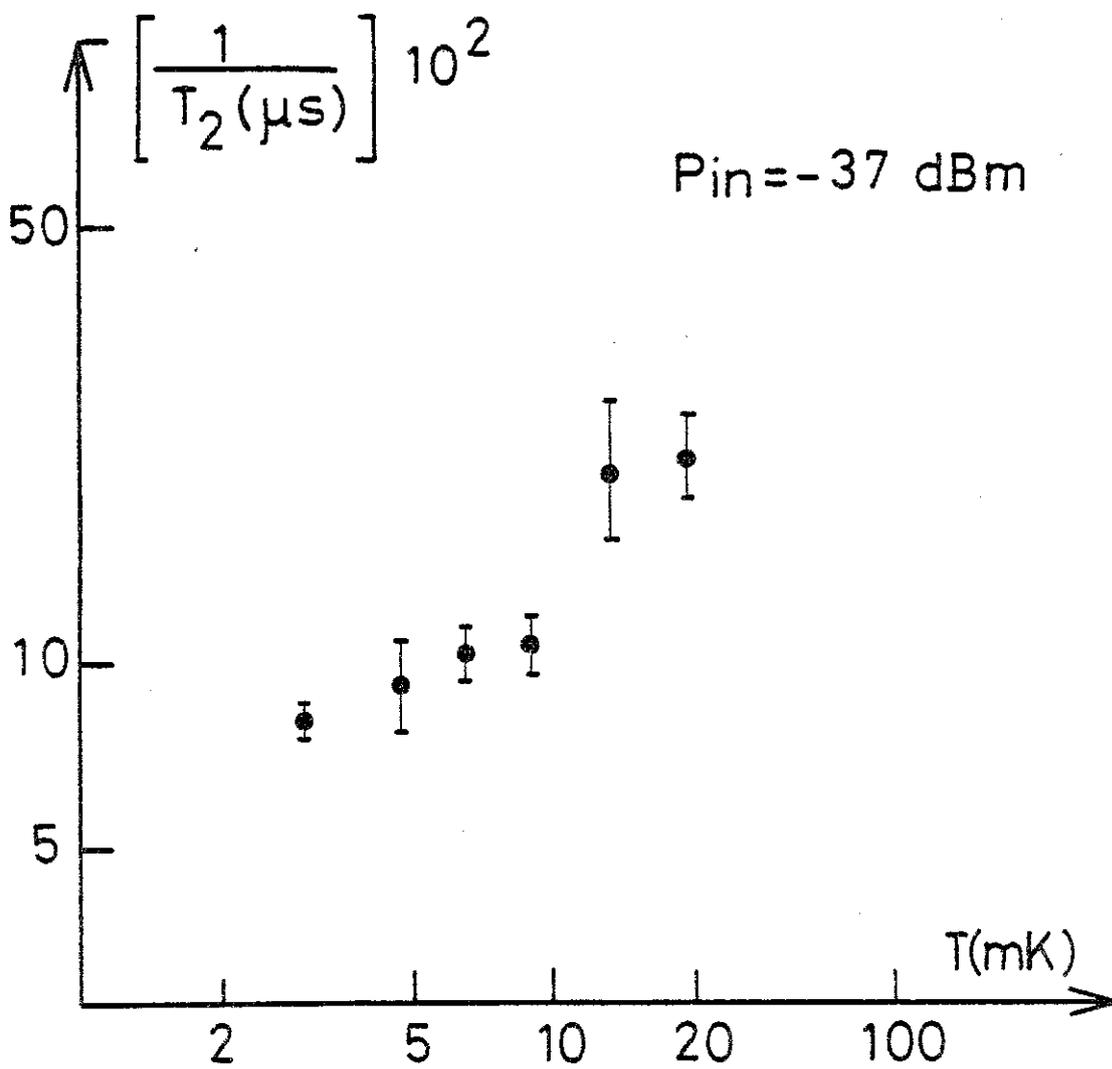
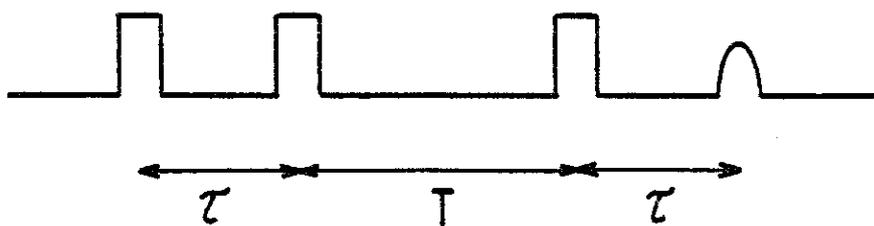


Fig. B3



$P_{in} = -37 \text{ dBm}$ $\tau = 3 \mu\text{s}$

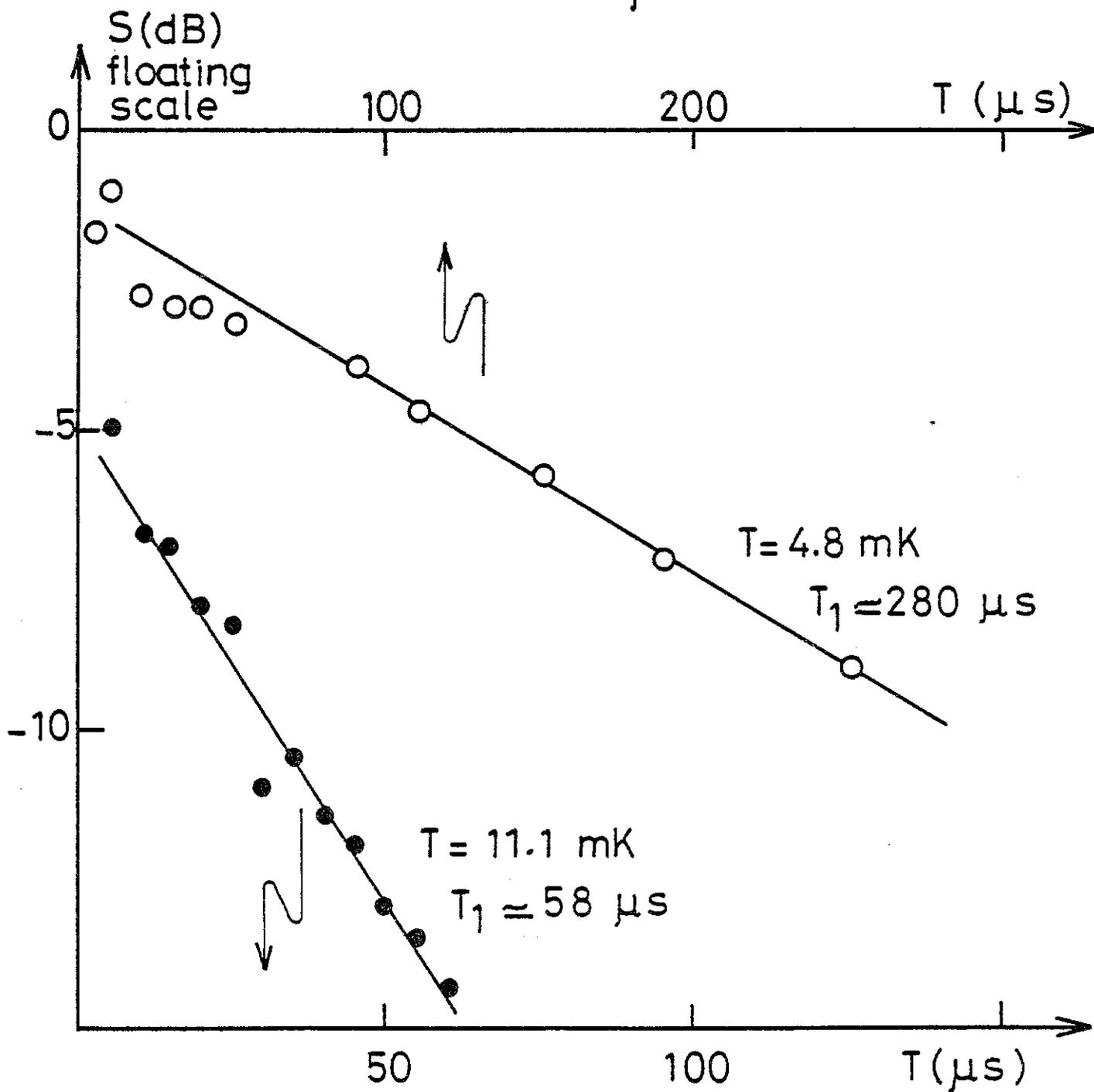


Fig. C

C - Interprétation - discussion

Dans cette dernière partie, destinée aux résultats et à leur interprétation, nous allons d'abord analyser la distribution des moments induits μ_i et permanents μ_p en les comparant aux valeurs "attendues" d'une part et d'autre part à celles trouvées dans un verre de silice, matériau où des expériences identiques ont été réalisées.

La variation intrigante de T_2 avec la température sera discutée en fonction des paramètres connus et des théories existantes. La discussion sur T_1 sera brève car peu riche en informations dans l'état actuel des choses.

On verra dans ce paragraphe que ces expériences doivent être prolongées et améliorées pour une analyse plus complète.

fixé
Pour commencer, la courbe du signal en fonction de la température, à τ fixé (courbe A1), correspond assez bien à une variation en $\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)$: ce sont bien des systèmes à 2 niveaux que l'on étudie !

Distribution des moments :

Distribution des μ_i :

On a vu précédemment dans l'hypothèse :

- i) d'une largeur de raie fine devant $\omega_i = \frac{\mu_i \xi_{RF}}{\hbar} = \frac{\pi}{2} \frac{1}{\Delta t_1} \sim \frac{\pi}{2} \frac{1}{1/4 \cdot 10^{-6}} = 6 \cdot 10^6 \text{ Hz}$
soit 255 MHz
40 MHz
soit Δt_1
- ii) d'une valeur unique de $\mu_i = \mu_i^0$
- que l'amplitude de l'écho est proportionnelle à $\sin^3 \theta$ avec $\theta = \omega_i \Delta t_1$.

Une telle variation est donnée sur la courbe S(Pin) (figure A2 ; ligne pointillée) pour $\mu_i^0 = 0,8$ Debye.

Cette valeur est calculée à partir du champ R.F. ξ_{RF} :

$$\xi_{RF} = \frac{1}{e} \sqrt{2 P_{in} Z Q}$$

Pin = puissance incidente au maximum de signal = $2 \cdot 10^{-7}$ W

Q = facteur de qualité du circuit = 50

Z = impédance de la ligne = 50 Ω

e = épaisseur de l'échantillon = 1 mm

et de la condition de résonance :

$$\frac{\mu_i^0 \xi_{RF} \Delta t_1}{\hbar} = \frac{\pi}{2} \quad \Delta t_1 = 0,25 \mu s$$

La comparaison entre cette courbe et les points expérimentaux est mauvaise : deux corrections évidentes s'imposent :

i) la largeur de raie est grande : au lieu de faire résonner tous les dipôles, on ne fait résonner que ceux dont la fréquence de résonance diffère de moins de ω_i de la fréquence RF ω_0 .
 Dans ce cas, l'amplitude du signal a été calculée par BLOOM (35) mais la courbe théorique obtenue reste encore trop fine pour nous satisfaire.

ii) la deuxième correction à apporter vient de ce que la valeur des dipôles induits n'est pas la même pour tous - il n'y a objectivement aucune raison ! Il faut alors calculer l'amplitude de l'écho à l'aide d'une distribution $P(\mu_i)$ de ces valeurs :

$$A(\Delta t) = \int P(\mu_i) \mu_i (\omega_i) F(\omega_i, \Delta t) d\mu_i \quad ; \quad \omega_i = \frac{\mu_i \xi_{RF}}{\hbar} t$$



où $F(\omega_1 \Delta t)$ représente la forme de $S(\text{Pin})$, calculée par BLOOM dans le cas d'une valeur unique de μ_i . Or cette fonction, comme il vient d'être dit, reste piquée autour de $\omega_1 \Delta t = \pi/2$. Elle est peu éloignée de $\sin^3 \omega_1 \Delta t$. Une première approximation consiste à assimiler $F(\omega_1 \Delta t)$ à $\delta(\omega_1 \Delta t - \pi/2)$.

Dans ce cas, la courbe $S(\text{Pin})$ donne $P(\mu_i) \propto \mu_i^2$. On verra par la suite que, à cause d'un T_2 très court, les points à forte puissance doivent être légèrement remontés par rapport aux points moyenne et basse puissance :

la partie à peu près plate de $S(\text{Pin})$ donne alors $P(\mu_i) \propto \frac{1}{\mu_i^2} = \text{constante}$, c'est-à-dire $P(\mu_i) \propto \frac{1}{\mu_i^2}$.

Un meilleur accord est obtenu en bornant cette distribution, expliquant ainsi cette redescente à faible puissance (\equiv grands moments) et à forte puissance (\equiv petits moments).

On trouve alors :

$$0,15 D < \mu_i < 1,8 D$$

La courbe en tirets donne les résultats trouvés dans un verre de silice. On constate dans ce cas aussi une distribution proportionnelle à μ_i^{-2} pour $0,1 D < \mu_i < 3D$.

Une telle distribution n'est peut-être pas étonnante dans le cas d'une interaction entre OH^- en r^{-3} :

Supposons que le moment dipolaire induit soit proportionnel au champ créé par un OH^- sur son plus proche voisin ; alors $\mu_i = \frac{K}{r_i^3}$; le nombre de voisins à une distance r à dr près est proportionnel à $r^2 dr$ donc à dr^3 .

$$P(\mu_i)d\mu_i = P(r) dr \propto dr^3 = d \frac{K}{\mu_i} = \frac{K}{\mu_i^2} d \mu_i$$

On trouve bien $P(\mu_i) = \frac{1}{2} \frac{1}{\mu_i}$ dans le cas d'une interaction en $1/r^3$.

Cette distribution de moment a déjà été vue dans le cas de verre de spins (36).

Une autre approche serait de considérer les μ_i comme l'expression des champs locaux vu par les dipôles : on retrouve alors la distribution trouvée par KLEIN (37) pour les champs magnétiques locaux dans les verres de spins.

Mais cela conduirait à une forte corrélation entre μ_i et l'énergie du système à 2 niveaux, ce qui est contraire aux hypothèses faites pour interpréter les courbes.

Remarquons que la comparaison des largeurs de distribution $P(\mu_i)$ entre KCl-OH et la silice est cohérente avec notre interprétation : au μ_i maximum correspond les OH les plus rapprochés, aux μ_i minimum les plus éloignés : $C^{-1/3} a_0$ (a_0 paramètre de maille). Le rapport $\frac{\mu_i \text{ min}}{\mu_i \text{ max}}$ doit donc être proportionnel à la concentration. Cela est à peu près vérifié : il est égal à 30 dans le cas de la silice (1 200 ppm) et à 10 dans notre cas (5 000 ppm).

Distribution des μ_p :

La courbe $S(V_{DC})$ (figure A3) donne un résultat semblable pour la distribution $P(\mu_p)$ des moments permanents :

le comportement $S(V) \propto \exp[-\frac{V}{V_0}]$ donne par transformation de Fourier :

$$P(\mu_p^z) = \frac{1}{\pi} \frac{\delta}{(\mu_p^z)^2 + \delta^2} \quad ; \quad P(\mu_p) = \frac{4\delta}{\pi} \frac{\mu_p^2}{(\mu_p^2 + \delta^2)^2}$$

avec $\delta = 0,11 D$ pour $P_{in} = -33$ dBm
 $\delta = 0,15 D$ pour $P_{in} = -37$ dBm
 $\delta = 0,3 D$ pour $P_{in} = -52$ dBm.

Ces distributions sont assimilables à des distributions en μ_p^{-2} avec une coupure $\delta = \mu_p \min$ aux faibles moments. La coupure aux grands moments se manifesterait par une saturation de la courbe $S(V_{DC})$ à faible V_{DC} . Elle n'est pas visible sur les courbes expérimentales.

On remarque que la valeur de la coupure aux faibles moments $\mu_p \min$ est d'autant plus petite que la puissance est forte, c'est-à-dire les moments μ_i concernés sont petits :

$$\mu_i \text{ grands} \Leftrightarrow \mu_p \text{ grands}$$

Cette dépendance de δ avec la puissance incidente indique donc une certaine corrélation entre μ_p et μ_i pour un même système à deux niveaux, quel qu'il soit. Elle n'est cependant pas aussi forte que ne le laisse penser l'interprétation précédente d'une distribution en $\frac{1}{\mu^2}$:

Si μ_p et μ_i ont la même origine - à savoir l'interaction élastique ou dipolaire de deux OH premiers voisins, leurs valeurs

seraient fortement corrélées. Dans ce cas $S(V_{DC})$ ne serait fonction que de $(\frac{E_c}{\xi_{RF}})$. Or dans notre cas, une variation d'un facteur 10 sur ξ (facteur 100 sur la puissance), donne une variation d'un facteur 3 sur $\delta = \mu_p \min$.

Les temps de relaxations T_2, T_1 - leur dépendance avec la température :

a) T_2 (fig. B1, B2) :

La décroissance de l'écho spontané en fonction de τ est due aux fluctuations temporelles de champ local, phénomène de la diffusion spectrale. Ces fluctuations viennent des transitions aléatoires des dipôles non résonants, en bien plus grand nombre que les dipôles résonants. La fréquence de ces transitions est très variable d'un dipôle à l'autre, allant d'une borne maximum ω_{max} à une borne minimum ω_{min} .

L'étude du déphasage (≡ décroissance de l'écho) des dipôles μ_i excités par l'impulsion RF a fait apparaître trois régimes distincts dépendants des paramètres τ, ω_{min} et ω_{max} (38) :

i) $\tau \omega_{max} \ll 1$ (38) : régime des temps courts, la décroissance de l'écho est gaussienne :
 $S(\tau) \propto \exp \left[- \left(\frac{\tau}{T_2} \right)^2 \right]$ avec $T_2 \propto T^{-2}$
 Ce régime est vu dans des expériences d'écho de phonon (40).

ii) $\tau \omega_{min} \gg 1$ (41,42) : régime des temps longs, la décroissance de l'écho est alors de type marche au hasard :
 $S(\tau) \propto \exp \left[- \sqrt{\frac{\tau}{T_2}} \right]$ avec $T_2 \propto \frac{1}{\sqrt{T}}$

iii) $\frac{1}{\omega_{max}} < \tau < \frac{1}{\omega_{min}}$ (42) : régime des temps intermédiaires. C'est dans ce régime qu'on peut parler de thermalisation

des dipôles résonants aux dipôles non résonants. La décroissance de l'écho est alors purement exponentielle :

$$S \propto \exp \left[-\frac{\tau}{T_2} \right] \quad T_2 \propto \frac{1}{T}$$

C'est ce régime qui a été obtenu par écho dipolaire dans un verre de silice.

Mais la variation $\frac{1}{T_2} \propto T$ doit être nuancée : les fluctuations de champ local sont dues aux dipôles non encore "gelés", c'est-à-dire ceux qu'on atteint par une mesure de chaleur spécifique. Le terme de chaleur spécifique intervient intégralement dans la formule de la référence (42) donnant la décroissance de l'écho en fonction de la température.

Au verre de silice utilisé pour les expériences d'échos dipolaires correspond une chaleur spécifique. $C_v \propto T^{1,22}$ (43) pour $20 \text{ mK} < T < 1 \text{ K}$ et l'accord $\frac{1}{T_2} \propto T^{1,22}$ est tout aussi bon que $\frac{1}{T_2} \propto T$.

On sait (2) que ces chaleurs spécifiques quasi-linéaires ($C_v \propto T^\alpha$ $1 \lesssim \alpha \lesssim 1,5$) correspondent des densités d'états basse énergie $n(E)$ quasi-constantes ($\alpha = 1$ pour $n(E) = \text{cte}$).

Pour KCl-OH, rien ne montre une telle propriété :

$$C_v \propto T^{1,8} \quad \text{pour } 30 \text{ mK} < T < 200 \text{ mK}.$$

Une non-linéarité de $\frac{1}{T_2}$ en fonction de la température n'est donc pas tellement étonnante. Il est difficile d'aller plus loin dans l'interprétation de la courbe $\frac{1}{T_2}(T)$.

La barre d'erreur importante du T_2 à $T = 13$ mK est due à l'allure non exponentielle de la courbe $S(\tau)$. Cette courbe a été refaite pour confirmer ce comportement : le résultat fut identique.

La forte décroissance au départ (pour $\tau < 5\mu s$) ne se retrouve pas du tout pour une température plus élevée ($T = 19,1$ mK), ce qui laisse penser que pour mesurer le T_2 , c'est plutôt la droite en trait plein qu'il faut prendre en compte, mais dans l'état actuel des choses, seule une excursion vers les τ plus courts et les τ plus longs, afin de préciser l'allure de la courbe $S(\tau)$, permettra de confirmer cette supposition.

On remarque sur la figure B1 un comportement qui semble identique à $T = 3$ mK de la courbe $S(\tau)$ aux fortes puissances ($P_{in} = -33$ dBm), c'est-à-dire aux faibles moments. La correspondance

$$\mu_1 \text{ petit} \Leftrightarrow T_2 \text{ petit}$$

a aussi été observée dans le cas des verres et reste à expliquer.

Disons un mot enfin sur les faibles valeurs des T_2 dans KCl-OH comparée à celles trouvées dans la silice. Le rapport entre ces valeurs varie entre 25 et 50. Il paraît naturel que des systèmes à deux niveaux plus rapprochés se thermalisent entre eux plus rapidement mais nous ne saurions malheureusement être plus quantitatif.

b) T_1 : (figure C)

Pour ce qui est du T_1 , les valeurs obtenues expérimentalement sont très voisines de celles obtenues dans les verres :

$$\begin{array}{ll} T = 4,2 \text{ mK} & T_1 = 250 \text{ } \mu\text{s} \\ T = 11,11 \text{ mK} & T_1 = 85 \text{ } \mu\text{s} \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} T = 4,2 \text{ mK} \\ T = 11,11 \text{ mK} \end{array}} \right\} \text{ pour les verres de silice}$$

$$\begin{array}{ll} T = 4,8 \text{ mK} & T_1 = 280 \text{ } \mu\text{s} \\ T = 11,1 \text{ mK} & T_1 = 58 \text{ } \mu\text{s} \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} T = 4,8 \text{ mK} \\ T = 11,1 \text{ mK} \end{array}} \right\} \text{ pour KCl-OH}$$

On note cependant deux différences :

- la décroissance obtenue est bien exponentielle - sauf pour les T courts; il n'est donc pas nécessaire de faire intervenir une distribution de T_1 comme dans la silice ;
- la dépendance en température pour autant qu'on puisse en juger est beaucoup plus rapide que pour un processus à un phonon, or c'est ce processus qui gouverne la relaxation dans la silice (32), donnant alors :

$$\frac{1}{T_1} \propto \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}$$

Dans notre cas, un facteur 2 en température fait diminuer le T_1 de plus d'un facteur 4 :

$$T = 4,8 \text{ mK} \quad \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} = 1,22 \quad \frac{1}{T_1} = 3,6 \cdot 10^3$$

$$T = 11,1 \text{ mK} \quad \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} = 2,15 \quad \frac{1}{T_1} = 1,7 \cdot 10^4$$

Nous avons essayé de mesurer T_1 à 3 mK, mais la décroissance irrégulière de l'écho que l'on devine sur la courbe $S(T)$ à 4,8 mK pour $T < 20 \mu\text{s}$ est devenue quasiment erratique à 3 mK jusqu'à $T = 400 \mu\text{s}$ - limite de notre bloc logique.

A ces points espacés de $50 \mu\text{s}$ correspond une différence de signal de plus de 7 dB vers le haut ou vers le bas pour une croissance monotone de T , rendant toute mesure précise de T_1 impossible. On peut cependant en déduire que le T_1 à 3 mK a une valeur nettement plus grande que la valeur de $\sim 300 \mu\text{s}$ trouvée à 4,8 mK.



C O N C L U S I O N

Les propriétés "haute température" de $\text{KCl OH} - n_{\text{OH}} \geq 0,3 \%$ comme la chaleur spécifique, la constante diélectrique, la polarisation rémanente semblent indiquer un comportement analogue à ceux des verres de spins.

Considérant KCl-OH sous cet angle, nous avons la possibilité dans cette expérience de comparer certaines propriétés dynamiques des systèmes à deux niveaux d'un verre de spin à celles connues des systèmes à deux niveaux d'un verre.

Dans les grandes lignes, les comportements se sont avérés semblables :

- les lois de distributions des moments permanents et induits sont semblables. Les interactions en $\frac{1}{r^3}$, communes à ces 3 systèmes sont peut-être à l'origine de ces ressemblances comme nous l'avons suggéré précédemment. D'ailleurs cette distribution a été mise en évidence par une autre méthode dans les verres de spins;
- les temps de relaxation T_1 sont voisins, au moins dans la gamme de température explorée.

Cependant, certaines différences apparaissent :

- l'écart notable à la loi $\frac{1}{T_2} \propto T$. Ceci ne semble pas fondamental dans la mesure où une telle loi nécessite une densité d'état constante à très basse température. Dans KCl-OH une telle densité n'a pas été mise en évidence;

- par contre, le comportement en température de T_1 semble indiquer nettement que la relaxation n'est pas due aux processus à un phonon.

Un problème qui reste posé est la corrélation mise en évidence entre μ_i et μ_p . En l'absence de modèle, il est difficile de pousser plus loin l'analyse. Il semble clair malgré tout que cette corrélation - certaine - n'est pas totale. En particulier, une simple proportionnalité de μ_i et μ_p est à rejeter.

De notre côté, nous pensons qu'il n'est peut-être pas surprenant qu'un verre de spin bien en dessous de sa température d'ordre ($T_{\text{expérience}} \approx \frac{T_{\text{ordre}}}{1\ 000}$) se comporte dans les grandes lignes comme un verre à très basse température : le franchissement de barrière à si basse température ne peut se faire dans les deux cas que par effet tunnel.

L'impression finale est que cette expérience donne plus de renseignements que nous ne sommes capables d'en extraire. L'absence d'un modèle discutant clairement par exemple la différence de comportement entre un système à deux niveaux collectifs (bloc de spin) et un système isolé rend difficile une analyse plus poussée.

REFERENCES Chapitre I

- 1 - V. NARAYAMURTI, R.O. POHL, Rev. Mod. Phys. 42, 201 (1970)
Revue générale sur les propriétés d'impuretés diluées dans les
halogénures alcalins.
- 2 - P.W. ANDERSON, B.I. HALPERIN, C.M. VARMA, Phil. Mag. 25, 1 (1972).
W.A. PHILLIPS, J. Low Temp. Phys. 7, 351 (1972).
B. FISHER, M.W. KLEIN, Phys. Rev. Lett. 43, 289 (1979).
- 3 - H.B. SHORE, Phys. Rev. 151, 570 (1966).
- 4 - G. FEHER, I.W. SHEPPERD, M.B. SHORE, Phys. Rev. Lett. 16, 500
(1966).
- 5 - C.C. CHAU, M.V. KLEIN, B. WEDDING, Phys. Rev. Lett. 17, 521
(1966).
- 6 - A.F. DEVONSHIRE, Proc. Roy. Soc. A153, 601 (1936).
- 7 - W.D. SEWARD, V. NARAYAMURTI, Phys. Rev. 148, 463 (1966).
- 8 - M.E. BAUR, N.R. SALZMAN, Phys. Rev. 18, 590 (1967).
- 9 - J. SOULETIE, R. TOURNIER, J.L.T.P. 1, 95 (1969).
- 10 - M.W. KLEIN, C. HELD, E. ZUROFF, Phys. Rev. B 13, 3576 (1976).
- 11 - B. FISHER, M.W. KLEIN, Phys. Rev. Lett. 37, 756 (1976).
- 12 - A.T. FLORY, Phys. Rev. B 4, 614 (1971).
- 13 - M.W. KLEIN, Phys. Rev. 173, 552 (1968).
- 14 - B.G. DICK, Phys. Stat. Solidi 29, 587 (1968).
- 15 - W.N. LAWLESS, J. Phys. Chem. Solids 30, 1161 (1969).
W. ZERNIK, Phys. Rev. 139, A1010 (1965).
M.W. KLEIN, Phys. Rev. 14, 485 (1966).
M.E. BAUR, W.R. SALZMAN, Phys. Rev. 178, 1440 (1969).
- 16 - J.J. PREJEAN, J. SOULETIE, J. Physique-Lettres
- 17 - J.J. PREJEAN, Thèse d'état Grenoble, février 1980.
- 18 - KANZIG, HART, ROBERT, Phys. Rev. Lett. 13, 543 (1964).
- 19 - KNOP, KANZIG, Phys. Kondens. Matter. 15, 201 (1972).
- 20 - M. SAINT-PAUL, Thèse d'état Grenoble, Juin 1980.
- 21 - P.P. PERESSINI, J.P. HARRISON, R.O. POHL, Phys. Rev. 182, 939
(1969).
- 22 - J.C. LASJAUNIAS, H.V. LÖHNEYSEN, soumis à Solid State Communications.

REFERENCES Chapitre II

- 23 - G. SCHUMACHER, Thèse d'état "Réfrigération par dilution de ^3He dans ^4He dans la région du millikelvin", Grenoble, Mars 1978.
- 24 - O.V. LOUNASMAA "Experimental principles and methods below 1 K" Academic Press Inc. (London) 1974.
O.V. LOUNASMAA, J. Phys. E - Sci. Instrum. 12, 668 (1979).
D.S. BETTS, "Refrigeration and thermometry below 1 K", Sussex University Press (1976).
- 25 - J. WILKS "The properties of liquid and solid helium", Clarendon Press, Oxford (1967).
- 26 - J. BARDEEN, G. BAYM, D. PINES, Phys. Rev. 156, 207 (1967).
- 27 - KAPITZA
- 28 - G. FROSSATI, Thèse d'état "Obtention d'ultra-basses températures en régime continu par dilution ^3He - ^4He classique", Université de Grenoble, Mars 1978.
H. GODFRIN, thèse d'état "Magnétisme nucléaire de ^3He à 2 et à 3 dimensions", Grenoble, Mars 1981.
- 29 - G. FROSSATI, D. THOULOZE, Proc. ICEC 6, p. 116 (1976).
- 30 - J.C. WHEATLEY, Prog. Low Temp. Phys. 6, 77 (1970).
- 31 - J.L. BRET et J.P. FAURE
Ce pont est commercialisé par Barras Provence, 12 rue Ampère, 38000 Grenoble.

REFERENCES Chapitre III

- 32 - L. BERNARD, thèse 3ème cycle "Echos dipolaires électriques dans un verre à très basse température", Université Paris VI (Mars 1979).
L. BERNARD, L. PICHE, G. SCHUMACHER, J. JOFFRIN, J.L.T.P. 35, 411 (1979).
L. BERNARD, M. SAINT-PAUL, J. JOFFRIN, J. Physique-Lettres 40, 593 (1979).
- 33 - W.B. MIMS, Electron Paramagnetic Resonance, chap. 4, ed. S. Geschwind, Plenum, N.Y. (1972).
- 34 - R.P. FEYNMAN, F.L. VERNON, R.W. HELLWARTH, J. Appl. Phys. 29, 49 (1957).
- 35 - A.L. BLOOM, Phys. Rev. 98, 1105 (1955).
- 36 - G. CHOUTEAU, Thèse Université de Grenoble (1971).
- 37 - M.W. KLEIN, R. BROUT, Phys. Rev. 132, 2412 (1963).
M.W. KLEIN, Phys. Rev. 136, AM56 (1964).
- 38 - R. SUCHAIL, Thèse 3ème Cycle, "Décroissance des échos dans systèmes désordonnés et simulation numérique", U.M.S.G. (décembre 1980).
- 39 - J.L. BLACK, B.I. HALPERIN, Phys. Rev. B6, 2879 (1977).
- 40 - B. GOLDING, J. GRAEBNER, Phys. Rev. Lett. 37, 852 (1976).
- 41 - W.B. MIMS, K. NASSAU, J.D. MAC GEE, Phys. Rev. 168, 370 (1968).
- 42 - R. MAYNARD, R. RAMMAL, R. SUCHAIL, Journ. Phys. Lett. 41, 291 (1980).
- 43 - J.C. LASJAUNIAS, A. RAVEX, M. VANDORPE, S. HUNKLINGER, Sol. State Comm. 17, 1045 (1975).

