

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gilbert TROLLIET

PREMIÈRE THÈSE

Étude du couplage hyperfin
dans les métaux de terres rares par mesure
de la chaleur spécifique à très basse température

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 11 Février 1964 devant la Commission d'examen

MM. L. NEEL

le Doyen L. WEIL

B. DREYFUS

B. B. GOODMAN

Président

Examineurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Doyens honoraires

M. FORTRAT P.
M. MORET L. Membre de l'Institut

Doyen

M. WEIL L.

Professeurs

M. NEEL L. Membre de l'Institut Magnétisme et physique du solide

MM. DORIER A.	Zoologie	MM. REULOS R.	Théorie des champs
HEILMANN R.	Chimie organique	AYANT Y.	Physique approfondie
KRAVITCHENKO J.	Mécanique rationnelle	GALLISSOT F.	Mathématiques appliquées
CHABAUTY C.	Calcul différentiel et intégral	Mlle. LUTZ E.	Mathématiques
PARDE M.	Potamologie	MM. BLAMBERT M.	Mathématiques
BENOIT J.	Radioélectricité	BOUCHEZ R.	Physique nucléaire
CHENE M.	Chimie papetière	LLIBOUTRY L.	Géophysique
BESSON J.	Electrochimie	MICHEL R.	Géologie et minéralogie
WEIL L.	Thermodynamique	BONNIER E.	Electrochimie
FELICI N.	Electrostatique	DESSAUX G.	Physiologie animale
KUNTZMANN J.	Mathématiques appliquées	PILLET E.	Electrotechnique
BARBIER R.	Géologie appliquée	DEBELMAS J.	Géologie
SANTON L.	Mécanique des fluides	GERBER R.	Mathématiques
OZENDA P.	Botanique	PAUTHENET R.	Electrotechnique
FALLOT M.	Physique industrielle	VAUQUOIS B.	Mathématiques appliquées
GALVANI O.	Mathématiques	SILBER R.	Mécanique des fluides
MOUSSA A.	Chimie nucléaire	MOUSSIEGT J.	Electronique
TRAYNARD P.	Chimie	BARBIER J. C.	Physique
SOUTIF M.	Physique	KOSZUL J. L.	Mathématiques
CRAYA A.	Hydrodynamique	BOYLE-BODIN M.	Electronique

Professeurs sans chaire

Mme. KOFLER L.	Botanique	Mme. LUMER L.	Mathématiques
MM. DREYFUS B.	Thermodynamique	Mme. BARBIER M. J.	Electrochimie
VAILLANT F.	Zoologie et hydrobiologie	Mme. SOUTIF J.	Physique
GIRAUD P.	Géologie	MM. BRISSONNEAU P.	Physique
GIDON P.	Géologie et minéralogie	COHEN J.	Electrotechnique
ARNAUD P.	Chimie	DEPASSEL R.	Mécanique
PERRET R.	Servomécanismes		

Professeurs associés

MM. LUMER G.	Mathématiques
HIGUCHI	Biosynthèse de la cellulose
WAGNER	Botanique

Maîtres de conférences

MM. ROBERT A.	Chimie papetière	MM. KLEIN J.	Mathématiques
ANGLES D'AURIAC P.	Mécanique des fluides	BETHOUX P.	Mathématiques appliquées
BIAREZ J. P.	Mécanique physique	POLOUJADOFF M.	Electrotechnique
COMES A.	Electronique	DEPOMMIER P.	Physique nucléaire
DODU J.	Mécanique des fluides	DEPORTES C.	Chimie
DUCCROS P.	Minéralogie et cristallographie	BARRA J.	Mathématiques appliquées
GLENAT R.	Chimie	Mme. BOUCHE L.	Mathématiques
HACQUES G.	Calcul numérique	MM. FERRIAUX J.	Géologie
LANCIA R.	Physique automatique	SARROT-REYNAULD J.	Géologie
PEBAY-PEROULA J. C.	Physique	CAUQUIS G.	Chimie générale
GASTINEL A.	Mathématiques appliquées	LABBE A.	Botanique
LACAZE A.	Thermodynamique	BONNET G.	Physique générale
Mme. KAHANE J.	Physique	BARNOUD F.	Biosynthèse de la cellulose
MM. DEGRANGE C.	Zoologie	Mme. BONNIER M. J.	Chimie
GAGNAIRE D.	Chimie papetière	MM. KAHANE	Physique générale
RASSAT A.	Chimie systématique	DOLIQUE	Electronique

Maîtres de conférences associés

MM. ISHIKAWA Y.	Magnétisme
QUATTROPANI	Thermodynamique

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire des Basses Températures de l'Université de Grenoble dirigé par Monsieur le Doyen Weil.

Je prie Monsieur le Professeur Neel, membre de l'Institut, Directeur du Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal de l'Université de Grenoble de bien vouloir agréer l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour l'intérêt bienveillant qu'il a toujours accordé au développement de mon travail et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider cette commission d'examen.

Après m'avoir tracé la voie dans laquelle je devais m'engager, Monsieur le Doyen Weil n'a cessé de me prodiguer l'appui de sa haute compétence dans l'ambiance dynamique et cordiale qu'il sait créer autour de lui. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma vive et déferente gratitude.

Ce travail a bénéficié de la subvention de la Société d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine. Je tiens à remercier la Société en la personne de M. Ival, qui en m'accordant sa confiance, m'a dirigé sur une voie féconde d'expériences et d'enseignements, en la personne de M. Long, Directeur aux Services Centraux de Recherches, qui m'a aidé dans l'aplanissement de bien des difficultés et en celle de M. le Professeur Bensimon, qui a toujours suivi mon travail avec intérêt.

Je suis heureux d'exprimer ici toute ma reconnaissance à M. le Professeur Dreyfus qui par ses idées et son travail théorique, a guidé et facilité la marche de ces recherches.

Les conseils et les encouragements de M. Goodman, Directeur de Recherches au CNRS m'ont toujours été précieux ; je le prie d'agréer mes remerciements reconnaissants.

J'adresse tous mes remerciements à M. Lacaze, Maître de Conférences, pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée dans la réalisation des appareillages de mesure, ainsi qu'à toutes les personnes qui me sont toujours venues en aide avec une sympathique obligeance, et tout particulièrement à M. Tournier.

INTRODUCTION

Par leurs mesures sur la chaleur spécifique du cobalt à très basse température, Heer et Erickson⁽¹⁾ ont les premiers mis en évidence dans un métal magnétiquement ordonné l'anomalie de chaleur spécifique due au couplage hyperfin électrons noyau.

Dans ces métaux, à des températures suffisamment basses, le moment magnétique électronique est fixé et le noyau, par suite du couplage hyperfin, est soumis à un champ magnétique effectif : ceci se traduit par l'apparition d'un certain nombre de niveaux d'énergie dont la population varie avec la température. Pour un noyau de spin I , de moment dipolaire $\mu_I = g \mu_N I$, placé dans le champ magnétique effectif H_{eff} , l'énergie de ces différents niveaux a pour valeur :

$$E_m = - m g \mu_N H_{eff} \quad \text{avec} \quad -I \leq m \leq I$$

Les niveaux, au nombre de $2I + 1$, sont régulièrement espacés d'une quantité d'énergie $\Delta = - g \mu_N H_{eff}$.

A très basse température, d'après la statistique de Boltzmann, seul le niveau d'énergie la plus faible est occupé. A haute température pour $kT \gg \Delta$, tous les niveaux sont également occupés. L'énergie nécessaire pour passer de la première distribution à la seconde apparaît dans l'expression de la chaleur spécifique à une température voisine de $\frac{\Delta}{k}$, qui est, en général, inférieure aux températures du domaine de mesure. C'est pourquoi la chaleur spécifique nucléaire se traduit par la queue d'une anomalie Schottky en $\frac{\Delta^2}{T^2}$.

Dreyfus, à la suite de ce travail, avait suggéré qu'il devait être possible de mettre en évidence un tel effet dans la série des métaux de terres rares où la plupart des corps sont ferro- ou antiferromagnétiques. Nous avons donc entrepris un travail systématique de mesure de chaleur spécifique à basse température sur les éléments de cette série. Entre temps d'ailleurs, des résultats analogues ont été publiés par d'autres chercheurs, Kurti⁽²⁾ sur le gadolinium et le terbium, Dash⁽³⁾ sur le dysprosium, etc.

Par suite du manque total de données thermodynamiques sur les métaux de terres rares à très basse température, il a été nécessaire dans une première étape de mesurer les contributions plus classiques à la chaleur spécifique, la chaleur spécifique électronique, la chaleur due au réseau et la contribution magnétique. Les résultats obtenus entre 1,5°K et 4,2°K, bien

que difficilement exploitables parce que profondément modifiés par la présence d'impuretés, ont cependant permis de préciser un certain nombre de données fondamentales.

Par la mise au point d'un cryostat à ^3He , qui permettait d'étendre la gamme de mesure au-dessous de 1,2° K, on a pu mettre en évidence l'effet attendu. Les résultats ont pu être interprétés théoriquement en comparant directement la chaleur spécifique d'origine hyperfine du sel paramagnétique avec celle correspondante du métal, compte tenu de son caractère magnétiquement ordonné. Ceci est possible puisque les propriétés magnétiques des métaux de terres rares sont dues à l'existence d'une couche 4 f incomplète et profonde. Cette couche étant entourée par les électrons 5 s et 5 p, il est probable que ses propriétés dépendent peu de l'environnement et que la valeur moyenne de $\frac{1}{r^3}$ calculée sur la densité électronique est la même dans le sel et le métal. L'accord satisfaisant entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales justifie les hypothèses faites, sauf dans le cas du praséodyme.

Notre travail se divise en trois parties. Dans un premier temps, une étude théorique du couplage hyperfin est entreprise pour en dégager les éléments directement confrontables avec les résultats expérimentaux. Nous décrirons ensuite l'appareillage de mesure et la technique expérimentale. La troisième partie traite des résultats expérimentaux et des conclusions que l'on peut en tirer.

CHAPITRE PREMIER

LES DIVERSES CONTRIBUTIONS A LA CHALEUR SPECIFIQUE

Dans ce chapitre, nous allons examiner les différentes contributions à la chaleur spécifique des métaux de terres rares en insistant plus particulièrement sur la chaleur spécifique nucléaire.

I - LA CHALEUR SPECIFIQUE ELECTRONIQUE

Elle est due à l'agitation thermique des électrons de conduction.

Pour la plupart des métaux de terres rares, on admet que les ions sont tripositifs avec une structure $4f^n$, $5s^2$, $5p^6$ et que les trois électrons $6s^2$ et $6p$ sont mis en commun dans la bande de conduction. La théorie des électrons libres conduit à une chaleur spécifique électronique linéaire en T :

$$C_e = \gamma T$$

où

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} g [E_F(0)] z k^2$$

z est le nombre d'électrons de conduction par atome et $g [E_F(0)]$ la densité d'états au niveau de Fermi. Celle-ci est proportionnelle à la masse apparente m^* et au nombre d'atomes par unité de volume N :

$$g [E_F(0)] = \frac{3 N m^*}{\hbar^2 (3 \pi^2 N)^{2/3}}$$

Pour la série des métaux de terres rares, on ne possède que peu de renseignements sur la forme des surfaces de Fermi. Comme cependant, la plupart de ces métaux possèdent la même structure hexagonale compacte avec des paramètres très voisins, la masse apparente qui traduit la position de la surface de Fermi par rapport à la première zone de Brillouin et N doivent être relativement constants. On s'attend donc à ce que les métaux de terres rares aient des γ très voisins. D'ailleurs usuellement, en l'absence de données expérimentales, on se sert du γ du lanthane, premier élément de la série.

II - LA CHALEUR SPECIFIQUE DU RESEAU

L'agitation thermique des atomes aux noeuds du réseau produit la chaleur spécifique dite de réseau, qu'en l'absence d'une information détaillée sur le spectre des phonons, on calcule habituellement en utilisant le modèle de Debye. Les résultats des calculs s'expriment facilement si l'on introduit la température caractéristique de Debye θ définie par la relation :

$$k \theta = \hbar v_0 \quad k_m = \hbar v_0 (6 \pi^2 N)^{1/3}$$

v_0 est la vitesse du son et N le nombre d'atomes par unité de volume. Pour $\theta/T \leq 1/50$, on obtient une loi en T^3 :

$$C_r = 1,944 \cdot 10^6 \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \text{ mJ. mole}^{-1}. \text{ deg}^{-1}$$

θ étant proportionnelle à v_0 , varie comme $\rho^{-1/2}$ en fonction du numéro atomique, si ρ est la masse spécifique. Là encore, on ne doit pas s'attendre à une variation très grande de la chaleur spécifique du réseau d'une terre rare à une autre.

III - LA CHALEUR SPECIFIQUE MAGNETIQUE

Il s'agit ici de la chaleur due aux excitations collectives dans un système de moments magnétiques ordonnés. On sait que ces excitations se présentent bien à basse température par des ondes de spin indépendantes. Pour un corps ferromagnétique, on prévoit une loi en $T^{3/2}$ alors que pour un corps antiferromagnétique, on a une loi en T^3 .

Cependant, ces lois ne tiennent pas compte de l'anisotropie magnétique, qui peut être extrêmement élevée dans une substance hexagonale à basse température. Le spectre des ondes de spin possède alors un seuil d'énergie, correspondant à l'énergie d'un moment magnétique dans le champ H_a d'anisotropie. La chaleur spécifique est alors dominée par un terme exponentiel en $\exp(-\mu H_a/kT)$ ou μH_a peut être $> kT$ dans notre domaine de température, même à 4° K.

L'anisotropie aurait des chances d'être plus faible pour le gadolinium ($L = 0$); malheureusement des anomalies dues probablement à des impuretés empêchent de voir si la loi en $T^{3/2}$ pour ce ferromagnétique simple est vérifiée.

Signalons en plus que la structure magnétique des métaux de terres rares, d'après des travaux récents de diffraction aux neutrons, est géométriquement compliquée. Les arrangements ont souvent des allures d'hélices planes ou coniques⁽⁴⁾. Les interactions magnétiques, responsables de ces arrangements compliqués, sont du type des interactions de Ruderman Kittel par l'intermédiaire des électrons de conduction. Elles sont oscillantes et à longue portée. Actuellement, le spectre des ondes de spin n'a pas encore été étudié assez en détail pour permettre des prédictions quant à la chaleur spécifique.

IV - LA CHALEUR SPECIFIQUE HYPERFINE

A des températures suffisamment basses pour que les spins électroniques soient alignés, le couplage hyperfin agit sur le noyau comme le ferait un champ magnétique indépendant de la température, à condition de négliger, ce qui se justifie⁽⁵⁾, la variation de l'aimantation spontanée.

Considérons alors un noyau de spin I , de moment dipolaire μ_I et définissons la facteur gyromagnétique g_I du noyau par :

$$\mu_I = \frac{e h}{4 \pi M c} I g_I \quad \text{où} \quad \mu_N = \frac{e h}{4 \pi M c}$$

est le magnéton nucléaire, M étant la masse du proton.

Dans le champ magnétique effectif H_{eff} , pris comme direction O_z , I_z peut prendre toutes les valeurs entières comprises entre $-I$ et $+I$. L'énergie d'un noyau dans l'état $I_z = m$ est égale à :

$$E_m = - m g_I \mu_N H_{eff} = - m \Delta \quad \text{avec} \quad \Delta = g_I \mu_N H_{eff}$$

La fonction de partition pour N atomes vaut :

$$Z = \left[\sum_{m=-I}^I e^{-m \Delta / kT} \right]^N = \left[\frac{\text{sh } \frac{2I+1}{2} \frac{\Delta}{kT}}{\text{sh } \frac{\Delta}{2 kT}} \right]^N$$

On en déduit l'énergie libre F , l'entropie S et la chaleur spécifique C par mole :

$$F = - kT \log Z = - RT \left[\log \text{sh } \frac{2I+1}{2} \frac{\Delta}{kT} - \log \text{sh } \frac{\Delta}{2 kT} \right]$$

$$\frac{S}{R} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_N = \log \text{sh } \frac{(2I+1)}{2} \frac{\Delta}{kT} - \log \text{sh } \frac{\Delta}{2 kT}$$

$$- \frac{2I+1}{2} \frac{\Delta}{kT} \coth \frac{(2I+1)}{2} \frac{\Delta}{kT} + \frac{\Delta}{2 kT} \coth \frac{\Delta}{2 kT}$$

$$\frac{C}{R} = \frac{\left(\frac{\Delta}{2 kT} \right)^2}{\text{sh}^2 \left[\frac{\Delta}{2 kT} \right]} - \frac{\left(\frac{(2I+1)}{2} \frac{\Delta}{kT} \right)^2}{\text{sh}^2 \left[\frac{(2I+1)}{2} \frac{\Delta}{kT} \right]}$$

Ceci est la formule classique de l'effet Schottky pour $2I+1$ niveaux régulièrement espacés.

Cette formule est valable pour une mole de noyaux tous identiques. Il faut tenir compte, dans le cas des métaux de terres rares, de l'abondance des différents isotopes et de leurs spins. Le terme en T^{-2} qui représente la queue de l'anomalie vers les hautes températures vaut alors :

$$\frac{CT^2}{R} = \frac{1}{3} \left(\frac{\mu_N H_{eff}}{k} \right)^2 \sum_j f_j \left(\frac{I_j + 1}{I_j} \right) \left(\frac{\mu_I}{\mu_N} \right)^2$$

f_j est la concentration de l'isotope de spin I_j . On peut déduire la valeur du champ magnétique effectif H_{eff} qui s'exerce au niveau du noyau de la mesure de la chaleur spécifique.

$$H_{eff} = 4,74.10^7 \left(\frac{CT^2}{R} / \sum \right)^{1/2} \text{ oersteds}$$

L'introduction du champ magnétique effectif H_{eff} dans le calcul de la chaleur spécifique hyperfine ne résoud pas le problème du calcul direct de cette quantité à partir de données fondamentales. Pour mener à bien ce calcul direct, il est nécessaire de connaître la valeur moyenne de $\left(\frac{1}{r}\right)^3$ calculée sur la densité électronique pour définir l'interaction magnétique entre les électrons et le noyau. Des estimations de cette quantité ont été faites par Bleaney (1955), par Judd et Lindgren (1961) et par Elliott et Stevens (1953) : elles diffèrent de 20 à 25 %. Il semble difficile d'utiliser ces résultats pour obtenir une interprétation quantitative des résultats expérimentaux.

On peut tourner cette difficulté en comparant directement la chaleur spécifique d'origine hyperfine du sel avec celle correspondante du métal. Ceci est possible si l'on suppose que la valeur moyenne de $\left(\frac{1}{r^3}\right)$ calculée sur la densité électronique est la même dans le sel et le métal, ce qui permet son élimination dans le rapport $\frac{C_{\text{métal}}}{C_{\text{sel}}}$. Cette hypothèse se justifie si l'on sait que les propriétés magnétiques des ions X^{++} sont dues à l'existence d'une couche 4f incomplète et profonde : elles ne doivent donc dépendre que très peu de l'environnement.

Nous avons vu que la queue de l'anomalie est en A/T^2 . Le coefficient A peut s'écrire en introduisant les n niveaux d'énergie $E_1, E_2, \dots, E_n$:

$$A = \frac{R}{k^2} \frac{1}{n} \left[\sum_n E_n^2 - \left(\sum_n E_n \right)^2 \right]$$

ou encore

$$A = \frac{R}{k^2} \left[\frac{T_r \mathcal{H}^2 - (T_r \mathcal{H})^2}{T_r} \right]$$

$\mathcal{H}$ dans cette expression est la matrice représentant l'interaction spin-noyau.

Lorsqu'on néglige l'interaction de contact due aux électrons s et les termes de couplage quadrupolaire, l'hamiltonien d'interaction entre le noyau et les électrons est donné par ⁽⁶⁾ :

$$\mathcal{H} = \frac{2 \beta \beta_N \mu_N}{I} \left(\frac{\vec{I}}{r^3} \right) \vec{N} \cdot \vec{I}$$

où β est le magnéton de Bohr, $\beta_N \mu_N$ le moment magnétique du noyau de spin I . L'opérateur $\vec{N}$ est défini par la formule :

$$\vec{N} = \sum_i \left(\vec{l}_i - \vec{s}_i + \frac{3 (\vec{r}_i \cdot \vec{s}_i) \vec{r}_i}{r_i^2} \right)$$

où la somme est étendue à tous les électrons. Dans un espace encadré par des fonctions d'onde de J donné, l'opérateur $\vec{N}$ est proportionnel à $\vec{J}$. Les coefficients de proportionnalité ont été calculés par Elliott et Stevens⁽⁶⁾ pour les états de base de tous les ions X^{++} . Le problème est donc de traiter l'opérateur $\vec{N} = \lambda \vec{J}$ dans l'état de base obtenu par l'action du champ cristallin sur les électrons dans le cas des sels, du champ cristallin et du champ moléculaire sur les électrons dans le cas des métaux.

Dans le cas des métaux de terres rares, le couplage des moments orbitaux et des moments de spin est un couplage Russell-Sanders, ce que traduit la formule :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

avec

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad \vec{S} = \sum_j \vec{s}_j$$

D'après la règle de Hund, les couplages $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ et $\vec{S} = \sum_j \vec{s}_j$ se font de sorte de l'on obtienne S maximum et L maximum.

Le couplage Russell-Sanders $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ définit un certain nombre de niveaux de nombres quantiques compris entre L - S et L + S. On peut démontrer que dans la première séquence de la série des métaux de terres rares, le niveau fondamental ou niveau d'énergie minimum est celui pour lequel J = L - S alors que dans la deuxième séquence, c'est celui pour lequel J = L + S.

Si d'autre part, on tient compte du fait que l'intervalle d'énergie entre le fondamental et le premier niveau excité est de l'ordre de $2\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 3\,000^\circ\text{ K}$), on en conclut qu'il n'y a lieu de s'intéresser qu'au niveau fondamental et d'étudier l'action sur celui-ci du champ cristallin et du champ moléculaire.

Expression de A dans le cas du métal

En général, les métaux de terres rares sont magnétiquement ordonnés, soit ferromagnétiquement soit antiferromagnétiquement. Donc, à l'action du champ électrique cristallin dû aux ions positifs environnants, s'ajoutera celle du champ moléculaire dont, dans la zone de température considérée, on peut négliger la variation thermique comme l'a montré Marshall⁽⁵⁾.

Le champ moléculaire étant très grand dans les métaux de terres rares, ce sera finalement le niveau de J_z maximum qui sera le niveau d'énergie le plus faible. Comme d'autre part, on travaille à très basse température, les niveaux d'énergie électroniques immédiatement supérieurs n'interviendront pas.

Ce cas est très simple et le calcul de la matrice représentant l'interaction spin-noyau ne présente aucune difficulté. Ses éléments ont pour expression générale

$$\langle J, I_z | \mathcal{H} | J, I_z \rangle$$

où $\mathcal{H}$ est l'hamiltonien d'interaction spin-noyau, soit $\mathcal{H} = \lambda \vec{J} \cdot \vec{I}$ comme nous l'avons vu plus haut.

Les éléments non diagonaux de cette matrice sont nuls. Quant aux termes diagonaux, ils se réduisent à $\lambda J I_z$

$$T, \mathcal{H} = \lambda \sum_{-I}^{+I} J I_z = 0$$

$$T, (\mathcal{H})^2 = \lambda^2 J^2 \sum_{-I}^{+I} I_z^2 = 2 \lambda^2 J^2 \frac{I(I+1)(2I+1)}{6}$$

$$T, 1 = 2 I + 1$$

D'où :

$$A_{\text{métal}} = \frac{R}{k^2} \frac{\lambda^2 J^2 I (I + 1)}{3}$$

Dans cette expression, A dépend de $\left(\frac{1}{r^3}\right)$ par λ .

Nous venons de traiter le cas où le champ moléculaire est très grand devant le champ cristallin.

Si le champ moléculaire est comparable au champ cristallin, le problème reste simple lorsque H est dirigé selon Oz, direction de l'axe hexagonal du métal puisque l'hamiltonien d'un champ axial ou hexagonal compact est diagonal dans la représentation $|m_z\rangle$. Si H a une orientation quelconque, le problème doit être résolu numériquement dans chaque cas, mais l'ensemble des résultats expérimentaux semble être en faveur d'un champ moléculaire fort.

Expression de A dans le cas du sel

Les états de base sont plus compliqués. Au lieu d'avoir un seul état électronique comme dans le cas du métal ($J_z = \pm J$), on en aura en général deux que l'on peut noter par $|+\rangle$ et $|-\rangle$. Ces états pourront être par exemple la combinaison linéaire de deux états.

Le processus suivi pour calculer A est le même que précédemment. L'hamiltonien est toujours de la forme :

$$\lambda \left\{ J_z I_z + \frac{1}{2} (J^+ I^- + J^- I^+) \right\}$$

On trouve en général que $T, \mathcal{H} = 0$ alors que $T, \mathcal{H}^2$ ne l'est pas. Dans le calcul de $(T, \mathcal{H})^2$, les éléments non diagonaux interviennent : les seuls non nuls sont :

$$2 g \langle + | J_z | + \rangle = g_{\parallel}$$

et

$$2 g \langle + | J_x | - \rangle = g_{\perp}$$

où g est le rapport gyromagnétique de l'ion total.

$$g = 1 + \frac{J (J + 1) + S (S + 1) - L (L + 1)}{2 J (J + 1)}$$

On en déduit

$$A_{\text{sel}} = \frac{I (I + 1) R}{12 g^2 k^2} \frac{\lambda^2 (g_{\parallel}^2 + 2 g_{\perp}^2)}{2}$$

et le rapport $\frac{A_m}{A_{\text{sel}}}$ a pour valeur

$$\frac{A_m}{A_{\text{sel}}} = \frac{4 g^2 J^2}{g_{\parallel}^2 + 2 g_{\perp}^2}$$

Cette formule sera utilisée pour interpréter les résultats expérimentaux.

Le terme en AT^{-2} est le terme prédominant à des températures $> \frac{\Delta}{k}$, donc en général (sauf pour l'holmium) $> 0,5^\circ \text{ K}$. Cependant, il faut noter

qu'il n'est que le premier terme d'un développement en série de $1/T^n$. Nous n'avons pas tenu compte d'un terme de couplage quadrupolaire possible dans le métal où la symétrie n'est pas cubique. Ce terme rompt l'équidistance des niveaux nucléaires et conduit aussi à une loi en T^{-2} ⁽¹⁾. Nous avons estimé que notre précision expérimentale et l'accord en général satisfaisant que nous avons trouvé en ne gardant que le terme dipolaire magnétique, ne nécessitent pas le calcul de ce terme quadrupolaire (1 % dans le cas du dysprosium).

CHAPITRE II

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

INTRODUCTION

A une température quelconque T , la chaleur spécifique d'un corps se définit comme le quotient $\frac{\Delta Q}{\Delta T}$ de l'énergie ΔQ apportée d'une manière adiabatique à l'échantillon à l'élévation de température correspondante ΔT . La mesure de ces quantités implique :

- la réalisation d'un milieu à la température considérée.
- la possibilité d'isoler thermiquement l'échantillon de ce milieu après sa mise en température.
- la réalisation de l'appareillage de mesure.

Nos mesures ayant porté sur deux gammes de températures différentes, nous exposerons d'abord la technique expérimentale utilisée dans la gamme de température s'étendant entre 1,2 et 4,2° K, puis celle utilisée lors des mesures de chaleur spécifique au-dessous de 1,2° K.

A/ MESURES ENTRE 1,2 ET 4,2° K

1/ Le milieu cryogénique

Pour amener l'échantillon à des températures comprises entre 1,2 et 4,2° K, on utilise comme bain cryogénique de l'hélium liquide qui bout à 4,2° K sous la pression atmosphérique. En abaissant la pression au-dessus du bain à 1 mm de Hg, on atteint 1,2° K. L'hélium liquide est siphonné dans un cryostat où se trouve le calorimètre contenant l'échantillon.

a) Le cryostat (fig. 1)

Le cryostat, qui doit être robuste, est constitué de deux vases métalliques indépendants.

Il est conçu pour limiter au maximum les arrivées de chaleur par conduction et par rayonnement qui entraînent une vaporisation du bain d'hélium : chaque vase est constitué d'une enceinte dont l'isolement est assuré par une enveloppe où l'on réalise un vide moléculaire (1) ; dans ces conditions, les échanges thermiques par conduction gazeuse sont négligeables. Cette enveloppe, parfaitement centrée sur l'enceinte intérieure, n'a de contact avec elle qu'à sa partie supérieure qui est à la température ambiante. Les parois intérieures sont argentées, ce qui réduit les échanges thermiques par rayonnement.

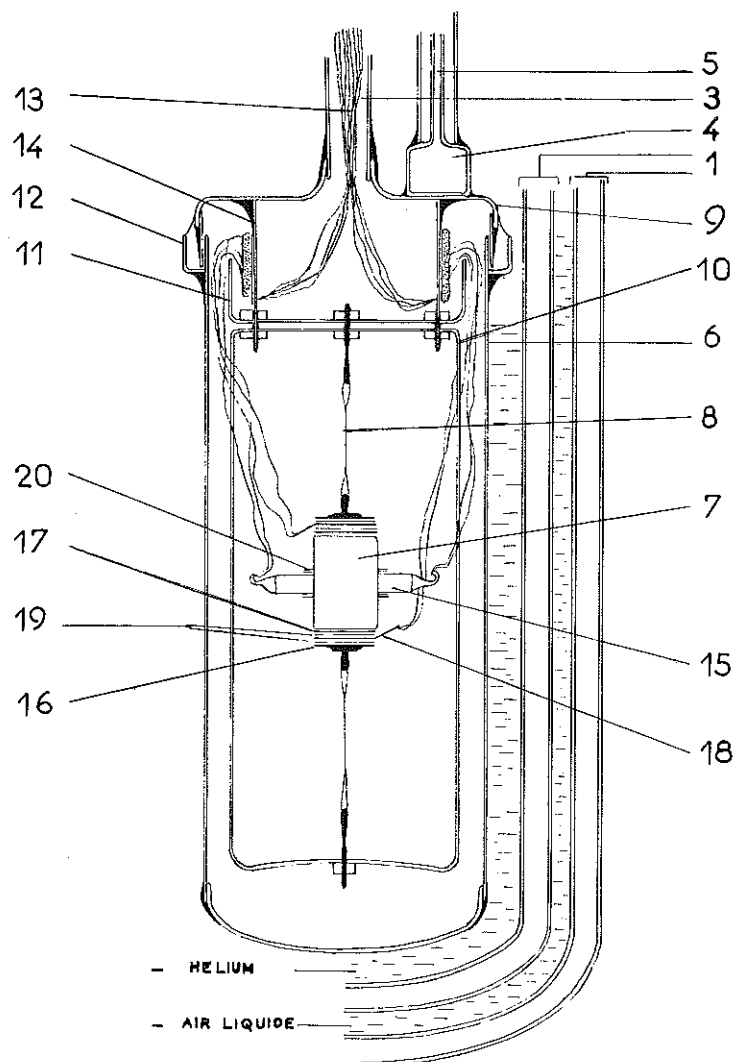


Fig. 1

Le vase extérieur (1) joue le rôle d'écran : rempli d'air liquide, il sert à réduire encore les échanges thermiques envisagés ci-dessus ; ceux-ci, au lieu de se produire entre la température ambiante et 4,2° K se font entre 77° K, température d'ébullition de l'azote liquide sous la pression atmosphérique et 4,2° K.

b) L'isolement du cryostat

Les pertes sont dues surtout à la conduction le long des supports et au rayonnement à travers les enceintes de vide.

Les pertes par rayonnement ont été réduites en argentant les parois. Elles sont exprimées par la formule :

$$W = \frac{\sigma S (T_1^4 - T_2^4)}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} - 1}$$

où σ est la constante de Stefan, égale à $5,7 \cdot 10^{-12} \text{ W. cm}^{-2} \cdot \text{deg}^{-4}$.

S la surface moyenne en regard, soit $2\,000 \text{ cm}^2$.

ϵ_1 et ϵ_2 les pouvoirs émissifs des deux surfaces en regard.

T_1 et T_2 les températures de ces mêmes surfaces, soit 77 et 4° K .

En prenant ϵ_1 égal à $0,2$ et ϵ_2 à $0,1$, les pertes par rayonnement sont de l'ordre de 30 mW .

Les pertes par conduction s'effectuent :

- par le tube central en acier inoxydable de $0,6 \text{ mm}$ d'épaisseur, de 25 cm de longueur et de 60 mm de diamètre intérieur.

- par le tube de pompage du calorimètre (3), le bulbe (4) et son capillaire (5), tous en acier inoxydable. (Longueur de 90 cm , épaisseur de $0,5 \text{ mm}$, diamètres intérieurs respectifs 12 et 8 mm , capillaire de $0,2 - 0,4 \text{ mm}$).

- par les huit fils de mesure en cuivre de 100 cm de longueur et de $5/100$ de mm de diamètre.

Pour une tige d'inox de 10 cm de long et de 1 mm^2 de section, les puissances transmises sont de $1,7 \cdot 10^{-4}$ watts entre 4 et 20° K et de $3 \cdot 10^{-3}$ watts entre 20 et $80^\circ \text{ K}^{(8)}$. Pour la même tige en cuivre, la puissance transmise est de $0,67$ watts entre 4 et 300° K .

On peut alors évaluer les pertes par conduction à 60 mW .

A ces pertes, s'ajoutent celles provoquées par le pompage sur le bain et par la remontée du film d'hélium 2 superfluide. Lorsqu'on abaisse la température du bain de $4,2^\circ \text{ K}$ à $1,2^\circ \text{ K}$ par pompage, on vaporise environ le tiers du liquide. Quant à la quantité d'hélium qui se vaporise par remontée du film superfluide, elle est proportionnelle au périmètre du tube de pompage. Par cm , il se vaporise $0,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{sec}$, d'où une perte de $6 \text{ cm}^3/\text{heure}$ de liquide pour un diamètre de 18 cm .

Si l'on sait qu'un watt vaporise $1,4$ litre d'hélium par heure, on a tous les éléments pour calculer l'autonomie d'un vase pouvant contenir environ $3,5$ litres de liquide : elle est de l'ordre de 18 heures. Dans la pratique, elle peut atteindre 20 à 22 heures, ce que l'on peut expliquer puisque nous n'avons pas tenu compte des échanges par convection entre les supports et les vases froids surmontant le bain d'hélium.

Cette capacité est largement suffisante pour mener à bien une série de mesures de chaleur spécifique. D'ailleurs, en cas de nécessité, on peut resiphonner de l'hélium à partir d'un vase de stockage sans perturber la manipulation en cours.

c) Le réglage de la température du bain

Pour descendre au-dessous de $4,2^\circ \text{ K}$, température d'ébullition de l'hélium sous la pression atmosphérique, il faut abaisser la pression au-dessus du bain. Une pompe à gros débit, $100 \text{ M}^3/\text{heure}$ permet d'obtenir une pression de l'ordre du mm de Hg, qui correspond à une température de $1,2^\circ \text{ K}$. Cette pression peut être stabilisée à n'importe quelle valeur par utilisation de deux vannes en parallèle : un robinet de faible section ($0,5 \text{ cm}^2$) permet un réglage grossier, une vanne pointeau assure la stabilisation de la température. Pour obtenir la température la plus basse, une grosse vanne d'ouverture égale à celle de la conduite de pompage complète le dispositif.

Le réglage de la température du bain peut s'effectuer aussi par dissipation d'énergie dans une résistance de chauffage. Un alternostat de 0 - 130 V assure la commande. Cet appareillage est très utile lorsqu'il faut remonter la température du bain pour dégazer le calorimètre ou pour limiter la dérive de température de l'échantillon.

2/ L'isolement thermique et la mise en température de l'échantillon

Ce sont les deux aspects d'un même problème. La source froide étant réalisée, il s'agit d'établir un contact thermique entre l'échantillon et le bain. Ce contact thermique indispensable pour le refroidissement de l'échantillon et pour l'étalonnage du thermomètre secondaire, doit être coupé pour effectuer les mesures de chaleur spécifique.

a) Réalisation : le calorimètre (Fig. 1)

Pour résoudre ce problème, nous avons construit un calorimètre (6), enceinte fermée dans laquelle on peut faire le vide. Dans la gamme de température de l'hélium liquide, les échanges thermiques par rayonnement sont négligeables. Donc, lorsque le vide est réalisé dans le calorimètre, l'échantillon (7) suspendu par des fils nylon (8) de conductibilité thermique pratiquement nulle, est parfaitement isolé du bain où trempe le calorimètre.

Pour assurer la mise en température de l'échantillon, on peut utiliser :

- soit un contact mécanique : l'échantillon est serré entre deux mâchoires dont la commande peut se faire de plusieurs manières.
- soit un contact par gaz d'échange.

Nous avons employé cette dernière solution de mise en oeuvre plus facile puisque la forme très variable de nos échantillons aurait exigé pour chacun d'eux un contact mécanique de géométrie bien définie.

Dans la pratique, le calorimètre se compose de deux parties :

- un couvercle (9) sur lequel sont fixés un cadre support de l'échantillon (10), un piège à radiations (11) et à molécules chaudes, des masses thermiques et un tube de pompage (3) pour le gaz d'échange assujettissant le tout au bâti extérieur fixe.

- un corps mobile. Une bague soudée (12) formant rigole se trouve à sa partie supérieure. On assure l'étanchéité de l'enceinte en engageant le corps mobile dans le couvercle et en soudant le tout au métal de Wood par remplissage de la rigole.

Le métal de Wood a été préféré à l'étain car son point de fusion très bas (70° C) permet d'éviter une détérioration par surchauffe des parties délicates du calorimètre (isolant des fils électriques, fils de nylon...).

L'enceinte ainsi constituée est parfaitement étanche si l'on prend soin d'emboutir les couvercles supérieur et inférieur. Toutes les soudures sont effectuées à l'argent ou au castolin. Le calorimètre est tout en cuivre, d'épaisseur égale à 0,5 mm, suffisante pour assurer une solidité raisonnable, assez faible pour éviter une vaporisation importante de l'hélium liquide lors du siphonnage.

Avant chaque manipulation, l'étanchéité de l'ensemble est testée à la température de l'air liquide à l'aide d'un spectrographe de masse à hélium.

Le gaz d'échange utilisé pour assurer le contact thermique entre l'échantillon et le bain cryogénique est de l'hélium. Introduit sous une pression de 1 cm de Hg à la température de l'air liquide, il est éliminé en partie lorsque l'échantillon est à la température de l'hélium liquide : on a vérifié en effet qu'un vide primaire (1μ de Hg) est suffisant pour définir un étalonnage correct de la résistance de carbone.

Avant les mesures de chaleur spécifique, la partie restante est éliminée à l'aide d'un groupe de pompage. Celui-ci est constitué d'une pompe primaire CGR à palettes et d'une pompe à diffusion d'un débit de 110 litres par seconde à la pression de 10^{-4} mm de mercure. Un gros tube en constantan de 12 mm de diamètre relie le groupe de pompage au calorimètre. Un vide de 10^{-7} mm de mercure est obtenu au bout de deux heures environ : on le détermine par mesure du débit d'un spectrographe de masse à hélium branché sur le calorimètre. Ce vide est suffisant pour mesurer dans de bonnes conditions la chaleur spécifique d'un échantillon si l'on évite un dégazage intempestif des parois du calorimètre par réchauffement du bain.

b) Les masses thermiques

Une difficulté s'est présentée lors de la mise au point du calorimètre : en effet, huit fils indispensables pour les mesures arrivent sur l'échantillon (13). Par conduction le long de ces fils dont l'autre extrémité est à la température ambiante, de la chaleur arrive sur l'échantillon : lorsque celui-ci est isolé thermiquement, cet apport d'énergie de l'ordre du mW pour dix fils de cuivre de 5/100 de mm de diamètre est suffisant pour porter très rapidement l'échantillon à des températures supérieures à 4,2° K.

Aussi, pour réduire ce flux de chaleur, nous avons utilisé comme fils d'amenée des fils de cuivre de diamètre le plus faible possible soit 5/100 de mm et nous avons placé sur le parcours de ces fils et en contact thermique avec le bain d'hélium liquide une masse thermique dont le rôle est d'évacuer cette énergie vers le bain cryogénique. Trois solutions ont été tour à tour mises en oeuvre :

- les fils sont bobinés sur un cylindre en cuivre soudé au calorimètre (14) et recouvert d'une mince feuille de mica. Celle-ci bonne conductrice de la chaleur, assure l'isolement électrique des fils. Ce procédé donnait toute satisfaction mais de réalisation trop délicate a été abandonné.

- les fils passent directement dans le bain d'hélium avant de pénétrer dans le calorimètre au moyen de perles de verre. C'est aussi un procédé de réalisation délicate, car l'étanchéité du calorimètre doit être absolue et les perles se sont montrées fragiles.

- la masse thermique la plus facile à réaliser et aussi efficace que les précédentes est celle constituée de fils émaillés assez gros ($\phi = 16/10$ de mm) engagés de force dans des canaux percés dans un bloc de cuivre soudé au calorimètre. Les fils de mesure leur sont raccordés.

Il faut aussi assurer le découplage thermique entre les masses thermiques et l'échantillon. Ceci est réalisé en substituant des fils de constantan aux fils de cuivre trop bon conducteurs de la chaleur. Des fils de 5/100 de mm de diamètre et de 20 cm de longueur assurent à cette liaison une impédance thermique suffisante.

c) Le bilan thermique théorique

Les échanges thermiques entre l'échantillon et le calorimètre se font par le gaz résiduel, par conduction le long des fils de mesure et des suspensions et par rayonnement.

Les pertes dues au gaz résiduel sont données en watts par la formule suivante :

$$W = 2,426 \cdot 10^{-4} \cdot S_1 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_2 + \frac{S_1}{S_2} (1 - \alpha_2) \alpha_1} \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \frac{P}{\sqrt{MT}} (T_1 - T_2)$$

où S_1 et S_2 sont les surfaces de l'échantillon et du calorimètre

T_1 et T_2 les températures correspondantes

α_1 et α_2 des coefficients d'accomodation

P la pression en microns de mercure

T la température à laquelle est mesurée cette pression

M la masse moléculaire du gaz

γ le rapport des chaleurs spécifiques.

En prenant $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$, $T_1 - T_2 = \Delta T$, $P = 10^{-4} \mu$ avec $T = 273^\circ K$, sachant que $S_1 = 7 \text{ cm}^2$, $S_2 = 210 \text{ cm}^2$, $M = 4$ et $\gamma = 5/3$, on obtient $0,21 \Delta T$ ergs par seconde.

Huit fils de mesure en constantan lient thermiquement l'échantillon aux masses thermiques. Sachant qu'ils ont un diamètre de $5/100$ de mm et une longueur de 20 cm, on en déduit une perte de $0,94 \Delta T$ ergs par seconde puisque la conductibilité thermique moyenne du constantan est de $1,2 \cdot 10^{-5}$ watt/mm²/cm entre 1 et 4 degrés absolus.

Le nylon, quant à lui, a une conductibilité thermique moyenne de $2,3 \cdot 10^{-7}$ watt/mm²/cm entre 1 et $4,2^\circ K$. Avec quatre fils de suspension de $30/100$ de mm de diamètre et de 4 cm de longueur, on obtient une perte de $0,16 \Delta T$ ergs par seconde.

L'énergie échangée par rayonnement est de l'ordre de 10^{-2} ergs par seconde, donc négligeable.

Au total, les pertes sont de l'ordre de 1,3 ergs par seconde par degré d'écart entre la température du bain et la température de l'échantillon.

d) Le bilan thermique réel

Lorsqu'à une température quelconque, on isole thermiquement l'échantillon du bain après stabilisation de la température, l'échantillon se réchauffe. L'énergie mesurée de 1 à 1,5 ergs par seconde qui provoque ce réchauffement provient des vibrations de l'échantillon et des masses thermiques qui ne peuvent être qu'à une température légèrement supérieure à celle du bain. Il s'y ajoute aussi l'effet Joule provoqué par le passage d'un courant de mesure dans la résistance thermométrique (0,1 à 1 ergs/sec). La température de l'échantillon évolue jusqu'à ce que les pertes thermiques puissent éliminer ce flux de chaleur. Il y a alors un écart d'environ 1 degré K entre la température d'équilibre atteinte et la température initiale. Il lui correspond des pertes calculées de 1,3 ergs/sec. L'accord entre ce résultat et l'énergie de 1 à 1,5 ergs/sec qui provoque le réchauffement de l'échantillon justifie les calculs effectués.

Lorsque la température de l'échantillon est portée jusqu'à 4° K, la température du bain étant maintenue à 1,2° K, les pertes deviennent prépondérantes et il en résulte une dérive maxima de température de 10^{-4} degré K par seconde pour une capacité calorifique de 3 mJ. Il est encore possible de mesurer la capacité calorifique de tels échantillons dans de bonnes conditions. D'ailleurs, en cas de nécessité, on peut toujours diminuer ou annuler cette dérive de température en jouant sur la température du bain.

3/ L'appareillage de mesure

Il se compose du groupe de mesure, du thermomètre à tension de vapeur et des circuits électriques de mesure de la résistance thermométrique et de l'énergie apportée à l'échantillon pendant un échauffement.

a) Le groupe de mesure

Il sert à mesurer la température T, l'élévation de température ΔT et l'énergie ΔQ au niveau de l'échantillon. A cet effet, il est constitué d'une résistance de chauffage et d'une résistance thermométrique.

Pratiquement, on ne peut déterminer la température absolue entre 1,2 et 4,2° K que par mesure de la pression de vapeur de l'hélium liquide. On ne peut cependant fixer directement un bulbe à tension de vapeur sur l'échantillon : il aurait une capacité calorifique importante, il introduirait un contact thermique entre l'échantillon et l'extérieur et serait de faible précision. C'est pourquoi, nous avons utilisé un thermomètre secondaire, une résistance de carbone Allen-Bradley (15) de 56 Ω à la température ambiante : elle a une capacité calorifique très faible et une très grande sensibilité comme le montre le tableau ci-joint :

R en Ω	T en ° K
1 765	4,20
4 013	3,12
20 270	2,03
228 000	1,29

Pour utiliser cette résistance à la détermination de la température sur l'échantillon, on établit une correspondance R de T par étalonnage.

Le contact thermique entre l'échantillon et les deux résistances doit être correctement assuré. Aussi, le groupe de mesure est constitué d'un collier (16) serré sur l'échantillon qu'entoure une bague de cuivre (17) dont les deux bouts sont étamés. En l'absence d'échantillon, on peut serrer le collier sur la bague préalablement soudée, ce qui permet de mesurer la capacité calorifique du groupe de mesure. Entre la bague et le collier, on a glissé la résistance de chauffage (18) : c'est une résistance de constantan de 1 100 Ω , isolée par deux petites plaquettes en mica (19). Quant à la résistance thermométrique (15), son vernis originel est meulé par suite de sa mauvaise conductibilité thermique. L'isolement de la résistance est alors assuré par une mince pellicule de mica, le tout étant scellé par un peu de vernis dans un tube soudé sur le collier (20).

b) Le bulbe à tension de vapeur

Pour déterminer la température du bain, on mesure la pression de vapeur de l'hélium liquide. On doit considérer deux zones de température liées au changement de phases de l'hélium liquide au point λ , soit 2,17° K.

Au-dessus du point λ , la conductibilité thermique de l'hélium liquide est assez faible : la différence de pression hydrostatique entre deux points du liquide entraîne une différence de température. Pour avoir la température du bain au niveau du calorimètre, on peut soit mesurer la pression de vapeur au-dessus du bain et faire une correction tenant compte de la pression hydrostatique (cette correction est imprécise par suite de l'impossibilité où l'on est de connaître la hauteur de liquide au-dessus du calorimètre), soit, c'est la solution que nous avons adoptée, mesurer la tension de vapeur de l'hélium condensé dans un bulbe (4) situé au niveau du calorimètre et en contact thermique avec lui.

Un tube étroit (5) en acier inoxydable de 0,7 mm de diamètre relie le bulbe aux manomètres. La pression lue à ceux-ci est la pression de vapeur saturante correspondant à la partie la plus froide du système, c'est-à-dire en principe au bulbe lui-même. Il faut qu'aucun point du tube n'atteigne une température inférieure à celle du bulbe : du liquide s'y condenserait et la pression lue aux manomètres tendrait vers la valeur correspondant à cette température locale. Nous éliminons ce risque en entourant le dit tube d'un second que l'on vide⁽¹⁰⁾.

Clément et Gaffney⁽¹¹⁾ ont signalé un autre intérêt de cette enveloppe de vide. Dans un tube étroit dont les extrémités sont à la température ambiante et à celle de l'hélium liquide, on observe, dans certaines conditions, des oscillations spontanées de la colonne d'hélium gazeux, et la pression moyenne à l'extrémité chaude est supérieure à celle de la partie froide. L'enveloppe de vide supprime ces vibrations.

On doit aussi tenir compte de l'effet thermomoléculaire. Cet effet intervient lorsque, dans un tube le long duquel on maintient un gradient de température, le libre parcours moyen des molécules de gaz n'est plus négligeable par rapport au diamètre du tube. C'est le cas du tube fin de raccordement du bulbe aux manomètres. Une fois l'équilibre global atteint, un courant circule le long de la paroi vers l'extrémité chaude compensé par un courant en sens inverse au centre du tube.

Cet effet est évidemment d'autant plus important que la pression est plus faible. Nous pouvons l'estimer à l'aide d'une formule donnée par Keesom⁽¹²⁾.

$$p_{\text{chaud}}^2 - p_{\text{froid}}^2 = 7,113 \frac{\eta_0^2}{\rho_0 R^2} \left\{ 1 - \left(\frac{T_f}{T_{ch}} \right)^{2,294} \right\}$$

où η_0 et ρ_0 représentent la viscosité et la densité de l'hélium, T_{ch} et T_f sont les températures extrêmes du bulbe, R son rayon en centimètres et p la pression en microbars.

La différence de pression thermomoléculaire ainsi calculée correspond à une différence de température de 0,1° K à la température de 1,2° K. Elle décroît très vite et n'est plus que de 2 millidegrés à 1,6° K. On peut la négliger au-dessus de 2° K, région dans laquelle on utilise le bulbe.

Au-dessous du point λ , l'hélium est superfluide : il a une conductibilité thermique très grande. Tout le bain est à la même température. Une prise

de pression sur le bain donne sans corrections la température du bain au niveau du calorimètre.

Deux manomètres sont utilisés pour mesurer les pressions : un manomètre à mercure entre 2,2 et 4,2° K et un manomètre à huile au-dessous pour avoir une précision suffisante comme le montre le tableau ci-joint :

T en ° K	p en mm de Hg	p en mm d'huile	dp/dT en mm/ 10 ⁻² °K
4,0789	669,44		6,6
2,6551	104,16		1,9
2,0088	24,44	297,68	8,0
1,3114	1,29	15,70	1,0

Cet appareillage est complété par un cathétomètre de haute précision permettant d'apprécier le 1/100 de mm. Quant au vide sur les manomètres, il est fourni par une pompe primaire et vaut 10⁻³ mm de mercure.

c) Le circuit électrique de chauffage

L'énergie nécessaire à l'échauffement de l'échantillon pendant une mesure de chaleur spécifique est fournie par le passage d'un courant I pendant l'intervalle de temps Δt dans la résistance R :

$$\Delta Q = VI \Delta t$$

En série avec l'alimentation, un accumulateur de 2 V, se trouve la résistance de chauffage R fixée sur le groupe de mesure, une résistance étalon de 1 000 Ω , un ensemble de résistances variables et un ampèremètre permettant d'effectuer le réglage de l'intensité de chauffage. Entre les mesures, on assure une bonne stabilité à l'alimentation en la faisant débiter sur une résistance de valeur égale à celle de la résistance de chauffage.

La mesure des tensions aux bornes de la résistance de chauffage et de la résistance étalon se fait à l'aide d'un potentiomètre AOIP et fournit respectivement V et I. Un chronomètre électrique enclenché pendant le chauffage donne Δt . Pour éliminer les erreurs dues aux variations de fréquence du réseau (elles peuvent atteindre 2 %), le moteur synchrone du chronomètre est alimenté par un générateur de fréquence Bronzavia de 50 périodes stabilisé à 10⁻⁴ près.

Pratiquement, nous réglons l'intensité de chauffage pour avoir un temps de chauffage compris entre 30 et 90 secondes : il est suffisamment long pour rendre négligeable un déphasage toujours possible entre l'enclenchement du chauffage et celui du chronomètre par un inverseur à mercure et éviter une surchauffe anormale du groupe de mesure ; il est suffisamment court pour éviter les corrections calorimétriques dues aux pertes de chaleur et permettre un dépouillement facile et correct de l'enregistrement réalisé au cours des mesures.

d) Le circuit thermométrique

Le circuit thermométrique est identique à celui utilisé pour la mesure de la résistance de chauffage. Une pile radio 45-90 volts débite dans un cir-

cuit composé de la résistance thermométrique fixée sur le groupe de mesure, d'une résistance étalon de $1\,000\,\Omega$ et d'un ensemble de résistances de très grande valeur (1 à $10\,M\Omega$) pour travailler à courant constant. Un commutateur à plusieurs positions permet d'ajuster le courant aux quatre valeurs suivantes : $1 - 0,5 - 0,15 - 0,075\,\mu\text{A}$.

La mesure de la tension aux bornes de la résistance de carbone et de la résistance étalon se fait à l'aide d'un potentiomètre MECI plus précis que le potentiomètre AOIP puisque donnant le μV et même le $1/10$ de μV par interpolation linéaire. La valeur de la résistance thermométrique se déduit immédiatement de ces mesures.

Le circuit a été modifié pour permettre un enregistrement de l'évolution de la température de l'échantillon. A la place du galvanomètre, on a branché sur le potentiomètre un amplificateur Liston-Becker à courant continu de $20\,000\,\Omega$ d'impédance d'entrée. A sa sortie, un potentiomètre enregistreur MECI complète le dispositif. Ce circuit a été adopté parce qu'il est d'utilisation très souple : il suffit, en effet, de modifier le gain de l'amplificateur ou celui du potentiomètre enregistreur pour adapter la sensibilité du système d'enregistrement à la valeur de l'échauffement que l'on désire réaliser.

Tout le circuit est blindé et parfaitement isolé puisque l'isolement dépasse le kilomégohm. Les forces thermométriques ont été réduites à une valeur extrêmement faible, toujours inférieure à $10\,\mu\text{V}$, par utilisation de fils d'un seul tenant et de perles creuses. D'une manière plus générale, un soin tout particulier a été apporté à la réalisation de ce circuit.

4/ Les mesures de chaleur spécifique

L'échantillon étant isolé thermiquement du bain, on lui fournit une énergie ΔQ à la température T . L'élévation de température correspondante est ΔT . La mesure de T , ΔT et ΔQ permet le calcul de la capacité calorifique moyenne de l'échantillon $c_m = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$ à la température moyenne $T + \frac{\Delta T}{2}$. La mesure de température se fait par l'intermédiaire de la résistance de carbone. Un étalonnage préalable est nécessaire.

a) L'étalonnage de la résistance de carbone

On assure le contact thermique entre le bain et la résistance de carbone par introduction de gaz d'échange dans le calorimètre. On stabilise la température du bain par utilisation des différentes vannes de réglage. Lorsque l'équilibre est réalisé, c'est-à-dire lorsque la dérive de température est inférieure à $1/1\,000$ de degré par minute, on mesure simultanément la résistance de carbone et la température du bain au niveau du calorimètre.

Pour la mesure de la température du bain, on utilise soit le bulbe à tension de vapeur, soit la prise directe de pression au-dessus du bain, suivant que l'on se trouve au-dessus du point λ ou au-dessous. On passe de la pression mesurée à la température absolue T à l'aide des tables de tension de vapeur⁽¹³⁾.

La mesure de la résistance thermométrique se fait à l'aide du système d'enregistrement décrit plus haut : elle ne pose aucun problème particulier.

Lors de ces mesures, il est avantageux d'introduire une température formelle T_f définie au moyen de l'équation :

$$T_f = \frac{a}{\log R - b} \quad (1)$$

où les coefficients a et b sont choisis pour représenter au mieux la variation de R en fonction de T . Chaque point d'étalonnage donne une valeur pour R et une valeur pour T . À la valeur pour R , on peut faire correspondre une certaine température formelle T_f par l'équation (1). En portant sur un graphique la différence $T - T_f$ en fonction de T_f pour chaque point expérimental, on obtient une courbe qui permet de contrôler la qualité de l'étalonnage (Fig. 2). On peut remarquer sur cette courbe l'influence de la pression hydrostatique et de la conductibilité thermique de l'hélium au-dessus et au-dessous du point λ sur la détermination de la température au niveau du calorimètre.

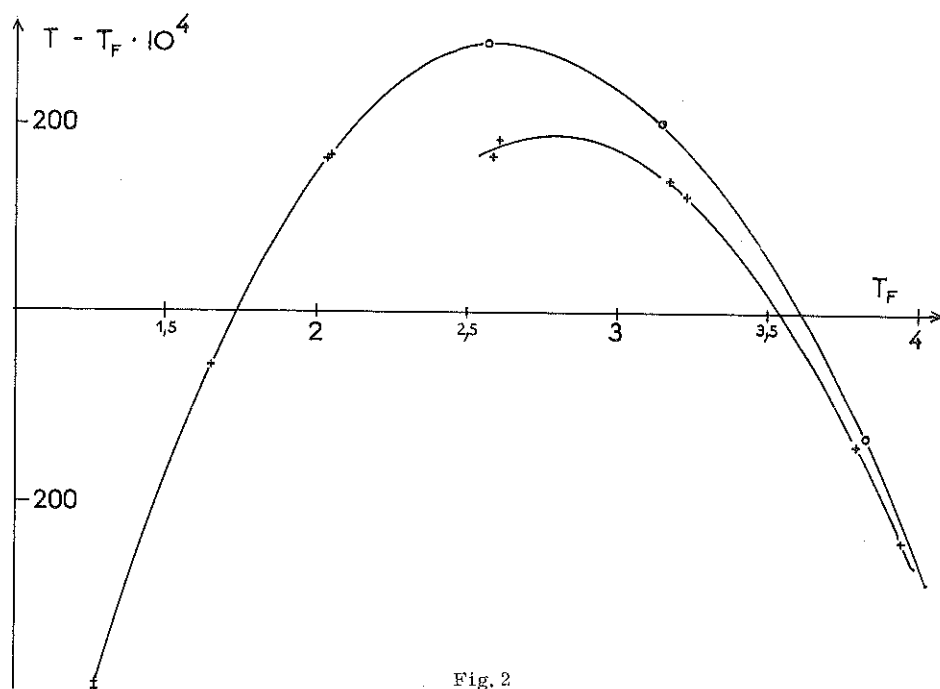


Fig. 2

Les résistances Allen-Bradley que nous avons utilisées ont le gros inconvénient d'être non reproductibles lorsqu'elles sont portées à des températures supérieures à celle de l'air liquide. Des écarts de quelques millidegrés peuvent en résulter dans la correspondance R de T . Il est donc indispensable de les étalonner à chaque manipulation.

La reproductibilité dans le temps de l'étalonnage de la résistance de carbone à la température de l'hélium liquide a été elle aussi contrôlée : deux étalonnages à douze heures d'intervalle n'ont montré aucun désaccord à la précision des mesures près, soit à quelques millidegrés près. Par la suite, un seul point était contrôlé : aucune variation dans le temps n'a jamais été décelée.

Nous avons, d'autre part, contrôlé que l'étalonnage ne dépendait pas de la valeur du courant dans la résistance thermométrique⁽¹⁴⁾. Les quatre valeurs adoptées pour celui-ci donnent à la précision des mesures près, les mêmes valeurs pour R à une température d'équilibre T. Ceci a surtout été vérifié à très basse température où la valeur de la résistance de carbone est la plus grande et où donc la surchauffe de la résistance par le passage du courant thermométrique est la plus importante⁽¹⁵⁾. Ce résultat était d'ailleurs prévisible puisque l'on connaît l'énergie dégagée (1 erg/sec pour un courant de $1 \mu A$ et une résistance de $100\,000 \Omega$) et la conductibilité thermique de l'hélium gazeux sous une pression de 10^{-3} mm de mercure, soit $0,1 \text{ mW-cm}^{-1}\text{-deg K}$.

Cet étalonnage une fois réalisé, il est alors possible de faire correspondre à toute valeur de R une valeur bien définie pour la température T, soit par une méthode graphique, soit analytiquement. C'est cette dernière méthode qui a été utilisée, comme nous le verrons plus loin, dans le dépouillement des résultats expérimentaux.

b) Les mesures de chaleur spécifique

Avant les mesures, on élimine le gaz d'échange. Le vide est contrôlé par utilisation d'un spectrographe de masse à hélium ou plus simplement par l'étude des courbes d'échauffement. En effet, lorsqu'un bon vide est réalisé, la température finale après échauffement évolue de la même manière que la température initiale : les paliers enregistrés sont parallèles et rectilignes. Si le vide est mauvais, au contraire, la température de l'échantillon revient très rapidement à sa valeur initiale suivant une loi exponentielle. Ce critère, une fois contrôlé à l'aide du spectrographe de masse, définit parfaitement à partir de quel moment il est possible de commencer les mesures.

La mesure de l'énergie $\Delta Q = V I \Delta t$ se fait par lecture sur le chronomètre du temps Δt et par mesure au potentiomètre AOIP de la tension V aux bornes de la résistance de chauffage et du courant I qui y passe. Afin de ne pas fausser les résultats, on ajuste avant l'échauffement de l'échantillon la résistance équivalente à la valeur de la résistance de chauffage et on fait les mesures de V et de I à l'aide de la résistance équivalente. Un simple contrôle pendant la mesure proprement dite donne directement et sans tâtonnements les valeurs désirées.

La mesure de la température T et de l'échauffement ΔT découle de la mesure de la résistance thermométrique. Nous avons vu que pour tenir compte de la dérive de température de l'échantillon, on fait un enregistrement de la tension aux bornes de la résistance de carbone. Pour tirer de cet enregistrement les valeurs précises du potentiel initial et du potentiel final, donc de la température initiale et de la température finale, il faut :

- connaître le zéro du système d'enregistrement, c'est-à-dire la position du spot pour laquelle il y a égalité entre la tension affichée au potentiomètre de mesure et la tension aux bornes de la résistance de carbone. Cette position d'équilibre ne correspond au zéro du potentiomètre enregistreur MECI que s'il n'y a aucune force électromotrice dans le circuit de mesure. Celles-ci, bien que faibles puisque toujours inférieures à $10 \mu V$, doivent cependant être éliminées. On obtient un zéro correct en affichant une tension nulle au potentiomètre de mesure et en coupant le courant dans la résistance thermométrique.

- connaître la sensibilité du système d'enregistrement : elle découle de l'enregistrement d'un déséquilibre connu fourni par le potentiomètre de mesure. On doit tenir compte de la variation du gain de l'amplificateur sous l'effet de la modification de son impédance d'entrée. Ceci est surtout sensible à basse température où le dR/dT est très important, puisque de l'ordre de $20\,000\ \Omega/\text{degK}$ à $1,3^\circ\text{K}$. C'est pourquoi on mesure la sensibilité du système d'enregistrement avant et après échauffement de l'échantillon.

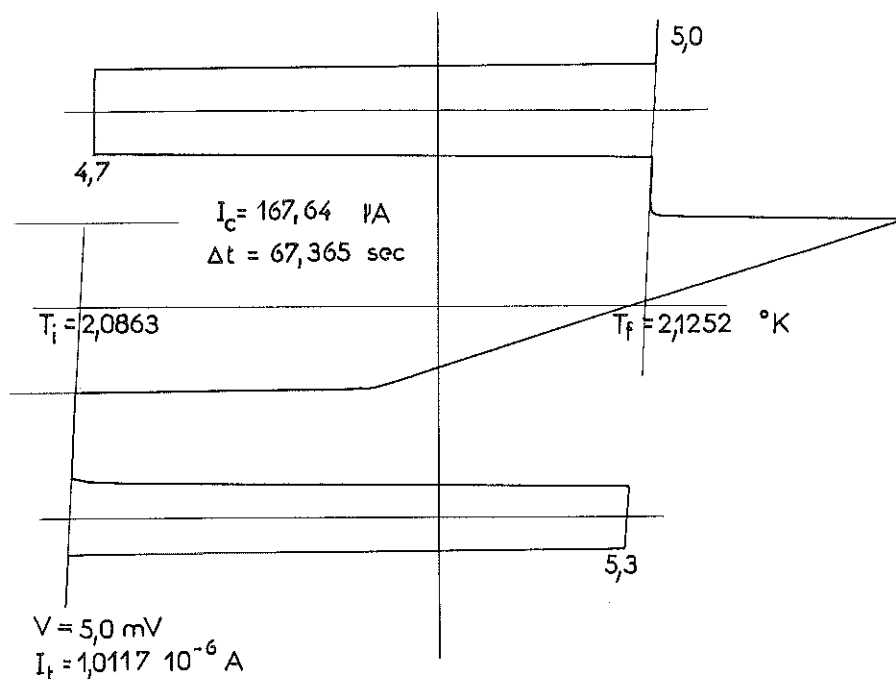


Fig. 3

Sur la figure 3, on peut voir une courbe d'enregistrement obtenu lors de la mesure de la chaleur spécifique du dysprosium. Le pic, qui apparaît en fin d'échauffement provient de la surchauffe du groupe de mesure. On aurait pu l'éliminer en séparant la résistance de chauffage de la résistance thermométrique. Nous y avons renoncé à cause des très petites dimensions de nos échantillons (cylindre de diamètre de 12 mm et de hauteur variant entre 9 et 12 mm). D'ailleurs cette surchauffe est très faible et la modification du bilan thermique qui en résulte est négligeable.

c) Le calcul de la chaleur spécifique

Un premier travail consiste à dépouiller les courbes d'échauffement pour en tirer les valeurs de la résistance de carbone avant et après échauffement. On doit tenir compte de la dérive de température de l'échantillon pendant la mesure, l'apport d'énergie n'étant pas instantané. Dans ce but, on prolonge

les paliers précédant et suivant l'échauffement jusqu'à leur intersection avec la droite des temps définissant le milieu de l'échauffement : en prenant les points ainsi obtenus pour définir la tension initiale et la tension finale aux bornes de la résistance de carbone, on introduit les pertes thermiques dans la calcul de la capacité calorifique.

Le passage des valeurs des résistances aux valeurs correspondantes de la température est long et fastidieux si l'on utilise une méthode graphique : en effet, si la courbe d'étalonnage suffit pour calculer la température moyenne $T + \frac{\Delta T}{2}$, il est indispensable de faire intervenir la courbe dérivée pour obtenir l'échauffement ΔT . Aussi, pour simplifier et accélérer le dépouillement, Hillairet⁽¹⁶⁾ a préparé une programmation pour la calculatrice I du Laboratoire de Calcul.

Dans un premier temps, celle-ci calcule à partir de cinq points d'étalonnage une loi qui pour chaque valeur R de la résistance donne la valeur correspondante T de la température. Cette loi de la forme

$$\frac{1}{T} = a \log R + b + \frac{c}{\log R} + \frac{d}{(\log R)^2} + \frac{e}{(\log R)^3}$$

a été testée en comparant les résultats obtenus par cette méthode analytique à ceux obtenus par la méthode graphique : les écarts maxima enregistrés entre les températures sont de 1 à 2 millidegrés et conduisent à un écart sur les chaleurs spécifiques qui reste inférieur à 3/1 000.

La machine utilise ensuite cette loi pour calculer la capacité calorifique de l'ensemble groupe de mesure-échantillon. On lui fournit toutes les informations nécessaires, c'est-à-dire :

- la tension initiale, la tension finale et le courant dans la résistance thermométrique qui lui permettent de calculer la température initiale T, la température finale $T + \Delta T$, d'où l'échauffement ΔT et la température moyenne $T_m = T + \frac{\Delta T}{2}$.

- la résistance de chauffage R, le courant de chauffage I et le temps de chauffage Δt qui lui permettent de calculer l'énergie $\Delta Q = R \cdot I^2 \cdot \Delta t$. La capacité calorifique découle de ces résultats.

Pour obtenir la chaleur spécifique de l'échantillon, la machine retranche au résultat trouvé la capacité calorifique du groupe de mesure mesurée lors d'une expérience préalable et exprimée analytiquement. Une dernière division par le nombre de moles que représente l'échantillon fournit la chaleur spécifique du corps étudié en $\text{mJ} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$.

5/ La précision expérimentale

Deux sortes d'erreurs limitent la précision des résultats expérimentaux : les erreurs accidentelles responsables de la dispersion expérimentale et les erreurs systématiques qui faussent les résultats.

a) La dispersion expérimentale

La tension V et le courant de chauffage I sont mesurés à $2 \cdot 10^{-4}$ près, le temps de chauffage Δt est défini à 10^{-4} près. L'erreur accidentelle sur l'apport d'énergie $\Delta Q = V I \Delta t$ est de $5 \cdot 10^{-4}$.

L'erreur sur l'échauffement ΔT provient de l'imprécision sur l'extrapolation graphique des paliers avant et après échauffement et des erreurs de lecture. Elle peut atteindre 1 %.

Une autre erreur est provoquée par le dégazage de l'échantillon au cours d'une mesure. La désorption étant endothermique, l'échauffement de l'échantillon est moindre et la chaleur spécifique en est augmentée. Cette erreur est difficile à chiffrer. Par mesure à une même température de la chaleur spécifique d'un échantillon mal dégazé, puis dégazé énergiquement par pompage prolongé, nous l'avons évaluée à 1 %.

On doit donc s'attendre à une dispersion expérimentale de 2 %, ce que confirment les résultats expérimentaux.

b) Les erreurs systématiques

Des corrections sont nécessaires pour tenir compte de l'énergie dissipée dans les fils d'amenée du courant de chauffage. On peut démontrer, à condition que la surchauffe du groupe de mesure ne soit pas trop importante, que la moitié de cette énergie sert à chauffer l'échantillon, l'autre moitié étant dissipée vers le bain. La résistance des fils d'amenée représentant 1 % de la résistance de chauffage et étant connue à 10 % près, il en résulte une erreur systématique possible de 10^{-3} .

La lecture du cathétomètre, l'établissement lent de l'équilibre thermique entraîne une erreur sur la détermination de la température de 2 à 3 millidegrés. La loi de température calculée à la machine donne la température avec la même précision. On estime que l'erreur correspondante sur la chaleur spécifique est inférieure à $5 \cdot 10^{-3}$.

Une autre erreur systématique provient de ce que la calculatrice Γ donne pour chaleur spécifique à la température moyenne $T_m = T + \frac{\Delta T}{2}$ la moyenne des chaleurs spécifiques entre T et $T + \Delta T$, soit :

$$C_m = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_m - \frac{\Delta T}{2}}^{T_m + \frac{\Delta T}{2}} C(T) dT$$

On peut développer $C(T)$ en série, ce qui s'écrit :

$$C(T) = C(T_m) + (T - T_m) \left(\frac{dC}{dT} \right)_{T_m} + \frac{(T - T_m)^2}{2!} \left(\frac{d^2C}{dT^2} \right)_{T_m} + \dots$$

Par suite,

$$C_m - C(T_m) = \frac{1}{\Delta T} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{d^{2n}C}{dT^{2n}} \right)_{T_m} \frac{2}{(2n+1)!} \left(\frac{\Delta T}{2} \right)^{2n+1}$$

Nous avons vu que la chaleur spécifique d'un métal de terre rare est de la forme $C = AT^{-2} + \gamma T + \beta T^3$. Si l'on porte C dans l'expression ci-dessus, on obtient en se limitant aux termes de plus bas degré :

$$\frac{\Delta C}{C} = 0,25 \left(\frac{\Delta T}{T_m} \right)^2$$

A ΔT constant, c'est à basse température que l'erreur est la plus importante. Nos échauffements ne dépassent jamais 2/100 de degré, l'erreur reste toujours inférieure à 10^{-4} , sa valeur à 1,2° K.

Une autre erreur est introduite lorsqu'on retranche à la capacité calorifique de l'ensemble échantillon-groupe de mesure la capacité calorifique du groupe de mesure. Celle-ci représente 10 % de la capacité calorifique totale. Etant connue à 5 % près, elle introduit une erreur de $5 \cdot 10^{-3}$.

L'erreur systématique totale sur les résultats expérimentaux est donc de 1 %. Compte tenu de la dispersion expérimentale, la précision sur les mesures est de 3 %.

B/ MESURES AU-DESSOUS DE 1° K

Par pompage sur de l'hélium liquide ordinaire, on ne peut pas descendre pratiquement au-dessous de 0,8° K. Pour atteindre des températures plus basses, on peut utiliser :

- soit la désaimantation adiabatique d'un sel paramagnétique.
- soit la liquéfaction de l'isotope de masse trois de l'hélium.

La désaimantation adiabatique d'un sel paramagnétique permet d'obtenir des températures de l'ordre de quelques millidegrés mais aucun système ne permet de stabiliser une telle température. En effet, de la chaleur arrive en permanence sur la source froide par conduction le long des suspensions et des fils de mesure, par vibrations et par conduction par le gaz résiduel. Comme il n'y a pas d'apport continu de frigories pour compenser ces pertes, le sel se réchauffe continuellement jusqu'à la température du bain extérieur, soit 1,2° K. Ce réchauffement est d'autant plus rapide que la température est plus haute puisque la capacité calorifique du sel décroît avec la température et que le sel restitue le gaz d'échange qu'il a condensé. Les mesures ne peuvent se faire qu'à la volée.

Dans le cryostat à ^3He au contraire, on peut stabiliser la température par réglage de la pression de vapeur au-dessus du bain. Pour cette raison, le Laboratoire des Basses Températures de Grenoble a construit un tel appareil pour faire des mesures de chaleur spécifique au-dessous de 1° K.

1/ Le cryostat à hélium trois

L'utilisation de ^3He permet d'obtenir des températures plus basses que ^4He pour deux raisons :

- sa pression de vapeur est plus forte que celle de ^4He à la même température comme le montre le tableau ci-joint :

T en °K	p ^3He en mm de Hg	p ^4He en mm de Hg
3° K	620	195
1° K	8,6	0,12
0,5° K	$2 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$

Avec une pompe de vide limite donné, on descendra plus bas en température avec ^3He qu'avec ^4He .

- ^3He n'est pas superfluide comme l'est ^4He au-dessous du point λ . L'utilisation de ^3He n'entraînera pas une limitation de la pression au-dessus du bain, donc de la température par vaporisation d'un film superfluide dans les parties chaudes de l'appareil.

a) Réalisation de l'appareil

Deux systèmes différents peuvent être adoptés. Dans le premier, l'hélium trois est condensé sous pression dans un réservoir, puis est ensuite vaporisé sous vide^{(18) (19) (20)}. Dans le second⁽²¹⁾ l' ^3He est liquéfié, détendu puis vaporisé avec écoulement continu du fluide. C'est ce dernier système qui demande des quantités de gaz beaucoup plus faibles que nous avons choisi.

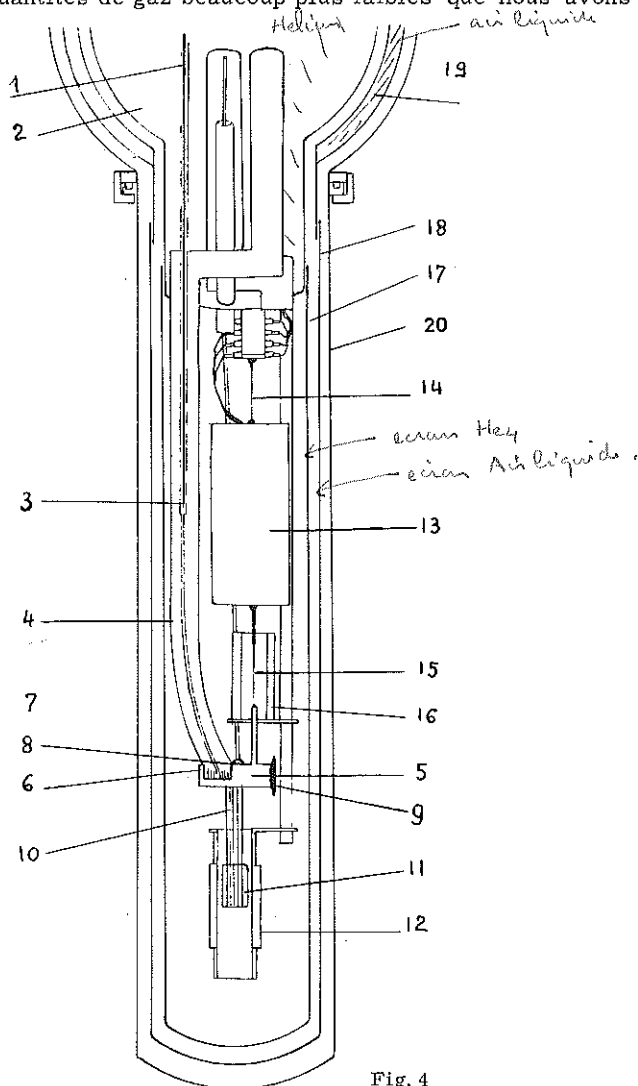


Fig. 4

La figure 4 donne le schéma de principe du bas du cryostat à $^3\text{He}^{(22)}$. L' ^3He est condensé dans le tube (1) de 2 mm de diamètre extérieur placé dans le bain (2) d' ^4He bouillant sous pression réduite. Il est ensuite détendu à travers la valve (3) dont la tige de commande passe à l'intérieur du tube (1). Le liquide détendu s'écoule à travers le capillaire (4), où il est légèrement refroidi par les vapeurs qui remontent, et arrive dans le bloc de cui-

vre (5) où il se vaporise. Un ruban de cuivre (6) a été brasé au fond de ce réservoir pour augmenter la surface d'échange et réduire l'écart de température entre le métal et le liquide. Les vapeurs produites remontent par le tube (7) qui, à la partie inférieure, sur 200 mm qui sont au-dessous de 1°K , a un diamètre de 12 mm puis s'élargit dans la partie plus chaude pour diminuer la perte de charge.

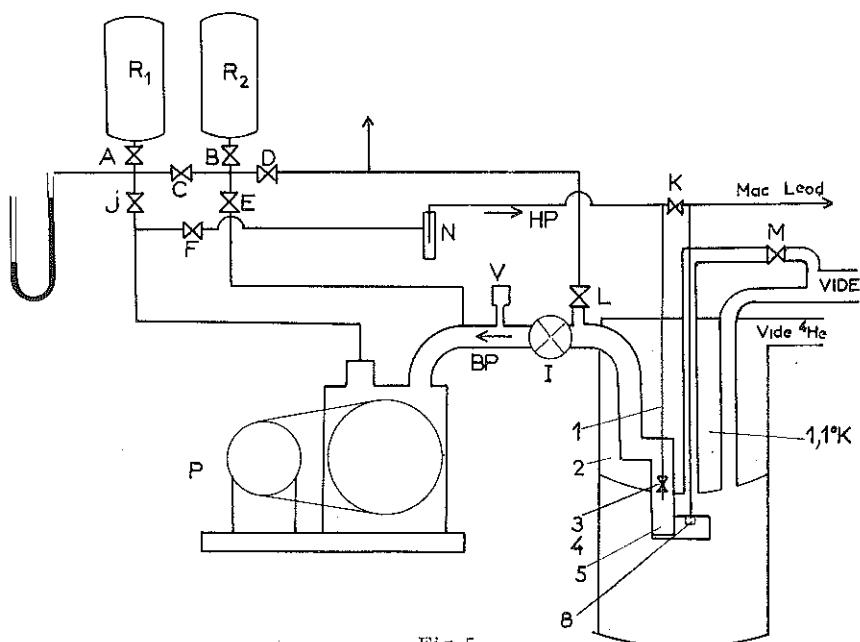


Fig. 5

La figure 5 donne le schéma du circuit complet. A l'arrêt, 1^3He est stocké dans les réservoirs R_1 et R_2 de 1,5 litre de capacité chacun. A la mise en route, les vannes F, J et I sont fermées et la pompe P est utilisée pour vider les réservoirs en ouvrant les vannes A, C, B, E. Ensuite, les vannes A, B, C et E sont fermées et les vannes F et I sont ouvertes. A ce moment, 1^3He passe à travers un piège à azote liquide qui arrête toute trace de vapeur d'huile et va se condenser dans le tube (1). Les vapeurs d' 1^3He formées dans (5) retournent à l'aspiration de la pompe. A l'arrêt, 1^3He est recomprimé d'abord dans le réservoir R_1 en ouvrant A et en fermant F. Toute la partie du circuit à l'intérieur du cryostat peut être vidée et isolée en fermant la vanne (I). Ceci peut nous permettre par exemple de séparer, après l'avoir condensé dans la partie froide de l'appareil, de l'air qui aurait pu s'introduire dans le circuit. La pression étant stabilisée dans R_1 , on ferme A et on ouvre B, ce qui permet de récupérer presque tout 1^3He qui restait dans le circuit haute pression. Grâce aux grands volumes de R_1 et R_2 , 99 % de 1^3He est stocké dans les réservoirs sous pression réduite.

La circulation est assurée par une pompe à palettes à deux étages Galiléo V 2h de $15\text{ m}^3/\text{h}$. Cette pompe a été choisie pour son faible volume d'huile (ce qui diminue l'absorption d' 1^3He par l'huile), pour son volume mort faible et son refoulement étanche. Nous avons cependant placé sur le presse-étoupe un indicateur de fuite à huile et diminué le volume mort en remplissant l'espace au-dessus de l'huile avec des plaques de dural.

Nous avons étudié un système de séparation d'huile avec des chicanes refroidies suivies d'un cyclone. L'huile est en effet projetée sous forme de gouttelettes dans la tubulure de sortie lors du démarrage. En marche normale, la pompe s'échauffe et des vapeurs d'huile sortent en permanence. Enfin, l'huile étant surmontée d' ^3He sous pression variable le gaz absorbé se dégage lors d'une chute de pression et l'huile forme une mousse qui augmente considérablement son volume. Le séparateur s'est avéré efficace dans tous les cas et nous avons pu fonctionner une centaine d'heures sans incident.

b) Ses performances

L'appareil fonctionne avec 200 cm^3 d' ^3He TPN, et permet d'atteindre $0,3^\circ\text{K}$ sans difficulté. Nous pouvons stabiliser la température du bloc ^3He à toute température comprise entre $0,3$ et $1,2^\circ\text{K}$ par utilisation de la vanne de détente et d'un chauffage auxiliaire constitué par une résistance en constantan de $1\,100\,\Omega$ fixée sur la source froide (9) (fig. 4).

La stabilité de la température de la source froide a été grandement améliorée en fixant sur le bloc ^3He 10 grammes d'holmium dont la capacité calorifique à 1°K et au-dessous est très grande par suite d'une chaleur spécifique d'origine hyperfine énorme : à $1,4^\circ\text{K}$, le bloc considéré avait une capacité calorifique de 115 mJ , soit 100 fois celle du bloc ^3He et du sel. Au-dessous, le rapport est bien supérieur si bien que la pompe ^3He étant arrêtée, la dérive de température de l'ensemble à $0,7^\circ\text{K}$ est de l'ordre de $7 \cdot 10^{-4}$ degré K par minute. On peut penser que l'holmium, par suite de cette propriété remarquable, sera dans l'avenir utilisé avec profit chaque fois qu'un problème de stabilisation de température à très basse température se posera.

La puissance frigorifique de l'appareil dépend principalement du débit de la pompe et de la chaleur latente de vaporisation de l'hélium trois liquide. Pour la pompe utilisée, la puissance que l'on peut enlever théoriquement en tenant compte de la diminution d'efficacité de la pompe aux très basses pressions, est de 75 mW à 1°K , de $9,3\text{ mW}$ à $0,7^\circ\text{K}$, de $0,75\text{ mW}$ à $0,5^\circ\text{K}$ et de $4,4\,\mu\text{W}$ à $0,3^\circ\text{K}$.

On peut mesurer cette puissance en envoyant une énergie déterminée sur la source froide par l'intermédiaire de la résistance de chauffage : lorsque la température se stabilise, toute l'énergie que l'on fournit est éliminée par l'appareil. Les résultats de ces mesures sont portés sur la figure 7 où on peut les comparer à la puissance calculée.

2/ La mise en température et l'isolement thermique de l'échantillon

Ces problèmes ont été résolus par l'utilisation d'un calorimètre et d'un interrupteur thermique.

a) Le calorimètre (17) (fig. 4)

C'est une enceinte en cuivre, vissée sur le fond du vase contenant l'hélium liquide : une soudure au métal de Wood assure son étanchéité. A l'intérieur, se trouvent l'échantillon (13) et le bloc ^3He (5). Lorsqu'on fait le vide dans cette enceinte, l'échantillon, le bloc ^3He et le bain d'hélium ordinaire sont thermiquement isolés les uns des autres. Un écran à la température de l'air liquide (18) (19), une troisième enveloppe (20), tous deux démontables, isolent le calorimètre du milieu extérieur. Les parois du calorimètre et de l'écran sont argentées pour réduire les échanges thermiques

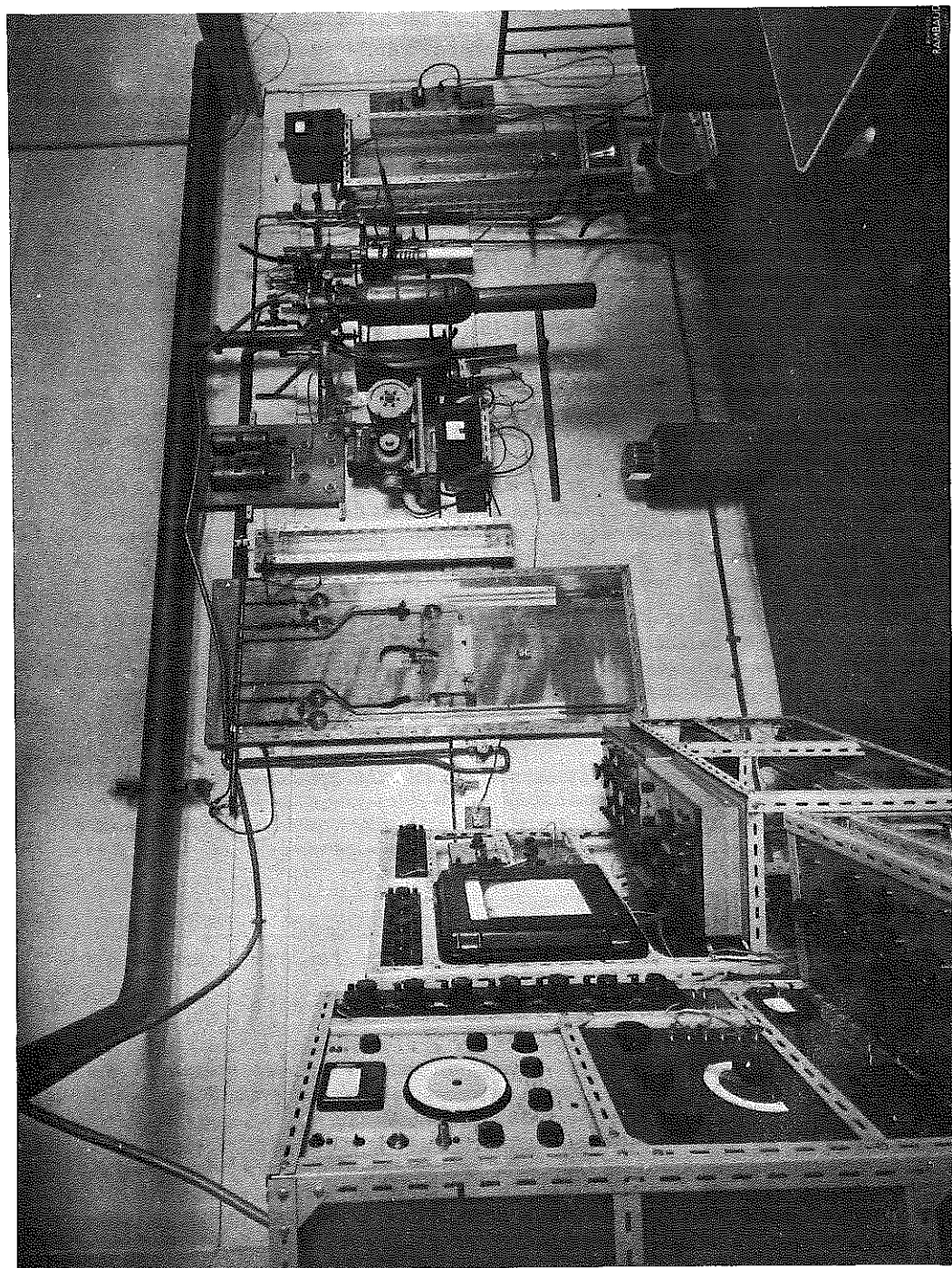


Fig. 6

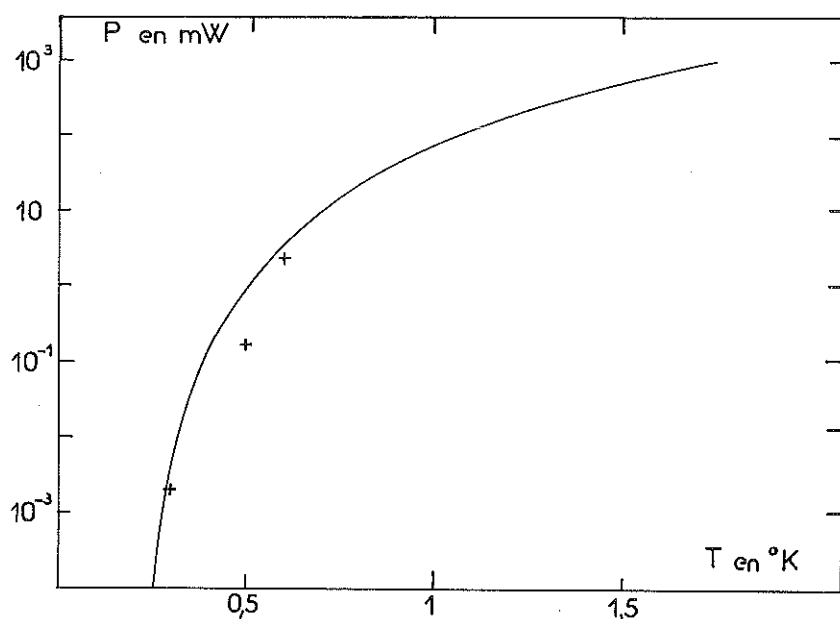


Fig. 7

par rayonnement. En faisant le vide entre les parois, on élimine les échanges thermiques par conduction gazeuse. Nous avons vérifié en fixant une résistance de carbone sur le fond du calorimètre que le calorimètre était une enceinte isotherme dont la température était égale à celle du bain d'hélium à $2 \cdot 10^{-3}$ degrés près.

Pour réduire l'apport d'énergie par conduction le long des fils de mesure, deux masses thermiques ont été intercalées sur le parcours de ceux-ci, l'une en contact thermique avec le bain d'hélium ordinaire, l'autre sur le bloc ^3He .

Les vibrations provoquées par le fonctionnement de la pompe ^3He créent elles aussi un flux d'énergie sur l'échantillon et le bloc ^3He : un lestage de la pompe, des raccords souples qui isolent le vase de l'appareillage extérieur permettent de les limiter à un niveau acceptable.

Finalement, dans les conditions les plus défavorables, c'est-à-dire à 0,3° K, l'apport total d'énergie sur l'échantillon est de l'ordre de 5 ergs/sec.

b) L'interrupteur thermique

Pour assurer la mise en température de l'échantillon au-dessous de 1° K, on ne peut utiliser du gaz d'échange. En effet, pour avoir un contact thermique suffisant entre l'échantillon et le bloc ^3He , il faut une pression de l'ordre du micron de Hg. A 0,7° K, sous une telle pression, l' ^4He se liquéfie : son élimination par pompage devient pratiquement impossible. L' ^3He pour-

rait être utilisé à cause de sa plus grande pression de vapeur : sa rareté et son prix ne le permettent pas.

Aussi, pour amener l'échantillon à la température du bloc ^3He , on utilise un interrupteur thermique. Son principe découle de la propriété qu'a un métal supraconducteur d'avoir une conductibilité thermique k_s très inférieure à celle k_n qu'il a dans son état normal à la même température comme le montre le tableau ci-joint pour le plomb :

T en ° K	4° K	1° K	0,5° K
k_n/k_s	4	100	400

Comme la supraconductibilité peut être détruite par application d'un champ magnétique, l'interrupteur thermique est donc constitué d'un fil de plomb (15), supraconducteur au-dessous de 7,22° K centré à l'intérieur d'une bobine de champ (16).

La bobine de champ a les caractéristiques suivantes ; longueur : 3,8 cm, ϕ_{int} : 6 mm ; cinq mille spires de 8/100 de mm sont bobinés par cm. Le champ critique du plomb étant de 800 oersteds au zéro absolu, l'intensité nécessaire pour détruire la supraconductibilité du fil de plomb est de 0,3 ampère. Afin d'éviter tout effet Joule dû au passage de ce courant, on a utilisé pour la construction de la bobine du fil de niobium, métal supraconducteur au-dessous de 9,22° K.

L'impédance thermique du fil de plomb k_s/l dépend de la conductibilité thermique k , c'est-à-dire de k_n et de k_s , mais aussi de ses dimensions géométriques, sa longueur l et sa surface S . C'est par elles que se fait l'adaptation de l'interrupteur thermique à la mesure envisagée. Pendant l'étalonnage, un bon contact thermique entre l'échantillon et le bloc ^3He est indispensable : le fil de plomb doit être aussi court que possible. Pendant les mesures de chaleur spécifique au contraire, on cherche à obtenir un bon isolement thermique entre l'échantillon et le bloc ^3He : plus le fil est long, plus il convient. Comme ces deux exigences sont contradictoires, seul un compromis plus ou moins bien réussi peut être réalisé.

- pendant les mesures de chaleur spécifique, alors que le fil de plomb est supraconducteur, l'impédance thermique de l'interrupteur, bien que élevée, n'est cependant jamais infinie. Le couplage ainsi introduit entre l'échantillon et le bloc ^3He se traduit par une dérive permanente de la température de l'échantillon. Cette dérive varie avec la température puisque la capacité calorifique de l'échantillon et la conductibilité thermique k_s sont des fonctions de la température. Dans le cas des métaux de terres rares, cette dérive de température est la plus importante autour de 1,2° K, où la chaleur spécifique passe en général par un minimum et où k_s commence à devenir importante. Aussi, dans la pratique, on la limite à 5/100 de degré K en 20 minutes pour un écart de 0,3° K entre l'échantillon et le bloc ^3He en utilisant 40 cm de fil de plomb de 5/10 de mm de diamètre pour une capacité calorifique de 1 mJ.

- lors de l'étalonnage, il existe toujours un gradient de température entre l'échantillon et le bloc ^3He : en effet, par conduction par le gaz résiduel et les fils de mesure, à cause des vibrations, de la chaleur arrive en permanence sur l'échantillon et s'écoule par le fil de plomb vers la source froide. On doit en tenir compte pour l'étalonnage de la résistance de carbone par le sel paramagnétique fixé sur le bloc ^3He .

Pour éviter des erreurs trop importantes dans le calcul de cette correction, on ajuste le fil de plomb de sorte que ce gradient de température soit toujours inférieur à 5/100 de degré K : si les corrections sont faites à 10 % près, l'erreur commise sur la température est alors toujours inférieure à 5/1 000 de degré K.

Ce flux de chaleur dépend de la surface de l'échantillon (échanges thermiques par le gaz résiduel), du poids de l'échantillon et de la tension des fils de suspension (vibrations). Pour nos échantillons de poids et de formes identiques, l'arrivée de chaleur était de l'ordre de 5 ergs/sec dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire à 0,3° K ; la condition ci-dessus impose au fil de plomb une longueur inférieure ou égale à 20 cm pour un diamètre de 5/10 de mm.

En conclusion, pour tenir compte de ces deux exigences, on doit mesurer une capacité calorifique au moins égale à 2 mJ. Celles de nos échantillons variaient entre 1 et 4 mJ : elles étaient donc tout juste acceptables. Pour travailler dans de bonnes conditions, des capacités calorifiques de l'ordre de 15 à 20 mJ sont souhaitables.

3/ L'appareillage de mesure

Il comprend le groupe de mesure, la mutuelle avec le sel paramagnétique et le pont de mesure de la mutuelle.

a) Le groupe de mesure

Dans cette gamme de température, on utilise aussi un thermomètre secondaire : c'est une résistance de carbone Allen-Bradley de 12 Ω à la température ambiante. Sa variation en fonction de la température est indiqué sur le tableau ci-dessous :

R en Ω	T en ° K
87 449	0,44
7 311	0,71
1 642	1,03
489	1,56
266	2,02

Cette résistance, une fois étalonnée, donne la température sur l'échantillon.

Là aussi, il aurait été souhaitable de séparer la résistance de carbone de la résistance de chauffage pour éliminer toute possibilité d'erreur due à la surchauffe du groupe de mesure. Les échantillons étant identiques à ceux utilisés précédemment, nous n'avons pu réaliser ce découplage thermique à cause de leurs trop faibles dimensions.

b) La mutuelle et le sel paramagnétique

Pour mesurer la température au-dessous de 1° K, nous avons utilisé la propriété qu'ont les sels paramagnétiques d'avoir une susceptibilité inversement proportionnelle à la température : c'est la loi de Curie que traduit la relation

$$\chi = \frac{C}{T^*}$$

où C est la constante de Curie du sel considéré. Quant à la température magnétique T^* qui intervient pour tenir compte du champ moléculaire et du champ démagnétisant, on peut la relier simplement à la température absolue comme nous le verrons plus loin. Pour mesurer χ , on place le sel paramagnétique à l'intérieur d'une mutuelle : il modifie sa valeur initiale de la quantité

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

où h_p et h_s sont les champs qui seraient créés par le primaire et le secondaire rapportés à l'unité de courant. La température absolue T se déduit immédiatement de la mesure de ΔM .

Pour donner une définition correcte de la température, la mutuelle doit satisfaire les trois conditions suivantes :

- le champ primaire doit être uniforme sur toute la longueur du sel et au-delà : un déplacement du sel à l'intérieur de la bobine ne modifiera pas la valeur de la mutuelle. D'ailleurs, dans la pratique, ces déplacements sont en principe éliminés puisque sel (11) et bobine (12) sont fixés à deux tubes de constantan de longueurs sensiblement égales. En plus, l'uniformité du champ primaire est indispensable pour introduire par la suite le coefficient du champ démagnétisant dans le calcul des corrections de température.

- le champ primaire qui agit sur le sel ne doit pas être trop grand, sinon on mesure une température apparente supérieure à la température réelle. En effet, il y a échauffement du sel par hystérésis et en plus, on peut se trouver en dehors du domaine d'application de la loi de Curie. Pour la même raison, l'interrupteur thermique a été placé suffisamment loin de la mutuelle et du sel paramagnétique.

- les mesures ne doivent pas être perturbées par des effets extérieurs : pour cela, la bobine secondaire doit être astatique et le produit $h_p h_s$ doit tomber très rapidement à 10^{-4} de sa valeur maximum en dehors de la mutuelle. Ainsi, on ne mesurera pas les variations de susceptibilité d'un corps étranger situé au voisinage de la mutuelle.

Ces trois exigences ont guidé la construction de la mutuelle qui a les caractéristiques indiquées sur la figure 8. Afin d'éviter tout dégagement de chaleur par effet Joule, nous avons là encore utilisé du fil de niobium supraconducteur pour réaliser les bobines. D'autre part la carcasse de la bobine a été fendue dans le sens de la longueur pour diminuer au maximum les effets dûs aux courants de Foucault.

Le sel paramagnétique est contenu dans une petite capsule cylindrique en nylon de hauteur $h = 17$ mm et de diamètre intérieur $\phi = 10$ mm. Cette capsule (11) est parfaitement centrée à l'intérieur de la mutuelle (12) afin d'éviter tout contact thermique entre le sel à $0,3^\circ$ K et la mutuelle à $1,2^\circ$ K. Une fois fondu, le sel est coulé dans cette capsule : 10 fils d'or (10) soudés à l'argent sur le bloc à ^3He assurent le contact thermique entre le sel et la source froide.

Sachant que : $V = 1,27 \text{ cm}^3$

$$h_p = 2 \cdot \pi \cdot 1,9 \cdot 500/10 = 598 \text{ oersteds/ampère}$$

$$h_s = 4 \cdot 2000 \cdot \pi/10 = 2520 \text{ oersteds/ampère}$$

$$\chi = 1,55 \cdot 10^{-2} \text{ pour l'alun de fer et d'ammonium, sel paramagnétique utilisé.}$$

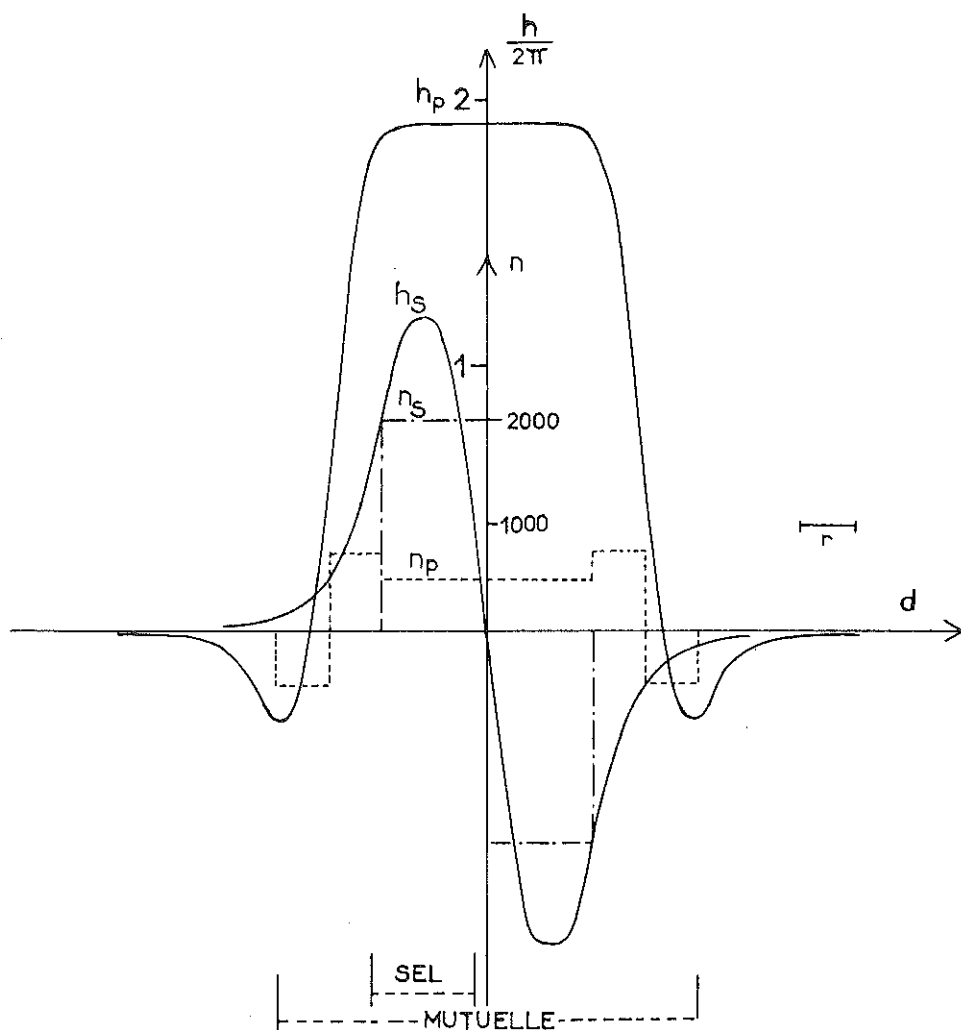


Fig. 8

on a :

$$\Delta M = V \chi h_p h_s = \frac{2,97}{T} 10^5 \text{ u e m}$$

$$\Delta M = \frac{297}{T} \text{ microhenrys}$$

On calcule comme variation de mutuelle entre 1° K et 4° K 223 microhenrys, expérimentalement on trouve 230. L'accord est satisfaisant.

c) Le pont de mesure de la mutuelle

Si l'on place en série aux bornes d'un générateur BF une mutuelle étalon-
née M_0 et la mutuelle à mesurer M , la tension recueillie aux bornes des se-
condaires mis aussi en série est :

$$e' = - (M + M_0) j \omega i_p$$

où i_p est le courant primaire et ω sa fréquence. Par réglage de la mutuelle
étalonée variable, on peut annuler e' . On aura alors :

$$- M = M_0$$

la valeur de la mutuelle à mesurer est donnée directement par la lecture de
la mutuelle étalonée.

En général, on ne peut réaliser de cette manière un bon équilibre du
pont. En effet, les pertes d'énergie, dues aux courants de Foucault dans les
enroulements et les masses métalliques, font que la mutuelle a une partie
imaginaire :

$$M = M' + j M''$$

Il en résulte que pour faire une mesure correcte il est nécessaire d'avoir
un point commun entre les deux enroulements de l'inductance mutuelle. On
a adopté le montage indiqué sur la figure 9, qui permet d'injecter dans le
circuit secondaire un courant égal en grandeur au courant créé par cette mu-
tuelle imaginaire, mais déphasé de π par rapport à lui.

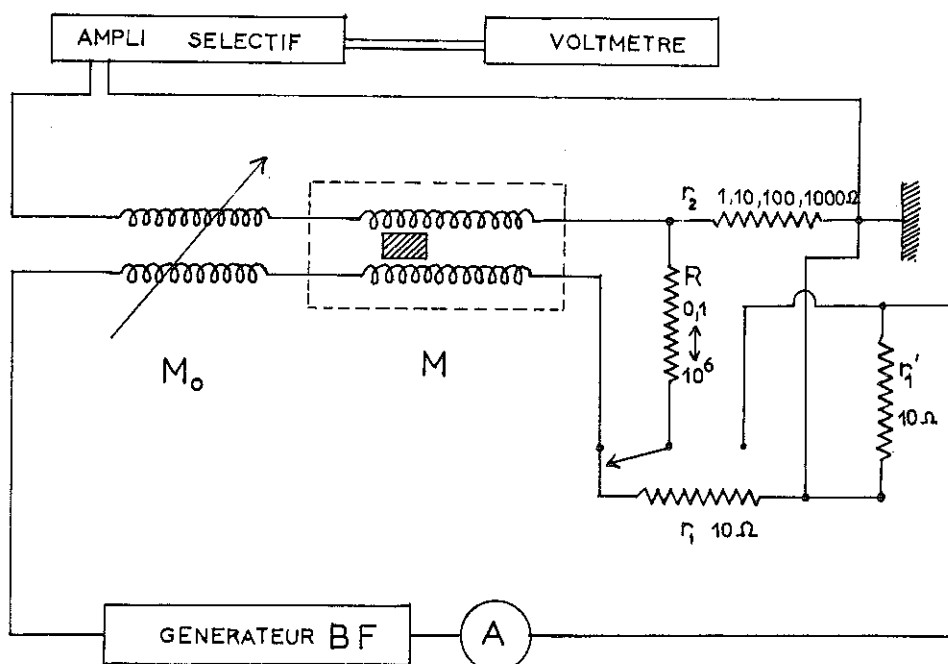


Fig. 9

A l'équilibre, U_s et i_s , tension et courant dans le secondaire, sont nuls alors que i_p , courant primaire, ne l'est évidemment pas. On en déduit les relations :

$$\omega M'' = \frac{r_1 r_2}{R + r_1 + r_2} \quad M' = M_0$$

Seule la partie réelle M' nous intéresse : sa mesure conduit à la détermination de la température absolue par application de la loi de Curie.

4/ L'étalonnage de la résistance de carbone

C'est le seul problème nouveau à résoudre : la correspondance R de T une fois établie, les mesures, le dépouillement et le calcul des points de chaleur spécifique par la calculatrice Γ s'effectuent comme pour les mesures dans la gamme de température s'étendant entre 1 et 4° K.

Pour réaliser cet étalonnage, on établit le contact thermique entre l'échantillon et le bloc ^3He : lorsque l'équilibre est obtenu, on mesure simultanément la résistance thermométrique R et la température T à l'aide de la mutuelle M . Des corrections sont nécessaires pour tenir compte du gradient de température qui existe entre l'échantillon et le bloc ^3He .

a) Détermination de la température absolue T à partir de la mesure de mutuelle

Nous avons vu que la présence d'un échantillon de susceptibilité χ et de volume V à l'intérieur d'une mutuelle modifie sa valeur de la quantité :

$$\Delta M = V \chi h_p h_s = \frac{A}{T^*}$$

La mutuelle que l'on mesure est la somme de cette contribution et de la mutuelle à vide M_v , soit :

$$M = M_v + \frac{A}{T^*}$$

Cette relation permet de passer de la mesure de M à la température magnétique T^* .

Pour trouver le lien qui existe entre T^* et la température absolue T , on part de la loi de Curie :

$$\mathcal{J} = \frac{C}{T} H_l \quad (1)$$

où H_l est le champ local ou champ magnétique qui s'exerce au niveau de l'ion et $\mathcal{J}$ est l'aimantation supposée uniforme prise par la substance sous l'influence de ce champ. $\chi = \frac{C}{T}$ est ce que l'on peut appeler la susceptibilité locale. Dans la formule $\Delta M = V \chi h_p h_s$, c'est la susceptibilité efficace ou extérieure qui intervient, celle qui lie l'aimantation prise par la substance au champ magnétique extérieur, ce que traduit la formule :

$$\mathcal{J} = \frac{C}{T^*} H_e \quad (2)$$

Comme le champ local H_l est la somme du champ extérieur H_e , du champ moléculaire $N\mathcal{J}$ et du champ démagnétisant $-n\mathcal{J}$, on déduit des relations (1) et (2) la formule :

$$T^* = T - NC + nC \quad (3)$$

Le problème est résolu.

Cependant, des corrections sont nécessaires pour tenir compte des déviations à la loi $\mathcal{J} = \frac{C}{T} H_l$ près de la température de Curie du sel. Cooke, Meyer et Wolf⁽²³⁾ les ont mesurées pour l'alun de fer et d'ammonium et exprimées graphiquement en portant $T_{\text{Lor}}^* - T$ en fonction de T_{Lor}^* (T_{Lor}^* étant la température magnétique de Lorentz ou température magnétique d'un échantillon sphérique, soit :

$$T_{\text{Lor}}^* = T - NC + \frac{4\pi}{3} C) \quad (4)$$

On tire des relations (3) et (4) la formule :

$$T_{\text{Lor}}^* - T^* = \left(\frac{4\pi}{3} - n \right) C \quad (5)$$

Dans la pratique, on introduit du gaz d'échange dans le calorimètre pour assurer le contact thermique entre le sel et le bain d'hélium ordinaire. Lorsque l'équilibre est réalisé, on mesure la mutuelle M et la température absolue T par la pression de vapeur au-dessus du bain. Pour chaque point expérimental ainsi obtenu (une dizaine entre 1 et 4° K), on passe de la température absolue T à la température magnétique T^* à l'aide de la formule (5) et en tenant compte qu'au-dessus de 1,2° K, T_{Lor}^* est égal à T pour l'alun de fer et d'ammonium. Dans la formule (5), n coefficient de champ démagnétisant de notre échantillon est égal à 1,87 et C constante de Curie à $1,55 \cdot 10^{-2}$. D'où :

$$T_{\text{Lor}}^* - T^* = 0,0358^\circ \text{ K}$$

On porte ensuite sur un graphique M en fonction de $1/T^*$ (fig. 10). Par extrapolation de cette droite au-dessous de 1° K, on peut faire correspondre à toute valeur de M une valeur de T^* . Pour passer à la température absolue T , on passe d'abord à la température magnétique de Lorentz T_{Lor}^* par la relation (5), puis à la température absolue T à l'aide des corrections de Cooke, Meyer et Wolf.

b) Calcul des corrections de gradient de température

Pour calculer ces corrections, il faut connaître l'arrivée de chaleur sur l'échantillon et la conductance thermique de l'interrupteur.

- à l'équilibre de température, lors d'un point d'étalonnage on coupe l'interrupteur thermique. L'échantillon est alors isolé du bloc et sa température dérive sous l'effet de la seule énergie arrivant en permanence dessus. De l'enregistrement de cette dérive, on pourra calculer cette arrivée d'énergie sur l'échantillon. Les valeurs expérimentales trouvées varient entre 5 ergs/sec (cas le plus défavorable à 0,3° K) et 2 ergs/sec à 1,2° K.

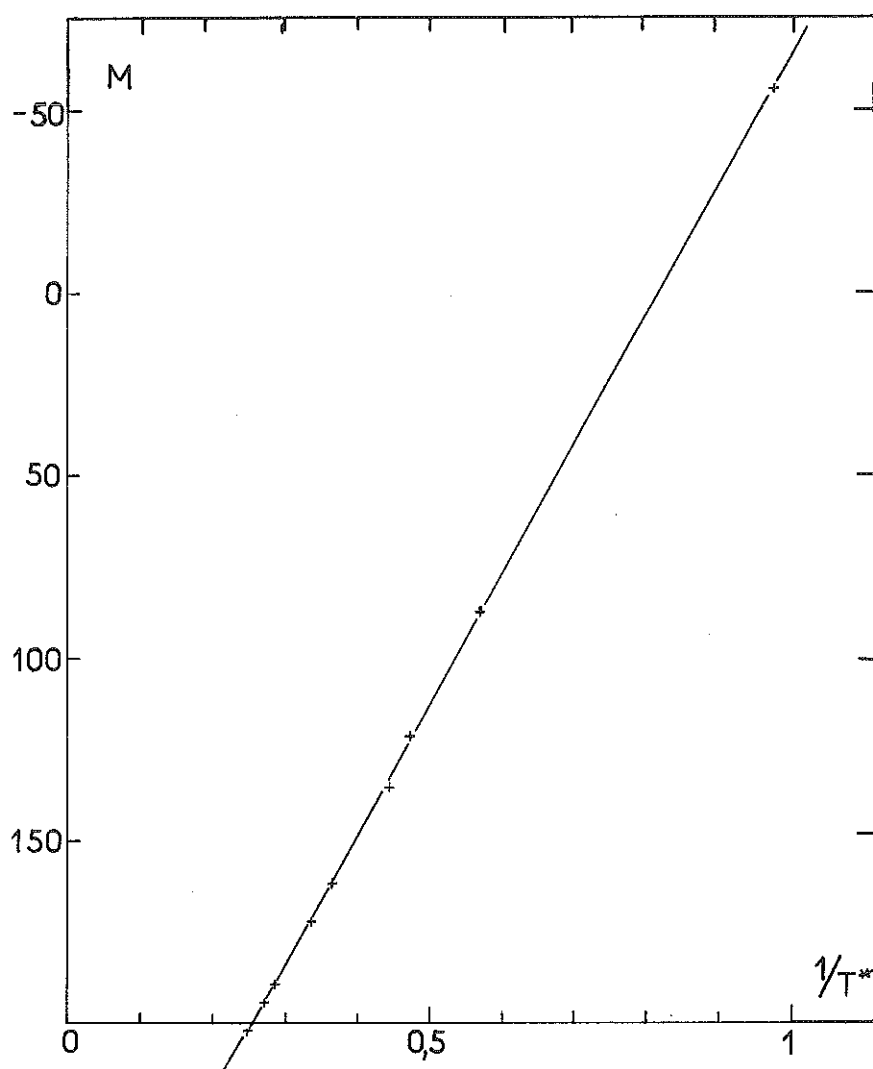


Fig. 10

- toujours à l'équilibre thermique, avec l'interrupteur thermique ouvert, on envoie dans l'échantillon une énergie déterminée W , tout en maintenant la température du bloc ^3He fixe. La température de l'échantillon va évoluer jusqu'à ce que l'écart de température entre l'échantillon et le bloc ^3He soit suffisant pour permettre l'élimination par conduction le long du fil de plomb de toute la chaleur dissipée sur l'échantillon. On peut alors calculer la conductance thermique de l'interrupteur, si l'on mesure l'écart de température ΔT .

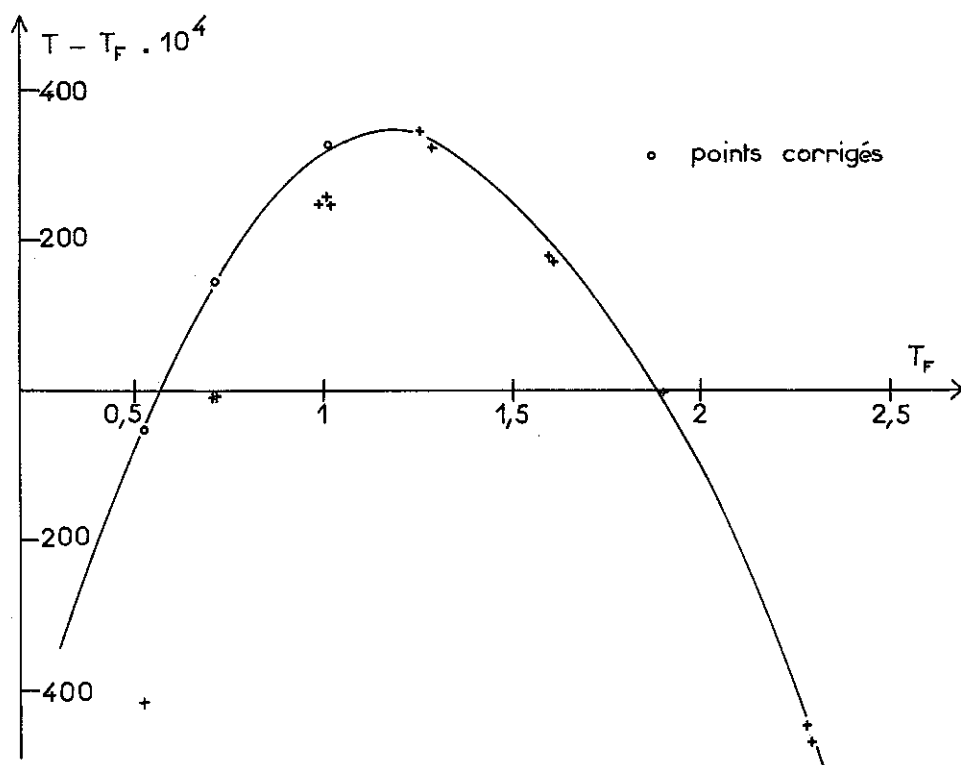


Fig. 11

Le résultat de ces calculs apparaît sur la courbe d'étalonnage de la figure 11.

5/ La précision expérimentale

Comme précédemment, pour les mesures entre 1,2 et 4,2° K, nous distinguerons la dispersion expérimentale et les erreurs systématiques.

a) La dispersion expérimentale

L'erreur accidentelle sur l'apport d'énergie $\Delta Q = RI^2 \Delta t$ est de $5 \cdot 10^{-4}$ comme précédemment.

Dans l'erreur sur l'échauffement ΔT , on doit toujours tenir compte de la désorption de l'hélium. On estime que l'erreur introduite est encore de 1 %. Quant à l'erreur due à l'extrapolation graphique des paliers avant et après échauffement, elle est plus importante qu'entre 1 et 4° K. Le couplage thermique introduit par l'interrupteur thermique rend la dérive de température plus importante, les paliers sont plus inclinés et leur intersection avec la droite définissant le milieu de l'échauffement est plus imprécise. L'erreur qui en découle peut atteindre 2 %.

L'erreur accidentelle totale est de 3 %. La dispersion expérimentale est de cet ordre.

b) Les erreurs systématiques

Les corrections dues au gradient de température entre l'échantillon et le sel paramagnétique introduisent une erreur sur la détermination de la température. Nous avons vu que l'interrupteur de plomb est ajusté pour qu'elle soit inférieure à $5 \cdot 10^{-3}$ degré K. Une autre erreur provient de l'extrapolation de la loi reliant la valeur de la mutuelle à la température. On admet qu'elle ne dépasse pas $2 \cdot 10^{-3}$ degré. Ces deux erreurs entraînent une erreur de 2 % sur la chaleur spécifique.

L'erreur de chaleur spécifique moyenne, que nous avons déjà considérée précédemment, vaut :

$$\frac{\Delta C}{C} = 0,25 \left(\frac{\Delta T}{T_m} \right)^2$$

A 0,4° K, pour des échauffements ne dépassant pas 10^{-2} degré, elle est inférieure à 10^{-3} et décroît lorsque la température augmente.

En conclusion, compte tenu de la dispersion expérimentale de 3 %, des erreurs systématiques pouvant atteindre 2 %, nos résultats au-dessous de 1° K sont précis à 5 % près.

CHAPITRE III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

En supposant que dans le chapitre premier nous avons pris en considération toutes les contributions possibles à la chaleur spécifique d'un métal de terres rares, celle-ci s'exprime en termes de température de la manière suivante :

$$C_p = \gamma T + \beta T^3 + AT^{-2} + C_{\text{Magnétique}}$$

Pour séparer les différentes contributions, nous avons utilisé une méthode graphique : les résultats expérimentaux sont portés dans un système d'axes choisi pour faire apparaître le terme désiré. Ainsi, pour faire apparaître γ , on portait $(C_p - AT^{-2})/T$ en fonction de T^2 .

Dans ce qui suit, les résultats de ces calculs seront donnés pour chaque corps étudié ainsi que les analyses et provenance des divers échantillons. Une discussion des résultats à la lumière de tout ce qui a été publié à ce jour sera entreprise. Après cette étude élément par élément, dans la discussion, un essai de synthèse sera tenté pour tirer des conclusions valables sur toute la série des métaux de terres rares.

I - PRASEODYME

L'échantillon d'un poids de 10,235 grs (0,07263 mole pour $A = 140,92$) nous a été fourni par la maison Johnsson-Matthey. Il est spectroscopiquement pur pour les métaux autres que les terres rares et contient moins de 0,1 % de terres rares autres que le praséodyme (pureté qui est la caractéristique de tous les autres échantillons fournis par Johnsson-Matthey). L'oxygène et l'azote n'ont pas été recherchés.

Sur la figure 12, nous avons porté nos résultats et ceux obtenus par Spedding⁽²⁴⁾. Si à 2,5° K les résultats concordent, au-dessus jusqu'à 4° K, ceux de Spedding sont plus élevés d'environ 10 %. Comme Spedding a mesuré la chaleur spécifique du praséodyme sur une gamme de température très étendue (1,5 à 300° K), cet écart pourrait s'expliquer par un manque de sensibilité du thermomètre à gaz à très basse température.

La courbe sur la figure 12 a pour équation :

$$C = \frac{A}{T^2} + \gamma T + \beta T^3$$

Abondances, spins et moments magnétiques des noyaux stables des métaux de terres rares

Isotopes	f %	I	μ (Am. Phys. Handbook)	μ Kipfermann	$\sum f \cdot \frac{I+1}{I} \mu^2$
^{139}La	99,90	7/2	+ 2,776	2,778	9,912
^{141}Pr	100,00	5/2	+ 3,8	3,9	21,3
^{143}Nd	12,20	7/2	- 1,0	- 1,02	0,163
^{145}Nd	8,30	7/2	- 0,65	- 0,64	0,043
					} 0,206
^{147}Sm	15,07	7/2	- 0,68	- 0,83	0,134
^{149}Sm	13,84	7/2	- 0,55	- 0,68	0,082
					} 0,216
^{151}Eu	47,77	5/2	+ 3,6	3,6	8,6
^{153}Eu	52,23	5/2	+ 1,6	1,6	1,9
					} 10,5
^{155}Gd	14,73	7/2		- 0,24	0,0110
^{157}Gd	15,68	7/2		- 0,32	0,0206
					} 0,0316
^{159}Tb	100	3/2		1,5	3,75
^{161}Dy	18,88	7/2		- 0,38	0,0349
^{163}Dy	24,97	7/2		- 0,53	0,090
					} 0,125
^{165}Ho	100	7/2		3,2	13,1
^{167}Er	22,94	7/2		- 0,48	0,068
^{169}Tm	100	1/2		- 0,20	0,120
^{171}Yb	14,31	1/2	0,45	+ 0,43	0,079
^{173}Yb	16,13	5/2	- 0,65	- 0,60	0,082
					} 0,161
^{175}Lu	97,40	7/2	+ 2,6	+ 2,9	
^{177}Lu	2,6		+ 3,8		
^{177}Hf	18,39	1/2 3/2		?	
^{179}Hf	13,78	1/2 3/2		?	

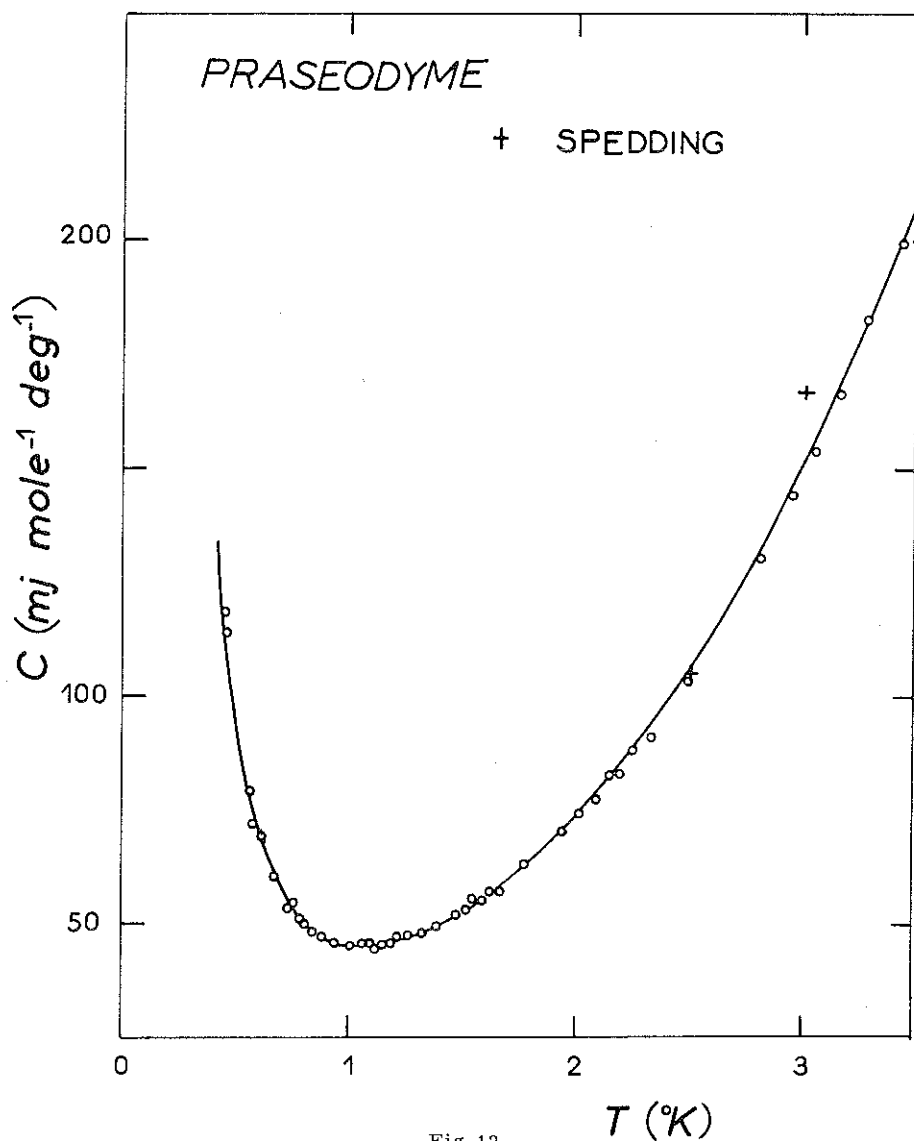


Fig. 12

avec

$$A = 20 \pm 1. \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg.}$$

$$\gamma = 22,4 \pm 1 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg}^{-2}. \quad \beta = 3 \pm 0,09 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg}^{-4}.$$

A 65° K, la chaleur spécifique du praséodyme présente un maximum. Spedding a expliqué qualitativement et quantitativement cette anomalie en considérant que les niveaux d'énergie attribuables aux électrons 4 f sont décomposés par le champ cristallin existant à l'intérieur du cristal. Pour faire ces calculs, il suppose que le champ électrique cristallin est cubique : l'état de base 3H_4 est décomposé en quatre niveaux de poids statistique 1, 3, 2 et 3. Il en déduit une entropie théorique pour la transition considérée. L'évaluation de cette entropie à partir des résultats expérimentaux est obtenue en admettant que le praséodyme a la même chaleur spécifique électronique

($\gamma = 10,1 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg}^{-2}$) et la même chaleur spécifique du réseau que le lanthane ($\theta_0 = 163$). Actuellement, l'unanimité est loin d'être faite sur l'existence réelle de tels champs cristallins électriques. Pour d'autres métaux étudiés aux neutrons, les anomalies de chaleur spécifique ont été clairement attribuées à des transitions de structure magnétique sans faire du tout appel à un champ cristallin.

Nos résultats sur γ et β ne sont pas compatibles, au moins immédiatement, avec les hypothèses de Spedding. Nous retrouverons d'ailleurs de tels désaccords pour d'autres métaux. Nous y reviendrons plus loin.

Dans notre décomposition de la chaleur spécifique totale nous n'avons pas fait intervenir de contribution magnétique car comme l'a montré Lock⁽²⁵⁾, le praséodyme reste paramagnétique jusqu'à $1,5^\circ \text{ K}$. Sa susceptibilité suit une loi de Curie :

$$\chi = \frac{11,25}{T} 10^{-3} \text{ uem.g}^{-1}$$

ce qui donne un moment effectif atomique de $3,56$ magnétons de Bohr alors que pour l'ion libre Pr^{3+} , la théorie de Van Vleck donne $3,58$.

Pour calculer théoriquement le coefficient A du terme en T^{-2} , on part d'un sel dissous dans $\text{La Cl}_3^{(26)}$ et on applique la formule démontrée plus haut :

$$\left(\frac{A_m}{A_s}\right)_{\text{theor}} = \frac{4 g^2 J^2}{g_{\parallel}^2 + 2 g_{\perp}^2}$$

En prenant comme état électronique de base $^3\text{H}_4$, on a $L = 5$, $S = 1$, $J = 4$ et $g = 4/5$. Comme $g_{\parallel} = 1,035 \pm 0,005$ et $g_{\perp} = 0,1 \pm 0,015$

$$\left(\frac{A_m}{A_s}\right)_{\text{theor}} = 38$$

Le rapport expérimental est de $\left(\frac{A_m}{A_s}\right)_{\text{exp}} = \frac{20}{31,6} = 0,63$.

Ce résultat était prévisible : le praséodyme étant paramagnétique, nous n'avons pas comme état de base l'état de J_z maximum.

Si l'ion était parfaitement libre, c'est-à-dire non soumis à un champ cristallin, on aurait $\left(\frac{A_m}{A_s}\right)_{\text{th}} = \frac{20}{6}$, rapport encore nettement supérieur au rapport expérimental de $0,63$. Le praséodyme est donc vraisemblablement soumis à un champ cristallin dans le métal, ce qui pourrait confirmer les hypothèses faites par Spedding.

On peut penser que si on introduit du praséodyme dans une matrice magnétique, on pourra faire apparaître le terme en AT^{-2} correspondant à J_z maximum. L'expérience a été tentée sur des alliages praséodyme-gadolinium. Les résultats préliminaires de Dreyfus et Michel⁽²⁷⁾ confirment cette hypothèse et permettent de trouver un coefficient A de l'ordre de $900 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg}$.

CHALEUR SPECIFIQUE DU PRASEODYME en $\text{mJ.mole}^{-1}\text{deg}^{-1}$

C_p	T° K	C_p	T° K
53,24	1,520	118,7	0,456
55,42	1,589	114,1	0,460
57,47	1,668	72,19	0,576
55,50	1,542	79,30	0,561
57,22	1,626	69,58	0,610
59,56	1,661	60,58	0,670
63,05	1,780	54,61	0,755
70,33	1,945	50,94	0,783
74,31	2,015	50,02	0,808
77,75	2,093	48,44	0,841
83,20	2,196	47,25	0,884
91,40	2,326	46,38	0,939
103,2	2,496	45,37	1,011
82,24	2,151	44,97	1,117
88,12	2,254	45,81	1,061
130,2	2,821	45,62	1,090
143,7	2,962	45,60	1,120
153,3	3,053	45,36	1,150
166,1	3,153	46,13	1,184
182,2	3,182	47,12	1,218
199,5	3,429	47,64	1,268
216,4	3,561	48,45	1,326
230,9	3,657	49,72	1,388
248,9	3,768	52,35	1,477
272,6	3,893	55,39	1,579
297,6	4,033		

II - SAMARIUM

L'échantillon étudié pesait 10,092 grammes et nous a été fourni par Johnsson-Matthey. L'analyse faite sur cet échantillon donnait moins de 0,1 % de terres rares autres que le samarium, 50 ppm d'argent, 10 ppm de cuivre, 2 ppm de fer et de manganèse et 1 ppm de magnésium. L'oxygène et l'azote n'ont pas été recherchés. Le rapport des résistivités à 20 et à 300° K était de 0,21.

Sur la figure 13, nous avons reporté les résultats obtenus par Roberts⁽²⁸⁾ au-dessus de 2° K, nos propres résultats entre 0,4 et 2° K et ceux obtenus plus récemment par Lounasmaa⁽²⁹⁾. Le désaccord entre nos mesures et celles de Lounasmaa, surtout à haute température pourrait être dû à la présence d'oxygène dans notre échantillon. Crane⁽³⁰⁾ a en effet montré qu'à 2° K, la chaleur spécifique du gadolinium croît de 70 % quand le pourcentage d'oxygène croît de 0,11 à 0,22 %. Notre échantillon ayant été utilisé par d'autres expériences, il n'a pas été possible de faire l'analyse susceptible de confirmer cette hypothèse.

De nos résultats expérimentaux, nous n'avons pu déterminer les valeurs de γ et β . Lounasmaa, quant à lui, trouve γ égal à $12,1 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg}^{-2}$ et β égal à $0,9 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg}^{-4}$. Le samarium étant antiferromagnétique au-

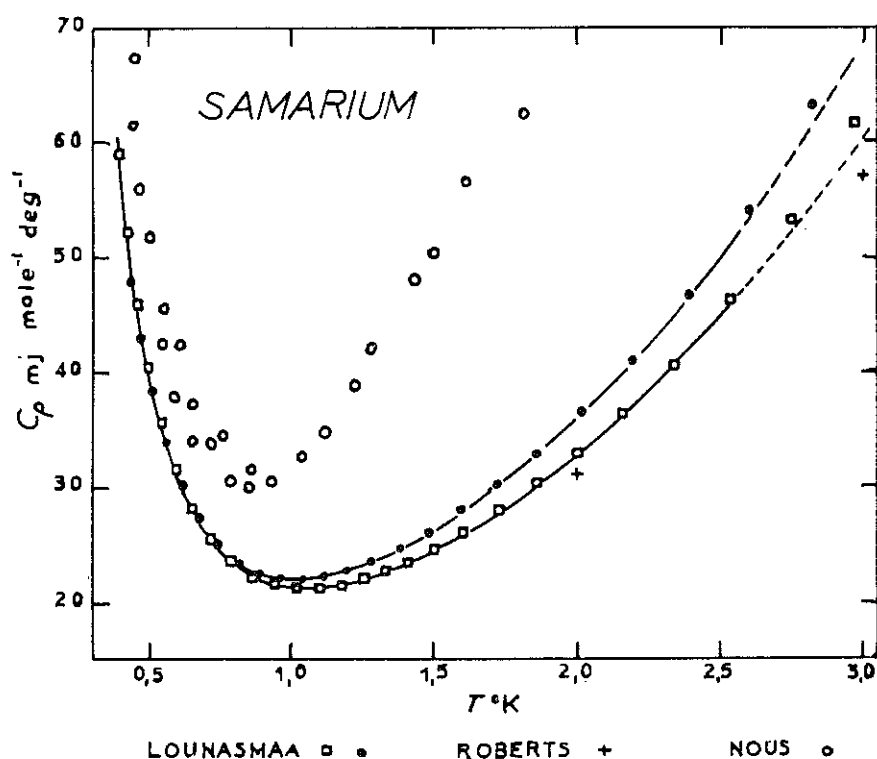


Fig. 13

dessous de $13,6^\circ \text{K}^{(25)}$, un terme en T^3 est attendu pour la contribution des ondes de spin. Lounasmaa a séparé les deux contributions en partant de la température de Debye estimée à 150°K par Jennings⁽³¹⁾. Il en déduit une chaleur spécifique du réseau de $0,58 T^3 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg}^{-1}$ et une chaleur spécifique magnétique de $0,32 T^3 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg}^{-1}$. Ces deux contributions ayant la même dépendance en fonction de la température, il lui paraît difficile d'en tirer des conclusions en l'absence d'autres informations.

La valeur que nous obtenons pour A est de $11 \pm 2 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg}.$ (Lounasmaa, quant à lui, trouve $8,5 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg}.$). De cette valeur, nous déduisons un champ effectif de $(3,8 \pm 0,4) 10^6$ oersteds au niveau du noyau. Les calculs ont été faits en utilisant la composition isotopique normale, c'est-à-dire 14,94 % de ^{147}Sm et 13,85 % de ^{149}Sm , en prenant un spin I de 7/2 pour les deux isotopes et des moments magnétiques de -0,83 et -0,68 magnétons nucléaires.

Dans le sel dilué, en l'absence de champ magnétique extérieur, l'état de base est représentable par un doublet de Kramers et l'hamiltonien de spin s'écrit :

$$\mathcal{H} = A S_z I_z + B (S_x I_x + S_y I_y)$$

On peut calculer la chaleur spécifique hyperfine et retrouver une formule déjà donnée par Bleaney⁽³²⁾

$$\frac{CT^2}{R} = \frac{I(I+1)}{12} \left(\frac{hc}{k} \right)^2 (A^2 + 2B^2)$$

ou A et B sont exprimés en cm⁻¹.

Pour le samarium, nous avons utilisé les résultats de la résonance dans la matrice La Cl₃ à symétrie axiale^{(26) (33)}. Les états de base sont $|1/2\rangle$ et $|-1/2\rangle$ dans l'hypothèse où il n'y a aucun mélange avec les états de J autres que 5/2. Cet état de base conduit à un rapport B/A = 3, pas trop différent du rapport expérimental égal à 4.

La chaleur spécifique du sel calculée à partir de la formule ci-dessus, en tenant compte des abondances des différents isotopes, vaut 6,9/T² mJ. mole⁻¹. deg⁻¹.

Pour le métal, d'après la structure cristallographique⁽³⁴⁾ il y a en tenant compte seulement des premiers voisins un tiers de sites cubiques et deux tiers ayant la symétrie de l'hexagonal compact. Ces symétries sont d'ailleurs approximatives, les distances avec les douze premiers voisins n'étant égales qu'à 1 % près. Suivant la grandeur du champ moléculaire par rapport au champ cristallin, l'état fondamental peut être $m_z = 3/2$ ou si βH est supérieur à 2,8Δ (Δ étant le splitting total dû au champ cristallin), $m_z = 5/2$.

On en déduit un rapport $\frac{C_{\text{mét}}}{C_{\text{sel}}}$ théorique pour chaque cas :

$$\frac{C_{\text{mét}}(3/2)}{C_{\text{sel}}} = \frac{9}{19} = 0,47$$

$$\frac{C_{\text{mét}}(5/2)}{C_{\text{sel}}} = \frac{25}{19} = 1,32$$

On trouve un rapport expérimental ($C_{\text{mét}}/C_{\text{sel}}$) de $1,59 \pm 0,3$ avec notre valeur de A, de 1,24 en utilisant la valeur de Lounasmaa, ce qui est nettement en faveur d'un champ moléculaire élevé. Dans ces conditions, la présence de sites cubiques ne change rien au résultat.

CHALEUR SPECIFIQUE DU SAMARIUM EN mJ. -mole⁻¹ deg⁻¹

C _p	T en °K	C _p	T en °K
59,33	0,461	51,97	0,502
55,42	0,468	33,36	0,736
55,34	0,479	31,49	0,770
91,65	0,419	30,83	0,796
94,06	0,421	30,68	0,822
96,42	0,426	30,92	0,856
93,82	0,429	30,48	0,935
71,78	0,436	31,20	0,848
61,00	0,443	41,64	1,286
66,94	0,453	42,84	1,354
56,33	0,464	46,26	1,386
55,99	0,465	48,06	1,415
51,78	0,479	51,19	1,478
49,01	0,534	49,96	1,501

C_p	T en °K	C_p	T en °K
45,84	0,555	52,37	1,549
43,67	0,579	56,35	1,624
41,74	0,611	55,33	1,672
39,04	0,623	61,73	1,774
37,68	0,670	62,45	1,810
37,17	0,683	71,74	1,978
36,55	0,705	30,71	1,065
33,30	0,756	31,82	1,922
32,36	0,768	33,88	1,032
31,21	0,801	32,67	1,969
30,58	0,856	34,45	1,081
56,26	0,467	34,61	1,121
62,89	0,440	38,54	1,230
53,08	0,489	42,81	1,356

III - DYSPROSIUM

Nous avons mesuré la chaleur spécifique de trois échantillons de dysprosium entre 1,3 et 4,2° K et au-dessous de 1° K, celle de l'échantillon où n'apparaissait aucune anomalie. L'échantillon numéro 1 nous a été fourni par le Dr G.W. Pratt, Lincoln Laboratories M.I.USA. Il pesait 34,543 grammes (0,2126 mole pour $A = 162,46$). C'est l'échantillon dont la chaleur spécifique est la plus élevée. Une analyse spectrographique a donné pour cet échantillon les résultats suivants :

Ta $\sim 0,5$ %, Mg $\sim 500.10^{-6}$, Al, Ca, Fe $\sim 200.10^{-6}$
Cu, Mn, Ni $\sim 100.10^{-6}$, Cr, Pb, Si $\sim 10.10^{-6}$

Un examen métallographique obtenu par examen au microscope de la surface après polissage, a montré de très nettes inclusions d'impuretés comme on peut le voir sur la figure 14. Comme ni l'oxygène ni l'azote n'ont été recherchés, on ne peut conclure de cet examen qu'il s'agit de particules d'oxyde.

L'échantillon numéro 2 nous a été fourni par le professeur F.H. Spedding, Iowa State Collège USA. Il pesait 2,884 grammes. Son très faible poids ne permettait aucune analyse destructrice. Sa chaleur spécifique entre 1,5 et 4° K montre encore une légère anomalie centrée autour de 2,5° K (fig. 15).

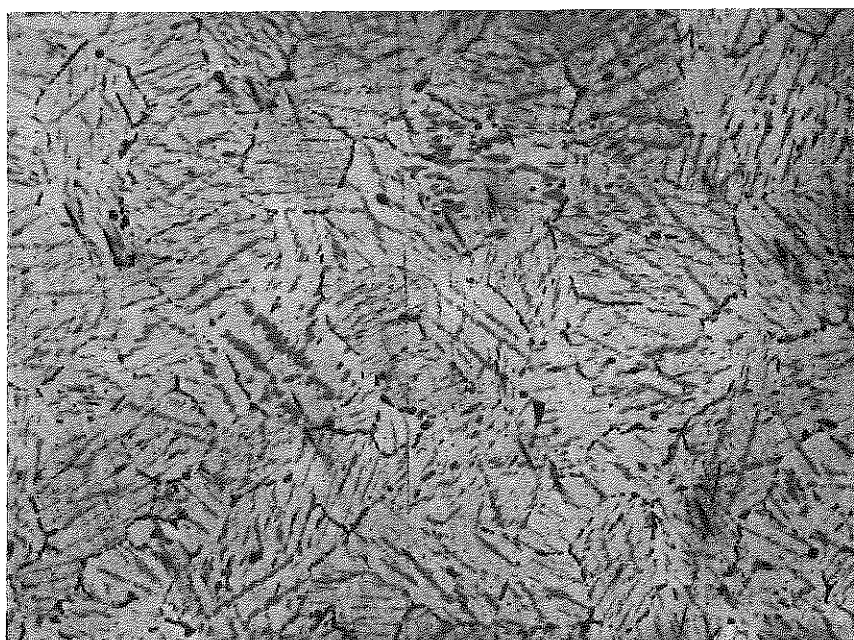
Le dernier échantillon, l'échantillon numéro 3 nous a été fourni par Johnsson-Matthey. En plus des moins de 0,1 % de métaux de terres rares autres que le dysprosium qu'il contenait, l'analyse spectrographique a montré qu'il y avait :

Ta $\sim 0,05$ %, Ag Fe $\sim 100.10^{-6}$, Al Mg Si $\sim 10.10^{-6}$

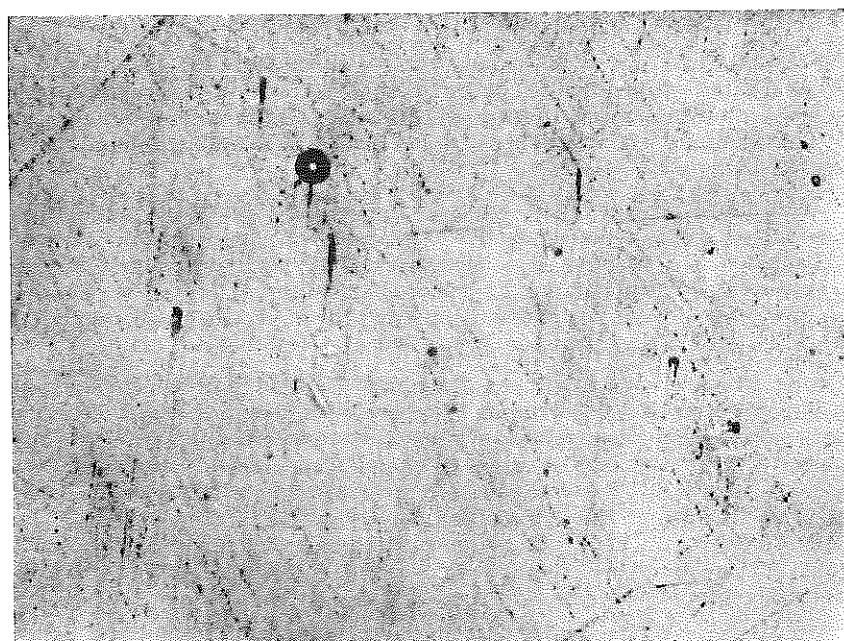
L'examen métallographique a montré qu'il ne contenait pratiquement pas d'inclusions d'impuretés. Aucune recherche d'oxygène ou d'azote n'a été faite. ($p = 9,934$ grs, soit 0,06115 mole pour $A = 162,46$).

Les mesures sur les échantillons 2 et 3 ont été faites à deux ans d'intervalle dans deux appareils différents (fig. 15).

Les résultats obtenus par d'autres expérimentateurs sont portés sur la même figure 15. Les premières mesures ont été faites par Dash, Taylor et



DYSPROSIUM. Echantillon N° 1 Grossissement = 200



DYSPROSIUM. Echantillon N° 3 Grossissement = 700

Fig. 14

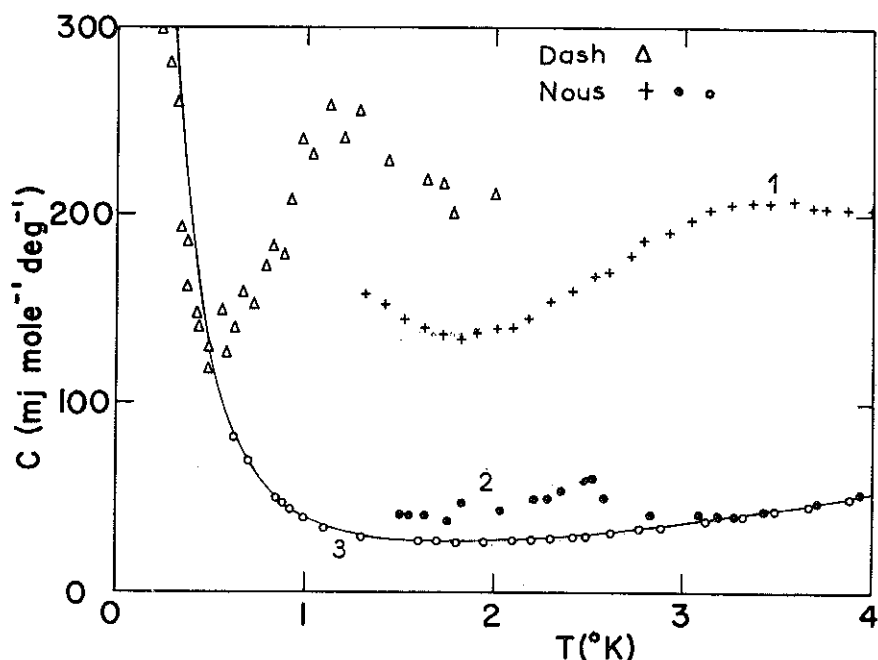


Fig. 15

Craig⁽³⁾ et montraient un très large pic centré sur 1,1° K. A la récente conférence sur les terres rares (Glenwood, Springs, Colorado, September 1961), Parks⁽³⁵⁾ et Guenther⁽³⁶⁾ ont présenté leurs résultats en même temps que nous publions les nôtres.

A très basse température, au-dessous de 1° K, l'accord entre les différents résultats est bon. Au-dessus de 1° K, tous les résultats sauf les nôtres sur l'échantillon 3 présentent des anomalies. Celles-ci pourraient être dues à la présence d'oxygène comme l'a récemment montré Crane⁽³⁰⁾. Les pourcentages d'oxygène dans les échantillons de Parks et Guenther, respectivement 0,13 et 0,08 % vont dans le sens de cette hypothèse.

Pour notre part, nous avons suggéré que ces anomalies pourraient être dues à la présence de dysprosium dissous dans des inclusions de tantale. Guenther pense que cette hypothèse n'est pas correcte puisque notre échantillon, qui n'a aucune anomalie dans la chaleur spécifique, a une concentration de tantale de 0,05 % alors que leur échantillon qui possède une anomalie dans la chaleur spécifique n'en possède que 0,03 %. Cependant, dans notre échantillon numéro 1, deux anomalies apparaissent qui pourraient bien être de nature différente. Une mesure de chaleur spécifique dans un champ de 5 000 oersteds a montré que seule l'anomalie basse température centrée autour de 1° K était sensible à la présence d'un champ magnétique. Il se pourrait donc qu'elle soit due au désordre progressif d'une fraction des spins de dysprosium dans des inclusions de tantale⁽³⁷⁾.

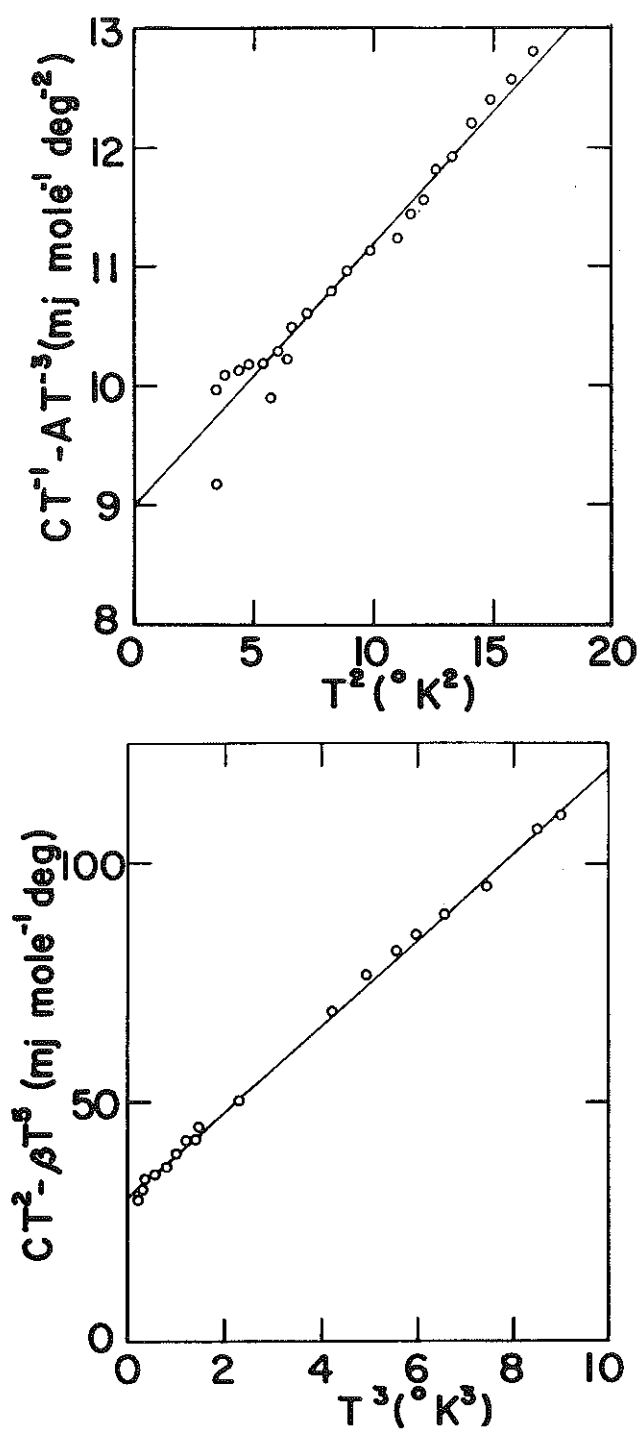


Fig. 15 bis

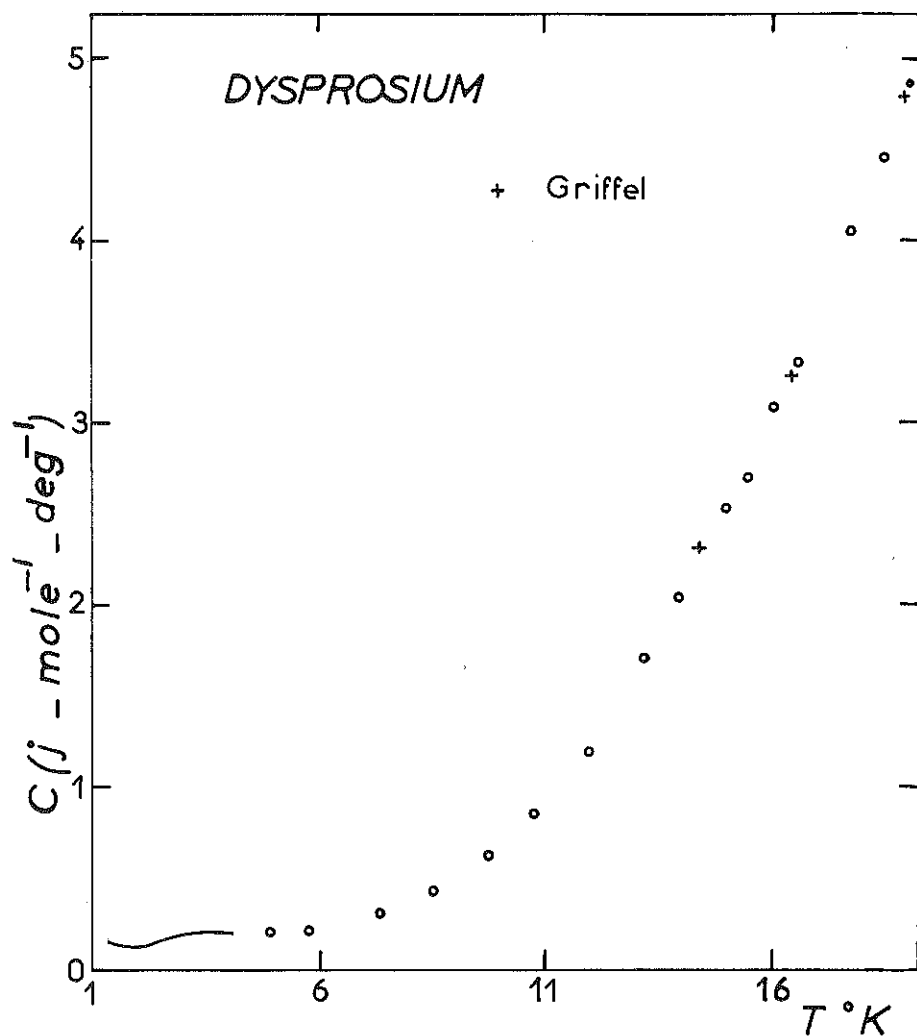


Fig. 16

Nous avons d'autre part mesuré la chaleur spécifique de l'échantillon numéro 1 entre 4 et 20° K (fig. 16). Pour cela, nous avons étalonné notre résistance de carbone entre 1 et 4° K et entre 14 et 20° K à l'aide d'un bain d'hydrogène liquide. Entre 4 et 14° K, nous avons interpolé. Cette méthode a été testée par Bougart⁽³⁸⁾, qui montre qu'elle donne des résultats corrects à 3 % près. A haute température, entre 14 et 20° K, nos résultats recourent ceux de Griffel⁽³⁹⁾ à moins de 1 % près.

Nos résultats entre 0,5 et 4,2° K sur l'échantillon 3 sont parfaitement représentés par la loi :

$$C = AT^{-2} + \gamma T + \beta T^3$$

où

$$A = 30 \pm 2 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg.}$$

$$\gamma = 9,0 \pm 0,3 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg}^{-2},$$

$$\beta = 0,22 \pm 0,02 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg}^{-4}.$$

Notre valeur expérimentale de γ est en bon accord avec celles trouvées par Parks et Guenther, respectivement 9,2 et 9,5 mJ.mole⁻¹.deg⁻².

La valeur de β conduit à une valeur de $\theta_D(0)$, température de Debye au voisinage du zéro absolu, de $207 \pm 7^\circ \text{K}$. On peut également définir une température de Debye en partant de l'entropie du réseau à la température ambiante : Griffel⁽³⁹⁾ et coll ont trouvé 158°K pour le dysprosium. Si l'on adopte ces valeurs pour $\theta_D(0)$ et $\theta_D(\infty)$, le rapport $\frac{\theta_D(0)}{\theta_D(\infty)}$ est de $1,31 \pm 0,03$. Un tel écart est dû à la forme du spectre de phonons qui ne suit pas la loi de Debye. Il est d'ailleurs intéressant de constater que pour les trois autres métaux hexagonaux les mieux étudiés de ce point de vue, le cadmium⁽⁴⁰⁾, le magnésium⁽⁴¹⁾ et le zinc⁽⁴¹⁾, des valeurs du rapport $\frac{\theta_D(0)}{\theta_D(\infty)}$ du même ordre de grandeur ont été précisément trouvées.

Le dysprosium est ferromagnétique au-dessous de 105°K ⁽⁴²⁾. On doit donc s'attendre à un terme magnétique dans la chaleur spécifique. Nos résultats ne font apparaître aucune contribution magnétique au-dessous de $4,2^\circ \text{K}$. Partant de notre valeur de β pour estimer la contribution du réseau, Guenther d'une part, Parks d'autre part, ont dépouillé leurs résultats : ils trouvent un terme en $T^{3/2}$ qu'ils attribuent aux ondes de spin. Les coefficients de ce terme sont respectivement 9,7 et 27 mJ.mole⁻¹.deg^{-5/2}. Ils n'expliquent pas pourquoi le coefficient de ce terme peut varier dans de telles proportions.

Récemment, B.R. Cooper⁽⁴³⁾ a présenté une théorie sur la contribution magnétique des ondes de spin à la chaleur spécifique du dysprosium. Il trouve que cette contribution doit être exponentielle à basse température pour $kT \ll E_g$ et linéaire à haute température pour $kT \gg E_g$ par suite de la nature du spectre d'ondes de spin qui présente un seuil énergétique E_g pour les grandes longueurs d'onde. Entre 15 et 30°K , les résultats de Griffel pour la chaleur spécifique magnétique obtenus en soustrayant à la chaleur spécifique totale la chaleur spécifique du réseau avec $\theta_D = 158^\circ \text{K}$ et celle des électrons libres avec $\gamma = 10 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg}^{-2}$, suivent bien une loi linéaire.

Nous-mêmes avons comparé nos résultats expérimentaux sur l'échantillon 1 entre 4 et 20°K , complétés à plus haute température par ceux de Griffel, aux conclusions de cette théorie, mais en prenant pour θ_D la valeur de 207°K obtenue à partir des résultats sur l'échantillon 3.

Au-dessous de 8°K , l'anomalie centrée sur $3,5^\circ \text{K}$ ne permet pas d'utiliser les résultats expérimentaux. Entre 8 et 30°K , nous avons une variation exponentielle de la chaleur spécifique C_{mag} en fonction de $1/T$ (fig. 17). Si on extrapole cette loi vers les basses températures, on trouve $C_{mag} = 0,42 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg}^{-1}$ à 4°K , donc une chaleur spécifique magnétique négligeable, ce qui cadre bien avec nos résultats expérimentaux sur l'échantillon 3.

On déduit de ces résultats la valeur de $44,5^\circ \text{K}$ pour le seuil énergétique E_g/k . Cependant, avant d'aller plus loin, il semble indispensable de connaître avec précision la chaleur spécifique du dysprosium pur entre 4 et 15°K .

Les différentes valeurs trouvées pour A , tout en donnant le même ordre de grandeur diffèrent cependant de 25% . Pour calculer théoriquement la va-

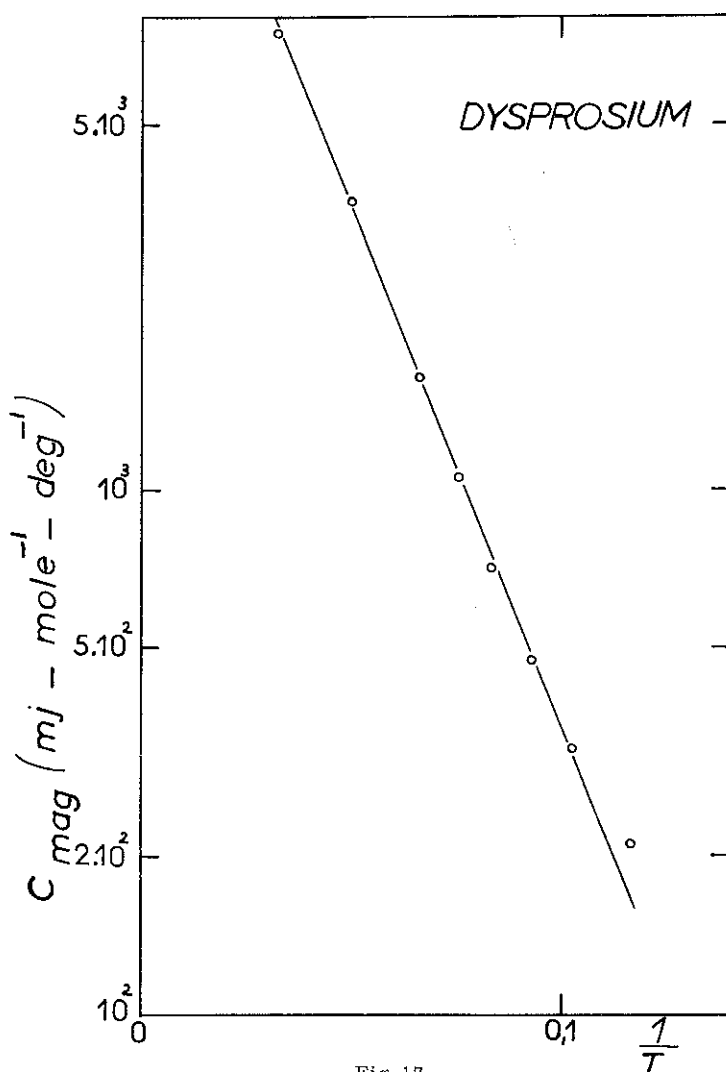


Fig. 17

leur de A, nous sommes partis des résultats obtenus sur le nitrate double de lanthane et de magnésium $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}^{(44)}$. Pour ce sel, $g_{\parallel} = 4,281$, $g_{\perp} = 8,923$ et $g = 4/3$. Comme $J = 15/2$

$$\left(\frac{A_{\text{mét}}}{A_{\text{sel}}}\right)_{\text{théo}} = \frac{4 g^2 J^2}{g_{\parallel}^2 + 2 g_{\perp}^2} = 2,27$$

En prenant $(A_{\text{sel}})_{\text{exp}} = 11,6 \text{ mJ} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{deg}$, pour le rapport $\left(\frac{A_{\text{mét}}}{A_{\text{sel}}}\right)$ nous trouvons 2,59 avec nos résultats, 2,27 avec ceux de Guenther et 1,73 avec ceux de Dash. Compte tenu de la dispersion des résultats expérimentaux, l'accord peut être considéré comme satisfaisant. Là encore, nous nous trouvons dans l'état de J_z maximum.

CHALEUR SPECIFIQUE DU DYSPROSIUM (ECHANTILLON 1 - P)
EN MILLIJOULES - MOLE⁻¹ - DEGRE⁻¹ (entre 1 et 4° K)

C _p	T en °K	C _p	T en °K	C _p	T en °K
166,7	1,259	138,4	1,727	187,6	2,857
158,3	1,292	136,8	1,740	188,3	2,888
155,7	1,314	137,2	1,758	190,8	2,922
173,1	1,352	135,9	1,785	194,7	2,958
157,0	1,330	135,0	1,824	195,7	2,998
155,3	1,341	135,9	1,864	197,7	3,038
153,0	1,351	136,7	1,910	198,9	3,086
149,6	1,361	137,3	1,963	203,5	3,137
153,0	1,370	137,7	1,986	204,1	3,188
154,1	1,381	138,0	2,003	205,2	3,240
153,6	1,394	137,0	2,031	207,6	3,302
150,6	1,405	141,5	2,048	203,8	3,319
151,0	1,417	141,2	2,073	204,8	3,334
150,7	1,430	142,2	2,101	207,2	3,350
147,2	1,441	144,0	2,128	207,2	3,323
148,6	1,453	143,8	2,159	204,8	3,346
149,2	1,468	145,6	2,192	207,2	3,375
146,0	1,486	150,4	2,268	207,4	3,413
143,3	1,499	153,6	2,308	206,1	3,451
146,4	1,514	156,1	2,357	205,1	3,486
144,5	1,534	159,6	2,417	211,9	3,531
139,9	1,555	166,0	2,494	208,4	3,580
141,8	1,575	168,3	2,530	206,3	3,629
141,6	1,598	170,3	2,566	205,3	3,682
141,0	1,627	171,4	2,611	206,4	3,742
138,2	1,655	176,2	2,665	204,4	3,858
135,1	1,692	183,5	2,772		
139,2	1,700	187,3	2,803		
138,8	1,714	183,9	2,825		

CHALEUR SPECIFIQUE DU DYSPROSIUM (ECHANTILLON 1 - P)
EN MILLIJOULES - MOLE⁻¹ DEGRE⁻¹ (entre 4 et 20° K)

C _p	T en °K
204,9	4,095
195,0	4,917
210,8	5,763
294,6	7,359
421,7	8,548
3073	16,027
3318	16,58
4048	17,70
4856	19,09
5484	19,90
612,7	9,72
845,3	10,7

C_p	T en °K
1195	11,94
1687	13,20
2030	13,95
2534	15,00
2710	15,48
4469	18,43

CHALEUR SPECIFIQUE DU DYSPROSIUM (ECHANTILLON 2 S)

EN MILLIJOULES - MOLE⁻¹ - DEGRE⁻¹

C_p	T en °K	C_p	T en °K
62,14	4,202	42,40	3,167
59,82	4,402	42,63	3,223
58,31	4,410	42,21	3,146
58,53	4,070	41,40	3,079
57,01	4,052	50,20	2,285
55,59	3,979	50,67	2,292
54,63	3,960	50,53	2,215
54,12	3,911	55,51	2,365
52,46	3,878	56,72	2,389
52,59	3,908	55,32	2,420
51,94	3,825	59,53	2,442
52,35	3,855	60,62	2,471
51,45	3,776	60,27	2,511
50,27	3,795	50,79	2,569
49,61	3,777	42,47	2,825
48,09	3,737	40,73	1,497
48,81	3,753	41,33	1,551
49,37	3,725	41,21	1,634
48,39	3,688	46,08	2,194
48,11	3,578	45,83	2,209
46,96	3,545	43,38	2,118
44,34	3,428	44,01	2,132
46,41	3,459	43,12	2,148
45,17	3,419	50,31	2,261
43,50	3,282	51,85	2,284
44,07	3,320		

CHALEUR SPECIFIQUE DU DYSPROSIUM (ECHANTILLON 3 - J-M)

EN MILLIJOULES - MOLE⁻¹ - DEGRE⁻¹

C_p	T en °K	C_p	T en °K	C_p	T en °K
71,58	0,698	84,92	0,585	29,16	2,307
52,01	0,819	71,27	0,657	29,83	2,360
50,41	0,836	49,92	0,788	29,58	2,420
48,99	0,856	69,27	0,699	29,91	2,466
45,02	0,894	60,41	0,757	30,67	2,541

C _p	T en °K	C _p	T en °K	C _p	T en °K
42,55	0,942	51,26	0,827	31,86	2,624
40,06	0,983	42,55	0,929	28,84	2,398
37,10	1,063	34,86	1,102	30,37	2,445
81,75	0,603	27,81	1,612	31,39	2,542
69,00	0,673	27,54	1,709	32,77	2,697
50,95	0,803	27,41	1,816	33,84	2,784
50,27	0,833	27,71	1,864	34,72	2,877
46,82	0,872	27,61	1,950	35,96	2,990
44,01	0,920	28,16	2,043	37,84	3,122
46,56	0,891	29,70	1,510	39,18	3,250
43,05	0,912	28,27	1,594	40,10	3,317
42,94	0,927	27,86	1,707	41,32	3,392
42,49	0,944	27,69	1,767	42,52	3,474
42,34	0,976	26,90	1,849	44,48	3,557
42,30	0,959	27,27	1,950	45,67	3,649
39,18	1,004	28,07	2,080	47,90	3,755
36,98	1,081	28,33	2,172	49,91	3,866
34,95	1,140	28,68	2,213	51,77	3,970
29,94	1,306	29,17	2,257	54,08	4,081

IV - HOLMIUM

L'échantillon d'holmium dont on a mesuré la chaleur spécifique entre 1,3 et 4,2° K nous a été fourni par Johnsson-Matthey. Il pesait 10,249 grammes (0,0624 mole pour A = 164,94). Aucune analyse particulière n'a été faite. Au point de vue pureté, il a les caractéristiques générales des échantillons Johnsson-Matthey.

Gordon⁽⁴⁵⁾ d'abord, O. V. Lounasmaa⁽⁴⁶⁾ ensuite, ont mesuré aussi la chaleur spécifique de l'holmium, le premier entre 0,95 et 14° K, le second entre 0,38 et 4,2° K. A moins de 3 % près, nos résultats correspondent aux leurs dans la gamme de température où ils se recoupent.

Il a été possible de traduire nos résultats expérimentaux entre 1 et 4° K par une expression de la forme :

$$C = C_h + \gamma T + \beta T^3$$

$$\text{où } C_h/R = \left(\frac{\frac{\Delta}{2kT}}{\text{sh } \frac{\Delta}{2kT}} \right)^2 - \left(\frac{\frac{2I+1}{2} \frac{\Delta}{kT}}{\text{sh } \frac{(2I+1)}{2} \frac{\Delta}{kT}} \right)^2 \quad \text{avec } \Delta = g_I \mu_N H_{\text{eff}}$$

représente la chaleur spécifique hyperfine. Il n'est pas possible dans le cas de l'holmium d'utiliser l'expression limite en A/T², car à 4° K, elle est déjà erronée de 2 % et à 1,4° K de 15 %. La figure 18 montre l'accord entre les points expérimentaux et la courbe théorique. Les valeurs des différents coefficients sont :

$$\frac{\Delta}{k} = 0,302 \pm 0,001^\circ \text{ K},$$

ce qui donne pour A la valeur A = 3,93 ± 0,03 joule.mole⁻¹.deg.

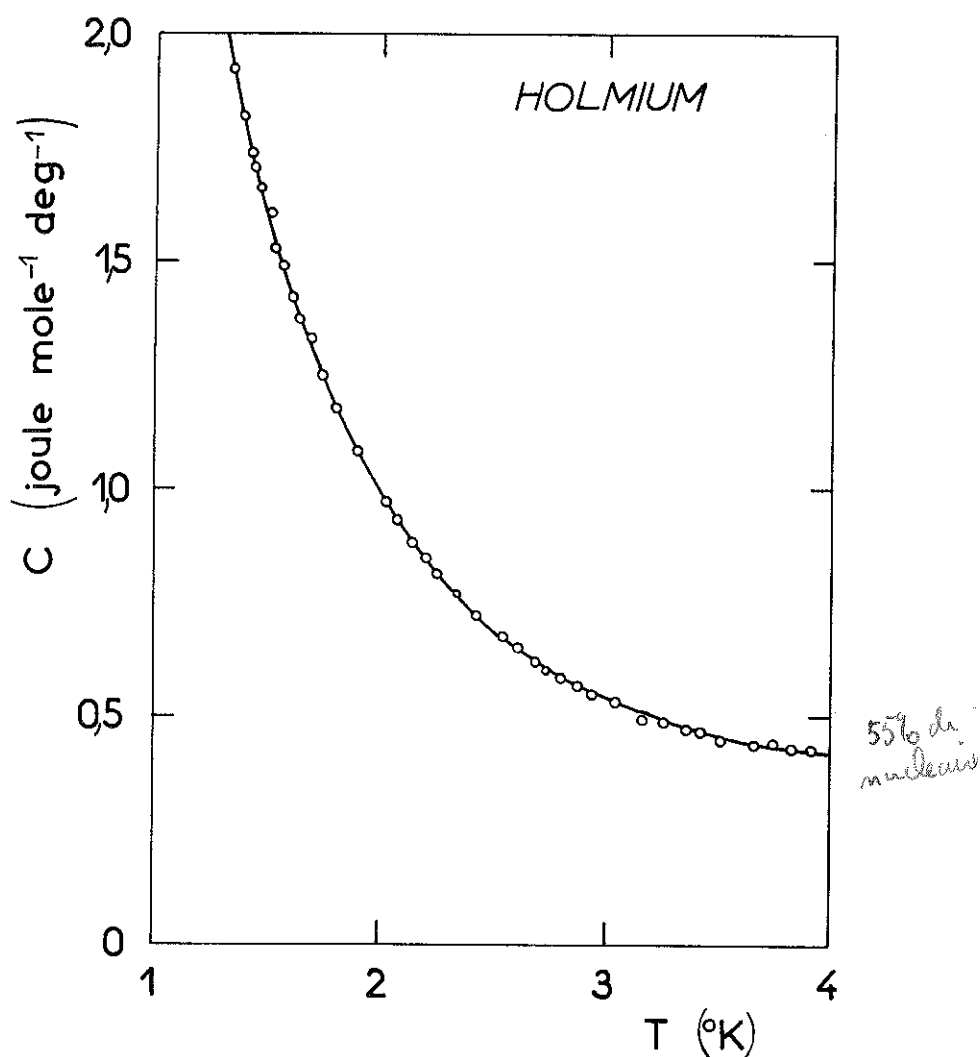


Fig. 18

$$\gamma = 26 \pm 5 \text{ mJ. mole}^{-1} \cdot \text{deg}^{-2},$$

$$\beta = 1,3 \pm 0,3 \text{ mJ. mole}^{-1} \cdot \text{deg}^{-3}.$$

L'holmium étant ferromagnétique au-dessous de 19° K⁽⁴⁷⁾, on doit trouver un terme représentant la contribution des ondes de spin à la chaleur spécifique. Les résultats inclinent à penser qu'il est en T^3 à moins qu'il ne soit de nature exponentielle. Lounasmaa, pour sa part, est arrivé à une loi en T^3 en analysant les résultats de Gordon au-dessus de 4° K et en tenant compte des conclusions théoriques de Kaplan⁽⁴⁸⁾. Partant pratiquement des mêmes résultats que nous, il a trouvé l'expression suivante pour la chaleur spécifique :

$$C \text{ en mJ. mole}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1} = C_0 + 2,26 T^3 + 10 T$$

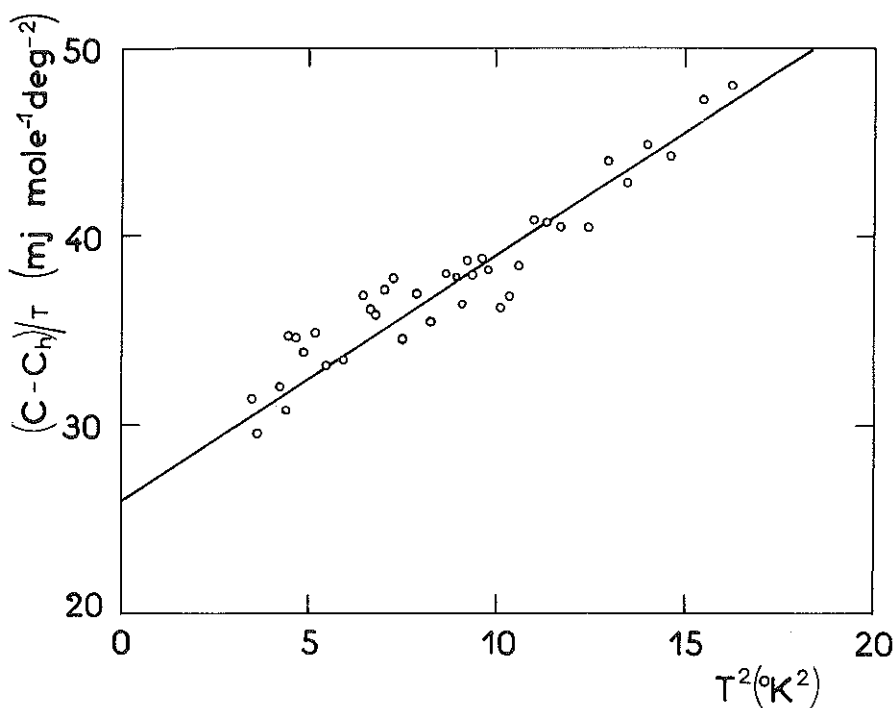


Fig. 19

La divergence très importante qui existe entre nos valeurs pour γ et θ_0 et les siennes s'explique pour une part par le fait que la chaleur spécifique hyperfine est prépondérante, 98 % de la chaleur spécifique totale à 1,4° K, 55 % encore à 4° K. Dans ces conditions, la précision sur Δ est excellente, mais très mauvaise sur γ et θ_0 (fig. 19). Des écarts plus importants sur les différents résultats expérimentaux entre 3 et 4° K (5 à 6 %) rendent encore la décomposition plus aléatoire. Lounasmaa tente d'expliquer ces écarts par des différences dans la chaleur spécifique magnétique, qui dépendrait de la vitesse à laquelle l'échantillon est refroidi dans la zone de transition magnétique. Il se pourrait plus simplement, que là encore, il y ait des anomalies dues à la présence d'impuretés. Quoiqu'il en soit, des mesures calorifiques et magnétiques entre 2 et 15° K sont indispensables pour clarifier ce problème.

Par contre, les résultats obtenus pour la chaleur spécifique hyperfine sont très cohérents car l'erreur que l'on peut introduire par une mauvaise estimation de γ et de θ_0 est minime. Lounasmaa trouve 0,306° K pour Δ/k , Gordon 0,309° K et nous-mêmes 0,302° K.

Pour calculer A, nous sommes partis d'un sel dilué dans La Cl_3 et avons appliqué la formule :

$$\left(\frac{A_{\text{mét}}}{A_{\text{sel}}}\right)_{\text{théo}} = \frac{4 g^2 J^2}{g_{\parallel}^2 + 2 g_{\perp}^2}$$

$J = 8$ pour le métal si l'on suppose le champ moléculaire suffisamment important. Pour le sel, $g_{\parallel} = 16,01$, $g_{\perp} \simeq 0$ et $g = 5/4$.

D'où :

$$\left(\frac{A_{\text{mét}}}{A_{\text{sel}}}\right)_{\text{théo}} = 1,56$$

Le rapport expérimental ($A_{\text{mét}}/A_{\text{sel}}$) est de $\frac{3,93}{2,56} = 1,52$

De la valeur de A , on peut déduire la valeur du champ effectif s'exerçant au niveau du noyau, H_{eff} :

$$H_{\text{eff}} = 4,74.10^7 \left[\frac{CT^2}{R} \sum_j f_j \left(\frac{I_j + 1}{I_j} \right) \left(\frac{\mu_j}{\mu_B} \right)^2 \right]^{1/2}$$

$H_{\text{eff}} = 9,01.10^6$ Oersteds, valeur que l'on peut comparer avec celle calculée par Hondo⁽⁴⁹⁾ : $9,0.10^6$ Oersteds.

CHALEUR SPECIFIQUE DE L'HOLMIUM EN mJ-MOLE⁻¹ DEGRE⁻¹

C_p	T en °K	C_p	T en °K	C_p	T en °K
1821	1,389	915,6	2,106	525,7	3,066
1826	1,401	884,5	2,148	521,3	3,099
1738	1,417	853,0	2,196	511,6	3,135
1737	1,432	817,6	2,257	497,2	3,175
1711	1,448	771,1	2,334	491,2	3,217
1666	1,466	724,8	2,427	487,8	3,263
1603	1,487	683,7	2,540	487,8	3,311
1605	1,510	668,7	2,572	478,6	3,363
1528	1,534	654,2	2,606	470,2	3,418
1488	1,563	643,7	2,646	455,2	3,519
1419	1,600	629,9	2,690	459,4	3,586
1375	1,636	603,5	2,739	446,7	3,657
1332	1,680	594,0	2,794	445,7	3,738
1251	1,739	571,1	2,856	434,1	3,827
1180	1,807	558,9	2,930	438,6	3,924
1082	1,895	545,7	2,980	433,5	4,035
967,3	2,031	534,2	3,009		
935,5	2,067	534,7	3,037		

V ERBIUM

L'échantillon dont on a mesuré la chaleur spécifique entre 0,5 et 4,2° K nous a été fourni par le professeur F.H. Spedding, Iowa State College. USA. Il pesait 4,588 grammes (0,02743 mole pour une masse atomique A de 167,2). Aucune analyse n'a été faite sur cet échantillon.

Les résultats de nos mesures sont portés sur la figure 20. Par suite de la très faible quantité d'erbium à notre disposition et de la forme d'éclat qu'avait notre échantillon, nos résultats sont imprécis : on peut en tirer les valeurs suivantes pour A , coefficient du terme en T^{-2} et pour γ :

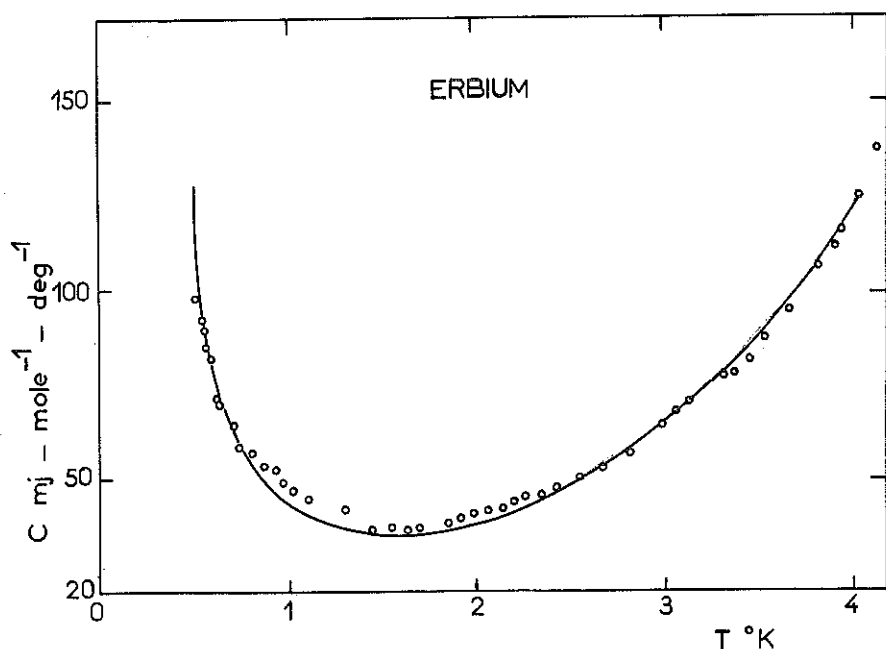


Fig. 20

$$A = 30 \pm 5 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg.}$$

$$\gamma = 13,1 \pm 0,5 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg}^{-2}.$$

L'erbium étant ferromagnétique au-dessous de $20^\circ \text{K}^{(50)}$, nous devons trouver dans la chaleur spécifique de l'erbium une contribution due aux ondes de spin. Pour la séparer de la contribution du réseau, nous avons supposé que la température de Debye θ_D variait comme $\rho^{-1/2}$ (ρ étant la masse spécifique du métal de terres rares considéré) dans la série des métaux de terres rares. Partant de la température de Debye la mieux connue, celle du dysprosium, $\theta_D = 207^\circ \text{K}$ on trouve pour température de Debye de l'erbium 201°K et pour chaleur spécifique du réseau :

$$C_{\text{res}} = \beta T^3 = 0,24.T^3 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg}^{-1}.$$

On déduit alors des résultats expérimentaux une chaleur spécifique magnétique qui, comme pour le dysprosium, varie d'une manière exponentielle avec la valeur de $14,28^\circ \text{K}$ pour le seuil énergétique E_g/k . $\left[C_{\text{mag}} = 1,780 \exp \left(-\frac{14,28}{T} \right) \text{ Joule.mole}^{-1}.\text{deg}^{-1} \right]$. Ce résultat confirme la théorie de B.R. Cooper⁽⁴³⁾. La figure 20 montre l'accord entre les résultats expérimentaux et le dépouillement réalisé.

Pour calculer A , nous sommes partis de Ca F_2 qui a une structure cubique. Le fondamental pour le sel est constitué par le mélange d'états

$$0,582 \left| \frac{15}{2} \right\rangle + 0,33 \left| \frac{7}{2} \right\rangle + 0,719 \left| -\frac{1}{2} \right\rangle + 0,191 \left| -\frac{9}{2} \right\rangle$$

et l'état de Kramers conjugué. On en déduit $g_{\parallel} = g_{\perp} = 6$ et les valeurs expérimentales sont : 7,76 et 6,253.

Pour le métal, l'état de base peut être celui pour lequel J_z vaut $\frac{11}{2}$, $\frac{13}{2}$ ou $\frac{15}{2}$ suivant la valeur de βH par rapport à $0,21\Delta$ et $0,61\Delta$. On trouve dans les trois cas les valeurs suivantes pour le rapport théorique de la chaleur spécifique du métal à celle du sel :

$$\frac{C_{\text{mét}}(11/2)}{C_{\text{sel}}} = \frac{121}{75} = 1,61 \quad \frac{C_{\text{mét}}(13/2)}{C_{\text{sel}}} = \frac{169}{75} = 2,26 \quad \frac{C_{\text{mét}}(15/2)}{C_{\text{sel}}} = \frac{225}{75} = 3$$

Le rapport expérimental est de $\frac{30}{8,5} = 3,5 \pm 0,5$. Là encore, l'état de base est l'état de J_z maximum.

CHALEUR SPECIFIQUE DE L'ERBIUM EN mJ. MOLE⁻¹. DEG⁻¹.

T en °K	C _p	T en °K	C _p	T en °K	C _p
1,500	36,09	1,439	35,68	3,349	78,48
1,615	36,22	1,493	35,82	3,408	80,54
1,628	36,00	1,526	36,01	3,293	76,83
1,656	37,11	1,519	35,95	3,084	68,23
1,672	36,70	1,546	35,92	2,970	64,16
1,684	37,17	1,693	36,33	3,037	66,15
1,702	36,20	1,857	37,69	3,094	68,92
1,705	37,23	1,883	38,40	2,197	43,64
1,737	36,59	1,906	38,89	2,247	44,34
1,763	36,73	1,922	38,85	2,327	45,38
1,786	37,75	1,939	39,69	2,410	47,66
1,829	37,20	1,949	39,83	2,536	50,03
1,840	37,93	1,978	40,04	2,661	53,00
1,863	38,10	2,010	40,03	2,791	56,31
1,981	39,91	2,044	40,99	2,127	41,36
2,013	39,77	4,009	122,3	2,167	42,33
2,093	42,23	4,032	124,6	2,216	42,88
2,134	41,48	3,902	111,8	2,343	45,81
2,238	44,47	3,923	115,7	2,412	47,75
2,759	56,74	3,810	106,5	2,426	47,67
2,930	61,89	3,837	107,9	2,501	49,65
3,004	65,04	3,656	94,50	2,597	52,06
3,068	67,81	3,672	95,25	2,682	54,34
3,093	67,30	3,526	87,17	2,825	58,70
3,115	67,83	3,538	87,88	1,296	41,00
3,403	80,28	3,435	81,45	1,323	41,75
3,447	81,50	3,461	82,44	1,202	44,90
1,440	35,76	3,499	84,68	1,101	43,77
				1,039	47,37

CHALEUR SPECIFIQUE DE L'ERBIUM EN mJ.MOLE⁻¹.DEG⁻¹.
(Suite)

T en °K	C _p
1,022	46,27
1,000	49,47
0,972	48,49
0,919	51,17
0,864	52,65
0,842	53,11
0,823	53,75
0,790	56,29
0,815	55,70
0,799	55,88
0,783	59,03
0,859	52,41
0,818	56,74
0,785	55,30
0,763	55,22
0,768	58,89
0,739	58,42
0,724	57,12
0,702	63,11
0,697	62,24
0,632	68,86
0,607	70,41
0,587	80,38
0,578	81,89
0,569	84,95
0,565	86,22
0,558	83,87
0,549	90,56
0,540	87,68
0,533	90,44
0,512	95,44
0,499	96,35

VI - THULIUM

L'échantillon de thulium, dont nous avons mesuré la chaleur spécifique entre 0,5 et 4,2° K, nous a été fourni par Johnsson-Matthey avec l'analyse suivante : Al (20 ppm), Ca (2 ppm), Cu (10 ppm), Fe (50 ppm), Mg (1 ppm), Si (8 ppm) et Ag (30 ppm). Il contient moins de 0,1 % de terres rares autres que le thulium. Son poids est de 10,445 grammes (0,06166 mole pour un poids atomique A de 194,4).

Les résultats de nos mesures sont portés sur la figure 21. La courbe en trait plein a pour équation :

$$C = AT^{-2} + \gamma T + \beta T^3$$

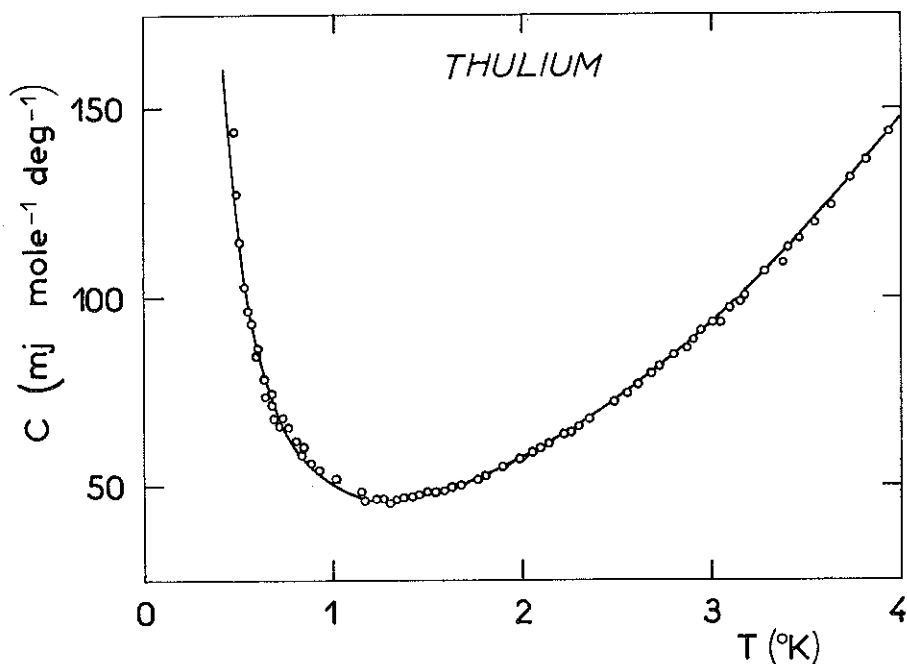


Fig. 21

où

$$A = 27 \pm 3 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg}.$$

$$\gamma = 21,5 \pm 0,3 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg}^{-2}.$$

$$\beta = 0,95 \pm 0,02 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg}^{-4}.$$

On peut, tout d'abord, remarquer dans ces résultats la valeur élevée de la chaleur spécifique électronique qui est de l'ordre de grandeur de celles trouvées pour le praséodyme et l'holmium, et deux fois plus forte que celle du lanthane. Rien, pour le moment, ne permet d'expliquer ces résultats.

Le thulium étant ferromagnétique au-dessous de 22°K ⁽⁵²⁾, il doit apparaître dans la chaleur spécifique une contribution des ondes de spin : les résultats expérimentaux excluent un terme en $T^{3/2}$. La contribution magnétique est peut-être en T^3 , ou exponentielle à cause de la forte anisotropie cristalline.

Si l'on considère que le terme en T^3 n'est dû qu'à la chaleur spécifique du réseau, on en tire une température de Debye de 127°K . Cette valeur est beaucoup trop petite (θ_D pour le dysprosium vaut 207°K) : une partie du terme en T^3 doit être attribuée aux ondes de spin. Malheureusement, en l'absence d'autres informations, la séparation est impossible. Jennings⁽⁵³⁾ était arrivé à la même conclusion en utilisant les résultats de ces mesures sur le thulium entre 15 et 360°K : il a estimé la chaleur spécifique magnétique en utilisant les résultats obtenus sur le lanthane pour soustraire la contribution des phonons et celle des électrons de conduction et a trouvé une loi en T^3 entre 14 et 21°K . Il n'a pu faire cette décomposition qu'en faisant une hypothèse, peut-être inexacte, sur la contribution des phonons à la chaleur spécifique.

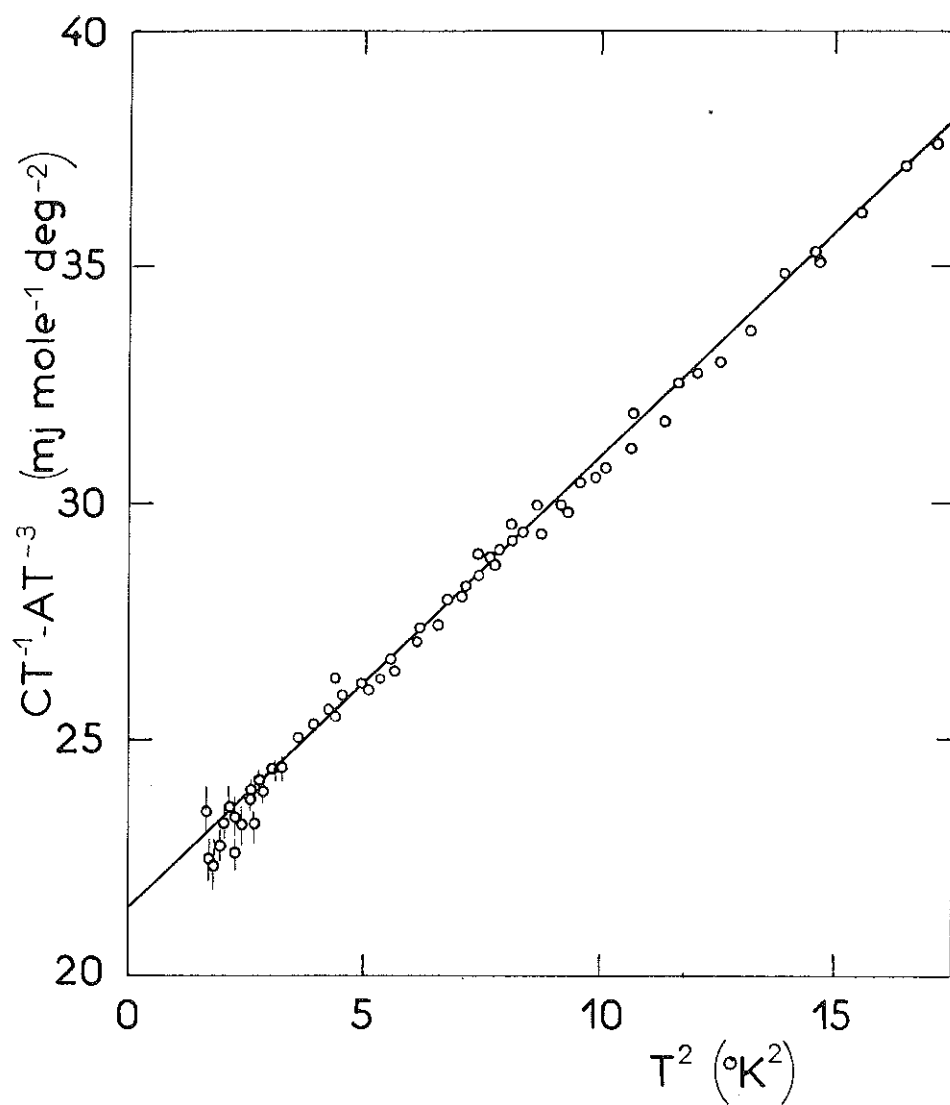


Fig. 22

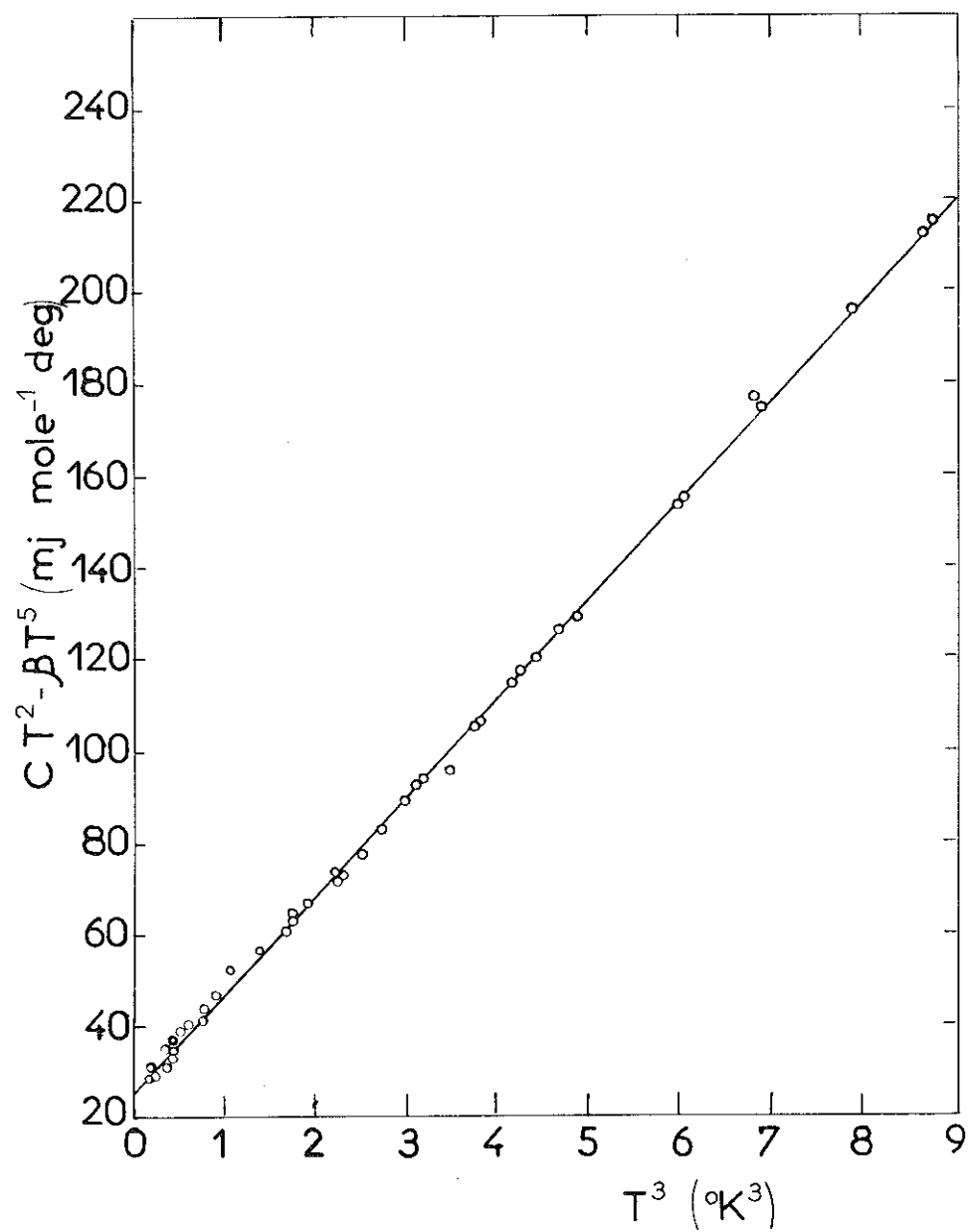


Fig. 23

CHALEUR SPECIFIQUE DU THULIUM EN MILLIJOULES MOLE⁻¹ DEG.⁻¹
(entre 1 et 4° K)

C _p	T en °K	C _p	T en °K	C _p	T en °K
64,00	2,255	67,68	2,377	51,70	1,765
67,86	2,358	71,30	2,468	49,02	1,636
72,30	2,483	76,68	2,596	46,59	1,282
74,11	2,551	79,33	2,676	46,31	1,290
76,77	2,606	82,32	2,719	45,22	1,308
78,46	2,661	83,29	2,760	45,07	1,344
81,22	2,722	84,83	2,803	45,58	1,387
83,57	2,789	87,62	2,849	46,45	1,426
86,90	2,862	88,37	2,900	46,92	1,460
91,37	2,943	89,95	2,958	47,08	1,500
93,51	3,040	93,17	3,023	47,44	1,547
98,93	3,147	97,06	3,096	48,48	1,601
106,9	3,272	100,3	3,177	49,90	1,664
113,2	3,409	104,4	3,267	49,01	1,612
119,9	3,594	109,2	3,368	49,82	1,688
136,7	3,820	115,8	3,469	52,36	1,809
157,3	4,139	119,2	3,546	58,97	2,060
55,0	1,898	124,1	3,632	61,48	2,106
57,16	1,984	132,0	3,727	59,62	2,098
58,96	2,051	136,4	3,824	45,92	1,419
61,13	2,125	144,0	3,938	47,07	1,454
63,55	2,218	152,6	4,062	45,44	1,503
65,52	2,295	162,5	4,198	47,28	1,555

CHALEUR SPECIFIQUE DU THULIUM EN MILLIJOULES MOLE⁻¹ DEGRE⁻¹
(Au-dessous de 1° K)

C _p	T en °K	C _p	T en °K
132,1	0,485	66,61	0,719
114,8	0,502	65,62	0,757
93,14	0,570	86,84	0,601
73,73	0,655	78,50	0,638
127,1	0,491	74,62	0,672
92,36	0,555	69,93	0,697
75,05	0,638	67,99	0,720
66,58	0,711	65,75	0,746
91,82	0,573	63,78	0,773
71,51	0,669	63,53	0,777
96,21	0,554	58,52	0,848
67,95	0,694	55,91	0,884
144,6	0,476	58,76	0,832
102,7	0,539	54,09	0,938
84,10	0,593	51,99	1,013
73,47	0,651	48,47	1,094
65,84	0,716	45,78	1,167
93,32	0,562	47,36	1,184
67,79	0,726	44,28	1,300
65,11	0,761	48,69	1,155
61,79	0,802	46,56	1,229

VII - YTTERBIUM

Nous avons mesuré la chaleur spécifique de deux échantillons d'ytterbium entre 1,3 et 4,2° K. Ces échantillons nous ont été fournis par Johnsson-Matthey.

L'analyse qualitative du premier échantillon par spectre d'arc nous a donné les résultats suivants :

Impuretés principales : La (100 ppm) Ni (200 ppm).

Impuretés secondaires : Tn (≤ 50 ppm), Ca (≤ 20 ppm), Al (≤ 15 ppm).

Traces (entre 1 et 10 ppm) : Lu, Se, Gd, Cu, Ag, Mn, Fe, Rh.

Une analyse métallographique a montré que cet échantillon contenait des inclusions d'oxyde, comme on peut le voir sur la figure 24. Il pesait 10,025 grammes (0,05793 mole pour A = 173,04).

Aucune analyse n'a été faite sur l'échantillon numéro 2. Celui-ci a été préparé par Johnsson-Matthey en tenant compte des résultats de nos premières mesures, c'est-à-dire en cherchant à éliminer tout particulièrement l'oxyde d'ytterbium et à un moindre degré le nickel (poids : 10,506 grs, 0,06071 mole pour A = 173,04).

Les résultats de nos mesures sont portés sur la figure 25, les points les plus hauts correspondant à l'échantillon numéro 1. Nous avons porté sur la même figure les résultats de Lounasmaa⁽⁵⁴⁾ entre 0,4 et 4,2° K représentés par la courbe d'équation :

$$C \text{ en mJ.mole}^{-1}.\text{deg}^{-1} = 1,180 T^3 + 2,90 T + 0,012 T^{-2}$$

Les résultats de Lounasmaa sont en accord avec les propriétés de l'ytterbium. Contrairement aux autres métaux de terres rares, l'ytterbium a sa couche 4 f pleine et n'a que deux électrons de conduction. Il est donc non magnétique, ce qui entraîne une chaleur spécifique magnétique nulle et une chaleur spécifique hyperfine faible. N'ayant que deux électrons dans la bande de conduction, il doit avoir une chaleur spécifique électronique plus petite que celle des autres métaux de terres rares. Cependant, des réserves ont été faites sur un comportement aussi idéal de l'ytterbium. Lock⁽²⁵⁾, qui a mesuré sa susceptibilité, a trouvé qu'il avait un comportement paramagnétique avec une susceptibilité.

$$\chi = 0,41 \pm 0,01.10^{-6} \text{ uem.g}^{-1}$$

Il a tenté d'expliquer ce résultat en supposant qu'un atome sur 260 a dans le métal 13 électrons dans la couche 4 f et trois électrons de conduction.

La comparaison de nos résultats avec ceux de Lounasmaa montrent qu'en plus d'une anomalie λ centrée autour de 2,2° K, il faut considérer dans la chaleur spécifique de nos deux échantillons une autre contribution d'origine inconnue, qui fait remarquable, est linéaire en T ($C_{inc} = 16 T \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg}^{-1}$).

L'anomalie λ paraît être due à la présence d'oxyde d'ytterbium trivalent Yb_2O_3 dont la température de transition⁽⁵⁵⁾ antiferromagnétique ou température de Néel se situe à 2,1° K. Nos mesures magnétiques confirment cette hypothèse et montrent vers 1,8° K-2° K une transition très nette sur l'échantillon 1 (fig. 26).



YTTERBIUM, Echantillon N° I Grossissement = 150

Fig. 24

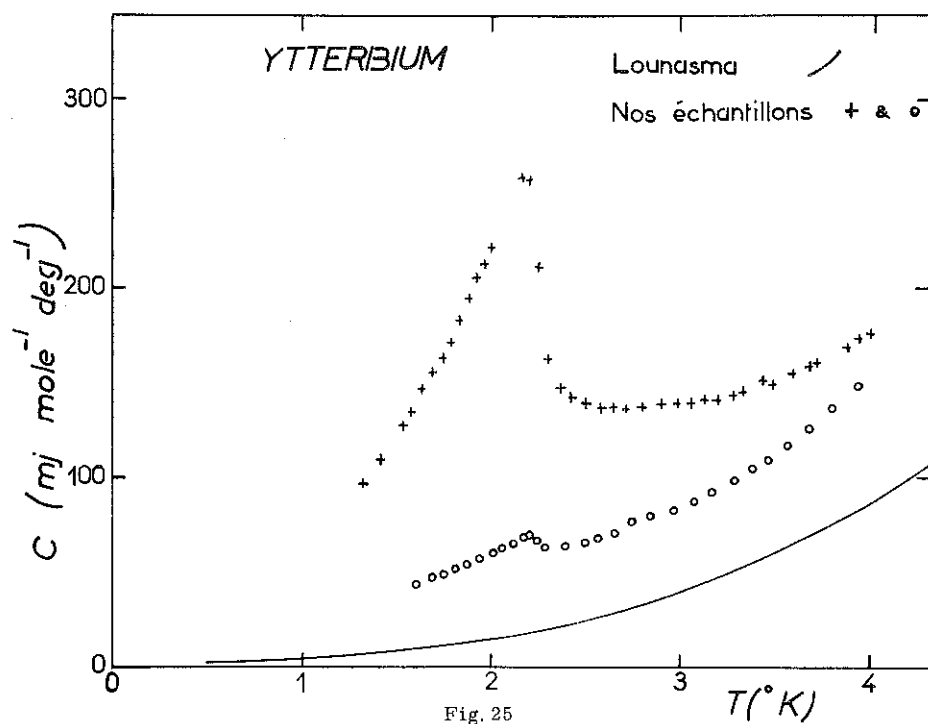


Fig. 25

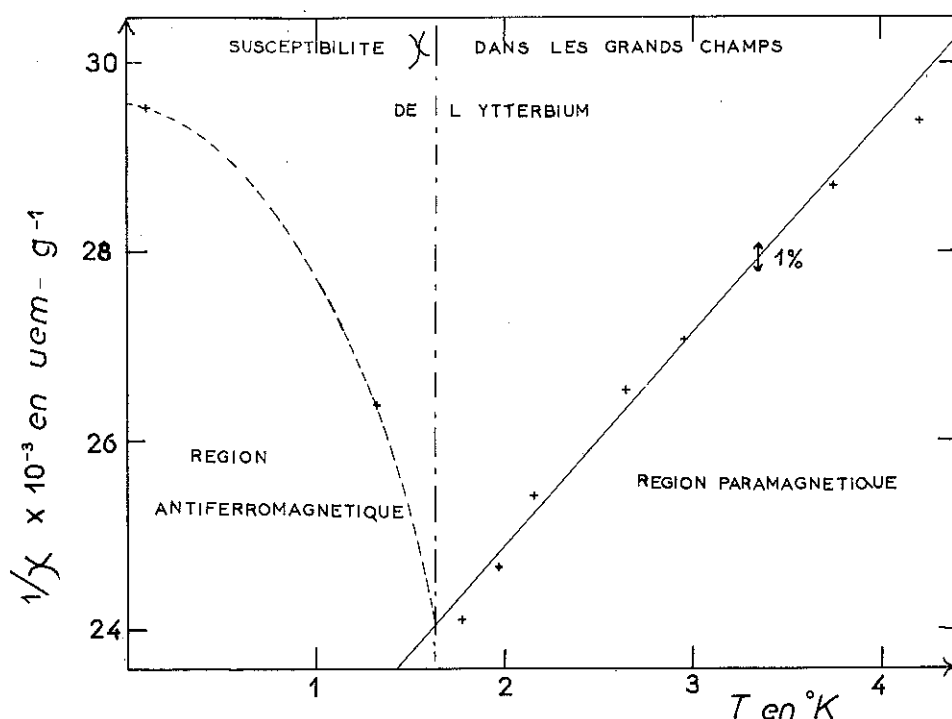


Fig. 26

Si nous admettons qu'entre nos échantillons 1 et 2 de même provenance, il n'y a qu'une différence de pourcentage en oxyde (ce qui est rendu plausible par le fait que vers 4° K, les deux courbes tendent l'une vers l'autre), on peut par soustraction des entropies S_1 et S_2 associées aux deux courbes obtenir l'entropie due à la présence d'oxyde. Dans cette hypothèse, $\Delta S = S_1 - S_2$ doit être égal à la variation d'entropie magnétique associée à la transition ordre-désordre des ions Yb^{3+} , soit $\Delta S = R c \log 8$ si c est la concentration atomique d'ions Yb^{3+} . Sachant que $\Delta S = 145 \pm 15 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg}^{-2}$, on en déduit un excès d'oxyde dans l'échantillon 1 sur l'échantillon 2 de $0,84 \pm 0,08 \%$. Notons qu'alors à haute température, cet excès d'oxyde doit donner une augmentation de la constante de Curie $\Delta C = C_1 - C_2$ de $126.10^{-6} \text{ uem.g}^{-1}$, en bon accord avec nos mesures magnétiques entre 20 et 77° K sur nos deux échantillons :

$$\chi_1 = \frac{10^{-3}}{2,24 (T + 9,64)} \quad \chi_2 = \frac{10^{-3}}{3,22 (T + 38,5)}$$

d'où :

$$C_1 = 446.10^{-6} \text{ uem.g}^{-1} \text{ et } C_2 = 311.10^{-6} \text{ uem.g}^{-1}$$

$$\Delta C = 135.10^{-6} \text{ uem.g}^{-1}$$

Si toutes les impuretés étaient de l'oxyde d'ytterbium trivalent, il devrait y en avoir dans l'échantillon 2 $0,84,311/126 = 2,1\%$, ce qui n'est manifestement pas le cas si l'on regarde l'amplitude des pics à la température de Néel. Il y a donc d'autres impuretés magnétiques (Nickel ?) et ceci explique d'ailleurs la différence des températures de Curie antiferromagnétiques, 9,64 et 38,5 respectivement pour l'échantillon 1 et l'échantillon 2. Lock, pour sa part, avait trouvé $C = 56,10^{-6} \text{uem.g}^{-1}$. Il avait donc un échantillon magnétiquement plus pur, ce qui s'explique puisque, nos échantillons n'étant pas destinés à des mesures magnétiques, aucune précaution particulière n'avait été prise lors de leur préparation.

CHALEUR SPECIFIQUE DE L'YTTERBIUM EN MJ-MOLE⁻¹ - DEG⁻¹
(ECHANTILLON 1)

C _p	T en °K	C _p	T en °K	C _p	T en °K
97,3	1,321	257,1	2,208	140,9	3,138
109,3	1,408	211,4	2,252	140,8	3,169
116,6	1,440	162,2	2,305	140,9	3,203
127,8	1,528	147,8	2,362	141,9	3,242
130,5	1,553	142,0	2,427	143,7	3,287
134,3	1,577	139,2	2,501	145,3	3,340
137,0	1,600	141,1	2,439	144,6	3,395
146,9	1,626	140,1	2,476	151,3	3,449
155,7	1,684	138,7	2,524	150,0	3,504
161,2	1,716	136,4	2,585	153,3	3,555
162,8	1,747	137,3	2,649	155,3	3,604
171,8	1,790	136,2	2,719	157,2	3,647
183,1	1,834	137,0	2,804	158,4	3,689
194,2	1,884	138,1	2,902	160,2	3,733
205,6	1,929	138,1	2,991	168,2	3,890
212,6	1,966	138,6	3,025	173,6	3,954
221,5	2,003	139,5	3,063	176,0	4,016
258,5	2,167	140,0	3,101	181,3	4,082

CHALEUR SPECIFIQUE DE L'YTTERBIUM EN MJ-MOLE⁻¹ - DEG⁻¹
(ECHANTILLON 2)

C _p	T en °K	C _p	T en °K
43,04	1,604	63,76	2,397
46,29	1,682	65,90	2,498
48,55	1,744	67,60	2,570
51,25	1,815	71,05	2,655
53,77	1,874	76,80	2,747
56,61	1,945	79,65	2,848
59,54	2,010	82,87	2,963
62,06	2,058	87,77	3,079
64,33	2,114	92,57	3,174
67,82	2,175	98,31	3,285
66,44	2,246	104,5	3,385

C_p	T en °K	C_p	T en °K
59,95	2,002	109,7	3,473
61,64	2,051	117,7	3,576
64,41	2,115	125,5	3,686
69,12	2,191	136,4	3,807
62,79	2,282	148,1	3,943

CONCLUSION

Nos mesures de chaleur spécifique à très basse température sur les métaux de terres rares ont permis de mettre en évidence pour la première fois l'anomalie de chaleur spécifique associée au couplage hyperfin dans le cas du samarium, de l'erbium, de l'holmium, du praséodyme et du thulium. L'accord entre la théorie de Dreyfus et nos résultats expérimentaux montre que, dans les corps que nous avons étudiés, les métaux de terres rares, par suite du champ moléculaire intense qui agit sur les spins électroniques, se trouvent dans l'état de J_z maximum. Il confirme que les propriétés de la couche 4 f dépendent peu de l'environnement.

Récemment, de nouvelles mesures ont complétés nos premiers résultats. Bleaney⁽⁷³⁾, à la suite de ces travaux, a calculé théoriquement les différentes constantes d'interaction en tenant compte du terme quadrupolaire, que Dreyfus avait négligé, et d'effets possibles du second ordre. L'accord entre résultats théoriques et expérimentaux est très satisfaisant, sauf dans le cas du praséodyme, ce qui s'explique puisqu'il reste paramagnétique jusqu'à très basse température (Tableau I).

Moins concluants sont les résultats obtenus pour la chaleur spécifique électronique γ . Les métaux de terres rares mettant trois électrons dans la bande de conduction, on doit s'attendre à trouver un γ très voisin de celui du lanthane, premier métal de la série. Si les résultats trouvés sur l'erbium, le dysprosium, le terbium et le samarium confirment une telle hypothèse, les valeurs pour le praséodyme, le néodyme, l'holmium et le thulium sont deux fois plus élevées que prévues. Rien, jusqu'à présent, ne permet d'expliquer un tel comportement.

Quant au terme magnétique, les résultats expérimentaux montrent qu'il est en T^3 , sauf pour le dysprosium et l'erbium où sa variation est exponentielle. Dans le cas des métaux de terres rares ferromagnétiques, il n'est pas possible d'interpréter ces résultats par la théorie des ondes de spin puisqu'elle prévoit une loi en $T^{3/2}$.

La séparation de la chaleur spécifique du réseau et de la chaleur magnétique n'est possible sans ambiguïté que dans le cas du dysprosium et de l'erbium. On trouve respectivement pour chaleur spécifique du réseau 0,22 et 0,24 T^3 mJ.mole⁻¹.deg⁻¹, ce qui conduit à des températures de Debye de 207° K pour le Dy et de 201° K pour l'Er. Ces valeurs pour θ_D sont bien supérieures à celles que l'on peut tirer des mesures de chaleur spécifique entre 15 et 300° K (respectivement 158 et 163° K) et, pour cette raison, étaient très discutées. Tout récemment, Lounasmaa⁽⁷²⁾ a mesuré la chaleur spéci-

TABLEAU I

Métal	Structure	T _N (°K)	T _C (°K)	γ en mJ mole ⁻¹ .deg ⁻²	A en mJ.mole ⁻¹ deg ⁻¹ exp (13)	C _{mag} + C _{ph} en mJ.mole ⁻¹ .deg ⁻¹	Ref
Pr	hcp	para ⁽²⁵⁾ (51) jusqu'à 0,1°K		22,4 ± 1 24,4	20 ± 1 37,5 21,1	(3 ± 0,09) T ³ 4,53. T ³	58 59 60
Nd	hcp	7		22,5	6,4	125,7. T ³	60
Sm	hcp	13,6 ⁽²⁵⁾ (62)		12,1	11 ± 2 8,56	0,90. T ³	61 29
Tb			239	9,05	233 238	0,58. T ³	63 64 65
Dy	hcp	178 ⁽⁶⁸⁾	90 ⁽⁶⁹⁾	9,0 9,2 9,5 ± 0,9	20 30 ± 2 22 26,4 ± 0,1	0,22 T ³ + 30,8. 10 ³ e ^{-$\frac{44,5}{T}$} 0,22 T ³ + 27 T ^{3/2} 0,22 T ³ + 9,7 T ^{3/2}	66 67 35 36
Ho	hcp	132 ⁽⁴⁷⁾	19	26 ± 5 10	3,93. 10 ³ 4,16. 10 ³ 4,46. 10 ³	1,3. T ³ 3,3. T ³ 2,26. T ³	61 45 46
Er	hcp	80 ⁽⁷¹⁾	20	13,1 ± 0,5	30 ± 5 22,5	0,24 T ³ + 1,78. 10 ³ e ^{-$\frac{14,28}{T}$}	58 70
Tm	hcp	60 ⁽⁵²⁾	22	21,5 ± 0,3	27 ± 3	0,95. T ³	58
Lu	non mag			11,27		0,21. T ³	72

TABLEAU 2

Métal	θ_D calculée	θ_D mesurée (15 - 300° K)
Lanthane	168° K	132° K
Samarium	190° K	150° K
Gadolinium	193° K	152° K
Terbium	201° K	158° K
Dysprosium	207° K ^(a)	158° K
Holmium	204° K	161° K
Erbium	201° K ^(a)	163° K
Thulium	212° K	167° K
Lutécium	210° K ^(a)	166° K

(a) θ_D tirée des mesures de chaleurs spécifique entre 1 et 4° K.

que du lutécium, dernier métal de la série des terres rares, dont la chaleur spécifique ne doit pas faire apparaître de terme magnétique puisque le lutécium a une couche 4 f complète. Les résultats expérimentaux donnent pour chaleur spécifique du réseau $C_{ph} = 0,21 \cdot T^3 \text{ mJ.mole}^{-1}.\text{deg}^{-1}$, soit une température de Debye de 210° K, ce qui confirme remarquablement nos résultats sur le dysprosium et l'erbium. Cette température de Debye de 210° K est, là aussi, très nettement supérieure à celle obtenue à partir des mesures de chaleur spécifique entre 15 et 300° K (166° K). Le rapport $\frac{\theta_D (4^\circ \text{ K})}{\theta_D (15 - 300^\circ \text{ K})}$ est de 1,31 pour le Dy, 1,24 pour l'Er et 1,27 pour le Lu. Il est constant à 3 % près.

Si l'on admet qu'il est constant dans toute la série et égal à 1,27, on peut en déduire les températures de Debye des métaux de terres rares dont la chaleur spécifique a été mesurée entre 15 et 300° K. Ces valeurs sont portées sur le tableau 2. Il est alors possible de séparer dans les résultats expérimentaux la chaleur spécifique du réseau de la chaleur spécifique magnétique. L'absence d'informations théoriques valables sur la chaleur spécifique magnétique ne permet pas encore de tester une telle décomposition.

En conclusion, il semble, si l'on considère ces derniers résultats, que le problème des chaleurs spécifiques des métaux de terres rares à basse et très basse température doive être résolu avant peu.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C.V. HEER et R.A. ERICKSON - Phys. Rev. série. 2 vol. 108. 1957 - 896. 897.
- (2) N. KURTI et R.S. SAFRATA - Phil. Mag. 3, 780 (1958).
- (3) J.G. DASH, R.D. TAYLOR et R.P. CRAIG - Proc. 7th. Int. Conf. Low Temp Physics, Toronto, 1961 p. 705.
- (4) E.W. LEE and L. ALBERTS. - Proc. Roy. Soc. (GB) Vol 79 Pt 5 977-80 May. 1962.
- (5) W. MARSHALL - Phys. Rev. 110. 1280 (1958).
- (6) R.J. ELLIOTT et K.V.H. STEVENS - Proc. Roy. Soc. A 218 553 (1953).
- (7) B. BLEANEY et R.W. HILL - Proc. Phys. Soc (London) 78 313 (1961).
- (8) R. BERMAN - Phil. Mag. 42 643 (1951).
- (9) R.B. SCOTT - Cryogenic Engineering. p. 55 146.
- (10) W.E. KELLER - Phys. Rev. 97 1 (1955).
- (11) J.R. CLEMENT et J. GAFFNEY - Cryogenic Engineering. Conf. 1c 54. Boulder, Colorado.
- (12) KEESOM - Helium. p. 119.
- (13) J.R. CLEMENT, S. LOGAN et J. GAFFNEY - Phys. Rev. 100 743 (1955).
- (14) R. BERMAN - Rev. Sc. Inst 25 1 (1954).
- (15) M.P. GARFUNKEL, A. WEXLER - Rev. Sci. Inst. 25 170 (1954).
- (16) J. HILLAIRET - Thèse. GRENOBLE (1961).
- (17) G. SEIDEL et P.H. KEESOM - Phys. Rev. 112 1083 (1958).
- (18) V.P. PESKHOV et I.N. INOVEVA - Reports Prog in Phys XXII p. 504. (1959).
- (19) H.L. LAQUER, S.G. SYDORIAK et T.R. ROBERTS - Proc. 5th. Int. Conf. Low. Temp. Phys. Madison (1957) p. 98.
- (20) P.H. KEESOM et G. SEIDEL - Annexe 1958-1. Bull de l'I.I.F p. 21.
- (21) H.A. REICH et R.L. GARWIN - Annexe 1958-1. Bull de l'I.I.F p. 25.
- (22) A. LACAZE - Thèse. GRENOBLE.
- (23) COOKE, MEYER and WOLF - Proc. Roy. Soc (London) A 233 (1956) p. 536.

- (24) F.H. SPEDDING - Proc. Roy. Soc. A 207 137 55 Juin 22-1951.
- (25) J.M. LOCK - Proc. Phys. Soc. B Vol 70 Pt 6 566-76. Juin 1957.
- (26) J.W. ORTON - Rep. on Prog. in Phys. 22 - 1959, p. 204.
- (27) B. DREYFUS et J.C. MICHEL. A publier.
- (28) L.M. ROBERTS - Proc. Phys. Soc. (London) B, 70 434 (1957).
- (29) O.V. LOUNASMAA - Phys. Rev. Vol. 126 N° 4, May 15, 1962 p. 1352.
- (30) L.T. CRANE - J. Chem. Phys. 36, 10 (1962).
- (31) L.D. JENNINGS, E.D. HILL and F.H. SPEDDING - J. Chem. Phys. 31, 1240, (1959).
- (32) BLEANEY - Proc. Phys. Soc. A68 - 257. 1955.
- (33) C.A. HUTCHISON et E. WONG - J. Chem. Phys. 29-1958 p. 754.
- (34) A.H. DAANE, R.E. RUNDLE, H.G. SMITH et F.H. SPEDDING - Acta. Crystall 7 532 (1954).
- (35) R.D. PARKS - Proc. 11 Rare Earth Conference (Glenwood Springs, September 1961).
- (36) R.A. GUENTHER and O.V. LOUNASMAA - Phys. Rev. Vol. 126 N° 4, May 15-1962.
- (37) N.E. PHILIPS et B.T. MATTHIAS - Phys. Rev. 121 - 1961 p. 105.
- (38) BOUGART - Thèse - Grenoble.
- (39) M. GRIFFEL, R.E. SKOCHDOPOLE and F.H. SPEDDING - J. Chem. Phys. 25 75 (1956).
- (40) P.L. SMITH et N.M. WOLCOTT - Phil. Mag. 1 1956 p. 856.
- (41) P.L. SMITH - Phil. Mag. 46 1955 p. 744.
- (42) ELLIOTT, LEGVOLD and SPEDDING - Phys. Rev. 94-1143 (1954).
- (43) B.R. COOPER - Proc. Phys. Soc. 1962 Vol. 80.
- (44) J.G. PARK - Proc. Roy. Soc. A 245 118 (1958).
- (45) J.E. GORDON, C.W. DEMPSEY and T. SOLLER - Phys. Rev. 124 724 (1961).
- (46) O.V. LOUNASMAA - Phys. Rev. Vol. 128 N° 3 Nov 1 1962.
- (47) B.L. RHODES, S. LEGVOLD et F.H. SPEDDING - Phys. Rev. 109 1958 p. 1547.
- (48) T.A. KAPLAN - Phys. Rev. 124, 329 (1961).
- (49) J. KONDO - J. Phys. Soc. Japan 16 - 1690 (1961).
- (50) J.F. ELLIOT, S. LEGVOLD and F.H. SPEDDING - Phys. Rev. Vol. 100 N° 6 Dec. 15 - 1955.
- (51) R.E. SKOCHDOPOLE, M. GRIFFEL and F.H. SPEDDING - Journal of Chem. Phys. Vol. 23 N° 12 Dec 1955.
- (52) D.D. DAVIS and R.M. BOZORTH - Phys. Rev. Vol. 118 N° 6, 1543-5 June 15 1960.

- (53) L.D. JENNINGS, E. HILL and F.H. SPEDDING - J. Chem. Phys. (USA) Vol. 34 N° 6 2082-9 June 1961.
- (54) O.V. LOUNASMAA - Phys. Rev.
- (55) W.E. HENRY. - J. Appl. Phys. Vol. 29 N° 3 524-5 (March. 1958).
- (56) LE GUILLERME et TOURNIER - Publication intérieure. Institut des basses températures. Grenoble.
- (57) LE GUILLERME - Publication intérieure. Institut des basses températures. Grenoble.
- (58) B. DREYFUS, B. GOODMAN, A. LACAZE et G. TROLLIET - Compt. rendus 253, 1764 (1961).
- (59) C.W. DEMPSEY, J.E. GORDON et T. SOLLER - Bull. Am. Phys. Soc. 7. 309 (1962).
- (60) O.V. LOUNASMAA - A publier.
- (61) B. DREYFUS, B.B. GOODMAN, G. TROLLIET et L. WEIL - Compt. rend. 252, 1743 (1961).
- (62) TOURNIER - Publication intérieure. Institut des très basses températures. Grenoble.
- (63) N. KURTI and P.S. SAFRATA - Phil. Mag. 3, 780. (1958).
- (64) E.C. HELTEMES and C.A. SWENSON - J. Chem. Phys. 35. 1264. (1961).
- (65) O.V. LOUNASMAA and PAT.R. ROACH - Phys. Rev. Vol. No 2. pp. 622. 626. October 15. 1962.
- (66) J.G. DASH, R.D. TAYLOR et R.P. CRAIG - Proc. 7th. Int. Conf. Low. Temp. Physics. Toronto. (1961) p. 705.
- (67) B. DREYFUS, B.B. GOODMAN, G. TROLLIET and L. WEIL - Compt. rend. 253. 1085. (1961).
- (68) F. TROMBE - J. Recherches CNRS N° 23. Juin 1953. p. 61.
- (69) F.J. ELLIOTT, S. LEGVOLD et F.H. SPEDDING - Phys. Rev. 94. 1954. p. 1143.
- (70) R.D. PARKS - Proc. of the Second Conférence on Rare Earth Research. Ed. J.N. NACHMAN and C. SUNDIN (Gordon and Breach Science Publishers. New York 1962).
- (71) J.F. ELLIOTT, S. LEGVOLD et F.H. SPEDDING - Phys. Rev. 100. 1955. p. 1595.
- (72) O.V. LOUNASMAA - A publier.
- (73) B. BLEANEY - A publier.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	5
CHAPITRE I - LES DIVERSES CONTRIBUTIONS A LA CHALEUR SPECIFIQUE.....	7
1/ La chaleur spécifique électronique.....	7
2/ La chaleur spécifique du réseau.....	8
3/ La chaleur spécifique magnétique.....	8
4/ La chaleur spécifique hyperfine.....	8
a) Dans le cas du métal.....	11
b) Dans le cas du sel.....	12
CHAPITRE II - TECHNIQUE EXPERIMENTALE.....	15
A/ MESURES ENTRE 1,2 ET 4, 2° K.....	15
1/ Le milieu cryogénique.....	15
a) Le cryostat.....	15
b) L'isolement du cryostat.....	16
c) Le réglage de la température du bain.....	17
2/ L'isolement thermique et la mise en température de l'échantillon.....	18
a) Le calorimètre.....	18
b) Les masses thermiques.....	19
c) Le bilan thermique théorique.....	20
d) Le bilan thermique réel.....	20
3/ L'appareillage de mesure.....	21
a) Le groupe de mesure.....	21
b) Le bulbe à tension de vapeur.....	22
c) Le circuit électrique de chauffage.....	23
d) Le circuit thermométrique.....	23

	Pages
4/ Les mesures de chaleur spécifique.....	24
a) L'étalonnage de la résistance de carbone.....	24
b) Les mesures de chaleur spécifique.....	26
c) Le calcul de la chaleur spécifique.....	27
5/ La précision expérimentale.....	28
a) Dispersion expérimentale.....	28
b) Erreurs systématiques.....	29
B/ MESURES AU-DESSOUS DE 1° K.....	30
1/ Le cryostat à He.....	30
a) Réalisation de l'appareil.....	31
b) Ses performances.....	33
2/ La mise en température et l'isolement thermique de l'échan- tillon.....	33
a) Le calorimètre.....	33
b) L'interrupteur thermique.....	35
3/ L'appareillage de mesure.....	37
a) Le groupe de mesure.....	37
b) La mutuelle et le sel paramagnétique.....	37
c) Le pont de mesure de la mutuelle.....	40
4/ L'étalonnage de la résistance de carbone.....	41
a) Détermination de la température T.....	41
b) Calcul des corrections de gradient de température...	42
5/ La précision expérimentale.....	44
a) Dispersion expérimentale.....	44
b) Les erreurs systématiques.....	45
CHAPITRE III - RESULTATS ET DISCUSSION.....	47
1/ Praséodyme.....	47
2/ Samarium.....	51
3/ Dysprosium.....	54
4/ Holmium.....	63
5/ Erbium.....	66
6/ Thulium.....	69
7/ Ytterbium.....	74
CONCLUSIONS.....	79
BIBLIOGRAPHIE.....	83

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LES REFRIGERATEURS THERMO - ELECTRIQUES

Vu :

Grenoble le 27 Janvier 1964
le Président de la thèse
L. Neel

Vu :

Grenoble le 31 Janvier 1964
Le Doyen de la Faculté
des Sciences
L. Weil

Vu

et permis d'imprimer
Le Recteur de l'Académie de Grenoble :
Trehin

IMP. LOUIS-JEAN - GAP

Dépôt légal n° 56 - 1964