T H E S E S

présentées

A L A F A C U L T E D E S S C I E N C E S

D E L ' U N I V E R S I T E D E G R E N O B L E

pour obtenir

le titre de Docteur Ingénieur

par

Michel FRUNEAU

1ère thèse

Réalisation d'un cryostat à hélium trois et mesure de résistivités d'alliages dilués à basse température

2e thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 mai 1968, devant la Commision d'Examen

J U R Y	MM.	R. BOUCHEZ	Président
		A. LACAZE	Examinateurs
		R. TOURNIER	

FACULTE DES SCIENCES — UNIVERSITE DE GRENOBLE

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

DOYEN HONORAIRE : M. MORET

DOYEN : M. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES :

MM.	NEEL Louis	Chaire de Physique Expérimentale
	HEILMANN René	Chaire de Chimie
	KRAVTCHENKO Julien	Chaire de Mécanique Rationnelle
	CHABAUTY Claude	Chaire de Calcul Différentiel et Intégral
	BENOIT Jean	Chaire de Radioélectricité
	CHENE Marcel	Chaire de Chimie Papetière
	FELICI Noël	Chaire d'Electrostatique
	KUNTZMANN Jean	Chaire de Mathématiques Appliquées
	BARBIER Reynold	Chaire de Géologie Appliquée
	SANTON Lucien	Chaire de Mécanique des Fluides
	OZENDA Paul	Chaire de Botanique
	FALLOT Maurice	Chaire de Physique Industrielle
	KOSZUL Jean-Louis	Chaire de Mathématiques
	GALVANI O.	Mathématiques
	MOUSSA André	Chaire de Chimie Nucléaire
	TRAYNARD Philippe	Chaire de Chimie Générale
	SOUTIF Michel	Chaire de Physique Générale
	CRAYA Antoine	Chaire d'Hydrodynamique
	REULOS R.	Théorie des Champs
	BESSON Jean	Chaire de Chimie
	AYANT Yves	Physique Approfondie
	GALLISSOT	Mathématiques
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques
	BLAMBERT Maurice	Chaire de Mathématiques
	BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	MICHEL Robert	Chaire de Minéralogie et Pétrographie
	BONNIER Etienne	Chaire d'Electrochimie et d'Electrométallurgie
	DESSAUX Georges	Chaire de Physiologie Animale
	PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et Electrotechnique
	YOCCOZ Jean	Chaire de Physique Nucléaire Théorique
	DEBELMAS Jacques	Chaire de Géologie Générale
	GERBER R.	Mathématiques
	PAUTHENET R.	Electrotechnique
	VAUQUOIS B.	Chaire de calcul électronique

PROFESSEURS TITULAIRES (Suite)

MM.	BARJON R.	Physique Nucléaire
	BARBIER Jean-Claude	Chaire de Physique
	SILBER R.	Mécanique des Fluides
	BUYLE-BODIN Maurice	Chaire d'Electronique
	DREYFUS B.	Thermodynamique
	KLEIN J.	Mathématiques
	VAILLANT F.	Zoologie et Hydrobiologie
	ARNAUD Paul	Chaire de Chimie
	SENGEL P. C	Chaire de Zoologie
	BARNOUD F.	Chaire de Biosynthèse de la Cellulose
	BRISSONNEAU P.	Physique
	GAGNAIRE	Chaire de Chimie Physique
Mme	KOFLER L.	Botanique
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	PEBAY-PEROULA J.C.	Physique
	RASSAT A.	Chaire de Chimie Systématique
	DUCROS P.	Chaire de Cristallographie Physique
	DODU Jacques	Chaire de Mécanique Appliquée I.U.T.
	ANGLES D'AURIAC P.	Mécanique des Fluides
	LACAZE A.	Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	GIDON P.	Géologie et Minéralogie
	GIRAUD P.	Géologie
	PERRET R.	Servomécanisme
Mme	BARBIER M.J.	Electrochimie
Mme	SOUTIF J.	Physique
	COHEN J.	Electrotechnique
	DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides
	GASTINEL A.	Mathématiques Appliquées
	GLENAT R.	Chimie
	BARRA J.	Mathématiques Appliquées
	COUMES A.	Electronique
	PERRIAUX J.	Géologie et Minéralogie
	ROBERT A.	Chimie Papetière
	BIAREZ J.P.	Mécanique Physique
	BONNET G.	Electronique
	CAUQUIS G.	Chimie Générale
	BONNETAIN L.	Chimie Minérale
	DEPOMMIER P.	Etude Nucléaire et Génie Atomique
	HACQUES Gérard	Calcul Numérique
	POLOUJADOFF M.	Electrotechnique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	NAPP-ZINN	Botanique
	RODRIGUES Alexandre	Mathématiques Pures
	STANDING Kenneth	Physique Nucléaire

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	LANCIA Roland	Physique Atomique
Mme	KAHANE J.	Physique
	DEPORTES C.	Chimie
Mme	BOUCHE L.	Mathématiques
	SARROT-REYNAUD	Géologie Propédeutique
Mme	BONNIER M.J.	Chimie
	KAHANE A.	Physique Générale
	DOLIQUE J.M.	Electronique
	BRIERE G.	Physique M.P.C.
	DESRE G.	Chimie S.P.C.N.
	LAJZEROWICZ J.	Physique M.P.C.
	VALENTIN P.	Physique M.P.C.
	BERTRANDIAS J.P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
	LAURENT P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
	CAUBET J.P.	Mathématiques Pures
	PAYAN J.J.	Mathématiques
Mme	BERTRANDIAS F.	Mathématiques Pures M.P.C.
	LONGEQUEUE J.P.	Physique
	NIVAT M.	Mathématiques Appliquées
	SOHM J.C.	Electrochimie
	ZADWORNY F.	Electronique
	DURAND F.	Chimie Physique
	CARLER G.	Biologie Végétale
	AUBERT G.	Physique M.P.C.
	DELPUECH J.J.	Chimie Organique
	PFISTER J.C.	Physique C.P.E.M.
	CHIBON P.	Biologie Animale
	IDELMAN S.	Physiologie Animale
	BOUVARD Maurice	Hydrologie
	RICHARD Lucien	Botanique
	PELMONT Jean	Physiologie Animale
	BLOCH D.	Electrotechnique I.P.
	BOUSSARD J. Claude	Mathématiques Appliquées I.P.
	MOREAU René	Hydraulique I.P.
	BRUGEL L.	Energétique I.U.T.
	SIBILLE R.	Construction Mécanique I.U.T.
	ARMAND Yves	Chimie I.U.T.
	BOLLIET Louis	Informatique I.U.T.
	KUHN Gérard	Energétique I.U.T.
	GERMAIN Jean-Pierre	Construction Mécanique I.U.T.
	CONTE René	Thermodynamique
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	PIERY Yvette	Biologie Animale

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	SAWCZUK A.	Mécanique des Fluides
	CHEEKE J.	Thermodynamique
	YAMADA O.	Physique du Solide
	NATR Lubomir	B.M.P.V.
	NAYLOR Arch	Physique Industrielle
	SILBER Léo	Radioélectricité
	NAZAKI Akihiro	Mathématiques Appliquées
	RUTLEDGE Joseph	Mathématiques Appliquées
	DONOHO Paul	Physique Générale
	EGGER Kurt	B.M.P.V.

Ce travail a été effectué au Centre de Recherche sur les Très Basses Températures sous la direction de Monsieur le Doyen WEIL à qui j'adresse un respectueux hommage.

Je remercie Monsieur le Professeur A. LACAZE qui a dirigé mes travaux au laboratoire, pour l'intérêt qu'il a porté à mes recherches.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur BOUCHEZ qui a bien voulu accepter d'être président du jury.

Que Messieurs J. KEYSTON et R. TOURNIER qui m'ont aidé et conseillé dans ce travail, trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Ce travail n'aurait pas été possible sans la participation du personnel technique du laboratoire à qui j'exprime ma reconnaissance. Je remercie le groupe "métallurgie" du laboratoire pour l'élaboration et l'analyse des échantillons.

Que tous mes camarades trouvent ici l'expression de ma gratitude pour leurs conseils et leur aide, en particulier K.H. GOBRECHT qui m'a initié aux mesures à basse température.

Ce travail a été accompli avec l'aide financière de la D. G. R. S. T.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION..... 1

Chapitre premier

INTRODUCTION..... 2

A) ETUDE DE L'ADSORPTION D'^{3}He..... 4

I L'ADSORPTION..... 4

1) Adsorption chimique et adsorption physique.... 4

2) Mesures d'adsorption..... 5

II LES THEORIES DE L'ADSORPTION PHYSIQUE..... 5

1) Adsorbant homogène..... 5

a) Loi de Henry..... 5

b) Théorie de Langmuir..... 5

c) Théorie de B.E.T..... 6

d) Théorie de Fowler..... 6

e) Théorie de J.H. de Boer..... 6

2) Adsorbant hétérogène..... 7

a) Théorie de Dubinin..... 7

b) Théorie de Ross..... 8

III CHOIX DE L'ADSORBANT 12

1) Les adsorbants 12

2) Les zéolites 12

3) Choix de l'adsorbant 13

IV MESURES D'ADSORPTION..... 13

1) Méthodes..... 13

2) Appareil..... 13
a) circuit..... 14
b) cellule d'adsorption..... 14
c) calibration..... 14
3) Mode opératoire - corrections..... 16
a) détermination du volume adsorbé..... 16
b) détermination de la pression sur l'adsorbant..... 17
4) Résultats expérimentaux..... 20
a) adsorption à 15 et 20°..... 20
b) adsorption à 2 et 4°..... 20

V INTERPRETATION 23
1) Théorie de Ross et Olivier - comparaison avec nos résultats..... 23
a) 15 et 20°K 24
b) à 4,2 et 2°K 27
2) Adsorption d'^{4}He 27
3) Adsorption à basse température..... 30

VI CONCLUSION 31

B) POMPES A ADSORPTION..... 32

I MESURE DES VITESSES DE POMPAGE 32
1) Méthode à volume constant..... 32
2) Méthode à pression constante..... 32

II APPAREILLAGE 33
1) Circuit..... 33
2) La fuite..... 33

III RESULTATS EXPERIMENTAUX..... 34

1) Canne en acier inoxydable..... 34
a) la pompe..... 34
b) pompage à 4,2°K..... 34
c) pompage à diverses températures..... 34
d) vitesse de pompage en fonction de la saturation..... 35
e) utilisation de géométries différentes... 36
f) discussion..... 39
2) Canne en cuivre..... 40

IV CONCLUSION..... 41

C) CRYOSTATS A HELIUM TROIS..... 42

I CRYOSTAT POUR LA MESURE DE CHALEURS SPECIFIQUES..... 42

II CRYOSTAT POUR LA MESURE DE RESISTIVITES..... 45

1) Le cryostat 45
2) Le circuit..... 46
3) Mode opératoire..... 47
a) condensation..... 47
b) refroidissement..... 47
4) Calcul des pertes figorifiques..... 48
a) pertes par conduction..... 48
b) pertes par rayonnement..... 49
c) apport de chaleur par rayonnement de mesure..... 49
d) pertes par vibrations..... 49
5) performances..... 49
6) discussion..... 50
a) pertes frigorifiques..... 50
b) puissance frigorifique..... 50

D) MESURE DE RESISTIVITES ELECTRIQUES..... 56

I PORTE-ECHANTILLONS..... 56

II APPAREILLAGE..... 58

1) Circuit thermométrique..... 58
2) Circuit de résistivités..... 58
a) circuit de courant..... 60
b) circuit de mesure de tensions 60
c) méthode de mesure..... 61
d) précision de la mesure..... 63

III MESURE D'ECHANTILLONS MASSIFS..... 63

Chapitre second

A) LES ALLIAGES DE PALLADIUM FER-RESISTIVITE 65

I GENERALITES 65

II Pd Fe 66

III RESISTIVITE D'ALLIAGES FERROMAGNETIQUES 67

IV RESISTIVITE D'ALLIAGES Pd Fe..... 69

B) RESULTATS EXPERIMENTAUX..... 70

I LES ALLIAGES..... 70

1) fabrication..... 70
2) dosage..... 71

II RESULTATS EXPERIMENTAUX..... 71

1) état ferromagnétique..... 73
2) état paramagnétique..... 73

III DISCUSSION DES RESULTATS..... 76

1) Concentrations supérieures à 0,35 %..... 76
2) Concentrations de 0,1 à 0,24 %..... 80
3) Concentrations inférieures à 0,1 %..... 80
4) Discussion des résultats..... 80

C) CONCLUSION..... 83

CONCLUSION GENERALE..... 84

REFERENCES..... 85

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

Atteindre des températures inférieures à 1°K est, à l'heure actuelle, de pratique courante, en particulier avec des cryostats à hélium trois. Nous avons réalisé un appareil à ^3He dont le fonctionnement est simple, et ne nécessite qu'un appareillage réduit car il utilise une pompe à adsorption. Si le principe n'est pas nouveau, du moins la réalisation d'un tel type de cryostat est elle moins courante, aussi avons-nous dû auparavant étudier l'adsorption et le pompage de ^3He.

Cet appareil nous a permis d'étudier les résistivités d'alliages dilués de Palladium Fer jusqu'à 0,3°K, dans le cadre d'une étude systématique entreprise au laboratoire : mesures magnétiques, de chaleurs spécifiques et de résistivité.

Nous avons divisé notre travail en deux parties :

Le premier chapitre relate notre étude sur l'adsorption d'^3He, la réalisation d'une cryopompe et la réalisation du cryostat.

Le deuxième chapitre traite des résultats expérimentaux et des conclusions qu'on peut en tirer en fonction des mesures magnétiques effectuées sur ces alliages.

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

Pour atteindre des températures inférieures à 1°K, plusieurs méthodes ont été utilisées :

- Le pompage sur un bain d'hélium 4 ne permet d'atteindre que des températures de 0,8°K, à cause du film superfluide qui transmet beaucoup de chaleur et nécessite de grandes vitesses de pompage.
- La désaimantation adiabatique permet d'atteindre des températures de quelques millidegrés, mais il n'est pas possible d'empêcher la remontée en température .
- Les appareils à dilution ^3He - ^4He autorisent un refroidissement permanent jusqu'à 5/100e °K au prix d'une certaine complexité.
- En pompant sur un bain d'hélium trois, on atteint facilement 0,3°K.

C'est un appareil à ^3He que nous avons réalisé.

CRYOSTATS A ^3He

Pratiquement, deux sortes d'appareils sont utilisées.

- Circulation continue :

Dans un cas, l'hélium 3 est condensé au contact du bain d'^4He à 1,2°K, détendu puis vaporisé. L'appareil fonctionne de manière continue et ne nécessite que de faibles volumes d'^3He (à partir de 100 cm^3). Le dispositif de détente est une microvanne fonctionnant à basse température (1, 2, 3, 4) , Ambler et Dove (5) ont utilisé un cylindre d'acier inoxydable poreux dans le même but.

- Fonctionnement discontinu :

L'hélium trois est condensé à 1,2°K, puis est pompé. Avec des grandes vitesses de pompage, on atteint de grosses puissances frigorifiques, jusqu'à 0,3°K correspondant à une tension de vapeur de 10^{-3} torr.

Bien que des pompes conventionnelles (mécaniques et à diffusion) soient le plus souvent utilisées, plusieurs de ces appareils comportent des pompes à adsorption.

Essel'son et Lazarev (6, 7) ont réalisé plusieurs cryostats de ce type. Une cartouche de charbon actif est plongée dans le bain d'^{4}He et sert de pompe à ^{3}He.

Reprenant une réalisation d'Essel'son (8), Mate (9) emploie une cartouche adsorbante mobile dans le tube de pompage, et commandée depuis l'extérieur par un câble. En abaissant la cartouche à la hauteur du bain d'^{4}He, le charbon actif se refoidit et pompe l'^{3}He.

La recondensation de l'^{3}He s'effectue en relevant la cartouche. Ce montage nécessite de grandes quantités d'^{3}He en raison du grand volume mort de la conduite de pompage

Nous avons voulu réaliser un appareil muni d'une pompe à adsorption, permettant la recondensation d'^{3}He en cours d'expérience, ce qui autorise l'emploi de quantités réduites de gaz. Nous avons construit une pompe à adsorption extérieure au cryostat, plongée dans un vase de stockage d'^{4}He. Nous avons donc entrepris de réaliser et d'étudier une telle pompe pour l'adapter à un montage à ^{3}He.

A) ETUDE DE L'ADSORPTION DE L'HELIUM TROIS

I - L'ADSORPTION

1) adsorption chimique et adsorption physique

L'adsorption est le phénomène reversible par lequel des molécules gazeuses sont retenues par la surface d'un solide, sans pour autant faire partie de ce solide. Il est assez délicat de faire une distinction rigoureuse entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique ou chimisorption. L'adsorption chimique est notable à des températures élevées, et sur des métaux alors que l'adsorption physique n'est importante qu'à des températures plus basses. La différence fondamentale réside dans la nature des forces de liaison.

La chimisorption implique une variation de la configuration électronique du gaz et de la surface, ce qui conduit à une liaison semblable à une liaison covalente. La nature du phénomène explique facilement la grande chaleur d'adsorption et le caractère spécifique de la chimisorption.

L'adsorption physique est la conséquence d'interactions adsorbat - adsorbant du type Van der Walls, dipôle - dipôle, etc... L'énergie d'adsorption correspondante est plus faible. L'adsorption croît quand la température décroît ; elle est, en général, d'autant plus importante que le gaz est plus facilement condensable. Il est, malgré tout, des cas où la différenciation est difficile, d'autant plus que les phénomènes peuvent coexister.

D'après les travaux de Trapnell (10), il est nécessaire que la molécule possède alors une énergie supérieure à Eo, dite énergie d'activation, pour être chimisorbée.

Nous nous limiterons à l'adsorption physique, sans discuter de la nature exacte des forces de liaison.

2) Mesures d'adsorption

Les études sur l'adsorption se ramènent principalement à la détermination de la quantité de gaz adsorbé à une température donnée en fonction de la pression. Si V est le volume adsorbé par gramme d'adsorbant, on trace l'isotherme d'adsorption V(p) à une température donnée. Pour un gaz et un solide donnés, V est fonction croissante de p et décroissante de T.

II - LES THEORIES DE L'ADSORPTION PHYSIQUE

Avant tout, nous dirons quelques mots des théories de l'adsorption physique. Celles-ci, fort nombreuses, ne sont souvent que des approches peu réalistes du phénomène. Comme plus haut, nous définirons V le volume adsorbé par gramme d'adsorbant, p la pression et $\theta = \frac{V}{Vm}$, le coefficient de couverture. Vm est le volume adsorbé maximal ou le volume de la couche momomoléculaire, K sera un coefficient, fonction de T.

1) Adsorbant homogène

a) Loi de Henry - Isotherme de Freundlich

La loi de Henry $V = Cp$ ou $p = K\theta$ n'est valable que pour θ suffisamment petit. L'isotherme de Freundlich $p = K\,\theta^{\frac{1}{n}}$, utilisé pour θ plus grand, n'est qu'une loi approchée décrivant l'isotherme avec plus ou moins de succès.

b) Théorie de Langmuir

C'est Langmuir (11) qui, le premier, a élaboré une théorie digne de ce nom. Il considère un équilibre en régime permanent entre les molécules incidentes et les molécules désorbées. Il en déduit une isotherme $p = K\,\frac{\theta}{1-\theta}$. Fowler a repris ce calcul (12) au moyen de la mécanique statistique. Le raisonnement suppose que :

- les molécules sont adsorbées à des sites définis
- chaque site ne peut adsorber qu'une molécule
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

c) Théorie de B.E.T.

Brunauer, Emett et Teller (13), partant de la théorie de Langmuir supposent une adsorption multimoléculaire. La première couche a une énergie d'adsorption constante dépendant du gaz et de l'adsorbant, les suivantes ont une énergie d'adsorption égale à la chaleur de vaporisation de l'adsorbat. Les hypothèses propres au modèle, jointes à celles de Langmuir en font un modèle peu réaliste, bien que souvent utilisé.

d) Théorie de Fowler

Etudiant le problème à l'aide de la mécanique statistique, Fowler (12) rend compte de l'interaction des molécules adsorbées. L'équation de l'isotherme est alors :

$$p = \frac{\theta}{1-\theta} \exp \frac{-c\omega\theta}{kT}$$

où c et ω sont des constantes.

Le calcul n'est valable que dans le cas d'une molécule adsorbée liée à un site défini, hypothèse vérifiée uniquement si le potentiel du puits, où est localisée la molécule, est grand par rapport à l'énergie thermique.

e) Théorie de J.H. de Boer

Dans son calcul, de Boer (14) tient compte de l'interaction entre molécules adsorbées, et considère que le gaz n'est pas parfait. Il suppose que le film adsorbé est mobile et se comporte comme un gaz réel à deux dimensions.

Une molécule adsorbée possède deux degrés de liberté de translation, parallèlement à la surface, et une possibilité de vibration, perpendiculairement à cette surface. Dans un gaz monoatomique, il n'y a pas d'énergie de rotation.

On obtient alors :

$$p = K \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{\alpha \theta}{RT\beta}\right)$$

α et β sont les coefficients de Van der Waals du gaz à deux dimensions. Dans toutes les relations, nous avons toujours

$$K = A\, e^{\frac{-U}{RT}}$$

A est fonction de T mais non de θ , U est l'énergie d'adsorption. positive.

2) Adsorbant hétérogène

Dans toutes ces théories, il a été supposé que l'énergie d'adsorption U est unique, ce qui n'est valable que dans le cas des adsorbants très homogènes. La géométrie, la diversité des sites et les irrégularités du solide rendent souvent l'adsorbant hétérogène.

d) Théorie de Dubinin

Reprenant la théorie potentielle de Polanyi, Dubinin (17) a élaboré une théorie rendant compte globalement de l'hétérogénéité. Il postule que le volume d'adsorption est

$$W = f\left(\frac{\varepsilon}{\beta}\right)$$

ε est le potentiel d'adsorption β est une constante.

Dubinin suppose que les molécules sont adsorbées dans l'ordre des potentiels d'adsorption, ce qui n'est vrai qu'à 0°K. Il trouve que $\varepsilon = RT \log \frac{ps}{p}$, ps est égale à la pression critique en-dessous de Tc , et lui est reliée à plus haute température. W, volume d'adsorption, est relié à la quantité adsorbée par la densité du liquide en-dessous de Tc et au coefficient b de Van Der Waals au-dessus. Malgré son aspect séduisant, cette théorie n'est finalement qu'une approche grossière d'un phénomène plus complexe.

b) Théorie de Ross (16)

Pour toutes les isothermes discutées plus haut de faibles variations de U conduisent à de grandes variations de θ (par exemple isotherme de de Boer figure 1a). Pour déduire exactement l'isotherme, il faudrait dans chaque cas réel connaître la distribution des potentiels d'adsorption.

A une température donnée, θ sera la somme des θ_1 correspondant aux diverses énergies U_{oi}. Si $\Psi(p,Uo)$ représente l'isotherme pour chaque Uo et $\Phi(U_o)$ la loi de répartition de l'énergie d'adsorption, indépendante de T, on peut écrire

$$\theta = \int \Phi(Uo)\, \Psi(p, Uo)\, dUo$$

A partir des données expérimentales, $\theta = F(p)$, et de $\Psi(p,Uo)$, on doit pouvoir retrouver $\Phi(Uo)$. Malheureusement, on ne peut pas mettre $\Psi(p,Uo)$ sous forme analytique. On est donc obligé de supposer, à priori, une forme particulière de la distribution des énergies d'adsorption. Steele (15) a essayé diverses distributions parmi les plus raisonnables. C'est une gaussienne qui donne le meilleur accord avec l'expérience. De même Ross (16) considère cette distribution comme la meilleure. Il l'associe à l'isotherme de de Boer (film mobile avec interaction). La gaussienne (figure 1b) est

$$\Phi(Uo) = \frac{1}{n}\, e^{-\gamma (Uo - U'o)^2} \simeq f_i$$

avec

$$\int \Phi(Uo)\, dUo = 1$$

Elle est centrée sur l'énergie U'o et γ est le paramètre d'hétérogènéité. Uo est limité à l'intervalle 0 - 2 U'o. Pour la commodité du calcul à la machine, Ross remplace l'intégration par une sommation discrète sur les θi correspondant aux Uoi

$$\theta = \sum_i \Delta\delta_i\, \theta i \quad \text{avec} \quad \Delta\delta_i = \int_{Uoi}^{Uoi+} \Phi(Uo)\, dUo$$

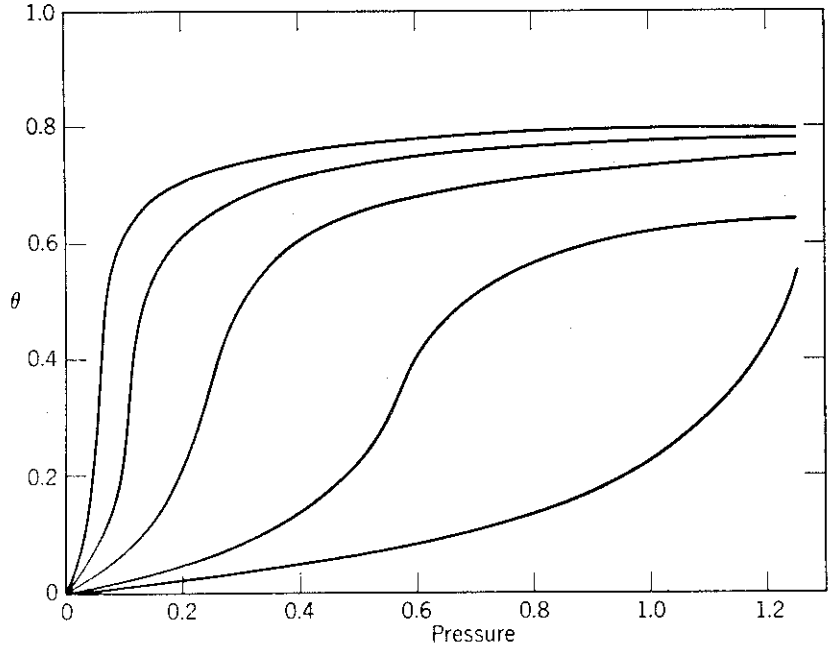

1.0
0.8
0.6
θ
0.4
0.2
0
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
Pressure

Fig 1a

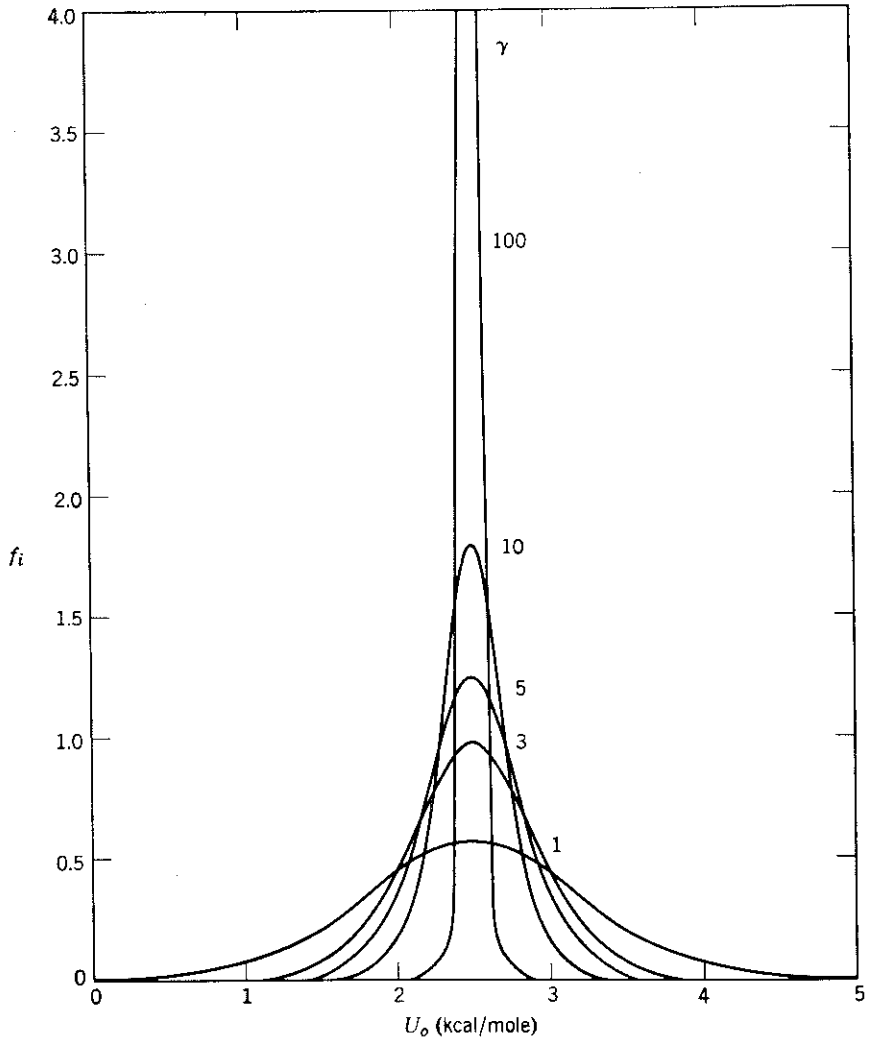

4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
fi
1.5
1.0
0.5
0
γ
100
10
5
3
1
0
1
2
3
4
5
U_o (kcal/mole)

Fig 1b

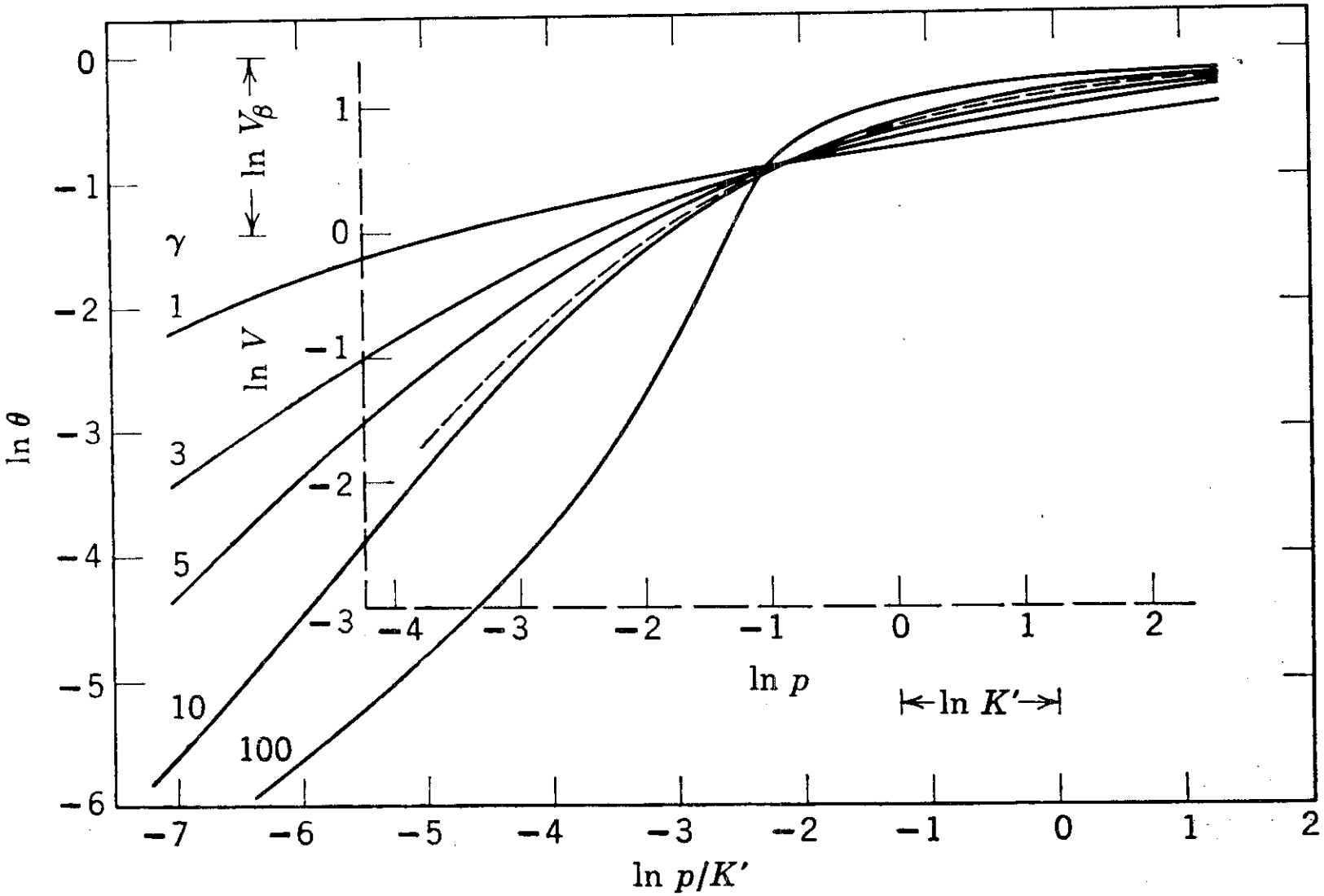


Fig.2

Il ne considère que l'intervalle dans lequel Φ (Uo) est supérieur à $\frac{1}{1000e}$ et le divise en 50 parties. A une pression p donnée, à chaque Uoi correspondent un Ki et un θi, θ est la somme des θi : $\theta = \sum_{50} \delta i \, \theta i$

Pour la commodité, Ross présente ses résultats directement sous forme numérique, exprimés en unités réduites. Pour plusieurs valeurs de $\frac{2\alpha}{RT\beta}$ et γ, il donne θ en fonction de $\frac{p}{K'}$. Les valeurs correspondent à une gaussienne centrée sur U'o = 2,5 Kcal. par mole, à T = 77,5°K et K' = K(2,5 Kcal/mole) = 1. De la confrontation des résultats aux isothermes en coordonnées réduites, on déduit K', facteur multiplicatif sur les abscisses, et $V\beta$ facteur multiplicatif sur les ordonnées (figure 2). K' est la valeur particulière de $K = A\, e^{\frac{-U}{RT}}$ pour l'énergie d'adsorption moyenne U'o de l'adsorbant. $V\beta$ est le volume de la couche monomoléculaire.

Pratiquement, pour $\frac{2\alpha}{RT\beta}$ donné, c'est-à-dire pour un gaz donné à une certaine température, il suffit de faire coïncider l'isotherme expérimentale avec une des isothermes modèles pour déduire $V\beta$, K' et γ , et par suite U'o. La valeur de γ obtenue donne une idée de l'hétérogénéité , mais le γ réel doit être ramené à la température choisie pour le modèle : 77,5°K

$$\gamma_{réel} = \gamma_{lu} \times \left(\frac{77,5}{T}\right)^2$$

Bien que la distribution des énergies reste inchangée, tout se passe comme si l'adsorbant devenait plus hétérogène quand la température décroît. On conçoit donc bien la difficulté, pour d'autres théories d'obtenir un accord satisfaisant à plusieurs températures.

Nous avons décidé d'interpéter nos résultats en fonction de cette théorie.

III- CHOIX DE L'ADSORBANT

Avant tout, nous avons dû déterminer l'adsorbant le plus adéquat pour nos expériences, c'est-à-dire possédant la plus grande capacité d'adsorption associée à une bonne vitesse de pompage.

1) Les adsorbants

D'après de nombreuses données, seuls les charbons actifs et les tamis moléculaires ou zéolites possèdent de grandes capacités. De plus, présentés sous forme de granulés, ils permettent le libre accès du gaz adsorbé. Les charbons actifs sont d'origines diverses (animale, végétale ou synthétique) et de plus des traitements différents leur donnent des propriétés très variables. Nous avons préféré la zéolite aux charbons actifs, en raison de sa nature bien définie et de ses qualités de vitesse de pompage.

2) Les zéolites (18)

Naturelles ou synthétiques, les zéolites sont des tectosilicates hydratés. De structure cristalline complexe, elles comportent toujours des cages reliées par des tunnels dans lesquels sont situés les cations et les molécules d'eau. Par chauffage modéré (activation) les zéolites perdent leurs molécules d'eau. Les cages et les tunnels ainsi vacants sont autant de sites pour l'adsorption des gaz. Bien entendu, seules les molécules suffisamment petites peuvent être adsorbées, d'où le nom de tamis moléculaires.

Une deuxième propriété intéressante est l'échange dès la température ambiante, des cations Na^{+}, K^{+}, Ca^{++}, Ba^{++}, ce qui modifie les espaces libres dans les canaux et les cages, et fait varier les propriétés des zéolites. Les propriétés d'adsorption sélective, intéressantes pour l'industrie pétrolifère, ont conduit à l'élaboration des zéolites synthétiques, peu différentes des zéolites naturelles.

Les plus connues sont les types 13 X, 4 A et 5 A. Les zéolites 13 X, cubiques faces centrées ont une structure très ouverte et leurs cages de 12 Å peuvent recueillir de grosses molécules. Les zéolites A sont cubiques, mais ont des pores beaucoup plus petits (4 à 5 Å). L'échange de 8 Na^+ par 4 Ca^{++} fait passer de la zéolite 4 A à 5 A de formule $Na\frac{2}{3}Ca\frac{2}{3}Al_2Si_2O_8 xH_2O$, dont les cages ont de plus grands diamètres.

3) Choix de l'adsorbant

Les zéolites A possèdent une capacité d'adsorption plus grande que les zéolites X, du moins pour les petites molécules. Le type 5 A a été souvent utilisé dans les systèmes de pompage (prévidage et ultravide). C'est donc ce type que nous avons décidé d'utiliser.

Le tamis moléculaire 5 A, fabriqué par Linde, se représente sous forme de granulés cylindriques de 2 mm de diamètre et 6 à 7 mm de long, composés de zéolite agglomérée à l'aide d'un liant.

IV - MESURES D'ADSORPTION

1) Méthodes

Pour déterminer les isothermes d'adsorption, deux méthodes sont possibles :

- une méthode consiste à déterminer l'augmentation de poids due à l'adsorption.
- une méthode volumétrique détermine le volume gazeux adsorbé ou sa variation, ou encore le volume désorbé après chauffage à une température plus élevée, à laquelle l'adsorption est négligeable. C'est cette dernière méthode que nous avons choisie.

2) Appareil

a) circuit

L'appareil (figure 3) comporte deux bouteilles de stockage d'^3He V_1 et V_2, de 13,5 l et 5,5 l, reliées à un volume Vo et pouvant être mis en communication avec la cellule d'adsorption. La pression est mesurée :

- sur les bouteilles de stockage par un manomètre à mercure, la dénivellation est lue au cathétomètre.
- sur le volume Vo au moyen d'une jauge de Mac Leod et d'une jauge Pirani (Médiovac fabriquée par Sogev).

Un piège à azote liquide est inséré entre la jauge de Mac Leod et le circuit. Il évite la pollution par les vapeurs de mercure, ce qui de surcroît fausserait les indications de la jauge Pirani ; il arrête les vapeurs condensables qui peuvent, éventuellement, être une source d'erreur pour la mesure à la jauge de Mac Leod.

b) la cellule d'adsorption

La cellule d'adsorption est un tube d'acier de 13 - 14 mm de diamètre dans lequel est déposée la zéolite. Un piège à radiations à3 chicanes limite l'apport de chaleur par rayonnement depuis l'ambiante et favorise la mise en température du gaz à adsorber.

La cellule est plongée dans un petit cryostat dont la queue étroite (16 mm de diamètre) est surmontée d'une boule de grande contenance. Le vase peut contenir de l'hydrogène ou de l'hélium, et il est possible de pomper sur le liquide cryogénique.

c) calibration

La jauge de Mac Leod a été utilisée pour étalonner la jauge Pirani. La première est d'un usage peu commode : il est difficile de régler le niveau de mercure avec précision, elle présente un volume mort (0,5 l) et fait varier le volume du circuit quand on fait remonter le mercure.

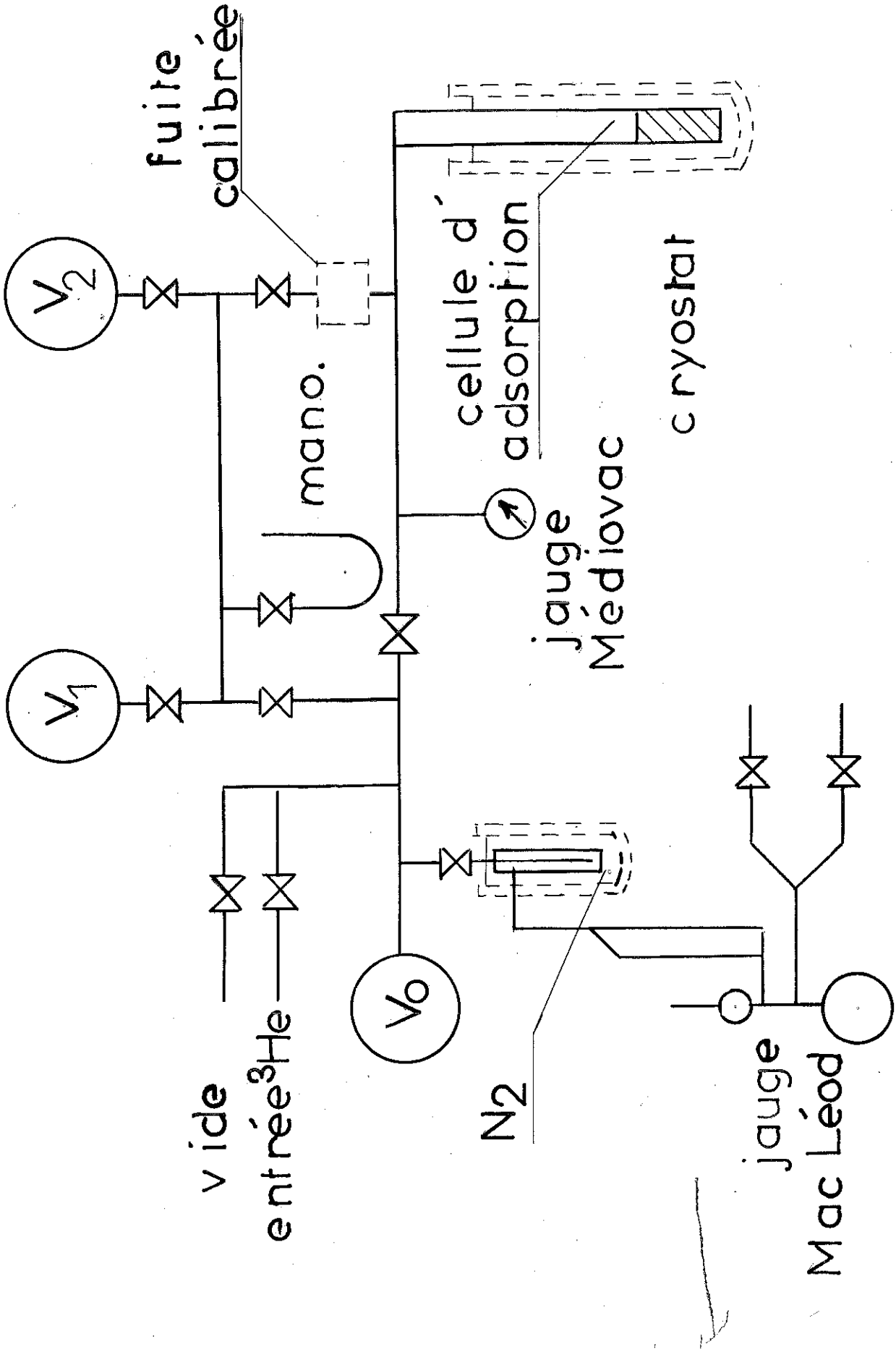

fuite calibrée
V2
mano.
cellule d'adsorption
cryostat
jauge Médiovac
V1
V0
vide
entrée 3He
N2
jauge Mac Léod

Fig. 3

Pour ces raisons, nous avons étalonné à chaque expérience la jauge Pirani avec celle de Mac Leod. La diminution de précision résultante (moins de 5 %) était compensée par la facilité d'utilisation.

3) Mode opératoire - corrections

Nous introduisons des volumes successifs d'^3He dans la cellule, la mesure de pression est faite à l'équilibre. Moyennant la correction du volume mort de la cellule et la correction thermoléculaire de pression, on déduit l'isotherme d'adsorption .

a) Détermination du volume adsorbé

Le processus est dicté par le fait que nous utilisons l'^3He en circuit fermé. Après vidage du circuit et activation de l'adsorbant par chauffage pendant 48 heures à 200°C, on plonge la cellule d'adsorption dans le cryostat et on le maintient à la température désirée. La pression initiale sur les bouteilles donne le volume initial qui y est stocké. On laisse échapper un certain volume d'une des bouteilles dans Vo. La mesure de la pression sur la bouteille nous donne le volume échappé du réservoir. On ouvre ensuite Vo sur la cellule d'adsorption. On lit alors, soit à la jauge Pirani, soit au manomètre à mercure, la pression.

A l'équilibre, on a la relation :

$$\Delta V \text{ bouteilles} = V_{Vo} + V_c \text{cellule}$$

ΔV est la diminution du volume d'^3He dans les bouteilles
V_{Vo} est le volume d'^3He dans Vo à la pression d'équilibre
V_c est le volume global dans la cellule d'adsorption.

Tous les volumes s'entendent à conditions normales (76 cm Hg).

Le volume global dans la cellule est égal au volume effectivement adsorbé augmenté du volume mort. Une mesure sans adsorbant, à la température de l'expérience, est nécessaire pour déterminer le volume mort de la cellule, en supposant qu'il varie peu avec le niveau du fluide cryogénique durant l'expérience. Il faut en soustraire la quantité de gaz correspondant au volume occupé par la zéolite , à cette température, c'est-à-dire :

$$V_{mort} = V_{tube} - V_{zéolite}$$

Notons que ces corrections ne sont importantes qu'à haute pression, on a donc :

$$V_{ads} = V_{bouteilles} - (V_{tube} - V_{zéolite})$$

b) Détermination de la pression sur l'adsorbant

D'importants gradients de température entre l'adsorbant et la jauge font que la pression sur l'adsorbant (pf) est différente de la pression lue (pc) à cause de l'effet thermomoléculaire. Aux grandes valeurs de la pression, $\frac{pf}{pc}$ tend vers 1 ; quand p tend vers 0, le libre parcours moyen des molécules devient grand devant le diamètre du tube, et $\frac{pf}{pc}$ tend vers $\sqrt{\frac{Tf}{Tc}}$. La gamme des pressions étudiées de 10^{-3} à 10 torr pour un tube de 13 mm de diamètre et pour des températures de 2 à 20°K, correspond à un domaine où les corrections ne sont pas négligeables.

Roberts et Sydoriak (19) ont étudié les rapports thermomoléculaires $\frac{pf}{pc}$ pour ^3He et ^4He. Ils ont trouvé un bon accord de leurs expériences avec la loi de Weber et Schmidt (20). Roberts et Sydoriak ont résolu l'équation de Weber et Schmidt à la machine. Ils donnent les résultats $\frac{pf}{pc}$ en fonction de Rpc pour des températures Tf de 0,5 à 4° et 77°K pour Tc = 293°K. Nous avons utilisé ces résultats pour la correction des isothermes à 4,2 et 2°K (figure 4).

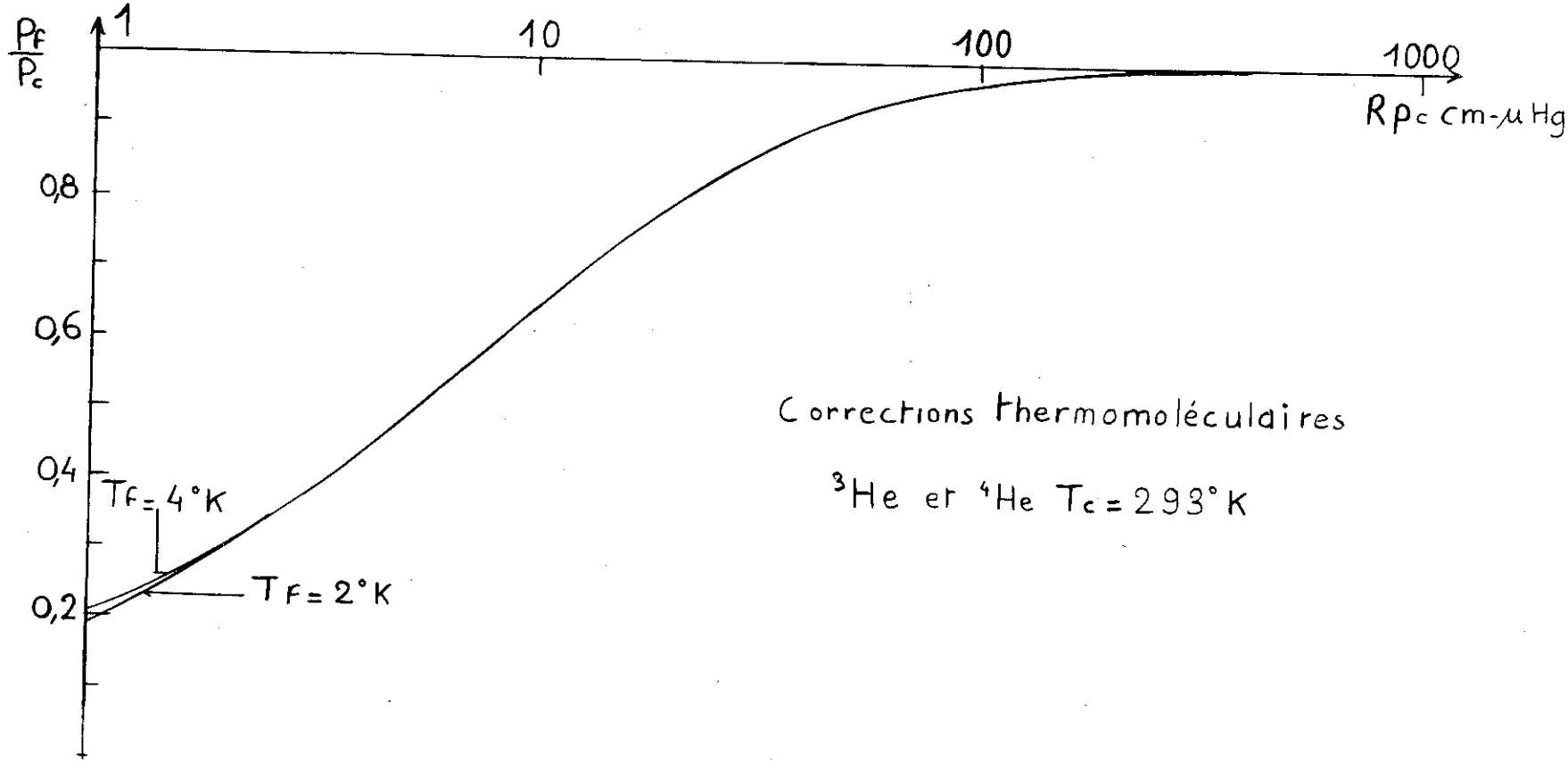

$\frac{P_F}{P_c}$
1
10
100
1000
$R p_c$ cm-μ Hg
0,8
0,6
0,4
0,2
$T_F = 4°K$
$T_F = 2°K$
Corrections thermomoléculaires
^3He et ^4He $T_c = 293°K$

Fig. 4

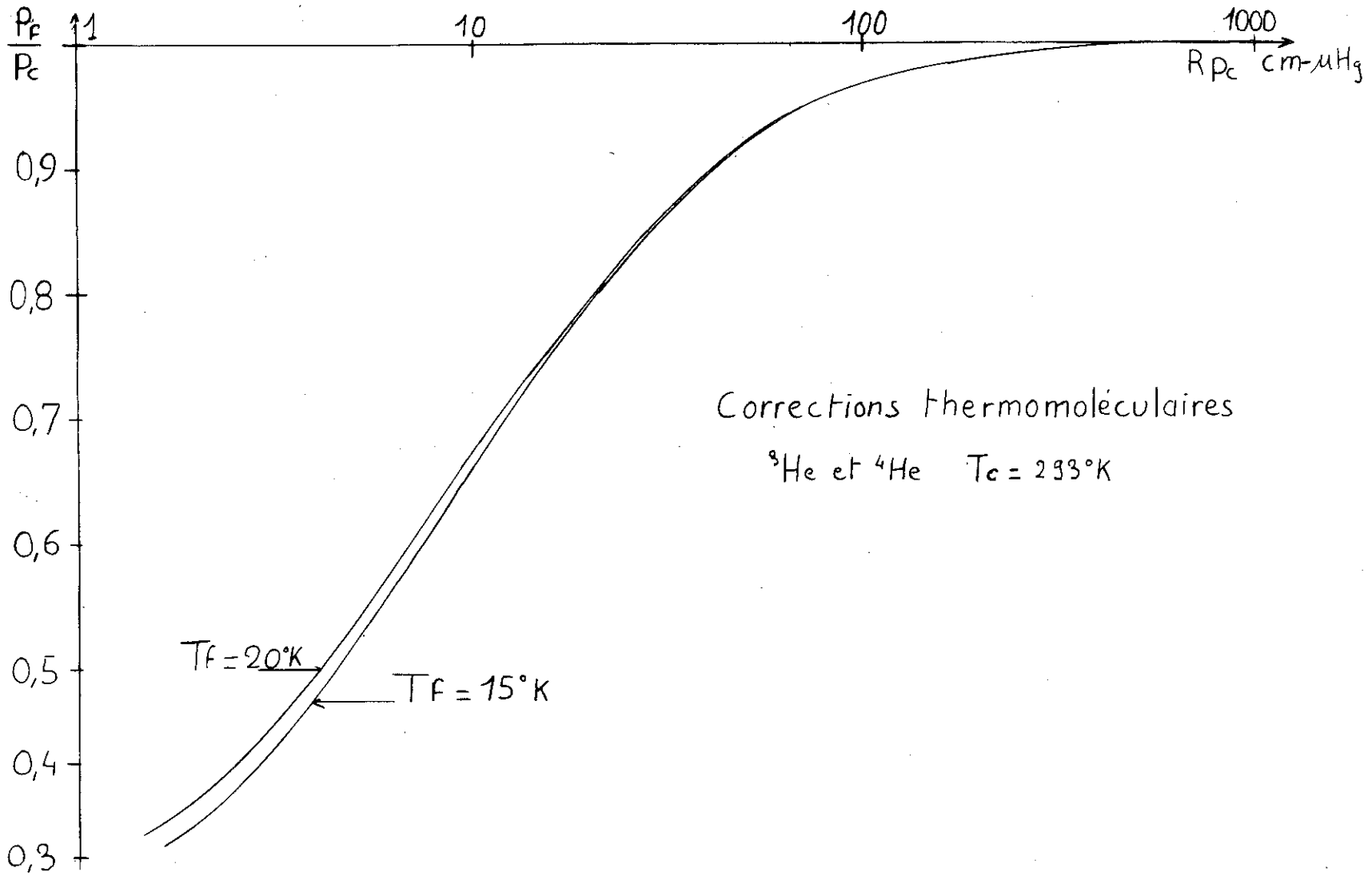

Pf/Pc
1
10
100
1000
R Pc cm-μHg
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
Tf = 20°K
Tf = 15°K
Corrections thermomoléculaires
³He et ⁴He Tc = 2,3°K

Fig. 5

Par contre, à 15 et 20°K, devant la difficulté de résoudre l'équation de Weber et Schmidt, nous avons suivi le calcul de Chu Liang (21). Ce calcul utilise une formule simple. Dans le cas de l'hélium :

$$R = \frac{pf}{pc} = \frac{2{,}52\ (pcd)^2 + 7{,}68\ (1-Rm)\ (pcd) + Rm}{2{,}52\ (pcd)^2 + 7{,}68\ (1-Rm)\ (pcd) + 1}$$

$Rm = \frac{Tf}{Tc}$, d est le diamètre du tube en mm , Pc, la pression en mm de mercure. Nous avons vérifié à 4,2°K et 77°K que la formule de Liang donnait un accord avec le calcul de Roberts, à mieux que 1 %. Nous avons tracé les variations de R pour Tc = 293°K, Tf = 15 et 20°K en fonction de Rpc (figure 5).

Les pressions lues doivent être multipliées par R pour obtenir la pression réelle sur l'adsorbant. Dans notre cas, R peut atteindre 0,4 aux plus faibles pressions que nous avons mesurées.

4) Résultats expérimentaux

Nous avons effectué nos mesures avec 4,7 g de zéolite activée correspondant à 5 g de zéolite non dégazée. Nous donnons les isothermes V(p), V étant le volume d'^{3}He adsorbé par gramme de zéolite, ramené aux températures et pressions normales.

a) Adsorption à 15 et 20°K

Les températures de 15 et 20°K ont été obtenues avec de l'hydrogène liquide. Les isothermes ne révèlent pas de saturation dans le domaine étudié. Notons que la correction thermomoléculaire influe sur le forme de l'isotherme (figure 6 et 7).

b) Adsorption d'^{3}He à 2 et 4°K

Les deux isothermes sont analogues, et ne mettent

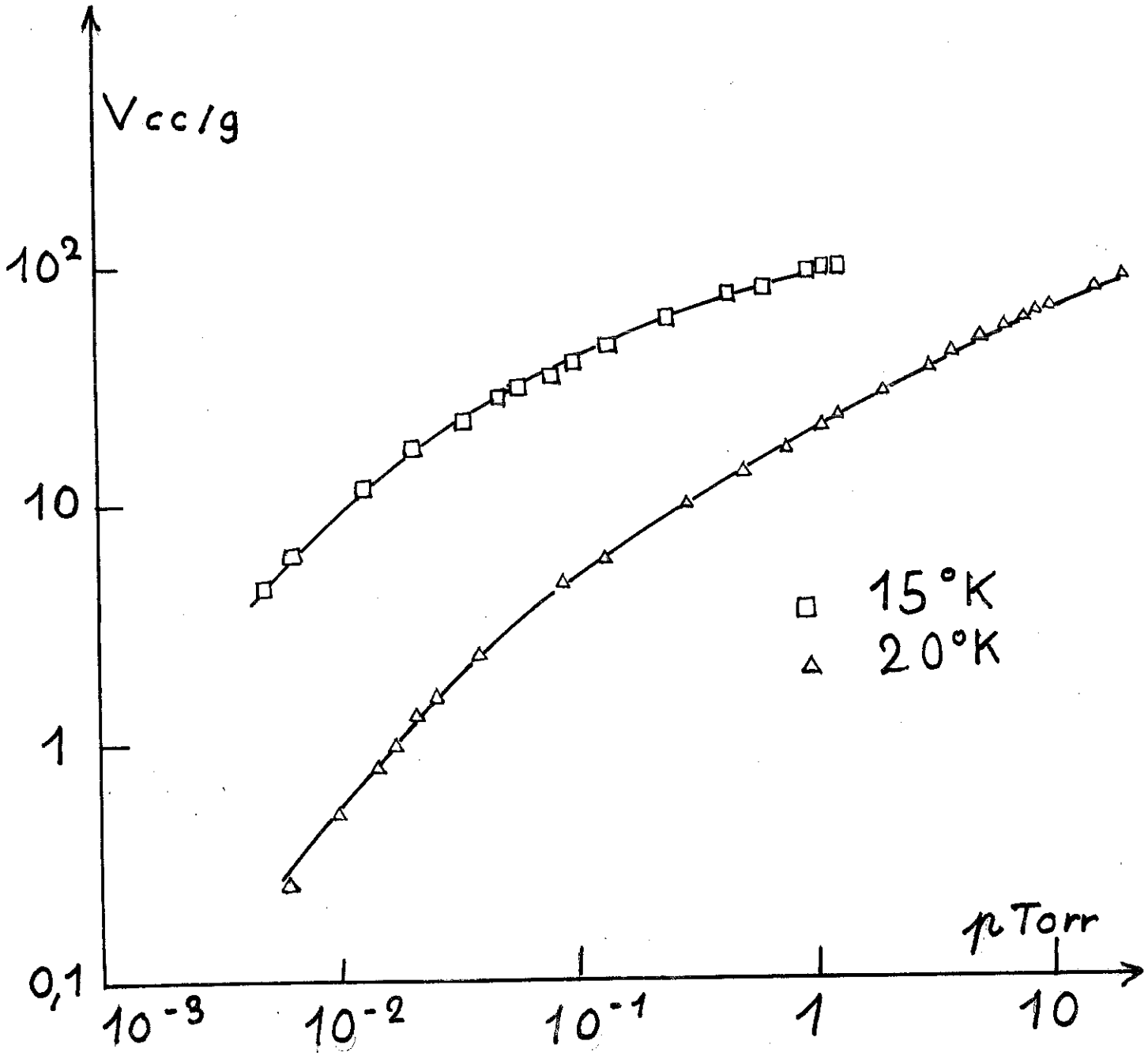


Fig.6 Adsorption : non corrigée de l'effet thermomoléculaire

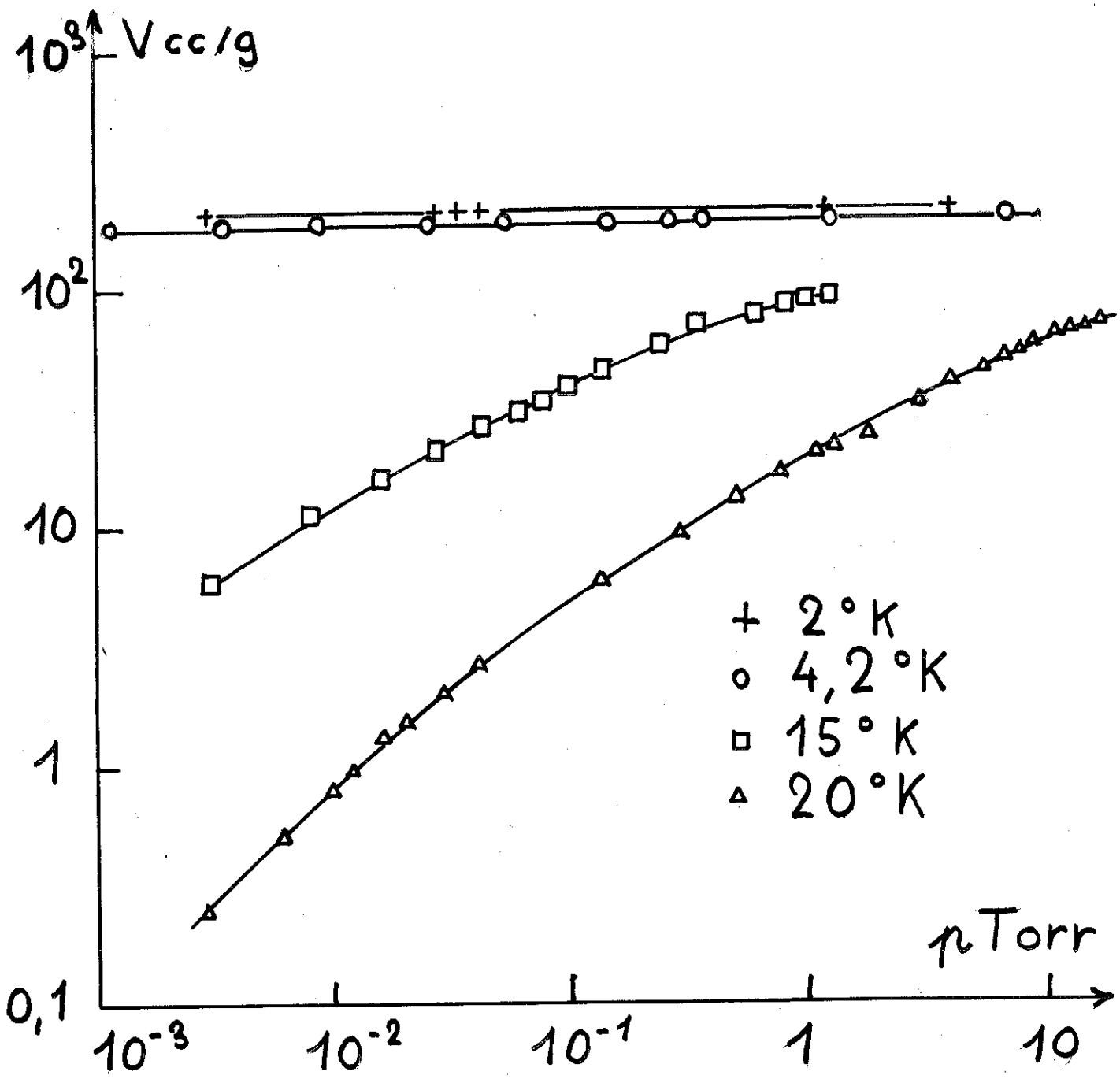


Fig. 7 Adsorption corrigée de l'effet thermomoléculaire

pas en évidence la présence de couches multimoléculaires. La saturation est nette, et la décroissance du volume adsorbé se manifeste légèrement à partir de 10^{-2} torr.

V - INTERPRETATION DES RESULTATS

1) Théorie de Ross et Olivier - Comparaison avec nos résultats

Nous avons pensé que le modèle de Ross pouvait fort bien convenir dans notre cas, car la zéolite apparaît comme peu homogène en raison de la complexité de sa structure.

Les coefficients α et β de l'équation de de Boer sont reliés aux coefficients de Van der Waals par $\frac{\alpha}{\beta} = \frac{a}{2b}$. Pour l'hélium trois,

$$a = 29{,}5 \quad 10^{9} \text{ ergs cm}^{3} \text{ mole}^{-2}$$
$$b = 31{,}6 \text{ cm}^{3} \text{ mole}^{-1}$$

Ces valeurs permettent de calculer $\frac{2\alpha}{RT\beta}$, un des paramètres des isothermes modèles.

Pour déterminer U'o, il est nécessaire de connaître A° car $K' = A^\circ e^{\frac{-U'}{RT}}$. Le calcul de A° est simple dans le cas d'un gaz monoatomique à température suffisamment basse

$$\ln A^\circ = \frac{-\Delta S_s\,tr}{R} + \ln\left(1-e^{\frac{-h\nu}{kT}}\right) - \frac{1}{2}RT - \ln\frac{\theta_s}{1-\theta_s} + \ln 760$$

L'indice s indique qu'A° (indépendant de θ) est calculé pour une valeur θ_s pour laquelle les molécules adsorbées, sont à une distance égale à celle du gaz, dans des contions normales, ceci pour simplifier le calcul. ΔS_s^{tr} est la variation d'entropie de translation lors de l'adsorption. ν est la fréquence de vibration des molécules dans le puits de potentiel d'adsorption. Le terme $\ln\left(1-e^{\frac{-h\nu}{kT}}\right)$ est négligeable aux températures des expériences.

a) à 15 et 20°K

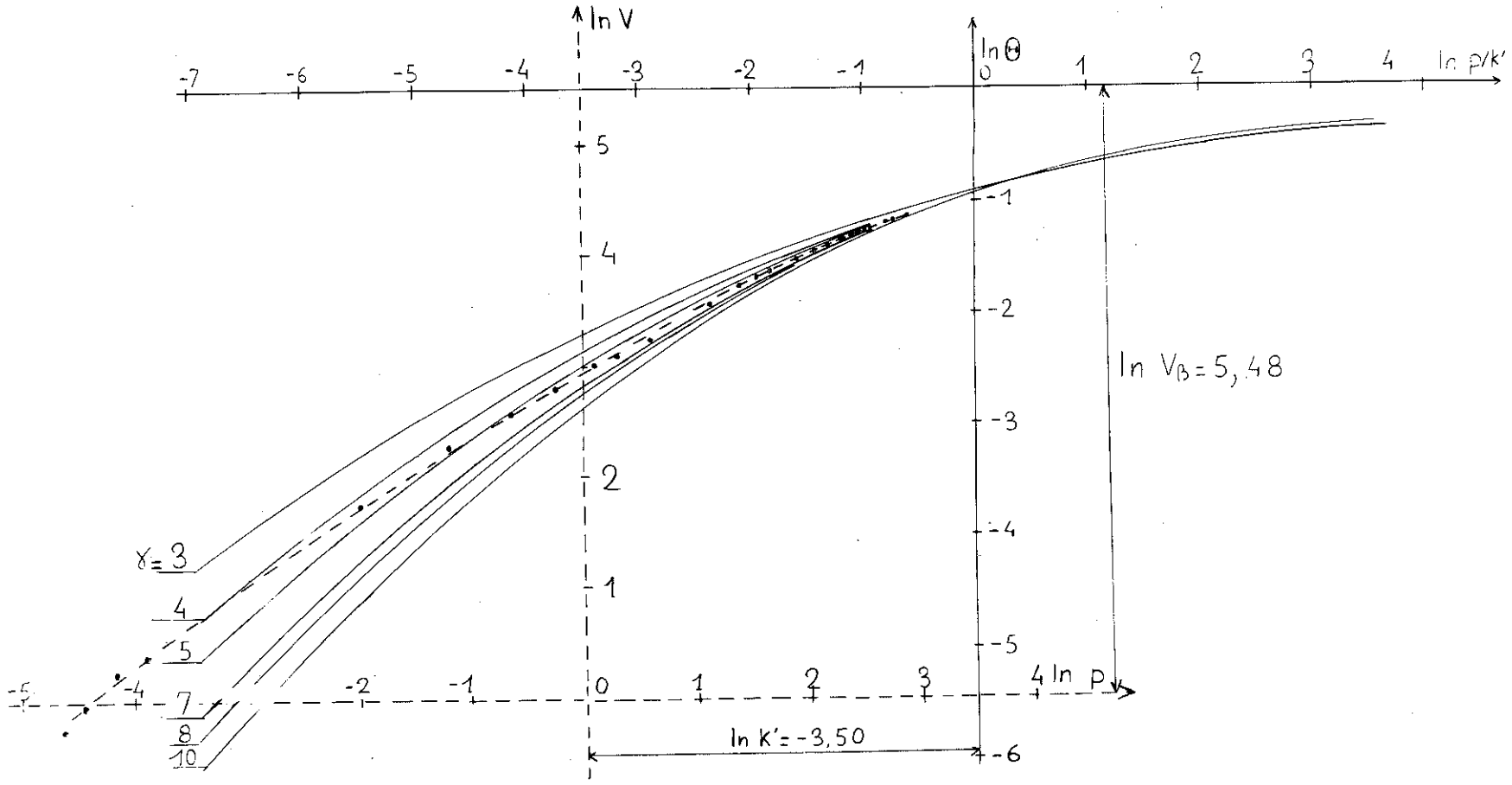
Pour chaque température, on trace les isothermes modèles, puis sur papier calque les isothermes expérimentales, puis on adapte celles-ci aux isothermes type pour déduire V_β, K', et γ (fig. 8 et 9). La valeur de γ étant déterminée sans grande précision, on a une meilleure valeur, par interpolation, à $\frac{p}{K}$, constant, en traçant $\theta = f(\gamma)$. Sur la courbe, on porte la valeur de θ expérimental, correspondant à $\frac{p}{K}$, on déduit alors γ.

Nous donnons au tableau ci-dessous les valeurs déduites des isothermes à 15 et 20°K.

T°K	V_β cc/g	γ app.	γ réel	Log K'	Log A°	U'_o cal./mole
15	230	4,2	112	0,06	10,41	300
20	240	6,1	92	3,50	10,89	298

On obtient des valeurs identiques de l'énergie moyenne d'adsorption U'o et de V_β. Les valeurs de γ sont légèrement différentes, mais compte tenu de la détermination graphique, l'accord est satisfaisant. De plus, les valeurs identiques de U'o confirment que le terme $\ln (1-e^{-\frac{h\nu}{hT}})$ dans A° est négligeable. On peut affirmer que la fréquence de vibration des molécules adsorbées est plus grande que 10^{12} Hertz.

Si l'accord est satisfaisant pour les valeurs élevées de θ, l'adsorption réelle est plus grande que pour le modèle aux valeurs faibles de θ, c'est-à-dire correspondant à la partie quasi linéaire et aux grandes énergies Uo. On peut facilement attribuer ce désaccord au fait que la gaussienne n'est pas la représentation exacte de la répartition des énergies d'adsorption. Une autre forme de distribution d'énergie, sans doute dissymétrique, comptant une densité plus grande



^3He à 20°K $\frac{2\alpha}{RT\beta} = 0,60$

Fig. 8

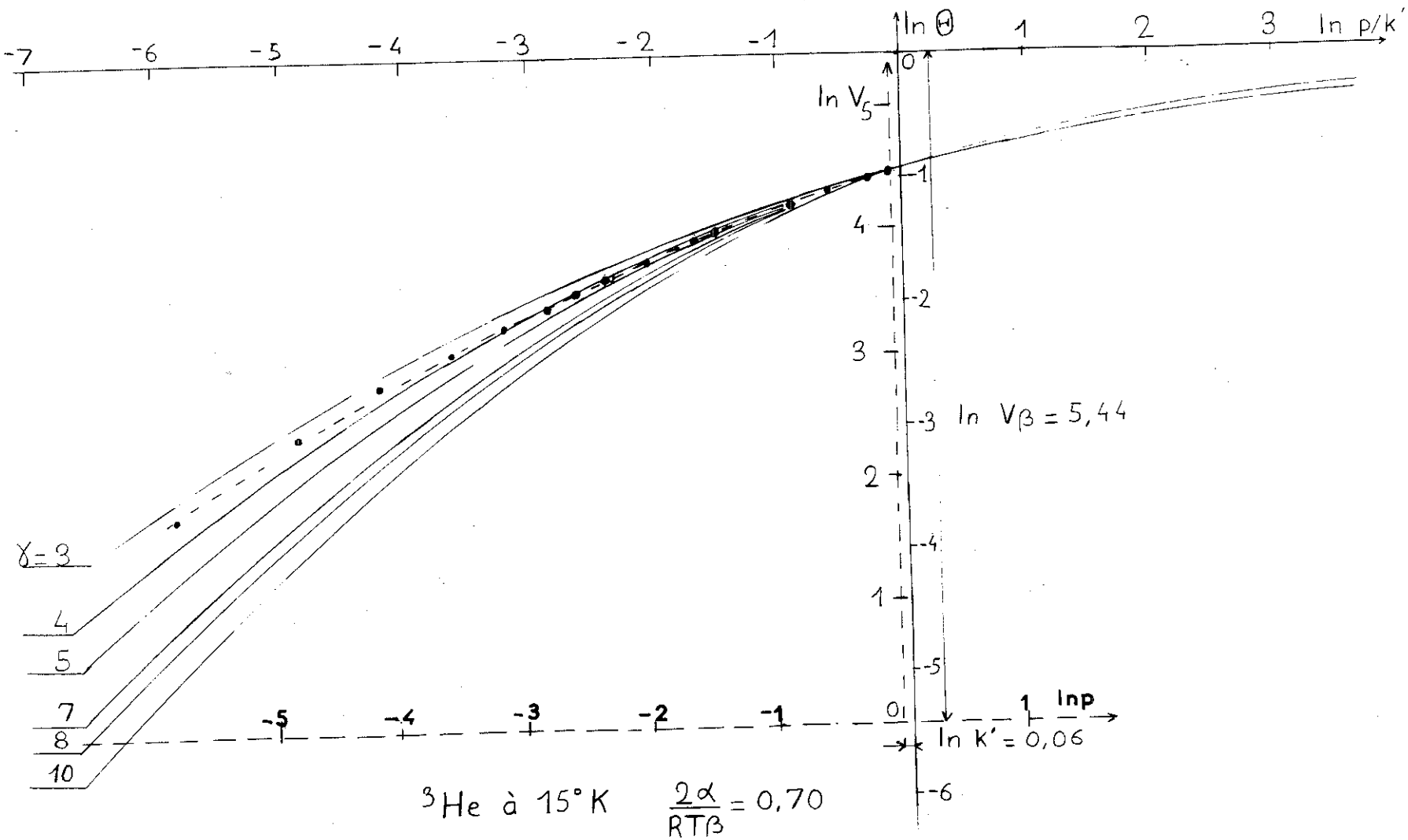

ln Θ
ln p/k'
ln V5
ln Vβ = 5,44
ln k' = 0,06
ln p
γ = 3
4
5
7
8
10
3He à 15° K
2α/RTβ = 0,70

Fig. 9

vers les grandes énergies, et en tout cas s'étendant plus loin que 2 U'o, devrait être envisagée. Malheureusement, la résolution exacte de ce problème est d'une grande complexité.

b) A 4,2°K et 2°K

Nous n'avons pu atteindre des pressions suffisamment faibles pour pouvoir déduire avec précision les paramètres. Nous pouvons cependant affirmer que V_β est d'environ 260 cc/g, que lnK'est de l'ordre de - 12, ce qui donne une valeur de U'o bien inférieure à 300 cal/mole.

2) Adsorption d'^4He

Nous avons voulu comparer nos résultats à ceux de la littérature existant pour l'adsorption de l'hélium 4 par la zéolite 5 A.

Kidney et Hiza (22) ont réalisé des expériences à 76°K, à des pressions de 1 à 90 atmosphères. Stern et al (23) ont travaillé à 4,2°K dans une gamme de pressions de 10^{-3} à 10^{-8} torr. Nous avons déduit de ces isothermes les mêmes paramètres que précédemment (figures 10 et 11).

T°K	V_β	$\gamma_{app.}$	$\gamma_{réel}$	log. K'	log. A°	U'o cal./mole
76	340	100	100	11,57	13,48	294
4,2	260	1,70	600	-14,55	8,08	190

A 76°K, nous trouvons des valeurs identiques à celles déduites de l'adsorption d'^3He, ce qui a déjà été noté par Ross dans le cas d' H_2 et D_2. Par contre, à 4,2°K, nous trouvons à nouveau une valeur trop faible pour U'o. On doit

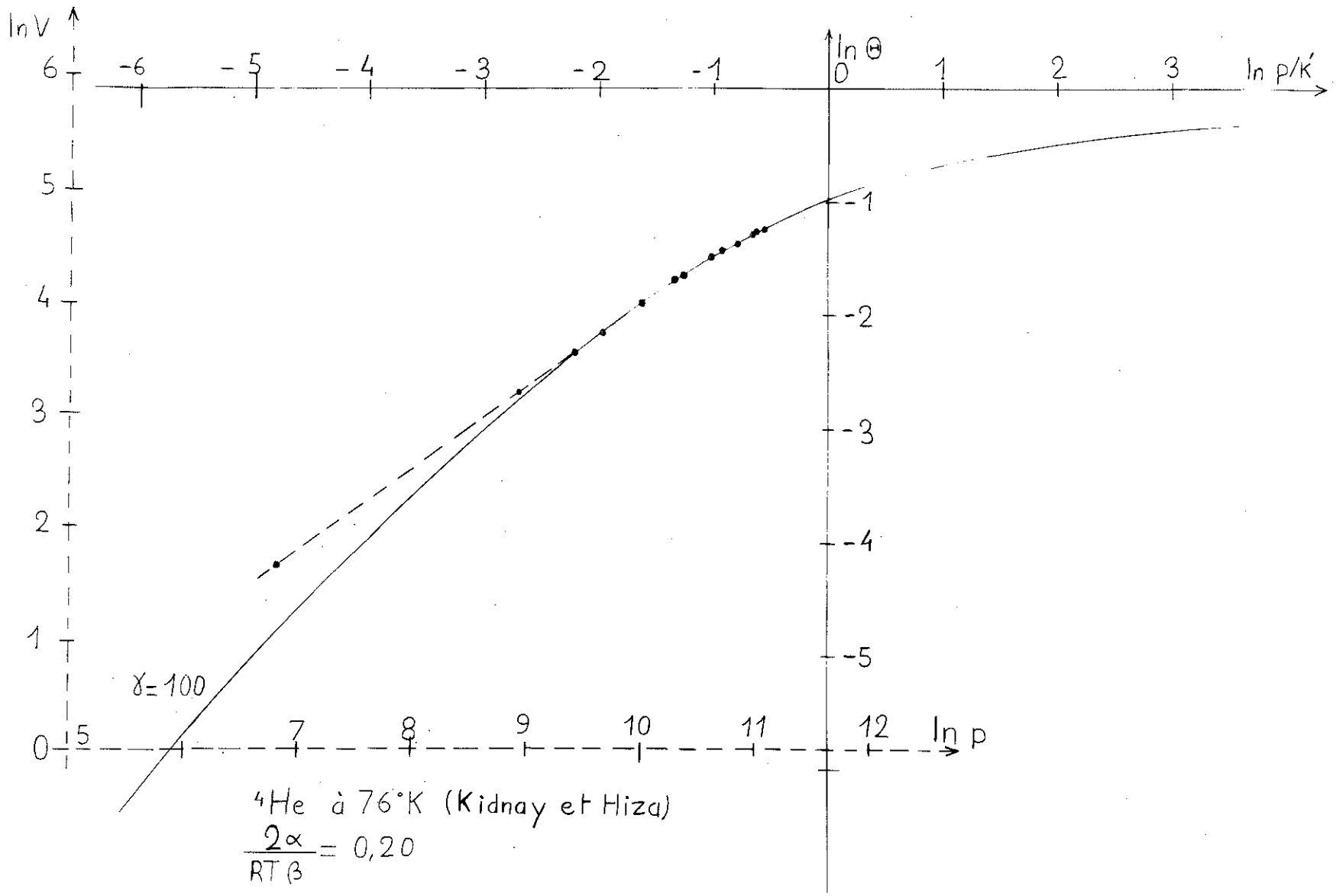
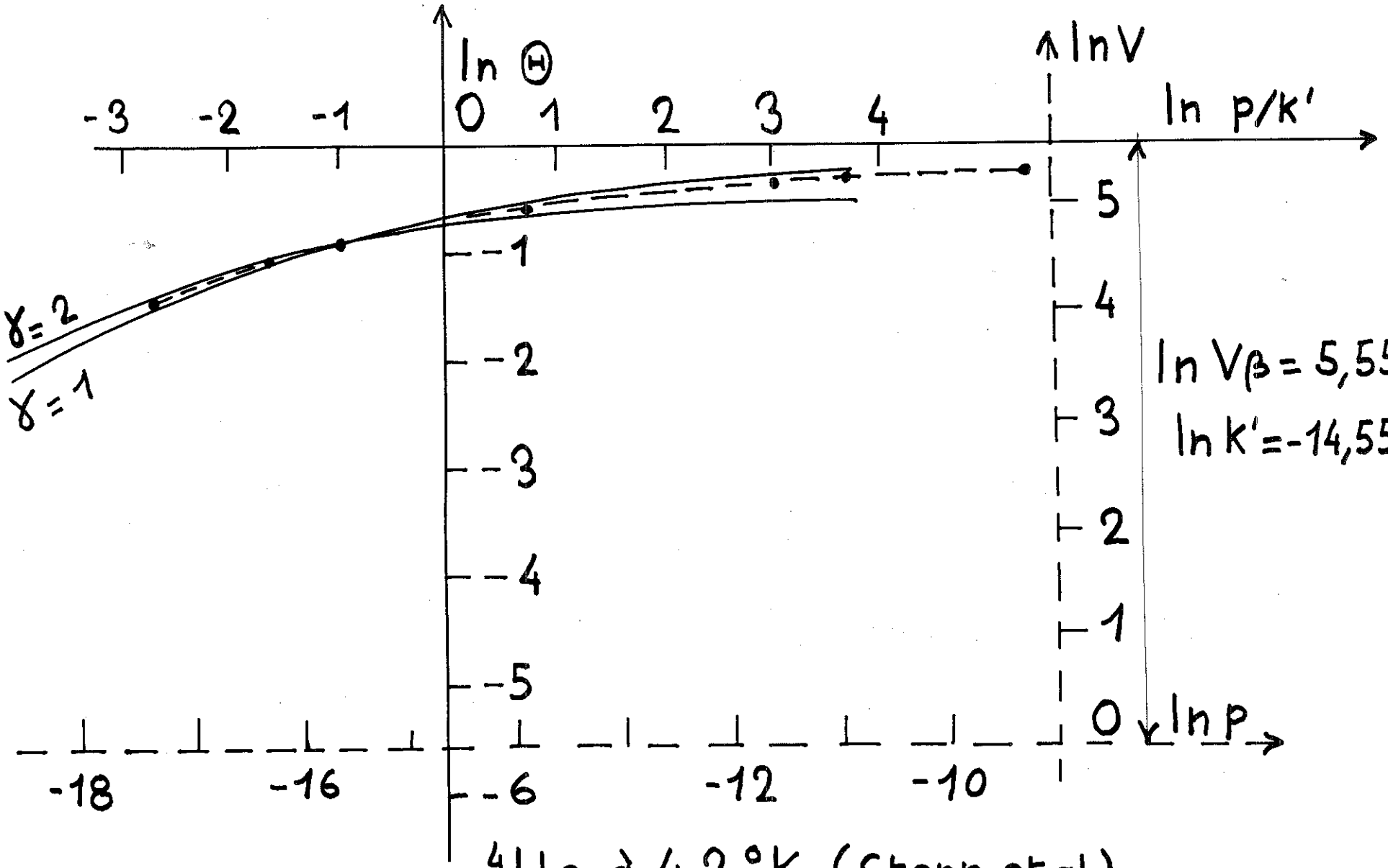


Fig. 10



^{4}He à 4,2 °K (Stern et al.)

$$\frac{2\alpha}{RT\beta} = 3,1$$

Fig. 11

donc conclure à l'échec de la théorie de Ross à 4,2°K.

3) Adsorption à basse température

Reprenant une idée de Ross, confirmée par un calcul de Hill (24), nous avons pensé que le film adsorbé ne pouvait plus être considéré comme parfaitement mobile, à une température suffisamment basse, mais qu'il était "pseudo-localisé" pour reprendre le terme de Ross. De cette localisation, il découle une réduction relative de l'adsorption, comme nous a prouvé l'application du calcul de Hill. Cependant, en raison de l'hétérogénéité de l'adsorbant, nous n'avons pu chiffrer ce phénomène.

Hill considère une variation périodique du potentiel d'adsorption, plus exactement sinusoïdale, de période égale à la distance entre deux sites et d'amplitude χ . A température élevée, le film est mobile, c'est-à-dire qu'une molécule peut se déplacer dans une aire a. A basse température, chaque molécule adsorbée se comporte comme un oscillateur harmonique à deux dimensions dans un puits de potentiel centré sur le site. Malheureusement, l'adsorbant n'est pas homogène et l'énergie moyenne correspondant à Uo varie ainsi que χ .

La gaussienne précédemment utilisée traduit globalement toutes les variations d'énergie, en particulier celles de Uo, et pour chaque Uo les variations des amplitudes . Si on définit r tel que dans l'intervalle U'o $\pm$ r se trouve la moitié de l'aire de la gaussienne, on considère que l'amplitude la plus probable de la variation du potentiel est $2r = \chi$ moyen, r est lié à γ : $r = \frac{0,477}{\sqrt{\gamma}}$. Dans notre cas, U'o = 300 cal/mole et γ = 100 K cal^{-2} mole^{-2}, nous obtenons 2 r = 11,4 cal/mole. Une molécule sera mobile si son énergie thermique kT est supérieure à $\frac{2r}{N}$, elle sera localisée dans le cas contraire.

On peut facilement admettre que le passage d'un film localisé à film mobile s'effectuera quand le nombre de molécules localisées sera inférieur au nombre de molécules mobiles. En première approximation, si U'o est grand devant r, on peut écrire :

$$\frac{\text{N molécules mobiles}}{\text{N molécules localisées}} = \frac{e^{\frac{-2r}{RT}}}{1-e^{\frac{-2r}{RT}}}$$

A 15°K, ce rapport est égal à 22, la grande majorité des molécules est mobile, alors qu'à 4,2°K, le rapport est de 0,35, il existe encore beaucoup de molécules mobiles mais le film ne peut être considéré comme parfaitement localisé.

Le calcul de Hill rend compte de cette transition dans le cas simple des faibles concentrations, cependant il suppose une surface homogène (même Uo) et une variation sinusoïdale du potentiel, ce qui n'est sans doute pas le cas pour la zéolite.

VI CONCLUSION

L'étude des isothermes d'adsorption de l'hélium 3 et 4 sur la zéolite 5 A nous a montré que le modèle de Ross pouvait être considéré comme acceptable jusqu'à environ 10°K, bien qu'une distribution de potentiels plus dense vers les grandes énergies semble plus correcte. A plus basse température, la théorie de Ross n'est plus valable car le film devient localisé.

En tout état de cause, la théorie de Ross semble bien adaptée à l'étude des adsorbants complexes, et il est facile, à partir de données à une température, de déduire des isothermes à d'autres températures, ce qui n'est pas le cas avec les autres théories.

B) POMPES A ADSORPTION

D'après les mesures précédentes, la température de 4,2°K semble suffisante pour obtenir une adsorption pratiquement constante dans la gamme de pressions de 10^{-3} à une dizaine de torrs (pressions égales à la tension de vapeur de l'hélium trois à 0,3 et 1,2°K respectivement). Une étude de la vitesse de pompage se révèle cependant nécessaire pour définir les performances d'une pompe à adsorption, et voir dans quelle mesure on peut les améliorer.

I - MESURE DES VITESSES DE POMPAGE

Il existe deux méthodes principales de mesure de la vitesse de pompage :

1 - Méthode à volume constant

La pompe vide une enceinte de volume déterminé V, on relève la variation de la pression en fonction du temps. On en déduit la vitesse de pompage par la relation

$$S = - V \frac{d \log p}{dt}$$

S est la vitesse de pompage en litres par seconde,
V est le volume de l'enceinte en litres,
p est la pression en torrs, t le temps en secondes.

Il nous semble difficile de procéder de cette manière dans le cas d'une pompe à adsorption ; en effet, le gaz entrant est chaud et crée un régime transitoire de mise en température de l'adsorbant.

2 - Méthode à pression constante

On envoie sur la pompe un flux de gaz Q constant, et on mesure la pression d'équilibre p. La vitesse de pompage S se déduit par la relation

$$Q = Sp$$

Q est le débit en torr-litres par seconde avec les unités précédentes pour S et p.

Le débit est généralement imposé par une fuite calibrée insérée entre le circuit et un réservoir de gaz à pression constante. Cette méthode semble particulièrement nous convenir car il sera possible de déterminer la vitesse de pompage en régime permanent.

II - APPAREILLAGE

1 - Circuit

Nous avons utilisé le circuit précédemment décrit en insérant simplement la "fuite" calibrée entre la pompe et les bouteilles (figure 3). Dans une étude préliminaire, nous avons conservé la cellule d'adsorption précédente. Nous l'avons munie d'un tube grillagé coaxial, la zéolite étant localisée entre le tube et le grillage. Le piège à radiations est toujours en place.

2 - La fuite

La fuite nécessaire à l'obtention d'un petit débit est un diaphragme, simple trou de 0,1 mm dans un clinquant de cuivre d'épaisseur 0,5 mm. Si la pression P en amont de la fuite est bien plus grande que la pression aval p, le débit est proportionnel à P, à température constante et pour un même gaz.

$$Q = PC \qquad \text{si} \quad P \gg p$$

C est la conductance de la fuite en l/sec.

Dans notre cas, nous avons toujours P de l'ordre de 10^3 p.

Pour mesurer la conductance de cette fuite, nous avons dû utiliser la méthode à volume constant, précédemment citée. On pompe sur un des réservoirs à travers la fuite, et on relève la pression en fonction du temps. Connaissant le

volume du réservoir, on déduit facilement la conductance C de la fuite.

$$C = - V_{\text{réservoir}} \frac{d \log p}{dt}$$

Nous avons trouvé $C = 1{,}6.10^{-3}$ l/s, pour des pressions en amont du diaphragme de 1 à 60 torrs.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour obtenir des mesures de S à diverses pressions, sans changer de fuite calibrée, et en ne disposant que d'un volume limité de gaz, nous avons fait varier P la pression amont. Ceci est facile en vidant une des bouteilles dans l'autre. On peut ainsi obtenir toutes les pression de la valeur maximale (70 torr) à 10^{-3} torr.

1 - Canne en acier inoxydable

a) la pompe

Nous avons utilisé un tube en acier inoxydable de 13 - 14 mm de diamètre avec un tube grillagé coaxial de 7 mm de diamètre, la zéolite (4,7 ou 1,8 g suivant le cas) étant insérée entre le tube et le grillage.

b) pompage à 4,2°K

Nous donnons, figure 12, le débit d'un tel dispositif, à 4,2°K en fonction de la pression. La vitesse de pompage dans la partie linéaire est de l'ordre de 1,3 l/s correspondant à un écoulement en régime moléculaire. A plus haute pression, l'écoulement devient visqueux et le débit augmente. Les résultats sont identiques pour les deux quantités de zéolite 4,7 g et 1,8 g quand le volume adsorbé reste faible.

c) pompage à diverses températures

Nous avons étudié la variation de la vitesse de pompage avec la température du bain. Les résultats sont portés

figure 13. On voit que la vitesse de pompage varie peu avec la température. On peut penser qu'il est assez peu avantageux de refroidir la pompe à moins de 4,2°K.

d) vitesse de pompage en fonction de la saturation

Nous avons également étudié la variation de la vitesse de pompage en fonction de la quantité de gaz adsorbé, à 4,2°K, et pour une pression de l'ordre de 10^{-2} torr (figure 13). Nous voyons que, pour éviter une réduction des performances, il est souhaitable de ne pas utiliser plus de 100 cc de gaz par gramme d'adsorbant. Ce volume qui est environ la moitié de la capacité d'adsorption, correspond à une pression d'équilibre très basse : de l'ordre de 10^{-7} d'après Stern(25).

e) utilisation de géométries différentes

Toutes ces mesures ont été effectuées avec la cellule décrite plus haut . Pour obtenir de meilleurs résultats, nous avons adopté divers arrangements de l'adsorbant dans la pompe. Les résultats de ces essais sont portés à la figure 14. Les variations d'une disposition à l'autre sont faibles. Il apparaît grossièrement que la vitesse de pompage croît avec la surface exposée au gaz et avec la surface en contact avec la paroi à basse température. En particulier les pompes 4 et 6 ont une vitesse légèrement accrue.

L'arrangement du modèle 4 comporte plus de zéolite en contact avec la paroi, ce qui améliore la vitesse de pompage en régime transitoire, c'est pourquoi nous l'avons adopté pour les pompes suivantes.

Nous avons réalisé une pompe dans laquelle la zéolite était contenue dans un cône grillagé, la vitesse de pompage en était réduite (1,15 l/s) sans doute en raison du mauvais contact thermique entre les granulés d'adsorbant et le bain d'hélium.

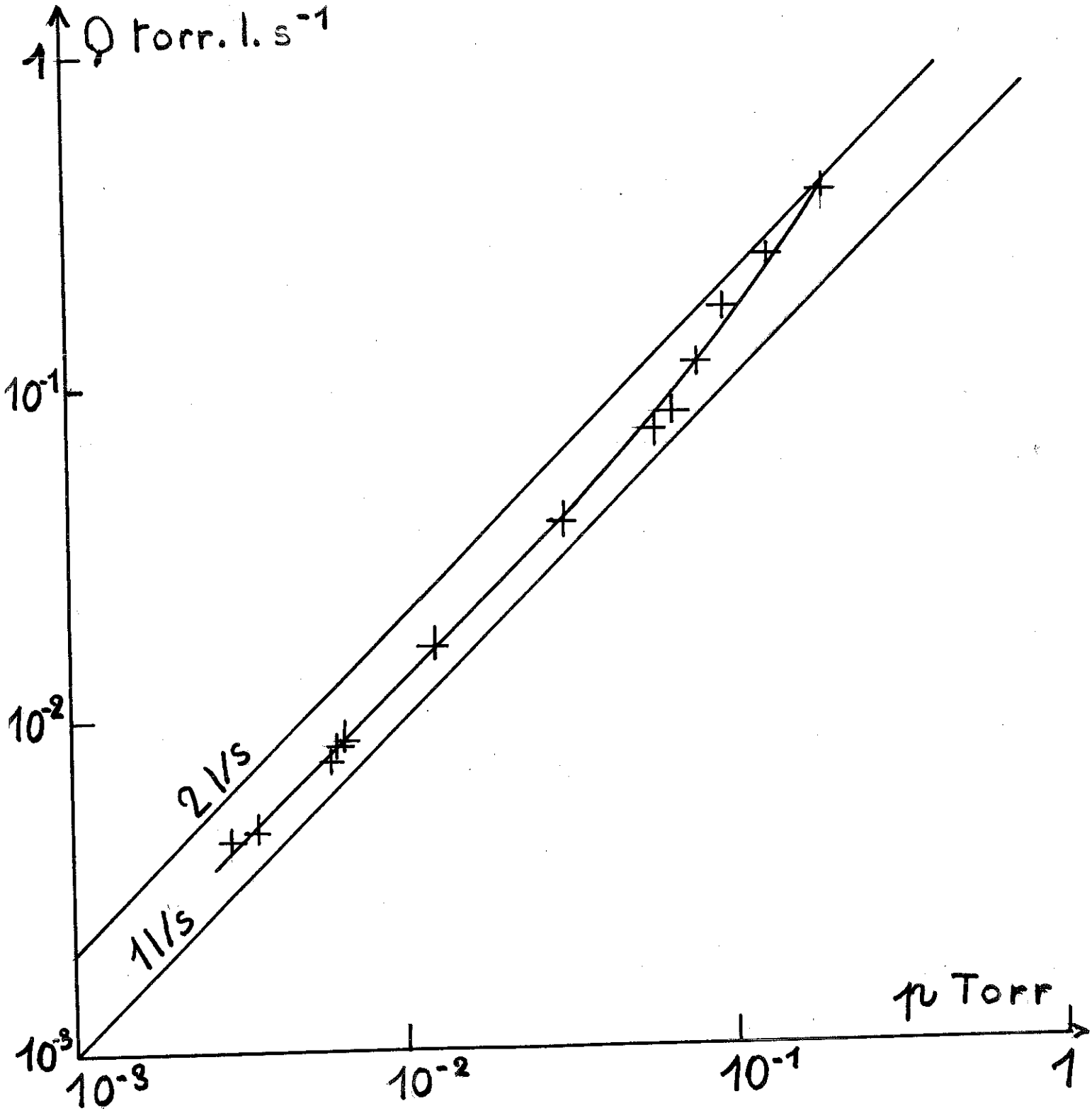


Fig. 12

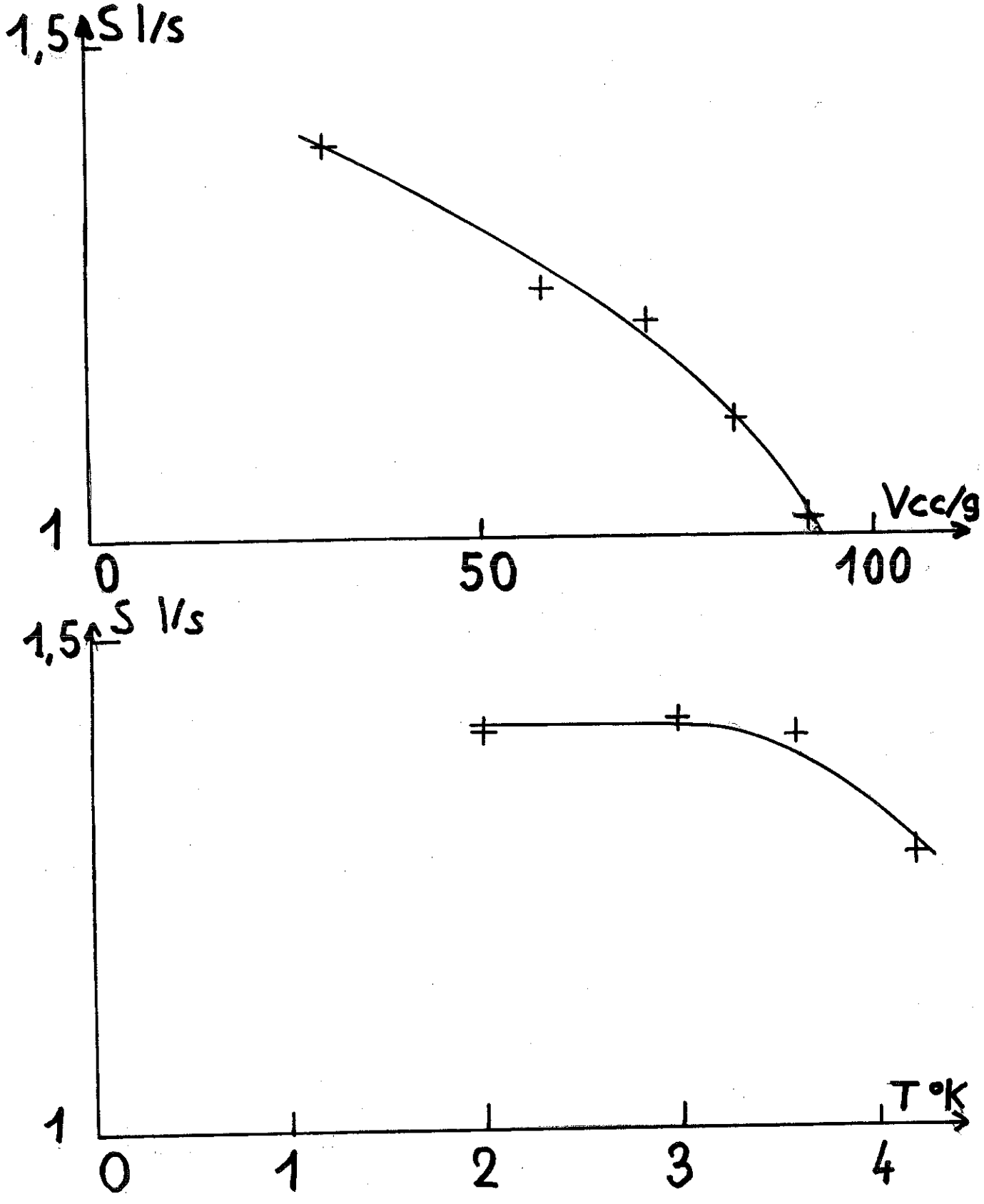


Fig. 13

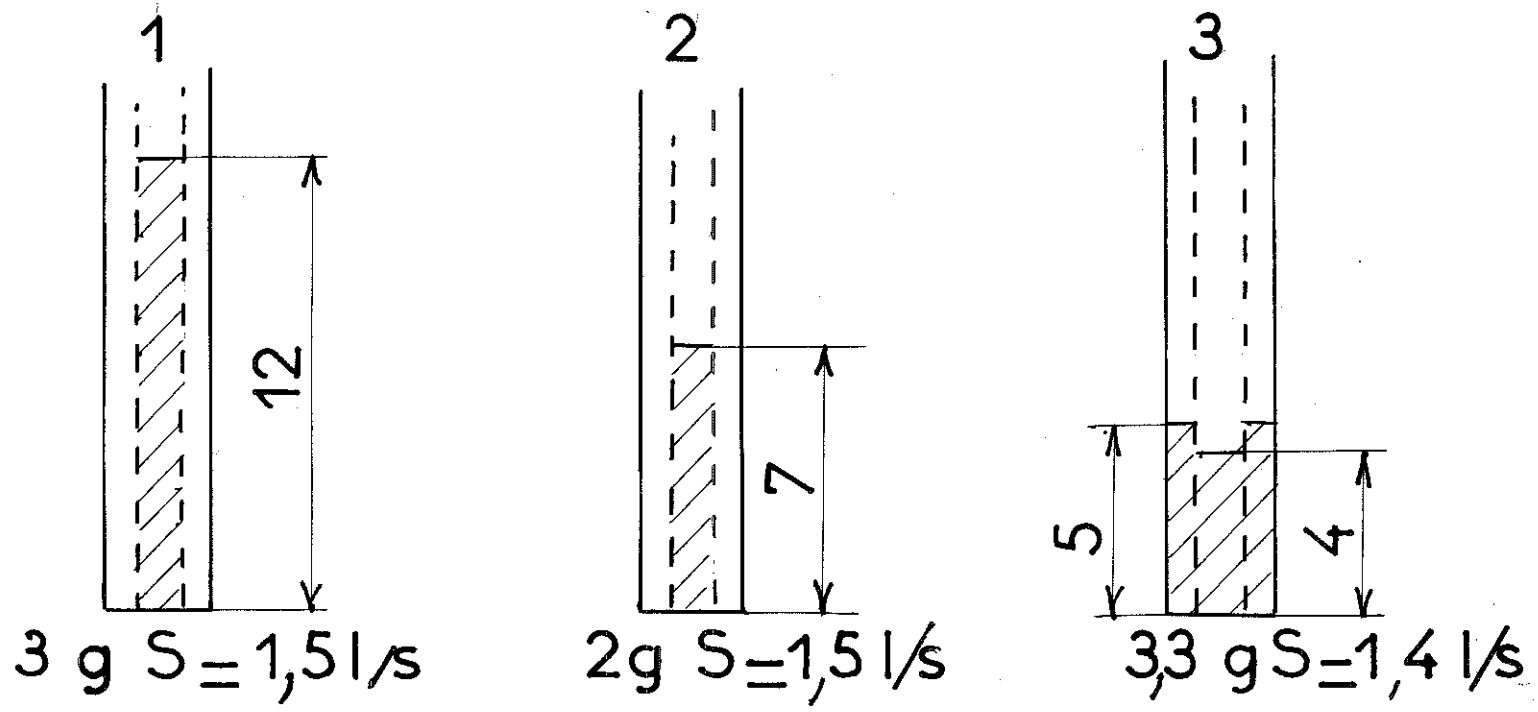

1
12
3 g S = 1,5 l/s
2
7
2g S = 1,5 l/s
3
5
4
3,3 g S = 1,4 l/s
4
8,5
5
3,9g S = 1,6 l/s
5
3
5
3g S = 1,4 l s
6
4,5
11
5,3g S = 1,6 l/s

Fig. 14

f) discussion

Pour une cryopompe, la vitesse de pompage est liée au nombre de molécules frappant la paroi soit, pour l'unité de surface, et un gaz à la température T.

$$Sm = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

Compte tenu des molécules réfléchies (désorbées), la vitesse de pompage théorique est (25)

$$Sth = A\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}\left(1 - \frac{P(Ts)}{T}\right)$$

A est la surface exposée au gaz, P(Ts) la pression d'équilibre à la température de l'adsorbant Ts, et T la température du gaz incident.

Généralement, et dans notre cas, le dernier terme est négligeable. La vitesse réelle est égale à

$$Sr = \alpha A \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$ α est le coefficient de capture.

Pour de l'hélium à 4,2°K, pompé par un panneau couvert de zéolite à 4,2°K, en bon contact thermique avec la source froide, Stern et al (26) ont trouvé pour α une valeur de 0,9 dans les meilleurs cas. α décroit très vite quand le volume adsorbé augmente, et décroit rapidement quand la température de l'adsorbant augmente.

Dans notre cas, en supposant la conductance du tube de 4,5 l/s, la vitesse de pompage est de 1,8 l/s au niveau de l'adsorbant. Nous trouvons $\alpha A = 0,4$ pour du gaz à 4,2°K. Contrairement à l'expérience citée, αA varie peu avec le volume adsorbé, avec la température, et avec la surface exposée au gaz.

Il semble que le calcul précédent ne soit pas applicable. Il est possible que, réchauffés par le gaz, les grains de zéolite soient localement à une température supérieure à celle du bain. Il doit se produire alors un déplacement des molécules allant vers des sites libres, de plus faible énergie d'adsorption U, et à température plus basse. En plus des réflexions des molécules, une limitation de la vitesse de pompage est sans doute la diffusion du gaz à l'intérieur de chaque grain d'adsorbant ainsi qu'entre les grains. A ce sujet, Stern et al[28] ont utilisé de la zéolite agglomérée en couche mince, à laquelle ils ont ajouté des copeaux d'aluminium, ce qui leur a permis d'obtenir des valeurs de α si importantes.

2 - Canne en cuivre

Nous avons voulu améliorer la vitesse de pompage et garder une construction similaire, en augmentant le diamètre du tube et en améliorant la mise en température de l'adsorbant.

La nouvelle pompe est un tube de 16 mm de diamètre extérieur, afin qu'elle puisse être plongée dans un vase de stockage d'He liquide dont le diamètre de col est 18 mm. La partie inférieure, immergée dans l'hélium est en cuivre, pour augmenter le contact thermique entre le bain et l'adsorbant.

Comme précédemment, un tube coaxial en grillage de cuivre est soudé au fond du tube. Ce grillage à fines mailles a une bonne conductibilité thermique et offre une section de passage suffisante au gaz. La zéolite est placée dans l'espace annulaire entre le grillage et le tube, ainsi qu'à une hauteur moindre dans le canal central. La vitesse de pompage de cette dernière pompe est de 1,8 l/s entre 10^{-3} et 5.10^{-2} torr quand elle contient 15 g de zéolite.

IV - CONCLUSION

En conclusion, pour augmenter notablement la vitesse de pompage, il faudrait diviser la zéolite et améliorer le contact thermique avec la source froide, en la mettant en couche mince ; il faudrait refroidir le gaz en disposant des baffles qui n'entravent cependant pas trop le passage du gaz.

Disposer la zéolite en couches minces est une exigence pratiquement incompatible avec la capacité d'adsorption et la géométrie qui nous sont fixées.

La meilleure solution serait sans doute de reprendre un dispositif analogue à celui de Esel'son (7) où l'adsorbant est directement dans le cryostat. Malheureusement, ce dispositif interdit la recondensation du gaz pompé.

C) CRYOSTATS A HELIUM TROIS

Nous avons construit deux cryostats à hélium trois, l'un destiné à la mesure de chaleurs spécifiques, l'autre plus simple utilisé à la mesure de résistivités électriques de 0,3 à 4,2°K.

I - CRYOSTAT POUR LA MESURE DE CHALEURS SPECIFIQUES (Fig. 15)

La source froide est un bloc de cuivre massif (1) qui comporte une cavité de 3 cm^3 où se condense l'hélium trois. Un ruban de cuivre (2) soudé au fond de cette boîte diminue la résistance de Kapitza entre l'^{3}He liquéfié et le bloc. Les deux tubes de pompage (4) en acier inoxydable de 5,6 - 6 mm de diamètre relient le bloc au chapeau du calorimètre. Ces deux tubes se réunissent à un piège à radiations (5) en cuivre, constitué d'ailettes inclinées vers le bas qui assurent l'écoulement de l'hélium condensé au contact du bain d'^{4}He à 1,2°K. Le capillaire (3) permet la mesure de la tension de vapeur sur le bloc. Le tube de vidage du calorimètre est également muni d'un piège à radiations.

L'échantillon (7) est suspendu par des fils de nylon à une armature en cuivre vissée sur le bloc. Il est en contact thermique avec la source froide par la languette de cuivre (6); la lame de cuivre doré (8) maintient la languette (6) appuyée contre le bloc (1). La lame est actionnée depuis l'extérieur par un fil d'acier inoxydable de 0,7 mm de diamètre, qui pénètre dans le calorimètre par le soufflet en tombac (9). Sur la tête du vase un ressort comprimé par un système vis - écrou maintient le contact. Il est ainsi possible d'exercer une force réglable sur le fil et d'éviter des déformations mécaniques.

Pour séparer thermiquement l'échantillon du bloc, il suffit de détendre le ressort pour que l'élasticité de la

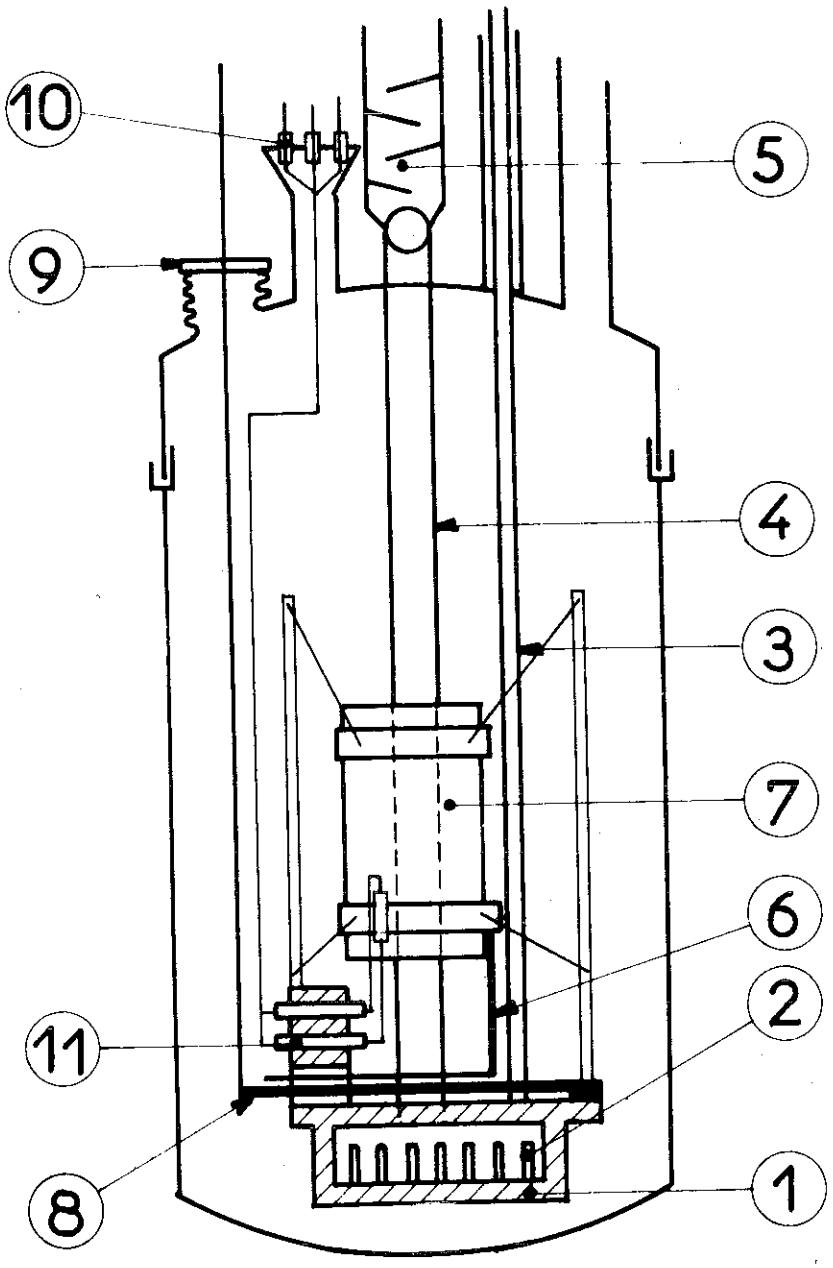


Fig. 15

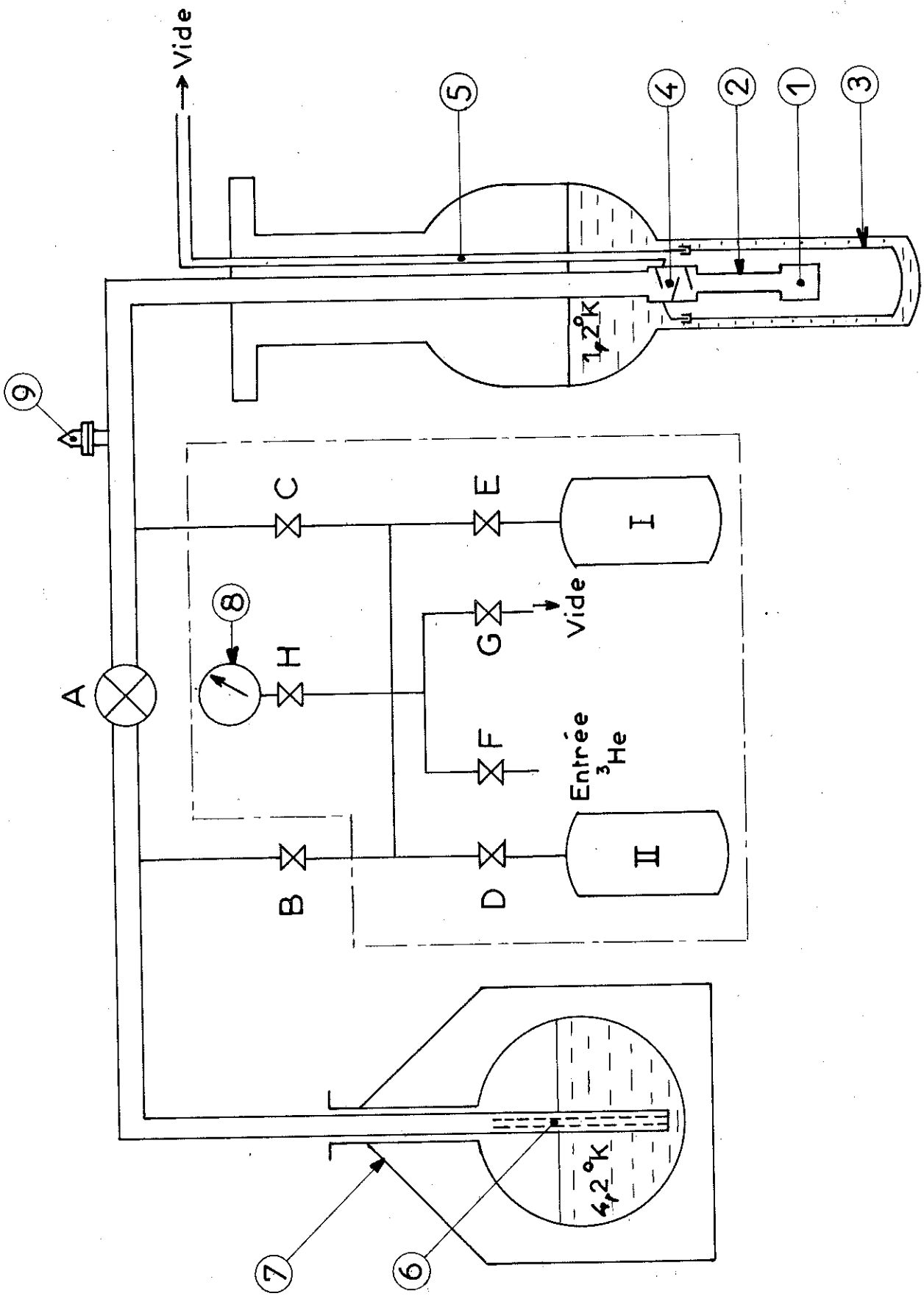


Fig.16 Cryostat à hélium trois

lame de cuivre la ramène dans une position où le contact est supprimé. Les fils de mesure plongent dans le bain d'hélium liquide et pénètrent dans l'enceinte calorimétrique par la plaque à perles (10). Ils sont en contact thermique avec le bloc par des fils de cuivre vernis (11) de 1,5 mm de diamètre enfoncés et collés dans des trous percés dans le bloc de cuivre constituant la source froide.

L'utilisation d'une pompe à adsorption a permis d'atteindre la température de 0,33°K. L'apport de chaleur sur l'échantillon libéré du contact thermique, est de 2 à 3 ergs par seconde à 0,5°K.

II - CRYOSTAT POUR LA MESURE DE RESISTIVITES (Fig. 16)

Nous avons construit un deuxième appareil à hélium trois, plus simple que le précédent, facilement adaptable à un cryostat à hélium quatre fonctionnant à la température de 1,2°K. Ce montage, destiné à des usages divers, nous a servi plus spécialement à la mesure de résistivités électriques de 0,3 à 4,2°K.

1 - Le cryostat

Le bloc réfrigérant (1) est un tube de cuivre de 16 - 20 mm de diamètre, sur lequel peuvent être vissés plusieurs groupes de mesure ou porte échantillons. Une spirale en clinquant de cuivre est soudée au fond du bloc, elle améliore le contact thermique entre l'hélium condensé et le bloc. Celui-ci peut contenir 6 cm^3 d'^3He, correspondant à la capacité maximale d'utilisation soit 3 l de gaz TPN.

Le tube de pompage (2) en acier inoxydable est constitué de sections de diamètre croissant : 9,5-10 mm (sur 100 mm) jusqu'au chapeau du calorimètre, puis 14,5 - 15 mm sur 200 mm et enfin 17 - 18 mm sur 600 mm jusqu'à l'ambiante. Cette disposition réduit l'apport de chaleur sans diminuer considérablement

la vitesse de pompage. En ligne droite depuis l'ambiante, cette conduite doit apporter beaucoup de chaleur par rayonnement sur le bloc, c'est pourquoi nous avons inséré deux pièges à radiations. Le premier, à deux ailettes, est situé approximativement à la température de l'azote, le deuxième (4) à 4 ailettes en chicane se trouve au sommet du calorimètre. Comme dans le montage précédent, les ailettes sont inclinées pour permettre la condensation et l'écoulement de l'^{3}He condensé.

Le tube de vidage (5) du calorimètre comporte également un piège à radiations à son entrée dans l'enceinte calorimétrique. C'est dans cette conduite que passent les fils de mesure. Les masses thermiques à 1,2°K sont, cette fois, des tiges de cuivre de 2 mm, soudées au chapeau. Des fils vernis de 1 mm y sont enroulés, serrés et collés, et on y relie des fils de mesure.

2) Le circuit

Le circuit est entièrement réalisé en acier inoxydable. Des raccords vissés permettant la séparation en trois parties : cryostat, pompe et circuit de stockage.

- trois litres TPN d'^{3}He sont contenus dans deux bouteilles I et II de 5 litres chacune. Celles-ci sont réunies au cryostat et à la pompe par des tubes de petit diamètre, pour réduire le volume mort.

Les vannes, en acier inoxydable, sont d'un type réputé pour son étanchéité.

L'ensemble est contenu dans un coffret en aluminium.

- La pompe à adsorption (6) est identique à celle décrite plus haut, et est reliée au tube de pompage par une conduite de 23 - 25 mm de diamètre. Une grosse vanne et une petite permettent un réglage facile de la pression sur le bain. Un renfort tubulaire relie la pompe à la tête du vase et diminue les

efforts appliqués sur la conduite lors de la montée ou de la descente du vase utilisé au refroidissement de la pompe.

La jauge Médiovac (9), à la tête du vase, mesure la tension de vapeur de l'^{3}He, et le manomètre à lame (8) contrôle la pression des bouteilles.

3 - Mode opératoire

a) condensation

Après refroidissement normal du cryostat à l'azote liquide, on pompe le gaz d'échange du calorimètre (quelques torrs d'air) et on siphonne l'hélium 4. On vide les bouteilles dans la pompe qu'on met ensuite en communication avec le bloc ^{3}He. En refroidissant le bain, l'^{3}He se condense dès que sa tension de vapeur, à la température du bain d'^{4}He devient égale à la pression sur la pompe . Chaque goutte condensée descend vers le bloc et s'y vaporise en enlevant de la chaleur. Ce processus prend fin quand le bloc atteint la température du bain d'^{4}He, la cavité se remplit alors d'^{3}He liquide.

En général, il faut environ une demi-heure à 1,2°K pour que l'équilibre soit atteint. Si la capacité calorifique du groupe de mesure est trop grande, il est toujours possible de refroidir l'ensemble à 4,2°K, en introduisant du gaz d'échange (4 He) que l'on pompe ensuite.

b) refroidissement

La bouteille d'hélium (7) destinée au refroidissement, est mise en place sous la pompe à cryosorption. On la soulève suffisamment lentement pour éviter une vaporisation trop brutale d'^{4}He. Quand la canne plonge entièrement dans le vase on ouvre la petite puis la grosse vanne de pompage pour refroidir le bloc à 0,3°K. Quand l'^{3}He est évaporé, on peut procéder à une nouvelle condensation en abaissant le vase d'hélium.

La pompe se réchauffe et la zéolite désorbe le gaz qui se condense à nouveau dans le bloc. La cryopompe est prête à opérer dès que l'on relève le vase. Un tel processus (réchauffage - refroidissement) ne prend pas plus de 10 minutes.

4 - Calcul des pertes frigorifiques

Nous calculons les apports de chaleur sur le bloc ^3He, situé dans le calorimètre à 1,2°K, et pour la température la plus basse soit 0,3°K. Le groupe de mesure comporte seulement une résistance thermométrique et une résistance de chauffage.

a) pertes par conduction

- Le tube de pompage est un tube d'acier inoxydable de 9,5 - 10 mm de diamètre et 10 cm de long. A basse température, la chaleur transmise par une tige d'acier inoxydable de 1 mm^2 de section et 10 cm de long est

$$P_c = 1,8 \left(T_1^{2,3} - T_2^{2,3} \right) \quad \text{en ergs par seconde}$$

Dans notre cas, nous trouvons un apport de chaleur de 1,1 μW

- Les 8 fils de mesure sont en constantan de $\frac{5}{100}$e de mm de diamètre. Ils ont une longueur de 20 cm. Nous ne connaissons pas exactement la conductibilité du constantan entre 1,2 et 0,3°K, mais on peut facilement en trouver l'ordre de grandeur. On peut estimer qu'une tige S = 1 mm^2 et l = 10 cm transmet 5 ergs par seconde. La section totale des fils est $3,75.10^{-2}$ mm^2, la puissance transmise est donc négligeable.
- on ne peut donner qu'un ordre de grandeur des pertes par conduction dans le gaz résiduel en utilisant la formule (27)

$$W = A\ g\ Si\ P(T_1 - T_2)$$

W est l'apport de chaleur en milliwatt, S la surface en cm^2, g le coefficient d'accommodation du gaz, T_1 et T_2 les températures des surfaces en regard et P la pression mesurée à l'ambiante, en torr.

Pour le calcul, nous supposerons que g = 1, que le gaz résiduel est l'hélium pour lequel A = 28. P est la pression limite de la pompe soit 10^{-6} torr. On obtient avec S = 30 cm^2, un apport de chaleur de 0,9 μW.

b) pertes par rayonnement

Il est difficile de chiffrer les pertes par rayonnement depuis l'ambiante en raison de la complexité des pièges. Nous pensons les avoir réduites à une valeur négligeable. Par contre, on peut affirmer que l'apport de chaleur entre le calorimètre à 1,2°K et le bloc à 0,3°K est négligeable.

c) apport de chaleur par la résistance de mesure

La résistance thermométrique a une valeur de 4000 Ω à 0,3°K, elle est parcourue par un courant de 0,1 μA. La puissance dissipée 4.10^{-10} W, est négligeable.

d) pertes par vibrations

Il est impossible de chiffrer les pertes par vibrations.

5 - Performances

Nous avons vissé au bloc un groupe de mesure, bloc muni de masses thermiques, et sur lequel nous avons fixé une résistance thermométrique étalonnée au laboratoire par K.H. Gobrecht, et une résistance de chauffage. Ce dispositif nous a permis de mesurer la puissance frigorifique utile de l'appareil. Celle-ci est égale à la puissance dissipée dans la résistance de chauffage, à la température d'équilibre.

La température minimale atteinte a été 0,305°K. Nous avons porté, figure 17, la puissance frigorifique utile en fonction de la température. Il n'a pas été possible d'effectuer la mesure à une température supérieure à 0,9°K, car la vaporisation rapide du liquide ne permet plus d'obtenir d'équilibre.

6 - Discussion

a) pertes frigorifiques

Connaissant la puissance, il est facile de préciser les pertes. Si on trace la courbe de puissance utile, en fonction de la tension de vapeur de l'hélium trois, l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées donne les pertes frigorifiques. Ce calcul est valable si la vitesse de pompage est constante, c'est-à-dire si le volume d'^{3}He vaporisé par seconde, donc la puissance totale enlevée, est proportionnelle à la tension de vapeur. La température minimale atteinte correspond à l'équilibre entre les pertes et la puissance frigorifique totale (Fig. 18).

Nous trouvons un apport de chaleur de 4 μW environ à 0,3°K alors que le calcul nous a donné au moins 2 μW. Dans les 2 μW excédentaires, il est difficile de faire de faire la part des pertes dues aux vibrations et aux radiations.

b) puissance frigorifique

Pour calculer la puissance frigorifique théorique, il est nécessaire de connaître la vitesse de pompage au niveau du bloc. Malheureusement, nous ne connaissons pas exactement la conductance du tube de pompage. Même à la pression la plus basse, le régime est moléculaire à l'ambiante, et visqueux à basse température. On peut se fixer une limite inférieure de la conductance, en considérant le cas le plus défavorable, c'est-à-dire l'écoulement moléculaire. Le calcul de Garfunkel et Wexler (28) donne pour ce cas :

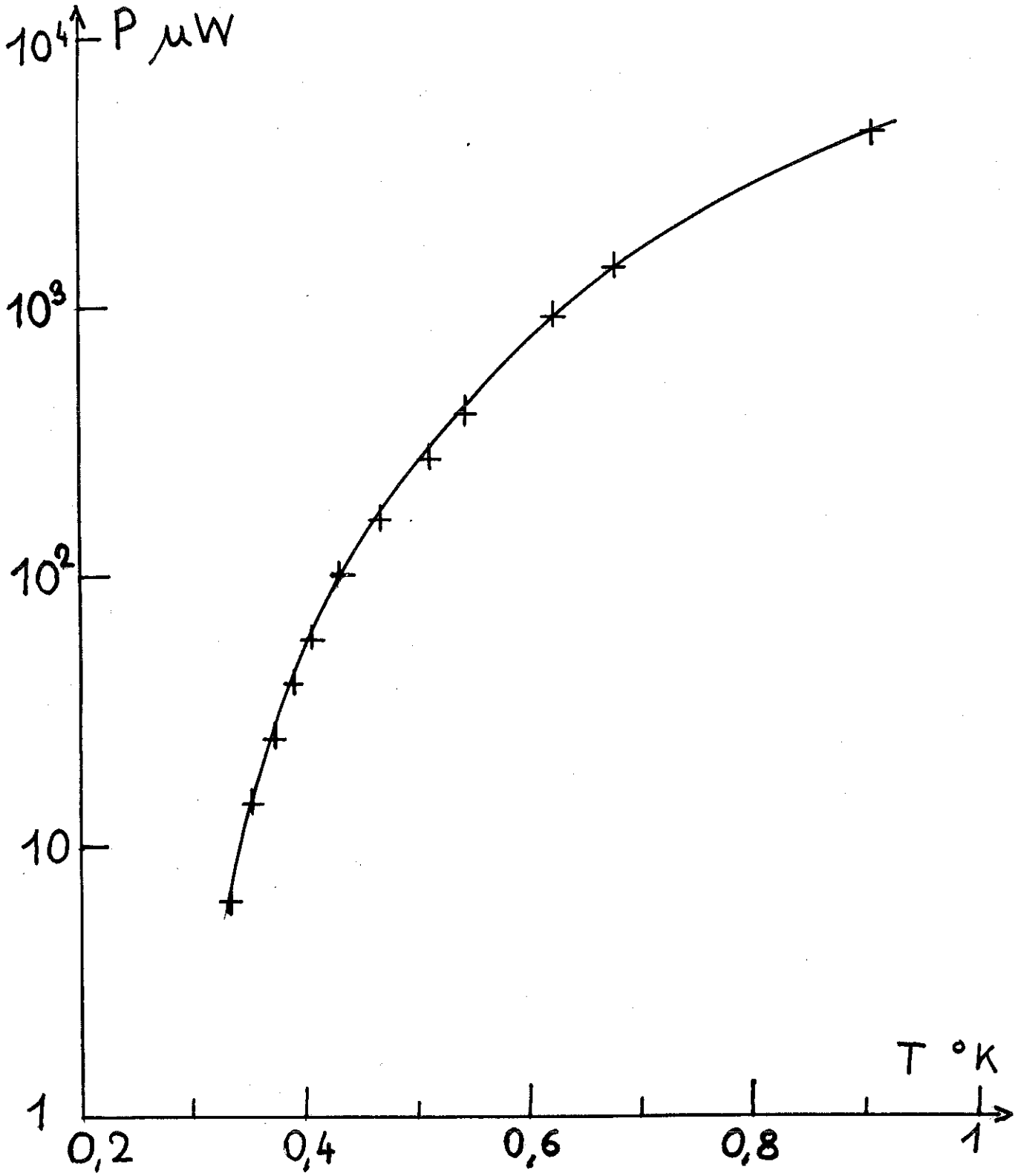


Fig. 17

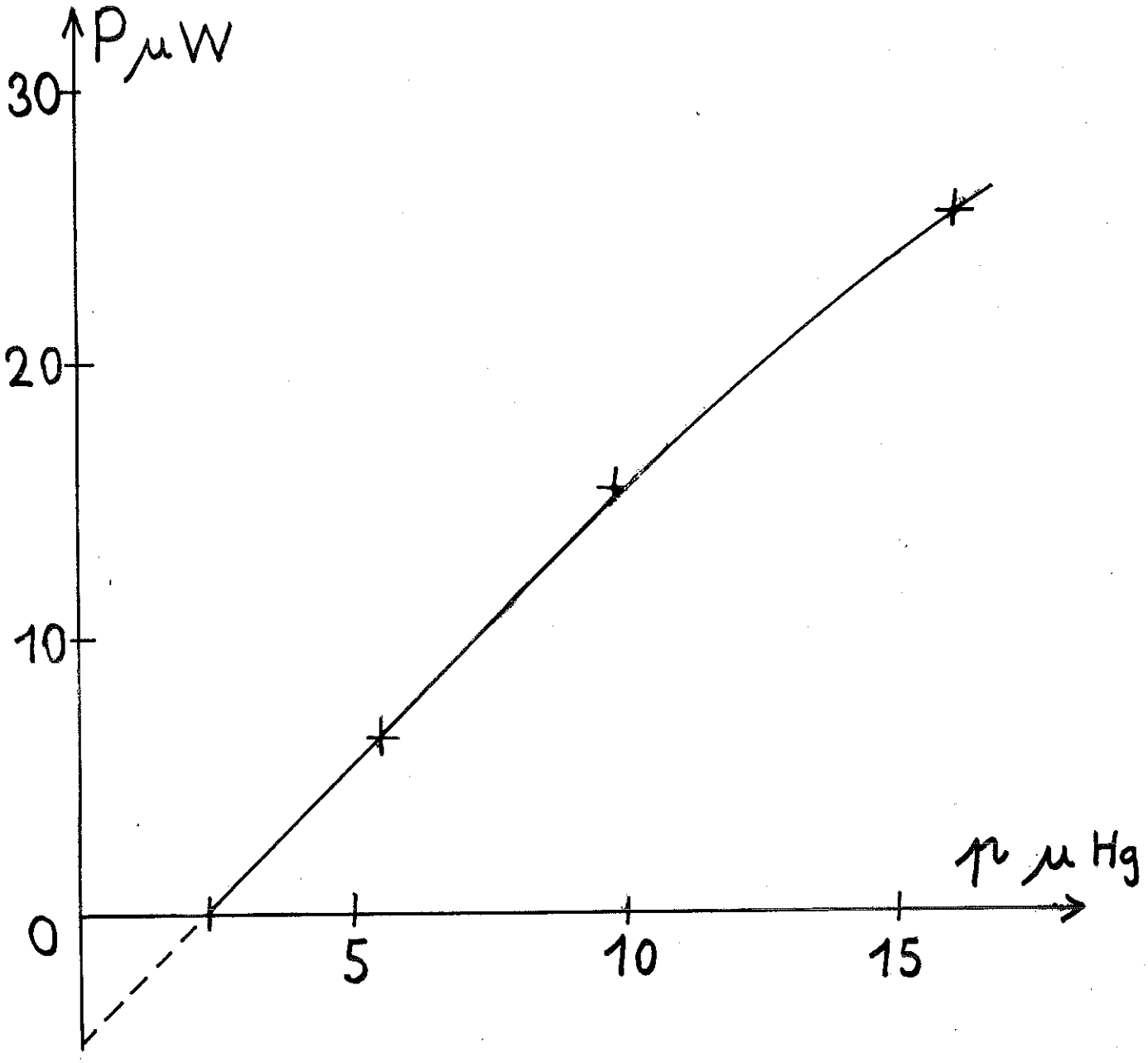


Fig. 18

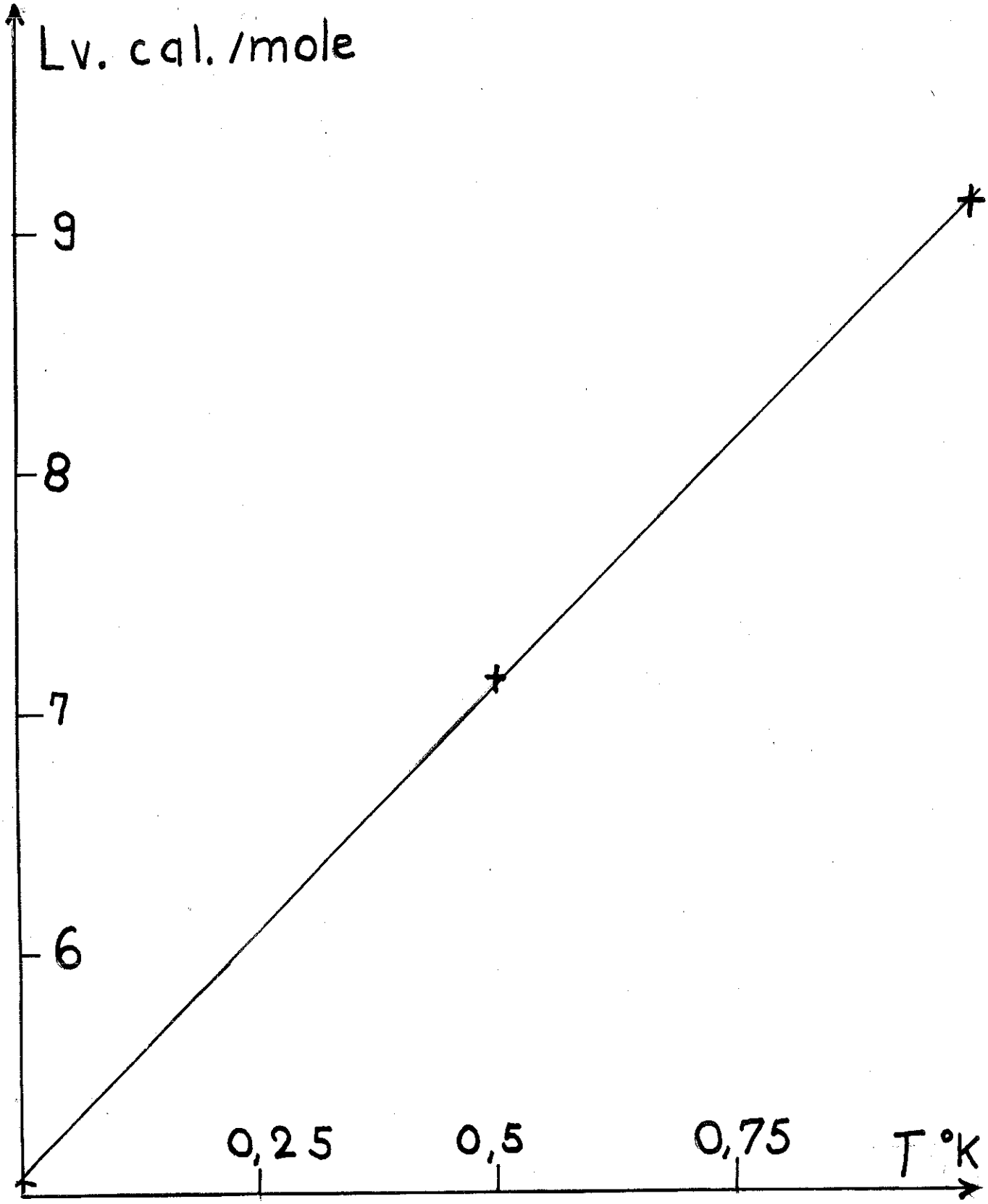


Fig. 19

$$S = \frac{4\sqrt{2\pi RT_1}}{3\sqrt{M}\sum_i \frac{l_i}{a_i^3}} \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

T_1 et T_2 sont les températures aux extrémités chaude et froide de la conduite, li et ai la longueur et le rayon des tubes en cm. Nous trouvons S = 4 l/s.

Compte tenu de la conductance du tube reliant la pompe au cryostat, la vitesse de pompage au niveau du bloc est de 1,10 l/s, valeur minimum bien entendu. Connaissant la puissance frigorifique totale (P utile + 4μW), la chaleur de vaporisation de l'^{3}He (29) (figure 19) et sa tension de vapeur (30), il est facile de calculer la vitesse de pompage réelle, au niveau du bloc, en fonction de la température. La vitesse passe de 1,25 l/s à 0,3°K à 0,6 l/s à 0,63°K. A 0,3°K, l'accord est bon avec la valeur calculée plus haut. Par contre, à plus haute température, la vitesse de pompage semble décroître. Quand la pression augmente, le régime qui était moléculaire devient visqueux, par suite la conductance du tube augmente, donc la vitesse de pompage. La seule conclusion est que la température du bain est inférieure à celle mesurée sur le bloc. Cette différence est due à la résistance de Kapitza entre l'^{3}He liquide et le cuivre qui l'entoure. Il est difficile de déterminer la résistance thermique car nous ignorons la surface exacte du contact, de plus la résistance varie beaucoup en fonction de l'état de surface. Pour fixer un ordre de grandeur, nous avons utilisé la formule (27).

$$\Delta T = \frac{130}{T^2} \frac{P}{S}$$

ΔT est l'écart de température entre l'^{3}He et une surface de cuivre S, P est la puissance transmise en Watt, et T la température du bain.

Supposant S = 10 cm^2, P = 4000μW, nous trouvons,

le bloc étant à 0,9°K, que la température du bain est inférieure à o,8°K. Par contre à 0,3°K, ΔT est négligeable : 0,5 millidegré correspondant aux 4μW de pertes.

En l'absence de données précises, nous ne pousserons pas plus loin les calculs, qui nous permettent cependant d'expliquer la réduction relative de la puissance frigorifique aux plus hautes températures.

D) MESURE DE RESISTIVITES ELECTRIQUES

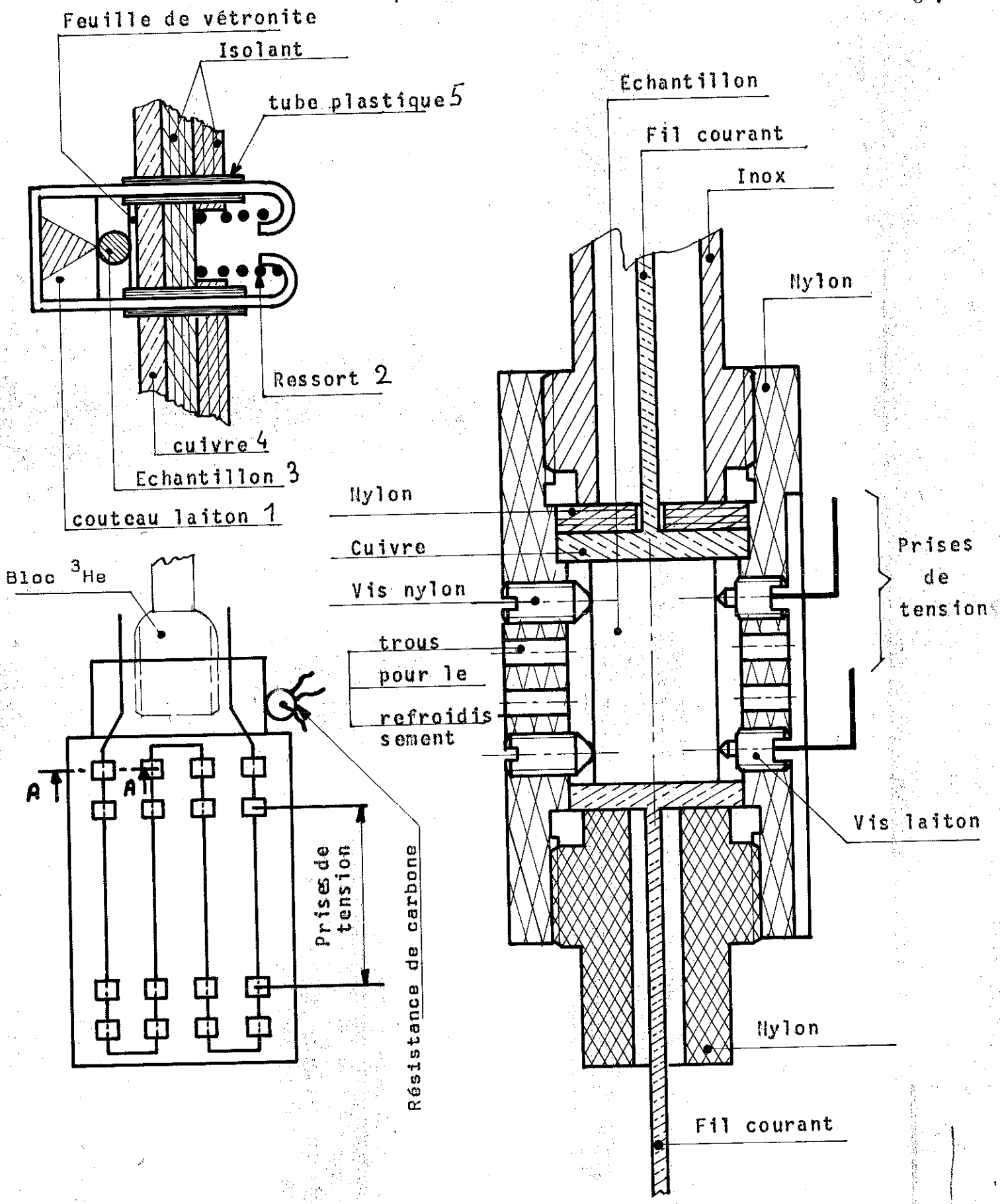
I - PORTE ECHANTILLONS

Nous avons adapté au bloc un porte-échantillons afin de mesurer la résistivité électrique de fils entre 0,3 et 4,2°K. Le porte échantillons en cuivre (figure 20) est vissé et soudé au métal de Wood, sur le bloc ^{3}He. Il permet la mesure de 4 fils et diffère peu d'un modèle déjà utilisé au laboratoire(31).

Les contacts (1) sont des couteaux de laiton maintenus par des petits ressorts (2) qui plaquent l'échantillon (3) contre le support (4). Les échantillons sont en contact thermique avec la plaque par l'intermédiaire d'une feuille de "vetronite". L'isolement des contacts par rapport au porte-échantillons, est assuré par des tubes en plastique (5), et les ressorts prennent appui sur une embase en fibre plastifiée.

Les deux contacts d'amenée de courant, et les contacts de tension sont reliés aux masses thermiques de la source froide, par des fils souples de cuivre divisé de 1 mm. Des fils identiques relient les contacts "courant" pour alimenter les 4 échantillons en série. De plus, les fils de courant, à partir du chapeau du calorimètre, sont en niobium, supraconducteur à ces températures. Ils sont enroulés en spirale, leur grande longueur assure ainsi un bon isolement thermique sans qu'ils réchauffent le bloc par effet Joule.

Sur le bloc froid lui-même, un collier en cuivre sert de support à une résistance thermométrique et à une résistance de chauffage utilisée pour la stabilisation de température . Entre 1 et 4,2°K, les échantillons sont mesurés dans l'hélium gazeux, et dans le vide entre 0,3 et 1°K. le réglage de température se fait alors au moyen de 2 vannes de pompage et du chauffage additionnel.



a/ Mesure en fils

b/ Mesure d'échantillons massifs

PORTE-ECHANTILLONS

Fig. 20

Avec de tels dispositifs, la puissance dissipée par le courant de mesure est principalement due aux contacts "courant" dont la résistance est de l'ordre de 0,1Ω , bien supérieure à celle des échantillons. Nous avons pu vérifier, à l'aide d'une résistance fixée sur un échantillon, que la température au milieu d'un fil n'excédait que de quelques millidegrés celle du bloc. Pratiquement, avec un courant de 2 mA, nous pouvons mesurer la résistivité jusqu'à 0,33°K.

II - APPAREILLAGE

1 - Circuit thermométrique

- La valeur de la résistance thermométrique est mesurée par une méthode 4 fils, en courant continu, à l'aide d'un potentiomètre Tinsley et d'un amplificateur galvanométrique suivi d'un enregistreur. Des piles au mercure débitent dans le circuit comprenant la résistance carbone, une résistance étalon de 1000Ω pour la mesure du courant, et dans un ensemble de résistance de grandes valeurs, permettant de faire varier le courant de 5μA à 0,1μA . La résistance (2,7Ω Allen-Bradley) varie de 12 Ω à 4,2°K à 4000Ωà 0,3°K .

- Un enregistreur branché sur la jauge Pirani donne une mesure de la tension de vapeur de l'^{3}He.

- Sur le même rack se trouve le circuit de chauffage qui nous a précédemment servi à la mesure de la puissance frigorifique.

2 - Circuit de mesure de résistivités (figure 21)

Les échantillons ont une résistivité minimale faible, de l'ordre de 3.10^{-8}Ω cm. Nous avons dû les tréfiler jusqu'à 0,3 mm pour obtenir une précision suffisante.

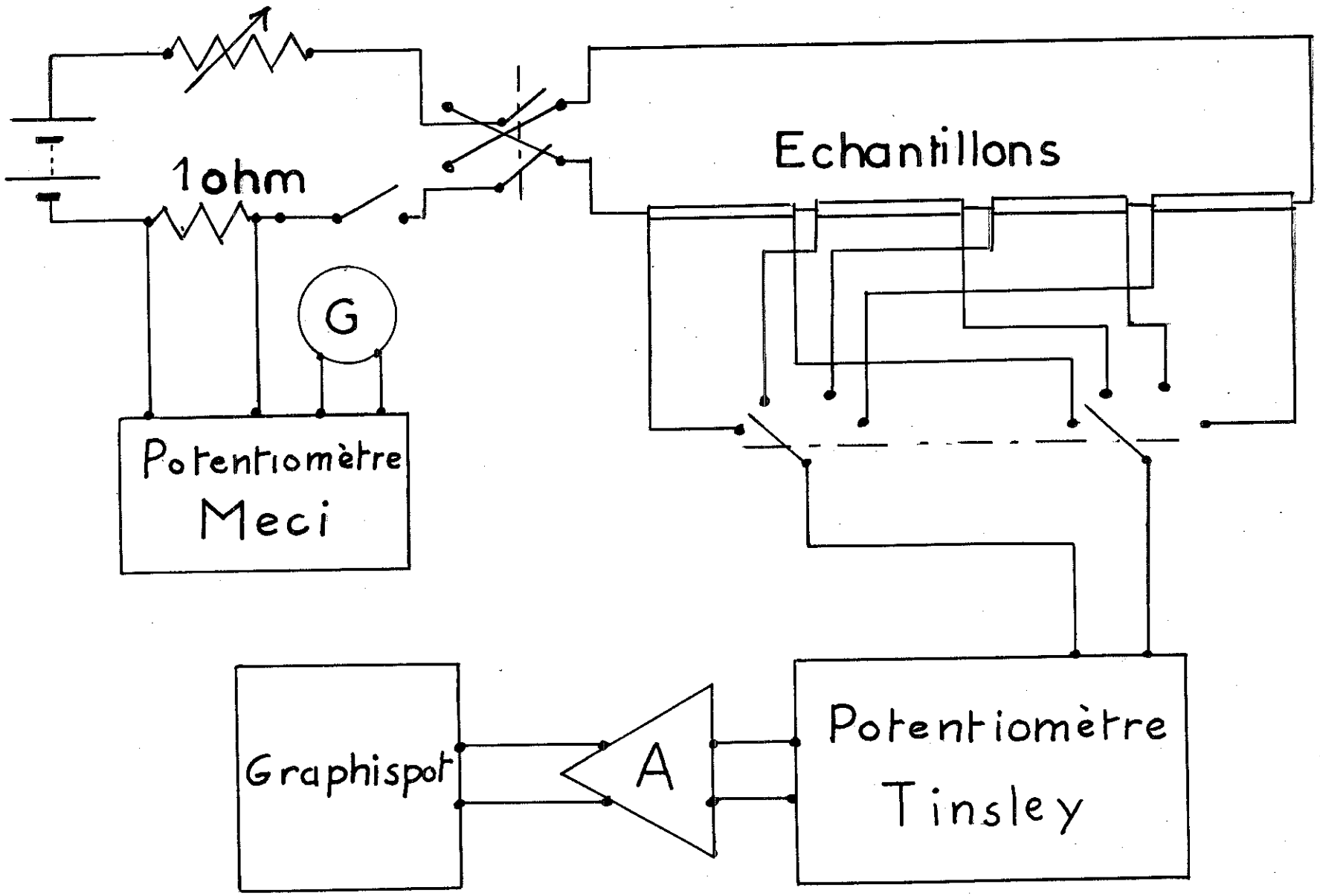

1ohm
Echantillons
G
Potentiomètre
Meci
Graphispot
A
Potentiomètre
Tinsley

Fig. 21

Comme nous l'avons dit, les quatre échantillons sont alimentés en série, et on mesure successivement la tension aux bornes des contacts "tension" distantes de 45 mm environ.

a) circuit de courant

Le circuit comprend une résistance variable, la résistance étalon de 1Ω , un interrupteur, un inverseur et les échantillons, alimentés par une batterie de 12 V et 95 Ampère-heure. La tension aux bornes de la résistance étalon est opposée à celle d'un potentiomètre Meci. Le déséquilibre est lu sur un galvanomètre. La précision de l'ensemble est de 1μV, ce qui donne une précision de 10^{-4} pour un courant de 10 m/A, bien meilleure que celle des autres mesures.

b) Circuit de mesure de tensions

En raison des faibles tensions à mesurer, ce circuit a été particulièrement soigné. Tout le circuit à l'ambiante est en cuivre, et toutes les parties étamées ont été décapées aux contacts. Les soudures ont été effectuées avec un alliage cadmium étain, à faible pouvoir thermoélectrique, et leur nombre a été réduit au minimum. Les tensions provenant des 4 échantillons sont sélectionnées par un commutateur Tinsley dont les contacts en cuivre pur n'introduisent pratiquement pas de f. e. m. thermoélectriques. Toutes ces précautions nous ont permis de réduire les tensions d'origine thermoélectrique à une valeur presque toujours inférieure à 0,5μV.

La tension issue du commutateur est comparée à celle d'un potentiomètre Tinsley. La tension de déséquilibre est amplifiée par un enregistreur galvanométrique et envoyé sur un enregistreur. Le potentiomètre,du type Disselhorst,délivre des tensions continues de + 11.111μV à - 1111,1μV ou 10 fois plus. Il n'introduit aucune f. e. m. thermoélectrique lors de la commutation, et son impédance reste constamment égale à 14Ω .

L'amplificateur galvanométrique à photocellules Tinsley, possède une contre-réaction variable faisant varier son gain. Le réglage de l'amortissement dépend de l'impédance de l'enregistreur qui le suit. Nous avons abaissé la résistance du circuit tension, en utilisant, entre 1,2 et 0,3°K, des fils de niobium, ceci nous assure un plus grand gain et un meilleur amortissement. Au gain maximum, il est possible d'obtenir 0,1 μV sur plus de 25 cm, plage de lecture du Graphispot.

Généralement, pour la commodité de lecture, il est utile que 0,1 μV reste toujours dans la plage de lecture; nous avons ajusté le gain à environ 10 cm pour 0,1 μV. Le bruit de fond reste toujours très faible pour un temps de répone de quelques secondes ; il est de l'orde de quelques nanovolts.

c) méthode de mesure

Compte tenu de l'ordre de grandeur des tensions à mesurer et de l'importance relative des f. e. m. thermoélectriques, nous avons utilisé une méthode d'inversion de courant. Ceci est possible car le potentiomètre Tinsley permet la mesure des tensions négatives sans aucune commutation du circuit tension. Les tensions sont déduites par interpolation entre deux valeurs de la f. e. m. d'opposition du potentiomètre, encadrent l'équilibre. On mesure la tension aux bornes des échantillons pour des courants égaux et de sens opposés. Pour un courant de sens direct, on lit une tension

$$U_1 = e + Ri$$

e est la somme des f. e. m. thermoélectriques,
R est la résistance entre contacts,
i est le courant de mesure

Pour un courant inverse, on a :

$$U_2 = e - Ri$$

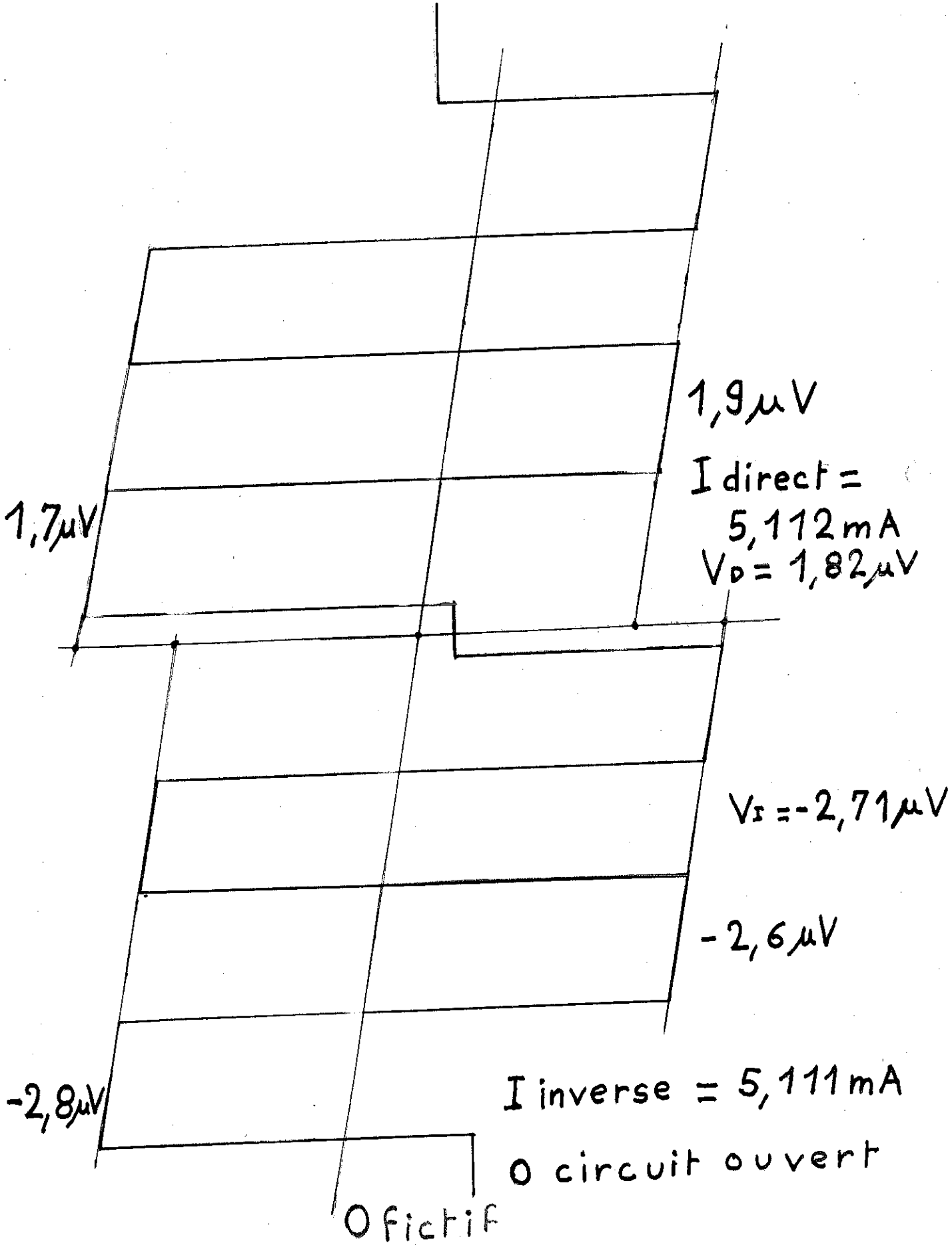

1,9µV
I direct =
5,112mA
Vo = 1,82µV
1,7µV
Vr = -2,71µV
-2,6µV
-2,8µV
I inverse = 5,111mA
O circuit ouvert
O fictif

Fig.22

Par conséquent $R = \frac{U_1 - U_2}{2\,i}$

Cette méthode nous permet de nous départir des f. e. m. thermoélectriques, de leurs dérives, et de celle de l'amplificateur, si ces dernières sont constantes pendant la mesure. On déduit facilement les tensions U_1 et U_2 par interpolation, en supposant que le zéro "fictif" dérive de la même manière que les tensions mesurées. Pratiquement, on prend ce zéro au centre de la feuille (Fig. 22).

d) précision de la mesure

- système électrique

Si le bruit de fond est faible, les variations des f. e. m. thermoélectriques et les parasites sont plus importants, il est difficile de mesurer les tensions à mieux que 5 nV . La précision du potentiomètre, pour les dernières tourelles , est de 0,5 %. Dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire U = 1 µV, nous avons une erreur de 0,5 % due au potentiomètre, soit 5 nV, ce qui donne une erreur totale de 10 nV soit 1 % dans le plus mauvais cas. L'erreur sur l'intensité étant de 10^{-4}, l'incertitude sur la résistance est inférieure à 1 %.

- Dimensions des échantillons

Le diamètre des fils est mesuré au palmer, ce qui donne une erreur de 2 % sur la section. La longueur des échantillons entre les traces des couteaux est mesurée au cathétomètre, à quelques dixièmes de mm sur 43 mm, donc l'erreur est négligeable.

L'erreur globale est donc de 3 % dans le cas le plus défavorable.

III - MESURE D'ECHANTILLONS MASSIFS

Nous avons voulu contrôler approximativement la résistivité des échantillons massifs à 4,2°K. Ceux-ci se présentent sous forme de cylindres de 7 mm de diamètre et 20 mm de long.

Nous avons utilisé le porte-échantillon représenté figure 20. Celui-ci est un tube de nylon vissé à l'extrémité d'un tube d'acier inoxydable. Les contacts "courant" sont deux pastilles de cuivre, et les contacts tension deux vis pointeau. Le serrage latéral comme le serrage axial est assuré par des vis de nylon. L'échantillon est plongé dans l'hélium liquide d'une bouteille de stockage.

Le pont de mesure est celui décrit plus haut. Bien que le courant puisse être d'une centaine de mA, les tensions sont faibles, quelques dizaines de nanovolts, et les résultats sont moins précis que précédemment, l'incertitude est de 20 % pour les valeurs les plus faibles.

CHAPITRE SECOND

L'appareil décrit ci-dessus nous a permis de mesurer les résistivités d'alliages dilués de Pd Fe entre 0,3 et 4,2°K. Ce travail faisait partie d'une recherche systématique entreprise au laboratoire sur ces alliages : mesures magnétiques (32) et de chaleurs spécifiques (33). Avec les mesures de résistivité, nous désirons utiliser notre appareil pour contrôler les alliages, tenter d'obtenir des renseignements supplémentaires sur leur comportement entre 0,3 et 4°K, aux concentrations évanescentes.

A) LES ALLIAGES DE PALLADIUM FER - RESISTIVITE

I GENERALITES : Alliages dilués de métaux de transition dans le palladium.

Les alliages dilués de Pd ont été souvent étudiés ces dernières années : ceux avec les métaux de transition de la première série (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) ont révélé des propriétés intéressantes.

- Les éléments Fe, Cr, Co, Mn, Ni sont magnétiques quand les concentrations sont suffisamment grandes.
- Aux faibles concentrations, le Nickel n'est pas magnétique et contribue à renforcer la susceptibilité de Pauli du Palladium, amplifiant en quelque sorte, le presque magnétisme du Palladium.
- Les alliages Pd Fe, Pd Co, Pd Ni ($c > 2$ %) sont ferromagnétiques car le palladium a sa bande d polarisée par les impuretés magnétiques.

Le fer et le cobalt dans le palladium ont été étudiés de manière systématique jusqu'à des concentrations

limites supérieures à 1500 ppm. Ces alliages sont toujours ferromagnétiques. Le moment induit par ces impuretés est de l'ordre de $10\mu_B$ par atome de fer ou de cobalt. Les impuretés dy type Fer polarisent donc localement le palladium. Le fait que le ferromagnétisme existe à des concentrations extrêmement faibles implique que la portée de cette polarisation est grande.

II Pd Fe

Les mesures magnétiques de Chouteau (32) au laboratoire ont prouvé que les alliages Pd Fe sont magnétiques pour des concentrations supérieures à 0,05 %, les atomes de Fer sont alors séparés par 18 Å. Dans ces alliages, le moment magnétique moyen par atome de Fer augmente jusqu'à $10\mu_B$ alors qu'un Fer isolé n'a qu'un moment voisin de $2\mu_B$. Le fer ne peut porter un moment de $10\mu_B$, le palladium est donc polarisé.

Crangle (34) a attribué un moment de $2,8\mu_B$ au Fer, le moment « induit » sur le palladium variant de 0 à $0,36\mu_B$ quand la concentration augmente.

Clogston et al (35) ont cherché à interpréter ces phénomènes en reliant le moment total à la densité d'états au niveau de Fermi, qui est très élevée pour le Palladium.

Crangle et al (36) ont poursuivi leurs recherches jusqu'à des faibles concentrations de Fer : 0,15 % où l'alliage est encore ferromagnétique. Les expériences suivantes ont permis de préciser la forme et l'étendue de la polarisation autour des impuretés de Fer, dans la recherche éventuelle d'un couplage oscillant du type Rudermann - Kittel - Yosida, déjà suggéré par Crangle. Low et al (37) ont étudié, par neutronique, la distribution des moments associés au Fer dans des alliages de 0,26 à 4 %. Les atomes de Fer portent

un moment de $3,5 \pm 0,4 \mu_B$, en bon accord avec les mesures de Phillips (38) : $3,9 \pm 0,5 \mu_B$, et Cable (39) : $3,07 \pm 0,15 \mu_B$. Le palladium est polarisé jusqu'à 10 Å au moins, de l'impureté, et le moment sur les palladium premiers voisins est de l'ordre de $\frac{1}{20} \mu_B$. L'étendue de la polarisation est de l'ordre de grandeur des distances d'interactions évaluées à partir des concentrations pour lesquelles le ferromagnétisme disparaît. Compte tenu de la précision des mesures et des concentrations utilisées, Low n'a pas décelé de partie oscillante dans la distribution des moments. Les mesures par effet Mössbauer de Craig et al (40) confirment l'action à longue distance et l'absence d'oscillations pour l'interaction. Les mesures récentes de Thoulouze (41) semblent prouver que les atomes de palladium fortement polarisés par les impuretés de Fer, sont au nombre de 50, alors que les mesures citées plus haut impliquent qu'environ 200 atomes de Pd subissent l'action du Fer.

III RESISTIVITE D'ALLIAGES FERROMAGNETIQUES

La résistivité des alliages ferromagnétiques est liée directement à leur état magnétique, et peut être interprétée en fonction des phénomènes d'ordre magnétique ou de diffusion des électrons de conduction par les spins.

En champ nul, les alliages ferromagnétiques présentent une anomalie de résistivité au point de Curie T_c. Pour $T < T_c$ la résistivité décroît rapidement, alors que pour $T > T_c$, le comportement est celui du métal solvant, à une constante près. La résistivité d'un alliage ferromagnétique peut être considérée comme la somme de deux termes

$$\rho_{all} = \rho_{h(T)} + \rho_{i(T)}$$

$\rho_{h(T)}$ est la résistivité du métal solvant à la température T, et $\rho_{i(T)}$ regroupe tous les termes dus aux impuretés. $\rho_{i(T)}$ croit de 0°K jusqu'au point de Curie de l'alliage, et tend à devenir constant à haute température.

Comme dans un métal ferromagnétique, la résistivité dépend essentiellement des transitions s - d, mais il est impossible de décrire le phénomène comme l'a fait Mott pour les métaux ferromagnétiques. Il suppose que la résistivité augmente quand les transitions s - d deviennent plus fréquentes, c'est-à-dire lorsque la température augmente jusqu'au point de Curie.

Les analyses théoriques de la résistivité des matériaux ferromagnétiques sont nombreuses : Kasuya (42), de Gennes et Friedel (43), Mills et Lederer (44), M.T. Béal (45) considèrent tous des systèmes de spins couplés et attribuent la variation de résistivité à la diffusion des électrons de conduction (S) par des électrons porteurs de magnétisme (d).

La plupart des auteurs, comme de Gennes et Friedel, se limitent aux diffusions sur les impuretés et sur les paires d'impuretés en positions de premières voisines. Les électrons f ou d sont traités comme des spins localisés, ce qui s'applique aux terres rares. Kasuya emploie une méthode identique pour les métaux magnétiques de la première série. Mills et Lederer ont repris cette étude en supposant des électrons non plus localisés mais des bandes.

M.T. Béal considère en plus la diffusion de toutes les paires de diffuseurs, pour toutes les distances possibles. Elle suppose le couplage de la forme définie par Rudermann - Kittel - Yosida (46). Elle applique ce calcul aux alliages métal noble - impuretés de terre rare. Bien que le couplage soit différent pour des impuretés de transition, les résultats restent applicables, malgré la présence d'états liés virtuels. Elle trouve que la résistivité totale due aux impuretés, pour $T \gg T_c$ est proportionnelle à $cS(S+1)$ dans l'état désordonné, ce qui est vérifié par de nombreux auteurs ; à 0°K , ρi est proportionnelle à cS^2.

Dans le cas des métaux magnétiques, Kasuya (42) relie l'aimantation à saturation à la résistivité de "désordre de spin " $\rho_{i(T)} - \rho_{i(0)} = a[\sigma^2 s(0) - \sigma^2 s(T)] = \rho_{M(T)}$ où a est une constante pour un alliage donné et $\sigma s(0)$ et $\sigma s(T)$ les aimantations à saturation à 0 et 1°K. $\rho_M(T)$ est nulle à 0°K croit jusqu'à Tc et est ensuite constante $= \rho_M$.

IV RESISTIVITE D'ALLIAGES DE Pd Fe

A notre connaissance, les seules mesures de résistivité effectuées à ce jour sur des alliages de Pd Fe ont été faites par Schwaller (47) et Coles (48).

Schwaller a mesuré des alliages contenant de 0,5 à 9 % de Fer entre 4 et 300°K. Il remarque que les points de Curie des alliages correspondent bien à une décroissance rapide de la résistivité. Il relie le terme ρ_M à l'aimantation des échantillons. Pour les alliages de 0,5 à 4 %, il trouve que la résistivité résiduelle à 4,2°K, correspondant à la région d'ordre, varie linéairement avec la concentration :

$\frac{d\rho_o}{dc} = 153 \mu\Omega cm.$

Dans l'état paramagnétique, pour les mêmes concentrations, $(\frac{d\rho_i}{dc})_{T>Tc} = 193 \mu\Omega cm$. Dans la région ferromagnétique, Schwaller vérifie que $\rho_{M(T)} = a[\sigma^2 s(0) - \sigma^2 s(T)]$; en supposant $\sigma s(0)$, proportionnelle à c, il en déduit que a est inversement proportionnel à c. Il semble étonnant que $\frac{d\rho_o}{dc}$ et $(\frac{d\rho_i}{dc})_{T>Tc}$ soient des constantes, étant donné la variation du moment magnétique par impureté, dans cette gamme de concentrations.

Coles trouve pour ses deux alliages de 0,1 et 0,5 % des points de Curie de 1 et 14°K, et pas de minimum de résistivité. Ces valeurs correspondent mal avec celles déduites des mesures de Crangle et Scott (36), mais correspondent mieux avec les mesures magnétiques de Mc Dougald (49) et de Chouteau (32).

B) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons mesuré la résistivité d'alliages de Pd Fe dont les concentrations nominales en fer variaient de 0,005% à 15 %, entre 0,35 et 4,2°K, à 77°K et 293 °K.

I LES ALLIAGES

1) Fabrication

Les alliages ont été élaborés à partir de palladium Johnson - Matthey contenant moins de 3 ppm de Fer et moins de 5 ppm d'impuretés métalliques, pour les alliages les plus dilués, et à partir de palladium Lyon - Allemand contenant une centaine de ppm de Fer pour les plus concentrés.

Les alliages ont été fondus dans des creusets en alumine poreuse, à 1600°C pendant une heure, sous un vide de 10^{-6} Torr, le refroidissement étant le refroidissement normal du four. Les échantillons ont la forme de cylindres de 20 mm de long et 7 mm de diamètre.

Les échantillons massifs ont été utilisés pour les mesures d'aimantation et de chaleurs spécifiques, éventuellement après coupure des extrémités. En raison du mauvais rapport longueur / section, ils se prêtent mal aux mesures de résistivités ; de plus, il arrive que des échantillons comportent des cavités qui empêchent la détermination précise des facteurs géométriques.

Nous avons dû transformer les lingots en fils de 0,3 mm de diamètre, par rétreinte puis tréfilage dans des filières diamant. Après ce traitement, il est nécessaire de recuire les fils sous vide. Nous avons vérifié pour plusieurs alliages que des recuits de 3 heures à 450°C ou 550°C conduisaient aux mêmes résultats. Par mesure de précaution, nous

avons adopté le dernier traitement pour tous nos alliages.En mesurant le même échantillon massif, puis en fil, nous avons vérifié que la rétreinte n'introduisait pas d'impuretés supplémentaires, et que le recuit était suffisant, à la précision de la mesure d'échantillons massifs.

2) Dosage

Les dosages et vérifications ont été effectués par le groupe de chimie du laboratoire à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique. Nous avons vérifié sur un échantillon de palladium pur, fondu dans les mêmes conditions que les alliages, que la fabrication introduisait environ 70 ppm de fer. Nous considèrerons les résultats de l'analyse comme seuls valables, avec la précision du spectromètre : 3 %. Les éléments Mn, Ni, Co, Cr n'ont été décelés qu'à des concentrations toujours inférieures à 5 ppm.

II RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons mesuré tous nos échantillons en fils entre 0,3 et 4,2°K, sauf les alliages à 0,24 %, 0,35 % et un alliage à 0,05 %, mesurés massifs à 4,2°K seulement. Seuls les échantillons de concentrations nominales 0,1 et 0,15 % (0,127 et et 0,176 réels), élaborés à partir du palladium Lyon - Allemand, présentent une variation notable de résistivité en fonction de la température (fig. 23- 24 - 25). D'après nos mesures, la décroissance de résistivité correspond aux points de Curie de ces alliages soit environ 1 et 2°K, valeurs semblables à celles trouvées par Mc Dougald (49).

Nous avons voulu comparer nos résultats aux mesures d'aimantation de Chouteau, et en particulier au moment moyen, μ_{moyen}, par atome de Fer, déduit de l'aimantation à saturation. Chouteau a montré que la disparition du ferromagnétisme a lieu pour des concentrations inférieures à 0,05 %.

Pour des concentrations allant de 15 à 0,35 %, le moment magnétique croît de 4,8 à 9,6 μ_B , puis reste égal à 10 μ_B jusqu'à 0,05 %. En-dessous de cette valeur, le moment n'est plus que de 7,5 μ_B.

Ne disposant pas de mesures continues sur un grand interavalle de température, nous nous contenterons d'étudier la résistivité totale due aux impuretés, dans l'état ferromagnétique et dans l'état paramagnétique. En particulier, nous comparerons $\rho i(0)$ à $\rho i(\infty)$ quand nos mesures nous auront donné ces deux valeurs.

1) Etat ferromagnétique

Les températures de Curie sont de 30°K par pour cent de fer, pour les alliages de concentrations supérieures à 0,5 %. Ces alliages sont tous dans l'état ordonné entre 0,35 et 4,2°K. La résistivité de la matrice est faible à ces températures, nous aurons donc pour ces alliages $\rho(4,2°) = \rho i_m(0)$. Pour l'alliage à 0,35 %, le point de Curie est de l'ordre de 11°K, et on peut estimer que $\rho(4,2°) = \rho i_m(0)$ sans faire une grosse erreur. Par contre, l'alliage à 0,24 %, dont le point de Curie est de 7°K environ, n'est pas totalement ordonné à 4,2°K et $\rho(4,2°) = \rho i_m(0)$.

2) Etat paramagnétique

Sauf pour l'alliage à 15 % (Tc $\simeq$ 450°K), nous avons pu mesurer les alliages à des températures suffisamment élevées pour qu'ils soient dans l'état paramagnétique ; la résistivité totale due aux impuretés est $\rho ip(T)$, $\rho ip(T) = \rho all(T) - \rho Pd(T)$. Le palladium de référence est le Pd Johnson Matthey réputé pur. Nous avons pris pour ces mesures des températures suffisamment éloignées du point de Curie et vérifié que $\rho ip(T)$ peut être considéré comme une constante. Pour les alliages de concentrations inférieures à 0,05 %, nous avons pris les résultats à 4,2°K, la précision étant insuffisante à 77°K.

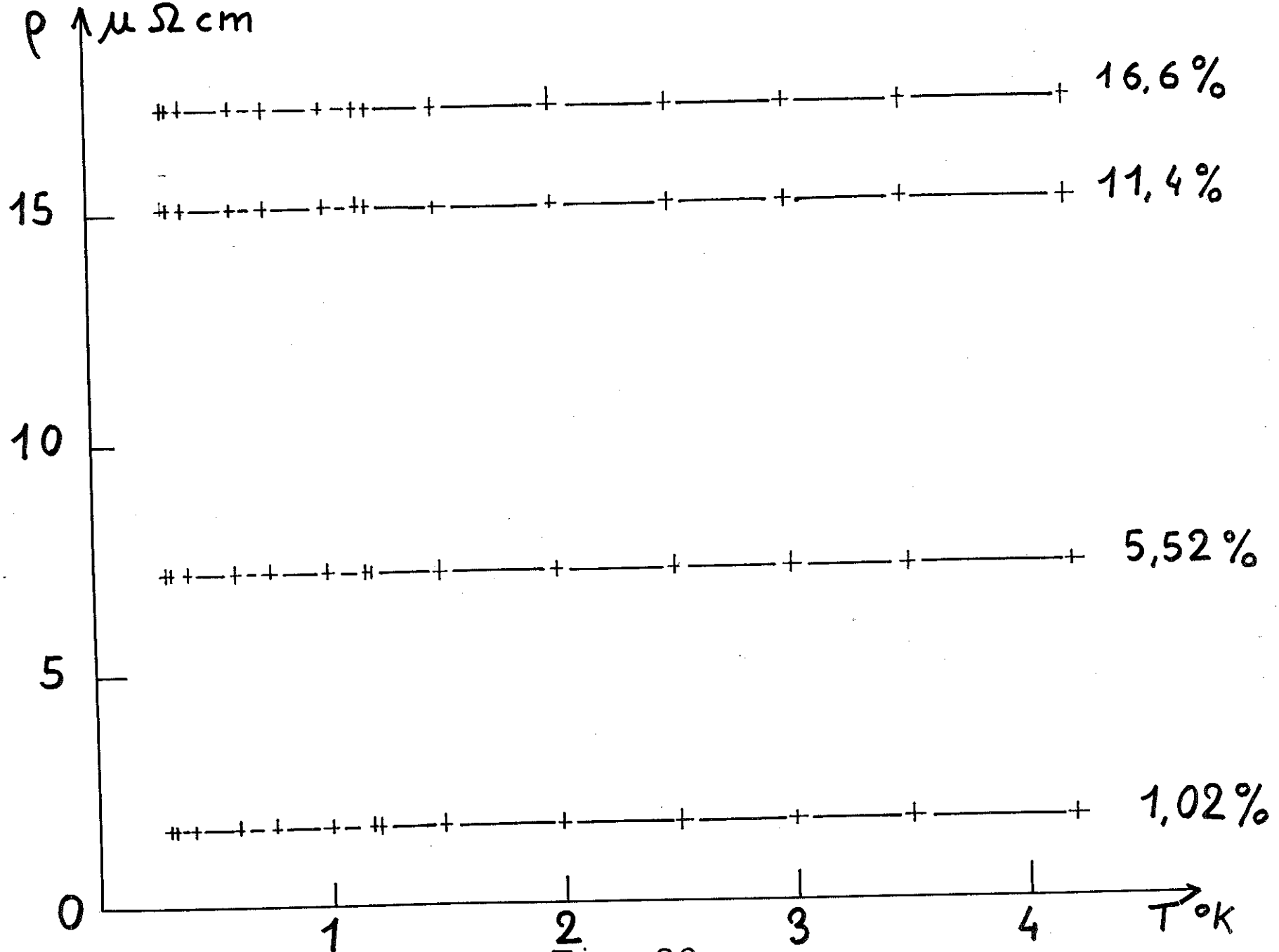


Fig. 23

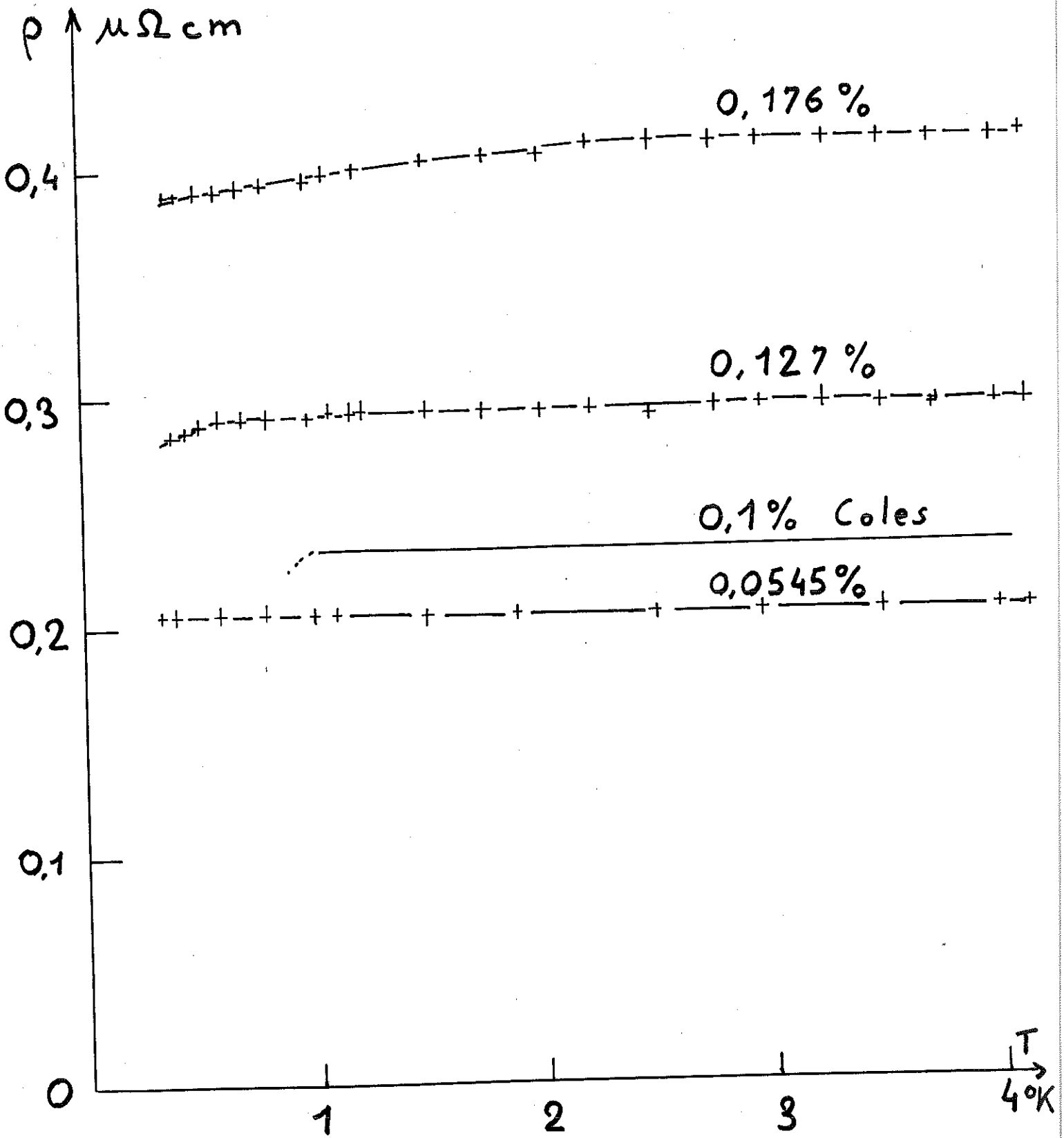


Fig. 24

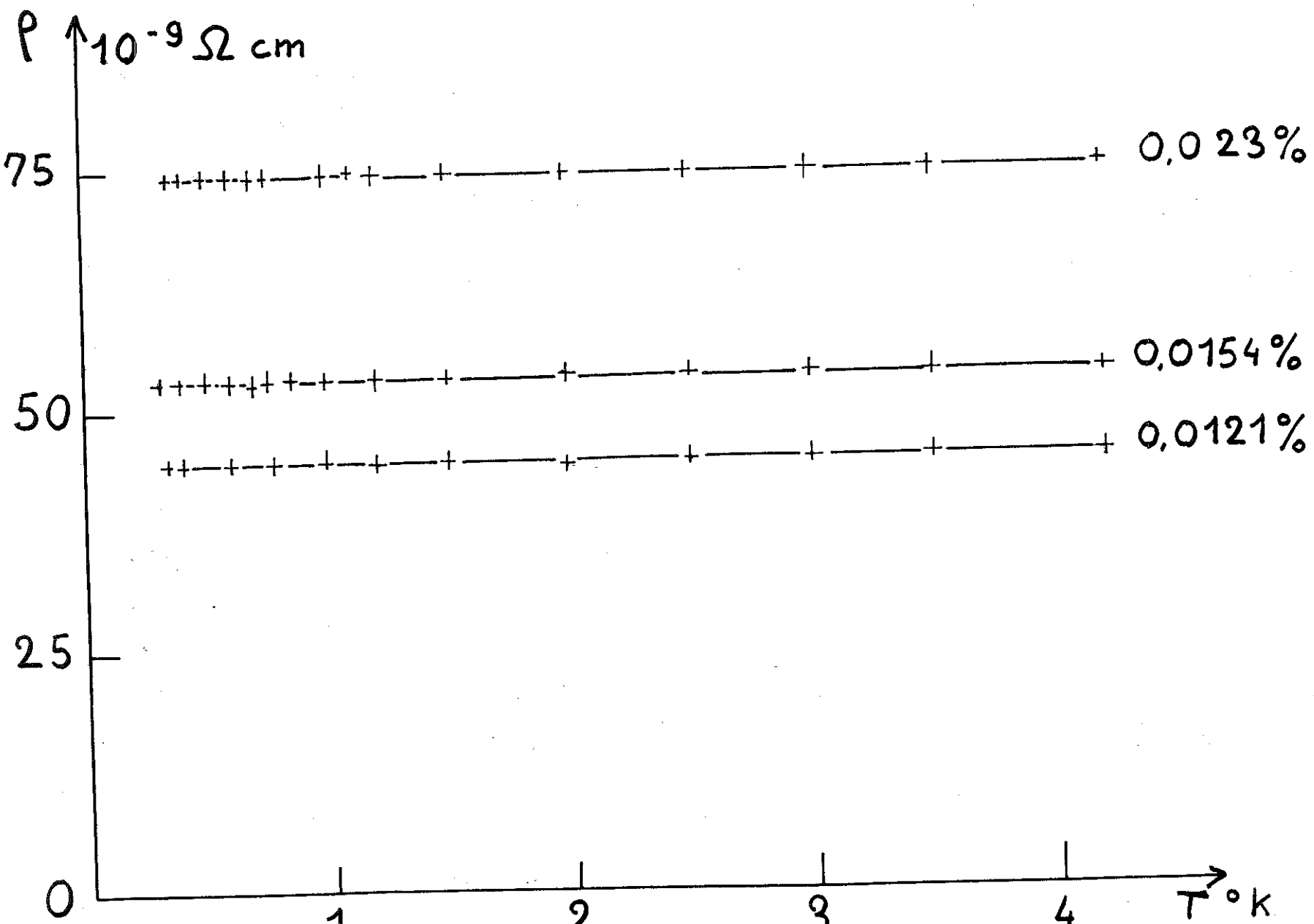


Fig. 25

III DISCUSSION DES RESULTATS

Nous avons porté sur les figures (26 - 27 - 28) les valeurs de ρi en fonction de la concentration, dans l'état paramagnétique et dans l'état ferromagnétique, en fonction de la concentration, ainsi que les résultats de Coles et Schwaller.

Nous distinguons trois régions:

- Concentrations supérieures à 0,35 % :
  Nous sommes dans une région non linéaire où le moment par impureté varie.
- Concentrations de 0,1 à 0,24 % :
  La résistivité dans l'état paramagnétique varie linéairement avec la concentration, ce qui correspond à un moment constant de $10\mu_B$ par impureté.
- Faibles concentrations :
  C'est dans cette région que le ferromagnétisme décroît : la résistivité présente une "bosse", puis une région linéaire qui correspond à un moment constant de $7,5\mu_B$ par impureté.

1) Concentrations supérieures à 0,35 %

Dans cette région non linéaire, nous possédons les valeurs de ρ i dans l'état paramagnétique et ferromagnétique, nous avons cherché à appliquer la théorie de M.T. Béal dans cette région. D'après M.T. Béal, on doit avoir

$$\frac{\rho_{i(0)}}{\rho_{i(\infty)}} = \frac{S^2}{S(S+1)} = \frac{S}{S+1}$$

A partir de nos mesures, nous avons calculé le spin S tel que $\frac{\rho_{im}}{\rho_{ip}} = \frac{S}{S+1}$. L'accord est relativement bon pour les plus faibles concentrations entre S calculé et $\langle S_z \rangle$ réel, en prenant avec g = 2, $S_z = \frac{\mu}{g} = \frac{\mu_{moyen}}{2}$. Par contre, pour les alliages plus concentrés, les résultats divergent

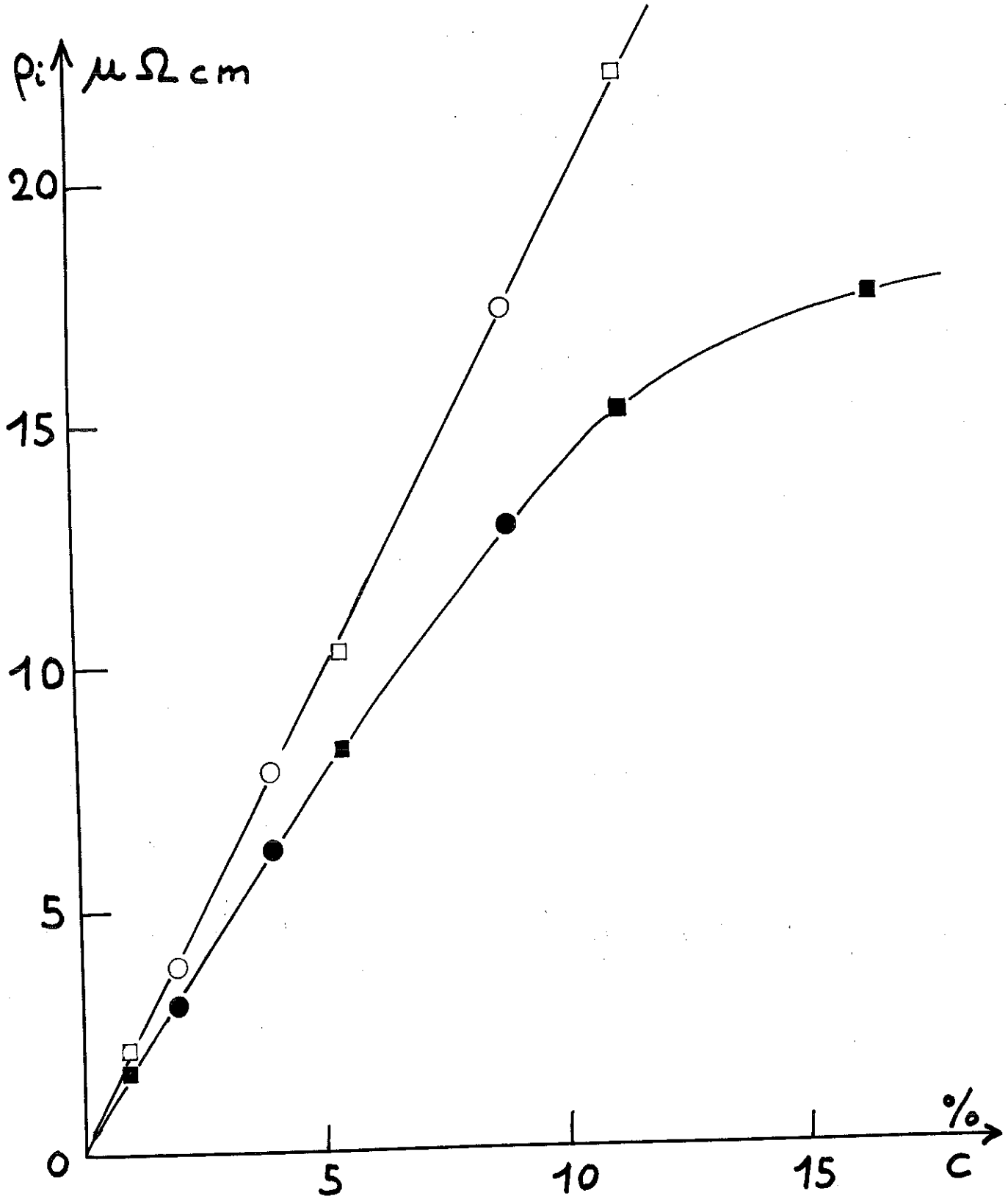


Fig.26 ρi dans l'état paramagnétique

ρi dans l'état ferromagnétique

□ nos mesures
○ Schwaller
■ nos mesures
● Schwaller

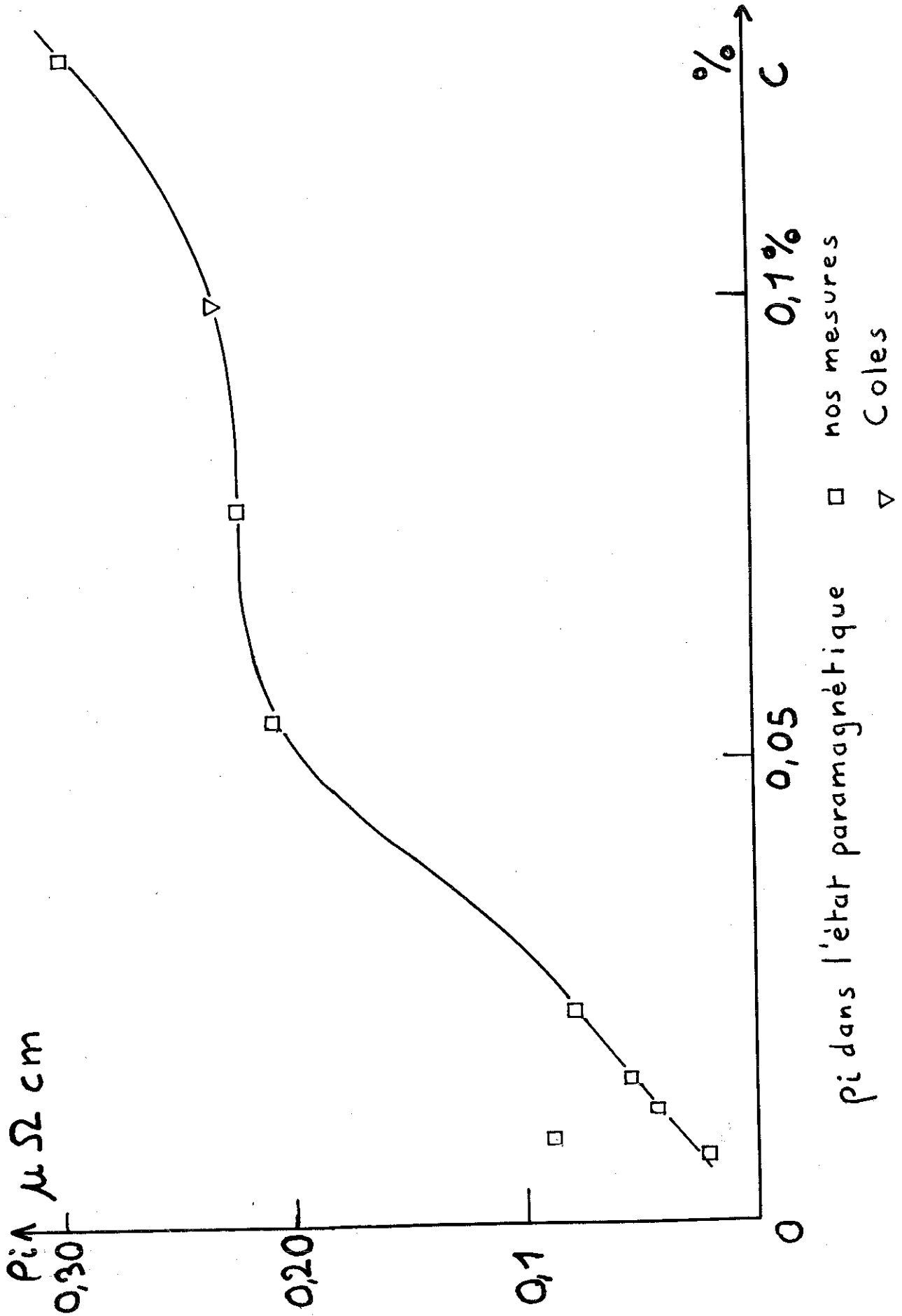
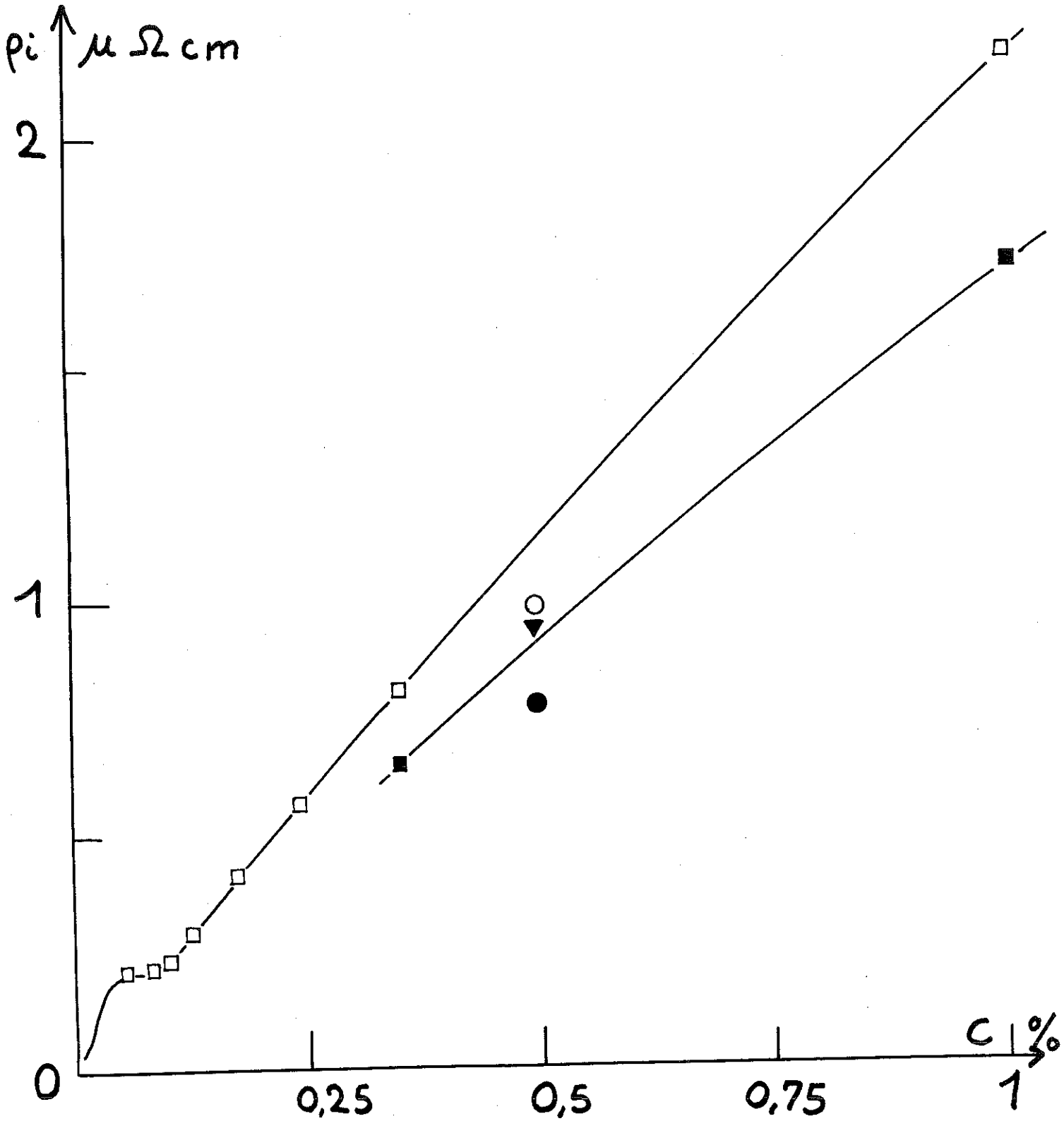

ρi ↑ μΩ cm
0,30
0,20
0,1
0
0,05
0,1 %
C %
ρi dans l'état paramagnétique
nos mesures
Coles

Fig. 28



ρi dans l'état paramagnétique □ nos mesures
○ Schwaller

ρi dans l'état ferromagnétique ■ nos mesures
● Schwaller
▼ Coles

Fig.27

(Tableau I). Schwaller, dans cette zone de concentrations (0,5 à 4 %) a supposé que ρ i dans les états paramagnétique et ferromagnétique variait linéairement avec la concentration, ce qui n'est pas exact car le moment varie avec la concentration.

2) Concentrations de 0,1 à 0,24 %

Dans cette région, nous disposons seulement des mesures de ρ i dans l'état paramagnétique, calculée à 4,2° et 77°K, la précision étant insuffisante à 300°K. En prenant ρ Pd (4,2°) $\simeq$ 0 et ρ Pd(77°) = 1,64 $\mu\Omega$cm, nous obtenons les mêmes valeurs de ρ ip. Nous trouvons que ρ ip varie linéairement avec la concentration, $\frac{d\rho ip}{dc}$ = 230 $\mu\Omega$cm, également valable pour l'échantillon à 0,1 % de Coles. Ceci correspond bien aux mesures de Chouteau qui trouve un moment constamment égal à $10\mu_B$.

La décroissance de résistivité pour les alliages de 0,1 à 0,15 % de Fer, en fonction de T, semble relativement réduite, mais il n'est pas exclu que l'anomalie se poursuive bien au-delà du point de Curie. Ne pouvant atteindre des températures faibles par rapport à Tc, nous n'avons pu mesurer ρ im et comparer $\frac{\rho im}{\rho ip}$ à $\frac{S^2}{S(S+1)}$.

3) Concentrations inférieures à 0,1 %

Quand la concentration décroît, ρ i dans l'état paramagnétique, présente une bosse, puis une partie linéaire, de pente $\frac{d\rho ip}{dc}$ = 280 $\mu\Omega$cm. La partie linéaire coïncide avec la région où le moment est constant et égal à $7,5\mu_B$. La bosse correspond à la région où le ferromagnétisme disparaît et le moment passe de 10 à $7,5\mu_B$.

4) Discussion des résultats

Pour des concentrations supérieures à 0,05 %,

Concentration en pour cent		ρ i $\mu\Omega$ cm		μ moyen en μ_B	$\langle S_z \rangle$ (32)	S calculé	Tc°K
C nominale	C réelle	ferromagn.	paramagn.				
15	16,6	17,28		4,8	2,4		
10	11,4	15,13	22	5,5	2,75	2,2	250
5	5,52	8,22	10,2	6,5	3,25	4,1	150
1	1,02	1,71	2,15	8,4	4,2	4	30
0,35	0,35	0,65	0,80	9,6	4,8	4,3	11
0,24	0,24		0,57	10	5		7
0,15	0,176		0,414	10	5		2
0,10	0,127		0,296	10	5		1
0,05	0,0775		0,211	10	5		
0,05	0,0545		0,206	10	5		
0,02	0,023		0,0751	7,5	3,75		
0,01	0,0154		0,0541	7,5	3,75		
0,005	0,0121		0,0443	7,5	3,75		
0,002	0,092		0,092	7,5	3,75		

Tableau I

la résistivité des alliages Pd Fe peut s'interpréter en supposant que les électrons de conduction soient diffusés par des impuretés de moment égal au moment moyen par atome de Fer (μ moyen), déduit de l'aimantation à saturation. Pour des concentrations 5 % > c > 0,35 %, il semble que la théorie de M.T. Béal puisse s'appliquer à nos alliages. En particulier, nous retrouvons approximativement par le calcul, les spins portés par les impuretés, ceci étant d'autant plus valable que les alliages sont plus dilués. Les hypothèses de M.T. Béal s'attachent plus particulièrement aux alliages métaux nobles - terres rares, mais s'appliquent également aux alliages métaux nobles - métaux de transition. Pour étendre cette théorie à nos alliages, sans doute faudrait-il mieux adapter la théorie aux couplages entre impuretés, un couplage R.K.Y. n'étant sans doute pas l' image de la vérité.

A partir des constantes de Curie, mesurées par Chouteau, on déduit qu'entre 0,05 % et 0,24 %, la moyenne quadratique des moments, μ_{eff}, est de $13\mu_B$ alors que le moment moyen, μ moyen, déduit de l'aimantation à saturation, est de $10\mu_B$, correspondant à un spin de $\frac{10}{2}$. Ceci implique une grande proportion de paires (5 0 %) constante avec la concentration. Il semble donc bien que la diffusion des électrons se fasse par des "cellules" porteuses de $10\mu_B$, isolées ou appariées, ce qui correspond à la théorie de M.T. Béal qui inclut dans son calcul la contribution de toutes les paires possibles.

Aux plus basses concentrations, Chouteau a trouvé μ moyen = $7,5\mu_B$ et μ eff = $10\mu_B$, dans la région où la résistivité est linéaire en concentration. Malgré une diminution de μ moyen, $\frac{d\rho im}{dc}$ a augmenté ; les impuretés diffusent donc plus les électrons dans les régions où le ferromagnétisme a disparu. Ce phénomène doit correspondre à un passage ordre - désordre, les impuretés agissent alors sans doute isolément et la diffusion augmente. En tout état de cause, il faudrait

relier ce phénomène à la diminution du moment magnétique, qui n'a pas encore été expliquée.

Il n'est pas impossible, comme l'a suggéré Tournier (50), que le phénomène soit dû à une augmentation de résistivité des impuretés dont l'origine serait liée à la présence d'un effet Kondo. Ceci serait similaire aux études de Suhl (51) et Daybel et Steyert (52) sur les Cu Mn, Cu Fe et Cu Cr. Les derniers auteurs observent un effet sur les Cu Cr une augmentation relative de la résistivité aux basses concentrations (10 à 100 ppm) en-dessous de 1°K.

C) CONCLUSION

En résumé, il semble bien que les électrons de conduction, dans les alliages Pd Fe, soient diffusés, dans la région d'existence du ferromagnétisme, par des spins correspondant aux moments localisés moyens. On pourrait sans doute appliquer la théorie de M.T. Béal à condition de l'appliquer plus précisément à notre cas, en particulier en ce qui concerne le couplage entre impuretés. L'augmentation relative de résistivité, aux concentrations évanescentes, est bien liée à la disparition du ferromagnétisme, mais reste encore à expliquer.

C O N C L U S I O N

Notre étude nous a permis d'étudier l'adsorption d'hélium trois sur la zéolite aux basses températures, de vérifier la validité de la théorie de Ross dans une large gamme de température, et de mettre en évidence la localisation du film adsorbé aux plus basses températures.

Nous avons réalisé un appareil à hélium trois de fonctionnement simple car il utilise une pompe à adsorption. Une notable amélioration consisterait à placer la pompe dans le vase d'hélium, un système permettant éventuellement le réchauffage de la cartouche adsorbante, au sein même du bain. En augmentant la vitesse de pompage, il serait possible d'atteindre des températures bien plus basses et d'augmenter la puissance frigorifique. Malgré tout, l'appareil que nous avons réalisé a des performances similaires à celles des cryostats utilisant une pompe mécanique.

Les mesures de résistivité, jusqu'à 0,3°K cadrent bien avec les mesures magnétiques sur les alliages de Palladium Fer, cependant une étude plus approfondie ne sera possible que quand les propriétés magnétiques de ces alliages auront été interprétées.

-:-:-

REFERENCES

1 - ZINOV'EVA K.M., PESCHKOV N.P. 1957
Soviet Physics JETP 1957, 5, 1025

2 - REICH H.A., GARWIN R.L. 1959 Rev. Sci. Instrum. 30, 7

3 - RAUCH C.J. Advances In Cryogenic Engineering 6, Plenum
New York 1961 p. 345

4 - G. TROLLIET Thèse Université de Grenoble

5 - AMBLER E., DOVE R.B. 1961 Rev. Sci. Instrum. 32, 737

6 - B.N. ESEL'SON, A.D. SHRETS and N.G. BEREZNYAK
Cryogenics 1962, 2, 361

7 - B.N. ESEL'SON, B.G. LAZAREV, A.D.SHVETS Cryogenics 1963, 3, 207

8 - B.N. ESEL'SON, B.G. LAZAREV, A.D. SHVETS Cryogenics 1962, 2, 279

9 - C.F. MATE et al Rev. Sci. Instrum. 1965, 36, 369

10 - B.M.W. TRAPNELL Chemisorption - Academic Press New York 1965

11 - I. LANGMUIR J. Am. Chem. Soc. 1916, 38, 2267

12 - R.H. FOWLER and E.A. GUGGENHEIM Statistical Thermodynamics
Cambridge University Press, Cambridge, 1960 - p. 431

13 - S. BRUNAUER Physical Adsorption (Princeton University
Press, Princeton, 1943)

14 - J.H. de BOER The dynamical character of Adsorption
Clarendon Press, Oxford 1953

15 - William A. STEELE J. Phys. Chem. 1963, 67, 2016

16 - Sydney ROSS, James P. OLIVIER On Physical Adsorption 1964
Interscience Publishers New York

17 - M.M. DUBININ Chemical Review 1960, 60, 235

18 - T. BROUSSARD et SHOEMAKER Journ. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 1041

19 - T.R. ROBERTS et S.G. SYDORIAK Phys. Rev. 102, 1956, 304

20 - S. WEBER and G. SCHMIDT LEIDEN Com. n° 246 C, (1936)

21 - S. CHU LIANG Journal of Chem. Phys. 57, 1953, 910

22 - A.J. KIDNEY, M.J. HIZA 1968 Cryogenic Engineering
Conference Boulder, Colorado

23 - G.F. GRENIER et S.A. STERN Journal of vac. science and Tech. 1966, 3, 334

24 - F.L. HILL Introduction to Statistical Thermodynamics, Addison Westey, Reading, Mass 1960 pp. 172 - 174

25 - J. ROUSSEL, J.J. THIBAULT et A. NANOBOFF Le Vide n° 118 Juillet Aout 1965

26 - S.A. STERN, R.A. HEMSTREET and D.M. RUTTENBUR The Journal of Vacuum Science and Technology vol. 3 n° 3 p. 99

27 - A. LACAZE Cours de Cryotechnique Grenoble

28 - M.P. GARFUNKEL et Aaron WEXLER Review of Scientific Instruments Vol. 25, n° 2, 1954, p. 170

29 - C.J. RAUCH Advances in Cryogenic Engineerint 6, Plenum, New York 1961, p. 345

30 - The T_{62} He^3 Temperature Scale Los Alamos Scientific Laboratory - Los Alamos 1962

31 - Melle F. LAPIERRE D.E.S. Grenoble 1967

32 - C. CHOUTEAU thèse à paraître

33 - R. FOURNEAUX thèse à paraître

34 - J. CRANGLE Phil. Mag. 1960, 5, 335

35 - A.M. CLOGSTON et al Phys. Rev. 1962, 125, 541

36 - J. CRANGLE et W.R.SCOTT Journal of Appl. Phys. 1965, 36, 921

37 - G. LAW et T.M. MOLDER Proc. Phys. Soc. 1966, 89, 119

38 - W.C. PHILLIPS Phys. Rev. 1965, 138, A 1649

39 - J.W. CABLE Phys. Rev. 1965 , 138, A 775

40 - P.P. CRAIG, B. MOZER, et R. SEGNON, Phys. Rev. Letters 1965 14, 895

41 - B. DREYFUS, J.C. MICHEL et D. THOULOUZE Phys. Letters

42 - T. KASUYA Progr. TheroR. Phys. 1956, 16, 58 ; 1959, 22, 227

43 - P.G. de GENNES et J. FRIEDEL J. Phys. Chem. Sol. 1958, 4, 71

44 - D.L. MILLS et P. LEDERER J. Phys. Chem. Sol. 1966, 27, 1805

45 - M.T. BEAL Thèse Orsay 1963 ; rapport C.E.A. 2304

46 - M.A. RUDERMANN, et C. KITTEL Phys. Rev. 1954, 96, 99
K. YOSIDA, Phys. Rev. 1957, 106 893

47 - R. SCHWALLER Thèse Strasbourg 1967

48 - B.R. COLES, J.M. WASZINK et J. LOROW 1965 Proceedings of Conf. on Magnetism Nottingham

49 - M. Mc DOUGALD et A.J. MANUEL Preprint

50 - R. TOURNIER Communication privée

51 - R. MORE et H. SUHL Phys. Rev. Letters 1968, 20, 500

52 - M.D. DAYBELL et M.A. STEYERT Phys. Rev. Letters 1968, 20, 195