

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

pour obtenir

le grade de Docteur de l'Université

par

KLAUS H. GOBRECHT

LA MESURE DE FAIBLES CAPACITES CALORIFIQUES A PARTIR DE 0,3°K  
A L'AIDE D'UN REFRIGERATEUR A <sup>3</sup>He AVEC INTERRUPTEUR THERMIQUE  
A SOUFFLET, ET SON APPLICATION AU CUIVRE COMME ETALON DE CALO-  
RIMETRIE ET A QUELQUES ALLIAGES DILUES A BASE D'OR.

Soutenue le 23 octobre 1960, devant la Commission d'Examen

MM.

Président

Examineurs



LISTE DES PROFESSEURS

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 G.	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
BESSION 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
	OUCROS P.	Chaire de Cristallographie Physique
	DOU 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
	POLQUADOFF 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.
	LONGUEUEE 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
	BLOGH 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.  
CHEEKE J.  
YAMADA O.  
NATR Lubomir  
NAYLOR Arch  
SILBER Léo  
NAZAKI Akihiro  
RUTLEDGE Joseph  
DONDHO Paul  
EGGER Kurt

Mécanique des Fluides  
Thermodynamique  
Physique du Solide  
B.M.P.V.  
Physique Industrielle  
Radioélectricité  
Mathématiques Appliquées  
Mathématiques Appliquées  
Physique Générale  
B.M.P.V.



Le travail exposé dans ce mémoire a été effectué dans les laboratoires du Centre de Recherches sur les Très Basses Températures. Il a été commencé sous la direction du Professeur Louis WEIL - à qui je rends un respectueux hommage - et achevé sous celle de Monsieur le Professeur B. DREYFUS, à qui j'exprime ma profonde gratitude.

Je remercie tout particulièrement Messieurs J. J. VEYSSIE et R. TOURNIER pour leur amicale collaboration.

A Messieurs J. SOULETIE et J. KEYSTON, j'adresse mes remerciements pour leurs fructueuses discussions.

Enfin, je remercie le groupe Métallurgie qui, sous la direction de Monsieur O. BETHOUX, s'est chargé de la préparation des échantillons.



## TABLE DES MATIERES

### I - PARTIE EXPERIMENTALE

A. CALORIMETRIE AUX BASSES TEMPERATURES.....	3
1. Les différentes chaleurs spécifiques.....	3
2. La méthode expérimentale.....	4
3. Les différentes possibilités de mesures.....	4
B. TECHNIQUE DU FROID.....	6
1. Le milieu cryogénique.....	7
2. Le calorimètre - description.....	10
3.                   - performances thermiques .....	15
4. Apports de chaleur sur l'échantillon.....	17
C. TECHNIQUE DES MESURES.....	21
1. Rappel des principes de mesures calorimétriques	22
2. Le pont potentiométrique.....	23
3. Le chauffage.....	28
4. Les étalonnages.....	30
5. La stabilisation de température.....	30
6. La reproductibilité des résistances thermomé-	37
triques.....	
7. Le thermomètre primaire.....	37
8. Le thermomètre magnétique.....	40
9. Les circuits annexes.....	42

### II - RESULTATS

A. CUIVRE.....	43
B. <u>Au Fe</u> et <u>Au Ti Fe</u> .....	51
1. Introduction théorique.....	51
2. Résultats.....	51
C. <u>Au Ti</u> .....	62

III - CONCLUSION .....	65
------------------------	----



## LISTE DES SIGNES ET ABREVIATIONS UTILISES

$c_v$	Chaleur spécifique à volume constant
$c_p$	Chaleur spécifique à pression constante
$C_m$	Capacité calorifique mesurée
$C_a$	Capacité calorifique du porte échantillon
$m$	masse de l'échantillon en mole
$Q$	quantité de chaleur
$P$	Puissance électrique
$M$	Inductance mutuelle
$LN_2$	Azote liquide
$L^4He$	$^4He$ liquide
$L^3He$	$^3He$ liquide
CMN	Nitrate de Cerium Magnésium $Ce_2 Mg_3 (NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$
NBS	National Bureau of Standards (Etats Unis)
$\gamma$	Coefficient électronique de la chaleur spécifique d'un métal
$\beta$	Coefficient du terme de réseau de la chaleur spécifique
$\Theta_D$	Température de Debye
$\alpha$	Pente de la partie linéaire de la chaleur spécifique magnétique
$k$	Concentration en Fe
$p$	Pression
BT	Sur les figures est indiquée la partie se trouvant à basse température
$\wedge$	libre parcours moyen
$\lambda$	Conductivité thermique



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

La calorimétrie aux basses températures est un moyen puissant pour évaluer les fonctions thermodynamiques d'un système. Le fait que l'on puisse couvrir une gamme de température de plusieurs décades a repoussé la limite des mesures à des températures de plus en plus basses. Du point de vue expérimental, ceci présente des difficultés dans trois domaines :

- la production des basses températures;
- la thermométrie de précision et
- l'isolement thermique du système après refroidissement.

Pendant les dix dernières années, un progrès important a eu lieu dans chacun de ces domaines.

Avec l'utilisation de  $^3\text{He}$ , isotope rare de masse 3, on peut construire des réfrigérateurs pouvant fournir un très grand <sup>puissance</sup> ~~travail~~ à des températures inférieures à 1°K. En ce qui concerne la thermométrie au dessous de 1°K, il n'existe pas encore de thermomètre primaire valable. Nous nous servons d'un sel paramagnétique qui suit la loi de Curie dont les coefficients sont trouvés par étalonnage avec la tension de vapeur de He. L'utilisation de l'échelle de température  $T_{62}$  (réf. 10), basée sur la tension de vapeur de  $^3\text{He}$ , permet un étalonnage précis, même au-dessous de 1°K (jusqu'à 0,7°K environ), la tension de  $^3\text{He}$  étant beaucoup plus grande que celle de  $^4\text{He}$  (voir figure 22).



Quant aux interrupteurs thermiques, nous avons préféré l'interrupteur mécanique, même au-dessous de  $1^{\circ}\text{K}$ , parce qu'il permet de couvrir une gamme de température plus large que l'interrupteur supraconducteur. L'emploi de gaz d'échange est rejeté à cause de l'adsorption par les parois refroidies.

Parmi les nombreux problèmes qui restent à résoudre, nous en mentionnons un seul : Lorsque'il s'agit de mesurer les chaleurs spécifiques d'une série d'échantillons semblables, il serait intéressant de disposer d'un calorimètre qui permette le changement des échantillons à froid. Cette solution, combinée à un traitement automatique des mesures électriques par calculatrice électronique, pourrait améliorer considérablement le rendement des appareils cryogéniques.



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

Notre travail expérimental consiste à mesurer avec une bonne précision de faibles capacités calorifiques d'alliages dilués. La taille des échantillons est imposée par les mesures magnétiques effectuées sur les mêmes échantillons. Leurs dimensions sont donc réduites et leur poids reste inférieur au dixième de mole.

Nous décrivons ensuite, après un bref rappel de la méthode utilisée, le calorimètre et le groupe de mesures électriques. Dans une deuxième partie, nous présentons les résultats obtenus sur le cuivre pur et les alliages dilués.

I-A - CALORIMETRIE

I-A-I - LES DIFFERENTES CHALEURS SPECIFIQUES

Le but de nos recherches expérimentales est de connaître la chaleur spécifique à volume constant d'un corps en fonction de la température absolue

$$C_V = f_1(T) \qquad \text{I.1}$$

Nous allons décrire une méthode pour mesurer la capacité calorifique d'un ensemble entre 0,3°K et 3°K.

$$C_m = f_2(T) \qquad \text{I.2}$$

En enlevant de  $C_m$  les capacités calorifiques  $C_a$  des addenda comme la suspension, les thermomètres, la résistance de

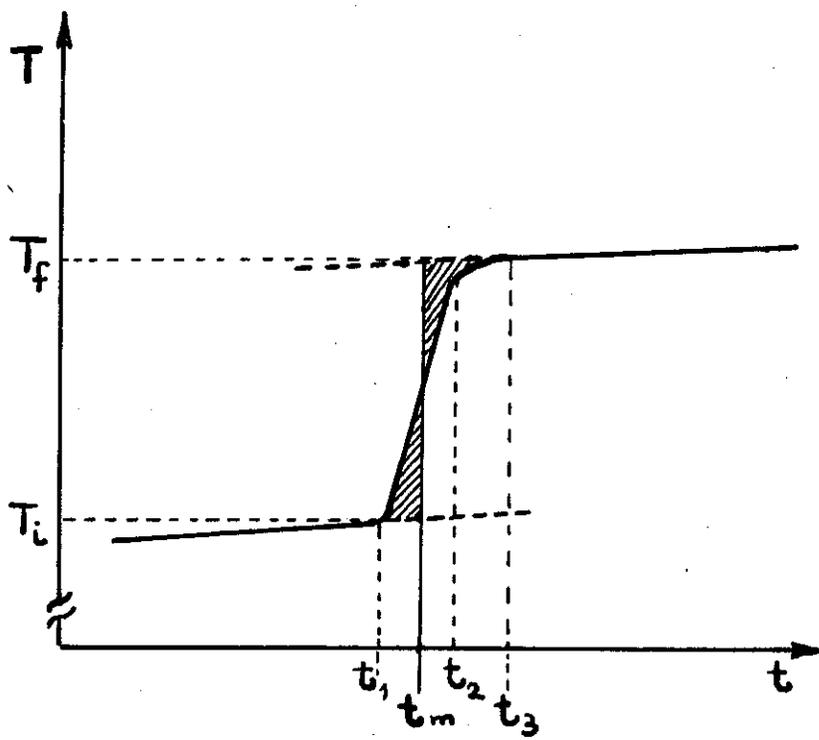


Figure 1

chauffage, etc., et en divisant le résultat par la masse de l'échantillon, nous obtenons sa chaleur spécifique à pression constante

$$c_p = \frac{C_m - C_a}{m} \quad (=f_3(T)) \quad \text{I.3}$$

Pour mieux comparer les résultats sur différents corps, on exprime  $m$  en moles.

La différence

$$c_p - c_v = 9\alpha^2 V T / \beta \quad \text{I.4}$$

( $\alpha$  = coefficient de la dilatation thermique,  $\beta$  compressibilité,  $V$  = volume de l'échantillon) devient négligeable pour un solide dans la gamme de températures considérée (Ref.1).

#### I-A-2- LA METHODE EXPERIMENTALE

L'échantillon se trouve dans un porte-échantillon, qui est placé dans le milieu cryogénique. Sa température est ajustée à une valeur quelconque  $T_1$  dans la gamme de mesures. Il est isolé thermiquement et chauffé à une température  $T_f$ , l'énergie de chauffage étant  $Q$ . La capacité calorifique  $C_m$  à la température  $T_m$  est alors égale à l'énergie absorbée pour augmenter la température de  $\Delta T$ , divisée par  $\Delta T$  :

$$C_m = \frac{Q}{\Delta T} \quad , \quad \Delta T = T_f - T_1 \quad , \quad T_m = \frac{1}{2} (T_f + T_1) \quad \text{I.5.}$$

#### I-A-3- LES DIFFERENTES POSSIBILITES DE MESURES

Un enregistreur trace l'évolution de la température de l'échantillon en fonction du temps (Fig.1) Ceci permet de trouver  $T_1$  et  $T_f$ . La courbe  $T = f(t)$  se divise en quatre parties : les deux paliers d'équilibre thermique (jusqu'à  $t_1$

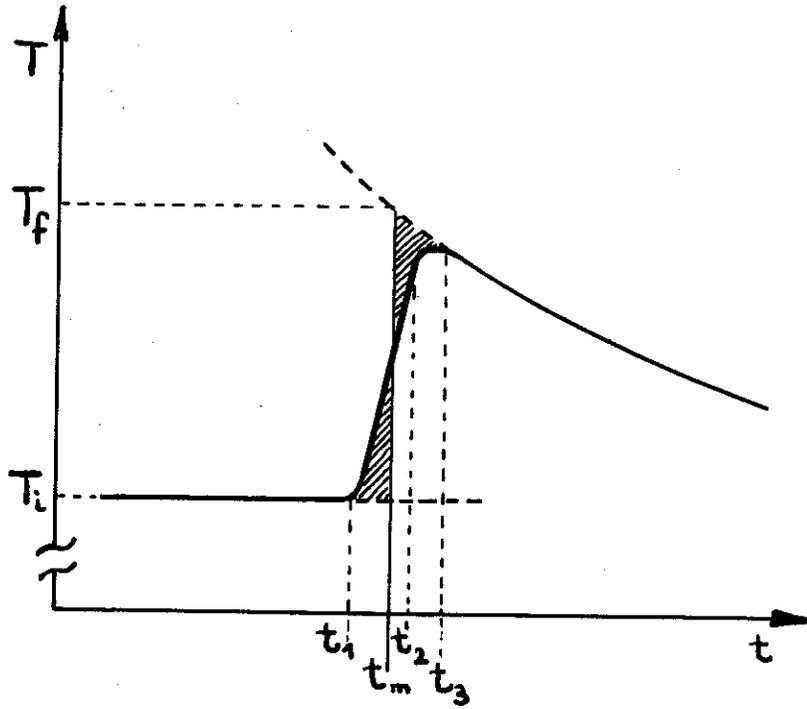


Figure 2

et au-delà de  $t_3$ ), la partie de mise en équilibre  $t_2-t_3$ . La température de l'échantillon évolue, même en l'absence du chauffage, à cause des apports de chaleur parasites. La mise en équilibre dépend de la diffusivité thermique de l'échantillon et du temps de réponse du thermomètre.

Pour trouver  $T_1$  et  $T_f$ , on cherche un  $t_m$  tel que les deux surfaces triangulaires hachurées soient égales. Les intersections de  $t_m = \text{const.}$  avec les prolongations linéaires des paliers donnent  $T_1$  et  $T_f$  (voir par exemple Ref. 2).

S'il y a des échanges thermiques importants entre l'échantillon et le calorimètre, les paliers d'équilibre ont la forme d'une exponentielle et l'extrapolation doit en tenir compte. Dans la figure 2, la température d'équilibre est égale à  $T_1$ . L'extrapolation exponentielle permet de trouver  $T_1$  et  $T_f$  comme dans la figure 1 mais avec moins de précision. Lorsque les échanges thermiques sont trop importants, ou que la température d'équilibre est loin de  $T_1$  et  $T_f$ , les résultats obtenus ainsi sont trop incertains.

Dans un appendice à la fin de cette thèse, nous discutons d'autres méthodes pour obtenir la chaleur spécifique d'un solide. Nous les avons essayées en partie, mais nous avons donné la préférence aux méthodes décrites plus haut à cause de leur bonne précision.



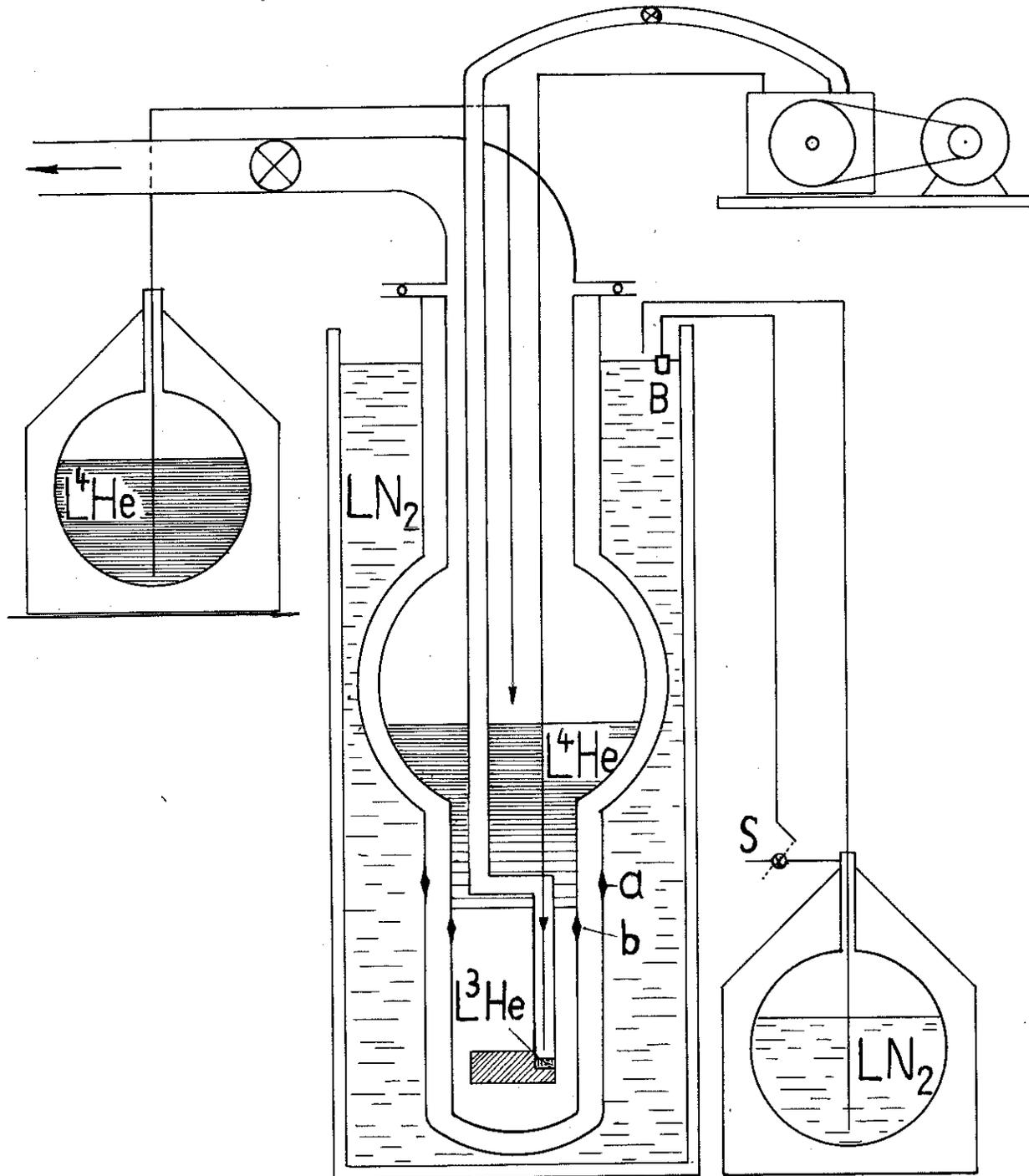


Figure 3



## I-B - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

L'appareil cryogénique a été décrit par LACAZE (Ref.3) et TROLLIET (Ref.4). Nous ne rappelons ici que le principe et discutons les modifications que nous y avons apportées après ces publications.

### I-B-I- LE MILIEU CRYOGENIQUE

Le cryostat contient trois fluides cryogéniques, disposés de façon concentrique et séparés par des enceintes vides (schéma fig.3).

L'Azote liquide  $LN_2$  bout sous pression atmosphérique (78°K). Il est fourni en permanence à partir d'une bonbonne de stockage 60 litres à l'aide d'un siphon. Un système à bulbe sous pression d'air (B) contrôle le niveau  $LN_2$ . Quand la pression dans le bulbe est haute (bulbe chaud), un soufflet ferme la sortie (s) de la bonbonne dans laquelle la pression d'azote monte, à cause des pertes, et pousse  $LN_2$  à travers le siphon. Dès que le niveau  $LN_2$  dans le cryostat atteint le bulbe, l'air s'y liquéfie, le soufflet se dégonfle et la pression dans la bonbonne tombe à la pression atmosphérique. Ce système d'alimentation est très économique et a de nombreux avantages pour nos mesures. Il ne crée par exemple pas de choc mécanique ou électrique.

$^4He$  liquide ( $L^4He$ ) est siphonné à partir d'une bonbonne de stockage. Le cryostat contient environ 3 l de  $L^4He$ . Son autonomie est de 24 heures à 1,1°K. Pour descendre à cette température, on pompe sur le bain  $L^4He$ . Pendant le pompage, le siphon est fermé ou complètement enlevé. On peut aussi siphonner à des températures inférieures à 4,2°K à l'aide d'une vanne de détente sur le siphon.



$^3\text{He}$  se trouve en circuit fermé. Un petit réservoir de  $^3\text{He}$  liquide ( $\text{L}^3\text{He}$ ) est rempli à travers un capillaire, qui passe dans le bain  $\text{L}^4\text{He}$  où  $^3\text{He}$  se liquéfie. Une vanne de détente au bout du capillaire règle le débit du liquide. Une pompe à palettes permet de baisser la pression au-dessus du réservoir pour atteindre une température minimale de  $0,3^\circ\text{K}$ . Le refoulement de la pompe est relié au capillaire.  $\text{L}^3\text{He}$  n'est donc pas fourni de l'extérieur comme  $\text{L}^4\text{He}$  ou  $\text{LN}_2$ , mais liquéfié dans le cryostat même, car  $^3\text{He}$  se liquéfie à des températures facilement atteintes par pompage sur un bain  $\text{L}^4\text{He}$ . Le système à circuit fermé permet de travailler avec des petites quantités de  $^3\text{He}$ , condition nécessaire, étant donné la rareté du gaz. Des précautions sont prises pour que  $^3\text{He}$  ne se perde pas ou ne soit pas contaminé par  $^4\text{He}$ .

Le vide dans les enceintes d'isolement est obtenu avec un groupe de pompage composé d'une pompe primaire à 2 étages à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile avec un "baffle" refroidi à l'eau et un piège à  $\text{LN}_2$ . Une réserve de vide primaire de 2 l permet de maintenir un bon vide dans les enceintes sans utiliser la pompe primaire. Le cœur du cryostat est le réservoir  $\text{L}^3\text{He}$  appelé "bloc de refroidissement" ou "bloc" tout court. Pour y accéder, on baisse et retire le réservoir de  $\text{LN}_2$  et on dessoude les enceintes a et b (soudures au métal de Wood). L'intérieur de l'enceinte b s'appelle le calorimètre. On ne peut accéder au calorimètre que lorsque tout  $\text{L}^4\text{He}$  est vaporisé et que le cryostat se trouve à la température ambiante. Cela ralentit beaucoup le cycle de mesures. Mais l'appareil existant est trop petit pour y installer plusieurs échantillons à la fois ou un dispositif de changement de l'échantillon à froid.

Grâce au réfrigérateur  $^3\text{He}$  à circuit fermé, une chaleur presque illimitée peut être enlevée à des températures inférieures à  $1^\circ\text{K}$ . La construction du bloc permet la

- 1 masses thermiques
- 2 soudure à métal de Wood
- 3 échantillon
- 4 vanne de détente
- 5 support de bobines
- 6 fil de cuivre
- 7 interrupteur thermique
- 8 Holmium
- 9 bloc hélium trois
- 10 sel paramagnétique
- 11 bobines mutuelles

- A entrée d'hélium trois liquide
- B pompage d'hélium quatre
- C pompage d'hélium trois
- D sortie de fils de mesure
- E pompage du vide d'isolement
- F entrée d'hélium quatre liquide  
sous pression

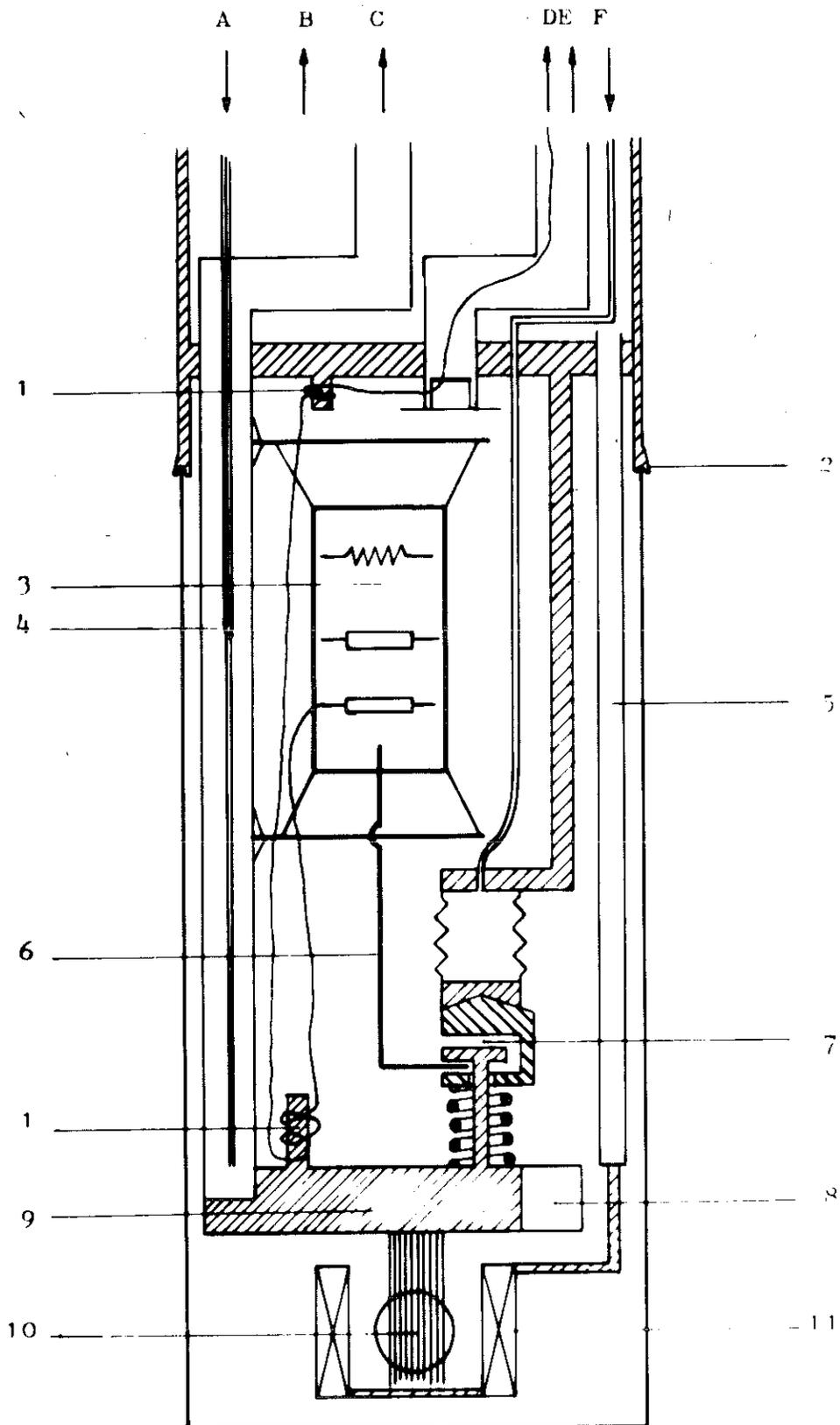


Figure 4



mesure de conductibilités thermiques, résistivités électriques et susceptibilités magnétiques. L'espace dans LN<sub>2</sub> au niveau du calorimètre est suffisant pour installer une bobine de champ magnétique par exemple.

### I-B-2- LE CALORIMETRE

Nous allons décrire le calorimètre utilisé pour les mesures de chaleurs spécifiques. (Fig.4 : schéma du calorimètre).

La source froide, déjà appelée le bloc, est suspendue dans le calorimètre uniquement par le tube de pompage <sup>3</sup>He.

Un collier en Cu est serré autour du bloc. Il tient les éléments nécessaires pour connaître et stabiliser sa température.

Il y a d'abord le sel paramagnétique, qui est enveloppé et traversé de nombreux fils de Cu minces, émaillés, eux-mêmes brasés au collier. Nous utilisons du CMN en forme de 2 hémisphères taillées dans un monocristal, formant une sphère de  $d = 10$  mm. Il est enduit de graisse Apiezon<sup>R</sup> qui améliore le contact thermique avec les fils de Cu et le protège contre la déshydratation. Il n'est, malgré tout, jamais soumis au vide à des températures supérieures à 100°K.

Pour stabiliser la température du collier (et du bloc), une résistance de chauffage est intercalée entre le collier et le bloc, de même que les résistances thermométriques lors de leur étalonnage.

Un morceau cylindrique de Ho est vissé sur le collier. Il sert à augmenter la capacité calorifique aux plus basses températures grâce à sa chaleur spécifique nucléaire (Réf. 5). Enfin, il y a, sur le collier, une série de "masses thermiques". Ce sont des passages isolés pour les fils électriques qui vont vers l'échantillon. Ainsi, un

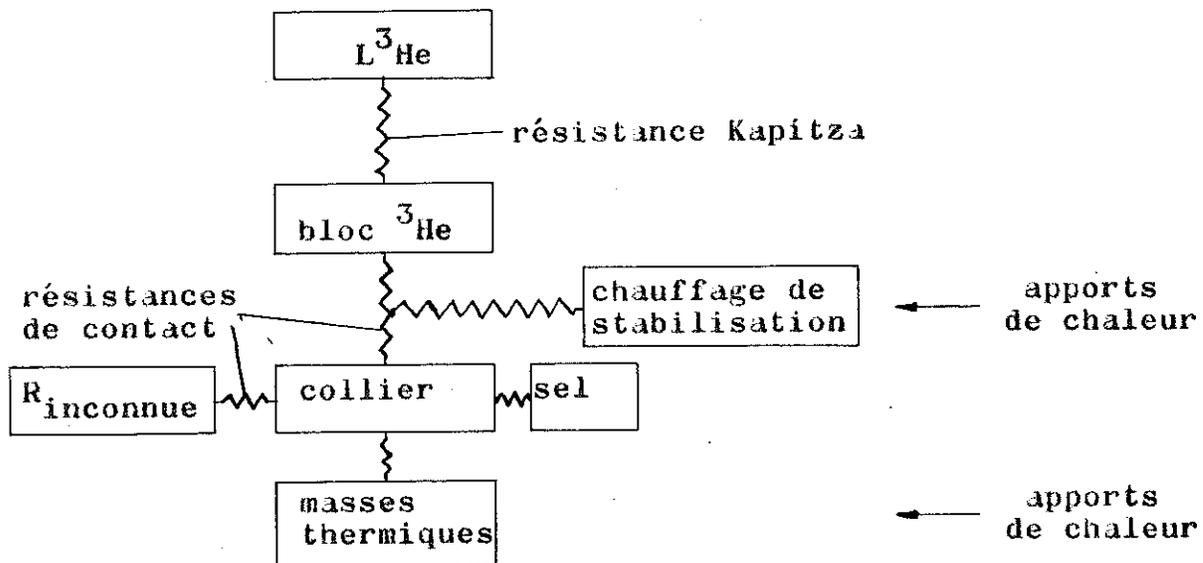


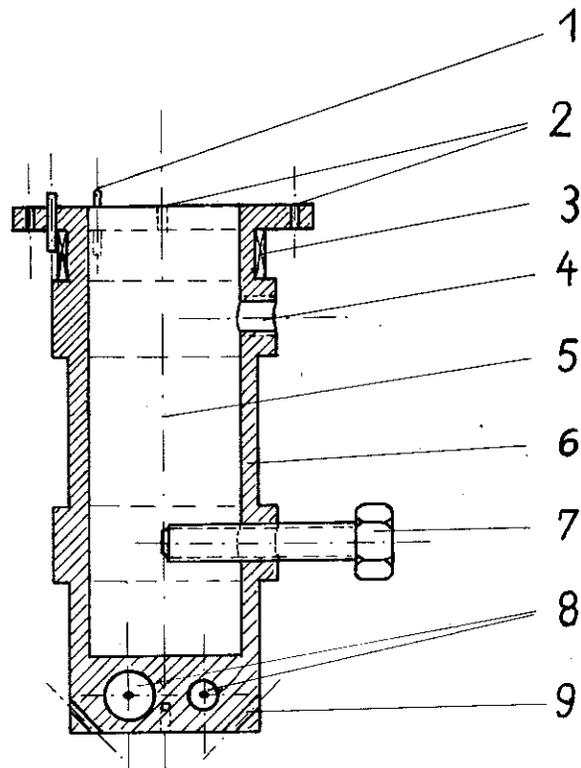
Figure 5 Groupement des éléments d'étalonnage

apport de chaleur à l'échantillon dû aux fils est évité. D'autres masses thermiques se trouvent à l'entrée du calorimètre pour absorber la chaleur qui arrive, par les fils, du milieu extérieur.

Le groupement des éléments d'étalonnage sur un collier autour du bloc est très important. Le bloc représente la source froide, le collier une source de chaleur à cause des masses thermiques, de stabilisation de température, etc.. La résistance thermique entre le bloc et le collier crée donc un gradient de température qui pourrait fausser l'étalonnage si, par exemple, le sel était lié au bloc et non au collier. Pour éviter les gradients de température en présence de résistances thermiques, il faut supprimer le flux de chaleur à travers celles-ci ou grouper les éléments d'étalonnage suivant fig. 5 par exemple.

Le porte-échantillon a les fonctions suivantes :

il assure la liaison thermique entre l'échantillon et le bloc, il loge les résistances thermométriques et la résistance de chauffage et il est muni de crochets permettant de le suspendre dans le calorimètre. Une fois suspendu, le porte-échantillon reste sur place pendant le changement d'échantillons. Il suffit en effet de desserrer deux vis pour sortir l'échantillon et le remplacer par un autre d'un diamètre pas trop différent. Deux modèles de porte-échantillon sont utilisés ; un pour les diamètres allant jusqu'à 10 mm, l'autre pour les diamètres de 25 à 35 mm. Le premier est utilisé pour les alliages. Il est tourné à partir d'un cylindre de Cu pur. (fig. 8). Il contient deux trous latéraux filetés pour les vis de serrage, deux trous du diamètre exact des résistances thermométriques et des trous de passage de fils de suspension. Un fil de constantan ( $250\Omega$ ), bobiné autour du cylindre, sert de chauffage. Les deux bouts du fil sont ancrés thermiquement au cylindre par des masses thermiques. Le tout est collé à l'Araldite<sup>R</sup>. Les résistances



- 1 masses thermiques du chauffage
- 2 trous pour la suspension
- 3 bobinage du chauffage
- 4 filetage pour le premier boulon
- 5 emplacement pour l'échantillon
- 6 corps en Cu
- 7 deuxième boulon de serrage en Cu
- 8 résistances de mesure

Figure 6

thermométriques sont du type Allen Bradley<sup>R</sup>. Elles sont tenues par de la graisse Apiezon<sup>R</sup>.

Des fils de Nylon<sup>R</sup> (fil de pêche) de différents diamètres servent pour la suspension. Les supports de suspension sont fixés au tube de pompage de  $^3\text{He}$ , où ils peuvent coulisser pour être ajustés. La suspension est très délicate, car la façon de placer les fils influe beaucoup sur l'effet thermique des vibrations (voir apports de chaleur page 17 ).

Le deuxième porte-échantillon sert à tenir un échantillon de Cu pur de  $d = 33\text{mm}$  (voir fig.11 p.20 ). Deux colliers en Cu maintiennent les résistances thermométriques au contact de l'échantillon. Ils sont munis de crochets pour la suspension. La résistance de chauffage est collée directement sur l'échantillon, les deux bouts du fil sont soudés sur deux masses thermiques sur un des colliers. L'autre collier contient le fil de Cu pour le refroidissement.

La liaison thermique entre l'échantillon et le bloc doit pouvoir être interrompue pour permettre d'isoler l'échantillon après son refroidissement. A cette fin, nous avons réalisé un interrupteur thermique. Plusieurs constructions sont possibles. Rappelons brièvement leurs propriétés dans la gamme de température  $0,3^\circ\text{K}$  à  $4,2^\circ\text{K}$ .

1/ Le gaz d'échange. Le  $^4\text{He}$  ou  $^3\text{He}$  gazeux sous faible pression dans le calorimètre présente un bon contact thermique entre l'échantillon et les parois du calorimètre. Nous nous en servons par exemple pour effectuer l'étalonnage au-dessus de  $1^\circ\text{K}$ . La première difficulté apparaît lorsque le contact doit être établi entre le bloc et l'échantillon au-dessous de  $1^\circ\text{K}$ . Pour éviter les échanges avec les parois chaudes, il faut installer un double calorimètre. Ensuite, pour "couper" le contact, le gaz d'échange doit être pompé. Ce pompage peut durer très longtemps à très basse température

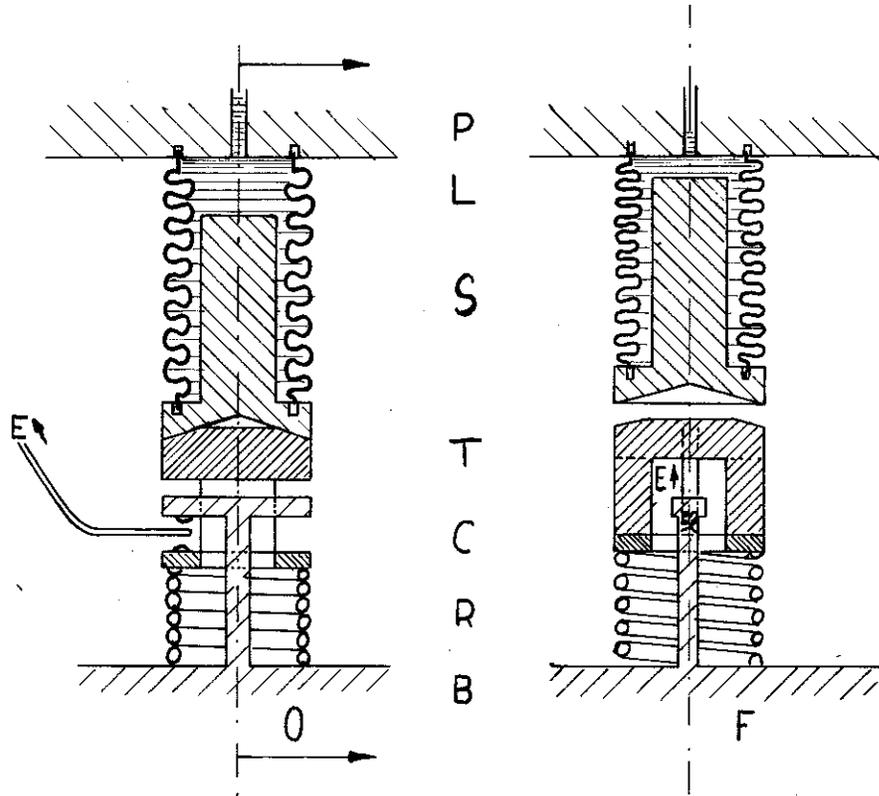


Figure 7

Echelle 2:1

P Support  
 L  $^4\text{He}$  liquide  
 S Soufflet  
 T Teflon<sup>R</sup>  
 C Contact

R Ressort  
 B Bloc  $^3\text{He}$   
 E vers l'échantillon  
 O ouvert  
 F fermé

à cause des effets d'adsorption de gaz sur les parois et sur l'échantillon. Pour le  $^4\text{He}$  nous devons pomper pendant au moins 12 heures à  $4,2^\circ\text{K}$  pour ne plus voir d'effets de désorption de gaz d'échange. On peut dire que la température critique du gaz est la limite inférieure pour son utilisation comme gaz d'échange.

2/ L'interrupteur supraconducteur (Ref.6). Un fil supraconducteur ne conduit la chaleur que par les phonons à des températures suffisamment au-dessous de la température de transition  $T_c$ . En détruisant la supraconductivité par un champ magnétique, on obtient un conducteur thermique électronique. Le rapport entre les conductibilités des deux états peut atteindre 4 000 à  $0,3^\circ\text{K}$  (pour Sn Ref.7). Mais il diminue comme  $(T_c - T)^2$  et, à  $4,2^\circ\text{K}$ , on ne connaît pas encore de métal ayant un rapport suffisamment grand pour servir aux mesures de chaleur spécifique par la méthode adiabatique. La présence d'un champ magnétique dans le calorimètre et l'effet exothermique lors de sa coupure peuvent représenter deux autres inconvénients.

Seul l'interrupteur thermique mécanique permet la coupure complète entre l'échantillon et le bloc dans toute la gamme de température. Il est donc particulièrement utile entre  $0,3^\circ\text{K}$  et  $4,2^\circ\text{K}$ , où ni l'interrupteur supraconducteur, ni le gaz d'échange ne donnent de résultats satisfaisants. Il faut cependant résoudre deux problèmes de construction ; le mouvement de coupure doit être transmis à l'intérieur du calorimètre, et la coupure ne doit pas provoquer un échauffement important de l'échantillon. L'interrupteur thermique, que nous avons réalisé, est actionné par un soufflet à  $^4\text{He}$ , technique déjà utilisée depuis quelques années au-dessus de  $1,2^\circ\text{K}$  (Ref.8) La figure 7 montre son fonctionnement. La position de repos est la position fermée. Un ressort en fil de bronze donne la force de contact en appuyant une plaque contre une tige venant du bloc. L'ensemble se trouve à la température du bloc. Entre la plaque et la tige arrive une



languette en Cu, dont l'autre extrémité est vissée sur le porte-échantillon. Le contact thermique se fait donc entre les deux faces de la languette et, respectivement, la plaque et la tige. Les points de contact sont plaqués d'or pour éviter l'oxydation du Cu.

Pour couper l'interrupteur, on augmente la pression dans le soufflet. Celui-ci s'allonge et appuie sur la plaque qui s'éloigne de la tige, libérant ainsi la languette. La température du soufflet étant supérieure à  $1,1^{\circ}\text{K}$ , il ne doit toucher la plaque que par l'intermédiaire d'un espaceur en Téflon<sup>R</sup>, mauvais conducteur thermique. Le Téflon<sup>R</sup> isole l'échantillon du soufflet au moment de la coupure. Cet isolement n'est indispensable que pendant une fraction de seconde; car, une fois la languette libre, l'échantillon est isolé du système bloc-soufflet par le vide dans le calorimètre. Le transfert de chaleur du soufflet vers l'échantillon au moment de la coupure n'est donc pas seulement déterminé par la conductibilité du Téflon<sup>R</sup> mais aussi par sa diffusivité thermique puisqu'il s'agit d'un processus dynamique. Nous ne connaissons pas la chaleur spécifique du Téflon<sup>R</sup> aux basses températures, mais elle est assez grande pour que le petit échauffement de l'échantillon lors de la coupure ne provienne pas du mauvais isolement mais plutôt du petit mouvement de la languette ou de son frottement contre la plaque.

Le soufflet est rempli de  $L^4\text{He}$ . Il est relié par un capillaire à une bouteille de  $^4\text{He}$  gazeux sous pression. Le capillaire passe dans le bain  $L^4\text{He}$ . Il contient assez  $L^4\text{He}$  pour éviter l'arrivée de gaz chaud dans le soufflet. La pression de gaz nécessaire pour la coupure de l'interrupteur est 4 bar. En position fermée, la pression est assez basse pour que le soufflet ne touche pas le Téflon<sup>R</sup>. Le soufflet est attaché en bon contact thermique à deux tiges en Cu allant au chapeau du calorimètre. Une mesure électrique



permet de vérifier la coupure complète (voir mesures p.42).

Dans la partie du calorimètre qui n'est pas refroidie en-dessous de  $1,1^{\circ}\text{K}$  se trouve, outre le soufflet, le jeu de bobines de mesure du sel paramagnétique. Les bobines sont en fil de Nb, le mandrin est en Cu. Pour éviter un échauffement du mandrin par courants de Foucault, la partie Cu contient une fente. Le refroidissement des bobines se fait par le support dont une partie est un tube d'acier rempli de  $\text{L}^4\text{He}$ . Le tube ayant la longueur du tube de pompage de  $^3\text{He}$  dans le calorimètre, les bobines restent exactement au niveau du sel pendant le refroidissement.

### I-B-3- PERFORMANCES THERMIQUES DU CALORIMETRE

Le calorimètre ainsi construit a les performances thermiques suivantes :

Ses parois sont à la température du bain  $\text{L}^4\text{He}$ , c'est-à-dire au minimum à  $1,08^{\circ}\text{K}$ . L'ensemble bloc-échantillon ne se refroidit en-dessous de  $4,2^{\circ}\text{K}$  que par circulation de  $^3\text{He}$ , étant donné que l'on n'utilise pas de gaz d'échange en-dessous de cette température (sauf pour l'étalonnage). Une heure après la mise en circulation de  $^3\text{He}$ , le bloc atteint la température de  $0,3^{\circ}\text{K}$ , s'il n'y a pas d'échantillon qui ralentisse le refroidissement selon sa capacité calorifique et ses apports de chaleur. Lorsqu'on arrête la circulation de  $^3\text{He}$ , le bloc étant à  $0,3^{\circ}\text{K}$ , il se réchauffe de 100 à 150 mdeg par heure suivant la quantité de  $\text{L}^3\text{He}$  dans le réservoir. La capacité calorifique du bloc sans  $\text{L}^3\text{He}$  est  $0,5 \text{ J/deg}$  à  $0,3^{\circ}\text{K}$ ; elle décroît à plus haute température. L'apport de chaleur sur le bloc est de  $2 \mu\text{W}$  provenant, en outre, des sources suivantes : la conduction thermique du tube de pompage, du gaz dans le tube, et des fils électriques ; - les pertes dans le sel et sa suspension, dues au courant de mesure alternatif ; - les apports de chaleur sur l'échantillon. Pendant la circulation de  $^3\text{He}$ ,

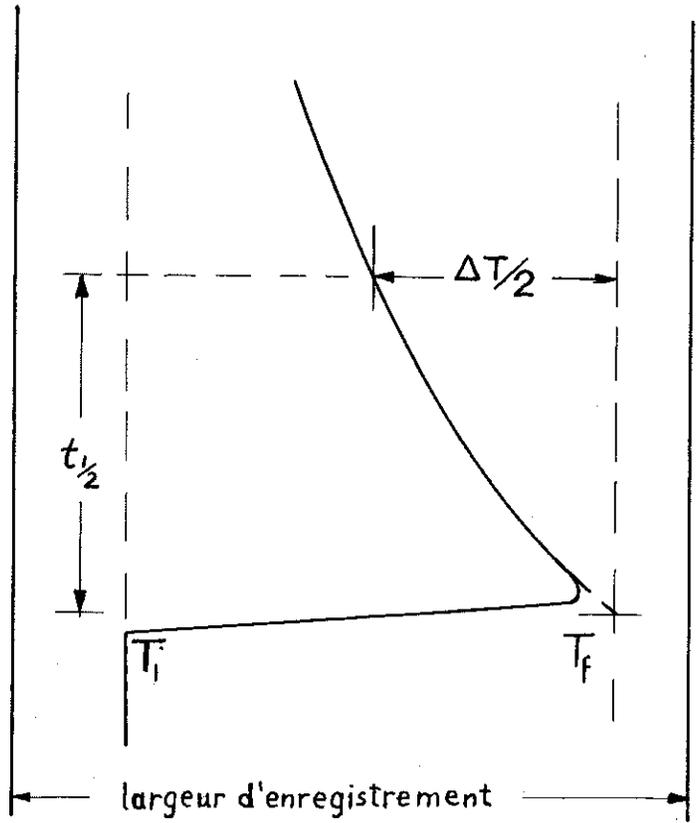


Figure 8

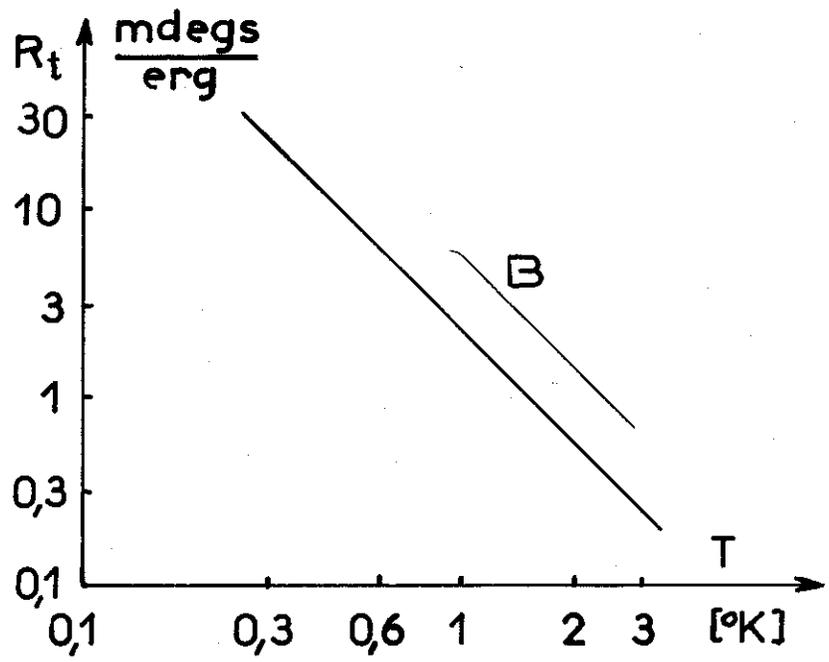


Figure 9 B valeur de Berman (Réf.9) pour Cu (3 kp)

l'apport de chaleur est presque doublé ( $3,8 \mu W$ ) à cause des vibrations créées au niveau du calorimètre par la pompe  $^3\text{He}$ . La consommation de  $L^3\text{He}$  à  $0,3^\circ\text{K}$  est  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/h}$ , correspondant à une vitesse de pompage de  $4 \text{ m}^3/\text{h}$ . La vitesse de pompage maximale atteinte par notre pompe au niveau du bloc est  $8 \text{ m}^3/\text{h}$ , ce qui explique que la température minimale atteinte sur le bloc soit de  $0,29^\circ\text{K}$ .

La liaison thermique bloc-échantillon a une impédance thermique assez élevée à cause de l'interrupteur thermique. Cette impédance a été mesurée plusieurs fois de la façon suivante : l'échantillon se trouve d'abord en équilibre thermique avec le bloc. On le chauffe ensuite par une impulsion d'énergie connue  $Q$  en enregistrant sa température. Le bloc est maintenu à la température initiale  $T_i$  : l'échauffement de l'échantillon donne sa capacité calorifique. Le refroidissement qui succède, suit une courbe exponentielle qui est la même que celle de la décharge d'une capacité électrique  $C$  à travers une résistance  $R$  : (fig.8)

$$V(t) = V_0 \exp(-t/RC)$$

d'où

$$T - T_i = (T_f - T_i) \exp(-t/RC) = \Delta T \exp(-t\Delta T/RQ)$$

En mesurant le temps  $t_{1/2}$  pour lequel  $\frac{\Delta T}{T - T_i} = 2$

$$\text{on trouve } R = \frac{t_{1/2} \Delta T}{Q \log 2}$$

Cette impédance thermique  $R$  n'est pas très reproductible (fig.9); elle varie entre 20 et 25 mdeg s/erg à  $0,3^\circ\text{K}$ . Elle est plus grande quand le contact est fait à basse température et non à température ambiante. Ceci est probablement dû à un changement des coefficients de déformation plastique avec la température. Les travaux de Berman (Ref.9) montrent que l'impédance d'un contact thermique



dépend de la force de contact et non de sa surface macroscopique. La déformation plastique des surfaces de contact crée de plus en plus de points de contact microscopiques contribuant au transfert de chaleur. Le degré de déformation dépend de la force, mais certainement aussi de la température, ce qui pourrait expliquer le phénomène observé. On a donc intérêt à ne pas toucher au contact à basse température avant d'avoir obtenu l'écart minimal en température entre l'échantillon et le bloc. L'échauffement de l'échantillon lors de la coupure représente une énergie de l'ordre de 30 à 100 erg. Il est dû au mouvement inévitable de la languette. Des travaux sont en cours pour diminuer cette énergie ou faire des mesures sans coupure mécanique jusqu'à des températures relativement élevées (par exemple 0,6°K). Une possibilité intéressante serait la combinaison de l'interrupteur mécanique avec un interrupteur supraconducteur, en remplaçant une partie de la languette en Cu par un fil de Sn ou de Pb. Un champ magnétique créé par une petite bobine autour du fil (fig.10) baisse l'impédance thermique de la languette ; l'absence du champ permet de bonnes mesures entre 0,3°K et 0,6°K environ. La coupure mécanique ne se fait qu'après un nouveau refroidissement sous champ. L'échauffement dû à la coupure ne dépasse généralement pas 0,2 deg.

#### I-B-4- APPORTS DE CHALEUR SUR L'ECHANTILLON

Après l'échauffement brusque de l'échantillon dû à la coupure, la température évolue lentement sous l'influence de différents apports de chaleur. Les conditions de mesure sont d'autant plus adiabatiques que les apports de chaleur sont faibles. Nous allons discuter les apports possibles et les méthodes utilisées pour les minimiser au moins aux températures les plus basses, là où généralement la capacité calorifique de l'échantillon est la plus faible.

Le gaz résiduel ne peut apporter que des fractions d'erg/s



genre	source	remède	résultat en W à 0,3°K
convection	gaz résiduel	pompage pendant 20 heures à 4,2°K	$2 \cdot 10^{-8}$
		pas de gaz d'échange	$< 10^{-8}$
rayonnement	parois plus chaudes	écrans à 1,1°K et 78°K	$< 10^{-8}$
	tubes sortant du cryostat	pièges de radiation	$\sim 10^{-8}$
conduction thermique	suspension	fils de Nylon <sup>R</sup>	$2 \cdot 10^{-8}$
	fils électriques	fils de Nb (supraconducteur)	$\sim 10^{-8}$
effet Joule	courant continu	faible courant de mesure	$< 10^{-9}$
	courant alternatif	blindage à la masse condensateurs	$\sim 10^{-9}$
vibrations	suspension	suspension raide	$5 \cdot 10^{-8}$
		et mesurer la nuit	$\sim 10^{-8}$

Tableau 1 Apports de chaleur

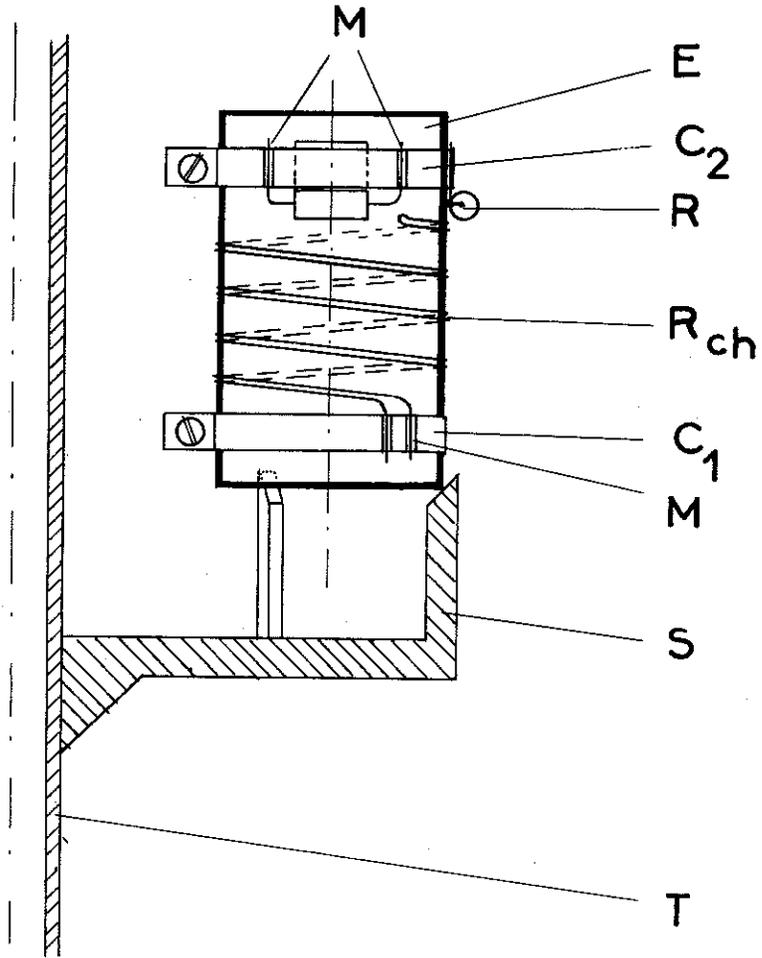


étant donné qu'à  $0,3^{\circ}\text{K}$  tous les gaz sont condensés et qu'aucune pression partielle (à l'exception de  $^3\text{He}$ ) ne dépasse  $10^{-9}$  torr. Le  $^4\text{He}$  pourrait cependant être gênant à plus haute température s'il n'était pas pompé suffisamment longtemps à  $4,2^{\circ}\text{K}$ .

L'énergie du rayonnement émis par les parois du calorimètre est inférieure à  $0,01$  erg. Celle venant du haut du cryostat par le tube de pompage est piégée par deux coudes dans le tube et un bouchon en minces fils de Cu noircis.

Les fils nécessaires pour suspendre et alimenter l'échantillon sont choisis pour leur faible conductibilité thermique. Ainsi, huit fils de Nylon<sup>R</sup> ( $d = 0,1\text{mm}$ ) servent de suspension. Leur conductibilité thermique à  $0,4^{\circ}\text{K}$  est  $0,4 \frac{\text{erg}}{\text{s deg}}$ . Ils n'apportent que des fractions d'erg/s étant donné que la différence de température entre leurs extrémités est bien plus petite que  $1$  deg.

Dans la partie refroidie à  $^4\text{He}$ , les fils d'alimentation électrique sont en Nb ( $d = 50 \mu\text{m}$ ) supraconducteur au-dessous de  $9^{\circ}\text{K}$ . Cela a plusieurs avantages par rapport aux fils résistifs : d'abord, il n'y a pas de dégagement de chaleur par effet Joule. Dans le cas du fil résistif, il est nécessaire de connaître la chaleur dégagée par effet Joule lors du chauffage, car la moitié de celle-ci chauffe l'échantillon. Ensuite, la conductibilité thermique du supraconducteur est très faible; à assez basse température, elle approche celle d'un isolant (conduction thermique par phonons). Et finalement, on peut supprimer les fils de potentiel (nécessaires pour faire des mesures potentiométriques), la différence de potentiel étant zéro entre les extrémités d'un fil supraconducteur. La résistance du circuit de mesure est très faible, ce qui permet l'utilisation du gain maximum possible de l'amplificateur de mesure. Les fils de Nb entre l'échantillon et les masses thermiques du bloc ont chacun une longueur de  $50\text{cm}$ .



- M masses thermiques
- E échantillon
- C colliers
- R résistances thermométriques
- R<sub>ch</sub> résistance de chauffage
- S support en Teflon
- T tube de pompage <sup>3</sup>He

Figure 11

Ils sont montés sous forme de spirales bifilaires pour diminuer la surface effective, sensible aux champs magnétiques parasites. Leur conductibilité thermique est trop faible pour pouvoir être mesurée sur l'appareil. Entre le bloc et la sortie du calorimètre, les fils sont aussi en Nb. A partir des dernières masses thermiques, chaque fil de Nb est remplacé par deux fils de Cu ( $d = 50 \mu\text{m}$ ) exigés par les mesures potentiométriques (voir fig. 12 p. 24). Les fils de Nb sont soudés sur Cu par point.

Une autre source d'apport de chaleur permanente et indépendante de la température est l'échauffement des résistances par le courant continu de mesure et les courants parasites alternatifs. Ces derniers sont court-circuités au niveau des masses thermiques à l'entrée du calorimètre par des capacités de 2400 pF. Le courant de mesure est assez faible pour dissiper moins que  $10^{-2}$  erg/s (voir fig. 17).

La majeure partie des apports de chaleur provient des vibrations de l'échantillon. Malgré tous les soins pour les éviter, il en reste environ 0,5 erg/s. Les pompes mécaniques sont arrêtées pendant la mesure, qui se fait de préférence la nuit quand le bâtiment vibre le moins. La suspension est étudiée en vue de l'élimination des mouvements de l'échantillon relatifs au support, car c'est l'amortissement de ces mouvements dans les fils de suspension qui crée l'effet thermique. En supprimant tout mouvement possible entre l'échantillon et le support, on devrait pouvoir éliminer cet apport de chaleur. Nous avons essayé ceci en posant l'échantillon sur un support en Téflon<sup>R</sup> (fig. 11), et l'influence des vibrations était nettement diminuée. Mais le support apportait alors trop de chaleur par conduction. Les essais à ce sujet ne sont pas encore finis.



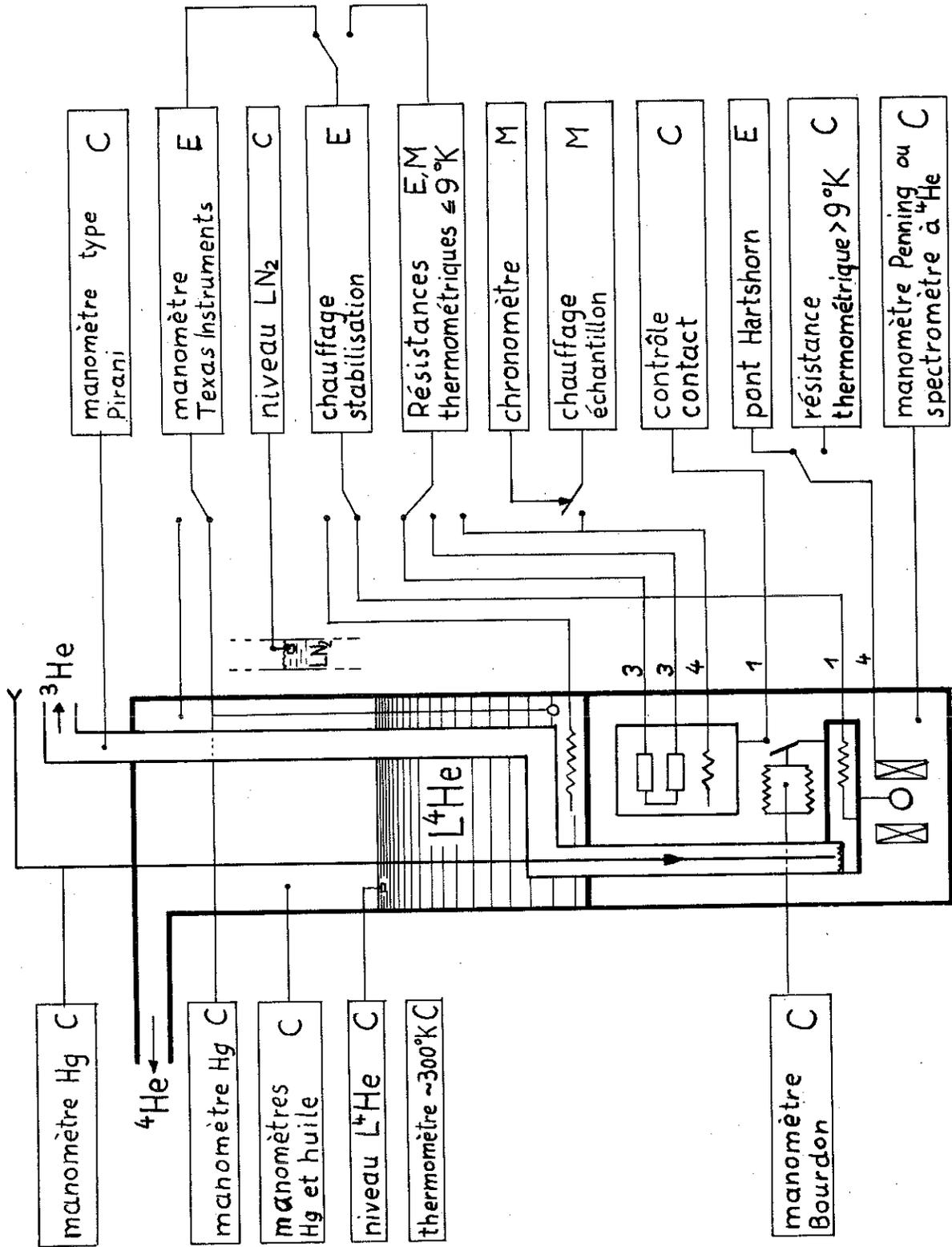


Tableau 2



## I-C - TECHNIQUE DE MESURES

Séparés du cryostat se trouvent les appareils de mesure. Ils répondent aux trois fonctions suivantes : contrôle du fonctionnement du cryostat (symbolisé par C dans le schéma Tableau 2, mesures de capacités calorifiques (M) et étalonnage des thermomètres (E). La plupart des mesures sont électriques, les contrôles de pressions (partie gauche du schéma), se font à l'aide de manomètres à Hg ou à tube bourdon, la température de la salle est lue sur un simple thermomètre à Hg.

Les fils d'alimentation et de mesure sortent du cryostat par des "perles" isolées et étanches. Toutes les connexions sont faites en Cu avec soudure Cd-Sn qui ne donne que très peu de forces thermoélectriques. Le nombre de fils par élément de mesure est indiqué sur le schéma. Ils sont blindés, de même que les appareils de mesure, et ce blindage est branché à la masse du cryostat.

L'appareil le plus important et le plus complexe est le pont potentiométrique. Il permet de mesurer par compensation des différences de potentiel continu jusqu'à 2V par amplification et enregistrement. Il sert aussi bien pour les étalonnages que pour les mesures de capacités calorifiques. Il est en plus équipé d'une alimentation en courant continu, stabilisée, pour la mesure de résistivité électrique.

### I-C-I - PRINCIPE DE MESURES CALORIMETRIQUES

Rappelons brièvement les principes de mesure. Les étalonnages ont comme but d'établir la fonction  $R=f(T)$  dans la gamme de température utilisée. R, la résistance thermométrique, est comparée, pour un certain nombre de valeurs, à des thermomètres dits primaires : la tension de vapeur de  $^4\text{He}$  et de  $^3\text{He}$  au-dessus de 1°K et la susceptibilité du sel



paramagnétique CMN au-dessous de 2°K.

Pour mesurer des capacités calorifiques, on enregistre les variations de R en fonction des impulsions d'énergie électrique Q envoyées sur l'échantillon. En utilisant  $R = f(T)$  de l'étalonnage et la relation (1) p. on calcule la capacité calorifique  $C_m$ . Pour effectuer l'étalonnage, les résistances sont mises en bon contact thermique avec les thermomètres primaires, c'est-à-dire avec le sel, en les vissant sur le bloc, et avec le bain  $L^4\text{He}$ , en introduisant du gaz d'échange  $^4\text{He}$  dans le calorimètre.

L'équipement électrique pour l'étalonnage comporte, outre le pont potentiométrique, un pont Hartshorn pour les mesures magnétiques, un manomètre de précision Texas Instruments pour les mesures de tension de vapeur, et un dispositif de stabilisation de température.

#### I-C-2 - DESCRIPTION DU PONT POTENTIOMETRIQUE (fig. 12)

La résistance à mesurer est choisie par le sélecteur, qui branche les fils de potentiel au potentiomètre et les fils de courant à l'alimentation. Cette alimentation en courant continu à grande impédance, fournit de 0,08 à 5  $\mu\text{A}$  en cinq positions. Elle comporte une résistance étalon pour mesurer le courant choisi. La force électromotrice provenant de la résistance sous courant est comparée dans le potentiomètre Stabumatic de Tinsley, qui couvre 0,2V en pas de 0,1  $\mu\text{V}$ . Il est alimenté par une source de courant stabilisé 10 mA.

La détection de zéro se fait par un amplificateur galvanométrique Amplisplot suivi d'un enregistreur Graphisplot de Sefram. Cet ensemble a les caractéristiques suivantes : largeur d'enregistrement 250 mm, gain variable par calibres 4-2-1 de



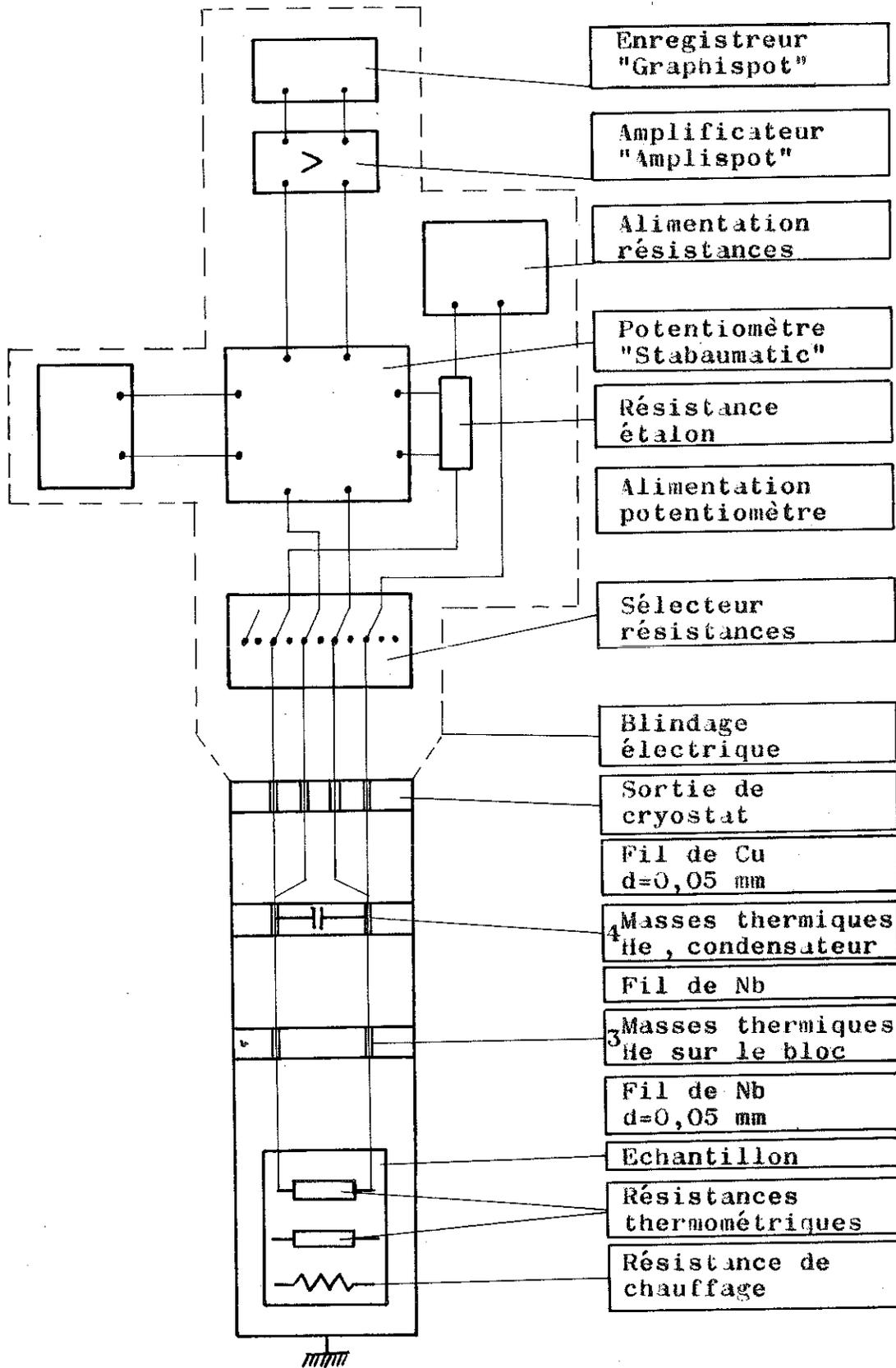


Figure 12



4  $\mu$ V/mm à 1nV/mm avec bruit de fond (ramené à l'entrée) de 10nV effectif.

Un potentiomètre de transfert lié à la plume de l'enregistreur, permet de fournir le signal d'erreur à une chaîne de stabilisation de température. Le couplage optique entre la détection de zéro et cette chaîne simplifie considérablement la construction de cette dernière (voir p. 33).

Notre pont potentiométrique à courant continu a une réponse linéaire pour les petits déséquilibres, ce qui est un avantage important par rapport au pont Wheatstone. De plus, on est indépendant de la résistance des fils. L'avantage d'un pont Wheatstone à courant alternatif est son indépendance vis-à-vis des forces thermoélectriques. En utilisant un système électronique complexe, on peut linéariser le pont Wheatstone, ce qui aurait en plus l'avantage d'un équilibrage automatique, facilitant l'automation complète des mesures en vue d'un traitement des valeurs par calculatrice électronique.

En cablant avec soin les circuits sensibles aux forces thermoélectriques, nous avons pu diminuer celles-ci jusqu'au-dessous de la dérive normale de l'amplificateur (1  $\mu$ V/d). Les mesures sont faites par rapport à un signal zéro qui est obtenu en coupant le courant dans la résistance inconnue, et qui ne contient que les effets parasites. Pour les mesures de capacité calorifique, le gain de la chaîne d'amplification est choisi de telle façon que la variation de R due à une impulsion de chauffage n'est pas plus grande que la largeur d'enregistrement. En plaçant le signal, "zéro courant" au centre de l'enregistrement, on obtient ainsi un point de mesure complet sans changer la position du potentiomètre (fig. 13). La résistance correspondante à n'importe quel point de l'enregistrement est donnée par

$$I_0 R = V_0 - \lambda g S$$

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100

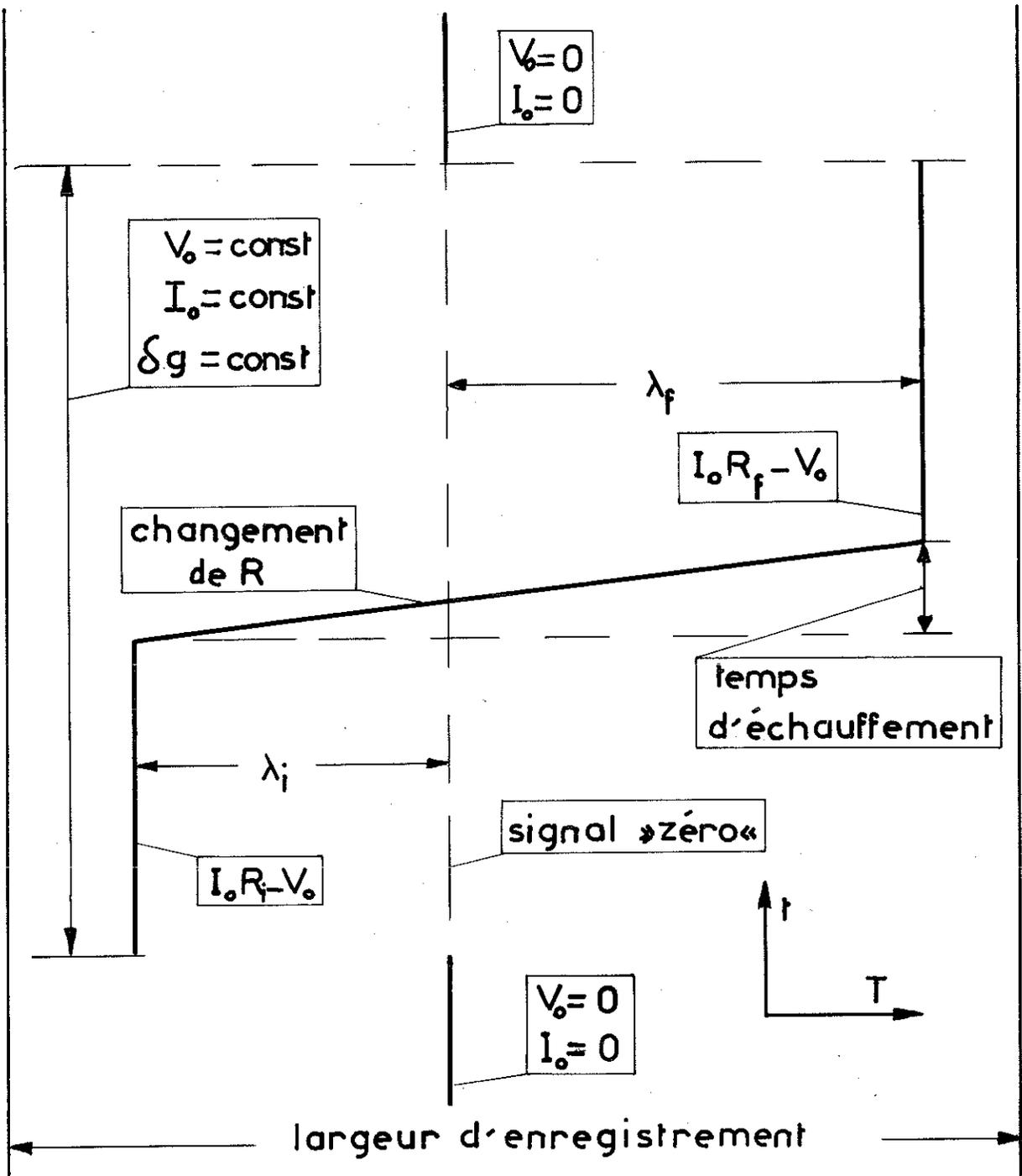


Figure 13

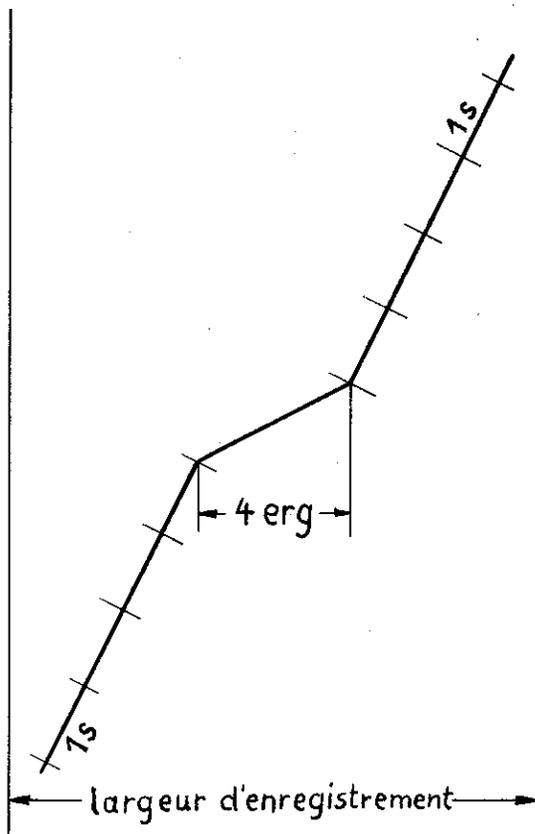


Figure 14

$g$  = gain de la chaîne d'amplification

$\lambda$  = distance entre le signal et zéro

$I_0$  = courant de mesure

$V_0$  = tension affichée sur le potentiomètre

$\delta$  est une correction due à l'impédance d'entrée  $R_e$  de l'amplificateur qui est de l'ordre de 200 k $\Omega$  :

$$\delta = \frac{R_e}{R_e + R} \quad 0,97 \leq \delta \leq 1 \quad \text{I.7}$$

L'impédance d'entrée étant très stable et beaucoup plus grande que  $R$ , on n'a plus besoin de mesurer le gain effectif  $g \cdot \delta$  avant et après chaque point de mesure ; il est calculable.

Le temps de réponse du pont est inférieur à 1s. Le temps de réponse thermique du système thermomètre - échantillon étant aussi inférieur à 1s, on peut faire des échauffements rapides. Il faut éviter les temps de chauffage plus courts que le temps de relaxation thermique du système à chauffer, car cela entraîne des surchauffes locales., et on ne gagne pas de temps. Il faut en effet attendre plusieurs temps de relaxation pour atteindre un équilibre thermique satisfaisant la précision de nos mesures. La bonne diffusivité thermique de nos échantillons permet des temps de chauffage de l'ordre de 1s. Nous pouvons alors évaluer la capacité calorifique minimale mesurable pour un apport de chaleur donné ( $1 \frac{\text{erg}}{\text{s}}$ ). Pour que le chauffage ait un effet visible, distinct de l'apport de chaleur parasite, il faut qu'il soit au moins quatre fois plus grand que ce dernier (fig. 14). Nous pouvons donc chauffer avec 4 erg/s. En admettant un échauffement de 20 mdeg, on trouve alors une capacité calorifique minimale de 20  $\mu\text{J}/\text{deg}$ . Cette limite n'a pas encore été atteinte en pratique. Une dérive trop importante en température ne produit plus de palier linéaire,

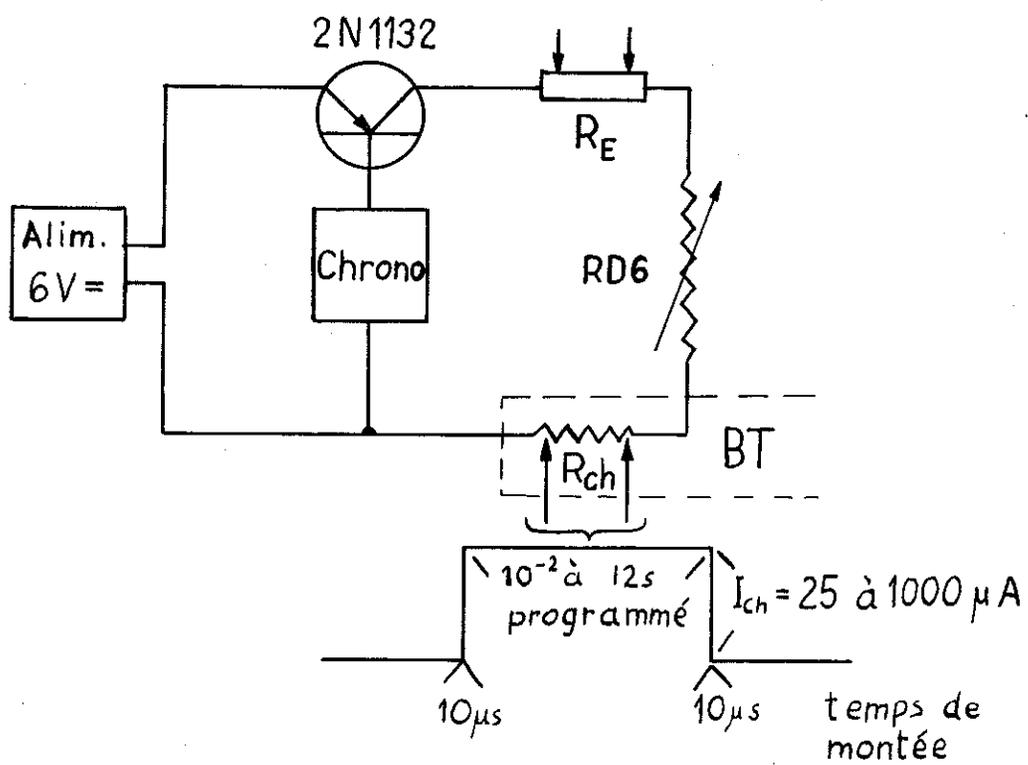


Figure 15

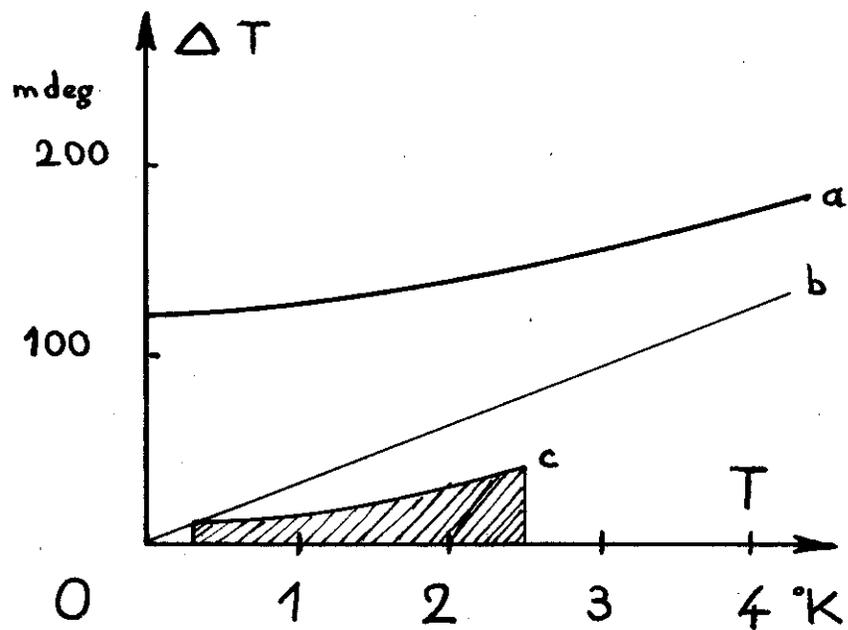
ce qui augmente sensiblement l'erreur de dépouillement (voir p. 48). Pour qu'un palier soit rigoureusement linéaire, les conditions suivantes doivent être remplies (à la précision de mesure près)

$$\frac{R_{dg}}{g dR} < 10^{-4}, \quad \frac{T_d^2 R}{R^2 dT^2} < 10^{-4}, \quad \frac{T_{dc}}{cdT} < 10^{-4}, \quad \frac{T_d(ap)}{(ap)dT} < 10^{-4}$$

(ap = apport de chaleur parasite). La capacité calorifique minimale est proportionnelle au temps de relaxation thermique et à l'apport de chaleur parasite. Les appareils de mesure sont adaptés à une grande vitesse de déroulement de l'expérience. Le gain de l'enregistrement ( $\Omega/\text{mm}$ ) est stabilisé, la vitesse peut atteindre 10 mm/s.

### I-C-3- LE CHAUFFAGE

L'impulsion de chauffage est présélectionnée de la façon suivante (fig. 15) : une alimentation stabilisée fournit une tension continue de 6V, dont la majeure partie chute dans une décade de résistances de précision en série avec la résistance de chauffage. Cette dernière ne change pas avec la température. Le courant de chauffage est ainsi stabilisé et mesuré une fois pour toutes avant l'expérience à l'aide d'une résistance étalon branchée sur le pont de mesure. Les temps de chauffage sont trop courts pour permettre la mesure de courant pendant l'expérience. Un interrupteur électronique est commandé par la grille de comptage du chronomètre (Type 1360 C de Rochar). Il consiste tout simplement en un transistor (2N 1132) à faible courant de fuite. Il est débloqué pendant le comptage. Le temps de comptage peut être présélectionné, c'est-à-dire que le courant de chauffage est coupé automatiquement après, par exemple, un nombre entier de secondes.



a  $\Delta T = \sqrt{10^{-3}(14,63 + T^2)}$

b  $\Delta T = \sqrt{10^{-3}T^2}$

c échauffements habituels

Figure 16

Il est facile de démontrer que pour nos échantillons dont la chaleur spécifique varie proportionnellement à  $T$ , il suffit de maintenir la puissance de chauffage constante pendant toute une expérience et de ne varier que le temps de chauffage proportionnellement à  $T$  pour obtenir des  $\Delta T$  à peu près égaux :

$$c_v = \gamma T + \beta T^3 = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{I_{ch}^2 \cdot R_{ch} t}{\Delta T} \quad (\beta T^3 \ll \gamma T)$$

$$t = \frac{\gamma \Delta T}{I_{ch}^2 R_{ch}} T = \text{const.} \cdot T$$

$t$  varie au maximum d'un facteur 10

$$\Delta T \text{ diminue par 50\% quand } T \approx \sqrt{\frac{\gamma}{\beta}}$$

Lorsque  $\Delta T = T_f - T_i$  devient très grand, la chaleur spécifique n'est plus linéaire entre  $T_i$  et  $T_f$ . L'erreur

$\frac{\Delta c}{c_v}$  est reliée à  $\Delta T$  pour un métal par

$$\Delta T = 2 \sqrt{\frac{\Delta c}{c_v} \left( \frac{\gamma}{\beta} + T^2 \right)}$$

Pour le Cu ( $\frac{\gamma}{\beta} = 14,63 \text{ deg}^2$ ) et un  $\frac{\Delta c}{c_v} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ , nous avons tracé  $\Delta T = f(T)$  (fig. 16). Ces  $\Delta T$  sont beaucoup plus grands que nos  $\Delta T$  de mesure, qui sont plutôt déterminés par les conditions de linéarité des paliers (voir p. 28) et par la densité des points de mesure. Pour chaque point de chaleur spécifique, on ne note que deux valeurs : le temps de chauffage  $t$  et la tension  $V_0$  affichée sur le potentiomètre. Les autres valeurs ( $I_{ch}$ ,  $R_{ch}$ ,  $I$ ,  $\delta_g$ , etc.) ne sont mesurées que de temps en temps ou avant et après l'expérience, car elles restent pratiquement constantes.

Le temps de réponse thermique et électrique de l'ensemble de mesure peut être vérifié par l'enregistrement à grand gain d'un point de mesure. Pour l'échantillon de Cu



pur (p. 43) nous avons constaté que l'équilibre thermique atteint plus que 99,9% dans les deux secondes qui suivent l'arrêt de chauffage. Toutefois, les paliers d'équilibre ont généralement une longueur d'une dizaine de secondes.

#### I-C-4- LES ETALONNAGES

Les résistances thermométriques sont choisies en fonction de plusieurs facteurs : sensibilité en température, dissipation de chaleur par effet Joule, sensibilité et impédance d'entrée du pont de mesure. En traçant la résistance en fonction de la tension aux bornes (fig. 17), on obtient la zone d'utilisation des résistances limitée par la sensibilité et l'impédance d'entrée du pont d'une part et la dissipation d'énergie d'autre part. Vers les valeurs élevées de  $R$ , la zone est limitée par la condition  $R \ll R_i$ . La valeur limite de  $10^{-2}$  erg/s pour la dissipation d'énergie résulte moins des considérations d'apports de chaleur que de reproductibilité. Pour garantir une bonne reproductibilité de  $R = f(T)$ , il ne faut pas que la température de la résistance dépende du coefficient d'échange thermique entre la résistance et son support. On voit sur la fig. 17, qu'il serait avantageux de maintenir une tension de mesure constante aux bornes de la résistance (par exemple 100  $\mu$ V) pour rester dans la zone d'utilisation, au lieu de changer souvent le courant d'alimentation. Un nouveau pont potentiométrique, utilisant cet avantage, est en construction.

Parmi toutes les résistances sensibles aux basses températures, on n'en trouve pas une seule couvrant toute la gamme de 0,3 à 3°K et remplissant en même temps les conditions posées plus haut. Nous avons donc choisi deux résistances différentes du type Allen Bradley<sup>R</sup> :

$$R_B = 10 \Omega \quad 0,25 \text{ W à } 300^\circ\text{K}$$

$$R_E = 2,7 \Omega \quad 0,5 \text{ W à } 300^\circ\text{K}$$

Leurs caractéristiques  $R = f(T)$  sont tracées sur la figure



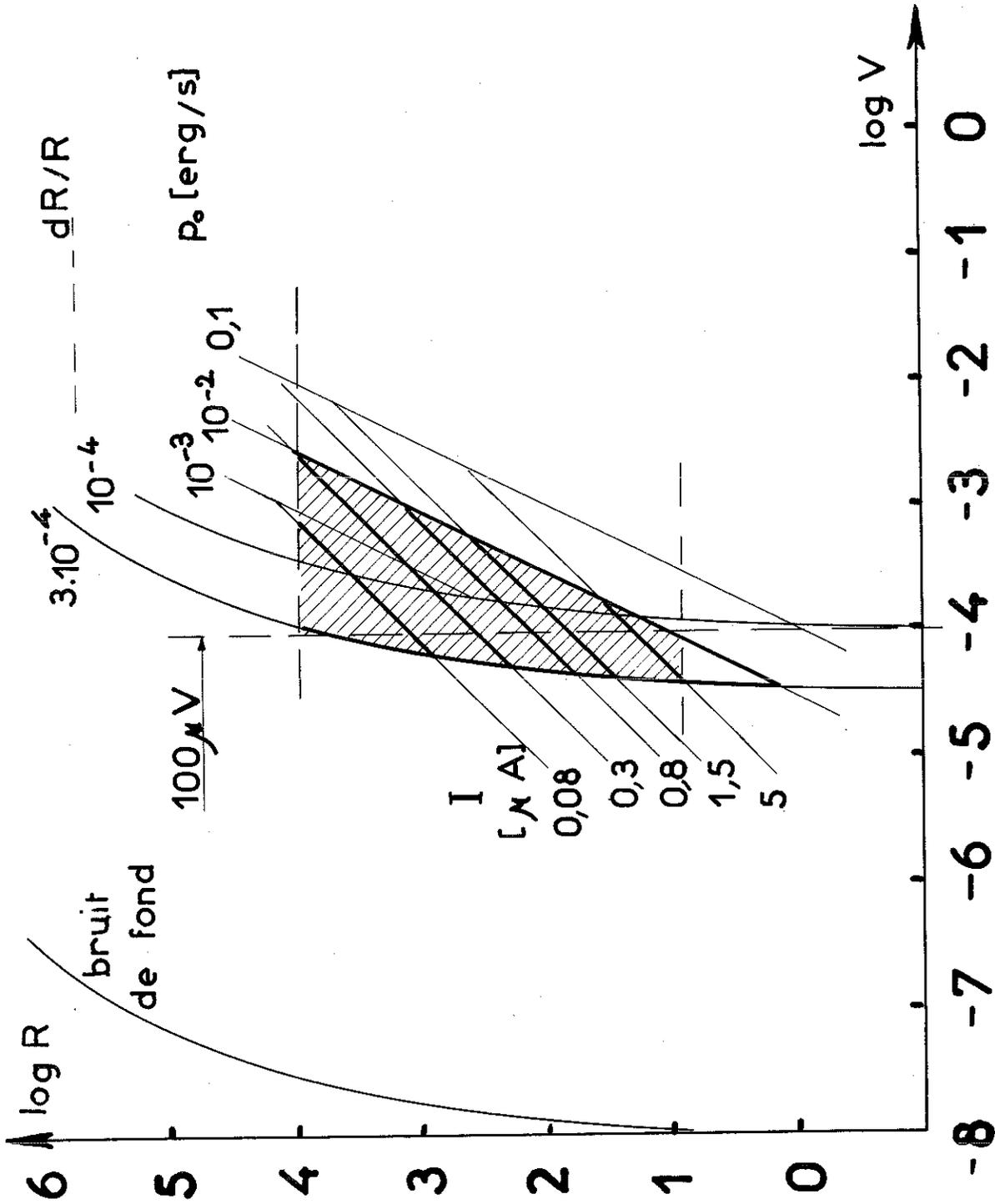


Figure 17



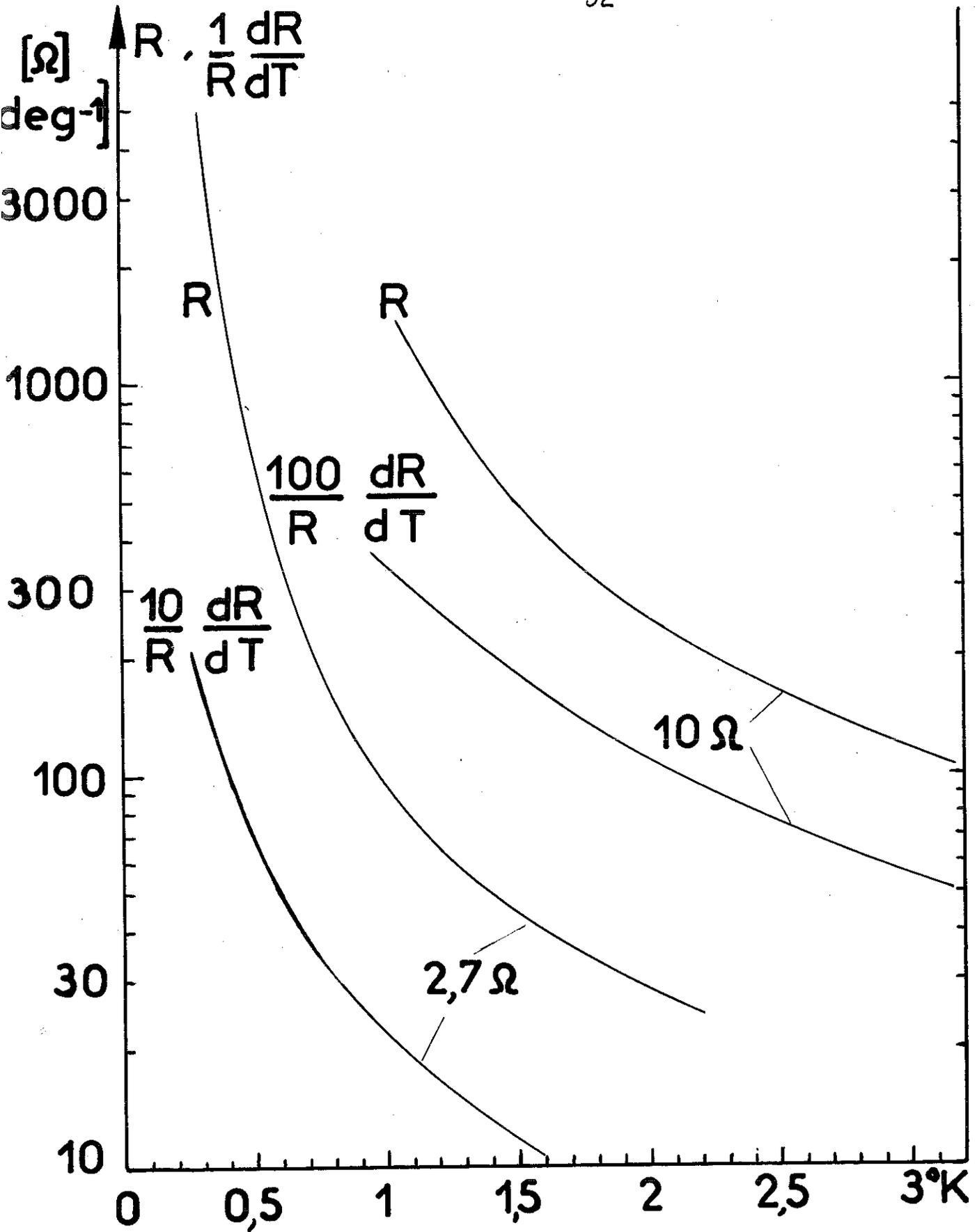


Figure 18



18 (p.32) ainsi que les sensibilités définies par

$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = f(T) \quad \text{en } [\text{deg}^{-1}] \quad \text{I.8}$$

Pendant l'étalonnage, les valeurs de résistance précises sont déterminées pour un certain nombre de températures fixées (environ 20 points  $> 1^\circ\text{K}$  et 30 points  $< 1^\circ\text{K}$ ). Ces paires de valeurs sont introduites dans une calculatrice électronique (IBM 7044) qui leur trouve un polynome de la forme

$$T^{-1} = \sum_i A_i (\log R)^i \quad -3 \leq i \leq 1 \quad \text{I.9}$$

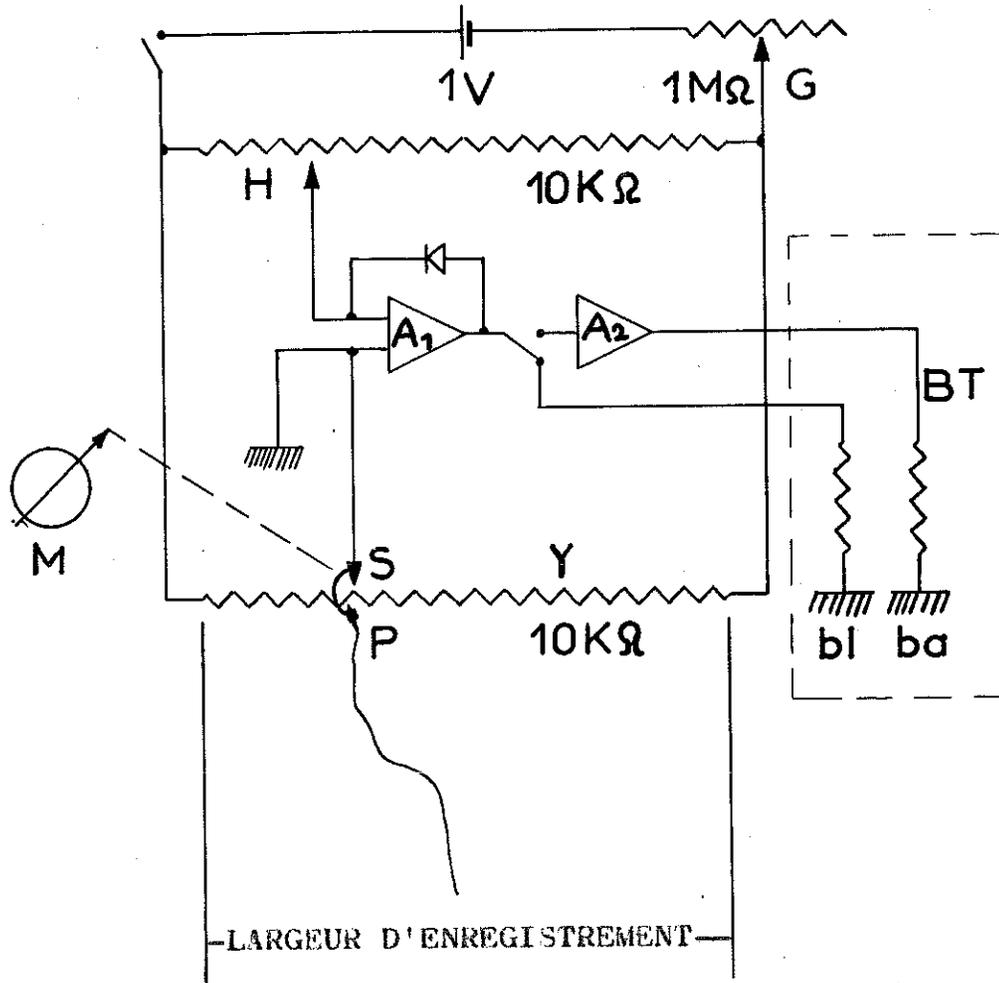
en calculant les coefficients  $A_i$  par la méthode des moindres carrés. Elle calcule aussi les quotients différentiels  $\frac{dR}{dT}$ , qui déterminent la sensibilité.

La sensibilité diminue quand la température augmente. En remplissant les conditions de mesure de fig. 17, on obtient une résolution de  $< 10^{-4}$  deg en-dessous de  $3^\circ\text{K}$  pour  $R_B$  et en-dessous de  $1,5^\circ\text{K}$  pour  $R_E$ .

#### I-C-5- LA STABILISATION DE TEMPERATURE

Chaque point d'étalonnage est obtenu en stabilisant la température du thermomètre primaire. Le dispositif suivant permet une stabilisation automatique (fig. 19). On affiche sur le pont de mesure une résistance quelconque dans la gamme de mesure. Quand la résistance à étalonner ne correspond pas à une valeur affichée, on remarque un signal d'erreur sur l'enregistreur. Ce signal est utilisé pour alimenter le chauffage d'une résistance sur le thermomètre primaire. Pour cela, un potentiomètre, dont le curseur est couplé avec la plume de l'enregistreur, change sa résistance par rapport à un deuxième potentiomètre, comme l'indique la figure. Les potentiomètres sont montés en pont de Wheatstone. La différence





- M Galvanomètre de l'enregistreur
- S Suiveur de spot
- P Plume
- Y Potentiomètre de transfert
- H Potentiomètre hélicoidal
- G Réglage de gain du pont
- A<sub>1</sub> Amplificateur opérationnel
- A<sub>2</sub> Amplificateur de puissance
- bl Résistance sur le bloc
- ba Résistance dans le bain L<sup>4</sup>He

Figure 19



de potentiel entre les deux curseurs est amplifiée et alimente la résistance de chauffage. Une diode détermine le sens de la stabilisation. Le deuxième potentiomètre peut être réglé à la main pour corriger les erreurs de zéro. Le circuit de stabilisation est couplé mécaniquement au circuit de mesure. Comme le couplage se fait dans l'enregistreur, le signal d'erreur peut provenir d'une autre source que la résistance de mesure, par exemple de la pression de  $^3\text{He}$  ou de la susceptibilité du sel. Il suffit de brancher l'enregistreur à la sortie de l'appareil de mesure correspondant. Cela a même des avantages: lorsqu'on a deux résistances à étalonner, on peut mesurer les deux, sans perturber la stabilisation (voir p. 39). La figure 20 montre les stabilités en température atteintes avec différents thermomètres à la limite de leur résolution.

Les résistances de chauffage se trouvent dans le bain  $^4\text{He}$  et sur le bloc. La puissance maximale qui peut être fournie dans le bain est 2W. Pour éviter un dégagement permanent de tant d'énergie, la puissance de stabilisation peut être diminuée en fermant plus ou moins les vannes de pompage de  $^4\text{He}$ , ce qui a une influence négligeable sur la température. Une puissance d'environ 10 mW suffit pour une bonne stabilisation et ne consomme que  $10\text{ cm}^3$  de  $^4\text{He}$  par heure. Ceci est aussi valable pour la stabilisation du bloc où les puissances nécessaires sont cependant 100 fois plus faibles. Figure 21 montre les puissances de stabilisation nécessaires entre 0,3 et 0,6°K, la vitesse de pompage sur le bain  $^3\text{He}$  étant maximale (pas de cyclage de  $^3\text{He}$ ). Une stabilisation du bloc n'est pas possible sans qu'il y ait de  $^3\text{He}$ . Le tube de pompage représente un volume mort important car il se trouve en grande partie à basse température. Il faut donc une certaine quantité minimale de  $^3\text{He}$  pour pouvoir effectuer l'étalonnage jusqu'à 1.1°K par stabilisation, le liquide étant en équilibre avec sa vapeur. Dans



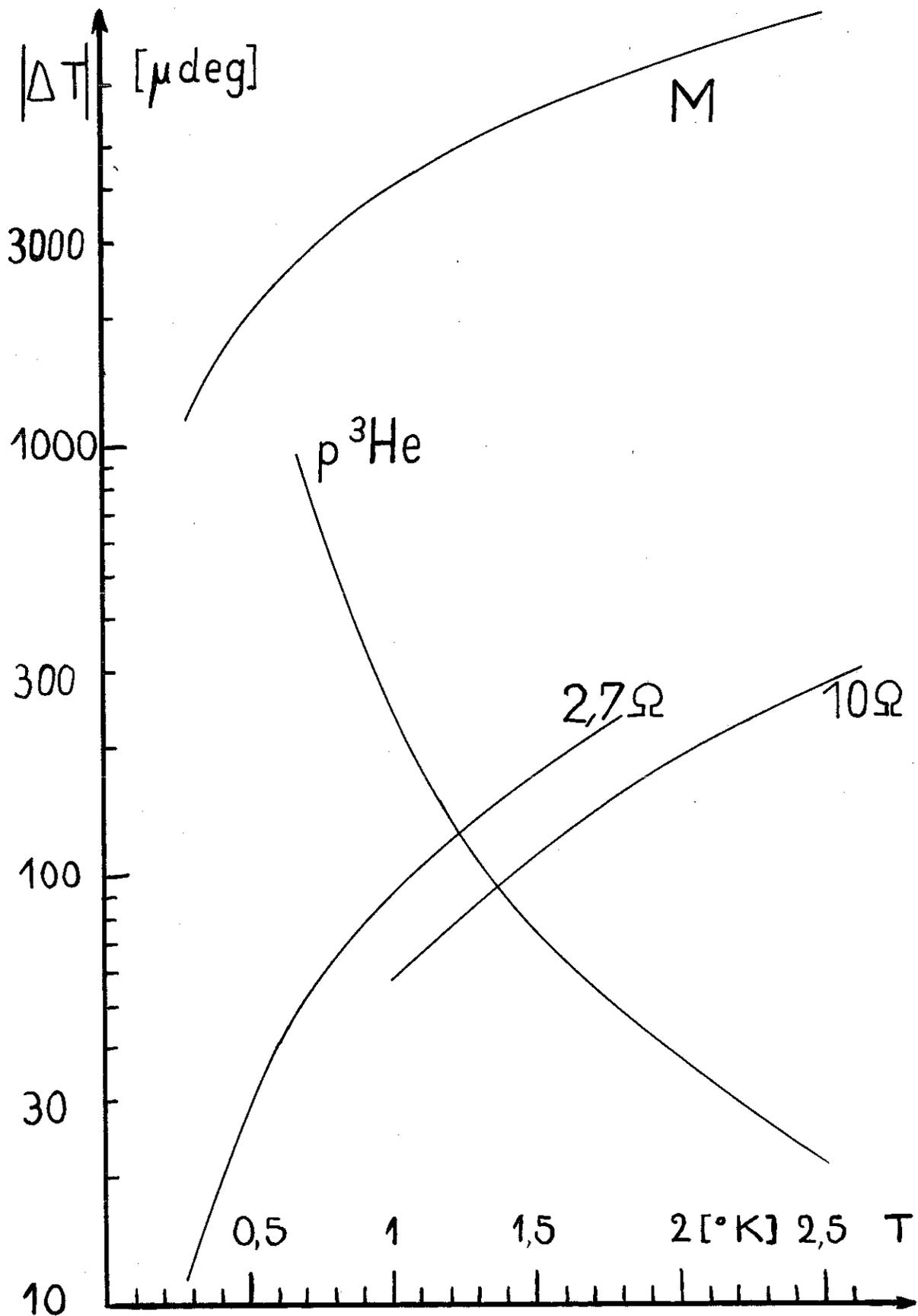


Figure 20



notre cryostat, cette quantité minimale est de 0,015 mol. Nous travaillons avec 0,018 mol, tenant compte du fait que nous ne pouvons pas tout liquéfier à cause du volume mort de la pompe.

#### I-C-6- LA REPRODUCTIBILITE DES RESISTANCES THERMOMETRIQUES

Grâce à la stabilisation de température, il est facile de vérifier si les résistances sont reproductibles. Il suffit en effet d'afficher les mêmes valeurs de résistances ou de températures à chaque expérience et de les comparer avec les résultats antérieurs. Nos résistances sont reproductibles après plusieurs cycles entre 300°K et 77°K ou 4,2°K. Il ne faut pas les chauffer au-dessus de 300°K et éviter les chocs. Les étalonnages sont répétés toutes les 10 expériences entre 0,3°K et 4,2°K, et à chaque expérience on les vérifie pour au moins deux températures situées entre 1,1°K et 4,2°K. Les écarts entre deux étalonnages ne sont pas systématiques dans la limite des erreurs expérimentales. En-dessous de 1°K l'erreur est relativement élevée (I=1 mdeg) à cause des mesures magnétiques (voir p.47). Mais en se basant sur les mesures de précision au-dessus de 1,1°K, nous estimons la reproductibilité des résistances thermométriques meilleure que 1 mdeg. Ces mesures de précision sont possibles grâce à deux améliorations apportées au thermomètre primaire : l'utilisation de la tension de vapeur de  $^3\text{He}$ , et sa mesure avec une jauge à quartz.

#### I-C-7- LE THERMOMETRE PRIMAIRE

La tension de vapeur de  $^3\text{He}$  (fig. 22) est 6 à 50 fois supérieure à celle de  $^4\text{He}$  entre 2,2°K et 1,1°K. Sa sensibilité en température est aussi très élevée :  $56 \frac{\text{torr}}{\text{deg}}$  à 1,1°K et  $348 \frac{\text{torr}}{\text{deg}}$  à 2,2°K. En attendant que l'échelle provisoire 2-20 (1965) de NBS qui est basée sur des mesures faites avec le thermomètre acoustique, soit généralement



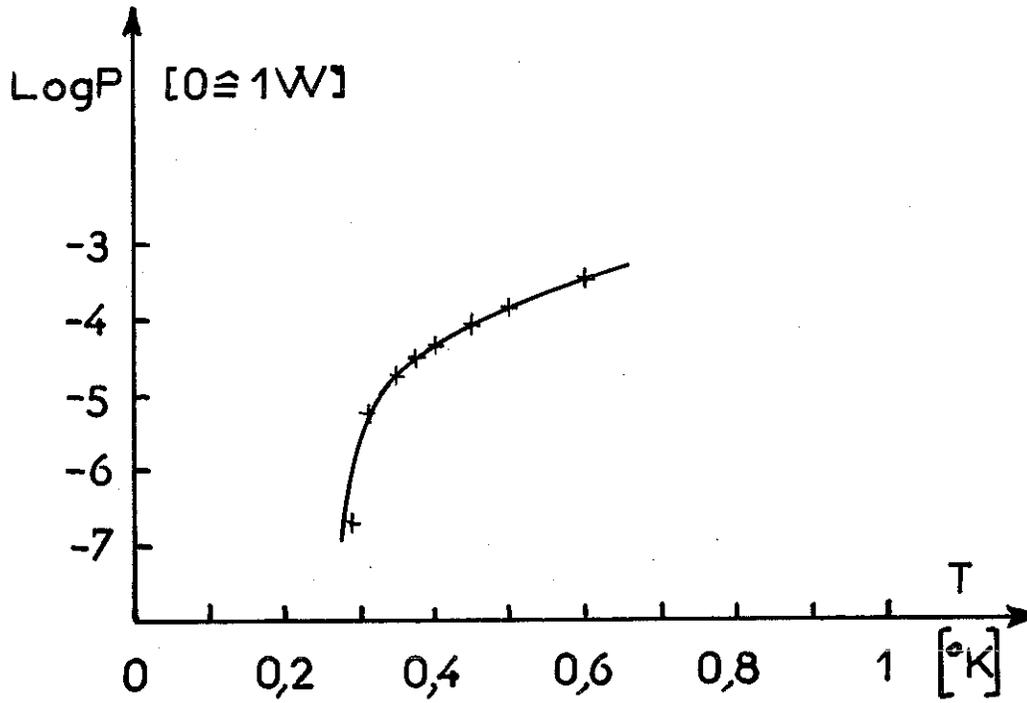


Figure 21

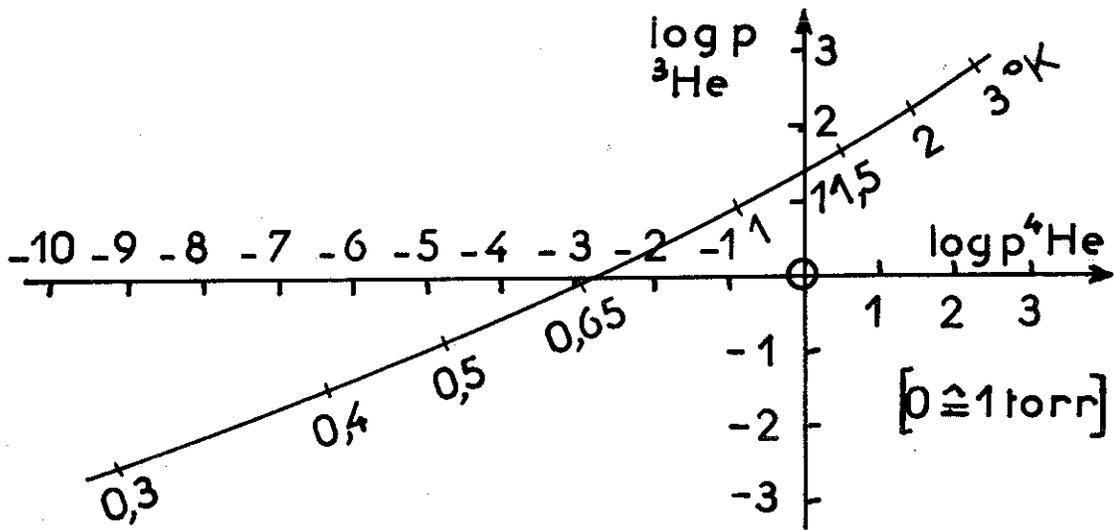
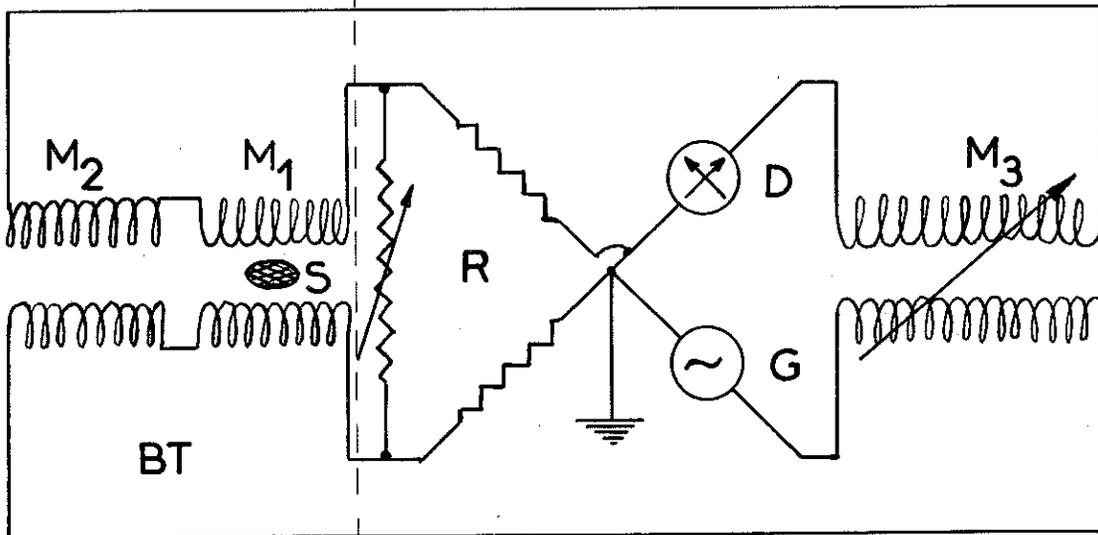


Figure 22



acceptée, nous avons utilisé l'échelle  $T_{62}$  de Roberts et al (ref. 10), obtenue par comparaison avec l'échelle  $T_{58}$  de  $^4\text{He}$ . Pour la mesure des tensions de vapeur de  $^3\text{He}$ , on peut utiliser un petit bulbe dans toute la gamme de température,  $^3\text{He}$  ne devenant pas suprafluide. Dans le bain  $^4\text{He}$  plonge un bulbe de  $0,5\text{cm}^3$  au bout d'un capillaire qui est branché à la sortie de la pompe  $^3\text{He}$  (pour le remplissage) et à la jauge à quartz. Ce manomètre de Texas-Instruments a comme élément sensible à la pression un tube Bourdon en quartz qui agit sur un miroir. La déflexion du miroir est mesurée par une double cellule photoélectrique, qui est déplacée à l'aide d'une crémaillère, l'angle de déplacement étant affiché sur un compte-tours. Une relation simple traduit l'affichage en torr. Une différence entre la pression dans la cellule et la pression affichée crée un signal d'erreur provenant des photocellules. Ce signal peut être utilisé pour stabiliser la pression et la température. En utilisant notre stabilisation page 33, nous obtenons 1 torr pleine échelle avec un bruit de fond de  $5 \cdot 10^{-3}$  torr correspondant à  $10^{-4}$  deg à  $1,1^\circ\text{K}$  et  $1,4 \cdot 10^{-5}$  deg à  $2,2^\circ\text{K}$  (fig. 20). La précision de mesure ne correspond évidemment pas à cette grande résolution. La lecture de la jauge est munie d'une erreur de  $\pm 2 \cdot 10^{-2}$  torr. A cette erreur près, on peut afficher et stabiliser n'importe quelle pression et - avec les tables de tension de vapeur - n'importe quelle température, par exemple  $2,0000^\circ\text{K}$ , ce qui est très avantageux pour les étalonnages répétés. L'erreur globale de la mesure de température avec la tension de vapeur de  $^3\text{He}$  est estimée à  $< \pm 0,5$  mdeg., parce que nous ne tenons pas compte de l'influence des impuretés ( $^4\text{He}$ ) dans le  $^3\text{He}$  et du poids de la colonne de gaz sur la surface de  $^3\text{He}$ . Ces deux effets s'annulent d'ailleurs partiellement.





- $M_1$  Mutuelle de mesure  
 $M_2$  Mutuelle de compensation  
 $M_3$  Mutuelle d'opposition  
 S Sel de mesure  
 R Réseau de compensation résistive  
 D Détection de zéro  
 G Générateur basses fréquences

Figure 23

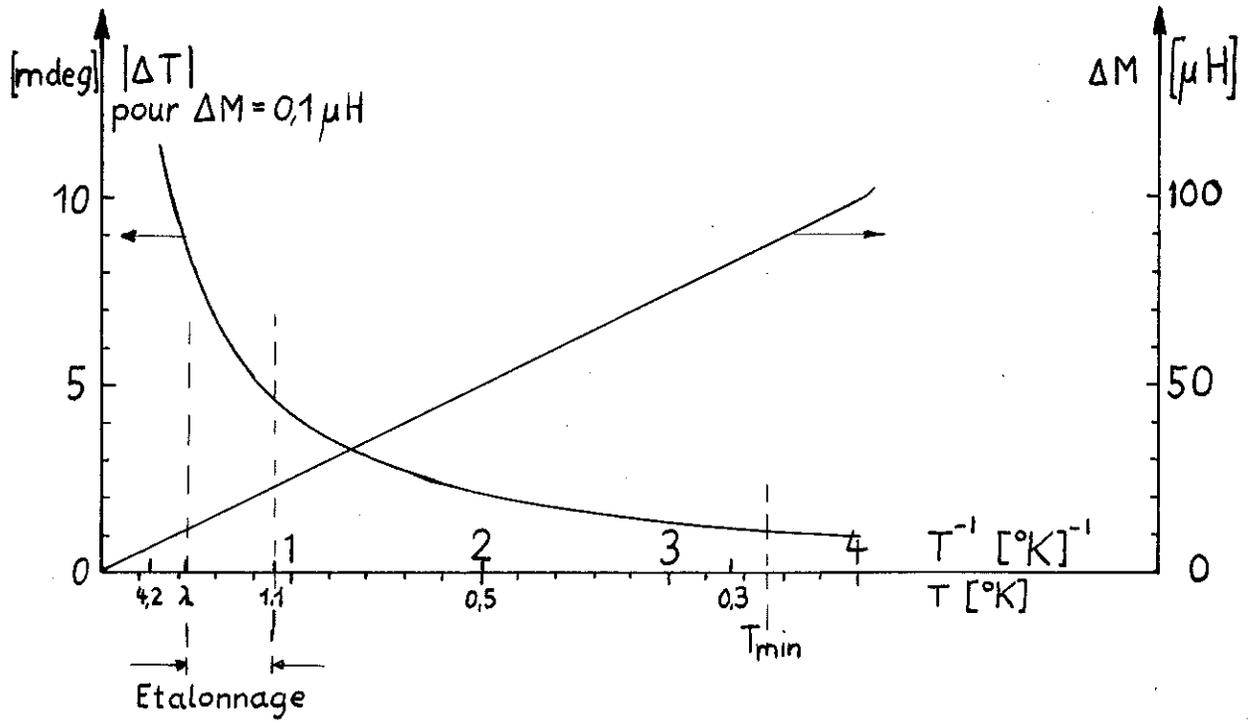


Figure 24

I-C-8 - LE THERMOMETRE MAGNETIQUE

La bonne précision de l'étalonnage au-dessus de  $1,1^{\circ}\text{K}$  est surtout importante pour les mesures magnétiques qui servent de base pour la thermométrie, en-dessous de  $1,1^{\circ}\text{K}$ . La variation avec la température de l'inductance mutuelle des bobines, qui contiennent un sel paramagnétique, est proportionnelle à  $\frac{1}{T}$ , si certaines conditions sont remplies : le sel doit être sphérique ; il doit suivre la loi de Curie dans la gamme de température considérée ; il doit être monocristallin et orienté dans le champ magnétique s'il est anisotrope ; la mesure doit être très sensible pour permettre l'application d'un champ magnétique faible. Le CMN qui suit très bien la loi de Curie, a le désavantage d'avoir peu de sensibilité, mais nous l'avons choisi pour sa bonne stabilité. Le circuit de mesure utilisé est celui d'un pont Hartshorn (Fig. 23). Dans le cryostat se trouve une paire de bobines compensées pour donner  $M \approx 0$  sans sel. Les variations dues au sel sont comparées par une inductance mutuelle variable Tinsley. Le signal secondaire est détecté par un amplificateur accordé General Radio. Le courant primaire de  $1\text{mA}$  à  $70\text{ Hz}$  sort d'un générateur Ferisol. Un réseau résistif en triangle permet de corriger un éventuel déphasage. La résolution du pont est  $0,1\ \mu\text{H}$ .

la sensibilité en température  $\frac{dM}{d(\frac{1}{T})} = 25\ \mu\text{H deg.}$

Avec l'étalonnage entre  $1,1^{\circ}\text{K}$  et  $2,2^{\circ}\text{K}$ , on ne couvre que 15% de l'échelle en  $\frac{1}{T}$  (fig. 24). L'erreur faite à ces températures s'amplifie nettement à plus basse température. L'erreur globale en-dessous de  $1^{\circ}\text{K}$  est de l'ordre de  $\pm 1\ \text{mdeg.}$  Pour diminuer cette erreur, un nouveau pont a été conçu par Monsieur J. Keyston avec une sensibilité 10 fois supérieure au pont actuel. Il est utilisé depuis la fin 1967.



I-C-9 - LES CIRCUITS ANNEXES

Dans le but d'assurer le bon fonctionnement du cryostat pendant le déroulement des mesures, un certain nombre de dispositifs de contrôle s'ajoutent aux appareils de mesures.

Le vide secondaire est contrôlé par une jauge Penning, qui indique aussi l'insuffisance de  $\text{LN}_2$  dans le piège de la pompe secondaire. La résistance des bobines mutuelles permet de connaître la température du calorimètre entre 300 et 9°K, ce qui est très utile pour le siphonnage. Le niveau  $\text{L}^4\text{He}$  est vérifié après le siphonnage à l'aide d'une jauge à thermistor. Le niveau de  $\text{LN}_2$ , et donc le bon fonctionnement de l'alimentation automatique en  $\text{LN}_2$  (voir p. 7), est constamment surveillé par un thermocouple en Cu-constantan. Une soudure étant au fond du dewar et l'autre au niveau désiré, la tension du thermocouple est zéro quand le niveau est suffisamment haut, et monte à quelques  $\mu\text{V}$  par mm de baisse du niveau.

Un autre thermocouple, formé par la masse du cryostat et un fil sur le porte-échantillon, donne une tension nulle lors de la coupure de l'interrupteur thermique (voir p. 14).

Trois manomètres à Hg, installés sur les différents circuits  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$ , donnent les pressions à la sortie de la pompe  $^3\text{He}$ , dans le bulbe  $^3\text{He}$ , et dans le bain  $^4\text{He}$ . Des manomètres à membrane montrent : la pression dans la réserve de  $^4\text{He}$ , la pression de coupure de l'interrupteur thermique, la pression à l'entrée de la pompe  $^4\text{He}$  et la pression et le niveau de  $\text{LN}_2$  dans la bonbonne de stockage.

Un manomètre Pirani à l'entrée de la pompe  $^3\text{He}$  permet d'ajuster le débit de  $\text{L}^3\text{He}$  à travers la microvanne en fonction de la puissance de refroidissement voulue.



DEUXIEME PARTIE : RESULTATS

A - CUIVRE

Dans le but de vérifier la qualité de nos mesures, nous avons étudié un échantillon de Cu.

La mesure des capacités dépend, plus que d'autres mesures, de l'établissement d'une échelle correcte de la température absolue. La température n'est pas seulement un paramètre de mesure. Elle se trouve aussi dans le calcul des capacités calorifiques :

$$c_m = \frac{Q}{T_f - T_i} = f(T_m, \dots) \quad T_m = \frac{1}{2} (T_i + T_f) \quad \text{II.1}$$

Une fausse échelle de T déforme la fonction  $c = f(T)$  sensiblement et peut cacher des effets recherchés.

Nous avons vu comment établir l'échelle de T en-dessous de 1°K. Il est difficile de se rendre compte des erreurs systématiques qui peuvent s'introduire dans cette échelle et nous avons cherché une méthode de vérification. Ici s'impose la mesure de chaleur spécifique elle-même, pourvu qu'on trouve un corps de chaleur spécifique connue. Nous pensons même qu'il n'est pas nécessaire de connaître la chaleur spécifique numériquement si l'on est sûr qu'elle suit une loi simple en température dans la gamme considérée. Un diélectrique simple suit à très basse température, la loi de Debye

$$c_L = \beta T^3 \quad \text{II.2}$$



car seuls les phonons avec  $\hbar\omega \leq kT$  sont excités (Ref. 1).  
 Mais  $\beta = 234 \frac{R}{\theta_D^3}$  II.3.

et  $\theta_D$ , la température de Debye, étant élevée ( $> 100^\circ K$ ), les diélectriques ont de très faibles chaleurs spécifiques et, en plus, une très faible conductibilité thermique à cause de l'absence d'électrons libres.

Nous avons donc choisi un métal, le cuivre, comme matière étalon.

A la chaleur spécifique des phonons, s'ajoute celle des électrons  $c_e$ . Aux basses températures, seuls les électrons d'une zone de largeur  $k_B T$  à la surface de Fermi contribuent à la chaleur spécifique avec

$$c_e = \gamma T \quad \left( \gamma = \frac{4,94 R}{T_F} \right) \text{ (ref.1)} \quad \text{II.4}$$

leur chaleur spécifique est donc proportionnelle à  $T$  et la chaleur spécifique du Cu peut s'écrire

$$c_v = \beta T^3 + \gamma T \quad \text{II.5}$$

Cette équation est toujours assez simple pour servir à la vérification de l'échelle de  $T$ ; il suffit en effet de tracer  $\frac{c_v}{T} = f(T^2)$ :

$$\frac{c_v}{T} = \beta T^2 + \gamma \quad \text{II.6}$$

et on obtient une droite parfaite si l'échelle de  $T$  est correcte. Il faut évidemment éviter toute autre contribution à la chaleur spécifique, c'est-à-dire que le métal doit être extrêmement pur.

Le Cu peut être obtenu avec très peu d'impuretés, de l'ordre de 1 ppm ( $10^{-6}$ ). C'est pour cette raison qu'il a



déjà été utilisé par plusieurs auteurs dans le même but.

Par une étude systématique des propriétés thermiques du Cu, on espère pouvoir juger son utilité comme étalon de calorimétrie à basse température. Dans ce but, le National Bureau of Standards (N.B.S) aux Etats-Unis d'Amérique a décidé de mettre à la disposition des laboratoires engagés dans des mesures calorimétriques à basse température, un échantillon de Cu très pur sortant d'un lot de Cu refondu à Argonne National Laboratory. Ainsi, l'influence du peu d'impuretés toujours existant est la même pour tous les échantillons, ce qui permet la comparaison des résultats.

Nous avons pu obtenir un de ces échantillons (N° T 4.4) avec analyse du National Research Council. Les impuretés sont les suivantes (entre parenthèses, la méthode d'analyse) :

(chimique)

$O_2 \sim 13 \text{ ppm}$

(Spectroscopie qualitative)

Mg < 0,3 ppm ; Mn < 0,2 ppm ; Cr < 0,4 ppm ;  
Si < 0,3 ppm ; Ca 0,5...5ppm ; V < 1 ppm ;  
Ni < 2ppm ;

(Spectroscopie quantitative)

Fe = 0,18ppm ; Mn = 0,021 ppm ;

(Activation par neutrons)

Fe  $\sim 0,2 \text{ ppm}$  ; Ag  $\sim 3 \text{ ppm}$  ; Co  $\leq 0,05 \text{ ppm}$  ;

La résistivité électrique à 300°K est  $1,63 \mu\Omega \text{ cm}$ . Nous n'avons pas pu mesurer la résistivité électrique aux basses températures à cause des dimensions



peu favorables de l'échantillon. Il s'agit d'un cylindre de 53 mm de long et de 33mm de diamètre qui a déjà, à la température ambiante, une résistance de seulement  $1\mu\Omega$ . Pour les échantillons de cette pureté, nous attendons un rapport des résistivités  $\rho_{300}/\rho_0 > 1000$ , qui n'est plus mesurable avec notre pont. L'échantillon ne peut pas être détruit car il servira comme étalon pour d'autres montages calorimétriques du laboratoire avant d'être renvoyé au N.B.S. Après nettoyage et pesée, l'échantillon, est monté dans les colliers, dans le calorimètre. Ce montage est très délicat à cause de la taille exceptionnelle de l'échantillon. Malgré une suspension renforcée, l'échantillon vibre à cause de sa masse importante, ce qui augmente les apports de chaleur pendant le refroidissement. Ceux-ci dépassent la conductance de l'interrupteur thermique pour les plus basses températures. Contrairement à des échantillons de plus petites capacités calorifiques, le Cu ne nous a pas permis d'obtenir de points de mesures en dessous de  $0,4^\circ\text{K}$ . Nous avons appliqué une autre méthode en posant l'échantillon sur un support isolant (fig. 11 p.20). Il repose sur trois pieds en Teflon<sup>R</sup> de 2 cm de long et d'une section de  $4\text{ mm}^2$  chacun. Mais le Teflon<sup>R</sup> apporte trop de chaleur par conduction thermique. Nous n'avons cependant pas abandonné la recherche de la suspension idéale.

Deux séries de mesures sont entreprises. Les résultats sont tracés sous la forme  $\frac{C_V}{T} = f(T^2)$  (fig.25), la capacité calorifique des addenda étant enlevée et le reste ramené à une mole. Les points se trouvent, avec une faible dispersion sur la droite :  $\frac{C_V}{T} = \beta T^2 + \gamma$ . On en déduit  $\beta = 47,6 \mu\text{J deg}^{-4} \text{ mol}^{-1}$  ,  $\gamma = 696 \mu\text{J deg}^{-2} \text{ mol}^{-1}$  II.7

Pour mieux montrer la dispersion des points et pour calculer l'erreur statistique, nous avons tracé sur la même figure les écarts en % entre la droite et chaque point. Seuls quelques points s'écartent à plus d'un pourcent aux plus basses températures. L'écart assez important autour de  $1,5^\circ\text{K}$  est dû



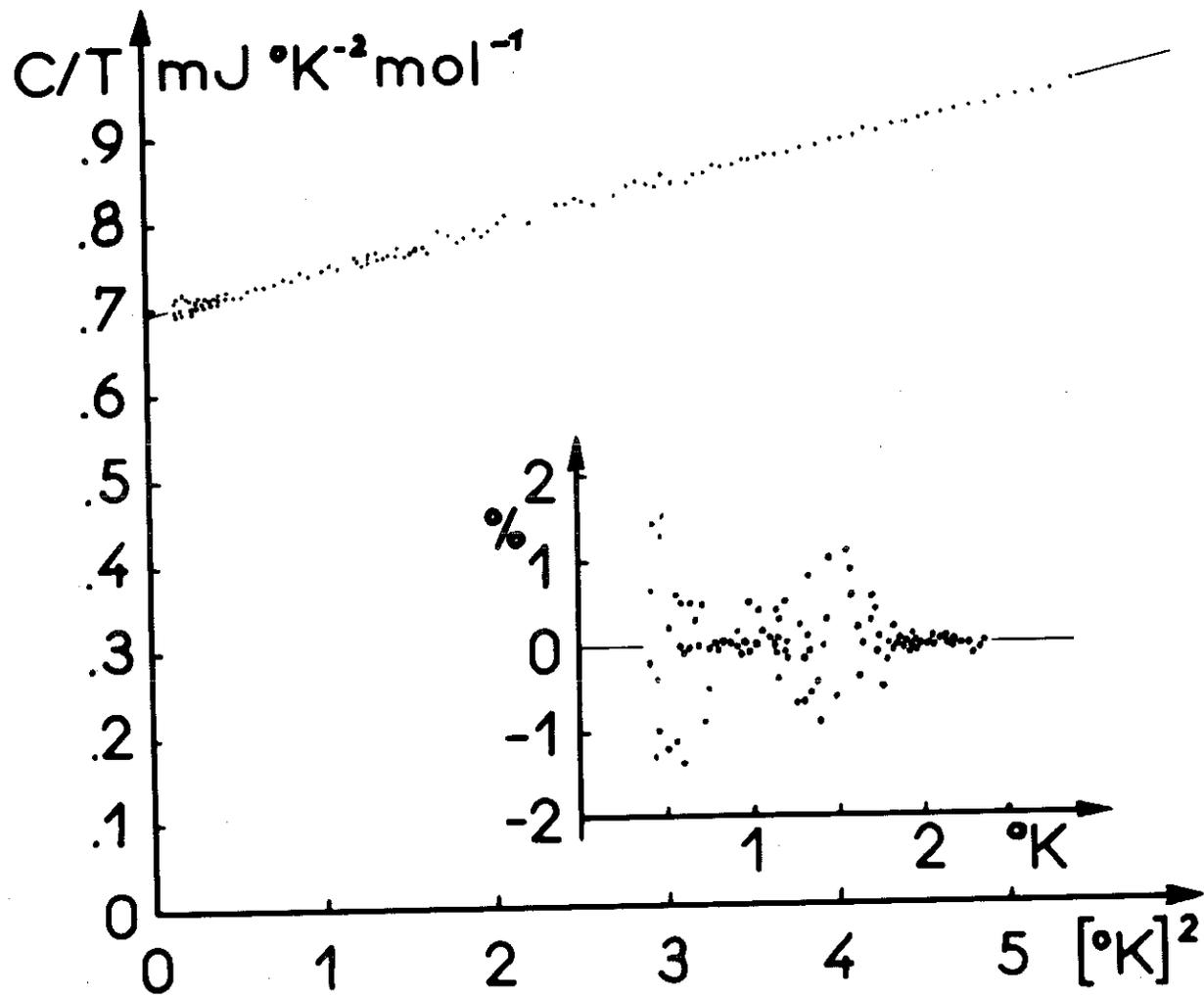


Figure 25



à un défaut de régulation de la température du bain lors des mesures de l'échantillon posé. La dérive en température des paliers d'équilibre thermique est une indication de la qualité d'un point. Là où elle est importante, c'est-à-dire aux plus basses températures et vers 1,5°K, la dispersion des points augmente. Le résultat est quand même satisfaisant, car la droite représente, pour toutes les températures, la valeur moyenne des points de mesure. Les erreurs statistiques sont les suivantes :

$$\Delta\beta = \pm 0,2 \mu\text{J deg}^{-4} \text{ mol}^{-1} \qquad \frac{\Delta\beta}{\beta} = \pm 0,5\%$$

$$\Delta\gamma = \pm 2 \mu\text{J deg}^{-2} \text{ mol}^{-1} \qquad \frac{\Delta\gamma}{\gamma} = \pm 0,3\%$$

A chaque point de chaleur spécifique est liée une certaine erreur. Nous distinguons deux sources d'erreur : les erreurs statistiques et les erreurs systématiques. Les premières proviennent essentiellement de la méthode de dépouillement graphique. La détermination de  $\Delta T$  par extrapolation de deux courbes plus ou moins bien définies contient une incertitude statistique qui se reflète dans la dispersion des points et peut être facilement énumérée. La détermination des grandeurs  $R$ ,  $R_{ch}$ ,  $t$ ,  $I_{ch}$  est sans problème et ne contient que des erreurs négligeables. Le grand problème à résoudre est l'évaluation des erreurs systématiques en  $\Delta T$  dues à la connaissance insuffisante de la fonction  $R = f(T)$ . Même si un certain nombre de paires  $R(T)$  était connu sans erreur, la fonction  $R = f(T)$  calculée par l'ordinateur électronique contiendrait une certaine incertitude due au fait que le nombre de paires  $R(T)$  données sont en plus déjà elles-mêmes sujettes à erreur et il est à priori extrêmement difficile d'évaluer la précision de la fonction  $R = f(T)$ . Ici nous appliquons l'hypothèse que le Cu est un métal parfait, c'est-à-dire qu'il suit la loi  $C_v = \gamma T + \beta T^3$ . Si nos résultats peuvent



être représentés par cette loi, l'erreur systématique en  $R = f(T)$  est en principe négligeable, à moins que la fonction d'erreur en  $T$ , introduite par une fausse relation  $R = f(T)$ , ait une telle forme que le résultat soit de nouveau une droite.

Il n'est pas possible de donner une valeur à la probabilité avec laquelle une fonction d'erreur a une forme ou une autre. Le fait que nos résultats sont en très bon accord avec ceux des autres auteurs, nous fait supposer que notre échelle de travail ne dévie pas plus que  $\pm 1$  mdeg de l'échelle  $T_{62}$ .

Cela nous amène à des erreurs globales :

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = \pm 0,5 \% \qquad \frac{\Delta\beta}{\beta} = \pm 1\%$$

D'après II.3 on peut calculer la température de Debye  $\theta_D$  et la température de Fermi  $T_F$  :

$$\theta_D = 344,4^\circ\text{K} \pm 0,6^\circ\text{K} \quad , \quad T_F = 5,9 \cdot 10^4 \text{K} \qquad \text{II.8}$$

Le calcul pour le gaz d'électrons libres donne :

$T_F^* = 8,2 \cdot 10^4 \text{K}$  (Ref.1). La masse des électrons entrant dans ce calcul, on exprime la différence par l'existence d'une masse effective thermique :

$$\frac{m_{th}^*}{m} = \frac{T_F^*}{T_F} = 1,39 \text{ pour le Cu} \qquad \text{II.9}$$

L'expression II.7 est valable avec une bonne précision au-dessous de  $4^\circ\text{K}$ . Elle a été vérifiée pour le Cu par plusieurs auteurs (en particulier par Philips en-dessous de  $1^\circ\text{K}$ ). Le tableau (3) donne les valeurs pour  $\beta$  et  $\gamma$  obtenues après 1960 par différents auteurs.



Cu NBS	Auteurs	Année	Gamme °K	$\gamma$		B	Erreur %	Réf.
				1)	2)			
	Veal et al.	1962	1,3 - 4,2	692	48,3	<1	11	
	Du Chatenier et al.	1962	1,2 - 30	721	49,3		12	
	Kneip et al.	1963	1,2 - 1,5	696	47,9	±1	13	
	Phillips	1964	0,13- 4,2	695	48,0	<0,5	14	
	Isaacs et al.	1965	1,8 - 1,2	698	48,5	<1	15	
	Dixon et al.	1965	1,2 - 4,2	697	48,0	<1	16	
	Martin	1966	3 - 30	696	47,1	<1	17	
	Clune et al.	1966	2 - 4	696	47,7	±1	18	
+	Ahlers	1966	1,3 - 20	695,4	47,8	<0,4	19	
+	Radebaugh	1966	0,3 - 5	700	45,8	±1	20	
+	Osborne et al.	1967	1 - 22	693	47,5	<0,5	21	
+	Gmelin et al.	1967	2 - 30	697	47,5	<1	22	
	Martin	1967	0,4 - 2,4	692	47,1	<1	23	
+	nos mesures	1968	0,1 - 2,5	696	47,6	<1		

1)  $\mu\text{J mol}^{-1} \text{deg}^{-2}$ 2)  $\mu\text{J mol}^{-1} \text{deg}^{-4}$ 

Tableau 3



En conclusion, nous pouvons dire que le Cu est idéal pour tester l'appareillage et la méthode de calorimétrie. Sa chaleur spécifique est bien connue et il est facilement obtenu avec une grande pureté. Le fait d'obtenir une droite dans le diagramme  $\frac{c_v}{T} = f(T^2)$  est une indication que l'échelle de température de travail correspond étroitement à la température thermodynamique ou absolue.

## II-B-1 - Au-Fe et Au-Ti-Fe

Nous avons contribué par des mesures de chaleurs spécifiques entre 0,3°K et 2,5°K à une étude entreprise dans notre groupe de recherches et visant à préciser l'influence sur les propriétés magnétiques d'un système dilué, d'une limitation du libre parcours moyen des électrons de conduction.

Cette étude comporte :

- des mesures magnétiques à partir de 0,05°K  
(Caréaga - Tholence)
- des mesures de chaleurs spécifiques entre 1,2°K et 4,2°K  
(Souletie)
- nos mesures entre 0,3°K et 2,5°K.

Les mesures calorimétriques et magnétiques sont effectuées sur les mêmes échantillons, ce qui est rendu possible par l'effort fait pour mesurer les faibles capacités calorifiques.

### Détails expérimentaux et métallurgiques :

Les échantillons sont préparés par la section métallurgique du Laboratoire. Ils sont cylindriques (d = 7 mm ;  $l \approx 20$ mm) et représentent moins que 0,1 mol. Les lingots sont fondus sous vide à 1200°C et recuits sous vide à 980°C pendant 3h avant une trempe dans l'huile. Les matériaux de base ont 100 à 300ppm d'impuretés. La résistivité électrique est déterminée à 300°K et à 78°K. Le Fe apporte  $7 \mu\Omega\text{cm/pourcent}$ .



Fe % at	Ti % at	0	1	X	3	4,5	6
0		T M	S	S	S G M	G	G T
0,02		M					
0,03		M					
0,05		M					
0,1		G M			G M	G M	G M
0,2		S M		S	S G M	G M	
0,5		S M			S M		
1		S T M		S	S		
2		S					
3		S T		S			
8		S M					

Systeme Au - Ti - Fe

S mesures de chaleur spécifique entre  $1,2^{\circ}\text{K}$  et  $4,2^{\circ}\text{K}$   
par Souletie (Réf.24)

M mesures magnétiques à partir de  $0,05^{\circ}\text{K}$   
par Caréaga (Réf.25) et Tholence (Réf.31)

T mesures de chaleur spécifiques à partir de  $0,02^{\circ}\text{K}$   
par Thoulouze (Réf.27)

G nos mesures à partir de  $0,3^{\circ}\text{K}$

Tableau 4



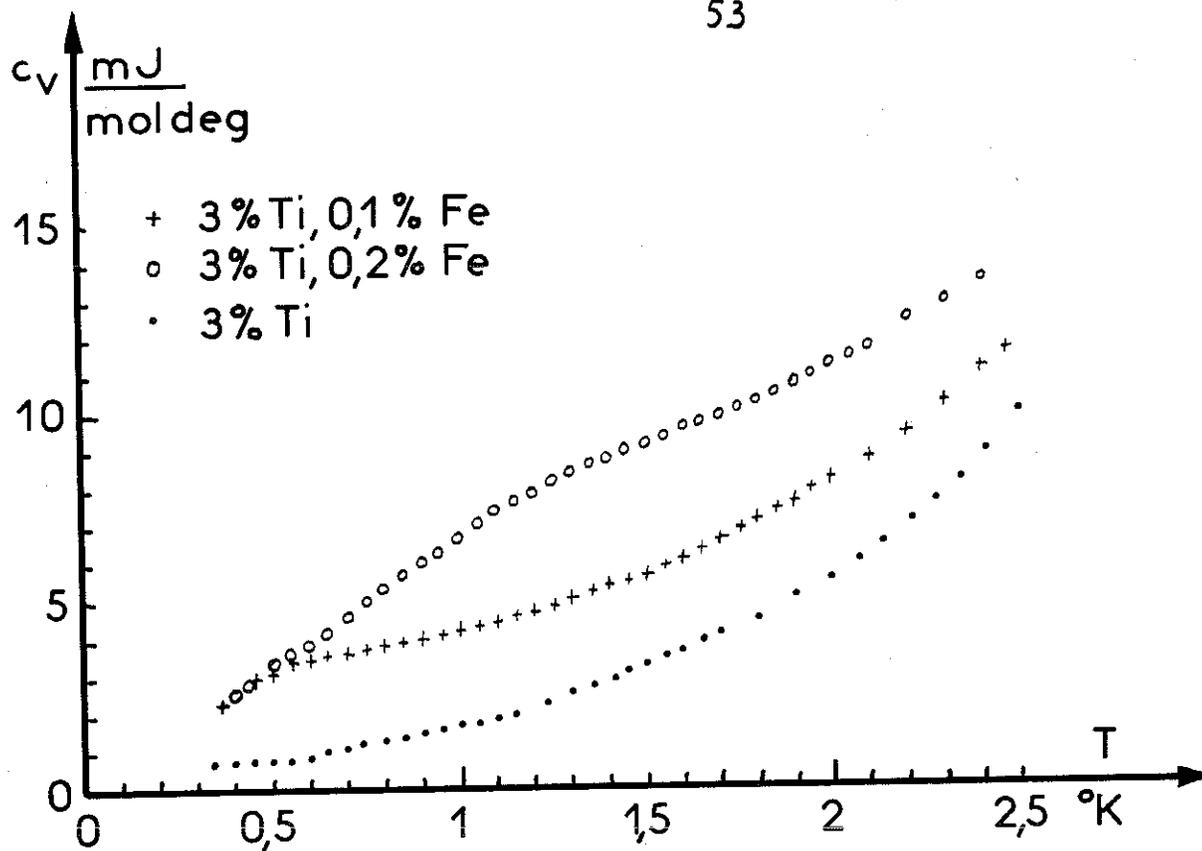


Figure 26

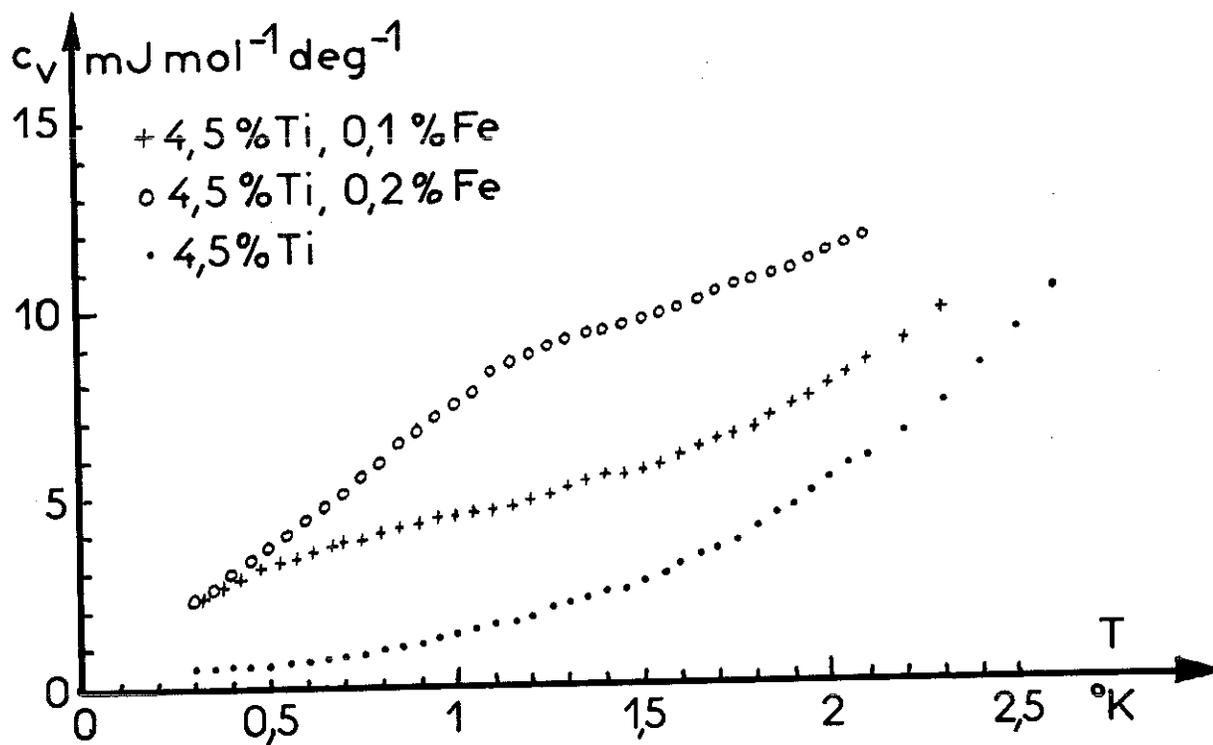


Figure 27



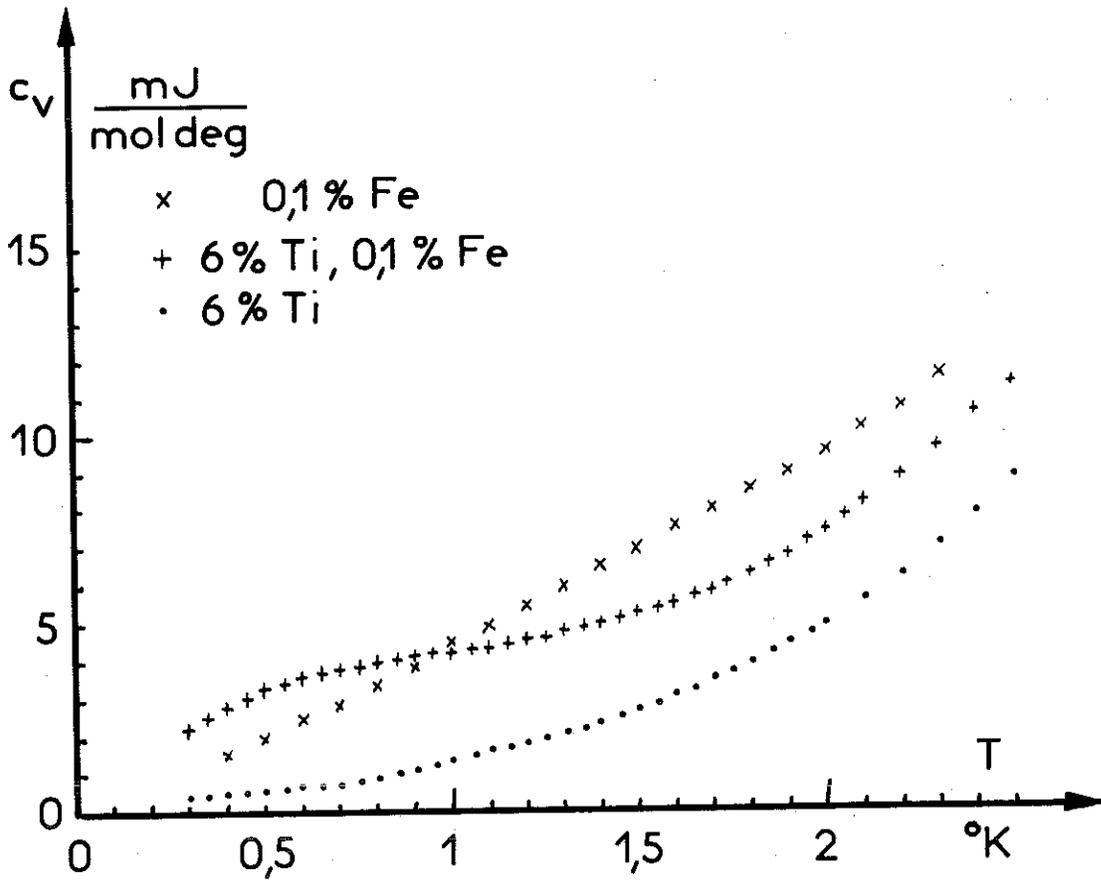


Figure 28

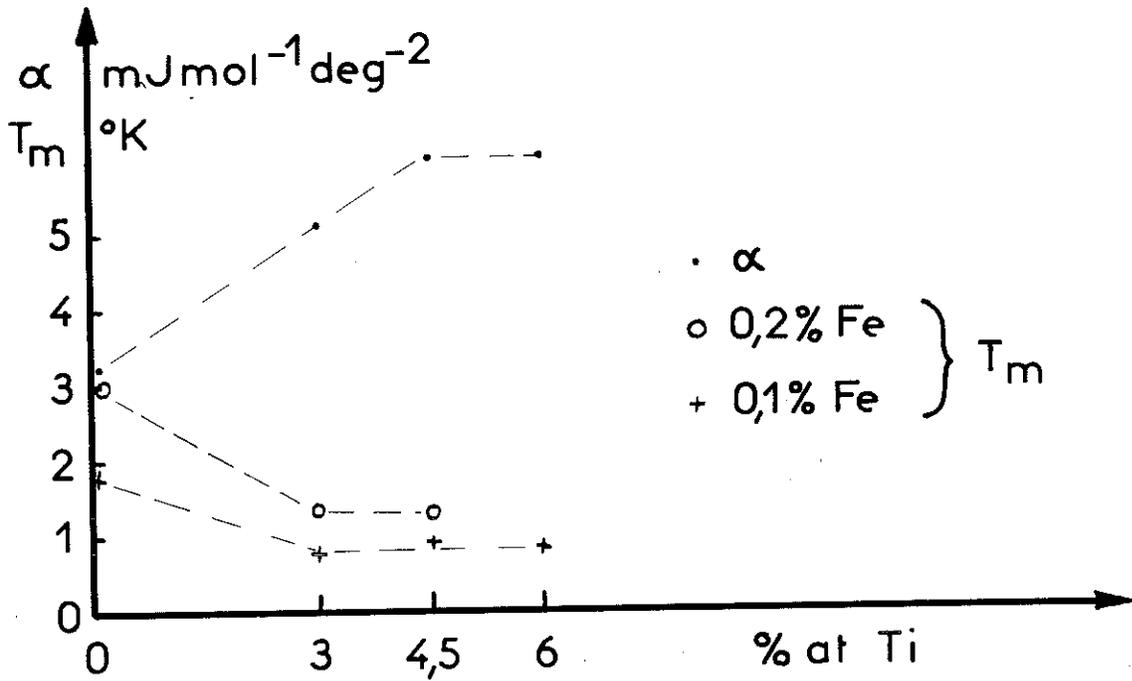


Figure 29



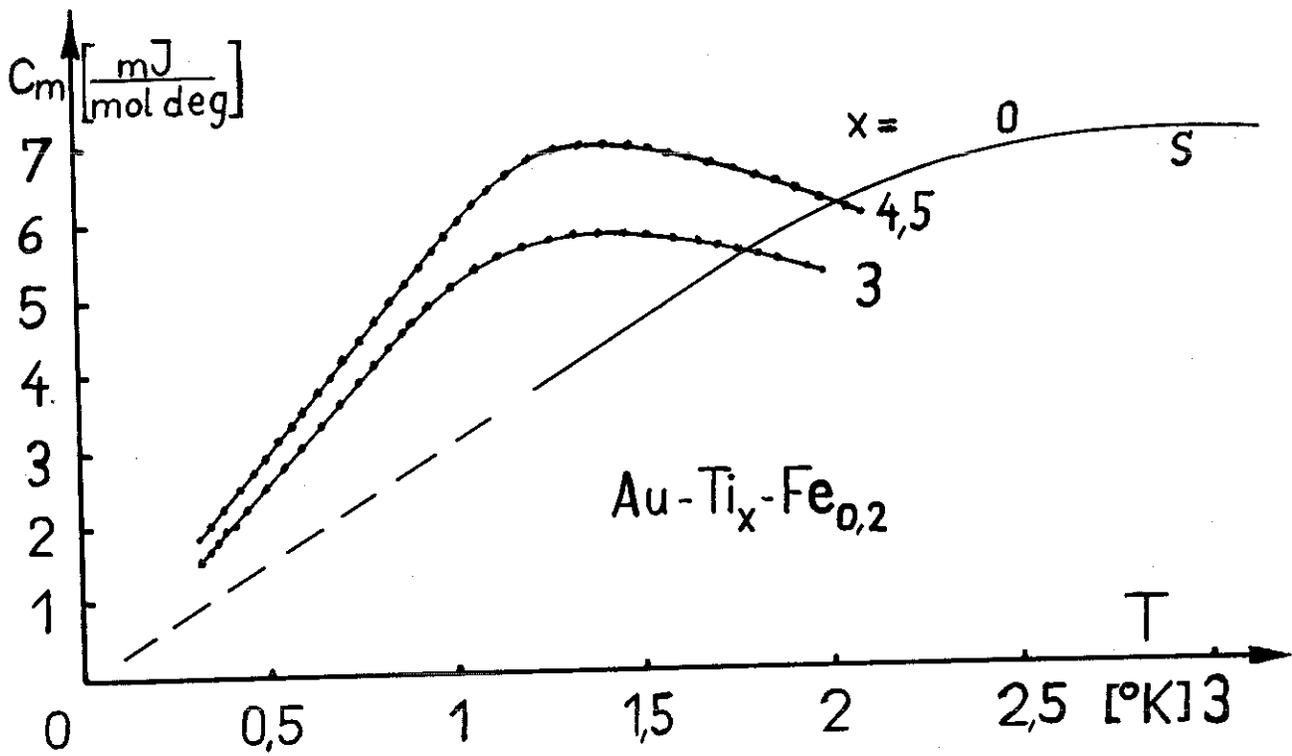
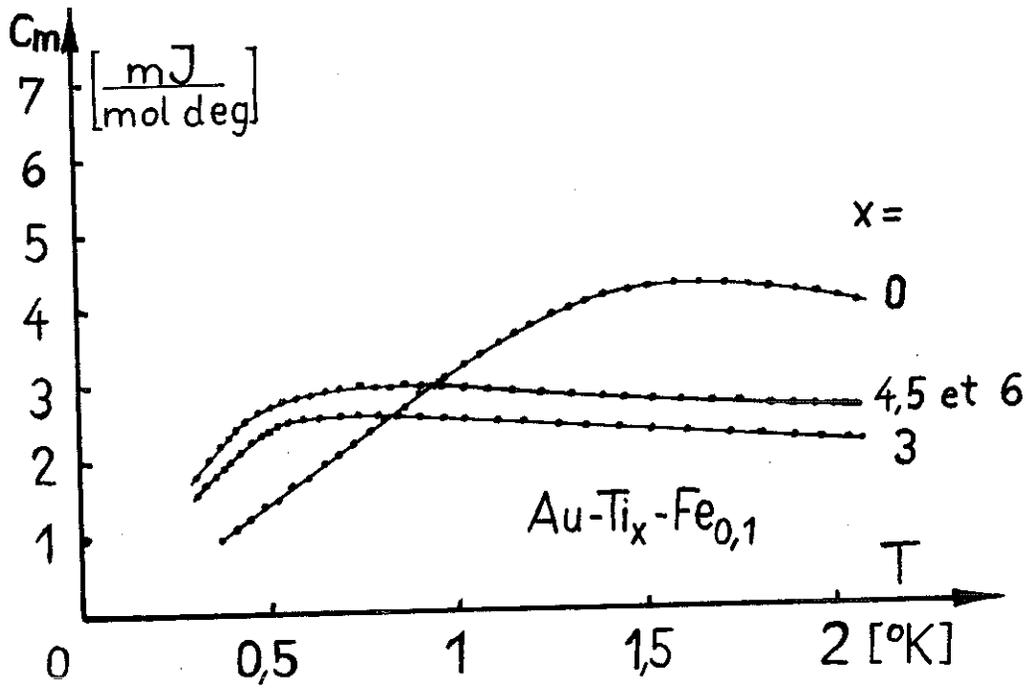


Figure 30



le Ti  $12 \mu\Omega$  cm par pourcent.

Nos mesures concernent les systèmes dilués Au Fe et Au Ti Fe. Les concentrations sont indiquées dans le tableau 4. Les courbes de chaleurs spécifiques avec les points expérimentaux sont représentées dans les Figures 26 à 29.

Les propriétés aux basses températures sont les suivantes :

Le Fe dilué dans l'or porte un moment magnétique, le Ti n'en porte pas et n'influe pas sur le moment du Fe.

La chaleur spécifique de la matrice est majorée d'une chaleur spécifique magnétique :

$$c_v = \gamma T + \beta T^3 + c_m$$

En fonction de la température,  $c_m$  a la forme d'une anomalie avec une montée proportionnelle à T:  $c_m = \alpha T$ ; et un maximum à  $T = T_N$ .

$\alpha$  est indépendant de la concentration en Fe  $k$  et croît avec la concentration en Ti.  $T_N$  est proportionnel à  $k$  et diminue avec les concentrations croissantes en Ti (fig. 30). La susceptibilité initiale est pour  $T \rightarrow 0$  pratiquement indépendante de  $k$  et augmente avec la concentration en Ti. Elle passe, à  $T = T_M$ , par un maximum.  $T_M$  est aussi proportionnel à  $k$  et diminue avec les concentrations croissantes de Ti (fig. 31).

Ces propriétés ont été interprétées par Blandin Klein et Brout, et Marshall. Les détails et les références se trouvent dans la thèse de Souletie (Ref. 24).

Nous donnons ici un bref résumé de la théorie et son application à nos résultats.

L'interaction entre deux spins d'impuretés  $\mu_i, \mu_j$  est de la

forme

$$V_{ij} = g \frac{\cos(2k_F r_{ij} + \varphi)}{(k_F r_{ij})^3} \quad (\text{RKKY})$$



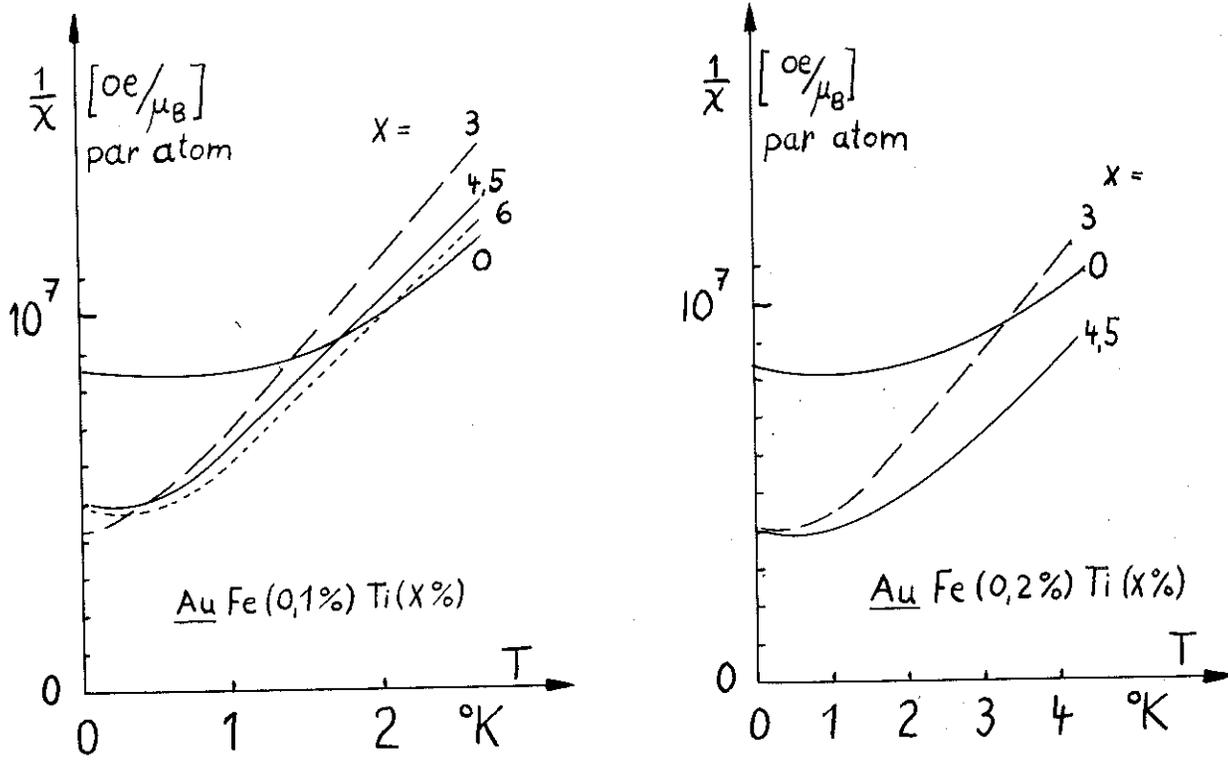


Figure 31

Susceptibilité réciproque  
d'après Tholence (Réf 31)

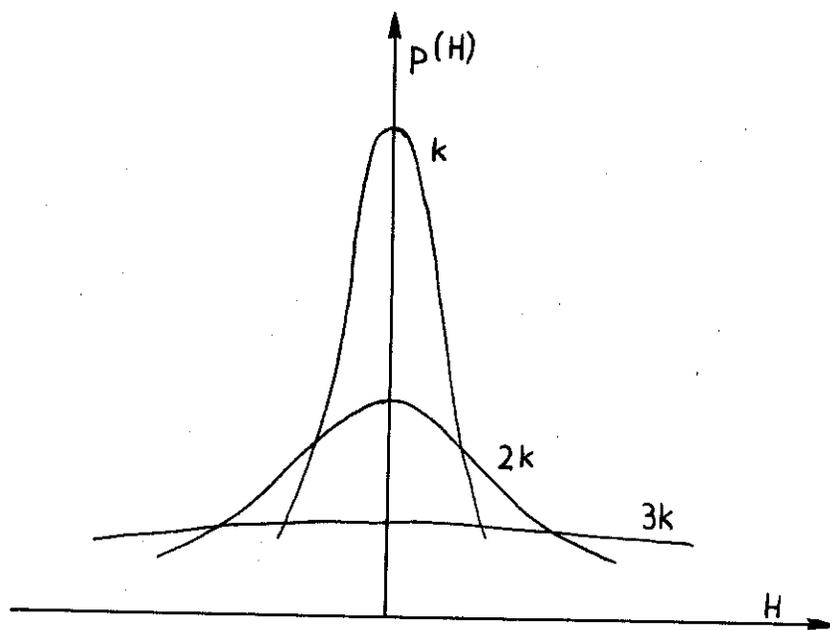


Figure 32

c'est-à-dire que le champ magnétique effectif en  $i$  est

$$H_i = \sum_j v_{ij} \mu_j$$

Pour cette interaction oscillante et décroissante en  $r^{-3}$  on peut évaluer la fonction de distribution  $p(H)$ , c'est-à-dire la probabilité de trouver le champ effectif sur une impureté comprise entre  $H$  et  $\Delta H$ . On trouve approximativement une Lorentzienne :

$$k p(H) = f\left(\frac{H}{k}\right)$$

La probabilité de trouver des sites en champ nul est donc proportionnelle à  $k^{-1}$ . La largeur de la distribution  $\Delta$  est proportionnelle à  $k$ .

Seuls les spins se trouvant dans un champ nul ou presque nul, contribuent à la chaleur spécifique aux basses températures ( $\mu H \lesssim kT$ ) :

$$c_m \sim k p(H = 0).$$

$c_m$  ne dépend donc pas de la concentration de Fe,  $p(H=0)$  étant proportionnel à  $k^{-1}$ . De la même façon, on démontre le comportement de la susceptibilité magnétique. Plus la concentration est élevée, plus la fonction de distribution  $p(H) = f(H)$  devient plate et large (Fig. 32), c'est-à-dire qu'on trouve la même densité de sites pour les champs de plus en plus élevés : le maximum de  $c_m$  se déplace vers des températures  $T_N$  de plus en plus élevées. Cela est valable aussi pour la susceptibilité.

Fe	Ti	m	$\rho_0$	$\Lambda$	$\Lambda'$	$\alpha$	$T_N$	$\rho_0 k^{-\frac{1}{3}}$
% at	% at	mol	$\mu\Omega\text{cm}$	a	$\text{\AA}$	$\frac{\text{mJ}}{\text{mol deg}}$	$^{\circ}\text{K}$	$\text{n}\Omega\text{cm}$
0,1	0	0,0809	1,39	209	600	3,2	1,6	0,088
0,1	3	0,0729	36,5	7,98	23	5,1	0,75	2,28
0,2	3	0,0851	38,3	7,6	22	5,2	1,4	1,88
0,1	4,5	0,0787	53	5,5	16	6,0	0,85	3,25
0,2	4,5	0,0877	53	5,5	16	6,0	1,4	2,6
0,1	6	0,0797	53	5,5	16	6,0	0,8	3,25
	3	0,0877	36	8,1	23			
	4,5	0,0804	62	5,6	16			
	6	0,0803	65	5,3	15			

Tableau 5

Nous n'avons pas tenu compte du déphasage  $\varphi$  des oscillations RKKY, ni d'une limitation du libre parcours moyen des électrons de conduction.

La forme de la distribution  $p(H) = f(H)$  ne dépend de la phase que pour les concentrations dépassant 1%. Nous pouvons négliger l'effet du déphasage pour nos échantillons, qui contiennent au maximum 0,2% Fe.

L'interaction (RKKY) est valable pour un libre parcours moyen électronique  $\Lambda$  illimité. Elle est atténuée par un  $\Lambda$  fini de la façon suivante :

$$\frac{\cos(2k_F r + \varphi)}{(k_F r)^3} \exp\left(-\frac{r}{\Lambda}\right).$$

Utilisant la méthode de Klein et Brout, Souletie a calculé la forme exacte de la distribution  $p(H)=f(H)$  pour une série de valeurs de la concentration  $k$  et du libre parcours moyen  $\Lambda$ . Son résultat :

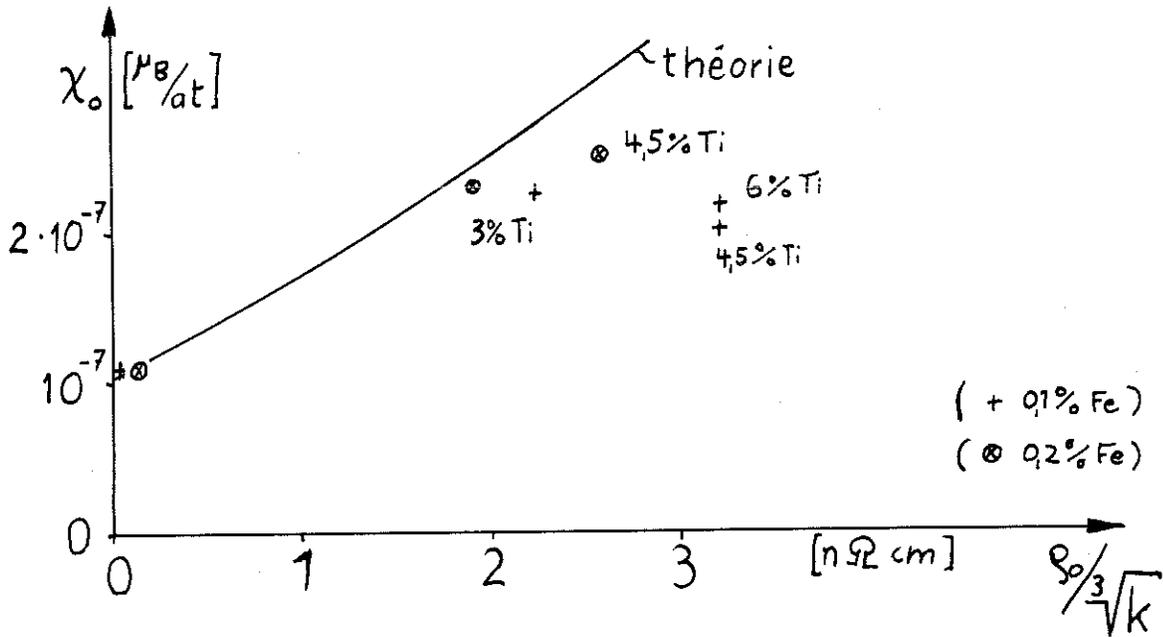
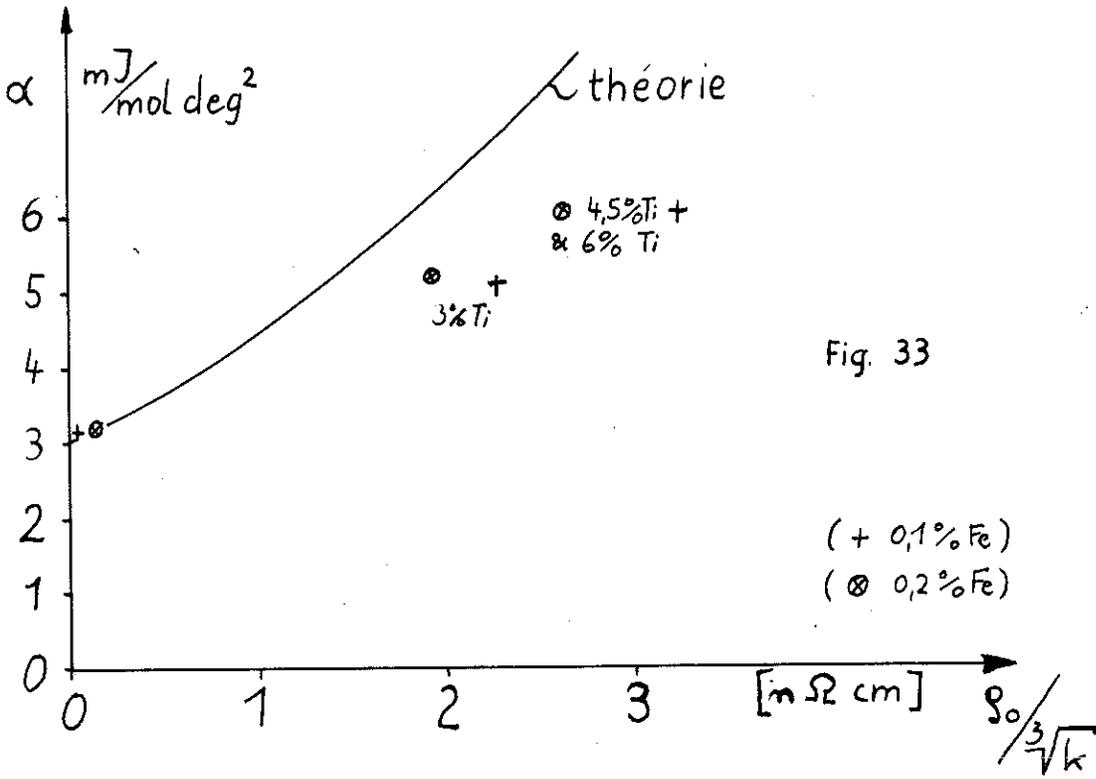
En représentant la fonction de distribution sous la forme  $kp(H) = f\left(\frac{H}{k}\right)$ , on obtient les mêmes fonctions pour tous les alliages ayant la même valeur  $\frac{R_c}{\Lambda}$ .

$R_c$  est le rayon de corrélation. Il définit une sphère autour d'un spin, contenant en moyenne 2,27 spins en plus du spin à l'origine :  $R_c = 0,514 k^{-1/3}d$ . Tous ces spins sont corrélés, c'est-à-dire que leur signe est déterminé par la fonction (RKKY). La probabilité de trouver des sites en champ nul devient alors

$$p(H=0) = \frac{1}{k} f\left(\frac{R_c}{\Lambda}\right)$$

$f\left(\frac{R_c}{\Lambda}\right)$  varie peu avec  $k$  dans notre cas,  $R_c$  étant inversement proportionnel à  $\sqrt[3]{k}$ . On peut faire varier  $\Lambda$  dans une grande gamme allant de 15 à 600 Å (voir tableau 5), en ajoutant quelques pourcents de Ti non magnétique au système





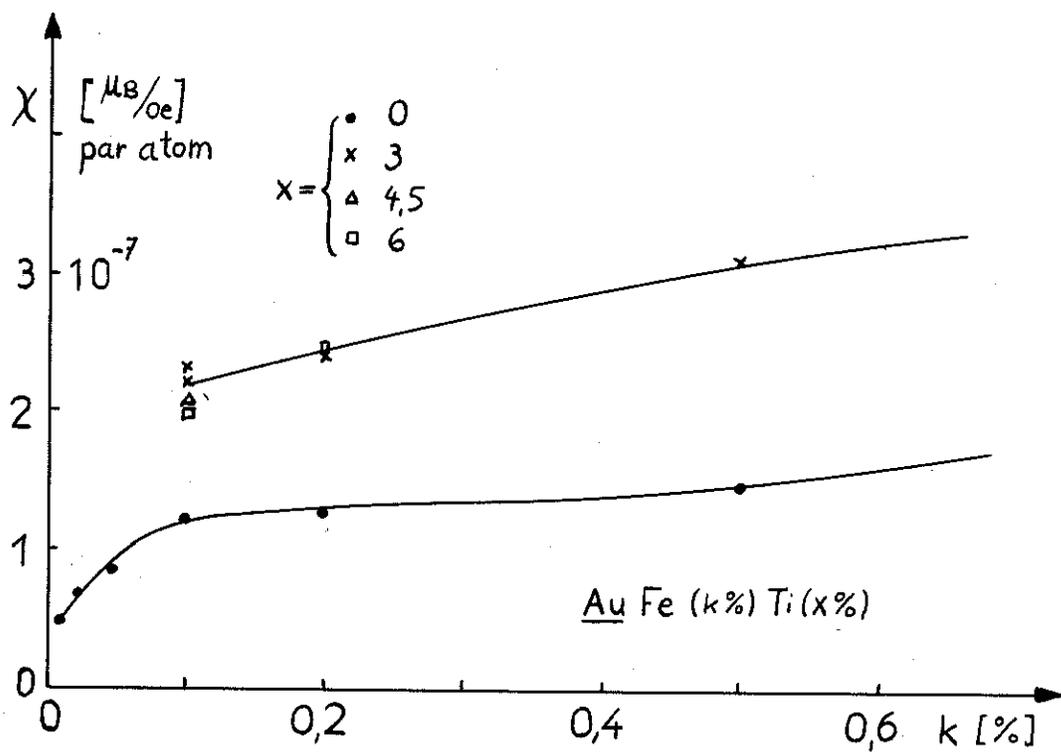


Figure 35

Susceptibilité initiale à 0°K d'après Tholence (Réf 31)

Au Fe.  $\Lambda$  se calcule à partir de la résistivité électrique résiduelle, à laquelle il est inversement proportionnel :

$$\Lambda = \frac{291 d}{\rho_0 \sqrt{2}}$$

$d$  = constante du réseau

$\rho_0$  = en  $\mu\Omega\text{cm}$

En utilisant la relation pour  $R_c$  on trouve

$$\frac{R_c}{\Lambda} = 2,5 \cdot 10^{-3} \frac{\rho_0}{\sqrt[3]{k}}$$

Ceci n'est valable qu'approximativement étant donné que ces relations sont vraies dans un modèle d'électrons libres. L'excès de la chaleur spécifique  $\alpha T$  étant proportionnel au nombre de spins en champ nul  $\alpha T \sim k p$  ( $H = 0$ ), on peut facilement comparer la théorie avec l'expérience en traçant  $\alpha = f(\rho_0 k^{-1/3})$  (Fig. 33).

Les mesures de susceptibilité magnétique permettent d'établir une comparaison semblable (Fig. 34).

On constate que les résultats pour les alliages contenant 0,2% Fe s'accordent bien avec la théorie. Ceux avec 0,1% Fe ont un  $\rho_0 k^{-1/3}$  apparemment trop grand, comme si le  $\rho_0$  mesuré n'indiquait pas la vraie résistivité résiduelle, mais contenait un terme supplémentaire. La cause probable de ce désaccord est l'effet Kondo. Les mesures de susceptibilité initiale montrent en effet, pour les concentrations inférieures à 0,1% Fe, un net affaiblissement du moment magnétique, qui pourrait s'expliquer par l'effet Kondo (Ref. 32) (Fig. 35).

On ne peut diminuer le libre parcours moyen à volonté en ajoutant du Ti. Déjà les 6% Ti ont la même résistivité résiduelle que les 4,5% Ti, le Ti étant à la limite de sa solubilité dans l'or. En conséquence les 6% Ti



ont les mêmes  $c_m$  et  $\chi$  que les 4,5% Ti, en bon accord avec la théorie.

En conclusion, nous pouvons dire que les résultats obtenus à partir des mesures calorimétriques et magnétiques sur le système Au Fe Ti, avec seulement 0,1 et 0,2% de Fe, montrent très nettement l'influence d'un libre parcours moyen électronique limité sur les propriétés magnétiques du système et met une nouvelle fois en évidence le caractère électronique des interactions à longue distance.

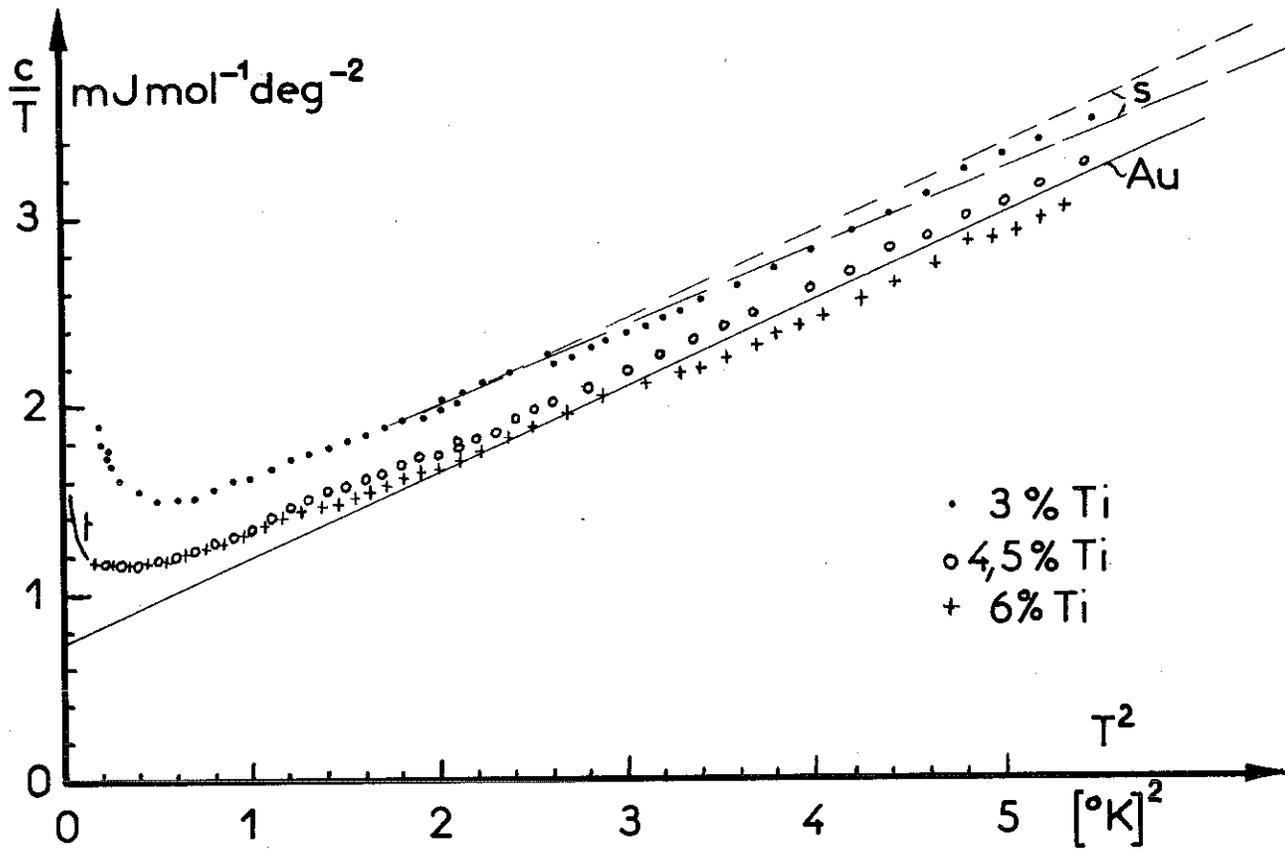
## II-C - Au - Ti

Nous avons étudié le système Au-Ti pour pouvoir évaluer avec certitude les contributions magnétiques dans le système Au Ti Fe. La présence de Ti dans l'or modifie en effet la chaleur spécifique de l'or d'une façon particulière. En traçant  $\frac{c}{T} = f(T^2)$  nous pouvons distinguer les effets suivants (Fig. 36):

A partir d'une certaine température, les courbes passent en-dessous de celle de l'or pur. Cela est confirmé pour le 3% Ti (et le 1% Ti) par Souletie (Ref. 24). Cette température est d'autant plus basse que la concentration en Ti est élevée, et d'une manière générale, les chaleurs spécifiques décroissent avec les concentrations croissantes.

Le 3% Ti montre aux plus basses températures une nette remontée, qui s'amorce aussi pour le 4,5% Ti et le 6% Ti. Cette remontée met en évidence un terme hyperfin nucléaire dû au couplage entre le moment quadropolé de l'or et gradient du champ électrique induit par le Ti :  $\Delta c = AT^{-2}$ .  $A = 4,4 \mu\text{J deg/mol}$  pour le 6% Ti, ainsi que l'a mesuré Thoulouze (Ref. 27) aux plus basses températures.  $\Delta c$  représente environ 5% de la capacité calorifique totale à





s Résultats de Souletie pour 1%Ti — — — —  
 pour 3%Ti - - - - -  
 Au Résultat de Martin pour Au pur  
 † Résultat de Thoulouze pour 6%Ti

Figure 36



0,3°K.

Pour le 3% Ti s'ajoute un effet dû aux impuretés magnétiques existant dans le Au de base. Le Au "pur" utilisé pour la fabrication de Au Ti (3%) est en effet légèrement magnétique (Tholence : communication privée).

Nous ne donnons pas de valeurs numériques pour le  $\chi$  et la contribution du réseau, étant donné que la gamme de température est trop restreinte. On ne peut effectivement isoler des courbes (Fig. 31) une partie linéaire.

Aux contributions magnétiques et hyperfines nucléaires s'ajoute probablement aussi une contribution due à l'effet Kondo, qui n'est pas très importante parce que la température de Kondo du titane est certainement supérieure à 3000°K. Des expériences pour éclaircir ces phénomènes sont en cours.



TROISIEME PARTIE : CONCLUSION

Nous avons décrit une méthode de mesure de chaleurs spécifiques de solides entre 0,3°K et 3°K par calorimétrie adiabatique. Nous avons montré qu'avec un simple réfrigérateur à L<sup>3</sup>He, en utilisant un interrupteur thermique mécanique et des thermomètres reproductibles, on peut mesurer de faibles capacités calorifiques de moins de 100 μJ/deg. Les mesures électriques doivent être très sensibles.

Une publication concernant l'interrupteur thermique a été présentée à la conférence de calorimétrie aux basses températures - Helsinki - 1966 (Ref. 28).

La bonne échelle de température absolue, qui est basée sur la mesure de tension de vapeur de <sup>3</sup>He, est vérifiée par la mesure de chaleur spécifique de Cu pur. Les résultats  $c = \gamma T + \beta T^3$  avec  $\gamma = 696 \mu J/deg^2 \text{ mol}$  et  $\beta = 47,6 \mu J/deg^4 \text{ mol}$  confirment l'utilité de Cu comme étalon de calorimétrie à très basse température.

Ces résultats ont été publiés à la 32e Conférence annuelle de la Société de Physique d'Allemagne Berlin 1967 (Ref. 29). Les mesures de chaleurs spécifiques d'une série d'alliages dilués à base de Au ont montré l'influence des impuretés de transition sur les électrons de conduction de la matrice. Dans le système Au Ti Fe aux faibles concentrations de Fe la chaleur spécifique magnétique ne dépend que d'une grandeur  $\frac{R_0}{\Lambda}$  qui varie très peu avec la concentration en Fe (porteur du moment magnétique) mais considérablement avec la concentration en Ti, qui est non magnétique mais qui détermine le libre parcours moyen électronique  $\Lambda$ .



Ces phénomènes s'expliquent qualitativement dans un modèle RKKY complété par Souletie (Ref. 24). Ils ont été publiés avec les résultats des mesures magnétiques à la 10e Conférence de physique de basse température - MOSCOU 1966 (Ref. 26). Le système Au Ti, qui n'est étudié que pour pouvoir évaluer la contribution magnétique due au Fe, manifeste un comportement particulier de la chaleur spécifique dont les éléments essentiels n'ont pas pu être analysés, la gamme de température étant trop restreinte.

Pendant la rédaction de cette thèse fut entreprise une étude calorimétrique des phénomènes de renforcement d'échange dans les alliages dilués Pd Ni. Elle a fait l'objet d'une autre publication (Ref. 30). Les résultats forment le sujet d'une partie de la thèse de M. Fourneaux.

L'étude des effets dus aux impuretés de transition dans différentes matrices est loin d'être complète. Nous espérons pouvoir l'approfondir grâce à d'autres mesures sur des corps différents à l'aide peut être d'autres méthodes expérimentales dans le domaine si intéressant en dessous de 1°K.

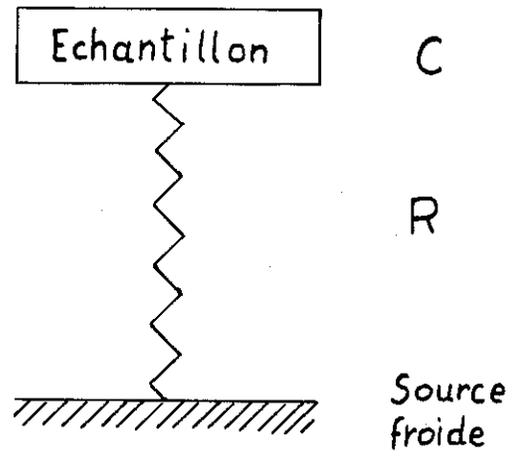


Figure A 1

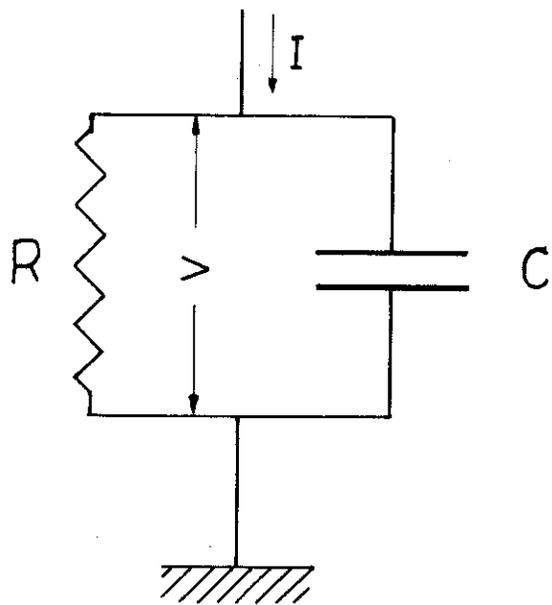


Figure A 2

A P P E N D I C E

LES MESURES DE CHALEURS SPECIFIQUES SANS INTERRUPTEUR THERMIQUE

Sous ce titre général, nous allons traiter nos mesures avant coupure de contact et des extensions possibles de cette méthode sous un aspect nouveau. Puis nous parlerons de la méthode ÅNGSTRÖM.

Un échantillon compact d'une certaine capacité calorifique  $C$  est isolé thermiquement du milieu cryogénique avec toutefois une faible liaison thermique d'une impédance  $R$  et d'une capacité calorifique négligeable par rapport à  $C$ .

La température  $T_E$  de l'échantillon est connue à chaque moment ; la température  $T_S$  de la source froide est connue et stable pendant la durée d'une mesure. L'échantillon peut être chauffé électriquement grâce à une résistance  $R_{ch}$  avec une puissance soit en continu, soit par impulsions ou les deux à la fois.

Un circuit électrique analogue permet l'établissement facile des relations entre  $C$ ,  $R$ ,  $T$ ,  $P$  et  $t$ ,  $t$  étant l'échelle de temps (Fig. A2) .

Les correspondances sont les suivantes :

Courant $I$	Puissance $P$
Résistance $R$	Impédance $R$
Capacité électrique $C$	Capacité calorifique $C$
Différence de potentiel $V$	Différence de température $\Delta T$

$$\Delta T = T_E - T_S$$

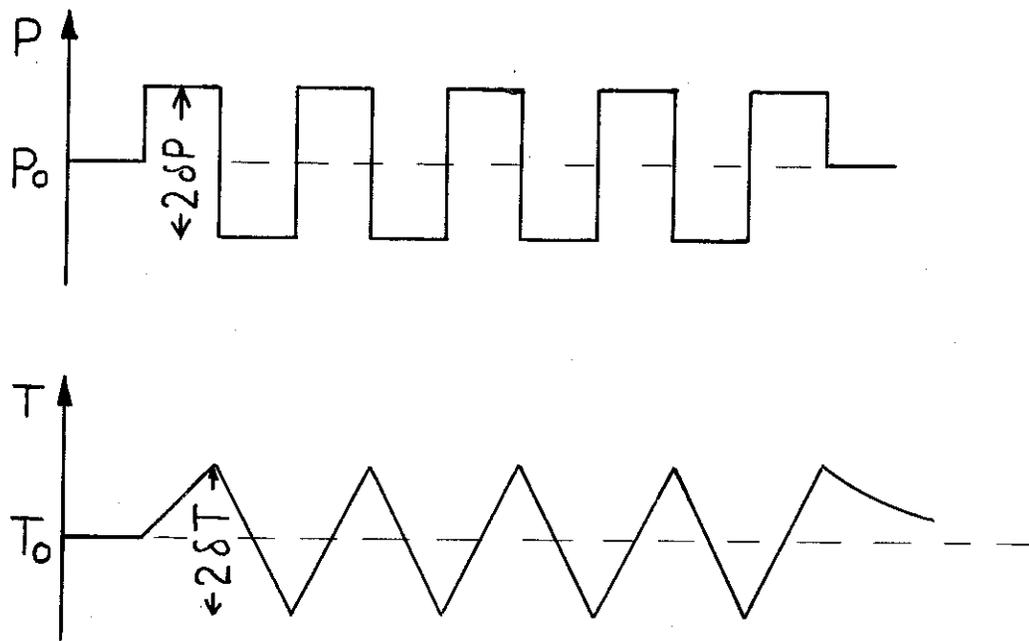


Figure A 3

Lorsqu'un courant continu  $I_0$  traverse le système électrique, une différence de potentiel  $V_0 = RI_0$  s'établit aux bornes de R. Un changement de  $I_0$  par  $\pm \Delta I$  au moment  $t = 0$  entraîne un changement de  $V_0$  par  $\pm \Delta V$  de la manière suivante :

$$V(t) = V_0 - \Delta V \left( 1 + \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \right)$$

Fig A3

$$\dot{V} = \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta V}{RC} \exp\left(-\frac{t}{RC}\right)$$

$$\dot{V}|_{t=0} = \frac{\Delta V}{RC} = \frac{\Delta I}{C}$$

Traduit dans notre système thermique, ceci veut dire qu'un changement de la puissance de chauffage  $P_0$  par  $\Delta P$  change la température de l'échantillon avec une pente initiale

$$\dot{T} = \frac{\Delta P}{C}$$

Lorsqu'on change  $P_0$  périodiquement par  $\pm \Delta P$  avec la fréquence  $f$ , on trouve, par un calcul semblable, la capacité calorifique  $C$ , en observant l'amplitude  $2 \delta T$  (fig A3) :

$$C = \frac{\Delta P}{4f\delta T} \left( 1 - \frac{1}{3} \left( \frac{\delta T}{R\Delta P} \right)^2 \right)$$

$$\text{pour } \frac{\delta T}{R\Delta P} < 1$$

ou même tout simplement

$$C = \frac{\Delta P}{4f\delta T}$$

$$\text{pour } \frac{\delta T}{R\Delta P} \ll 1$$

La mesure de pente initiale  $\dot{T}|_{t=0}$  ou de fréquence  $f$  ne pose pas de problème, le système peut être facilement automatisé. Une condition n'est cependant pas à négliger : les constantes de temps du thermomètre et de la mise en température de l'échantillon doivent être petites par rapport à  $RC$ .



Autrement dit, la diffusivité thermique de l'échantillon doit être excellente, et le thermomètre et son circuit de mesure, rapides.

Pour un temps de réponse de l'ensemble de mesure de l'ordre de 1s, on peut admettre  $RC \geq 100s$  ce qui correspond à  $0,4^\circ K$  à  $C = 10^4 \text{ erg/s deg}$  ( $30 \text{ cm}^3 \text{ Cu}$ ) pour  $R = 10^{-2} \text{ deg s/erg}$  (un fil de Ag  $d = 0,05 \text{ mm}$ ,  $l = 80 \text{ mm}$ .  $RC$  reste d'ailleurs, pour un métal, à peu près constant dans notre gamme de température ( $0,3^\circ K$  à  $3^\circ K$ ) :

$$C \sim T \quad R \sim \frac{1}{T}$$

Dans le cas du changement périodique de  $P_0$  par  $\Delta P$ , le même exemple donne

$$\delta T = 10^{-4} \text{ deg} , \quad \Delta P = 10 \text{ erg/s} , \quad \frac{\Delta T}{R\Delta P} = 10^{-2}$$

$$f = 0,25 \text{ Hz}$$

Ces mesures pourraient donc être effectuées avec notre installation. Afin d'augmenter la précision de mesure et diminuer les capacités calorifiques mesurables, la réponse thermique du thermomètre doit être améliorée d'un facteur 100 environ pour pouvoir baisser  $RC$  à 1 s.

L'erreur statistique par point de chaleur spécifique peut être diminuée à volonté par répétition des mesures, avantage important par rapport aux mesures avec interrupteur thermique.

L'anomalie des systèmes thermiques et électriques a ses limites théoriques et pratiques. Ainsi, la loi d'Ohm n'est pas valable pour une

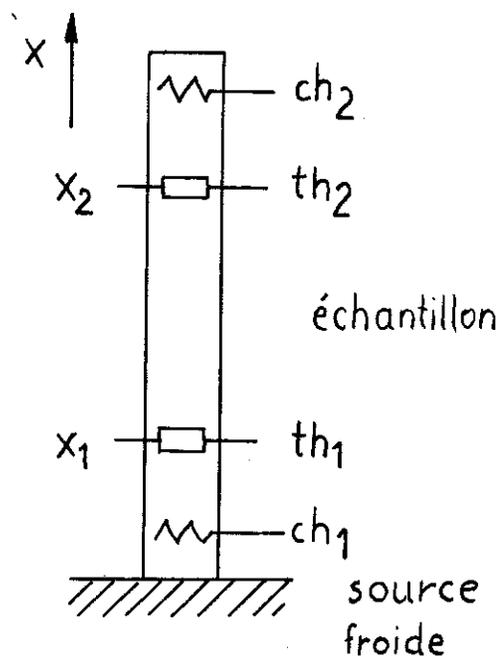


Figure A 4

impédance thermique ; celle-ci est généralement fonction de la température comme d'ailleurs la capacité calorifique (certains composants électroniques à base de semiconducteurs ont cependant des résistances ou capacités qui dépendent de la tension).

Il est ainsi difficile d'utiliser rigoureusement l'analogie en courant alternatif sinusoïdal. Bien que les équations soient faciles à résoudre, il est difficile de donner à la puissance de chauffage une forme sinusoïdale, le courant de chauffage devant varier comme  $\sqrt{I_0 + I_1 \sin \omega t}$ .

On peut aussi moduler le courant de la forme

$$I_{ch} = I_0 \sin \omega t/2.$$

La différence de température oscillatoire a la forme

$$\Delta T = \frac{1}{2} I_{ch}^2 R_{ch} \left[ R - \frac{1}{\omega C} \sqrt{1 + \left(\frac{1}{\omega RC}\right)^2} \cos(\omega t + \arcsin \sqrt{1 + (\omega RC)^2}) \right]$$

T contient deux parties superposées, une en continu, et l'autre en alternatif. L'amplitude des variations alternatives est une mesure directe de la capacité calorifique pourvu que  $\frac{1}{\omega C} \ll R$ .

Sullivan et Seidel (Ref. 33) ont utilisé un équipement électronique très complexe pour détecter avec précision les faibles variations alternatives en présence d'un important  $\Delta T$  continu. Leurs thermomètres avaient des temps de réponse de 0,05 à 0,002 s.

#### LA METHODE D'ÅNGSTRØM (A4)

L'échantillon a la forme d'un cylindre long, attaché à un bout à la source froide. Plusieurs thermomètres et résistances de chauffage sont distribués le long du cylindre. Connaissant la conductivité thermique  $\lambda$  (par une



mesure statique), on mesure la diffusivité  $a = \frac{\lambda}{c \rho}$

( $c$  = chaleur spécifique,  $\rho$  = densité) de l'échantillon par une méthode dynamique : lorsqu'on crée à l'endroit  $x = 0$  des variations de température de la forme :

$$T(0, t) = A \cos \omega t,$$

la température à l'endroit  $x$  au moment  $t$  est donnée par :

$$T(x, t) = A \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega x^2}{2a}}\right) \cos\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega x^2}{2a}}\right)$$

La chaleur spécifique peut être trouvée à partir des phases et des amplitudes de  $T$  aux endroits  $x_1$  et  $x_2$  :

$$c = \frac{2\lambda}{\rho \omega} \left( \frac{\phi_1 - \phi_2}{x_1 - x_2} \right)^2 = \frac{2\lambda}{\rho \omega} \left( \frac{\ln A_1/A_2}{x_1 - x_2} \right)^2$$

Des corrections doivent être apportées pour l'échantillon de longueur finie et pour le déphasage introduit par la diffusivité des thermomètres. Pour cela, le flux de chaleur peut être inversé.

Le grand avantage de la méthode Ångström réside dans la possibilité de déterminer des chaleurs spécifiques extrêmement petites, car on mesure directement la diffusivité. Zavaritsky (Réf. 34) a ainsi pu déterminer une capacité calorifique de seulement 0,2 erg/deg à 0,15 °K avec une précision de 5%.

Pour pouvoir poursuivre ces très attirantes méthodes de calorimétrie, il est nécessaire de concentrer la recherche surtout sur la fabrication de thermomètres de faible inertie thermique (les problèmes d'électronique sont résolus aujourd'hui).



R E F E R E N C E S

- 1 KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics  
Wiley & Sons - New-York 1967
- 2 WESTPHAL, W.H. Physikalisches Praktikum  
F. Vieweg & Sohn - Braunschweig 1952
- 3 LACAZE, A. Thèse Grenoble 1960
- 4 TROLLIET, G. Thèse Grenoble 1964
- 5 VAN KEMPSSEN, H., A.R. MIEDEMA, et W.J. HUIKAMP,  
Physica 30, 229, (1964)
- 6 MARCUCCI, S. Thèse Grenoble 1967
- 7 PESHKOV, V.P. et A. Ya. PARSHIN, J.E.T.P. 48, 393, (1965)
- 8 GMELIN, E. Cryogenics 225, (1967)
- 9 BERMAN, R. J. Appl. Phys. 27, 318, (1956)
- 10 SHERMAN, R.H., S.G. SYDORIAK, et I.R. ROBERTS, LAMS-270I  
(1962)
- 11 VEAL, B.W. et J.A. RAYNE, Phys. Rev. 128, 551, (1962)
- 12 DU CHATENIER, F.J. et J. DE NOBEL, Physica 28, 181 (1962)
- 13 KNEIP Jr, G.D., J.O. BETTERTON Jr, et J.O. SCARBROUGH,  
Phys. Rev. 130, 1687, (1963)
- 14 PHILLIPS, N.E. Phys. Rev. 134, A 385, (1964)
- 15 ISAACS, L.L., et T.B. MASSALKI, Phys. Rev. 138, A 134 (1965)
- 16 DIXON, M., F.E HOARE, T.M. MOLDEN, et D.E. MODDY  
Proc. Roy. Soc. Lond. A 285, 561 (1965)
- 17 MARTIN, D.L. Phys. Rev. 141, 576 (1966)
- 18 CLUNE, L.C. et B.A. GREENE Jr. Phys. Rev. 141, 576 (1966)
- 19 AHLERS, G. Rev. Sci. Inst. 37, 477 (1966)
- 20 RADEBAUGH, R. Communication privée



- 21 OSBORNE, D.W., H.E. FLOTOW, et F. SCHREINER, Rev  
Rev. Sci. Inst. 38, 159 (1967)
- 22 GMELIN, E et L. WEIL 32. Physikertagung Berlin (1967)
- 23 MARTIN, D.L. Rev. Sci. Inst. 38, 1738, (1967)
- 24 SOULETIE, J. Thèse Grenoble 1968
- 25 CAREAGA, J.A. Thèse Grenoble 1967
- 26 BETHOUX, O., J.A. CAREAGA, B. DREYFUS, K. GOBRECHT  
J. SOULETIE, R. TOURNIER, J.J. VEYSSIE, et L. WEIL  
LT 10 MOSCOU (1966)
- 27 JHOULOUZE, D. THESE Grenoble 1968
- 28 GOBRECHT, K.H., J.J. VEYSSIE, et L. WEIL, Ann. Acad. Sci.  
Fennicae, 210, 63 (1966)
- 29 GMELIN, E et K.H. GOBRECHT Z. angew. Physik 24, 21, (1967)
- 30 CHOUTEAU, G., R. FOURNEAUX, K. GOBRECHT et R. TOURNIER  
Phys. Rev. Lett. 20, 193 (1968)
- 31 THOLENCE, J.L. Thèse Grenoble 1968
- 32 DREYFUS, B., J. SOULETIE, J.L. THOLENCE et R. TOURNIER  
Int. Conf. on Magnetism - Boston 1967
- 33 SULLIVAN, P et G. SEIDEL - Ann. Acad. Sci. Fennicae  
210, 58 (1966)
- 34 ZAVARITSKY, N. Progress in Cryogenics 1, 207 (1959).



Vu,

Grenoble, le

Le Président de la thèse

Vu,

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Vu, et permis d'imprimer,

Le Recteur de l'Académie de Grenoble

