

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Giorgio FROSSATI

SUJET

OBTENTION D'ULTRABASSES TEMPERATURES EN REGIME CONTINU,
PAR DILUTION ^3He - ^4He CLASSIQUE.
APPLICATION AUX METHODES DE REFRIGERATION TRANSITOIRE.
THERMOMETRIE ET ETUDE DE QUELQUES SYSTEMES PHYSIQUES.

Soutenue le 20 Mars 1978 devant la commission d'Examen

Président	A. LACAZE
	J. FLOUQUET
	F. GAUTIER
Examineurs	W.J. HUISKAMP
	R. MAYNARD
	M. PAPOULAR
	D. THOULOZE
	E. VAROQUAUX

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

Monsieur Gabriel CAU : Président
Monsieur Pierre JULLIEN : Vice Président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT : DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM	AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	ARVIEU Robert	I.S.N
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BELORIZAY Elie	Physique
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
	BEZEZ Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Clinique gastro-entérologique
Mme	BONNIER Marie-Jeanne	Chimie générale
MM.	BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUTET DE MONTVEL Louis	Mathématiques Pures
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-rhino-laryngologique
	CHATEAU Robert	Clinique de neurologie
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTANTIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologie

MM.	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée (IUT I)
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
Mme	LAJZEROWICZ Janine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie Pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LE ROY Philippe	Mécanique (IUT I)
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOISEAUX Pierre	Sciences Nucléaires
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	MALINAS Yves	Clinique Obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Clinique Cardiologique
	MAZARE Yves	Clinique Médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICOUD Max	Clinique Maladies infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie Nucléaire
	NOZIERES Philippe	Spectrometrie Physique
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET Jean	Seméiologie Médicale (Neurologie)
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REVOL Michel	Urologie
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-Chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT I)
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale

MM. VAILLANT François
 VALENTIN Jacques
 VAUQUOIS Bernard
 Mme VERAINE Alice
 MM. VERAINE André
 VEYRET Paul
 VIGNAIS Pierre

Zoologie
 Physique Nucléaire
 Calcul électronique
 Pharmacie galénique
 Physique
 Géographie
 Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. CRABBE Pierre
 DEMBICKI Eugéniuz
 JOHNSON Thomas
 PENNEY Thomas

CERMO
 Mécanique
 Mathématiques appliquées
 Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle AGNIUS-DELORE Claudine
 ALARY Josette
 MM. AMBROISE-THOMAS Pierre
 ARMAND Gilbert
 BENZAKEN Claude
 BJAREZ Jean-Pierre
 BILLET Jean
 BOUCHET Yves
 BRUGEL Lucien
 BUISSON René
 BUTEL Jean
 COHEN ADDAD Pierre
 COLOMB Maurice
 CONTE René
 DELOBEL Claude
 DEPASSEL Roger
 FONTAINE Jean-Marc
 GAUTRON René
 GIDON Paul
 GLENAT René
 GROULADE Joseph
 HACQUES Gérard
 HOLLARD Daniel
 HUGONOT Robert
 IDELMAN Simon
 JOLY Jean-René
 JULLIEN Pierre
 Mme KAHANE Josette
 MM. LANCWIAK Sacha
 LUHN Gérard
 LUU DUC Cuong
 MAYNARD Roger
 Mme MINIER Colette
 MM. PELMONT Jean
 PERRIAUX Jean-Jacques
 PFISTER Jean-Claude
 Mlle PIERY Yvette

Physique pharmaceutique
 Chimie analytique
 Parasitologie
 Géographie
 Mathématiques appliquées
 Mécanique
 Géographie
 Anatomie
 Energétique (IUT I)
 Physique (IUT I)
 Orthopédie
 Spectrométrie physique
 Biochimie
 Physique (IUT I)
 M.I.A.G.
 Mécanique des fluides
 Mathématiques Pures
 Chimie
 Géologie et Minéralogie
 Chimie organique
 Biochimie médicale
 Calcul numérique
 Hématologie
 Hygiène et Médecine préventive
 Physiologie animale
 Mathématiques Pures
 Mathématiques Appliquées
 Physique
 Mathématiques Appliquées
 Physique (IUT I)
 Chimie organique
 Physique du solide
 Physique (IUT I)
 Biochimie
 Géologie et Minéralogie
 Physique du solide
 Physiologie animale

MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	ARMAND Yves	Chimie (IUT I)
	BACHELOT Yvan	Endocrinologie
	BARGE Michel	Neuro chirurgie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Hélène	Pharmacodynamie
MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B) (Personne étrangère habilitée à être directeur de thèse)
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHTAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRACSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FAURE Gilbert	Urologie
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GIDON Maurice	Géologie
	GROS Yves	Physique (IUT I)
	GUIGNIER Michel	Thérapeutique
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	JALBERT Pierre	Histologie
	JUNIEN-LAVILLAVROY Claude	O.R.L.
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	LE NOC Pierre	Bactériologie-virologie
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MALLION Jean-Michel	Médecine du travail

MM. MARECHAL Jean
 MARTIN-BOUYER Michel
 MICHOUILLER Jean
 NEGRE Robert
 NEMOZ Alain
 NOUGARET Marcel
 PARAMELLE Bernard
 PECCOUD François

PEFFEN René
 PERRIER Guy
 PHELIP Xavier
 RACHAIL Michel
 RACINET Claude
 RAMBAUD André
 RAMBAUD Pierre
 RAPHAEL Bernard
 Mme RENAUDET Jacqueline
 MM ROBERT Jean-Bernard
 ROMIER Guy

SCHAERER René
 SHOM Jean-Claude
 STOEGBNER Pierre
 VROUSOS Constantin

Mécanique (IUT I)
 Chimie (CUS)
 Physique (IUT I)
 Mécanique (IUT I)
 Thermodynamique
 Automatique (IUT I)
 Pneumologie
 Analyse (IUT B) (Personnalité étrangère
 habilitée à être directeur
 de thèse)
 Métallurgie (IUT I)
 Géophysique-Glaciologie
 Rhumatologie
 Médecine Interne
 Gynécologie et Obstétrique
 Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)
 Pédiatrie
 Stomatologie
 Bactériologie (Pharmacie)
 Chimie Physique
 Mathématiques (IUT B) (Personnalité étrangère
 habilité à être direc-
 teur de thèse)
 Cancérologie
 Chimie Générale
 Anatomie Pathologie
 Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. DEVINE Roderick
 HODGES Christopher

Spectro Physique
 Transition de Phases

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, NOVEMBRE 1976

Yassu Dulce, cette thèse je la dédie à
toi, pour les dix ans de bonheur que nous avons
déjà partagé. Ta compagnie, ta compréhension et
ton encouragement dans les moments difficiles
ont fait de mon travail un plaisir continu.
C'est très certainement à cause de ça que je ne
sais pas encore skier...

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Lacaze pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse, ainsi que Messieurs les Professeurs Gautier, Huiskamp et Maynard, et Messieurs Flouquet, Papoular, Thoulouze et Varoquaux qui ont bien voulu participer à ce jury.

J'ai fait mes premiers pas dans la recherche aux basses températures grâce à Nei F. de Oliveira, Carlos Quadros, Luis Guimarães Ferreira et Gianoro A. Piccini du Laboratoire des Solides de l'Université de S. Paulo. Je les en remercie vivement.

Le travail exposé dans ce mémoire a été effectué au Centre de Recherche sur les Très Basses Températures, dirigé par Monsieur le Professeur Lacaze. Monsieur le Professeur Dreyfus, directeur du laboratoire à l'époque de mon arrivée, a bien voulu m'accueillir dans son équipe. Qu'ils soient convaincus de ma très profonde gratitude.

Si j'ai choisi le C.R.T.B.T., c'est grâce à Gérard Kuhn. Son aide et son amitié ont été très importantes pour moi et je l'en remercie beaucoup.

Je tiens à remercier tout particulièrement Daniel Thoulouze qui a bien voulu accepter d'orienter ma thèse et sa tâche ne fut pas des plus faciles car la plupart des sujets traités dans ce mémoire étaient aussi nouveaux pour lui que pour moi. Son sens critique très aigu, son enthousiasme à toute épreuve et son amitié m'ont été d'une très grande valeur.

Je remercie beaucoup Monsieur Tournier, Directeur de Recherches au C.N.R.S., pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour les expériences concernant les alliages dilués qu'il a suggérées. Sa compétence et son dynamisme ont été pour moi un exemple.

J'ai eu le plaisir de travailler avec P. Costa Ribeiro, Y. Laumond, L. del Castillo, J.M. Mignot, J.L. Tholence, B. Waksman, J. Gilchrist, G. Schumacher, B. Hebral et H. Godfrin. Que tous trouvent ici l'expression de mon amical témoignage.

J'ai beaucoup profité de la collaboration avec Monsieur le Professeur W.G. Clark et Messieurs G. Pickett et M. Chapellier. J'espère que cela durera longtemps. Chapellier a aussi bien voulu lire et critiquer le manuscrit de cette thèse. Travailler avec eux a été et est très stimulant et une source continue d'enrichissement. Ma reconnaissance leur est acquise.

Je n'aurais garde d'oublier l'ensemble des ingénieurs et techniciens du laboratoire grâce auxquels la réalisation des expériences a été possible. Le service de Cryogénie m'a efficacement assuré l'hélium indispensable (et j'en ai passé beaucoup) ainsi que la réalisation de différents montages. Le service d'Electronique a eu avec moi une patience sans limite.

Je tiens à remercier tout particulièrement Messieurs Bethoux, Bret, Di Chiaro, Faure, Ferrari, Gianèse, Jurek, Lemeland, Perli, Robert et Vallier qui m'ont fait bénéficier de leur compétence à un degré bien supérieur à celui exigé par la conscience professionnelle, toujours avec le sourire et l'amitié. Ce n'est pas croyable comme cela peut être important dans la vie de tous les jours.

La frappe des publications a été assurée avec beaucoup d'efficacité par D. Devillers, V. Fauvel, A. Mazet et F. Mahieux, tandis que Vassu Dulce a eu le plaisir de déchiffrer le manuscrit de la thèse.

Finalement, Madame Trévisson a réussi à imprimer cette thèse dans des conditions qui auraient détruit le système nerveux de quiconque d'autre. Je ne me suis pourtant pas fait jeter dehors, bien au contraire. Je lui suis très reconnaissant.

Cette thèse a pu être réalisée en partie grâce au soutien financier du "Conselho Nacional de Pesquisas" du Brésil et de l'Université de Campinas.

TABLE DES MATIERES

I - <u>INTRODUCTION</u>	9
II- <u>METHODES D'OBTENTION D'ULTRABASSES TEMPERATURES</u>	
A - <u>Réfrigération par dilution $^3\text{He}-^4\text{He}$</u>	
a- Introduction	15
b- Principe de la réfrigération à dilution.....	16
c- Thermodynamique du processus de dilution.....	20
d.1- Echangeur de chaleur parfait.....	37
d.2- Entrées de chaleur.....	41
d.3- Calcul des échangeurs continus.....	44
d.4- Calcul de la taille des canaux.....	53
d.5- Obtention de forts débits.....	57
d.6- Détails techniques.....	63
e- Conclusion.....	73
Références.....	75.i
-Improved heat exchange in dilution refrigerators by use of continuous plastic heat exchangers.....	76
-A milikelvin dilution refrigerator with plastic exchangers.....	82
-A double ^3He and ^4He circulating dilution refri- gerator.....	85
-A dilution refrigerator with sintered silver powder heat exchangers for use in the millikelvin range.....	89
B - <u>La compression adiabatique de ^3He liquide - Effet Pomeranchuk</u>	93
a- Principe de la réfrigération par effet Pome- ranchuk.....	94
b- Thermodynamique du processus.....	99
c- Une cellule Pomeranchuk en matière plastique	
c.1- Calcul.....	114
c.2- Réalisation.....	125

d- Résultats.....	129
Références.....	135

C - Désaimantation de moments paramagnétiques

a- Désaimantation électronique.....	139
b- Désaimantation nucléaire.....	144
c- Construction d'un étage à désaimantation nu- cléaire du cuivre	
c.1 - Considérations générales.....	151
c.2 - Détails techniques.....	161
Références	168

III - THERMOMETRIE

a- <u>Introduction</u>	172
b- <u>Thermomètres utilisant le paramagnétisme électro- nique</u>	
b.1 - Nitrate de Cerium Magnesium.....	173
b.2 - Susceptibilité statique de Au- ¹⁷⁴ Yb.....	181
c- <u>Thermomètres à résistance</u>	
c.1 - Résistance au Carbone.....	188
-Exemple de thermometrie par orientation nucléaire Etalonnage d'une résistance au carbone entre 30mK et 5 mK.....	191
c.2 - Résistances de Silicium.....	197
-Ion implanted Silicon thermometers for very low temperatures	206
-Conduction at low temperatures in ion implanted Silicon.....	210
d- <u>Thermometrie par RMN du platine</u>	213
e- <u>Thermomètres capacitifs</u>	243

-Anomalous dielectric susceptibility of glasses at ultralow temperatures and its use as a thermometer.	247
f - <u>Thermometrie par la courbe de fusion de ^3He - utilisation d'une cellule Pomeranchuk miniature</u> -Miniature plastic Pomeranchuk cells.....	251
Références.....	254
IV - <u>APPLICATION A QUELQUES SYSTEMES PHYSIQUES</u>	257
- <u>Application aux alliages dilués AuFe, AuTiFe, AuYb</u> ...	258
a- Etude du système <u>AuFe</u>	259
b- Etude du système <u>AuTiFe</u>	263
c- Etude du système <u>AuYb</u>	264
Références	267
-Magnetism of pairs in very dilute <u>AuFe</u> alloys	269
-Residual magnetism of Fe pairs in very dilute <u>AuFe</u> alloys.....	273
-Hyperfine effects in the susceptibility of <u>AuYb</u> : Electronuclear singlet ground state in ^{171}Yb	278
-Observation of an electronuclear singlet ground-state in Au^{171}Yb	284
- <u>Mesure de la constante diélectrique de quelques isolants</u>	286
-Anomalous dielectric properties of glasses at very low temperatures.....	291
-Dipolar tunnel states in oxidised polyethylene.....	303
-Spectrum of low-energy dipolar states in hydrated vitreous silica.....	308
V - <u>CONCLUSION</u>	313

VI - APPENDICE315

- Obtaining ultralow temperatures by dilution of ^3He into ^4He
- NMR measurements on liquid ^3He confined in alumina and platinum powders and Grafoil

INTRODUCTION

Un des problèmes de cette thèse aura été de lui trouver un nom car elle est faite de plusieurs morceaux en première approximation peu reliés entre eux si ce n'est par le millikevin.

Dans un contexte moins formel nous aurions aimé appeler cette thèse "La recherche à ultrabasses températures c'est riche et amusant".

Dans le domaine de l'obtention d'ultrabasses températures nous avons contribué en perfectionnant les appareils à dilution $^3\text{He}-^4\text{He}$ avec l'obtention des plus basses températures jamais atteintes en régime continu, soit 2.0 mK.

Le fait de descendre en continu bien au dessous de 10 mK nous a permis de montrer l'existence du magnétisme de paires dans les alliages dilués AuFe, avec J.L.Tholence. Avec J.M.Mignot nous avons mis en évidence un couplage hyperfin dans l'alliage AuYb^{171} menant à la compensation totale du magnétisme électronique par le magnétisme nucléaire.

L'étude de la constante diélectrique de verres et polymères s'est aussi révélé très fructueuse avec la mise en évidence d'un minimum de celle ci suivie d'une remontée allant jusqu'aux plus basses températures ($T \sim 0.5\text{mK}$), accompagnée d'effets non linéaires du champ électrique alternatif utilisé pour les mesures. L'intérêt physique de ces systèmes en comparaison avec les verres de spin magnétiques nous paraît évident. Il est aussi certain qu'on pour-

ra se servir de la remontée de ϵ comme thermomètre sous champ magnétique peut-être même en dessous de 1 mK.

Un autre système physique passionnant est celui de ^3He solide ou liquide. Nous avons commencé avec H. Godfrin l'étude par RMN des temps de relaxation et de susceptibilité de ^3He liquide adsorbé sur différents substrats en vue de mieux comprendre, entre autres choses, le couplage magnétique entre ^3He et certains solides. Quelques expériences étant juste terminées à l'heure actuelle nous avons inclu en appendice (I) un article préliminaire qui sera présenté à LT 15.

Afin de contribuer dans un proche avenir à l'étude des propriétés magnétiques et thermiques de ^3He solide nous avons construit une cellule Pomeranchuk entièrement en matière plastique permettant de faire des mesures de susceptibilité par RMN de l'ensemble solide-liquide contenu dans la cellule. Nous pensons pouvoir ainsi former une quantité bien définie de solide à une température assez uniforme, surtout en la refroidissant à des températures proches de la température de Néel de ^3He solide (1.1 mK). Cette cellule a pu être aussi utilisée comme thermomètre à travers la courbe de fusion de ^3He et les transitions A B' et C.

Il serait aussi intéressant d'étudier l'Helium trois solide en dessous de la température d'ordre dans la région où on s'attend à qu'il devienne antiferromagnétique. Il est important d'examiner l'effet du champ magnétique, en mesurant l'entropie ou la susceptibilité à $T < 1$ mK. D'autre part nous avons entrepris avec M. Chapellier, l'étude d'un mélange ^3He (à 6.4%) dans ^4He , obtenu par injection, à travers une superfuite, de ^4He superfluide, dans ^3He pré-refroidi le plus bas possible. Lors d'une expérience préliminaire (que nous ne décrivons pas dans cette thèse) nous

avons pu montrer que l'on peut au moins produire un mélange de ^3He dilué dans ^4He , à la même température où se trouvait ^3He pur. Il devrait être possible d'obtenir du refroidissement, par dilution, et éventuellement d'observer un mélange de deux superfluides. Ces deux points (^3He solide et mélange de deux superfluides) nous ont amené à construire un étage à désaimantation nucléaire du cuivre afin d'obtenir des températures inférieures à 1 mK. Nous avons déjà pu préréfrigéroidir 7 moles de cuivre sous 8 T à 7.5 mK avec une réduction d'entropie de 12% en utilisant notre réfrigérateur à dilution, soit deux à trois fois plus que ce qui est obtenu actuellement. La température minimale obtenue lors d'un premier essai a été un peu inférieure à 0.5 mK. Nous avons pu mesurer la susceptibilité diélectrique d'une feuille de plastique polyimide (voir chapitre III, e), montrant ainsi qu'il est parfaitement possible d'étudier des isolants dans la gamme du microkelvin, les temps de mise en équilibre étant suffisamment courts au moins pour l'échantillon étudié.

Nous ne donnerons pas d'autres résultats excepté quelques commentaires que l'on trouvera dans le premier article en appendice car il ne s'agit là que de mesures préliminaires.

METHODES D'OBTENTION D'ULTRA BASSES TEMPERATURES

A-REFRIGERATION PAR DILUTION $^3\text{He}-^4\text{He}$

a - Introduction

Un des problèmes majeurs dans la recherche aux très basses températures est de refroidir l'échantillon et d'y rester suffisamment longtemps pour faire les mesures qui nous intéressent. A quelques millikelvins, les puissances pouvant être transférées de l'échantillon à la source froide se chiffrent en nanowatts; suivant les échantillons, il faut attendre des heures ou des jours pour faire un point de mesure, la durée des expériences allant souvent jusqu'à plusieurs mois.

La seule méthode permettant d'obtenir des températures de cet ordre en régime continu est la dilution de ^3He dans ^4He , méthode suggérée pour la première fois par London en 1951 (ref. 1) et, dans une version améliorée par London, Clarke et Mendoza (1962) (ref. 2).

Après quelques perfectionnements décrits dans ce mémoire les températures minimales utilisables sont passées de 10-20 mK à 2-3 mK en régime continu. Avec des températures initiales de cet ordre il est aussi possible d'améliorer les performances des méthodes dites "en un coup" comme la désaimantation nucléaire et l'effet Pomeranchuk que nous examinerons plus loin.

b - Principe de la réfrigération à dilution

Un mélange de ^3He et de ^4He liquide forme une seule phase à toutes concentrations pour $T > 0.87^\circ\text{K}$. Si l'on réduit la température on observe que pour certaines concentrations, il y a une séparation du mélange en deux phases, (Walters et Fairbank 1956) (ref. 3); l'une concentrée en ^3He , plus légère, va flotter sur l'autre, riche en ^4He , suivant la courbe de la fig. 1, où

$$x = \frac{n_3}{n_3 + n_4}$$

est la concentration relative en atomes de ^3He .

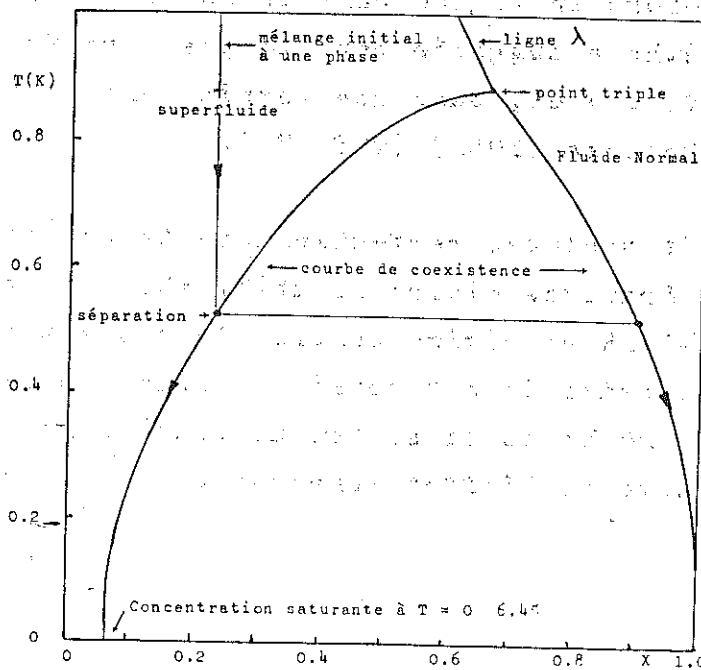


Fig. 1

Diagramme de phase des mélanges ^3He - ^4He à la pression de saturation.

La concentration d'atomes de ^4He dans la phase riche décroît suivant l'expression (Laheurte et Keyston 1971) (ref. 4)

$$X_4 = 0.85 T^{\frac{3}{2}} \exp. \left(\frac{-0.56}{T} \right)$$

La concentration X_3 dans la phase diluée tend par contre à une valeur constante à $T = 0$ (Edwards, Ifft et Sarwinski 1967) (ref. 5); (Ghozlan et Varoquaux 1975) (ref. 6)

$$X_3 = 0.0648 (1 + 8.4 T^2 + 9.4 T^3)$$

Cette concentration limite finie fait tout l'intérêt de la méthode de dilution. En fait, si le refroidissement par dilution $^3\text{He}-^4\text{He}$ ressemble à une évaporation, on se trouve, par contre, en présence d'un gaz qui, en contact avec son liquide, a une pression finie (pression osmotique) même à $T = 0$. Si l'on essaye de réduire la concentration de ce gaz en pompant $\dot{n}_3$ moles/sec. par un moyen approprié, $\dot{n}_3$ moles/sec. de ^3He passeront de la phase liquide à la phase "gazeuse" pour rétablir la concentration d'équilibre, avec une absorption de chaleur $\Delta Q = T\Delta S$ équivalente à la chaleur latente de vaporisation d'un liquide ordinaire, mais variant ici comme le carré de la température.

Si cette vaporisation est adiabatique, l'ensemble des deux phases se refroidira. L'enthalpie de la phase diluée étant plus grande, celle-ci peut être utilisée pour prérefroidir avec des échangeurs de chaleur ^3He pur qui est reinjecté dans le récipient contenant la séparation de phases (boîte à mélange) de manière à rendre le processus continu.

Dans ce cas, la température minimale atteinte dépend essentiellement des entrées de chaleur et de l'efficacité des échangeurs.

La fig. 2 montre le diagramme d'un appareil à dilution stylisé constitué d'une boîte A, avec ^4He pompé à $T \approx 1.3-1.5 \text{ K}$, d'une boîte à mélange B, d'un système d'échangeurs C et d'un bouilleur D (évaporateur).

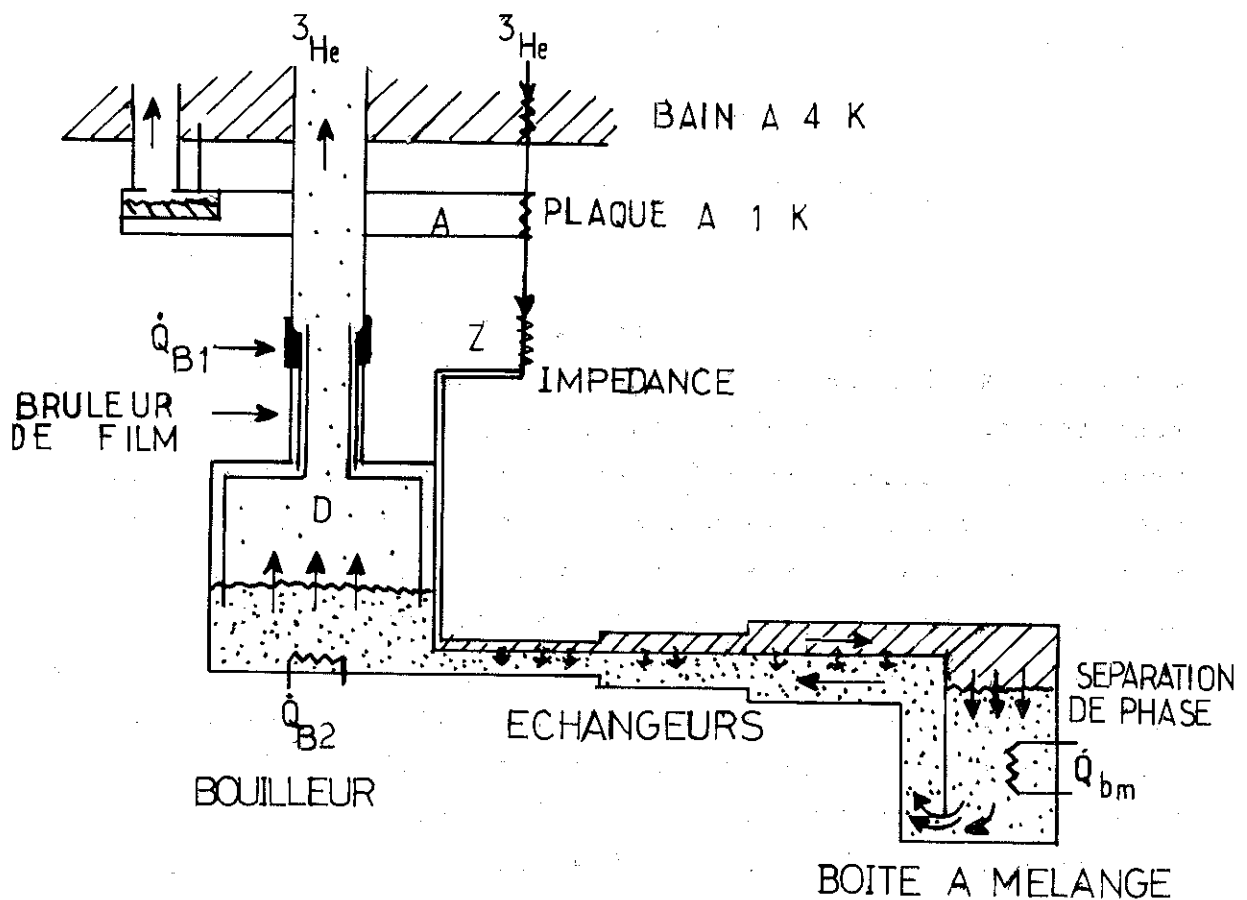


Fig. 2

Diagramme d'un appareil à dilution

Le circuit est rempli avec un mélange de ^3He et de ^4He qui est prérefroidi à 4 K et condensé au niveau de la boîte à 1 K. Les quantités de ^3He et de ^4He sont calculées de façon à ce qu'en équilibre à basse température ^3He puisse remplir tout un côté (que l'on appelle simplement "côté concentré"), jusqu'à ce que la séparation de phase soit dans la boîte à mélange, et que ^4He plus ^3He dilué puissent remplir le reste du circuit jusqu'à un niveau convenable du bouilleur. Au début on a donc un mélange uniforme à une seule phase, à 1.3- 1.5 K. On réduit alors la pression au niveau du bouilleur, qui se refroidit, provoquant la séparation de phase. La phase riche en ^3He qui va se trouver au dessus de la phase diluée est rapidement pompée et reinjectée du côté concentré, ce qui laisse entre la boîte à mélange et le bouilleur la phase pauvre en ^3He . La pression partielle de ^4He étant beaucoup plus faible à $T < 0.7$ K, que celle de ^3He on continue à pomper presque seulement de ^3He jusqu'à environ $T \approx 0.3$ K, quand P_3 devient aussi trop faible et le débit tend vers zéro. On chauffe alors le bouilleur de façon à maintenir une température suffisante pour avoir un fort débit, donc une forte puissance, compatible avec une concentration de ^4He de quelque %. Le processus de dilution peut alors continuer, la température de la boîte à mélange descendant jusqu'à ce que les entrées de chaleur équilibrent la puissance frigorifique.

Le cycle que nous venons de décrire est appelé cycle classique; c'est l'Helium trois qui circule qu moyen de pompes situées à la température ambiante. Il est aussi possible de faire circuler l'Helium quatre ou les deux fluides au même temps (cycle mixte). Nous ne commenterons sur ces cycles moins "classiques" que très brièvement dans l'article inclus en appendice. Un examen détaillé du cycle mixte et des récentes techniques de boîtes à mélange multiples a fait l'objet de la thèse de G.Schumacher.

c- Thermodynamique du processus de dilution

Il y a maintenant un très grand nombre de publications concernant le processus de dilution ^3He - ^4He (Radebaugh, 1967)(ref.7), (Wheatley, Vilches et Abel, 1968)(ref. 8), Neganov, 1968) (ref. 9), (Radebaugh et Siegwarth, 1970 et 1971) (ref. 10 et 11), (Varoquaux, 1971) (ref. 12), (Ebner et Edwards, 1971) (ref. 13) , (Lounasmaa, 1974) (ref. 14), (Betts, 1976) (ref. 15). Nous rappellerons très rapidement quelques points essentiels afin de mieux comprendre la suite de ce mémoire.

c.1- ^4He

Dans la région de températures qui nous intéressent ($T \ll 0.5 \text{ K}$) ^4He , qui est un liquide superfluide décrit par la statistique de Bose-Einstein, se trouve pratiquement dans son état fondamental, la densité d'excitations, phonons et rotons, qui détermine sa chaleur spécifique décroissant comme T^3 . Dans un mélange dilué de ^3He dans ^4He celui-ci se comporte essentiellement comme un "vide", c'est à dire, il est thermiquement et hydrodynamiquement inerte. Son déplacement macroscopique à des vitesses inférieures à la vitesse critique ne doit pas affecter ^3He .

c.2- ^3He

L'Helium trois, isotope de ^4He porte un spin nucléaire $\frac{1}{2}$ et est régi par la statistique de Fermi-Dirac. A $T = 0$ en raison du principe d'exclusion, tous les états en dessous du niveau de Fermi sont occupés, chacun par deux

atomes dont les spins sont antiparallèles. Si on considère le gaz de fermions, avec des particules sans interaction, l'énergie de Fermi correspondant au dernier état quantique occupé à $T = 0$ est donnée par

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (1)$$

où N est le nombre de fermions et V le volume qu'ils occupent.

On peut montrer que l'énergie de chaque particule est en moyenne

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{5} \epsilon_F \quad (2)$$

ce qui donne pour l'énergie totale du gaz de Fermi à $T = 0$

$$\epsilon_T = N \bar{\epsilon} = \frac{3}{5} N \epsilon_F \quad (3)$$

On définit la température de Fermi, l'équivalent thermique de l'énergie du gaz

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k} \quad (4)$$

Si les particules n'ont pas d'interaction entre elles on peut calculer la température de Fermi du gaz en substituant en (1) et (4) la masse nue de la particule et la densité

On obtient pour un gaz d'électrons dans un métal comme le cuivre ou l'argent, $T_F \sim 8 \times 10^4 \text{ K}$ et pour ^3He liquide, 5 K.

Cette température, appelée aussi température de dégénérescence, n'a évidemment rien à voir avec la température thermodynamique du gaz, toutefois elle donne une idée de l'énergie d'agitation thermique qu'il faudrait fournir à un gaz de N bosons dans l'état fondamental pour que sa température monte à T_F . A $T \neq 0$ les seuls fermions capables de répondre thermiquement seront ceux dont l'énergie sera comprise dans un intervalle kT de T_F . On s'attendra alors à des propriétés thermodynamiques d'équilibre caractéristiques des systèmes de Fermi, mettant en évidence le caractère quantique. Condition d'être à des températures bien inférieures à T_F , dans la région dégénérée (si $T \gg T_F$, le système deviendra un gaz classique régi par la statistique de Boltzmann). Ainsi par exemple, la chaleur spécifique sera proportionnelle à T au lieu d'être indépendante de la température. La susceptibilité magnétique nucléaire, qui dans un gaz de Boltzmann suit une loi de Curie, en $\frac{1}{T}$, deviendra indépendante de la température dans la zone dégénérée (susceptibilité de Pauli) etc..

Rappelons brièvement les propriétés d'équilibre d'un gaz de Fermi sans interactions. (J.Wilks, 1967), (ref. 15), (D.Pines et P.Nozières, 1966) (ref. 16), (A.Ron, 1975) (ref. 17), (D.S.Betts, 1971) (ref. 18).

Pour un système de N fermions de spin $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ et moment $\vec{P}$, la probabilité qu'une particule ait une énergie ϵ est donnée par la distribution de Fermi-Dirac

$$n^{\sigma}(\epsilon) = \frac{1}{1 + \exp\{(\epsilon - \mu)/kT\}} \quad (5)$$

où μ est une constante ajustable en fonction du nombre de particules, appelé potentiel chimique.

Pour $T \rightarrow 0$ $n^0(\epsilon)$ passe de 1 à zero à $\mu = \mu_0$ positif. Dans ce cas $\epsilon = \epsilon_F$ et de (1)

$$\mu_0 = \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (6)$$

V étant le volume occupé par les N fermions.

Dans l'espace des moments on définit la "sphère de Fermi" comme étant la sphère de rayon $p_F = \sqrt{2m\epsilon_F}$. Cette sphère contient donc tous les états quantiques occupés à $T = 0$, le potentiel chimique μ_0 étant l'énergie de la particule à la surface de la sphère.

A $T > 0$ le potentiel chimique est obtenu à partir de la densité de particules $\frac{N}{V}$ en intégrant

$$\frac{N}{V} = \frac{\sqrt{2m}^3}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon}{\exp(\epsilon - \mu)/kT} \quad (7)$$

ce qui donne

$$\mu = \mu_0 \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + O(T^4) \right\} \quad (8)$$

où μ_0 est le potentiel chimique à $T = 0$ donnée par (6)

Etant donné, comme nous avons dit auparavant, que les propriétés thermiques du gaz de Fermi dégénéré sont données par les particules dont l'énergie est contenue dans l'intervalle kT de ϵ_F , il est convenable de travailler avec la densité d'états, (le nombre d'états par unité d'énergie)

au niveau de Fermi,

$$\left(\frac{d\tau}{d\epsilon}\right)_0 = -\frac{m}{\pi\hbar^2} \left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{\frac{1}{3}} = \frac{m}{\pi^2\hbar^2} p_F \quad (9)$$

Chaleur Spécifique

On obtient la chaleur spécifique par différentiation de l'énergie interne du système, et à $T \ll T_F$

$$C_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_N = \frac{1}{3} \pi^2 k^2 \left(\frac{d\tau}{d\epsilon}\right)_0 T = \frac{\pi m k^2}{3\hbar^2} \left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{\frac{1}{3}} T \quad (10)$$

$$C_V = \gamma T$$

Propriétés de transport

On considère comme propriétés de transport, non seulement la viscosité et la conduction thermique, mais aussi, la diffusion de spins.

De la théorie cinétique des gaz on sait que le facteur limitant le transport d'énergie, de moment ou de particules, est la collision entre atomes.

La vitesse moyenne des atomes est $\bar{v} = \frac{\lambda}{\tau}$ où λ est le libre parcours moyen et τ le temps moyen entre collisions.

On a pour la viscosité, la conduction thermique et la diffusion de spin respectivement

$$K = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \tau c^2 C$$

$$\eta = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \tau c$$

$$D = \frac{1}{3} \tau c^2$$

où c est la vitesse du son dans le gaz et C la chaleur spécifique.

Sous l'effet d'une collision deux particules d'énergie ϵ_1 et ϵ_2 avant collision auront respectivement ϵ_3 et ϵ_4 après, de sorte que $\epsilon_1 + \epsilon_2 = \epsilon_3 + \epsilon_4$.

ϵ_3 et ϵ_4 doivent être des niveaux vides avant la collision et seront situés dans l'intervalle kT . La probabilité de trouver deux niveaux vides dans l'intervalle kT est $(kT)^2$. Le nombre de collision étant proportionnel à la probabilité de trouver des niveaux vides on déduit que

$$\tau \propto \frac{1}{T^2}$$

on a alors

$$\eta \propto \frac{1}{T^2}$$

$$K \propto \frac{1}{T^2}$$

Les dépendances en température à $T \ll T_F$ sont assez bien vérifiées expérimentalement, soit pour ^3He liquide pur, soit pour ^3He dilué dans ^4He , toutefois les coefficients déduits sont assez différents de la réalité.

En particulier pour la chaleur spécifique, l'expérience donne une valeur trois fois plus grande que la valeur prévue par le modèle du gaz de Fermi, soit $3RT$ au lieu de RT . La raison des écarts est due aux fortes interactions entre atomes. On est donc conduit à étudier un liquide de

Fermi plutôt qu'un gaz.

Une théorie pour les liquides de Fermi basée sur le modèle du gaz de Fermi a été proposée par Landau en 1956 (ref. 19, 20 et 21) et revue par Abrikosov et Khalatnikov en 1959 (ref. 22). Pines et Nozières (ref. 16) donnent une interprétation très claire de la théorie de Landau, Wilks (ref. 62) présente une version condensée de cette théorie. Il faudrait se référer à ces travaux ainsi que à la ref.17 (A.Ron) pour bien comprendre le modèle. Pour une vision générale des propriétés expérimentales de ^3He liquide, normal ou superfluide, on peut consulter l'article de Wheatley (ref. 23).

Pour ^3He dilué dans ^4He la théorie de Landau des liquides de Fermi se simplifie à très basse température car le système peut être traité en termes d'excitations élémentaires avec peu d'interaction entre elles. Il y a trois types d'excitations: les phonons et rotons de ^4He qui peuvent être négligés aux températures qui nous intéressent, et les excitations de quasiparticules de ^3He . Le modèle de Landau et Pomeranchuk (1948)(ref.24) permet de déterminer avec une précision assez bonne les propriétés des mélanges dilués de ^3He dans ^4He (x $\approx 10\%$) à condition de connaître quelques paramètres déterminés expérimentalement. Selon ce modèle, un atome de ^3He additionné à de ^4He superfluide devrait se comporter comme une impureté avec un spectre d'énergie égal à celui d'un gaz idéal .

$$E = E_0 + \frac{p^2}{2m_3^*}$$

où E_0 est l'énergie de liaison de l'atome de ^3He avec le bain de ^4He , p étant le moment et m_3^* la masse effective de la quasiparticule de ^3He . Il est toutefois nécessaire de faire varier légèrement m_3^* au fur et à mesure que l'on aug-

mente la quantité d'atomes de ^3He à cause des interactions $^3\text{He}-^3\text{He}$. Les atomes de ^3He pourront alors être considérés comme des quasiparticules avec des interactions faibles entre elles mais sans interaction avec ^4He qui se comportera comme un "vide". La pression de ce gaz sera sa pression osmotique Π dans ^4He superfluide.

Les interactions entre quasiparticules ^3He ont été prises en compte par Bardeen, Baym et Pines qui ont introduit un potentiel d'interaction phénoménologique (ref. 25 et 26). Une description très complète des propriétés osmotiques et magnétiques des mélanges a été terminée récemment par Ghoslan et Varoquaux (ref. 27) qui donnent aussi une revue des théories existantes à ce moment aussi bien qu'une liste de références très complète. Les propriétés de transport ont été examinées par Ebner et Edwards (ref. 13) et plus récemment par Baym et Pethick (ref. 28).

Les figs. 3 et 4 montrent des mesures de chaleur spécifique faites sur deux mélanges, un à 5% de ^3He dans ^4He et l'autre à 1.3% par A.C. Anderson et al (ref. 29 et 30) et à plusieurs concentrations par Edwards et al (ref. 31). La fig. 4 a été empruntée de la thèse de Varoquaux (ref. 12).

Les masses effectives obtenues à partir de l'expression de la chaleur spécifique pour le gaz de Fermi avec les densités convenables donne

$$\frac{m^*}{m} = 2.38 \text{ pour } 1.3\%$$

$$\frac{m^*}{m} = 2.46 \text{ pour } 5\%$$

La température de Fermi des mélanges est donnée approximativement par $T_F = 2.38 \times 10^3$ Kelvin pour X proche

6%. On a donc

$$T_F = 0.33 \text{ K pour } X = 5\%$$

$$T_F = 0.14 \text{ K pour } X = 1.3\%$$

On voit que le gaz de quasiparticules est bien dégénéré en dessous de 40mK pour $X=5\%$ et 15mK pour $X=1.3\%$ soit quand $T \lesssim \frac{T_F}{10}$.

La pression osmotique d'un gaz de fermions dégénéré peut être obtenue à partir de l'expression

$$\Pi V = \frac{2}{3}U = \frac{2}{5}XRT_F \left\{ 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right\}$$

A $T = 0$ la pression osmotique variera comme $X^{\frac{5}{3}}$ car $T_F \propto X^{\frac{2}{3}}$.

Les résultats expérimentaux diffèrent assez des valeurs prévues par le modèle du gaz parfait à cause des interactions entre quasiparticules.

La fig.5 montre la variation de la pression osmotique saturante (sur la courbe de séparation de phase) en fonction de la concentration de ^3He , extrapolée à $T = 0$ mesurée par Ghazlan et al (ref. 32), par London et al (ref. 33) et par Landau et al (ref. 34) ainsi que la courbe obtenue à partir du modèle du gaz idéal. L'écart est considérable aux plus fortes concentrations. On remarquera la forte valeur de la pression, de l'ordre de 20 mbar à $X=6\%$.

La fig.6 (extraite de la ref.12 tout comme la fig. 5) montre la dépendance en T^2 de la pression osmotique (saturante). Les cercles et les croix sont des points de la

ref.33, les triangles correspondent à la ref.32. Les courbes pleines correspondent à des calculs théoriques de Varoquaux (ref. 35) et la courbe pointille aux calculs de Radebaugh (ref. 10) montrés aussi sur la fig.7.

La pression osmotique saturante peut être représentée par l'expression (ref. 27)

$$\pi_s = 22.4 + 10^3 T^2 - 1.2 \times 10^3 T^4 \text{ mbar.}$$

Quelques mesures de conduction thermique de 3 mélanges dilués à basses températures sont montrées sur la fig. 8 par Abel et al (ref. 36), et sur la fig. 9 celles à plus basses températures, dans la zone dégénérée, par Abel et al (ref. 37). On remarquera la pente en T^{-1} prévue par le modèle du gaz de Fermi dont nous avons parlé auparavant.

La fig. 10 montre les résultats de Rosebaum et al (ref. 38) sur des mélanges bien plus dilués, à des concentrations de 0.011%, 0.15% et 1.3%.

Des mesures de viscosité pour ^3He pur par Betts et al (ref. 39) comparées à celles obtenues par trois autres groupes (voir références dans l'article de Betts et al, ref. 39) sont montrées sur la fig. 11 et pour de mélanges dilués, par Kuenhold et al (ref. 40) sur la fig. 12. La dépendance en T^{-2} aux plus basses températures est assez bien confirmée expérimentalement.

Des grandeurs utiles pour le calcul d'un appareil à dilution (dans la limite $T \ll T_F$) dans le tableau suivant

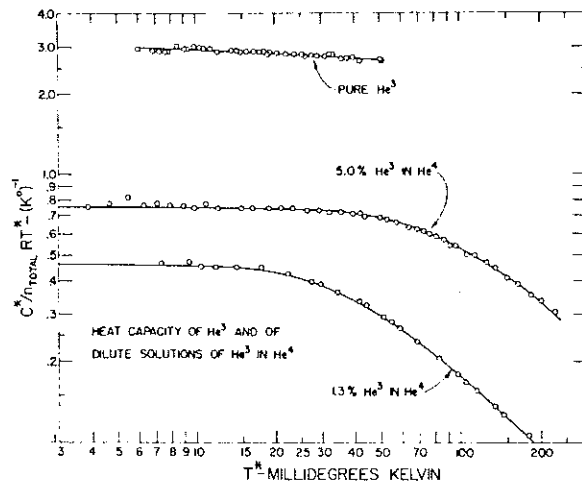


Fig. 3- Capacité thermique de ³He pur et de deux melanges (ref. 29 et 30)

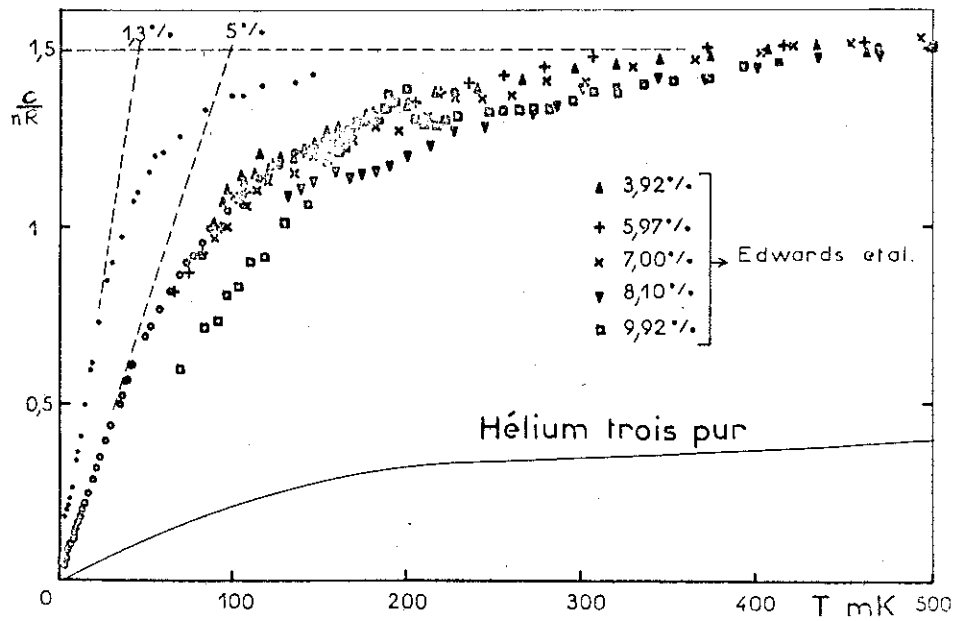


Fig.4 - Capacité thermique de melanges à différentes conditions (ref. 31)

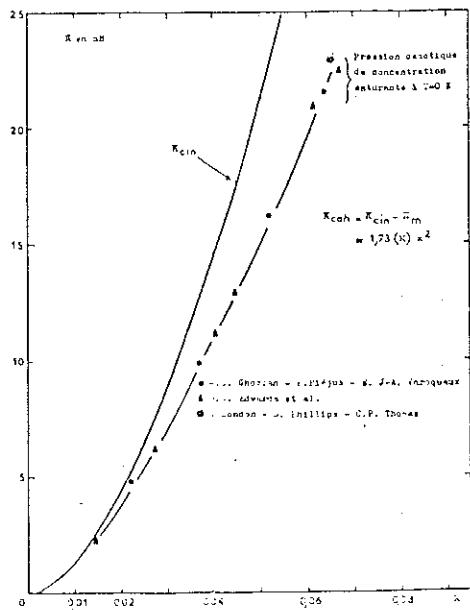


Fig. 5- Pression osmotique saturante en fonction de la concentration de ^3He (ref. 32, 33, 34)

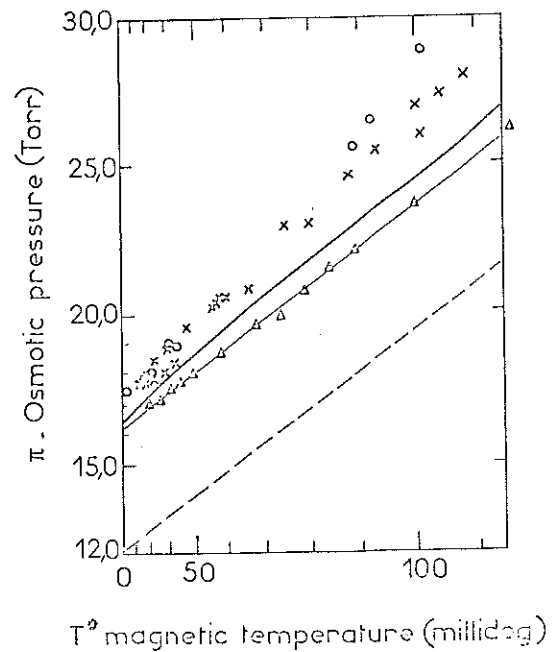


Fig. 6 Pression osmotique saturante en fonction de T (ref. 12, 32, 33)

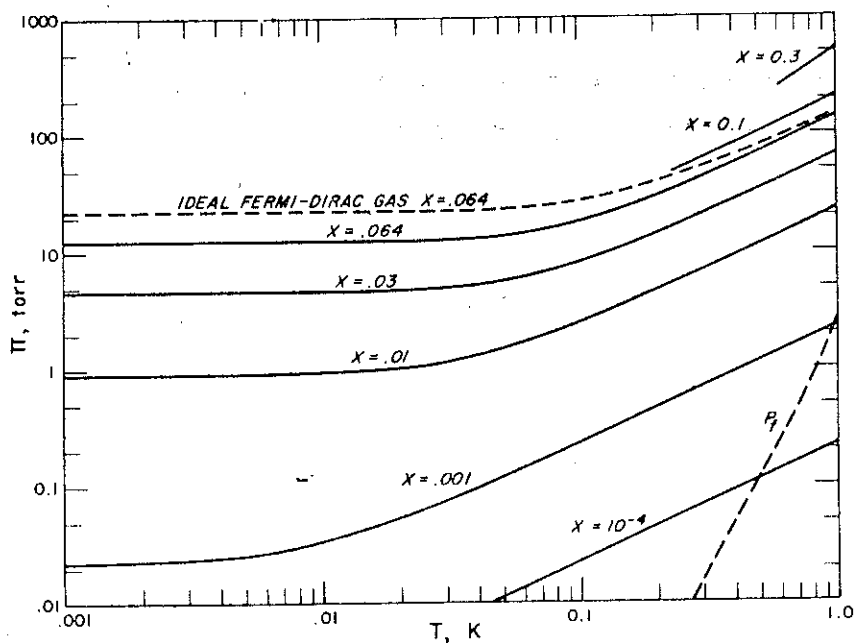


Fig. 7 Pression Osmotique

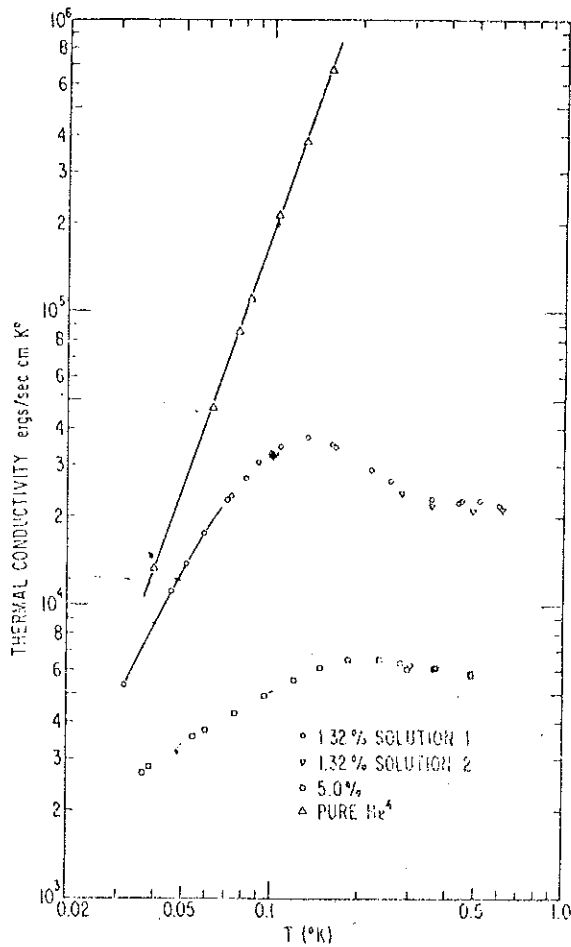


Fig. 8 Conduction Thermique de 3 melanges dilués et de ^3He pur (ref. 36)

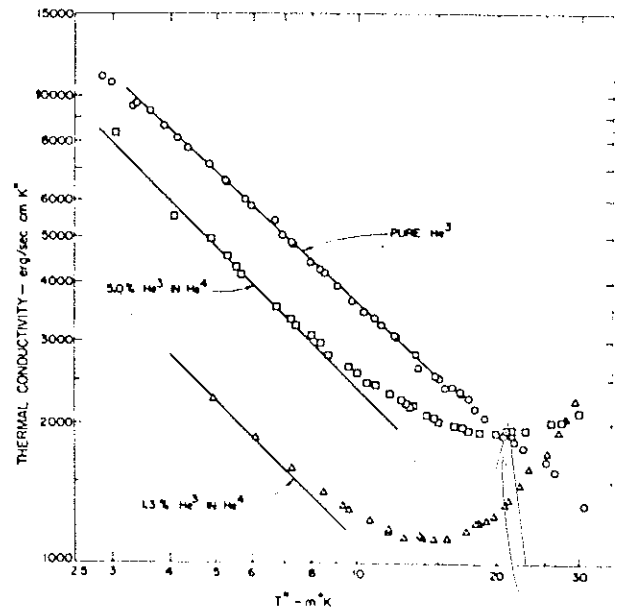


Fig. 9-Conduction Thermique de ^3He pur et de deux mélanges (ref. 37)

Ralph L. Rosenbaum, J. Landau, and Y. Eckstein

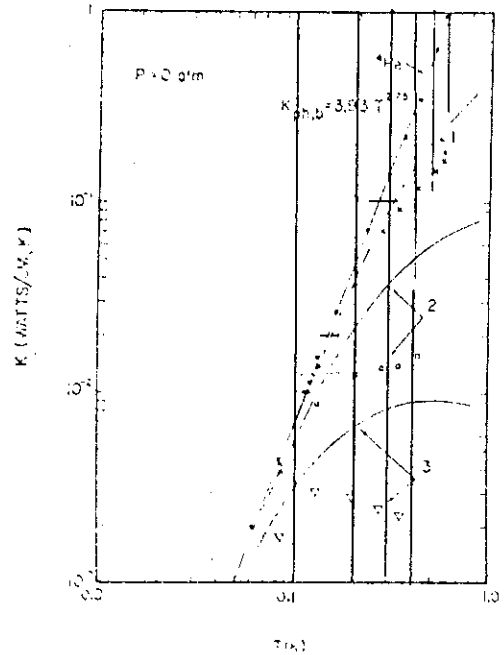
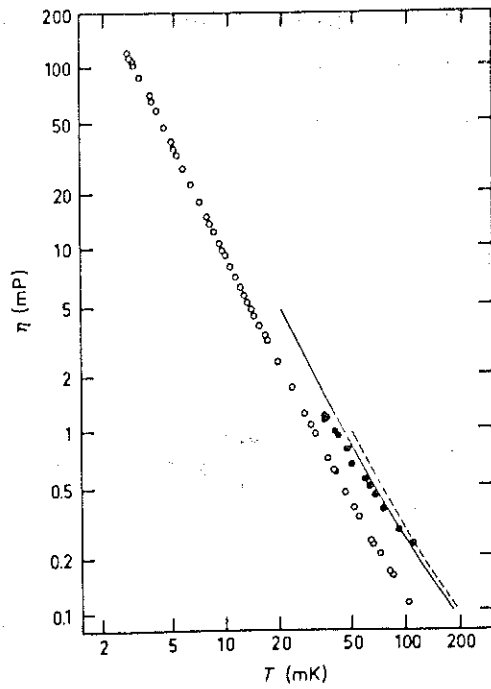


Fig. 10- Conduction Thermique de me- langes dilués (ref. 38)

Fig. 3. The thermal conductivity data at $P = 0$ atm. The solid curves for the dilute solutions were calculated using $A_1(P) = 0.132$ as explained in the text. (1) 0.011%, (2) 0.15%, (3) 1.3%.



The viscosity of liquid ^3He between 2.6 and 100 mK along the melting curve: $\circ$, our data in a magnetic field of 0.149 T; $\bullet$, Lawson *et al.*¹⁸; dashed curve, Black *et al.*¹⁶ at $P \approx 0$; solid curve, Bertinat *et al.*¹⁹ at $P \approx 0$.

Fig. 11- Viscosité de ^3He pur
(ref. 39)

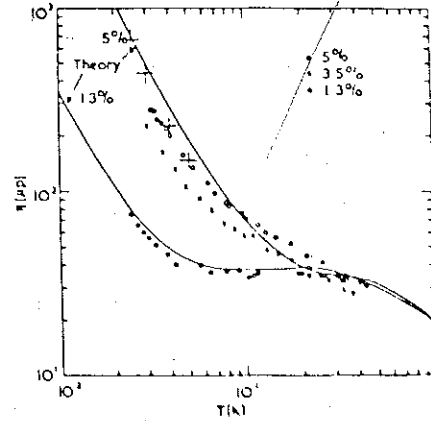
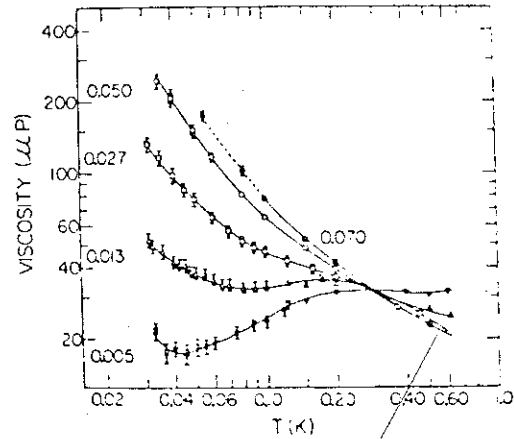


Fig. 12- Viscosité des mélanges (ref. 40)

	^3He pur	^3He dilué à 6%
Chaleur Spécifique	$C_{3C} = 25 \times 10^7 \text{ erg mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$C_{3D} = 107 \times 10^7 \text{ erg mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Volume Molaire	$V_{3C} = 36,86 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$	$V_{3D} = V_4 X^{-1} = 27.5 X^{-1} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$
Viscosité	$\eta_C = \frac{2,2 \times 10^{-6}}{T^2} \text{ dynes cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$	$\eta_D = \frac{0,3 \times 10^{-6}}{T^2} \text{ dynes cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$
Conductivité Thermique	$K_C \approx 33 T^{-1} \text{ erg K}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ S}^{-1}$	$K_D \approx 24 T^{-1} \text{ erg K}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ S}^{-1}$

Grandeurs utiles pour le calcul d'un appareil à dilution
(dans la limite $T \ll T_F$)

L'expression de la puissance frigorifique au niveau de la boîte à mélange peut être obtenue à partir du bilan d'enthalpie en considérant la boîte à mélange idéalisée de la figure 13.

Supposons le système à la température T . Le piston 1 injecte dans la boîte à mélange des atomes d' ^3He à un taux $\dot{n}_3$ de façon réversible. Le déplacement des pistons 2 et 3 est contrôlé de façon à ce que le nombre d'atomes d' ^3He et d' ^4He soit maintenu séparément constant. $\dot{n}_3$ atomes d' ^3He sous forme de phase diluée seront extraits par le piston 2 et, à travers une super-fuite, le piston 3 remplace les atomes d' ^4He de façon à maintenir le niveau de la séparation de phase constant. La température est maintenue constante par l'introduction de chaleur $\dot{Q}$.

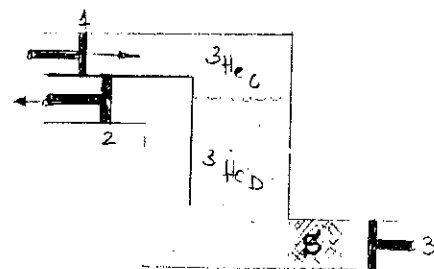


Fig 13

Si les processus sont réversibles, et comme ^4He a une entropie égale à zéro, on peut écrire

$$\dot{Q} = \dot{n}_3 T [S_d(T) - S_c(T)] \quad (4)$$

qui peut être écrite sous forme d'enthalpie en utilisant le fait que le potentiel chimique est

$$\mu \equiv G \equiv H - TS$$

$$\text{On a donc } H \equiv N_3 \mu_3 + N_4 \mu_4 + TS \quad (5)$$

avec

$$\mu_{3c} = \mu_{3d}$$

$$\mu_{4c} = \mu_{4d}$$

condition d'équilibre thermique entre les deux phases.

On a alors

$$\dot{Q} = \dot{n}_3 [H_d(T_{bm}) - H_c(T_{bm})] \quad (6)$$

si nous introduisons ^3He à la température $T_c > T_{BM}$ cela correspondra à une entrée de chaleur

$$\dot{Q}_c = \dot{n}_3 [H_c(T_c) - H_c(T_{bm})] \quad (7)$$

de sorte que, pour maintenir la température de la boîte à mélange constante et égale à T_{bm} , il faudra fournir $\dot{Q}_{ext}$ tel que $\dot{Q} = \dot{Q}_{ext} + \dot{Q}_c$. De (6) et (7)

$$\dot{Q}_{ext} = \dot{n} [H_d(T_{bm}) - H_c(T_c)] \quad (8)$$

Il nous faut maintenant évaluer H_d et H_c . Pour l' ^3He liquide à $T \lesssim 50$ mK les expériences donnent, à $P = 0$:

$$C_3 \equiv 25 \text{ T J/mole K}^2$$

$$\text{A partir de } dH = TdS + VdP \text{ avec } dP = 0 \quad (9)$$

$$H_3(T) = H_3(0) + \int_0^T C_3 dT = H_3(0) + 12.5 \text{ T}^2 \text{ J/mole K}^2 \quad (10)$$

avec $H_3(0)$ l'enthalpie de point zéro de ^3He , que nous prendrons également nulle.

A la séparation de phase, à cause de l'égalité des potentiels chimiques nous pouvons écrire

$$\mu_c \equiv H_c - TS_c = \mu_d \equiv H_d - TS_d$$

$$\text{ou} \quad H_d = H_c + T (S_d - S_c)$$

$$\text{avec} \quad S_c = \int \frac{C_c}{T} dT = 25 \text{ T J/mole K}^2$$

$$\text{et} \quad S_d = \int \frac{C_d}{T} dT = 107 \text{ T J/mole K}^2$$

$$H_d = 12.5 \text{ T}^2 + 107 \text{ T}^2 - 25 \text{ T}^2 = 94.5 \text{ J/mole K}^2 \quad (11)$$

L'expression numérique de la puissance frigorifique (6) s'écrit alors

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{n}} = 94.5 \text{ T}_{bm}^2 - 12.5 \text{ T}_c^2 \text{ Joules/mole} \quad (12)$$

où nous supposons que $\dot{n} = \dot{n}_3$, le débit de ^4He étant négligeable.

d - Obtention de très basses températures

Considérons l'expression de la puissance frigorifique déduite précédemment

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{n}} = 94,5 T_{BM}^2 - 12,5 T_C^2 \text{ J/mole} \quad (1d)$$

où $\dot{Q}$ est l'entrée de chaleur dans la boîte à mélange. Pour une entrée de chaleur donnée $\dot{Q}$, la température sera minimale quand $T_C = T_{BM}$ soit

$$T_{BM_{min}}^2 = \frac{1}{82} \frac{\dot{Q}}{\dot{n}} \quad (2d)$$

avec une entrée de chaleur raisonnable $\dot{Q} = 0,1 \text{ } \mu\text{W}$ et un débit de $3 \times 10^{-4} \text{ moles/sec}$, on obtient

$$T_{min} = 2.0 \text{ mK}$$

Aussi, de (1d) si $\frac{\dot{Q}}{\dot{n}} = 0$

$$T_{BM} = 0,36 T_C$$

On voit donc que pour refroidir la boîte à mélange à la plus basse température possible nous devons diminuer T_C ce qui peut être fait au moyen d'échangeurs de chaleur qui transféreront de la chaleur de ^3He concentré, dont l'enthalpie est faible, à ^3He dilué dont l'enthalpie est élevée.

Les échangeurs plus efficaces sont ceux du type continu à contrecourant que nous analyserons par la suite.

d.1) Echangeur de chaleur parfait

Un échangeur de chaleur continu à contre-courant est décrit par un système de 2 équations différentielles couplées contenant chacune un terme dû à la chaleur échangée entre les deux phases à travers la paroi solide qui les sépare via la conduction de Kapitza. A ce terme on ajoute l'effet du réchauffement visqueux dû au mouvement des atomes de ^3He au long des canaux et un 3^{ème} terme qui tient compte de la conduction thermique au long des liquides eux mêmes. Cette équation n'a pas de solution analytique, mais en pratique il est possible de dessiner des échangeurs de chaleur où le réchauffement visqueux et la chaleur conduite axialement au long des liquides et au long du corps des échangeurs eux mêmes peuvent être rendus négligeables par rapport à la chaleur transférée de la phase concentrée à la phase diluée. Dans ce cas nous avons ce qui est appelé un échangeur de chaleur continu parfait pour lequel "toute la chaleur cédée par la phase concentrée est prise par la phase diluée."

En pratique

$$\dot{Q}_{\text{visc}} + \dot{Q}_{\text{cond.}} \ll \dot{Q}_{\text{ech.}}$$

Considerons une paroi séparant les deux phases dans un échangeur de chaleur présentant une surface σ_c en contact avec la phase concentrée et σ_d en contact avec la phase diluée (fig.15)

Si la chaleur est échangée par le processus de désadaptation d'impédance de phonon (Pe-

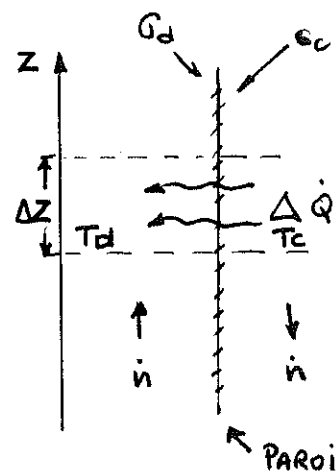


Fig. 15

terson et Anderson (ref.41 et 42) et si T_p est la température de la paroi

$$\frac{\Delta \dot{Q}}{\Delta \sigma_d} = \alpha_d (T_p^4 - T_d^4) \quad (4d)$$

$$\frac{\Delta \dot{Q}}{\Delta \sigma_c} = \alpha_c (T_c^4 - T_p^4) \quad (5d)$$

Si les surfaces d'échange sont égales ($\sigma_c = \sigma_d = \sigma$)

$$\frac{\Delta \dot{Q}}{\Delta \sigma} = \alpha_m (T_c^4 - T_d^4) \quad (6d)$$

avec α_m , le coefficient de conductivité thermique moyen

$$\alpha_m = \frac{\alpha_c \alpha_d}{\alpha_c + \alpha_d} = \frac{1}{4 R_{Km}} \quad (7d)$$

R_{Km} étant la résistivité de Kapitza moyenne, reliée à la résistance de Kapitza R_m par

$$R_m \frac{\sigma T^3}{4} = R_{Km} \quad (8d)$$

Si $\alpha_c = \alpha_d = \alpha$, ce qui est possible car il y a toujours un peu ^4He qui circule dans la phase concentrée, donc en contact avec la paroi

$$\alpha_m = \alpha/2 \quad \text{et} \quad R_{Km} = 2 R_K.$$

La condition d'un échangeur de chaleur parfait est qu'en chaque point toute la chaleur donnée par la phase

concentrée soit prise par la phase diluée:

$$d H_c = d H_d \quad (9d)$$

ou

$$C_c dT_c = C_d dT_d \quad (10d)$$

Au dessous de 50 mK, ^3He concentré et ^3He dilué sont des fluides de Fermi dégénérés et les capacités thermiques sont proportionnelles à la température, avec

$$C_c = aT = 25 \text{ T J/mol}$$

$$C_d = bT = 107 \text{ T J/mol} \quad (11d)$$

si nous écrivons $\Delta\sigma = \Delta s \Delta Z$, Δs étant un périmètre effectif, nous avons le système de 2 équations suivant:

$$\frac{\Delta H_c}{\Delta Z} = \dot{n} a T_c \frac{dT_c}{dZ} = \alpha_m \Delta s (T_c^4 - T_d^4) \quad (12d)$$

$$bT_d^2 = aT_c^2 \quad (13d)$$

$$\alpha_m \Delta s \left\{ 1 - \left(\frac{a}{b}\right)^2 \right\} T_c^4 = \dot{n} a T_c \frac{dT_c}{dZ} \quad (14d)$$

écrivant

$$A = \frac{\alpha_m \Delta s \left\{ 1 - \left(\frac{a}{b}\right)^2 \right\}}{a \dot{n}} \quad (15d)$$

$$\text{Alors (14d) devient } A dZ = \frac{dT_c}{T_c^3} \quad (16d)$$

En intégrant de $Z = 0$, le point où ^3He concentré entre dans la boîte à mélange, à $Z = L$, où L est la longueur totale de l'échangeur, on obtient:

$$2 AL = T_c^{-2}(0) - T_c^{-2}(L) \quad (17d)$$

$T_c(L)$ étant la température du bouilleur de l'ordre de 0.7 K, $T_c^{-2}(L)$ est négligeable comparée à $T_c^{-2}(0)$. Puisque

$$T_{bm} \approx 0.36 T_c(0)$$

si l'entrée de chaleur dans la boîte à mélange est petite, l'équation (17d) devient:

$$T_{bm}^{-2} = 15.4 AL \quad (18d)$$

Comme $LAs = \sigma$, la surface d'échange totale, et négligeant

$$\left(\frac{a}{b}\right)^2 \approx 5.10^{-2}$$

nous obtenons l'expression reliant la température de la boîte à mélange aux caractéristiques de l'échangeur continu, dans le cas idéal:

$$T_{bm}^2 = 6.4 R_{Km} \frac{\dot{n}}{\sigma} \quad R_{Km} = 4 \text{ cm} \quad (19d)$$

Dans le cas réel, il y a toujours une entrée de chaleur dans la boîte à mélange. Pour une surface d'échange infinie la température minimale de la boîte à mélange est donnée par (2d).

Nous ajoutons alors à (19d) le facteur limite donné par (2d). L'équation finale devient :

$$T_{bm}^2 = 6.4 R_{Km} \frac{\dot{n}}{\sigma} + 1.22 \times 10^{-2} \frac{\dot{Q}}{\dot{n}} \quad (20d)$$

avec T en Kelvin, R_{Km} en $m^2 K^4 / \text{watt}$, $\dot{n}$ en moles/sec. et σ en m^2 .

d.2) A propos des entrées de chaleur

L'expression (20d) permet le calcul de la surface d'échange nécessaire pour atteindre une certaine température minimale T_{bm} à un débit $\dot{n}$ de ^3He donné, pourvu que R_{Km} et $\dot{Q}$ soient connus, en supposant aussi qu'on se servira d'une géométrie pour les échangeurs capable de rendre $\dot{Q}_{\text{visc.}}$ et $\dot{Q}_{\text{cond.}}$ petits par rapport à la chaleur échangée $\dot{Q}_{\text{ech.}}$.

Nous examinerons premièrement l'entrée de chaleur dans la boîte à mélange $\dot{Q}$. En mesurant T_c et T_{bm} nous pouvons déterminer $\dot{Q}$ de l'expression (1d) quand le réfrigérateur a atteint son équilibre à un débit donné. $\dot{Q}$ peut être divisé en deux termes, un constant et l'autre qui dépend du débit.

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{\text{res.}} + \dot{Q}(\dot{n})$$

$\dot{Q}_{\text{res.}}$ est une entrée de chaleur résiduelle provenant du gaz d'échange, des vibrations, de la conduction de chaleur au long des supports, de la chaleur dégagée éventuellement des matières à faible diffusivité thermique tel que certains plastiques, etc.. En général, cette chaleur diminue avec le temps, soit parce que le gaz se trouve adsorbé par les surfaces froides (nous observons un facteur 10 d'amélioration dans les indications de pression en haut du cryostat après une semaine d'expériences passant typiquement de 10^{-6} à 10^{-7} Torr) soit parce que les parois de la boîte à mélange en epoxy arrivent à un équilibre thermique. Afin de diminuer

la partie résiduelle il est utile de monter le cryostat sur un bloc de béton suffisamment lourd (environ 10^3 kg) reposant sur des amortisseurs. Toutes les pompes rotatives et certaines grandes pompes "booster" peuvent être aussi montées sur des blocs de béton indépendants comme une précaution supplémentaire.

L'emploi d'un écran à 30-50 mK diminue l'effet de la radiation et du gaz d'échange (Anderson, Folinsbee et Johnson 1971)(ref.43). Nous utilisons soit ^3He soit ^4He comme gaz d'échange, typiquement 2 à 3 Torr à la température ambiante, que nous pompons toute une nuit à 4 K. Aucune différence notable a été observée sur les entrées de chaleur avec l'emploi de l'un ou de l'autre des isotopes.

Les entrées de chaleur résiduelles sur notre boîte à mélange sont typiquement inférieures à 10 nWatt après quelques jours que la boîte à mélange ait été à basse température.

En tout cas, le problème de l'entrée de chaleur résiduelle peut être surmonté par l'emploi de grands débits, aux dépens d'échangeurs de chaleur plus grands.

L'entrée de chaleur dépendante du débit $\dot{Q}(\dot{n})$ est en pratique bien plus grande que $\dot{Q}_{\text{res.}}$ et croît "grosso modo" linéairement avec $\dot{n}$. Ce qui donne

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{n}} \approx \text{constante}$$

Il serait néanmoins nécessaire de mesurer T_c de façon plus précise en raison de la dépendance en T^2 du bilan d'enthalpie. Ce terme qui peut être attribué à la combinaison des effets de viscosité et de conduction devient important normalement pour des températures inférieures à 10-20 mK.

Typiquement, quand $\dot{Q}_{res.}$ est dominant, le réfrigérateur atteint une température minimale quand on diminue le débit et une diminution supplémentaire aboutit à l'augmentation nette de T_{bm} . Quand $\dot{Q}(\dot{n})$ est dominant, T_{bm} deviendra indépendante du débit et ce n'est que quand $\dot{n}$ sera suffisamment bas pour que $\dot{Q}_{res.}$ redevienne dominant qu'on observera une augmentation de T_{bm} .

Le terme $\dot{Q}(\dot{n})$ peut être en principe rendu aussi petit que l'on veut. En fait

$$\dot{Q}_{visc.} = Z\eta V^2 \dot{n}^2$$

où Z est le facteur géométrique de l'impédance (Wheatley, Vilches et Abel, 1968) (ref. 8) donnée par

$$Z = 128 L / \pi D^4$$

pour un tube rond de longueur L et de diamètre D et par

$$Z = 12 L / AB^3$$

pour un canal rectangulaire de largeur A et épaisseur B. η est la viscosité qu'à basses températures varie comme T^{-2} et V est le volume molaire de ^3He , dans la phase concentrée ($V_c = 36.8 \text{ cm}^3/\text{mole}$) ou la phase diluée ($V_d \approx 430 \text{ cm}^3/\text{mole}$ à une concentration de 6.4%). Alors $\dot{Q}_{visc.}$ est proportionnel à LD^{-4} . Puisque la conduction de chaleur est proportionnelle à D^2L^{-1} , il est toujours possible de minimiser $\dot{Q}_{visc.} + \dot{Q}_{cond.}$ par l'augmentation du diamètre et de la longueur, le limite étant seulement le volume du liquide et naturellement l'espace disponible pour l'unité de dilution.

d.3) Calcul des échangeurs de chaleur continus

A partir de l'équation (20d) nous calculons la surface d'échange totale nécessaire pour atteindre T_{bm} à un débit $\dot{n}$, employant une valeur de $\frac{\dot{Q}}{\dot{n}}$ compatible avec la température minimale choisie.

Par exemple, si $\sigma = \infty$ et $T_{bm} = 2.0 \text{ mK}$

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{n}} = 3.2 \times 10^{-4} \text{ J/mole.}$$

Naturellement, nous ne voulons pas une surface infinie, ainsi nous devons utiliser une valeur plus petite de $\frac{\dot{Q}}{\dot{n}}$.

La plupart des réfrigérateurs à dilution utilise un échangeur continu en série avec des échangeurs discrets. Il est constitué, en général, de deux tubes concentriques en Cuivre-Nickel ou en Inox avec surfaces d'échange allant jusqu'à quelques dizaines de cm^2 . Ces métaux ont une faible conductivité thermique ce qui permet de maintenir un gradient thermique le long de l'échangeur. Les températures minimales atteintes sont toutefois relativement élevées à cause de la petite surface d'échange.

Nous avons été les premiers à construire des échangeurs continus à plus grande surface (jusqu'à 350 cm^2) en utilisant comme matériel d'échange des feuilles en plastique d'environ 15μ d'épaisseur, dont la résistivité de Kapitza est plus faible que celle d'un métal. A basse température la résistance thermique interne du plastique est bien inférieure à la résistance de Kapitza pour cet épaisseur de feuille; il n'est donc pas nécessaire d'avoir une paroi mé-

tallique. Ces échangeurs nous ont permis d'obtenir 5.8 mK avec un débit de 18.6 μ mole/sec. et sont décrits dans deux articles ci-joints. Ils ont l'avantage d'être insensibles aux courants de Foucault, mais leur construction sous la forme présentée demande un outillage assez cher. Ces échangeurs en plastique tout en étant les plus efficaces en ce qui concerne la température minimale par rapport à la surface nécessaire deviennent vite trop volumineux lorsqu'on veut avoir des températures plus basses et des débits plus élevés (environ 2.5 m² pour $T_{bm} = 2.0$ mK et $\dot{n} = 200$ μ mole/sec.).

La fig. 16 montre quelques types d'échangeurs en plastique possibles. La fragilité des matières plastiques n'est pas à mettre du côté des inconvénients car nous montrons dans la section sur le refroidissement par effet Pomeranchuk qu'une feuille de 60 μ sous forme d'un cylindre peut supporter plus de 4 MPa (40 bar).

Pour avoir des échangeurs à plus grande surface (nous devrions dire à plus grande surface spécifique) nous nous sommes tournés forts de l'expérience acquise avec les échangeurs en plastique vers des échangeurs continus utilisant des métaux frittés dont l'argent a été choisi à cause de sa plus basse température de frittage, de sa faible conductivité thermique sous forme d'éponge et de sa résistance à l'oxidation même avec de grains de quelques centaines d'angströms, et dont quelques mesures de résistance de Kapitza aussi bien que des essais infructueux pour en faire des échangeurs avaient été réalisés par Radebaugh, Holste et Sigwarth en 1974 (ref. 44).

tallique. Ces échangeurs nous ont permis d'obtenir 5.8 mK avec un débit de 18.6 μ mole/sec. et sont décrits dans deux articles ci-joints. Ils ont l'avantage d'être insensibles aux courants de Foucault, mais leur construction sous la forme présentée demande un outillage assez cher. Ces échangeurs en plastique tout en étant les plus efficaces en ce qui concerne la température minimale par rapport à la surface nécessaire deviennent vite trop volumineux lorsqu'on veut avoir des températures plus basses et des débits plus élevés (environ 2.5 m² pour $T_{bm} = 2.0$ mK et $\dot{n} = 200$ μ mole/sec.).

La fig. 16 montre quelques types d'échangeurs en plastique possibles. La fragilité des matières plastiques n'est pas à mettre du côté des inconvénients car nous montrons dans la section sur le refroidissement par effet Pomeranchuk qu'une feuille de 60 μ sous forme d'un cylindre peut supporter plus de 4 MPa (40 bar).

Pour avoir des échangeurs à plus grande surface (nous devrions dire à plus grande surface spécifique) nous sommes tournés forts de l'expérience acquise avec les échangeurs en plastique vers des échangeurs continus utilisant des métaux frittés dont l'argent a été choisi à cause de sa plus basse température de frittage, de sa faible conductivité thermique sous forme d'éponge et de sa résistance à l'oxydation même avec de grains de quelques centaines d'angströms, et dont quelques mesures de résistance de Kapitza aussi bien que des essais infructueux pour en faire des échangeurs avaient été réalisés par Radebaugh, Holste et Sigwarth en 1974 (ref. 44).

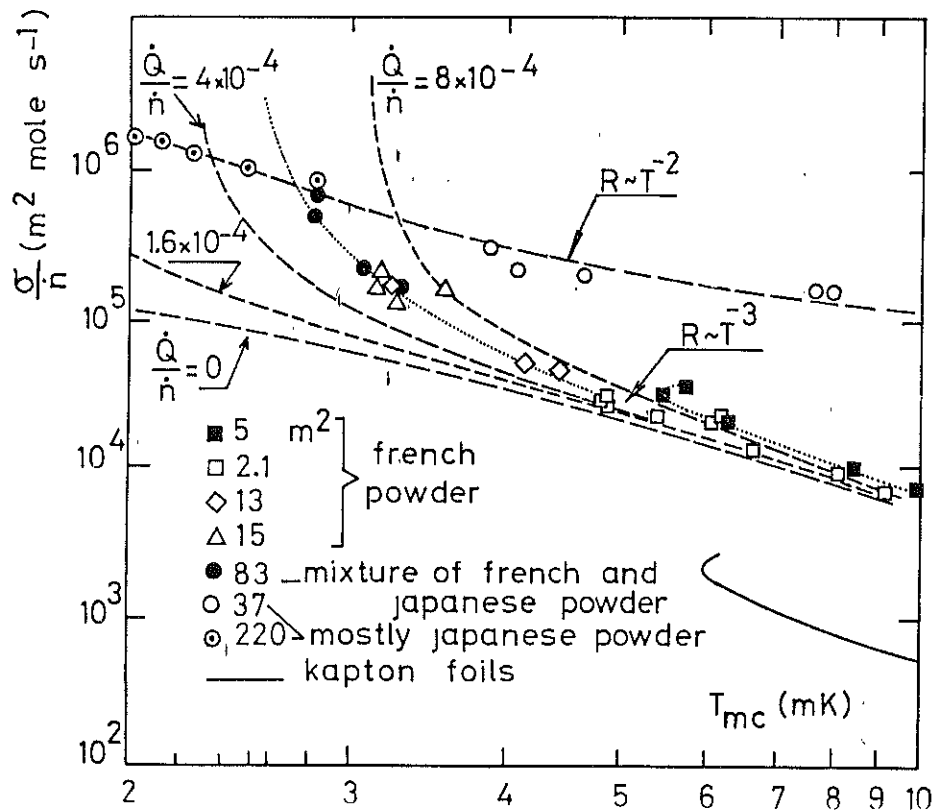


Fig. 17

La fig. 17 montre un graphique représentant l'équation (20d) pour trois différentes valeurs de $\frac{\dot{Q}}{h}$ utilisant comme résistivité de Kapitza

$$R_{Km} = 8 \times 10^{-2} K^4 / W$$

Cette valeur a été déduite de la région haute température des points expérimentaux où l'effet du terme $\frac{\dot{Q}}{h}$ dans l'équation (20d) est négligeable. Ces points ont été obtenus avec une poudre d'argent dont les grains ont un diamètre de l'ordre du micron (ref. 45), que nous appellerons "poudre française". La déviation vers le haut de la courbe à plus basse température peut être attribuée à une entrée de chaleur

$$\frac{\dot{Q}}{h} = 6 \times 10^{-4} \text{ J/mole } (0.12 \text{ } \mu\text{W à } n = 2 \times 10^{-4} \text{ mol/s.})$$

Une autre série de points avec de la poudre d'argent de 700 Å appelée "poudre japonaise" (ref.46) a été aussi portée. Cette poudre montre une résistance thermique qui, tout en étant plus élevée, a une dépendance en température moins forte que T^{-3} . Des mesures récentes sur de la poudre de 400 Å montrent une résistance thermique avec une dépendance en température encore moins forte, proche de T^{-1} . (voir plus loin "Résistance de Kapitza" argent fritté-Helium). Les points expérimentaux pour la poudre de 700 Å s'accordent bien à une loi en $R_K \sim T^{-2}$.

L'équation, qui est déduite de la même manière que celle pour $R_K \sim T^{-3}$, donne

$$T_{bm} = 27 R_{Km} \frac{\dot{n}}{\sigma} + 0.11 \sqrt{\frac{\dot{Q}}{\dot{n}}}$$

qui représente les points expérimentaux assez bien avec

$$R_{Km} = 27.8 \frac{m^2 K^3}{W} \quad \text{et} \quad \frac{\dot{Q}}{\dot{n}} = 2 \times 10^{-4} \frac{J}{\text{mole}}$$

La "poudre française" une fois frittée possède une surface spécifique de $0.1 \text{ m}^2/\text{gm}$ (mesurée par la méthode B.E.T.). Les détails du procédé de frittage sont donnés plus loin. Un échantillon de la "poudre japonaise" frittée avec un facteur de remplissage d'environ 50% et soigneusement dégazé à $\sim 150^\circ$ a montré une surface spécifique de $1.8 \text{ m}^2/\text{gm}$. Les échangeurs eux mêmes ont été frittés avec un facteur de remplissage de 60% et n'ont pas été dégazés à haute température avant l'opération ce qui pourrait expliquer en partie la valeur plus élevée de $R_{Km} = 4.8 \times 10^{-1} \text{ m}^2 K^4/W$ par une diminution de la surface totale. Cette valeur de R_{Km} est obtenue, en supposant que, dans un petit intervalle de températures la résistance thermique est en T^{-3} afin de comparer directement les résistivités de l'argent massif, et des pou-

dres, donc les surfaces nécessaires dans un échangeur.

La petite taille des grains qui à basse température est inférieure à la longueur d'onde de phonons

$$\lambda_{ph}(Ag) \approx \frac{5 \times 10^{-2}}{T} \mu m \qquad \lambda_{ph}(He) \approx \frac{4 \times 10^{-3}}{T} \mu m$$

pourrait aussi conduire à une augmentation de la résistivité thermique par un phénomène de type goulot d'étranglement (Varoquaux) (1971) (ref. 12).

Quelques mesures de surface spécifique de ces poudres sous différentes conditions sont en cours.

La diminution de la conductivité de 3He dans les pores du fritté conduit à une augmentation de la résistivité totale quand la température augmente (Siegwarth et Radebaugh) (ref. 47) (Radebaugh, Holste et Siegwarth) (ref. 44). Cet effet peut être minimisé en employant des couches de frittée dont l'épaisseur décroît quand la température augmente (à peu près comme T^{-1}). On peut aussi utiliser de la poudre à grains plus gros pour les échangeurs travaillant à des températures supérieures à 10-15 mK.

En prenant $\frac{\dot{Q}}{\dot{n}} = 1.6 \times 10^{-4} \text{ J/mole}$ nous obtenons

$$\frac{\sigma}{\dot{n}} = 2.5 \times 10^5 \frac{m^2 s}{mol.} \quad \text{pour la poudre française}$$

$$\frac{\sigma}{\dot{n}} = 1.5 \times 10^6 \frac{m^2 s}{mol.} \quad \text{pour la poudre japonaise}$$

Seront nécessaire pour aller à 2mK, respectivement 50m² et 300m² à un débit de 2×10^{-4} moles/sec., c'est à dire, 500gm de poudre française ou 166gm de poudre japonaise. Si la densité moyen-

ne de fritté est de 5gm/cm^3 , on aura respectivement 100 cm^3 et 33 cm^3 de volume de fritté dont la moitié sera remplie de ^3He , soit 50 cm^3 pour le fritté français et 16 cm^3 pour celui japonais. Evidemment, dans le fritté côté dilué de l'échangeur il n'y aura qu'environ 6% de ces volumes.

Le volume nécessaire de ^3He et le moindre volume total occupé favorisent l'emploi de la poudre plus fine, toutefois, en pratique nous utilisons les deux pour les raisons suivantes:

1- La poudre d'argent adhère bien seulement à l'argent ou au métal argenté et à cet égard la poudre française adhère mieux que la japonaise qui nécessite une pression bien plus élevée (donc une perte de surface). Nous employons une couche de 0.2mm de poudre française qui agit comme une "soudure" entre la feuille de métal et la poudre japonaise.

2- Entre 25 mK et 8 mK nous employons un maximum de 0.6 mm d'épaisseur de poudre française frittée pour minimiser l'effet de l'acroissement de la résistance thermique.

La meilleure configuration d'un échangeur de chaleur continu pour des raisons d'optimisation des effets de la viscosité et de la conduction est celle montrée schématiquement dans la fig. 18, où le fluide s'écoule au long de canaux carrés. Dans ce cas pour un réchauffement visqueux donné, la conduction de chaleur et le volume de liquide dans les canaux sont minimaux.

L'argent est fritté sur les deux côtés d'une feuille de métal, sous forme de plaques, d'épaisseur (e) allant de 0.5 à 2 mm et de largeur (l) comprise entre 1.5 à 3 cm.

Après avoir calculé la quantité d'argent néces-

saire, nous pouvons estimer la longueur totale (L) de l'échangeur. Par exemple si $e = 0.15\text{cm}$ et $\ell = 2\text{cm}$, alors $L = 330\text{ cm}$ pour la poudre française et 110 cm pour celle japonaise.

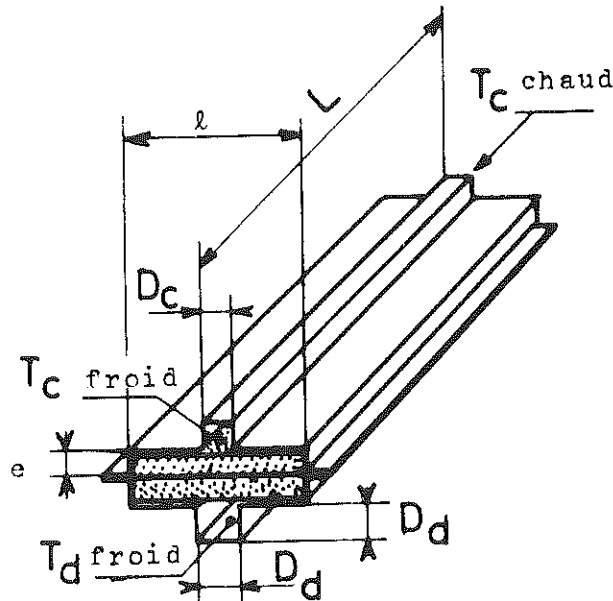


Fig. 18

Représentation d'un échangeur continu utilisant un matériau fritté

Faisons, maintenant, deux hypothèses simplificatrices qui fonctionnent bien en pratique pour le calcul des échangeurs de chaleur:

1- Toute la chaleur développée par viscosité et par conduction va à la boîte à mélange.

2- Le profil de température au long d'un échangeur continu n'est pas altéré par la présence de la boîte à mélange, et ne dépendra que de sa surface avant le point considéré. Cette hypothèse est assez bien confirmée par les résultats expérimentaux soit avec les échangeurs en plastique ou en Cuivre-Nickel soit avec les échangeurs en poudre

d'argent.

A cause des possibles instabilités dues à une éventuelle vaporisation d'une partie de ^3He au dessous du bouilleur (Wheatley, Vilches et Abel)(ref.8)(Wheatley, Rapp et Johnson)(ref.48) et pour diminuer la chaleur conduite depuis le bouilleur jusqu'à la boîte à mélange surtout du côté dilué, nous utilisons un long échangeur de chaleur continu fait ou de CuNi ou de Laiton (voir section suivante pour les détails), qui descend T_c de 0.7 K à environ 70 mK (donc $T_{bm} \sim 25$ mK). De l'expression (20d), avec

$$\dot{n} = 2 \times 10^{-4} \quad \text{et} \quad \frac{\dot{Q}}{\dot{n}} = 1.6 \times 10^{-4}$$

nous obtenons, pour $T_{bm} = 25$ mK

$$\sigma_c = \sigma_d = \sigma_o = 0.16 \text{ m}^2 \text{ Ag}$$

ou

$$0.025 \text{ m}^2 \text{ CuNi} \quad (R_{Km} = 1.25 \times 10^{-2})$$

Après cet échangeur on calculera ceux à plus grande surface. Si nous décidons d'utiliser de la poudre d'argent (mais le raisonnement est valable pour n'importe quel type d'échangeur continu), l'échangeur aura une longueur de l'ordre de 1 m comme nous avons vu et il faudra le diviser en éléments dont les longueurs ne dépendront que de raisons pratiques d'encombrement, etc..

De toutes les formes que nous avons réalisé celle qui est moins encombrante est constituée par des boîtes circulaires d'un périmètre allant de 20 à 30 cm. On aura alors 4 à 6 éléments dont il faudra calculer la taille optimale des canaux.

Le premier élément sera calculé pour amener T_{bm} de 25 mK à 8 mK avec la poudre française pour les raisons

citées auparavant

$$\text{Pour } R_{Km} = 8 \times 10^{-2} \frac{m^2 K^4}{W}$$

$$\text{et } T_{bm} = 8 \text{ mK}$$

$$\sigma_1 = 1.6 - 0.16 \text{ m}^2 = 1.44$$

donc environ 5 gm ou 1 cm³ de poudre française.

$$\text{Pour } L = 25 \text{ cm et } l = 2 \text{ cm}$$

$$e = 0.06 \text{ cm}$$

Avec ces résultats nous pouvons calculer les tailles des canaux de ce premier élément et de façon analogue pour les autres.

d.4 - Calcul de la taille des canaux

Si ΔT est petit nous pouvons prendre (voir fig.18) pour la géométrie typique):

$$T \approx \frac{T_{\text{chaud}} + T_{\text{froid}}}{2}$$

et

$$\dot{Q}_{\text{visc.}} = Z\eta V^2 n^2 = \frac{A}{D^4} \quad (21d)$$

$$\dot{Q}_{\text{cond.}} = \frac{A}{L} \int_{T_1}^{T_2} K_d T = BD^2 \quad (22d)$$

$$\dot{Q}_T = \dot{Q}_{\text{visc.}} + \dot{Q}_{\text{cond}} = \frac{A}{D^4} + BD^2$$

Si nous prenons $\frac{d\dot{Q}_T}{dD} = 0$, alors

$$D_{\text{opt}} = \sqrt[6]{\frac{2A}{B}} \quad (23d)$$

$$\text{Où } \eta_{3c} = \frac{2 \times 10^{-7}}{T^2} \text{ N sec K}^2/\text{m}^2$$

$$\eta_{3d} = \frac{0.5 \times 10^{-7}}{T^2} \text{ N sec K}^2/\text{m}^2$$

$$K_{3c} = K_{3d} = \frac{0.3}{T} \frac{\text{mW}}{\text{m}}$$

($T \lesssim 15 \text{ mK}$ pour ${}^3\text{He}_d$ et $T \lesssim 100 \text{ mK}$ pour ${}^3\text{He}_c$)

Le calcul continue comme suit:

a) Etant donné $T_{d\text{chaud}}$ et $T_{d\text{froid}}$, $\dot{n}$ et L calculer D_{opt_d} et

$$\dot{Q}_{T_d} = (\dot{Q}_{\text{visc.}} + \dot{Q}_{\text{cond.}})_d.$$

b) De (1d), utilisant $\frac{\dot{Q}}{\dot{n}} = \frac{\dot{Q}_{T_d} + \dot{Q}_{\text{res.}}}{\dot{n}}$ (où $\dot{Q}_{\text{res.}}$ doit être es-

timé) calculer $T_{c\text{froid}}$; $T_{c\text{chaud}}$ est supposée connue du cal-

cul d'un élément précédent ou peut être évaluée simplement comme $T_d \times 2.8$ pour le premier échangeur. Rappelons que nous avons supposé $T_{d\text{froid}} = T_{bm}$, température que nous aurions

obtenu en mettant une boîte à mélange après chaque élément.

c) Répéter le calcul (a) pour le côté concentré afin d'obtenir $D_{opt.c}$ et $\dot{Q}_{T_c} = \dot{Q}_{visc.c} + \dot{Q}_{cond.c}$.

Pour le 2^{ème} élément $T_{c\text{chaud}}$ et $T_{d\text{chaud}}$ seront $T_{c\text{froid}}$ et $T_{d\text{froid}}$ de l'élément précédent. Déterminer quel sera $T_{d\text{froid}}$ pour une fraction de la surface totale calculée. Par exemple, s'il nous reste à calculer 5 éléments, en prenant de la poudre japonaise

$$\sigma_1 = \frac{300}{5} = 50 \text{ m}^2 \text{ ou } 28 \text{ gm par élément.}$$

Additionner la surface équivalente, en poudre japonaise, du 1^{er} échangeur, à la surface du second, c'est à dire

$$\sigma_2 = 6 \times 1.6 \text{ m}^2 + 50 \text{ m}^2 = 59.6 \text{ m}^2$$

(le facteur 6 vient du rapport des résistances de Kapitza

$$\frac{R_{Km\text{Jap.}}}{R_{K\pi\text{Fr.}}} = \frac{4.8 \times 10^{-1}}{8 \times 10^{-2}} = 6),$$

et où nous avons supposé négligeable la surface de l'échangeur en Cuivre-Nickel). Alors de (20d) avec

$$\frac{\sigma_2}{\dot{n}} = \frac{59.6}{2 \times 10^{-4}} = 3 \times 10^5 \text{ mol}^{-1}$$

et une entrée de chaleur égale à celle calculée pour le 1^{er} échangeur,

$$\left(\frac{\dot{Q}}{\dot{n}} \approx 1.6 \times 10^{-4} \text{ J/mol.} \right)$$

on obtient $T_{bm} \equiv T_{d_{\text{froid}}} = 3.5 \text{ mK.}$

Calculer aussi $T_{c_{\text{froid}}}$, $D_{\text{opt. c}}$ et $\dot{Q}_{\text{total}} =$

$$= (\dot{Q}_{\text{visc.}} + \dot{Q}_{\text{cond.}})_c + (\dot{Q}_{\text{visc.}} + \dot{Q}_{\text{cond.}})_d + \dot{Q}_{\text{res.}}$$

Ce calcul est fait très rapidement avec un petit ordinateur en donnant seulement les valeurs R_{Km} , L , $T_{d_{\text{chaud}}}$, $T_{d_{\text{froid}}}$ et $\dot{n}$.

A un moment quelconque du calcul on peut trouver

$$\dot{Q}_{\text{total}}/\dot{n} \text{ supérieur à } 1.6 \times 10^{-4} \text{ J/mol.}$$

ce qui signifie que L est très court pour le gradient thermique choisi et que la quantité de poudre de l'élément en question doit être diminuée ou L augmentée. Le procédé est identique pour les autres éléments, jusqu'à atteindre la température minimale préfixée. En général si on fixe L et $\dot{n}$ on aura des épaisseurs de fritté (donc de surface d'échange) croissants pour les éléments plus froids.

L'entrée de chaleur totale a un minimum assez plat en fonction de la largeur du canal, donc après avoir trouvé $D_{\text{opt.}}$, cette valeur peut être diminuée si on veut minimiser la quantité d'Helium dans les canaux (voir appendice pour des valeurs numériques typiques).

d.5- Obtention de forts débits

Comme nous l'avons vu précédemment, afin de maîtriser les effets de $\dot{Q}_{res.}$ et aussi pour augmenter la puissance frigorifique à T_{bm} donnée, il est nécessaire d'avoir de forts débits, le plus grands compatibles avec les systèmes de pompage.

Nous avons observé que le débit maximum dépend fortement de l'impédance de l'échangeur situé à haute température, c'est à dire, celui dont la phase diluée passe d'environ 25 mK à la température du bouilleur. En fait nous avons dessiné quelques bouilleurs du type brûleur de film, (fig.22), à très faible perte de charge qui utilisés seuls ou couplés avec une boîte à mélange au moyen d'un tuyau à faible impédance du côté dilué permettent un débit proche du maximum donné pour le système de pompage que nous disposons (deux pompes à mercure Edwards 2M 4A travaillant en parallèle couplées à une pompe primaire Alcatel 2012 H de $12m^3$ /heure).

Si on ajoute ensuite le système d'échangeurs on observe le comportement indiqué par la fig. 19 où nous avons porté le débit en fonction de la puissance pour différentes impédances du côté dilué.

La courbe A se réfère à un échangeur continu à contre-courant du type décrit par Wheatley, Rapp et Johnson (ref. 48) et par Anderson (ref.49), largement employé dans la plupart des réfrigérateurs à dilution existants. Il est fait de 2 tubes concentriques en CuNi de 1.50 m de longueur avec respectivement 1.0 mm D.I. , 1.5 mm D.E. et 0.2 mm D.I. et 0.4mm D.E. avec une impédance

$$Z \approx 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$$

Le débit maximum $\dot{n}_3$ se trouve limité à 7 ou 8 $\times 10^{-5}$ moles/sec.

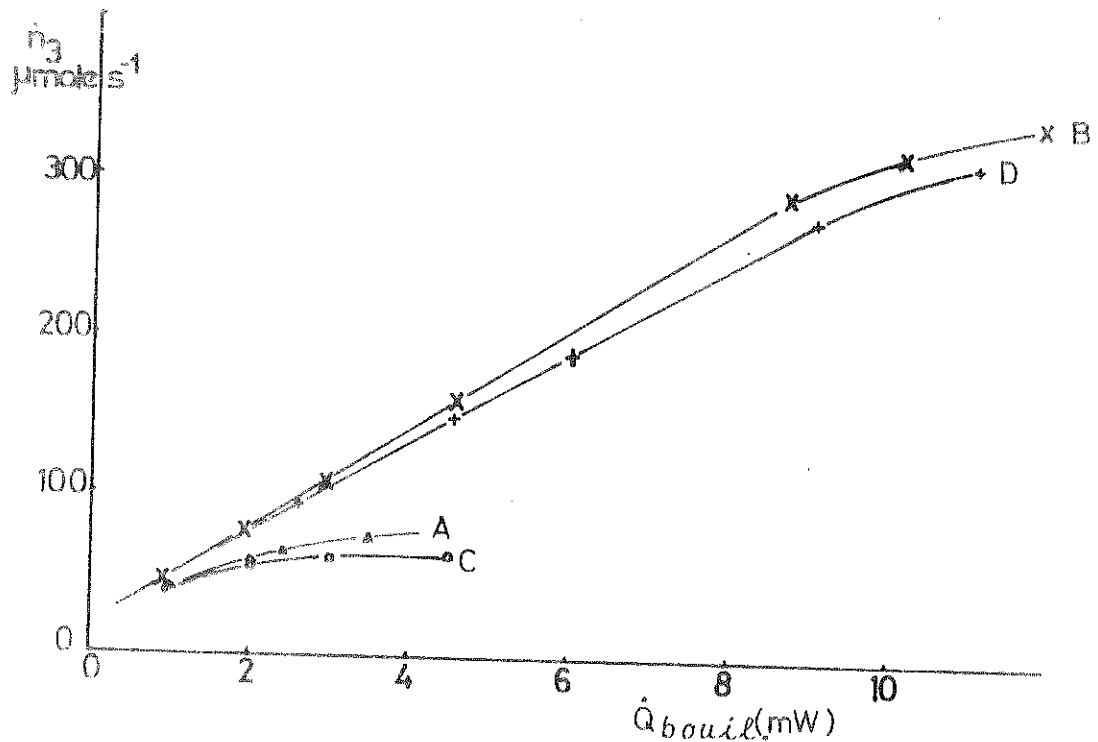


Fig. 19

Débits ^3He en fonction de la puissance fournie au bouilleur

La courbe B se réfère à un échangeur continu du type que nous employons maintenant, qui laisse à la phase diluée un diamètre libre de 2 mm (voir "détails techniques").

Z_D est typiquement $3 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$

et le débit de ^3He monte linéairement avec $\dot{Q}_{bouilleur}$. La courbure aux fortes puissances est due au fait qu'on a atteint une température suffisamment élevée pour que la pression partielle de ^4He devienne importante et donc la quantité de ^4He extraite.

La courbe C a été obtenue en ajoutant environ 10 cm de tube de 0.5 mm D.I. en série avec l'échangeur B à

un endroit estimé comme étant à environ 300 mK. Pour ce tube,

$$Z = 7 \times 10^7 \text{ cm}^3.$$

La diminution du débit est spectaculaire et tombe à des valeurs semblables à ceux de l'échangeur A.

La courbe D montre l'effet d'avoir ajouté un tube d'impédance proche à celle de la courbe C ($Z = 4 \times 10^7$) mais fait avec 6 m de tube PVC de 1.8 mm D.I. placé en série avec l'échangeur B, à 30 mK. L'effet sur le débit est cette fois très faible.

Dans le cas d'un écoulement laminaire le débit de ^3He côté dilué est donné en fonction du gradient de pression osmotique $\Delta\Pi$ par

$$\dot{n} = \frac{\Delta\Pi}{Z\eta V}$$

où V est le volume molaire du gaz de quasi particules ^3He dans la phase diluée, η est la viscosité et Z est l'impédance.

A $T \leq 30$ mK la concentration de ^3He est déjà environ 6% et change très peu jusqu'à $T = 0$, donc le volume molaire reste pratiquement constant dans cette région. La viscosité croît en T^{-2} pour $T \lesssim 100$ mK, pour un mélange à 5% ^3He et pour $T \lesssim 30$ mK pour un mélange à 1.3% (voir les fig. 12-13) Pour des températures supérieures à celles-ci la viscosité devient presque indépendante de la température et égale à environ

$$3 \frac{\text{N sec.}}{\text{m}^2} = 30 \text{ } \mu\text{Poise.}$$

On voit alors que l'effet de l'impédance sur le débit doit être plus important à 30 mK qu'à 300 mK. En fait, à 30 mK pour $Z = 4 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ et $x = 0.06$, donc $V \approx 580 \text{ cm}^3/\text{mole}$ et $\eta = 400 \text{ }\mu\text{Poise}$ (fig. 12).

$$\Delta\Pi = 278 \text{ Pa} = 2.09 \text{ Torr}$$

à 300 mK et Π constant, $x \approx 0.02$ (fig. 6), donc $V = 1750$. Pour $\eta = 30 \text{ }\mu\text{Poise}$ (3 N sec/m^2) avec $Z = 7 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ et $\dot{n} = 3 \times 10^{-4} \text{ mole/sec}$.

$$\Delta\Pi = 110 \text{ Pa} = 0.83 \text{ Torr}.$$

Ces expériences tendent à montrer que ce n'est pas l'impédance, mais plutôt le diamètre du côté dilué qui est le paramètre important sur le débit du gaz de quasiparticules ^3He , c'est dire que nous sommes en présence d'un effet de vitesse sur l'écoulement, peut-être avec création d'excitations dans le superfluide.

On peut regarder le problème en termes de vitesse critique de ^4He dans le tuyau par où s'écoule le gaz ^3He . En fait, au mouvement de quasiparticules ^3He dans ^4He correspondra un mouvement des atomes de ^4He qui devront d'abord se déplacer pour laisser passer ^3He et que, ensuite, reviendront remplir l'espace laissé libre par ^3He .

Si on suppose, pour simplifier le problème, qu'à un débit $\dot{n}_3$ de quasiparticules correspond un débit égal d'atomes ^4He , ce débit correspondra grossièrement à une vitesse pour ^4He dans le rapport des volumes molaires $\frac{V_3}{V_4}$; la vitesse de ^4He sera alors d'environ 100 fois plus faible que celle de ^3He .

Pour un canal rond de diamètre D , la vitesse de ^3He , v_3 est donnée par

$$v_3 = \frac{V_3 \dot{n}_3}{D^2} \text{ cm/sec.}$$

avec V en $\text{cm}^3/\text{mol.}$ et $\dot{n}$ en moles/sec.

Pour ^4He , si on suppose $\dot{n}_3 = \dot{n}_4$

$$v_4 = v_3 \frac{V_4}{V_3} \quad \therefore$$

$$v_4 = \frac{V_3 \dot{n}_3}{D^2} \frac{V_4}{V_3} = \frac{\dot{n}_3 V_4}{0.78 D^2}$$

La vitesse locale de ^4He ne dépendrait que du débit ^3He et de la section du tuyau. La vitesse de ^4He superfluide, au delà de laquelle il y aurait création d'excitation qui pourraient interagir avec ^3He est donnée, en fonction du diamètre d'un tuyau (ou de l'épaisseur D d'une fente par ou s'écoule le liquide)(Wilks) (1967) (ref.62) par

$$v_c \approx \frac{4\hbar}{mD} \ln \frac{D}{3a_0}$$

avec $a_0 \approx 1.2 \times 10^{-8}$ et $m = 4 \times 1.67 \times 10^{-24} \text{ gm}$, donc

$$v_c = 6.3 \times 10^{-4} \frac{\ln D + 17.1}{D}$$

valable à $T \approx 1.4 \text{ K}$, les vitesses critiques décroissant quand la température baisse, au moins jusqu'à 1 K .

On voit, alors, que pour ne pas dépasser v_c , dans le cadre des hypothèses faites on devrait avoir $v_c > v_4$ donc

$$D(\ln D + 17.1) > 5.6 \times 10^4 \dot{n}$$

pour un tuyau à section ronde ($\dot{n}$ en moles/sec., D en cm), ou pour $\dot{n} = 3 \times 10^{-4}$ moles/sec., $D \gtrsim 1 \text{ cm}$. Or nous n'observons plus d'effet de diminution du débit pour des diamètres de

l'ordre de 0.2 cm , ce qui paraît montrer que la dépendance de l'effet avec le diamètre doit être plus forte que celle pour l'apparition de tourbillons dans ^4He superfluide à 1.4 K.

On pourrait penser aussi à un processus de diffusion pour lequel le débit ^3He est

$$\dot{n}_3 \sim \Lambda v_3 \Delta S \frac{dx_3}{dz}$$

où Λ est le libre parcours moyen, v_3 la vitesse moyenne, ΔS la section du tuyau et $\frac{dx_3}{dz}$ le gradient de concentration. Dans ce cas on explique mal pourquoi dans le cas de l'échangeur A, dont $\Delta S = 6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ le débit est le même que pour C, dont la section de l'impédance ajoutée est trois fois plus petite.

Nous ne connaissons toutefois pas le gradient de concentration, qu'il faudrait obtenir à partir de mesures précises de température. Il est en tout cas certain qu'il faudrait plus d'expériences afin d'obtenir une expression numérique pour la section de l'échangeur à haute température.

d.6 - Détails techniques

d.6-1 : Construction d'échangeurs en poudre d'argent

La quantité d'argent calculée est frittée sur les deux côtés d'une feuille de CuNi de 0.1 mm d'épaisseur, argentée. Cette feuille est ensuite soudée à deux boîtes tel que le montrent les figs. 20a-20b. Les boîtes sont construites par emboutissage d'un métal à faible conduction thermique comme le Laiton, l'Acier inoxydable ou le Cuivre-Nickel, en général, de 0.3 à 0.5 mm d'épaisseur. Les tubes d'entrée et de sortie sont soudés à chaque bout. Ce "sandwich" est alors tordu de façon à lui donner une forme d'hélice, ce qui facilite son accouplement aux autres échangeurs au moyen de tuyaux droits. L'étanchéité entre les deux côtés (dilué et concentré) est assurée par soudure à l'argon ou au plasma.

La poudre japonaise est d'abord pressée à la température ambiante aux dimensions calculées, à une densité de 45 à 50%, ce qui conduit à une éponge rigide mais fragile. Une feuille de CuNi argentée est alors placée entre deux éponges d'argent. Une fine couche uniforme de poudre française entre les éponges et la feuille agit comme liant. Le "sandwich" est pressé dans un moule avec un piston de Laiton employant des vis avec des rondelles à pression pour maintenir la pression pendant le frittage, car la poudre se contracte un peu. Un piston en matière plastique "Teflon" ou "Vespel", qui se dilate plus que le métal, peut être aussi utilisé. (fig. 21a-21b)

Le moule est alors mis dans un four à 200°C (une plaque chauffant pourvue d'une cloche en verre, ref. 50) pompé pendant 5 minutes et laissé pendant environ 40 minutes sous une Atm. d'Hydrogène, après quoi il est rapidement refroidi à l'air comprimé.

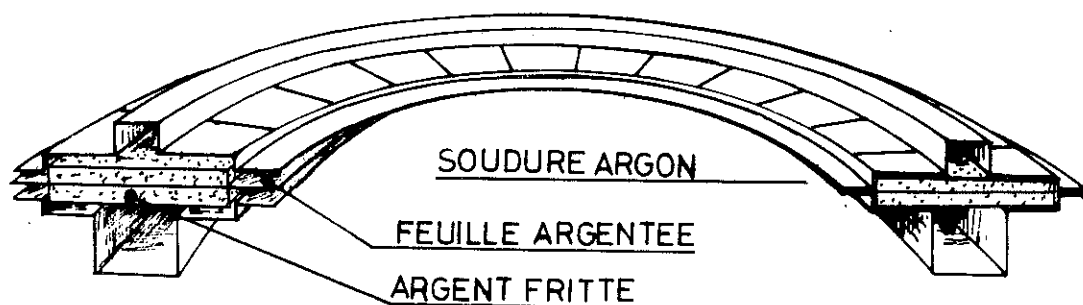


Fig. 20a

Coupe d'un échangeur continu utilisant de la poudre d'argent frittée

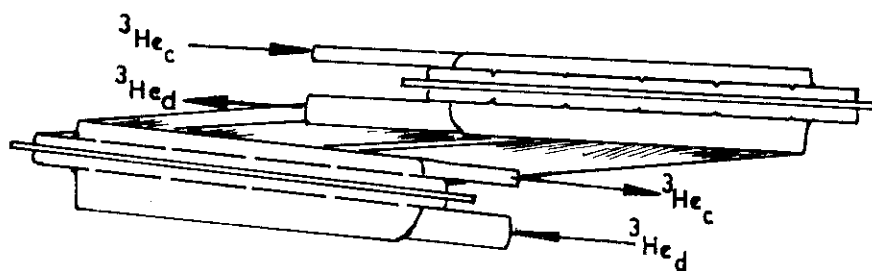


Fig. 20b

La forme spirale facilite la connection avec les autres échangeurs et empêche la formation de points bas côté concentré, où la phase diluée pourrait s'accumuler

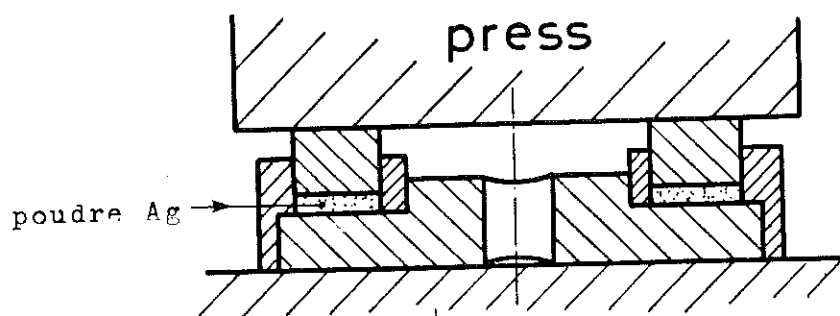


Fig. 21 a

La poudre Ag est précomprimée dans un moule jusqu'à un facteur de remplissage de 50 à 60%

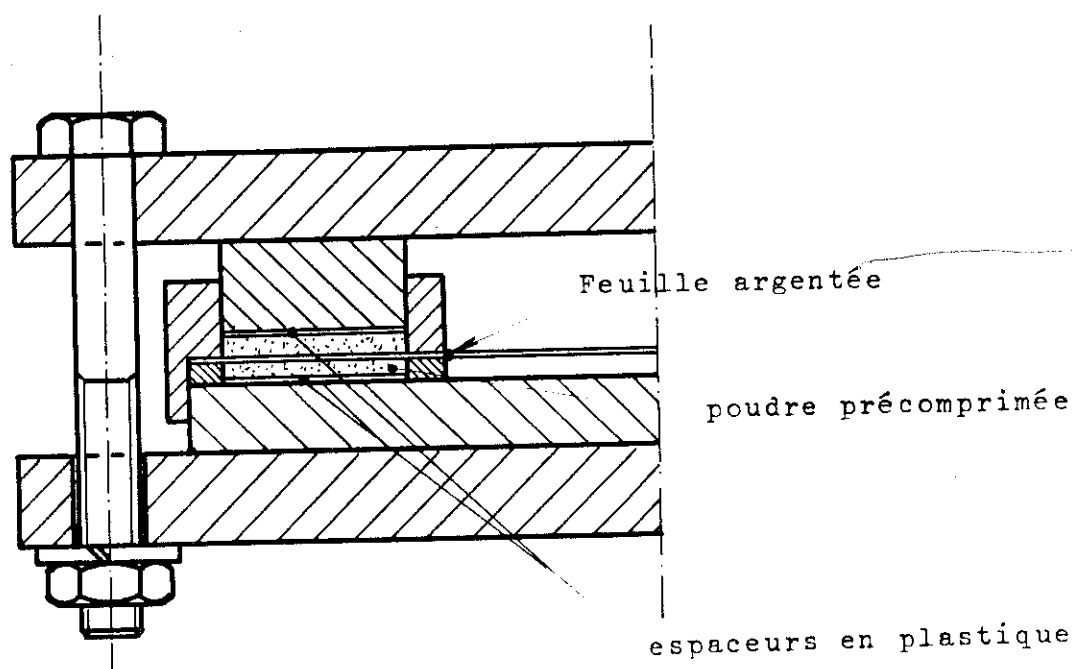


Fig. 21 b

Moule pour fritter l'argent précomprimé

La température et la pression sont très importantes pour la qualité de l'adhésion et quelques essais devront être faits auparavant pour minimiser ces paramètres afin d'obtenir une surface maximum, tout en assurant une bonne soudure des frittés à la feuille.

d.6-2 : Echangeur continu à haute température

L'échangeur est construit de la façon suivante: on enroule environ 5 m de tube de Laiton récuît de 1.5 mm D.I. et 2 mm D.E. autour d'une tige d'acier d'environ 2 mm de diamètre, ce qui donne une spirale aplatie d'environ 1.5 m de long et 4 mm de diamètre. Un mètre de tube CuNi de 0.2mm D.I. et 0.4mm D.E. est soudé à l'extrémité chaude du tube de Laiton et l'ensemble est mis dans un tube CuNi de 4 mm D.I. et 4.5 D.E., qui est alors enroulé sous forme d'une ou deux spirales. Ce type de géométrie diminue effectivement la possibilité d'instabilité gravitationnelle dans les régions de température où la concentration de ^3He , donc la densité de la phase diluée, change le plus, c'est à dire, à $T > 30 \text{ mK}$. Le petit tube agit comme une impédance secondaire pour recondenser des éventuelles vapeurs de ^3He restant encore dans la phase concentrée.

Le tube de Laiton s'aplati en étant enroulé autour de la tige en acier (qui est évidemment enlevée ensuite). Cela a pour effet bénéfique de réduire le volume de ^3He , tout en laissant une impédance suffisamment faible de l'ordre de 10^9 cm^{-3} .

d.6-3 Bouilleur :

Deux points sont importants dans la conception d'un bouilleur:

1) Il doit contenir un volume suffisamment grand pour compenser les changements de niveau de He dûs à divers volumes d'échantillons dans la boîte à mélange ou éventuellement quelque expérience en un coup. En général nous préférons avoir une grande surface libre pour le liquide, typiquement 50 à 100 cm², ce qui conduit à un bouilleur assez plat réduisant, ainsi, la longueur de l'unité de dilution. Il est toutefois facile de montrer que cette surface peut être réduite d'au moins un facteur 10, si nécessaire.

Si nous pompons sur un mélange de ³He et de ⁴He liquide, la quantité de gaz évaporé d'une surface libre de liquide, A, est donnée, en utilisant la formule de Langmuir, par

$$\dot{n}_3 + \dot{n}_4 = 2.48 A \{ P_3(T) + P_4(T) - P_0 \} T^{-\frac{1}{2}} \text{ mole s}^{-1}$$

où $P_3(T)$ et $P_4(T)$ sont les pressions d'équilibre de ³He et de ⁴He à la température T, et P_0 est la pression du gaz au dessus du bain, avec P en Pascal (1 Torr = 133 Pa), A en m² et T en Kelvin. Etant donné que pour $T < 0.8$ K, $P_3 \gg P_4$,

$$\dot{n} = 2.48 A \{ P_3(T) - P_0 \} T^{-\frac{1}{2}} \text{ mole s}^{-1}$$

Alors pour $\dot{n} = 3 \times 10^{-4} \text{ mole s}^{-1}$ et $A = 100 \text{ cm}^2 = 10^{-2} \text{ m}^2$ à $T = .7$ K, nous avons

$$P_3(.7) - P_0 = 1.45 \times 10^{-2} \text{ Pa.}$$

Etant donné que $P_3(0.7) = 8.5$, $P_3 \approx P_0$, c'est à dire, que pour cette température d'évaporation, le liquide est pratiquement en équilibre avec sa vapeur et 10 fois moins de surface ne conduirait qu'à une chute de pression de l'ordre de 2%.

2) La quantité de ^4He recirculée doit être minimisée. En effet sa présence du côté concentré peut entraîner des instabilités et du réchauffement visqueux à cause d'éventuelles accélérations de phase diluée dues à des gradients thermiques. De la chaleur sera aussi dégagée par séparation de phase aux températures supérieures à 0.1 K conduisant à une charge thermique supplémentaire au niveau de l'échangeur tubulaire (Wheatley, Rapp et Johnson 1971) (ref.48).

En plus de ces effets, ^4He en équilibre avec ^3He à la température T_c rentrera dans la boîte à mélange sous forme de phase diluée de haute enthalpie créant ainsi une charge thermique qui peut être significative si nous recherchons à atteindre des températures de quelque millikelvin. Par exemple si $\dot{n} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mole s}^{-1}$ avec 20% de ^4He et $T_c = 8 \text{ mK}$ ($T_{bm} \approx 4 \text{ mK}$),

$$\dot{Q} = 94.5 \times (8 \times 10^{-3}) \times 0.064 \times 5 \times 10^{-5} = 1.9 \times 10^{-8}$$

qui peut être plus grande que l'entrée de chaleur résiduelle. Nous employons couramment des températures de bouilleur allant jusqu'à 0.85 K (18% de ^4He dû à l'augmentation de sa pression de vapeur) quand nous utilisons les plus forts débits sans pour autant observer des instabilités quoique les températures minimales soient toujours atteintes avec les concentrations de ^4He inférieures à 5%, c'est à dire avec des températures du bouilleur inférieures à 0.75 K.

La contribution à la circulation de ^4He due au dé-

bit du film au long du tube de pompage est approximativement de 4×10^{-6} moles sec^{-1} par cm de périmètre du tube de pompage. Si nous utilisons un bouilleur du type brûleur de film (fig.22) alors nous pouvons adopter les grands tubes de pompage (6 à 8 mm D.I.) donc des chutes de pression négligeables et des températures de bouilleur minimales à un débit donné. Néanmoins si le bouilleur doit travailler à des débits supérieurs à environ 2×10^{-4} moles/sec., à des températures où la pression de la vapeur de ^4He est très petite par rapport à celle de ^3He , on pourrait alors se servir d'un simple orifice poli de 5 ou 6 mm de diamètre car le débit du film de ^4He ne serait que d'environ 3% du débit total de ^3He .

Nous observons les meilleurs rapports de ^3He - ^4He à puissance totale $\dot{Q}_{\text{bouilleur}}$ quand le tube brûleur de film est chauffé avec la puissance minimale nécessaire, le restant de la puissance étant fourni à une résistance de grande surface (50 à 100 cm^2) placée dans le bain. Les rapports plus bas sont obtenus quand la chaleur est fournie directement au corps du bouilleur, probablement parce qu'on évapore une partie du film recouvrant la surface. Il est donc convenable que ^3He a prérefroidir à la température du bouilleur soit mis en équilibre directement avec le bain au moyen d'un capillaire à grande surface de façon à diminuer le plus possible le saut de température entre le bain et l'échangeur, tout comme dans le cas de la résistance chauffante.

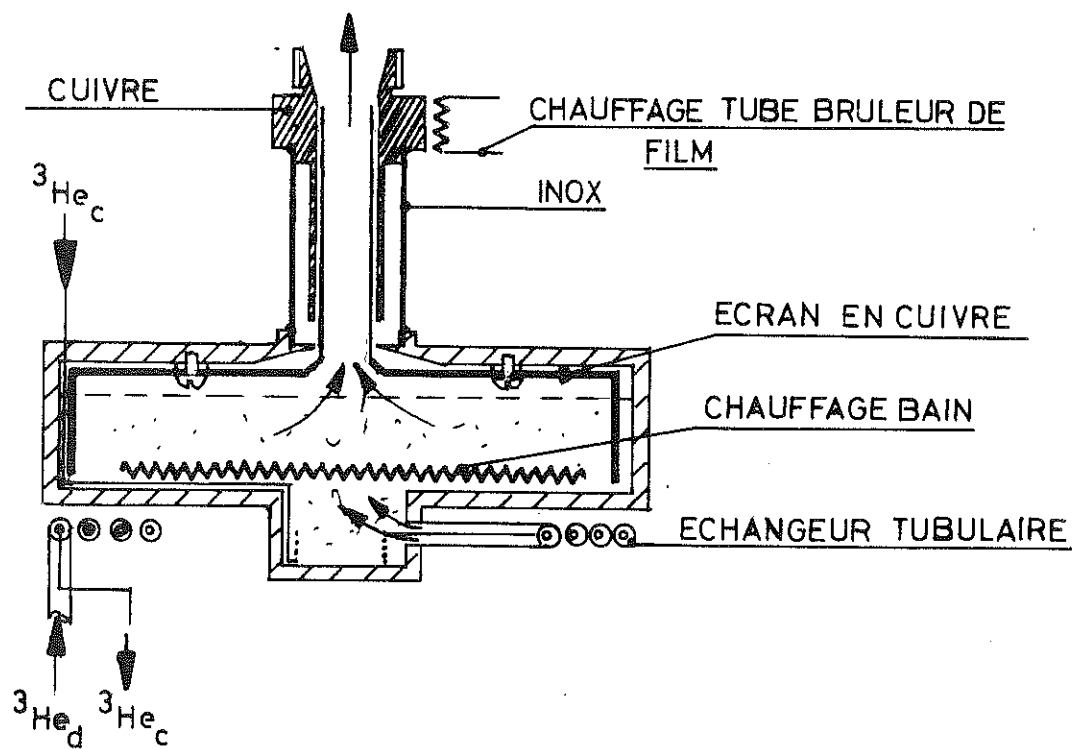
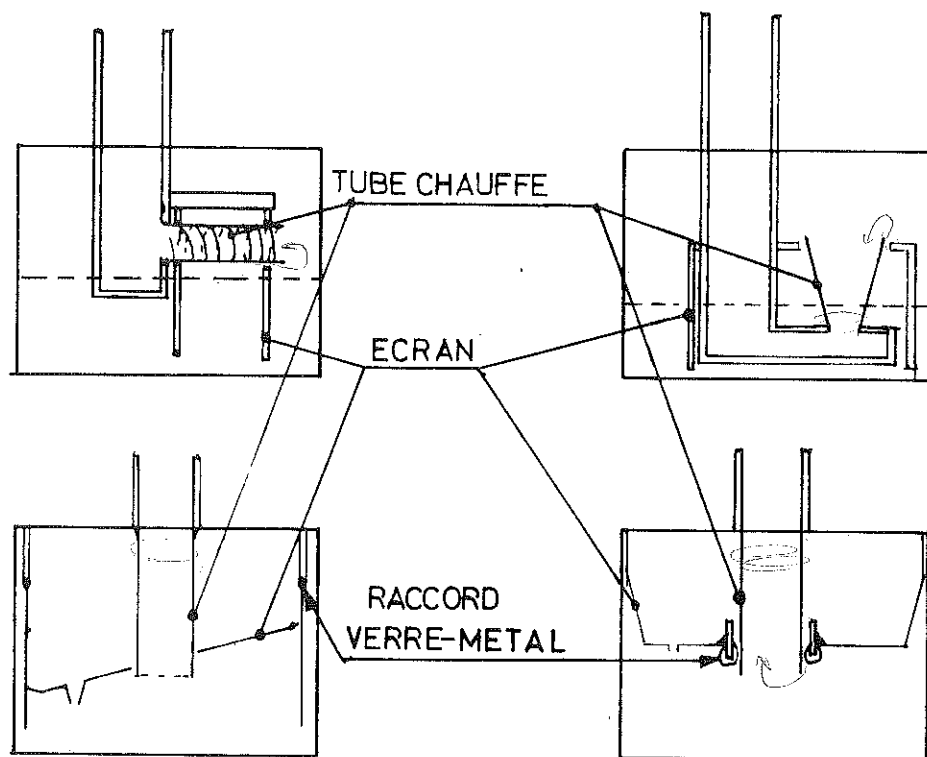


Fig. 22

Différents types de bouilleur brûleur de film

d.6-4 : Boîte à mélange

La conception de la boîte à mélange ne paraît pas avoir une grande influence sur la performance du réfrigérateur à dilution, tant que les tubes de connexion sont compatibles avec ceux calculés pour le dernier échangeur.

Le tube d'entrée de ^3He peut s'arrêter en haut de la boîte à mélange, car en l'amenant jusqu'au fond, en plus du fait d'occuper de l'espace utile à l'intérieur de la boîte à mélange il peut aussi conduire à un réchauffement dans le cas où la séparation de phase se ferait à l'intérieur de celui-ci, surtout avec les grands diamètres nécessaires pour les plus basses températures. Le tube de sortie pour ^3He dilué part du fond de la boîte. Dans ce cas ^3He , traversant la séparation de phase, parcourt la boîte à mélange en toute sa longueur ayant comme effet d'homogénéiser la température.

La fig.23 montre une boîte à mélange typique faite en résine epoxy polymérisée à chaud (ref.51). Cette résine est achetée sous forme de cylindre déjà polymérisés (ref. 52) qu'on usine et qu'on colle avec une résine liquide (ref. 53). L'accès à la boîte à mélange se fait à travers un grand bouchon conique (angle total d'environ 40°) enduit avec de la graisse Apiezon ou de la graisse de silicone. Les jonctions entre l'epoxy et les tubes métalliques provenant de l'échangeur sont faites avec de la résine 2850 FT (ref. 54). Les températures à l'intérieur de la boîte à mélange sont stabilisées automatiquement (ref.55) au moyen d'une résistance de chauffage placée du côté concentré, près d'un thermomètre à résistance de carbone.

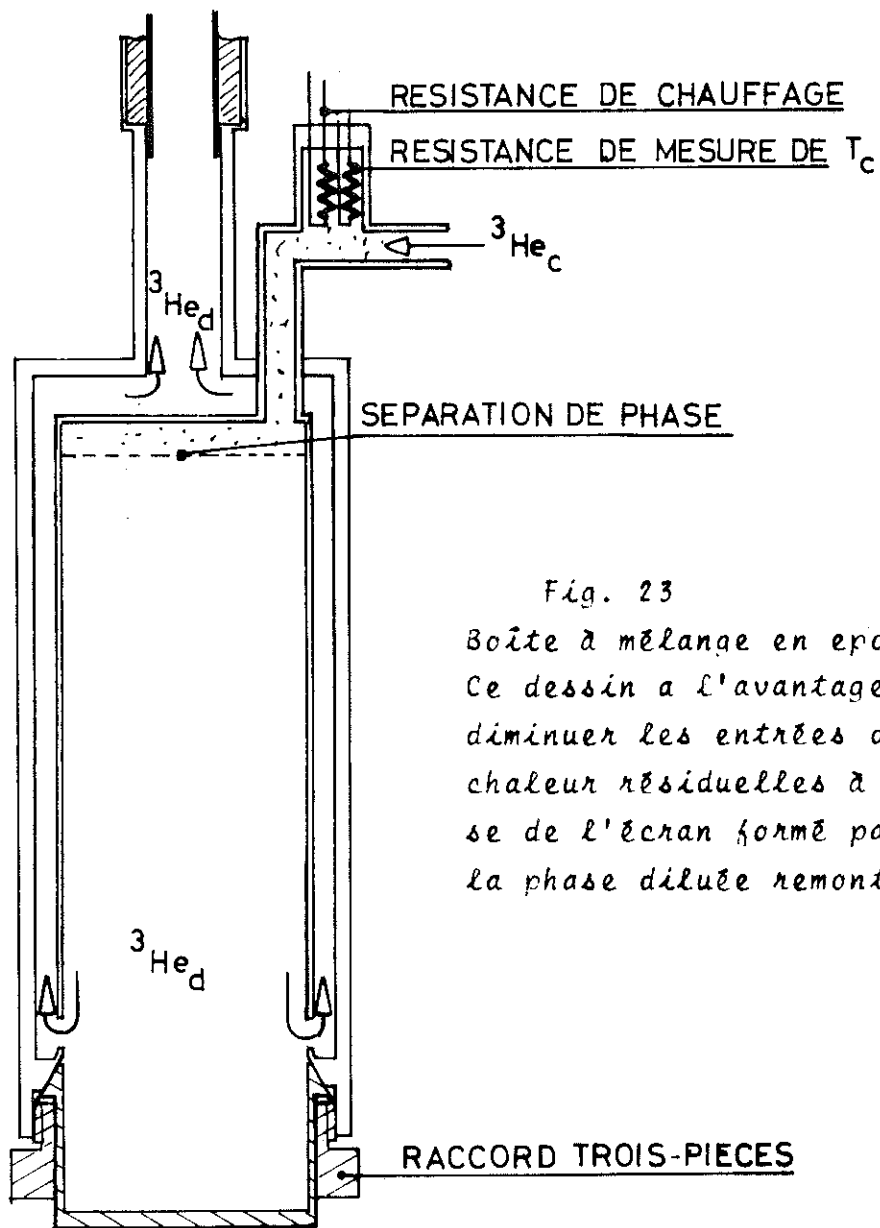


Fig. 23

Boîte à mélange en époxy.
Ce dessin a l'avantage de
diminuer les entrées de
chaleur résiduelles à cau-
se de l'écran formé par
la phase diluée remontante.

d.7 - Mesures de températures

Les températures de la boîte à mélange ont été mesurées au moyen de la susceptibilité A.C. d'un cylindre de poudre de Nitrate de Cerium Magnesium de diamètre égale à l'hauteur, de 1 K à quelques mK. Au dessous de 10 mK nous avons aussi utilisé la susceptibilité nucléaire de

poudre de Platine(ref.56) mesurée avec un spectomètre continu (Q mètre) à 140 kHz.(voir plus loin le chapitre concernant la thermométrie).

La fig. 24 montre les points obtenus par susceptibilité nucléaire du platine en fonction de la susceptibilité électronique du C.M.N.. Quelques points de puissance frigorifique à un débit de 2.2×10^{-4} moles/sec. sont aussi montrés. Lors d'une expérience précédente nous avons pu aussi étalonner le C.M.N. en fonction des transitions A, B₁ et C de ³He en utilisant une petite cellule Pomeranchuk placée à l'intérieur de la boîte à mélange et en équilibre avec celle-ci (voir détails plus loin).

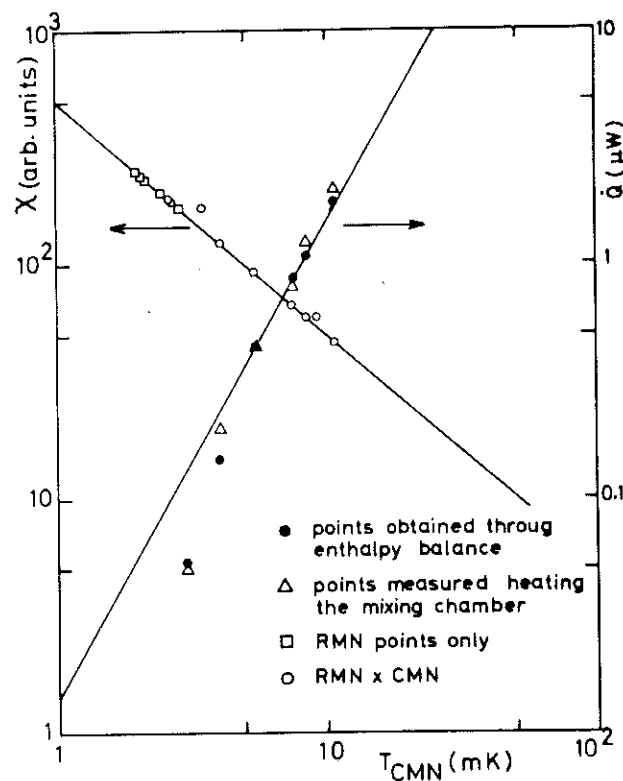


Fig. 24

Comparaison des échelles Pt et CMN et mesures de puissance frigorifique

e) Conclusion

Nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des températures de l'ordre de 2 mK en régime continu en utilisant un appareil à dilution avec des échangeurs en poudre d'argent frittée.

Nous ne pensons pas avoir atteint les températures minimales possibles avec cette méthode. En fait, il nous paraît possible que l'emploi de poudres encore plus fines pour augmenter la surface du dernier échangeur ou, alors, par l'utilisation d'un mécanisme d'échange différent, des températures de l'ordre de 1.5 mK puissent être atteintes. Un échangeur de chaleur direct où les deux phases sont mises en contact avant d'entrer dans la boîte à mélange court-circuitant ainsi la résistance de Kapitza avec la paroi solide nous paraît la possibilité la plus attrayante.

Les appareils utilisant une circulation ^4He (Pennings, Taconis et De Bruijn-Outboter, 1974)(ref.57), ou une double circulation ^3He - ^4He (Frossati, Schumacher et Thoulouze, 1975)(ref. 58), (Staas et Van der Waerden, 1975) (ref. 59) sont des exemples d'échange direct et ont certainement un bel avenir, mais demandent encore du travail pour obtenir des températures aussi basses que celles par la méthode classique, en régime continu.

Les boîtes à mélange multiples (De Waele, Reekers et Gijsman, 1976)(ref. 60), (Frossati, Godfrin, Hebral, Schumacher et Thoulouze, 1977) (ref. 61) quand employées avec un réfrigérateur classique capable, seul, d'atteindre des températures très basses pourraient bien être la solution plus simple pour descendre en dessous de 2 mK, quoique cette mé-

thode présente l'inconvénient d'un débit de ^3He réduit dans la boîte la plus froide, et donc une puissance frigorifique plus faible.

Il nous paraît toutefois probable que les températures minimales avec n'importe quel type d'échangeur pourront être rendues sensiblement les mêmes, la limite n'étant que la taille des tuyaux (Wheatley, Vilches et Abel, 1968) (ref. 8), (Varoquaux, 1971) (ref. 12), donc la quantité de ^3He , qui deviendra vite prohibitive. Pour atteindre des températures plus basses il faudra faire appel à d'autres méthodes comme la compression adiabatique de ^3He ou à la désaimantation nucléaire.

Appendice

Valeur calculée pour les échangeurs continus avec

$$R_{Km} = 8 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ K}^4 / \text{W} \quad L = 25 \text{ vm} \quad \text{et} \quad \dot{n} = 3 \times 10^{-4} \text{ mole s}^{-1}$$

N°	Phase	T _{chaud} (mK)	T _{froid} (mK)	D _{opt} (mm)	Q _{v+c} (μW)	σ(m ²)	Q _{ech} (μW)
1	D	30	9	4.7	0.041	1.8	92.5
	C	82.6	24.5	1.7	0.008	1.8	
2	D	9	5.5	7.5	0.044	3.6	3.28
	C	24.5	14.7	2.8	0.009	3.6	
3	D	5.5	3.9	9.3	0.0467	6.6	0.93
	C	14.6	10.0	3.5	0.010	6.6	
4	D	3.9	3.0	10.8	0.047	11.5	0.39
	C	10.0	7.2	4.1	0.011	11.5	
5	D	3.0	2.4	12.0	0.050	25.4	0.22
	C	7.1	5.1	4.5	0.014	25.4	
6	D	2.4	2.0	13.3	0.050	84.3	0.15
	C	5.0	3.4	5.0	0.021	84.3	

Obs. Les valeurs calculées pour le diamètre optimum (D_{opt.}) peuvent être réduites de 10 à 15% pour la raison expliquée dans le texte.

Références

- 1 - London, H. (1951) Proc. Int. Conf. Low Temp. Phys. Oxford.
- 2 - London, H. Clarke, G.R. et Mendoza, E. (1962) Phys. Rev. 128, 1992.
- 3 - Walters, G.K. et Fairbank, W.M. (1956) Phys. Rev. 103, 262.
- 4 - Laheurte, J.P. et Keyston, J.R.G. (1971) Cryogen. 11, 485.
- 5 - Edwards, D.O., Ifft, E.M., Sarwinski, R.E. (1969) Phys. Rev. 177, 380.
- 6 - Ghozlan, A. et Varoquaux, E.J.A. (1975) Comptes rendues Acad. Sci. Paris, Ser. B 280, 189.
- 7 - Radebaugh, R. (1967) U.S. National Bureau of Standards Technical Note n° 362.
- 8 - Wheatley, J.C., Vilches, O.E. et Abel, W.R. (1968) Phys. 4, 1.
- 9 - Neganov, B.S. (1968) Rapport P. 13-4014 Droubna.
- 10- Radebaugh, R. et Siegwarth, J.D. (1970) Proc. Ultralow Temp. Symp., U.S. Naval Research Laboratory n° 7133, Washington, D.C..
- 11- Radebaugh, R. et Siegwarth, J.D. (1971) Cryogenics 11, 368.

- 12- Varoquaux, E. (1971) Thèse, Univ.Paris Sud, C. d'Orsay
- 13- Ebner, C. et Edwards, D.O. (1971) Phys. Rep. 2 C, 77
- 14- Lounasmaa, O.V. (1974), Experimental Principles and Methods below 1 K, Academic Press, London.
- 15- Betts, D.S. (1976) Refrigeration and Thermometry below one Kelvin, Sussex, University Press.
- 16- Pines, D. et Nozières P. (1966) The theory of Quantum Liquids, W.A.Benjamin Inc.
- 17- Ron, A. (1975) Theory of Fermi Liquids in the Helium Liquids, Academic Press.
- 18- Betts, D.S. (1971) Contemp. Phys. vol. 12 n° 2, 153.
- 19- Landau, L.D., (1956) Sov.Phys. J.E.T.P. 3, 920.
- 20- Landau, L.D. (1957) Sov. Phys. J.E.T.P. 5, 101.
- 21- Landau, L.D., (1959) Sov. Phys. J.E.T.P. 8, 70.
- 22- Abrikosov, A.A. et Khalatnikov (1959) Rep.Prog.Phys. 22, 329.
- 23- Wheatley, J.C. Proc. 15th Scottish Summer School Phys. (1975), S^t Andrews.
- 24- Landau, L.D. et Pomeranchuk, I. (1948) Dokl.Akad.Nauk. SSSR 59, 669.
- 25- Bardeen, J., Baym G. et Pines, D., (1966) Phys.Rev.Lett. 17, 372.

- 26- Bardeen, J., Baym G. et Pines D. (1967) Phys.Rev. 156, 207.
- 27- Ghozlan, A. et Varoquaux E. à paraître.
- 28- Baym, G. et Pethick, C. The Physics of Liquid and Solid Helium, ed. K. Bennemann.
- 29- Anderson, A.C., Roach, D.O., Sarwinski, R.E. et Wheatley J.C. (1966) Phys.Rev.Lett. 16, 263.
- 30- Anderson, A.C., Edwards, D.O., Roach, W.R., Sarwinski, R.E. Wheatley, J.C. (1966) Phys.Rev.Lett. 17, 367.
- 31- Edwards, D.O., Brewer, D.F., Selignan, P., Skertic, M., et Yaqub, M. (1965) Phys.Rev.Lett. 15, 773.
- 32- Ghozlan, A.C., Piejus, P. et Varoquaux, E. (1969) C.R. Acad.Sc. (Paris) 269B, 344.
- 33- London H., Phillips, D. et Thomas, G.P. (1969) Proc. LT 11, St Andrews.
- 34- Landau, J., Though, J.T., Brubaker, N.R. et Edwards, D.O. (1970) Phys.Rev. 2, 2472A.
- 35- Varoquaux, E. (1968) Rapport final du contrat D.R.M.E. n° 65-34-082.
Varoquaux, E. (1968) C.R.Acad.Sci.B266, 893.
Varoquaux, E. (1968) Compte-rendu du Colloque Franco-Soviétique de Bakouriani.
- 36 -Abel, W.R. et Wheatley, J.C. (1968) Phys.Rev.Lett. 21 1231.

- 37 - Abel, W.R., Johnson, R.T., Wheatley, J.C. et Zimmermann, W. (1967), Phys.Rev.Lett. 18, 737.
- 38 - Rosebaum, R.L., Landau, J. et Ekstein, Y. (1974)
Journal of Low Temp.Phys. v.16 n^o 1/2, 131..
- 39 - Betts, D.S., Brewer, D.F. et Lucking, R., (1972)
Proc. LT 13, Boulder.
- 40 - Kuenhold, K.A., Crum, D.B. et Sarwinski, R., (1972)
Proc. LT 13, Boulder.
- 41 - Peterson R.E. et Anderson A.C. (1972) Solid State
Comm 10, 891
- 42 - Peterson R.E. et Anderson A.C. (1972) Phys. Rev. Lett.
40A, 317
- 43 - Anderson A.C., Folinsbee, J.T. et Johnson, W.L. (1971)
J. Low Temp. Phys. 5, 59
- 44 - Radebaugh, R., Holste, J.C. et Siegwarth, J.D. (1974)
ICEC 5 Proc. Kyoto
- 45 - Palette d'argent XRP 5 Comptoir Lyon Allemand Lonyot
13 R. Montmorency Paris 3^e France.
- 46 - Ultra Fine AG Powder 700 Å ULVAC, Vacuum Metallurgical Co;
Ltd Shonan Bldg n^o 14-10, 1 Chome, Chuo Ku Tokyo, Japan.
- 47 - Siegwarth, J.D. et Radebaugh, R. (1972) LT 13 Proc.
Boulder, Plenum Press
- 48 - Wheatley, J.C. Rapp, R.E. et Johnson, R.T. (1971) J.
Low Temp. Phys. 4, 1

- 49 - Anderson, A.C. (1970) Rev. Sci Inst. 41, 10.
- 50 - Dessicateur chauffant D.R. 3002, Science et Technique
14 Chemin Cailloux F. 69340 Francheville le Haut, Lyon
France.
- 51 - Araldite BR Cyba Geigy.
- 52 - Cylindre de Type BR, Araldite Sames, 21 R.Jean Macé,
Grenoble, France.
- 53 - Araldite D CY 230, Cyba Geigy.
- 54 - Stycast Emerson and Cumming Inc. Cauton, Massachussets
02021 U.S.A..
- 55 - Pont d'Inductance Mutuelle (existent aussi les versions
Pont de Capacité et Pont de Resistance) Oxford Instru-
ments Co.Ltd. Osney Mead, Oxford, Angleterre.
- 56 - Poudre de Platine, Instruments for Technology Ltd.
Kuusikallinkuja 3E SF 02210 Ruomela,Finlande.
- 57 - Pennings, N.H., Taconis, K.W. et De Bruijn-Outboter,R.
(1974), Cryogenics 14, 53, 1974.
- 58 - Frossati, G., Schumacher, G. et Thoulouze, D., (1975)
Proc. LT 14, Otaniemi.
- 59 - Staas, F.A. et Van der Waerden, H.C.M (1975) Proc. LT
14, Otaniemi.
- 60 - De Waele, A.Th.A.M., Reekers, A.B., Gijsman, H.M.
(1976) ,Proc. I.C.E.C. 6, Grenoble.

- 61 - Frossati, G., Godfrin, H., Hebral, B., Schumacher, G.
et Thoulouze, D., (1977), Proc. U.L.T. Hakoné Symposium
- 62 - Wilks, J. (1967) The properties of Liquid and Solid
Helium, Clarendon Press, Oxford.

LOW TEMPERATURE PHYSICS-LT 13

Edited by

K. D. Timmerhaus

University of Colorado
Boulder, Colorado and
National Science Foundation
Washington, D.C.

W. J. O'Sullivan

University of Colorado
Boulder, Colorado

and

E. F. Hammel

Los Alamos Scientific Laboratory
University of California
Los Alamos, New Mexico

**Volume 4: Electronic Properties,
Instrumentation, and
Measurement**

PLENUM PRESS • NEW YORK-LONDON

Improved Heat Exchange in Dilution Refrigerators by Use of Continuous Plastic Exchangers

L. Del Castillo,* G. Frossati,† A. Lacaze, and D. Thoulouze

*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures
CNRS, Grenoble—Cedex, France*

The ultimate performance of a ^3He – ^4He dilution refrigerator depends largely upon the efficiency of the heat exchange between the concentrated and the dilute phases. This exchange is limited by the high surface boundary Kapitza resistance. The usual way of overcoming this has been to increase the surface by the use of sintered copper powder or foils.^{1,2} Metals were always chosen for their high thermal conductivity, but the exchange can be improved for a given surface by using a material presenting a lower Kapitza resistance.^{2,3} Plastics are very useful for this since their Kapitza resistance should be of the order of that of Epibond, that is, about seven times lower than that of pure copper.^{3,4} In spite of their low thermal conductivity,⁵ the exchange between the two phases remains possible through foils thin enough that the thermal resistance of the bulk material to the exchange is negligible compared to the Kapitza resistances. Furthermore, this low thermal conductivity makes possible the realization of continuous exchangers.

We have made such plastic exchangers providing a large exchange area, in which the heat is exchanged through thin foils of Kapton, 7 μm thick. Their thermal resistance is only about 1% of the Kapitza resistance.

The general arrangement is shown in Fig. 1. The foils are glued on Kapton spacers of a staggered geometry which determines the flow of the ^3He – ^4He mixture. The dimensions of the channels punched in the spacers are typically 350×2.6 mm, corresponding to an exchange area of 9 cm^2 for each foil. The thickness determines the impedance of the channels. In order to avoid viscous heating, it varies from 0.15 to 0.45 mm on the concentrated side and from 0.30 to 0.75 mm on the dilute side, according to the temperature of the liquid. Elementary exchangers are obtained by gluing in parallel some such circuits in which each phase flows alternately, in counterflow. Then such elements are connected in series to obtain the total surface. The main advantage of this geometry is the possibility of adapting independently the impedance Z and the surface σ . This exchanger is of the continuous type. The parameter Y of Radebaugh³ is usually smaller than 10^{-2} in all the exchangers we tried, the main contribution being that of the column of liquid.

* CIM, UNAM (Mexico) Fellow.

† CNPq Fellow. On leave from University of Campinas, Brazil.

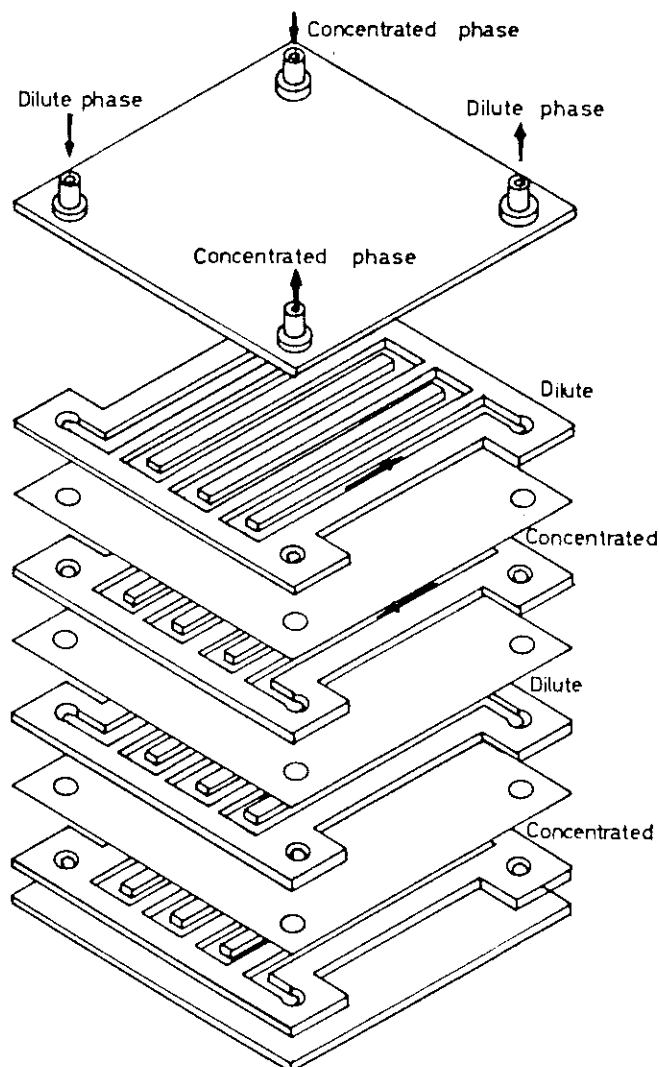


Fig. 1. Experimental arrangement of plastic exchangers.

Experiments

Three different arrangements of exchangers have been studied, and are shown in Table I.

Each time, the plastic exchanger was in series with a classical tubular exchanger consisting of two Cu-Ni tubes 0.22-0.4 mm and 1-1.5 mm in diameter, respectively, and 1.5 m long,⁶ which was supposed to stop eventual instabilities at high temperatures.

The temperature T_0 of the concentrated phase was measured at the output of the exchanger with calibrated carbon resistors screwed on a sintered copper block

Table I. Three Different Exchanger Arrangements

1. One exchanger, $\sigma = 36 \text{ cm}^2$; five circuits in parallel		
3 for the dilute phase		$Z_d = 2.2 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$
2 for the concentrated phase		$Z_c = 2.6 \times 10^8$
2. One exchanger, $\sigma = 200 \text{ cm}^2$, 23 circuits in parallel		
12 on the dilute side		$Z_d = 1.7 \times 10^6$
11 on the concentrated side		$Z_c = 6.4 \times 10^6$
3. Three exchangers in series, $\sigma_{\text{total}} = 90 \text{ cm}^2$		
$\sigma = 18 \text{ cm}^2$	2 dilute	$Z_d = 3.3 \times 10^7$
	1 concentrated	$Z_c = 5.2 \times 10^8$
$\sigma = 36 \text{ cm}^2$	3 dilute	$Z_d = 2.2 \times 10^7$
	2 concentrated	$Z_c = 2.6 \times 10^8$
$\sigma = 36 \text{ cm}^2$	3 dilute	$Z_d = 6.4 \times 10^6$
	2 concentrated	$Z_c = 3.3 \times 10^7$

to ensure a good exchange with the liquid. In the epoxy mixing chamber the minimum temperature T_m^* was obtained by measuring the magnetic susceptibility of a cylinder of powdered cerium magnesium nitrate of height equal to the diameter, calibrated against the ^3He vapor pressure, and with calibrated carbon resistors. The helium flow rate was measured with a heated tube mass flowmeter and the concentration of ^3He was deduced from the ratio of ^3He to ^4He obtained with the mass spectrometer of a leak detector. In all experiments the ^4He concentration was about 1% for a molar flow rate of $26 \mu\text{mole/sec}$.

Results

The minimum temperature T_m^* of the liquid in the mixing chamber is reported in Fig. 2 as a function of the ^3He molar flow rate $\dot{n}_3$ for the tubular Cu-Ni exchanger alone and in series with the three different plastic exchangers.

The temperature T_m^* presents a slight minimum for $\dot{n}_3 \approx 20 \mu\text{mole/sec}$, which may correspond to a spurious heat flux of about 2 ergs/sec for the three arrangements. Thus the performances of the exchangers themselves may be better described by $0.35T_0$, which represents roughly the value of T_m in the absence of heat leaks.

As can be seen from Fig. 2, the results obtained with the first exchanger of 36 cm^2 and the second of 200 cm^2 are the same. This probably results from the fact that in the larger exchanger the liquid circulates only in a few channels, due to some thermal or geometric difference of impedance between the channels. Thus only a small fraction of its surface would be effective. Indeed in the case of the third exchanger, in which the elements are in series instead of being in parallel, it becomes possible to reach much lower temperatures for a smaller total surface and the same impedance.

The significance of the physical parameters, surface, Kapitza resistance, and impedance shows up better by comparing the experimental results to those calcu-

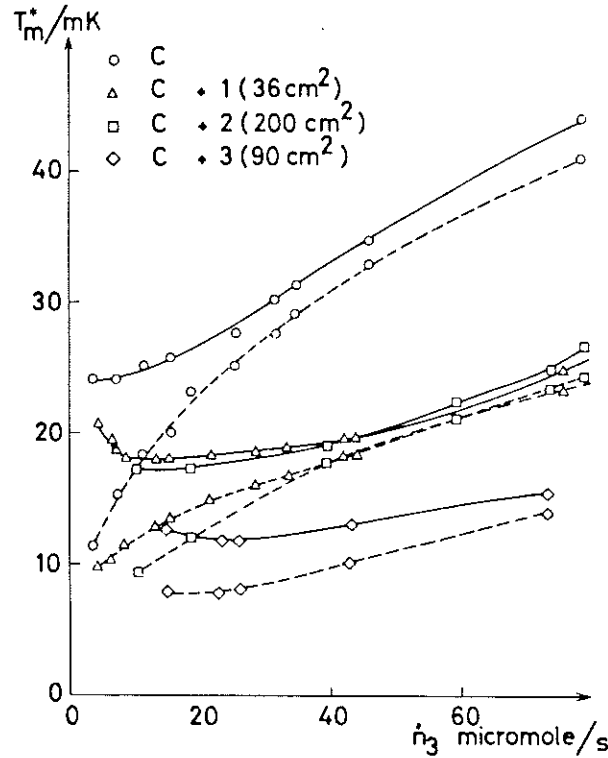


Fig. 2. Experimental minimum temperature T_m^* of the liquid in the mixing chamber (—) and calculated minimum temperature ($0.35 T_0$) in absence of heat leaks (---) as a function of the ^3He molar flow rate $\dot{n}_3$ for the tubular Cu-Ni exchanger alone (C) and in series with the plastic exchangers (1, 2, and 3).

lated for an ideal continuous exchanger.³ In this case, neglecting viscosity and conduction effects, the temperature in the mixing chamber is, in first approximation,

$$T_m^2 \propto \alpha \dot{n}_3 / \sigma \quad (1)$$

where σ is the exchange area, and α is the coefficient of the Kapitza resistance between the exchanger and the concentrated phase. In Fig. 3, T_m^* and $0.35 T_0$ are reported as a function of the ratio $\sigma / \dot{n}_3$ for the different exchangers. In the calculation of the surface σ of the composite exchangers, the surface of the Cu-Ni exchanger has been reduced to its equivalent in plastic, proportionally to the respective Kapitza resistances, according to formula (1):

$$\sigma_{\text{equiv Cu-Ni}} = \frac{\alpha_{\text{Fibond}}}{\alpha_{\text{Cu-Ni}}} \sigma_{\text{Cu-Ni}} = \frac{3 \times 10^{-6}}{10^{-5}} \times 10.5 \approx 3.1 \text{ cm}^2$$

As expected, for the same value of $\sigma / \dot{n}_3$ the temperatures which can be reached with the Kapton exchangers are lower than those of the ideal exchanger made of Cu-Ni, assuming for Cu-Ni $\alpha = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{K}^4 \cdot \text{sec/erg}$.³ However, this value

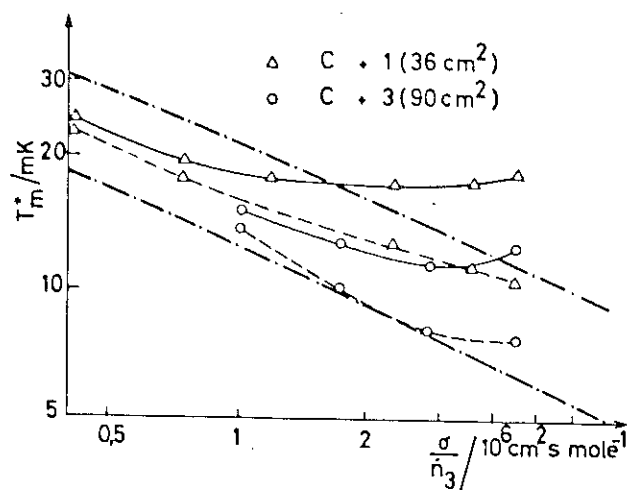


Fig. 3. Experimental (—) and calculated (---) minimum mixer temperature as a function of the concentrated stream surface area divided by the ^3He flow rate. The dash-dotted lines are calculated for an ideal continuous heat exchanger: The upper line is for the Kapitza resistivity of Cu-Ni, and the lower line is for that of Epibond.

seems to be rather high, with respect to different results on that type of exchanger. The performance of an ideal exchanger with the Kapitza coefficient of Epibond, $\alpha = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ K}^4 \text{ s/erg}$, is reached by exchanger 3, which means that Kapton has at most the Kapitza resistance of Epibond. On the other hand, the results on exchanger 1 lie in an intermediate position. As in the case of exchanger 2, this probably results from the fact that only about half of the surface contributes to the exchange. Thus in both cases the fluid would only flow through one or two channels. For exchanger 3 it seems that no phenomenon of this type affects the performance. The curvature of the curves representing T_m^* arises from the heat leaks of about 2 ergs/sec, but it is difficult to explain that of the curves representing $0.35T_0$ since, according to the values of Z and Y , there would be no viscous or conduction effects on the results.

In conclusion, this type of plastic exchanger providing a large exchange area for a required impedance allows one to obtain the performance of the ideal exchanger down to very low temperatures. With a surface of 100 cm^2 we have reached a minimum temperature of 12 mK in spite of heat leaks amounting to 2 ergs/sec, which would only be possible with surfaces at least ten times larger if using sintered copper exchangers. A reasonable surface of 1000 cm^2 would allow one to reach about 6 mK with the same heat leak.

References

1. J.C. Wheatley, O.E. Vilches, and W.R. Abel, *Physics* **4**, 1 (1968); B.S. Neganov, Preprint JINR, p. 13, 4014, Dubna, USSR; G.J. Enholm and R.G. Gylling, *Cryogenics* **11**, 40 (1971).

Improved Heat Exchange in Dilution Refrigerators

2. P. Roubeau, D. Le Fur, and E.J.A. Varoquaux, *Proc. 3rd Conf. ICEC 3, Berlin, 1970*, p. 315.
3. R. Radebaugh and J.D. Siegwarth, *Cryogenics* **11**, 368 (1971); *Rev. Sci. Instr.* **43**, 197 (1972).
4. A.C. Anderson, J.I. Connolly, and J.C. Wheatley, *Phys. Rev.* **135A**, 910 (1964).
5. R.E. Peterson and A.C. Anderson, *Rev. Sci. Instr.* **43**, 834 (1972).
6. J.C. Wheatley, R.E. Rapp, and R.T. Johnson, *J. Low Temp. Phys.* **4**, 1 (1971).

PROCEEDINGS OF THE FIFTH INTERNATIONAL CRYOGENIC ENGINEERING CONFERENCE KYOTO 1974

Edited by K. Mendelssohn, F.R.S.

IPC Science and Technology Press

H Below 1 K

H1 A millikelvin dilution refrigerator with plastic exchangers

G. Frossati and D. Thoulouze

It is now easy to produce temperatures of the order of 20 to 30 mK with very simple dilution refrigerators [1], but it is possible to reach much lower temperatures in the mK range by taking into account more carefully the parameters involved in the process [2, 3]. We describe here the low-temperature part of a refrigerator allowing us to perform experiments down to 5.8 mK in a permanent mode, as well as the different arrangements which led to the final form.

1 Description

The design of the apparatus is shown in Fig.1.

The still is of the burning film type [4]. The helium 4 film is at first limited on a glass baffle soldered on the top of the still (copper-glass joint), before being evaporated on the Cu-Ni pumping tube, 3.6–4 mm in diameter. The percentage of circulating He^4 and the He^3 flow rate $\dot{n}_3$ are shown in Fig.2 as a function of the still temperature. A flow impedance made of a Cu Ni 0.1–0.3 mm capillary ($Z \approx 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) is located between 1.2 K and the still.

The mixing chamber made of epoxy contains six access ports with conical plugs [1] sealed with Apiezon N grease allowing various types of measurement to be done: temperature measurements with a cylinder (height = diameter) of 2 g of powdered CMN, and with carbon and silicon thermometers in a copper mounting screwed to a sintered copper block; magnetization measurements of dilute magnetic alloys or of a 9 mg CMN cylinder with a niobium field coil, a niobium shield and astatic detection coils connected to a SQUID. Both methods, a.c. and static susceptibilities agree down to the lowest temperatures.

The exchangers have been described in a former publication [5]. They are of the continuous counter-flow type. In series with a tubular Cu Ni exchanger made of two concentric 0.2–0.4 and 1–1.5 mm capillaries, 150 cm long, are connected larger surface and lower impedance plastic exchangers. The heat exchange between the two phases is carried out through thin $7 \mu\text{m}$ or $12 \mu\text{m}$ foils of Kapton, the thermal resistance of which is only some percent of the surface Kapitza resistance. These foils are glued on Kapton spacers in which are punched the channels through which the fluid flows. The width (0.24 cm) and the length (34 cm) of these channels determine the elementary exchange area,

about 8 cm^2 by foil, and their thicknesses ranging from 0.015 to 0.1 cm give the impedance of the element. The total exchanger consists of a series-parallel arrangement, so as to obtain the adequate total surface σ and impedance Z , and the lowest heat conduction of the fluid to the mixing chamber.

2 Results

The characteristics of the different exchanger arrangements studied, number of series elements, impedance Z , exchange area σ , are given in Table 1. In each case, the minimum mixing chamber temperatures T_{MC}^* are reported in Fig.3

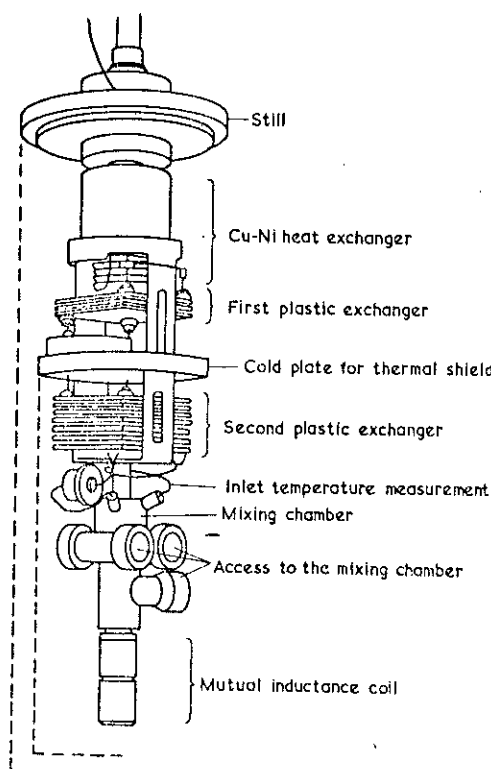


Fig.1

The authors are with the Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS, B.P. 166, 38042 Grenoble, France.

Table 1

Exch. No	$\sigma_C = \sigma_D$ (cm ²)	Number of elements	Impedance $Z(10^{-7} \text{ cm}^{-3})$	T_{MC}^* (mK)	T_{in} (mK)	$\dot{n}_3$ μmoles	Heat leak (μW)
1	32	1	$Z_C = 10$ $Z_D = 3.0$	18.3	42.9	21.6	0.19
2	88	1	$Z_C = 4.0$ $Z_D = 1.5$	21.7	36.8	30	0.82
				18.6	25.7	10.5	0.25
3	176	1	$Z_C = 3.2$ $Z_D = 0.5$	17.9	34.6	18.6	0.28
				20.4	51.2	39.6	0.26
4	208	2	No.1 + No.3	15.16	33.3	34.9	0.27
				14.48	31.7	28.7	0.21
5	80	3	$Z_C = 10.5; 10; 7$	11.54	22.6	23.4	0.14
			$Z_D = 8.3; 3; 1.2$				
6	176	6	Exch.5 plus 3 equal elements in series of total impedance:	8.50	14.6	14.5	0.08
			$Z_C = 14.4$ $Z_D = 2.8$	10.02	16.2	31.3	0.19
7	304	10	Exch.6 plus 4 equal elements of total impedance:	5.83	13	18.6	0.020
			$Z_C = 2$ $Z_D = 0.8$	7.54	19	30.8	0.027
				12.8	34.2	92.0	0.079

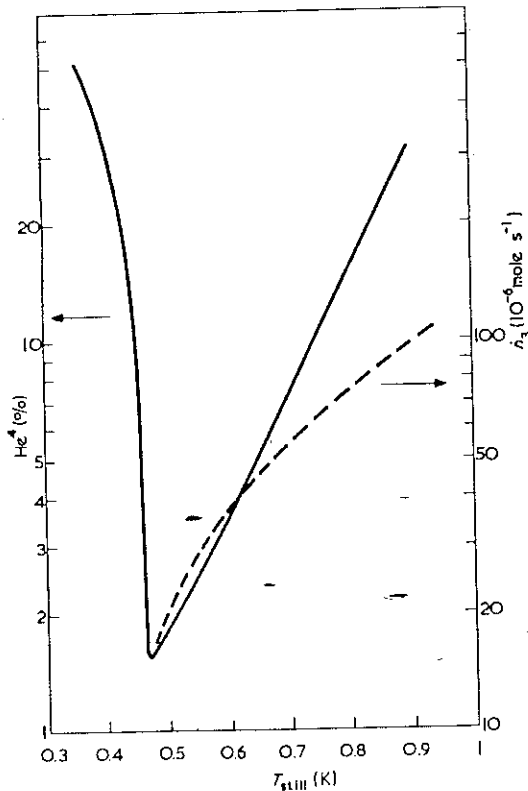


Fig.2

as a function of the ratio $\sigma/\dot{n}_3$ of the total exchange area to the He³ flow rate [3, 6]; some numerical values of T_{MC}^* are also given in Table 1 as well as the inlet temperature T_{in} and the heat leaks $\dot{q}$ calculated from an enthalpy balance on the mixing chamber: $\dot{q} = \dot{n}_3 (95 T_{MC}^* - 12.5 T_{in}^2)$.

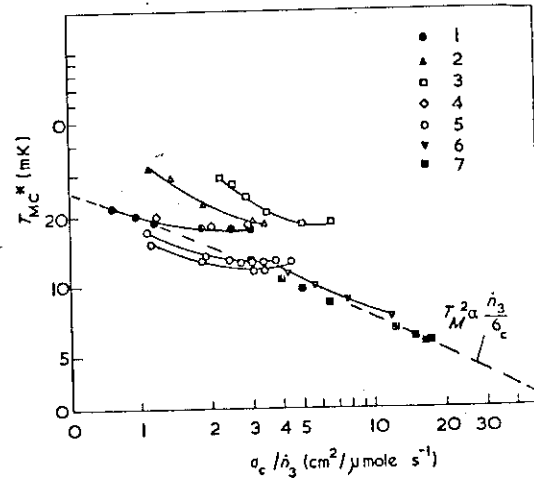


Fig.3

In the diagram $T_m(\sigma/\dot{n}_3)$, the low temperature behaviour of an ideal continuous exchanger can be approximated by the law

$$T_m^2 \approx a \dot{n}_3 / \sigma \quad (1)$$

where a is proportional to the coefficient of the Kapitza resistance. For high flow rates, where the heat leaks have a negligible importance, the performances follow this characteristic which provides a mean value of the effective Kapitza resistance $R_K \approx 6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ K}^4 \text{ s/erg}$, which is two times higher than that measured by classical means on other plastic materials [7]. The best performance, 5.8 mK, is obtained with exchanger 7 for an He³ flow rate of 18.6 $\mu\text{mole/s}$. The exchange area is then about 300 cm², distributed in 10 series elements having two channels in parallel.

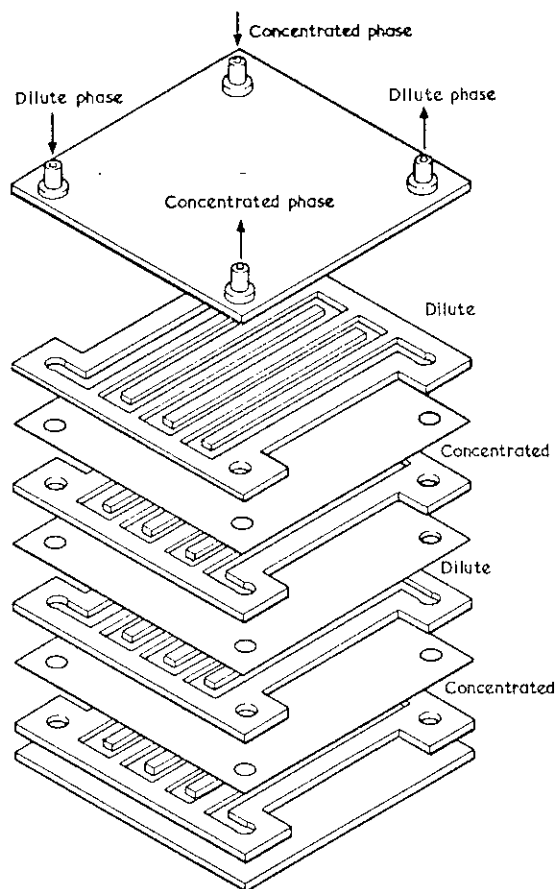


Fig. 4

on the concentrated side (one channel more on the dilute side), the first one having only one channel.

Some general features may be deduced from the results on the different arrangements. At first, exchangers 2 and 3, which have respectively 5 and 11 channels in parallel on the concentrated side, give almost the same minimum temperatures as exchanger 1 which has only two channels in parallel, and thus a much lower surface. They behave as if their effective surface was much smaller than the geometrical one. Compared to exchanger 1, this effective area is about 35 cm² and 42 cm² respectively so that only about two channels seem to contribute to the exchange, perhaps due to the fact that the fluid chooses preferentially the hottest channels in consequence of the T^{-2} behaviour of its viscosity [8], or to large conduction effects.

Exchangers 5, 6 and 7 were designed consequently with only two channels in parallel and more elements in series to obtain the total exchange area. Their impedances were determined for negligible viscous heating, the temperature distribution along the exchanger being roughly calculated from an extrapolation of the results on small surface exchangers by eqn (1), for different T_{MC} . Exchangers 6 and 7 were split into two parts, the low temperature part (the complement to exchanger 5) being enclosed with the mixing chamber in a shield thermally anchored to the outgoing phase. This appears to be very efficient since the heat leaks were decreased by a factor 2 or 3, but there may have been also a decrease of heat conduction (mainly by the dilute side) with the length of the heat exchanger (about 2.8 m more for exchanger 7).

Another remarkable feature is that the lowest temperatures are always obtained for the lowest He⁴/He³ ratios [4], corresponding to a still temperature of about 0.48 K and an He³ flow rate of about 18 mole/s. In fact, the leaks to the mixing chamber increase significantly for much larger flow rates, because the He³ flow rate circulated, and then the cooling power tends to a maximum value while the quantity of He⁴ which acts as a thermal load increases. Furthermore, large proportions of He⁴ may partly short-circuit the exchangers, decreasing their efficiency, and contribute to thermal conduction effects, more especially as the still is then at higher temperature.

In conclusion, this refrigerator allows one to perform experiments to temperatures lower than 6 mK in continuous operation, and stable temperatures below 4 mK can be reached in single cycle, allowing some measurements to be done. The same type of plastic exchangers, with increased exchange area of about 1000 cm², would allow one to obtain 4 mK in continuous operation.

References

- 1 Anderson, A. C. *Rev. Sci. Instr.*, Vol.41 (1970), p.1446; Levine, J. L. *Rev. Sci. Instr.*, Vol.43 (1972), p.274.
- 2 Wheatley, J. C., Vilches, D. E. and Abel, W. R. *Physics*, Vol.4 (1968), p.1; Wheatley, J. C., Rapp, R. E. and Johnson, R. T. *Journal of Low Temp. Phys.*, Vol.4 (1971), p.1; Neganov, B. S., Preprint *JINR*, p.13, 4014 Dubna USSR; Peshkov, V. P., *Cryogenics*, Vol.10 (1970), p.250.
- 3 Siegworth, J. D. and Radebaugh, R. *Rev. Sci. Instr.*, Vol.43 (1972), p.197.
- 4 Black, W. C., Hirschhoff, E. C., Mota, A. C. and Wheatley, J. C. *Rev. Sci. Instr.*, Vol.40 (1969), p.846; Kirk, W. P. and Adams, E. D. *Cryogenics*, Vol.14 (1974), p.147.
- 5 Del Castillo, L., Frossati, G., Lacaze, A. and Thoulouze, D., *13th Int. Conf. Low Temp. Phys.*, Boulder (1972), (to be published).
- 6 Laumond, Y. Thesis, University of Grenoble (unpublished).
- 7 Anderson, A. C., Connolly, J. J. and Wheatley, J. C. *Phys. Rev.*, Vol.135A (1964), p.910.
- 8 We are grateful to Prof. A. C. Anderson for discussing this point.

**Proceedings of the 14th
International Conference
on Low Temperature Physics**

Otaniemi, Finland, August 14 - 20, 1975

536.48(061.3,
INT 14
(4)

Volume 4

**Techniques and
Special Topics**

Edited by Matti Krusius and Matti Vuorio
Editorial Secretary: Mona Grönstrand



BIBLIOTHÈQUE
GROUPE DE LABORATOIRES
DU
CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
DE BRUXELLES

North-Holland Publishing Company — Amsterdam • Oxford
American Elsevier Publishing Company — New York

2844

T.004 A DOUBLE He^3 AND He^4 CIRCULATING DILUTION REFRIGERATOR

G. Frossati, G. Schumacher and D. Thoulouze

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, B.P.166

Centre de Tri, 38042 Grenoble-Cedex, France.

The high thermal resistances between a solid and a liquid makes the conventional heat exchangers in He^3 - He^4 dilution refrigerators rather inefficient at very low temperatures. To improve the heat exchange per unit surface, thin metal¹ or plastic plates² have been used. It has also been suggested³ to go to still thinner plates, with a thickness comparable to the wavelength of the dominant acoustical phonons, to obtain phonon tunnelling. The best way to overcome the difficulty seems to suppress the wall separating both phases. This has been realized in Leiden's group⁴ with a circulating He^4 dilution refrigerator.

We present here an extrapolation of their refrigerator where He^3 and He^4 are circulated (fig. 1). It consists of two chambers connected by a tube (X), the He^3 mixing into the He^4 in the upper one (C_m) with absorption of heat, and demixing in the lower one (C_d) with production of heat. The circulation of both phases in the tube is due to the density difference. The He^4 is injected in C_m through a superleak S_i and leaves C_d through another superleak S_d . In the Leiden experiment, the demixing chamber is cooled by a He^3 refrigerator. In our apparatus, the demixing chamber is also the mixing chamber of a classical dilution refrigerator, thus avoiding another wall separating both circuits. The first stage consists of a coaxial tube exchanger (H) and reaches a minimum temperature of 20 mK. The circulation of He^4 is obtained with a thermomechanical pump. He^4 supply can be assured by either removing it from C_d or from the still (E), without appreciable difference.

Different sizes of tube X which are expected to determine the heat exchange have been tried. The minimum stable temperature T_m in the upper mixing chamber, for different diameters and a standard length of 100 cm, are represented in fig. 2

as a function of the heating power W_f on the resistance R of the thermomechanical pump. The corresponding values of the He^4 flow rates ($\dot{n}_4$) have been roughly estimated by measuring it at room temperature. Also represented is the temperature of C_d . Three different behaviours may be distinguished according to the diameter of the tube :

- for 1 and 1.5 mm i.d., the He^3 cannot flow from C_d to C_m for any value of $\dot{n}_4$. This was also observed in Leiden for diameters less than 1.8 mm.
- by increasing the diameter, C_m cools regularly with increasing He^4 flow rates, almost independently of the tube diameter, 2 mm or 3.5 mm.
- However in one experiment with 2 mm i.d. a steep decrease of T_m was observed for a critical range of $\dot{n}_4$. For larger values it appeared that the He^3 did not circulate any more and C_m heated up after a short single cycle

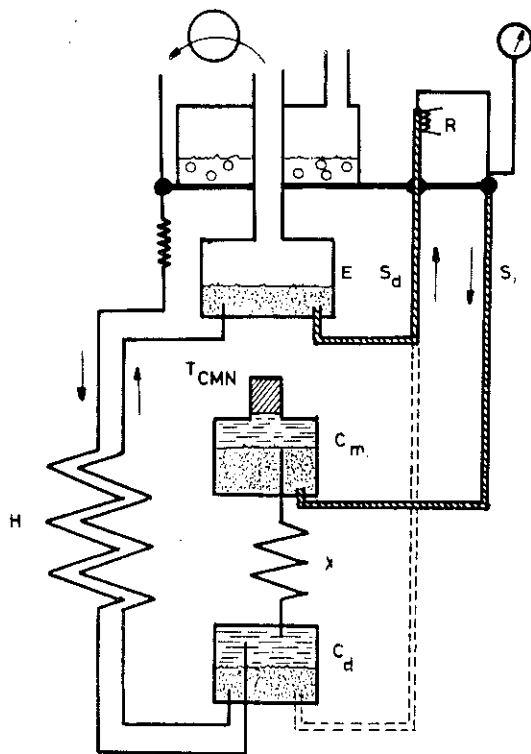


Fig. 1-

the He^3 flow was perhaps due to some viscosity effects near C_m . we changed the cross section along the tube, with diameters increasing from the hot to the cold chamber, from 1 mm (and later 1.5 mm), to 2 and then 3.5 mm i.d., the total length being al-

With the idea that the blocking of

ways about 100 cm. As long as the hot part was less or equal to 1.5 mm i.d., the He^3 circulation was blocked. Then it appears that the critical parameter for the He^3 flow is the diameter of the hot end of the tube. If we suppose that the flow is made of He^3 bubbles through the dilute phase, this agrees rather well with the classical calculation of the formation of a droplet which results of an equilibrium between the surface tension forces and the apparent weight of the

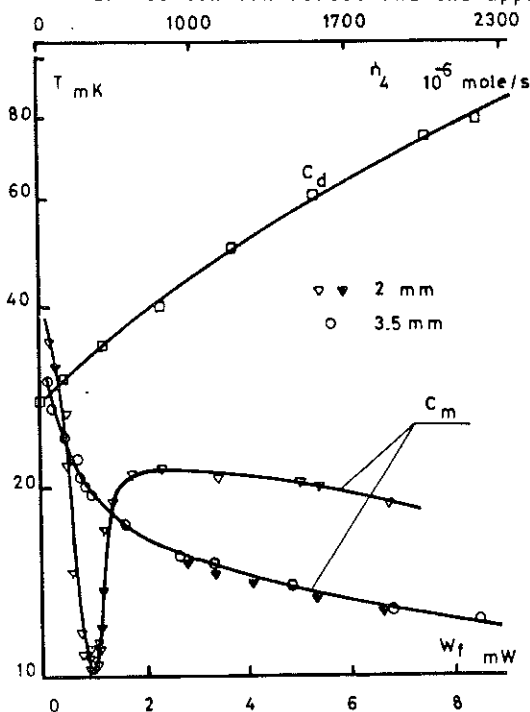


Fig. 2

droplet :

$$\pi d \cdot A = \frac{1}{6} \pi d^3 (\rho_d - \rho_c) g$$

This gives $d = 1.2 \text{ mm}$ with $A = 0.16 \text{ dyne/cm}^5$. However, one would have to take into account viscosity forces of the dilute flow on this bubble. This perhaps also produced the blocking of the He^3 flow in the critical case after the steep decrease with 2 mm i.d.

It is possible to evaluate the exchange area if one knows the Kapitza resistance between both phases of He^3 . This may be estimated from the acoustic mismatch theory to

be about 4 000 times less than at the boundary plastic-helium, for example. One deduces an exchange area of about 4 mm^2 , corresponding roughly to the cross section of the tube or to the surface of a bubble with $d = 2 \text{ mm}$. The calculated RC thermal time constant of such a bubble is for example 6 seconds at

20 mK and its velocity, deduced from Stoke's formula is found to be 3 cm/sec. The time the bubble remains inside the tube depends on the temperature profile of the dilute phase along the tube, but is at least of the order of the calculated time constant. The exchange seems thus very good and the mixing chamber temperature T_m should be limited by the heat leaks :

$$\dot{Q} = 80 \dot{n} T_M^2 \quad T_M \propto \dot{n}^{-1/2} \dot{Q}^{1/2}$$

We usually found that the minimum temperature varies roughly as $\dot{n}^{-1/4}$. Hence we may suppose that the heat leaks $\dot{Q}$ are slowly varying functions of $\dot{n}_4$ (as $\dot{n}^{1/2}$). It is also possible that the size of the bubbles decreases with increasing flow rate, thus increasing the exchange area.

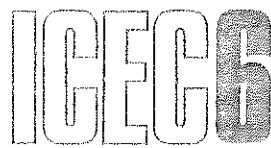
It seems that by increasing the exchange surface and the flow rate, one may hope to reach temperatures lower than presently attained with solid walls separating both phases like in a classical dilution refrigerator.

We are grateful to Prof. A. Lacaze and P. Roubeau for helpful discussions.

References :

1. P. Roubeau, D. Le Fur and J.A. Varoquaux, ICEC 3 Berlin (1970) p. 315.
2. G. Frossati and D. Thoulouze, ICEC 5 Kyoto (1974) p. 229.
3. H. Haug, K. Weiss and M. Van Hove, J. LowTemp. Phys. 4, 262 (1971)
4. N.H. Pennings, K.W. Taconis, and R. de Bruyn Ouboter Cryogenics, 14, 53 (1974)
5. K.N. Zinovyeva, J. de Physique, 31 C 3, 91 (1970).

PROCEEDINGS OF THE
**Sixth International
Cryogenic Engineering
Conference**
GRENOBLE 11-14 MAY 1976



Edited by K. Mendelssohn, FRS

IPC Science and Technology Press

B7 A dilution refrigerator with sintered silver powder heat exchangers for use in the millikelvin range

G. Frossati and D. Thoulouze

1. Introduction

We have built a dilution refrigerator with the purpose of reaching temperatures in the range of 3 to 4 mK in a continuous regime. This should allow the precooling of suitable metal samples under high magnetic fields, low enough that nuclear demagnetization might lead to direct observation of nuclear ordering. The study of solid and liquid ^3He would also be made easier if we could approach in a continuous way respectively the Néel temperature of the solid and the superfluid transition temperatures of the liquid.

Preliminary experiments have given a minimum magnetic temperature of $T^* = 3.2$ mK ($T \sim 3.5$ mK) at a ^3He flow rate of 100 micromoles/sec.

2. The heat exchanger problem

At sufficiently low temperatures ($T \lesssim 20$ mK) the properties of the dilute phase are those of a Fermi gas of ^3He quasi particles and the pure ^3He behaves as a Fermi liquid. The specific heat is linear in T , the thermal conductivity varies as T^{-1} , the viscosity as T^{-2} , and the enthalpy balance at the mixing chamber is given by:

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{n}} = 950T_{MC}^2 - 125T_C^2 \text{ erg. (micromole)}^{-1}$$

where at equilibrium, $\dot{Q}$ is equal to the heat leak to the mixing chamber. T_{MC} and T_C are respectively the mixing chamber temperature (equal to the outgoing dilute phase) and the incoming ^3He temperature.

It is thus evident that to decrease T_{MC} one has to decrease T_C . This is done by means of heat exchangers, where heat is given by the pure ^3He to the colder dilute phase which has a greater enthalpy.

At the limit of a perfect exchanger of infinite exchange surface, we shall have $T_{MC} = T_C$: the minimum temperature will be limited by the heat leak and will be given by:

$$T_{MC} = T_D \approx 34 \left(\frac{\dot{Q}}{\dot{n}} \right)^{1/2} \text{ mK} \quad (1)$$

($\dot{Q}$ in erg/s and $\dot{n}$ in micromoles/s).

With a reasonable heat leak of 1 erg/s and a flow rate of 100 micromoles/s we should then reach 3.4 mK.

The authors are with the Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, 166 X, 38042 GRENOBLE CEDEX, France.

The most efficient heat exchanger is of the continuous counterflow type, and it is perfect when all the heat given by the concentrated ^3He is taken by the dilute stream, the viscous heating and the longitudinal heat conduction being negligible compared to the heat exchanged. In this case, if the heat exchanged has the form

$$\frac{\dot{Q}}{\sigma} = \alpha_m (T_C^4 - T_D^4) \text{ where } \alpha_m = \frac{1}{4R_{Km}} = \frac{\alpha_C \alpha_D}{\alpha_C + \alpha_D}$$

(R_{Km} being the average Kapitza resistance between the wall and the two fluids, and $\sigma = \sigma_C = \sigma_D$ being the exchange surface) the mixing chamber temperature has the very simple expression:

$$T_{MC} = \left[6.6 R_{Km} \frac{\dot{n}}{\sigma} + 1200 \frac{\dot{Q}}{\dot{n}} \right]^{1/2} \text{ mK} \quad (2)$$

Figure 1 shows a plot of this expression for different $\dot{Q}/\dot{n}$ ratios in the case of a continuous CuNi heat exchanger with

$$R_{Km} = 125 \frac{\text{cm}^2 \cdot \text{K}^4}{\text{watt}}$$

3. Experimental results

Expression 2 shows clearly that achieving low temperatures is equivalent to minimizing the two parameters, $R_{Km} \dot{n}/\sigma$ and $\dot{Q}/\dot{n}$. Let us consider them separately: minimizing $R_{Km} \dot{n}/\sigma$ at a given flow rate means of course choosing a

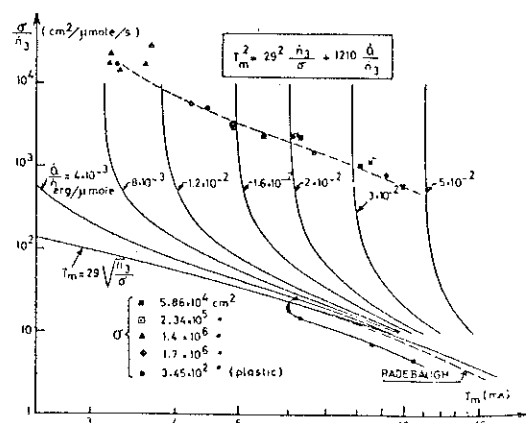


Fig. 1. Plot of the expression $T_m = (6.6 R_{Km} (\dot{n}/\sigma) + 1200 (\dot{Q}/\dot{n}))^{1/2}$ for CuNi, with different ratios $\dot{Q}/\dot{n}^2$. Experimental points for sintered Ag powder heat exchangers of different surface and for a Kapton heat exchanger are also given.

low Kapitza resistance material with a large exchange surface, with the condition that the walls of the exchanger must have a poor thermal conductivity in the direction of the flow. The thermal resistance between both phases must also be small compared to the Kapitza resistance.

Our first results were obtained with plastic heat exchangers [1] when

$$R_{Km} \approx 80 \frac{\text{cm}^2 \text{K}^4}{\text{watt}}$$

with $T_m \approx 6$ mK at 18 micromoles/sec, but it becomes very difficult to squeeze the nearly 100 times greater surface needed to reach ~ 3 mK in a small volume. For this reason powdered metals are very attractive and the most interesting for us was the submicron silver powder whose Kapitza resistance and thermal conductivity were measured by Radebaugh and Siegarth [2].

The exchangers were made by sintering silver powder on both sides of a 99.9% pure Ag foil 25 microns thick at 200°C for about 30 minutes. The foil was then glued inside a talc filled epoxy box (Fig.2) using Stycast 2850 FT. A number of different shapes can be chosen, the geometry of the channels and the amount of powder being calculated so that the viscous heating and the heat conducted axially are from 1% to 10% of the heat exchanged through the powder. For details of these calculations we refer to the work of Wheatley et al. [3]. The calculated geometrical surface of this powder was $1.17 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$. The average Kapitza resistance measured is quite large. From Fig.1, we have

$$T_m^2 \approx 268^2 \frac{\dot{n}}{\sigma}$$

$\dot{Q}/\dot{n}$ being roughly 8×10^{-3} erg/micromole/s.

The average Kapitza resistance would then be:

$$R_{Km} \approx 10^4 \frac{\text{cm}^2 \text{K}^4}{\text{watt}}$$

which taken to be equal with ^3He and with dilute ^3He , would give $R_K \approx 5 \times 10^3$, hence a factor 5 to 10 times larger than measured by Radebaugh. Of course, to know the real value, we need a measure of the effective surface. Nevertheless, we would like to point out that the exchangers

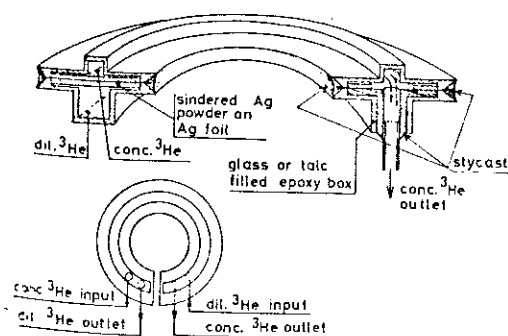


Fig.2. One of the possible geometries of a heat exchanger.

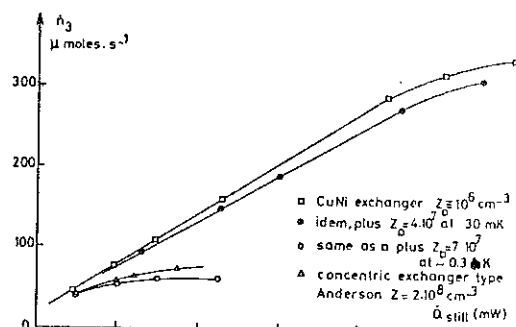


Fig.3. Flow rate of ^3He as a function of heating power to the still, for two different CuNi heat exchangers. Notice the remarkable effect of an impedance in the dilute side when placed at high or low temperature.

whose behaviour is given in Fig.1 were obtained with quite different filling factors (35% to 60%), thicknesses of sintered material ranging from 0.3 to 1.5 mm and sintering times from 20 to 40 minutes. The calculated surfaces are quite consistent and if there is a scaling factor, it is the same for all of them.

The term $\dot{Q}/\dot{n}$ is difficult to minimize. The heat leak $\dot{Q}$ has different sources. Vibration heating can be made small by proper design of the cryostat and should be constant; we estimate it to be in the 10^{-2} erg/sec range. The heat leaks due to radiation and residual exchange gas were made negligible by using a shield anchored at the still and another at 20 to 30 mK. The conduction through the supports, the fluids, etc. was also made negligible, at least according to calculations and yet, surprisingly enough, the ratio $\dot{Q}/\dot{n}$ seems to be roughly constant except for very low flow rates, when the part of $\dot{Q}$ independent on the flow rate (or of the still temperature) starts to become important. This kind of heat leak dependent on the flow rate might be due to an underestimation of the viscous heating or the heat conduction along the fluids and more experiments are needed to understand its exact origin.

In trying to increase the ^3He flow rate, we made a large number of experiments concerning first the still and then the dilute side of the heat exchanger. We only summarize the conclusion, the details being postponed to a forthcoming paper.

The still, which is of the burning film type has two resistances; one to heat the tube which receives the minimum power necessary to burn the film, and another, of very large surface (about 40 cm^2) made of Constantan wire immersed in the liquid, where the rest of the power is furnished. The need of a large surface in order to decrease the temperature jump between the resistance and the bath was already recognised by T. Niinikoski [4]. That the still is functioning properly can be seen by the ^3He flow rate with power which should be linear over a large extent. The worst results were obtained by heating directly the still body, probably because of the large amount of film evaporated from the walls.

The effect of different impedances of the dilute side between the still and the mixing chamber is shown in Fig.3. Our older CuNi heat exchangers were of the classical type

described by Anderson and Wheatley et al. [5], made of 160 cm of 0.2–0.4 mm tube concentric with an equal length of 1.0–1.5 mm tube, with a typical impedance $Z_D \approx 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$. The maximum ^3He flow rate was never larger than 70–80 micromoles/sec. Decreasing the impedance to $Z_D \approx 10^6 \text{ cm}^{-3}$ gave a ^3He flow rate 5 times larger without changing the pumping system. An impedance of $7 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ (a few centimetres of 0.5 mm i.d. tube) was then introduced close to the still, at a temperature of about 0.2–0.3 K and the flow rate decreased to values similar to those of the older CuNi heat exchanger. The impedance was then removed and 6 meters of PVC Spaghetti 2.0 mm i.d. ($Z = 4 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$) were placed in the dilute side at a temperature of about 30 mK and nearly no change in the flow rate was observed. In all the cases T_{MC} was well below 10 mK. The largest effect seems to be confined at temperatures higher than 0.1 K but the osmotic pressure drop calculated taking into account the viscosity and the molar volume of the diluted ^3He is larger at low temperatures because of the T^{-2} dependence of the viscosity and cannot explain our observation. Turbulence at high temperatures might be responsible for the added pressure drop and this possibility will be examined [8].

Conclusion

These results show that increasing the exchange surface (for

instance by using finer powders) or by improving the exchange mechanism (^4He circulation [6] phon tunneling [7]) should make possible the 2 mK region. As a consequence, besides those given in the introduction, superfluid ^3He might become available for an indefinite period of time without being disturbed by solid or by magnetic field problems.

References

1. Frossati, G. and Thoulouze, D., Proc. ICEC 5, Kyoto (1974) p.229 – IPC Business Press Ltd.
2. Radebaugh, R. and Siegwirth, J. D., Proc. ICEC 5, Kyoto (1974) p.0 – IPC Business Press Ltd.
3. Wheatley, J. C., Vilches, O. E. and Abel, W. R., Physics Vol.4, No.1 (1968).
4. Niinikoski, T., Private Communication.
5. Wheatley, J. C., Rapp, R. E. and Johnson, R. T., J. of Low Temp. Phys. Vol.4, No.1 (1971).
6. Frossati, G., Schumacher, G. and Thoulouze, D., Proc. LT 14; Helsinki 1975, Vol.4, p.13, North Holland.
7. Staas, F. A. and van der Waerden, H. M. C., Proc. LT 14, Helsinki 1975, Vol.4, p.17, North Holland.
8. Haug, H., Weiss, K. and Wan Hove, M., J. Low Temp. Phys. Vol.4, No.262 (1971).
9. Varoquaux, E. and Drieu, J. M., Private Communications.

LA COMPRESSION ADIABATIQUE DE ^3He LIQUIDE
EFFET POMERANCHUK

B - LA COMPRESSION ADIABATIQUE DE ^3He LIQUIDE

EFFET POMERANCHUK

a) Principe de la réfrigération par effet Pomeranchuk

Nous avons vu dans la section précédente que l'entropie de ^3He liquide varie linéairement avec la température (pour $T \ll T_F$) jusqu'aux transitions superfluides. Celle du solide S_s est essentiellement constante et égale à $R \ln 2$ par mole, due au désordre des spins, jusqu'à des températures proches de l'ordre magnétique à ≈ 1 mK, S_l devenant inférieure à S_s à $T = 0.319$ K (Fig. 1)

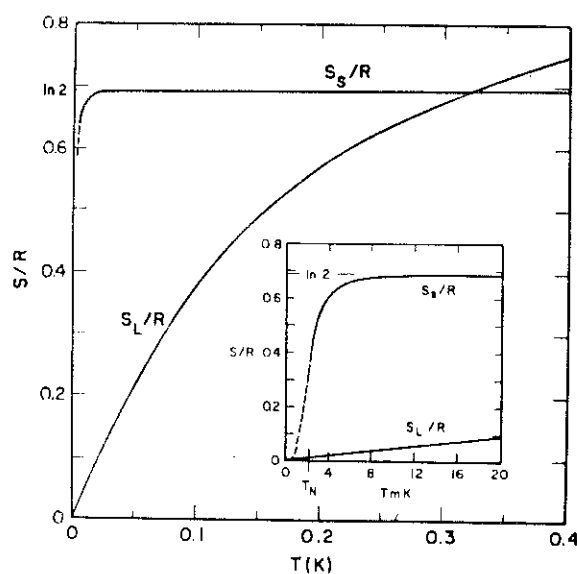


Fig. 1

Entropies de ^3He solide et ^3He liquide en fonction de la température, d'après Scribner et Adams (voir ref. 1)

La loi de Clausius- Clapeyron appliquée au système ^3He liquide-solide sur la courbe de fusion donne

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{fusion}} = \frac{S_l - S_s}{V_l - V_s} \quad (1)$$

La différence $V_l - V_s$ est positive et varie de $1.20 \text{ cm}^3/\text{mole}$ à $1.31 \text{ cm}^3/\text{mole}$ de 0.32 à 0.04 K , restant pratiquement constante en dessous de 0.04 K .

$S_l - S_s$ étant négatif pour $T < 0.319 \text{ K}$, la pente de la courbe de fusion (fig. 2) est négative. Cela veut dire

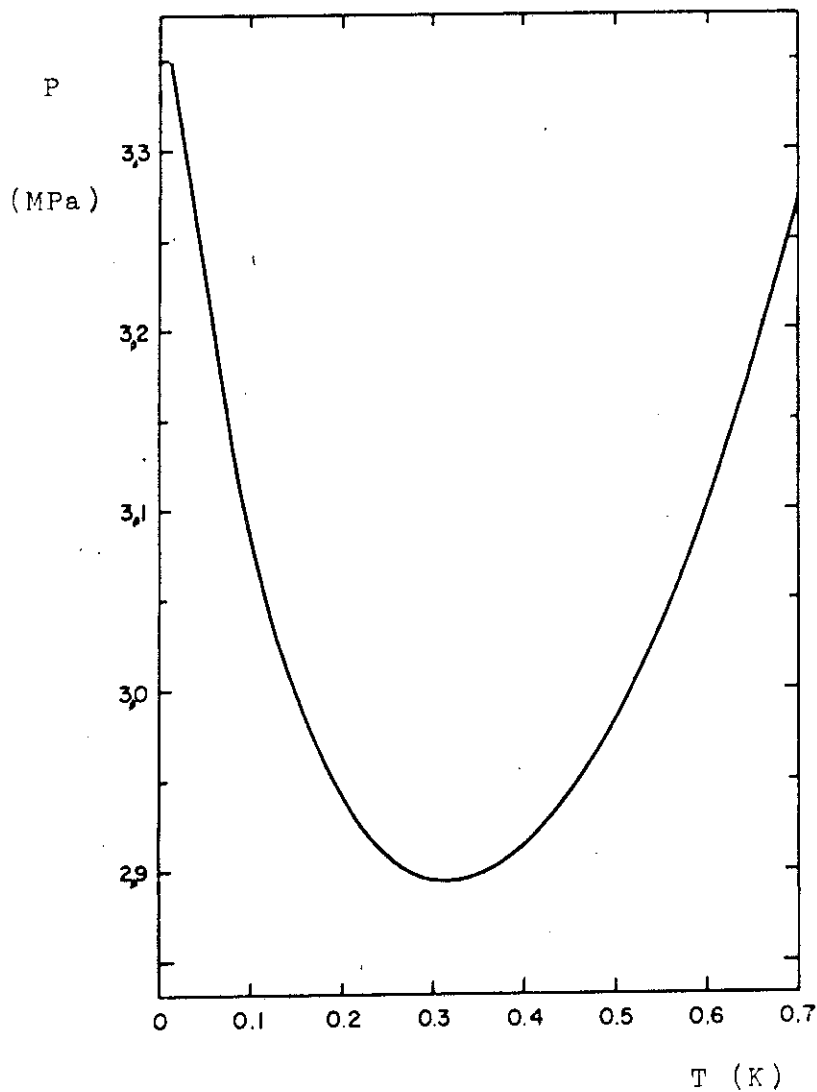


Fig. 2
Courbe de fusion de ^3He solide (voir ref. 2)

qu'à $T < 0.3 \text{ K}$ si l'on augmente la pression de ^3He liquide sur la courbe de fusion, on crée du solide en adsorbant de la chaleur et en diminuant la température. Nous verrons plus loin comment est réalisé en pratique ce réfrigérateur.

Cette méthode a été proposée par Pomeranchuk (1950) (ref. 3). La température limite étant fonction de l'ordre dans le solide, il estimait la température minimale à moins de $1 \mu\text{K}$, en considérant seulement des interactions dipolaires entre spins. Plus tard en utilisant un modèle d'interactions d'échange entre spins (Bernardes et Primakoff 1960) (ref. 4) la température d'ordre prévue pour ^3He solide est remontée au mK.

Quinze ans se sont écoulés depuis la suggestion de Pomeranchuk jusqu'à la première réalisation expérimentale (cellule Pomeranchuk) par Anufriev en 1965 (ref. 5). De très bons résultats ont ensuite été obtenus à la Jolla par Johnson, Rosambaum, Symko et Wheatley en 1969 (ref. 6) qui sont descendus à 2.1 mK et à Cornell par Sites, Osheroff, Richardson et Lee en 1969 (ref. 7). Ceux-ci ont observé des accidents sur la courbe $P \times \text{temps}$ (fig. 3) qui se sont révélés être dûs aux transitions superfluides A et B de ^3He liquide et à l'ordre nucléaire C de ^3He solide. Les points A et C sont reproductibles en fonction de la pression, mais B montre un grand "supercooling" pendant le refroidissement. La transition B se produit à des températures plus basses que pendant le réchauffement (B'), le décalage dépendant de l'histoire antérieure, comme dans les supraconducteurs. (fig. 4) La transition B' est bien reproductible et peut-être utilisée, avec A et C, comme point fixe, pour calibrer d'autres thermomètres. (Tableau 1)

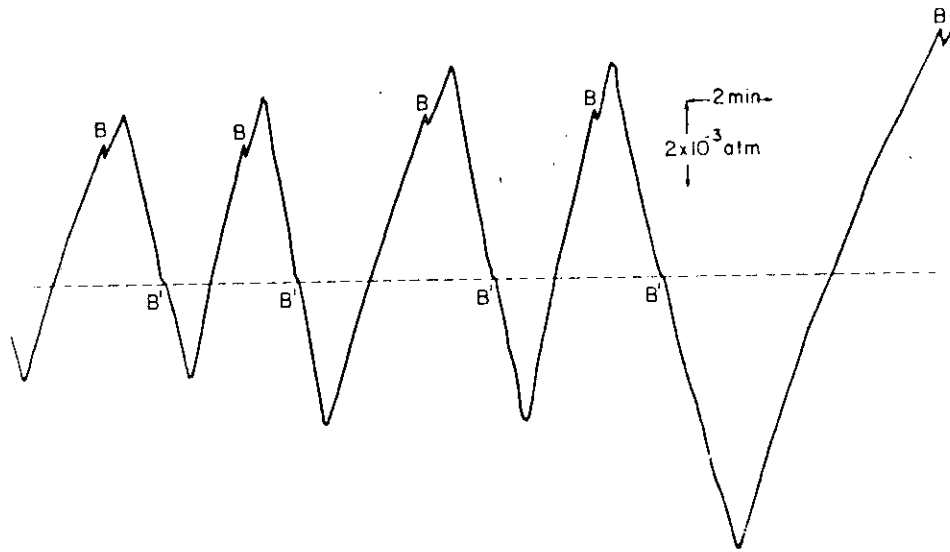


Fig. 3
Pression en fonction du temps montrant la réproductibilité de la transition B'

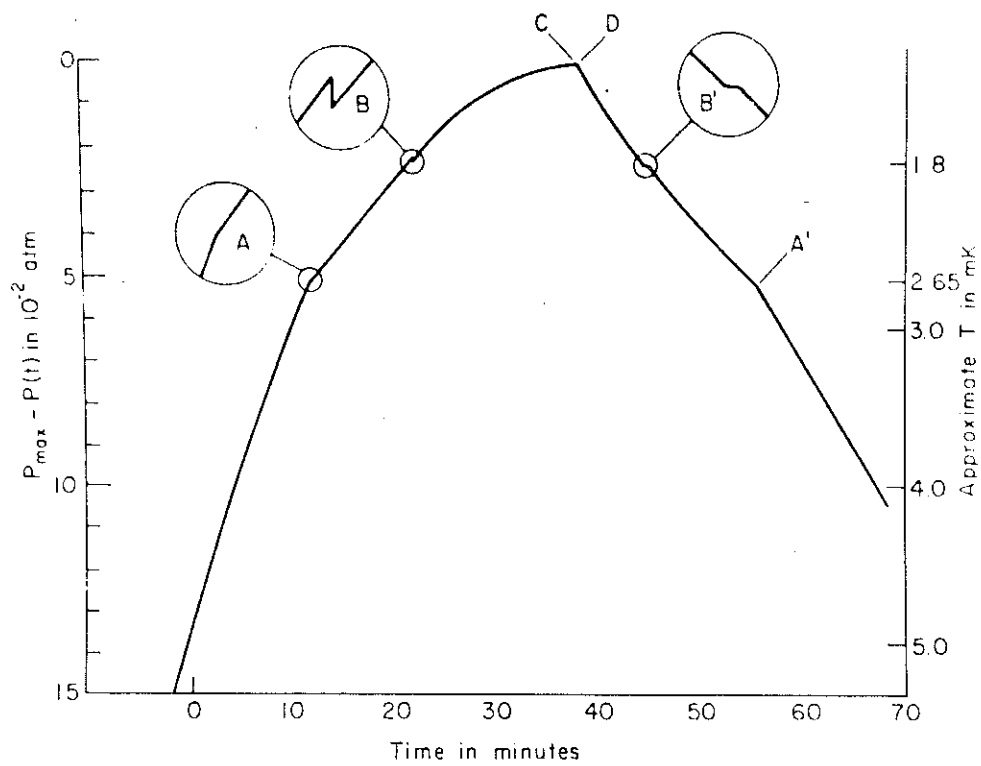


Fig. 4
Pression de ^3He dans une cellule Pomeranchuk en fonction du temps quand $\frac{dV}{dt} = \text{constant}$ (d'après ref. 5)

	La Jolla	Cornell	Florida	Orsay	Helsinki
TA	2.6(000)	2.752	2.68	2.75	2.57
TB'	2.059	2.179	2.10	2.20	
TC		1.10	1.03	1.08	
PA	3.436	3.4320	(3.4320)	3.43477	
PB'	2.059	3.43619	3.43627	3.43677	
PC		3.43943	3.43968	3.43998	

Tableau 1

La chute d'entropie, qui suit l'ordre nucléaire du solide, semblerait pour le moment limiter la température minimale à 0.8-0.9 mK (Halperin, Archie, Rasmussen, Buhrman, Richardson, 1974) (ref. 8); (Kummer, Adams, Kirk, Greenberg, Mueller, Britton, Lee, 1975) (ref. 9); (Avenel, Coustham, Flouquet, Laurençon, Roubeau, Varoquaux, 1975) (ref. 10).

b- Thermodynamique du processus

Pour calculer la puissance frigorifique et la quantité de solide formé pendant la compression, il faut connaître les entropies S_s et S_l pour ^3He solide et liquide; celles-ci seront calculées par intégration des chaleurs spécifiques.

La chaleur spécifique de ^3He normal, sur la courbe de fusion peut être obtenue en extrapolant les mesures faites à plus basses pressions par Abel, Anderson, Black et Wheatley en 1966 (ref.11) (voir section précédente, la dilution $^3\text{He}-^4\text{He}$), et elle est proportionnelle à T pour $T \ll 50\text{mK}$.

En dessous de 3 mK ^3He subit au moins deux transitions en champ magnétique nul (ou très faible), dû à l'appariement des atomes de ^3He se trouvant au voisinage de la surface de Fermi; elles sont en beaucoup de points semblables à la transition supraconductrice des électrons dans un métal.

La différence fondamentale (mis à part la neutralité électrique, la masse et autres caractéristiques évidentes) provient du fait que pour une paire de Cooper d'électrons, afin de satisfaire le principe de Pauli, qui impose l'antisymétrie de la fonction d'onde de la paire, l'état ordinaire est celui où le moment angulaire l et le spin total S sont nuls.

Pour la paire ^3He , à cause de la répulsion des noyaux, l ne peut pas être nul, on doit alors avoir l impair et $S = 1$. (En général l est pris égal à 1). Les phases de ^3He superfluide observées, appelées A et B peuvent alors être décrites par la combinaison de la fonction d'onde orbi-

tale avec celles correspondant au spin triplet $S = 1$. Les phases A et B sont ainsi appelées à cause de Anderson et Morel qu'on décrit la première, en 1961, dix ans avant sa découverte (ref. 12) et Balian et Werthamer, qui ont décrit la deuxième en 1963 (ref. 13). La fig. 5 montre l'emplacement des deux phases A et B, aussi bien que la phase N (^3He normal) et ^3He solide.

Pour une très élégante description de la théorie de ^3He superfluide on peut se référer au papier de A.J. Legget présenté en 1975 à L.T.14 (ref. 14) et pour les propriétés expérimentales, à J. Wheatley (ref. 15 et 16)

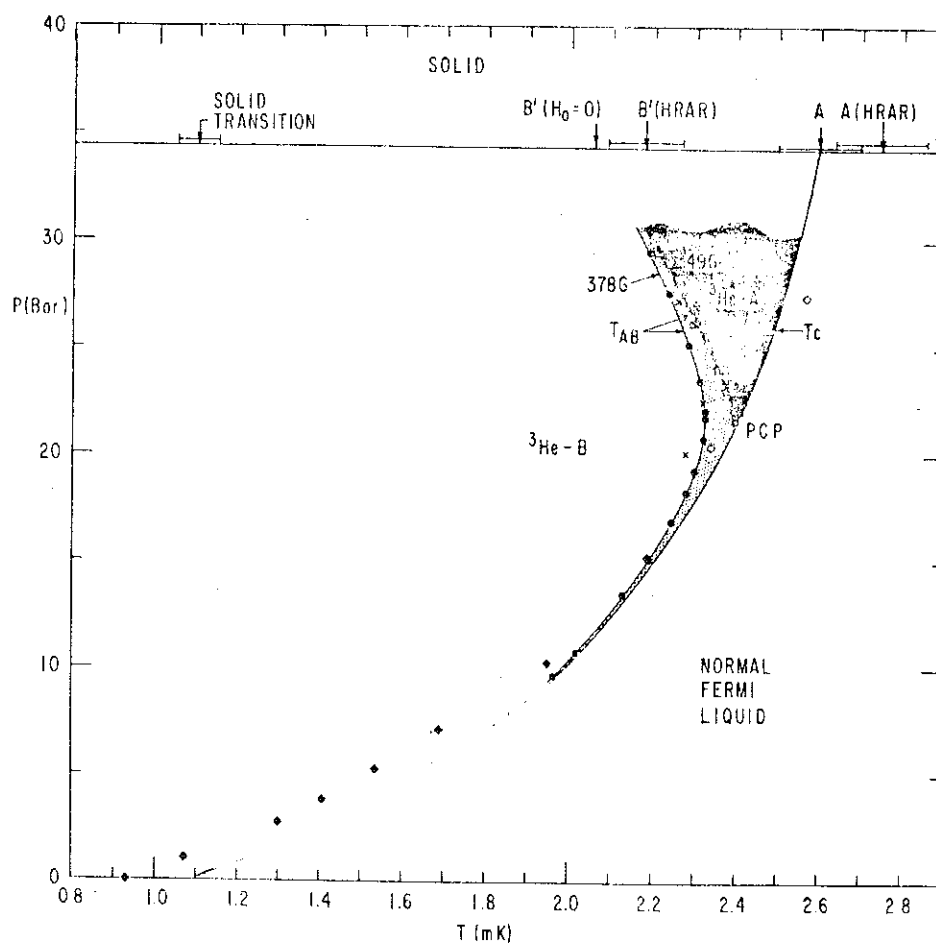


Fig. 5

Diagramme de phase de ^3He en dessous de 3 mK (ref. 16)

La phase A occupe une petite région du diagramme P-T et sur la courbe de fusion s'étend de

$$\begin{aligned} T &= 2.75 \pm 0.15 \text{ mK} \\ \text{à} \\ T &= 2.15 \pm 0.15 \text{ mK} \end{aligned}$$

La transition $N \rightarrow A$ est du second ordre comme la transition $N \rightarrow B$, avec une discontinuité dans la chaleur spécifique analogue à celle observée pour les électrons d'un métal lorsqu'il devient supraconducteur.

La transition $A \rightarrow B$ est du premier ordre avec une chaleur latente associée qui est toutefois négligeable pour le calcul de l'entropie. La chaleur spécifique de la phase B décroît exponentiellement, et a été mesurée jusqu'à 0.9 mK par Shields et Goodkind en 1977 (ref. 17) pour des pressions de 1.0, 2.3 et 2.9 MPa que nous avons extrapolé approximativement à 3.4 MPa.

Nous avons ainsi obtenu l'entropie en dessous de 2.3 mK par intégration

$$S_\ell - S_0 = \int_0^T \frac{C}{T} dT = \int_0^T \frac{0.587 \exp(-2.70 \times 10^{-3} T^{-1})}{T} dT \text{ J/mole K}$$

Entre 2.3 et 3.3 mK nous avons utilisé les mesures de Webb, Greytak, Johnson et Wheatley (1973) (ref. 18) faites à 3.24 MPa. L'effet du saut de chaleur spécifique est toutefois petit sur l'entropie.

Les fig. 6 et 7 montrent respectivement C et S par mole de ^3He liquide obtenus avec les approximations citées. Les barres d'erreur sur l'entropie du liquide proviennent, en particulier, de la différence d'échelles de température entre les différents laboratoires.

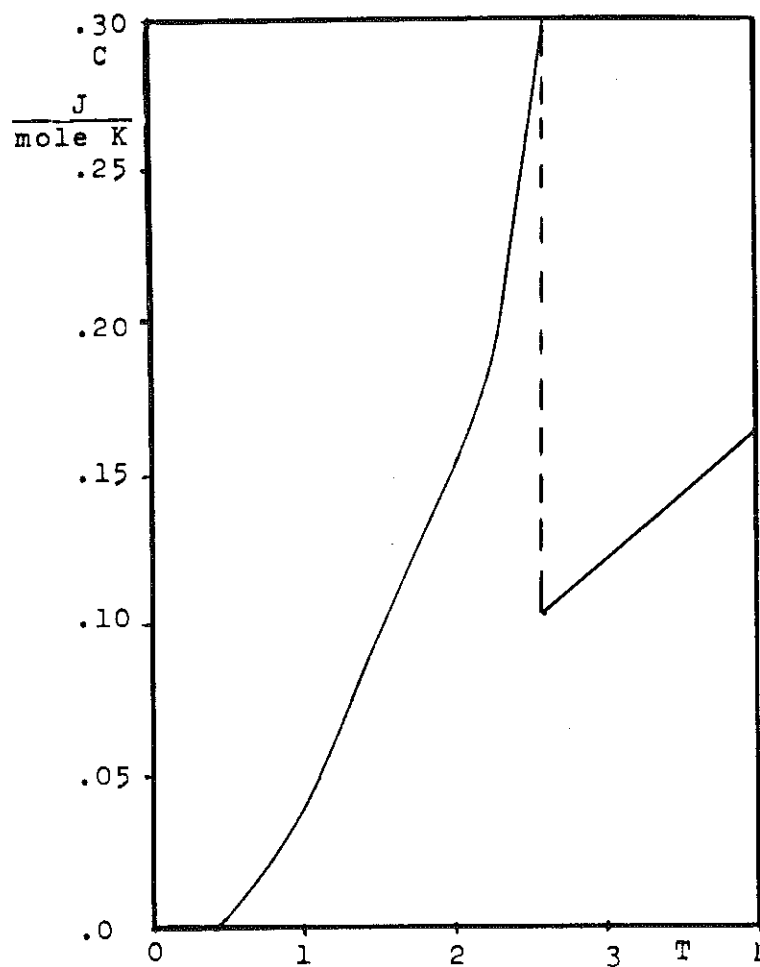


Fig. 6

Chaleur spécifique de ^3He liquide en fonction de la température extrapolée à la courbe de fusion

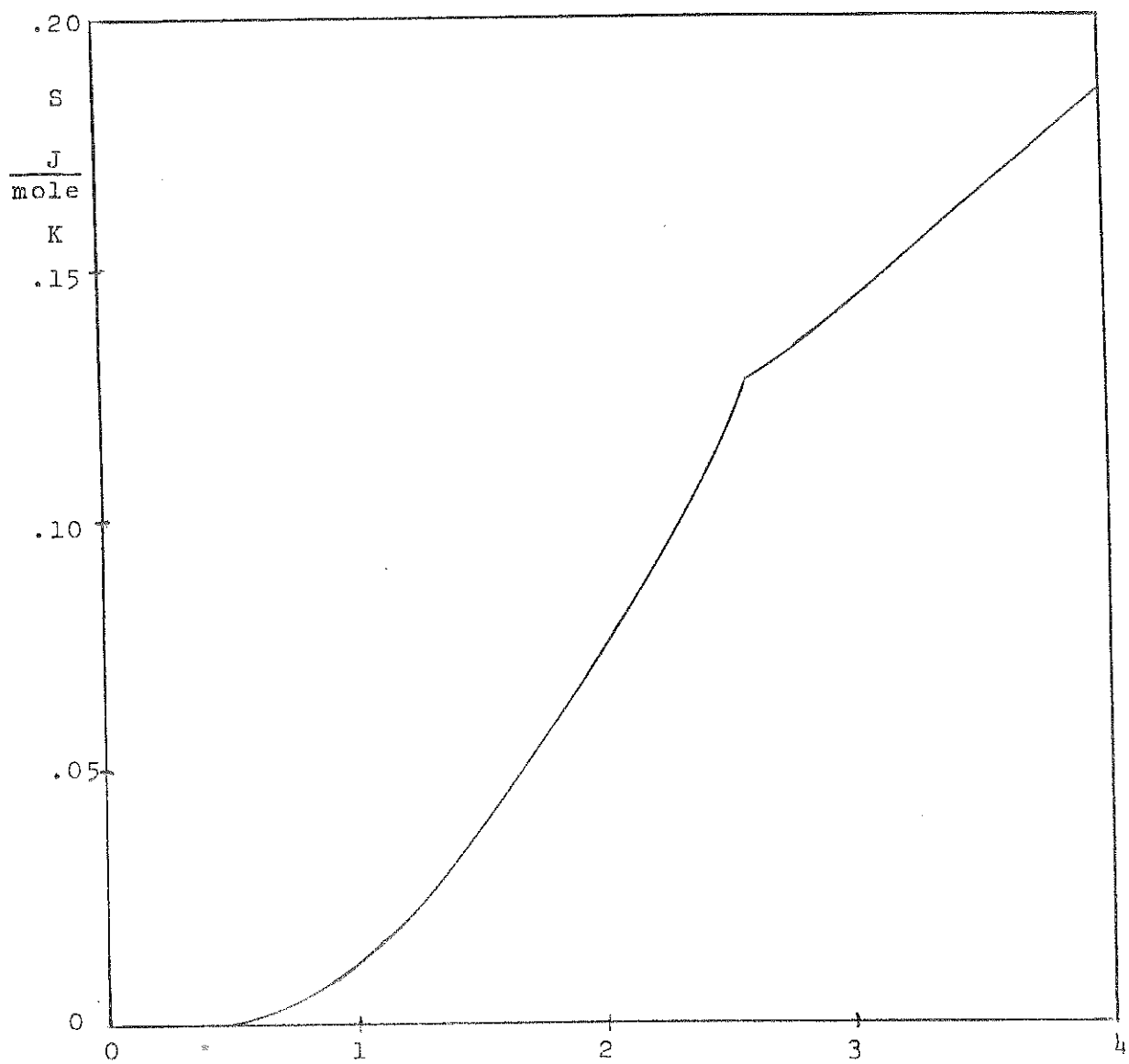


Fig. 7
Entropie de ^3He liquide calculée par intégration de la chaleur
spécifique

Sur la fig. 8 nous avons porté en échelle logarithmique, l'entropie de ^3He liquide ainsi obtenue et l'entropie de ^3He solide, mesurée par Kummer (1975)(ref. 19) jusqu'à 0.9 mK et prolongée par une ligne T^3 , suivant un modèle d'ondes de spin antiferromagnétique (Scribner, Panczik et Adams, 1969)(ref. 2)

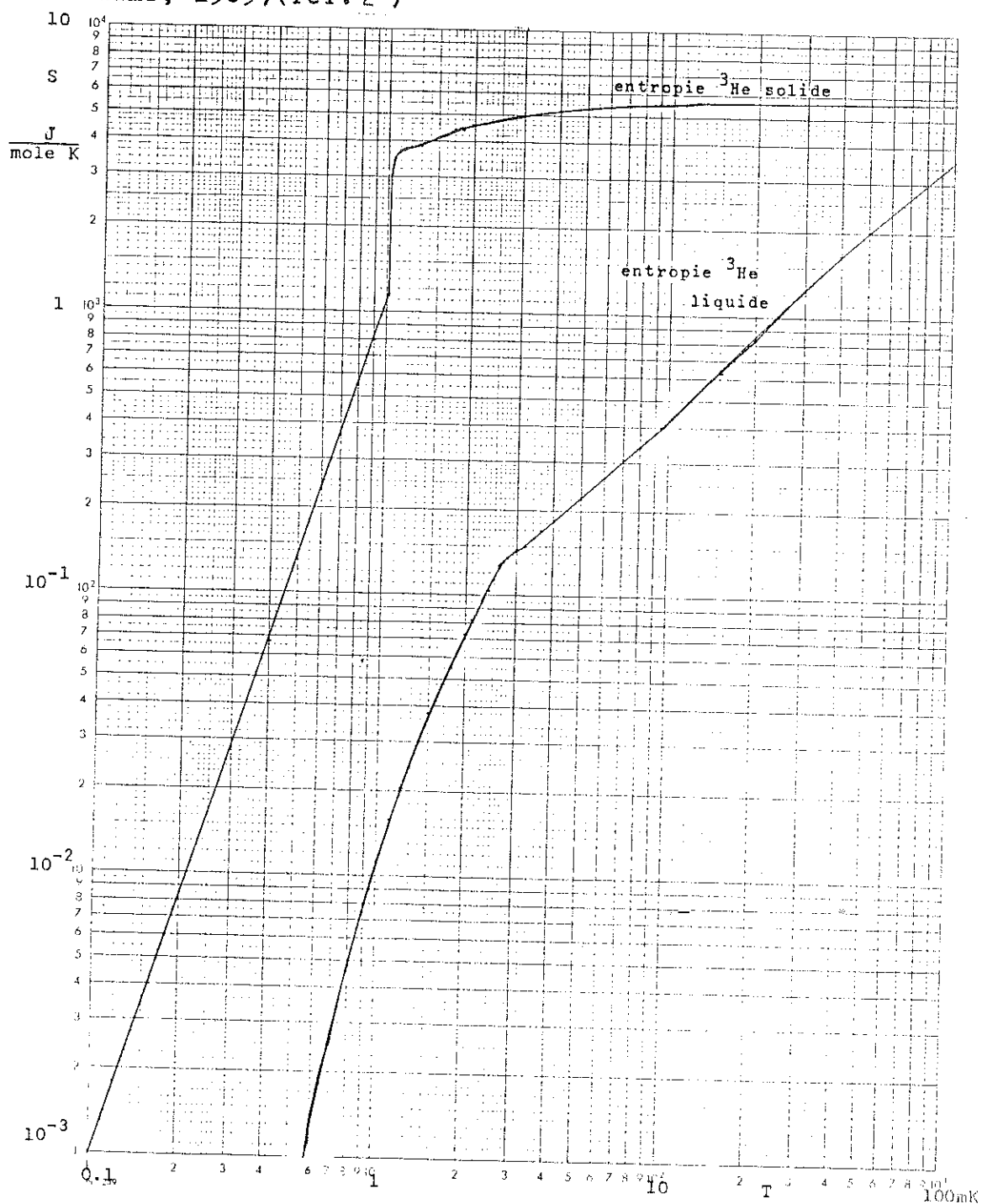


Fig. 8

La chaleur qui peut être absorbée par solidification isentropique de ^3He est donnée par

$$\dot{Q} = \dot{n}_{3s} T(S_s - S_l)$$

S_s et S_l étant toujours, dans cette section, les entropies du solide et du liquide sur la courbe de fusion, et $\dot{n}_{3s}$ le nombre de moles de liquide transformées en solide.

On voit alors que si les entropies S_s et S_l ne se croisent pas, cette méthode peut être en principe appliquée à n'importe quelle température inférieure à 0.3K, la limite inférieure n'étant donnée que par les entrées de chaleur et par la température initiale.

La fig. 9 montre la puissance frigorifique obtenue à partir de la fig. 8, comparée à celle (maximale) d'un appareil à dilution ($\frac{Q}{\dot{n}} = 82 \text{ T}^2 \text{ J/mole}$) dont le débit serait égal au taux de conversion $\dot{n}_{3s}$ de liquide en solide.

Avec $\dot{n}_{3s} = 10^{-4}$ moles/sec. on peut donc absorber 100 nanowatts à 1 mK et, si les hypothèses sont valables, on devrait pouvoir descendre à 0.5mK avec 7 nanowatts, cette puissance frigorifique étant 10 à 100 fois plus grande que les entrées de chaleur minimales que l'on peut avoir actuellement.

A cause du minimum de la courbe de fusion, il n'est pas possible de comprimer ^3He de l'extérieur car un bouchon de solide se formera dans le capillaire à l'endroit où la température sera à 0.3K. On fait alors appel à une paroi flexible, déformée au moyen de ^4He superfluide pour augmenter la pression une fois ^3He liquide isolé de l'extérieur par le bouchon.

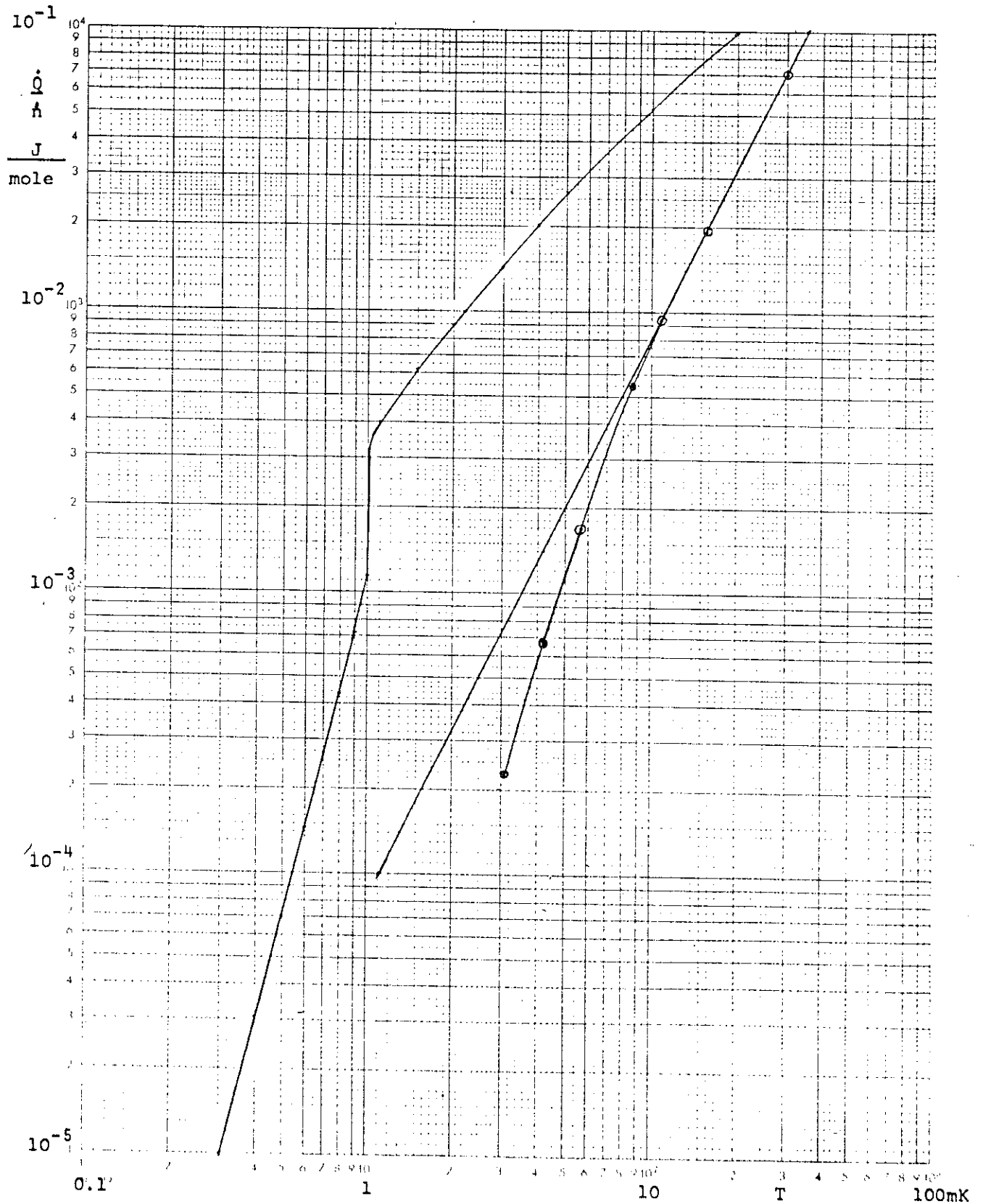


Fig. 9

Rapport puissance/débit en fonction de la température, pour la compression ^3He . Les points sont les valeurs mesurées pour notre appareil à dilution à $\dot{n} = 2.2 \times 10^{-4}$ mole/s.

Il y a toutefois un problème qu'au début a découragé la recherche basée sur la proposition de Pomeranchuk, celui du très grand travail mécanique mis en jeu pendant la solidification. En fait, le travail mécanique W est donné par

$$W = P (V_l - V_s)$$

$$\text{Pour } P = 3.4 \text{ MPa} = 3.4 \times 10^6 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

$$\text{et } V_l - V_s = 1.31 \text{ cm}^3/\text{mole} = 1.31 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mole}}$$

$$\text{soit } W = 4.45 \text{ J/mole}$$

indépendamment de la température, dans la région qui nous intéresse. On voit sur la fig. 10 où nous avons porté le rapport $\frac{W}{Q}$ que le travail mécanique, à 1 mK est 10^3 fois supérieur à l'énergie qui peut être absorbée par mole de ^3He solidifié. Il est donc clair, que si le travail n'est pas fait de façon réversible à cause d'un frottement quelconque, celui par exemple d'une petite quantité de solide formé, écrasé contre une paroi qui se déforme, ou par le frottement interne du matériau de la paroi, etc., la chaleur dégagée peut largement dépasser la puissance frigorifique. Cela devient particulièrement critique dans la plupart des cellules lorsque la quantité de ^3He solidifié dépasse 50-60%. Une fois que du solide commence à être déformé inélastiquement, de plus en plus de solide se formera probablement au même endroit, à cause de la pente négative de la courbe de fusion, entraînant un réchauffement général de la cellule.

Il est donc important de concevoir la cellule

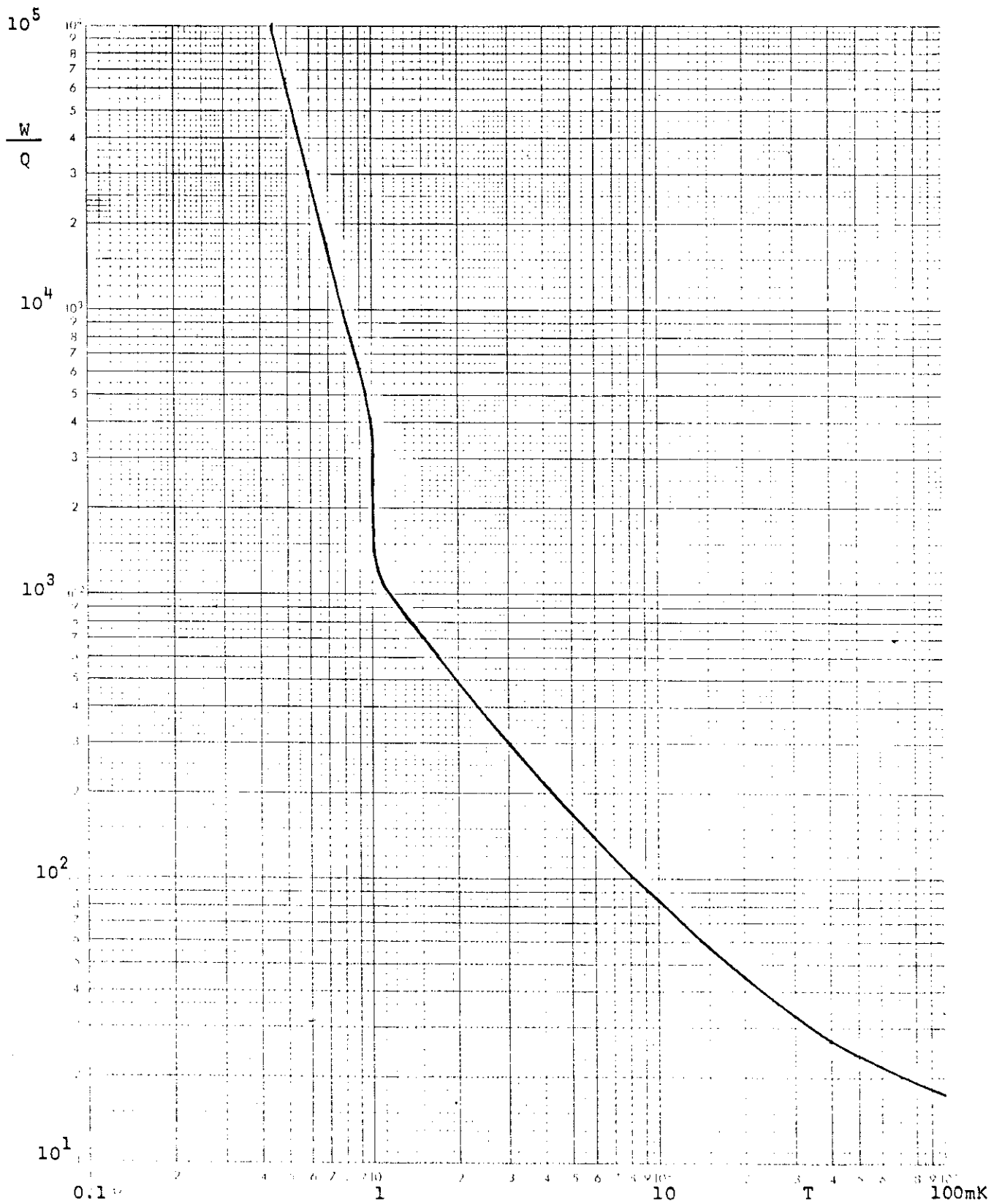


Fig. 10
Rapport travail mécanique / Énergie absorbée par mole ^3He
solidifié

de façon à minimiser ce genre de problème.

Partant d'une fraction initiale de solide X_{si} à température T_i , la fraction de ^3He solide X_{sf} à la température T_f formée après transformation isentropique peut être calculée en supposant le solide en équilibre avec le liquide, par la relation

$$X_{si}S_s(T_i) + (1-X_{si})S_l(T_i) + S_q(T_i) = X_{sf}S_s(T_f) + (1-X_{sf})S_l(T_f) + S_q(T_f) \quad (2)$$

où $S_q(T)$ est l'entropie due à une charge thermique q à la température T .

Alors:

$$X_{sf} = \frac{X_{si}S_s(T_i) - S_s(T_i) + S_l(T_i) - S_q(T_f) - S_l(T_f)}{S_s(T_f) - S_l(T_f)} \quad (3)$$

ou, pour $X_{si} = 0$ (100% de liquide à T_i)

$$X_{sf} = \frac{S_l(T_i) - S_l(T_f) + S_q(T_i) - S_q(T_f)}{S_s(T_f) - S_l(T_f)} \quad (4)$$

Cette fonction est portée sur la fig.11 pour $S_q(T_i) = 0$ à partir des entropies de la fig.8, pour différentes températures initiales.

Il est clair que l'on gagne, à commencer la compression d'une température initiale aussi basse que possible car pour une même température finale on aura moins de solide formé.

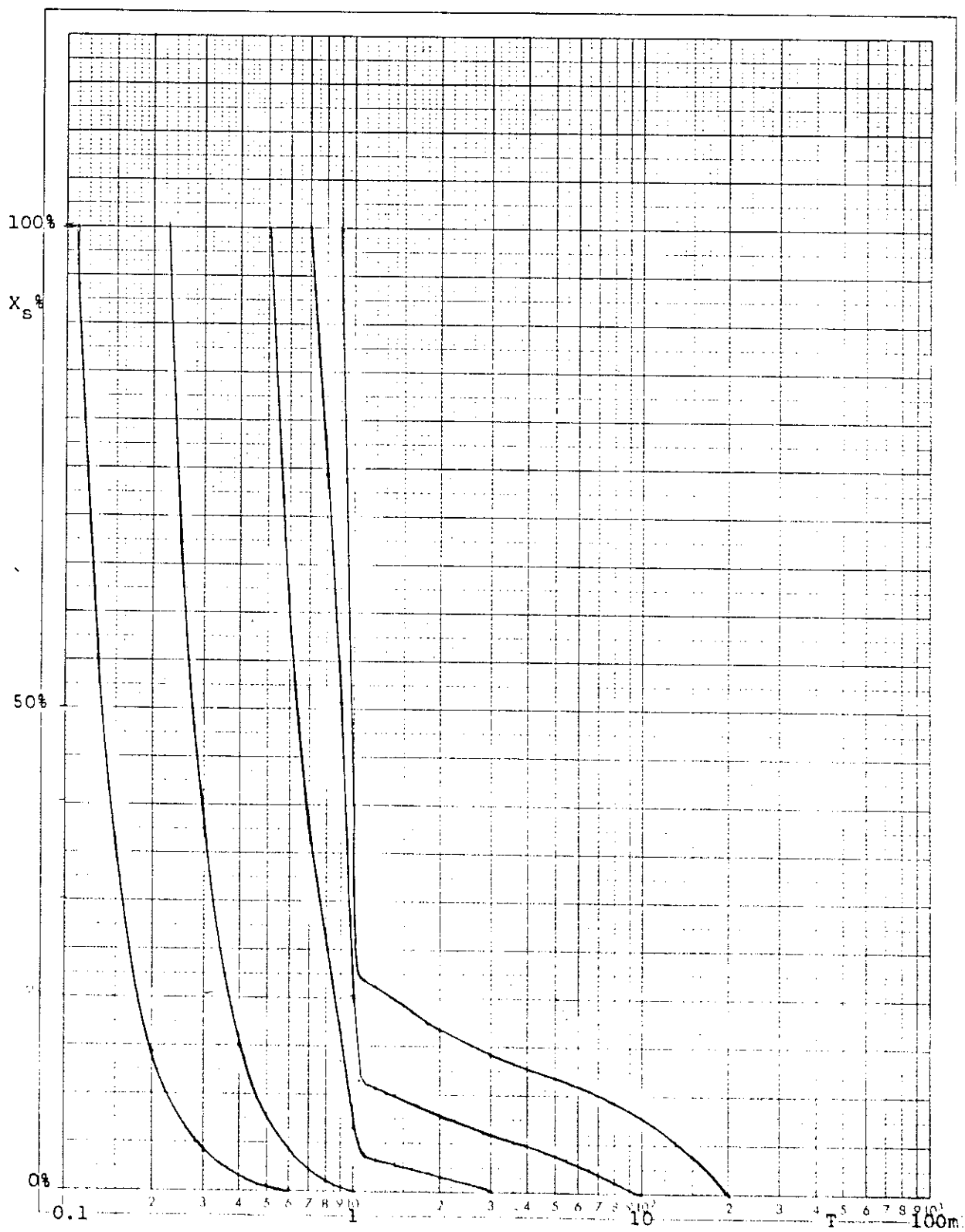


Fig. 11
Fraction de solide formé en partant de différentes températures
initiales

Une cellule Pomeranchuk est constituée essentiellement d'un réservoir contenant de ^3He à une pression initiale P_3 calculée de façon à être sur la courbe de fusion à la température initiale T_i , avec $X_{si} = 0$. Une des parois du réservoir est élastique et permet en se déformant, de varier P_3 , le fluide transmettant la pression étant ^4He comprimé de l'extérieur.

La pression de ^3He dans la cellule s'écrit, en fonction de la pression de ^4He et du coefficient élastique α de la paroi déformable comme

$$P_3 - \beta P_4 = \alpha (V_3 - V_0) \quad (5)$$

β étant un coefficient d'amplification de la pression de ^4He et V_0 le volume de ^3He quand $P_3 = P_4 = 0$.

Si on augmente P_4 de 0 à P_{4f} (inférieur à 2.5 MPa, la pression de solidification de ^3He) on formera une fraction de solide X_{sf} . L'équation (5) appliquée aux états initial et final, avec n_3 le nombre de moles de ^3He isolées dans la cellule par le bouchon de ^3He solide devient:

$$P_3(T_i) = \alpha \{ n_3 V_\ell(T_i) - V_0 \} \quad (6)$$

$$P_3(T_f) = \beta P_{4f} + \alpha \{ n_3 X_{sf} V_s(T_f) + n_3 (1 - X_{sf}) V_\ell(T_f) - V_0 \} \quad (7)$$

Eliminant V_0 on a

$$P_3(T_f) - P_3(T_i) = \beta P_{4f} + n_3 \alpha \{ X_{sf} V_s(T_f) + (1 - X_{sf}) V_\ell(T_f) - V_\ell(T_i) \} \quad (8)$$

En partant de 3 mK, sur la courbe de fusion avec $X_{si} \approx 0$ nous calculons, de (4) et avec la table 2 (où à partir de la fig.11) en supposant $X_{sf} = 1$

$$P_f = 3.4399 \text{ MPa}$$

$$P_i = 3.4330 \text{ MPa}$$

$$P_{4f} = 2.5 \text{ MPa}$$

Avec ces valeurs et avec $\beta = 1$ l'expression (8) donne

$$\begin{aligned} (3.4399 - 3.4330) \times 10^6 \text{ Pa} &= n\alpha(V_s(T_f) - V_l(T_i)) + 2.5 \times 10^6 = \\ &= 1.31 \times 10^6 n\alpha \frac{\text{m}^3}{\text{mole}} \end{aligned}$$

avec α exprimé en $\frac{\text{Pa mole}}{\text{m}^3}$

$$6.9 \times 10^{-3} \text{ MPa} - 2.5 \text{ MPa} = -n\alpha \times 1.31 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mole}}$$

$$n\alpha = 1.9 \times 10^6 \text{ MPa} \frac{\text{mole}}{\text{m}^3} = 19 \text{ bar} \frac{\text{mole}}{\text{cm}^3}.$$

Ce coefficient peut être déterminé en mesurant P_3 et P_4 par exemple avant d'arriver sur la courbe de fusion, en utilisant les valeurs de volume molaire de ^3He liquide, et il est utile pour connaître la fraction de solide formé.

La relation entre la puissance frigorifique et la vitesse de pressurisation P peut être obtenue de (5) utilisant la loi de Clapeyron et donne

$$\dot{Q} = \frac{\beta}{\alpha} P_4 T_i \left(\frac{dP}{dT} \right)_{T_i} \quad (9)$$

Si nous prenons $\beta = 1$

$$\alpha = 1.9 \times 10^{12} \frac{\text{Pa}}{\text{m}^3}$$

$$T_i = 3 \text{ mK}$$

$$\frac{dP_i}{dT} = \frac{3.7 \times 10^3 \text{ Pa}}{\text{mK}}$$

$$\dot{Q} = 5.84 \times 10^{-3} \dot{P}_4 \text{ watt} \quad \dot{P}_4 = \text{MPa/s}$$

ou

$$\dot{Q} = 0.162 \dot{P}_4 \mu \text{ watt} \quad \dot{P}_4 = \frac{\text{bar}}{\text{heure}}$$

D'après la fig.9 , à 1.1 mK on peut absorber $4 \times 10^{-3} \text{ J/mole } ^3\text{He}$. Si les entrées de chaleur sont de 10^{-9} watt on peut théoriquement rester 46 jours à cette température si on part avec 1 mole de ^3He à 3 mK. Avec une entrée de chaleur comme celle mesurée par Osheroff dans sa cellule (10^{-8} watt) et avec typiquement 0.2 moles de ^3He on pourrait y rester 22 heures, avec $\dot{P}_4 \approx 0.06 \text{ bar/heure}$.

c) Une cellule Pomeranchuk en matière plastique

c.1- Calcul

Il y a deux types principaux de cellule Pomeranchuk. Le premier utilise un renforcement $\beta \neq 1$ de la pression de ^4He au moyen de deux soufflets métalliques à diamètre différent dont quelques exemples sont montrés sur la fig.12 . Le second type pour lequel $\beta = 1$ se sert d'une membrane mise sous tension par ^3He sous pression. Nous avons choisi ce deuxième qui présente quelques avantages pour le genre d'expériences auxquelles nous nous intéressons comme nous verrons plus loin. La fig.13 montre quelques unes des cellules du deuxième type, la première en date ayant été construite par Anufriev en 1965, en comparaison avec celle que nous avons construit pour étudier la susceptibilité de ^3He solide près de sa température d'ordre.

Nous avons choisi le plastique, epoxy ou polyimide pour l'enveloppe extérieure et une feuille de polyimide pour la membrane élastique pour les raisons suivantes:

1-Pour étudier ^3He solide par RMN il est important de pouvoir mesurer tout ^3He , liquide et solide afin de pouvoir dire avec certitude quelle proportion de solide est concernée. Il est évidemment impossible, avec une construction métallique, de faire de la RMN avec une bobine entourant toute la cellule; une bobine placée à l'intérieur de la cellule ne permet d'obtenir des informations que moyennant des hypothèses sur la formation du solide. La cellule en plastique peut être faite de n'importe quelle taille et en particulier de la taille plus petite que la bobine de résonance, choisie en fonction de l'homogénéité du champ

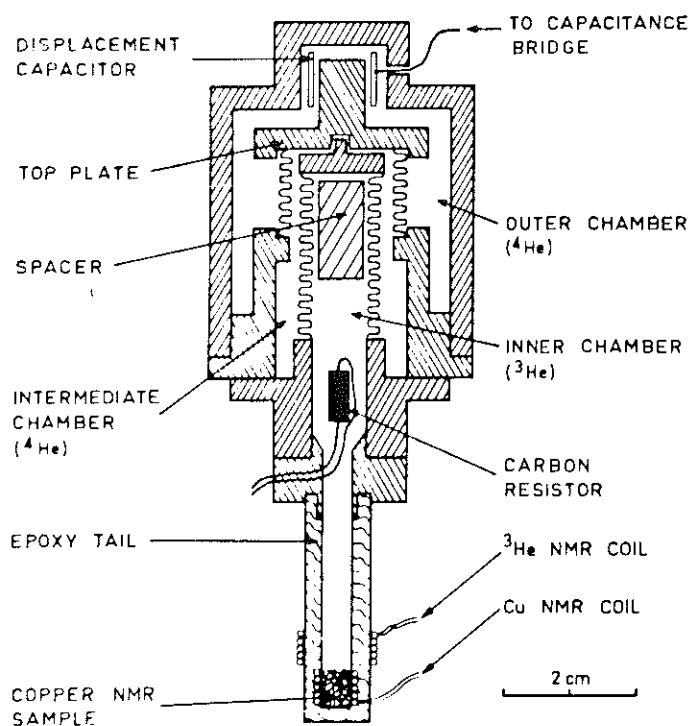


Fig. 12a: Sites, Osheroff
Richardson et Lee
(Cornell) (1969) (ref. 6)

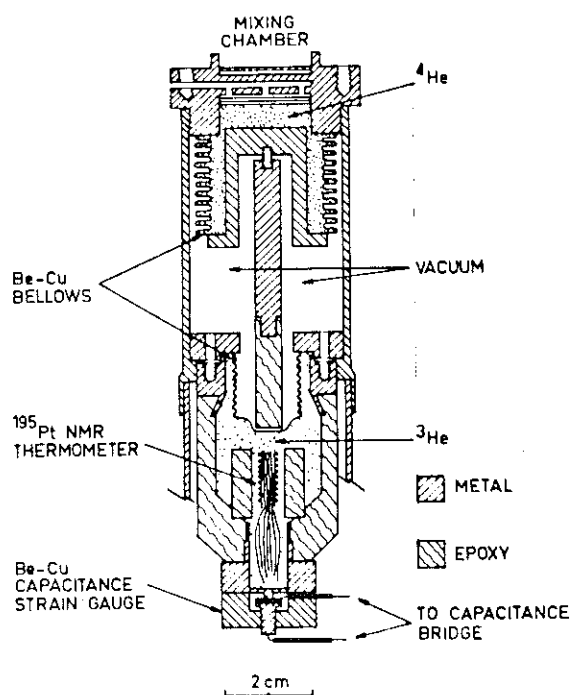


Fig. 12b: Osheroff, Richardson
et Lee (Cornell) (1972)
(ref. 20 et 21)

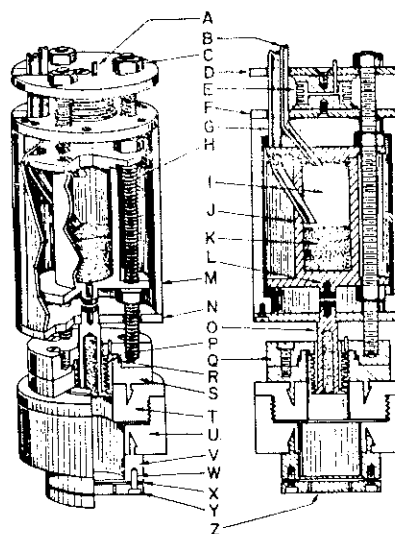
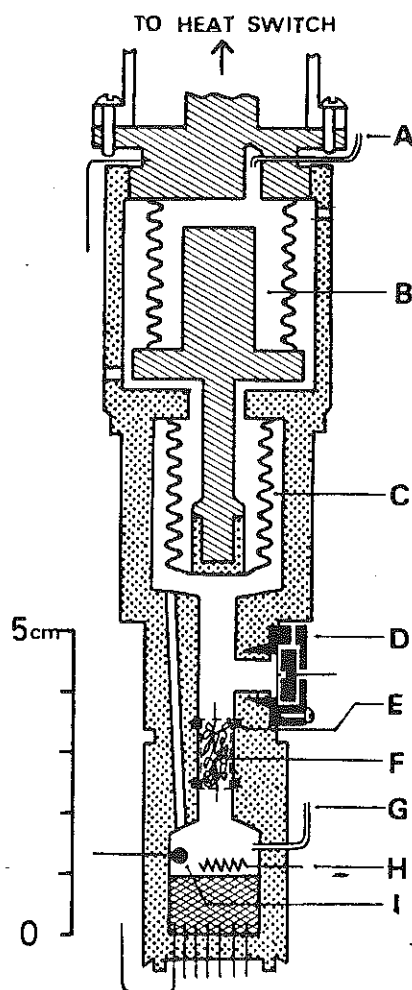


Fig. 12c: Roach, Ketterson,
Abraham, Roach et Monson
(Argonne) (1975) (ref. 22)

FIG. 12 Différents types de cellules Pomeranchuk à soufflet
(B ≠ 1)

Fig. 12d: Avenel, Coustham, Flouquet
Laurençon, Roubeau et Varoquaux
(Orsay) (1975) (ref. 10)



Experimental cell for susceptibility measurement of solid He^3 .
A: He^4 inlet tube. B: He^4 cell. C: He^3 cell. D: Capacitive
pressure gauge. E: NMR coil. F: Copper heater wire. G: He^3
inlet tube. H: Heater. I: Carbon resistor.
▨: Sintered copper. ▤: Copper block. ▩: Stycast 1266.
■: Beryllium-Copper.

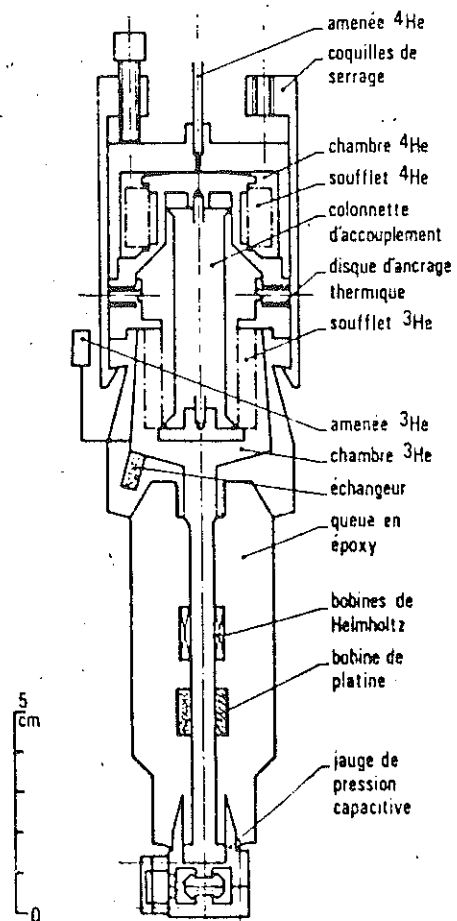


Fig. 12e: Morii, Ishikawa, Hata, Okamoto,
Kanamori, Kodama et Shigi
(Osaka) (1977) (ref. 23)

Fig. 12 Différents types de cellules Pomeranchuk à soufflet
(B # 1)

Fig. 13a: Schema de la cellule de Anufriev (d'après Betts, ref. 24) (Moscou) (1965)

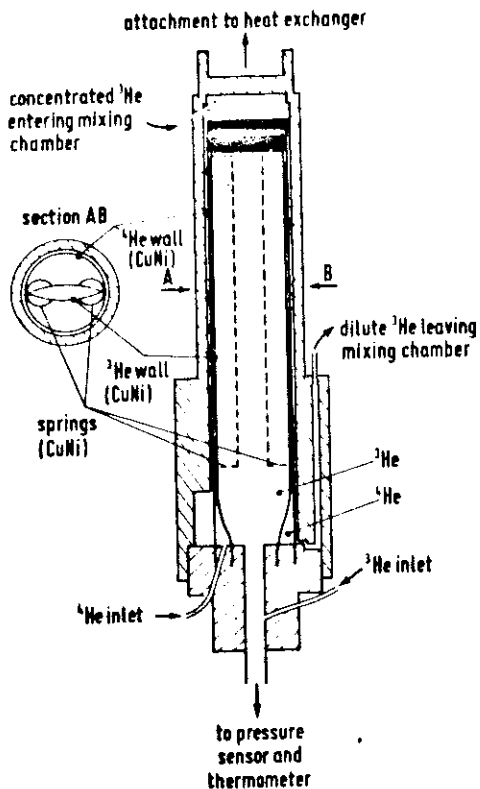
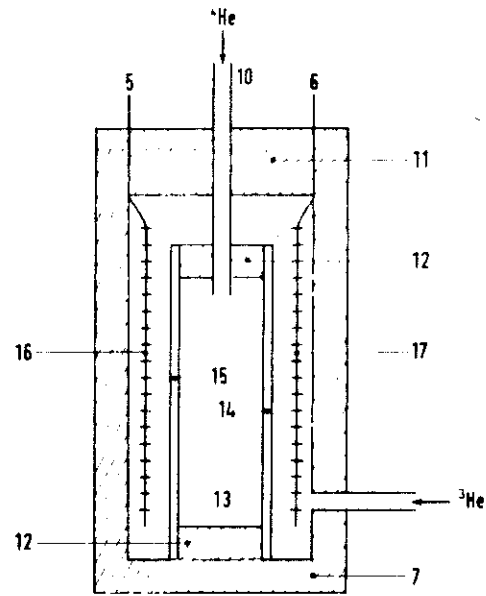


Fig. 13b: Johnson, Rosebaum, Synko et Wheatley (La Jolla) (1969) (ref. 6)

Fig. 13 - Différents types de cellule Pomeranchuk à membrane ($\beta = 1$)

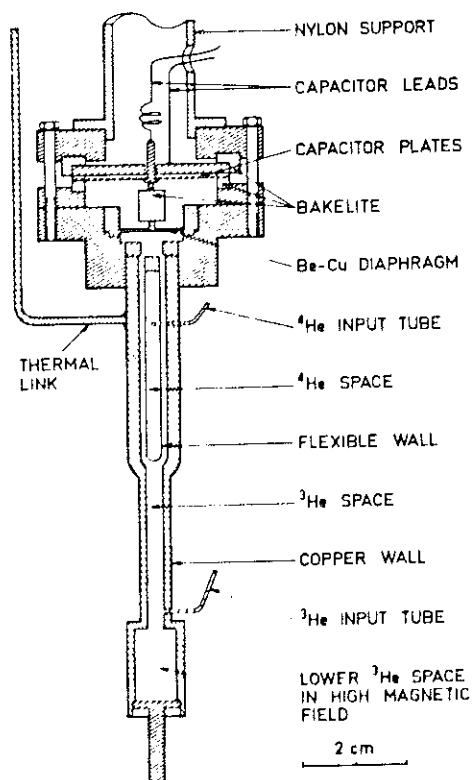


Fig. 13c: Alvesalo, Anufriev,
Collan, Lounasmaa
et Wennerström
(Helsinki) (1973)
(ref.25)

Fig. 13d: Halperin, Buhrman,
Webb et Richardson
(Cornell) (1973) (d'après
Lounasmaa, ref.26)

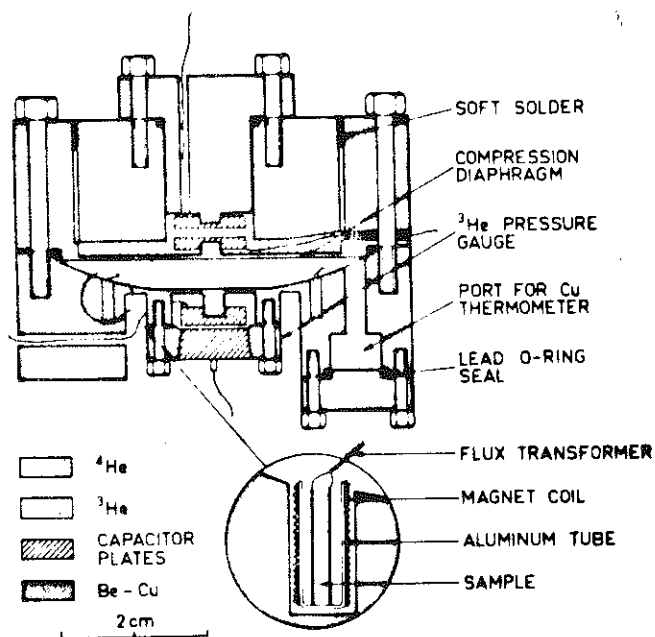


Fig.13- Différents types de cellule Pomeranchuk à membrane
($\beta = 1$)

Fig. 13e: Kummer, Adams, Kirk,
Greenberg, Mueller, Britton
et Lee (Florida) (1975)
(ref. 9)

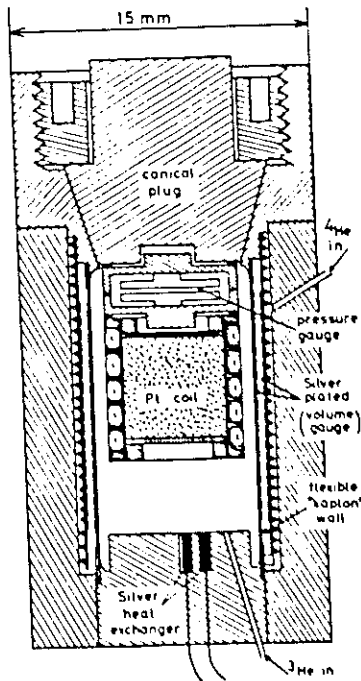
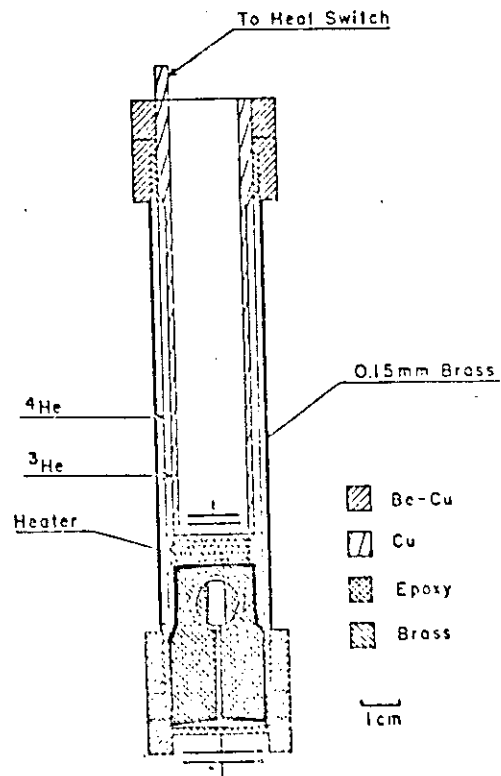


Fig. 13f: Notre cellule en
plastique

Fig. 13- Différents types de cellules Pomeranchuk à membrane
($\beta = 1$)

statique et du champ R.F..

2- Le polyimide "Kapton" a une propriété mécanique importante pour les cellules Pomeranchuk. Son module d'élasticité faible E et sa relativement grande contrainte à la rupture σ , lui permettent à tension égale de se déformer 10 fois plus que le Cuivre-Beryllium, matériel largement utilisé dans les cellules classiques.

Kapton ($T = 4 \text{ K}$)

BeCu(traité) ($T = 4 \text{ K}$)

$$E = 6 \times 10^9 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

$$E = 2.7 \times 10^{11} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

$$\sigma = 3.4 \times 10^8 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

$$\sigma = 1.3 \times 10^9 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

En fait pour solidifier une mole de liquide il faut diminuer son volume de

$$\Delta V = \frac{V_s - V_l}{V_l}$$

$$\Delta V = \frac{1.31}{25.54} = 5.13\%$$

La paroi doit donc se déformer considérablement. Dans une construction métallique on utilise soit des soufflets, qui peuvent se déformer beaucoup soit une membrane. Dans ce deuxième cas pour que α soit suffisamment grand on utilise une membrane à surface assez grande pour un petit volume de liquide. L'épaisseur de la couche de liquide en contact avec la membrane étant faible, la distance entre la

membrane mobile et la paroi rigide sera forcément petite par rapport à la taille de la cellule. On arrive souvent à écraser du solide quand il y en a moins de 40% ce qui est le cas de la cellule 13e, dessinée par Greenberg alors dans le groupe de Floride. Cette cellule a toutefois le mérite (entre autres) d'être simple à construire et nous avons utilisé le principe. C'est d'ailleurs Greenberg qui nous a convaincu que "le Pomeranchuk... c'est facile."

La fig.14 montre le schéma simplifié de la cellule que nous allons calculer, et qui est montrée en détail par la fig.17 .

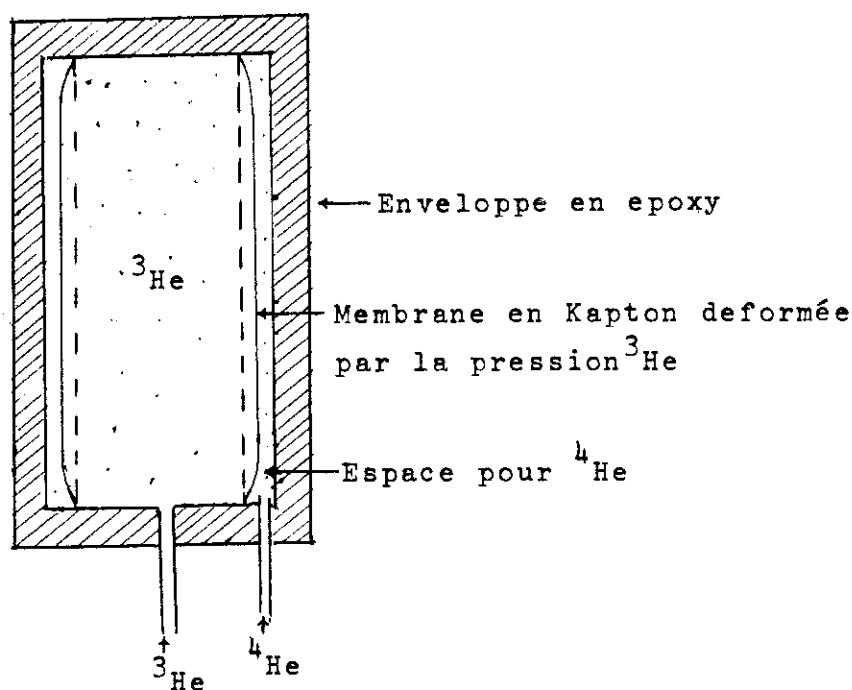


Fig. 14

Schema d'une cellule Pomeranchuk à membrane cylindrique

L'expression donnant la déformation d'une membrane cylindrique mince de rayon R et d'épaisseur h encastrée à une bride est donnée par

$$\Delta R = \frac{PR^2}{Eh} \{ 1 - e^{-Kx}(\sin Kx + \cos Kx) \} \quad (10)$$

où P est la pression, E le module de Young et $K = \frac{\sqrt{3(1-\mu)}}{\sqrt{Eh}} = \frac{1.28}{\sqrt{Eh}}$ où μ est le rapport de Poisson, de l'ordre de 0.3.

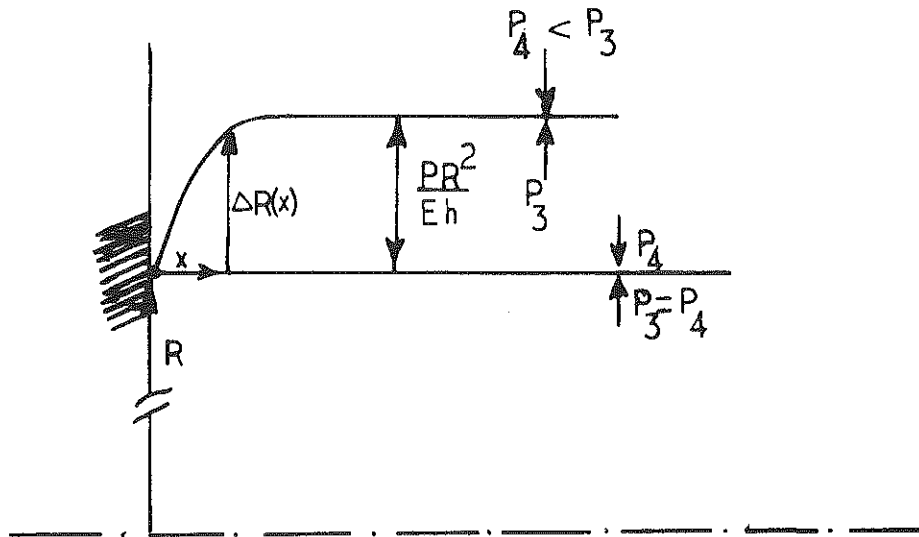


Fig.15

Déformation d'une membrane cylindrique encastrée sous l'effet de la pression

La portée de l'effet de la bride peut être calculée en supposant que l'effet est négligeable quand ΔR aura atteint, par exemple, 90% de la déformation totale $\frac{PR^2}{Eh}$.

$$\text{Alors } e^{-kx}(\sin kx + \cos kx) < 0.1$$

$$\text{et puisque } \sin kx + \cos kx \approx \sqrt{2},$$

$$kx > 2.65$$

$$\text{donc } x \approx 2\sqrt{hR}$$

Pour $R = 4 \text{ mm}$ et $h = 0.06 \text{ mm}$, $x \approx 1 \text{ mm}$. x est en général petit par rapport à la longueur de la cellule et les contraintes de flexion dues à la bride seront bien localisées.

La contrainte σ_x sera maximum à l'encastrement et environ deux fois supérieure à celle d'une membrane libre, donnée par

$$\sigma = \frac{PR}{h} \quad (11)$$

il faudra donc doubler l'épaisseur de la membrane à l'encastrement, l'épaisseur qui décroîtra jusqu'à zéro pour $x \approx 2\sqrt{hR}$.

Si on n'excède pas la limite élastique, l'augmentation de volume sera proportionnelle à la différence entre les pressions de ^3He et de ^4He aux états initial et final

$$\Delta V = \alpha \{ (P_{3i} - P_{4i}) - (P_{3f} - P_{4f}) \} = \alpha \Delta P_{34} \quad (12)$$

$$\text{puisque } \frac{\Delta V}{V} = \frac{2\pi R(\Delta R_{\max} - \Delta R_{\min})}{\pi R^2} = \frac{2}{R} (\Delta R_{\max} - \Delta R_{\min})$$

$$\text{on aura } \frac{\Delta V}{V} = \frac{2R}{Eh} \Delta P_{34} \quad (13)$$

on a avec (11) , $\frac{\Delta V}{V} = \frac{2\sigma\Delta P_{34}}{E P_{3i}}$ (14)

et aussi $\alpha = \frac{2V}{Eh}$ (15)

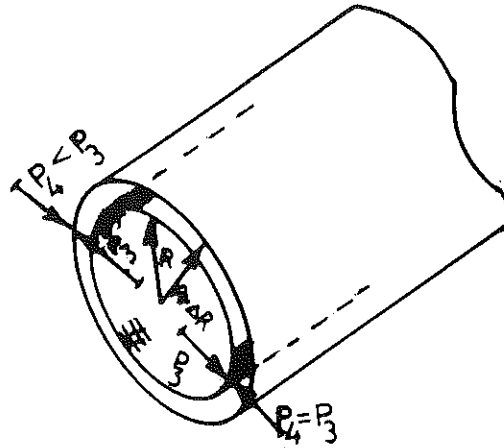


Fig. 16

Si l'on prend les valeurs de E et σ données auparavant, avec

$$P_{4i} = 0$$

$$P_{3f} \approx 3.4 \text{ MPa}$$

$$\text{et } R = 4 \times 10^{-3} \text{ m}$$

on déduit l'épaisseur h de la membrane

$$h = 4 \times 10^{-5} \text{ m} = 40 \text{ } \mu\text{m}$$

et de (13) $\frac{\Delta V}{V} = 8.3\%$

Pour être loin de la rupture on a intérêt à utiliser la membrane la plus épaisse possible. On pourra se donner un coefficient de sécurité de 2, donc utiliser une membrane deux fois plus épaisse, pour $\frac{\Delta V}{V} = 4\%$, considérant qu'il y a toujours une partie du volume qui est occupée par les thermomètres, échantillons, etc..

Avec les valeurs de E et σ du Cu-Be, $\frac{\Delta V}{V}_{\max} = 0.7\%$

On voit que pour une membrane métallique cylindrique on doit exclure au moins 86% du volume, ce qui a été fait pour la cellule de Greenberg (dont la membrane est toutefois en Laiton)

c.2 - Réalisation

La fig. 17 montre en détail la cellule à être utilisée pour les mesures de RMN sur le solide. Sa construction est très simple. On découpe une bandelette de "Kapton", d'épaisseur de 12 μm que l'on enduit d'un seul côté avec une très mince couche de résine epoxyde liquide, du type Stycast 1266 ou Araldite D CY 230 (ref.27 et 28). On fait un cylindre de la dimension voulue, en l'enroulant autour d'un mandrin de Teflon (fig.18a) jusqu'à obtenir l'épaisseur calculée. Pour la cellule de la fig.17, dont la membrane a un diamètre de 8 mm, nous avons employé 4 tours qui, avec la colle, donnent $h = 65 \mu\text{m}$. Les extrémités sont renforcées en enroulant une étroite bande trapézoïdale sur 5 tours de façon à obtenir une surépaisseur à chaque extrémité. Après polymérisation, la membrane est découpée à la bonne longueur et le mandrin enlevé en le plongeant dans l'azote. Elle est ensuite collée avec la même résine sur les pièces en epoxy dont les extrémités ont été tournées en biseau, comme le montre la fig.18b.

On plonge alors la cellule dans l'azote, en laissant d'abord refroidir quelques minutes dans les vapeurs froides, puis on la teste jusqu'à 38-40 bar.

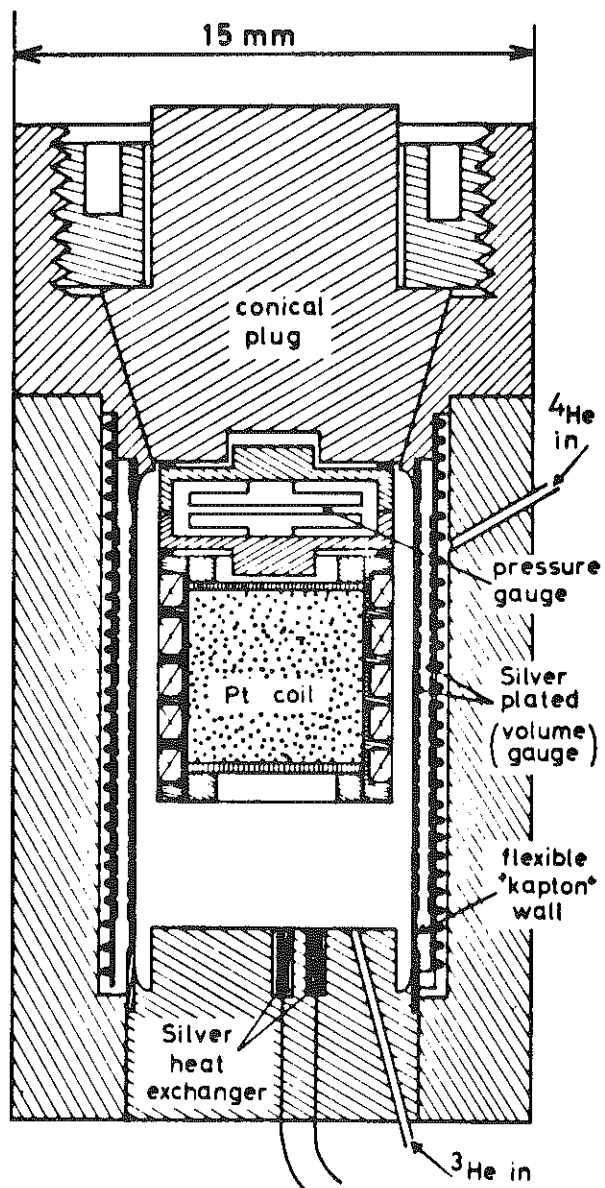


Fig. 17

Cellule Pomeranchuk en plastique pour mesures de température

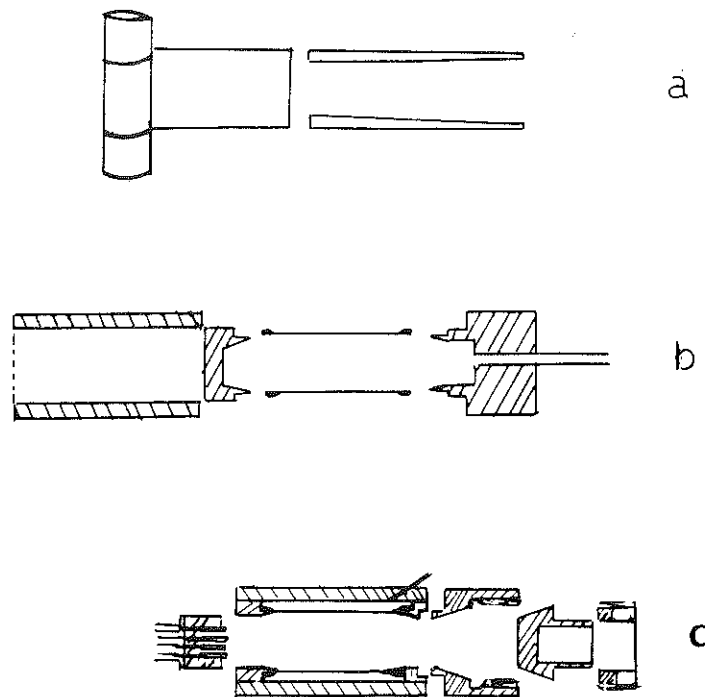


Fig. 18

Assemblage d'une cellule Taperanchub en plastique

S'il n'y a pas de défauts et que la membrane tient, on peut coller l'enveloppe extérieure munie d'un capillaire en CuNi ($\phi_i=0.2$ mm et $\phi_e=0.5$ mm) pour ^4He , fixé au préalable avec de la Stycast 2850 FT (ref. 29). Pour la cellule de la fig.17 nous avons mis la bobine RMN dans l'espace entre la membrane et l'enveloppe extérieure. Sur une des cellules, mais pas sur celle pour la RMN, nous avons évaporé de l'argent sur la membrane et sur la paroi intérieure de l'enveloppe, ce qui permet d'avoir une jauge de volume sensible pour mieux déterminer le volume de solide formé en vue des futures mesures d'entropie.

La cellule peut ensuite être reprise au tour pour repercer les extrémités qui recevront leurs pièces définitives : dans le cas de la fig.17 un bouchon d'accès d'un côté

et un échangeur de l'autre. Ce type de bouchon en epoxy est parfaitement étanche au superfluide; l'étanchéité étant assurée par la graisse à vide. Nous en avons utilisé depuis $\phi = 2$ mm de diamètre jusqu'à $\phi = 60$ mm à pression nulle, et jusqu'à $\phi = 17$ mm sous pression à 40 bar.

L'échangeur permettant de prérefroidir la cellule est fait avec une série de lamelles de cuivre très pur argenté sur lequel est fritté de l'argent en poudre (voir article sur la dilution $^3\text{He}-^4\text{He}$). Les lamelles passent à travers un cylindre en epoxy, l'étanchéité étant faite avec de la Stycast 2850 FT (ref.30). Chaque lamelle est ensuite soudée à un fil d'étain pur, servant d'interrupteur thermique, lui même soudé à un autre échangeur analogue. Pour des mesures sous champ on peut utiliser du plomb, jusqu'à 800 gauss, ou ne pas mettre d'interrupteur. La cellule étant plongée dans la boîte à mélange de l'appareil à dilution, à des températures inférieures à 3 mK, les entrées de chaleur pourront être assez faibles suivant l'échangeur que l'on mettra du côté de la boîte.

d) Résultats

La fig. 19 montre deux courbes de pressurisation où l'on voit les accidents A, B, C, B' cités auparavant. La cellule en question n'avait pas de thermomètre à RMN et nous ne savons pas avec précision à quelle température en dessous de la température d'ordre du solide elle est arrivée. On avait pourtant mis un thermomètre à CMN dont la susceptibilité statique était mesurée avec un SQUID (voir chapitre suivant pour une description de la thermométrie). Sa constante de temps était toutefois trop longue par manque d'un couplage "magnétique" (ou devrions nous dire anormal?) avec ^3He utilisé pour cet essai.

A partir de la pression initiale nous avons déduit la température initiale de la cellule (voir thermométrie) inférieure à 2.9 mK, la température T_A étant supposée égale à 2.75. Pour arriver à 1.1 mK il faut solidifier 3.5% de ^3He . Le volume de liquide étant de 0.02 mole et la compression jusqu'à l'ordre magnétique (point C) ayant pris environ 180 secondes, on déduit $\dot{n} = 3.9 \times 10^{-6}$ mole/sec.

L'échangeur de la cellule est fait avec 600 cm^2 de poudre d'argent "Française". Si on prend pour la résistivité de Kapitza

$$R_0 T^3 = 4 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ K}^4 / \text{Watt}$$

valeur trouvée pour ^3He dilué comme nous avons vu précédemment (il y avait 4000 ppm ^4He mélangés à ^3He dans la cellule), on déduit la résistance thermique à $T = 2.9 \text{ mK}$, température d'équilibre de la cellule

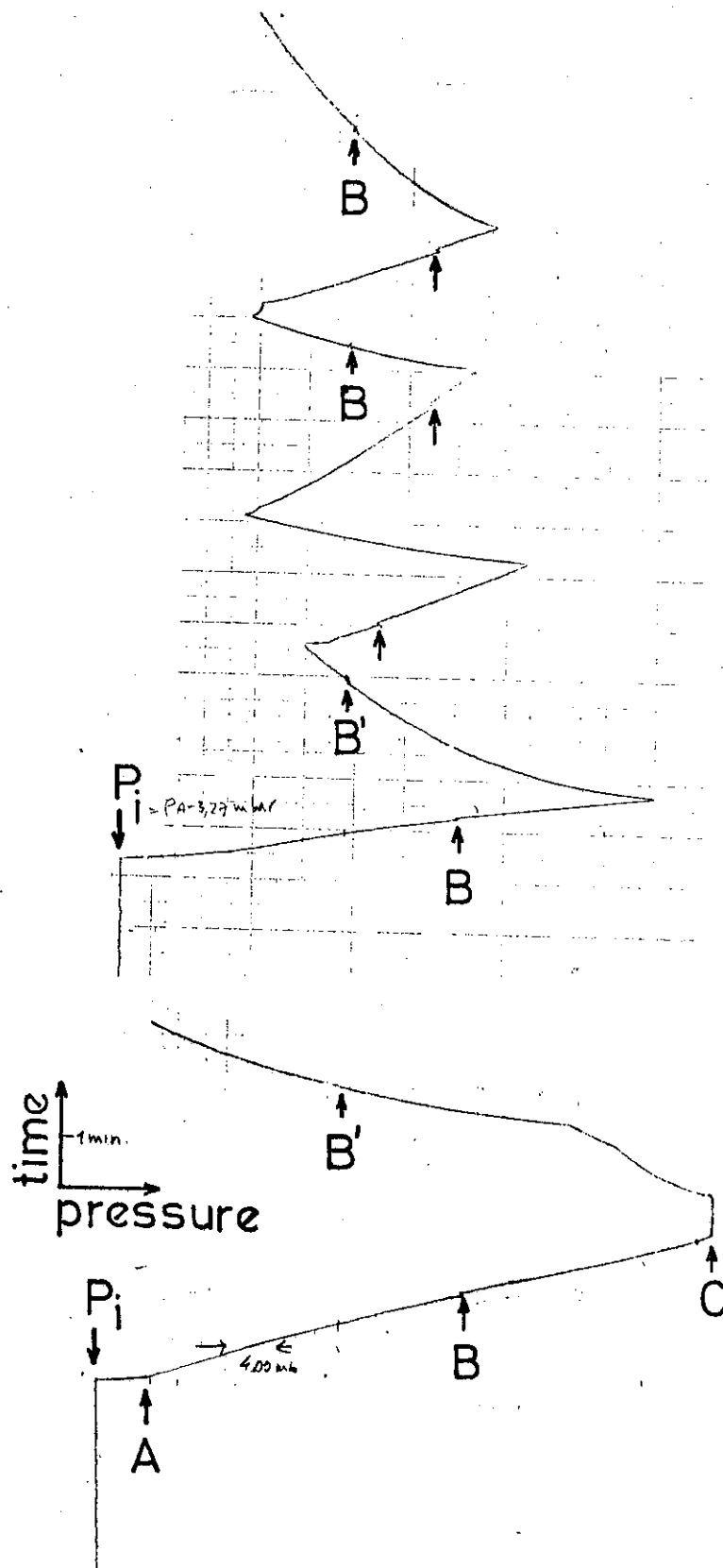


Fig. 19

Pression en fonction du temps. Les transitions A, B sont bien visibles ainsi que l'ordre nucléaire C. Pendant la décompression on aperçoit la transition B', bien reproductible en fonction de la pression.

$$R = 1.9 \times 10^7 \frac{K}{W}$$

La différence de température entre la cellule et la boîte à mélange dans laquelle elle était placée étant inférieure à 0.1 mK on déduit

$$\dot{Q} = \frac{\Delta T}{R} \approx 5 \times 10^{-12} W$$

quand la cellule est à 1 mK et la boîte à 2.9 mK

$$\dot{Q} = 10^{-10} W$$

La température finale ne serait donc pas limitée par les entrées de chaleur mais bien par la quantité de solide formé et il est raisonnable de supposer que la cellule soit descendue à 0.6-0.7 mK en partant de 2.9 mK.

Il serait intéressant à l'avenir de mettre une petite cellule de ce type directement prérefroidie avec un appareil à désaimantation nucléaire. Etant donné la très mauvaise diffusivité de spin de ^3He solide cela pourrait bien être le seul moyen de faire du solide à température bien définie à des températures en dessous de 1 mK. On pourrait envisager l'étude de la phase ordonnée, avec des renseignements importants pour décider quel est l'Hamiltonien qui représente mieux ce solide encore si mal compris et qui représente un imposant défi aussi bien aux expérimentateurs qu'aux théoriciens

Tableau 2

Ce tableau montre les valeurs de $P(T)$ pour ^3He sur la courbe de fusion d'après Kummer, (ref. 19) aussi bien que ses mesures d'entropie de ^3He solide. En dessous de 0.9mK nous avons supposé pour S_s une loi en T^3 dans le cadre d'une théorie d'ondes de spin pour un antiferromagnétique ordonné, raccordé aux mesures de Kummer, Adams, Kirk, Greenberg, Mueller, Britton et Lee (ref.9) . L'entropie du liquide a été obtenue par intégration des valeurs existantes de chaleur spécifique, comme indiqué dans le texte.

Références

- 1- Scribner R.A. et Adams, E.D. dans "Temperature", Edition H.H. Plumb (1972) vol. 4 part 2, 37.
- 2- Scribner, R.A., Panczik, M.F. et Adams, E.D. (1969) J. Low Temp. Phys. 1, 313.
- 3- Pomeranchuk, I. (1950) Zh. E.sp. Teor. Fiz. 20, 919.
- 4- Bernardes, N. et Primakoff, H. (1960) Phys. Rev. Lett. 119, 968.
- 5- Anufriev, Yu. D. (1965) Sov. Phys. J.E.T.P. Lett. 1, 155
- 6- Jonhson, R.T., Rosebaum, R., Symko, O.G. et Wheatley, J.C. (1969) Phys. Rev. Lett. 22, 449.
- 7- Sites, J.R., Osheroff, D.D., Richardson, R.C. et Lee, D.M. (1969) Phys. Rev. Lett. 23, 836.
- 8- Halperin, W.P., Archie, C.N., Rasmussen, F.B., Buhrman, R. A. et Richardson, R.C. (1974) Phys. Rev. Lett. 32, 927.
- 9- Kummer, R.B., Adams, E.D., Kirk, W.P., Greenberg, A.S., Mueller, R.M., Britton, C.V. et Lee, D.M. (1975) Phys. Rev. Lett. 34, 517.
- 10- Avenel, O., Coustham, J., Flouquet, J., Laurençon, J., Roubeau, P. et Varoquaux, E. (1975) Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sci. T. 280, 467.
- 11- Abel, W.R., Anderson, A.C., Black, W.C. et Wheatley, J.C. (1965) Phys. 1, 337.

- 12- Anderson, P.W. et Morel, P. (1960) Physica, 26, 671.
- 13- Balian, R. et Werthamer, N.R. (1963) Phys. Rev. 131, 1553.
- 14- Legget, A.J. (1975) Proc. 14th. Int. Conf. Low Temp. Phys., Otaniemi, 5, 52.
- 15- Wheatley, J.C. (1975) Proc. 14th. Int. Conf. Low Temp. Phys., Otaniemi, 5, 6.
- 16- Wheatley, J.C. (1975) Rev. Mod. Phys. vol. 47, 2, 415.
- 17- Shields, S.E. et Goodkind, J.M. (1977) J. Low Temp. Phys. 27, 260.
- 18- Webb, R.A., Greytak, T.J., Johnson, R.T. et Wheatley, J.C. (1973) Phys. Rev. Lett. 30, 210.
- 19- Kummer, R.B. (1975) Thèse Floride Univ.
- 20- Osheroff, D.D., Richardson, R.C. et Lee, D.M. (1972) Phys. Rev. Lett. 28, 885.
- 21- Osheroff, D.D. (1973) Thèse Cornell Univ.
- 22- Roach, P.R., Ketterson, J.B., Abraham, B.M., Roach, P.D. et Monson J., Rev. Sci. Instr. vol. 46, 2, 207.
- 23- Morii, Y., Ishikawa, K., Hata, T., Kanamori, C., Okamoto, H., Kodama, T. et Shigi, T., Proc. ULT Hakone Symposium (1977), 196.

- 24- Betts, D.S. Refrigeration and Thermometry below one Kelvin, (1976) Sussex University Press
- 25- Alvesalo, T.A., Anufriev, Yu.D., Collan, H.K., Lounasmaa, O.V. et Wennerström, P. (1973) Phys. Rev. Lett. 30 962.
- 26- Lounasmaa, O.V. Experimental Principles and Methods below 1 K, (1974) , Academic Press
- 27- Stycast 1266 , Emerson & Cumings Inc. Canton, Massachusetts 02021 U.S.A..
- 28- Araldite A CY 230 , Cyba Geigy
- 29- Stycast 2850 FT, Emerson & Cumings Inc. Canton, Massachusetts 02021 U.S.A..

DESAIMENTATION DE MOMENTS PARAMAGNETIQUES

C - DESAIMENTATION DE MOMENTS PARAMAGNETIQUES

Une troisième méthode d'obtention de températures de réseau très basses est la désaimantation d'un système de moments paramagnétiques polarisés dans un champ magnétique extérieur. La chaleur dégagée pendant l'alignement des moments est transférée à un réservoir (appareil à dilution). Si on coupe le contact thermique avec ce réservoir et qu'on diminue lentement le champ magnétique appliqué, la transformation sera adiabatique et se produira avec abaissement de la température du système de moment.

On peut désaimanter des moments électroniques ou nucléaires.

a - Désaimantation électronique

La désaimantation électronique utilise le paramagnétisme des moments atomiques résultant du couplage $\vec{L}$ $\vec{S}$, des moments orbitaux et des spins. Ceux-ci sont associés aux couches électroniques incomplètes 3d ou 4f, en particulier des terres rares et de la série du fer.

Le vecteur $\vec{J}$ résultant de $\vec{L}$ et $\vec{S}$ précesse autour de $\vec{B}$, la projection du moment angulaire suivant la direction de $\vec{B}$ étant $m\hbar$ où $m = -J, -J+1, \dots, +J$.

L'énergie d'interaction d'un atome avec $\vec{B}$ est

$$\epsilon_m = \beta g m B$$

$$\text{où } g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \text{ est le facteur Landé}$$

et β est le magnéton de Bohr $\frac{e\hbar}{2m_e}$

L'entropie et l'aimantation peuvent être calculées à partir de la fonction de partition Z par

$$S = \frac{k \partial (T \ln Z)}{\partial T} \quad (1)$$

$$M = \frac{kT \partial (\ln Z)}{\partial B} \quad (2)$$

où

$$Z = \left[\sum_{m=-J}^{m=+J} \exp\left(-\frac{m\beta g B}{kT}\right) \right]^{N_0} \quad (3)$$

N_0 étant le nombre d'ions magnétiques dans le champ B par mole d'échantillon. Les calculs de l'entropie et de l'aimantation sont exposés en détail dans l'article de De Klerk (1956) (ref.1).

Je transpose ici un résumé des propriétés utiles à la compréhension de la désaimantation basé sur les très bons exposés de Lounasmaa (1974) (ref.2) et Betts (1976) (ref.3).

Pour une mole d'échantillon, et avec

$$x = \frac{\beta g J B}{kT} \quad (4)$$

$$\frac{S}{R} = \frac{x}{2J} \coth \frac{x}{2J} - \frac{(2J+1)}{2J} \coth \frac{(2J+1)}{2J} + \ln \left[\frac{\sinh \frac{(2J+1)}{2J}}{\sinh \frac{x}{2J}} \right] \quad (5)$$

$$\frac{M}{M_{\infty}} = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{(2J+1)x}{2J} - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J} = B_J(x) \quad (6)$$

où $M_{\infty} = N_0 \beta g J$ est l'aimantation à saturation,
 $B_J(x)$ étant la fonction de Brillouin.

Si x est petit (bas champ et/ou haute température) l'entropie par mole devient

$$S = R \ln(2J+1) - \frac{\lambda B^2}{2\mu_0 T^2} \quad (7)$$

et l'aimantation par mole s'écrit

$$M = \frac{\lambda}{\mu_0} \frac{B}{T} \quad (8)$$

On obtient alors la loi de Curie pour la susceptibilité par mole,

$$\chi = \mu_0 \frac{M}{B} = \frac{\lambda}{T} \quad (9)$$

où μ_0 est la perméabilité du vide, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \frac{Vs}{Am}$ et
 λ est la constante de Curie par mole

$$\lambda = \frac{N_0 J(J+1) \beta^2 g^2 \mu_0}{3k} \quad (10)$$

de (7) avec $C_B = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B$ on obtient la capacité thermique sous champ

$$C_B = \frac{\lambda B^2}{\mu_0 T^2} \quad (11)$$

Si on divise le champ vu par l'ion en B (champ appliqué) et B_{int.} où B_{int.} est le champ résultant des autres ions on peut écrire

$$C = C_B + C_{B_{int.}} = \frac{\lambda}{\mu_0} \frac{(B^2 + B_{int.}^2)}{T^2} \quad (12)$$

$$\text{et à } S = \text{cte}, \frac{T_i^2}{T_f^2} = \frac{B_i^2 + B_{int.}^2}{B_f^2 + B_{int.}^2}$$

Les températures minimales sont limitées par l'effet de B_{int.} qui peut être considéré comme un champ local résultant de la somme de plusieurs effets. Il y a l'effet Stark dû au fait que les atomes paramagnétiques sont ionisés et que les électrons des couches incomplètes sont affectés par les champs électriques des ions voisins. C'est l'effet plus fort, les séparations entre les $(J + \frac{1}{2})$ doublets créés par le champ électrique étant de l'ordre de 10 à 100 K.

D'autres effets plus faibles peuvent ensuite lever encore la dégénérescence, les interactions dipolaires et les interactions d'échange; les effets hyperfins et les effets quadrupolaires sont très petits mais seront importants pour la désaimantation nucléaire.

B_{int.} sera, donc, le module d'un champ fictif capable de produire la séparation de niveaux Δ dans un système de spins paramagnétiques idéal,

$$B_{int.} = \frac{\Delta}{2Jg\beta}$$

La première désaimantation électronique a été

réalisée en 1933 par Giauque et Mac Dougall (ref.4). Avec du Sulfate de Gadolinium, ils ont obtenu 0.25 K en partant de 1.5 K et 0.8 T. Hudson (1970) (ref.5) donne une revue historique de la désaimantation.

Les températures minimales avec la désaimantation électronique sont de quelques dizaines de millikelvin. Le sel permettant les températures plus basses est le Nitrate de Cerium Magnesium (CMN), dont les 24 molécules H_2O et les 12 NO_3 séparent les ions Ce suffisamment pour que les dipôles ne s'ordonnent qu'à environ 1.6 mK. Ce sel a été extensivement étudié par différents groupes depuis 1953 (Daniels et Robinson)(ref.6), Mess, Lubbers, Niesen et Huiskamp (1969)(ref.7), Mess, Niesen et Huiskamp (1970)(ref.8), Fisher, Hornung, Brodale et Giauque (1973)(ref.9). En plus de sa basse température d'ordre il est aussi utilisé largement comme thermomètre jusqu'à 3-4 mK. Son couplage très rapide avec 3He pur en fait un système physique très intéressant pour étudier l'interaction spin nucléaire 3He -spin électronique Cerium (voir Hebral, 1978)(ref. 10).

En diluant du CMN avec du Lanthane, non magnétique, il est possible d'obtenir des températures un peu inférieures à 1 mK, (Abraham, Ketterson, Roach et Pfeiffer) (1974) (ref.11), Meijer et Beduz) (1973) (ref. 12), (Kolac, Svec, Safrata, Matas et Tethal) (1973) (ref.13), par diminution de la partie de $B_{int.}$ due aux interactions dipolaires. La substitution de H_2O par D_2O a aussi été étudiée, qui diminue d'avantage $B_{int.}$. (Kolac)(1978)(ref.14)

La capacité thermique relativement faible et la mauvaise conductivité thermique de ces sels sont toutefois des inconvénients qui limitent leur emploi, à la réfrigération de petites quantités de 3He liquide tout au moins en dessous de 2 mK.

Les progrès récents sur les réfrigérateurs à dilution mettront probablement fin à ce règne de 45 ans, le CMN continuant à être utilisé dans des cas particuliers ou en thermométrie.

Les aimants supraconducteurs et les réfrigérateurs à dilution ont ouvert une nouvelle phase de la réfrigération jusqu'à peu de temps réservée à quelques initiés, la réfrigération nucléaire.

b - Désaimantation nucléaire

L'idée que des températures de spin très basses pourraient être atteintes par désaimantation de noyaux polarisés a été suggérée par Gorter(Leiden)(1934)(ref.15) et par Simon et Kurti (Oxford)(1935)(ref.16).

La première réalisation pratique où le système des spins des noyaux a été refroidi à une température calculée de 1.6 μ K a été réalisée par Kurti, Robinson, Simon et Spohr en 1956, le délai entre l'idée et l'expérience venant des conditions initiales difficiles à remplir à l'époque. En fait, les moments magnétiques nucléaires du Cu sont environ 2000 fois plus petits que ceux atomiques. Pour avoir la même polarisation il faut des rapports $\frac{B_i}{T_i} \approx 2000$ fois supérieurs. Pour 250 T/K la réduction d'entropie nucléaire du cuivre n'est que de 1.2%, les appareils actuels réussissant une réduction d'entropie d'environ 4%, en partant de 15-20mK et 6-8 T.

La température la plus basse pouvant être atteinte par les spins nucléaires est déterminée par les interactions dipolaires, en absence d'échange et d'effets quadrupolaires.

La température d'ordre déterminée par l'énergie dipolaire ϵ_d , $\theta = \frac{\epsilon_d}{k}$ est pour le Cu d'environ 0.1 μ K, 2000 fois supérieure à celle du CMN.

Les équations importantes pour la désaimantation nucléaire sont obtenues de manière analogue à celles de la désaimantation électronique. Nous regarderons seulement le cas du Cuivre, qui n'est pas cher, conduit bien la chaleur, n'est pas supraconducteur et a un moment relativement élevé.

L'entropie pour une mole de spins nucléaires I dans un champ extérieur B et avec un champ interne $B_{int.}$ dû uniquement aux interactions dipolaires peut être calculée à partir de la fonction de partition donnée par Van Vleck (1937)(ref.15), et en première approximation s'écrit

$$S = R \ln(2I+1) - \frac{\lambda(B_{int.}^2 + B_{ext.}^2)}{2\mu_o T^2} \quad (13)$$

où λ est la constante de Curie nucléaire par mole.

$$\lambda = \frac{N_o I(I+1) \mu_o \mu_n^2 g_n^2}{3k} \quad (14)$$

où μ_n est le moment nucléaire

$$\mu_n = 5.05 \times 10^{-27} \text{ Am}^2 \quad (15)$$

Pour le cuivre on a, avec $I = \frac{3}{2}$

$$\lambda = 4.0 \times 10^{-12} \frac{\text{Km}^3}{\text{mole}} \quad (16)$$

et, pour un volume molaire

$$V = 7.11 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mole} \quad (17)$$

la constante de Curie du cuivre est

$$C = \frac{\lambda}{V} = 5.7 \times 10^{-7} \text{ K} \quad (18)$$

La loi de Curie $\chi = \frac{C}{T}$ est valable (19) jusqu'au μK et montre l'intérêt de la susceptibilité nucléaire comme thermomètre aux ultrabasses températures

Pour le cuivre $B_{\text{int.}} = 0.3 \text{ mT}$. Si on néglige $B_{\text{int.}}$ par rapport à B , l'entropie prend la forme numérique (par mole).

$$S = 11.52 - 1.59 \times 10^{-6} \frac{B^2}{T^2} \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (20)$$

La quantité de chaleur à enlever, dans un champ B_i , pour aller de T_i à T_f est

$$\Delta Q(B=B_i) = \int_{T_1}^{T_2} C dT = \frac{\lambda B_i^2}{\mu_0} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (21)$$

$$\Delta Q(B=B_i) = 3.18 \times 10^{-6} B_i^2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (22)$$

Si on cherche à refroidir non seulement les noyaux mais aussi les électrons et le réseau, il faut considérer le mécanisme d'échange d'énergie entre les différents systèmes.

Les vraies natures des transferts d'énergie entre les réservoirs, phonons du réseau- électrons de conduction-

noyaux sont encore du domaine de la recherche. En particulier le rôle des impuretés magnétiques sur la relaxation électron-noyau du système à désaimanter est encore mal compris.

Supposons, pour simplifier, que les phonons et les électrons sont toujours en équilibre thermique. La capacité thermique des phonons est négligeable aux températures qui nous concernent à cause de sa variation en $(\frac{T}{\theta})^3$. En fait, si on suppose que l'ensemble des phonons est à la température T_p et que les électrons sont à la température T_e , Anderson et Peterson (1972) (ref.16) ont calculé que l'énergie qui peut être transférée des phonons aux électrons par unité de volume V est donnée par

$$\dot{Q}_{p-e} = 3 \times 10^9 (T_p^5 - T_e^5) V \frac{W}{K^5 m^3} \quad (23)$$

Pour une entrée de chaleur typique de $10^{-10} W$ et pour 10 moles de cuivre donc $6 \times 10^{-4} m^3$ on aura, supposant les électrons à $T = 0$, $T_p = 0.56 mK$.

Cet effet peut être important s'il s'agit de refroidir un échantillon uniquement au moyen des phonons de l'étage à désaimantation.

L'entropie associée aux phonons est toutefois négligeable en ce qui concerne la réversibilité du processus.

Les électrons de conduction contribuent à l'entropie totale par un terme proportionnel à la température

$$S = R\gamma T \approx 7 \times 10^{-4} T \frac{J}{K} \quad (24)$$

Le temps de relaxation τ_1 caractérise l'équilibre spin-réseau et est beaucoup plus long que le temps de relaxation τ_2 spin-spin, pour le cuivre aux très basses températures. On peut alors distinguer la température des spins nucléaires T_n et les températures des électrons de conduction T_e (Abragam) (1961)(ref.17), (Goldman) (1970)(ref.18).

Le temps de relaxation τ_1 est défini par

$$\frac{dT_n^{-1}}{dT} = \frac{T_n^{-1} - T_e^{-1}}{\tau} \quad (25)$$

et pour un métal pur τ_1 suit la loi de Korringa $\tau_1 T_e = \kappa$ où κ est la constante de Korringa.

Dans les isolants, les temps de relaxation sont de plusieurs ordres de grandeur supérieure. C'est une des raisons pour laquelle on choisit un métal plutôt qu'un isolant, pour désaimanter.

S'il est possible de refroidir des noyaux isolants et même d'atteindre la température d'ordre des interactions dipolaires, $T \approx 5 \times 10^{-7} K$ pour le fluor dans le CaF_2 (Chapellier, Goldman, Chau et Abragam) (1970)(ref.19) il est toutefois difficile de refroidir beaucoup le réseau à cause du très long τ_1 , si l'échantillon n'est pas finement divisé (voir plus loin).

Pour une désaimantation où T_e reste constante et égale à la température initiale T_i , on peut calculer la vitesse à laquelle T_n s'approche de T_i , à partir de l'eq.(20) avec $\tau_1 T_e = \kappa$,

$$\dot{T}_n = \frac{T_n}{\kappa} (T_i - T_n) \quad (26)$$

Si on ne s'intéresse qu'au comportement des noyaux à la plus basse température on a tout intérêt à commencer la désaimantation avec T_i aussi bas que possible.

En partant de 10 T et 2 mK et descendant le champ appliqué à zero, avec $B_{int.} = 3 \times 10^{-4}$ T, le système de spins nucléaires pourrait arriver à

$$T_n = \frac{B_f}{B_i} T_i = 6 \times 10^{-8} K \quad (27)$$

et il faudrait 30 sec. pour augmenter cette température de $10^{-8} K$. Ce cas c'est évidemment pas très réaliste car une énergie considérable devrait être fournie finalement aux électrons pour maintenir leur température fixe T_i .

Si la désaimantation se fait avec équilibre électrons-noyaux on peut montrer que la température finale T_n^1 , avec $T_e = T_n^1$, en absence d'entrée de chaleur extérieure, sera très proche de T_n , obtenue pour $T_e = T_i$. La différence pour du cuivre ne sera que de 10^{-4} à cause de la faible capacité thermique des électrons par rapport aux noyaux.

L'expression de la puissance transférée entre électrons et noyaux obtenue à partir de $\frac{dQ}{dt} = \frac{CdT}{dt}$ est

$$\dot{Q}_n = \frac{\lambda(B^2 + B_{int.}^2)}{\mu_o \kappa T_n} (T_e - T_n) \quad (28)$$

En présence d'une entrée de chaleur extérieure $\dot{Q}$ T_e sera différent de T_n et sera obtenue en posant $\dot{Q} = \dot{Q}_n$.
On obtient, d'après Lounasmaa,

$$\frac{T_e}{T_n} = \frac{\mu_o \dot{Q} k}{\lambda (B_f^2 + B_{int.}^2)} + 1 \quad (29)$$

qui calcule aussi le champ final optimum $B_{f \text{ opt.}}$ conduisant à $T_{e \text{ min.}}$ pour une entrée de chaleur $\dot{Q}$ donnée. $B_{f \text{ opt.}}$ obtenu en minimisant (29) par rapport à B_f et négligeant $B_{int.}$ en face de B_f

$$B_{f \text{ opt.}} = \left(\frac{\mu_o k \dot{Q}}{\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (30)$$

A partir de $\frac{dT_n}{dt} = \frac{\dot{Q}}{C}$ on calcule aussi le temps Δt nécessaire pour remonter la température finale T_{n_f} à T_n

$$\Delta t = \frac{\lambda (B_f^2 + B_{int.}^2)}{\dot{Q} \mu_o} \left(\frac{1}{T_{n_f}} - \frac{1}{T_n} \right)$$

Le tableau 1 montre la puissance frigorifique pour une mole de différents métaux avec $T_e = 1.1 T_n$ et $B_f = 6 \times 10^{-2} T$ (Symko) (1969) (ref.20).

Pour In et Ga l'énergie Zeeman dans le champ B_f est remplacée par l'énergie quadrupolaire dont " $B_{int.}$ " est environ 0.2 T.

Metal	$B_f(T)$	$B_{int}^{(T)}_{dip.}$	$B_{int}^{(T)}_{\dot{Q}}$	$\kappa(sK)$	$\dot{Q}(\mu W/mol)$
Cu	0	3×10^{-4}		0.4	6.4×10^{-8}
Cu	0.06	3×10^{-4}		1.1	10^{-3}
In	0		0.254	0.024	3.0
Ga	0		0.190	1.0	4×10^{-2}
Pt(33%)	0.06			0.030	1.5×10^{-4}
Sn(17%)	0.06			0.034	1.7×10^{-3}
Te	0.06			0.006	1.7×10^{-1}

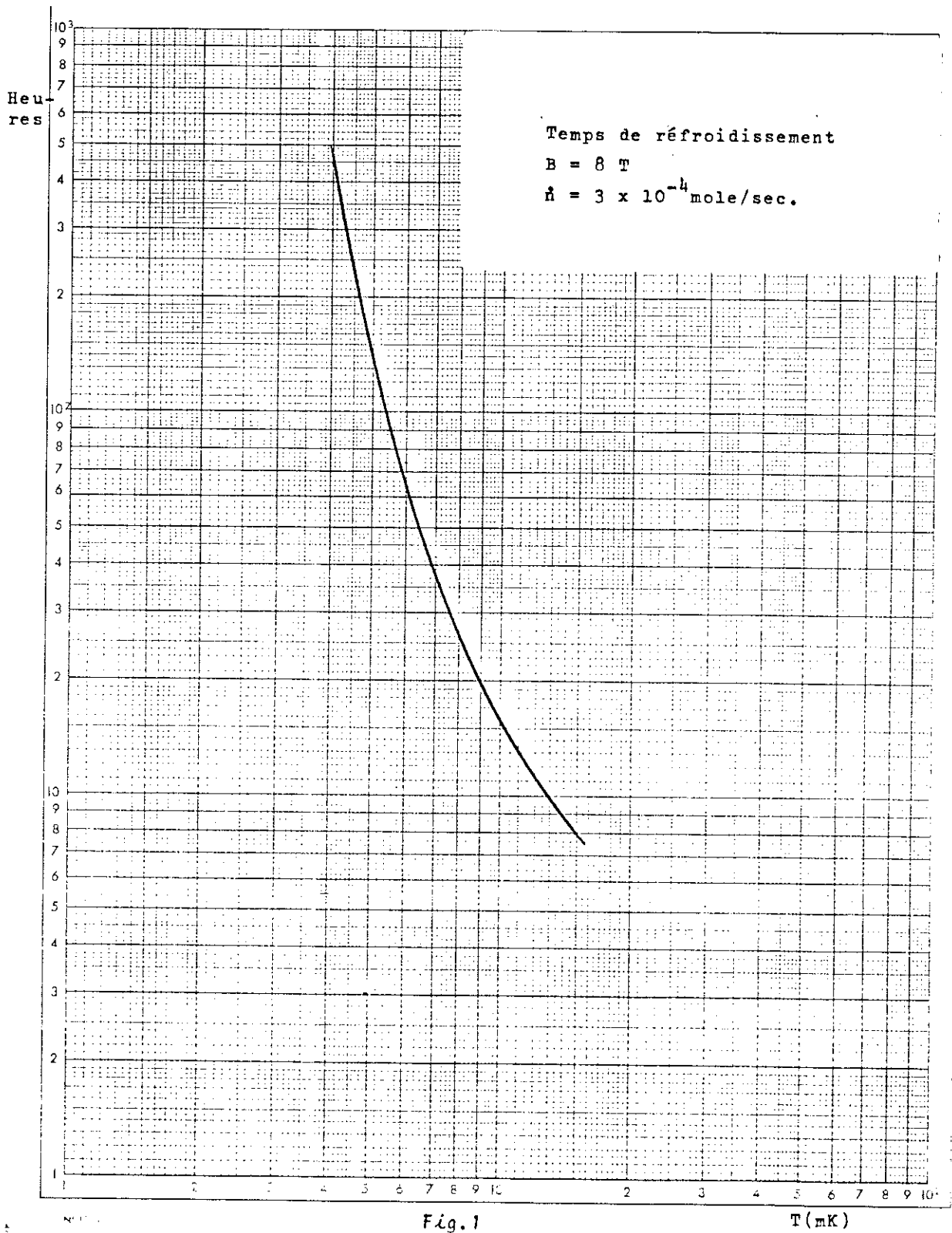
Tableau 1

c - Construction d'un étage à désaimantation nucléaire du Cuivre

c.1 Considérations générales

Etant donné les températures très basses que notre appareil à dilution peut maintenir, il est intéressant de voir quels seraient les avantages pour une désaimantation nucléaire.

Sur la fig. 1 nous avons porté le temps nécessaire pour refroidir 10 moles de cuivre dans un champ de 8 T.



$$R\sigma = \frac{625}{T} \frac{K}{W} \text{ où } \sigma \text{ est la surface totale.}$$

Si on prend 30 gm. de poudre avec une surface de
66 m²

$$R = \frac{9.5}{T} \frac{K}{W}$$

$$\text{Pour } \dot{Q}_{3\text{He}} = 10^{-10} \text{ W avec } \Delta T \equiv \dot{Q}R$$

$$\text{et si } T_e = 1.5 \times 10^{-5} \text{ K}$$

$$\Delta T = 10^{-10} \times \frac{10}{1.5 \times 10^{-5}} = 66 \mu\text{K}$$

$$\therefore T_{3\text{He}} = 80 \mu\text{K.}$$

Nous avons montré, dans la partie concernant l'effet Pomeranchuk, qu'une cellule avec ³He placée dans la boîte à mélange à 2.9 mK recevait une puissance parasite inférieure à 10⁻¹² W. Nous pensons que ces faibles entrées de chaleur proviennent du fait que la cellule ne voit pas le gaz d'échange résiduel et est protégée des radiations par un écran (le liquide) à 2.9 mK. Le fait qu'elle soit en epoxy apparemment ne contribue pas à une entrée de chaleur supplémentaire. La conduction par les capillaires ³He et ⁴He semble aussi négligeable.

Dans ce cas la température de ³He pourrait être très proche de celle des électrons si la résistance thermique totale varie toujours en T⁻¹.

Une autre source de chaleur possible d'après Chapellier (ref. 22) pourrait venir des protons de résines plastiques placées dans un champ magnétique, même faible. C'est le cas de la cellule contenant ³He, faite générale-

ment en epoxy et placée dans le champ nécessaire aux mesures de résonance, de l'ordre de 10 à 100 mT.

Si on oublie le catalyseur, la molécule de résine epoxyde est $C_{18}H_{12}ClO_2$ et le volume molaire environ 200 cm^3 . Dans ce cas N_o spins d'Hydrogène occupe $V \sim 16 \text{ cm}^3$. La constante de Curie s'écrit, pour une mole de protons

$$\lambda = \frac{N_o \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \mu_o \mu_n^2 g_{np}^2}{3k} = 1.26 \times 10^{-11} \frac{\text{Km}^3}{\text{mole}}$$

et la chaleur spécifique (négligeant $B_{int.}$)

$$C = \frac{\lambda}{\mu_o} \frac{B^2}{T^2} .$$

Si l'epoxy, noyaux compris, est à T_1 et ^3He à T_2 la quantité de chaleur à enlever des noyaux sera

$$\Delta Q = \frac{\lambda}{\mu_o} B^2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Pour $B = 10^{-2}$, $T_1 = 5 \text{ mK}$, $T_2 = 0.1 \text{ mK}$, $\Delta Q = 1.0 \times 10^{-5} \text{ J}$.

Pour $B = 10^{-1}$, " , " , $\Delta Q = 1.0 \times 10^{-3} \text{ J}$.

Si on prend la résistance de Kapitza plastique-Helium, telle que nous l'avons mesuré dans les échangeurs en plastique, et une surface de contact de $10 \text{ cm}^2 = 10^{-3} \text{ m}^2$

$$R \sigma T^3 = 4 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ K/W}$$

on peut calculer les entrées de chaleur à partir de $\dot{Q} = \frac{\Delta T}{R}$.

La température du plastique T_2 n'influe que sur le flux de chaleur qui peut passer à ^3He , la quantité de chaleur totale ne dépendant que de T_2 .

La fig. 2 montre le flux de chaleur possible entre une paroi en plastique de 10 cm^2 de surface à la température T_2 en contact avec ^3He à $T_1 \ll T_2$.

Les quantités de chaleur calculées ne pourront pas être transférées aux protons plus vite que ce qui est permis par la résistance de Kapitza (à supposer que la dépendance en T^{-3} est toujours valable). Le temps de mise en équilibre thermique du "réseau" dû à la diffusivité dans le plastique est donné à partir du coefficient de diffusivité

$$D = \frac{K}{\rho C} \approx \frac{2000 T^2}{10 T} \approx 200 T \frac{\text{cm}^2}{\text{sec.}}$$

où la chaleur spécifique en T est essentiellement due aux défauts (Rammal) (1977) (ref.23), (Piché) (1976) (ref.24). La conductivité thermique a été mesurée par Anderson, Reese et Wheatley (1963) (ref.25).

Pour une paroi de 0.2 cm d'épaisseur

$$\tau = \frac{A^2}{D} = \frac{2 \times 10^{-4}}{T} \text{ sec.}$$

donc très court aux températures qui nous intéressent.

Il y a peu d'information sur le temps de relaxation spin-réseau pour les amorphes (les isolants en géné-

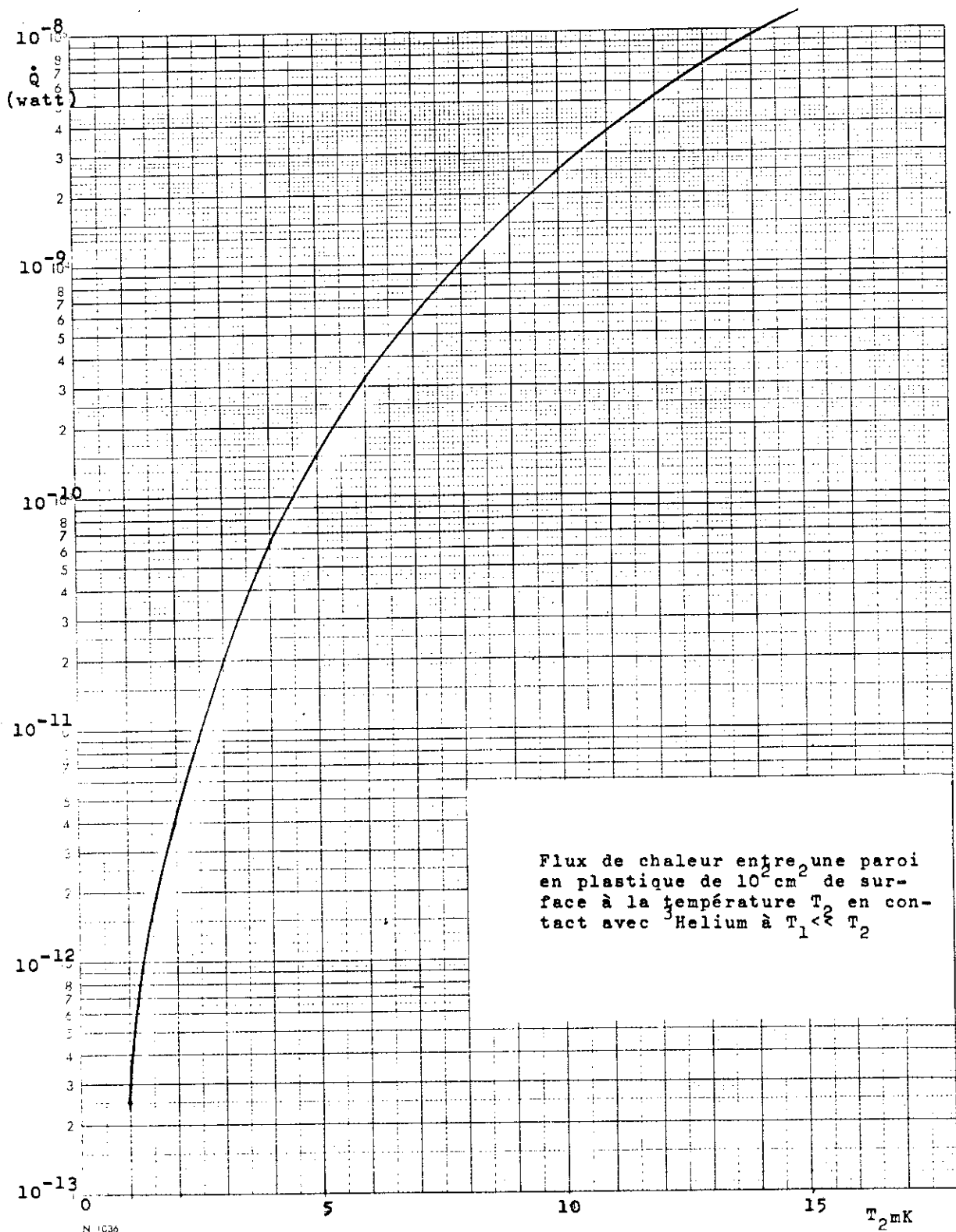


Fig. 2

ral) aux ultrabasses températures. Ils sont très longs (Gates et Potter) (1974) (ref.26), par manque de mécanisme faisant relaxer les spins nucléaires, mais on manque de valeurs expérimentaux.

Ce sont en pratique les moments électroniques d'impuretés existant dans l'isolant qui sont responsables de la relaxation des spins nucléaires (Chapellier, Goldman, Chau et Abragam) (1970) (ref.19), mais il n'y a presque pas de données pour les amorphes.

Un étude de ces effets par RMN serait très certainement plein de renseignements utiles.

Ahonen, Kodama, Krusius, Paalanen, Richardson, Schoeppe et Takano (1976) (ref.27) au cours de mesures sur le magnétisme de ^3He adsorbé sur des feuilles très fines de Mylar ($4\text{ }\mu\text{m}$) ont regardé la résonance des protons à 920 KHz. Ils ont observé deux constantes de temps; une de quelques secondes probablement due aux protons des feuilles fines et l'autre de plusieurs heures due vraisemblablement aux protons dans l'epoxy des mandrins des bobines RMN.

Le mécanisme de relaxation n'est pas expliqué dans le texte. Si on calcule le temps de relaxation dû à la résistance de Kapitza on trouve, pour une feuille de $4 \times 10^{-6}\text{ m}$ d'épaisseur et $1.6 \times 10^{-5}\text{ m}^2$ de surface à $T = 2\text{ mK}$, et $B = 2.7 \times 10^{-2}\text{ T}$

$$\tau = RC = \frac{4 \times 10^{-3}}{\sigma T^3} \frac{\text{K}}{\text{W}} \times \frac{5.83 \times 10^{-13}}{T^2} \frac{\text{J}}{\text{K}} = 3 \times 10^{10} \times 1.5 \times 10^{-7} = 4.4 \times 10^3 \text{ sec.}$$

et pour le plastique, $\tau = 243$ heures pour un volume 200 fois plus grand. (ce qui paraît un volume raisonnable)

Les temps observés paraissent, donc, incompatibles avec une relaxation du type RC avec R variant en T^{-3} pour l'époxy épais; apparemment ils sont 3 ordres de grandeur plus courts pour le Mylar et ~ 2 ordres de grandeur pour l'époxy.

Le mécanisme faisant relaxer les protons du Mylar, fin, plus vite que ceux de l'époxy, plus épais, est peut-être en rapport avec les moments d'impuretés magnétiques en surface ou avec les moments nucléaires de ^3He , supposant que les deux matériaux ont la même densité d'impuretés à l'intérieur.

Une étude sur des poudres isolantes en contact avec ^4He a été faite par Gates et Potter (ref.26). Le temps de relaxation, qu'ils trouvent, est indépendant de la température et du champ magnétique, et pour une différence de 10% entre la température des spins nucléaires et celle du réseau

$$\tau = 1.4 \times 10^{10} r^2 \text{ sec/cm}^2$$

cette valeur a été obtenue pour l'isolant $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_x 9\text{H}_2\text{O}$ et donne des valeurs d'environ 10^3 fois plus grandes que celles observées par Ahonen et collègues (ref.27)

Si on prend, comme temps de relaxation pour 1 mm d'époxy, $\tau_D = 10^4$ sec. indépendant de la température et une dépendance de temps de relaxation en r^2 on voit que si $B = 2.7 \times 10^{-2} \text{ T}$ le champ de résonance du Platine à 250KHz (Thermomètre)

$$\dot{Q} = \frac{7.3 \times 10^{-5}}{10^4} = 7.3 \times 10^{-9} \text{ W}$$

pour 16 cm^3 de plastique sous forme d'une paroi de 1 mm d'épaisseur, ou 0.45 nW par cm^3 de plastique.

Pour $r = 3\text{mm}$, $\dot{Q} = 5 \times 10^{-11}\text{W}$ et $\tau = 9 \times 10^4 \text{sec} = 25 \text{ h.}$
pour 1 cm^3 de plastique.

Il faudra, donc, faire très attention à minimiser la quantité de matière plastique employée et d'avoir des épaisseurs très minces. Il faudra, aussi, tenir en compte les puissances maximales permises par la résistance de Kapitza étant entendu que la plus grande résistance sera celle qui déterminera le flux de chaleur parasite.

c.2 Détails Techniques

L'étage à désaimantation est montré sur la fig.3. On a utilisé 1 Kg de cuivre, dont la moitié est dans 8 T. Le cuivre est sous forme de fil (pour éviter les courants de Foucault) avec un diamètre de 0.6 mm et un rapport de résistivité Ambiante-Helium de 230. Ce fil est argenté et est normalement employé pour des liaisons électriques dans l'industrie électronique. Il ne coûte que 40FF le Kg. à l'heure actuelle et on le trouve en plusieurs diamètres jusqu'à 3 mm.

Nous avons bobiné le fil sur un mandrin de 60 cm de diamètre en spires jointives en l'enduisant d'un vernis polyimide (M.Pilon)(ref.28) pendant le bobinage, le vernis étant séché avec une lamp à quartz pendant le trajet bobine-mandrin.

Le mandrin a été recouvert avec des bandes de Kapton collant, avec la partie adhésive vers le fil. Une fois la bobine terminée, elle est coupée en 3 bandes de $\sim 20 \text{ cm}$ de large. L'argent qui dans le cas ne sert à rien est enlevé à la sableuse sur une des extrémités de chaque bande, qui sont ensuite collées bout à bout et enroulées

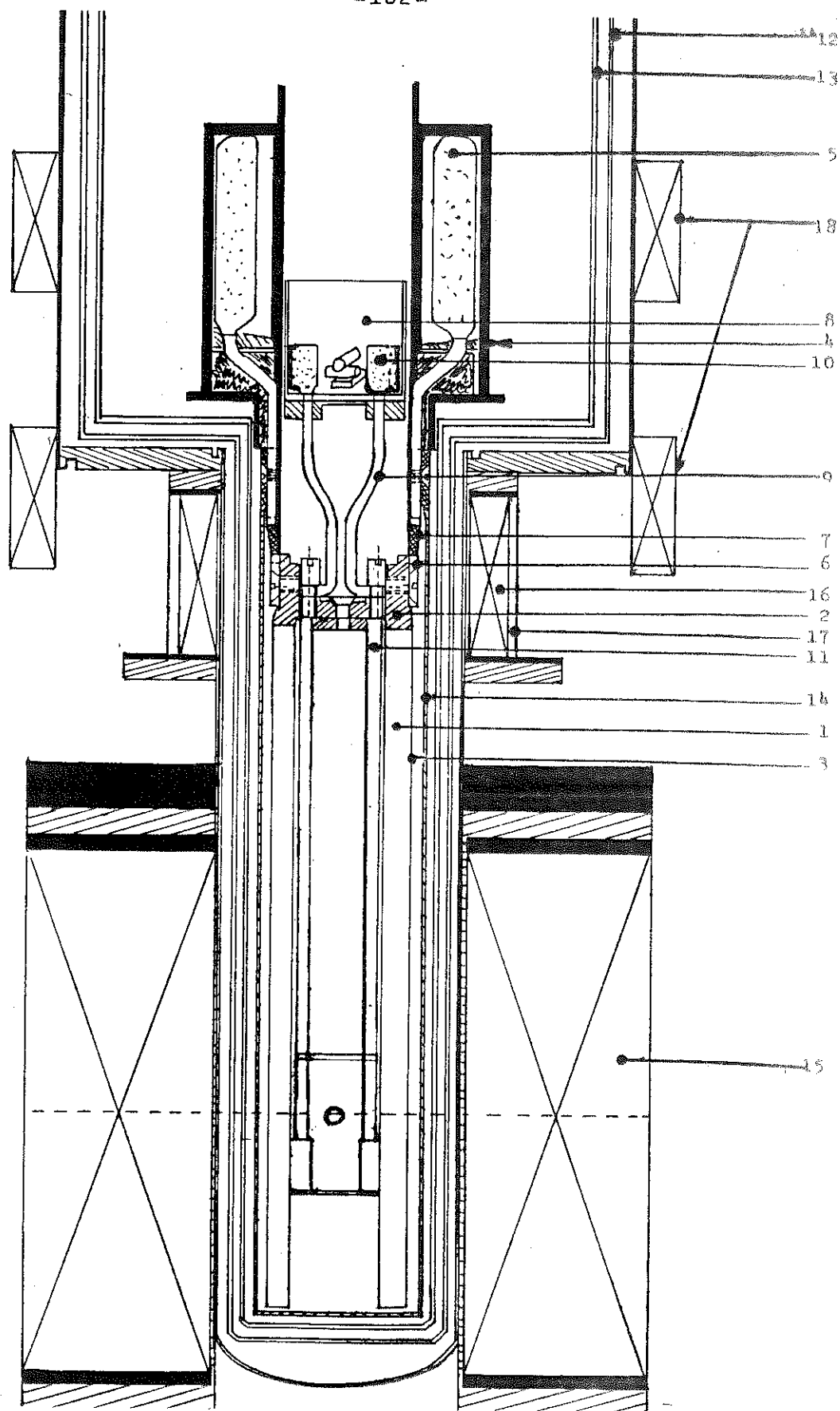


FIG. 3 - Schéma de l'étage à désaimantation nucléaire

au tour d'un cylindre de cuivre fendu de 26 mm de diamètre.

On obtient ainsi un cylindre de fils bien ordonnés dont le diamètre extérieur est de 41 mm (3.1). Deux semi cylindres de cuivre épais sont alors serrés avec des colliers au tour du cylindre de fils en laissant dépasser le côté sablé, d'environ 1 cm. Les fils sont fondus ensemble par soudure sous argon.

La surface est lissée au tour et la pièce servant à attacher le cylindre à la boîte à mélange (3.2) y est soudée, sous argon. Pendant les soudures un chiffon mouillé sert à refroidir le cuivre. Ces opérations prennent environ une journée de travail.

Après soudure l'extrémité inférieure de l'étage à désaimantation est polie et attaquée par électrolyse à fin d'éviter des court-circuits. Une fine couche de Stycast 1266 est appliquée sur quelques mm de l'extrémité de l'étage pour le maintenir rigide. Une feuille de Kapton de 14 μ m d'épaisseur, argentée des deux côtés enveloppe l'étage (3.3) dont la partie extérieure a été grattée pour enlever le vernis. On a donc un des électrodes en contact avec le cuivre à désaimanter. Nous pensons utiliser la capacité électrique de cette feuille comme thermomètre avec et sans champ. Elle devrait pouvoir mesurer des températures inférieures à 1 mK, avec des constantes de temps assez rapides (voir plus loin la thermométrie).

La boîte à mélange (3.4) contient $\sim 350 \text{ m}^2$ de poudre d'argent de 400 $\text{\AA}$ frittée sur 70 tiges de cuivre argenté de $\phi = 3 \text{ mm}$ écrasées sur une des extrémités (3.5).

L'épaisseur du fritté est d'environ 0.6 mm de chaque côté de la plaque. Chaque fil est relié à une bague

en cuivre (3.6) à travers une bandelette (3.7) de plomb de 0.15 mm d'épaisseur, 6 mm de longueur et 2.5 mm de largeur servant d'interrupteur thermique .

Les bandelettes sont noyées dans de la résine Stycast 2850 FT renforcée avec du tissu de verre. Le cylindre de fils est vissé contre la bague (fendue) avec de vis en laiton de $\phi = 5$ mm. Le laiton se contracte légèrement plus que le cuivre et doit assurer une bonne pression à froid.

La partie cuivre a été faite pour être changée rapidement (il y a juste 4 vis à défaire) ou cas où on voudrait préparer une expérience séparément pendant que l'appareil est froid, ou en cas de mauvais fonctionnement d'un étage.

La cellule expérimentale (3.8), d'un diamètre de 35 mm est faite en Araldite d'épaisseur 1 mm. L'échangeur est fabriqué de la même façon que celui de la boîte à mélange en aplatissant 20 tiges d'argent très pur (6 N)(3.9) de $\phi = 3$ mm sur une des extrémités et en y frittant environ 60 m^2 de poudre d'argent de 400 Å. L'épaisseur de fritté est de 0.18 mm en moyenne.(3.10)

Les 20 tiges sont soudées à l'autre extrémité 4 à 4 et vissées sur la pièce en cuivre par moyen de 5 vis M5 d'argent pur.

S'il s'avère que le contact Ag-Cu est trop résistif on pourra souder la cellule directement sur la pièce (3.2). La cellule est entourée de Kapton argenté, ancré thermiquement aux tiges Ag.

Un deuxième étage (3.11) est prévu pour aller à

l'intérieur du premier. Il sera couplé à celui-ci à travers un supraconducteur à température de transition plus basse que celle du plomb. Ainsi on pourra l'isoler quand le premier aura atteint une température déjà très basse et dans le cas il sera entouré d'un écran qui devrait être très efficace. On pourra faire des mesures de résonance dans le champ final de la bobine. Il y a des fortes chances que ^3He placé à l'intérieur du deuxième étage pourra descendre à des températures beaucoup plus basses qu'ailleurs car on évite la plupart des résistances thermiques existantes sur le chemin de la cellule principale.

Il y a trois écrans en fil de cuivre de 0.6 mm de diamètre entourés d'epoxy très chargé de poudre de cuivre. Ces écrans sont du type de ces décrits par Anderson, Folinsbee et Johnson (1971) (ref.29) et qui sont montrés plus efficaces que tout autre écran essayé par eux.

Le premier écran (3.12) est attaché au bouilleur, le deuxième (3.13) est thermalisé à la sortie diluée des échangeurs en argent et est à 20-30mK. Le troisième est attaché aux tiges de cuivre sortant de la boîte à mélange et restera très proche de T_{bm} . (3.14)

Les bobines de champ sont quatre: la principale (3.15) donnant 8 T à 4 K et 10.5 à 1.8 K a été, ainsi que les autres, calculée par Vallier et construite très rapidement par Boulbès. Elle est en série et opposée à une deuxième bobine (3.16) qui crée une zone de champ faible au niveau de l'interrupteur thermique et de la bague en cuivre.

Un troisième solénoïde (3.17) sert à contrôler l'interrupteur thermique et à compenser le champ au niveau des bobines de résonance, dont le champ de résonance est créé par une bobine Helmholtz (3.18).

Cet appareil est en cours d'essai à l'heure actuelle, les résultats étant décrits en appendice

Si tout marche bien nous pensons étudier, avec Papoular et Godfrin l'Helium trois solide près de la transition et si possible dans la phase ordonnée.

Au cours de l'essai actuel nous avons monté une cellule munie d'une superfuite et nous chercherons à obtenir un mélange ^3He - ^4He le plus froid possible à fin de tester la possibilité d'une condensation de ^3He dans un état superfluide mélangé à ^4He superfluide (Varoquaux) (1971) (ref.30). L'idée de cette expérience dans la forme actuelle est née au chaud soleil de Sicile pendant l'Ecole d'été de Erice en juin 1977, d'un agréable échange d'idées avec Chapellier. Nous travaillons sur cette expérience avec lui.

Rappelons pour terminer qu'il y a quatre cryostat à désaimantation nucléaire à la pointe dans le monde en ce moment (mais cela change très vite).

1- Réfrigérateur du groupe d'Orsay: Avenel, Berglund, Bloyet, Roubeau et Varoquaux - capable de refroidir 0.25 mole ^3He à 0.45 mK et probablement bien plus bas, utilisant environ 15 moles de cuivre dans 8 T préréfroidi à 18 mK. Le rapport de résistivité est de 700.

2- Deuxième réfrigérateur à désaimantation nucléaire du groupe d'Helsinki, dû principalement à Autti Ahonen et Maja Veuro. Il utilise deux étages en cuivre, le premier servant d'écran au deuxième étage. Le deuxième étage a 10 moles de cuivre (nous ne savons pas si c'est la quantité de cuivre totale ou celle dans la bobine de champ)

Le diamètre des fils est de 0.25 mm et le rapport de résistivité Ambiente-Helium est de 220. La quantité de cuivre à l'extérieur du champ a été minimisée par l'emploi d'argent, dont la chaleur spécifique nucléaire, par volume, est environ 200 fois plus faible que celle du cuivre. Ils ont pu refroidir ^3He à 0.39 mK et le maintenir en dessous de 0.5mK pendant 30 h.

Ces deux réfrigérateurs ont été décrits par Lounasmaa dans son article de la conférence de Hakone (ref.21) et deux photos peuvent être vues dans l'article de Lounasmaa et Varoquaux de la Recherche n° 86 de Février 1978, aussi bien que le réfrigérateur n° 1 du groupe d'Helsinki, le premier à refroidir ^3He en dessous de 1 mK.

Le troisième (en date) est celui du groupe de Ohio, de Edwards, Feder, Gully, Ihas, Landau et Muething décrit par Edwards lors du Congrès de Hakone sur les très basses températures (ref.31). D'après Landau (Congrès de l'IIR à Zurich, 1 à 3 mars 1978) ils auraient refroidit 0.5 mole ^3He à 0.35 mK).

Le dernier en date est celui d'Osheroff qui a utilisé un échangeur avec 80 m² de poudre d'argent et aurait refroidi ^3He à 0.30 mK, (Andrés) (ref.32).

Dans le chapitre suivant nous examinerons les thermomètres employés au cours des expériences décrites dans ce mémoire.

REFERENCES

- 1 - De Klerk, D.(1956), Handbuch der Physik. Springer-Verlag 15, 38.
- 2 - Lounasmaa, O.V.(1974), Experimental Principles and Methods below 1 K, Academic Press, London.
- 3 - Betts, D.S. (1976) Refrigeration and Thermometry below one Kelvin, Sussex Univ. Press.
- 4 - Giauque, W.F. et Mac Dougall, D.P., (1933), Phys. Rev. 43, 768.
- 5 - Hudson, R.P.,(1970) Proc. 1970 Ultralow Temp. Symp. U.S. Naval Research Lab. Report n° 7133 Whashington D.C., p.3
- 6 - Daniels, J.M. et Robinson, F.N. (1953) Phil. Mag. 44, 630
- 7 - Mess, K.W., Lubbers, J., Niesen, L. et Huiskamp, W.J. (1969) Physica, 41, 260
- 8 - Mess, K.W., Niesen, L. et Huiskamp, W.J.(1970) Physica 45, 626
- 9 - Fisher, R.A., Hornung, E.W., Brodale, G.E. et Giauque, W.F. (1973) Phys. 58, 5584.
- 10- Hebral, B. (1978) Thèse Univ. Grenoble
- 11- Abraham, B.M., Ketterson, J.B., Roach, P.R. et Pfeiffer, E.R.,(1974), J. Low Temp. Phys. 14, 387.

- 12 - Meijer, H.C. et Beduz, C. (1973) Physica 70, 581
- 13 - Kolac, M., Svec, K., Safrata, R.S., Matas, J. et Tethal, T., (1973), J. Low Temp. Phys. 11, 297.
- 14 - Kolac, M., (1978), Congrès de l'Institut International du Froid, Commission A 1 - 2, Zurich.
- 15 - Van Vleck, J.H., (1937), J. Chem. Phys. 5 , 320.
- 16 - Anderson, A.C. et Peterson, W.L. (1972) Phys. Lett. 38A, 519.
- 17 - Abragam, A., (1961), Les principes du magnétisme nucléaire , P.U.F., Paris.
- 18 - Goldman, M. (1970) Spin Temperatures and Nuclear Magnetic Resonance in Solids, Clarendon Press, Oxford.
- 19 - Chapellier, M., Goldman, M., Chau, V.H. et Abragam, A., (1970) J. Appl. Phys. 41, 849.
- 20 - Symko, O.G., (1969) J. Low Temp. Phys. vol. 1, 5, 451.
- 21 - Lounasmaa, O.V. (197) Proc. Hakone Int. Symp., 246
- 22 - Chapellier, M.: Discussion privée
- 23 - Rammal, R. (1977) Thèse 3^{ème} cycle, Univ. Grenoble
- 24 - Piché, L. (1976) Thèse d'Etat, Univ. Grenoble
- 25 - Anderson, A.C., Reese, W. et Wheatley, J.C. (1963) Rev. Sci. Instr. 34, 1386.

- 26 - Gates, J.V. et Potter, W.H. (1975) Proc. 14th Low Temp. Phys., Otaniemi, 4, 5

- 27 - Ahonen, A.I., Kodama, T., Krusius, M., Paalanen, M.A., Richardson, R.C., Schoepe, W. et Takano, Y. (1976), J.Phys. C: Solids State Physics 9, 1665.

- 28 - M. Pilon : Résine obtenue au C.E.N.G.

- 29 - Anderson, A.C., Folinsbee, J.T. et Johnson, W.L. (1971) J. Low Temp. Phys., vol. 5, n° 5, 591.

- 30 - Varoquaux, E.J.A. (1971) Thèse, Univ. Paris Sud, Centre d'Orsay.

- 31 - Edwards, D.O., (1977) Proc. Hakone Inter. Symp., 280

- 32 - Andrés, K.: Communication privée.

THERMOMETRIE

a- Introduction

Au cours des dernières années l'évolution des techniques cryogéniques a permis un bond de presque deux ordres de grandeur sur les températures minimales auxquelles on peut effectivement refroidir un grand nombre d'échantillons, réseau et système nucléaire en équilibre thermique. Mesurer correctement leur température est pourtant un problème difficile qui tient à la fois à une bonne connaissance des lois physiques régissant les propriétés thermométriques en question avec tout ce qui peut donner lieu à des écarts à ces lois, et à la compréhension des mécanismes d'échange thermique entre le thermomètre et l'échantillon. Si les phénomènes utiles en thermométrie doivent suivre des lois simples au moins pour les thermomètres primaires, définissant les échelles de températures, il est autrement plus difficile de prédire tout ce qui peut donner les écarts à ces lois. Il n'y a que la comparaison entre les différents thermomètres reliés à un même réservoir thermique et éventuellement l'étalonnage par rapport à quelques points fixes tels A, B' et C, cités lors du chapitre sur le Pomeranchuk, qui peut permettre de décider de la validité d'une échelle de températures.

On appellera thermomètre primaire celui dont la propriété thermométrique est régie par une théorie qui nous inspire suffisamment confiance pour associer la température calculée à la température thermodynamique. Un exemple est la susceptibilité nucléaire d'un métal qui pour des noyaux n'interagissant pas suit une loi de Curie $\chi = \frac{C}{T}$. Si on peut avoir un point fixe pour déterminer C on aura un thermomètre primaire valable, en principe, jusqu'au μK pour certains métaux.

Pour un thermomètre secondaire on ne dispose pas d'une théorie complète et il faudra l'étalonner en le mettant en bon équilibre thermique avec le thermomètre primaire. Il faut qu'il soit facile à mesurer, sensible, avec peu de puissance dissipée pendant la mesure et, si possible, reproductible pour éviter de fréquents étalonnages.

Aux plus basses températures un des problèmes plus difficiles à résoudre est celui du contact thermique (voir thèse Hebral). Nous discutons chaque cas au fur et à mesure, suivant le type de thermomètre.

Nous examinerons seulement les thermomètres employés au cours de nos expériences. Pour une revue complète de la thermométrie en dessous de 300 mK il y a un article récent de Hudson, Marshak, Soulen et Utton (1975)(ref.1) du N.B.S., et aussi les livres de Lounasmaa (1974)(ref.2) et Betts (1976) (ref.3).

b - Thermomètres utilisant le paramagnétisme électronique

b.1 - Nitrate de Cerium Magnesium

Nous avons utilisé couramment le double Nitrate de Cerium Magnesium (CMN) dont la susceptibilité alternative basse fréquence et statique, en faible champ, a été mesurée respectivement avec un pont d'inductance mutuelle et avec un magnétomètre à effet Josephson.

Dans la précédente section nous avons parlé

brièvement du CMN $\{Ce_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O\}$. Les moments atomiques du Cerium sont suffisamment découplés pour que la température d'ordre soit très basse, de l'ordre de 2 mK. Cela fait son intérêt principal en thermométrie.

L'aimantation, par un système de moments atomiques découplés, est donné par

$$M = M_{\infty} B_J(x)$$

où $x = \beta gJB/kT$ et où B_J est la fonction de Brillouin. Dans le cas de x petit, on peut développer B_J au premier ordre et on trouve

$$\chi = \frac{\mu_o M}{B} = \frac{\lambda}{T}$$

$$\text{où } \lambda = \frac{N_o J(J+1) \mu_o \beta^2 g^2}{3 k} = \frac{C}{V}$$

(où V est le volume molaire) comme nous avons vu précédemment.

L'avantage d'utiliser la loi de Curie est que la sensibilité augmente vers les basses températures. En principe, il pourrait être un thermomètre primaire, mais d'autres contributions telle que le diamagnétisme atomique (donnant un terme indépendant de la température), ou des effets de forme, etc., modifient la loi théorique.

En pratique plusieurs sels paramagnétiques suivent une loi de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{\lambda}{V} \frac{1}{T - \theta_W} = \frac{C}{T - \theta_W}$$

pour $T \gg \theta_W$, où θ_W est constant ou dépend peu de la température. Une explication de cette loi a été donnée par Weiss (1907)(ref.4), selon lequel les moments ont tendance à s'aligner sous l'effet d'un champ moléculaire B_W , proportionnel au magnétisme existant dans le cristal tel que $B_W = \alpha M \frac{N}{V}$.

Si on suppose que la loi de Curie est toujours valable en présence de ce champ on peut écrire

$$M = \frac{\lambda(B+B_W)}{\mu_0 VT} = \frac{g^2 B^2 N_0 J(J+1)}{3kVT} (B+B_W)$$

$$M = \frac{g^2 \beta^2 J(J+1)}{3k} (B + \alpha M)$$

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{C}{T - \theta_W} \quad \text{avec } \theta_W = \frac{\alpha C}{\mu_0} \text{ où } C \text{ est en Kelvin}$$

En général, on écrit

$\chi = \frac{C}{T^M}$ où T^M est appelée température magnétique, par rapport à la température thermodynamique.

0.764 Kg de CMN contiennent N_0 ions Ce^{+++} et la densité est de 214 Kg/m^3 à 4.2 K. A basse température, l'état fondamental $J = \frac{5}{2}$ est décomposé en trois doublets de Kramers

$$M = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2} \text{ dont seulement } M = \pm \frac{1}{2} \text{ est}$$

peuplé aux températures inférieures à 1 K.

Le facteur de Landé est très anisotrope avec

$$g_{||} < 0.026 \text{ (Estle, Hart et Wheatley)(ref.5)}$$

$$g_{\perp} = 1.838 - 5.2 \times 10^{-4} B^2 \text{ (Giauque, Fisher, Hornung et Brodale)(ref.6)}$$

La fig. 1 montre $T \times T^M$ de sphères monocristallines de CMN d'après les travaux de Mess, Lubbers, Niesen et Huiskamp (1969)(ref.7); Fisher, Hornung, Brodale et Giauque (1973)(ref.8); et Hudson et Pfeiffer (1972)(ref.9)

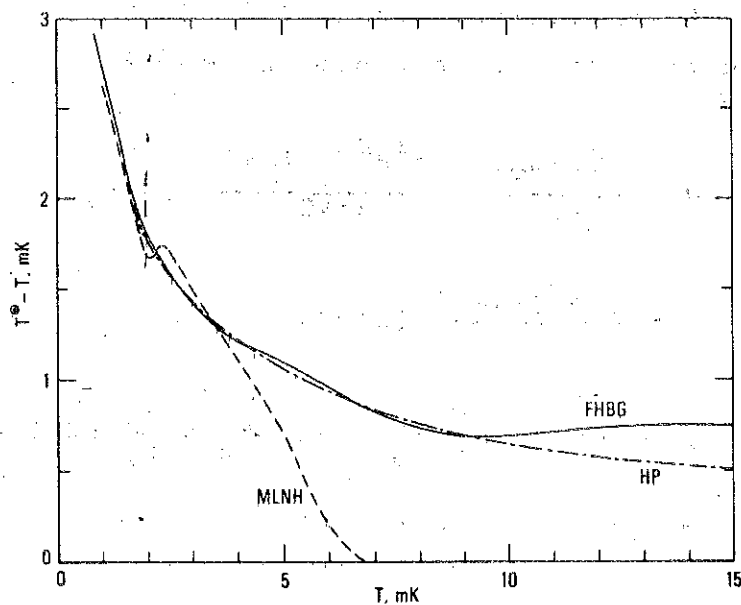


Fig. 2. Magnetic temperature T^* for CMN single-crystal spheres compared with absolute temperature T . The three lines summarize the results of Mess *et al.*¹⁷ (---), Fisher *et al.*^{13b} (—), and Hudson and Pfeiffer¹⁶ (---).

Fig. 1

Les sphères sont peu utilisées en thermométrie à très basse température à cause de la faible surface de contact et on utilise plutôt de la poudre.

L'anisotropie n'a aucun effet sur l'entropie en champ nul (voir expression dans la section précédente) mais modifie la susceptibilité (et l'entropie) sous champ. Dans ce cas

$$\chi = \frac{C}{T^{\frac{1}{2}}} \frac{2g_{\perp}^2 + g_{\parallel}^2}{12}$$

Par un coup de chance les corrections sont très faibles si on prend un cylindre dont la hauteur est égale au diamètre, et $T \approx T^{\frac{1}{2}}$ jusqu'à environ 3.5 mK.

Les températures mesurées avec une sphère en poudre de CMN ont été comparées par Zimmerman, Abeshouse, Maxwell et Kelland (1973)(ref.10) qui trouvent un bon accord (~ 0.05 mK à $T = 3$ mK) entre la sphère monocristalline et le cylindre, alors que la sphère en poudre donnait $T = 3.5$ mK.

La fig. 2 montre la comparaison entre un thermomètre à CMN et un à bruit (Hudson et collègues)(ref.1)

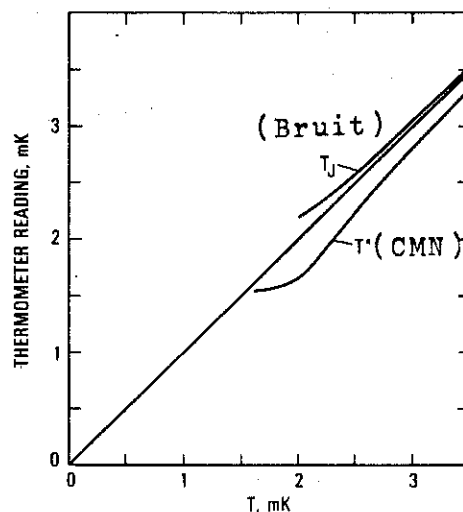


Fig. 2

Au cours de nos expériences nous avons toujours utilisé des cylindres de poudre de hauteur égale au diamètre, et une comparaison avec la courbe de fusion ^3He a montré que

$$T^M \approx T - 0.24 \text{ mK à } T = 2.89 \text{ mK.}$$

On mesure de façon générale, la susceptibilité avec un champ alternatif de 17 ou 100 Hz. Le cylindre de CMN finement divisé (aucune mesure a été faite sur la taille des grains) est comprimé à 60% de sa densité initiale dans un mandrin en plastique. La taille plus courante pour le cylindre de CMN est 6x6mm. La bobine a 5 couches de fil NbTi de 50 μm cuivré, pour le primaire, et 5000 spires de chaque côté du mandrin, pour le secondaire (fig. 3)

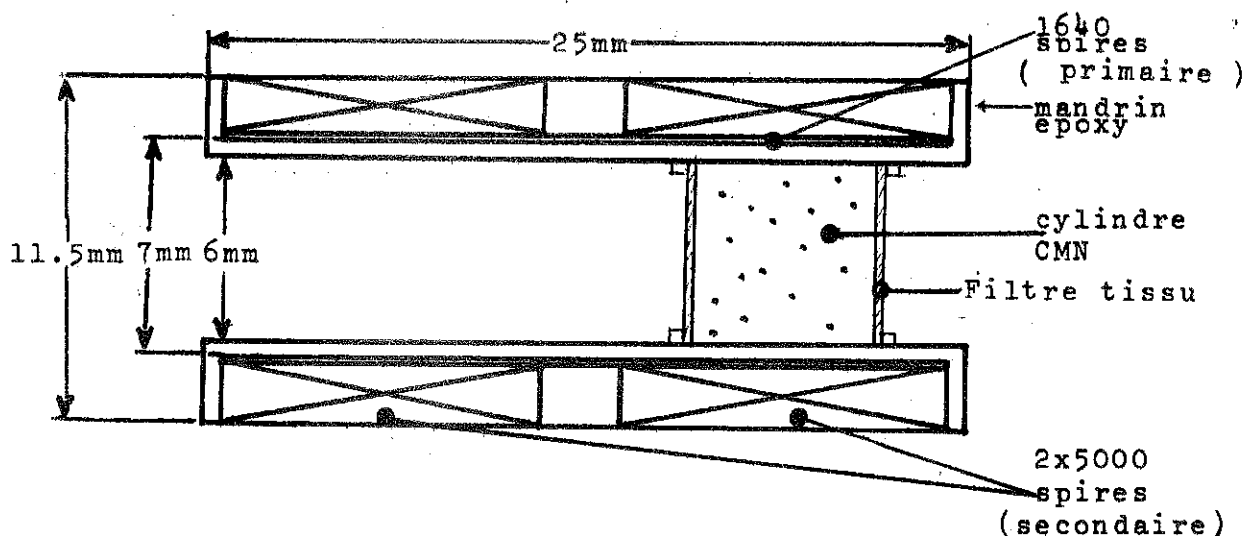


Fig. 3

Bobine pour mesure de la susceptibilité du CMN

L'aimantation en faible champ a été mesurée, à l'aide d'un magnétomètre à effet Josephson (voir mesure d' AuYb). On a trouvé un excellent accord entre les deux

lois de Curie, mais lors de cette expérience (en 1973) l'appareil n'était descendu en continu qu'à 9.7 mK.

Observons en passant que lors des expériences en un coup où on arrêta l'injection ^3He , la boîte à mélange se refroidissait, mais on observait un gradient thermique entre CMN mesuré en alternatif, placé au fond de la boîte à mélange, près de la sortie diluée, et le CMN mesuré en statique, placé dans la phase concentrée.

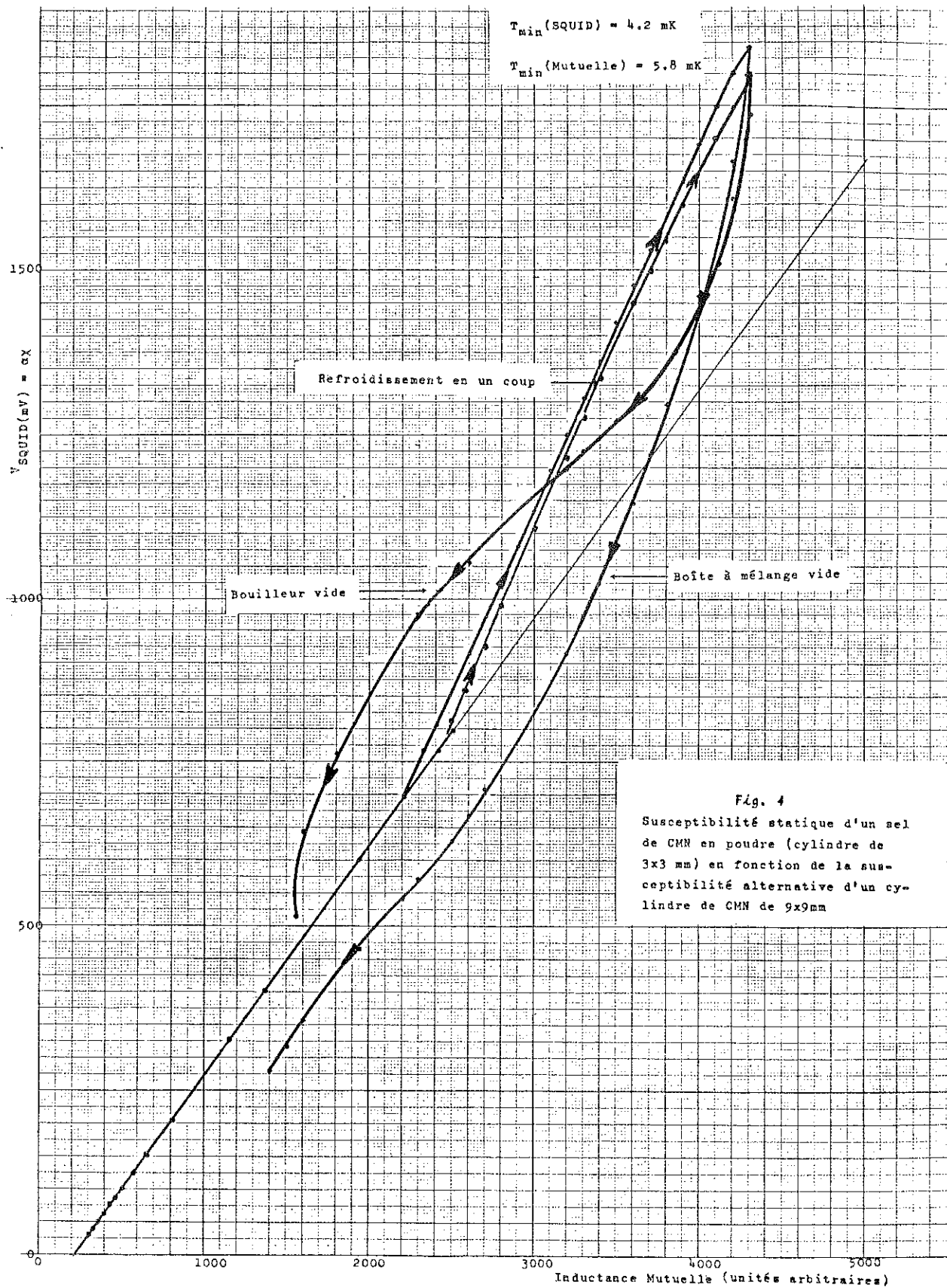
Après avoir atteint la température minimale on observait un réchauffement, et si c'était l'évaporateur qui se vidait le premier (la température de celui-ci montant rapidement) c'était le thermomètre inférieur qui se réchauffait le plus vite, montrant l'effet de la conduction côté dilué. Dans le cas où c'était ^3He de la boîte à mélange qui était épuisé on observait l'effet contraire (Fig. 4)

L'étalonnage du CMN a été faite par rapport à des résistances de carbone et de silicium étalonnées séparément dans l'appareil à désaimantation de Thoulouze.

Quelques étalonnages ont aussi été réalisés sur place en remplissant le circuit de dilution avec ^4He et en circulant comme dans une expérience de dilution ordinaire.

La température ainsi obtenue était inférieure à 0.7 K et on la mesurait avec un thermomètre à pression de vapeur de ^3He . La pression était mesurée avec un manomètre à diaphragme, très sensible (Baratron).

La façon plus précise d'étalonner le CMN consiste à le comparer à des points fixes très bas en température, (voir plus loin l'utilisation de la cellule Pomeranchuk comme thermomètre).



Des points fixes supraconducteurs à très basse température à partir d'échantillons fournis par le N.B.S. pourront à l'avenir être utilisés aussi. Citons la liste donnée par Hudson au Congrès de l'IIR sur "les progrès du froid à très basse température" (Zurich, mars 1978)

Matériel	$T_c (B=0) K$
Co	0.515
AuAl ₂	0.207
AuIn ₂	0.158
Ir	0.100
Be	0.024
W	0.015

b.2 Susceptibilité statique de AuYb¹⁷⁴

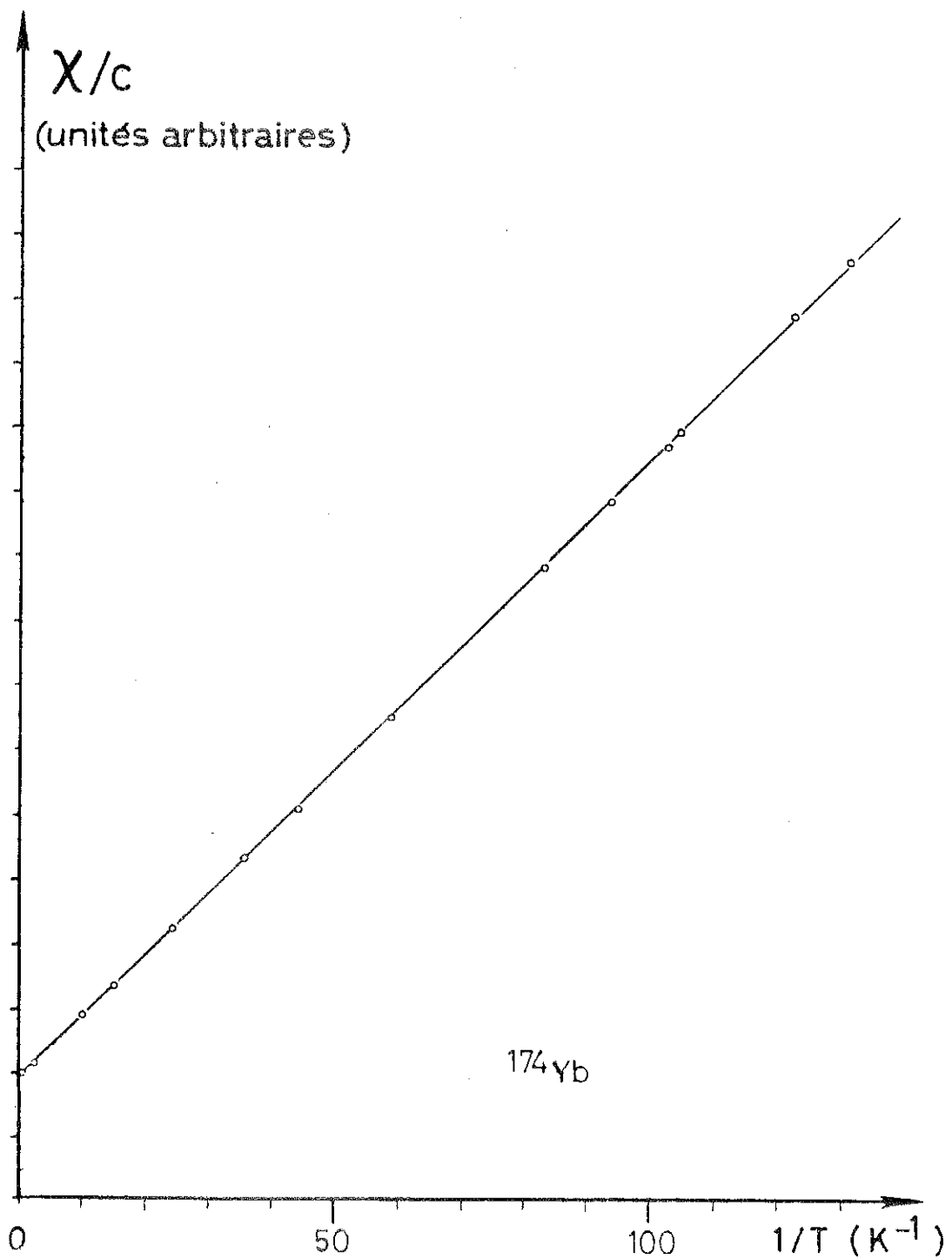
Pendant l'étude de l'alliage dilué AuYb qui a fait l'objet de la thèse de 3^{ème} cycle de Mignot nous avons mesuré un alliage AuYb¹⁷⁴. Cet alliage a un spin nucléaire nul. Dilué dans l'or l'ytterbium a 13 électrons dans la couche 4f avec $J = L + S = \frac{7}{2}$. La dégénérescence est levée partiellement par le champ cristallin de la matrice d'or donnant deux doublets et un quadruplet. En dessous de 1 K seul le doublet Γ_7 est peuplé avec un spin effectif $\frac{1}{2}$ où $\vec{S}_{eff} = \frac{1}{3} \vec{J}$.

On doit, alors, s'attendre à une loi de Curie quand $\frac{B}{T}$ est petit, comme pour le CMN.

L'échantillon contenant ~30ppm Yb¹⁷⁴ a été préparé par l'implantation d'ions sur une feuille d'or 5N dans un séparateur isotopique. La feuille ainsi préparée a été fondue dans un four à induction. L'échantillon avait 7 mm de

diamètre et 15 mm de longueur.

La fig. 5 montre la loi de Curie parfaite obtenue entre $T \sim 1$ K et 7 mK, avec cet échantillon.



L'échantillon est placé dans un circuit supraconducteur fait avec deux bobines enroulées en sens opposé de 10 mm de diamètre avec 9 spires chacune, (Fig. 6), et relié à une autre bobine faisant partie du SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

Les figures 6 à 8 ont été extraites de la ref. 13

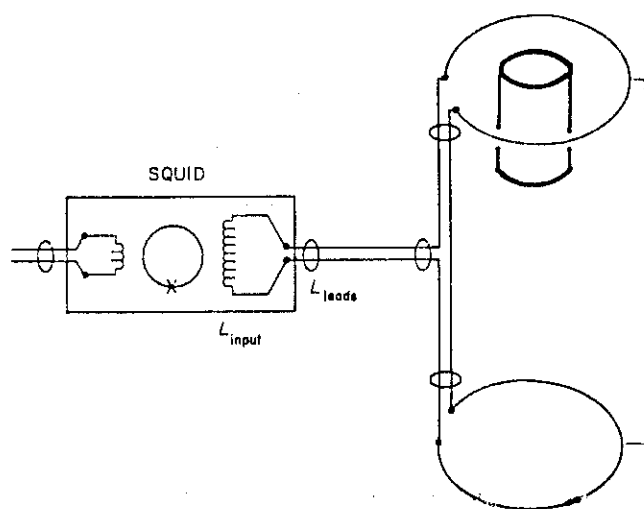


Fig. 6

Un SQUID est essentiellement une petite inductance supraconductrice reliée en série avec une jonction Josephson (Fig. 7). Ces jonctions sont des inductances dont l'impédance est une fonction périodique du flux qui les traverse. La période de réponse est

$$\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Webers}$$

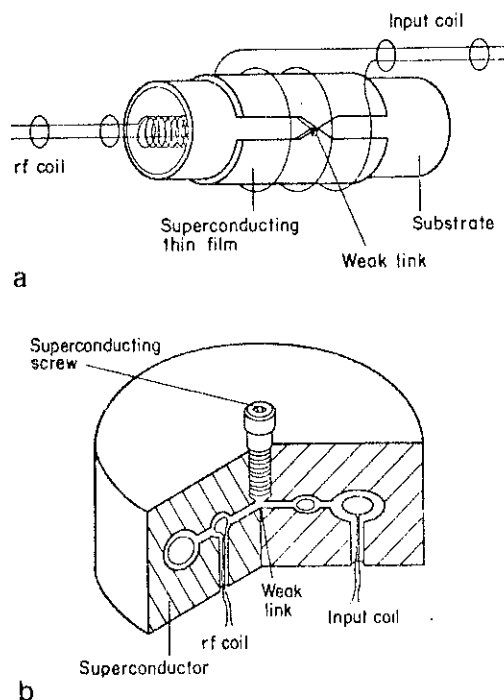


Fig. 7

Deux types de jonction Josephson: a- Jonction à film mince
b- Jonction à contact par vis

La détection de l'état quantique de l'anneau supraconducteur contenant la jonction (SQUID) est faite par résonance. Le SQUID est faiblement couplé à une bobine RF. Le circuit est accordé à 15-30 MHz au moyen d'une capacité principale C , à froid, et une capacité variable C_2 , à l'ambi-
biente. Quand le courant change dans la bobine du transfor-
lateur de flux (input coil) (à cause d'un changement d'aiman-
tation de l'échantillon) un courant circulera dans le SQUID
s'opposant à la variation de flux jusqu'à ce que le courant
critique de la jonction (quelques μA) soit atteint. L'anneau
supraconducteur est alors coupé et un quantum de flux peut
penetrer, la jonction redevenant ensuite supraconductrice
Le passage d'un quantum ϕ_0 se traduit par une absorption, dé-

tecté par une décroissance du niveau RF, comme pour une mesure de résonance ordinaire .

La variation du courant dans la bobine d'entrée peut être mesurée en comptant le nombre de périodes (ou d'absorptions) du circuit résonant. Une façon plus courante consiste à envoyer au SQUID, à travers la bobine RF, un flux qui équilibre celui produit par la bobine de signal de manière à maintenir le flux dans le SQUID égal à zero. On détecte le courant de contre-réaction qui sera proportionnel au courant dans la bobine de signal. La tension associée à ce courant sera alors proportionnelle à la variation thermique de l'aimantation de l'échantillon.

Les jonctions Josephson, que nous avons, sont du type à vis. Nous les avons modifiées par oxydation. Les anciennes jonctions faites par contact entre une vis plate et une vis pointue étaient très sensibles aux chocs thermiques, aux décharges électriques, etc.. En oxydant la vis plate (on la chauffe à côté d'une résistance jusqu'à ce qu'elle devienne bleue claire) la jonction reste protégée dans la couche d'oxyde et devient beaucoup plus résistante.

La fig. 8 montre un diagramme de l'ensemble électronique associé au SQUID

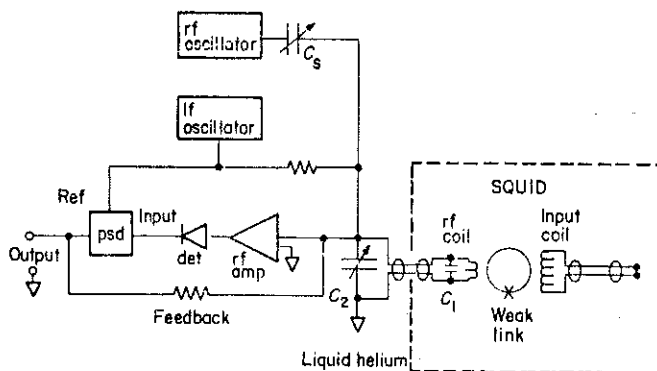


Fig. 8

Nous avons fait cette digression concernant les mesures au SQUID dans la partie de la thermométrie car c'est une méthode très importante soit pour les mesures de thermométrie aux ultra basses températures (l'absence de courants de Foucault, la grande sensibilité, etc.), soit pour la mesure d'un grand nombre de propriétés physiques. Pour en savoir plus sur le SQUID il y a l'article de base de Giffard, Webb et Wheatley, (1972) (ref.11) très complet et avec beaucoup de références, et aussi la Note NBS n°629 de Sullivan (ref.12). Récemment Sarwinski a écrit une revue sur les instruments supraconducteurs très intéressante, parue dans Cryogenics en Décembre 1977. (ref. 13)

Rappelons que la sensibilité des magnétomètres à SQUID commerciaux est de $10^{-4} \phi_0$ et que des sensibilités de 10^{-9} - $10^{-10} \phi_0$ ont déjà été atteintes.

Pour terminer, la capacité thermique de l'échantillon était, à 20 mK de $30 \text{ erg/gmK} = 3 \times 10^{-6} \text{ J/gmK}$. On peut calculer la constante de temps de l'échantillon avec l'Helium de la boîte à mélange et on a avec $R\sigma T^3 = 100 \text{ cm}^2 \text{ K/W}$ et $\sigma \approx 1 \text{ cm}^2$.

$$\tau = RC = \frac{100}{(2 \times 10^{-2})^3} \times 3 \times 10^{-6} = 37.5 \text{ sec.}$$

Si C varie en T^{-2} et R en T^{-3} , à 7 mK on aurait une constante de $(\frac{20}{7})^5$ fois plus longue, soit deux heures ce qui implique 6 heures par point.

Si on veut se servir d'alliages dilués comme thermomètre, il faudra, tout comme pour le CMN, les diviser pour augmenter la surface de contact. Etant donné la bonne

conductivité thermique on pourrait attacher un cylindre d'AuYb à un peu d'argent fritté et on aurait des constantes de temps très rapides même en dessous de 7 mK. Il est probable que ce thermomètre pourra être utilisé jusqu'à bien plus bas. Dans ce cas il serait bien supérieur au CMN car il n'y a pas de problèmes associés à la déshydratation. On pourra mesurer la température d'une surface métallique bonne conductrice, comme le Cu ou Ag, à ultra-basse température, en vissant simplement l'échantillon avec son système de détection dessus.

Pour mesurer la susceptibilité il faut appliquer un petit champ magnétique sur l'échantillon. On le fait en piégeant le champ voulu dans un écran qui entoure les deux bobines. Cet écran servira par la même occasion, une fois supraconducteur, à écranter les variations de champ extérieur. Ainsi on pourra l'utiliser dans un champ allant jusqu'à un ou deux dixièmes de Tesla avec un écran en Nb. Si on entoure cet écran, d'un écran en NbTi, et qu'on se sert d'un transformateur en fil également en NbTi, les mesures pourront être étendues jusqu'à 5-6 T. (ref. 13)

c - Thermomètres à résistance

c.1 Résistance au Carbone

Parmi les thermomètres secondaires plus pratiques on compte la résistance électrique des semiconducteurs, en particulier, certaines résistances de Carbone du type radio (Speer, Allen Bradley, etc.) et celles obtenues en dopant du Germanium avec des impuretés N ou P. Nous ne nous arrêterons pas sur ces thermomètres longtemps car il y a une littérature abondante sur d'innombrables types de résistances thermométriques.

Il n'y avait toutefois aucun thermomètre à résistance, bien reproductible, capable de descendre au dessous de 10 mK sans se saturer. Les résistances de Carbone Speer 100 Ω type 1002, coupées à un épaisseur de 0.4-0.5mm peuvent descendre en dessous de 5 mK, si on prend quelques précautions.

La reproductibilité de ces résistances est d'environ 0.1% (en $\frac{\Delta R}{R}$) mais souvent on observe des changements de plusieurs pour-cent. L'irreproductibilité vient essentiellement de la zone de contact entre le carbone et les pattes en cuivre. Une fois coupée, le problème est encore plus aigu à cause de la diminution de la surface de contact. Rappelons que le contact Cuivre-Carbone est fait à travers une couche mince d'étain et donc, que le contact thermique à travers les pattes, en champ faible n'est pas très bon.

Pour diminuer les risques de changement d'étalonnage à cause d'une modification de ces contacts nous avons conçu un montage dans lequel la résistance est pressée entre deux demi-cônes en cuivre doré, et isolée de ceux-ci par une feuille de Kapton (ou Mylar) de 7 à 12 μ d'épaisseur,

enduite de graisse Apiezon. Ces deux demi-cônes sont percés et deux fils de cuivre $\phi \approx 0.8 \text{ mm}$ sont collés avec une colle cyanoacrilate (du type Cyanolit) très fluide et à prise rapide. (voir fig. 10 pour le dessin d'un montage employé avec une résistance Silicium)

On soude avec du métal de Woods deux fils de cuivre d'environ 0.1 mm, isolés de 10-20 cm de longueur aux pattes (coupées à 1 mm de la résistance). Ces fils sont ensuite enroulés au tour des deux demi-cônes de façon non inductive et serviront de masse thermique, maintenant par la même occasion l'ensemble uni. De la colle Cyanolit, ou de la graisse Apiezon sont appliquées sur l'enroulement pour augmenter la surface de contact avec le cuivre. Les fils fins sont alors soudés à l'étain sur les extrémités des deux fils plus gros et l'ensemble est pressé dans le cône femelle, doré aussi, et pourvu d'un pas de vis M_3 et d'un trou de serrage. Ce montage est très solide et la résistance peut être étalonnée dans un cryostat et transférée à un autre sans changement d'étalonnage.

Naturellement, si on s'intéresse à des mesures de chaleur spécifique ou si on veut des temps de réponse très rapides il conviendra d'utiliser la résistance seule, en coupant même les pattes en cuivre à ras de la résistance.

Dans l'article ci-joint, Sanchez, Benoît et Flouquet ont étudié des résistances de Carbone Speer par orientation nucléaire, à fin de mesurer leur magnétorésistance, jusqu'à 5 mK. C'est ce type de montage, qui a donné les meilleurs résultats selon eux. La thèse de Sanchez est aussi une excellente source d'informations concernant la thermométrie. (ref.14)

Rappelons que les puissances de mesure ne doivent pas dépasser 10^{-15} - 10^{-16} Watt en dessous de 10 mK et que dans ces conditions toute puissance parasite pouvant arriver sur la résistance doit être soigneusement évitée. Il faut se servir de filtres LC coupant les hautes fréquences, placés à l'ambiante ou, mieux encore, près du thermomètre.

Un pont pouvant mesurer les résistances avec une sensibilité $\frac{\Delta R}{R}$ de 10^{-3} a été conçu par Bret et Faure dans notre laboratoire et une publication devrait bientôt paraître. Cette précision est obtenue avec $I = 2 \times 10^{-11}$ A sur $10^5 \Omega$.

En vue de ce qu'on a dit dans le chapitre sur la désaimantation nucléaire à propos du dégagement de chaleur dû aux protons des plastiques dans un champ magnétique, il faudra faire attention et éliminer toute la couche qui enveloppe le carbone. En fait nous avons observé des temps de mise en équilibre d'une quinzaine d'heures pour une résistance coupée et sans montage de cuivre, mais avec ses deux bandelettes d'isolant entourant le carbone. La température du bain, suivie par un thermomètre à RMN du platine était parfaitement stable.

Concernant la loi de variation de la résistance il n'y a pas une expression simple. Expérimentalement on observe que $R \times \log T$ est une parabole

$$\log R = A (\log T)^2 + B \log T + C$$

avec une très bonne précision et donc on peut calculer la température après avoir calculé A, B et C à l'ordinateur (A.

Ravex, thèse de 3^{ème} cycle, Univ. Grenoble et Mme M. Vandorpe, communication privée)

EXEMPLE DE THERMOMETRIE PAR ORIENTATION NUCLEAIRE ETALONNAGE
D'UNE RESISTANCE AU CARBONE ENTRE 30 mK et 5 mK

J. SANCHEZ, A. BENOIT, J. FLOUQUET

Laboratoire de Physique des Solides-Faculté des Sciences
ORSAY - 91 - France

G. FROSSATI

Laboratoire des Très Basses Températures
GRENOBLE -38-France

Nous avons utilisé l'Oriertation Nucléaire pour étalonner des résistances au carbone du type Speer 100 Ω 1/2 W dans la gamme 30 mK - 5 mK. Nous montrons que la sensibilité reste excellente jusqu'à 5 mK, nous discutons les conditions optimales de montage, et indiquons que ces résistances présentent un très fort effet de magnétorésistance négative à basse température.

- 2 -

En liaison avec le développement ces dernières années du domaine des très basses températures, de nombreux articles ont été récemment consacrés à la thermométrie réalisée par orientation nucléaire principalement sur les impuretés de ^{54}Mn et de ^{60}Co dissoutes dans les matrices ferromagnétiques Ni, Fe, Co ⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾ ou dans les matrices non magnétiques ⁽⁵⁾. La connaissance précise du couplage hyperfin par R.M.N. classique ou par RMN/O.N., la meilleure reproductibilité métallurgique des échantillons limitent pour l'instant les thermomètres primaires aux matrices ferromagnétiques; les alliages dilués de matrices non magnétiques peuvent constituer par contre d'excellents thermomètres secondaires à temps de réponse extrêmement rapides ⁽⁶⁾. L'avantage pratique des thermomètres d'O.N. est de nécessiter aucun fil de mesure, de pouvoir se pratiquer sous champ et même pour le ^{60}Co monocristallin de s'effectuer en champ magnétique nul car, l'énergie d'anisotropie étant grande, une fraction f très importante des domaines est alignée suivant l'axe C du cristal à $H = 0$. Marshak et al ont calculé que pour ce dernier cas on pourrait escompter facilement une erreur absolue sur la température inférieure à 2% pour $40\text{ mK} < T < 10\text{ mK}$ compte tenu des différentes incertitudes intervenant sur les paramètres qui relient l'anisotropie du ^{60}Co à la température T . Le seul inconvénient majeur de l'O.N. est le chauffage propre de l'échantillon radioactif (pour $1\mu\text{ C}$ de ^{54}Mn : 3.10^{-11} W pour $1\mu\text{ C}$ de ^{60}Co : 6.10^{-10} W).

Nous avons appliqué cette technique pour étalonner des thermomètres secondaires constitués par des résistances au carbone spear principalement 100Ω $1/2\text{ W}$ grade 1002. Conjointement à l'intérêt d'avoir un dispositif plus sensible à haute température que les thermomètres usuels γ , se joint l'avantage de pouvoir s'affranchir dans certaines expériences d'anisotropie γ du rayonnement parasite issu du thermomètre.

Les mesures d'anisotropie γ ont été faites sur un échantillon de ^{60}Co monocristallin constitué par une aiguille taillée suivant l'axe C de 15 mm de long et 1 mm d'épaisseur; le champ H de polarisation est situé parallèlement à l'axe C. Le dispositif de refroidissement est réalisé par un cryostat à désaimantation adiabatique, les sels principaux étant soit de l'alun de chrome soit du C.M.N. : la plage de température ainsi balayée va de 40 mK à 4,5 mK. L'échantillon de ^{60}Co est soudé à l'étain au dispositif de mesure. Grâce au champ H_0 fuite initial de l'aimant de désaimantation, son contact thermique est excellent. La température mesurée par O.N., $T_{\text{O.N.}}$, est calculée soit à partir du photopic de

- 3 -

1,17 MeV ou de 1,33 MeV soit sur la somme des 2 pics; la détection du rayonnement s'effectue soit avec des scintillateurs NaI (T2) soit avec une jonction planar au Ge (Li) de 19 cm^3 , l'analyse des spectres est réalisée à l'aide de l'ordinateur. Pour obtenir à 10 mK une incertitude relative $\Delta T/T = 2\%$, il faut détecter une anisotropie d'au moins 0,1%.

Les résistances sont mesurées à l'aide d'un pont alternatif de 20 Hz délivrant une tension minimale de $30 \mu\text{V}$ ce qui pour $10 \text{ K}\Omega < R < 500 \text{ K}\Omega$ correspond à une puissance P de $10^{-13} \text{ W} > P > 2 \cdot 10^{-15} \text{ W}$. La précision absolue du pont est inférieure à 10^{-2} , la sensibilité relative à $3 \cdot 10^{-3}$. Plusieurs types de résistances et de montages ont été étudiés ⁽⁸⁾ : $R_{\text{speer}}^{300\text{K}} = 470\Omega$, 220Ω , 100Ω , montages des résistances dans un dispositif mis au point par M. FROSSATI à Grenoble ou par un simple système de collage ⁽⁸⁾. Les résistances de 470Ω , 220Ω ayant montré un effet sensible de saturation à basse température nous limitons la description à la résistance de 100Ω , de même qu'à celle du montage du type Frossati qui a donné les meilleurs résultats.

Afin d'améliorer le temps de réponse et le contact thermique, les résistances Speer 100Ω ont été usinées sur une polisseuse; leur finition assurée par une pâte de diamant de 1μ , leur état de surface contrôlé au microscope notamment au niveau des jonctions cuivre-carbone. Pour une épaisseur typique de $0,35 \pm 0,05 \text{ nm}$, la valeur nominale de la résistance est multipliée par un facteur compris entre 6 et 7. La résistance ainsi laminée est isolée thermiquement par des feuilles de capton de 10μ d'épaisseur puis recouvertes par une fine couche de graisse Apiezon et serrée par deux mandrins coniques en cuivre (voir (9)). L'ensemble du support peut être facilement mis en place grâce à un filage. Les fils de mesure de la résistance en constantan sont thermalisés à 1,2 K puis appliqués avec du scotch aluminisé contre la paroi extérieure du sel principal ensuite soudés à des fils de cuivre vernis eux même collés dans des caméclures situées sur toute la longueur de la tige de l'échangeur. La liaison de la résistance s'effectue seulement sur ces derniers fils.

La figure (1) représente la dispersion des caractéristiques normalisées $R_p = f(T)$. Pour une résistance du type pressée d'excellents résultats ont été obtenus jusqu'à 4,5 mK sans mise en évidence de saturation. La sensibilité $\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T}$ augmente de 30 K^{-1} à $T = 30 \text{ mK}$ à 300 K^{-1} à $T = 5 \text{ mK}$ ce qui compte tenu de la sensibilité du pont de mesure permet de détecter un écart ΔT de $50 \mu\text{K}$ à 10 mK.

- 4 -

Les expériences réalisées sur une vingtaine de désaimantation dans des cryostats différents ont montré une bonne reproductibilité des points de mesure, comprise à l'intérieur des barres d'erreurs estimées soit 2% pour $5 < T < 30$ mK, avec une dispersion qui ne permet pas de dégager une tendance d'erreur systématique provenant d'une détermination incorrecte des paramètres expérimentaux. La superposition d'une puissance continue à la puissance de mesure a permis de vérifier que l'impédance thermique résistance-support suit une loi de Kapitza en T^{-4} . A 5 mK l'impédance thermique est 33 mK. pW^{-1} , on en déduit que la puissance parasite est du même ordre de grandeur que la puissance de mesure : $2.10^{-15} \text{ W}^{(10)}$.

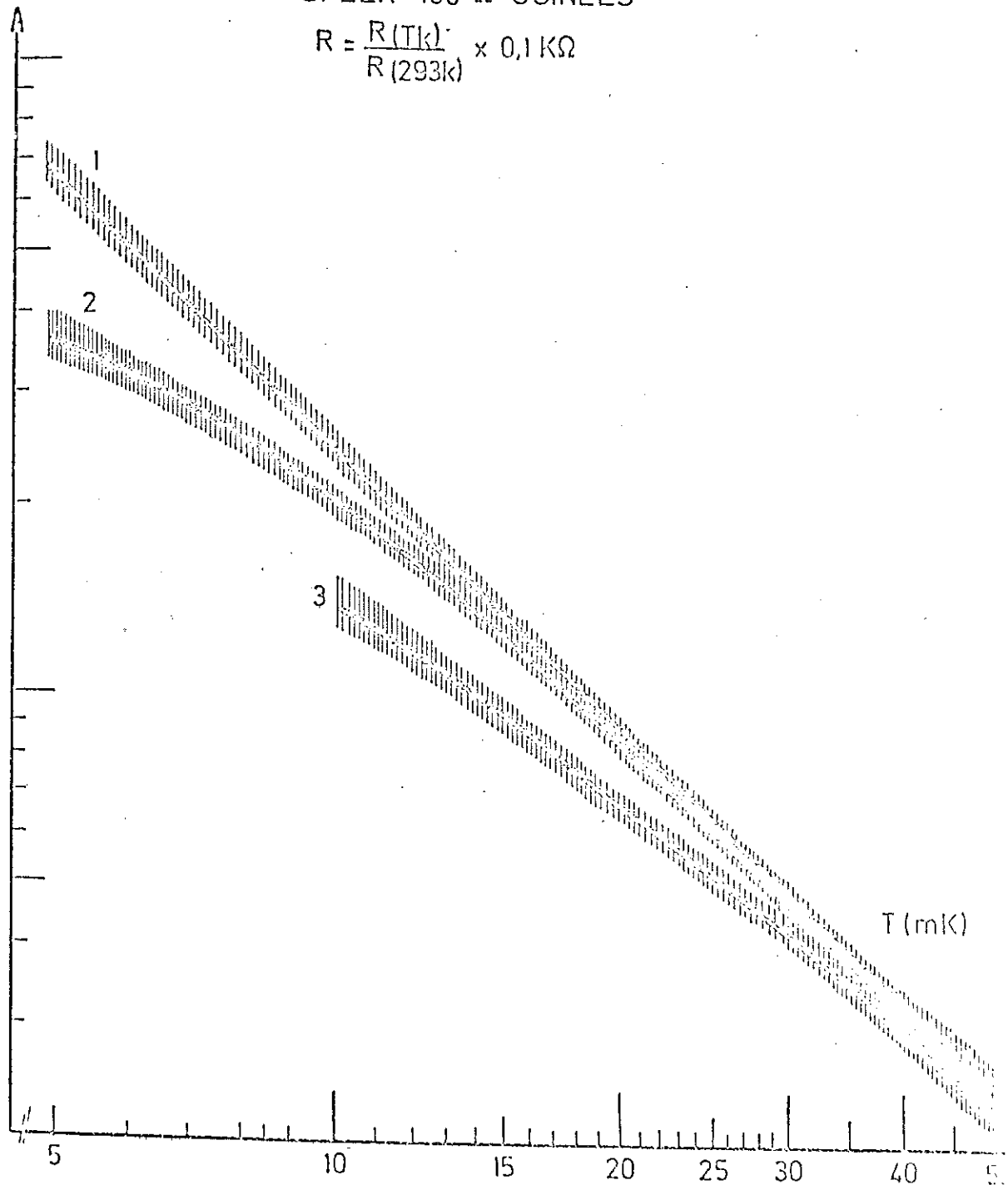
L'effet d'un champ magnétique longitudinal fait apparaître une forte magnétorésistance négative : $\frac{\Delta R}{R} \sim 60\%$ à 6 mK pour $H = 25 \text{ koe}$, ce qui conduirait sans correction à une erreur sur T de - 45%.

REFERENCES

- 1) J.A. CAMERON, I.A. CAMPBELL, J.P. COMPTON, M.F. GRANT, R.W. HILL and R.A. LINES
Low temperature Physics LT 9 (Plenum Press New York, 1965) Part B 1033.
- 2) J.R. SITES, H.A. SMITH, W.A. STEYERT, J.L.T.P. 605 (1971)
- 3) T.L. THORP, B.B. TRIPLETT, W.D. BREWER, N.E. PHILLIPS, D.A. SHIRLEY,
J.E. TEMPLETON, R.W. STARK and P.H. SCHMIDT, J.L.T.P., 594 (1972).
- 4) P.M. BERGLUND, H.K. COLLAN, G.J. EHNHOLM, R.G. GYLLING, et O.V. LOUNASMAA,
J.L.T.P. 357 (1972).
- 5) W.P. PRATT, R.I. SCHERMER, W.A. STEYERT, J. Low Temp. Phys. 1, 469 (1969).
- 6) J. FLOUQUET, Annales Physiques, à paraître.
- 7) H. MARSHAK, R.J. SOULEN, to be published
- 8) J. SANCHEZ, Thèse C.N.A.M., à paraître.
- 9) M. FROSSATI, laboratoire des très Basses températures, Grenoble, à paraître.
- 10) NOTE : A 5 mK l'impédance thermique est $46 \pm 8 \text{ mK.pW}^{-1}$ pour les résistances collées dans un boîtier étanche (2); elle est de l'ordre de 1 mK.pW^{-1} à $T = 13 \text{ mK}$ pour les résistances collées sur la tige de l'échangeur (3). L'effet de saturation pour les résistances 2 et 3 correspond à un apport de chaleur parasite évalué respectivement à 6.10^{-14} W et 10^{-12} W . Notons que la seule puissance apportée par les fils de mesures depuis l'étage à 1,2 K est de l'ordre de 10^{-9} W ce qui implique une encollage thermalisation de ces fils sur le sel et la tige de l'échangeur (8).

DISPERSION DES CARACTÉRISTIQUES NORMALISÉES:
SPEER 100 Ω USINÉES

$$R = \frac{R(T_k)}{R(293k)} \times 0,1 K\Omega$$



- 1 pressé-graisse apiezon N - type Frossati
- 2 collée dans un boîtier étanche
- 3 collée sur la tige de l'échangeur

c.2- Résistance de Silicium

A fin d'obtenir des reproductibilités supérieures à celles du Carbone on utilise couramment des résistances de Germanium dopé. (Hudson et collègues) (ref.1). Ces résistances ne peuvent pas être employées aux ultrabasses températures car elles se saturent. Cela est dû au système d'encapsulation, faisant appel à du gaz d'échange dans les thermomètres commerciaux. Les capteurs peuvent être achetés sans encapsulation et thermalisés au moyen d'un vernis ou d'une graisse à vide en les entourant de fils de cuivre par exemple.

La fig. 9 montre le résultat obtenu par Andres et Bucher (1972) (ref.15). Il y a manifestement une forte saturation thermique en dessous de 50 mK.

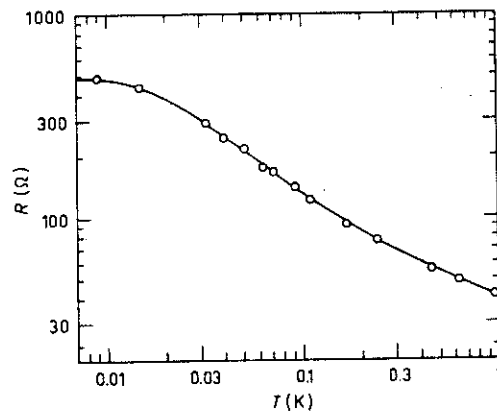


Fig. 9

Beaucoup d'expériences avaient été réalisées, en particulier dans les laboratoires RCA et Honeywell cherchant à produire des thermomètres reproductibles par diffusion d'impuretés sur un substrat semiconducteur faiblement dopé. (Robichaux et Anderson); (Herder, Olson et Blakemore) et (Cohen, Tretola et Lilienthal) (ref. 16, 17 et 18). Presque tous ces thermomètres utilisaient des techniques de circuit intégrés et tous se saturaient à basse température. Leur point commun était la mauvaise évacuation de la chaleur dû en particulier à la très petite taille des thermomètres et géométries choisies.

Manifestement on ne se préoccupait pas des ultrabasses températures.

Bachman, Hirsh et Geballe (1970) (ref.19) mesuraient la chaleur spécifique de très petits échantillons entre 4 K et 1.2 K en les mettant sur un thermomètre qu'ils fabriquaient eux mêmes par diffusion de phosphore dans du Silicium. La chaleur spécifique du Silicium, 8 fois plus faible que celle du Germanium été probablement la raison de ce choix. Des mesures faites par Morin et Maita en 1954 (ref.20) et puis Mizugushi, Sasaki et Yamanouchi en 1967 en 1967 sur la résistivité du Silicium dopé au phosphore nous ont montré qu'une dose de 5×10^{17} atomes par cm^3 pourrait conduire à des thermomètres utiles en dessous de 50 mK.

Mme Peccoud et M. Montier du laboratoire d'électronique du C.N.E.G.(LETI) ont bien voulu nous faire des essais de dopage par diffusion de phosphore dans du Si sur des échantillons dont nous avons défini la géométrie, la condition importante à notre avis étant une surface d'échange au moins aussi grande que celle d'une résistance

de Carbone.

On s'est vite aperçu que la précision sur le dopage était tout à fait insuffisante et l'implantation ionique, existante au LETI, a été suggérée.

Nous avons obtenu des thermomètres avec de très bonnes caractéristiques à basse température en utilisant une géométrie en peigne pour diminuer la résistance totale (Fig. 10). Ces résistances sont (à part le carbone) les seules à pouvoir descendre en dessous de 10mK. Ces travaux ont été poursuivis patiemment par B. Waksman et ont fait l'objet d'un brevet. Leur reproductibilité s'est avérée excellente avec des résultats supérieurs à ceux des résistances à Germanium. Cela est dû probablement à la très grande section de la région dégénérée où sont faits les contacts électriques par rapport à celle des capteurs Germanium commerciaux.

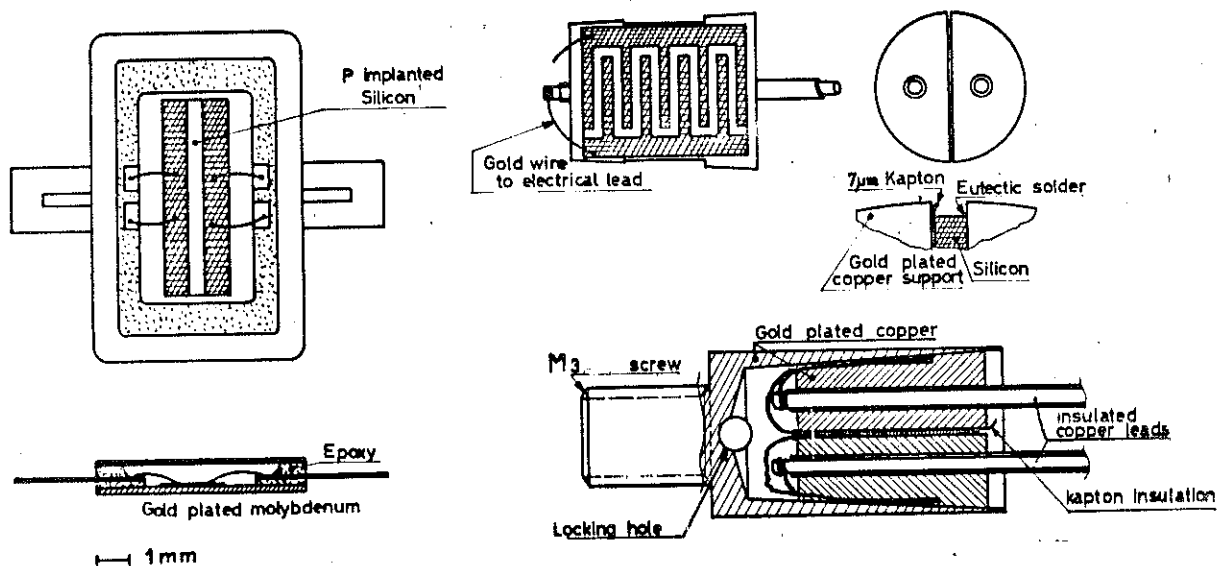


Fig.10

Deux géométries du thermomètre à Silicium (ancienne et nouvelle) avec leur montage

Les fig.11a et 11b montrent la variation de la résistance à 4 K en fonction de la dose implantée, pour le Phosphore et le Bore . On voit la grande précision nécessaire pour avoir une résistance déterminée (et donc sensibilité et gamme de températures convenables). Dû à cette grande dépendance de la résistivité avec la concentration d'impuretés on conçoit bien que les essais avec un dopage par diffusion aient conduit à des thermomètres très irreproductibles, car la couche se trouve tout à fait en surface, donc très exposée aux moindres variations de l'état de celle ci.

Les fig.12 montre le profil de concentration obtenu par implantation. La couche sensible se trouve caché à l'intérieur du Silicium, protégée par une mince couche du même matériel. C'est peut-être l'explication de l'excellent réproductibilité observée. Les mesures faites par Waksman à 1.8 K donnent une variation

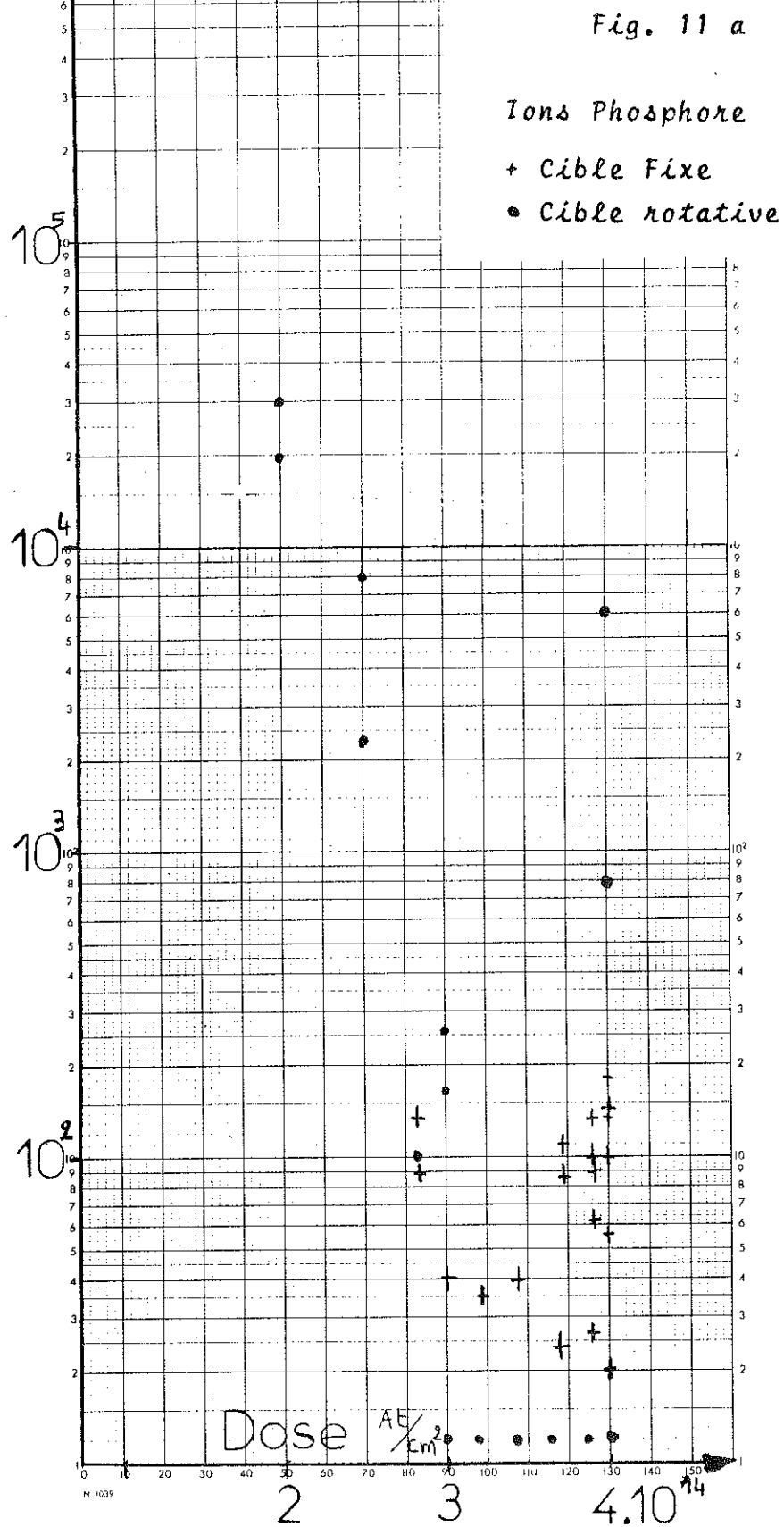
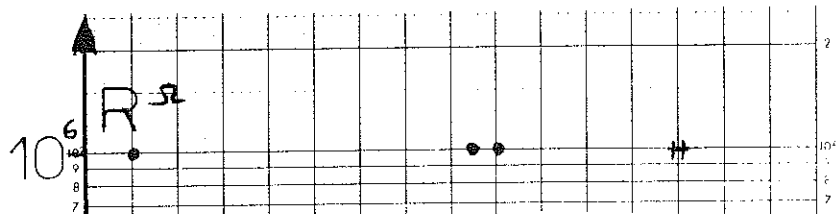
$$\frac{\Delta T}{T} < 4 \times 10^{-4} \text{ pour le Silicium}$$

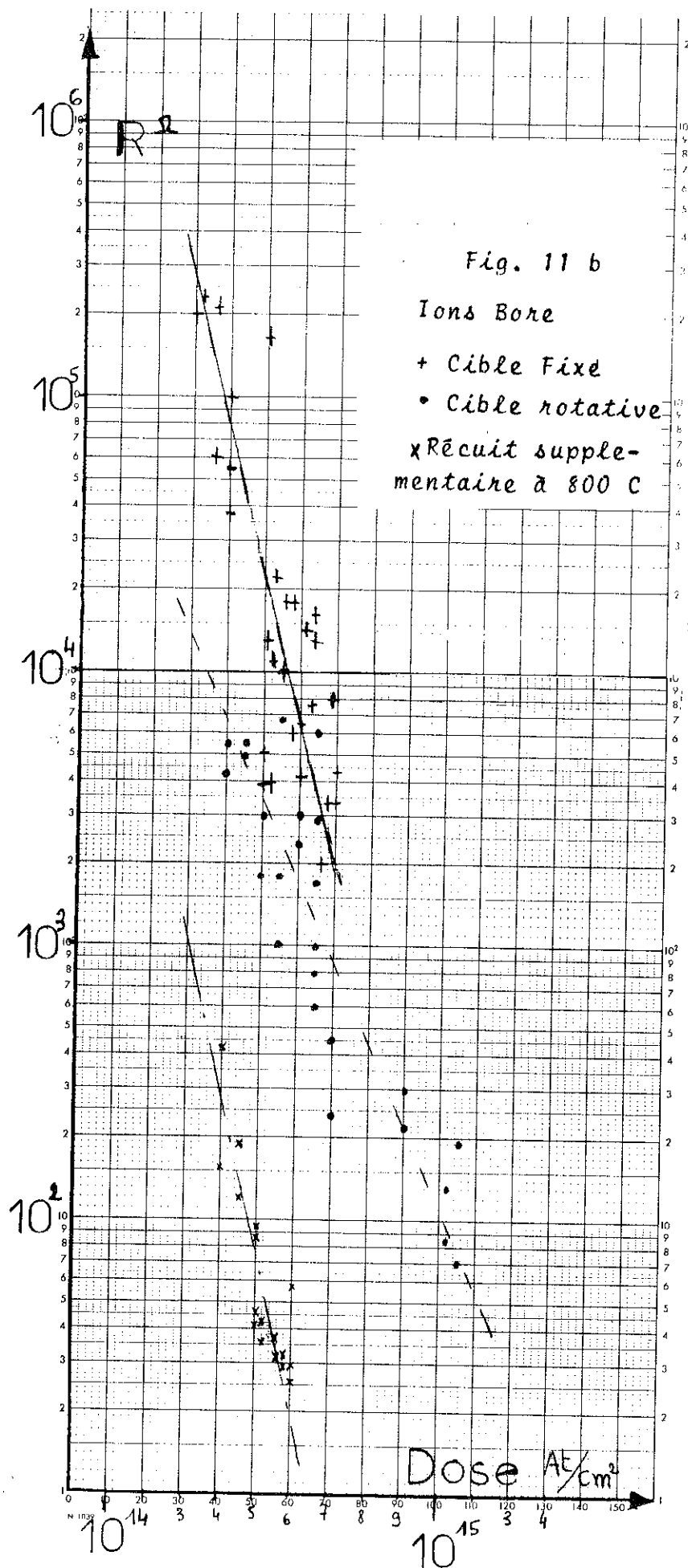
et

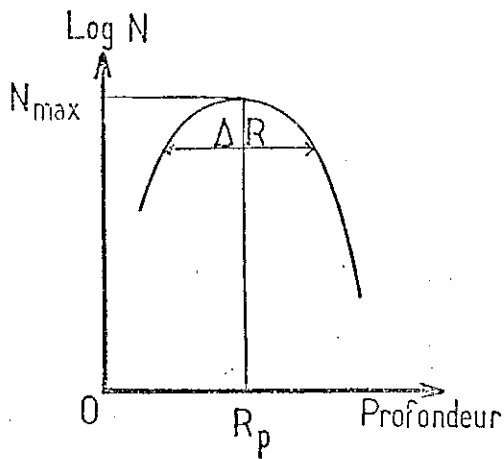
$$\frac{\Delta T}{T} \approx 5 \times 10^{-3} \text{ pour le Carbone.}$$

Pour ce qui est de la réproductibilité à long terme, une résistance que nous utilisons depuis 5 ans sur le bouilleur de l'appareil à dilution n'a montré aucune évolution.

La capacité thermique de ces résistances est très faible, et à 300 mK est inférieure à 10^{-7} J/K d'après les mesures de Lasjaunias, Ravex, Mme Vandorpe et Thoulouze. Cela montre leur utilité en bolométrie à cause des très faibles temps de réponse.







$$N = N_{\max} \cdot \exp - \frac{(x - R_p)^2}{2 \Delta R_p^2}$$

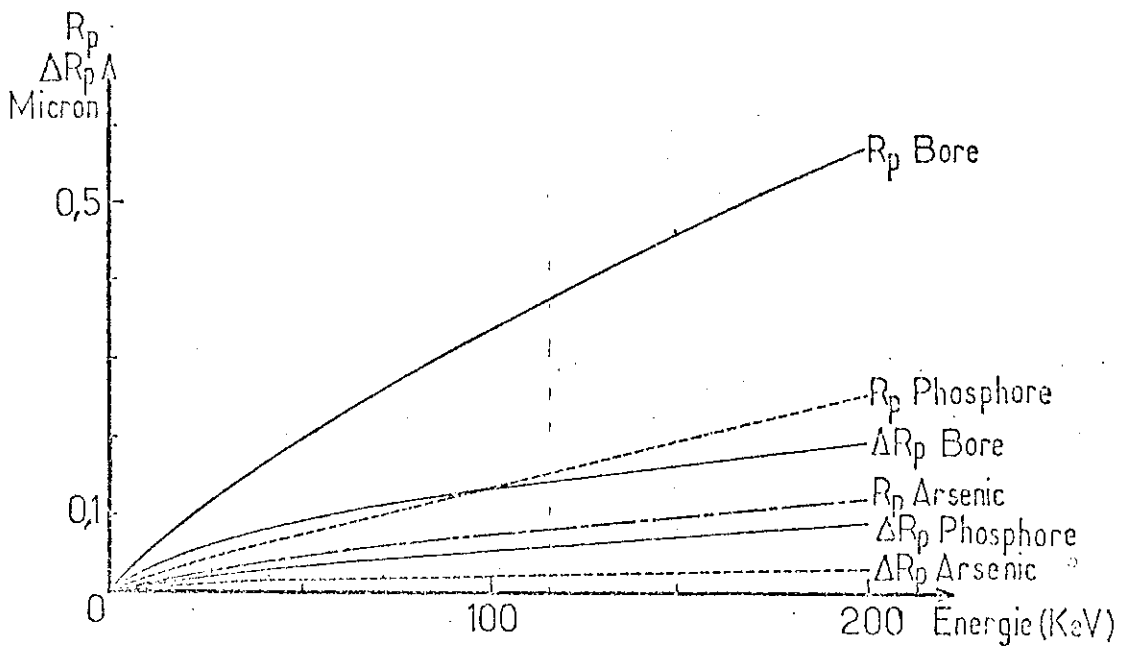
ΔR = Largeur à mi-hauteur

ΔR_p = Ecart quadratique moyen

$$\Delta R = 2,36 \Delta R_p \text{ et } N_{\max} = \frac{0,4 N_a}{\Delta R_p}$$

N_a = Dose d'implantation

Profil de concentrations d'impuretés implantées.



Profondeur de pénétration et écart quadratique moyen obtenus lors d'implantations d'ions Bore, Phosphore et arsenic dans le silicium.

Fig. 12

Le résultat de ces travaux est relaté dans le contrat DGRST N° 74.7.1278 et un résumé des propriétés est présentée dans l'article ci-joint.

Une étude de la conduction électrique à basses températures à partir des résultats expérimentaux obtenues dans le laboratoire, sur différents cryostats à été fait avec J.C. Bourgoïn du groupe de Physique des Solides de l'ENS et est joint également.

**Proceedings of the 14th
International Conference
on Low Temperature Physics**

Otaniemi, Finland, August 14 - 20, 1975

Volume 4

**Techniques and
Special Topics**

Edited by Matti Krusius and Matti Vuorio
Editorial Secretary: Mona Grönstrand



North-Holland Publishing Company — Amsterdam · Oxford
American Elsevier Publishing Company — New York

T.021 ION IMPLANTED SILICON THERMOMETERS FOR VERY LOW TEMPERATURES.

G. Frossati, D. Imbert, L. Peccoud, D. Thoulouze, B. Waksman,
Centre de Recherches sur Les Très Basses Températures - C. N. R. S. -
B.P. 166, Centre de Tri, 38042 Grenoble Cedex, France.

Carbon resistors have been used for a long time as secondary thermometers down to less than 6 mK provided that some precautions such as slicing and assuring good thermal contact are taken^{1,2,3}. Their reproducibility with thermal cycling is usually better than 1 % but may occasionally be worse. Germanium thermometers have a reproducibility better than $5 \cdot 10^{-3}$ with thermal cycling but they are seldom useful below 50 mK either because their resistance becomes too high or because they lose thermal contact.

Many kinds of semiconductors have been studied^{4,5} but up to now germanium thermometers were the most successful. We made a thermometer which has very good reproducibility and which can be placed in good thermal contact with the sample. For that we used silicon single crystals, nearly the same size as a sliced carbon resistor with very large surface electrical contacts to minimize the effect of irreproducibility at this region. The metal-insulator transition of interest for us arises for a very narrow concentration range, near $3 \cdot 10^{18}$ at/cm³, and a very small variation of doping may change considerably the characteristic $R(T)$. Thermal diffusion techniques did not provide enough precision and reproducibility in the doping. Ion implantation made it possible and allowed an adjustment of the sensitivity and of the useful range of the thermometer by controlling independently the beam energy and current. Furthermore the doped layer (about 0.1 μ thick) stays slightly below the crystal surface and is thus relatively protected against surface contaminations⁶.

This thermometer is schematically represented in fig. 1 a ; the resistance is measured between two degenerate zones aluminized on their surface, on which gold wires are soldered by thermocompression. The dimensions are 3 x 4 mm, with 0.3 mm thick. To improve the thermal contact at very low temperature while protecting mechanically the surfaces and contact wires the resistor may be fitted in a gold plated copper support (fig. 1b) uniformly pressed between two half male cones squeezed inside a female cone ; this leaves it almost strain-free in the direction parallel

81

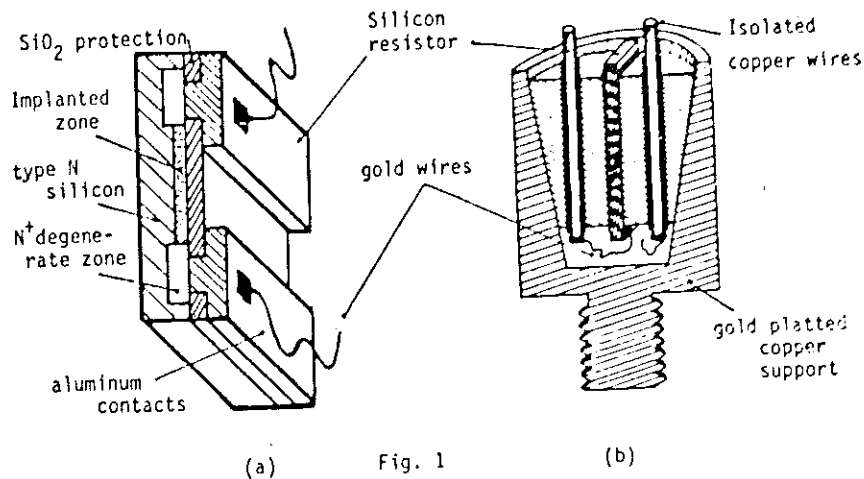


Fig. 1

to its surface. Electric insulation and thermal contact are made through thin kapton foils (12μ) and apiezon grease.

The starting material is bulk N doped silicon ($\sim 2 \text{ ohm.cm}$ at room temperature) containing less than 10^{15} impurities per cm^3 , which is insulating below about 20 K ⁷. Phosphorus ions are implanted with an energy of 130 keV . Then the resistors are annealed at about 600°C during 30 minutes to decrease the number of defects created by implantation.

The resistance is measured with an a.c. four-wire bridge⁸. The maximum measuring power depends on the temperature and the thermal contact. When the thermometer is in contact with superfluid helium at 1.7 K the measuring power is about $2 \cdot 10^{-9} \text{ W}$. At 10 mK , inside the mixing chamber of a dilution refrigerator, the power dissipated should not exceed a few 10^{-15} W .

The characteristics $R(T)$ reported on fig. 2 have been obtained for various nominal implantation levels of $4.00 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$. The reproducibility of this technique is not yet sufficient to obtain a given characteristic, but by sampling the good concentration range in successive operations one may choose among the samples, those presenting the required characteristics. We can clearly see on this figure the transition from metal to insulator. By knowing the resistance at 4.2 K one can choose those which will be useful in a given temperature range.

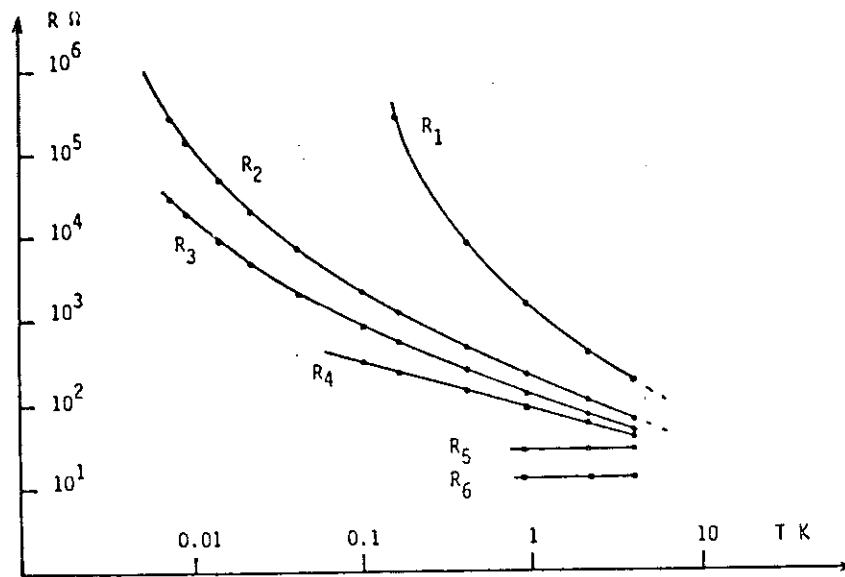


Fig. 2

The sensitivity depends upon the given resistance and the temperature; the mean value of $\frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$ is of about 200 at 10 mK, of 5 at 0.3 K and 0.3 at 4.2 K.

Preliminary tests of the short time reproducibility have been done by repeatedly cycling germanium, carbon, and silicon thermometers between room temperature and around 1.7 K. The temperature of the bath was monitored by a silicon resistor permanently immersed in the bath. The resistance variation for the cycled thermometers was less than $4 \cdot 10^{-4}$ for both silicon and germanium while it was about 0.3 % for the carbon resistor. Resistance R_1 has been used for more than 3 years and its value at 4.2 K showed no drift with time in contrast to what was found in boron diffused silicon⁹.

Even though systematic measurements have not yet been done, the response time at very low temperatures appears to be at least a factor ten

smaller than for a 0.3 mm thick sheet carbon resistor, at temperatures around 30 mK. This is due to the small heat capacity of silicon compared to carbon.

We tried to analyze the temperature variation of these resistances - $\log R$ appears to be a linear function of $T^{-1/4}$ from 4.2 K down to a temperature T_0 depending on the impurity concentration (about 800 mK for R_2 , and 100 mK for R_3) this suggests that the conductivity could be due to a hopping-like process in this temperature range. However we did not find any dependence of the measured resistance with frequency, from 5 Hz to $5 \cdot 10^5$ Hz at 1 K which casts some doubt about this interpretation. Below T_0 $\log R$ tends to vary approximatively as T^{-2} .

In conclusion it seems that we have found a thermometer with reproducibility and sensitivity at least as good as germanium, very easy to produce with integrated circuit techniques and which can be used down to the lowest temperature range of a dilution refrigerator. Its short response time makes them also useful as bolometer.

This work is supported by the D. G. R. S. T.

References:

1. J.R. Clement, R.L. Dolecek and J.K. Logan, *Advances in Cryog. Eng.* 2, 104 (1956)
2. W.C. Black, W.R. Roach and J.C. Wheatley, *Rev. Scient. Instrum.* 35, 587 (1964)
3. J. Sanchez, thèse université de Paris Sud, Orsay (1973)
4. R. Bachmann, H.C. Kirsch and T.H. Geballe, *Rev. Scient. Instrum.*, 41, 547 (1970)
5. M. Firth and A.W. Livingstone, *Cryogenics*, , 480 (1969).
6. Y. Akasaka, K. Horie et al, *J. Appl. Phys.*, 44, 220 (1973)
7. C. Yamanouchi, K. Mizuguchi and W. Sasaki, *J. Phys. Soc. Japan*, 22, 859 (1967)
8. J.L. Bret, J.P. Faure, to be published.
9. T.H. Herder, R.O. Olson and J.S. Blakemore, *Rev. Scient. Instrum.*, 37, 1301 (1966).

CONDUCTION AT LOW TEMPERATURE IN ION-IMPLANTED SILICON

J.C. BOURGOIN, Groupe de Physique des Solides de l'E.N.S., Tour 23, 2, place Jussieu, 75221 PARIS CEDEX 05, France.

G. FROSSATI, A. RAVEX, D. THOULOUZE, M. VANDORPE, B. WAKSMANN, Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., B.P. 166 X, 38042 GRENOBLE Cédex, FRANCE.

ABSTRACT :

The electrical conductivity σ in a $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, 130 KeV phosphorus implanted layer has been studied, after annealing, in the temperature T range 4.2 K - 6 mK. The annealing (at 600°C) is such that all the phosphorus ions become electrically active and are only partially compensated by the remaining defects. The analysis of σ versus T indicates that three different regimes of conductivity are operating, depending upon the temperature range. Between 4.2 K and ~ 100 mK the results find a reasonable interpretation in terms of three dimensional variable range hopping (VRH), which follows Mott's law : $\sigma \propto \exp(T^{-1/4})$. When T decreases, between ~ 100 and ~ 50 mK the hopping range becomes larger than the thickness of the implanted layer and a two dimensional VRH regime (in which $\sigma \propto \exp(T^{-1/3})$) takes place. At low temperature, below ~ 50 mK, σ varies as $\exp(T^{-1/2})$; a tentative explanation of this behaviour is proposed, in terms of correlation effects.

I - INTRODUCTION

In a semiconductor at low temperature the electronic carriers cannot be thermally excited in a band and the conduction occurs through an "hopping" mechanism in which the carriers hop from one impurity site to another empty one. This implies that some of the impurity sites are not occupied, i.e. that the concentration N_D of the doping impurity (supposed to be n type) is compensated by N_A (acceptor) centres. This type of conduction has been studied in diamond^{1,2}, silicon^{3,4}, germanium⁵⁻¹⁴ and in some compounds semiconductors^{1,15-18} - the compensation being obtained through the diffusion of impurities of opposite type or by the introduction of defects by irradiation - and has been found to agree reasonably well with the theory¹⁹.

In most of the studies performed (down to 1.5 K) the conduction has been observed to occur through hops between nearest neighbours (NNH : nearest neighbours hopping). The transition temperature, at which the conduction changes from a NNH regime to a variable range hopping (VRH) regime is very low (~ 1 K) and this VRH regime has only been observed in a very small temperature range^{14,18}, with an exception for diamond^{1,2}. In silicon, to our knowledge, the VRH regime has not been observed.

In this paper we describe the behaviour of the conductivity in n type silicon, in a temperature range (4.2 K to 6×10^{-3} K) which has not been explored. The doping is realized by phosphorus implantation ; the implanted samples being partially annealed, the compensation is made by the remaining defects. This study has been performed in order to investigate the feasibility of semi-conducting thermometers²⁰ to be used at very low temperatures.

II - EXPERIMENTAL DETAILS

Phosphorus ions are implanted into FZ p type, $2 \Omega\text{cm}$, silicon slices with a dose of the order of $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. The implantation is performed through a SiO_2 mask whose geometry is given in figure 1 (the dimensions of this mask are reproduced within $\pm 2 \mu\text{m}$ on the slice). The electrical contacts are taken by gold wires thermally compressed on aluminium ($1 \mu\text{m}$ thick) evaporated on n^+ ($10^{21} \text{ phosphorus cm}^{-3}$) regions obtained by diffusion. The 130 KeV phosphorus ions have an average penetration depth (projected range) $R_p = 1500 \text{ \AA}$. The profile of the implanted ions is approximatively Gaussian (maximum at R_p) with a width (standard deviation) $\Delta R_p = 600 \text{ \AA}$. Assuming the implantation produces an uniform distribution of the phosphorus ions inside a layer of thickness ΔR_p , the resistance $R(\Omega)$ of the sample is related to the conductivity $\sigma(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$ by :

$$R = 3 \times 10^3 \sigma^{-1}$$

The samples are annealed at 600°C for approximatively 20 mn. It has

been shown²¹ that such annealing restaures the carrier concentration but not the mobility. This means that practically all the phosphorus ions are in substitutional position after such annealing ; only a small fraction of the defects created by the implantation is still present (fig. 2). Therefore with such a thermal treatment the phosphorus ions (concentration N_D) are electrically active and partially compensated by the remaining defects (concentration N_A). This compensation $K = N_A/N_D$ is small but cannot be evaluated quantitatively ; the variation of resistance from 600°C to a higher temperature corresponding to a complete annealing indicates (see fig. 2) that $K < 0.1$ when it is assumed that this variation is only due to defect annealing.

The phosphorus profile is not modified by the annealing : the diffusion coefficient of phosphorus at 600°C for 20 mn results in a negligible diffusion length. Assuming that the phosphorus ions are uniformly distributed over the width ΔR_p , the implantation dose used ($4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) results in a donor concentration : $N_D = 6.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

The conductivity of the samples is measured with a Wheatstone bridge (10^{-3} sensitivity) at 85 Hz. It has been verified that, at 25 mK and at low frequency, the conductivity is independent of this frequency. The power dissipated ($\sim 10^{-9} \text{ W}$ at 1.7 K and 10^{-15} W at 10 mK) produces a negligible temperature gradient between the sample and the thermometer.

The small thickness of the silicon slice (0.3 mm) insures a low thermal inertia and a good mechanical strength. Three samples (N° 4, 5 and 9) have been measured in a dilution refrigerator. Samples 4 and 5 have been placed directly inside the mixing chamber, the temperature of which is obtained with a powdered CMN thermometer (height = diameter). Sample 9 has been tied in a Copper holder screwed on the still and compared to another calibrated secondary thermometer. The other samples have been calibrated down to 20 mK against a CMN thermometer in a specific heat measurement apparatus ; they are tied to a copper holder having a large heat capacity to which the primary thermometer (monocrystalline slabs of CMN) is attached. The method of calibration in temperature is described in more details in Ref. 22.

III - EXPERIMENTAL RESULTS

The variation of conductivity versus temperature has been studied in a series of 12 samples, in the temperature range 4.2 K to 6 mK. The results are shown on figures 3 and 4.

IV - DISCUSSION OF THE RESULTS

Below 4.2 K electrons cannot be excited thermally from the

phosphorus level ($E_a = 45$ meV below the conduction band) into the conduction band and the conduction occurs through an hopping mechanism as long as the sample is not degenerated. We do not observe a metallic conduction although the width ω of the phosphorus impurity band, which is of the order of $\omega = e^2/\chi R = 30$ meV, (e electronic charge, χ dielectric constant, R distance between phosphorus impurities: $R = (3 N_D/4\pi)^{-1/3}$), is comparable to the thermal activation energy E_a . The phosphorus concentration and the compensation is most probably such that the conduction is near the limit of the metallic conduction. This is illustrated by the fact that an additional annealing of few minutes renders the conduction metallic and results in a very low conductivity (the conductivity varies exponentially with the concentration of compensating centres¹).

In a conduction through an NNH mechanism the conductivity is characterized by a constant activation energy ϵ_3 :

$$\sigma = \sigma_3 \exp(-\epsilon_3/kT).$$

This activation energy is an average value of the Coulomb energies between neighbouring sites. In case of low compensation its expression is:

$$\epsilon_3 = 1.61 \frac{e^2}{\chi} N_D^{1/3} (1 - 1.35 K^{1/3}) \quad (2)$$

according to MILLER and ABRAHAMS²³ and:

$$\epsilon_3 = 0.99 \frac{e^2}{\chi} N_D^{1/3} (1 - 0.3 K^{1/4}) \quad (3)$$

according to SHKLOVSKII et al.²⁴.

It can be seen on figures 3 and 4 that the conduction observed cannot be defined by a single activation energy (the plots $\ln \sigma$ versus T^{-1} are not linear). The variations of conductivity with temperature cannot be fitted even by adding an intermediary activation energy ϵ_2 , so that

$$\sigma = \sigma_2 \exp(-\epsilon_2/kT) + \sigma_3 \exp(-\epsilon_3/kT) \quad (4)$$

whose existence has been justified in some cases^{9,10,25-29}. The value of ϵ_3 cannot be calculated since K is not known. We only note that the calculation of K, using formula (2) and taking for ϵ_3 values deduced from the slope S of $\ln \sigma$ versus T^{-1} at different temperatures (table 1) provides negative values of K for $T \leq 0.2$ K and values of K larger than 0.5 for $T \geq 0.5$ K; only in a small temperature range (between 0.2 and 0.5 K) could the experimental results correspond to the low compensation of the experimental situation. We can therefore conclude that the experimental results are not in reasonable agreement with a conduction occurring through a NNH mechanism.

In a conduction through a VRH mechanism the variation of conductivity should follow Mott's law:

$$\sigma = \sigma_0 \exp - \left(\frac{T_0}{T} \right)^m \quad (5)$$

The parameter m has a value of 1/4 in a three dimensional regime and 1/3 in a two dimensional regime. These values are valid when the density of states N_F at the Fermi level is constant. But when the density of states varies with the energy E like E^p , then^{30,31}: $m = (p + 1)/(p + 4)$. The quantities T_0 and σ_0 are

-4-

related to N_F and to a length α^{-1} , which characterizes the extension in space of the electron wave function on a phosphorus site, according to³² :

$$T_0^{1/4} = 2.06 (\alpha^3/k N_F)^{1/4} \quad (6)$$

and :

$$\sigma_0 = 3 e^2 \nu (N_F/8\pi\alpha kT)^{1/2} \quad (7)$$

(ν is the phonon frequency) in a three dimensional regime. The density of states N_F can be expressed in terms of the concentrations N_D and N_A ³³. For low compensation ($K \ll 1$) :

$$N_F = 2 \frac{X}{e^2} \frac{N_A}{N_D^{1/3}} \quad (8)$$

For $K \approx 0.5$:

$$N_F = 2 \frac{X}{e^2} N_D^{2/3} \quad (9)$$

and for high compensation ($1 - K \ll 1$) :

$$N_F = 2 \frac{X}{e^2} N_D^{2/3} (1 - K)^{4/3} \quad (10)$$

In the VRH regime the carrier hops from a site to another at a distance R for which the jump probability :

$$P = \nu \exp (-2\alpha R - W/kT) \quad (11)$$

is maximum. In a three dimensional regime :

$$W = 3(4\pi R^3 N_F)^{-1} \quad (12)$$

And the minimization of $2\alpha R + \frac{W}{kT}$ gives⁽³²⁾ :

$$R = (9/8 \pi \alpha N_F kT)^{1/4} \quad (13)$$

and

$$W = 3(4\pi)^{-1} (\frac{8}{9} \pi \alpha kT)^{3/4} N_F^{-1/4} \quad (14)$$

In a two dimensional regime :

$$W = (4\pi R^2 N_F)^{-1} \quad (15)$$

and the minimization of $2\alpha R + W/kT$ gives :

$$R = (4\pi \alpha N_F kT)^{-1/3} \quad (16)$$

and

$$W = (\alpha kT)^{2/3} (4\pi N_F)^{-1/3} \quad (17)$$

In order to determine the magnitude of m we plot (figures 5 and 6) $\ln \ln \frac{\sigma}{\sigma_0}$ versus $\ln T$. Depending upon the sample considered and the temperature range we obtain one, two or three different regimes :

In the first regime the slope is $m = 1/4$, in the second regime $m = 1/3$ and in the third $m = 1/2$.

The temperature ranges in which these regimes operate are given in table 2.

a) First regime ($m = 1/4$).

We shall now consider the first regime and see to what extent it can be fitted quantitatively by a three dimensional VRH conduction mechanism. The experimental values of T_0 and σ_0 can be obtained from the plot $\ln \sigma$ versus $T^{-1/4}$. They are given in table 3 together with α^{-1} and N_F , deduced from T_0 and σ_0 through formulae 6 and 7 (the calculation is performed assuming a phonon frequency $\gamma = 1.3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$).

The scatter observed among the values found for α and N_F can be qualitatively accounted for by the uncertainty in the annealing time. The density of states is of the order of $10^{16} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; with the value of N_D considered (assumed to be uniformly distributed over the depth ΔR_p), i.e. $N_D = 6.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ for a $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ implantation dose, formula 9 tells that the compensation cannot be $K \approx 0.5$; formula 10 provides a value of K which has no physical significance; the value of N_A provided by formula 8 ($K \ll 1$) is of the order of 10^{15} cm^{-3} and therefore $K \approx 10^{-5}$ to 10^{-4} (table 3).

We verified that the activation energy W (slope of the plot $\ln \sigma$ vs $1/T$) varies as $T^{3/4}$, according to formula 14.

b) Second regime ($m = 1/3$).

The value of m in this second regime suggest a conduction through a two dimensional VRH mechanism. Such regime can occur when the temperature is low enough so that the hopping range R becomes of the order of the width of the sample, i.e. :

$$R \approx \Delta R_p \quad (18)$$

The temperature T_c at which this condition becomes fulfilled is therefore given by :

$$(9/8 \pi \alpha N_F k T_c)^{1/4} = \Delta R_p \quad (19)$$

according to formula 13. The value of T_c obtained this way varies from 30 to 300 mK depending upon the sample; it is therefore in reasonable agreement with the experimental temperatures at which the conduction changes from regime 1 to regime 2 (see table 2).

A more quantitative agreement cannot be reached since, first, formula 19 provides only an order of magnitude and, second, the exact thickness of the layer in which the conduction occurs is not known.

c) Third regime ($m = 1/2$).

To our knowledge such regime has not yet been experimentally

observed, except in granular metal films. ABELES et al.^{34,35} have observed that, in the dielectric regime, the temperature dependence of the low field resistivity of such films follows the $m = 1/2$ law. They explained this behaviour by the transport of electrons and holes through tunnelling from one isolated metallic grain to a neighbouring one. Since the impurity distribution in ion implanted material is uniform and since these impurities are not allowed to diffuse during the annealing process the $m = 1/2$ law observed here cannot be the consequence of a similar situation. In case of disordered materials, EFROS and SHKLOVSKII³⁶ have suggested the idea that the effect of electron-electron interaction could lead to a behaviour of the conductivity in which :

$$\sigma = \sigma_o' \exp - (T_o' / T)^{1/2} \quad (20)$$

with

$$T_o' = e^2 \alpha / \chi \quad (21)$$

They argue to obtain such a behaviour that long range Coulomb interaction decreases the density of state at the Fermi level. Although criticized by MOTT³⁷, on the basis of KNOTEK and POLLAK's study³⁸ of correlation effects, they have consolidated later their arguments³⁹ and described this type of conductivity in terms of polarons. Because we do not know other explanation we shall here just test the validity of EFROS and SHKLOVSKII's treatment by comparing the value of the parameter T_o' they propose ($T_o' = 150$ mK for $\alpha^{-1} = 10^{-5}$ cm) with the experimental values we determine from the slope of $\ln \sigma$ versus $T^{-1/2}$. As shown in table 4, there is "only" one, or less, order of magnitude difference between the experimental and calculated values of T_o' , suggesting that their theory could apply. We think that a good indication that it indeed applies is given in figure 7 which shows that the variation of T_o' experimental with α follows reasonably well the law (formula 21) predicted by the theory.

V - CONCLUSION

The analysis of the variation of conductivity σ with the temperature T in ion implanted silicon, in the temperature range 4.2 K - 6 mK, has shown that three different regimes of conductivity take place depending the range of temperature. The experimental results can be reasonably well interpreted in terms of a three dimensional variable range hopping (VRH) mechanism in the high temperature range and in terms of a two dimensional VRH mechanism in the intermediate temperature range. The order of magnitude of the critical temperature at which VRH changes from a three dimensional to a two dimensional mechanism is predicted by the theory. The third regime, in the low temperature range, in which σ varies exponentially with $T^{-1/2}$ has, to our knowledge, not yet been observed. We provide some arguments which suggest that such behaviour could be

explained in terms of correlation effects such as predicted (in case of disordered materials) in the theory developed by EFROS and SHKLOVSKII³⁶.

ACKNOWLEDGMENTS :

The authors are indebted to MM. PICOT, LASJAUNIAS (C.N.R.S., C.R.T.B.T.) for the help in calibrations, and to Mrs PECCOUD, Mr CAILLARD (C.E.N.G., LETI/MEP) for the supply of the samples used in this study.

REFERENCES

- 1 - B. MASSARANI, M. CAILLOT and J.C. BOURGOIN, Phys. Rev. B 15, 2224 (1977).
- 2 - J.C. BOURGOIN and J. WALKER, Industrial Diamond Review (Industrial Diamond Information Bureau, London), Oct. 1976, p. 362.
- 3 - T.A. LONGO, R.K. RAY and K. LARK-HOROVITZ, J. Phys. Chem. Solids 8, 259 (1959).
- 4 - C. YAMANOUCHI, K. MIZUGUCHI and W. SASAKI, Japan J. Phys. Soc., 22, 859 (1967).
- 5 - H. FRITZSCHE, J. Phys. Chem. Solids, 8, 257 (1959).
- 6 - V.A. JOHNSON and K. LARK-HOROVITZ, Phys. Rev. 72, 531 (1947) ;
also Phys. Rev. 71, 374 (1947).
- 7 - I. ESTERMAN, A. FONER and J.A. RANDALL, Phys. Rev. 72, 530 (1947).
- 8 - C.S. HUNG and J.R. GLIESSMAN, Phys. Rev. 79, 726 (1970).
- 9 - H. FRITZSCHE and M. CUEVAS, Phys. Rev. 119, 1238 (1966).
- 10 - H. FRITZSCHE and K. LARK-HOROVITZ, Phys. Rev. 113, 999 (1959).
- 11 - E.A. DAVIES and W.D. COMPTON, Phys. Rev. 140, A 2183 (1965).
- 12 - C.S. HUNG and J.R. GLIESSMAN, Phys. Rev. 96, 1226 (195).
- 13 - H. FRITZSCHE, Phys. Rev. 99, 406 (19).
- 14 - F.R. ALLEN and C.J. ADKINS, Phil. Mag. 26, 1027 (1972).
- 15 - D.A. WOODBURY and J.S. BLAKEMORE, Phys. Rev. B 8, 3803 (1973).
- 16 - N.J. BERG and A.G. LIEBERMAN, J. Appl. Phys., 46, 3475 (1975).
- 17 - R. COATES and E.W.J. MITCHELL, J. Phys. C : Solid State Phys. 5, L 113 (1972).
- 18 - O.V. EMELIANENKO, D.N. NASLEDOO, E.I. NIKULIN and I.M. TIMCHENKO, Sov. Phys. Semiconductors 6, 192 (1972).
- 19 - See for instance : N.F. MOTT and W.D. TWOSE, Adv. Phys. 10, 107 (1961) or
B.I. SHKLOVSKII, Sov. Phys. Semiconductors 6, 1053 (1973).
- 20 - Unpublished : D.G.R.S.T. Report n° 74-7-1278 (Dec. 1975).
- 21 - P. GAILLARD, Private Communication.
- 22 - J.C. LASJAUNIAS, B. PICOT, A. RAVEX, D. THOULOZZE and M. VANDORPE, Cryogenics 17, 111 (1977).
- 23 - A. MILLER and E. ABRAHAMS, Phys. Rev. 120, 745 (1960).
- 24 - B.I. SHKLOVSKII, A.L. EFROS and Y.I. YANAEV, J.E.T.P. Letters, 14, 233 (1971);
also Phys. Stat. Sol. 50, 45 (1972).
- 25 - N.F. MOTT and W.D. TWOSE in ref. 20.
- 26 - J. MYCIELSKI, Phys. Rev. 122, 99 (1961).
- 27 - C. YAMANOUCHI, J. Phys. Soc. Japan 18, 1775 (1963).
- 28 - H. NISHIMURA, Phys. Rev. A 138, 815 (1965).
- 29 - F.H. POLLAK, Phys. Rev. A 138, 18 (1965).
- 30 - M. POLLAK, J. Non-Cryst. Solids, 11, 1 (1972).
- 31 - E.M. HAMILTON, Phil. Mag. 26, 1043 (1972).

- 32 - Demonstration of these relations, and of the others which will be used in this section can be found in : N.F. MOTT and E.A. DAVIES, Electronic Processes in non-crystalline materials (Clarendon Press, Oxford 1971), chap. 6.
- 33 - B.I. SHKLOVSKII, Sov. Phys. Semiconductors 6, 1053 (1973).
- 34 - B. ABELES, P. SHENG, M.D. COUTTS and Y. ARIE, Adv. Phys. 24, 407 (1975).
- 35 - P. SHENG, B. ABELES and Y. ARIE, Phys. Rev. Letters 31, 44 (1973).
- 36 - A.L. EFROS and B.I. SHKLOVSKII, J. Phys. C : Solid State Phys. 8, L 49 (1975).
- 37 - N.F. MOTT, J. Phys. C : Solid State Phys. 8, L 239 (1975).
- 38 - M.L. KNOTEK and M. POLLAK, Phys. Rev. B 9, 664 (1974).
- 39 - A.L. EFROS, J. Phys. C : Solid State Phys. 9, 2021 (1976).

FIGURE CAPTIONS

- Fig. 1 : Geometry of the implanted layer.
- Fig. 2 : Isochronal annealing monitored by the four probes resistivity method, in a silicon layer. implanted with $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ phosphorus ions at 80 KeV.
- Fig. 3 : Variation of the conductivity versus T^{-1} .
- Fig. 4 : Variation of the conductivity versus T^{-1} .
- Fig. 5 : Variation of $\ln(\ln \sigma_0/\sigma)$ versus $\ln T$.
- Fig. 6 : Variation of $\ln(\ln \sigma_0/\sigma)$ versus $\ln T$.
- Fig. 7 : Variation of T_0' experimental with α .

T A B L E 1

SAMPLE	0.02 K	0.2 K	0.5 K	2 K
1	6.9×10^{-3}	2.2×10^{-2}	3.4×10^{-2}	9.9×10^{-2}
2	5.9×10^{-3}	1.6×10^{-2}	2.8×10^{-2}	7.9×10^{-2}
3	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-2}	1.8×10^{-2}	7.9×10^{-2}
4	3.0×10^{-3}	1.3×10^{-2}	2.6×10^{-2}	6.5×10^{-2}
5	1.8×10^{-3}	1.2×10^{-2}	2.6×10^{-2}	7×10^{-2}
6	7.9×10^{-4}	1.3×10^{-2}	2.4×10^{-2}	7.9×10^{-2}
7	-	1.2×10^{-2}	2.0×10^{-2}	5.9×10^{-2}
8	-	4.0×10^{-2}	5.9×10^{-2}	1.4×10^{-2}
9	5.9×10^{-3}	1.8×10^{-2}	3.4×10^{-2}	8.3×10^{-2}
10	3.6×10^{-3}	1.4×10^{-2}	2.4×10^{-2}	5.9×10^{-2}
11	3.0×10^{-3}	3.4×10^{-3}	2.4×10^{-2}	-
12	3.0×10^{-3}	9.9×10^{-3}	1.6×10^{-2}	5.3×10^{-2}

Slope S(eV) of $\ln \sigma$ versus $1/T$ at different temperatures.

T A B L E 2

SAMPLE	$m = \frac{1}{4}$	$m = \frac{1}{3}$	$m = \frac{1}{2}$
1	> 250	250 - 130	130 - 15
2	> 180	180 - 70	70 - 15
3	> 165	165 - 65	65 - 20
4	> 220	140 - 165	70 - 30
5	> 50	80 - 20	-
6	> 45	-	-
7	> 70	-	-
8	> 450	450 - 140	140 - 20
9	> 180	180 - 100	60 - 20
10	> 80	-	-
11	> 80	-	-
12	> 180	140 - 20	-

Temperature range (mK) in which the different regimes, defined by
m values, operate.

T A B L E 3

SAMPLE	Dose (cm ⁻²)	T _o (K)	σ_o^{-1} (cm ⁻¹)	α^{-1} (cm)	N _F ⁻¹ (eV ⁻¹ cm ⁻¹)	N _D ⁻³ (cm ⁻³)	N _A ⁻³ (cm ⁻³)	K
1	4.0 x 10 ¹⁴	48	190	4.4 x 10 ⁻⁵	4.4 x 10 ¹⁶	6.7 x 10 ¹⁹	3.0 x 10 ¹⁵	5.0 x 10 ⁻⁵
2	4.0 x 10 ¹⁴	26	190	6.0 x 10 ⁻⁵	3.2 x 10 ¹⁶	6.7 x 10 ¹⁹	2.1 x 10 ¹⁵	3.0 x 10 ⁻⁹
3	4.0 x 10 ¹⁴	17	150	9.3 x 10 ⁻⁵	1.3 x 10 ¹⁶	6.7 x 10 ¹⁹	8.7 x 10 ¹⁴	1.3 x 10 ⁻⁵
4	4.0 x 10 ¹⁴	15	40	3.5 x 10 ⁻⁴	3.0 x 10 ¹⁴	6.7 x 10 ¹⁹	2.0 x 10 ¹³	3.0 x 10 ⁻⁷
5	4.0 x 10 ¹⁴	15	40	3.5 x 10 ⁻⁴	3.0 x 10 ¹⁴	6.7 x 10 ¹⁹	2.0 x 10 ¹³	3.0 x 10 ⁻⁷
6	3.9 x 10 ¹⁴	21	150	1.4 x 10 ⁻⁵	1.5 x 10 ¹⁶	6.5 x 10 ¹⁹	9.7 x 10 ¹⁴	1.5 x 10 ⁻⁵
7	3.9 x 10 ¹⁴	14	150	1.0 x 10 ⁻⁴	1.2 x 10 ¹⁶	6.5 x 10 ¹⁹	7.7 x 10 ¹⁴	1.2 x 10 ⁻⁵
8	4.0 x 10 ¹⁴	170	300	1.5 x 10 ⁻⁵	3.4 x 10 ¹⁷	6.7 x 10 ¹⁹	2.3 x 10 ¹⁶	3.4 x 10 ⁻⁵
9	4.0 x 10 ¹⁴	31	170	6.2 x 10 ⁻⁵	2.5 x 10 ¹⁶	6.7 x 10 ¹⁹	1.7 x 10 ¹⁵	2.6 x 10 ⁻⁶
10	3.9 x 10 ¹⁴	14.5	150	1.4 x 10 ⁻⁴	1.2 x 10 ¹⁶	6.5 x 10 ¹⁹	7.7 x 10 ¹⁴	1.2 x 10 ⁻⁵
11	3.9 x 10 ¹⁴	12.5	120	1.4 x 10 ⁻⁴	5.9 x 10 ¹⁵	6.5 x 10 ¹⁹	3.8 x 10 ¹⁴	5.8 x 10 ⁻⁶
12	2.8 x 10 ¹⁴	4.2	70	4.2 x 10 ⁻⁴	5.8 x 10 ¹⁴	4.7 x 10 ¹⁹	3.5 x 10 ¹³	7.5 x 10 ⁻⁷

T A B L E 4

SAMPLE	α^{-1} (cm)	T_o' (mK) expérimental	T_o' (mK) calculé
1	4.4×10^{-5}	340	34
2	6.0×10^{-5}	190	25
3	9.3×10^{-5}	120	16
4	3.5×10^{-4}	90	13
8	1.5×10^{-5}	750	100
9	6.2×10^{-5}	190	24

FIG-1

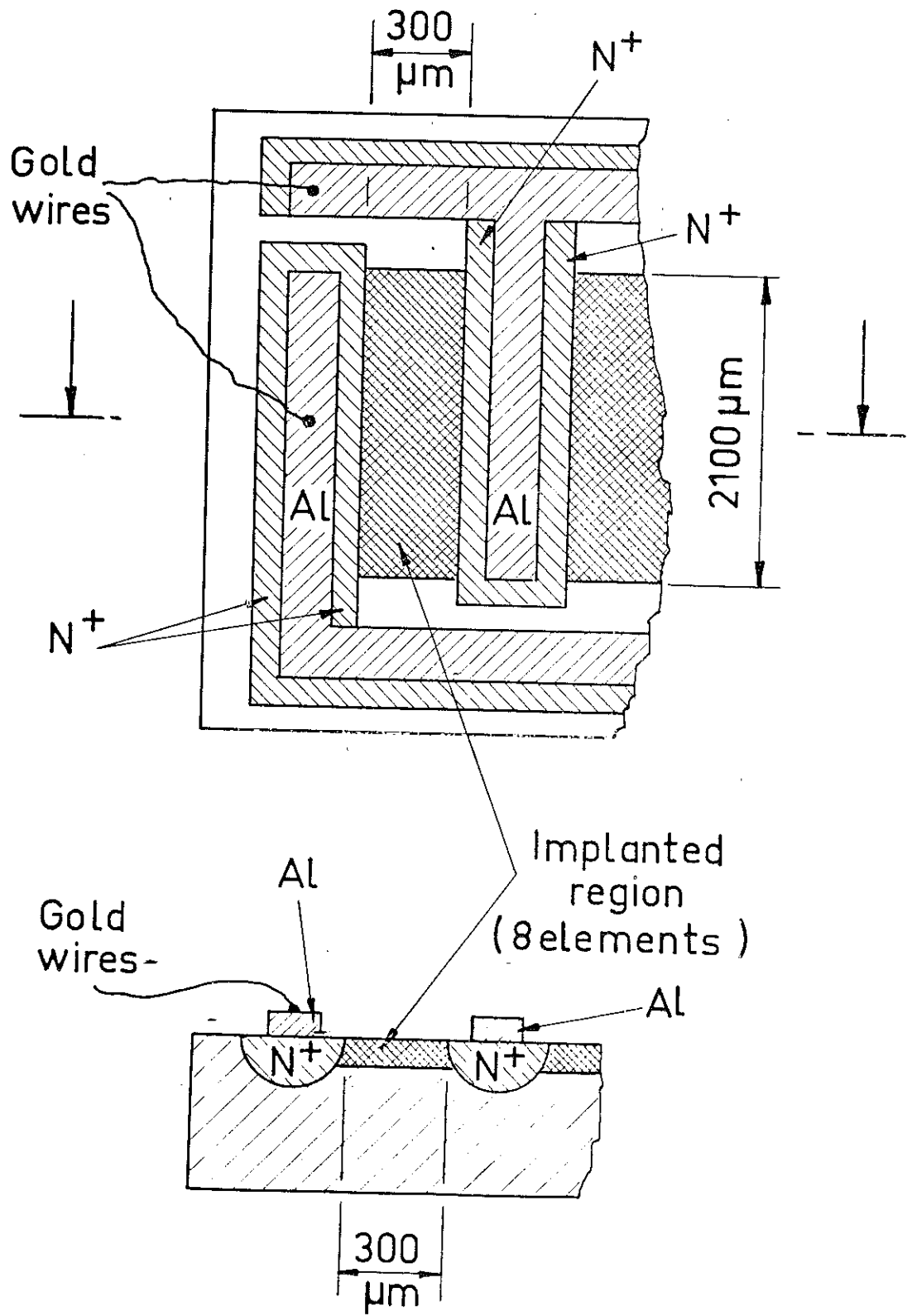


Fig. 2

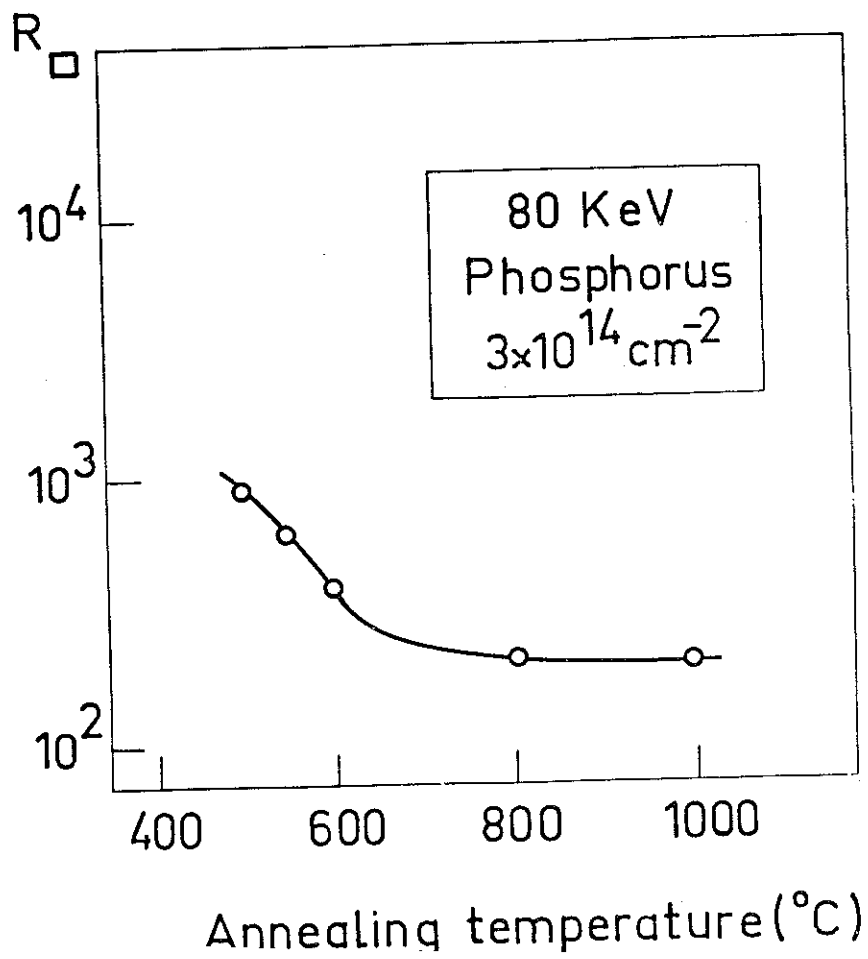


FIG 3

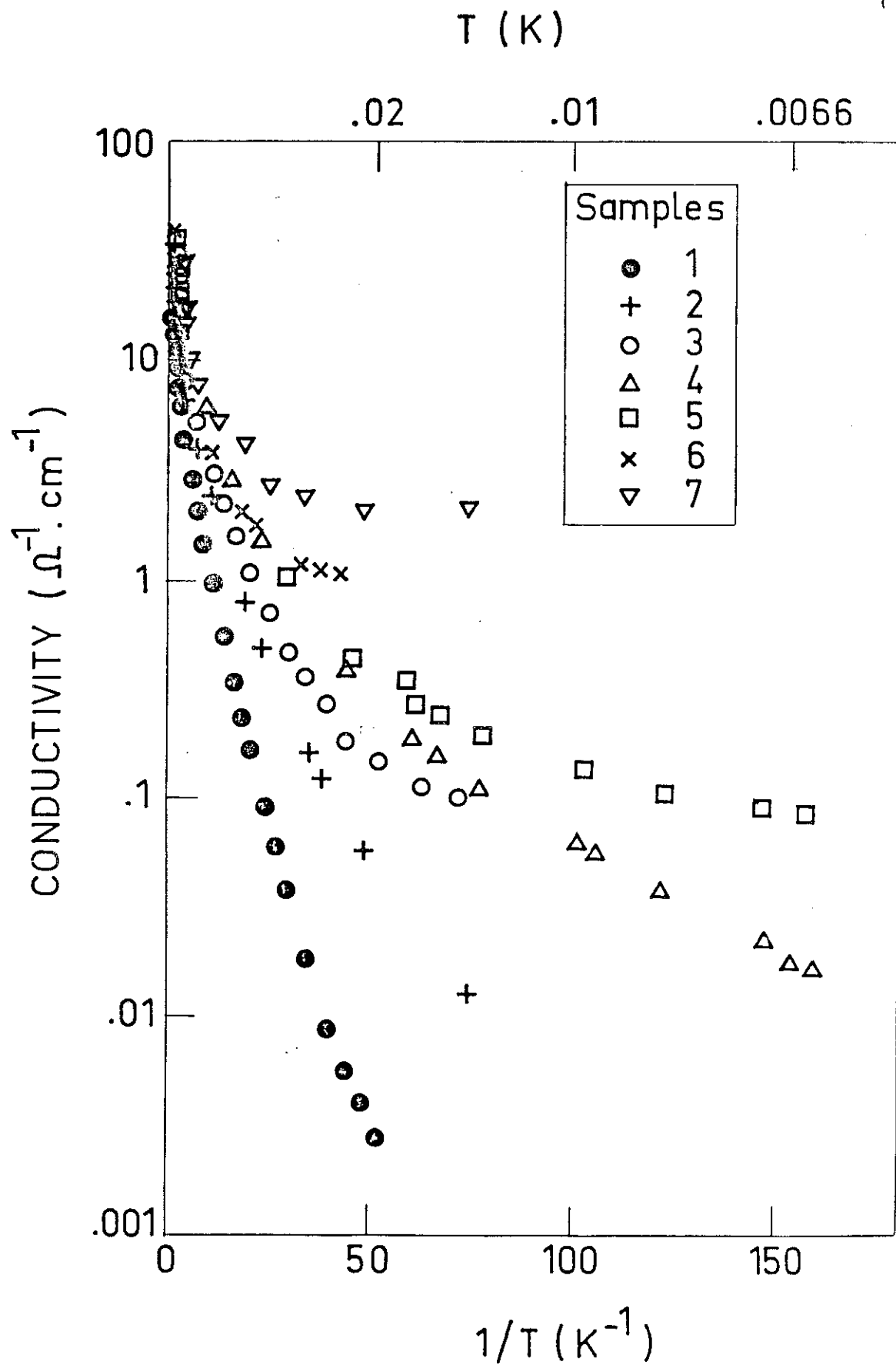


FIG 4

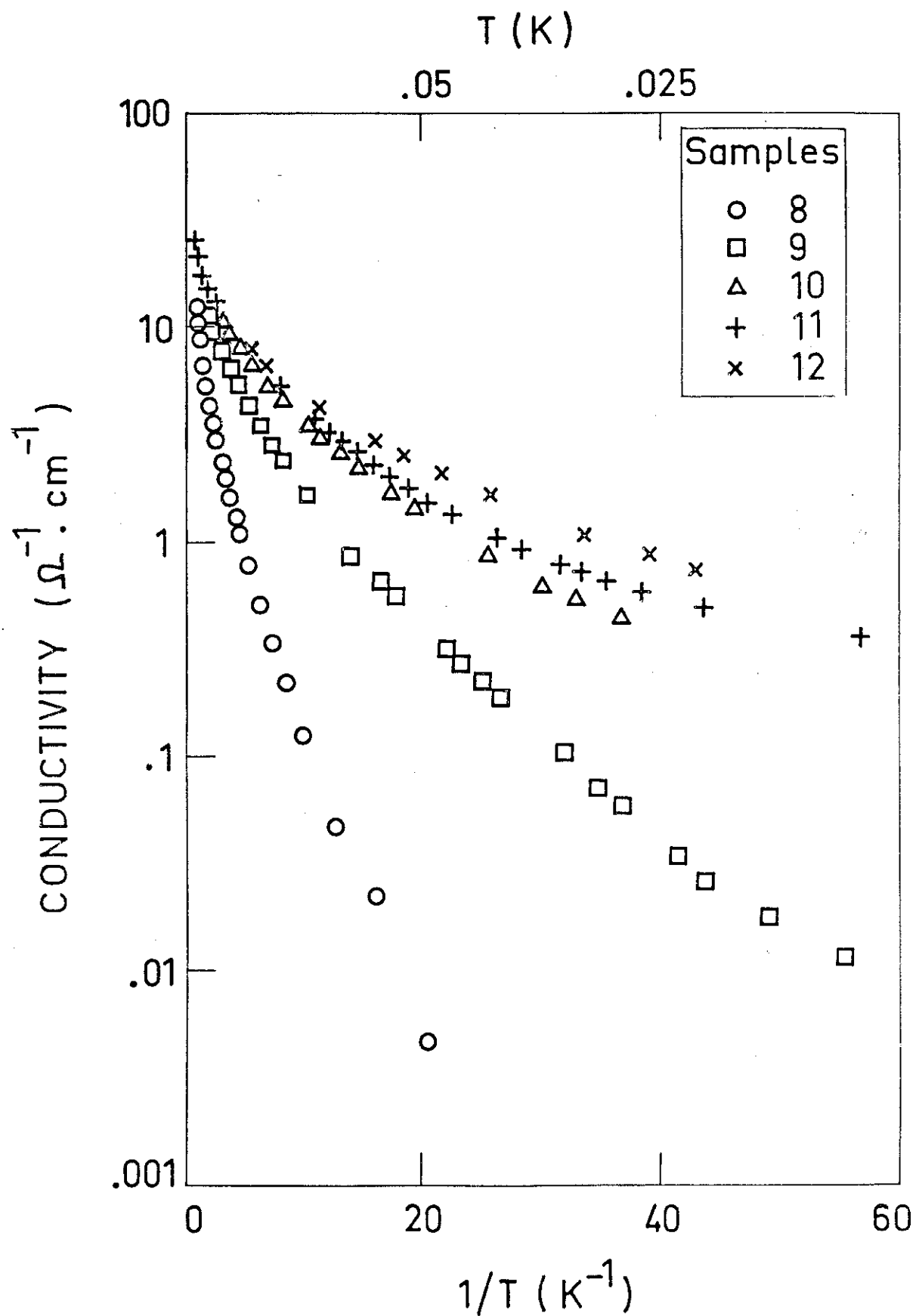
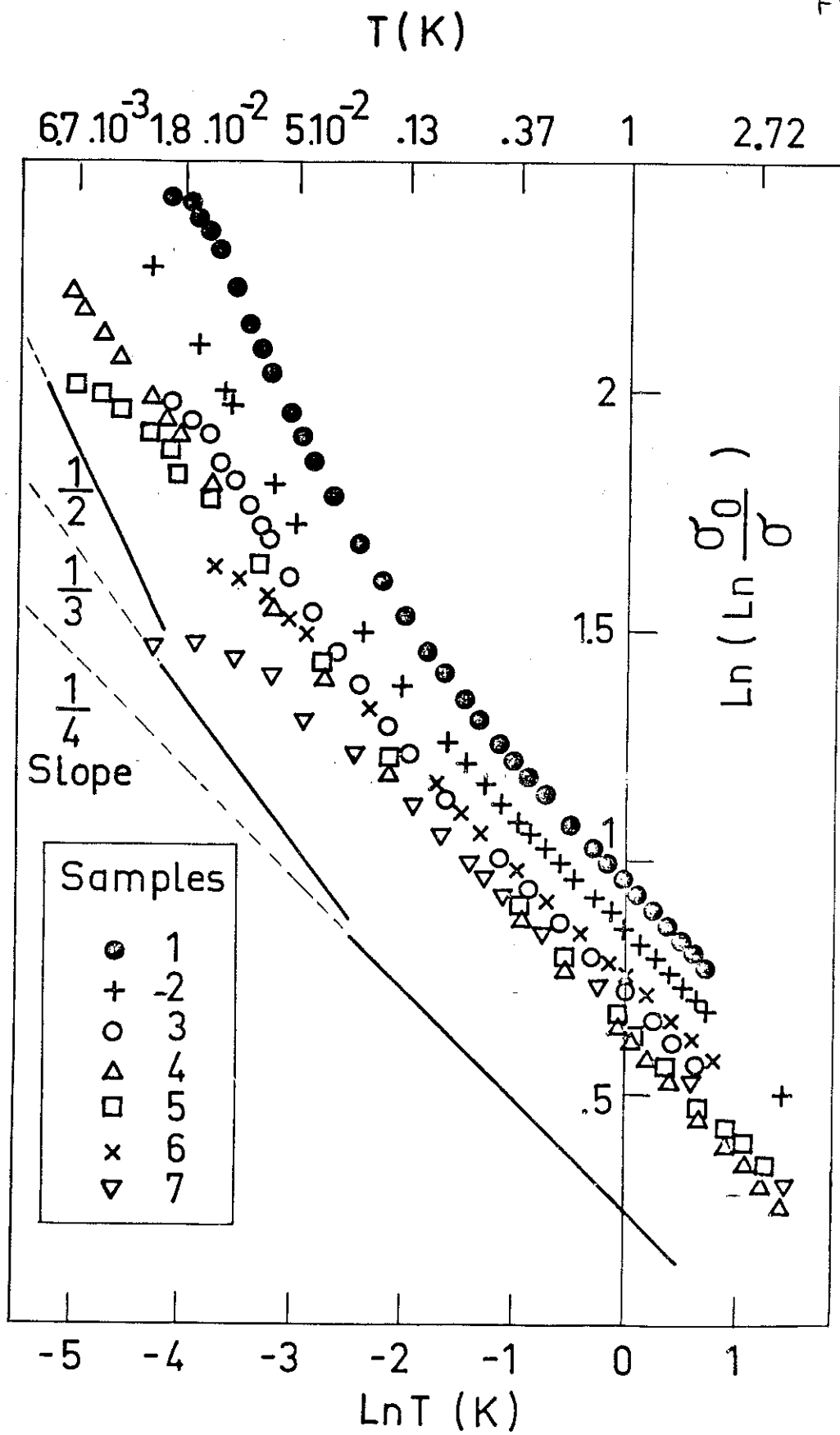
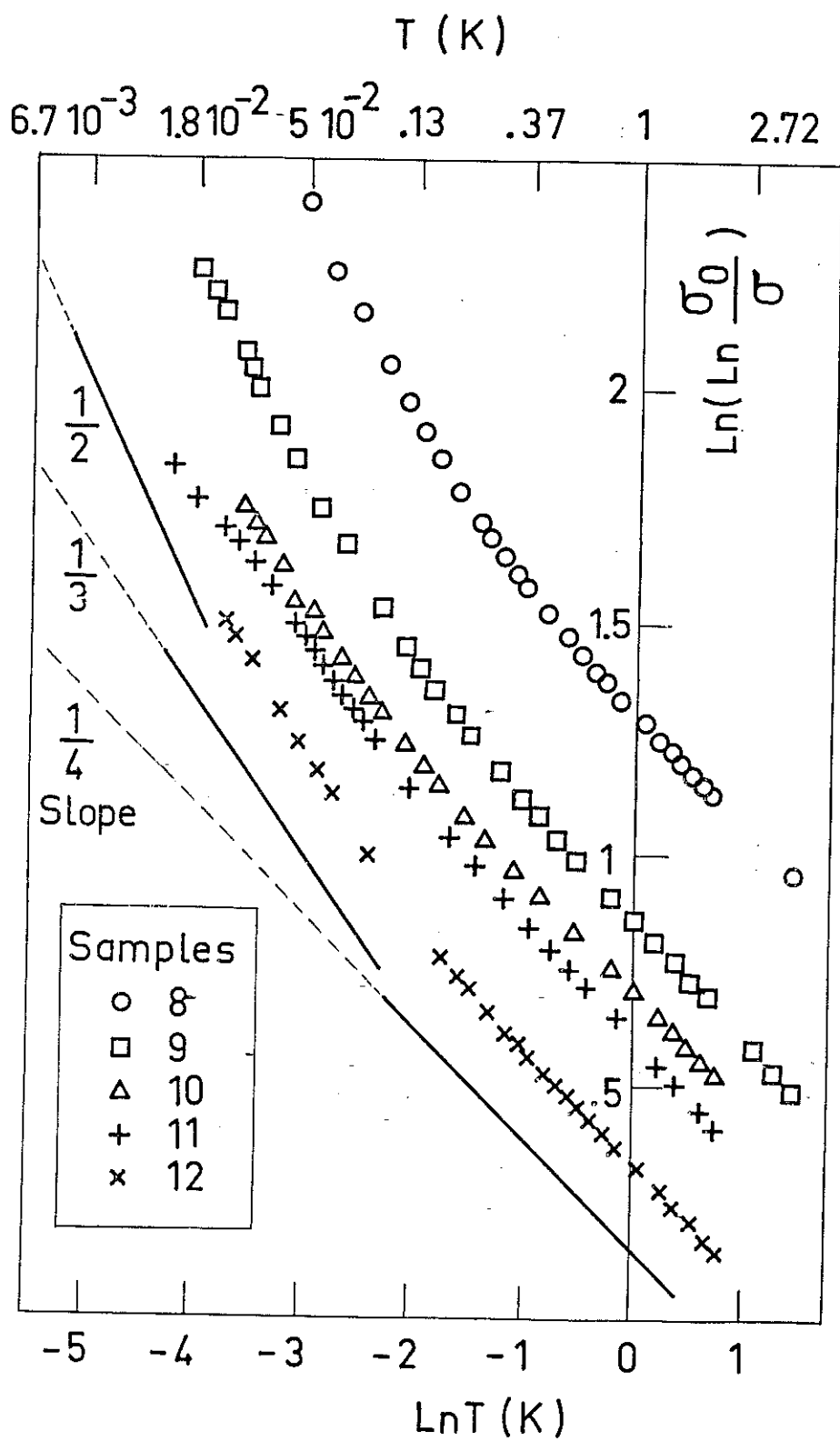
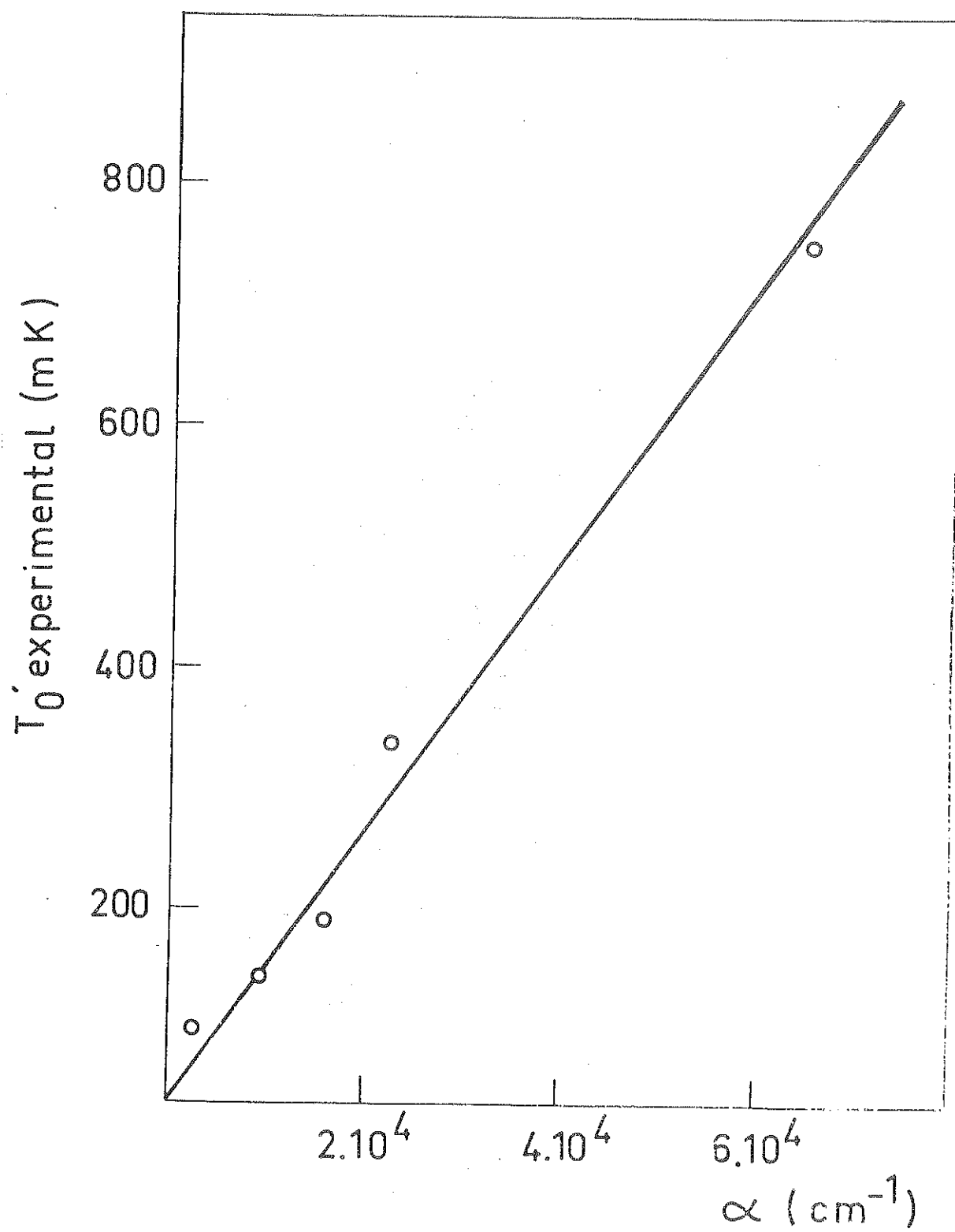


FIG 5







d- Thermometrie par RMN du platine

Nous avons vu dans la section sur la désaimantation nucléaire, que la susceptibilité des spins nucléaires suit une loi de Curie jusqu'à moins du μK , où les interactions dipolaires se font sentir.

C'est, donc, un thermomètre primaire convenable, et, en fait, le seul qu'on connaisse capable de mesurer des températures inférieures à 1 mK. A cause du rapport $\frac{\beta}{\mu_n} \approx 1834$ la susceptibilité nucléaire sera plus faible dans le carré du rapport,

$$\chi_n = \frac{C_n}{T - \theta_{W_n}} \quad \text{où } \theta_{W_n} \approx 10^{-6} \text{ K.}$$

Toutefois, des techniques très sensibles comme le SQUID et la Résonance permettent de la mesurer correctement à partir de $T \approx 100 \text{ mK}$ (voire 1 K) et en dessous. Pour des températures plus élevées d'autres méthodes plus sensibles sont à préférer.

Pour la thermométrie, tout comme pour la désaimantation, il est préférable d'utiliser des métaux plutôt que des isolants à cause du plus court temps de relaxation. Rappelons que la loi de Korringa $\tau_1 T_e = K$ est valable, en principe, et le temps de relaxation court est dû aux électrons de conduction; l'interaction entre leurs moments magnétiques et les moments nucléaires (interaction hyperfine) est responsable de la relaxation rapide. Les électrons de conduction près de la surface de Fermi étant en nombre proportionnel à T_e , le temps de relaxation sera proportionnel à $\frac{1}{T_e}$.

La loi de Korringa serait, donc, aussi, un thermomètre primaire.

L'aimantation nucléaire peut donc être mesurée avec un SQUID, comme pour celle électronique, ou par résonance, soit pulsée soit continue.

Les mesures avec SQUID voient toute la variation d'aimantation de l'échantillon, donc principalement celle électronique provenant des impuretés.

Il faut que le métal soit extrêmement pur et que le champ de mesure soit suffisamment élevé pour saturer les impuretés électroniques si on veut voir la variation thermique du signal nucléaire seulement.

Les méthodes de thermométrie par susceptibilité nucléaire ont été décrites par Symko (1972)(ref.21) qui donne aussi une sélection de métaux utiles en thermométrie.

L'article de Walstedt, Hahn, Froidevaux et Geissler de 1965 (ref.22) décrit les principes de la résonance pulsée faite par eux sur ^{23}Na . Il y a d'autres articles sur l'utilisation du Cuivre et du Platine par Osgood et Goodkind (ref.23); Avenel, Piéjus et Varoquaux (ref.24); Hensel et Smith (ref.25) et Aalto, Berglund, Collan, Enholm, Gylling, Krusius et Pickett (ref.25').

Le principe de la détection par résonance est le suivant: On fait basculer l'aimantation d'un angle θ par rapport à l'axe du champ appliqué $\vec{B}_0$ le long duquel $\vec{M}$ était aligné. $\vec{M}$ va alors précesser autour de $\vec{B}_0$ à la fréquence de Larmor $\omega_0 = \gamma B_0$, γ étant le rapport gyromagnétique. Le champ nécessaire pour incliner l'aimantation, $\vec{B}_1$ est appli-

qué sous forme d'une impulsion de RF à angle droit par rapport à $\vec{B}_0$. Quand $\vec{B}_1 = 0$ l'aimantation se mettra à précesser autour de $\vec{B}_0$.

Le mouvement de $\vec{M}$ est décrit par les équations qui tiennent compte des temps de relaxation spin-spin est spin réseau τ_1 et τ_2 .

Après l'impulsion, l'aimantation, qui précesse induit un signal sur la bobine réceptrice (qui peut être aussi émettrice pour le champ $\vec{B}_2$) qui sera proportionnel à $\frac{d\phi}{dt}$ donc à $M\omega_0 \sin \theta$. Ce signal va décroître au fur et à mesure que les spins reviennent à l'équilibre thermique. Le temps de décroissance dépend de la relaxation spin-spin τ_2 et de l'homogénéité de B_0 .

L'avantage de la méthode pulsée est que on mesure l'aimantation avant l'impulsion et on est moins sensible aux effets de chauffage. La principale source de chaleur est le réchauffement par courants de Foucault donnée par

$$\dot{Q} = \frac{r^2 V \dot{B}^2}{8R}$$

où R est la résistivité de l'échantillon, V le volume et r le rayon de particules métalliques. La condition idéale est d'avoir des grains plus petits que la profondeur de pénétration de la RF utilisée.

Le temps de relaxation τ_1 est mesuré en envoyant une impulsion capable de basculer l'aimantation à $\frac{\pi}{2}$ de B_0 et en mesurant le retour à l'équilibre avec une série de 8 impulsions

Nous avons utilisé en pulsé un spectromètre commercial I.T. (ref. 26) pour mesurer la susceptibilité d'un

échantillon de Pt et le temps de relaxation à 250 KHz.

Le résultat d'une comparaison avec le CMN, des températures obtenues par χ et par $\tau_1 T \approx \kappa$ sont montrés sur la fig. 1. On voit l'excellent accord des susceptibilités qui ont bien une pente en $\frac{1}{T_a}$, toutefois, $\tau_1 T$ n'est pas constant, l'écart étant de 15-20% aux plus basses températures.

Des mesures ont aussi été faites avec un spectromètre continu (Q-mètre) conçu par Gil Clark lors de sa dernière visite au laboratoire et dont le schéma est donné sur la fig. 2.

On mesure le changement de Q d'un circuit résonnant, lorsque en balayant le champ on passe par la résonance des noyaux. La puissance absorbée, $\dot{Q}$ est proportionnelle à la partie imaginaire χ'' , de la susceptibilité de radio fréquence

$$\dot{Q} = \frac{1}{2} B^2 \chi'' \frac{\omega}{\mu_0}$$

Ce Q-mètre est constitué de deux chaînes identiques, une de signal et l'autre de référence. Celle-ci sert à compenser les dérives d'électronique et les changements du niveau RF. Un système permettant de faire un changement de niveau RF bien connu (0.5% et 2.5%) permet l'étalonnage des hauteurs des raies. On les mesure en pour-cent du niveau maximum, étalonné chaque fois, et on les multiplie par la $\frac{1}{2}$ hauteur. Nous avons aussi mesuré les surfaces, proportionnelles à χ_0 .

Ce spectromètre peut détecter des niveaux très faibles d'une vingtaine de μV et peut être utilisé de 5 KHz à 60 MHz.

Un excellent Q-mètre peut être fait avec un am-

pli Lock-in (PAR 124 A) qui sert de générateur jusqu'à 200 KHz et aussi de détecteur. A 2.5 mK et 205 KHz la tension maximale, que nous avons pu utiliser sur la bobine, était de 500 μ V. Au delà la courbe commençait à saturer, probablement par chauffage dû à la RF..

Sur la fig. 3, nous avons montré les temps de relaxation τ_1 du platine obtenus avec le spectomètre IT, à 250 KHz, en fonction de la température obtenue avec la susceptibilité χ_n pulsée, du même spectomètre. La constante d'étalonnage A de $\chi_n = \frac{A}{T}$ a été obtenue en comparant χ_n avec χ_{CMN} , dont la calibration a été faite avec la pression de vapeur ^4He .

La fig. 4 montre une comparaison des hauteurs multipliées par les largeurs de raie. Les hauteurs sont mesurées en % de la porteuse, et les largeurs en Gauss ou en mV.

Sur la fig. 5, enfin, nous avons montré une courbe de résonance typique avec le Q-mètre PAR, à 205 KHz, et $T = 5.64$ mK.

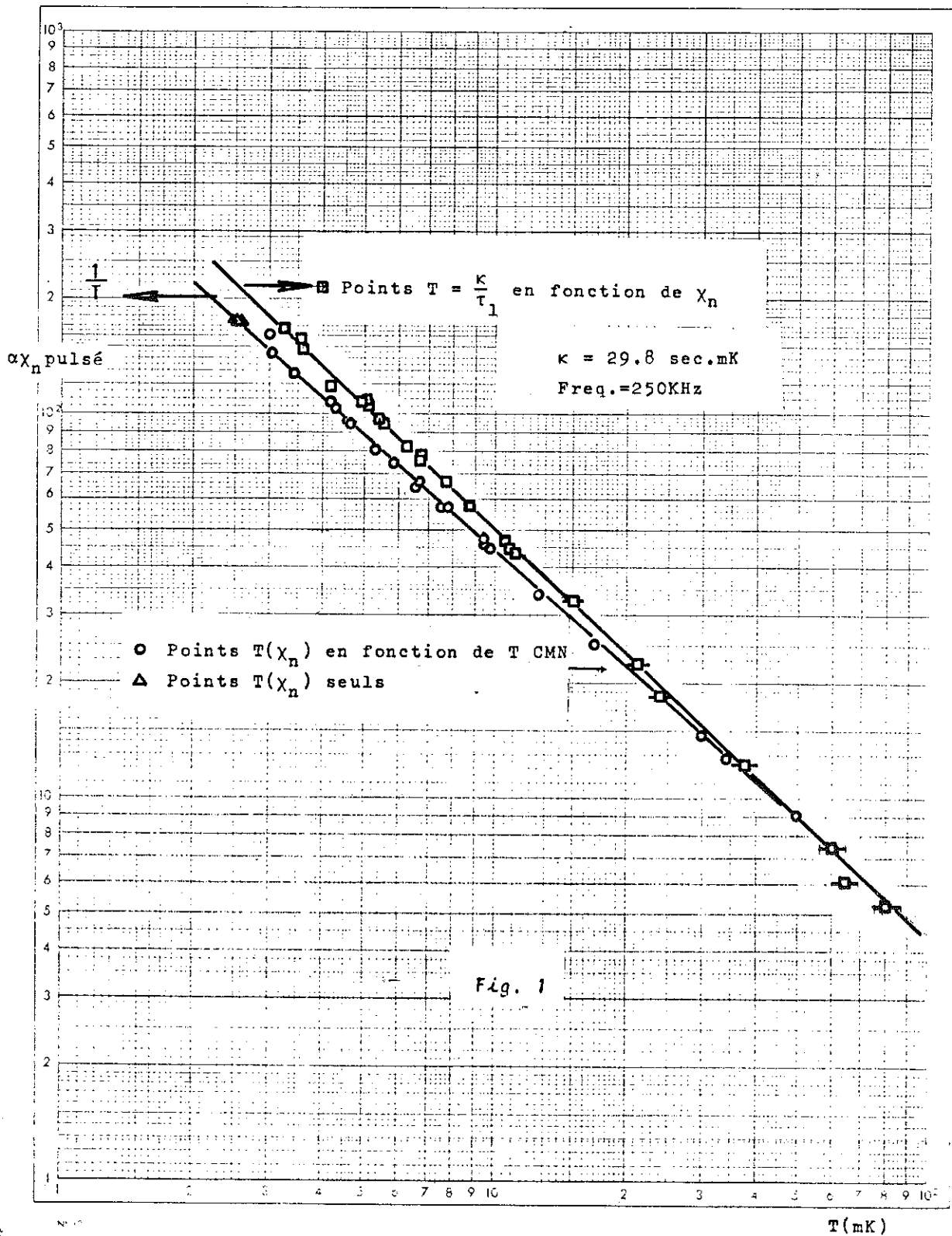
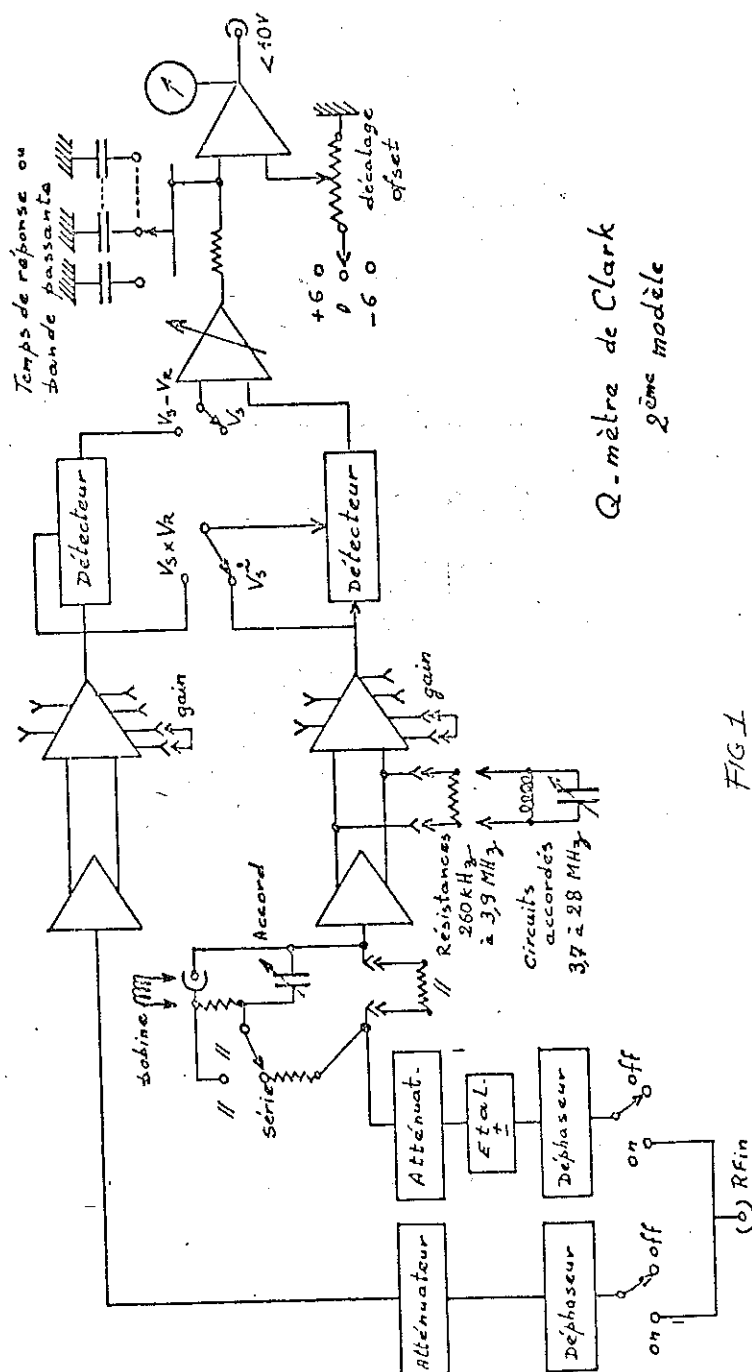


Fig. 1



Q-mètre de Clark
2^{ème} modèle

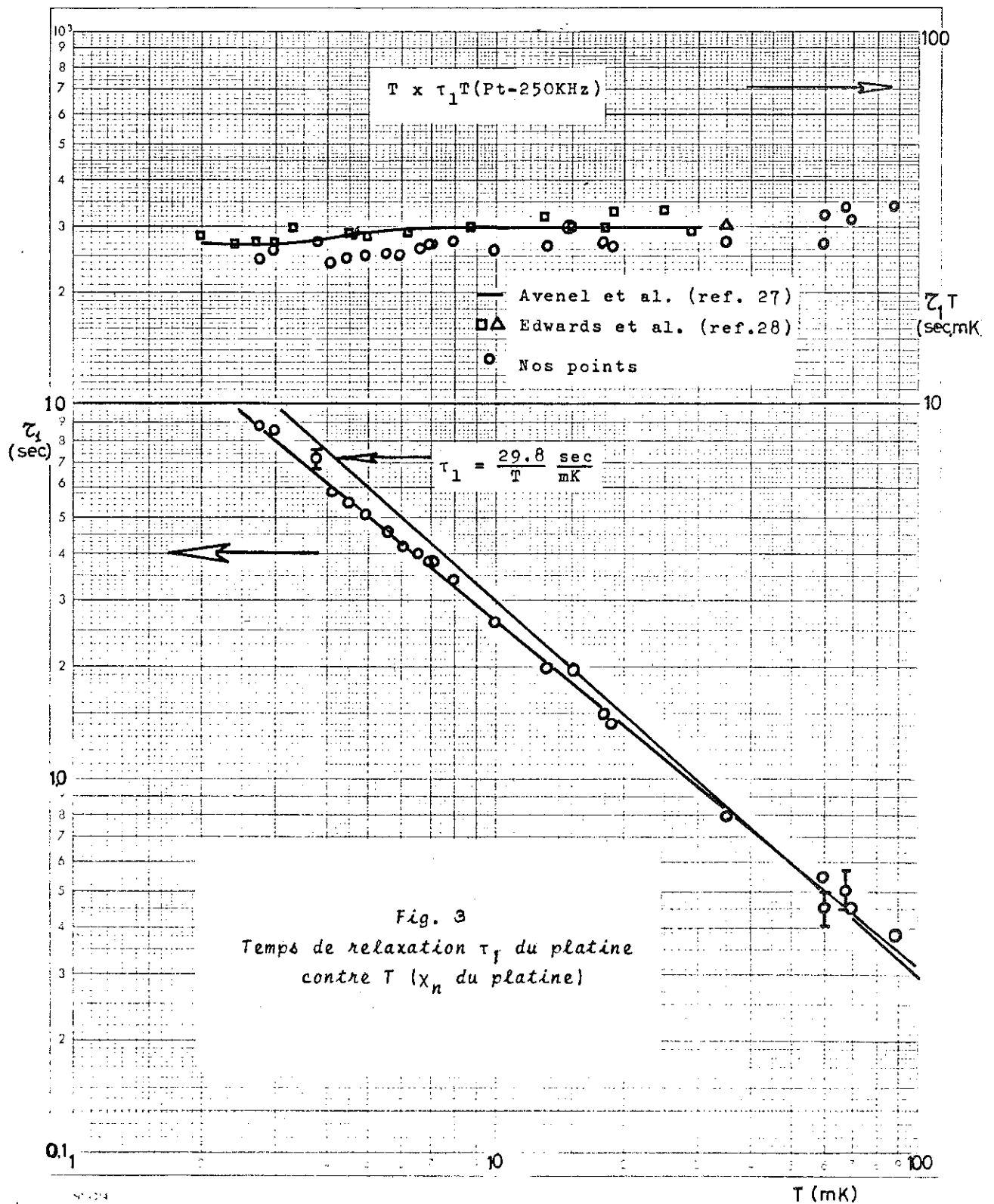


Fig. 3

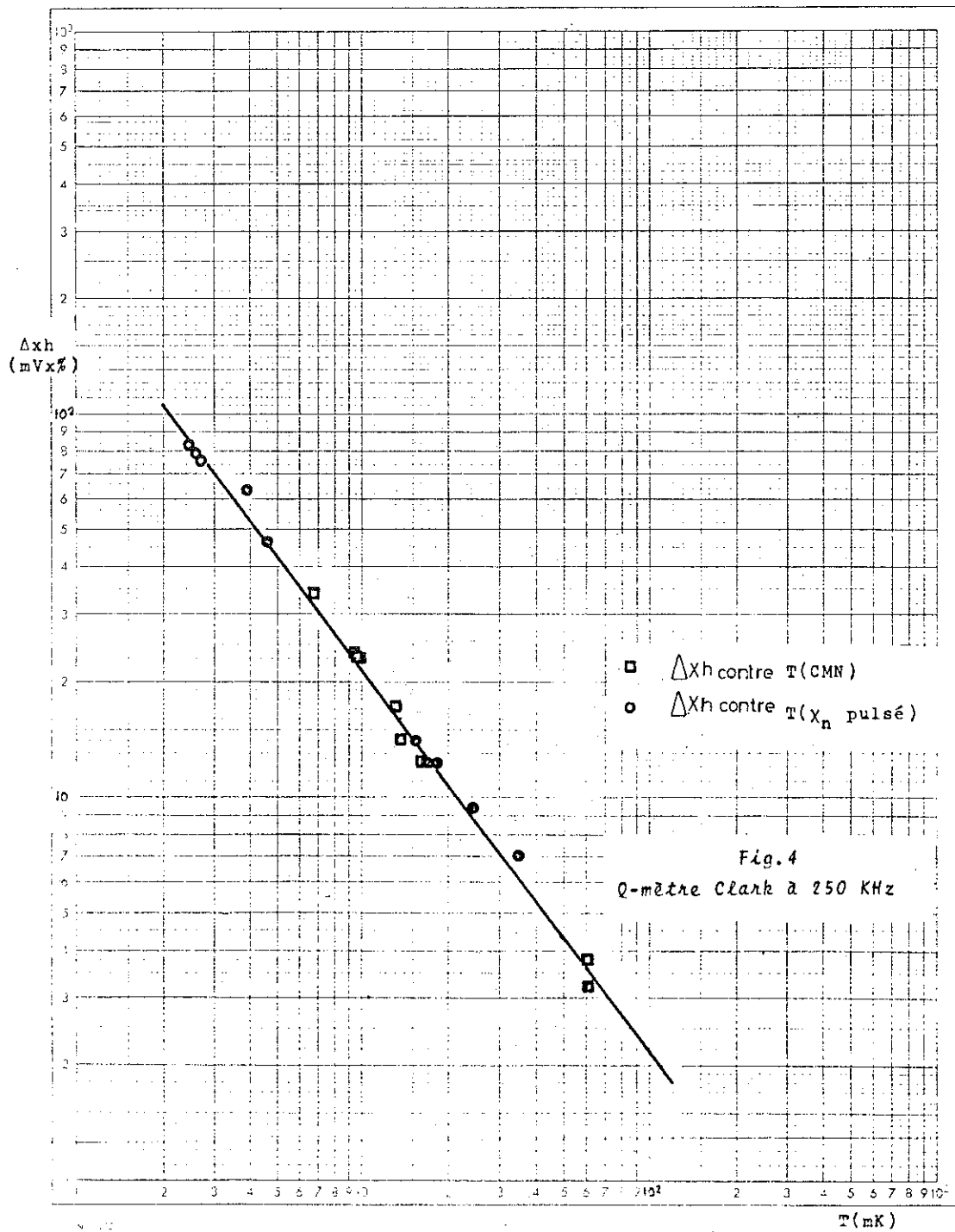


Fig. 4

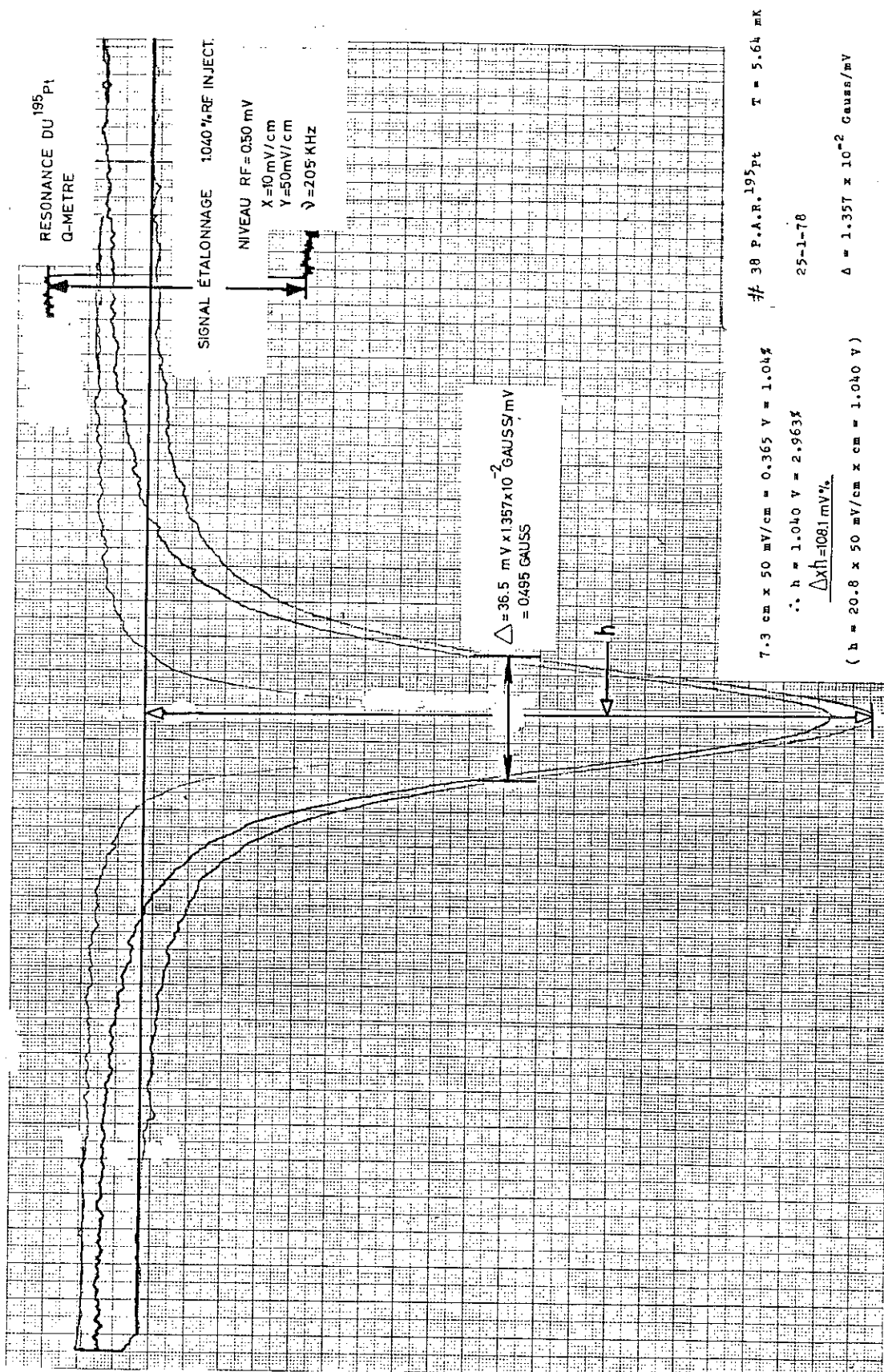


Fig. 5

Fig. 5

e- Thermomètres capacitifs

La décroissance de la constante diélectrique de certains isolants avec la température peut être utilisée comme thermomètre secondaire (W.N.Lawless)(ref.29)(J.B.Hartmann et T.F.McNelly)(ref.30). L'avantage reside dans l'indépendance de $\epsilon'(T)$ par rapport au champ magnétique. Nous avons mis en évidence sur des polymères (Kapton, polyéthylène) et sur des verres type SiO_2 dopés avec des ions hydroxyle ou sur du verre borosilicate (BK7) une remontée de ϵ' après la décroissance déjà connue, due aux effets de relaxation des états à deux niveaux (voir plus loin le chapitre sur la mesure des constantes diélectriques). Nous suggérons l'utilisation de cette remontée (due à des dipôles induits) comme thermomètre capable de mesurer des températures dans la région du millikelvin et même en dessous. Quelques conjectures sont faites dans l'article ci-joint présenté à Hakone.

Très récemment nous avons pu utiliser une feuille de Kapton (un polyimide fabriqué par Du-Pont) comme thermomètre jusqu'en dessous de 1 mK. Il s'agit tout simplement d'une feuille de 14 μ d'épaisseur dont les électrodes ont été obtenus par évaporation sous vide d'une couche d'argent des deux côtés de la feuille, de façon à former une capacité, dont la surface est d'environ 150 cm^2 . Cette feuille peut être enroulée sur elle même. Dans ce cas le volume occupé sera très petit et on pourra l'utiliser, par exemple, plongée dans la boîte à mélange d'un réfrigérateur à dilution. Elle pourra être aussi mise en contact par une des électrodes avec une surface métallique, dont la température est à vérifier. La résistance thermique électrode-surface métallique pouvant être rendue négligéable, il ne

restera que la résistance de Kapitza électrode-plastique. Calculons la puissance de mesure pour un écart de température ΔT entre le thermomètre et la surface métallique.

Si on prend pour la résistance de Kapitza une valeur extrapolée des mesures de Peterson et Anderson (ref. 31) sur une interface cuivre-mylar.

$$R\sigma T^3 = 5 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ K}^4 / \text{W}$$

on a, à $T = 1 \text{ mK}$ et pour une surface $\sigma = 10^{-2} \text{ m}^2$

$$R = \frac{5 \times 10^{-4}}{10^{-2} \times 10^{-9}} = 5 \times 10^7 \text{ K/W}$$

Pour un écart $\Delta T = 10^{-6} \text{ K}$

$$\dot{Q} = \frac{\Delta T}{R} = \frac{10^{-6}}{5 \times 10^7} = 2 \times 10^{-14} \text{ W}$$

puissance assez élevée comparée à celle qu'on peut tolérer sur une résistance de carbone, par exemple, à 5 mK (environ 10^{-16} W).

Pour un condensateur, la puissance dissipée due aux pertes diélectriques est

$$\dot{Q} \approx 1.2 C f V^2 \tan \delta \quad (\text{pW}) \quad (\text{ref. 29})$$

C étant la capacité en pF, V la tension en volts (effica- ces) et f la fréquence en hertz.

Pour $C = 3.7 \times 10^4 \text{ pF}$, $\tan \delta = 10^{-4}$, $f = 10^3 \text{ Hz}$ et $\dot{Q} = 2 \times 10^{-1} \text{ pW}$, la tension maximum doit être d'environ 10 mV .

Nous avons obtenu quelques résultats préliminaires, montrés sur la fig. 2, en enroulant la feuille de plastique au tour des fils de cuivre de l'étage à désaimantation nucléaire, décrit auparavant. La capacité de ~ 37000 pF à 4K a été mesurée avec un pont Général-Radio, utilisant comme tension 18, 46 et 91 mV, à une fréquence de 1200 Hz. En dessous du minimum il y a une forte dépendance de E' avec le champ électrique. Il faut donc faire les mesures avec une tension constante à mieux de 1%. Pour certains échantillons les pertes ont tendance à décroître avec la température comme montre le graphique de la fig.1, où nous avons mesuré les pertes diélectriques de SiO_2 avec 1200 ppm OH^- . Cela aura comme effet de diminuer le réchauffement là où il faut. La fig. 3 montre la sensibilité $\Delta C/C / \Delta T/T$ pour le Kapton 14 μ à 1100 Hz et $V = 18$ mV (eff.) comparée à celle d'un échantillon de Suprasil I (~ 1200 ppm OH^-) de 0,4 mm d'épaisseur et $V = 100$ mV (eff.) à 1100 Hz. Le point où la sensibilité descend à zéro (minimum dans la courbe $C \times T$) peut être déplacé en changeant soit la tension, soit la fréquence.

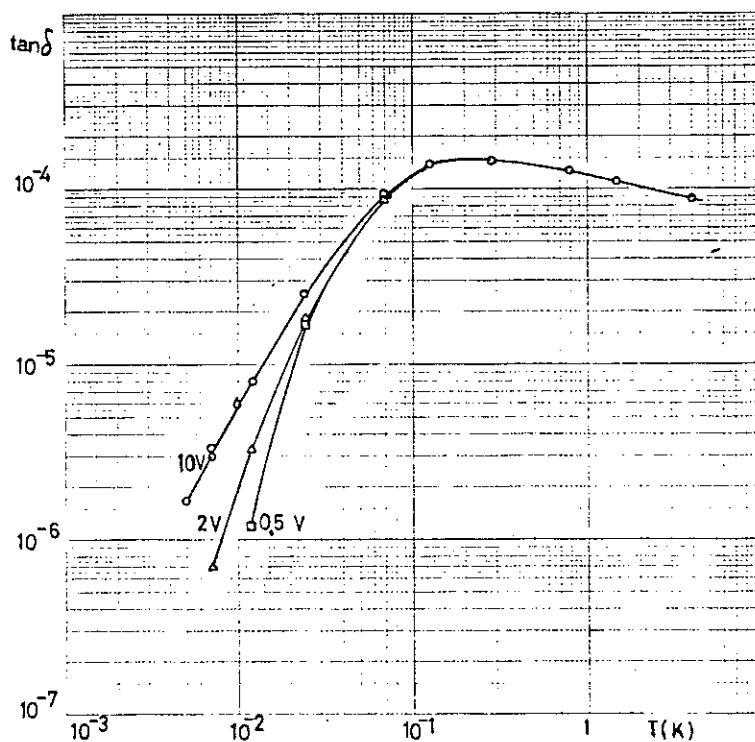


FIG 1

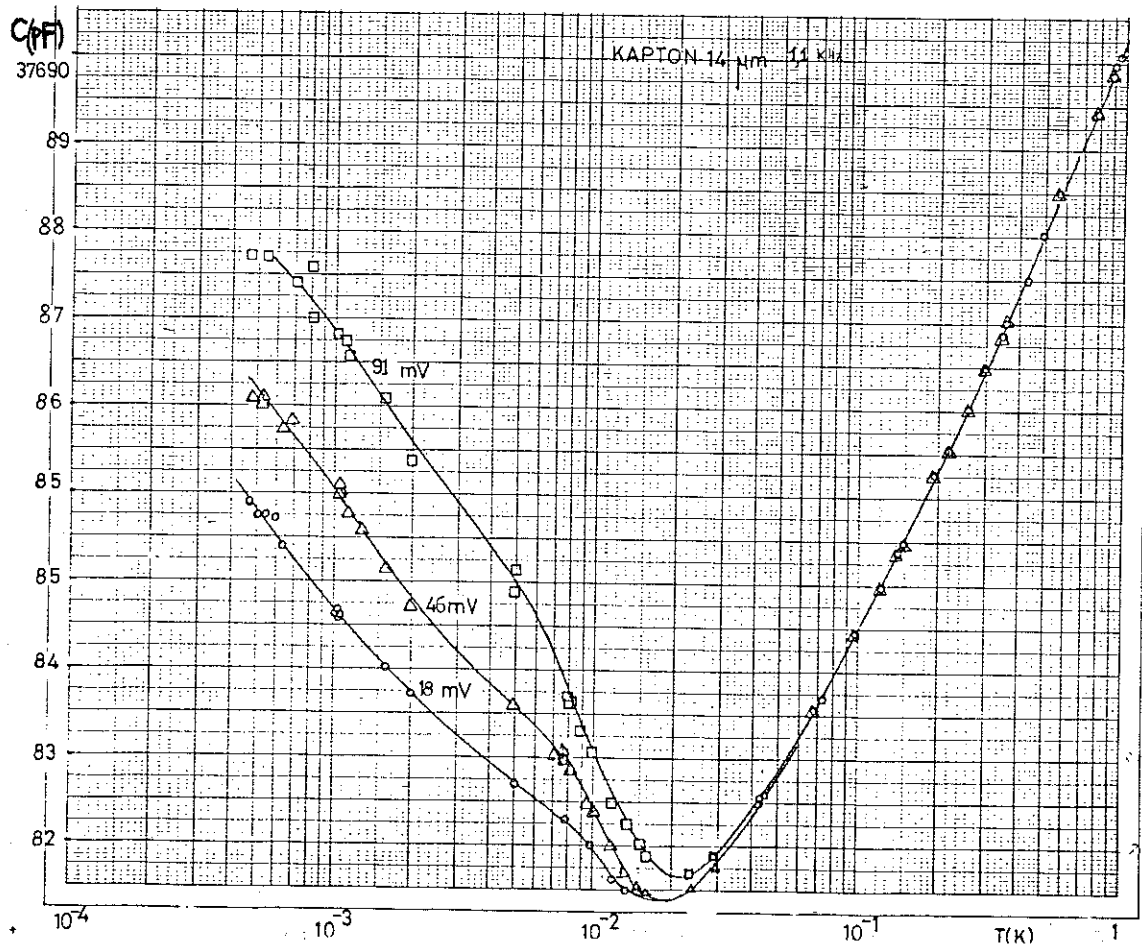


Fig 2

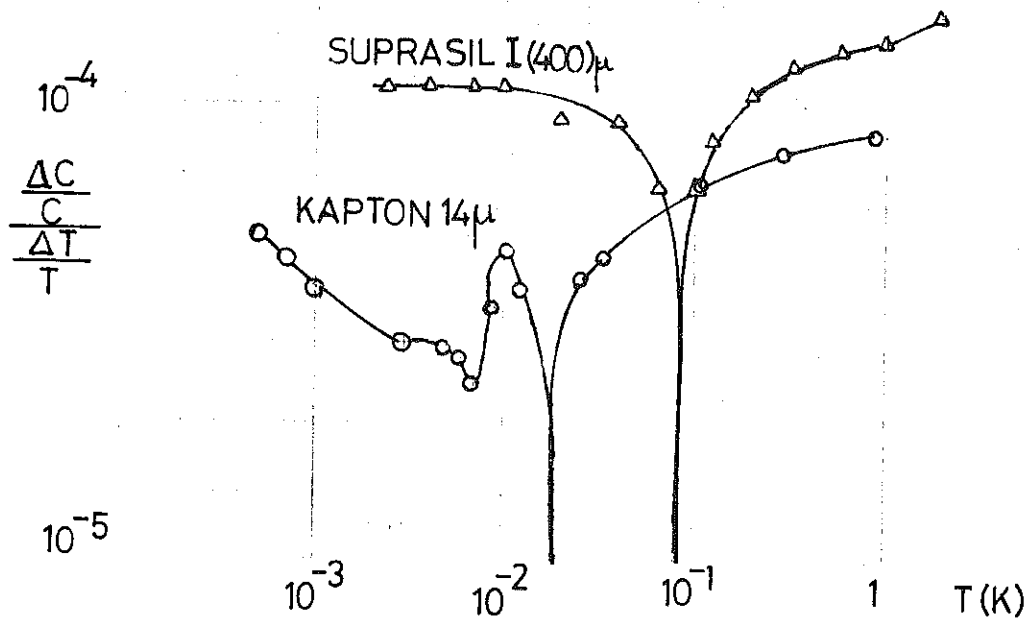


Fig 3

Proc. ULT Hakoné Symposium 1977

ANOMALOUS DIELECTRIC SUSCEPTIBILITY OF GLASSES AT ULTRALOW
TEMPERATURES AND ITS USE AS A THERMOMETER

G. FROSSATI, J. GILCHRIST, H. GODFRIN, and D. THOULOZE

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S.,
B.P. 166 X, 38042 GRENOBLE CEDEX, FRANCE.

The study of the dielectric properties of glasses at very low temperature developed rather quickly during last years so as to get informations on the nature and the origin of the two level defects. High frequency experiments in the GHz range¹ performed above 1 K had evidenced two different behaviours : an absorption by relaxation on the high temperature side, and a resonant interaction of the electromagnetic wave with the two level systems at the lowest temperatures.

We have measured the very low frequency dielectric constant of a borosilicate glass (BK 7) and of hydrated silica glasses (Suprasil) at temperatures from the millikelvin range to 1 K. The BK 7 sample, in the form of a disc of 0.2 mm thick and about 1 cm², was metallized on both sides in the form of a central electrode surrounded by a guard ring. Its capacitance was measured with a bridge using a ratio transformer, a reference quartz capacitor in the ⁴He bath and a synchronous detector. The Suprasil specimens of 500 μ thickness were clamped between indium electrodes and measured with a General Radio capacitance bridge. Additional specimens metallized by evaporation with silver yielded similar results. The samples were inserted into the mixing chamber of a dilution refrigerator working continuously down to 2.3 mK, the temperature of which was given by the a.c. susceptibility of CMN and by calibrated silicon thermometers.

The low field capacitances of Suprasil specimens are shown in Fig. 1 for different frequencies from 110 Hz to 11 kHz : That of Suprasil W (< 1.5 ppm OH) varied little with temperature and frequency while that of Suprasil I (1200 ppm OH) varied appreciably. It exhibits the same type of behaviour as in high frequency measurements, particularly it shows a minimum at temperature $T_{\min} \propto \omega^{1/3}$; at lower T, the data tend to a common asymptote, independent of the frequency. In neither case did the capacity vary appreciably with field E for $E < 600 \text{ Vm}^{-1}$

at any temperature. In higher fields, for $T < 100$ mK, C tended to increase with E , but in a small scale.

For BK 7, the results are shown in Fig. 2 for the intermediate frequency of 1300 Hz and for different excitation levels. The behaviour of C is the same for the other frequencies. For the smallest electrical field, $E \sim 0.5 \text{ Vm}^{-1}$, we note a logarithmic variation over the whole temperature range, $C \propto \ln \frac{T}{\omega}$, of the same type that on the high temperature side of Suprasil. On the contrary, on the low temperature side, C depends here strongly on the magnitude of the electrical field E . Qualitatively similar field dependences have also been observed in Kapton polyethylene and other glasses and ceramics.²

These general features may be understood assuming the presence of tunneling two-level defects, of the paraelectric type, each defect carrying a permanent electric dipolar moment and an induced one by the a.c. external field. The high temperature frequency-dependent logarithmic term of both experiments is due to relaxation effects of the classical Langevin-type static susceptibility of the permanent dipoles. The low temperature rise of Suprasil, independent of frequency and field, is due to the resonant interaction of the electromagnetic wave with thermal phonons via the induced moments. This effect cannot be observed in the case of BK 7 which has a much smaller induced moment. On the contrary, effects non linear in field are only detected for fields larger than 600 Vm^{-1} in Suprasil I and much larger in BK 7 which has a larger permanent moment, where they arise at extremely low fields, ($\mu E/kT \approx 10^{-3}$). These non-linear regimes can be explained by an analogy with the magnetic materials that each dipole being replaced by an hysteresis cycle.³

Below 20 mK, while the capacity continues to vary regularly, little relaxational effect occurs in the frequency range which fits for accurate bridge measurements. It can be measured with a good accuracy at very low power dissipation ($10^{-14} - 10^{-17} \text{ W}$) since the loss angle decreases with temperature⁴, having values of the order of 10^{-5} rad at 20 mK in Suprasil for example. This suggests that this type of the glass would make a useful rapid response thermometer at ultralow temperature, especially if its capacity is shown to be magnetic field independent, as has been shown recently⁵ above 70 mK for KCa-OH and NaF-OH which present behaviours comparable to those of glasses.^{6,7} A 10μ thick sample would respond in less than 10 ms at 10 mK and 1 s at 1 mK.

References

- (1) V. SCHIKFUS, S. HUNKLINGER, and L. PICHE, Phys. Rev. Lett. 35, 876 (1975).
- (2) D. BAKALYAR, R. SWINEHART, W. WEYHMANN, and W.N. LAWLESS, Rev. Sci. Inst. 43, 1221 (1972).
- (3) G. FROSSATI, R. MAYNARD, R. RAMMAL, and D. THOULOZE, J. Physique Lettres 38, 153 (1977).
- (4) G. FROSSATI, J. Le G. GILCHRIST, J.C. LASJAUNIAS, and W. MEYER, to appear in J. Physics C (Letters) 1977.
- (5) J.B. HARTMANN and T.F. Mc NELLY, Rev. Sci. Inst. 48, 1072 (1977).
- (6) A.T. FIORY, Phys. Rev. B 4, 614 (1971).
- (7) R. RAMMAL, Thesis - University of GRENOBLE (1977).

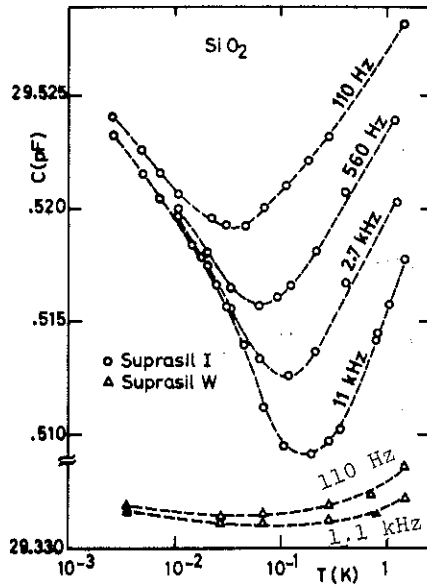


Figure 1

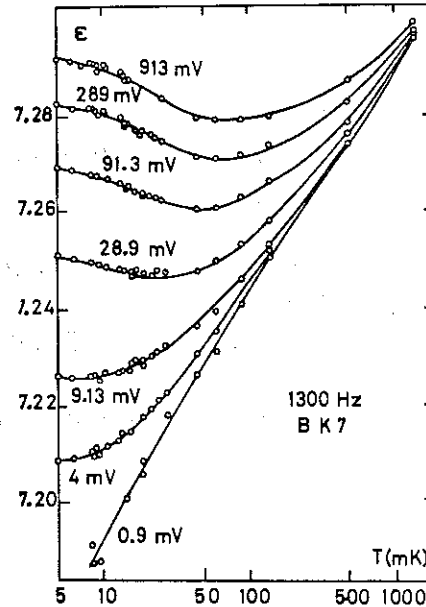


Figure 2

Note that the curves in Fig. 1 are presented for a given electric field and for different frequencies while in Fig. 2 they are shown for a fixed frequency, but for 7 electric fields.

PHYSICS AT ULTRALOW TEMPERATURES

Proceedings of the International Symposium
at Hakoné, Japan, September 5-9, 1977

Editor

T. Sugawara

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo

Coeditors

S. Nakajima

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo

T. Ohtsuka

Department of Physics, Tohoku University

T. Usui

Department of Physics, Nagoya University

1978

Published by
The Physical Society of Japan

Proc. ULT Hakoné Symposium 1977

MINIATURE PLASTIC POMERANCHUK CELLS

G. FROSSATI, H. GODFRIN, B. HEBRAL, G. SCHUMACHER, and
D. THOULOZE

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S.,
B.P. 166 X, 38042 GRENOBLE CEDEX, FRANCE.

A Pomeranchuk cell is a refrigerator which can absorb heat, at temperatures lower than 0,3 K by converting low entropy liquid ^3He into high entropy solid. Liquid is converted into solid by increasing its pressure. This cannot be done by simply increasing the room temperature pressure of the ^3He because the melting curve has a minimum at $\approx 0,3$ K and 29 bar and there will be some solid blocking the inlet capillary there. ^4He is then used to compress some deformable wall to provide the necessary increase in pressure. Besides since the molar volume of solid ^3He is smaller than that of the liquid, the deformable wall must be able to decrease the cell volume by about 5% in order to completely solidify the ^3He sample. This is usually done by working against a pre-stressed metallic membrane in the shape of a flattened cylinder, a disc, a round cylinder or else using bellows. For a review of most of these cells see for instance the book of Dr. O.V. Lounasmaa Experimental Principles and Methods below 1K - Academic Press.

We have built a Pomeranchuk cell entirely made of plastic, the envelope being made of epoxy and the flexible wall of polyimide "Kapton" (Type 50 H Film - DuPont de Nemours-Wilmington Delaware 19898).

"Kapton" has a low elastic modulus $E = 6 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ for a relatively high ultimate tensile strength $\sigma = 3,4 \times 10^8 \text{ N/m}^2$. Compare to treated Berillium Copper with $E = 2,7 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ and $\sigma = 1,3 \times 10^9 \text{ N/m}^2$.

We see that the same stress produces 10 times more deformation in "Kapton" than in BeCu, in a reversible region.

If a thin walled cylinder constrained on both extremities has a radius R, the increase in radius, ΔR when a pressure P is applied is given by
$$\Delta R = \frac{PR^2}{Eh} \{ 1 - e^{-kx} (\sin kx + \cos kx) \} \quad (a)$$

Where E is the elastic modulus, h is the wall thickness, x is the axial distance from the origin and $k = \frac{\sqrt[4]{3(1-\mu)}}{\sqrt{hR}} = \frac{1}{\sqrt{hR}}$.

The smallest cell we have built has an internal radius of 0,4 cm, a length 1,5cm and a wall thickness of 6×10^{-3} cm. For these dimensions ΔR is nearly maximum at $x = 0,1$ cm, as seen by solving eq.(a).

If we start with liquid ^3He at a pressure of 34 bar and a ^4He pressure of 0 bar, which corresponds to the maximum radius $(R + \Delta R_{34\text{bar}})$ and we increase the ^4He pressure to 25 bar corresponding to a decrease in radius to $(R + \Delta R_{34-25=10})$ we calculate a change in volume of 6%, quite enough to solidify all the volume defined by the cylinder. This is true for any R , the smallest membrane we have pressure tested being 0,2cm in radius and the biggest, 1cm.

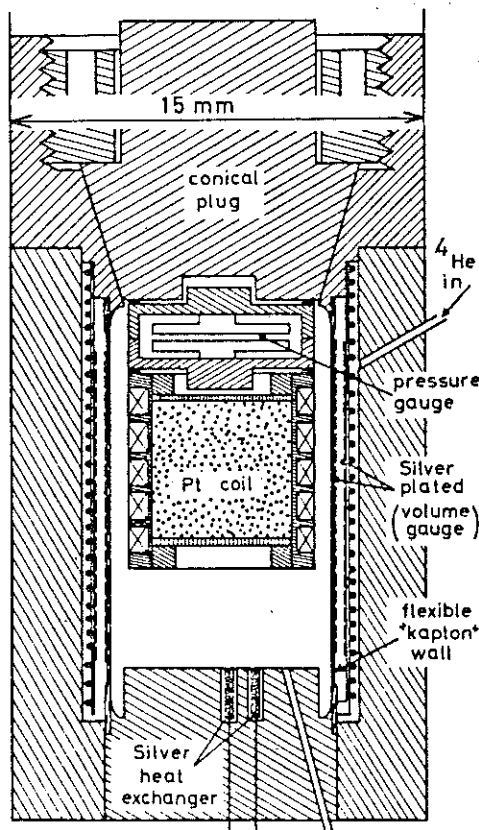


Fig.1 Miniature Pomeranchuk cell for ^3He susceptibility measurements and for thermometry

The membranes are made by gluing a number of layers of "Kapton" film (14 micrometers thick) with Stycast 1266 keeping the layers of glue as thin as possible (usually 4 micrometers) until the total thickness is about 20% bigger than the calculated one.

The ends are reinforced to twice the thickness of the membrane over the region where $\Delta R(x)$ is increasing, by wrapping extra layers.

The outside envelope is made of hot setting epoxy and the access to the ^3He space is through a greased conical plug. A silver heat exchanger is provided at the other end (0,6g of $0,5\mu\text{Ag}$ inside the cell and 20g outside), the cell being placed directly inside the mixing chamber of a dilution refrigerator.

With this cell we hope to measure the magnetic properties of solid ^3He at temperatures at and below the nuclear ordering quite carefully since the RMN coil measures the total susceptibility of

the cell and the volume gauge gives the amount solid in the cell at any time. Besides, starting the compressions close to 2,0mK should lead to final temperatures possibly around 0,6mK or lower, if the heat leaks are small. Fig.2 shows two compressions indicating that this type

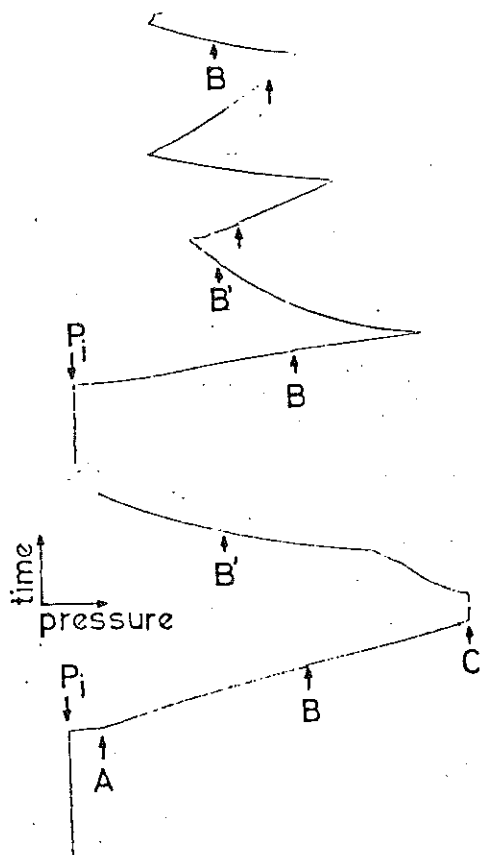


Fig.2 Compressional cooling traces showing the A, B, and C points which can be used as standard thermometric fixed points

of cell can be used as a thermometer to measure the temperature of the mixing chamber of a dilution refrigerator. The cell comes into thermal equilibrium with the mixing chamber and if some solid is inside the cell we can determine carefully the starting temperature which cannot be lower than that of the mixing chamber. In fact careful measurements using Pt-RMN and CMN against different starting cell temperatures show that ΔT between the cell and the M.C. is smaller than 0,1mK between 10mK and 2,8mK for an exchange surface inside the ^3He of $0,07\text{m}^2$. If we use a normal Kapitza resistivity of $5 \times 10^{-2} \text{ K}^4/\text{watt}$ (we had about +4000ppm of ^4He contaminating the ^3He) then the heat leak $\dot{Q}$ is $\dot{Q} = 6 \times 10^{-12} \text{ w}$ which is very small indeed.

We would like to end this paper by thanking Dr. Allan Greenberg who has taught us that "Pomeranchuk cooling is easy" and as given us a lot of very helpful information.

REFERENCES

- 1 - Hudson, R.P., Marshak, H., Soulen Jr., R.J. et Utton, D.B.
(1975) J. Low Temp. Phys. vol. 20, 1/2 , 1
- 2 - Lounasmaa, O.V. (1974) Experimental Principles and Methods below 1 K, Academic Press
- 3 - Betts, D.S. (1976) Refrigeration and Thermometry below one Kelvin, Sussex University Press.
- 4 - Weiss, P., (1907) J. Phys. Theor. Appl. 6, 661
- 5 - Estle, T.L., Hart, H.R. et Wheatley, J.C. (1958) Phys. Rev. 112, 1576.
- 6 - Giaque, W.F., Fisher, R.A., Hornung, E.W. et Brodale, G.E. (1973) J. Chem. Phys. 58, 2621.
- 7 - Mess, K.W., Lubbers, J., Niesen, L., et Huiskamp, W.J. (1969), Physica, 41, 260.
- 8 - Fisher, R.A., Hornung, E.W., Brodale, G.E. et Giaque, W.F. (1973) J. Chem. Phys. 58, 5584.
- 9 - Hudson, R.P. et Pfeiffer, E.R., (1972) in Temperature, its measurement and control in Science and Industry vol. 4 (H.H. Plumb ed., Instrumental Society of America) p.1279.
- 10 - Zimmerman, G.O., Abeshouse, D.J., Maxwell, E. et Kelland, D.R. (1973) Proc. 13th Int. Conf. on Low Temp. Phys.

- 11 - Giffard, R.P., Webb, R.A. et Wheatley, J.C., J. Low Temp. Phys. 6, n^o 5/6, 533 (1972)
- 12 - Sullivan, D.B., (1972) ,NBS Technical Notes n^o 629
- 13 - Sarwinski, R.(1977), Cryogenics December.
- 14 - Sanchez, J. (1973) Thèse , Univ. Paris, Centre d'Orsay
- 15 - Andrés, K. et Bucher, E. (1972) J. Low Temp. Phys. 9 , 267.
- 16 - Robichaux, J.E. et Anderson, A.C. (1969) Rev. Sci. Instrum., p.1512
- 17 - Herder, T.H., Olson, R.O. et Blakemore, J.S.(1966), Rev. Sci. Instrum. 37, n^o 10, 1301.
- 18 - Cohen, B.G., Tretola, A.R. et Lilient al, R.(1966) Rev. Sci. Instrum. 37 n^o 12 , 1689.
- 19 - Bachman, R., Hirsh, H.C. et Geballe, T.H. (1970) Rev. Sci. Instr. 41 n^o 4 , 547
- 20 - Morin, F.J. et Maita, J.P. (1954), Phys. Rev. 96, 28
- 20' - Mizugushi, K., Sasaki, W. et Yamanouchi, C. (1967) J.Phys. Soc. of Japan 22 n^o 3
- 21 - Symko, O.G. Temperature: its measurements and Control in Science and Industry (1972), vol.4 (ed. H.H. Pumb Soc. of America), part 2, 1239.

- 22- Walstedt, R.E., Hahn, E.L., Froidevaux, C., Geissler, E (1965), Proc. Roy. Soc. A284, 499.
- 23- Osgood, E.B. et Goodkind, J.M. (1966) Cryogen. 6, 54.
- 24 - Avenel, O., Piéjus, P. et Varoquaux, E.J.A., IEEE Trans. Instr. Meas. , IM-19, 408, (1970)
- 25- Hensel, P. et Smith, D.T., Cryogen. 14, 121 (1974)
- 25- Aalto, M.I., Berglund, P.M., Collan, H.K. , Enholm, G.J. Gylling, R.G., Krusius, M., Pickett, G.R. (1972), Cryogen. 12, 184.
- 26- Spectromètre pulsé IT, Instr. for Technology Ltd. , Kuusikallionkuja 3 E, SF-02210 Ruomela, Finland.
- 27- Avenel, O., Berglund, P., Bloyet, D., Roubeau, P. et Varoquaux, E. J.A., (1977) Communication O.Avenel, Ecole d'Eté d'Erice.
- 28- Edwards, D.O., Feder, J.D., Gully W.J., Ihas, G.G., Landau, J. et Muething K.A. Proc. Hakone International Simp. (1977) Hakone, 280.
- 29- Lawless, W.N. (1971) Rev.Sci.Instr. vol.42, n° 5
- 30- Hartmann, J.B. et McNelly, T.F. (1977) Rev. Sci. Instr. vol. 48, n° 8
- 31 -Peterson, R.E. et Anderson, A.C. (1973), J.Low Temp. Phys. 11, 639.

APPLICATION A QUELQUES SYSTEMES PHYSIQUES

APPLICATION AUX ALLIAGES DILUES AuFe, AuTiFe ET AuYb

A très basse température, $T < 1$ K, le comportement magnétique d'alliages dilués d'impuretés de transition dans une matrice noble peut être décrit de façon générale comme la somme de contributions différentes:

1- Celle d'impuretés "isolées" qui présentent une anomalie du type effet à une impureté dû à l'effet Kondo (anomalie de chaleur spécifique autour de T_K , susceptibilité constante au dessous de T_K , pente logarithmique de résistivité autour de T_K ,...).

2- Le magnétisme résiduel de groupes d'atomes (pairs, triplets,...) qui ordonnent bien au dessous de T_K et portent leur moment maximum.

3- Enfin un certain nombre d'atomes restant voient une susceptibilité locale augmentée par des effets de densité d'état et portent des moments induits.

En fait, la nature des entités magnétiques dépend de la valeur de la température de Kondo. Lorsque T_K est de l'ordre du millikelvin, c'est à dire, inférieure à la gamme de température envisagée ici, on ne pourra obtenir qu'un comportement de verre de spin classique, c'est à dire, avec une température d'ordre proportionnelle à la concentration. De plus, même à température inférieure, on n'observerait un effet Kondo d'impuretés isolées que pour des concentrations de l'ordre du ppm, pour lesquelles l'énergie d'interactions entre impuretés sera inférieure à kT_K . C'est le cas du Cu Mn et Au Mn ($T_K \leq 10$ mK).

Pour des températures de Kondo intermédiaires,

de l'ordre du Kelvin, on observe bien la coexistence d'impuretés "isolées" non magnétiques au dessous de T_K et le magnétisme résiduel de "paires" d'impuretés magnétiques à longue distance présentant un comportement de verre de spin caractérisé par une température d'ordre en c^2 . Ces paires sont corrélées par des interactions à longue distance du type RKKY ou oscillation de charge de Friedel. C'est le cas plus général d'apparition du magnétisme. Il a été mis en évidence dans le système CuFe ($T_K \sim 0.3$ K).

Enfin, pour d'autres systèmes ayant un T_K très supérieur, même les paires de premier voisin deviennent non magnétiques (c'est à dire, ont un T_K supérieur à la gamme de mesure) et seuls les groupes d'au moins trois premier voisin dans le cas Au Co, ou d'au moins huit premier voisin dans le cas Cu Ni ($T_K \gtrsim 1000$ K) présentent un comportement de verre de spin et s'ordonnent. Ce sont alors les effets de premier voisin qui l'emportent.

a. Etude du système Au Fe

L'étude de l'aimantation du système Cu Fe très dilué a montré l'existence d'impuretés isolées non magnétiques et l'apparition du magnétisme sur des paires. Le magnétisme des paires se traduit par l'existence de termes en c^2 dans l'aimantation et d'une température d'ordre T_M (au dessous de laquelle la susceptibilité est indépendante de la température de Kondo $T_K \approx 30$ K des impuretés isolées. Dans l'hypothèse d'une distribution au hasard des impuretés, le nombre de paires ordonnées à très basse température ($\approx 60 c^2$) signifie que l'apparition du magnétisme est due à des interactions à longue distance.

Cette hypothèse qui permet de justifier également l'existence de paires presque magnétiques ($\langle T_K \rangle \approx 2$ à 4 K) a été mise en doute par quelques auteurs qui estiment qu'en raison de la très faible solubilité du fer dans le cuivre, les paires magnétiques observées sont en fait des paires d'impuretés ayant précipité en position de premiers voisins au cours de l'élaboration de l'échantillon.

Nous avons collaboré avec J.L. Tholence à l'étude de la susceptibilité du système Au Fe (dont la température de Kondo est plus faible $T_K \approx 0.45$ K), car la solubilité du fer dans l'or est bonne. Pour se placer dans des conditions comparables à celles dans lesquelles Tholence avait étudié le système Cu Fe ($T \ll T_K$, c tel que $T_M \ll T_K$) des alliages de concentrations inférieures à 100 at. ppm, dont les températures d'ordre n'étaient pas atteintes lors de mesures au dessus de 0.05 K, ont été choisis. Utilisant l'appareil à dilution (version avec échangeurs en plastique décrite à Kyoto, ref. 1) nous avons mesuré la susceptibilité ($\frac{M}{H}$ pour $H \approx 0.5$ oe) de 4 échantillons à l'aide d'un magnétomètre à effet Josephson (SQUID) jusqu'à des températures pouvant descendre à 4 mK. La valeur absolue de la susceptibilité due au fer $\Delta\chi$ est déterminée en superposant ces mesures aux mesures que Tholence avait fait au dessous de 0.05 K sur les mêmes échantillons.

Sur la fig. 1 où $\Delta\chi$ est portée en fonction de $\frac{1}{T}$ nous constatons que, comme pour des alliages plus concentrés, la susceptibilité devient indépendante de la température au-dessous d'une température d'ordre T_M . Cette valeur indépendante de la température décroît lentement avec la concentration. Enfin, la température d'ordre qui est proportionnelle à c dans des alliages plus concentrés devient proportionnelle à c^2 aux très faibles concentrations, comme dans le système Cu Fe. Si l'on admet que la température

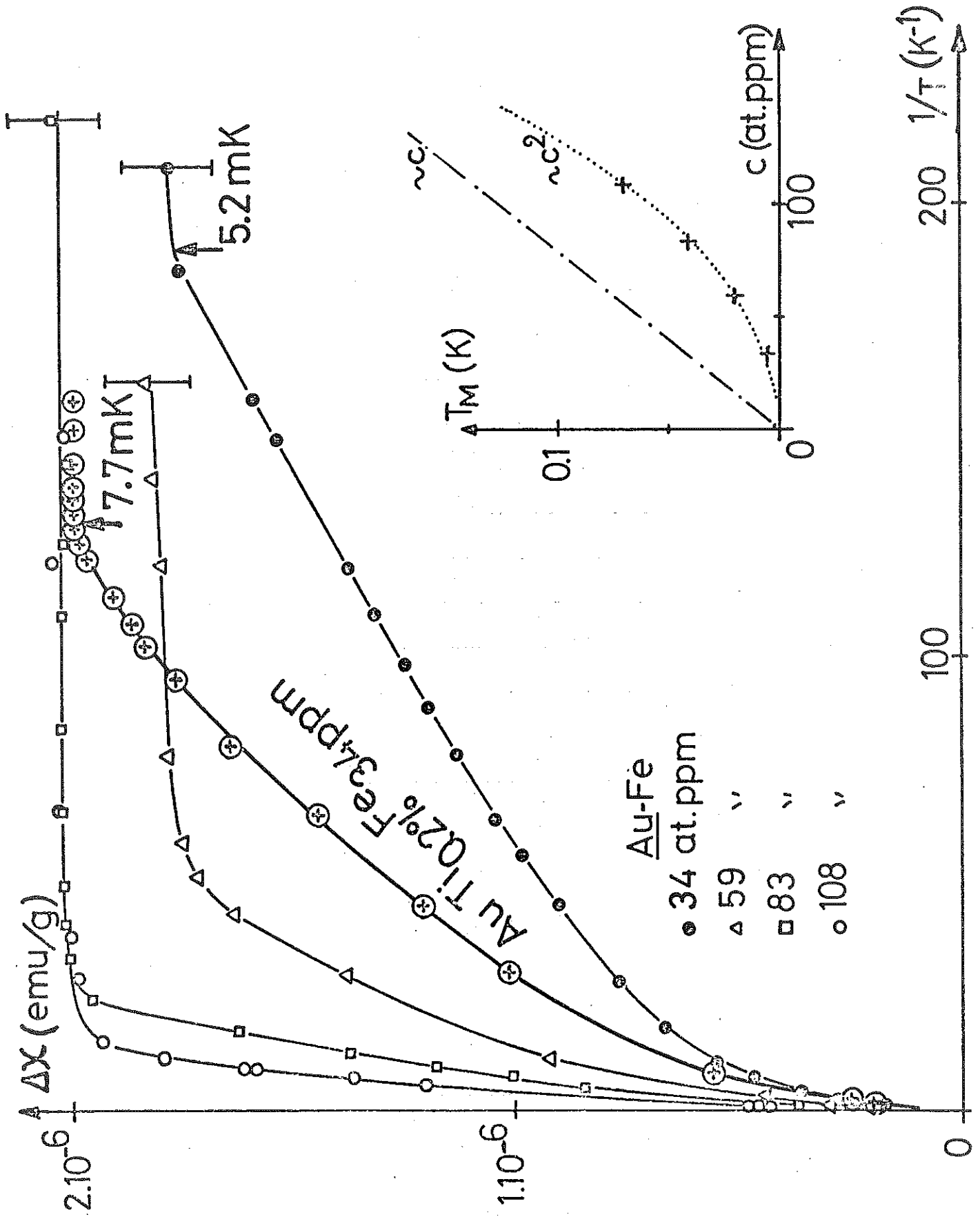


TABLE I

C = 34 at ppm TM ≈ 5,2 mK		C = 59 at ppm TM ≈ 19,5 mK		C = 83 at ppm TM ≈ 42 mK		C = 108 at ppm TM ≈ 71 mK	
T* (mK)	M/H(emu/g)×10 ⁷ H = 0,5 Oe	T* (mK)	M/H(emu/g)×10 ⁷ H = 0,5 Oe	T* (mK)	M/H(emu/g)×10 ⁷ H = 0,5 Oe	T* (mK)	M/H(emu/g)×10 ⁷ H = 4,5 Oe
4,81	17,78	6,22	18,32	4,56	20,48	6,71	20,17
5,39	17,56	7,16	18,15	6,99	20,12	8,25	20,53
6,36	15,90	8,30	17,97	7,99	20,23	15,16	20,30
6,76	15,38	12,75	17,83	9,15	20,3	25,8	20,02
8,35	13,75	16,9	17,51	11,82	20,29	34,4	19,86
9,11	13,15	19,4	17,16	15,1	20,26	65,4	19,33
10,15	12,48	23,1	16,39	20,24	20,24	85,4	18,0
11,24	11,95	33,3	13,79	24,39	20,21	106,8	16,1
12,74	11,31	86,2	9,22	29,58	20,08	110,2	15,84
15,58	10,47	270,3	5,34	40,98	19,56	141,0	13,63
17,8	9,84	833	2,93	58,14	16,27	174,2	12,0
22,0	9,03	1250	2,05	78,12	13,68	794	4,74
35,0	7,68			101,0	11,8	820	4,56
54,8	6,61			135	10,05	1026	4,23
95	5,48			200	8,42		
129	4,63			833	3,63		
235,3	3,58						
347	2,76						
769	1,7						

Valeurs numériques de $\frac{M}{H}$ pour Au Fe

d'ordre est proportionnelle au nombre de moments magnétiques (paires dans le domaine Kondo, impuretés dans le domaine verre de spin) on peut déduire de la variation de T_M que la concentration de moments magnétiques est de l'ordre de 5000 c^2 dans les alliages très dilués. Cette concentration se retrouve également à partir de la constante de Curie C_2 attribuée à des impuretés magnétiques si l'on écrit la susceptibilité

$$\chi = \frac{C_2}{T+T_M} + \frac{C_1}{T+T_K}$$

dans l'état paramagnétique. Cette concentration de moments magnétiques signifie que dans la solution solide Au Fe l'apparition du magnétisme est due à des interactions à longue distance qui doivent être aussi à l'origine de l'existence de paires ferromagnétiques dans Cu Fe.

b. Etude du système Au Ti Fe

L'introduction de titane dans le système Au Fe doit introduire des modifications de densité d'état au site des atomes de fer. Si ces modifications de densité d'état sont responsables de l'apparition du magnétisme dans un alliage "Kondo" (Tournier)(Boulder 1972) (ref.2) on doit voir une augmentation de la constante de Curie et de la température d'ordre dans ces alliages. Nous avons fait une étude préliminaire sur deux échantillons Au Ti_{0.2} Fe 0.0025% et Au Ti_{0.2} Fe 0.0035%; nous avons observé une augmentation de la constante de Curie et de la température d'ordre (T_M passe de 5.2 mK à 7.4 mK par exemple). Les effets sont faibles car la présence de titane diminue aussi la portée des interactions et tend à diminuer la température d'ordre par une décroissance du libre parcours moyen des électrons.

c. Etude du système Au Yb

L'étude suivante, effectuée avec J.M. Mignot, (voir article ci joint) met en évidence l'apparition du couplage hyperfin sur la susceptibilité magnétique du système Au Yb. Pour ce faire, deux isotopes différents de l'Ytterbium ont été utilisés. Pour ^{174}Yb , de spin nucléaire nul, on observe le comportement classique d'un alliage dilué: le spin effectif $S = 1/2$ du Γ_7 fondamental dans le champ cristallin entouré de la matrice d'or donne une susceptibilité purement paramagnétique jusqu'à 7 mK, suivant une loi de Curie parfaite. Par contre, pour l'isotope ^{171}Yb le spin $I = 1/2$ est couplé antiferromagnétiquement à S_{eff} . A température inférieure au couplage hyperfin, ceci mène à une compensation complète du spin électronique $1/2$ par le spin nucléaire $1/2$.

Le couplage hyperfin $A_s \vec{S}_{\text{eff}} \vec{I}$ divise les niveaux électronucléaires en un singulet fondamental et un triplet excité avec une différence d'énergie de 127 mK. A très basse température, seul le fondamental est peuplé; la susceptibilité magnétique en faible champ est produite par un mécanisme de Van Vleck, c'est à dire, par polarisation de l'état singulet. On obtient donc une susceptibilité constante, indépendante de la température.

Les mesures de chaleur spécifique et de résistivité sont venues prouver ce phénomène.

La chaleur spécifique (Hebral, Lausjaunias, Mignot, Thoulouze, Tournier et Vandorpe) (1977) (ref.3) de Au ^{171}Yb montre une anomalie Schottky correspondant à la population des niveaux électronucléaires de l'Ytterbium, alors que celle de Au ^{174}Yb de même concentration est un or-

dre de grandeur inférieure. Au contraire des anomalies Schottky "nucléaire" usuelles, qui reflètent l'orientation des spins nucléaires dans le champ hyperfin effectif produit par les électrons, c'est bien, dans le cas de l'isotope 171, deux spins paramagnétiques $\vec{S}_{\text{eff}}$ et $\vec{I}$ que l'on observe, au fur et à mesure que la température diminue.

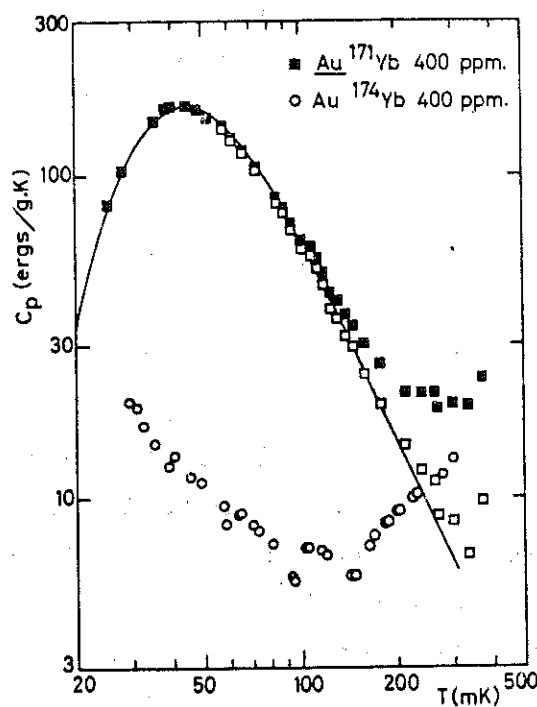


Fig. 2

L'entropie totale correspondant à l'anomalie est $R \log (2 I + 1) (2 S + 1) = R \log 4$, c'est à dire, le double de celle d'une contribution purement nucléaire.

Enfin les mesures de résistivité (Hebral, Matho, Mignot et Tournier)(1977)(ref.4) ont permis d'observer les effets du couplage hyperfin sur la pente logarithmique ca-

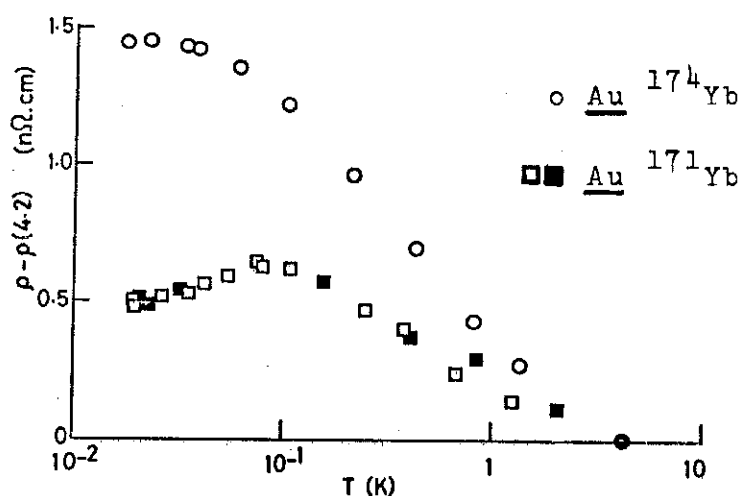


Fig. 3

racteristique d'un effet Kondo qui d'ailleurs se situerait bien au dessous du millikelvin, d'après nos mesures de susceptibilités. Alors que la résistivité de l' Au^{174}Yb présente une variation monotone dans toute la gamme de température, l' Au^{171}Yb montre un maximum près de 90 mK. La présence d'impuretés de fer dans l'échantillon ($c \leq 15$ ppm) est responsable de différentes pentes logarithmiques du côté haute température, mais ne peut en aucun cas expliquer le maximum observé.

Cet effet dépend de l'isotope de Yb et est relié au couplage hyperfin. Il correspond effectivement à la suppression du terme de spin flip par suite de la compensation du spin de l'électron 4f localisé par le spin nucléaire.

REFERENCES

- 1- Frossati, G. et Thoulouze, D. (1974) Proc. ICEC. 5, Kyoto.
- 2- Tournier, R.F. (1972) Proc. of the 13th Int. Conf. on Low Temp. Phys., Boulder, Colorado.
- 3- Hebral, B., Lasjaunias, J.C., Mignot, J.M., Thoulouze, D., Tournier, R. et Vandorpe, M. , Phys. at Ultra Low Temp. Proc. Hakone (1977) Phys. Soc. of Japan, 297
- 4- Hebral, B., Matho, K., Mignot, J.M., et Tournier, R. (1977) J. Phys. Lett. 38 , 347.

**Proceedings of the 14th
International Conference
on Low Temperature Physics
Otaniemi, Finland, August 14 - 20, 1975**

**Volume 3 Low Temperature
Properties of Solids**

Edited by Matti Krusius and Matti Vuorio
Editorial Secretary: Mona Grönstrand



North-Holland Publishing Company — Amsterdam · Oxford
American Elsevier Publishing Company — New York

L.096 MAGNETISM OF PAIRS IN VERY DILUTE Au Fe ALLOYS.

G. Frossati, J.L. Tholence, D. Thoulouze, and R. Tournier
Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, B.P. 166
Centre de Tri, 38042 Grenoble-Cédex, France

The magnetization of dilute alloys is dominated by interaction effects at temperatures lower than the Kondo temperature T_K . In the case of Cu Fe (for $c < 6 \times 10^{-4}$), the magnetization below $T_K = 29$ K contains a term proportional to c due to isolated impurities and an other term proportional to the square of the concentration due to pairs of impurities^{1,2}; about one half of these pairs carries a moment ($T_K = 0$) and contributes to a magnetic freezing observed below a temperature T_M proportional to c^2 and as low as $10^{-3} T_K^3$. Nearly magnetic pairs with a spectrum of Kondo temperature $T_K < 29$ K, were also observed. We have attributed the origin of this variety of pairs to long distance effects between iron atoms in a solid solution^{1,2}. However, other authors, arguing about the poor solubility of iron in copper, attribute the formation of pairs to a precipitation of iron atoms in the nearest neighbour positions^{4,5,6}. To support our interpretation, it is necessary to study a system where the solubility of the transition impurities is good. We have chosen the Au Fe system which is a "spin glass" above a concentration of 0,05 %, and is expected to have a magnetic behavior similar to that of dilute Cu Fe when the iron concentration is sufficiently low to have an ordering temperature $T_M < T_K$.

Thus, we have studied the magnetization of Au Fe alloys containing 34, 59, 83 and 108 ppm of iron, in a dilution refrigerator⁷ which permits to stabilize the temperature of the sample down to 5.8 mK in a continuous way and down to 4 mK in a semi-single cycle. The sample is placed in a field of 0.5 Oe or 4.5 Oe, and the variation of its magnetization between two temperatures is measured using a Squid magnetometer. We have verified that the signal given by the Squid magnetometer, thus the magnetization, is proportional to the applied field for the sample containing 83 ppm. On the figure 1, we have superposed this

signal on the susceptibility measurements made on the same samples by a classical technique above 0.1 K, in fields of the order of 100 Oe where the magnetization is still proportional to the field⁸. The susceptibility M/H is plotted versus $1/T$ on the figure 2. It becomes temperature independent below a temperature T_M , which indicates the onset of a magnetic freezing. The values of T_M are proportional to the square of the concentration, although in more concentrated alloys ($0.05\% < c < 1\%$) they become proportional to c . The susceptibility below T_M is also independent of the concentration, while T_M varies by a factor 15. This is a fundamental property of a spin glass: The reduced magnetization $\frac{M}{c^*}$ is a universal function of $\frac{T}{c^*}$ and $\frac{H}{c^*}$ and T_M is proportional to c^* , c^* being the concentration of moment carriers⁹. The proportionality of T_M to c^2 (fig. 2) indicates that the moment carriers giving a residual magnetism at low temperature are magnetic pairs of impurities, as in Cu Fe. This residual magnetism of pairs dominates in Au Fe for concentrations such that $T_M < \frac{T_K}{5}$. In the most dilute sample $T_M = T_K/100$.

If we compare the Cu Fe and Au Fe systems in the same conditions ($T < T_K$ and $T_M \ll T_K$) we observe that the respective susceptibilities in the ordered state 3.34×10^{-4} emu/mole and 3.8×10^{-4} emu/mole are nearly the same, indicating that the RKKY interaction has approximately the same amplitude in both alloys. Then the ratio of 17 for the respective ordering temperatures: $T_M = 3.5 \times 10^5 c^2$ (Cu Fe) and $T_M = 6 \times 10^6 c^2$ (Au Fe) allows to deduce the ratio for the numbers of magnetic pairs in the two systems.

If we assume that the magnetization is only sensitive to ferromagnetic pairs in Au Fe with an effective spin S_{eff} equal to the double of the S_{eff} value of one impurity, as it is the case in Cu Fe, we can deduce the concentration of ferromagnetic pairs from the Curie constants C_2 obtained by analysing the susceptibility of the two systems for $T_M < T < T_K/10$. That susceptibility can be written $\chi = \chi_0 + C_2/(T+T_M)$ where χ_0 is nearly independent of the temperature because it corresponds to impurities having $T_K \gg T_M$. C_2 (Au Fe) = $20 c^2$ (emu/g) and C_2 (Cu Fe) =

4,6 c^2 (emu/g) give respectively 1080 c^2 (with $S_{eff} = 2.26$)⁸ and 55 c^2 (with $S_{eff} = 2.7$)¹ ferromagnetic pairs in the two systems. The ratio of these concentrations (1080 c^2 /55 $c^2 \sim 18$), is in good agreement with the ratio of the ordering temperatures of the two systems and justifies our assumption that ferromagnetic pairs contribute to the residual magnetism. This analysis does not allow us to decide whether or not antiferromagnetic pairs also exist.

In conclusion, we have shown that in the Au Fe system which constitutes a good solid solution, a residual magnetism exists, characterized by a c^2 law ($T_M \sim c^2$, $C_2 \sim c^2$) and a susceptibility which is independent of temperature and concentration below T_M . This characterizes the existence of a magnetic glass of pairs well below the Kondo temperature of an isolated impurity. The fraction of magnetic pairs (1080 c^2) in Au Fe cannot be explained without long distance effects between impurities, which are certainly also mainly responsible of the residual magnetism in Cu Fe and similar alloys.

References :

1. J.L. Tholence and R. Tournier, Phys. Rev. Lett. 25, 867 (1970).
2. R.F. Tournier, Low Temperature Physics LT B, 2, 257 (1974).
3. E.C. Hirschkoﬀ, M.R. Shanabarger, O.G. Symko and J.C. Wheatley, Journal of Low Temp. Phys. 5, 545 (1971).
4. B. Window, J. Phys. C : Metal Phys. Suppl. 3 S, 323 (1970).
5. J.M. Franz and J.J. Sellmyer, Phys. Rev. B 8, 2083 (1973).
6. S.J. Campbell and T.J. Hicks, J. Phys. F, 5, 27 (1975).
7. G. Frossati and D. Thoulouze, ICEC5 Kyoto (1974). To be published.
8. J.L. Tholence and R. Tournier, J. Phys. 32, C1-211 (1971).
9. J. Souletie and R. Tournier, J. Low Temp. Phys. 1, 95 (1969).

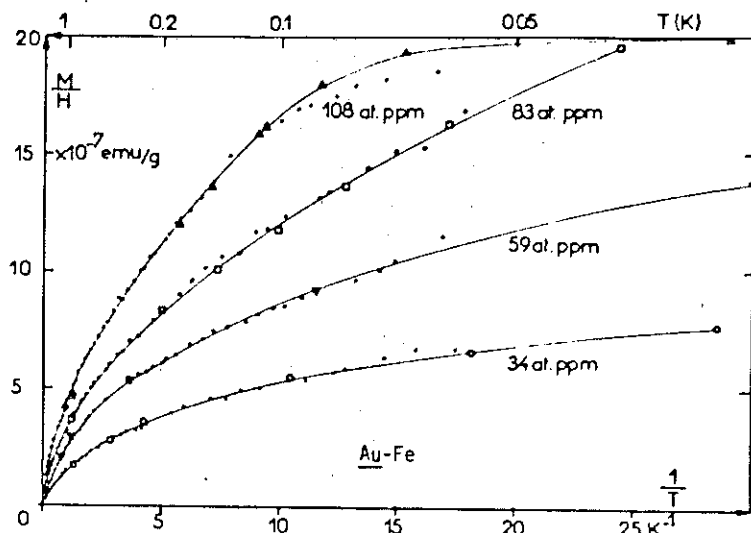


Fig 1 : High temperature scaling of the present squid results (Δ $\square$ ∇ $\circ$) to previous susceptibility measurements ($\bullet$).

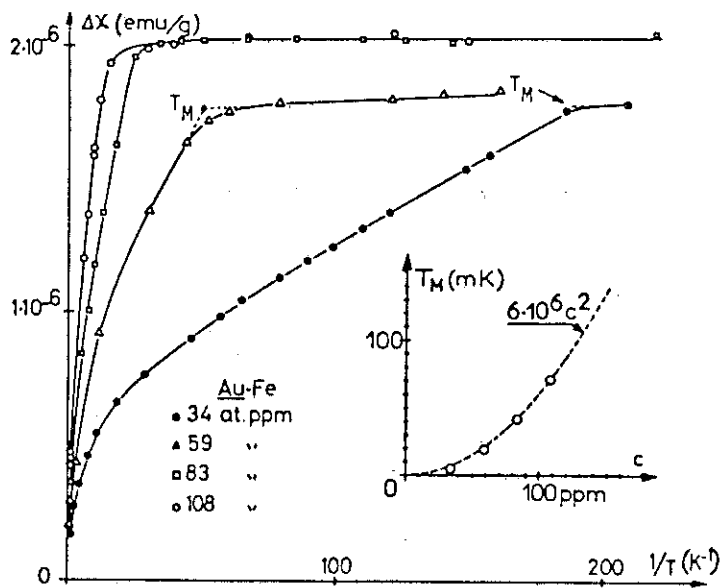


Fig. 2 : Susceptibility of the dilute Au Fe system as a function of $1/T$. In the insert, variation of T_M with the iron concentration.

RESIDUAL MAGNETISM OF Fe PAIRS IN VERY DILUTE AuFe ALLOYS

G. FROSSATI, J. L. THOLENCE, D. THOULOZE and R. TOURNIER

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, B.P. 166 Centre de Tri, 38042 Grenoble-Cédex, France

Received 10 February 1976

We have measured the magnetization of very dilute AuFe_c alloys using SQUID techniques and a dilution ^3He – ^4He refrigerator working down to 5.8 mK in a continuous regime. The ordering temperatures of spin glasses of pairs of distant iron impurities are observed. We conclude that the appearance of magnetism in binary alloys with a low Kondo temperature T_K follows a c^2 law.

1. Introduction

“Abnormal” properties of dilute alloys of transition impurities in noble metals (e.g. CuFe , AuFe) were extensively studied before 1964 [1]. After the attempt of Kondo [2] to describe the occurrence of a minimum in the resistivity of very dilute alloys, experimentalists began to investigate the properties of isolated impurities below the Kondo temperature T_K . Careful studies of very dilute alloys have shown the existence of simple powers of T laws for the resistivity and the specific heat of isolated impurities [3]. It was established also, that the susceptibility of single impurities tends to a limit well below T_K and that the apparent divergence is due to the significant contribution of impurities which remain magnetic at very low temperature because of the interaction effects [4].

In the case of CuFe_c (for $c < 6 \times 10^{-4}$), the magnetization below $T_K = 29$ K contains a term proportional to c due to isolated impurities and another term proportional to the square of the concentration due to pairs of impurities [4, 5, 6]; about half of these pairs carry a moment ($T_K \approx 0$) and contribute to a magnetic freezing observed below a temperature T_M proportional to c^2 and as low as $10^{-3} T_K$ [7]. Nearly magnetic pairs with a spectrum of Kondo temperatures $T_K < 29$ K, were also observed. We have attributed the origin of this variety of pairs to long distance effects between iron atoms in a random solid

solution [4, 5]. However, other authors, arguing about the poor solubility of iron in copper, attribute the formation of pairs to a precipitation of iron atoms in nearest neighbour positions [8, 9, 10]. The origin of the long distance effects able to create magnetism in a perfect solid solution has been attributed to two mechanisms. In one case, the decrease of the Kondo temperature of two impurities with their spins correlated by Ruderman–Kittel interaction is considered [11]. It is a high temperature approach within the Kondo model. In the other case, the nonmagnetic impurities induce Friedel charge oscillations and thus oscillations of density of states capable of changing the local susceptibility and the conditions for local magnetism [12, 13, 5]. In both cases, a universal c^2 law for the residual magnetism is expected. We will not discuss here the origin of this residual magnetism. We wish to prove definitively that this c^2 law exists in all alloys with a relatively low Kondo temperature. To support our interpretation, it is necessary to study a system where there is no question about the solubility of the transition impurities. We have chosen the AuFe system which is a “spin glass” above a 0.05% impurity concentration and should therefore have a magnetic behaviour similar to that of dilute CuFe when the iron concentration is sufficiently low to have an ordering temperature $T_M < T_K = 0.46$ K [11].

2. Experimental

Samples containing 34, 52, 83, and 108 ppm of iron were prepared using 6N grade gold and 4N iron. The metals were melted in a rf furnace under vacuum. The melt was then chill cast in a water-cooled copper mold. The concentration of the samples was determined by a neutron activation method [15]. The variation of the magnetization is measured in a dilution ^3He - ^4He refrigerator with the SQUID technique described by Hirschko $\ddot{f}$ *et al.* [7]. In our refrigerator it is possible to make measurements down to 5.8 mK in a continuous regime [16]. Temperatures as low as 4 mK can be stabilized in a semi-single cycle during the time necessary to attain the thermal equilibrium for the measurement, *i.e.*, about one hour.

The temperature scale is determined through the a.c. susceptibility of a powdered CMN cylinder with a diameter equal to the height. We have verified that this scale agrees with that obtained from the CMN static susceptibility measured with a SQUID. The sample is placed in a field of 0.5 Oe or 4.5 Oe, and the variation of its magnetization between two temperatures is measured with the SQUID magnetometer. We have verified that the signal given by the SQUID magnetometer, thus the magnetization, is proportional to the applied field for the sample containing 83 ppm. In fig. 1, we have superimposed this signal on the susceptibility measurements made on the same samples by a classical technique above 0.1 K, in fields of the order of 100 Oe where the magnetization is

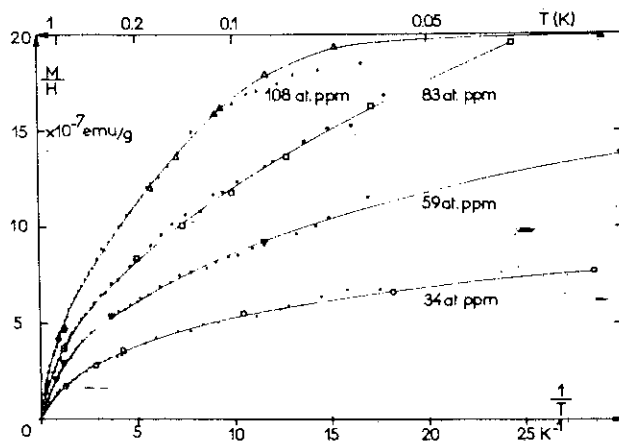


Fig. 1. High temperature scaling of the present SQUID results (Δ , $\square$, ∇ , $\circ$) to previous susceptibility measurements [14].

still proportional to the field [14]. This superposition allows us to obtain the absolute value of the susceptibility measured with the SQUID technique. The errors in ΔM are cumulative and may give an important final error on the total variation of the magnetization in the temperature range studied. Therefore, we have made several runs either with small ΔT to define the shape of the curve or with large ΔT to reduce the absolute error of the total variation of the magnetization. If in addition we take into account the correction from the sample holder, the absolute error of the total variation of magnetization is smaller than 1.5×10^{-7} emu/g.

The susceptibility M/H is plotted versus $1/T$ in fig. 2. It becomes temperature independent below a temperature T_M , which indicates the onset of a magnetic freezing. We do not observe any peak of the susceptibility at T_M because the samples have been cooled in the field of measurement from about 9 K. Under this condition, the magnetization contains 2 parts: one is reversible and is observed in a.c. measurements; the other, the thermoremanent magnetization, is irreversible. We have previously described [17] the behaviour of these different contributions to the susceptibility of a spin glass and shall not discuss this point here. The values of T_M are proportional to the square of the concentration, although in more concentrated alloys ($0.05\% < c < 1\%$) they become

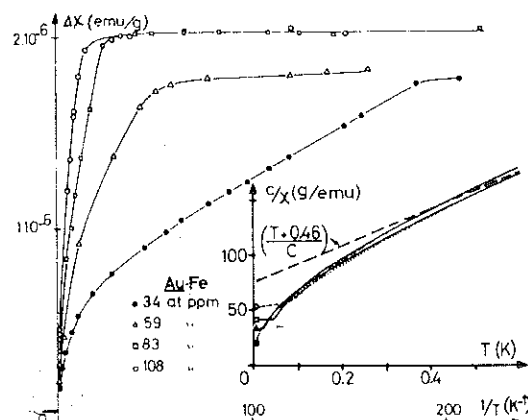


Fig. 2. Susceptibility of the dilute AuFe $_c$ system as a function of $1/T$. The ordering temperatures are 5.2 mK, 19.5 mK, 42 mK, 71 mK for the following concentrations: 34 at ppm, 59 at ppm, 83 at ppm, 108 at ppm. Low temperature deviations to the Curie-Weiss law $\chi = C/(T + T_K)$ are shown in the insert, where c/χ is plotted versus T .

proportional to c . The susceptibility below T_M is also independent of the concentration, while T_M varies by a factor 15. This is a fundamental property of a spin glass. The reduced magnetization M/c^* is a universal function of T/c^* and H/c^* , and T_M is proportional to c^* , c^* being the concentration of moment carriers [18]. In particular, at $T = 0$ K, $M/c^* = \chi(H/c^*)$. Thus χ is independent of c^* .

The AuFe system, when it is ordered above its Kondo temperature, is a usual spin glass in which all the impurities are magnetic (fig. 3). We have shown in the CuFe system that, below T_K , the moment of the isolated impurities disappears and that the impurities surrounded by another impurity inside a critical sphere containing z sites, continue to carry a moment and lead to a residual magnetic ordering. Then $T_M \sim c^* = c - c(1-c)^z \simeq zc^2$. The proportionality of T_M to $c^* = zc^2$ (fig. 2) indicates that the moment carriers giving a residual magnetism at low temperature are probably magnetic pairs of impurities, as it was shown in CuFe. This residual magnetism of pairs dominates in AuFe for concentrations such that $T_M < T_K/5$ (fig. 3). In the most dilute sample $T_M \simeq T_K/100$.

3. Comparison with CuFe

If we compare the CuFe and AuFe systems under the same conditions ($T_M \ll T_K$) we observe that the

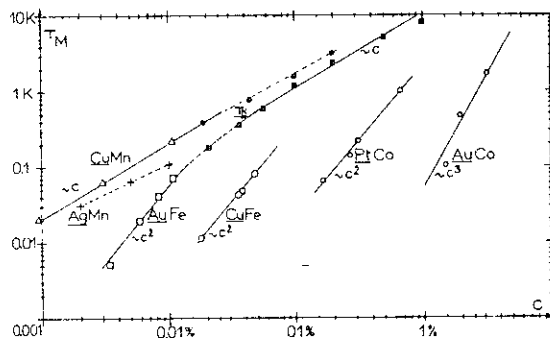


Fig. 3. The ordering temperatures T_M observed by susceptibility measurements are plotted versus concentration to show the different regimes of spin glass. For CuMn, AgMn, AuFe, T_M is proportional to c above a certain concentration. A spin glass of pairs is observed in PtCo, AuFe, CuFe, below the Kondo temperature. A spin glass of groups of 3 is observed in AuCo alloys because the Kondo temperature is higher.

respective susceptibilities in the ordered state are between 3.8 and 5×10^{-4} emu/mole (for CuFe) and 3.8×10^{-4} emu/mole indicating that the R.K.K.Y. interaction may be from 1 to 1.3 times higher in AuFe than in CuFe. Then the ratio 17 of the respective ordering temperatures, $T_M = 6 \times 10^6 c^2$ (AuFe) and $T_M = 3.5 \times 10^5 c^2$ (CuFe), must be divided by a coefficient between 1 and 1.3 to give the ratio of the numbers of magnetic pairs in the two systems.

If we assume that the magnetization is only sensitive to ferromagnetic pairs in AuFe, with an effective spin S_{eff} equal to twice the S_{eff} value of one impurity as in the case of CuFe, we can deduce the concentration of ferromagnetic pairs from the Curie constants C_2 obtained by analyzing the susceptibility of the two systems for $T_M < T < T_K/10$. That susceptibility can be written $\chi = \chi_0 + C_2/(T + T_M)$ where χ_0 is nearly independent of the temperature because it corresponds to impurities having $T_K \gg T_M$. C_2 (AuFe) = $20 c^2$ (emu/g) and C_2 (CuFe) = $4.6 c^2$ (emu/g) give respectively $1080 c^2$ (with $S_{\text{eff}} = 2.26$) [11] and $55 c^2$ (with $S_{\text{eff}} = 2.7$) [1] ferromagnetic pairs. The ratio of these concentrations ($1800 c^2/55 c^2 \sim 18$) is in agreement with the ratio deduced from the ordering temperatures of the two systems and justifies our assumption that ferromagnetic pairs contribute to the residual magnetism. This analysis does not allow us to decide whether or not antiferromagnetic pairs also exist.

4. Residual magnetism in other systems

We have shown the appearance of residual magnetism on pairs when T_M is smaller than T_K in AuFe as in CuFe. To show more generally the appearance of residual magnetism, we have plotted in fig. 3 the ordering temperatures of other systems to locate the disappearance of magnetism and the regime of temperature and concentration for which one may observe a spin glass of pairs.

In CuMn [19, 20] and AgMn [21], the Kondo temperature is smaller than 10 mK and T_M is always proportional to c in the whole range of concentration ($c < 1\%$). In both systems, it would be necessary to study alloys containing less than one ppm of Mn to observe the occurrence of ordering temperatures proportional to c^2 well below T_K .

In the PtCo system [22], the cobalt moment is a

giant moment of $3.6 \mu_B$ per cobalt because of the enhanced d susceptibility of the matrix. This moment and the ferromagnetism disappear below 1.6 K. The residual magnetism is also due to pairs with $z = 100$.

In the AuCo system, the pairs of first neighbour cobalt atoms have a Kondo temperature too large (25 K) to lead to a residual magnetism. But this is possible for nearest neighbour groups of three. In this case, T_M is proportional to c^3 . A spin glass of such groups is observed [23].

In conclusion, the appearance of magnetism on pairs of distant impurities seems to be a general phenomenon for binary alloys having a low Kondo temperature. The residual magnetism which exists at very low temperatures below T_M corresponds to a spin glass of pairs. For alloys with a higher Kondo temperature, the magnetic entities are mainly groups of 3 atoms. When the Kondo temperature is still larger, the magnetic entities include an increasing number of impurities and first neighbour environment effects govern the appearance of magnetism.

Acknowledgements

The authors are grateful to K. Matho for very helpful discussions and to F. Holtzberg for reading the manuscript.

References

- [1] G. J. van den Berg, Progress in Low Temp. Physics IV, C. J. Gorter, ed. (North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1964), p. 194.
- [2] J. Kondo, Progr. of Theor. Physics 32 (1964) 37.
- [3] G. J. van den Berg, Proc. of the 12th Intern. Conf. on Low Temp. Phys. (Kyoto 1970), p. 671.
- [4] J. L. Tholence and R. Tournier, Phys. Rev. Lett. 25 (1970) 867.
J. L. Tholence, Thesis, Univ. of Grenoble, 1973.
- [5] R. Tournier, Low Temp. Physics LT 13, 2, K. D. Timmerhaus, W. J. O'Sullivan and E. F. Hammel, eds. (Plenum, New York, 1974), p. 257.
- [6] H. E. Ekström and H. P. Myers, Phys. Kondens. Materie 14 (1972) 265.
- [7] E. C. Hirschkoﬀ, M. R. Shanabarger, O. G. Symko and J. C. Wheatley, J. of Low Temp. Phys. 5 (1971) 545.
- [8] B. Window, J. Phys. C: Metal Phys. Suppl. 3S (1970) 323.
- [9] J. M. Franz and J. J. Sellmyer, Phys. Rev. B8 (1973) 2083.
- [10] S. J. Campbell and T. J. Hicks, J. Phys. F 5 (1975) 27.
- [11] K. Matho and M. T. Béal Monod, J. Phys. F 3 (1973) 136.
- [12] J. C. Parlebas and F. Gautier, J. Phys. F 4 (1974) 1044.
- [13] B. Caroli, J. Phys. Chem. Sol. 28 (1967) 1427.
- [14] J. L. Tholence and R. Tournier, J. de Physique 32 (1971) C1-211.
- [15] J. Blachot and J. Palleau, Analytica Chimica Acta 63 (1973) 241.
- [16] G. Frossati and D. Thoulouze, Proc. of ICEC 5, Kyoto (1974), K. Mendelson, ed. (IPC Science and Technology Press, London) p. 229.
- [17] J. L. Tholence and R. Tournier, J. de Physique 35 (1974) C4-229.
- [18] J. Souletie and R. Tournier, J. Low Temp. Phys. 1 (1969) 95.
- [19] E. C. Hirschkoﬀ, O. G. Symko and J. C. Wheatley, J. of Low Temp. Phys. 5 (1971) 155.
- [20] J. A. Careaga, B. Dreyfus, R. Tournier and L. Weil, Proc. of the 10th Low Temp. Physics Conference (Moscow 1966) Vol. 10.
J. A. Careaga, Thesis, University of Grenoble, 1967, unpublished.
- [21] J. C. Doran and O. G. Symko, Solid State Com. 14 (1974) 719.
- [22] B. Tissier and R. Tournier, Solid State Com. 11 (1972) 895.
- [23] E. Boucaï, B. Lecoanet, J. Pilon, J. L. Tholence and R. Tournier, Phys. Rev. B 3 (1971) 3834.

**Proceedings of the 14th
International Conference
on Low Temperature Physics
Otaniemi, Finland, August 14 - 20, 1975**

**Volume 3 Low Temperature
Properties of Solids**

Edited by Matti Krusius and Matti Vuorio
Editorial Secretary: Mona Grönstrand



North-Holland Publishing Company — Amsterdam • Oxford
American Elsevier Publishing Company — New York

L.104 HYPERFINE EFFECTS ON THE SUSCEPTIBILITY OF Au Yb :
ELECTRO-NUCLEAR SINGLET GROUND STATE IN ^{171}Yb .

G. Frossati, J.M. Mignot, D. Thoulouze and R. Tournier

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, B.P. 166
Centre de Tri, 38042 Grenoble-Cédex, France

In the Au Yb system, the occurrence of a Kondo anomaly has now received strong experimental support : resistivity measurements¹⁻² have shown a logarithmic slope below 5 K and a Kondo deviation from the Korringa law has been observed by Mössbauer effect on the thermal variation of the relaxation rate of the impurity³. A very low value of T_K can be expected from the weakness of these logarithmic slopes. This fact has been confirmed by nuclear orientation⁴ and magnetization² measurements which have shown no evidence of Kondo effect down to 10 mK and 70 mK respectively.

We report here susceptibility measurements down to 7 mK which show that T_K certainly lies much below 1 mK. In the temperature range of our experiments, hyperfine interactions arising in 30 % of the ytterbium ions must be taken into account. The comparison of samples with natural ytterbium and ^{174}Yb will allow us to make a clear distinction between hyperfine and Kondo effects. The influence of hyperfine interactions on susceptibility, calculated for the two isotopes ^{171}Yb and ^{173}Yb having a nuclear spin $I = \frac{1}{2}$ and $I = \frac{5}{2}$ respectively, will be shown to describe entirely our experimental results.

Experiments : Two samples of natural ytterbium (95 and 610 at ppm) were prepared by melting the appropriate amounts of 5N purity gold and 3N purity ytterbium in an induction furnace. Our monoisotopic sample Au ^{174}Yb was prepared by collecting the ytterbium on gold foils in an isotope separator ($E = 40 \text{ keV}$), and then melting these foils in the induction furnace. The concentration of the sample has been estimated to about 30 at. ppm.

The susceptibilities were measured in the mixing chamber of a dilution refrigerator with a superconducting magnetometer (SQUID) of the point-contact type⁵. In the cryostat, which has been described previously⁶, a temperature of 6 mK can be achieved in continuous operation. It is measured with a cylinder of powdered CMN (height $\times$ diameter) and with carbon and silicon thermometers. The thermal variation of the suscep-

tibility of our samples was measured in a constant field of 0,5 Oe trapped in a niobium cylinder. The linearity of the magnetometer was tested by measuring a sample of powdered CMR which exhibited a perfect Curie law in the whole range of temperature.

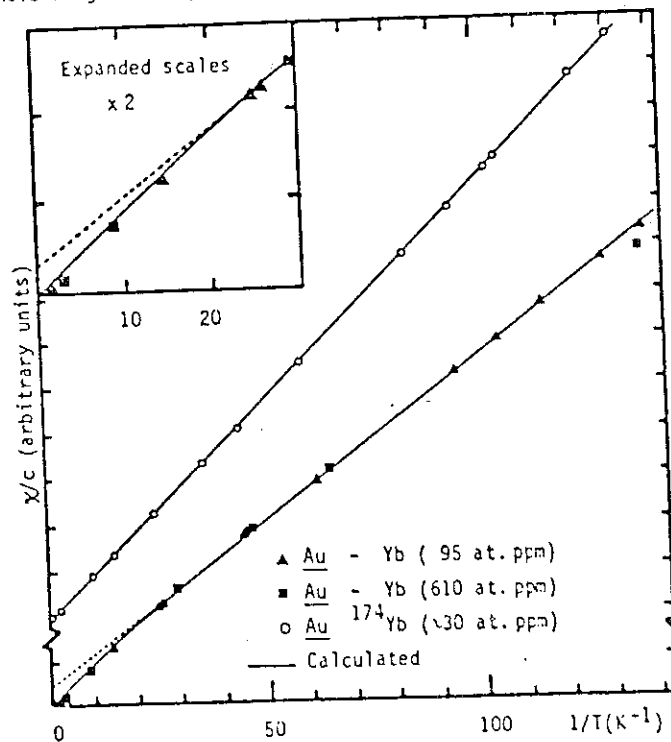


Fig. 1 : Thermal variation of the susceptibility per ytterbium impurity. For clarity, the results of Au ¹⁷⁴Yb have been plotted from a different origin.

Results : In figure 1, the susceptibilities of natural and monoisotopic samples are reported in arbitrary units as a function of $1/T$ between 7 mK and 0.8 K. In the absence of Kondo or hyperfine effect, one would expect a linear Curie variation of χ in this diagram, corresponding to the magnetization of the Γ_7 crystal field ground state (Kramer's doublet). Instead of this, our results for natural ytterbium show a curvature round 40 mK. The fact that our results for both samples (95 and 610 at. ppm) can be superposed in a reduced χ/c diagram demonstrates that we are dealing with

one-impurity effects down to 7 mK. The deviation from Curie law might be explained by Kondo effect with T_K of the order of 1 mK. However, the linear variation exhibited by the isotope ^{174}Yb contradicts this interpretation and rather suggests an influence of hyperfine interactions on the susceptibility. To take this effect into account, one must diagonalize the hamiltonian of the electro-nuclear system :

$$H_{\text{eff}} = A \vec{S} \cdot \vec{I} + g \mu_B \vec{S} \cdot \vec{H}$$

where $\vec{S}$ is an effective spin one-half defined inside the $^1/2$ doublet electronic ground state¹; A is + 127 mK in ^{171}Yb and -35 mK in ^{173}Yb ⁷. The energy levels are given by the Breit-Rabi formula⁸ as functions of the applied magnetic field. We have calculated numerically the total magnetization and the thermal variation of the initial susceptibility. A striking effect is obtained in ^{171}Yb where the antiparallel coupling of $\vec{I}$ and $\vec{S}$ creates a non-magnetic singlet ground state in zero field which corresponds to the value $F = 0$ of the total angular momentum ($\vec{F} = \vec{I} + \vec{S}$). It follows that a complete saturation of the thermal variation of χ is expected below 40 mK in this isotope :

- $T \gg 40$ mK : electronic Curie law $\chi = \frac{C}{T}$
- $T \ll 40$ mK : temperature independent (Van Vleck like) electro-nuclear susceptibility.

The χ ($\frac{1}{T}$) curve for natural ytterbium deduced from the preceeding calculations is shown in figure 1 where it has been fitted to our experimental results by adjusting to the low temperature linear regions. The very good agreement found in the whole range of temperature investigated strongly corroborates our interpretation. Moreover an extensive study⁹ of hyperfine effects in $\text{Au } ^{171}\text{Yb}$ has been made by the classical method of extraction in an adiabatic demagnetization cryostat down to 50 mK. The magnetization curve at 50 mK, which follows a Brillouin law in the case of $\text{Au } ^{174}\text{Yb}$, saturates more slowly in $\text{Au } ^{171}\text{Yb}$. In low field the experimental variation of the susceptibility agrees with the results of the calculation for the electro-nuclear system (fig. 2).

In conclusion, no Kondo effect has been observed in our results, which yields a very low value of T_K ($T_K \ll 1$ mK). On the other hand, hyperfine interactions have been shown to produce a striking effect

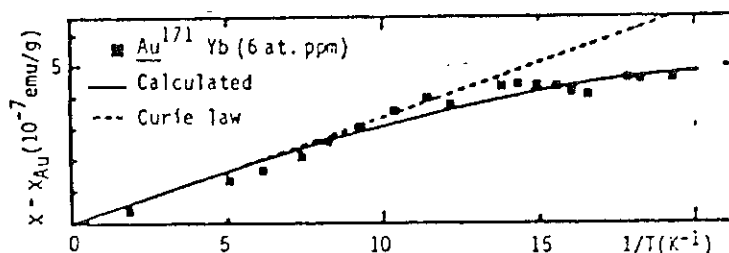


Fig. 2 : Susceptibility of the ^{171}Yb impurities vs $1/T$.

in ^{171}Yb where a complete compensation of electronic magnetism is achieved below 40 mK. Further experiments are performed at the present on the $\text{Au } ^{171}\text{Yb}$ system and will be reported in due course.

We wish to thank Mr Bouriant for collecting the isotopes, Mr Tholence for help in the experiments and Mr Cornut for fruitful discussions.

References:

1. A.P. Murani, Solid State Commun. 12, 295 (1973)
Y. Talmor and J. Sierro, Phys. Rev. B 11, 300 (1975)
2. B. Cornut and B. Coqblin (This volume).
3. F. Gonzalez-Jimenez, F. Hartmann-Boutron, P. Imbert, B. Cornut and B. Coqblin, J. Physique Collq. 35, C6 421 (1974)
4. A. Benoit, J. Flouquet and J. Sanchez, Phys. Rev. B 9, 1092 (1974)
5. R.P. Giffard, R.A. Webb and J.C. Wheatley, J. Low Temp. Phys. 6 533 (1972)
6. G. Frossati and D. Thoulouze, Proc. ICEC 5, Kyoto p.229 (1974)
7. A. Abragam and B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance, Clarendon Press (Oxford, 1969)
8. M. Tinkham, Group Theory and Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Company Inc. (New-York, 1964)
9. J.M. Mignot, Thèse de Troisième Cycle, Université de Grenoble, (1975).

Reprinted from

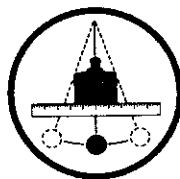
AIP Conference Proceedings
No. 29

Magnetism and Magnetic Materials—1975

(21st Annual Conference—Philadelphia)

Edited by

J. J. Becker, G. H. Lander, J. J. Rhyne



American Institute of Physics

OBSERVATION OF AN ELECTRO-NUCLEAR SINGLET GROUND-STATE IN Au^{171}Yb

G. Frossati, J.M. Mignot, D. Thoulouze and R. Tournier
Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S.,
B.P. 166 Centre de Tri, 38042 Grenoble-Cédex, France.

ABSTRACT

We describe SQUID susceptibility measurements on several dilute natural and monoisotopic Au Yb alloys down to 7 mK. Whereas Au^{174}Yb obeys a Curie-law in the whole range of temperature, a very unusual case of a Van-Vleck-like behavior due to an electro-nuclear singlet ground-state is reported for Au^{171}Yb . This peculiar situation also results in a Schottky anomaly centered at 45 mK, which is observed in specific heat measurements down to 25 mK.

INTRODUCTION

In the last few years, a number of experimental studies down to the millikelvin range have been devoted to the hyperfine-enhanced nuclear susceptibilities of Van-Vleck compounds¹. However, there has been less interest in the very low temperature hyperfine properties of rare earth ions of which the crystal-field ground-state is a Kramers' doublet.

The purpose of this paper is to show how, in such a case, the strong hyperfine coupling between the effective spin one-half S_{eff} defined inside the electronic doublet ground-state with a finite nuclear spin I strongly alters the magnetic properties of the ion below 100 mK. The maximum effect is obtained with a nuclear spin one-half for an antiparallel coupling, which leads to complete compensation of the ionic moment. This striking phenomenon actually occurs in the isotope ^{171}Yb as demonstrated by a comparison of the low temperature susceptibilities of Au Yb , Au^{171}Yb and Au^{174}Yb . The same effect is observed in the specific heat of Au^{171}Yb which exhibits a Schottky anomaly centered at 45 mK.

EXPERIMENTS

Samples of Au Yb (95 and 610 at.ppm) and Au^{171}Yb (42 and 448 at.ppm) were prepared by melting appropriate amounts of components in a high-vacuum induction furnace (Au : SN Johnson Matthey; Yb : 3N LEICO; ^{171}Yb : 2N4 Oak-Ridge, 90.60 % enriched) and casting the alloy in a water cooled copper mold. The Au^{174}Yb sample (c. 30 at.ppm) was prepared by collecting the Ytterbium on gold foils in an isotope separator, the enrichment being more than 99 %.

The susceptibility measurements were performed by a d.c. SQUID method³ in the mixing chamber of a dilution refrigerator⁴ in continuous operation down to 7 mK. A constant field of 0.5 Oe trapped in a Niobium cylinder was applied to the sample. The temperature was deduced from the a.c. susceptibility of a powdered CMN with a diameter equal to the height. This scale was in agreement with that obtained from the static susceptibility of another CMN measured with the SQUID. Silicon and Carbon resistors were used as secondary thermometers.

The specific heat measurements were carried out in an adiabatic demagnetization cryostat⁵ by a quasi-adiabatic method.

Susceptibilities are plotted as functions of $1/T$ in figures 1 and 2. Previous measurements⁶ have shown that the Au - Yb system obeys a Curie-law down to 100 mK. In the framework of an ionic model, this linear variation is attributed to the magnetization of the Γ_7 crystal-field doublet ground-state, governed by the effective-spin Zeeman hamiltonian:

$$\mathcal{H}_{\text{Ze}} = g_S \mu_B \vec{S} \cdot \vec{H} \quad (\vec{S} \text{ spin one-half, } g_S = 3.4). \quad (1)$$

It can be seen on figures 1 and 2 that only ^{174}Yb follows this simple Curie behavior down to 7 mK. Both natural Au Yb samples exhibit deviations below 40 mK.

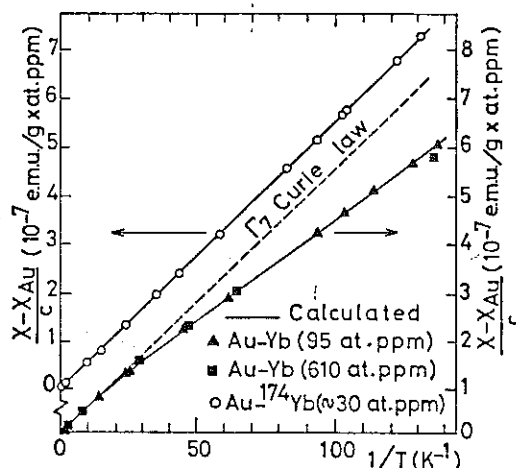


Fig. 1 : Reduced susceptibilities of Au Yb and Au^{174}Yb alloys versus $1/T$. The "arbitrary units" of the SQUID magnetometer have been calibrated from the high temperature Curie slope which was previously measured in a classical extraction apparatus (see Ref. 6).

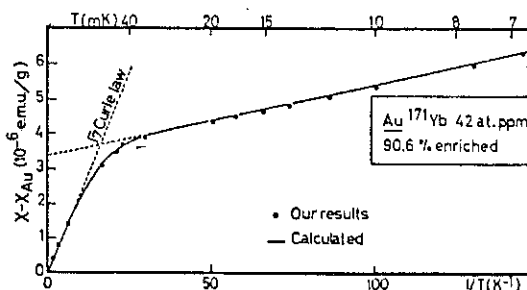


Fig. 2 : Susceptibility of Au^{171}Yb versus $1/T$. The final slope below 20 mK results from the presence of isotopes other than ^{171}Yb . For the calibration of the susceptibility units, see figure 1 caption.

This effect being proportional to the concentration cannot be accounted for by interaction effects. Furthermore, the Au^{171}Yb sample (42 at.ppm) which has a lower concentration of Ytterbium, exhibits the strongest deviation.

All these results can be explained satisfactorily in terms of hyperfine interactions occurring in the Ytterbium isotopes which have finite nuclear spins (table I). To take this effect into account, one must diagonalize the total hamiltonian

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{H}_{\text{Ze}} + \mathcal{H}_{\text{hf}} = g_S \mu_B \vec{S} \cdot \vec{H} + A_S \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2)$$

where A_S is the hyperfine constant reported in table I. It is then easy to calculate the total magnetization as a function of H and T . In ^{171}Yb , the antiparallel coupling of $\vec{I}$ and $\vec{S}$ (both spins one-half) creates a non-magnetic singlet ground-state⁷ of the electro-nuclear system.

Table I

Hyperfine parameters of the isotopes of Ytterbium

isotope	I	A_g (mK)	Abundance in natural Yb (at. percent)	Abundance in commercial 171Yb - (at. percent)
171Yb	1/2	+126.6	14.3	90.60
173Yb	5/2	- 34.9	16.1	1.15
174Yb	0	—	31.8	1.48
others	0	—	37.8	6.77

This situation results in a temperature-independent Van-Vleck-like susceptibility below 40 mK. In ^{173}Yb the high temperature electronic Curie slope is only reduced by a factor of 4/9 below 20 mK, whereas no reduction occurs in ^{171}Yb for which $I = 0$. The variation of χ in natural Yb is a mixture of the contributions of the various isotopes with appropriate coefficients of abundance. The calculated curves have been fitted to our results on figures 1 and 2, leading to good agreement in the entire temperature range.

The specific heat of the more concentrated Au ^{171}Yb sample has been measured down to 25 mK. The results presented on figure 3, after subtracting the contribution of the gold matrix ($C_{\text{Au}} = 37 \text{ T erg/g.K}$), show a Schottky anomaly centered at 45 mK. This is in agreement with the level-schema calculated from equ. 2 for which the maximum specific heat is at $T_M = 0.35 A_g$. Moreover, a very good fit can be obtained in the whole temperature range as shown on fig. 3.

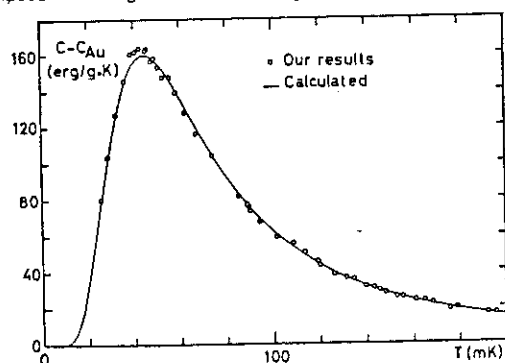


Fig. 3 : Electronuclear specific heat of ^{171}Yb below 200 mK. The best fit of our results is obtained for a concentration $c = 407 \text{ at.ppm}$ which is in good agreement with the analysed value of the excess melt ($448 \pm 10 \text{ at.ppm}$).

A more detailed account of this experiment will be given elsewhere but it must be emphasized that this effect is observed in the absence of electronic ordering, unlike usual hyperfine specific heats⁸ which presuppose the saturation of the electronic moment. Whereas hyperfine specific heats normally result from the population effect of the nuclear levels split by an hyperfine field, our measurements reflect the population of the electro-nuclear levels of ^{171}Yb .

CONCLUSION

In conclusion, this very low temperature study of monoisotopic Au Yb alloys allowed us to observe two unusual behaviours resulting from the existence of an electro-nuclear singlet ground-state in ^{171}Yb : a Van-Vleck-like temperature-independent susceptibility below 40 mK and an electro-nuclear specific heat Schottky anomaly centered at 45 mK. As for the Kondo effect reported previously by several authors^{6,9} in the Au Yb system, the Curie-law followed by ^{174}Yb down to 7 mK rules out a value of T_K higher than some tenths of a millikelvin. Further work is being performed on this system, in connection with Kondo and interaction effects and will be reported in due course.

We are very grateful to Dr. BOURIANT from the Institut des Sciences Nucléaires de Grenoble for collecting the isotope ^{174}Yb . We thank Drs. J.L. GENICON, J.C. LASJAUNIAS, A. RAVEX and M. VANDORPE for help in the experiments.

REFERENCES

- 1 - K. Andres and E. Bucher, J. Low Temp. Phys. **9**, 267 (1972).
J.L. Genicon and R. Tournier in Proc. 14th Int. Conf. Low Temp. Phys., 1975, North Holland - American Elsevier, Amsterdam - New York (1975), Vol III, p. 200.
 - 2 - A. Abragam and B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance, Clarendon Press (Oxford, 1968).
 - 3 - R.P. Giffard, R.A. Webb and J.C. Wheatley, J. Low Temp. Phys. **8**, 533 (1972).
 - 4 - G. Frossati and D. Thoulouze, Proceedings of 5th Int. Conf. Cryo. Eng., p. 229 (Kyoto) 1974 - IPC Science and Techn. Press Ltd.
 - 5 - J.C. Lasjaunias, A. Ravex, D. Thoulouze, M. Vandorpe (to be published).
 - 6 - B. Cornut and B. Coqblin in Proc. 14th Int. Conf. Low Temp. Phys., 1975, North Holland - American Elsevier, Amsterdam - New York (1975), Vol. III, p. 410.
 - 7 - J. Flouquet, Ann. Phys. **8**, 5 (1974).
 - 8 - B. Holmström, A.C. Anderson, and M. Krusius, Phys. Rev. **188**, 888 (1969) and references therein.
 - 9 - A.P. Murani, Solid State Commun. **12**, 295 (1973).
- Y. Talor and J. Sierro, Phys. Rev. **B 11**, 300 (1975).
F. Gonzalez-Jimenez, F. Hartmann-Boutron, P. Imbert, B. Cornut and B. Coqblin, J. Physique Colloq. **35**, C6-421 (1974).

MESURES DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE DE QUELQUES ISOLANTS

Une forte impulsion a été donnée, au cours des dernières années, à l'étude des propriétés des verres aux très basses températures. Le groupe Hunklinger, Arnold, Laermans, Piché et Von Schickfus avec leurs mesures haute fréquence (atténuation ultrasonore, mesures des constantes diélectriques à haute fréquence, etc.) jusqu'à 0.3 K a donné une importante contribution à ces études dans notre laboratoire.

Le groupe Lasjaunias, Ravex, Thoulouze, Vandorpe avec Maynard et Rammal, côté théorique, a étudié les propriétés thermiques (conductivité thermique et chaleur spécifique) jusqu'à 20-30 mK.

Gilchrist, Isnard et Odin étudient, depuis quelques années, les propriétés des polymères, jusqu'à 1 K (propriétés diélectriques, chaleur spécifique).

Nous n'avons pas, pour le moment, essayé de comprendre la théorie et de faire une mise au point, (le jour n'a que 24 heures) nous avons laissé la responsabilité de l'analyse théorique aux bons auteurs, Maynard et Rammal pour BK7 et Gilchrist pour les autres échantillons.

Les articles, qui suivent, décrivent les mesures de constante diélectrique (partie réelle $\chi'(T, \omega)$) de la susceptibilité diélectrique $\chi(T, \omega)$ que nous avons fait avec Maynard, Rammal et Thoulouze pour le verre borosilicate BK7, et avec Gilchrist pour SiO_2 dopé OH et le polyéthylène.

Ces mesures ont été faites une décade de températures plus bas que toute mesure faite auparavant et ils ont montré un comportement non-linéaire de $\chi'(T, \omega)$, pour des fréquences comprises entre quelques dizaines de Hz et 13 Hz.

On observe une décroissance de $\chi(T)$ en allant vers les basses températures associée à la relaxation des dipôles permanents, dépendante de la fréquence de mesure, suivie d'une remontée logarithmique indépendante de la fréquence, associée aux "dipôles" induits par l'onde électromagnétique.

Dans les échantillons de silice dopé avec ~ 1000 ppm OH, c'est le dipôle OH⁻ qui est responsable du comportement de $\chi'(T, \omega)$. Dans un échantillon pur (quelques ppm de OH⁻) nous n'observons presque pas d'effet tout comme pour le quartz cristallin.

L'effet de l'amplitude du champ sur la partie résonante est très faible et semblable au polyéthylène oxydé. Pour ces matériaux aussi bien que pour un échantillon de polyimide (Kapton), les champs électriques sont suffisamment forts pour que $pF \sim kT$, donc, des effets non linéaires du champ sont à être espérés. (p est le moment et F le champ électrique)

Les mesures sur un verre borosilicate BK7 ont montré, en plus d'un comportement semblable à celui de la silice, une forte dépendance en champ, jusqu'à $pF \lesssim 10^{-3} kT$, le minimum étant déplacé vers les basses températures quand le champ électrique F diminue.

La partie relaxation en très faible champ

($F \sim 5 \times 10^{-2} \text{ V/cm}$) varie en $\ln(\frac{T}{\omega})$ sur 4 décades de la variable réduite $\frac{T}{\omega}$. Le modèle de défauts tunnel d'Anderson, Halperin et Varma (ref. 1) qui suppose l'existence d'excitations à basse énergie décrites par des doubles puits de potentiel, fortement couplés aux phonons n'explique pas ce comportement et prévoit plutôt

$$\chi(T, \omega) \sim \ln(\frac{T^3}{\omega}),$$

Rammal et Maynard expliquent ce comportement dans un modèle de couplage tunnel faible entre ces deux états séparés par une barrière de potentiel. Couplage faible est équivalent à un faible recouvrement des fonctions d'onde représentant la particule dans chaque état du double puits de potentiel (ref.2). D'autres mesures sur des échantillons de BK7 avec différentes épaisseurs et types d'électrodes sont prévues pour confirmer ces résultats.

Nous avons aussi mesuré un échantillon de sélénium amorphe, dont le comportement à haute température est semblable à celui décrit, mais qui n'a pas montré de remontée à basse température. L'absence de remontée résonante n'est pas encore comprise.

Finalement, nous avons mesuré un échantillon de LiF dopé OH (environ 100 ppm), fourni par M. Locatelli et M. Imbert du C.E.N.G.. Nous avons observé une forte variation de $\chi'(T, \omega)$ entre 30 K et 4 K suivie d'une saturation en dessous de 100 mK.

Pour LiF, aucun effet du champ a été observé

pour des valeurs comprises entre 10mV et 3 V.

Le minimum est à environ (très grossièrement) 30-40 K, c'est à dire à une température 10^3 fois plus élevée que pour la silice dopée OH^- , ou BK7.

La remontée s'étend jusqu'à 100 mK quand on observe $\chi(T)=\text{constante}$. Nous n'avons pas fait de mesures en fonction de la fréquence, s'agissant là d'essais tout à fait préliminaires, afin de trouver un thermomètre sensible et indépendant du champ magnétique.

Nous ne montrons ici que les résultats concernant $\text{SiO}_2\text{-OH}^-$, BK7 et polyéthylène, dans les articles joints, laissant le LiF, le selenium amorphe et le Kapton pour plus tard quand nous aurons plus de résultats. (voir aussi pg. 243 à 249 de cette thèse)

Il serait très intéressant de vérifier si on est en présence d'une température d'ordre par interaction entre dipôles OH^- en faisant varier la concentration.

L'étude entreprise sur $\chi(T,\omega)$ dans les verres jette un pont entre diverses activités du laboratoire.

A l'avenir différentes études pourront être entreprises sur l'analogie entre vrais verres et verres de spin montrant encore l'utilité de l'approche ultrabasses températures des phénomènes physiques.

REFERENCES

- 1- Anderson, P.W., Halperin, B.I. et Varma, C.M. (1972), Phil. Mag. 25, 1.
- 2- Rammal, R. (1977) Thèse 3^{ème} cycle, Université Grenoble

ANOMALOUS DIELECTRIC PROPERTIES OF GLASSES AT VERY LOW TEMPERATURES

G. FROSSATI, R. MAYNARD, R. RAMMAL and D. THOULOZE

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S.,

B.P. 166, 38042 Grenoble Cédex - FRANCE -

The very low frequency dielectric constant of BK 7 glass has been measured down to 5 mK. A new law in $\ln T/\omega$ and a non-linear field effect have been found and are explained through the relaxation of permanent dipoles which tunnel weakly in randomly distributed double well potentials.

In amorphous substances, the existence of low energy excitations is now well established from their thermal ⁽¹⁾ and dynamical ⁽²⁾⁽³⁾ properties at very low temperatures. Even though the nature of these excitations is still unknown, they are phenomenologically well described as two level systems ⁽⁴⁾. The high frequency dielectric properties above 0.3 K have been interpreted in that way ⁽³⁾. However, except measurements on a glass ceramic capacitance thermometer ⁽⁵⁾, no systematic study has been performed for much lower frequencies and temperatures, where one may expect large effects from the relaxation time becoming much longer than the measuring time. We have measured the very low frequency dielectric constant of a borosilicate glass at temperatures varying from 5 mK to 1 K - for different excitations levels and frequencies.

The borosilicate BK 7 glass was chosen since its dielectric properties had been previously studied at higher frequencies and temperatures ⁽³⁾. The sample, on the form of a disc 0.3 mm thick and about 1 cm², was metallized on both sides. Its capacitance was measured with a bridge using a ratio transformer, a reference quartz capacitor in the ⁴He bath and a synchronous detector. Excitation levels between 0.9 mV and 0.910 V were used at frequencies of 130 Hz, 1.3 and 13 kHz. The capacitance to be measured was immersed in the mixing chamber of a dilution refrigerator working continuously down to 6 mK. The temperature was given by the a.c. susceptibility of a powdered CMN cylinder and by calibrated silicon thermometers. The power dissipated in the sample was varying between 10⁻¹⁸ W and 10⁻¹² W according to the voltage applied. Knowing the magnitude of the diffusivity and the Kapitza coefficients of the glasses, a maximum value of 0.2 mK can be estimated for the overheating at 10 mK, which demonstrates that the measurement is isothermal within less than 4%.

-2-

The results are shown in Fig. 1 for the intermediate frequency of 1300 Hz. The behaviour of the dielectric constant ϵ is the same for the other frequencies. For the smallest electrical fields, we may note a logarithmic variation of ϵ on the whole temperature range, like $\epsilon \sim \ln T/\omega$, as may be seen on Fig. 2. On the low temperature side, ϵ depends strongly on the magnitude of the electrical field F , and increases at the lowest temperatures. Other preliminary measurements performed on vitreous Selenium and Kapton exhibit the same general behaviour. Moreover crystalline quartz is temperature and field independent in the same conditions.

These features can be understood in the framework of a non-equilibrium theory, assuming that the contribution of the elementary dipoles are reduced when their relaxation time becomes longer than the time of the experiment at very low temperature. For the weak field regime, the quantitative analysis starts from the standard relaxation formula :

$$(1) \quad \alpha = \left\langle \frac{\alpha_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \right\rangle$$

where α_0 is the real part of the polarizability of the dipole μ , ω the frequency of a.c. electrical field, τ the relaxation time of the dipole and α the macroscopic polarizability. The mechanism of relaxation and the choice of the dipole random variables are the basic ingredients of the present model. We suppose here that the reorientation of the dipoles by the electric field is due to the tunneling motions of ions through a potential barrier V .⁽⁴⁾ In addition, due to the disorder of the structure, the most probable situation involves an asymmetric potential or a zero-field splitting Δ . At very low temperature, the dominant mechanism of relaxation is the so called "one phonon induced tunneling" leading to the following expression for the relaxation time :

$$(2) \quad \tau = \frac{a}{\Delta} e^{2\lambda} \text{th} \left(\frac{\Delta}{2T} \right)$$

where λ is the WKB tunneling parameter $\lambda = (V/W)^{1/2}$ and $W = (\hbar^2/2m) \times d^{-2}$, d the depth of the barrier and m the mass of the ion.

This formula is not the standard one ⁽⁶⁾. It involves the unrenormalized asymmetry energy Δ instead of the exact energy $(\Delta^2 + C^2 e^{-2\lambda})^{1/2}$ where C is the curvature of the potential minima. Here we assume that the tunneling coupling energy $Ce^{-\lambda}$ is almost always negligible as compared to Δ or kT , except indeed in the inverse relaxation time where the contribution is calculated to the lowest order in $e^{-2\lambda}$. This hypothesis makes reference to the model of strong elastic deformation around the defect or the polaron model of dipolar reorientation ⁽⁷⁾.

The polarizability of permanent dipoles under the influence of the zero field splitting Δ is given by :

$$(3) \quad \alpha'_0 = \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{T \text{ch}^2 \left(\frac{\Delta}{2T} \right)}$$

Assuming that in glasses, the variables Δ and λ are randomly distributed between 0 and ∞ (ergodic variables), the macroscopic polarizability is then obtained from (1), (2) and (3) :

$$(4) \quad \alpha' = \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{T} n \int_0^\infty d\Delta d\lambda \frac{1}{\text{ch}^2 \left(\frac{\Delta}{2T} \right)} \frac{1}{1 + \omega^2 T^2}$$

where n is the constant density of dipoles in the Δ, λ plane.

The double integration leads to the expressions :

$$(5) \quad \alpha' = \begin{cases} \frac{\pi^2}{18} n \mu^2 \left(\frac{T}{T_\omega} \right)^2 & , T \ll T_\omega = \frac{\pi \omega}{2} \\ \frac{2}{3} n \mu^2 (0.18 + \ln \frac{T}{T_\omega}) & , T \gg T_\omega = \frac{\pi \omega}{2} \end{cases}$$

It should be emphasized that this result originates in the assumption of TWO random variables, only one of which Δ is scaled by the temperature. The choice of one single ergodic variable (rigid double well potential) where both the tunneling coupling energy ϵ and the asymmetry Δ could vary on the range of kT would have led to a $\ln(T/\omega^{1/3})$, a law which is not observed here. The $\ln(T/\omega)$ is the quantum tunneling counterpart of the classical activation process which gives $T \ln(\omega^{-1})$ in the theory of magnetic relaxation of grains ⁽⁸⁾ or Bloch walls.

From ultrasonic measurements on BK 7 at low temperature, one gets ⁽²⁾ $\tau \approx 10^{-6}$ sec for $\Delta = 35$ mK (1 GHz) and $T = 0.5$ K. By taking an averaged value of $e^{\lambda} \approx 3$, one finds $a = 10^{-6}$ sec deg K in such a way that T_{ω} ranges between 0.1 mK and 10 mK for the frequencies $\omega = 130$ Hz to $\omega = 13\ 000$ Hz. The data represented in figure 2 are well aligned on a $\ln T/\omega$ regime; the exploration of the $(T/\omega)^2$ regime would require higher frequencies.

The linearised version of the Clausius-Mossotti law can be used to establish the relation between the measured dielectric constant ϵ , the host constant ϵ_0 ($\epsilon_0 \approx 7$) and the polarisability α' :

$$\epsilon = \epsilon_0 + (4\pi/9) (\epsilon_0 + 2)^2 \alpha'$$

From the slope in figure 2 one finds $n\mu^2 = 2.7 \times 10^{-4}$. For $\mu = 1$ Debye ($= 10^{-18}$ ergs) one derives $n = 2.7 \times 10^{32}$ cm⁻³ ergs⁻¹, a value which corresponds to the standard value obtained from specific heat ⁽¹⁾. It is tempting at this stage to conclude that each two level defect observed by ultra-sound carries a permanent dipole moment of

about 1 Debye. However the possibility of modifying the value of the dipole moment of the defect (by addition of dipolar impurities $[OH]$) has been also established ⁽⁹⁾ and shows that dielectric properties are rather less intrinsic than acoustical properties.

The contribution of the induced dipoles via the resonant interaction of the electromagnetic field at high frequency ⁽³⁾ seems to be at least one order of magnitude smaller than the contribution of the permanent dipoles. Moreover the frequency dependence of the measured dielectric constant at low frequency and low temperature confirms the weakness of the induced dipoles contribution.

The threshold of the non-linear behavior starts at very low intensities of the electrical field, such that $\mu F/kT \approx 10^{-3}$ for $\mu=1$ Debye. This situation is very unusual and cannot be explained by antiferroelectric interaction among the dipoles : even if the interaction energy J was a random variable, a field dependence would be expected when $\mu F \gtrsim J$ and $J \gtrsim kT$. Actually so low a threshold reminds us of the first magnetization curve in the Rayleigh domain and can be understood, at least qualitatively, in this way.

Basically such non-linearity resides in the field dependence of the relaxation time τ , which prevents the use of formula (1) which is valid only in the framework of the linear response theory. A simple estimation of the non-linear contribution can be obtained by describing the response of the dipoles in terms of rectangular hysteresis loops characterized by the critical fields F_a and F_b . In the $\omega \rightarrow \infty$ limit, only the systems for which $\tau \rightarrow 0$ will be observable ; the critical fields F_a

and F_b are nothing else than the barrier heights measured from the minima of the double well potential : $F_a = V$ and $F_b = \Delta + V$. For this condition, only the dipoles for which the critical fields are less than values ξF (where ξ is a numerical factor) can contribute to the polarization, such that $|\Delta + V| \lesssim \xi \mu F$ and $V \lesssim \xi \mu F$. With the previous assumptions about the ergodic variables $n(\Delta, \lambda) = n$, the density of dipoles in the Δ, V plane is $n(\Delta, V) = n/2 \sqrt{VW}$ and the number of the contributing dipoles is $2\xi^{3/2} \mu F n (\mu F/W)^{1/2}$. The polarizability $\alpha' = 2\xi^{3/2} \mu^2 n (\mu F/W)^{1/2}$ exhibits an unusual non-linear variation in $F^{1/2}$ which is verified experimentally at very low field. From the slope of ϵ vs $F^{1/2}$, and taking $n\mu^2 = 2,7 \times 10^{-4}$, we find for $\xi = 10$, $W = 1,8 \times 10^{-2}$ K, a value which corresponds to the tunneling of about 10 molecules through 1 Å. This result must not be considered too strictly since ξ has been chosen in a rather arbitrary way to take into account the finite value of the experimental frequency, but nevertheless it indicates that the mass of the tunneling group of atoms is large, thus leading to small tunneling effects. This approach is however only valid in the high frequency regime at very low temperature. A complete treatment of such non-linear relaxation equation at any frequency and temperature, which requires the detailed expression of the relaxation time in fonction of F , will be published shortly (10).

In conclusion, the interpretation of these results supports the model of dipolar defects described in terms of two-random variables, which reorientate by tunneling effect but with a very small tunneling frequency. Strong non-linearities in the field dependance of the dielectric constant originate in the broad distribution of the relaxation times of the dipoles which can be possibly identified with the standard two-level defects of glasses.

We are grateful to Dr R. TOURNIER for suggesting the analogy with the non-linear behaviour of the magnetic grains, Drs J. SOULETIE and K. MATHO for general discussions, as well as Drs S. HUNKLINGER and M. Schickfus from Max-Plank-Institut, who also provided the sample.

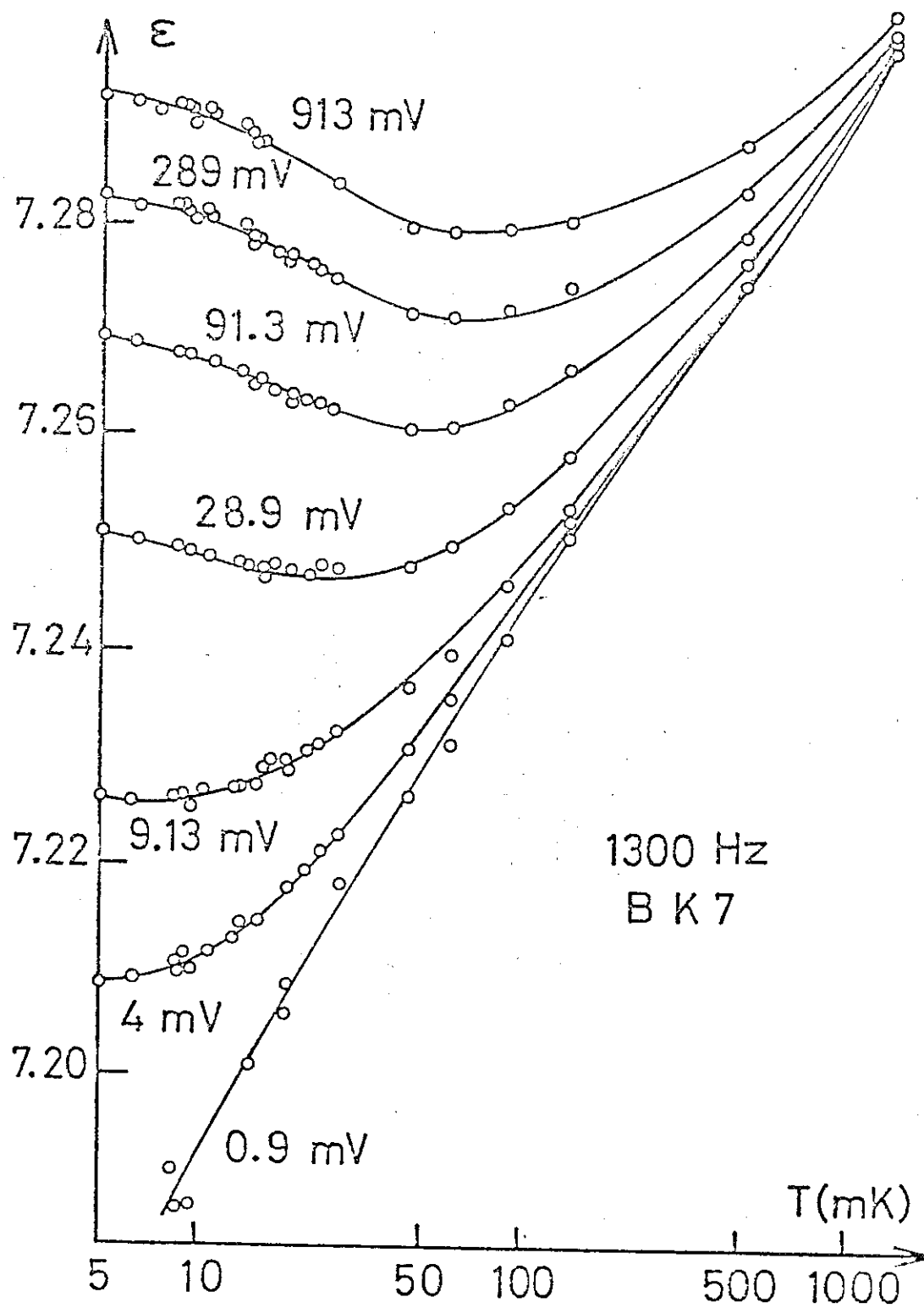
REFERENCES

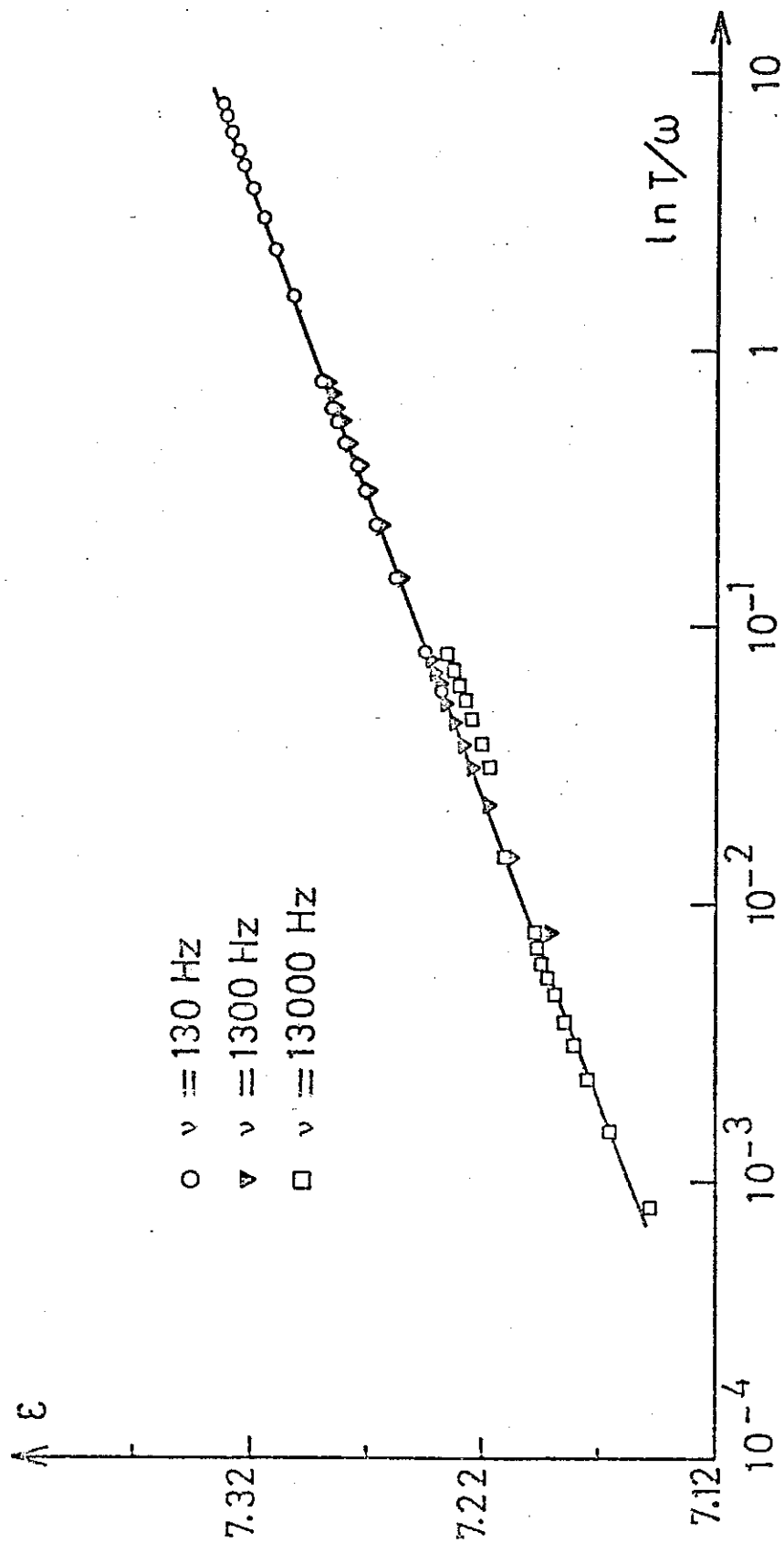
- (1) R.B. STEPHENS, Phys. Rev. B8, 2896 (1973)
J.C. LASJAUNIAS, A. RAVEX, M. VANDORPE and S. HUNKLINGER, Sol. State
Comm. 17, 1045 (1975).
- (2) L. PICHE, R. MAYNARD, S. HUNKLINGER and J. JACKLE, Phys. Rev. Letters
32, 1426 (1974).
- (3) M. VON SCHICKFUSS, S. HUNKLINGER and L. PICHE, Phys. Rev. Letters 35,
876 (1975).
- (4) P.W. ANDERSON, B.I. HALPERIN and C.M. VARMA, Phil. Mag. 25, 1 (1972)
W.A. PHILLIPS, J. Low Temp. Phys. 7, 351 (1972).
- (5) D. BAKALYAR, R. SWINEHART, W. WEYHMANN and W.N. LAWLESS, Proc. LT 13,
Boulder, p 646, vol. 4, K.D. TIMMERHAUS Edr, PLENUM PRESS; Rev. Sci.
Inst. 43, 1221 (1972).
- (6) J. JACKLE, Z. Physik 257, 212 (1972).
- (7) R. PIRC and P. GOSAR, Phys. Kondens. Materie. 11, 163 (1970)
L.M. SANDER and H.B. SHORE, Phys. Rev. B4, 1472 (1971).
- (8) L. NEEL, Le Journal de Physique et le Radium, T. XI, 49 (1950).
- (9) M.V. SCHICKFUS, S. HUNKLINGER and al., Private Communications.
- (10) R. MAYNARD and R. RAMMAL, to be published.

FIGURE CAPTIONS :

Figure 1 : The measured dielectric constant ϵ of BK 7 glass as a function of temperature at 1300 Hz for different voltages.

Figure 2 : The universal behaviour of the dielectric constant ϵ as a logarithmic function of the reduced variable T/ω .





LETTER TO THE EDITOR

Dipolar tunnel states in oxidised polyethylene

G Frossati and J le G Gilchrist

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS, BP 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France

Received 9 June 1977

Abstract. Thermally oxidised polyethylene is known to exhibit two low-temperature dielectric relaxations, each of which has been attributed to tunnelling transitions of dipolar groups containing hydrogen and oxygen. We examined these in the subkelvin range and deduced the following tunnel splittings: Vincett's relaxation with H in poly (C_2H_4), 7.8 ± 0.8 μ eV; the same in poly (C_2D_4), 5.9 ± 0.6 μ eV; Carson's relaxation with D in poly (C_2H_4), 3.4 μ eV (geometric mean). The latter implies an acoustic coupling constant of 35 meV. Moreover the time constant of Carson's relaxation is found to depend not only on the 'impurity' hydrogen isotope but also on the host hydrogen isotope. For different combinations of isotopes it obeys a multiplicative law. The results are related to the polaron-like 'dressing' of tunnelling impurities.

A recent study (Ashcraft and Boyd 1976) and a review (Hedvig 1977), which otherwise together give a fairly comprehensive account of the dielectric spectrum of oxidised polyethylene, omitted to mention two characteristic relaxation phenomena which occur at liquid helium temperatures (Vincett 1969, Phillips 1970, Carson 1973). In the absence of deuterium the two are well resolved in frequency. Vincett's reaches maximum intensity at an early stage of oxidation and Carson's later (Gilchrist and Isnard 1976). They are also distinguishable by the fact that Vincett's diminishes on annealing the material *in vacuo* above 100°C (Gilchrist 1977) while Carson's is nearly as thermally stable as the polyethylene host. Moreover, when an oxidised specimen is rolled to 3–6 fold elongation, Vincett's dielectric loss peak is diminished by about 90%† while Carson's is enhanced by 10%. All these remarks apply equally to high-density and low-density polyethylenes.

It is now well established that both relaxations are due to phonon assisted tunnelling of hydrogen atoms (Phillips 1970, Carson 1973, Gilchrist 1976). For Vincett's relaxation the hydroperoxide group seems indicated (Gilchrist 1977). A key parameter, the tunnel splitting has a value corresponding in each case to a thermal energy below 1 K. In order to evaluate it we studied the relaxation intensity of suitably prepared specimens as a function of temperature in a dilution refrigerator, using a General Radio 1615A capacitance bridge. Sample PE1 was a purified Ziegler Natta product with $\langle M_w \rangle = 170,000$ from S A Naphtachimie, Lavera (France). PE2 an antioxidant free sample from the Rubber and Plastics Research Association, Shrewsbury (GB) designated 'HDPE 4', and the poly (C_2D_4) was product 3410 from E Merck, Darmstadt (W Germany). Specimens

† We confirmed this after receiving advance communication of a similar observation by Yano O, Kamoshida T, Sekiyama S and Wada Y mentioned in a paper presented at the 24th Spring meeting on Applied Physics Hiyoshi (Japan), March 1977. The effect is partly reversed by subsequent mild anneal *in vacuo*.

L510 *Letter to the Editor*

were moulded to 130 μm thickness and clamped between indium electrodes. At the lowest temperatures the dielectric response was field dependent in fields of the order of 10 kV m^{-1} . We report and use data which were obtained, where necessary, by extrapolation to zero field.

To facilitate comparison with other two-level tunnelling systems we adopt a notation similar to Jäckle's (1972), writing the Hamiltonian matrix of a dipolar tunnelling doublet in terms of the localised basis functions†

$$H = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\mathcal{E} - p_0 \cdot E & -\frac{1}{2}\Delta \\ -\frac{1}{2}\Delta & \frac{1}{2}\mathcal{E} + p_0 \cdot E \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Δ , the tunnel splitting is supposed constant or distributed over a limited range and $\mathcal{E}$ is supposed distributed from 0 to a maximum value kT_L . The excitation energy Γ of a given system is $(\Delta^2 + \mathcal{E}^2)^{1/2}$ and its effective dipole moment for relaxation is $\Gamma^{-1}\mathcal{E}p_0$. The area under the curve of loss angle ($\ll 1$ always) as a function of $\ln$ (frequency) is (Phillips 1970):

$$A = \frac{1}{6}\pi(kT)^{-1} \epsilon^{-1} p_0^2 \int_0^{kT_L} n(\mathcal{E}) \Gamma^{-2} \mathcal{E}^2 \text{sech}^2(\Gamma/2kT) d\mathcal{E}, \quad (2)$$

where $\epsilon \sim 20 \text{ pF m}^{-1}$ for polyethylene and $\int_0^{kT_L} n(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$ is the dipolar concentration. $A(T)$ varies rapidly when $kT \sim \Delta$, so Δ may be determined by fitting curves as in figure 1. For

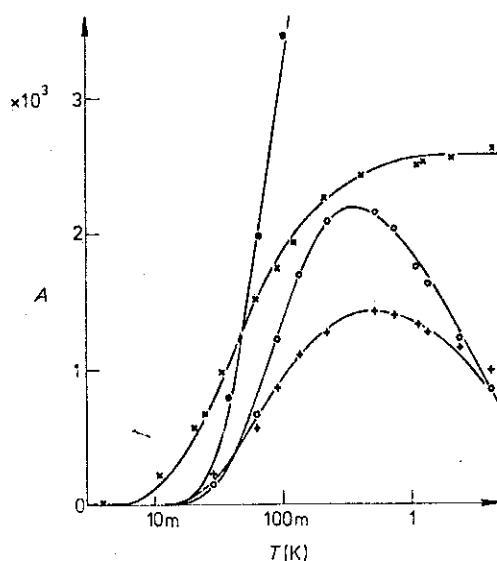


Figure 1. Relaxation intensity as a function of temperature for four prepared high-density polyethylene specimens. $A(T)$ is the area under the curve of loss angle as a function of $\ln$ (frequency) at given T : $\circ$, Vincett's relaxation in a lightly oxidised PE1 specimen with approximately 1.5 ppm of active dipoles; $\bullet$, the same in an oxidised PE2 with approximately 13 ppm of active dipoles; $+$, the same in oxidised $(\text{C}_2\text{D}_4)_n$; $\times$, Carson's relaxation of deuterons in oxidised PE2. The four curves were fitted using parameters given in the text.

† The negative sign of the off-diagonal elements is usually omitted or not presupposed. Such omission would lead to error when discussing such systems as the hindered uniaxial rotator with threefold symmetry or the (100) oriented system in a cubic host crystal, but does not affect the result for the doublet.

the Vincett's relaxation in the lightly oxidised PE1 (1 hour exposure to air at 125°C) we took $\Delta = 7.8 \mu\text{eV}$ and $\epsilon^{-1}p_0^2n(\mathcal{E}) = 2.82 \times 10^{-3}$ for $0 < \mathcal{E} < 10\Delta$, 1.41×10^{-3} for $10\Delta < \mathcal{E} < 50\Delta$, 0 for $\mathcal{E} > 50\Delta$. The fit confirms the value $\Delta = 2 \times 3.9 \mu\text{eV} \pm 10\%$ previously reported for the more heavily oxidised PE2 (Gilchrist 1977). Similarly the Vincett's relaxation in poly (C_2D_4) was fitted with $\Delta = 5.9 \mu\text{eV}$, $\epsilon^{-1}p_0^2n(\mathcal{E}) = 1.60 \times 10^{-3}$ for $0 < \mathcal{E} < 20\Delta$, 1.06×10^{-3} for $20\Delta < \mathcal{E} < 100\Delta$, 0 for $\mathcal{E} > 100\Delta$. Carson's relaxation normally occurs at a frequency which is not suitable for accurate bridge measurements so we preferred to examine the deuteron tunnelling (Carson 1973). We used the orthodichlorobenzene soluble part of a suitably oxidised PE2 and deuterated it by exposure to methanol vapour (CH_3OD) for 5 days at 120°C, replacing the methanol daily. The resulting deuteron relaxation intensity was 70% of the initial proton intensity, the latter having dropped to 30%, but after a few days storage at room temperature the percentages reverted spontaneously to 50-50. The loss peak, appreciably broader than Debye, corresponded to a Fröhlich distribution of relaxation times (uniform in $\ln \tau$) of range 16. We fitted the curve in figure 1 by assuming a distribution of Δ values, uniform in $\ln \Delta$, of range 4, from 1.7 to 6.8 μeV , and $\epsilon^{-1}p_0^2n(\mathcal{E}) = 2.46 \times 10^{-3}$ for all $\mathcal{E}$ values relevant to $T \leq 4.2 \text{ K}$ experiments ($T_L \gg 4 \text{ K}$).

In the case of the lightly oxidised PE1 we determined the relative variation of the dielectric constant as a function of $\ln$ (temperature) at a frequency appreciably higher than the relaxation frequency. At 4.7 kHz we found an inflection point near $T = 100 \text{ mK}$, where $d(\ln \epsilon)/d(\ln T) = -6.8 \times 10^{-4}$. This can be attributed to the resonance response of the dipolar tunnelling systems. Assuming $kT_L \gg \Delta$, and $n(\mathcal{E})$ roughly constant, the static dielectric constant is expected to include a resonance contribution and a relaxation contribution $2\pi^{-1}\epsilon A$. It can be seen from the expression given by Phillips (1970) that the two are complementary and have a temperature independent sum (for $T \ll T_L$). Well above the relaxation frequency the $2\pi^{-1}\epsilon A$ term is lacking so we expect to find $d(\ln \epsilon)/d(\ln T) = -2\pi^{-1}dA/d(\ln T)$. At the inflection point of the $A(\ln T)$ curve in figure 1, $2\pi^{-1}dA/d(\ln T) = 7.5 \times 10^{-4}$ in reasonable agreement.

Assuming (as Pirc *et al* 1966, Phillips 1970, Jäckle 1972) that elastic strains, like electric fields modulate $\mathcal{E}$ but not Δ , the relaxation rate may be written (Jäckle *et al* 1976):

$$\tau^{-1} = a\Delta^2\Gamma \coth(\Gamma/2kT), \quad (3)$$

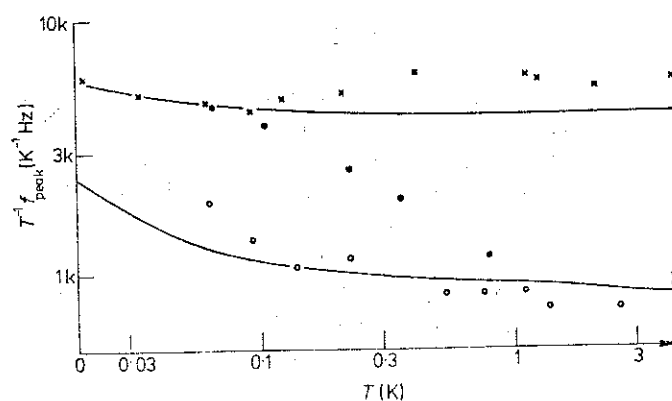


Figure 2. Quotient (frequency of loss peak/temperature) as a function of temperature. The symbols have the same meaning as in figure 1, and the curves were calculated using the same parameter values for the lightly oxidised PE1 and the Carson's relaxation of deuterons. In the latter case the deviation of the points from the curve for $T > 200 \text{ mK}$ can be attributed to the perturbing influence of the proton relaxation which could not be entirely eliminated.

L512 *Letter to the Editor*

where $a = (2\pi\hbar^2\rho)^{-1} (C_1^{-5} M_1^2 + 2C_1^{-5} M_1^2)$. Averaging over different Γ values, $\langle\tau^{-1}\rangle$ differs a little from $2kTu\Delta^2$. Relevant data are shown in figure 2, and all the numerical values are collected in table 1. Values of the transverse coupling constant M_1 are deduced by neglecting the $C_1^{-5} M_1^2$ term and putting for the transverse sound velocity in high-

Table 1. Parameters of dipolar tunnelling systems in high-density polyethylenes. Values were derived directly from experiments except those in square brackets which were obtained by using expression (3) and parenthesised values which are based on the unproved but reasonable supposition that M_1 is isotope independent.

System Host	Vincett's				Carson's			
	$(C_2H_4)_n$		$(C_2D_4)_n$		$(C_2H_4)_n$		$(C_2D_4)_n$	
'Impurity'	H	D	H	D	H	D	H	D
Δ (μ eV)	7.8		5.9	(<0.3)	(49)	3.4	(30)	(2.1)
$T^{-1}f_{\text{peak}}$ (K^{-1} Hz)	900		750	<2	860 k	6.0 k	400 k	2.7 k
a (μ eV $^{-3}$ s $^{-1}$)	[0.48]		[0.59]	(0.59)	(11.1)	[11.1]	(13.5)	(13.5)
M_1 (meV)	[7.4]		[7.4]	(7.4)	(35)	[35]	(35)	(35)

density poly $(C_2H_4)_n$, $C_1 = 2 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}$. C_1^{-2} , like ρ is assumed to vary as the isotopic mass of the host molecular repeat unit.

Four points of physical interest arise from these results:

(i) The curves in figure 2 give an adequate description of the experimental points of the Vincett's relaxation of the lightly oxidised specimen, and (allowing for the interference from the proton relaxation) of the Carson's relaxation of deuterons, both over a wide temperature range. This supports the hypothesis that phonon coupling arises almost entirely by strain modulation of $\mathcal{E}$.

(ii) We earlier reported a broadening of Vincett's relaxation below 1 K and a $\tau^{-1} \sim T^{0.4}$ dependence (Gilchrist 1977) as reproduced in figure 2. The more lightly oxidised specimen with fewer active dipoles had a Debye-like relaxation down to $T < 100$ mK and a relaxation rate given by expression (3). By analogy with the $KCl:OH^-$ system (Knop and Känzig 1974) we attribute the former behaviour to dipole-dipole interactions.

(iii) Physical parameters of each phenomenon exhibit a distinct dependence on host isotope as well as an 'impurity' isotope. This can be understood in terms of the phonon dressing of the tunnelling quasiparticles (Pirc and Gosar 1969, Gosar 1976).

(iv) There is logically a correlation between the acoustic coupling M_1 and the phonon dressing effect, since both are aspects of the dipole-phonon interaction. Carson's relaxation has the larger M_1 and the greater dependence (of Δ or τ) on the host isotope. The correlation is unlikely to signify more than a general trend since M_1 involves only long-wavelength TA phonons while the dressing implies a local distortion corresponding to short-wavelength phonons of all branches.

A further point of interest is the apparent preference of each of the dielectrically active sites for a proton rather than a deuteron. This correlates with the recently reported effect of deuteration on free radical reaction kinetics in polyolefins (Milinchuk *et al* 1976).

References

- Ashcraft C R and Boyd R H 1976 *J. Polym. Sci.* **14** 2153-93
 Carson R A J 1973 *Proc. R. Soc. A* **332** 255-68

Letter to the Editor

L513

- Gilchrist J le G 1976 *Solid St. Commun.* **18** 1523-5
— 1977 *J. Phys. Chem. Solids* **38** 509-16
Gilchrist J le G and Isnard R 1976 *Rev. Phys. Appl.* **11** 245-52
Gosar P 1976 *Physica* **85** A 374-88
Hedvig P 1977 *Dielectric Spectroscopy of Polymers* (Bristol: Adam Hilger) pp 369-79
Jäckle J 1972 *Z. Phys.* **257** 212-23
Jäckle J, Piché L, Arnold W and Hunklinger S 1976 *J. Non-Cryst. Solids* **20** 365-91
Knop K and Künzig W 1974 *Helv. Phys. Acta* **46** 889-915
Milinchuk V K, Klinshpont E R and Vasilenko V V 1976 *J. Poly. Sci.* **14** 1419-27
Phillips W A 1970 *Proc. R. Soc. A* **319** 565-81
Pirc R and Gosar P 1969 *Phys. Condens. Mat.* **9** 377-98
Pirc R, Žekš B and Gosar P 1966 *J. Phys. Chem. Solids* **27** 1219-26
Vincett P S 1969 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2** 699-710

LETTER TO THE EDITOR

Spectrum of low-energy dipolar states in hydrated vitreous silica

G Frossati, J le G Gilchrist, J C Lasjaunias and W Meyer†

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS, 166 X, 38042 Grenoble Cédex, France

†Institut für Hochfrequenztechnik, Technische Universität Braunschweig, Postfach 3329, 3300 Braunschweig, W Germany

Received 9 June 1977

Abstract. We have extended to lower temperatures and frequencies, a recent dielectric study of hydroxyl doped vitreous silica. At given frequency the dielectric constant has a minimum at a temperature proportional to $f^{1/3}$ while at given temperature the loss angle has a maximum proportional to $T^{0.28}$ at a frequency proportional to T^3 . The behaviour is attributed to a distribution of dipolar two-level systems having tunnel splittings comparable to the thermal energies, kT of the experiments and relaxation rates comparable to the experimental frequencies.

The low-temperature dielectric properties of silica glasses have been shown to be strongly influenced by their hydroxyl content (Jaeger 1968, Mahle and McCammon 1969, von Schickfus and Hunklinger 1976). Von Schickfus and Hunklinger found that the 11 GHz dielectric constant $\epsilon(T)$ of various OH doped vitreous silicas passed through a minimum near $T = 8$ K. The 1.1 GHz dielectric constant had earlier been reported to pass through a minimum near 4 K (von Schickfus *et al* 1975). This behaviour was attributed to the interaction of the electromagnetic waves with two level systems characteristic of the vitreous state and understood by analogy with the behaviour of sound waves (Piché *et al* 1974, Jäckle *et al* 1976). The negative slope of $\epsilon(T)$ on the low-temperature side of the minimum was due to resonant interaction and should be frequency independent providing $\hbar\omega \ll kT$. At higher temperatures where the slope was positive, the relaxation interaction had become dominant.

Similar results were found for the borosilicate glass BK7 (Von Schickfus *et al* 1975, 1977) but subsequent study of this material at lower frequencies and temperatures (Frossati *et al* 1977b) yielded unexpected results which could not have been predicted from the microwave data. Accordingly, we also studied the hydrated silica glasses at lower T and f using a dilution refrigerator capable of continuous cooling to 2.3 mK and a General Radio type 1615A capacitance bridge. Presently reported data were obtained with specimens from Heraeus Quarzschmelze GmbH, of 500 μm thickness clamped between indium electrodes, while additional specimens metallised by evaporation with silver yielded similar results. They were inserted into the mixing chamber of the refrigerator and the temperature was determined from the AC susceptibility of a powdered cerium magnesium nitrate cylinder of diameter equal to its height. The CMN temperature scale was compared and corrected with the melting curve and the A, B' and C transitions of ^3He with the aid of a very small Pomeranchuk cell inside the mixing chamber (Frossati

L516 *Letter to the Editor*

et al 1977b). The low-field capacitances C of two specimens with differing OH content are shown in figure 1. C of Suprasil W (<1.5 ppm OH) varied little with T or f but C of Suprasil (1200 ppm OH) varied appreciably having a minimum at temperature $T_{\min} (mK)^{-1} \approx 7.4 (f/Hz)^{1/3}$, or more precisely $T_{\min} \propto f^x$ where $0.3 < x < 0.35$. At lower T the $C(T)$ data tended to a common asymptote independent of f . The relative slope of this common asymptote, $d(\ln C)/d(\ln T)$ varied slowly with T . Near 10 mK it took the value -1.05×10^{-4} , to be compared with -3.5×10^{-4} above 300 mK (Von Schickfus *et al* 1975, Von Schickfus and Hunglinger 1976).

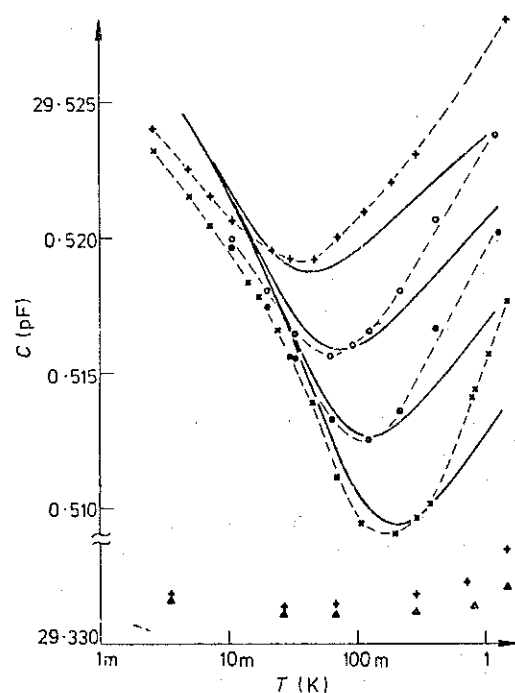


Figure 1. Capacitance of two vitreous silica capacitors as a function of temperature in weak electric fields. Upper part: Suprasil (1200 ppm OH) at: +, 110 Hz; O, 560 Hz; ●, 2.7 kHz; and ×, 11 kHz. The heavy unbroken curves were obtained by fitting the loss data in figure 2. Lower part: Suprasil W (<1.5 ppm OH): +, 110 Hz; and Δ 1.1 kHz.

In neither case did the capacity vary appreciably with field for $E \lesssim 600 \text{ Vm}^{-1}$ at any temperature. In higher fields, and with $T \lesssim 100 \text{ mK}$, C of Suprasil (1200 ppm OH) tended to increase with E but on a much smaller scale than the BK7 (Frossati *et al* 1977b).

Additional information can be gained from the dielectric loss spectrum. This is of the same nature as the information obtainable from capacitance variations but different experimental techniques can be used so as to cover a wider spectral range. The data in figure 2 were obtained by use of three techniques: the 1615A bridge, the calorimetric measurement of dissipation, and two microwave resonators described recently (Meyer 1976). The calorimetric method has hitherto been employed to study two dipolar tunnelling systems in oxidised polyethylene (Vincett 1969, Carson 1973) and the system $\text{KBr}:\text{OH}^-$ (Reymann and Lütty 1973). Figure 2 shows the results for Suprasil (1200 ppm OH). The loss of angle δ is shown as a function of $T^{-1}f$ to illustrate the common asymptote at low $T^{-1}f$. Earlier reports already showed that at given T the 100 kHz loss angle of

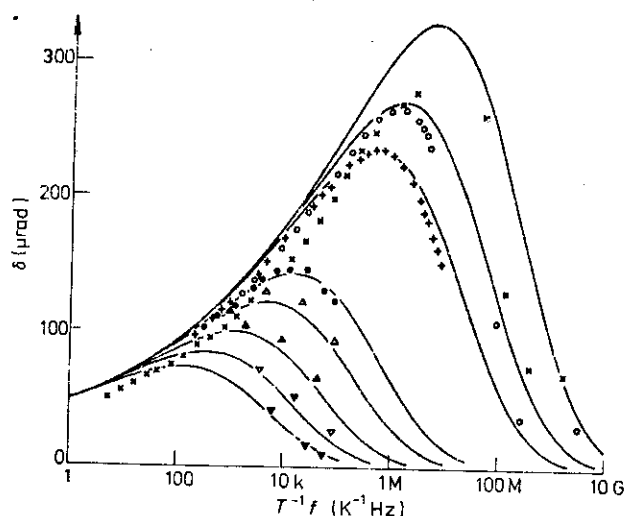


Figure 2. Dielectric loss angle (expressed in microradians, μrad) of Suprasil (1200 ppm OH) as a function of $T^{-1}f$ at a series of eight temperatures T ranging from: ∇ 20 mK; to $\times$ 4.2 K. The family of curves describes the relaxational response of a set of two-level systems whose density of states obeys a simple power law, with three parameters given in the text.

Suprasil (Jaeger 1968) was about twice the 1 kHz loss angle of a similar glass (Mahle and McCammon 1969) and that both decreased with T . Extension of these earlier investigations to higher frequencies or lower temperatures reveals a broad maximum of $\delta(f)$ near $f(\text{MHz})^{-1} = 0.3 (T/\text{K})^3$. This characterises the point of significant departure from the common asymptote. δ was not appreciably affected by the application of bias fields up to 3 MV m^{-1} . Initially it appeared that fields $2\text{--}3 \text{ MV m}^{-1}$ reduced δ by 0.2–0.4% at 1.5 K and 4.2 K at 10 kHz and 3 MHz, but we cannot confirm that this was not spurious and regard the figures as an upper limit to the possible effect of bias.

Ultrasil (~ 180 ppm OH) had a loss spectrum rather like that of the Suprasil scaled down to 20%, and Suprasil W (< 1.5 ppm OH) had it rather similarly scaled down to 8%.

We investigated the possibility of attributing the dielectric response of the Suprasil (1200 ppm OH) to a set of dipolar two-level systems, the loss entirely to their relaxations (since $\hbar\omega \ll kT$ always) and the capacity variations to both resonance and relaxational response. Expressing the Hamiltonian matrix of a system in terms of its localised basis functions, in the presence of applied field E :

$$H = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\mathcal{E} - p_0 \cdot E & -\frac{1}{2}\Delta \\ -\frac{1}{2}\Delta & \frac{1}{2}\mathcal{E} + p_0 \cdot E \end{pmatrix}. \quad (1)$$

We shall suppose that the concentration of systems having parameter values between Δ and $\Delta + d\Delta$, $\mathcal{E}$ and $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ ($\Delta, \mathcal{E} > 0$) is $n\Delta^{q-1}d\Delta d\mathcal{E}$. This is a generalisation of the usually supposed distribution which is uniform in $\mathcal{E}$ and $\log \Delta$ (Anderson *et al* 1972, Phillips 1972), since the latter corresponds to $q = 0$. It is clear that some such generalisation is necessary to account semi-quantitatively for the data. The systems have excitation energy $\Gamma = (\Delta^2 + \mathcal{E}^2)^{1/2}$, effective (permanent) dipole moment for relaxation $\Gamma^{-1}\mathcal{E}p_0$ (Phillips 1970) and relaxation rate (Jäckle *et al* 1976):

$$\tau^{-1} = a\Delta^2\Gamma \coth(\Gamma/2kT) \quad (2)$$

where $a = (2\pi\hbar^4 p)^{-1}(C_1^{-5}M_1^2 + 2C_1^{-5}M_1^2)$. The rate is due to the resonant interaction with thermal phonons which results from assuming that a strain field, like an electric field, modulates $\mathcal{E}$ but not Δ . The transverse acoustic coupling constant M_1 may be estimated from a by neglecting $C_1^{-5}M_1^2$ and putting $p = 2200 \text{ kg m}^{-3}$, $C_1 = 3.75 \text{ km s}^{-1}$ (Jäckle 1972). Using (2) we find the concentration of systems having excitation energy Γ to $\Gamma + d\Gamma$ and relaxation time τ to $\tau + d\tau$. Written most succinctly this is $\frac{1}{2}n\Delta^q\mathcal{E}^{-1}\Gamma d\Gamma d(\ln\tau)$ for $\tau > a^{-1}\Gamma^{-3} \tanh(\Gamma/2kT)$, zero otherwise. Assuming a random orientation of p_0 these make the following contribution to the loss angle δ at frequency $\omega/2\pi$ (see Phillips 1970, Von Schickfus and Hunklinger 1976, Frossati *et al* 1977b):

$$\frac{1}{3} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} (\epsilon kT)^{-1} (\Gamma^{-1}\mathcal{E}p_0)^2 \text{sech}^2(\Gamma/2kT) \frac{1}{2}n\Delta^q\mathcal{E}^{-1}\Gamma d\Gamma d(\ln\tau) \quad (3)$$

where for vitreous silica $\epsilon \approx 35 \text{ pF m}^{-1}$. Integration gives a $\delta(\omega, T)$ function such that if $\delta' = \delta/[\epsilon^{-1}np_0^2(kT)^q]$ and $\omega' = \omega/[a(kT)^3]$, $\delta'(\omega')$ depends only on q . The family of curves in figure 2 was obtained by putting $q = 0.28$, $a = 22 \mu\text{eV}^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $\epsilon^{-1}np_0^2 = 0.011 \text{ eV}^{-q}$. For this q value δ' has a maximum of 0.267 at $\omega' \approx 0.134$. The curves give a reasonable description of the experimental data for $T \leq 2.1 \text{ K}$ but not for $T = 4.2 \text{ K}$.

The relative variation of the capacity $C(\omega, T)$ is similarly calculable. The relaxation and the resonance contributions can be evaluated separately and added, bearing in mind that the effective (induced) dipole moment for the latter is $\Gamma^{-1}\Delta p_0$. Alternatively, noticing that $C(O, T) = C(\omega, O) = C_0$ where C_0 is a constant, $C(\omega, T) - C_0$ may be obtained directly by applying the Kronig-Kramers relation to the fit of the loss data. Either way the q -power law must be assumed to be valid over a wider range of Δ and τ values than those covered by the loss measurements. The constancy of $C(O, T)$ follows from the supposition of a uniform distribution of $\mathcal{E}$ values ($0 < \mathcal{E} \leq kT$) and may be seen from the form of the expression for the static dielectric constant as written by Phillips (1970). For $q = 0.28$ and given ω , $[C(\omega, T) - C_0]/C_0$ has a minimum value of $-1.86 [\epsilon^{-1}np_0^2(\omega/a)^{q/3}]$ at $kT \approx 1.15(\omega/a)^{1/3}$. Putting $C_0 = 29.536 \text{ pF}$ we drew the curves in figure 1. The relative positions of the four minima are described accurately but the slopes of the curves are wrong. The unsymmetrical appearance of the calculated C vs $\ln(T)$ curves about $T = T_{\min}$ appears to be an inherent property of the model and is not sensitive to q . With $q = 0$, for example, $\delta(\ln\epsilon)/\delta(\ln T) \approx \frac{2}{3}\epsilon^{-1}np_0^2 + \frac{1}{3}\epsilon^{-1}np_0^2$ respectively for $T < T_{\min}$, $T > T_{\min}$. Moreover, for $T > T_{\min}$, C is given approximately as a function of $\omega^{-1}T$. Such behaviour was well observed with the BK7 (Frossati *et al* 1977b), but is not accurately obeyed by the Suprasil. The $\omega^{-1}T$ law is not affected by the possible existence of an upper limit to the Δ distribution at $\Delta_{\max} > kT_{\min}$. For both $kT > \Delta_{\max}$ and $kT < \Delta_{\max}$ we have $\partial(\ln\epsilon)/\partial(\ln T) \approx \frac{1}{3}\epsilon^{-1}np_0^2$ and $\partial(\ln\epsilon)/\partial(\ln\omega) \approx -\frac{1}{3}\epsilon^{-1}np_0^2$. If $kT > \Delta_{\max}$ this arises almost entirely from the relaxational response while for $kT < \Delta_{\max}$ the temperature variation expresses the sum of the resonance contribution $-\frac{2}{3}\epsilon^{-1}np_0^2$ and the relaxation contribution $+\epsilon^{-1}np_0^2$. In the latter case the relaxation contribution alone obeys an $f^{-1/3}T$ scaling law, but this would never be observed unaccompanied by the resonance contribution.

The results call for several further comments:

(i) The value $a = 22 \mu\text{eV}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($\pm 30\%$) corresponds to $M_1 = 365 \text{ meV}$ ($\pm 15\%$). This is similar to a value obtained by Jäckle *et al* (1976) from ultrasonic data, although the latter may involve non-dipolar excitations as well as the dipolar ones. It is intermediate between the corresponding values for OH groups as tunnelling impurities in the alkali halides and in polyethylene. For the potassium and rubidium halides $c_{11}\alpha$ corresponds very roughly to M_1 and takes values of 1.4–2.4 eV (Kapphan 1974). Two distinct pheno-

mena are known in polyethylene (Vincett 1969, Carson 1973) and for these $M_i \sim 7.4$ meV, 35 meV (Frossati and Gilchrist 1977). In compositional type also, silica is intermediate between the highly ionic salts and the almost purely covalent hydrocarbon polymer.

(ii) The influence of hydroxyl groups on the low-temperature dielectric behaviour of silica can be understood by analogy with the alkali halides and polyethylene. The vitreous state is perhaps essential only in providing broken bond defects which can combine with water to form hydroxyl pairs, as discussed by Stolen and Walrafen (1976).

(iii) The Suprasil loss spectrum superficially resembles that of KBr with a similar hydroxyl concentration (Reymann and Lüty 1973), but differs in that it is not significantly narrowed by reducing the OH concentration nor affected by a bias field. Reymann and Lüty did not give absolute δ values from which the density of dipolar states could be deduced, but the range of δ values is undoubtedly narrower than in the silica, so the density of states is higher and dynamic dipole-dipole interactions are more important. The resemblance of the $\text{KBr}:\text{OH}^-$ spectrum to that of the vitreous silica could possibly be a manifestation of 'dipole glass' behaviour in the former.

(iv) Below 20 mK little relaxational activity occurs in the frequency range most suitable for accurate bridge measurements while the capacity continues to vary regularly and can be measured with very low power dissipation (10^{-14} – 10^{-17} W). This suggests that hydrated silica would make a useful rapid response thermometer, specially if its capacity is shown to be magnetic field independent. A $10\text{ }\mu\text{m}$ thick sample covered with $0.5\text{ }\mu\text{m}$ of silver would respond in less than 10 ms at 10 mK, 1 s at 1 mK.

R Rammal commented helpfully on the text.

References

- Anderson P W, Halperin B I and Varma C M 1972 *Phil. Mag.* **25** 1–9
 Carson R A J 1973 *Proc. R. Soc. A* **332** 255–68
 Frossati G and Gilchrist J le G 1977 in this issue
 Frossati G, Godfrin H and Thoulouze D 1977a to be published
 Frossati G, Maynard R, Rammal R and Thoulouze D 1977b *J. Physique Lett.* **38** 153–6
 Jäckle J 1972 *Z. Phys.* **257** 212–3
 Jäckle J, Piché L, Arnold W and Hunklinger S 1976 *J. Non Cryst. Solids* **20** 365–91
 Jaeger R E 1968 *J. Am. Ceram. Soc.* **51** 57–8
 Kapphan S 1974 *J. Phys. Chem. Solids* **35** 621–39
 Mahle S H and McCammon R D 1969 *Phys. Chem. Glasses* **10** 222–5
 Meyer W 1976 *Proc. 6th Int Conf. on Cryogenic Engineering Grenoble, May 1976* (Guildford: IPC) p 367–71
 Phillips W A 1970 *Proc. R. Soc. A* **319** 565–81
 ——— 1972 *J. Low. Temp. Phys.* **7** 351–60
 Piché L, Maynard R, Hunklinger S and Jäckle J 1974 *Phys. Rev. Lett.* **32** 1426–9
 Reymann G A and Lüty F 1973 *Phys. Stat. Solidi (a)* **16** 561–8
 Schickfus M v and Hunklinger S 1976 *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **9** L439–42
 Schickfus M v, Hunklinger S and Piché L 1975 *Phys. Rev. Lett.* **35** 876–8
 Schickfus M v, Laermans C, Arnold W and Hunklinger S 1977 *The Physics of Non Crystalline Solids* ed G H Frischat Aedermannsdorf, Switzerland: Trans. Tech. Publ. (Proc. 4th Int. Conf. Clausthal—Zellerfeld 1976) p 542–7
 Stolen R H and Walrafen G E 1976 *J. Chem. Phys.* **64** 2623–31
 Vincett P S 1969 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2** 699–710

C O N C L U S I O N

Nous pensons avoir contribué au développement des techniques nécessaires à la recherche aux ultrabasses températures et avoir, dans notre laboratoire, lancé des pseudopodes en différentes directions de recherche, toutes très passionnantes, en collaboration avec des chercheurs du C.R.T.B.T. et d'ailleurs. Tous les sujets effleurés ici mériteraient par la suite une étude plus approfondie car, de toute évidence, les phénomènes physiques ne sont pas beaucoup plus simples à comprendre quand $T \rightarrow 0$.

APPENDICE

OBTAINING ULTRALOW TEMPERATURES BY DILUTION OF ^3He INTO ^4He

G. Frossati

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,

CNRS, BP 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France.

Résumé : Les appareils à dilution ^3He - ^4He sont actuellement capables de maintenir de façon continue des températures d'environ 2,0 mK. Cet article fait le point des techniques utilisées, dans le cycle à circulation de ^3He .

Abstract : ^3He - ^4He dilution refrigerators are now capable of maintaining temperatures of about 2.0 mK continuously. This article resumes the most recent techniques, used in the ^3He circulation cycle with continuous heat exchangers.

INTRODUCTION

One of the major problems in research at ultralow temperatures is of course cooling the sample and keeping it cold a sufficiently long time that we can do the measurements we are interested in. At a few millikelvin the power which can be transferred from the sample to the cold bath is typically of the order of nanowatts and depending on the sample one experimental point can take hours or days.

The only method allowing temperatures in the low millikelvin range in a continuous way is the dilution of ^3He in ^4He , first suggested by H. London in 1951 [1] and in an improved version, by London, Clarke and Mendoza in 1962 [2].

In this paper we will not deal with thermodynamics of the dilution cycle, which can be found in the existing literature [3-10]. Some of the major achievements in dilution refrigerators as well as the thermodynamics can be found in [11]. A useful comparison of a number of different refrigerators can be found in [12].

We have tried here to survey those points which we have found impor-

tant, after years of experiments, in achieving the lowest temperatures with dilution refrigerators in continuous regime, particularly designing and building efficient heat exchangers.

Some comments are also made on still and mixing chamber design, including double mixing chambers.

A practical application to the precooling of copper under high magnetic fields is also discussed.

THE DILUTION CYCLE

A mixture of liquid ^3He and ^4He forms a single phase at any concentration, for $T > 0.87$ K. Reducing the temperature, for some concentrations we observe that they phase-separate in two components [13], one rich in ^3He and one rich in ^4He . The ^3He rich phase (concentrated ^3He , $^3\text{He}_C$) is lighter than the ^4He rich phase (diluted ^3He , $^3\text{He}_D$). $^3\text{He}_C$ will float on top of $^3\text{He}_D$. The concentration of ^4He atoms in the ^3He rich phase decreases exponentially with T_3 according to [14] the expression:

$$X_4 = 0.85 T^{3/2} \exp\left(\frac{-0.56}{T}\right) \quad (1)$$

while the concentration of ^3He on the diluted side tends to a constant [15, 16] according to the expression

$$X_3 = 0.0648 (1 + 8.4 T^2 + 9.4 T^3) \quad (2)$$

(the binding energy of a single ^3He atom is bigger to liquid ^4He than to liquid ^3He at $T = 0$ so that ^3He will dissolve in ^4He event at $T = 0$).

This finite concentration is responsible for all the interest of the dilution method as a refrigerator. In fact although the dilution of ^3He in ^4He is similar to an evaporation* where heat must be absorbed in order to transfer ^3He from the liquid to the gaseous phase, we have a system where the pressure remains constant and high instead of going to

[*] A better analogy is made with the thermoelectric effect, as suggested by Ebner and Edwards [17].

zero when $T \rightarrow 0$. If we try to reduce the concentration of this gas, removing atoms by means of a suitable pumping system, other atoms will cross the phase boundary, to the gaseous phase keeping the concentration constant with an absorption of heat $\Delta Q = T(S_v - S_\ell)$. The thermal properties of pure ^3He and of diluted mixtures of ^3He in ^4He are understood in terms of Fermi-Dirac statistics since ^3He has a nuclear spin $\frac{1}{2}$. The only particles which can be thermally excited at a temperature T are those having an energy in the interval kT of the Fermi energy $\epsilon_F = kT_F$. As a direct consequence, the specific heat, hence the entropy will be proportional to T which means that the heat absorbed to "evaporate" ^3He from the concentrated to the diluted phase will be proportional to T^2 . It is easy to show that the thermal conductivity will go as T^{-1} , the viscosity and spin diffusion coefficient as T^{-2} and that the magnetic susceptibility will become independent of T (Pauli susceptibility). This is experimentally true provided $T \ll T_F$, that is, the system is well in the degenerate region. A rough idea of T_F is obtained neglecting interactions, through the perfect Fermi gas model, where the Fermi energy is given by

$$\epsilon_F = kT_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \frac{N}{V})^{2/3} \quad (3)$$

where V is the volume occupied by N particles of mass m . For pure ^3He , numerical substitution leads to $T_F \simeq 5$ K and for a 6.5 % mixture of ^3He in ^4He , $T_F \simeq 1$ K.

A more precise theory has to take into account the strong ^3He - ^3He interactions in the case of pure ^3He (Fermi liquid theory), and ^3He - ^4He plus weak ^3He - ^3He interactions in the case of diluted mixtures. These theories introduce the concepts of elementary excitations, quasiparticles and quasiparticle interactions. The mass m is replaced by an effective mass m^* . For pure ^3He at $P \simeq 0$ $m^*/m = 3.01$ and $T_F = 1.6$ K.

For diluted mixtures the analogy with a perfect degenerate Fermi gas is quite reasonable at low concentrations. Specific heat measurements for 1.3 % and 5 % solutions lead respectively to $m^*/m = 2.38$ and $m^*/m = 2.46$. The Fermi temperature will be given approximately by the expression $T_F = 2.38 X^{2/3}$ K for X close to 6 % ($T_F = 0.33$ K at $X = 6.48$ %).

Since we will be concerned with ultralow temperature refrige-

rators ($T_D < 20$ mK and $T_C < 100$ mK) the temperature dependence stated above will be reasonably correct.

What is remarkable for the purpose of dilution refrigerators is that ^3He quasi-particles in the diluted phase will behave like a gas at a pressure π which is the osmotic pressure of ^3He in superfluid ^4He [4, 17]. Below about 0.5 K, ^4He is in its ground state and the number of excitations goes quickly to zero. Superfluid ^4He will then behave like an "Ether" or a vacuum hydrodynamically and thermodynamically inert. Provided an eventual flow of superfluid ^4He has a velocity smaller than its critical velocity, then it should not affect the ^3He .

Fermi liquid theory was first made by Landau in 1956 [19-21] and extended by Abrikosov and Khalatnikov in 1959 [22]. A very clear interpretation of the theory was given by Pines and Nozières [23]. Wheatley wrote an excellent review paper on the properties of normal and superfluid ^3He [24].

For diluted mixtures there is the theory of Landau and Pomeranchuk [25] which does not take into account ^3He - ^3He interactions, first included as a phenomenological interaction potential by Bardeen, Baymand, Pines [26, 27]. Thermodynamic properties of diluted mixtures as well as a very elegant description of the dilution refrigerator thermodynamics were given by Ebner and Edwards [17]. A detailed description of osmotic and magnetic properties of ^3He - ^4He mixtures has recently been completed by Ghazlan and Varoquaux [28]; a review of existing theories as well as original calculations and a complete list of references can be found in their paper. Transport properties were recently discussed by Baym and Pethick [29].

Table 1 gives some of the important properties relevant to dilution refrigerators.

TABLE 1

	PURE ^3He	6 % DILUTED ^3He
specific heat	$C_{3C} = 25 \times 10^7 \text{ erg mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$C_{3D} = 107 \times 10^7 \text{ erg mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$
molar volume	$V_{3C} = 36,86 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$	$V_{3D} = V_4 X^{-1} = 27.5 X^{-1} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$
viscosity	$\eta_c = \frac{2,2 \times 10^{-6}}{T^2} \text{ dynes cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ *	$\eta_D = \frac{0,3 \times 10^{-6}}{T^2} \text{ dynes cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ **
thermal conductivity	$K_c \approx 33 T^{-1} \text{ erg K}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ S}^{-1}$	$K_D \approx 24 T^{-1} \text{ erg K}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ S}^{-1}$

* [30]

** [31]

Saturated osmotic pressure $\pi_s = 22,4 + 10^3 T - 1,2 \times 10^3 T^4 \text{ mbar}$ [28]

Fig. (1a) shows a schematic diagram of a ^3He circulating dilution refrigerator whose parts are : Condensing plate (A), Condensing impedance (B), Heat exchangers (C), Still (D), Mixing chamber (E).

The circuit is filled with a mixture of ^3He and ^4He which is precooled at 4 K and condensed at 1.2 - 1.5 K (A) a pressure drop being provided by the condensing impedance (B).

The amount of mixture is calculated so that after phase separation and at very low temperatures ^3He fills all the concentrated side of the heat exchanger and a part of the mixing chamber, the rest being occupied with diluted mixture, up to a certain level of the still.

After condensation we thus have a uniform mixture of ^3He and ^4He at about 1.2 - 1.5 K. On pumping the still, the mixture cools and phase-separates. ^3He which first floats above the diluted mixture, inside the still is quickly re-injected on the concentrated side while the heavier diluted mixture falls to the mixing chamber, along the diluted side (the tubes connecting the M.C. to the still have diameters quite larger than those of the concentrated side, to avoid viscous heating of the colder diluted phase, while allowing for the possibility of large flows [32]).

The liquid then cools to about 0.3 K, when the ^3He vapour pressure at the still becomes too low and circulation nearly stops. Heat is then provided to the still in order to increase its temperature to about 0.7 K - 0.8 K when the vapour pressure of ^3He becomes sufficiently high to allow a convenient circulation.

Although the concentration of ^3He in the still is very low (less than 1 %), the vapour pressure of ^4He is so much smaller that almost pure ^3He is pumped.

The dilution process then continues and the mixing chamber cools until the cooling power becomes equal to the heat input.

HOW TO OBTAIN THE LOWEST POSSIBLE TEMPERATURES

Equilibrium enthalpy balance on the mixing chamber leads to the expression of the cooling power of a dilution refrigerator at very low temperatures [4]

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{n}} = (H_D T_{MC}^2 - H_C T_C^2) \text{ J/mole}$$

where $\dot{n}$ is the molar flow rate of ^3He crossing the phase boundary, and H_D and H_C are the enthalpies of the diluted phase and concentrated phase, in contact with each other; T_{MC} and T_C are respectively the temperatures of the mixing chamber and of the incoming ^3He , and $\dot{Q}$ is the heat leak to the mixing chamber.

$$\text{Numerically } \frac{\dot{Q}}{\dot{n}} = (94.5 T_{MC}^2 - 12.5 T_C^2) \text{ J/mole} \quad (4)$$

The outgoing diluted ^3He having a larger enthalpy can be used to precool the incoming concentrated ^3He by means of heat exchangers. In this case the minimum temperature attained will depend essentially on the heat leaks to the mixing chamber and on the efficiency of the heat exchangers. For a given heat leak we see from (4) that T_{MC} is minimum when $T_C = T_{MC}$ that is

$$T_{MC \min} = 0.11 \sqrt{\frac{\dot{Q}}{\dot{n}}}$$

This is the lowest possible temperature and can only be achieved with

an infinite exchange area, whatever the exchange process might be.

In practice it is possible to build efficient and very large area heat exchangers by using ultrafine Ag powder [32,33]. Using this kind of heat exchanger we have obtained what is, for the moment, the lowest temperature reached in continuous operation, namely 2.0 mK at $\dot{n} = 1.5 \times 10^{-4}$ mole/sec. This kind of heat exchanger, where a solid wall separates the concentrated from the diluted phase will be called a classical heat exchanger. In this case the heat flow is limited by the Kapitza resistance at the interface liquid-solid whose temperature dependence is T^{-3} with bulk materials.

More efficient heat exchange can be obtained by putting both phases in contact, like in the ^4He circulating cycle (fig. 2) or the hybrid cycle (fig. 3) where both ^3He and ^4He are circulated. It becomes evident though, from computation, that the present limiting low temperature is given mainly by viscous heating (associated with ^3He quasiparticle flow) which is brought by conduction, to the mixing chamber, rather than by the enthalpy of the incoming $^3\text{He}_C$. This can be seen by the fact that in our lowest temperature refrigerators very little improvement is observed when we do a single cycle experiment, (^3He reinjection is stopped).

These effects are common to all types of dilution refrigerators but in the case of ^4He or $^4\text{He} + ^3\text{He}$ circulation machines, whose principles are briefly outlined in the figure captions, there is an extra heating factor associated with the kinetic energy of the incoming $^4\text{He}_C$.

(Probably for this reason and also because less work has been done on these more "exotic" cycles the limiting temperatures are still on the order of 8-10 mK. We shall then limit ourselves for the moment to a discussion of the more classical heat exchangers. We feel nevertheless that for flow-rates one or two orders of magnitude higher than those we have been using presently, that is 10^{-3} to 10^{-2} moles/sec instead of a few 10^{-4} moles/sec, it will be necessary to use a combination of a high performance classical heat exchanger combined with a mixing chamber where ^4He is circulated or a multiple mixing chamber technique [34-35-36-37-38])

PERFECT CONTINUOUS COUNTERFLOW HEAT EXCHANGERS (H.E)

A continuous H.E. has a body which can support a thermal gradient, as opposed to a step H.E. where the body is isothermal. Its surface efficiency is higher and we can derive a very simple approximate equation giving the mixing chamber temperature as a function of exchange area. That continuous H.E. are more efficient than localised ones can be clearly seen in a comparison between several dilution refrigerators [12]. A continuous counterflow H.E. is described by two coupled differential equations [4] one for the concentrated and one for the diluted side containing each one a term which accounts for the heat exchanged between the two phases through the solid wall. Two other terms take into account viscosity and conduction effects. These equations have no exact solution but it is possible in practice to design H.E. where viscosity and axial conduction effects can be neglected, leading to what is known as a perfect heat exchanger. In this case we may say that all the heat given by the concentrated phase goes to the diluted phase and neglect the viscosity and conduction terms. If the Kapitza resistance has a T^{-3} dependence we deduce [32] the very simple expression

$$T_{MC}^2 = 6.4 \mathcal{R}_{Km} \frac{\dot{n}}{\sigma} + 1.22 \times 10^{-2} \frac{\dot{Q}}{\dot{n}}$$

where T_{MC} is the mixing chamber temperature in Kelvin, $\dot{n}$ is the flow rate in moles/sec., σ is the exchange area in m^2 , supposed equal in both sides, $\dot{Q}$ is the heat leak to the mixing chamber, in Watts, and $\mathcal{R}_{Km}$ is the average Kapitza resistivity in $m^2 K^4/\text{Watt}$ (see [11] p. 266 for a collection of Kapitza resistivities).

If we consider that in both sides of the heat exchanger there is probably a film of ^4He in contact with the wall it is quite possible that the Kapitza resistivity is the same with $^3\text{He}_D$ and $^3\text{He}_C$. In this case $\mathcal{R}_{Km} = 2 \mathcal{R}_k$, the usual Kapitza resistivity defined as $\mathcal{R}_k = \mathcal{R} \sigma T^3$, where $\mathcal{R}$ is the Kapitza resistance in K/Watt .

To derive this expression it is assumed that we are well in the degenerate region for either $^3\text{He}_C$ and $^3\text{He}_D$, the heat capacities being linear in T , we said before.

we supposed that the heat brought to the mixing chamber by viscosity ($\dot{Q}_{vis.}$) and by conduction ($\dot{Q}_{cond.}$) was negligible compared to the heat exchanged ($\dot{Q}_{exch.}$). In practice this condition can only be fulfilled down to some temperature but then, because of the T^{-2} dependence of viscosity and T^{-1} dependence of the thermal conductivity of the liquids a compromise will have to be reached.^[3] The heat leak $\dot{Q}$ to the mixing chamber can be obtained through eq. (4) by measuring carefully T_C , T_{MC} and the ^3He flow rate $\dot{n}$. In measuring $\dot{n}$ we must remember that there is always some ^4He circulated with the ^3He and subtract it from the total flow.

We observe experimentally that $\dot{Q}$ increases with the flow rate and we can divide it in two terms, one independent of the flow which we call residual heat leak and another which is flow dependent. Hence

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{res.} + \dot{Q}(\dot{n}).$$

$\dot{Q}_{res.}$ is a heat leak coming from exchange gas, radiations, vibrations, conduction along the supports, etc. Part of this leak generally decreases with time because of absorption of residual gas on cold surfaces, or thermal equilibration of low diffusivity materials, etc. It is a good practice to use a shield around the M.C. anchored to the diluted stream. Usual precautions concerning vibration damping are also important if we seek for a maximum reduction of $\dot{Q}_{res.}$ (typically a few nanowatts).

The flow dependent heat leak is usually much bigger than $\dot{Q}_{res.}$ and can be minimised by a correct design of the heat exchangers and mixing chamber. $\dot{Q}_{visc.}$ can be calculated for the flow of a liquid along a tube of length L and diameter D subject to a small temperature gradient through the expression

$$\dot{Q}_{visc.} = Z\eta V^2 \dot{n}^2, \quad (7)$$

where Z is the geometrical impedance of the tube given by $Z = \frac{128 L}{\pi D^4}$, for a round tube, or $Z = \frac{12 L}{AB^3}$ for a rectangular section where B is the smaller side [3]. η is the viscosity given in table 2 and V is the molar volume of the liquid. Numerically we have, for square channels of side

In previous papers [32,39,40,33] we had fitted experimental points with a Kapitza resistance going as T^{-3} . The fits are very good for bulk metal or plastic surfaces, but when it comes to sintered metallic powders especially very fine ones the fit is less satisfactory.

Fig. 4 shows some R_k measurements on sintered Ag powder between 1.5 and 7 mK obtained by cooling diluted ^3He (6.4 %) with a Cu nuclear demagnetization refrigerator [41], using as a heat exchanger, 60 m² of 400 Å Ag powder. The slope is roughly T^{-2} , with $R_k \sigma T^2 = 24.8 \text{ m}^2 \text{K}^3/\text{W}$. Although not clear from the data shown, the points around 1.5 mK showed a T^{-1} behaviour. Radebaugh, Holste and Siegwarth [42] made the first R_k measurements on Ag powders ~ 1500 Å in diameter down to about 15 mK. The slope of their lower resistivity points is also T^{-2} although of magnitude smaller than for the 400 Å powder.

The $R\sigma = \frac{1300 \text{ m}^2 \text{K}}{T}$ is a best fit of experimental points with the same 60 m² heat exchanger but with pure ^3He . The $R\sigma = \frac{1100}{T}$ line represents the results obtained by M. Veuro [43] with a 12.9 m², 700 Å, Ag heat exchanger, and pure ^3He .

In view of these results we solved the heat exchanger equation using a thermal resistivity with a T^{-2} temperature dependence in a similar way as for the T^{-3} dependence [32] and we have

$$T_{MC} = 27 R_{km} \frac{\dot{n}}{\dot{Q}} + 0.11 \sqrt{\frac{\dot{Q}}{\dot{n}}} \quad (6)$$

The units are the same as for (5).

Fig. 5 shows experimental points obtained with two continuous heat exchangers made mostly of 700 Å Ag powder, the 1st (open circles) with 37 m² and the second (full circles) with 220 m². These points are well fitted by $R_{km} = 2R_k = 27.8 \frac{\text{m}^2 \text{K}^3}{\text{W}}$ and $\frac{\dot{Q}}{\dot{n}} = 2 \times 10^{-4} \frac{\text{J}}{\text{mole}}$ which for a flow rate of 1.5×10^{-4} moles/sec gives a heat leak to the mixing chamber of 3×10^{-8} W. (Typical specific areas after sintering are 1.3 m²/gm for 700 Å powder, 2.2 m²/gm for 400 Å powder.

SOME CONSIDERATIONS ABOUT HEAT LEAKS

From eq. (5) or (6) we see that to minimise T_{MC} for a given $\dot{n}$ we must chose a small R_k , or make σ large, or both, but even for $\sigma = \infty$ the $\frac{\dot{Q}}{\dot{n}}$ the term will be limiting factor. To calculate eqs. (5) and (6)

D and length L, respectively for the concentrated and diluted sides

$$(\dot{Q}_{\text{visc.}} + \dot{Q}_{\text{cond.}})_D = \frac{2.6 L \dot{n}^2}{D_D^4 (T_{D\text{hot}} + T_{D\text{cold}})^2} + \frac{24 D_D^2}{L} \ln \frac{T_{D\text{hot}}}{T_{D\text{cold}}} \text{ erg/sec.} \quad (8)$$

$$(\dot{Q}_{\text{visc.}} + \dot{Q}_{\text{cond.}})_C = \frac{0.14 L \dot{n}^2}{D_C^4 (T_{C\text{hot}} + T_{C\text{cold}})^2} + \frac{33 D_C^2}{L} \ln \frac{T_{C\text{hot}}}{T_{C\text{cold}}} \text{ erg/sec.} \quad (9)$$

with $\dot{n}$ in moles/sec., D and L in cm and T in Kelvin.

We observe in practice that $\frac{\dot{Q}(\dot{n})}{\dot{n}}$ is roughly constant for a given set so that if $\dot{Q}(\dot{n})$ is the limiting factor, decreasing $\dot{n}$ will not decrease significantly T_{MC} . For very low flow rates (some 10^{-5} moles/sec.) what limits is usually $\dot{Q}_{\text{res.}}$ and this can be seen by a sharp rise of T_{MC} when $\dot{n}$ is further decreased.

Since viscous heating is proportional to $L D^{-4}$, it is always possible to minimise $\dot{Q}(\dot{n}) = \dot{Q}_{\text{visc.}} + \dot{Q}_{\text{cond.}}$ by increasing the length and the diameter of the helium channels, the limit being only the amount of ^3He , hence the money we want to spend.

CALCULATION OF CONTINUOUS HEAT EXCHANGERS

We indicate here one of the sequences that can be followed to calculate continuous heat exchangers using for instance 700 Å Ag powder ; the details can be found in [32].

A) For a given $\dot{Q}$ which can include heat to be absorbed from a sample or any other source, we calculate the minimum necessary flow to attain a given temperature, $T_{MC} = 0.11 \sqrt{\frac{\dot{Q}}{\dot{n}}}$, or, if the pumping system is already available, the minimum possible temperature, (or maximum $\dot{Q}$ if $T_{MC\text{min}}$ has to be fixed). As an example, if $\dot{n} = 2 \times 10^{-4}$ moles/sec. and $\dot{Q} = 5 \times 10^{-8}$ W, $T_{MC} \simeq 1.7$ mK.

B) Since in the real case there is also the $\frac{\dot{n}}{\sigma}$ term in eq. (6) we will have to choose a smaller $\dot{Q}$ or a higher T_{MC} or both (for the same $\dot{n}$). Let us choose a smaller $\dot{Q}$, say 3×10^{-8} W, with $T_{MC} = 2.0$ mK. Using $R_{km} = 28 \text{ m}^2 \text{ K}^3 / \text{W}$ we calculate from (6) $\sigma = 233 \text{ m}^2$.

C) We then calculate the volume of the sintered sponge considering a

specific surface of $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ and a sponge density of 5 gm/cm^3 (half of bulk Ag density). Here $233 \text{ m}^2 = 129 \text{ gm} \simeq 26 \text{ cm}^3$.

D) We then estimate the length L of the heat exchanger assuming a geometry like that of fig. 6. The sponge will be sintered on both sides of a metal foil in layers of about 0.5 to 1.5 mm thickness. Thick sponges should be avoided particularly for the high temperature H.E. because of the low liquid thermal conduction inside the pores. If the width of the sponge is 2.5 cm and the thickness $e = 1 \text{ mm}$ then $L = 104 \text{ cm}$. We usually make H.E. in circular form to save space (fig. 7a) so that if each element has $L = 26 \text{ cm}$ then 4 heat exchangers of about 8.5 cm in diameter should be enough. In practice it is better to divide the 1st Ag H.E. in two, to decrease the thickness of the sponge

E) We now have to estimate the hot and the cold temperatures of the $^3\text{He}_C$ and $^3\text{He}_D$ streams at each H.E. in order to calculate the sizes of the channels. Reaching temperatures of about 15-20 mK is very easy if we use a simple tubular heat exchanger, whose construction will be described later. This H.E. works in a temperature region where both $^3\text{He}_D$ and $^3\text{He}_C$ depart from degenerate Fermi gas or liquid, the exact calculation being rather difficult. Luckily the heat which can be exchanged is very large even through a small area if $T_{MC} > 20 \text{ mK}$; to calculate the surface needed we can use (eq. (6)) putting $\frac{\dot{Q}}{\dot{n}} = 0$. Then $T_{MC}^2 = 6.4 \mathcal{R}_{km} \frac{\dot{n}}{\sigma}$, with $\mathcal{R}_{km} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ K}^4/\text{W}$, a convenient value for CuNi, stainless steel or brass walls. For $\dot{n} = 2 \times 10^{-4} \text{ moles/sec.}$ and $T_{MC} = 25 \text{ mK}$, $\sigma = 246 \text{ cm}^2$. The corresponding T_C will be about 2.8 times higher, that is $T_C \simeq 70 \text{ mK}$. If we now assume that the temperature profile of the existing H.E. is not much altered by adding more H.E. between the mixing chamber and the tubular H.E. we can take for the hot side of the 1st Ag H.E., $T_{D_{\text{hot}}} = 25 \text{ mK}$ and $T_{C_{\text{hot}}} = 70 \text{ mK}$. If we divide the H.E. as we said in D) then the 1st and 2nd Ag exchangers will have $\sigma = 29 \text{ m}^2$ and the 3rd, 4th, and 5th will have $\sigma = 58 \text{ m}^2$. From eq. (6) we can calculate T_D after each H.E. and from eq. (4) assuming $\frac{\dot{Q}}{\dot{n}} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ J/mole}$ we obtain T_C . We will then have the approximate temperatures listed in table 2.

F) Having obtained the approximate inlet and outlet temperatures we can calculate the sizes of the different channels by supposing somewhat dras-

tically that the total flow dependent heat $(\dot{Q}_{\text{visc.}})_D + (\dot{Q}_{\text{cond.}})_D + (\dot{Q}_{\text{visc.}})_C + (\dot{Q}_{\text{cond.}})_C \equiv \dot{Q}(\dot{n})$ goes to the mixing chamber. If $\dot{Q}_{\text{res.}}$ is negligible then we must have $\dot{Q}(\dot{n}) \lesssim 3 \times 10^{-8}$ W, the figure that we had chosen. If the temperature gradient is small we can make $T = \frac{T_{\text{cold}} + T_{\text{hot}}}{2}$ and $T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}} = \Delta T$ and write, for channels of square section

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{\text{visc.}} + \dot{Q}_{\text{cond.}} = \frac{12 L}{D^4} \eta V^2 \dot{n}^2 + \frac{D^2}{L} K \Delta T = \frac{A}{D^4} + B D^2.$$

Minimising $\dot{Q}(D)$ we have $D_{\text{opt.}} = \sqrt[6]{\frac{2A}{B}}$. Numerically we have

$$D_{D\text{opt.}} = \left(\frac{0.217 L^2 \dot{n}^2}{(T_{D\text{hot}} + T_{D\text{cold}})^2 \ln \frac{T_{D\text{hot}}}{T_{D\text{cold}}}} \right)^{1/6} \text{ cm} \quad (10)$$

$$D_{C\text{opt.}} = \left(\frac{8.5 \times 10^{-3} L^2 \dot{n}^2}{(T_{C\text{hot}} + T_{C\text{cold}})^2 \ln \frac{T_{C\text{hot}}}{T_{C\text{cold}}}} \right)^{1/6} \text{ cm} \quad (11)$$

with L in cm, $\dot{n}$ in moles/sec, T in Kelvin.

If it turns out that $\dot{Q}$ is bigger than the chosen value, then we must decrease the temperature gradient by decreasing the amount of powder or increasing the length L . Table 2 shows calculated channel sizes. Optimum values can be decreased somewhat in order to minimize liquid volumes, because of the rather flat minimum of $D_{\text{opt.}}$. Use of (8) and (9) shows that L (hence D) of some of the elements should be increased (or an extra H.E. added) to maintain $\dot{Q}(\dot{n}) \lesssim 3 \times 10^{-8}$ W.

$^3\text{He}_C$	70	17.5	10.4	6.6	5.0	4.3	mK
$^3\text{He}_D$	25	6.5	4.0	2.7	2.2	2.0	mK
D_{opt}^C	—	1.6	2.8	3.4	4.2	5.0	mm
D_{opt}^D	—	4.0	6.8	8.2	10.2	12.2	mm

TABLE 2

TECHNICAL DETAILS

a) Construction of Ag powder heat exchangers

The amount of Ag powder calculated is sintered on both sides of a CuNi foil 0.1 mm thick previously gold plated and then silver-plated. The foil is then argon or plasma-welded to Cu-Ni boxes (fig. 7a) formed by pressing 0.3 to 0.5 mm thick foil. Before welding the "sandwich" is twisted in the shape of a helix (fig. 7b). The helix shape facilitates the coupling between different H.E. and avoids diluted mixture to be trapped in low points of the concentrated stream. With the large channels needed we must be careful to avoid phase separation to appear in the concentrated side which would lead to dilution and then to reconcentration of ^3He with subsequent losses.

The fine powder (also called Japanese powder [44]) is first pressed at room temperature in the desired shape at a density of about 50 % that of bulk Ag, which leads to a rigid but fragile sponge. Two sponges are then positioned, one on each side of the 0.1 mm CuNi foil using a fine layer of $1\ \mu$ Ag powder [45] (also called French powder) which acts as a bonding agent. In fact, French powder sticks much better than Japanese powder, leading to a better thermal contact. The "sandwich" is then pressed in a Jig. (fig. 7c). It is advisable to put on top of each pressed sponge a Ag plated CuNi foil which, when peeled off will open the pores of the outer surfaces. The piston should be lined with a teflon foil which expands upon heating, thus providing extra pressure during sintering, because the sinter shrinks slightly with heat.

The Jig is then taken into an oven at 200 C (a heated plate with a glass bell jar [46]), pumped for about 5 min and left for about 40 min., under 1 Atm of Hydrogen, after which it is cooled with compressed air. The time and pressure needed for a good bonding have to be optimised in order to obtain a very strong bonding of the silver to the foil, without losing too much exchange area.

b) High temperature tubular H.E.

This H.E. is built by wrapping on a lathe about 6 m of annealed brass tube 1.5 mm I.D. and 2.0. O.D. around a 2 mm steel rod. We

are left with a flattened spiral 1.5 to 2.0 m long and slightly less than 4 mm O.D. The steel rod is of course removed leaving a free channel 2 mm in diameter. A large diameter channel, up to the still is extremely important in achieving high flow rates [32]. A 2 mm channel is enough for a flow of about 10^{-3} moles/sec. If the flow is diffusive then it is proportional to the section of the tube which means that a 6 mm CHANNEL would be needed for $\dot{n} = 10^{-2}$ moles/sec. in the same conditions [47] More experimental points are needed to know better how the maximum flow is limited by the diameter of the diluted side.

About 1 m of 0.2 - 0.4 mm CuNi tube wrapped in a spiral about 15 cm long, might be added to the high temperature side in order to act as a secondary impedance. This will contribute to recondensing some gas which might still exist on the concentrated side. The two spirals are then fitted inside a 4.0 - 4.5 mm CuNi tube which is then coiled to form a large diameter flat spiral. This geometry was chosen to avoid possible convective instabilities in the diluted side which are more likely to occur around 100 mK, where the ^3He concentration changes most [7].

c) Still

Two points are important in designing the still :

- 1) The volume must be sufficiently high to compensate for changes in the volume of the mixture due to different sample volumes or to single-cycle experiments. It is also better to have a large liquid free surface to facilitate evaporation, typically 50 to 100 cm². For a flow rate of 3×10^{-4} moles and a free surface of 100 cm² at 0.7 K the pressure drop is only 0.2 % of the vapour pressure of ^3He [32] so that 10 times less surface would still be adequate.
- 2) The amount of ^4He circulated should be kept to a minimum. Superfluid ^4He on the concentrated side can cause instabilities and viscous heating because of eventual acceleration of diluted phase due to osmotic pressure gradients. At very low temperatures, high enthalpy diluted phase entering the mixing chamber also adds to the heat input

and might be comparable to $\dot{Q}_{res.}$. The still will thus have to work at a relatively low temperature to keep ^4He vapour pressure low, and we should keep the superfluid ^4He film from going up the pumping line by means of a suitable film-burning device. Fig. 8 shows a schematic view of a still which incorporates a film burning device. It is a modification of the construction suggested by Pratt [48]. The film is burned in the copper piece (A) which is heated from the outside by means of a resistance (B). The copper body of the still is isolated from the film-burning piece by means of a stainless steel tube (C). Heat is applied at B until a sharp decrease in the ^4He flow is observed. The rest of the power is applied by means of a large surface (50-100 cm²) constantan resistance (D) placed in the liquid. This is needed in order to decrease the temperature jump between the resistance and the liquid. This avoids superfluid ^4He to be attracted to the wire by fountain effect hence receiving a substantial amount of the heat which we want to give to ^3He .

This procedure gives the best ^3He to ^4He ratios. The worst that can be done is to apply heat to the body of the still in which case we evaporate the film covering the walls. The copper baffle (E) keeps the ^4He vaporised at A from being pumped, because of the large impedance of the slit which is left (clearance is about 0.2 mm) and provides a cold path for the gas being pumped, thus keeping the impedance low.

MIXING CHAMBER DESIGN

The particular design of a mixing chamber (M.C.) does not seem to affect significantly the minimum temperature provided the connecting tubes are compatible with the sizes calculated for the last H.E.

We usually stop the incoming ^3He tube at the top of the M.C.. Bringing it down, besides occupying useful space might lead to phase separation inside it. The cold diluted phase must then flow along a tube with a too small diameter, hence frictional heating will appear. Fig. 9a shows the design of an epoxy mixing chamber of the

type we used to obtain 2.0 mK (measured with C.W. N.M.R. on powdered platinum). Some of the advantages of this design are :

- a) Very reliable demontable access; simply an epoxy conical plug greased with Apiezon N. or silicon grease.
- b) The phase separation region is partially shielded from the outside residual heat leaks, by the outgoing diluted phase.
- c) The concentric design is convenient for experiments inside large field magnets.

Fig. 9b shows a mixing chamber designed for extracting large amounts of heat at the lowest temperatures, in particular for precooling a copper bundle under 8 T field. About 160 gm of $400 \text{ \AA}$ Ag ($\sim 350 \text{ m}^2$) are sintered on 70 silvered copper wires. The copper wires, 3 mm in diameter are bent in the shape shown and pressed twice, the 1st time to a thickness of about 1.5 mm and the second, only at one end, to about 1 cm width, and 5 cm long.

The silver is then sintered on both sides of each piece with a technique similar to that described for the heat exchangers. The sinter thickness is about 0.5 mm. Pure lead foils $12 \times 3 \times 0.1 \text{ mm}$ are indium soldered, one for each of the 70 pieces in 4 mm deep slits. Each lead foil is then indium soldered to a copper piece which is put in contact with the copper bundle by means of copper screws. The lead switch is operated by the fringing field of the main magnet. The copper bundle has about 0.5 Kg inside the 8 T region of the magnet. At a flow of 3×10^{-4} moles/sec. the copper cooled to 12.3 mK in 14 h, 10 mK in 24 h, 8.5 mK in 39 h and 7.3 mK in 60 h. The cooling down time was larger than expected (38 h to 7 mK) because our heat switch conducted less than what we calculated [41].

A very elegant technique has been introduced by De Waele "

al. [34] by which two or more mixing chambers are used fig 9-C. In mixing chamber 1 phase separation at a temperature T_1 takes place. A part $\dot{n}_1$ of the total ^3He flow $\dot{n}_T$ is removed from the M.C. 1 through tube B, and the rest of the flow $\dot{n}_T - \dot{n}_1 = \dot{n}_2$ is pushed to

MC 2 by the difference in osmotic pressure and (except for viscous heating, arrives in MC 2 at the temperature of MC 1, which in fact acts as a very good H.E. The procedure can be repeated for 3 or more mixing chambers. The advantage is that the exchange is perfect but the drawback is that we get less flow hence less cooling power in the coldest MC than what we could obtain by adding an ordinary H.E. capable of giving the same temperature of M.C. 2. In the case of a double M.C. it has been found by one group [49] that at temperatures of about 20 mK the cooling power measured exceeds that predicted by eq. (4) but this result needs confirmation from other laboratories. The lowest temperature achieved up to now with this system was 2.8 mK [38]. The thermodynamics of double (or multiple) mixing chambers as well as practical hints can be found in the papers [34, 38]. The hybrid cycle (fig. 3) [39, 51], can in fact be considered as an improved mixing chamber. The ordinary M.C. is divided in two parts which are then connected by a convenient tube which allows for a thermal gradient between both chambers. Superfluid ^4He is injected by means of a superleak and a convenient pump, (fountain effect or mechanical pump), in the upper chamber, which is otherwise full of ^3He . Dilution, hence cooling, takes place, the diluted phase falling to the lower M.C. where the ordinary phase separation is. In its way down it cools the upgoing $^3\text{He}_C$ in a very efficient way. The lower M.C. absorbs the heat brought in by the falling diluted mixture. The kinetic energy of superfluid ^4He entering the upper M.C. has to be minimized by using a very large surface superleak inside the M.C.. Because of the very large amount of ^4He that can be circulated with inexpensive fountain pumps [52] this might well represent the solution for the machines operating in the $10^{-2} - 10^{-1}$ moles/sec ^3He flow rate. Multiple hole mixing chambers [53] or continuous mixing chambers [53] will probably be alternative solutions to precooling $^3\text{He}_C$ to temperatures close to that of T_{MC} .

CONCLUSION

We have shown that it is possible to achieve at least 2.0 mK continuously, with Ag powder heat exchanger, thus allowing for instance superfluid ^3He to be maintained indefinitely in a separate cell placed inside the mixing chamber. 17% entropy reduction on copper has also been obtained thus allowing for cooling powers much higher (8 to 10 times more) (at same final temperature) than those presently obtained with other dilution refrigerators. Maybe a few tenths of mK can still be gained but at the expenses of ~~1~~ very large amounts of ^3He and it is certain that the new efforts in dilution refrigerators will be directed towards obtaining temperatures in the range of 2-3 mK but with much higher flow rates hence much higher cooling powers, particularly for the purpose of precooling nuclear ~~stages~~ down to 5 or 6 mK in a few hours.

REFERENCES

- 1-London H., Proc. Int. Conf. on Low Temp. Phys., Oxford (1951)
- 2-London H., Clarke G.R. and Mendonza E., Phys. Rev. 128 (1962) 1992.
- 3-Wheatley J.C., Vilches O.E. and Abel W.R., Phys. 4 (1968) 1.
- 4-Radebaugh R., Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech. Note n°362 (1967).
Radebaugh R. and Sirgwarth J.D., Cryogenics 11 (1971) 368.
- 5-Neganov B.S., Report p.13-4014 Droubna (1968).
- 6-Peshkov V.N., J.E.T.P. v. II, 2 (1968)
- 7-Wheatley J.C., Rapp R.E. and Johnson R.T., J. Low Temp. Phys. 4 (1971) 1 .
- 8-Betts D.S., Contemp. Phys. 12 (1971) 153.
Betts D.S., Refrigeration and Thermometry below one Kelvin, Sussex University Press (1976)
- 9-Varoquaux E., Thesis, Univ. Paris Sud, Orsay (1971).
- 10-Laumond Y., Thesis, Faculté des Sciences, Univ. Grenoble (1972)

- 11-Lounasmaa O.V., Experimental Principles and Methods below 1K,
Academic Press, London and New York (1974).
- 12-Niinikoski T.O., Proc. I.C.E.C.6, Grenoble (1976)
- 13-Fairbank W.M. and Walters G.K., Nuovo Cim.9 supp.1 (1958) 297.
- 14-Laheurte J.P. and Keyston J.R.G., Cryogenics 11 (1971) 485.
- 15-Ghozlan A. and Varoquaux E., Comptes Rendues Acad.Sci.Paris Ser.B 280
(1975) 189.
- 16-Edwards D.O., Ifft E.M. and Sarwinski R., Phys.Rev. 177 (1969) 380
- 17-Ebner C. and Edwards D.O., Phys.Reports 1 (1971) 77.
- 18-Edwards D.O., Brewer D.F., Seligman P., Skertic M. and Yaqub M., Phys.Rev.
Lett. 15 (1965) 773.
Anderson A.C., Edwards D.O., Roach W.R., Sarwinski R.E. and Wheatley J.C.
Phys.Rev.Lett. 17 (1966) 367.
- 19-Landau L.D., Sov. Phys. J.E.T.P. 3 (1956) 920.
- 20-Landau L.D., Sov. Phys. J.E.T.P. 5 (1957) 101.
- 21-Landau L.D., Sov. Phys. J.E.T.P. 8 (1959) 70.
- 22-Abrikosov A.A. and Khalatnikov, Rep.Prog.Phys.22 (1959) 329.
- 23-Pines D. and Nozières, The theory of Quantum Liquids, W.A.Benjamin Inc.
New York and Amsterdam (1966).
- 24-Wheatley J.C., Proc.15th Scottish Summer School Phys., St.Andrews (1975).
- 25-Landau L.D. and Pomeranchuk I., Doklady Akad.Nauk.SSSR 59 (1948) 669
- 26-Bardeen J., Baym G. and Pines D., Phys.Rev.Lett.17 (1966) 372
- 27-Bardeen J., Baym G and Pines D., Phys.Rev.156 (1967) 207.
- 28-Ghozlan A and Varoquaux E., to be published
- 29-Baym G. and Pethick C., The Physics of Liquid and Solid Helium, ed.K.
Bennemann.
- 30-Betts D.S., Brewer D.F. and Lucking R., Proc.13th Low Temp.Phys.Boulder
(1972)
- 31-Kuenhold K.A., Crum D.B. and Sarvinski R., Proc.13th Low Temp.Phys.Boulder
(1972)

- 32-Frossati G., Godfrin H., Hebral B., Schumacher G. and Thoulouze D. Proc. U.L.T. Hakoné Symp. (1977).
- 33-Frossati G. and Thoulouze D., Proc. I.C.E.C.6, Grenoble (1976).
- 34-De Waele A.T.A.M., Reekers A.E. and Gijnsman H.M., Proc. I.C.E.C.6, Grenoble (1976).
- 35-Frossati G., Godfrin H., Hebral B., Schumacher G. and Thoulouze D. Proc. U.L.T. Hakoné Symp. (1977).
- 36-De Waele A.T.A.M., Reekers A.B. and Gijnsman H.M., Int. Symp. Quantum Fluids and Solids, Sanibel Island, Florida (1977).
- 37-Polturak E. and Rosebaum R., Proc. U.L.T. Hakoné Symp. (1977).
- 38-Frossati G., Hebral B., Schumacher G. and Thoulouze D., Cryogenics (may 1978).
- 39-Frossati G. and Thoulouze D., Proc. 13th Low Temp. Phys., Boulder (1972).
- 40-Frossati G. and Thoulouze D., Proc. I.C.E.C.5 Kyoto (1974).
- 41-Frossati G., Thesis, Univ. Grenoble (1978).
- 42-Radebaugh R., Holste J.C. and Siegwarth J.D., Proc. I.C.E.C.5, Kyoto (1974).
- 43-M. Veuro, Thesis, Otaniemi (1978).
- 44-Ultra fine Ag Powder 700 Å, Ulvac Vacuum Metallurgical Co. Ltd., Shonan Bldg. 14-10, 1 Chome-Chuoku, Tokyo, Japan.
- 45-Paillette d'argent XRP5, Comptoir Lyon Alemand-Louyot, 13 Rue Montmorency, Paris, France.
- 46-Dessicateur chauffant DR 3002, Science et Technique, 14 Chemin des Cailloux F.69340, Francheville 1e Haut, Lyon, France.
- 47-Niinikoski T.O. and Udo F., Preprint sent to Nucl. Instr. and Meth. (see ref.12).
- 48-Pratt W.P., Rev. Sci. Instr. 41 (1975) n° 11.
- 49-Polturak E. and Rosebaum R., to be published.
- 50-Frossati G., Schumacher G. and Thoulouze D., Proc. 14th Int. Conf. Low Temp. Phys., Otaniemi (1975).

- 51-Staas F.A. and Vander Waerden H.C.M., Proc. 14th Int. Conf. Low Temp. Phys. Otaniemi, (1975)
- 52-Staas F.A. and Severijns A.P., Proc. I.C.E.C.6, Grenoble (1976).
- 53-De Waele A.T.A.M., Coops G.M. and Gijnsman H.M., Proc. 15th Low Temp. Phys. Grenoble (1978).
- 54-Pennings, N.H., Taconis K.W. and de Bruyn Ouboter R., Cryogenics 14 (1974) 53.
- 55-Pennings N.H., Taconis K.W. and de Bruyn Ouboter R., Physica 84 B (1976).
- 56-Jurriëns R.G., Pennings N.H., Satoh T., Taconis K.W. and de Bruyn Ouboter R., Proc. U.L.T. Hakoné Symp. (1977)
- 57-Severijns A.P., Staas F.A. IFF meeting on advances in refrigeration at the lowest temperatures, Commission A1-2, Zurich (March 1978)
- 58-Schumacher G., Thesis, Univ. Grenoble (1978)

Fig.1- CONVENTIONAL CYCLE

In the conventional cycle ^3He gas is removed from the still (D) by a pumping system at room temperature. In continuous operation ^3He is reinjected, precooled at 4 K in the main bath and condensed at the 1 K plate (A). Heat is removed at the still (B) and at the heat exchanger (C). Phase separation occurs in the mixing chamber (E), the coldest part, where the sample is placed.

Fig.2- ^4He CYCLE

In this cycle developed at Leiden by Pennings, Taconis and de Bruyn Ouboter, the ^3He - ^4He mixture is phase separated by means of a conventional ^3He refrigerator. Superfluid ^4He is removed from the lower chamber by means of a superleak and injected in the upper chamber where cooling occurs. In its way down the diluted phase cools the upgoing concentrated phase, in a very efficient way since there is no solid wall separating both phases. The lowest temperature at present was 7.8 mK [54-55-56]

Fig.3- HYBRID CYCLE

This cycle is a combination of those shown in figs. 1 and 2. It was developed at Grenoble and at Eindhoven (Phillips) at the same time. It combines the high flow rates allowed by the fountain pump to a smaller thermal gradient between the two chambers, as compared to the ^4He cycle. ^4He can also be extracted from the still and injected directly in the upper chamber. It can then flow back to the still through the diluted side together with the ^3He "gas" of the conventional refrigerator. A minimum continuous temperature of ^4mK was recently reported [57]

Fig.4- KAPITZA RESISTANCE MEASUREMENTS ON SILVER

Solid lines represent the results obtained with a $60 \text{ m}^2 \text{ } 400 \text{ \AA}$ Ag powder H.E. between a ^3He cell and a Cu Nuclear stage. The lower-lying solid line ($R_T = 1300 \text{ T}^{-1}$) was obtained with pure ^3He while the circles are points obtained with a 6.4% ^3He in ^4He mixture. The broken line was obtained with $700 \text{ \AA}$ powder by M.C.Veuro [43]. The shaded area represents the extrapolation of higher temperature measurements on bulk silver [42]

Fig.5- EXPERIMENTAL RESULTS WITH TWO Ag HEAT EXCHANGERS USING $700 \text{ \AA}$ POWDER

Fig.6- SCHEMATIC VIEW OF A SINTERED Ag HEAT EXCHANGER

Fig.7- CIRCULAR HEAT EXCHANGER AND CUT VIEW OF THE SINTERING ASSEMBLY

Fig.8- BURNING FILM TYPE OF STILL

Fig.9a-EPOXY MIXING CHAMBER WITH DOUBLE WALL

Fig.9b-MIXING CHAMBER USED FOR PRECOOLING A COPPER NUCLEAR STAGE

Fig.9c-SCHEMATIC VIEW OF A DOUBLE MIXING CHAMBER

^3He enters MC_1 at temperature T_C coming from a heat exchanger. In MC_1 dilution takes place, the cooling power being obtained by the extraction of $\dot{n}_1$ moles/sec. of ^3He through the impedance Z . The rest of the ^3He flow $\dot{n}_2 = \dot{n}_t - \dot{n}_1$, where $\dot{n}_t$ is the total ^3He ^{flow-}rate, enters MC_2 , its temperature being nearly equal to T_1 . MC_1 is then a very efficient

step. Extrapolation to N mixing chambers is possible. This would lead to a continuous mixing chamber [53] (or maybe a continuous wall-less heat exchanger [35]). The minimum temperature up to now is 2.8 mK obtained by G. Schumacher at Grenoble using two mixing chambers, and a 4 mK Ag-H.E. dilution refrigerator. [38, 58]

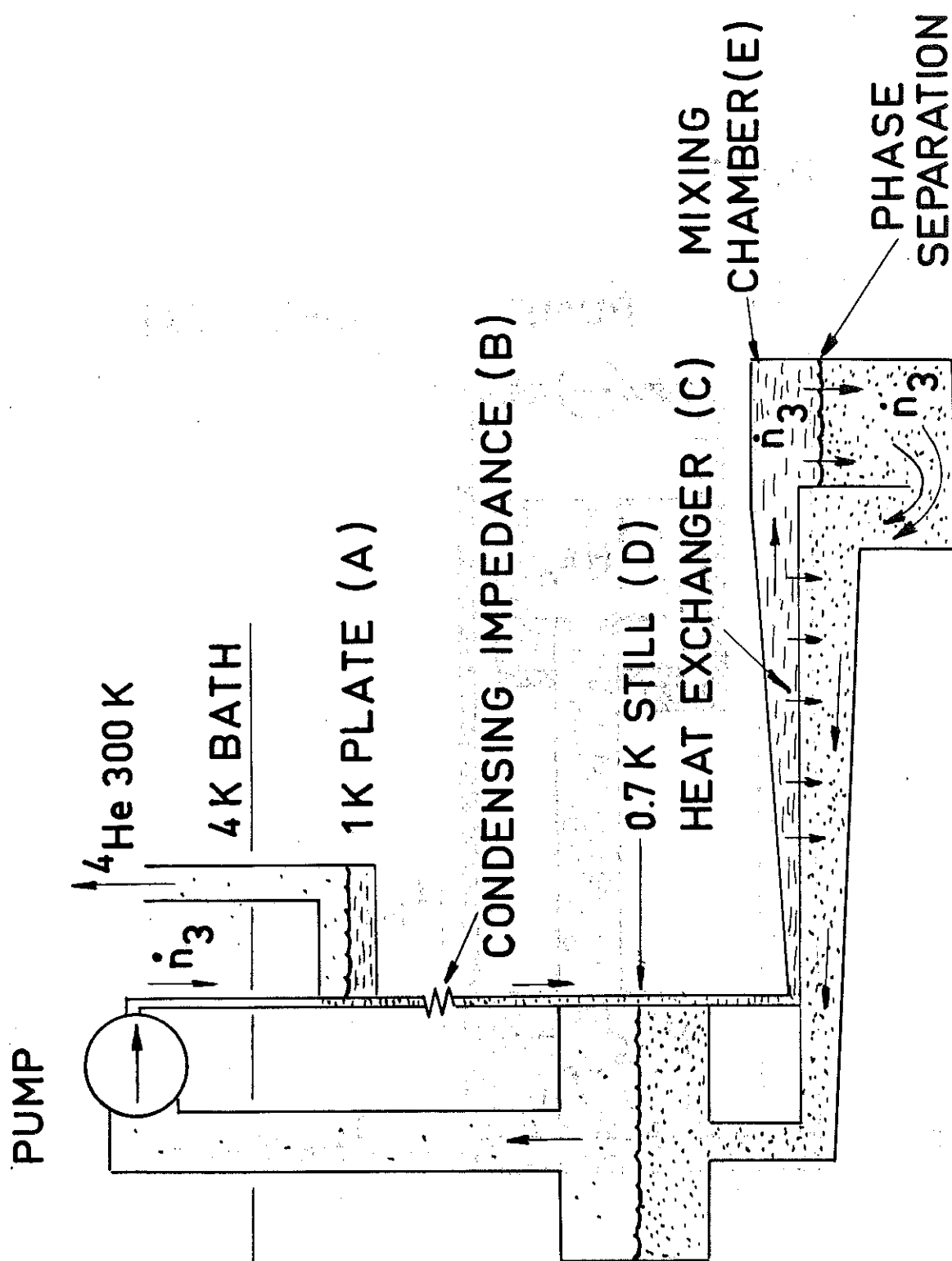


Fig.1

CONVENTIONAL CYCLE

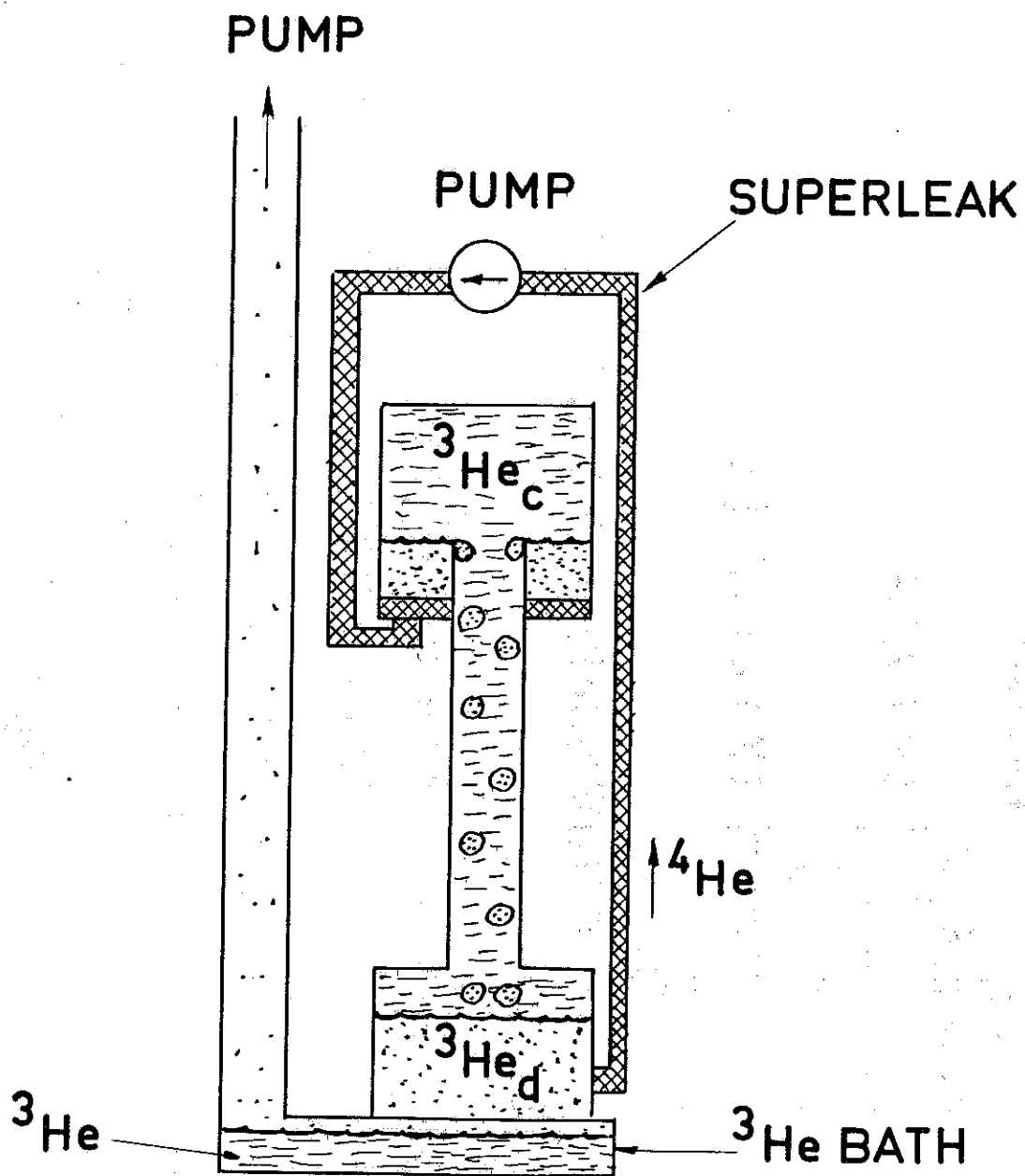


Fig. 2

^4He CIRCULATION

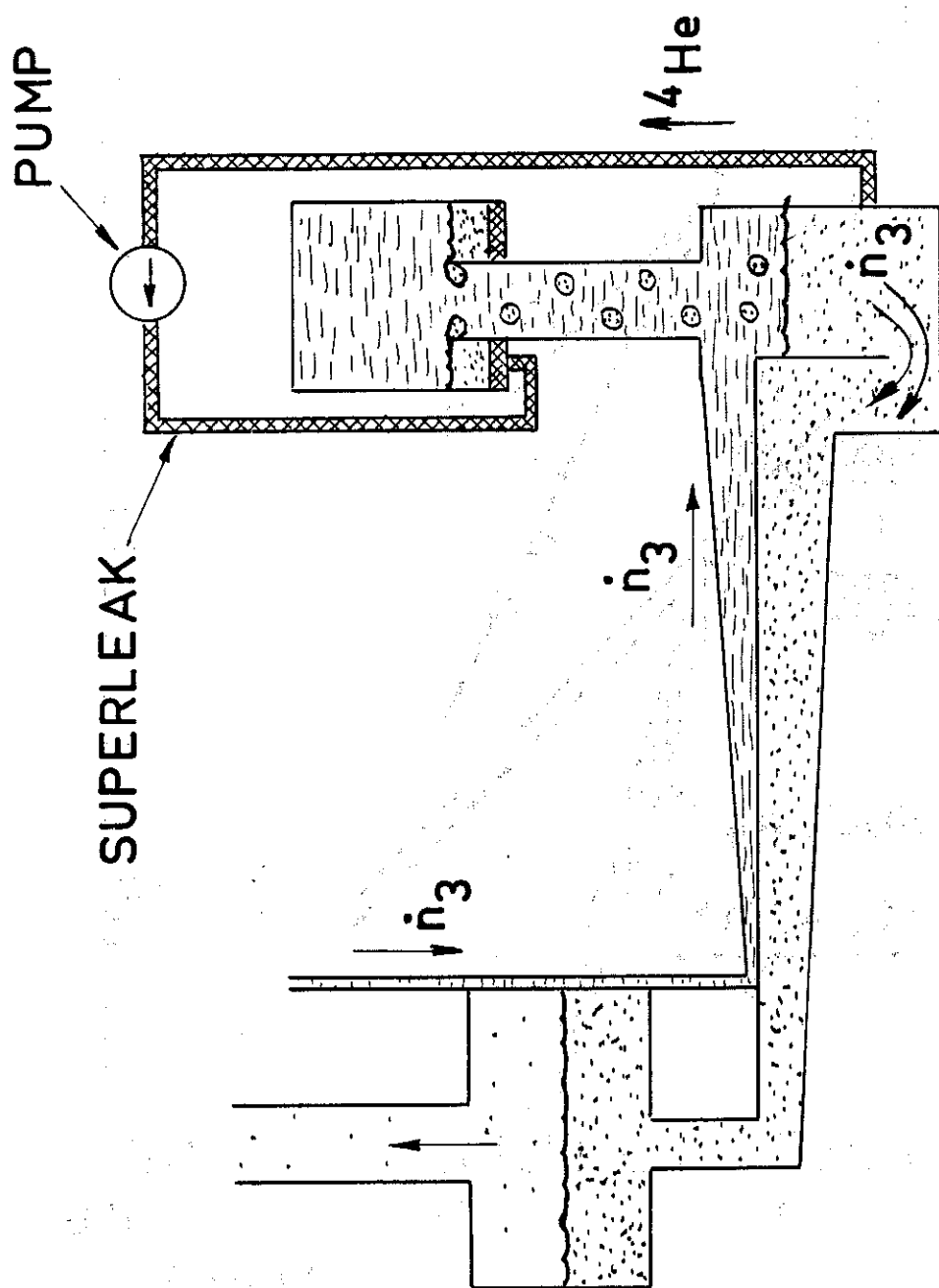


Fig. 3
HYBRID CYCLE

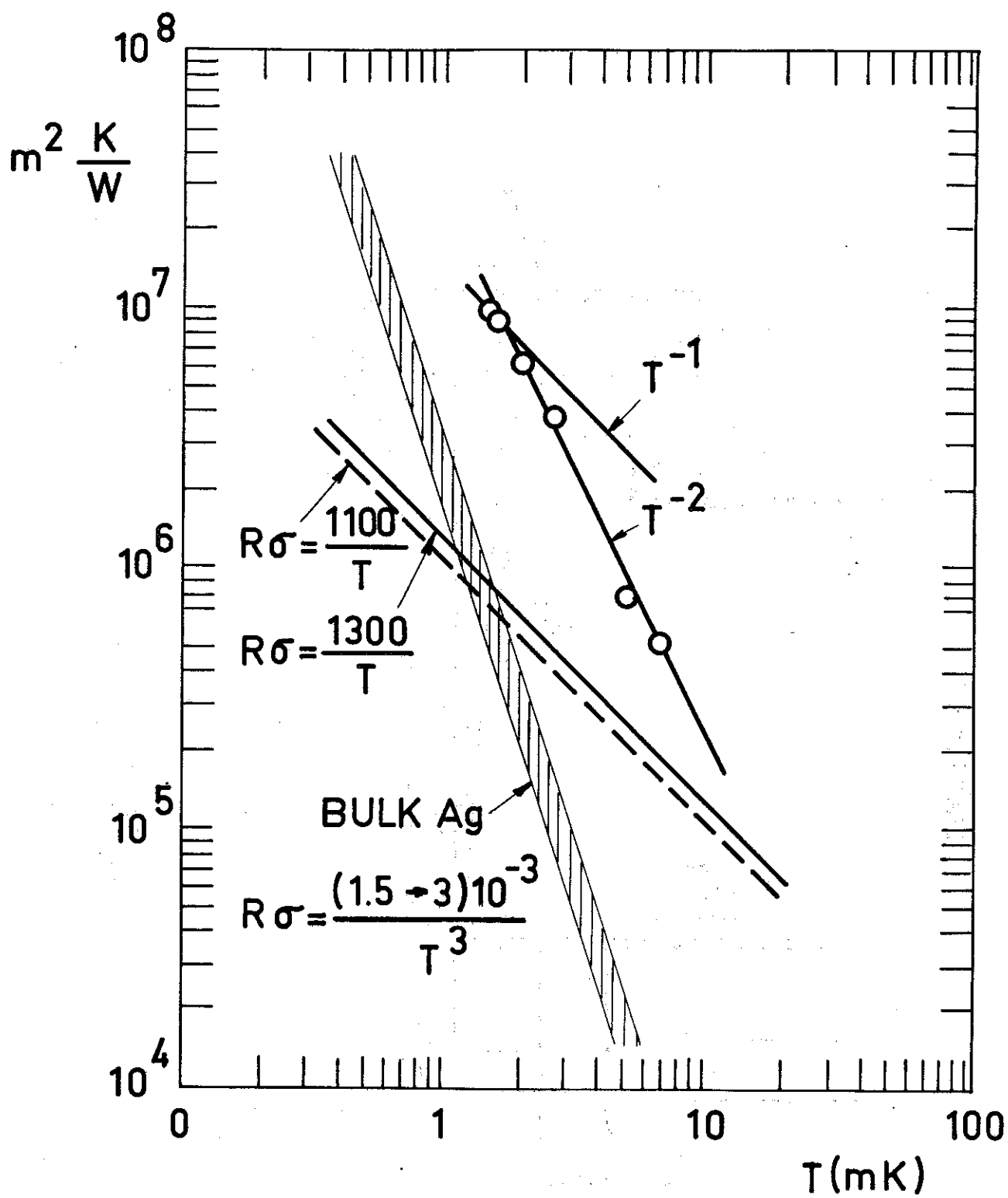


Fig. 4

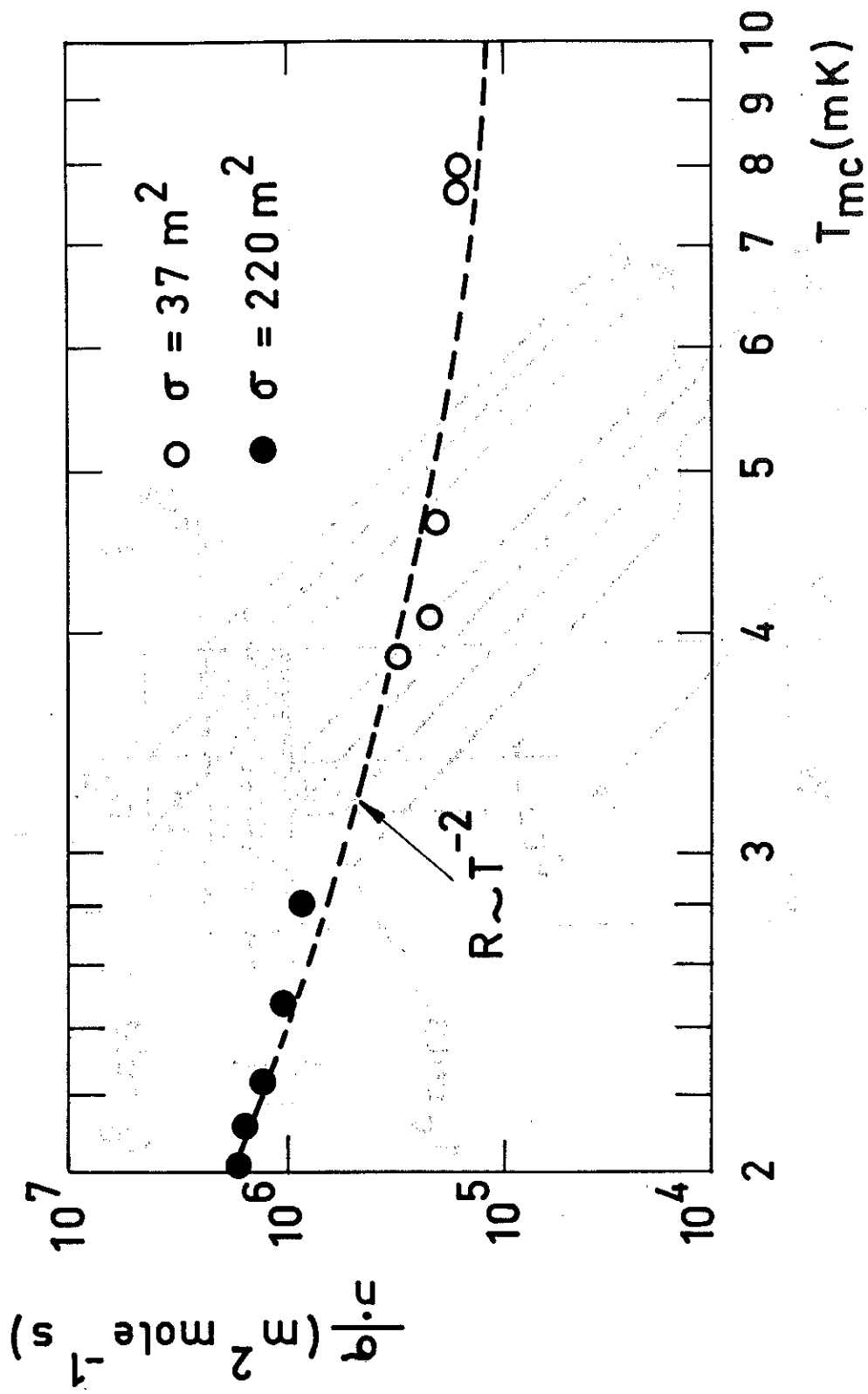


Fig. 5

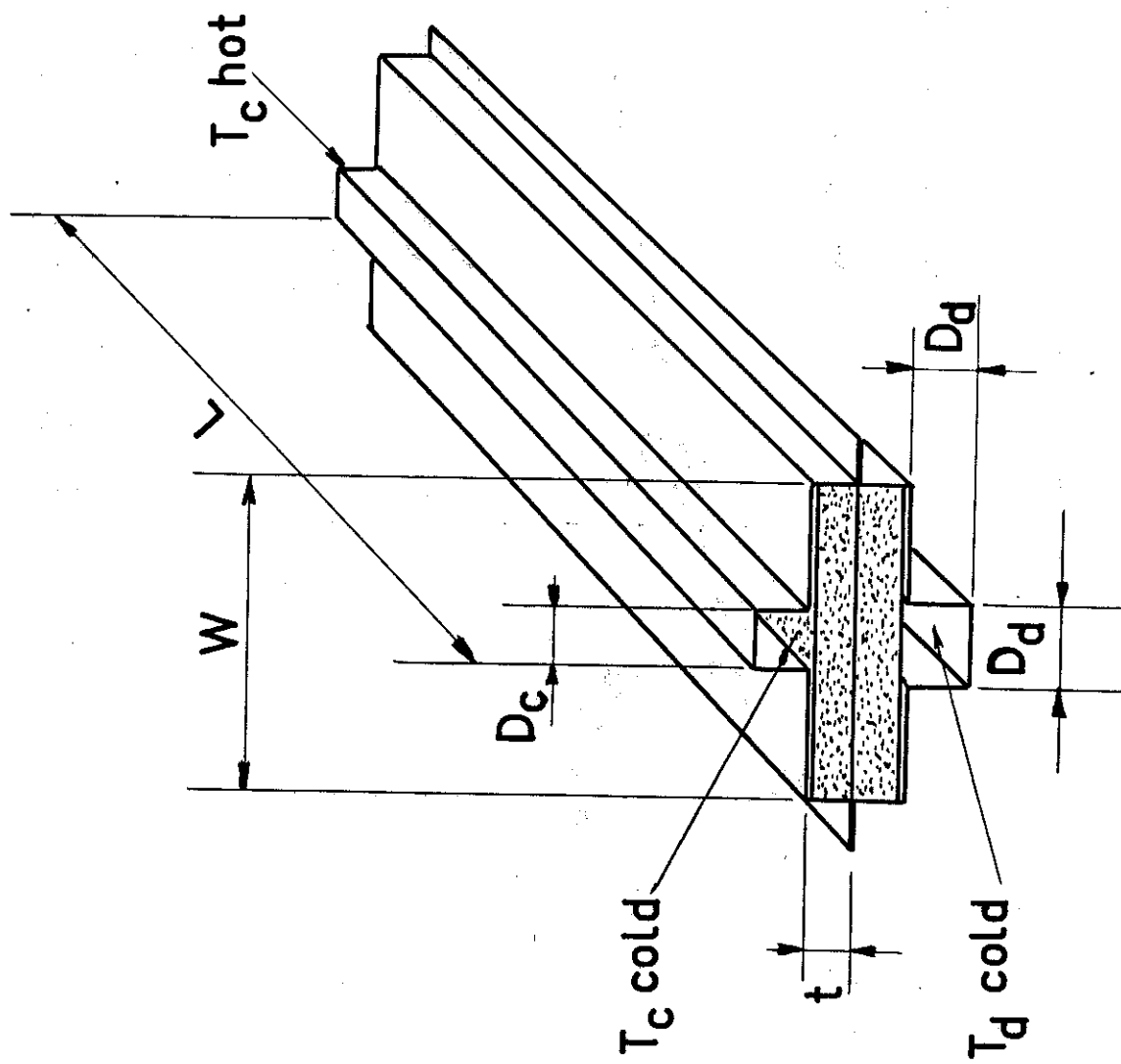


Fig. 6

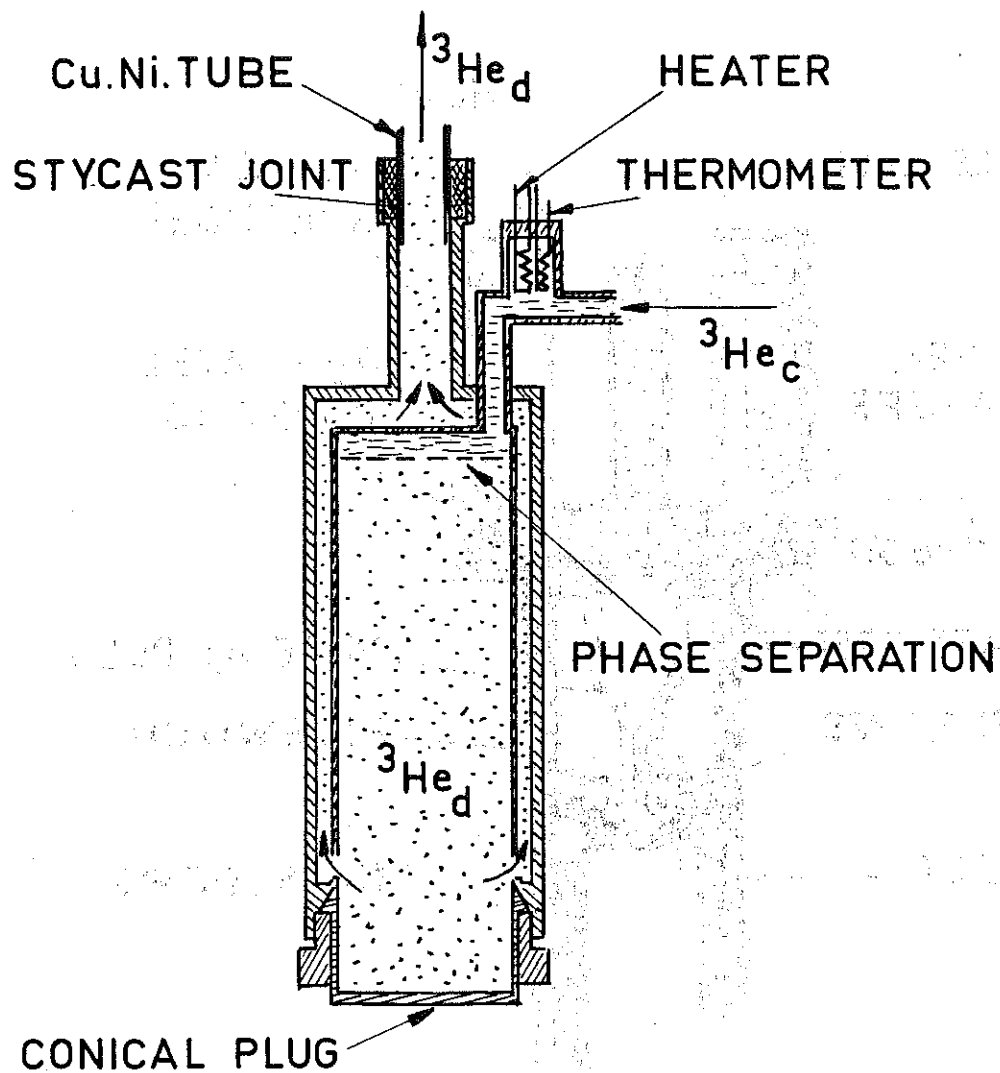


Fig 9a

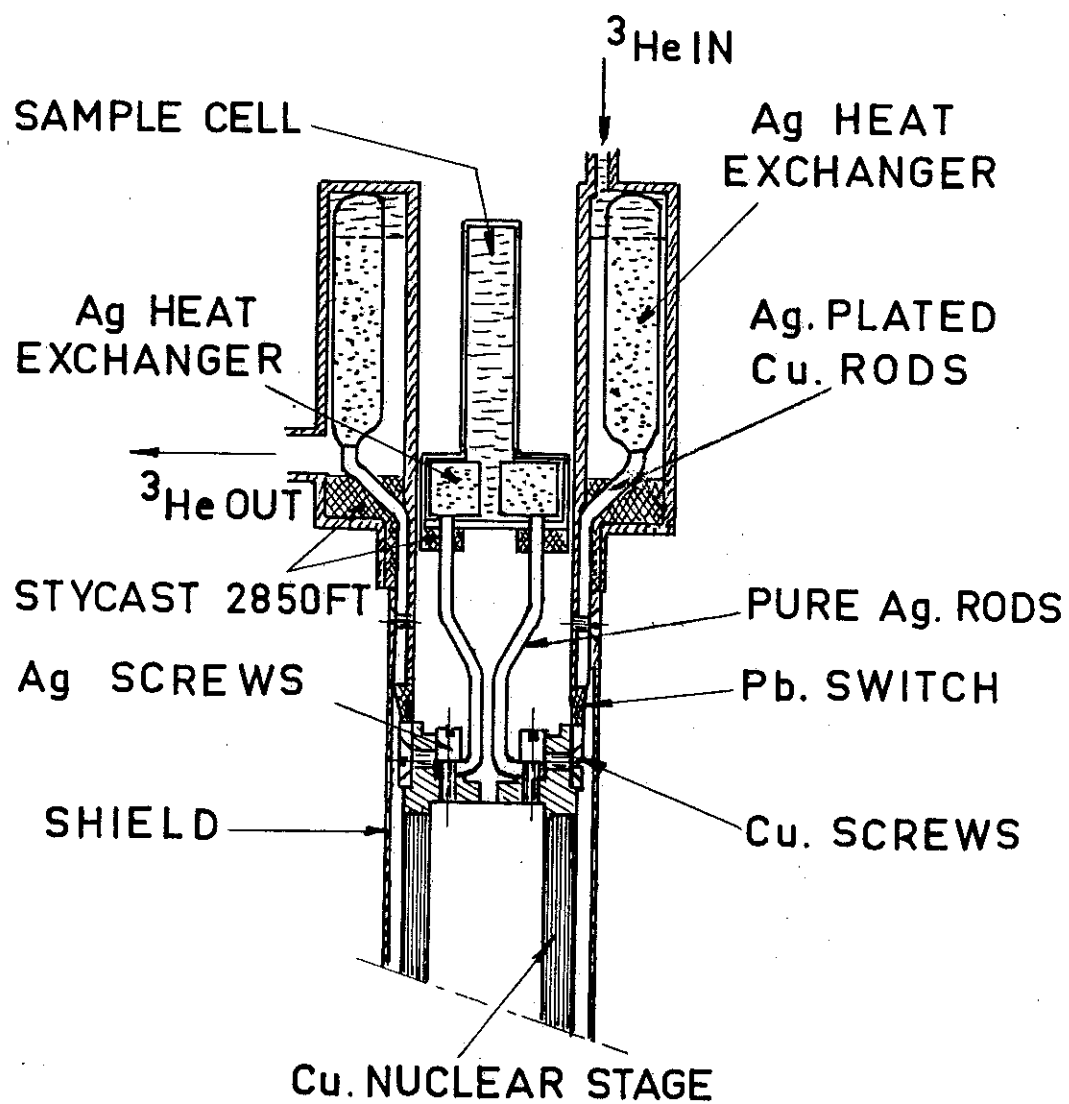


Fig. 9b

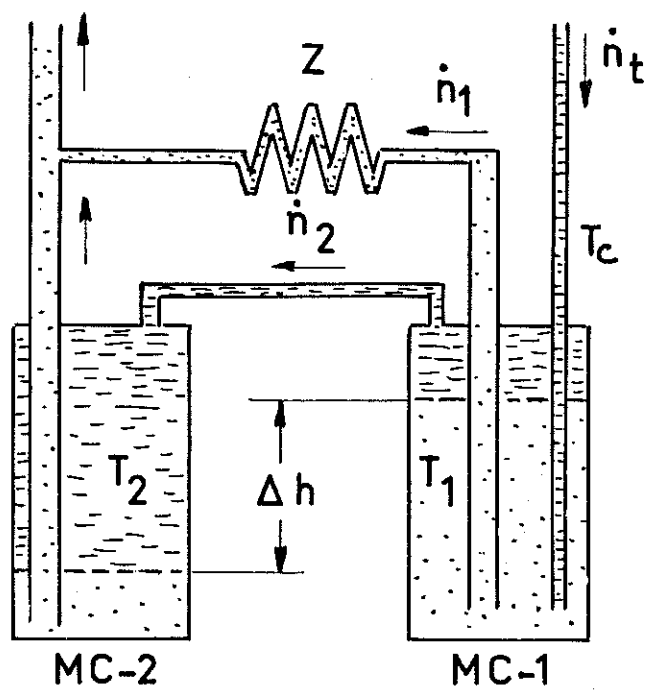


Fig. 9 c

NMR MEASUREMENTS ON LIQUID ^3He CONFINED IN
ALUMINA AND PLATINUM POWDERS AND GRAFOIL

H. GODFRIN, G. FROSSATI, D. THOULOUE

C.R.T.B.T. - C.N.R.S. BP 166X 38042 GRENOBLE - FRANCE

M. CHAPPELLIER DPG/SRM Orme des Merisiers - SACLAY - FRANCE

W.G. CLARK Physics Dept. UCLA CALIFORNIA 90024 U.S.A.

Résumé :

Nous présentons des mesures de la susceptibilité et du temps de relaxation T_1 de ^3He liquide confiné dans du grafoil, dans de la poudre d'alumine de 400 Å et dans de la poudre de platine de 8 μ . Nous observons une susceptibilité de Curie-Weiss correspondant à une monocouche d' ^3He adsorbé qui serait responsable du fort taux de relaxation. Ces effets sont supprimés par quelques couches d' ^4He .

Abstract :

We report susceptibility and T_1 measurements of liquid ^3He confined in grafoil, 400 Å alumina powder, and 8 μ platinum powder.

We observe a Curie-Weiss susceptibility corresponding to a monolayer of adsorbed ^3He that would be responsible for the high relaxation rate. These effects are suppressed by a few ^4He layers.

Ahonen et al. (1) showed recently that the susceptibility of liquid ^3He confined between mylar foils or in carbon powders, at temperatures in the mK range, can be described by the expression $\chi = \frac{A}{T-\theta} + B$, where B is the Fermi liquid (temperature independent) susceptibility of the "bulk" ^3He , and $\frac{A}{T-\theta}$ the Curie-Weiss susceptibility of the adsorbed ^3He layers. The parameter θ was found to be positive on mylar ($\sim 0,5$ mK) and on carbon particles ($\sim 0,8$ mK).

We report here CW NMR susceptibility measurements on ^3He confined in grafoil, 400 Å alumina powder and 8μ platinum powder, and pulsed NMR measurements of T_1 performed on the same samples. The 3 NMR coils were placed in an Araldite cell, located in the mixing chamber of a dilution refrigerator (2).

Thermal contact was achieved by means of copper plates, through the ^3He cell, with sintered silver powder on both sides.

The surface of the grafoil sample was 1,1 m², and the surface of alumina 4,1 m² measured by the B.E.T. technique. The sintered silver in the cell and filling line had a surface of 2.7 m².

The CW NMR measurements were performed at 757 and 923.2 KHz (233 and 285 Gauss) using a low level Q-meter. The susceptibility is obtained by integration of the absorption signal, and given in arbitrary units. We use a commercial IT bridge for the T_1 measurements, at 250 KHz (77 Gauss).

The temperature T was given by the Curie susceptibility of the platinum powder measured either by CW or pulsed NMR. The Curie constant of the platinum thermometer was determined by calibration against the CW susceptibility, measured with the mutual inductance technique above 10 mK.

The cell was flushed with ^3He , and filled at 1K with "pure" ^3He (<100 ppm ^4He). All the measurements were performed at zero pressure. In the last part of the experiment we added $\sim 0,3\%$ of ^4He . This amount is equivalent to 2.7 layers, with $\sim 10^{19}$ atoms/m² × layer. (3)

Susceptibility measurements : In grafoil and alumina, the Curie-Weiss term

$\frac{A}{T - \theta}$ becomes larger than the bulk susceptibility B for temperatures below 10 mK (figure 1, curve 1). In the platinum powder, even at 2.6 mK, the Curie-Weiss contribution was not relevant.

The addition of ^4He reduces drastically the Curie-Weiss term (figure 1, curves 3 and 4) ; it vanishes practically in grafoil (98 % reduction of A), but less in alumina (80 % reduction).

In the last case, this figure was only 70 % in the few hours after the ^4He was added, and the "stable" value of 80 % was reached after one day. A similar effect was observed in grafoil.

Within the accuracy of the measurements (~ 1 % below 20 mK and ~ 3 % at higher temperatures), in the temperature range 2.6 mK - 100 mK, we observe no deviation from the fit $\chi = \frac{A}{T - \theta} + B$ for pure ^3He and $\chi = \frac{A'}{T} + B$ ($\frac{A'}{T} \ll B$) for $^3\text{He} + ^4\text{He}$.

In grafoil $\frac{A}{B} = 3.0\text{mK}$, $\theta = (0.58 \pm 0.14)$ mK and in alumina $\frac{A}{B} = 9.2$ mK, $\theta = (0.30 \pm 0.10)$ mK, for both frequencies.

If we calculate the number of adsorbed ^3He layers, following the procedure of reference 1, we find 0,9 layers on grafoil and 1 on alumina.

T_1 measurements : the results are summarized in figure 2. In all the samples, T_1 increases with T in all the temperature range (3 mK to 100 mK) in pure ^3He . When ^4He is added, T_1 increases by one to two orders of magnitude at low temperatures and shows a maximum at 20 mK. The same behaviour of T_1 in pure ^3He has been observed in a cell filled with copper wires (4) and in platinum powders (5). The relaxation of the magnetization, after a 90° pulse, was not exponential ; The T_1 values given here are the short time constants measured just after the pulse ; we supposed that the slowly relaxing part of the magnetization was due to ^3He far from the powder.

Comparing the thermal behaviour of T_1 in platinum with the one in grafoil and

alumina, one can deduce that the confined liquid and the adsorbed layers in each substrate relax with a single T_1 , in agreement with known values of the spin diffusion coefficient. The relaxation takes place at the level of the adsorbed ^3He layers, probably on magnetic impurities at the surface of the substrates.

Conclusion : We measure on different substrates a magnetic susceptibility corresponding to a monolayer of adsorbed ^3He with ferro magnetic interactions responsible for the high relaxation rates.

Adding ^4He , the Curie-Weiss term vanishes and T_1 increases ; this is coherent with the picture (1) of a replacement of the ^3He adsorbed layers by ^4He .

However, it is difficult to understand that 2 or 3 layers of ^4He are necessary to eliminate the Curie-Weiss contribution.

These results also provide an experimental support to theoretical predictions (6) that relate the magnetic susceptibility of ^3He and substrates to the relaxation time T_1 and the "magnetic" Kapitza resistance, allowing a qualitative understanding of these problems (7 - 11)

Figure captions :

Fig. 1 : the susceptibility of liquid ^3He at zero pressure confined in 400 Å alumina powder, vs temperature T , at 923,2 KHz.

Curve 1 : pure ^3He , fitted by $\chi = \frac{A}{T - \theta} + B$

" 2 : $^3\text{He} + ^4\text{He}$ results, after a few hours.

" 3 : $^3\text{He} + ^4\text{He}$ results, after one day, fitted by $\chi = \frac{A'}{T} + B$

Fig. 2 : the spin lattice relaxation time T_1 vs temperature, for pure ^3He in :

- 1) Platinum ; 2) Alumina ; 3) Grafoil and $^3\text{He} + ^4\text{He}$ in 4) Platinum ;
- 5) Alumina ; 6) Grafoil.

Dotted line minimum measurable T_1

References :

- 1) - Ahonen, A.I ; Kodama, T ; Krusius, M : Paalanen, M.A ; Richardson, R.C. ;
Schoepe, W ; Takano, Y. : J. Phys.C 9 (1976) 1665
- Ahonen, A.I ; Kokko, J. ; Lounasmaa, O.V. ; Paalanen, M.A ; Richardson,
R.C ; Schoepe, W ; Takano, Y.
in "Quantum Fluids and Solids" Edited by S.B. Trickey, E.D. Adams and
J.W. Dufty ; Plenum Press, New-York (1977) ;
- 2) Frossati, G. ; Godfrin, H. ; Hébral, B. ; Schumacher, G. ; Thoulouze, D.
Proc. of the Hakoné International Symposium on ULT Physics - JAPAN (1977) ;
- 3) Daunt, J.G. et al - Monolayer and Submonolayer helium films. Edited by
J.C. Daunt and E. Lerner - Plenum Press, New-York (1973) ;
- 4) Ramm, H. ; Pedroni, P. ; Thomson, J.R. ; Meyer, H. ; J. Low Temp. Physics
2 (1970) 539 ;
- 5) Varoquaux, E. ; Private communication ;
- 6) Béal-Monod, M.T. ; Mills, D.L. J. Low Temp. Physics 30 (1978) 289 ;
- 7) Béal-Monod, M.T. ; Mills, D.L. : this conference ;
- 8) Hébral, B. : thesis, Grenoble (1978) ;
- 9) Hébral, B ; ; Frossati, G. ; Godfrin, H. ; Schumacher, G. ; Thoulouze, D. :
this conference.
- 10) Béal- Monod, M.T. ; Doniach S.; J. Low Temp. Physics 28 (1977)
175 .
- 11) Spanjaard D ; ; Mills, D.L. ; Béal-Monod M.T. This conference.

