Appareil de mesure des chaleurs spécifiques entre 0,3 °K et 3 °K en régime thermique oscillant

P. Manuel, H. Niedoba, J.J. Veyssié

► To cite this version:

P. Manuel, H. Niedoba, J.J. Veyssié. Appareil de mesure des chaleurs spécifiques entre 0,3 °K et 3 °K en régime thermique oscillant. *Revue de Physique Appliquée*, 1972, 7 (2), pp.107-116. 10.1051/rphysap:0197200702010700 . jpa-00243601

HAL Id: jpa-00243601

<https://hal.science/jpa-00243601>

Submitted on 1 Jan 1972

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

APPAREIL DE MESURE DES CHALEURS SPÉCIFIQUES ENTRE 0,3 °K ET 3 °K EN RÉGIME THERMIQUE OSCILLANT (*)

P. MANUEL, H. NIEDOBA et J. J. VEYSSIÉ

Laboratoire de Physique des Solides (**), Université de Paris-Sud, 91-Orsay
et

Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, Paris-3^e

(Reçu le 17 décembre 1971, révisé le 18 février 1972)

Résumé. — On décrit un appareil destiné à mesurer des capacités calorifiques faibles entre 0,3 °K et 3 °K et comprenant un cryostat à He³, un thermomètre à tension de vapeur et un thermomètre magnétique à CMN. On a mis en œuvre une technique calorimétrique en régime thermique oscillant. Les différents problèmes physiques et techniques qui se posent sont discutés en détail. Pour illustrer les performances de cet appareil, on présente des mesures de la capacité calorifique de deux échantillons de cuivre.

Abstract. — An apparatus for measurements on samples with low heat capacities between 0,3 °K and 3 °K is described, including a He³ cryostat, a vapor pressure thermometer and a CMN magnetic thermometer. An ac temperature calorimetry technique has been used. The various physical and technical problems involved are discussed in detail. Measurements of the heat capacities of two copper samples are presented which illustrate the capabilities of the apparatus.

I. Introduction. — La méthode la plus couramment utilisée pour déterminer les chaleurs spécifiques à basse température consiste à délivrer une quantité de chaleur connue à un échantillon que l'on a thermiquement isolé de son environnement, et à mesurer l'élévation de température qui en résulte. Une mesure idéale exige donc qu'on opère dans des conditions parfaitement adiabatiques. D'un point de vue technique, c'est l'un des problèmes les plus délicats à résoudre. Sa solution est compliquée par la nécessité d'établir et de rompre, à volonté, le contact thermique entre la source froide et l'échantillon, pour porter ce dernier à la température désirée. Dans la pratique, cette situation idéale ne peut être qu'approchée. Mais, moyennant les corrections nécessaires, on peut obtenir de bons résultats aussi longtemps que les apports de chaleur parasites varient peu dans le temps, et restent petits devant la puissance thermique nécessaire à la mesure. Aux très basses températures, les chaleurs spécifiques deviennent en général si faibles que cette condition est de plus en plus difficile à réaliser, même pour des échantillons de masse importante.

Une autre servitude de la méthode tient au caractère transitoire des mesures qu'elle implique. Toute possibilité est exclue de moyenner les signaux élec-

triques obtenus et d'améliorer ainsi le rapport signal sur bruit. La mesure est sensible à tout parasite aléatoire, qu'il soit de nature électrique ou de nature thermique. Pour une détermination absolue de capacité calorifique, l'incertitude qui en résulte peut être rendue inférieure à celle qui, dans l'état actuel de la technique, découle de la mesure des températures. Par contre, le rapport signal sur bruit devient rapidement le facteur d'incertitude prépondérant quand on veut déterminer les variations relatives de la chaleur spécifique en fonction d'un paramètre extérieur, tel qu'un champ magnétique par exemple.

Les difficultés que l'on rencontre, aux très basses températures, pour opérer dans des conditions d'adiabatisation satisfaisant ont conduit divers auteurs [1]-[5] à proposer des méthodes de mesure qui s'accommodent de l'existence d'un couplage thermique entre la source froide et l'échantillon. De plus, la présence d'une source froide permet de soumettre l'échantillon à un régime thermique périodique, de moyenner les signaux obtenus, et d'améliorer ainsi le pouvoir de résolution de la méthode.

Dans le présent article, nous décrivons la mise en œuvre de l'une de ces méthodes [3] dans la gamme des températures comprises entre 0,3 °K et 3 °K. L'appareillage que nous avons réalisé devait en effet satisfaire à deux spécifications particulières :

— mesurer, avec une précision de quelque 10^{-2} , la capacité calorifique d'échantillons métalliques de faible masse (de l'ordre du gramme) ;

(*) Pour la réalisation des moyens nécessaires à la mesure des températures, cette étude a bénéficié d'une aide financière du Bureau National de Métrologie.

(**) Laboratoire associé au CNRS.

— détecter en fonction d'un champ magnétique extérieur, des variations relatives de l'ordre de 10^{-3} de cette capacité calorifique.

Après avoir donné une description des organes les plus classiques de ce montage, cryostat à hélium-3 et thermomètres, nous discuterons le principe de la méthode calorimétrique adoptée, en insistant sur les sources d'erreur qui lui sont attachées. Nous discuterons ensuite les dispositifs électroniques nécessaires à la mesure. Enfin, nous exposerons les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur des échantillons de cuivre de haute pureté et qui mettent en évidence les performances de l'appareil.

II. Cryostat à hélium-3. — L'appareil que nous avons construit est un cryostat du type « one shot » : après condensation de l'hélium-3, on réalise, dans un second temps, son ébullition sous pression réduite. Les expériences de chaleur spécifique ne nécessitent qu'une énergie frigorifique relativement limitée. Avec 2 cm^3 d'hélium-3 liquide, on dispose d'une autonomie de fonctionnement suffisante.

DESCRIPTION. — Le schéma de l'installation cryogénique est donné sur la figure 1. Un vase Dewar métallique [27], muni d'une garde d'azote liquide [28] est destiné à recevoir de l'hélium-4 liquide, bouillant sous la pression atmosphérique, à la température de $4,2 \text{ }^\circ\text{K}$. Une garde d'azote liquide supplémentaire [2], suspendue dans le col de ce Dewar, limite la consommation d'hélium-4 liquide, et permet d'obtenir, en début d'expérience, un prérefroidissement rapide de l'ensemble du système. Une enceinte [21] est immergée dans le bain d'hélium-4. Elle est démontable et son étanchéité est assurée par un joint d'indium [19]. Une réduction de diamètre de sa partie inférieure, permet la mise en place d'une bobine supraconductrice [13] de 7,5 teslas. En cours d'expérience, cette enceinte est vidée, par l'intermédiaire de la conduite [17] jusqu'à une pression résiduelle inférieure à 10^{-6} torr. Dans cette enceinte se trouvent deux étages de réfrigération qui fonctionnent respectivement à $1,1 \text{ }^\circ\text{K}$ et $0,3 \text{ }^\circ\text{K}$.

L'étage à $1,1 \text{ }^\circ\text{K}$ est essentiellement constitué d'un évaporateur [6], d'un volume utile de 40 cm^3 , suspendu à l'extrémité d'une ligne de pompage [15]. A la sortie de l'évaporateur, l'orifice de pompage [20] a été ramené à un diamètre de 2 mm pour limiter le film de Rollin. A l'extrémité chaude de la ligne, une pompe primaire de $25 \text{ m}^3/\text{h}$ permet de réaliser l'ébullition de l'hélium-4 liquide sous pression réduite. Un tube capillaire relie l'évaporateur au bain d'hélium à $4,2 \text{ }^\circ\text{K}$, par l'intermédiaire d'une microvanne [4] qu'on peut actionner de l'extérieur par l'intermédiaire

FIG. 1. — Schéma de l'installation cryogénique. [1] : Ligne de pompage de l'évaporateur hélium-3. [2] : Garde d'azote supplémentaire. [3] : Tige de commande de la microvanne. [4] : Microvanne d'admission d'hélium-4. [5] : Tube capillaire. [6] : Évaporateur à hélium-4. [7] : Condenseur d'hélium-3. [8] : Liaison thermique entre le bulbe et l'évaporateur à hélium-3. [9] : Évaporateur à hélium-3. [10] : Porte-échantillon. [11] : Conductance thermique. [12] : Échantillon. [13] : Emplacement de la bobine supraconductrice. [14] : Pièges à radiations à $77 \text{ }^\circ\text{K}$. [15] : Ligne de pompage sur l'évaporateur à hélium-4. [16] : Prise de pression sur le bulbe. [17] : Conduite de pompage sur le calorimètre. [18] : Pièges à radiations à $4,2 \text{ }^\circ\text{K}$. [19] : Joint d'indium. [20] : Diaphragme. [21] : Enceinte du calorimètre. [22] : Bobine de mesure de susceptibilité. [23] : Échantillon de CMN. [24] : Tresse de fils de cuivre. [25] : Bulbe servant à la mesure de la tension de vapeur de l'hélium-3. [26] : Support des thermomètres. [27] : Dewar à hélium-4. [28] : Dewar à azote.

d'une tige de commande [3]. On règle ainsi, à volonté, la quantité de fluide contenue dans l'évaporateur. Le tube [5] permet d'effectuer ce remplissage même quand le niveau du bain est au-dessous de la microvanne.

L'étage à $0,3 \text{ }^\circ\text{K}$ est constitué d'un évaporateur [9], de $2,5 \text{ cm}^3$, suspendu à l'extrémité de la ligne de pompage [1]. En début d'expérience, l'hélium-3 gazeux y est admis sous une pression de quelques centaines de torrs. Il se liquéfie au niveau du conden-

seur [7], constitué d'un tube de cuivre à ailettes verticales et localisé au niveau de l'étage à 1,1 °K. Après condensation, on réduit la pression de fonctionnement de l'évaporateur, soit au moyen d'une pompe primaire étanche de 2 m³/h, soit au moyen d'une pompe secondaire dont le débit est de 50 l/s à $1,10^{-4}$ torr.

Pour limiter la puissance transmise par rayonnement, les différentes lignes de pompage sont respectivement munies de deux systèmes de pièges à radiation, dont l'un [14] est thermalisé à 77 °K et l'autre [18] à 4,2 °K.

PERFORMANCES. — La température de fonctionnement de l'évaporateur à hélium-4 est de 1,05 °K. Dans ces conditions, l'évaporateur à hélium-3 atteint une température minimale de 0,26 °K. La figure 2 représente la variation de la puissance frigorifique utile en fonction de la tension de vapeur de l'hélium-3 entre 0,26 °K et 0,4 °K. A 0,35 °K, par exemple, la puissance utile est de 100 μW, ce qui correspond à un débit d'hélium-3 de 4×10^{-6} mole/s. On déduit de cette courbe que les pertes thermiques au niveau de cet étage sont de l'ordre de 6 μW. En ajoutant à ces pertes l'énergie que dissipe la mesure des chaleurs spécifiques proprement dite, on a une autonomie de fonctionnement supérieure à 10 heures. De toute manière, il suffit d'une vingtaine de minutes pour « refaire le plein » de l'évaporateur et redescendre à la température de 0,3 °K.

III. Thermométrie. — Pour étalonner les thermomètres secondaires qui sont nécessaires aux mesures calorimétriques, nous avons utilisé l'échelle T_{62} : celle-ci relie la tension de vapeur de l'hélium-3 à la température. Mais la précision que l'on peut attendre d'un thermomètre à tension de vapeur d'hélium-3 est sérieusement limitée vers le bas de l'échelle. Cela tient essentiellement à la petitesse des pressions qu'il faut alors mesurer, aux incertitudes dont est entachée la correction de pression thermomoléculaire et aux difficultés que l'on rencontre pour supprimer les écarts de température que la résistance de Kapitza peut introduire entre l'hélium-3 liquide et les parois du bulbe du thermomètre. C'est pourquoi nous avons choisi de réaliser les étalonnages à l'aide de deux thermomètres primaires :

— un thermomètre à tension de vapeur pour les températures comprises entre 0,9 et 3,2 °K ;

— un thermomètre magnétique qui, après étalonnage entre 0,9 et 3,2 °K, permet de déterminer les températures inférieures à 0,9 °K en mesurant la susceptibilité paramagnétique d'un cristal de CMN (nitrate de cérium magnésium).

Les organes principaux de ces thermomètres sont représentés sur la figure 1. Le bulbe du thermomètre à tension de vapeur est un réservoir en cuivre [25]

Fig. 2. — Puissance frigorifique utile de l'évaporateur en fonction de la tension de vapeur de l'hélium-3.

d'un volume de 1 cm³. A l'intérieur, une tresse en cuivre augmente la surface d'échange et limite les effets de la résistance de Kapitza. Sa température est stabilisée à l'aide d'une régulation automatique à effet proportionnel, différentiel et intégral du type BT 1 SEIN. Le bulbe est relié à l'évaporateur par l'intermédiaire d'une résistance thermique [8]. Le tube de prise de pression [16] est muni de pièges à radiations et thermalisé au niveau des deux bains d'hélium-4. A l'extérieur du cryostat on mesure la pression à l'aide d'une jauge Texas Instruments, avec une incertitude inférieure à 20 microns de mercure. Dans un support de cuivre [26], solidaire du bulbe, des logements ont été ménagés pour recevoir les sondes thermométriques à étalonner. Une tresse de cuivre [24] de 0,2 cm² de section assure le contact thermique avec un échantillon de CMN [23], constitué de deux hémisphères monocristallines de 19 mm de diamètre et placé dans l'un des deux secondaires d'une bobine de mesure [22]. Celle-ci comprend un bobinage primaire de 890 spires/cm et deux secondaires identiques, montés en opposition de 1915 spires/cm. Ces bobinages ont été réalisés avec du fil de cuivre de 0,12 mm de diamètre. Ils sont refroidis par l'évaporateur à hélium-4. Le sel introduit dans le système une inductance mutuelle $M = c/T$ dont on mesure la variation à l'aide d'un pont alternatif analogue à celui qui a été décrit par Maxwell [6]. La constante c est déterminée entre 0,9 °K et 3,2 °K, elle vaut ici 465×10^{-6} H. La sensibilité du pont est de 5×10^{-8} H. Mais, sur une période de temps de l'ordre de la journée, sa stabilité est limitée à 10^{-7} H. On peut attribuer cette dérive aux variations de température des pièces métalliques qui se trouvent au voisinage de la bobine de mesure. L'erreur relative qui en résulte sur la mesure de température est infé-

rieure à 10^{-3} dans toute la gamme 0,3-3,2 °K, elle reste donc inférieure à l'incertitude de l'échelle T_{62} .

IV. Principe de la méthode calorimétrique. — L'échantillon s , de capacité calorifique C_s , est relié, par l'intermédiaire d'une conductance thermique K_B , à une borne froide B dont la température T_B est maintenue constante (Fig. 3). On dissipe dans cet échantillon une puissance thermique $P = P_0(1 + e^{i\omega t})$.

FIG. 3. — Schéma de principe de la méthode calorimétrique.

Supposons que la température T de l'échantillon soit uniforme à tout instant. Elle est alors solution de l'équation :

$$C_s \frac{dT}{dt} = P_0(1 + e^{i\omega t}) - K_B(T - T_B)$$

soit

$$T = T_B + P_0 \left(\frac{1}{K_B} + \frac{\exp[i(\omega t - \varphi)]}{\omega C_s \left(1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_s^2} \right)^{1/2}} \right)$$

avec

$$\tau_s = \frac{C_s}{K_B} \quad \text{et} \quad \text{tg } \varphi = \omega \tau_s.$$

T est donc la somme :

— d'une composante continue :

$$T_B + \Delta T \quad \text{où} \quad \Delta T = \frac{P_0}{K_B}$$

et d'une composante alternative :

$$\delta T \exp[i(\omega t - \varphi)]$$

où

$$\delta T = \frac{P_0}{\omega C_s} \left(1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_s^2} \right)^{-1/2}.$$

Si l'on choisit K_B de manière que $1/\omega \tau_s = K_B/\omega C_s$ soit petit devant l'unité (soit $\omega \tau_s \gg 1$), on déduit C_s de la mesure de P_0 et de δT :

$$\begin{aligned} C_s &= \frac{P_0}{\omega \delta T} \left(1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_s^2} \right)^{-1/2} \\ &\approx \frac{P_0}{\omega \delta T} \left(1 - \frac{1}{2 \omega^2 \tau_s^2} \right) \\ &\approx \frac{P_0}{\omega \delta T}. \end{aligned} \quad (1)$$

La condition $\omega \tau_s \gg 1$, qui impose que le temps de relaxation thermique τ_s de l'échantillon vers la borne froide soit grand devant la période des oscillations thermiques, est équivalente à la condition $\delta T/\Delta T \ll 1$. On sait directement, en cours d'expérience, à quel degré d'approximation cette condition est vérifiée. De plus, l'oscillation thermique est alors pratiquement en quadrature retard sur la puissance fournie.

DISCUSSION. — Le calcul précédent repose sur un certain nombre d'hypothèses implicites. On a admis en effet que la diffusivité thermique D est infinie, tant dans l'échantillon dont la conductivité thermique est supposée infinie, que dans la conductance de fuite K_B dont la capacité calorifique est supposée nulle. On a admis aussi que les temps de relaxation entre les différents modes d'excitation thermiques du solide (électrons, phonons, etc...) sont très inférieurs à la période d'oscillation choisie. Quelque difficulté peut apparaître à très basse température en ce qui concerne, par exemple, les temps de relaxation nucléaires. Nous supposons cependant cette condition réalisée pour ne discuter ici que de l'influence du phénomène de diffusion de la chaleur sous son aspect classique.

INFLUENCE DE LA DIFFUSION DE LA CHALEUR DANS L'ÉCHANTILLON. — On peut aisément chiffrer cette influence si la géométrie du système est définie et simple. Sullivan et Seidel [3] ont traité le cas suivant : l'échantillon est une plaquette d'épaisseur L , la puissance de chauffage est uniformément dissipée sur l'une des surfaces ($x = 0$), l'amplitude de l'oscillation thermique est mesurée sur l'autre face ($x = L$) qui est uniformément couplée à la borne froide par la conductance K_B . Dans ces conditions, il faut corriger la valeur de C_s que l'on déduit de l'éq. (1) de la quantité $\Delta_1 C_s$:

$$\frac{\Delta_1 C_s}{C_s} \approx -\frac{1}{2} \left(\frac{2}{3} \frac{K_B}{K_s} + \omega^2 \tau_{\text{int}}^2 \right).$$

Dans le premier terme : $2 K_B/3 K_s$, K_s désigne la conductance thermique de la plaquette entre les deux faces $x = 0$ et $x = L$. En jouant essentiellement sur la géométrie du système, notamment sur l'épaisseur de l'échantillon, on peut très aisément obtenir que K_s soit très grand devant K_B et rendre parfaitement négligeable ce terme correctif.

— Dans le second terme : $\omega^2 \tau_{\text{int}}^2$, le temps de relaxation interne de l'échantillon est donné par $\tau_{\text{int}} = L^2/D\sqrt{90}$. Compte tenu des valeurs élevées de la diffusivité thermique des métaux à basse température, ce terme peut être négligé pour des fréquences d'oscillations thermiques inférieures à une centaine d'hertz.

INFLUENCE DE LA DIFFUSION DE LA CHALEUR DANS LA CONDUCTANCE DE FUITE. — Celle-ci a pour effet de déphaser la composante alternative de la puissance évacuée par la fuite par rapport à la composante

alternative de la température de l'échantillon. Pour une fuite thermique de section constante, de longueur l et de diffusivité D , la résolution de l'équation de diffusion avec les conditions aux limites du problème montre que la puissance alternative transmise s'écrit

$$K_B(1+i)l\sqrt{\frac{\omega}{2D}}\coth\left((1+i)l\sqrt{\frac{\omega}{2D}}\right)\delta T \times \exp[i(\omega t - \varphi)]$$

et non pas simplement

$$K_B \delta T \exp[i(\omega t - \varphi)].$$

On peut réaliser cette fuite à l'aide d'un matériau de diffusivité thermique suffisamment forte pour que la quantité $\omega l^2/2D$ soit un infiniment petit d'ordre égal à $1/\omega\tau_s$. C'est le cas, par exemple, d'un fil fin de cuivre. Il faut alors corriger de $\Delta_2 C_s$ la valeur de C_s donnée par (1) avec

$$\frac{\Delta_2 C_s}{C_s} \approx -\frac{2}{3} \frac{1}{\omega\tau_s} \frac{\omega l^2}{2D}.$$

Ce terme correctif est un infiniment petit qui est au moins du second ordre.

Conclusion. — Les différentes conditions qui se dégagent, concernant la valeur de la conductance de fuite, la fréquence des oscillations thermiques et les dimensions de l'échantillon, sont très commodément satisfaites. Elles le sont d'autant mieux que l'on opère, comme c'est le cas ici, sur des échantillons métalliques dont les dimensions sont petites, et à des températures suffisamment basses pour que leur diffusivité thermique soit élevée. Pour la fréquence adoptée au cours de ces expériences (6 Hz) et pour les deux échantillons mesurés, nous avons :

$$\frac{1}{\omega^2 \tau_s^2} < 10^{-3} \frac{\Delta_1 C_s}{C_s} < 10^{-4} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta_2 C_s}{C_s} < 10^{-4}.$$

Comme nous allons le voir, ces corrections, qui sont inhérentes au principe même de cette méthode calorimétrique, sont négligeables devant les incertitudes qui s'introduisent dans la mise en œuvre expérimentale. Toutefois, le terme $1/\omega^2 \tau_s^2$ peut prendre une importance non négligeable si l'on choisit une fréquence de mesure inférieure à 6 Hz. Cela se produit pour quelques expériences que nous avons faites à fréquence variable, dans le but de tester les limites de validité de nos mesures. C'est pourquoi nous conserverons ce terme dans toutes les formules qui suivent.

V. Réalisation expérimentale. — L'échantillon s est relié à la borne froide par l'intermédiaire d'un fil de cuivre de 0,1 mm de diamètre. Sa longueur peut varier d'une expérience à l'autre, elle est de l'ordre du centimètre dans les expériences qui sont décrites ici. La plupart des mesures ont été faites pour une

fréquence d'oscillation thermique de 6 Hz. Cependant, pour obtenir un ordre de grandeur des incertitudes expérimentales, quelques mesures ont été faites à fréquence variable : $3 \text{ Hz} < \nu < 50 \text{ Hz}$.

Une résistance de chauffage R_{ch} et une résistance thermométrique R_θ sont collées sur l'échantillon. R_{ch} est alimentée par un courant alternatif de pulsation $\omega/2$ et d'intensité I_{ch} . On déduit la valeur de la puissance dissipée $P_0(1 + e^{i\omega t})$ de I_{ch} et de V_{ch} , tension aux bornes de R_{ch} . R_θ est alimentée par un courant continu d'intensité I . On mesure la tension moyenne aux bornes V_θ et la composante alternative δV_θ pour obtenir respectivement la température moyenne de l'échantillon et l'amplitude de son oscillation thermique.

Deux sortes de problèmes sont à résoudre :

Les uns sont de nature électrique, ils tiennent à la réalisation de l'appareillage nécessaire à ces mesures électriques.

Les autres sont de nature thermique : les résistances que l'on adjoint à l'échantillon ont des caractéristiques thermiques qui leur sont propres, il peut en résulter un écart sensible entre le régime thermique réel de l'échantillon et celui que l'on détermine pratiquement au niveau de ces « addenda » calorimétriques.

Nous allons examiner successivement ces deux types de problèmes et les incertitudes de mesure qui en résultent.

A. APPAREILLAGE ÉLECTRONIQUE. — Le schéma du dispositif de mesure électrique est donné figure 4.

FIG. 4. — Bloc-diagramme de l'appareillage électronique.

Une source de courant continu s alimente R_θ en série avec une résistance étalon R_{E1} . Un voltmètre digital, sensible au microvolt, mesure les tensions continues aux bornes de ces deux résistances. La tension alternative δV_θ , aux bornes du thermomètre, est opposée à un signal calibré δV qui est synchronisé en fréquence et en phase avec δV_θ . La comparaison de ces deux signaux est réalisée par un amplificateur à détection synchrone qu'on utilise en détecteur de zéro. Le générateur G_1 , qui fonctionne à $\omega/2$, possède deux sorties déphasables l'une par rapport à l'autre. L'une de ces sorties alimente en série R_{ch} et une résistance étalon R_{E2} .

L'autre synchronise, par l'intermédiaire d'un doubleur de fréquence, le deuxième générateur G_2 qui délivre une tension alternative ΔV de pulsation ω . ΔV est divisé dans un rapport connu, par un autotransformateur à décades, pour donner la tension de comparaison δV . Les tensions alternatives : ΔV , V_{ch} et $R_{E_2} \cdot I_{ch}$, sont mesurées à l'aide d'un convertisseur tension-fréquence, associé à un compteur. Le convertisseur délivre des impulsions dont la fréquence est proportionnelle à la valeur absolue de la tension d'entrée. Le nombre d'impulsions, délivrées au cours d'une période T du signal d'entrée est donc :

$$n = \frac{K}{T} \int_0^T |V_0 \sin(\omega t + \varphi)| dt = \frac{2}{\pi} K V_0$$

où K est le nombre d'impulsions par unité de tension. L'incertitude sur K est inférieure à 2 % pour des tensions dont la fréquence est inférieure ou égale à 20 Hz. Nous avons constaté que cette incertitude restait inférieure à 1 % jusqu'à 500 Hz. L'appareil réalise une excellente réjection du bruit à condition que l'amplitude de celui-ci soit d'un ordre de grandeur inférieur à la tension mesurée. On peut vérifier que la superposition éventuelle d'une tension continue parasite v au signal alternatif mesuré V n'introduit qu'une erreur relative du second ordre, proportionnelle à v^2/V^2 . L'emploi d'un convertisseur tension-fréquence évite les problèmes que l'on rencontre, aux très basses fréquences, avec des appareils du type « thermal transfert standard ». Dans ce cas, l'amplitude du signal est déduite de l'élévation de température qu'il produit par effet Joule. Un signal de trop basse fréquence donne lieu à une oscillation de température qui limite la précision de la mesure. Celle-ci devient inférieure à 5×10^{-3} pour des fréquences inférieures à 5 Hz.

Les incertitudes de mesure des chaleurs spécifiques qui proviennent de l'appareillage électronique varient avec la fréquence de travail, l'amplitude du signal du thermomètre, la durée d'une mesure, etc... Nous allons donc les évaluer dans des conditions moyennes. Compte tenu de l'impédance du circuit, la variation de I_θ , due aux variations périodiques de R_θ , introduit une erreur relative de 10^{-3} . Le voltmètre digital ne permet d'ailleurs d'obtenir I_θ qu'à 10^{-3} près. Les trois mesures de tension que l'on effectue à l'aide du convertisseur tension fréquence sont entachées d'une erreur relative de l'ordre de 2×10^{-3} . Avec une constante de temps de 3 s, le bruit de fond, ramené à l'entrée de l'amplificateur à détection synchrone est de l'ordre de 100 nV pour un signal de l'ordre de 50 μ V, soit 2×10^{-3} du signal. On a vérifié à 10^{-3} près l'exactitude du rapport de division de l'autotransformateur entre 3 et 30 Hz. Au total, on estime que l'incertitude introduite par l'appareillage électronique reste inférieure à $1,1 \times 10^{-2}$.

B. MISE EN PLACE DES ADDENDA CALORIMÉTRIQUES. — L'adjonction d'une résistance thermométrique R_θ

et d'une résistance de chauffage R_{ch} à l'échantillon soulève deux problèmes :

— les deux résistances avec les fils de connexion électrique et la colle utilisée pour les fixer ont des capacités calorifiques que nous désignerons respectivement par C_θ et C_{ch} . Le résultat d'une mesure ne concerne pas C_s seul mais la quantité

$$C = C_s + C_\theta + C_{ch}.$$

C'est un problème qui est pratiquement commun à toutes les méthodes calorimétriques.

— Quel que soit le soin qu'on apporte à leur réalisation, les liaisons thermiques échantillon-addenda sont caractérisées par des conductances finies K_θ et K_{ch} . La température n'est donc pas idéalement uniforme dans tout le système. On mesure, au niveau de R_θ , une amplitude d'oscillation thermique δT_θ . La capacité calorifique $C_m = P_0/\omega\delta T_\theta$ qu'on en déduit n'est pas strictement égale à C . Des corrections peuvent s'avérer nécessaires. Cependant, il est clair, *a priori*, que C_m sera d'autant plus proche de C que les temps de réponse $\tau_\theta = C_\theta/K_\theta$ et $\tau_{ch} = C_{ch}/K_{ch}$ seront petits devant la période des oscillations thermiques.

Nous avons fabriqué nos thermomètres à partir de résistances de carbone commerciales (Allen-Bradley, 1/8 W, par exemple), amincies jusqu'à 20 microns d'épaisseur. Le tableau I donne l'ordre de grandeur

TABLEAU I

	0,3 °K	2 °K
Thermomètre	$2 \times 10^{-9} \text{ J/°K}$	$2 \times 10^{-8} \text{ J/°K}$
Jauge constantan [7] 10 ⁻⁵ cc	$8 \times 10^{-9} \text{ J/°K}$	$2 \times 10^{-8} \text{ J/°K}$
Colle 10 ⁻⁴ cc (Chaleur spécifique du vernis GE 7031) [8]	$4 \times 10^{-11} \text{ J/°K}$	$2 \times 10^{-8} \text{ J/°K}$
Amenées de courant	10^{-9} J/°K	10^{-8} J/°K
Fuite thermique	$1,5 \times 10^{-9} \text{ J/°K}$	10^{-8} J/°K
Quant. Cu équivalente	$4 \times 10^{-3} \text{ g}$	$3 \times 10^{-3} \text{ g}$
Capacité calorifique parasite totale	$12,5 \times 10^{-9} \text{ J/°K}$	$8 \times 10^{-8} \text{ J/°K}$

de leur capacité calorifique. Celle de la colle doit être sensiblement égale à celle du vernis GE 7031 [8]. Nous avons mesuré les temps de réponse de ces thermomètres par rapport à leur support, que ce soit l'échantillon lui-même, ou que ce soit un support intermédiaire. Dans tous les cas, nous avons observé des temps de réponse qui varient peu entre 0,3 °K et 3 °K et qui restent inférieurs à 4×10^{-4} s. Comme on peut le prévoir la courbe d'étalonnage d'un tel thermomètre n'est pas parfaitement reproductible. Toutefois, l'écart relatif observé sur les températures mesurées reste inférieur à 7×10^{-3} pour deux cyclages thermiques consécutifs.

Comme résistance de chauffage, nous avons utilisé des jauges de contrainte en constantan dont les capacités calorifiques sont données dans le tableau I. Leur temps de réponse est vraisemblablement du même ordre de grandeur que celui des thermomètres.

On voit sur le tableau I que ces addenda calorimétriques représentent au total une capacité calorifique parasite équivalente à celle de quelques milligrammes de cuivre. On peut négliger leur contribution si l'on opère sur des échantillons métalliques dont la masse est supérieure au gramme. Dans ce cas on colle directement les résistances sur l'échantillon. Ce procédé a l'inconvénient de nécessiter la fabrication et l'étalonnage d'un nouveau thermomètre pour chaque échantillon, car la fragilité de ces résistances ne permet pas de les décoller sans les détruire.

Que l'on veuille échapper à cette servitude ou que l'on ait affaire à des échantillons de capacité calorifique trop faible, on colle les résistances sur des supports intermédiaires en quartz monocristallin. Ces supports sont, à leur tour, fixés à l'échantillon et aisément démontables. On détermine, dans une expérience préliminaire, la capacité calorifique parasite qu'ils représentent. La plus grosse difficulté de la méthode tient à l'obtention de couplages thermiques suffisamment bons entre l'échantillon et les supports des résistances.

Pour dégager les problèmes qui leur sont propres, nous avons successivement utilisé ces deux méthodes pour mesurer la chaleur spécifique du cuivre.

VI. Résultats expérimentaux. — 1^{re} EXPÉRIENCE. —

Une plaquette de 6,15 g a été découpée dans un lingot de cuivre de référence : « 1965 Calorimetry Conference copper standard » [9]. R_θ et R_{ch} sont directement collés sur l'échantillon. Le montage correspond à l'arrangement de la figure 5. Pour cette configuration

FIG. 5. — Schéma du montage de la 1^{re} expérience.

particulière, Sullivan et Seidel [3] ont calculé l'influence du temps de réponse des addenda sur les résultats de la mesure. On peut écrire :

$$C_m \approx C \left(1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_s^2} + \omega^2 (\tau_\theta^2 + \tau_{ch}^2) \right)^{1/2}.$$

Il s'introduit donc un terme correctif supplémentaire, proportionnel à la fréquence : $\omega^2 (\tau_\theta^2 + \tau_{ch}^2)$.

On peut aisément le négliger dans les conditions de notre expérience : $\nu = 6$ Hz, τ_θ et $\tau_{ch} < 4 \times 10^{-4}$ s. Cependant il est intéressant de le vérifier expérimentalement. Il suffit d'observer, à une température donnée, la variation relative $\Delta C_m / C_m$ de la capacité calorifique mesurée en fonction de la fréquence de fonctionnement ν . Cette variation est imputable aux facteurs correctifs proportionnels à ω^2 , soit ici : $\omega^2 (\tau_\theta^2 + \tau_{ch}^2)$ dans la mesure où l'on a négligé $\omega^2 \tau_{int}^2$ (§ IV). A 0,36 °K, nous avons obtenu

$$\Delta C_m / C_m \approx 10^{-5} \nu^2,$$

pour $3 \text{ Hz} < \nu < 50 \text{ Hz}$. On retrouve donc un ordre de grandeur correct des termes correctifs que l'on peut négliger à la fréquence de travail : $\nu = 6$ Hz.

Sur la figure 6, nous avons reporté nos résultats expérimentaux et les résultats de Osborne *et al.* [9]

FIG. 6. — Chaleur massique du cuivre : o points expérimentaux obtenus au cours de la 1^{re} expérience. La courbe en pointillés correspond à l'équation donnée par Osborne *et al.* [8].

qui ont été obtenus par une méthode calorimétrique classique sur un échantillon dont la masse est supérieure à 300 g. L'écart que l'on observe entre ces deux séries de résultats est compatible avec l'estimation que l'on peut faire de notre incertitude expérimentale et plus particulièrement de celle qui résulte du défaut de reproductibilité de nos thermomètres secondaires.

2^e EXPÉRIENCE. — L'échantillon est un cylindre creux de 2,313 g, usiné dans un lingot de cuivre ASARCO, de pureté nominale 99,999 %. Les résis-

FIG. 7. — Schéma du montage de la 2^e expérience.

tances sont collées sur deux lames de quartz monocristallines. Celles-ci ont été taillées en forme de disques et s'ajustent étroitement au diamètre intérieur de l'échantillon. Le contact thermique entre l'échantillon et les lames est assuré par une fine pellicule de graisse au silicone. Grâce à l'effet d'auto-serrage que l'on obtient à basse température, les conductances obtenues (K_θ et K_{ch}) sont nettement supérieures à la conductance de fuite K_B . Les capacités calorifiques

parasites (C_θ et C_{ch}) qui incluent celles des deux lames sont sensiblement supérieures à celles de l'expérience précédente. Elles demeurent cependant de l'ordre de $C_s/10$ et les temps de réponse τ_θ et τ_{ch} restent petits devant la période de l'oscillation thermique. Ce montage correspond au schéma de principe de la figure 7. Le calcul montre que, pour un tel arrangement, la capacité calorifique mesurée $C_m = P_0/\omega\delta T_\theta$ est reliée à C par l'expression :

$$C_m = C \left\{ \frac{1}{\omega^2 \tau_s^2} + \left(1 + \frac{K_B}{K_\theta}\right)^2 - 2 \frac{\tau_\theta}{\tau_s} \left(2 + \frac{K_B}{K_\theta}\right) + \frac{\tau_\theta^2}{\tau_s^2} \left(1 + 2 \frac{K_\theta}{K_B}\right) + \frac{\tau_{ch}^2}{\tau_s^2} \left(1 + 2 K_{ch} \left(\frac{1}{K_\theta} + \frac{1}{K_B}\right)\right) \right. \\ \left. + \omega^2 \left(\tau_\theta^2 \left(1 - \frac{C_\theta}{C}\right)^2 + \tau_{ch}^2 \left(\left(1 - \frac{C_{ch}}{C}\right)^2 + \frac{C_s^2}{C^2} \frac{K_B}{K_\theta} \left(2 + \frac{K_B}{K_\theta}\right)\right) + 2 \frac{K_{ch} K_\theta}{C^2} \tau_{ch}^2 \tau_\theta^2\right) + \omega^4 \frac{C_s^2}{C^2} \tau_{ch}^2 \tau_\theta^2 \right\}^{1/2}.$$

Nous avons observé expérimentalement, que, pour des fréquences comprises entre 3 Hz et 18 Hz, l'amplitude d'oscillation thermique δT_θ , au niveau de R_θ , est inversement proportionnelle à ω (Fig. 8). On peut

FIG. 8. — Variation avec la fréquence de l'amplitude de l'oscillation thermique au niveau de R_θ (2^e expérience).

en tirer la conclusion que notre dispositif satisfait correctement aux conditions :

$$\omega^2 \tau_s^2 \gg 1, \quad \omega^2 \tau_\theta^2 \ll 1 \quad \text{et} \quad \omega^2 \tau_{ch}^2 \ll 1.$$

On peut donc écrire simplement, en négligeant les infiniment petits d'ordre supérieur à 2 :

$$C_m \approx C \left(\frac{1}{\omega^2 \tau_s^2} + \left(1 + \frac{K_B}{K_\theta}\right)^2 - 4 \frac{\tau_\theta}{\tau_s} + \omega^2 (\tau_\theta^2 + \tau_{ch}^2) \right)^{1/2}.$$

Contrairement au cas de la 1^{re} expérience, la présence des addenda introduit ici des termes correctifs indépendants de ω . On ne peut donc pas évaluer leur importance en observant la variation de $\Delta C_m/C_m$ en fonction de la fréquence. L'erreur systématique

qui peut en résulter dépend essentiellement du rapport K_B/K_θ . Pour obtenir une estimation de ce rapport, nous avons collé un thermomètre supplémentaire sur le support de l'élément chauffant, ce qui permet, d'une part, de déterminer la conductance

$$K_\theta K_{ch}/(K_\theta + K_{ch})$$

entre les deux supports, et, d'autre part, d'observer l'amplitude δT_{ch} des oscillations thermiques au niveau de l'élément chauffant. Compte tenu des conditions $1/\omega^2 \tau_s^2$, $\omega^2 \tau_\theta^2$ et $\omega^2 \tau_{ch}^2 \ll 1$, le calcul montre que :

$$\delta T_{ch} \approx \frac{P_0}{\omega C} \left(1 + \omega^2 \left(\frac{C - C_{ch}}{K_{ch}} \right)^2 \right)^{1/2}.$$

On a représenté sur la figure 9 la variation, à 0,39 °K,

FIG. 9. — Variation avec la fréquence de l'amplitude de l'oscillation thermique au niveau de R_{ch} (2^e expérience).

de $(\omega \delta T_{ch})^2$ en fonction de ω^2 . On en déduit une estimation de K_{ch} et par suite de K_θ . Soit :

$$K_{ch} \approx 10 \times 10^{-4} \frac{W}{K}$$

$$K_\theta \approx 6 \times 10^{-4} \frac{W}{K}$$

et

$$K_B \approx 3,5 \times 10^{-6} \frac{\text{W}}{\text{K}}.$$

L'erreur systématique indépendante de la fréquence que l'on commet sur la mesure de capacité calorifique est donc de l'ordre de 6×10^{-3} .

Pour obtenir une confirmation de ces résultats nous avons mesuré le déphasage φ entre les oscillations thermiques des deux thermomètres. Nous avons d'autre part calculé φ à partir des valeurs obtenues pour K_{ch} et K_θ . L'écart entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées est inférieur à la précision des mesures de phase, soit 2° .

Les différents paramètres expérimentaux étant dès lors connus, on peut obtenir l'ordre de grandeur des autres termes correctifs. Pour la fréquence de 6 Hz, on trouve :

$$\frac{1}{\omega^2 \tau_s^2} \approx 10^{-4} \quad \omega^2 \tau_\theta^2 \approx 9 \times 10^{-4}$$

et

$$\omega^2 \tau_{ch}^2 \approx 3 \times 10^{-4}.$$

Le quartz naturel présentant une anomalie de chaleur massique aux environs de 0,4 °K [10], nous nous sommes limités aux températures supérieures à 0,7 °K. Nous avons représenté (Fig. 10) la variation

FIG. 10. — Résultats de la 2^e expérience : Capacité calorifique des addenda divisée par la masse de l'échantillon. Chaleur massique du cuivre : + Points expérimentaux obtenus sur notre appareillage. - - - Courbe correspondant à l'équation donnée par Osborne *et al.* [8].

de la capacité calorifique des addenda et de notre échantillon nu. Bien que le cuivre n'ait pas ici la même origine, nous avons comparé ces résultats à ceux de Osborne *et al.* [9]. Quoique légèrement supérieure

à celle de l'expérience précédente, l'erreur expérimentale commise reste dans les limites que nous nous étions fixées en ce qui concerne la chaleur massique électronique. L'incertitude sur le terme de phonons est plus grande car il est difficile de contrôler la quantité de graisse utilisée pour améliorer les conductances thermiques. Il est clair en fin de compte que la nécessité d'obtenir des valeurs suffisamment élevées pour K_θ et K_{ch} rend la mise en œuvre de cette méthode beaucoup plus délicate.

VII. Conclusion. — Les résultats expérimentaux que nous venons de présenter montrent qu'aux températures de l'hélium-3 liquide, notre appareil permet de mesurer les chaleurs spécifiques avec une précision de l'ordre de 10^{-2} , tout à fait comparable à celle des méthodes traditionnelles. Cette précision est actuellement limitée par les erreurs de mesures électriques, les erreurs d'étalonnage des thermomètres secondaires, et, à un degré moindre, par les corrections qui peuvent résulter des caractéristiques thermiques des addenda calorimétriques, plus précisément de leurs temps de réponse. On peut apporter de légers perfectionnements à l'appareillage électronique actuel. Il peut y avoir avantage à remplacer nos lames de carbone par des lames minces semi conductrices et monocristallines pour obtenir des thermomètres secondaires dont la reproductibilité serait meilleure, la capacité calorifique plus faible et le temps de réponse thermique plus court. Aux températures les plus basses, en particulier pour des températures inférieures à 0,3 °K, les fréquences utilisables resteront limitées par l'accroissement des résistances thermiques de contact et des temps de relaxation internes, notamment des temps de relaxation nucléaires.

La technique calorimétrique que nous avons mise en œuvre ici présente des avantages considérables par rapport aux techniques traditionnelles. Son pouvoir de résolution est très nettement supérieur. La dispersion expérimentale est très faible. Sa grande sensibilité permet de mesurer de faibles variations de la chaleur spécifique en fonction d'un paramètre physique extérieur. On obtient la détermination précise de capacités calorifiques extrêmement faibles. Ainsi, avec l'appareillage actuel, avons-nous pu effectuer des expériences sur des échantillons dont la masse est comprise entre 10^{-2} et 10^{-3} g. Ces travaux seront publiés ultérieurement.

Remerciements. — Les auteurs remercient vivement MM. Le Fur du Laboratoire de Physique des Solides et Buhler du Laboratoire de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, pour l'aide précieuse qu'ils leur ont apportée au cours de la conception et de la réalisation de l'appareillage cryogénique.

Bibliographie

- [1] HOWLING (D. M.), MENDOZA (E.) et ZIMMERMAN (J. E.), *Proc. Roy. Soc.*, 1955, **A 229**, 86.
 - [2] ZAVARITSKY (N. V.), *Progress in Cryogenics*, 1959, **1**, 209.
 - [3] SULLIVAN (P. F.) et SEIDEL (G.), *Phys. Rev.*, 1968, **173**, 679.
 - [4] GOBRECHT (K. H.) et SAINT-PAUL (M.), *Proceedings of ICEC III*, Berlin 1970, 235.
 - [5] BERTMAN (B.), HEBERLEIN (D. C.), SANDIFORD (D. J.), SHEN (L.) et WAGNER (R. R.), *Cryogenics*, 1970, **10**, 326.
 - [6] MAXWELL (E.), *Rev. Sci. Instr.*, 1965, **36**, 553.
 - [7] YEE (R.) et ZIMMERMAN (G. O.), *J. of appl. Phys.*, 1966, **37**, 3577.
 - [8] HEESSELS (J. I.), *Cryogenics*, 1971, **11**, 483.
 - [9] OSBORNE (D. W.), FLOTOV (H. E.), SCHREINER (F.), *Rev. Sci. Instr.*, 1967, **38**, 159.
 - [10] ZELLER (R. C.) et POHL (R. O.), *Phys. Rev. B*, 1971, **4**, 2029.
-