



Etude des propriétés de mouillage de l'hélium sur des métaux alcalins

Benoit Demolder

► To cite this version:

Benoit Demolder. Etude des propriétés de mouillage de l'hélium sur des métaux alcalins. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1996. Français. NNT: . tel-00011904

HAL Id: tel-00011904

<https://theses.hal.science/tel-00011904>

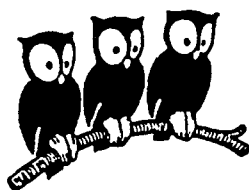
Submitted on 9 Mar 2006

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.

LABORATOIRE KASTLER-BROSSEL

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
DE L'ECOLE NORMALE
SUPERIEURE**



THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS XI
spécialité: Physique des Solides.

présentée par
Benoît DEMOLDER

Pour obtenir le titre de
Docteur de l'Université Paris XI

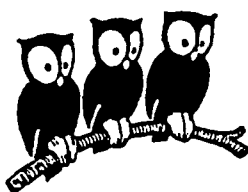
Sujet de la thèse :
**ETUDE DES PROPRIETES DE MOUILLAGE
DE L'HELIUM SUR DES METAUX ALCALINS.**

Soutenue le 23 Janvier 1996 devant le jury composé de :

M^r J. TREINER, Président
M^r J. DUPONT-ROC
M^{me} L. LEGER
M^r P.J. NACHER
M^r J.P. ROMAGNAN

LABORATOIRE KASTLER-BROSSEL

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
DE L'ECOLE NORMALE
SUPERIEURE**



THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS XI
spécialité: Physique des Solides.

présentée par
Benoît DEMOLDER

Pour obtenir le titre de
Docteur de l'Université Paris XI

Sujet de la thèse :
**ETUDE DES PROPRIETES DE MOUILLAGE
DE L'HELIUM SUR DES METAUX ALCALINS.**

Soutenue le 23 Janvier 1996 devant le jury composé de :

M^r J. TREINER, Président
M^r J. DUPONT-ROC
M^{me} L. LEGER
M^r P.J. NACHER
M^r J.P. ROMAGNAN

Remerciements.

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au laboratoire Kastler-Brossel. J'en remercie les directeurs successifs : Jacques Dupont-Roc, qui m'a accueilli, et Michèle Leduc, actuelle directrice.

Que tous les membres du groupe hélium, passés, Mike Hayden et Myriam Cornut, et présents, Jacques Dupont-Roc, Pierre-Jean Nacher, Genviève Tastevin, Peter Grüter, Eric Stoltz et Bérengère Villard, soient remerciés pour leur compétence, leur disponibilité, et pour l'ambiance qu'ils créent. Je tiens particulièrement à remercier Pierre-Jean Nacher, qui dirigea cette thèse, et surtout Jacques Dupont-Roc qui, pas à pas, m'a initié aux basses températures et a répondu à toutes mes questions.

La réalisation des expériences doit beaucoup aux différents services du laboratoire et, en particulier, à G. Flory, maitre-verrier. Je rends ici hommage à sa minutie et à sa compétence.

Je remercie également Mme Liliane Léger, MM Jean Pierre Romagnan et Jacques Treiner pour l'intérêt qu'ils ont portés à ce travail en acceptant de participer au jury de soutenance, d'en être rapporteurs et président.

Enfin, Virginie m'a constamment soutenu au cours de ce travail. Elle trouvera ici une petite part de ce que je lui dois.

Table des matières

Table des matières	1
Introduction.	5
I Modèle pour le mouillage...	9
A Mouillage d'un substrat parfait par l'hélium à $T=0K$.	10
1 – Potentiels d'interaction.	10
2 – Condition de mouillage.	11
B Diagramme de phase de mouillage: Modèle S.T.C.C.	15
1 – Base du modèle et approximations.	15
2 – Condition de mouillage.	16
3 – Ligne de prémouillage.	17
C Améliorations du modèle.	17
1 – Le film épais.	18
2 – Le film mince.	20
3 – La ligne de prémouillage.	20
4 – Conclusion.	22
D Effets du désordre.	22
II Détection du mouillage...	24

A	Les cellules	25
1	– Description	25
2	– Préparation des cellules	27
3	– Mise en forme du métal alcalin.	29
B	Détection du mouillage par la résistance thermique...	30
1	– Principe de la méthode.	30
2	– Modèles des résistances thermiques.	33
C	Mesure des résistances thermiques.	42
1	– Dispositif expérimental.	42
2	– Etalonnage des thermomètres.	42
3	– Mesure des écarts de température par différence simple.	43
4	– Mesure différentielle des écarts de température par pont de résistance.	44
D	Comparaison avec d'autres techniques.	48
1	– Revue des autres expériences.	49
2	– Cellule ouverte ou scellée.	49
3	– Couche mince ou surface de métal massif.	50
4	– Détection du mouillage.	51
III Transition de mouillage sur le césium.		53
A	Procédures expérimentales.	54
1	– Cellule spéciale haute pression.	54
2	– Caractéristiques des mesures.	57
B	Observation de la transition de mouillage.	58
1	– Variation de résistance thermique avec la température.	59
2	– Comparaison avec le modèle. Normalisation	61

3	- Effet du flux de chaleur $\dot{Q}_h$ sur les résistances thermiques mesurées.	63
4	- Effet de la désaturation par gravité.	63
C	Comparaison avec d'autres résultats et discussion.	66
D	Conclusions.	69
IV Transition de prémouillage sur le rubidium.		71
A	Comment produire la désaturation?	72
1	- Principe de la méthode.	72
2	- Description de la cellule...	76
B	Observation de la transition de prémouillage.	80
1	- Forme de la courbe.	81
2	- Dépouillement des cycles.	88
C	Ligne de prémouillage.	93
1	- Résultats expérimentaux.	93
2	- Comparaison avec les modèles théoriques.	95
D	Conclusion.	96
V Vers des surfaces encore moins mouillables		97
A	Où chercher des substrats moins liants que les métaux alcalins?	98
1	- Corrélation entre W , D et $\Omega_s^{(épais)}$	98
2	- Propriétés des hypooxydes alcalins.	99
B	Procédure expérimentale.	101
C	Evolution des transitions de prémouillage.	102
D	Observation d'un substrat non mouillé, et de la transition de démouillage. .	104
E	Conclusion.	105

Conclusion.	107
A Pression finale de remplissage...	109
Références bibliographiques.	111

Introduction.

L'hélium liquide occupe dans les systèmes physiques une place à la fois particulière et exemplaire [Balibar 93]. Son caractère quantique, le fait qu'il reste liquide à température nulle, ainsi que la superfluidité de l'hélium 4 le mettent à part des autres liquides. Mais la possibilité de l'obtenir avec une grande pureté, celle de faire des expériences d'hydrodynamique à des distances microscopiques, le fait que ses propriétés soient très bien documentées sur le plan théorique aussi bien qu'expérimental, le qualifie également pour réaliser des expériences exemplaires ou extrêmes sur l'état liquide. Parmi les caractéristiques des liquides, leurs propriétés de mouillage des surfaces solides (ou liquides) ont fait l'objet depuis longtemps de très nombreux travaux motivés par l'importance pratique que peuvent avoir ces phénomènes, mais aussi par l'intérêt théorique des transition de phases auxquelles le mouillage peut donner naissance [de Gennes 85], [Schick 90], [léger XX].

L'état de mouillage d'une paroi résulte de la compétition entre l'attraction exercée par la paroi qui tend à étaler le liquide et la cohésion du liquide qui tend à la rassembler en gouttes. Si on se restreint au cas d'un liquide simple interagissant par des forces de Van der Waals avec une surface supposée idéale (c'est à dire invariante par translation), on s'attend au diagramme de phase reproduit sur la figure 1 [Schick 90].

Si la surface solide est très liante pour les atomes ou les molécules constituant le fluide, un film liquide se forme à sa surface, même loin de l'équilibre liquide-vapeur à la température considérée ($\mu \ll \mu_{sat}$, μ potentiel chimique du fluide, μ_{sat} sa valeur à l'équilibre liquide/vapeur). Sa couverture Γ (c'est à dire la quantité de matière contenue dans un cylindre ayant pour base une surface unité du substrat, en excès par rapport à ce que contiendrait ce volume s'il était rempli par la phase extensive en volume, la vapeur dans notre cas) croît de façon régulière lorsqu'on s'approche de saturation pour devenir en principe infinie, si l'on ignore la gravité ou la quantité finie de fluide disponible (Figure .1.a et .1.b, courbe 3). Le liquide mouille la surface, la couverture à saturation étant en pratique "un film épais saturant". Si au contraire, la cohésion du fluide est très forte et l'emporte, alors la situation d'équilibre à saturation sera une goutte ayant un angle de contact fini avec la surface. En dehors de la goutte, la surface du substrat n'adsorbe qu'une quantité très faible de fluide, caractérisée par une épaisseur microscopique (i.e. de l'ordre d'une taille atomique). Cette faible couverture, désignée habituellement par "film mince", caractérise une situation de "non-mouillage" (ou mouillage partiel pour certains auteurs)(figures .1.a et .1.b, courbe 1).

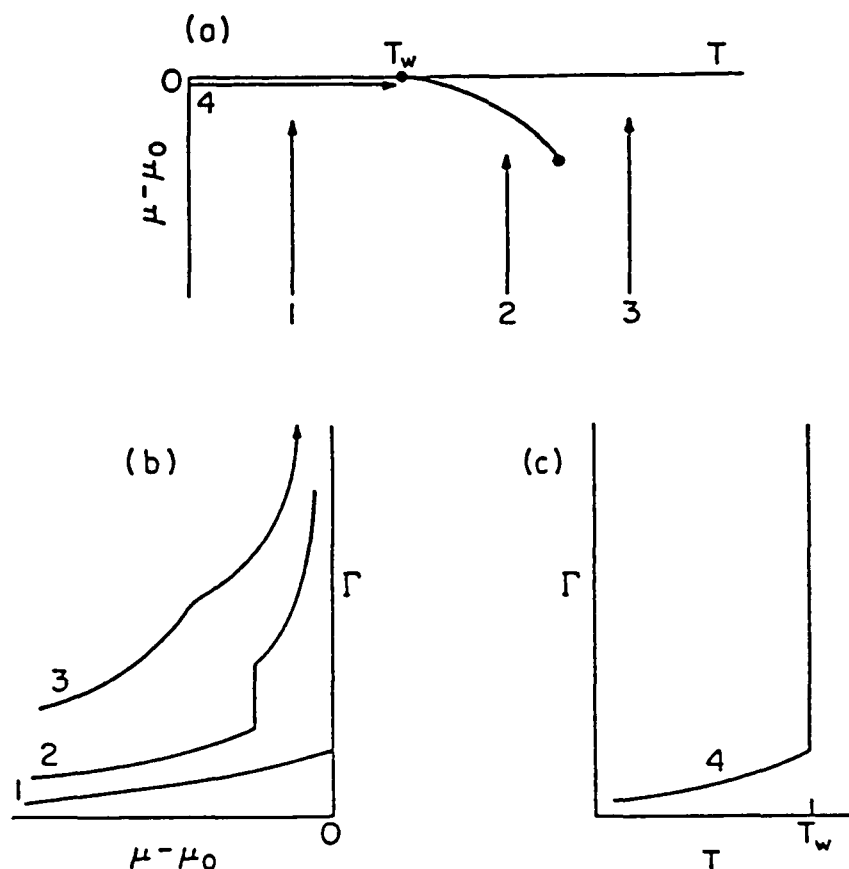


Fig. 4. (a) Surface phase diagram showing a first-order wetting transition. Below T_w the walls are not wet, above T_w they are. Four experimental paths are shown. (b) Behavior of the excess surface density as coexistence is approached along paths 1, 2, and 3. Complete wetting occurs as coexistence is approached along paths 2 and 3. In addition, there is a jump in the excess surface density on path 2 when it crosses the prewetting line. This jump gets smaller as the prewetting line is crossed farther from coexistence and vanishes completely at the prewetting critical point shown by the dot. The jump gets larger as the prewetting line is crossed closer to coexistence. (c) Behavior of the excess surface density at coexistence as a function of temperature. A first-order wetting transition occurs at T_w at which Γ jumps discontinuously to infinity.

Figure .1:

- a) Diagramme de phase pour une transition de mouillage du premier ordre.
 - b) Evolution de la couverture Γ hors saturation.
 - c) Evolution de la couverture Γ à saturation.
- tiré de [Schick 90].

Pour la plupart des fluides, en élevant la température et en se rapprochant du point critique, on diminue la cohésion du fluide par rapport à la vapeur et on favorise le mouillage. Une transition peut donc se produire d'une couverture mince à la couverture épaisse: c'est une "transition de mouillage" (figure .1.c, courbe 4). Cette transition subsiste en dehors de saturation: on prévoit un saut de la couverture d'une valeur correspondant au film mince à celle d'un "film épais non saturé" lorsqu'on varie la température. C'est la "transition de prémouillage" prévue depuis 1977, [Cahn 77], [Ebner 77]. Cette même transition peut aussi être observée à température donnée en variant l'écart à la saturation (Figure .1.a et .1.b, courbe 2).

Le caractère exemplaire de l'hélium liquide n'avait pas échappé aux spécialistes du mouillage [de Gennes 85], [Joanny 85]. Mais sur le plan expérimental, les physiciens des basses températures étaient habitués à voir l'hélium liquide mouiller toutes les parois de leurs récipients. Quelques exceptions annoncées dans le passé [Migone 85], [Taborek 86] n'ont pu être confirmées [Schick 90], [Lea 87], [Zimmerli 88], [Dionne 89]. L'hélium liquide a effectivement de bonnes raisons de mouiller toutes les surfaces solides, puisqu'il est, de tous les corps denses, celui qui a l'énergie de cohésion la plus faible. La situation a été changée radicalement en 1991 par la suggestion faite par Cheng, Cole, Saam et Treiner [Cheng 91] que la surface des métaux alcalins lourds faisait exception à la "règle" précédente. La confirmation expérimentale de la réalité du phénomène [Nacher 92], [Hallock 92] a ouvert la voie à toute une série de travaux sur les propriétés de mouillage de l'hélium liquide sur ces surfaces. Cette thèse en présente quelques uns, qui illustrent également le caractère particulier de l'hélium liquide.

Le chapitre I rappelle les éléments essentiels dégagés par les travaux de Cheng, Cole, Saam et Treiner pour comprendre les propriétés de mouillage de l'hélium sur des substrats faiblement liants. Il propose également des améliorations au modèle précédent concernant la forme de la ligne de prémouillage.

Le chapitre II est consacré à une description des méthodes expérimentales que nous avons utilisées dans les études de mouillage. Elles se distinguent de celles utilisées par d'autres groupes sur deux points: d'une part, nous avons travaillé sur des surfaces de métaux alcalins massifs contenues dans des cellules scellées; d'autre part, la détection de l'état de mouillage de la surface par l'hélium utilise le lien existant au-dessous de T_λ , température de transition superfluide, entre l'épaisseur du film et son caractère superfluide. Une comparaison avec les techniques utilisées par les autres groupes en dégage les avantages et les inconvénients.

Le chapitre III décrit la transition de mouillage observée sur le césium avec nos techniques. Si nos résultats confirment les observations antérieures de Taborek et Rutledge, ils font aussi apparaître un caractère hystérétique inédit de ces transitions. Le caractère désordonné du pouvoir mouillant de la surface pourrait être à l'origine de cette propriété que nous avons rencontrée sur toutes les transitions observées au cours de ce travail.

Le chapitre IV traite des transitions de prémouillage observées sur la surface du rubidium. Toute une ligne de transitions de prémouillage a été déterminée depuis 1.8 K

jusqu'à 1 K. Par extrapolation à température nulle, on conclut que le rubidium y resterait mouillé. Une incertitude subsiste néanmoins liée à l'existence de l'hystérésis mentionnée précédemment. Ainsi parmi les métaux alcalins lourds, seul le césium échappe nettement au mouillage universel par l'hélium.

Enfin, le chapitre V rapporte brièvement le résultat d'une expérience montrant que les métaux alcalins lourds ne sont pas en fait les substrats les moins mouillés par l'hélium. Leurs hypooxydes ont de bonnes raisons de se montrer à cet égard meilleurs que les métaux purs.

Chapitre I

Modèle pour le mouillage des métaux alcalins par l'hélium.

Introduction.

En 1991, Cheng *et al.* [Cheng 91] prédisaient que la surface de certains métaux alcalins (Cs, Rb et K) ne devaient pas être mouillée par l'hélium liquide à température nulle. Ces prédictions reposaient sur une modélisation simple du substrat alcalin et sur une description du film d'hélium par une théorie de fonctionnelle densité. Dans une première partie, nous rappellerons les différents éléments de ce modèle (que nous nommerons par la suite C.C.S.T.) ainsi que ses prédictions.

La description des transitions de mouillage et de prémouillage nécessite l'extension à température non nulle et hors saturation de la modélisation à $T=0$ K, c'est à dire la prise en compte de la variation des différentes énergies de surface avec la température et l'épaisseur du film. Les mêmes auteurs ont proposé un modèle simple (modèle S.T.C.C. dans la suite) décrivant ces effets [Saam 92]. Nous décrirons ce modèle dans une deuxième partie, ainsi que ses prédictions concernant les transitions de mouillage et de prémouillage.

Nous décrirons ensuite les améliorations que nous avons apportés à ce modèle en prenant en compte des éléments négligés dans le modèle S.T.C.C. [Dupont-Roc 95].

Enfin, nous discuterons qualitativement de l'effet du désordre sur le substrat vis-à-vis des propriétés de mouillage.

A Mouillage d'un substrat parfait par l'hélium à $T=0K$: Prédiction de C.C.S.T.

1 – Potentiels d'interaction.

Il est indispensable de connaître le potentiel d'interaction atome-substrat pour prédire le comportement de mouillage d'un fluide simple sur un substrat. D'après la compilation de Vidali *et al.* [Vidali 91], il n'existe pas de mesure directe de ces potentiels. Un modèle a été proposé pour déterminer la forme de ces potentiels pour l'hélium sur les substrats alcalins [Zaremba 76, Zaremba 77]. Zaremba et Kohn ont déterminé numériquement les potentiels d'interaction, et ne donnent explicitement que la valeur du coefficient de Van der Waals C_3 , et la profondeur du puits D . Dans le modèle C.C.S.T., les potentiels d'interaction sont modélisés sous la forme classique:

$$V(z) = \frac{4}{27} \frac{C_3^3}{D^2} \frac{1}{z^9} - \frac{C_3}{z^3} \quad (I.1)$$

avec les mêmes paramètres C_3 et D .

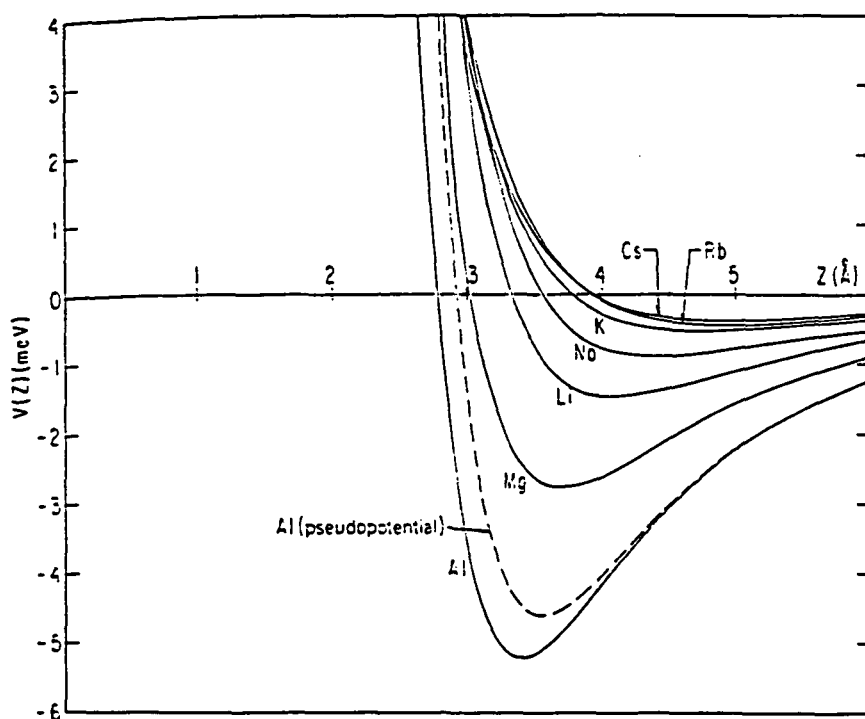


FIG. 3. He-metal potentials for various simple metals. The solid lines are the results using the Hartree-Fock potential [see Eq. (3.41)] and the dashed curve is based on the pseudopotential given in the Appendix. The origin is chosen at the edge of the jellium background.

Figure I.1: Potentiels d'interaction de différents substrats, tiré de [Zaremba 77].

Les substrats alcalins lourds sont très particuliers. Tout d'abord, les coefficients de Van der Waals C_3 sont plus petits que ceux des autres métaux d'un facteur 2 à 4 [Vidali 91]. En

effet, les atomes alcalins sont de “gros” atomes, la maille du métal est grande, et la densité électronique faible. Ceci conduit à une polarisabilité par unité de volume plus faible que celle d'autres métaux plus légers. Mais le point le plus remarquable est la profondeur D du puits de potentiel. Alors que la plupart des profondeurs de puits des métaux sont de l'ordre de quelque meV (quelques dizaines de K), celle-ci est plus petite d'un facteur dix pour les substrats alcalins (cf tableau 1). Ceci se comprend si l'on considère que la fonction d'onde électronique des alcalins s'étend loin du substrat, ce qui conduit à un rayon de cœur dur important et donc à un faible D . La partie attractive du potentiel, $-C_3/z^3$, est complètement écrantée à courte distance.

Table I.1: Caractéristiques de l'interaction de l'hélium avec différents substrats d'après [Vidali 91].

métal	C_3 (KÅ ³)	D K
Cs	672.8	4.4
Rb	754	5.0
K	812	6.3
Na	1067.2	10.4
Li	1357.2	17.1
Mg	1774.8	32.1
Ag	2888.4	69.6
Al	2343.2	60.3
Cu	2726	72.7
Au	3178.4	127.6

La figure I.1 représente les potentiels d'interaction avec l'hélium pour les différents alcalins, ainsi que pour l'aluminium et le magnésium. On voit clairement que la profondeur de puits D est petite, ainsi que le C_3 , et que le minimum de potentiel est repoussé loin du substrat.

Il est important de garder en mémoire que les valeurs des coefficients C_3 et D ne sont connues qu'imparfaitement pour les substrats alcalins. Les valeurs calculées sont estimées être fiables à environ 10% pour C_3 et à 50% pour D [Cheng 91]. Nous reviendrons sur ce point au chapitre IV.

2 – Condition de mouillage.

Le modèle développé par Cheng *et al.* [Cheng 91, Cheng 92, Cheng 93] est basé sur une théorie de fonctionnelle densité non locale [Dupont-Roc 90, Pavloff 91]. L'énergie du film

à 0 K est décrite comme une fonctionnelle de la densité $\rho(\mathbf{r})$:

$$E[\rho] = \int d\mathbf{r} \frac{\hbar}{2m} \left| \nabla \sqrt{\rho(\mathbf{r})} \right|^2 + H_{nl} + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V(z) \quad (I.2)$$

$$\text{où } H_{nl} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') V_l(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \frac{1}{2} c \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [\bar{\rho}(\mathbf{r})]^{1+\gamma} \quad (I.3)$$

Le premier terme de (I.2) est un terme d'énergie cinétique. Le deuxième terme H_{nl} représente l'énergie potentielle He-He. Il contient l'interaction à deux corps $V_l(\mathbf{r})$ représentée par un potentiel de Lennard-Jones écranté en dessous d'une distance h_4 , et un terme dépendant de la densité $\bar{\rho}(\mathbf{r})$, moyennée sur une sphère de rayon h_4 , qui rend compte des corrélations à plusieurs corps. Le dernier terme est l'interaction avec le substrat. Les trois paramètres h_4 , c et γ sont ajustés pour reproduire l'énergie, la densité et la compressibilité du liquide massif à $T=0$ K.

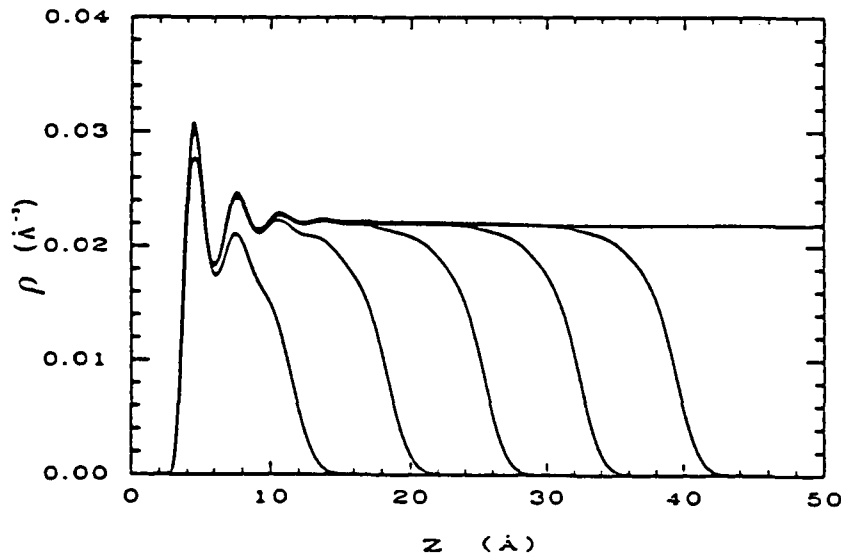


FIG. 1. Typical film profiles calculated from Eq. (6) on a surface with $C_3 = 1000 \text{ K \AA}^3$ and $D = 10 \text{ K}$.

Figure I.2: Profils de densité d'un film d'hélium sur un substrat $C_3 = 1000 \text{ K \AA}^3$ et $D = 10 \text{ K}$ pour des couvertures croissantes, tiré de [Cheng 91].

Le profil de densité $\rho(z)$ est déterminé pour un potentiel chimique donné en minimisant le potentiel thermodynamique:

$$\Omega_s = E(\rho) - \mu n_s \quad (I.4)$$

où n_s est la couverture en hélium du substrat.

$$n_s = \int dz \rho(z) \quad (I.5)$$

La figure I.2 [Cheng 92] représente les profils de densité obtenus pour différentes valeurs de la couverture n_s sur un substrat caractérisé par $C_3 = 1000 \text{ K}\text{\AA}^{-3}$ et $D = 10 \text{ K}$. On remarque que le profil présente une structure importante, la première couche est très localisée.

La minimisation de Ω_s peut conduire à plusieurs minima locaux. A saturation ($\mu = \mu_0$), Ω_s présente toujours un minimum local pour une couverture infinie (le film bénéficie totalement de l'attraction de Van der Waals). Si ce minimum est global, la couverture infinie est la plus stable et il y a mouillage du substrat. Si le minimum global est atteint pour une couverture $n_s < \infty$, le film stable est d'épaisseur finie. Le substrat est non mouillé, et l'état de couverture correspondant est appelé "film mince". Ces deux situations sont illustrées dans la figure I.3 [Cheng 93].

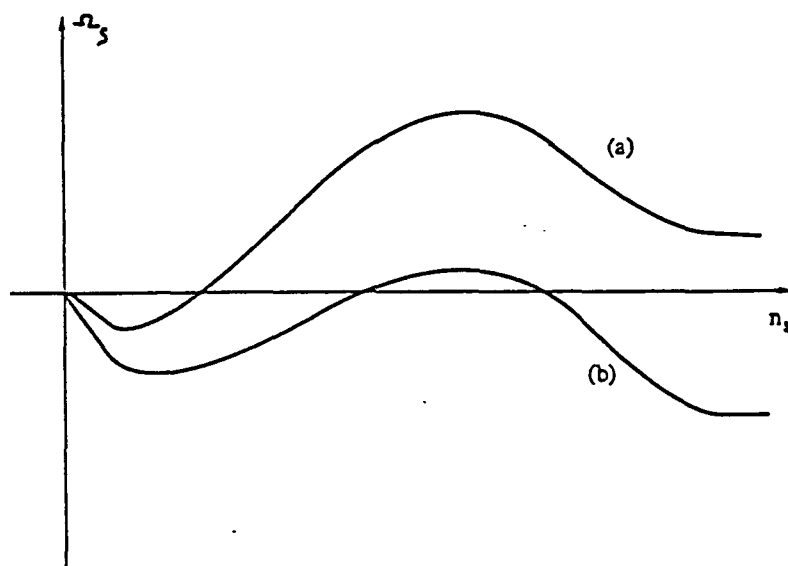


FIG. 3. Typical curves showing $\sigma_s(T, \mu_0, n_s)$ vs n_s at coexistence ($\mu = \mu_0$). Curves (a) and (b) are for nonwetting and wetting, respectively. A wetting transition occurs if variation in T causes curve (a) to evolve into curve (b) so that the minimum jumps from a finite to an infinite value of n_s .

Figure I.3:

Courbes typiques montrant Ω_s en fonction de n_s à saturation, tiré de [Cheng 93].

a) non-mouillage.

b) mouillage.

On peut ainsi déterminer l'état mouillé ou non-mouillé à $T=0 \text{ K}$ d'un substrat caractérisé par un couple de paramètres C_3 et D . Le résultat est une courbe séparant le plan (C_3, D) en deux régions: une où les substrats sont mouillés, et une où ils sont non mouillés à saturation.

La figure I.4 [Cheng 92] représente ce diagramme, ainsi que les points représentatifs

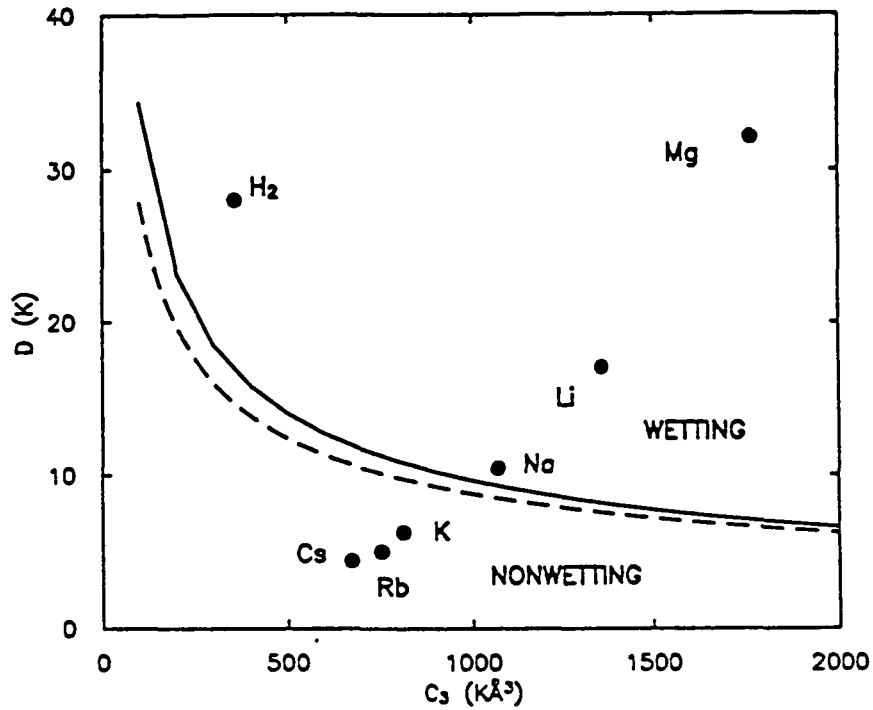


FIG. 5. Phase diagram for ^4He adsorption on weak-binding substrates. Each point corresponds to a substrate potential characterized by a well depth D and van der Waals coefficient C_3 ; numerical values are given by Cheng, Cole, Saam, and Treiner (1992). Estimated uncertainties are 30% and 10%, respectively. The solid curve is the wetting-nonwetting boundary predicted by the nonlocal density-functional theory, while the dot-dashed curve uses the simple estimate of Eq. (3.4).

Figure I.4: Diagramme de phase de mouillage de l'hélium 4 sur des substrats faibles tiré de [Cheng 93].

de différents substrats extraits de [Vidali 91]. La courbe en tiret-point représente la limite mouillage-non mouillage prédite à $T=0$ K par le modèle simplifié décrit dans la section suivante (cf)B

Remarquons deux points particuliers pour terminer:

-La valeur de $\Omega_s(n_s = \infty)$ peut s'écrire comme la somme des tensions de surface substrat-liquide σ_{sl} et liquide-vapeur σ_{lv} (à $T=0$, la vapeur se réduit au vide).

$$\Omega_s^{(\text{épais})}(n_s = \infty) = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \quad (\text{I.6})$$

-La valeur du minimum de Ω_s est nécessairement négative, puisque un substrat complètement sec ($n_s = 0$) correspond à $\Omega_s = 0$ d'après la formule (I.4).

B Diagramme de phase de mouillage: Modèle S.T.C.C.

L'extension à température non nulle du modèle précédent n'a pas été effectuée. Un modèle plus simpliste, mais analytique, susceptible de fournir des résultats au moins qualitatifs a été proposé par Saam *et al.* [Saam 92].

1 – Base du modèle et approximations.

Nous résumons ici les approximations utilisées dans le modèle S.T.C.C.:

a) Au lieu de considérer la densité du fluide comme une variable continue, on admet qu'elle ne prend que deux valeurs: 0 et ρ_0 , la densité du liquide à $T=0$ ($\rho_0 = 0.0218 \text{ \AA}^{-3}$). A température finie, cela revient à négliger la densité de la vapeur et la dilatation thermique du liquide. Cela revient aussi à négliger l'épaisseur des interfaces. Un film est une tranche de liquide de densité constante, limitée par des bords abrupts dont les coordonnées d pour l'interface proche du substrat et l pour l'interface liquide-vapeur sont les seules variables à optimiser.

b) Le film mince est négligé. Ceci revient à admettre que Ω_s a toujours un extremum local à $n_s = 0$.

c) Pour les films épais, on admet que $d = z_{min}$, où z_{min} est le minimum de $V(z)$ ($z_{min} = \left(\frac{2C_3}{3D}\right)^{1/3}$ pour un potentiel 9-3). Ce choix sera expliqué plus loin.

d) A saturation, le potentiel thermodynamique $\Omega_s^{(épais)}$ est toujours:

$$\Omega_s^{(épais)}(T, \Delta\mu = 0) = \sigma_{sl}(T) + \sigma_{lv}(T) \quad (I.7)$$

où $\Delta\mu(T) = \mu(T) - \mu_{sat}(T)$ est l'écart au potentiel chimique à la saturation $\mu_{sat}(T)$.

Dans cette expression, on prend pour $\sigma_{lv}(T)$ la valeur expérimentale, et la variation de σ_{sl} avec T est négligée. De plus, sa valeur est approximée par:

$$\sigma_{sl}(0) \approx \sigma_{lv}(0) + \int_{z_{min}}^{\infty} dz \rho_0 V(z) \quad (I.8)$$

$$\approx \sigma_{lv}(0) - 0.6\rho_0 C_3^{1/3} D^{2/3} \quad (I.9)$$

D'où finalement:

$$\Omega_s^{(épais)}(T, 0) = \sigma_{lv}(0) + \sigma_{lv}(T) - 0.6\rho_0 C_3^{1/3} D^{2/3} \quad (I.10)$$

Pour $\sigma_{lv}(0)$, Saam *et al.* prennent la valeur $\sigma_{lv}(0) = 279 \text{ mK}/\text{\AA}^2$.

e) Hors saturation, la variation de Ω_s est donnée par:

$$d\Omega_s = -n_s d\mu \quad (I.11)$$

La relation entre n_s et $\Delta\mu$ est approximée par la loi de Frenkel-Halsey-Hill:

$$\Delta\mu = -\frac{\Delta C_3}{l^3} \quad (I.12)$$

$$\text{et } n_s = (l-d)\rho_0 \simeq l\rho_0 \quad (I.13)$$

où $\Delta C_3 = C_3 - C_3^{He}$ est l'écart entre le coefficient de Van der Waals du substrat et celui de l'hélium ($C_3^{He} = 120 \text{ K} \cdot \text{\AA}^3$, [Edwards 78]). On en déduit:

$$\Omega_s^{(épais)}(T, \Delta\mu) = \Omega_s^{(épais)}(T, \Delta\mu = 0) + \frac{2}{3}\rho_0 \Delta C_3^{1/3} (-\Delta\mu)^{2/3} \quad (I.14)$$

2 – Condition de mouillage.

La condition de mouillage

$$\Omega_s^{(épais)} \leq \Omega_s^{(mince)} \quad (I.15)$$

exprime que l'état mouillé correspond à un potentiel thermodynamique inférieur à celui du film mince. Elle s'écrit, compte tenu de l'approximation b):

$$\Omega_s^{(épais)} \leq 0 \quad (I.16)$$

A $T=0$, elle prend une forme simple, compte tenu de l'approximation d) et des expressions (I.7) et (I.9):

$$2\sigma_{lv}(0) - 0.6\rho_0 C_3^{1/3} D^{2/3} = 0 \quad (I.17)$$

Soit

$$(C_3 D^2)^{1/3} - 42.6 \text{ K} \cdot \text{\AA}^2 = 0 \quad (I.18)$$

Cette frontière a été tracée en pointillé sur la figure I.4. L'accord avec la courbe issue du calcul de fonctionnelle densité est assez bon. Il résulte en fait du choix $d = z_{min}$ qui a été fait plus haut, et qui n'a, à priori, pas d'autre justification que de reproduire les résultats de C.C.S.T.

A température finie, la condition de mouillage (I.15) devient:

$$\sigma_{lv}(T_W) + \sigma_{lv}(0) - 0.6\rho_0 (C_3 D^2)^{1/3} = 0 \quad (I.19)$$

où la température de mouillage T_W est définie par l'égalité dans l'équation (I.15).

Pour le césium, les paramètres C_3 et D de [Vidali 91] et la tension de surface $\sigma_{lv}(T)$ de [Ikushima 86] conduisent à une température de mouillage $T_W \approx 4.7 \text{ K}$. Cette valeur est beaucoup plus grande que la température de mouillage mesurée par Taborek *et al.* [Taborek 92], et par nous, comme nous le verrons au chapitre IV.

3 – Ligne de prémouillage.

En dehors de la saturation, la stabilité du film épais par rapport au film mince est toujours donnée par la condition (I.16), mais il faut maintenant utiliser l'expression (I.14) de $\Omega_s^{(\text{épais})}$. Ceci donne l'équation de la ligne de prémouillage

$$\Omega_s^{(\text{épais})}(T, 0) + \frac{2}{3}\rho_0 (\Delta C_3)^{1/3} (-\Delta\mu)^{2/3} = 0 \quad (\text{I.20})$$

En utilisant les équations (I.10) et (I.19), on peut la réécrire sous la forme:

$$(-\Delta\mu)^{2/3} = \frac{2}{3\rho_0 (\Delta C_3)^{1/3}} (\sigma_{lv}(T_W) - \sigma_{lv}(T)) \quad (\text{I.21})$$

$(-\Delta\mu)^{2/3}$ est donc une fonction linéaire de la tension de surface liquide-vapeur, $\sigma_{lv}(T)$ dont la pente ne dépend du substrat que par C_3 . En raison de la simplicité de cette équation, nous utiliserons dans la suite les coordonnées $(-\Delta\mu)^{2/3}$ et $\Delta\sigma = \sigma_{lv}(0) - \sigma_{lv}(T)$ pour représenter la ligne de prémouillage au lieu de $\Delta\mu$ et T . Le fait que $(\Delta\mu)^{2/3}$ soit une variable pertinente pour les problèmes de mouillage où interviennent les forces de Van der Waals est d'ailleurs beaucoup plus général que le modèle S.T.C.C. [Hauge 83].

La ligne de prémouillage se termine par un point critique. Le modèle S.T.C.C. étant une théorie de champ moyen, il n'apporte pas d'information pertinente sur sa localisation.

C Améliorations du modèle.

– Introduction.

Le modèle S.T.C.C. détermine l'ensemble du diagramme de prémouillage à partir des deux paramètres C_3 et D du substrat, et des valeurs de ρ_0 et $\sigma_{lv}(T)$ de l'hélium liquide. En fait, on peut décomposer le problème en deux étapes de difficultés inégales. La première est la détermination de $\Omega_s^{(\text{épais})}(0, 0)$ à température nulle et à saturation. C'est la partie la plus difficile car elle suppose une bonne connaissance de l'ensemble du potentiel $V(z)$ du substrat, et une bonne description de la réponse du liquide hélium à ce potentiel. Seuls des calculs microscopiques peuvent réellement apporter des améliorations significatives aux potentiels de Zaremba et Kohn et aux calculs de C.C.S.T. En attendant, on peut prendre le parti de considérer $\Omega_s^{(\text{épais})}(0, 0)$ comme un paramètre à ajuster sur les résultats expérimentaux.

Une deuxième étape consiste à calculer les variations de $\Omega_s^{(\text{épais})} - \Omega_s^{(\text{mince})}$ lorsqu'on change $\Delta\mu$ et T à partir de 0. Ceci est plus facile, au moins dans une certaine limite. On peut évaluer la validité des approximations présentées au paragraphe I.B.1. et proposer des améliorations. Tel est le but de cette partie.

Tout d'abord, pour le film épais, nous considérerons les variations de la densité du liquide et de la vapeur (approximations a) et c)), ainsi que la dépendance avec la température de la tension de surface liquide-substrat (approximation d)). Ensuite, nous prendrons en compte le film mince qui coexiste avec le film épais à la transition (approximation b)).

1 – Le film épais.

Nous allons adapter un modèle à bords abrupts [Dietrich 88] au cas de l'hélium sur les métaux alcalins. En dehors du substrat, la densité vaut soit la densité de la vapeur ρ_v , soit celle du liquide ρ_l . L'interface substrat liquide est fixée à la distance de cœur ($z_w = 3^{-1/6} z_{min}$ pour un potentiel 9-3). La variable restant à ajuster est la position de l'interface liquide-vapeur l . L'équilibre est déterminé par le grand potentiel de surface $\Omega_s^{(épais)}(T, \Delta\mu, l)$:

$$\Omega_s^{(épais)}(T, \Delta\mu, l) = (\rho_l - \rho_v)(l - z_w)\Delta\mu + \sigma_{sl}(T) + \sigma_{lv}(T) + \omega(l, T) \quad (I.22)$$

$$\text{où } \sigma_{lv}(T) = -\frac{1}{2}(\rho_l - \rho_v)^2 \int_0^\infty dz \frac{V_{He}(z)}{\rho_0} \quad (I.23)$$

$$\text{et } \sigma_{sl}(T) = -\frac{1}{2}\rho_l^2 \int_0^\infty dz \frac{V_{He}(z)}{\rho_0} + \rho_l \int_{z_w}^\infty dz V_s(z) \quad (I.24)$$

et où $V_{He}(z)$ est le potentiel créé par un demi-espace d'hélium liquide de densité ρ_0 sur un atome d'hélium. Nous utiliserons la forme simple suivante:

$$V_{He}(z) = -\frac{C_3^{He}}{z^3 + d_1^3} \quad (I.25)$$

où $C_3^{He} = 120 \text{ K} \cdot \text{\AA}^3$ et $d_1 = 2.69 \text{ \AA}$ [Edwards 78], [Dupont-Roc 90]. Si le demi-espace est rempli d'un fluide à une densité différente de celle du liquide à $T=0\text{K}$ ($\rho_0 = 0.021835 \text{ \AA}^{-3}$), nous supposons que le potentiel qu'il crée varie simplement comme la densité.

Dans l'expression du grand potentiel de surface (I.22), $\omega(l, T)$ est la somme des corrections aux tensions de surface (I.23) et (I.24) dues à l'épaisseur finie du film et s'écrit:

$$\omega(l, T) = -(\rho_l - \rho_v) \int_l^\infty dz [V_s(z) - V_{He}(z - d_w)\rho_l/\rho_0] \quad (I.26)$$

Jusqu'ici les énergies de surface ont trouvé leur origine dans les termes d'interactions de Van der Waals alors que pour l'hélium liquide, d'autres contributions sont à prendre en compte dans la tension de surface liquide-vapeur telles que les ripples [Atkins 65], les phonons [Edwards 78], la fraction condensée [Campbell 83], [Ikushima 87], les fluctuations du superfluide près de T_λ [Mikheev 93],... Il faut noter que la dépendance avec la température des densités de la vapeur et du liquide a été négligée dans les énergies

de Van der Waals. Ceci peut se justifier a posteriori par le fait remarquable que la différence $(\rho_l - \rho_v)/\rho_l$ reste constante à 2×10^{-3} près jusqu'à T_λ . Cependant, cette dépendance contribue certainement à plus haute température. Certains des mécanismes cités plus hauts peuvent aussi contribuer à la variation avec la température de l'énergie de l'interface substrat-liquide. Malheureusement, il n'existe pas de modèle décrivant ces différentes contributions dans toute la gamme de température 0-3K que nous considérons ici. Nous adopterons donc la stratégie minimale suivante:

i) les valeurs de la tension de surface $\sigma_{lv}(T)$ sont tirées des expériences. Alors que les valeurs récentes [Iino 85] de la différence $\sigma_{lv}(0) - \sigma_{lv}(T)$ s'accordent avec d'autres plus anciennes [Eckart 77], des désaccords existent sur la valeur de $\sigma_{lv}(0)$. Nous utiliserons par la suite la valeur de Iino, $\sigma_{lv}(0) = 0.256 \text{ K}/\text{\AA}^2$.

ii) σ_{sl} est divisé en une énergie d'interface du liquide $\tilde{\sigma}_{sl}$ et en un terme d'interaction avec le substrat égal au second terme de (I.24) que l'on peut calculer explicitement:

$$\sigma_{sl} = \tilde{\sigma}_{sl} - 9\rho_l(2C_3D^2)^{1/3}/16 \quad (\text{I.27})$$

La valeur de $\tilde{\sigma}_{sl}$ à $T=0\text{K}$ dépend du potentiel du substrat. On peut l'ajuster de manière à reproduire les résultats de Cheng *et al.* concernant la frontière entre les substrats mouillés et les non-mouillés dans le plan (C_3, D) (figure I.4). Nous avons trouvé que l'équation

$$\tilde{\sigma}_{sl}(0) = \sigma_{lv}(0) \left[1 + (D/D_1)^\beta \right] \quad (\text{I.28})$$

avec $D_1=110.5 \text{ K}$ et $\beta=0.27$ permettait de reproduire cette frontière (la tension de surface étant celle fournie par le calcul de fonctionnelle densité, soit $\sigma_{sl}(0)=0.277 \text{ K}/\text{\AA}^2$). La différence croissante entre $\tilde{\sigma}_{sl}(0)$ et $\sigma_{lv}(0)$ pour des puits plus profonds peut être attribuée à un écrasement du profil de densité près de l'interface. Les variations avec la température de σ_{sl} sont déduites de celles de $\sigma_{lv}(T)$ en remplaçant la contribution des ripples $\sigma_{lv}^{(\text{ripp.})}(T) = -4.70 \times 10^{-3} T^{7/3} \text{ K}/\text{\AA}^2$, par celle des modes d'oscillation spécifiques de cette interface qui ont été déterminés par Pricaupenko et Treiner [Pricaupenko 94], $\sigma_{sl}^{(\text{i.m.})}(T) = -0.7 \times 10^{-3} T^3 \text{ K}/\text{\AA}^2$. On a alors [Ross 95]:

$$\tilde{\sigma}_{sl}(T) = \tilde{\sigma}_{sl}(0) + \sigma_{lv}(T) - \sigma_{lv}(0) + \sigma_{sl}^{(\text{i.m.})}(T) - \sigma_{lv}^{(\text{ripp.})}(T) \quad (\text{I.29})$$

Cette méthode possède l'avantage d'incorporer automatiquement dans σ_{sl} les variations avec T de diverses contributions. Elle n'est pas complètement rigoureuse. En particulier, l'expression de $\sigma_{lv}^{(\text{ripp.})}$ n'est vraiment justifiée qu'en dessous de 1.2 K. Une analyse proposée par Pricaupenko et Treiner [Pricaupenko 95] permet de décrire la tension de surface jusqu'à T_λ par les excitations de surface. Cependant, une analyse globale de la dépendance en température de σ_{lv} reste à faire, en particulier au dessus de T_λ . De plus, la densité du fluide est ρ_v au dessus de l'interface liquide-gaz, alors qu'elle est nulle en dessous de l'interface substrat-liquide. Malgré tout, elle est plus réaliste que celle qui consiste à négliger toute variation avec la température de la tension de surface σ_{sl} .

iii) Pour prendre en compte la variation de $\Omega_s^{(\text{épais})}$ avec l'épaisseur finie des films, nous utiliserons l'expression (I.26) de $\omega(l, T)$. D'autres contributions existent, telles que

les variations avec l'épaisseur de la contribution des ripples ou des fluctuations de la densité superfluide, mais elles sont inférieures à 1% de $\omega(l, T)$, et nous les négligerons.

La distance d'équilibre de l est obtenue en minimisant le grand potentiel de surface $\Omega_s^{(\text{épais})}(T, \Delta\mu, l)$. On trouve alors l'équation:

$$\Delta\mu = V_s(l) - \rho_l V_{\text{He}}(l - d_w)/\rho_0 \quad (\text{I.30})$$

L'équation d'état du film épais est alors définie comme une équation paramétrique en l par le système formé des équations (I.22) et (I.30).

2 – Le film mince.

Nous supposons qu'un film d'hélium 2D est adsorbé à la surface du substrat. Le réalisme de ce modèle a été discuté par Cheng *et al.* [Cheng 89], [Cheng 91b] principalement à $T=0\text{K}$. Pour des substrats peu liants, l'énergie de liaison est trop faible pour permettre l'existence d'une phase dense à deux dimensions en coexistence avec le liquide massif. Par conséquent, la couverture du substrat est faible et peut être décrite comme un gaz 2D imparfait. Nous utiliserons un développement du viriel du grand potentiel par unité de surface et du potentiel chimique du gaz 2D en fonction de sa densité surfacique n_s . Soit:

$$\Omega^{(\text{thin})} = -k_B T n_s [1 + B_2(T) n_s + \dots] + \sigma_{sv} \quad (\text{I.31})$$

$$\mu^{(\text{thin})} = k_B T [\ln(n_s \lambda^2) + 2B_2(T) n_s + \dots] + E_a \quad (\text{I.32})$$

où $\lambda = h/(2\pi m k_B T)^{1/2}$ est la longueur d'onde thermique de l'hélium et où E_a est l'énergie d'adsorption des atomes d'hélium sur le substrat ($E_a < 0$) que nous approximerons par une fonction explicite de C_3 et D [Cheng et Treiner p.c.]. Le second coefficient du viriel $B_2(T)$ est extrait de Siddon *et al.* [Siddon 74]. La tension de surface substrat-vapeur σ_{sv} est donnée par une formule analogue à (I.24) où la densité de la vapeur ρ_v remplace celle du liquide ρ_l .

3 – La ligne de prémouillage.

La ligne de prémouillage est déterminée à chaque température par l'égalité des grands potentiels de surface Ω et des potentiels chimiques μ d'un film mince de couverture n_s et d'un film épais d'épaisseur l . La figure I.5 présente les lignes de prémouillage prévue par le modèle S.T.C.C. et par notre modèle pour deux substrats de potentiels différents. Dans les coordonnées de cette figure, la ligne de prémouillage du modèle S.T.C.C. est une droite. Les différences avec le modèle S.T.C.C. apparaissent clairement.

Tout d'abord pour le couple de paramètres ($C_3=754 \text{ K}/\text{\AA}^2$, $D=9.86\text{K}$) correspondant au rubidium comme nous le verrons au chapitre IV, le substrat apparaît moins mouillable dans notre modèle, la ligne de prémouillage étant décalée vers des températures plus

élevées. La ligne de prémouillage n'est pas une ligne droite, mais présente une courbure. La pente est plus grande dans ce modèle et exhibe une singularité à T_λ . Cette singularité n'est pas reliée à celle de la tension de surface σ_{lv} à T_λ puisque σ_{lv} est en abscisse. Elle est en fait reliée à la singularité de la densité ρ_l du liquide à T_λ via l'interaction liquide-substrat.

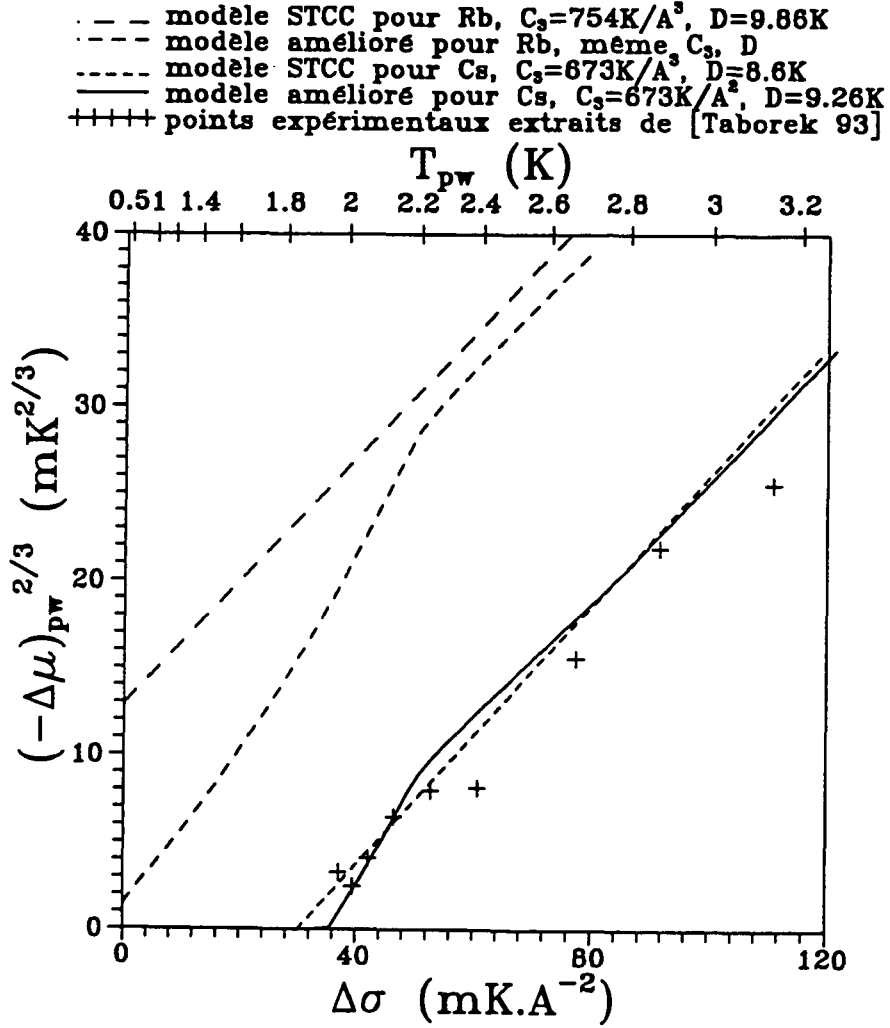


Figure I.5: Lignes de prémouillage dans le modèle S.T.C.C. et dans notre modèle, et points expérimentaux de Taborek et Rutledge [Taborek 93].

Saam *et al.* [Saam 92] ont ajusté la valeur de la profondeur du puits sur le césium à $D=8.6\text{ K}$ pour reproduire les points expérimentaux de Taborek et Rutledge [Taborek 93] (la valeur théorique est $D=4.41\text{ K}$ [Vidali 91]). Notre modèle reproduit la forme générale de ces points pour $D=9.26\text{ K}$. Il faut noter que comme nous utilisons une tension de surface $\sigma_{lv}(0)=0.256\text{ K}/\text{\AA}^2$ inférieure à celle fournie par le modèle de Cheng *et al.* [Cheng 91], nos profondeurs de puits sont sous-estimées de l'ordre de 11% par rapport à celles

issues du calcul de Cheng *et al.* Les points expérimentaux semblent présenter un accident à T_λ , accident qui est aussi présent dans notre modèle et qui n'existe pas dans le modèle S.T.C.C. Malheureusement, l'incertitude sur les points expérimentaux ne permet pas de trancher de manière définitive.

4 – Conclusion.

Nous avons pris en compte certains des phénomènes négligés dans le modèle S.T.C.C. du mouillage et du prémouillage. Ces améliorations conduisent à des substrats moins mouillés que dans ce dernier. La ligne de prémouillage est plus pentue et présente un accident à la transition superfluide.

D Effets du désordre.

Les transitions de mouillage et de prémouillage sont du premier ordre pour un substrat homogène dont les forces sont à longue portée comme les forces de Van der Waals. On peut observer la coexistence sur la surface du film épais et du film mince, les deux états étant séparés par une ligne de contact. Lorsqu'on fait varier la température, ou la désaturation $\Delta\mu$, à travers la valeur où se produit la transition, l'une des deux phases croît au détriment de l'autre par déplacement de la ligne de contact. Si ce n'est pas le cas, une métastabilité peut exister pour la nucléation de la nouvelle phase. Ce processus a été étudié en particulier sur les mélanges binaires [Bonn 95], [Bausch 94]. Les substrats réels que nous utilisons peuvent présenter des fluctuations dans leurs propriétés de mouillage, soit à cause d'impuretés chimiques, soit dans notre cas par suite du caractère polycristallin du métal utilisé. Le pouvoir mouillant varie alors avec le plan cristallographique exposé à la surface et les défauts qu'il peut présenter. La surface présente un "désordre gelé", le pouvoir mouillant variant d'un point à l'autre autour d'une valeur moyenne. Il est alors nécessaire de s'interroger sur les conséquences de ces fluctuations sur les transitions de mouillage.

Une conséquence connue du désordre en physicochimie est l'existence d'angles de contact différents pour l'avancée et le recul du liquide sur la surface [Adamson 90], [Léger 92]: tout se passe comme si le pouvoir d'étalement était différent dans un cas ou dans l'autre, l'écart entre les deux valeurs augmentant avec le désordre. On peut supposer qu'un phénomène analogue se produira pour une transition de mouillage ou de prémouillage: l'envahissement de la surface par le film épais se produira pour une valeur du paramètre T ou $\Delta\mu$ différente de celle où l'on observera le retrait du film épais. La mise ne mouvement de la ligne de contact nécessite alors une valeur finie de $\Delta\Omega = \Omega_{\text{épais}} - \Omega_{\text{mince}}$, positive ou négative selon le sens de la transition. Nous rencontrerons effectivement dans la suite ce type de comportement. Une analyse quantitative du phénomène reste à faire. Elle permettrait de préciser le lien entre la localisation de la transition de mouillage ou

de prémouillage en absence ou en présence de désordre.

Chapitre II

Détection du mouillage par des mesures de résistance thermique.

Introduction.

Les études de mouillage que nous avons menées diffèrent de celles d'autres groupes par l'utilisation de deux techniques: d'une part nous avons utilisé des cellules scellées en verre permettant de conserver les échantillons; d'autre part la détection de l'état de mouillage de la surface du métal alcalin utilise le lien existant au dessous de T_λ entre l'épaisseur du fluide et son caractère superfluide. Dans toute une gamme de température, la transition film mince - film épais s'accompagne d'une transition film normal - film superfluide. Cette transition est détectée via le transport de la chaleur. Ce chapitre est consacré à la description de ces deux techniques.

Les métaux alcalins étant extrêmement réactifs, il est essentiel de préparer des échantillons dans les conditions les plus propres possibles. La première partie de ce chapitre décrira la préparation des cellules, leur remplissage en hélium et la préparation du substrat de métal alcalin. Nous discuterons brièvement la qualité du substrat ainsi préparé.

Dans la seconde partie, nous exposerons en détail la méthode de détection du mouillage par mesure de résistance thermique. Après une description du principe de la méthode, nous développerons un modèle permettant de calculer la résistance thermique mesurée en fonction de la géométrie de l'anneau alcalin dans la cellule et de son état de mouillage.

Pour mettre en œuvre cette méthode, il est nécessaire de pouvoir mesurer précisément des différences de température. Nous décrirons dans une troisième partie les deux techniques de thermométrie que nous avons employées pour les mesures de résistances thermique.

Enfin, la dernière partie sera consacrée à une évaluation des avantages et des inconvé-

nients des méthodes précédentes par rapport aux techniques utilisées par d'autres groupes.

A Les cellules

1 – Description

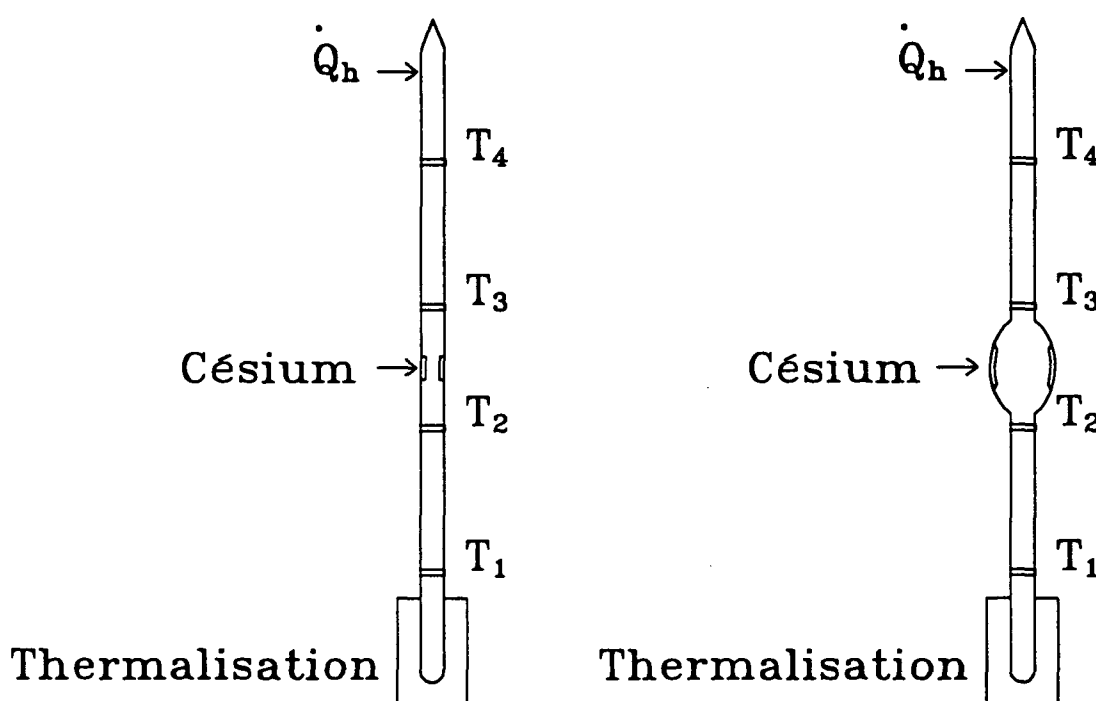


Figure II.1: Schéma de cellules expérimentales.

Les études de mouillage sont menées sur des cellules scellées contenant l'hélium 4 et le métal alcalin. Deux exemples sont présentés sur la figure II.1.

Elles sont construites par le maître-verrier du laboratoire à partir de tubes de pyrex qui ont typiquement un diamètre intérieur de 3.6 mm, extérieur de 6 mm et une hauteur comprise entre 10 et 20 cm. Un renflement (de diamètre extérieur 12 mm et de longueur 15 mm) est préparé sur le tube. Un anneau d'alcalin sera formé sur la surface intérieure de cette partie du tube. C'est le mouillage de la surface de cet anneau qui sera étudié dans la suite. L'intérêt de cette "olive" est simplement de permettre d'amasser suffisamment d'alcalin pour former un anneau sans être trop gêné par la capillarité. En effet, le césium et le rubidium ne mouillent pas le verre. Les angles de contacts sont respectivement de l'ordre de 30 à 50°, et de 70 à 90°. Le métal a tendance à se rassembler en bouchon dans les tubes de petits diamètre. La technique de fabrication de l'anneau sera détaillée plus loin. L'épaisseur du verre au niveau de l'olive est du même ordre de grandeur que celle du tube, typiquement de l'ordre de 1 mm.

L'étude des transitions de prémouillage nécessite de pouvoir sortir des conditions de saturation de façon contrôlée. Dans une cellule ouverte, c'est à dire munie d'un capillaire de remplissage d'hélium, ceci est réalisé en abaissant la pression de l'hélium au dessous de la pression de vapeur saturante. Pour réaliser la même opération dans une cellule fermée, nous avons utilisé des cellules à deux compartiments séparés par un capillaire de diamètre 0.1 mm et de longueur 1 cm (figure II.2). On peut thermiquement forcer une

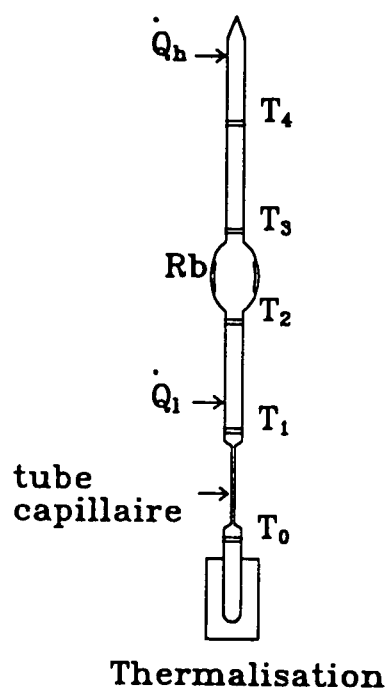


Figure II.2: Schéma d'une cellule expérimentale destinée à l'étude du prémouillage.

répartition arbitraire de l'hélium entre les deux compartiments, et en particulier sortir de la saturation pour le compartiment contenant le métal alcalin. Le procédé utilisé est décrit au paragraphe IV.A.2.

Pour l'étude de l'effet de l'oxygène sur le pouvoir mouillant de la surface du rubidium, une cellule plus compliquée a été construite (figure II.3). Elle est formée d'une partie A semblable aux cellules à capillaire précédentes, mais terminée par une "queue de cochon" Q_0 , petit opercule de verre fermant hermétiquement la cellule mais que l'on peut briser facilement. La partie B comprend trois ampoules contenant des quantités connues d'oxygène, isolées du tube principal par des queues de cochons. Une fois les deux parties assemblées et après remplissage, une bille d'acier b permet de briser les queues de cochons et de mettre en communication à volonté les différents compartiments.

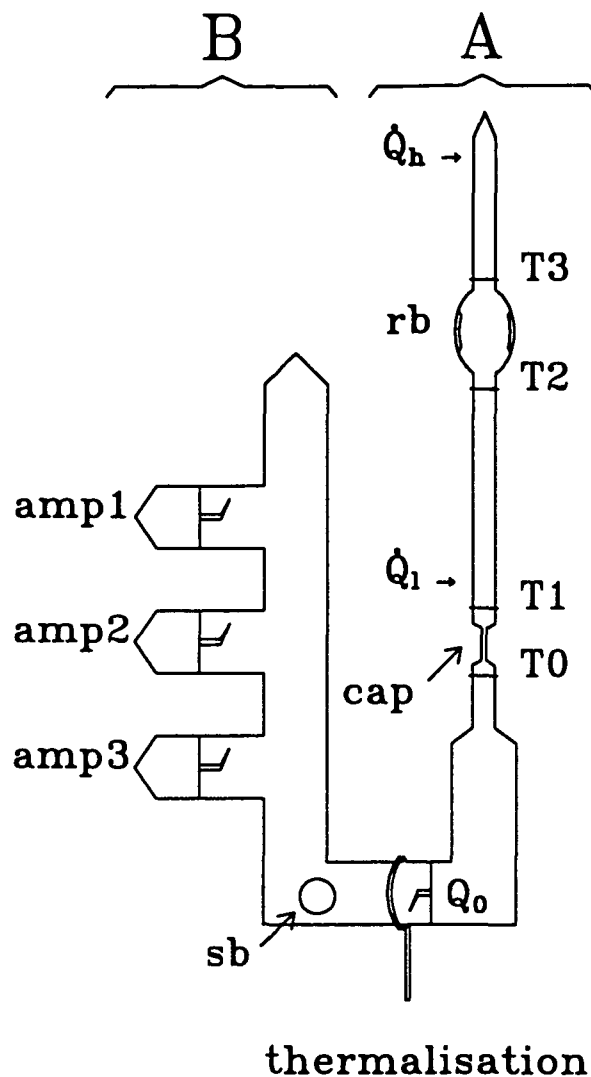


Figure II.3: Schéma de la cellule destinée à l'étude de l'effet de l'oxygène sur le mouillage du rubidium.

2 – Préparation des cellules

Pour éviter l'altération des surfaces de césium et de rubidium par de l'oxygène ou de la vapeur d'eau, les cellules doivent être dégazées avant d'introduire le métal alcalin sous vide. Les cellules, munies de leur réserve d'alcalin fermée par une queue de cochon sont installées sur un bâti de remplissage (figure II.4). Ce bâti, constitué d'éléments pour l'ultravides, nous permet d'isoler et de pomper spécifiquement les différentes parties du dispositif. Le vide limite du banc de pompage après 24 heures d'étuvage est de l'ordre de quelques 10^{-8} torr mesuré sur la jauge Penning. Le bâti permet également de mettre la cellule en communication avec une source d'hélium 4. Il s'agit d'une bouteille de gaz N55 de l'Air Liquide (pureté meilleure que $5 \cdot 10^{-6}$) à la sortie de laquelle est installé un capillaire que l'on plonge au fond d'un bidon d'hélium liquide lors des remplissages

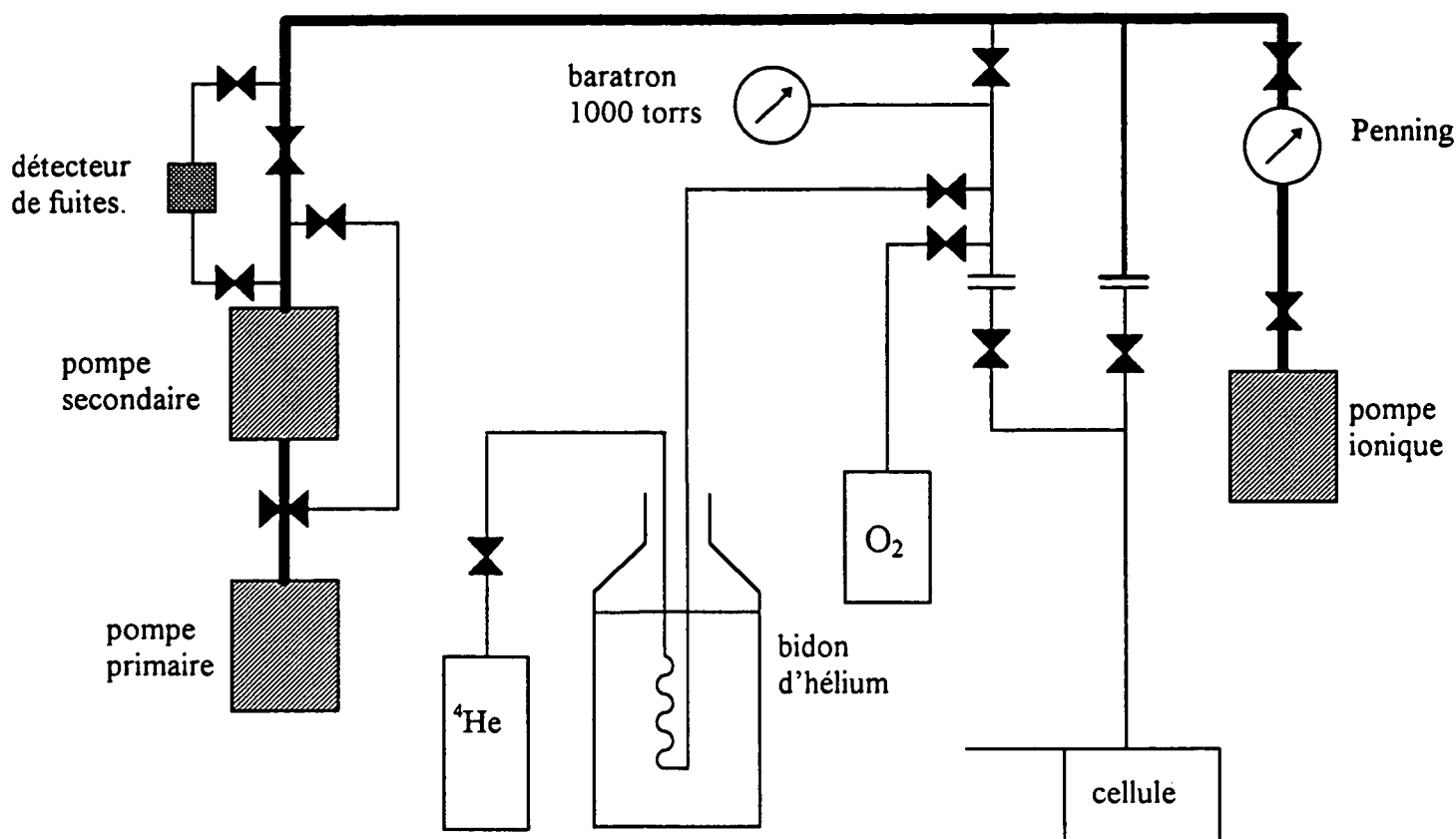


Figure II.4: Schéma du bâti de remplissage.

de manière à piéger les impuretés résiduelles. Les cellules sont dégazées sous vide à 150°C pendant une dizaine d'heures jusqu'à l'obtention d'un vide de l'ordre de 10^{-7} torr mesuré à chaud. L'ensemble refroidi, on ouvre alors le compartiment contenant l'alcalin en brisant la queue de cochon. Les réserves, contenant 1 ou 2 g de métal alcalin, ont été préparées au préalable par le maître-verrier du laboratoire en fractionnant des ampoules plus importantes provenant des fournisseurs (Janssen, Aldrich). La pureté donnée pour le césium et le rubidium est de l'ordre de 99.95% et de 99.6%. Le métal alcalin est évaporé en chauffant le compartiment à environ 120°C . Il est condensé au voisinage du tube de connection vers le haut de la cellule en entourant cette partie de glaçons. Le processus d'évaporation-condensation dure environ 2 heures pour 1g de rubidium. L'ensemble du bâti est maintenu en pompage ionique pendant toute la durée de l'évaporation. A ce stade, on arrête le pompage et on introduit une centaine de millibar d'hélium. Le métal est alors rassemblé en goutte et déplacé vers l'olive de la cellule à travers le tube de liaison. On utilise pour cela, soit la température en chauffant le verre à l'avant de la goutte avec un fer à souder (le métal alcalin a tendance à se déplacer vers une région chaude, sans doute à cause de la variation de l'angle de contact), soit une surpression d'hélium qui pousse la goutte lorsqu'elle forme un bouchon dans le tube. Dans la mesure du possible, on évite

d'exposer la région de la cellule située au dessous de l'olive au contact du métal alcalin.

On achève alors le remplissage de la cellule en augmentant la pression d'hélium jusqu'à environ 610 torrs, mesuré par la jauge Baratron 1000 torrs. Cette pression doit rester inférieure à la pression atmosphérique de manière à autoriser le scellement et le détachement de la cellule au niveau des tubes de liaison. Pour augmenter la densité de remplissage, on plonge la majeure partie de la cellule dans l'azote liquide lors du scellement. Le scellement des tubes de liaison se fait alors au chalumeau, à 1 ou 2 cm au dessus de la surface de l'azote liquide. L'équilibre liquide-vapeur peut être réalisé pour des températures inférieures à la température T_m pour laquelle la densité de remplissage est égale à la densité de vapeur saturante. Cette température T_m est de l'ordre de 1.8 K pour le remplissage décrit ci-dessus.

3 – Mise en forme du métal alcalin.

Nous disposons de différents moyens pour mettre le métal alcalin sous la forme souhaitée à l'intérieur de la cellule. Il est rendu mobile par la fusion (au dessus de 28.5°C pour le césium, 38.5°C pour le rubidium) et on peut le déplacer en utilisant un échauffement local comme cela a déjà été mentionné. S'il est rassemblé sous forme de bouchon, on peut également utiliser l'hélium contenu dans la cellule pour le pousser dans un sens ou un autre en refroidissant à l'azote l'une ou l'autre des extrémités de la cellule. Les forces d'inerties sont également un moyen très efficace pour déplacer le métal. Pour réaliser l'anneau, nous avons utilisé la force centrifuge. En faisant tourner la cellule à quelques dizaines de tours par seconde, on force le métal fondu à se répartir le long de l'équateur de l'olive. On obtient après solidification en rotation un anneau relativement régulier et lisse. Les conditions de la solidification influent certainement sur l'état cristallin de la surface, mais aucune étude systématique n'a été entreprise pour le vérifier. Un examen visuel à la loupe binoculaire fait apparaître des irrégularités de petite taille (de l'ordre de 0.5 mm), la surface restant par ailleurs brillante et réfléchissante.

La stabilité dans le temps des surfaces ainsi préparées est un élément important pour la reproductibilité et la cohérence des résultats expérimentaux. La réponse expérimentale est que nous n'avons pas noté d'évolution systématique des résultats sur une même cellule sur des durées de l'ordre de l'année. Un exemple précis sera discuté au chapitre 4 pour la transition de mouillage sur le césium. Ce résultat peut apparaître étonnant pour une surface réactive conservée dans une cellule fermée. Le taux de dégazage du verre, même dégazé à un niveau de 10^{-8} torr, reste suffisant pour produire une monocouche d'oxygène en quelques minutes. On peut avancer deux hypothèses pour expliquer la stabilité des surfaces ainsi préparées. La première est que la pression de vapeur du césium et du rubidium à température ambiante, de l'ordre de 10^{-6} torr, est suffisamment importante pour qu'elle réagisse au fur et à mesure avec l'oxygène désorbé et empêche sa diffusion jusqu'au métal exposé. La seconde fait intervenir la solubilité connue des oxydes d'alcalins lourds dans le métal lui même. Elle permettrait au métal d'absorber au fur et à mesure les oxydes formés et à la surface de rester relativement propre. Nous verrons dans le chapitre V

qu'une quantité de l'ordre de quelques nanomoles d'oxygène est nécessaire pour observer une modification des propriétés de mouillage.

B Détection du mouillage par la résistance thermique de la cellule.

1 – Principe de la méthode.

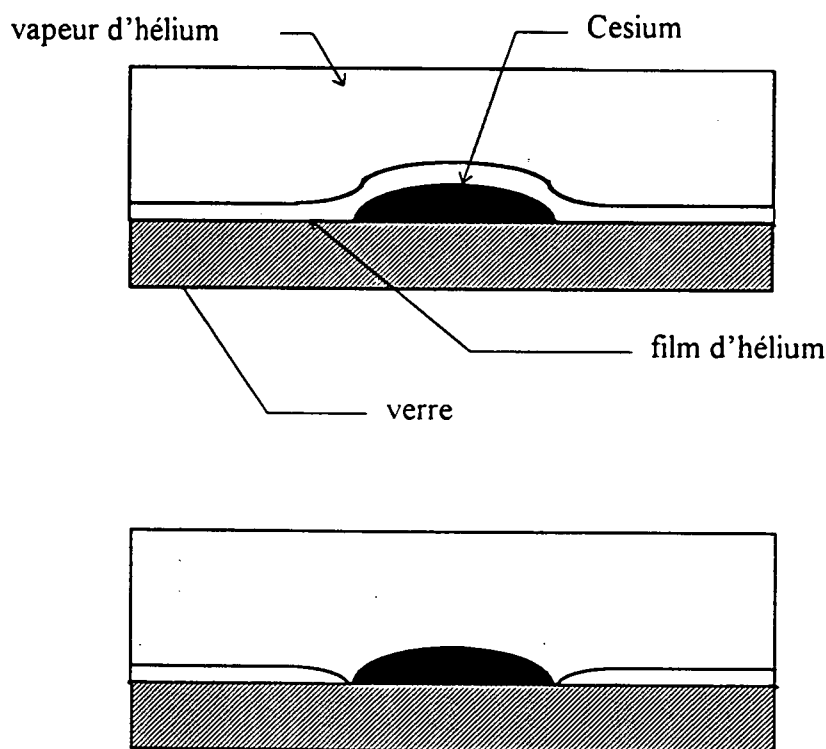


Figure II.5:

L'anneau est mouillé. La chaleur passe dans le film.

L'anneau est sec. La chaleur passe dans le verre et la vapeur.

Lorsque la cellule expérimentale est refroidie en dessous de sa température de saturation, quelque millimètres-cubes de liquide se forment à la base de la cellule, et un film d'hélium saturant recouvre toutes les surfaces mouillables. Si le métal alcalin est mouillé, ce film d'hélium est continu sur toute la surface intérieure de la cellule. Si le métal alcalin est sec, deux films épais coexistent, séparés par l'anneau recouvert d'un film mince. Nous verrons que le film mince n'est jamais superfluide. Au contraire, au dessous de T_λ , et sur toute une gamme d'écart à la saturation que nous préciserons, le film épais est superfluide. Ainsi, dans ces conditions, toutes les transitions film épais - film mince se doublent d'une

transition film superfluide - film non superfluide. Or on sait que la présence d'un film superfluide sur la paroi d'un tube se manifeste par une excellente conductivité thermique grâce à un mécanisme de convection entre le fluide et la vapeur. Ainsi, si le métal alcalin est mouillé, la résistance thermique entre les extrémités de la cellule sera faible. Au contraire, s'il est sec, le mécanisme de transport par convection se produit séparément pour chacun des deux films épais au dessus et au dessous de l'anneau. La chaleur doit alors passer d'une région à l'autre par des processus de conduction classique auxquels sont associés des résistances thermiques que l'on peut mesurer facilement. Ces deux situations sont illustrées dans la figure II.5. Pour interpréter correctement les mesures, un modèle de cette résistance thermique a été développé, et est exposé au paragraphe suivant.

Revenons maintenant sur les limites de superfluidité des films minces et épais. Nous avons vu au chapitre I.C.2.) que, pour le rubidium et le césium, le film mince est un gaz 2-D, de densité très inférieure à une monocouche. La transition de Kosterlitz-Thouless dans les films minces a été étudiée jusqu'à des épaisseurs inférieures à une monocouche pour divers substrats (mylar [Bishop 80], hydrogène solide en dessous de 1 K [Mochel 94]). Les études montrent deux points:

(i) Tous les atomes d'hélium ajoutés au-delà d'une quantité minimale constituant une couche inactive, d'autant plus épaisse que le substrat est liant, contribuent à la densité superfluide.

(ii) A la transition, la relation de Kosterlitz-Thouless

$$\frac{\rho_s^{(KT)}(T_c)}{T_c} = \frac{2}{\pi} k_b \frac{m^2}{\hbar^2} \quad (\text{II.1})$$

est bien vérifiée.

Compte tenu de la faible liaison, il est probable que, pour les alcalins lourds, la couche inactive soit inexistante, et que tous les atomes adsorbés contribuent à la densité superfluide. On peut alors comparer directement en fonction de la température, $\rho_s^{(KT)}(T_c)$, et les densités effectivement adsorbées dans les films minces, calculées d'après la formule I.32 et les valeurs numériques $D = 9.86 \text{ K}$, $C_3 = 754 \text{ K} \cdot \text{\AA}^{-3}$ pour le rubidium, et $D = 9.26 \text{ K}$, $C_3 = 673 \text{ K} \cdot \text{\AA}^{-3}$ pour le césium. Les résultats sont portés sur la figure II.6. Ils montrent que le film mince n'est jamais superfluide.

Pour le film épais, la densité surfacique de superfluide à la température de Kosterlitz-Thouless est toujours donnée par la formule (II.1). Toutefois, la densité surfacique d'hélium à mettre pour obtenir une telle densité de superfluide est moins évidente. En effet, outre la couche inactive mentionnée plus haut qui ne contribue pas à la superfluidité, une partie du fluide lui même ne participe pas à la densité superfluide. Malheureusement, il n'existe pour l'instant pas de formule permettant de calculer quantitativement cette proportion. De nombreuses expériences ont permis de mesurer à la transition superfluide, soit la couverture totale, soit l'écart à la saturation, d'où l'on déduit une épaisseur via l'interaction hélium-paroi supposée connue. Pour extraire de ces résultats l'épaisseur du

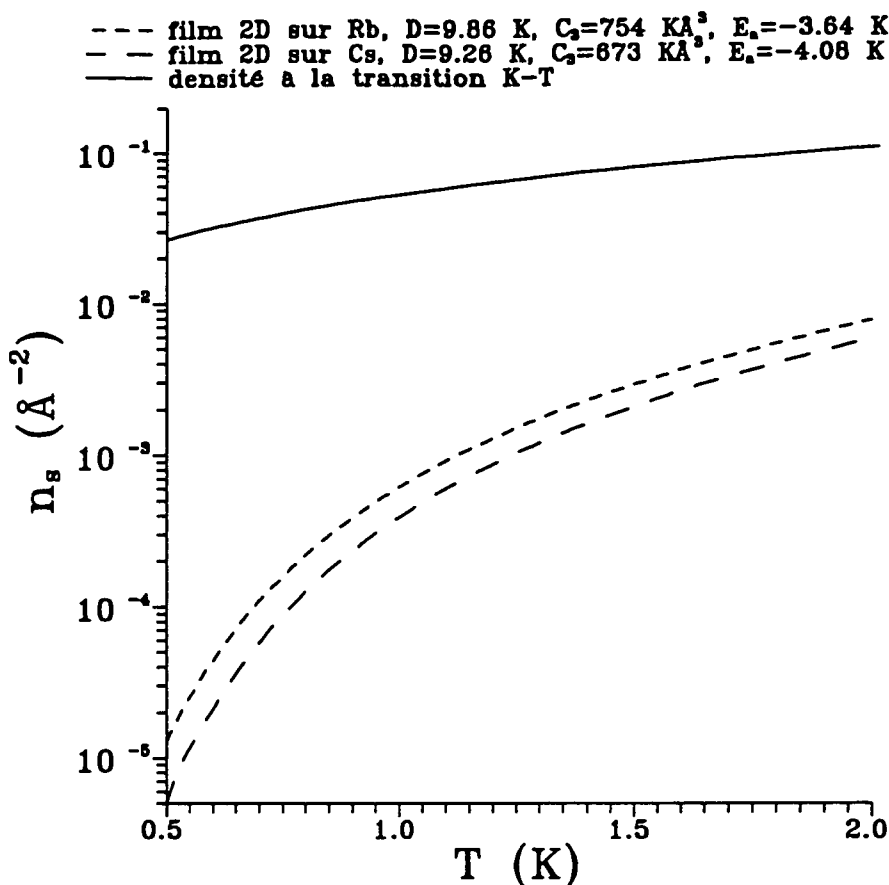


Figure II.6: Densité en fonction de la température du gaz 2-D et du film à la transition de Kosterlitz-Thouless.

film fluide, il faut soustraire la couche inactive¹. Les épaisseurs ainsi corrigées sont portées en fonction de $T_\lambda - T$ dans la figure II.7.

Entre 1.2 et 1.9 K, les données sont comprises entre deux lois de puissances :

$$\frac{7.8 \text{ Å}}{(T_\lambda - T)^{0.88}} < e < \frac{11.6 \text{ Å}}{(T_\lambda - T)^{0.85}} \quad (\text{II.2})$$

Pour $1.9 < T < T_\lambda$, alors que les données de Maps et Hallock continuent à être décrites par la borne inférieure de l'inéquation (II.2), Finotello *et al.* estiment qu'il y a un changement de régime vers une loi de puissance d'exposant plus faible:

$$e \simeq \frac{16.5 \text{ Å}}{(T_\lambda - T)^{0.6}} \quad (\text{II.3})$$

¹Dans le cas où c'est la couverture totale qui est mesurée, on retire 1.5 couches pour les substrat moyennement attractifs pour tenir compte du fait que la densité de la couche solide est nettement supérieure à celle d'une couche moyenne de liquide [Finotello 90], [Chester 73]. Chester et Yang [Chester 73] citent des nombres compris entre 1.7 et 2 couches pour un substrat d'or. Au contraire, dans le cas où c'est l'épaisseur qui est mesurée via le potentiel chimique, on ne retire qu'une couche, parce que l'épaisseur géométrique de la couche est plutôt plus faible que la valeur de 3.56 Å prise pour le liquide [Maps 81].

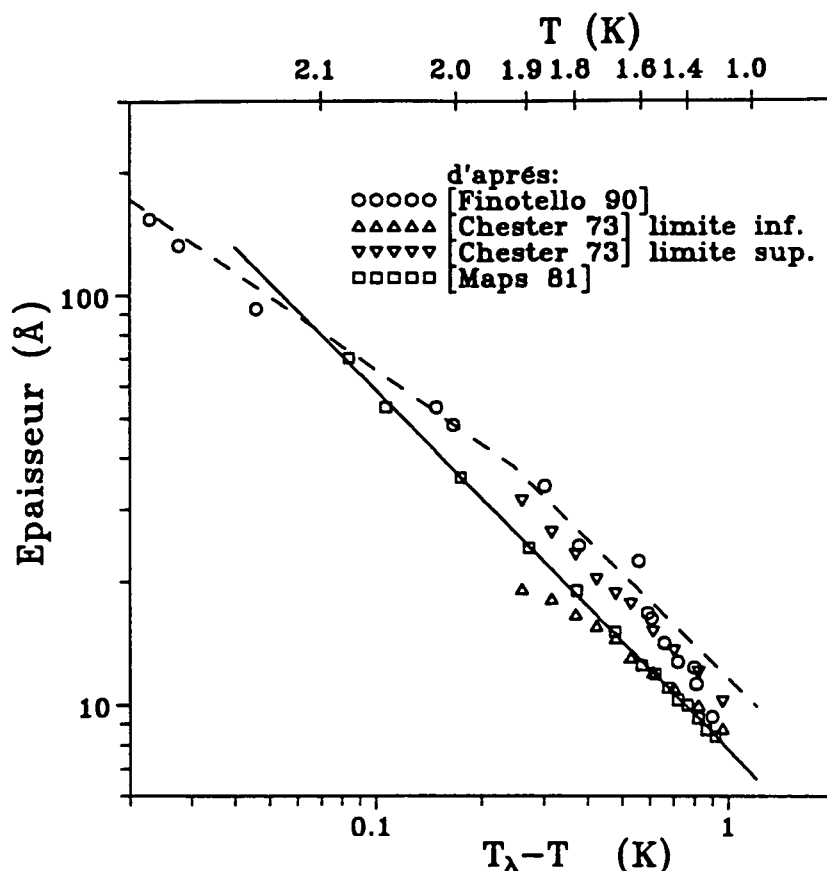


Figure II.7: Épaisseur du film épais à la transition superfluide corrigé d'une couche solide.

Si on admet que ces épaisseurs de film représentent la quantité minimum d'hélium nécessaire pour avoir un film d'hélium superfluide, on peut en tirer des limites $\Delta\mu_{KT}$ de l'écart à la saturation pour lesquelles le film épais cesserait d'être superfluide sur le rubidium ou le césium. La portion du plan $((-\Delta\mu)^{2/3}, -\Delta\sigma)$ au dessous de cette courbe représente la région dans laquelle notre méthode de détection est en principe utilisable.

2 – Modèles des résistances thermiques.

a) Section de tube mouillé.

Considérons tout d'abord un tube de diamètre intérieur d , supposé mouillé par un film superfluide, sur lequel on impose un gradient thermique en chauffant une extrémité par une puissance $\dot{Q}$ et en refroidissant l'autre extrémité. Le processus de transport de la chaleur par le film d'hélium 4 superfluide est assez simple. La partie normale du liquide reste "collée" à la surface par sa viscosité alors que la composante superfluide se déplace vers la source de chaleur pour y maintenir un potentiel chimique constant. La chaleur y est alors évacuée par l'évaporation du film et la vapeur vient ensuite se condenser sur la partie réfrigérée du film. On a un processus de convection entre la composante superfluide

du film et la vapeur. Tant que l'on excède pas le flux critique dans le film, il reste à potentiel chimique constant. Le gradient thermique est déterminé par l'impédance pour le retour de la vapeur, qui nécessite un gradient de pression. Ils ont été calculés pour un tube cylindrique par Nacher et al. [Nacher 94] et s'écrivent:

$$\nabla_z P = \frac{128\eta}{\pi d^4} \frac{\dot{Q} R T}{L P} \quad (\text{II.4})$$

$$\left(\frac{5}{2} - \frac{\mu_4}{KT}\right) \nabla_z T = \frac{128\eta}{\pi d^4} \frac{\dot{Q} R T^2}{L P^2} \quad (\text{II.5})$$

où μ_4 est le potentiel chimique de l'hélium 4, η est la viscosité du gaz d'hélium, d le diamètre du tube, L la chaleur latente, $\dot{Q}$ la puissance transportée, T la température et P la pression de vapeur. On remarquera la dépendance forte du gradient thermique avec le

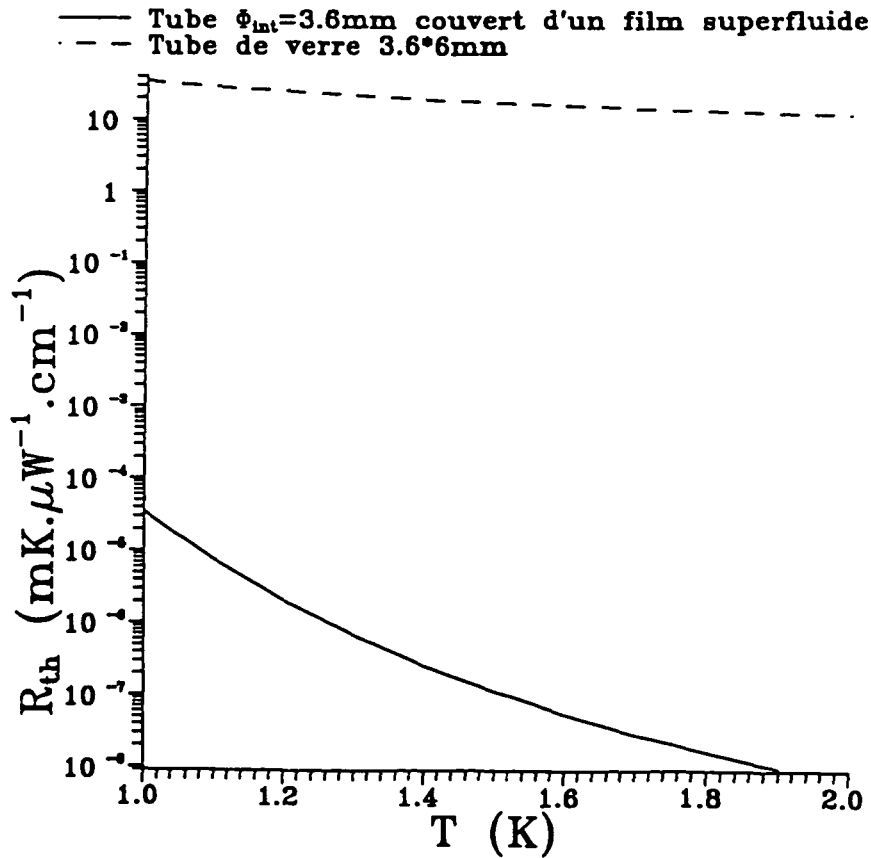


Figure II.8: Résistance thermique d'un tube de diamètre intérieure 3.6 mm couvert par un film d'hélium (trait plein) et d'un tube en verre de 6×3.6 mm (trait pointillé).

diamètre du tube (d^4), ainsi qu'avec la pression de vapeur saturante (P vaut 0.1 torr (resp 24 torr) à 1 K (resp 2 K)). Le gradient thermique sera donc surtout important à basse température et pour des tubes de petit diamètre. La figure II.8 donne la variation de la résistance thermique par unité de longueur d'un tube de 3.6 mm de diamètre intérieur, en supposant que le gradient thermique est constant le long du tube. A titre de comparaison,

la résistance thermique d'un tube de Pyrex de 6×3.6 mm est également donnée. Au dessus de 1°K , la résistance thermique associée au retour de vapeur est inférieure à $10^{-4} \text{mK} \cdot \mu\text{W}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, valeur qui est bien inférieure à ce que nous pouvons détecter. Les sections de tube 6×3.6 mm sont donc pratiquement isothermes.

b) Section de tube de métal alcalin non mouillé.

Lorsque l'anneau de métal alcalin est sec, il n'y a pas (ou peu) de transport de matière entre le film recouvrant la partie inférieure de la cellule et celui qui recouvre la partie supérieure. Le processus de convection décrit dans le paragraphe précédent s'établit séparément dans chacune des deux sections du tube. Il faut ensuite modéliser le transport de la chaleur entre ces deux sections.

Nous commençons par analyser le transport de la chaleur le long de la cellule au niveau de l'anneau. La cellule comporte à cet endroit trois éléments: la paroi de verre du tube, l'anneau métallique lui-même et le gaz d'hélium de la vapeur (nous négligerons ici le gaz 2-D adsorbé sur l'anneau, mais il joue un rôle prépondérant à plus basse température [Stefanyi 94]). On considère une longueur l_m du tube de diamètre intérieur d_i ($d_i \approx 0.8$ cm). Soit e_{alcal} l'épaisseur du métal alcalin qui couvre la surface intérieure de l'olive. On ne peut pas la mesurer directement. Par contre, on connaît assez bien le volume V_{alcal} de métal que l'on a amené dans l'olive d'après la longueur qu'il occupait dans la section de diamètre 0.36 mm. Nous prendrons comme volume typique 0.2 cm^3 . Pour un anneau occupant une longueur $l_m = 1$ cm, cela conduit à $e_{\text{alcal}} \simeq V_{\text{alcal}} / \pi d_i l_m \simeq 0.1$ cm. La résistance thermique associée à la conduction par le métal s'écrit:

$$R_{th}^{(\text{métal})} \simeq \frac{1}{K_{\text{alcal}} e_{\text{alcal}} \pi d_i} l_m \quad (\text{II.6})$$

$$\simeq \frac{l_m^2}{K_{\text{alcal}} V_{\text{alcal}}} \quad (\text{II.7})$$

où K_{alcal} est la conductivité thermique du métal alcalin. Des membres de notre équipe ont mesuré la conductivité thermique d'un "bouchon" de rubidium préparé dans des conditions analogues à celles de la fabrication des anneaux de métal alcalin. Ils ont obtenu:

$$K_{Rb} = 0.08 T \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (\text{II.8})$$

Ce qui est proche de la conductivité de l'argent polycristallin, et de 100 à 1000 fois plus petit que celle du cuivre [Lounasmaa 74]. Cette valeur est dix fois plus petite que celle tirée de [Mac Douglas 56]: $K_{Rb} = 0.6 T \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Cet écart n'est pas très surprenant si l'on considère les variations de la conductivité thermique du cuivre pour divers échantillons de pureté comparable [Lounasmaa 74].

Considérons maintenant la conduction par la paroi en verre de la cellule, dont l'épaisseur typique vaut $e_{\text{verre}} = 0.95 \pm 0.15$ mm. L'épaisseur du verre au niveau de la ligne de contact est mesurée optiquement en focalisant une binoculaire sur les surfaces internes et

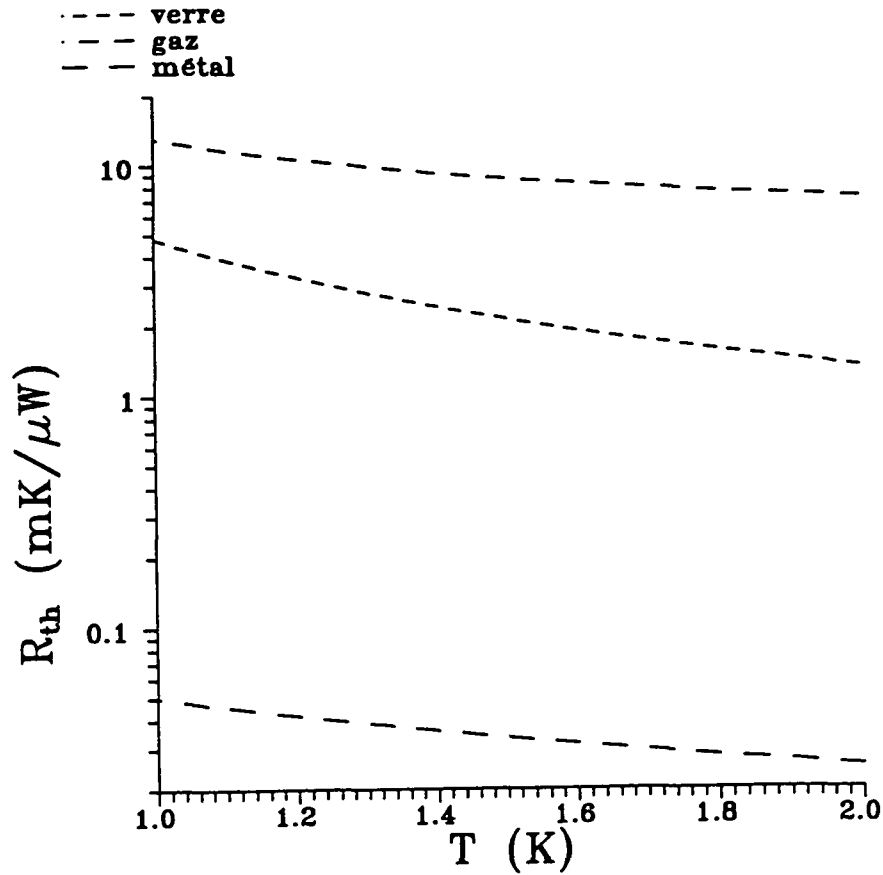


Figure II.9: Contributions à la résistance thermique par unité de longueur d'un tube de pyrex enduit de métal alcalin et rempli de vapeur d'hélium pour 1 cm de ligne de contact (échelle semi-log).

externes du bulbe au niveau de l'anneau. La résistance thermique correspondante est:

$$R_{th}^{(verre)} \simeq \frac{1}{K_{verre}} \frac{l_m}{e_{verre} \pi d_i} \quad (II.9)$$

Un fit linéaire des mesures de conductivité thermique du Pyrex tirées de [Zeller 71] et de [Nacher c.p.] entre 1 et 2 K donne:

$$K_{verre} = (0.322T - 0.161) \cdot 10^{-3} \pm 7\% \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (II.10)$$

Enfin, la conduction thermique par le gaz d'hélium sur la longueur l_m est décrite par la résistance thermique:

$$R_{th}^{(gaz)} \simeq \frac{1}{K_{gaz}} \frac{4l_m}{\pi d_i^2} \quad (II.11)$$

Un fit linéaire des mesures de conductivité thermique K_{gaz} du gaz tirées de [Fokkens 64] entre 1 et 2 K donne:

$$K_{\text{gaz}} = (6T + 26) \cdot 10^{-6} \pm 5\% \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (\text{II.12})$$

Les trois résistances thermiques $R_{th}^{(\text{métal})}$, $R_{th}^{(\text{verre})}$, et $R_{th}^{(\text{gaz})}$ sont en parallèles. La figure II.9 montre que la résistance $R_{th}^{(\text{métal})}$ est nettement plus faible que les autres.

Ainsi, dans une section de tube recouverte d'un métal alcalin non mouillé par l'hélium, c'est le métal alcalin qui transporte la chaleur. On peut noter que la résistance thermique par unité de longueur du tube est de l'ordre du $\mu\text{K}/\mu\text{W}$, c'est à dire très faible. Nous pourrions donc considérer dans la suite l'anneau de métal comme pratiquement isotherme.

c) Résistance thermique associée à une ligne de contact.

Le flux de chaleur doit passer successivement du film d'hélium supérieur au métal alcalin non mouillé, puis du métal au film d'hélium inférieur. Si, au niveau de chacune de ces lignes de contact, le film d'hélium ne recouvre pas le métal, le flux de chaleur doit contourner la ligne de contact, soit via la paroi de verre de la cellule, soit via le gaz d'hélium. Nous allons calculer ici la résistance thermique $R_{th}^{(l.c.)}$ associée à l'une de ces deux lignes de contact. Pour simplifier l'analyse du problème, nous allons remplacer la géométrie cylindrique par une géométrie plane en "déroulant" la paroi de la cellule de périmètre p en un ruban plan de largeur p , coupé en deux par la ligne de contact film-métal L (figure II.10).

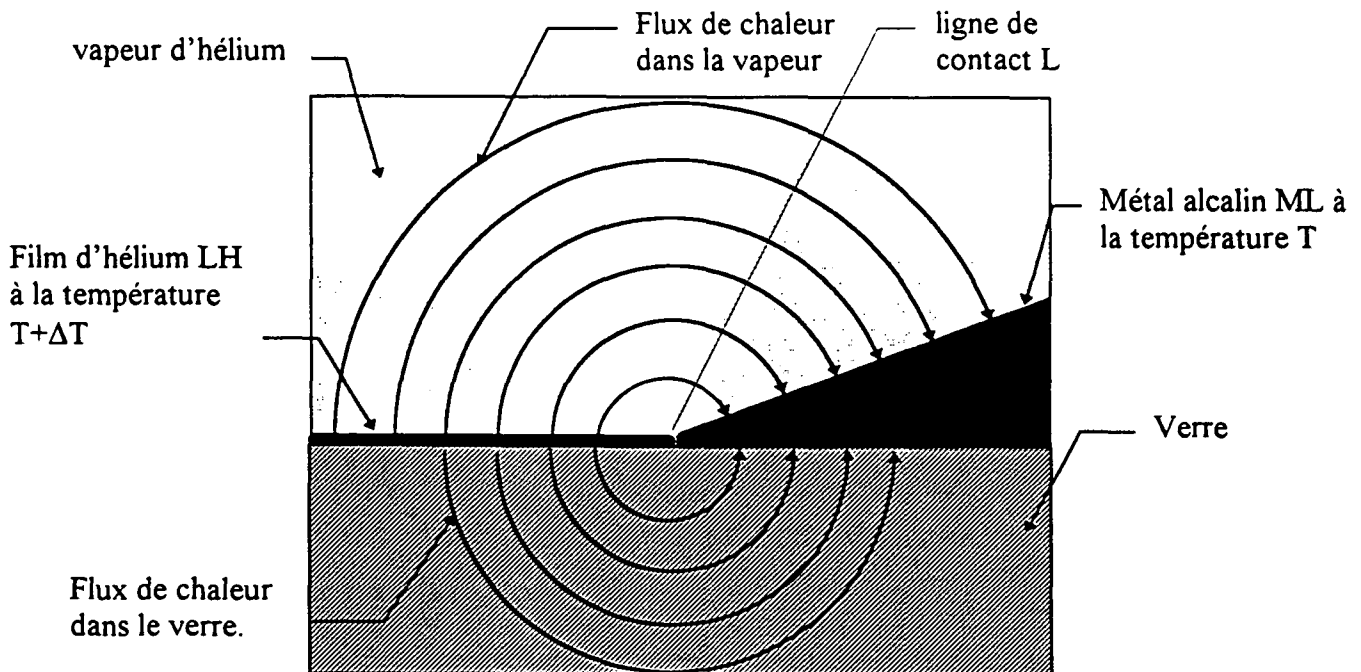


Figure II.10: Conduction thermique au travers de la ligne de contact.

Le substrat de verre d'épaisseur e_{verre} est recouvert de métal ML d'un côté de la ligne L , et d'un film d'Hélium II de l'autre côté de L . Un flux de chaleur $\dot{Q}$ passe du film au métal et crée une différence de température ΔT au voisinage de L . Supposons tout d'abord que le film ne recouvre pas le métal, de telle sorte qu'aucun flux de chaleur ne passe directement du film au métal. Les deux processus de conduction par le verre et par la vapeur s'effectuent en parallèle.

Le film et le métal sont de bien meilleurs conducteurs de la chaleur que le verre et le gaz d'hélium. L'essentiel du gradient thermique s'établira donc dans ces derniers milieux. En conséquence, le métal et le film peuvent être considérés comme des portions de plan ML et LH isothermes, respectivement aux températures T , et $T + \Delta T$. La résolution de l'équation de diffusion de la chaleur avec ces deux conditions aux limites est analogue à celle du potentiel électrostatique d'un condensateur coin dont les armatures seraient ML et LH. Les lignes de flux de chaleur sont portées par des cylindres centrés sur L . Soit $\phi^{(\text{verre})}(r)$ le flux de chaleur à une distance r de L dans le verre. Le long de la ligne de rayon r , la chute de température est de $\pi r \phi^{(\text{verre})}(r) / K_{\text{verre}}$ à l'intérieur du verre. Il faut y ajouter les contributions des résistances de Kapitza aux interfaces verre-hélium et verre-métal [Lounasmaa 74], soit $\phi^{(\text{verre})}(r) (\mathcal{R}_K^{(\text{liq-verre})} + \mathcal{R}_K^{(\text{verre-métal})})$. D'où l'équation

$$\Delta T = \left(\frac{\pi r}{K_{\text{verre}}} + \mathcal{R}_K^{(\text{liq-verre})} + \mathcal{R}_K^{(\text{verre-métal})} \right) \phi^{(\text{verre})}(r) \quad (\text{II.13})$$

En introduisant $e_{\text{min}} = \frac{K_{\text{verre}}}{\pi} (\mathcal{R}_K^{(\text{liq-verre})} + \mathcal{R}_K^{(\text{verre-métal})})$, le flux s'écrit:

$$\phi^{(\text{verre})}(r) = \frac{K_{\text{verre}}}{\pi(r + e_{\text{min}})} \Delta T \quad (\text{II.14})$$

L'intégration de cette équation en r ferait apparaître une divergence logarithmique aux grandes distances. Physiquement, l'épaisseur du verre fournit en fait une coupure à la distance e_{verre} de sorte que la puissance thermique $\dot{Q}_{\text{verre}}$ transportée par le verre s'écrit:

$$\dot{Q}^{(\text{verre})} = p \int_0^{e_{\text{verre}}} \phi^{(\text{verre})}(r) dr \quad (\text{II.15})$$

$$= \frac{p K_{\text{verre}}}{\pi} \ln \left(\frac{e_{\text{verre}} + e_{\text{min}}}{e_{\text{min}}} \right) \Delta T \quad (\text{II.16})$$

Nous verrons que $e_{\text{min}} \ll e_{\text{verre}}$, de sorte que l'argument du logarithme peut s'écrire $e_{\text{verre}}/e_{\text{min}}$.

Dans le gaz, on a de la même façon:

$$\phi^{(\text{gaz})}(r) = \frac{K_{\text{gaz}}}{\pi r} \Delta T \quad (\text{II.17})$$

Dans l'intégration, une coupure à grande distance est donnée par le rayon fini $d_i/2$ du tube. A courte distance, la coupure est donnée par le libre parcours moyen l_{gaz} des atomes du gaz. La puissance transportée par le gaz est alors:

$$\dot{Q}^{(\text{gaz})} = \frac{p K_{\text{gaz}}}{\pi} \ln \left(\frac{d_i}{2l_{\text{gaz}}} \right) \Delta T \quad (\text{II.18})$$

d'où la résistance thermique $R_{th}^{(max)}$ associée à un ligne de contact de longueur p , sans recouvrement film-métal:

$$(R_{th}^{(max)})^{-1} = \frac{\dot{Q}^{(verre)} + \dot{Q}^{(gaz)}}{\Delta T} \quad (\text{II.19})$$

$$= \frac{p}{\pi} \left(K_{gaz} \ln \left(\frac{d_i}{2l_{gaz}} \right) + K_{verre} \ln \left(\frac{e_{verre}}{e_{min}} \right) \right) \quad (\text{II.20})$$

Si l'on suppose que le recouvrement du film sur le métal n'est pas nul, une troisième voie s'ouvre pour le passage de la chaleur, à savoir un transfert direct entre le film et le métal. Si l est la longueur du recouvrement film-métal, la puissance transmise associée à ce processus vaut:

$$\dot{Q}^{(liq-métal)} = pl \left(\mathcal{R}_K^{(liq-métal)} \right)^{-1} \Delta T \quad (\text{II.21})$$

où $\mathcal{R}_K^{(liq-métal)}$ est la résistance de Kapitza entre le film et le substrat alcalin. Cette puissance s'ajoute à $\dot{Q}^{(gaz)}$ et à $\dot{Q}^{(verre)}$, de sorte que la résistance thermique est maintenant:

$$(R_{th}^{(l.c.)})^{-1} = (R_{th}^{(max)})^{-1} + pl \left(\mathcal{R}_K^{(liq-métal)} \right)^{-1} \quad (\text{II.22})$$

$$= (R_{th}^{(max)})^{-1} \left(1 + \frac{l}{l_0} \right) \quad (\text{II.23})$$

$$\text{avec } l_0 = \frac{\mathcal{R}_K^{(liq-métal)}}{p R_{th}^{(max)}} \quad (\text{II.24})$$

d) Résistance thermique totale.

Finalement, la résistance thermique totale que présente l'anneau au flux de chaleur s'écrit, en supposant les deux lignes de contact identiques:

$$R_{th}^{(anneau)} = 2 R_{th}^{(l.c.)} + R_{th}^{(métal)} \quad (\text{II.25})$$

Estimons les grandeurs relatives de ces contributions. Les conductivités thermiques du verre, du gaz et du métal ont été données au paragraphe b). Le libre parcours moyen d'une molécule dans le gaz est [Conte 70]:

$$l_{gaz} = 8.6 \cdot 10^{-3} \frac{\eta}{P_{sat}(T)} \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ cm} \quad (\text{II.26})$$

où η est la viscosité du gaz, P_{sat} la pression de vapeur saturante et M la masse molaire.

Un fit linéaire des données de viscosité de l'hélium gazeux entre 1 et 2 K de [Becker 54] donne:

$$\eta = (1.87T + 1) \pm 5\% \text{ } \mu\text{poise} \quad (\text{II.27})$$

La résistance de Kapitza verre-métal a été supposée négligeable devant celle de l'interface liquide-verre. La résistance de Kapitza liquide-verre a été estimée par référence au quartz à :

$$\mathcal{R}_K^{(liq-verre)} = \frac{10}{T^3} \text{ K} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{W}^{-1} \quad (\text{II.28})$$

Un ordre de grandeur de $\mathcal{R}_K^{(liq-métal)}$ a été mesuré dans l'équipe pour le rubidium. L'ordre de grandeur obtenu est :

$$\mathcal{R}_K^{(liq-rubidium)} \simeq \frac{(3 \pm 1.5)}{T^3} \text{ K} \cdot \text{cm}^2 / \text{W} \quad (\text{II.29})$$

Cette valeur est plus petite d'un facteur trois à dix que celle d'autre métaux, la valeur la plus proche étant celle du plomb ($\mathcal{R}_K^{(liq-plomb)} = 4.9/T^3$ [Wilks 67]).

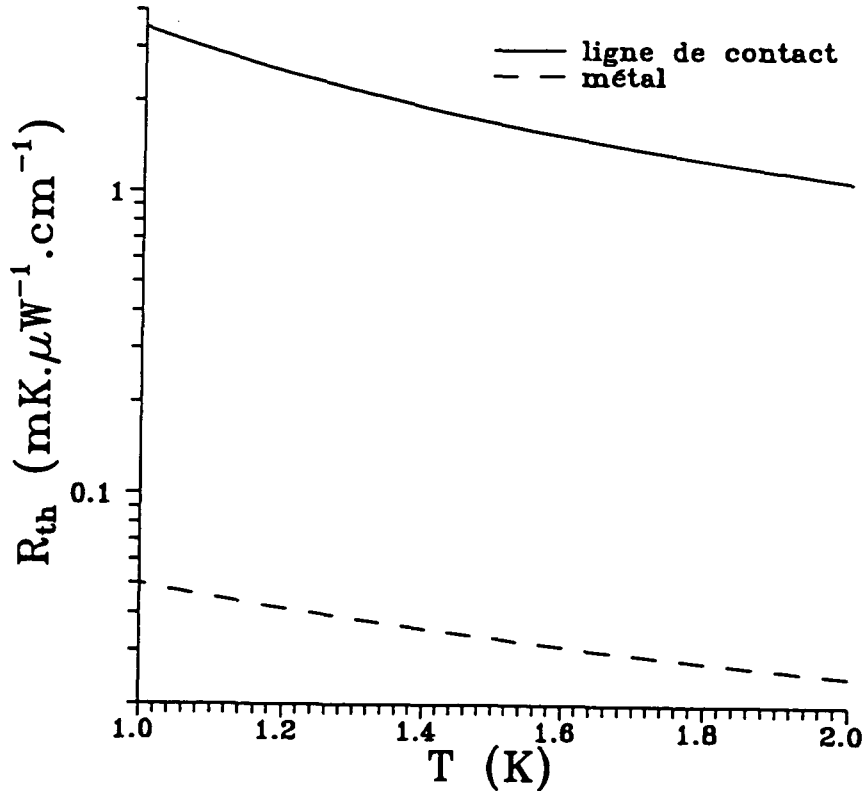


Figure II.11: Contributions à la résistance thermique de la ligne de contact et de l'anneau de métal alcalin.

La figure II.11 donne les valeurs calculées de $2R_{th}^{(max)}$, et de $R_{th}^{(métal)}$ en fonction de la température. On constate que la contribution du métal à la résistance thermique de l'anneau est cent fois plus petite que celle des deux lignes de contacts. La conduction par le métal ne sera donc pas prise en compte dans l'évaluation de la résistance thermique totale de l'anneau.

Les situations où il y a un recouvrement partiel des films d'hélium sur le métal alcalin sont caractérisées par la longueur l_0 dont l'ordre de grandeur calculé est représenté dans la figure II.12. Nous sommes capables de détecter une résistance thermique de l'ordre de 0.05

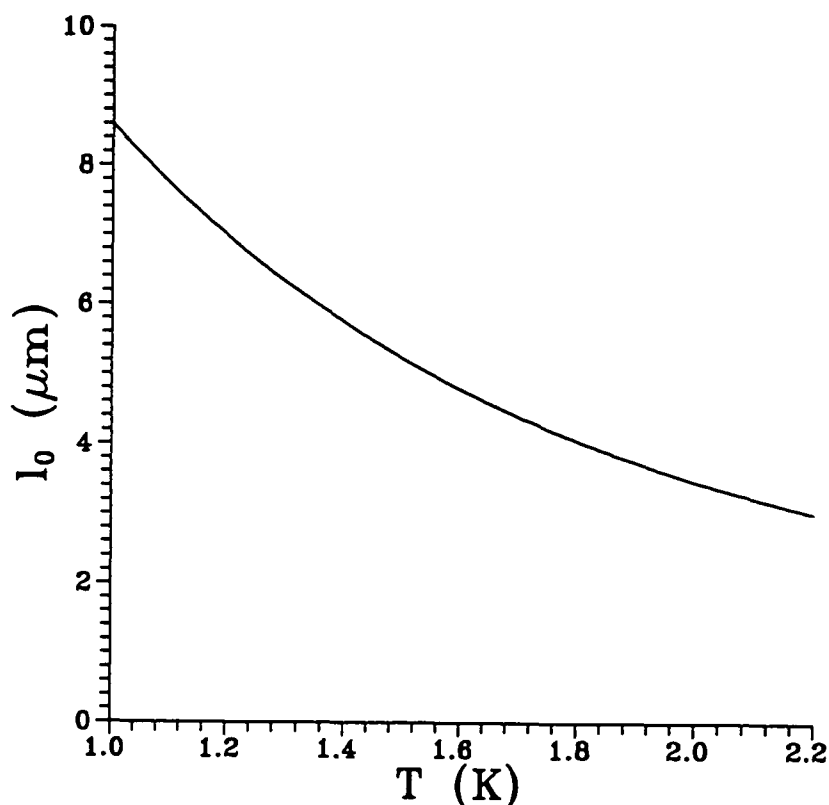


Figure II.12: longueur caractéristique du recouvrement du film d'hélium sur le métal en fonction de la température

$\text{mK} \cdot \mu\text{W}^{-1}$, soit approximativement 1% de $R_{th}^{(max)}$, et de mesurer de grandes résistances thermiques avec une précision de 10%. En termes de recouvrement, cela signifie que nous détectons des films s'étalant de $0.1 l_0$ à $100 l_0$, soit de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ à 1 mm . La manière dont le recouvrement diverge à la transition, ou dont la résistance thermique s'annule peut nous renseigner sur la nature de cette transition sur un substrat réel.

C Mesure des résistances thermiques.

Thermométrie et sensibilité.

1 – Dispositif expérimental.

Afin de déterminer la carte des impédances thermiques le long de la cellule, quatre thermomètres sont placés de part et d'autre de l'anneau et une résistance de chauffage (résistance à couche métallique de $680\ \Omega$ alimentée par un pont diviseur) pouvant délivrer quelques dizaines de microwatts est placée en haut de la cellule. Les deux couples de thermomètres (T_4, T_3) et (T_2, T_1) sur les figures II.1 et II.2 permettent de s'assurer de la présence d'un film superfluide sur le verre, alors que les couples (T_4, T_2) et (T_3, T_1) nous renseignent sur l'état du film sur l'anneau. D'autres thermomètres sont également utilisés pour les cellules à capillaire qui mesurent la différence de température aux bornes de ce dernier. Les températures T_i sont relevées le long d'une cellule à l'aide de résistances Allen-Bradley $100\ \Omega\ R_i$. Ces résistances sont mesurées avec un montage "quatre fils" à l'aide d'un pont AVS46 (RV-ELEKTRONIKKA). Les résistances sont entourées d'un fil de cuivre, et noyées dans une résine (Stycast noir 2850 FT). Le fil de cuivre est alors enroulé autour de la cellule et maintenu en place par du vernis G.E. 7031 (General Electric). La puissance supplémentaire introduite par la mesure des résistances est de l'ordre de 1 nanoWatt, ce qui est négligeable devant la puissance délivrée par les chauffages qui est de l'ordre du microWatt et ne perturbe pas les mesures de T .

Les résistances n'ont pas des caractéristiques identiques. On distingue deux groupes de résistances, paires et impaires, dépendant de leur valeur à l'ambiante. La variation des résistances paires est plus faible que celle des impaires (respectivement $220\ \text{k}\Omega$ ($85\ \text{k}\Omega$) à 1 K, et $9\ \text{k}\Omega$ ($6\ \text{k}\Omega$) à 2 K pour les résistances impaires (paires)). On prend donc soin d'utiliser des résistances de même type lorsque l'on veut mesurer des différences de températures de manière précise.

2 – Etalonnage des thermomètres.

La calibration des thermomètres a été effectuée en mars 94 contre deux thermomètres Allen-Bradley $22\ \Omega$ de référence, eux mêmes calibrés contre les pressions de vapeur d'hélium 4 et 3. L'écart à la calibration précédente (effectuée en février 92) s'étend de 40 mK à 1 K, à -15 mK à 1.8 K et est similaire pour toutes les résistances.

Nous avons utilisé deux types de loi pour décrire la conversion température-résistance.

-Dans la première, les températures sont calculées à partir des résistances par un polynôme de la forme:

$$\text{Log } T_i = \sum_{n=0}^3 a_i^{(n)} (\text{Log } R_i)^n \quad (\text{II.30})$$

où i est le n° de la résistance .

Les différents coefficients $a_i^{(n)}$ s'obtiennent par un ajustement des courbes de calibrations. Ce type de conversion n'est pas très pratique car il n'est pas inversible de manière simple et ne peut pas être extrapolé en dehors de la zone de calibration.

-Le second type de conversion est beaucoup plus pratique. Il a été principalement utilisé pour des températures inférieures à 1 K dans le cas de résistances au carbone ou au germanium. Il traduit le régime balistique de conduction. La relation température-résistance s'écrit [Siqueira 91]:

$$T_i = T_i^0 \left(\log_{10} \left(\frac{R_i}{R_i^0} \right) \right)^{-\alpha_i} \quad (\text{II.31})$$

où T_i^0 , α_i et R_i^0 sont les coefficients à déterminer. Cette relation est inversible, et s'extrapole de manière plus satisfaisante en dehors de la zone de calibration.

3 – Mesure des écarts de température par différence simple.

Les écarts de température ($T_i - T_j$) entre deux résistances R_i et R_j s'obtiennent directement par différence des conversions. Toutefois, les erreurs de calibration et les cyclages en température conduisent en général à des écarts entre les indications de deux thermomètres différents lorsqu'ils sont placés à la même température. Nous appelons ces écarts "écarts de zéro". Pour mesurer une résistance thermique, on mesure donc plutôt la variation de cette différence de température entre $\dot{Q} = 0$ et une ou plusieurs valeurs de puissance de chauffage, ou bien, à $\dot{Q}$ constant, on observe la variation de l'écart de température qui traduit la variation de résistance thermique associée, par exemple, à une transition de mouillage ou de prémouillage. Ce sont ces variations $\Delta T_{ij} = (T_i - T_j)_{(\dot{Q} \neq 0)} - (T_i - T_j)_{(\dot{Q} = 0)}$ qui seront utilisées dans la suite.

La précision du pont de mesure AVS46 est limitée par la digitalisation. Pour une gamme de mesure donnée (par exemple la gamme allant de 2 K Ω à 20 K Ω), l'erreur introduite est de 10^{-3} pour une résistance voisine du bas de la gamme (c'est à dire 2 K Ω), à 10^{-4} pour une résistance voisine du haut de la gamme (c'est à dire 20 K Ω). La figure II.13 représente la précision d'une mesure de différence de température pour des couples de thermomètres de même type. L'erreur de mesure est deux fois plus importante puisqu'il y a deux résistances.

L'erreur sur une mesure de température pouvant atteindre 0.4 mK, on voit que cette méthode de mesure des différences de températures n'est précise que pour des écarts de plusieurs mK, écarts que l'on ne peut obtenir qu'avec un $\dot{Q}$ important, compte tenu de la résistance thermique de l'anneau calculée au paragraphe II.B.2. d). Or, il nous est apparu que les résultats obtenus à forts et à faibles $\dot{Q}$ pouvaient être sensiblement différents (cf chap III). Ceci nous a conduit à travailler avec de petits $\dot{Q}$ au travers de l'anneau. Les

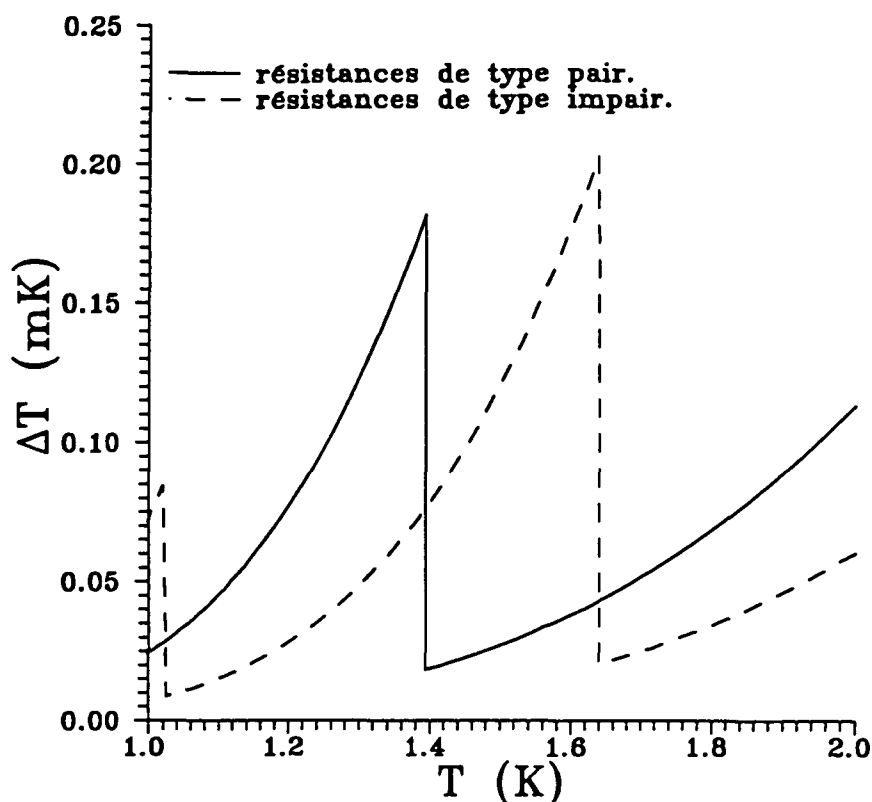


Figure II.13: Précision de la mesure d'une différence de température pour deux couples de thermomètres. Le saut est dû au changement de gamme du pont AVS46.

écarts de température sont alors plus faibles et on souhaite pouvoir mesurer quelques mK avec une résolution meilleure que 10.

4 – Mesure différentielle des écarts de température par pont de résistance.

La nécessité d'une détermination plus sensible des différences de températures nous a conduit à incorporer les résistances des deux thermomètres correspondant dans un pont de Wheatstone alternatif et à mesurer la différence de potentiel à leurs bornes grâce à une détection synchrone EGG 5209 (voir figure II.14). Si l'on prend soin d'utiliser deux résistances de caractéristiques voisines, la variation du signal de la détection synchrone est alors directement reliée à la variation de la différence de température. Le point important est que l'on mesure dans ce cas directement une différence sans avoir à mesurer chacune des résistances avec une grande précision.

Nous avons utilisé deux méthodes pour remonter du signal mesuré par la détection

synchrone à la différence de température. La première consiste à effectuer un développement limité au 2^{ème} ordre de la différence de température et la seconde à utiliser une

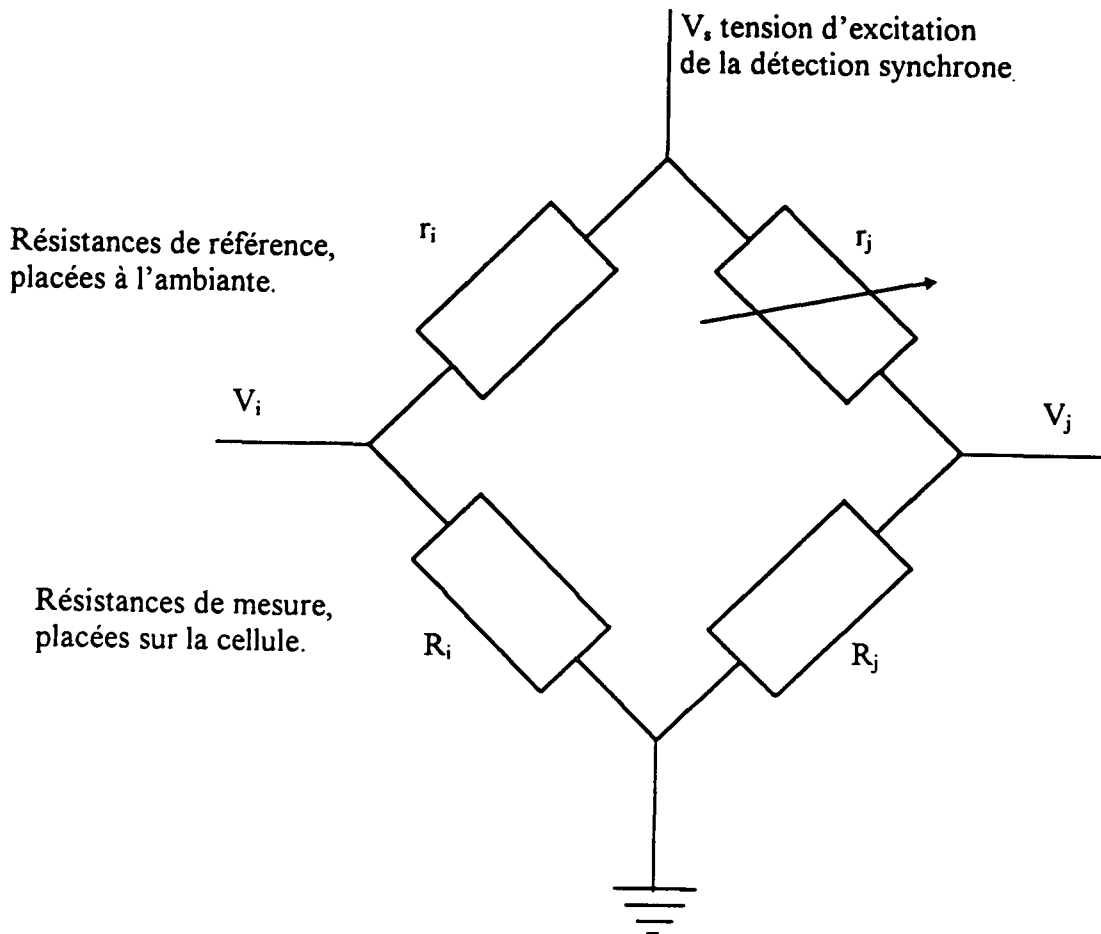


Figure II.14: Schéma du pont de Wheatstone et notations.

De façon quantitative, le potentiel aux bornes d'une résistance R_i du pont est donné par:

$$V_i = \frac{R_i}{R_i + r_i} V_s \quad (\text{II.32})$$

où r_i est la résistance du pont placée à l'ambiante, et V_s l'amplitude de la tension d'excitation de la détection synchrone (les valeurs typiques utilisées sont $V_s = 0.5 \text{ V}$, $r_4 \simeq 1 \text{ M}\Omega$, et $r_3 \simeq 3 \text{ M}\Omega$).

a) Développement limité.

Une variation de température dT_i se traduit par une variation de tension dV_i que l'on peut mettre sous la forme suivante en différentiant les relations (II.30) et (II.32).

$$dT_i = C_{1i} dV_i + C_{2i} (dV_i)^2 + \dots \quad (\text{II.33})$$

$$\text{où } C_{1i} = \left(\frac{T_i}{R_i} \sum_{n=0}^2 (n+1) a_{n+1} (\text{Log } R_i)^n \right) \frac{(R_i + r_i)^2}{V_s r_i} \quad (\text{II.34})$$

$$\text{et } C_{2i} = C_{1i} \frac{R_i + r_i}{V_s r_i} + \frac{1}{2} \frac{d}{dR_i} \left(\frac{T_i}{R_i} \sum_{n=0}^2 (n+1) a_{n+1} (\text{Log } R_i)^n \right) \left(\frac{(R_i + r_i)^2}{V_s r_i} \right)^2 \quad (\text{II.35})$$

La différence de température $d(T_i - T_j)$ s'écrit alors:

$$\begin{aligned} d(T_i - T_j) = & \frac{C_{1i} + C_{1j}}{2} d(V_i - V_j) + \frac{C_{1i} - C_{1j}}{2} d(V_i + V_j) \\ & + \frac{1}{2} (C_{2i} + C_{2j}) (dV_i + dV_j)(dV_i - dV_j) \\ & + \frac{1}{2} (C_{2i} - C_{2j}) ((dV_i)^2 + (dV_j)^2) \end{aligned} \quad (\text{II.36})$$

Le premier terme du membre de droite est le terme principal. Il nous permet de calculer l'écart de température à partir de la différence de potentiel mesurée. La sensibilité décroît en valeur absolue avec la température; pour les résistances paires (resp impaires), elle varie de -0.2 (resp -0.16) V/K à 1 K, à -0.004 (resp -0.003) V/K à 2 K (cf figure II.15).

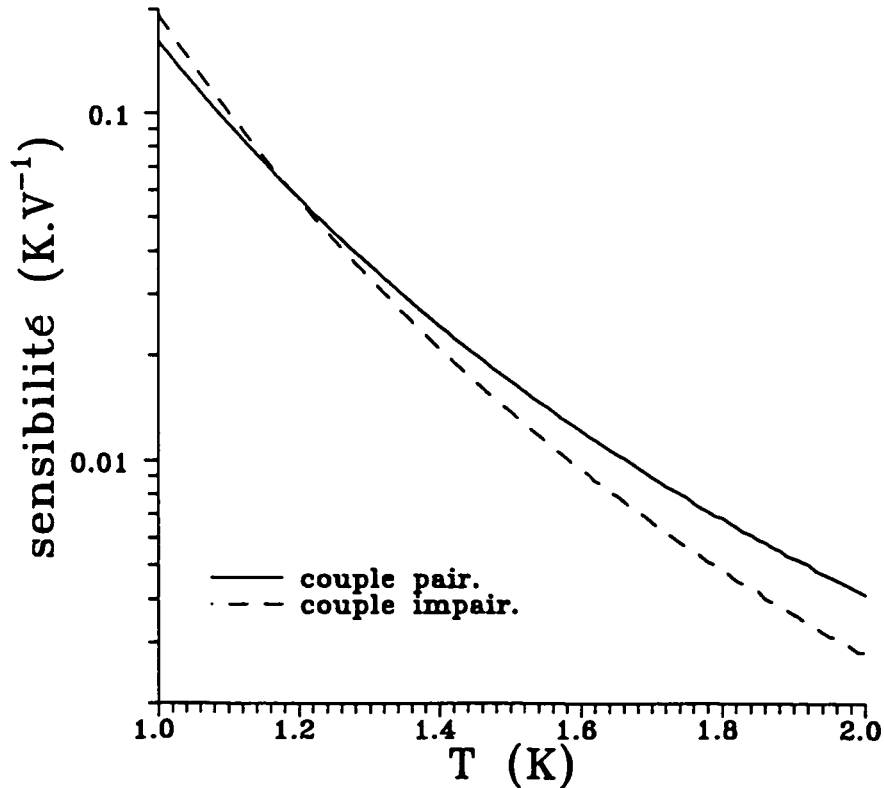


Figure II.15: Sensibilité de la détection par le pont de Wheatstone.

Les corrections sont de deux types:

-Le troisième terme représente la variation du coefficient de proportionnalité entre $d(T_i - T_j)$ et $d(V_i - V_j)$ avec la température moyenne. C'est l'erreur sur une mesure de différence de température. Elle vaut moins de 3% entre 1 et 2 K pour une variation de la température moyenne $d\left(\frac{T_i+T_j}{2}\right)$ de 5 mK.

-Les deuxième et quatrième termes seraient nuls si les deux résistances étaient identiques. Ils traduisent les variations de l'«écart de zéro» avec les variations de la température moyenne. Typiquement, la pente de l'écart de zéro donné par le deuxième terme varie de $6 \cdot 10^{-3} \text{ mK} \cdot \text{mK}^{-1}$ à 1 K, à $10 \cdot 10^{-3} \text{ mK} \cdot \text{mK}^{-1}$ à 2 K. Lorsqu'on travaille autour d'une température donnée et que la température moyenne dérive de façon monotone, un ajustement linéaire en température de l'écart de zéro permet de soustraire cette composante à la mesure.

Dans chaque cas, la résistance variable du pont (r_j par exemple) est calculée en supposant le pont équilibré, condition que nous réalisons avant chaque série de mesures.

Cette méthode de calcul n'est pas très simple et relativement lourde à implémenter dans le tableur effectuant la conversion, ce qui nous a fait préférer la méthode suivante..

b) Calcul exact.

Lorsque l'une des deux températures T_i ou T_j est particulièrement stable, ou bien qu'elle est également mesurée par un autre thermomètre lu directement, il est préférable de prendre cette température comme référence plutôt que $(T_i+T_j)/2$. Supposons par exemple que ce soit la température T_j . On peut alors calculer directement R_i en fonction de R_j et des autres résistances du pont, de la différence de tension $V_i - V_j$ et de la tension d'excitation V_s :

$$R_i = R_j \frac{r_i}{r_j} \frac{1 + \frac{V_i - V_j}{V_s} \frac{R_j + r_j}{R_j}}{1 - \frac{V_i - V_j}{V_s} \frac{R_j + r_j}{r_j}} \quad (\text{II.37})$$

On peut alors calculer la température T_i , et faire la différence avec la température de référence T_j pour obtenir $(T_i - T_j)$. En procédant ainsi, les corrections liées à la dérive de la température moyenne dans (II.36) sont supprimées. Seule subsisterait une correction liée à l'erreur sur la mesure des fluctuations de T_j .

Le calcul d'erreur donne:

$$\frac{\Delta R_i}{R_i} = \frac{\Delta r_i}{r_i} + \left(\frac{1}{\frac{R_j}{R_j + r_j} + \frac{V_i - V_j}{V_s}} + \frac{1}{1 - \frac{R_j}{R_j + r_j} - \frac{V_i - V_j}{V_s}} \right) \left(\frac{R_j}{R_j + r_j} \right)^2 \frac{\Delta r_j}{r_j}$$

$$\begin{aligned}
& + \left(\frac{1}{\frac{R_j}{R_j+r_j} + \frac{V_i-V_j}{V_s}} + \frac{1}{1 - \frac{R_j}{R_j+r_j} - \frac{V_i-V_j}{V_s}} \right) \left(1 + \frac{R_j}{R_j+r_j} \right) \left(\frac{R_j}{R_j+r_j} \right) \frac{\Delta R_j}{R_j} \\
& + \left(\frac{1}{\frac{R_j}{R_j+r_j} + \frac{V_i-V_j}{V_s}} + \frac{1}{1 - \frac{R_j}{R_j+r_j} - \frac{V_i-V_j}{V_s}} \right) \frac{\Delta(V_i - V_j)}{V_s} \quad (II.38)
\end{aligned}$$

Les deux premiers termes de cette équation représentent l'incertitude de mesure due à l'erreur sur les valeurs des résistances r_i, j placées à l'ambiante. Cependant, lors d'une expérience, ces résistances ne sont pas modifiées. Cette erreur est donc une erreur systématique.

Les troisième et quatrième termes représentent l'incertitude due aux mesures de la différence de tension et de la résistance de référence. C'est l'erreur statistique de la mesure.

Ici encore, on s'intéresse à la différence de température $\Delta(T_i - T_k) = (T_i - T_k)(\dot{Q} \neq 0) - (T_i - T_k)(\dot{Q} = 0)$. On s'affranchit donc de l'erreur systématique alors que l'erreur statistique double.

c) Sensibilité.

La sensibilité est déterminée par le bruit sur la mesure de $V_i - V_j$ et de R_j . Le bruit observé pour une température typique de 1.6 K est de $0.1 \mu V$ sur la différence de tension et de 1Ω sur la résistance de référence, soit respectivement 0.7 % et 0.01%. Traduit en température, cela correspond à une sensibilité au centième de mK à 1.6 K.

L'origine de ce bruit est vraisemblablement la fluctuation de tension générée thermiquement dans les résistances placées à l'ambiante. Le théorème de Nyquist s'écrit:

$$\langle dV_i^{(Ny)} \rangle^2 = 4k_b T r_i \Delta \nu \quad (II.39)$$

où $dV_i^{(Ny)}$ est la fluctuation de tension, T la température de la résistance r_i , et $\Delta \nu$ la bande passante. Dans notre cas, la constante de temps de la détection synchrone est fixée à trois secondes, d'où une fluctuation de la tension de l'ordre de $\sqrt{\langle dV_i^{(Ny)} \rangle^2} = 0.1 \mu V$, soit une erreur maximale de l'ordre de 0.01 mK, de l'ordre de grandeur du bruit mesuré.

D Comparaison avec d'autres techniques.

D'autres techniques ont été utilisées pour mettre en évidence le mouillage et le prémouillage de l'hélium sur les alcalins lourds. Les différences concernent principalement le type d'enceinte utilisée (ouverte ou fermée), la préparation du substrat alcalin et la méthode de détection du mouillage.

1 – Revue des autres expériences.

Cinq groupes expérimentaux ont développé des expériences sur le mouillage de substrats alcalins par l'hélium.

-Le groupe de B. Hallock de University of Massachusetts, Amherst, USA, a utilisé tout au début une technique de troisième son sur des substrats de césium évaporés à partir de sources commerciales (SAES getters) [Ketola 92 a,b]. Puis ce groupe est passé à la technique des microbalances à quartz [Ketola 93 a,b].

-P. Taborek et J.E. Rutledge de University of California, Irvine, USA, ont appliqué les premiers une technique de microbalance à quartz pour mesurer la masse du film d'hélium adsorbé sur une surface de césium évaporé [Taborek 92], [Rutledge 92], [Taborek 93].

-M.H.W. Chan et G. Mistura de Pennsylvania State University, USA, ont étendu leur étude par microbalance des films d'hydrogène adsorbés sur les alcalins aux films d'hélium en utilisant les mêmes techniques de préparation du substrat que les groupes précédents. [Mistura 93], [Mistura 94].

-Le groupe de A. Wyatt de University of Exeter, G.B., a mené des expériences à beaucoup plus basse température ($50 \text{ mK} < T < 350 \text{ mK}$) avec des techniques originales. Il mesure le flux d'atomes sur une surface d'alcalins en présence d'un gradient de potentiel chimique [Stefanyi 94], [Wyatt 95]. Par ailleurs, la surface utilisée est celle du métal massif exposé à l'hélium seulement à basse température.

-Enfin, le groupe de P. Leiderer de Universität Konstanz, Allemagne, utilise une technique de microscopie par plasmons de surface pour créer une "image" de la couverture en hélium du métal alcalin évaporé sous vide [Leiderer 92].

2 – Cellule ouverte ou scellée.

Toutes les expériences citées précédemment utilisent des cellules où l'on peut en cours d'expérience introduire ou pomper l'hélium à volonté. Ces cellules "ouvertes" nécessitent des précautions particulières pour la préparation de la surface.

Les surfaces sont préparées une fois l'enceinte à la température de l'hélium. Les impuretés sont alors cryopompées sur la paroi. Pour les expériences utilisant les sources SAES Getters, le métal alcalin est produit par une réaction chimique se produisant lorsque le générateur est chauffé au dessus de 600°C . Si la surface à recouvrir est probablement réchauffée par le rayonnement direct, l'essentiel de l'enceinte reste à basse température, maintenant un cryopompage efficace. De même lors de l'admission du gaz d'hélium, les impuretés sont condensées avant d'atteindre la surface. Toutefois, lors du réchauffement à l'ambiante, la désorption des gaz cryopompés détruit le dépôt de métal alcalin.

Les cellules fermées que nous utilisons ont l'avantage de permettre la conservation des échantillons. Il est possible de répéter des expériences sur un même échantillon à plusieurs mois d'intervalle et après plusieurs cyclages en température. Par ailleurs, les cellules étant en verre, elles permettent un examen au moins visuel de la surface de l'alcalin. Ceci est également possible dans un cryostat optique (P. Leiderer et coll. et les expériences projetées par E. Rolley à l'E.N.S.).

L'avantage des cellules ouvertes est clairement de permettre la désaturation du film de manière simple à toutes les températures. Il suffit d'ajuster la pression d'hélium en dessous de la pression de saturation et de la mesurer en tête de la ligne de remplissage (son diamètre doit être suffisant pour ne pas fausser les mesures) ou à basses température. Au contraire, une cellule fermée a un contenu en hélium fixé, qui ne se trouve à saturation qu'en dessous de la température du point de rosée de la cellule. Nous avons dû mettre au point une technique permettant de désaturer un film dans une cellule fermée pour toute température inférieure à la température de rosée.

3 – Couche mince ou surface de métal massif.

Avec le groupe de A. Wyatt, nous sommes les seuls à utiliser du métal massif comme substrat. Comme nous l'avons souligné au paragraphe II.A.3. sa structure est très certainement polycristalline puisque nous l'obtenons par refroidissement du métal fondu. La seule indication de l'état de surface est donnée par une inspection visuelle. Le métal est relativement lisse et très brillant.

Tous les autres groupes utilisent des films déposés sous vide à partir de sources de SAES Getters, en général sur une sous-couche d'or. Cette dernière assure une bonne planéité et un bon accrochage du césium. Les expériences de Taborek et Rutledge ont montré que son épaisseur peut être assez uniforme pour être contrôlée à quelques couches près entre deux et trente couches [Taborek 93]. Toutefois, l'uniformité microscopique de la surface elle-même reste pour l'instant complètement inconnue. Si l'on jugeait la qualité du substrat par rapport à ses propriétés de mouillage, les "meilleurs" films de césium devraient conduire à un "vrai" saut de la couverture à la transition de prémouillage, ce qui n'a jamais été observé pour le césium. De plus, les premières expériences [Ketola 92], [Taborek 92] conclurent au mouillage à saturation du césium à des températures où ultérieurement de meilleurs substrats se sont révélés secs. Ceci a été attribué à la rugosité du substrat obtenu [Rutledge 93]. On peut aussi noter que Monin constate que les propriétés optiques des films de métaux alcalins déposés à basse température évoluent de manière irréversible la première fois qu'ils sont réchauffés au dessus de 200 K [Monin 73]. Ceci semble indiquer un état métastable initial des films déposés à basse température, peut-être un certain caractère amorphe. En tout cas, la taille des inhomogénéités des films alcalins préparés de cette manière est vraisemblablement plus petite que celle du métal massif.

4 – Détection du mouillage.

Plusieurs méthodes différentes ont été mises en œuvre pour détecter les propriétés de mouillage des métaux alcalins par l'hélium.

- La variation des propriétés du plasmon de surface du film de métal lorsqu'il est recouvert par un diélectrique (Leiderer et coll.).

- La mesure de la masse de la partie normale du film adsorbé (Taborek et Rutledge, Chan et Mistura, Hallock et Ketola).

- Les propriétés de transport superfluide du film d'hélium (Hallock et coll., Wyatt et coll. et notre groupe).

Le groupe de P. Leiderer à Constance, Allemagne, utilise une méthode de plasmons de surface excités optiquement sur le substrat alcalin. La présence d'un film d'hélium dans l'onde évanescente à la surface du métal modifie son vecteur d'onde. Ceci permet soit de mesurer le taux de couverture moyenné sur une petite surface en étudiant la résonance en fonction de l'angle d'incidence, soit de faire pour un angle donné une image de la surface dans laquelle les zones à forte ou à faible couverture se manifestent par des réflectivités différentes (des images furent présentées à Constance en 1994 lors du "Second Workshop of the E.S.F. Network on Quantum Fluids and Solids"). Du fait de sa sensibilité, cette méthode semble très prometteuse.

La microbalance à quartz est l'outil privilégié des études de croissance de couches minces car elle donne directement la masse adsorbée. La majorité des études de mouillage utilise maintenant cette technique. Par rapport aux études standard de couches solides, les films d'hélium introduisent plusieurs difficultés. Tout d'abord, l'hélium est léger et nécessite des quartz sensibles, excités en général dans des harmoniques élevés. Ensuite, la pression de vapeur n'est pas négligeable et ses variations sont à prendre en compte pour interpréter les changements de fréquence du quartz. De même, la masse adsorbée doit être corrigée de l'entraînement de la vapeur au dessus du liquide par le mouvement d'oscillation. La complication principale provient du fait que la fraction superfluide n'est pas couplée à la balance. La balance ne "pèse" que la fraction normale. Comme nous l'avons souligné au paragraphe II.B., il n'existe pas pour les films de formule donnant quantitativement le rapport fraction superfluide/fraction normale. L'ensemble de ces raisons font que les microbalances ont été essentiellement utilisées pour suivre la croissance et repérer les accidents qualitatifs. Jusqu'à maintenant, aucune interprétation quantitative des variations de couverture au-dessus et au-dessous de transitions de mouillage n'a été publiée, malgré l'intérêt que ces données présentent. Ainsi les microbalances, malgré leur potentialité, n'ont pas donné beaucoup plus que la position des transitions de mouillage, ce que l'on peut également repérer avec notre technique. Elles présentent néanmoins l'avantage essentiel de pouvoir être aussi utilisées en dehors du domaine de superfluidité. Notons également qu'elles sont sensibles à la couverture moyenne sur l'ensemble de la région de détection. Au contraire, nous avons montré au paragraphe II.B.2.d). que notre méthode

est surtout sensible à une région restreinte au bord de l'anneau.

Notre méthode utilise les propriétés de transport du film sur le métal alcalin pour tester si le film est épais ou mince. A plus basse température, dans un domaine où l'absence de vapeur interdit l'utilisation du mécanisme de convection film-vapeur, le groupe de A. Wyatt utilise une autre méthode pour mesurer le flux d'atomes traversant une surface alcaline. Un bolomètre mesure directement le flux d'atomes que l'on peut évaporer d'une région isolée par un anneau de métal alcalin du reste de l'enceinte. En régime permanent, ce flux est égal à celui qui traverse la surface de l'anneau. Deux régimes de transport dépendant de la température et de la désaturation sont observés, que les auteurs attribuent à deux épaisseurs de film différentes sur le substrat.

Enfin, la méthode de troisième son utilisée par K.S. Ketola et R.B. Hallock dans leur première expérience nécessite également la présence de superfluide pour propager cette onde de surface. Si elle a l'avantage de donner accès à l'épaisseur via la vitesse des ondes mesurées, cette technique a le double inconvénient de fonctionner correctement dans une gamme limitée d'épaisseur et de nécessiter un équipement de la zone étudiée en générateur et en détecteur de troisième son.

En conclusion, dans le domaine où le film épais est superfluide, notre méthode de détection reste compétitive avec d'autres méthodes du fait de la simplicité de sa mise en œuvre et de sa très grande sensibilité aux très faibles recouvrements.

Chapitre III

Transition de mouillage sur le césium.

Introduction.

La première mise en évidence du non-mouillage du césium à saturation a été faite au laboratoire par Nacher *et al.* [Nacher 91]. La technique utilisée est la technique de mesure de conductivité thermique qui est décrite dans cette thèse. Nacher *et al.* ont observé un substrat de césium non mouillé pour des températures comprises entre 1.3 et 1.65 K, mais n'ont pas pu mettre en évidence de température de mouillage, les cellules utilisées ne permettant pas d'obtenir des conditions saturantes au dessus de 1.7 K.

L'utilisation du troisième son était suggérée par Cheng *et al.* dans leur article [Cheng 91] comme une technique très appropriée puisque sensible à l'épaisseur du film. Ketola *et al.* [Ketola 92] ont mené cette étude. Ils ont observé un substrat de césium mouillé à saturation pour une température de 1.38 K, mais présentant un saut de prémouillage pour une faible désaturation. Ce résultat, qui est en contradiction avec l'ensemble des autres observations sur le césium, s'explique sans doute par un substrat trop rugueux qui favorise le mouillage. Cette expérience est néanmoins la première observation d'une transition de prémouillage sur le césium.

La mesure d'isothermes d'adsorption grâce à des microbalances à quartz a permis d'observer pour la première fois la température de mouillage et la ligne de prémouillage de l'hélium sur le Césium. Taborek et Rutledge [Taborek 92] ont tout d'abord observé un césium mouillé à saturation pour les deux températures étudiées, 1.75 et 2.7 K. L'isotherme d'adsorption à 2.7 K présente une marche arrondie, qui est interprétée comme une transition de prémouillage. L'amélioration de la préparation de leur substrat leur a permis l'observation d'une transition de mouillage à $T_w=1.95$ K, ainsi que d'une ligne de prémouillage associée [Rutledge 92].

Comme nous l'avons mentionné au chapitre précédent (paragraphe II.D.3.), les techniques de préparation des surfaces de Rutledge et Taborek sont différentes de celles que nous utilisons. Il était donc intéressant de chercher à comparer les températures de mouillage de ces deux types de surfaces de césium. On pouvait tester de cette façon la reproductibilité des propriétés des surfaces préparées et étudiées par des techniques différentes. Pour cela, nous avons étendu la technique de remplissage des cellules utilisée par Nacher *et al.* de manière à obtenir des conditions saturantes dans une cellule fermée jusqu'à 2.2 K. Cette technique sera décrite dans une première partie. Nous exposerons ensuite les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur la variation de la résistance thermique avec la température entre 1 K et 2.2 K. Nous comparerons ces résultats avec le modèle de résistance thermique exposé au paragraphe II.B.2 Ils font apparaître clairement une transition de mouillage dont nous analyserons les caractéristiques. Nous discuterons brièvement l'effet du flux de chaleur et de la gravité sur cette transition. Finalement, nous comparerons nos résultats avec ceux de Rutledge et Taborek.

A Procédures expérimentales.

1 – Cellule spéciale haute pression.

a) Obtenir la saturation jusqu'à T_λ .

La méthode de remplissage des cellules indiquée au paragraphe II.A.2. (scellement alors que la cellule est à la température de l'azote liquide et que la pression d'hélium est de l'ordre de 600 torrs) ne permet pas d'obtenir un film saturé au dessus de 1.8 K. Au delà de cette température, la pression du gaz est inférieure à la pression de vapeur saturante et il n'y a pas condensation de liquide. Pour obtenir l'équilibre liquide-vapeur jusqu'à une température de l'ordre de 2.2 K, il faut que la pression à cette température soit supérieure à la pression de vapeur saturante (soit 38 torrs). Ceci implique à température ambiante une pression supérieure à 6.5 bars et supérieure à 1.6 bar à 77 K! Or il est impératif que la pression en hélium soit inférieure à la pression atmosphérique lors du scellement sous peine de voir le verre gonfler plutôt que se souder. Il faut donc diminuer la température de la cellule au moment du scellement de manière à abaisser la pression de remplissage jusqu'à une pression inférieure à 1 bar. Cette condition est réalisée si on effectue le scellement pour une température de la cellule l'ordre de 10 K et conduit à une pression finale voisine de 6.7 bars à température ambiante.

b) Dispositif de remplissage.

Il n'est pas très aisé de refroidir la cellule en dessous de la température de l'azote liquide alors qu'elle est encore solidaire du bâti de remplissage. Nous avons préféré procéder en deux étapes en ajoutant un volume de réserve à la cellule proprement dit. La cellule et sa réserve sont schématisées sur la figure III.1. On remplit tout d'abord la cellule et sa réserve

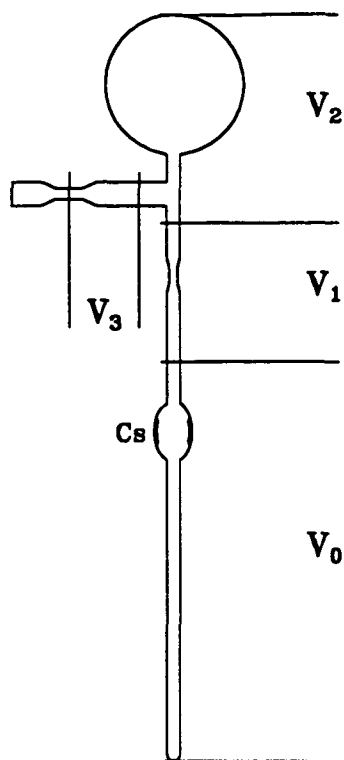


Figure III.1: Schéma de la cellule césium haute-pression munie de sa réserve.

suivant la procédure décrite au paragraphe II.A.2. Dans l'ensemble cellule+réserve scellé, la pression à température ambiante est alors de 2 à 3 bar. On transfère ensuite l'essentiel du contenu en hélium dans la partie cellule en refroidissant celle-ci à basse température, tout en conservant la réserve à température ambiante. Ceci est réalisé en thermalisant la partie cellule par une pince tubulaire en cuivre liée à un système de réfrigération par circulation d'hélium liquide (voir figure III.2). L'isolement thermique nécessaire pour obtenir une température de l'ordre de 10 K est réalisé en faisant le vide dans l'enceinte, en interposant une garde d'azote liquide et plusieurs écrans de mylar aluminisé entre la paroi chaude et la cellule. L'étanchéité au niveau de la traversée du tube de jonction entre la cellule et sa réserve est réalisé par un joint torique fendu serré par deux demi-bagues.

Les volumes relatifs de la cellule et de la réserve sont calculés de sorte que, lorsque la cellule est à une température de l'ordre de 10 K, la pression interne est inférieure à 1 bar. On peut alors sceller et séparer la réserve de la cellule. Le calcul de la pression finale en fonction de la pression initiale de remplissage et des différentes températures de scellement est donné dans l'annexe A. La géométrie de notre cellule nous permet en principe, avec une pression initiale de remplissage de 800 mbar, d'obtenir une pression finale de 6.7 bar à l'ambiante pour une température de la cellule au moment du scellement de l'ordre de 10 K. Remarquons que compte tenu du fort gradient thermique sur la cellule au moment du scellement, les températures réelles sont assez incertaines. Néanmoins, nous avons pu obtenir grâce à cette technique de remplissage du liquide superfluide jusqu'au voisinage

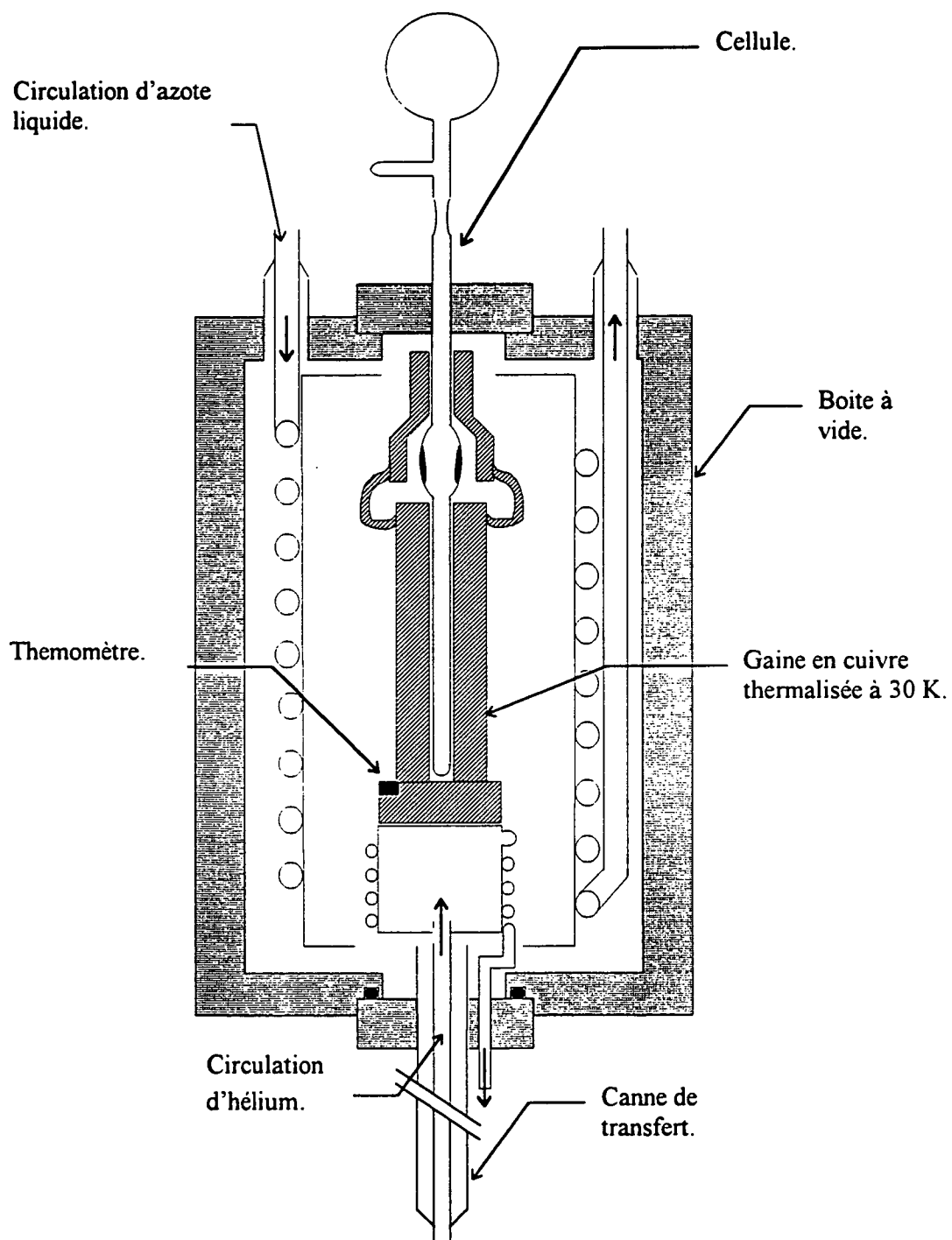


Figure III.2: Dispositif permettant de refroidir la cellule à basse température tout en permettant son scellement.

de T_λ .

2 – Caractéristiques des mesures.

a) Anneaux de césium.

Deux anneaux ont été préparés successivement dans le bulbe aménagé à cet effet. Le premier (anneau n°1) a été simplement formé “à la main” en chauffant et refroidissant le verre localement. En effet, c’était la première fois que nous manipulions une cellule “haute” pression et nous ne voulions pas courir le risque qu’elle explose au cours de la centrifugation avant d’avoir été essayée à basse température. Cet anneau a malheureusement fondu avant que nous ne puissions en étudier toutes les caractéristiques. En particulier, les diamètres des lignes de contacts ont été déduites des traces laissées par le césium sur la verre après sa fusion, ce qui augmente l’incertitude. Le second anneau (anneau n°2) a été obtenu par centrifugation et nous avons pu le mesurer précisément.

Les caractéristiques de ces deux anneaux sont données dans le tableau ci-dessous:

Table III.1: Caractéristiques des anneaux

Périmètre de la ligne de contact	supérieure p_{sup}	inférieure p_{inf}
anneau n°1	31 ± 3 mm	15.7 ± 1.6 mm
anneau n°2	27 ± 1.9 mm	27.3 ± 1.9 mm

b) Séries de mesures.

Trois séries de mesures de résistances thermiques en fonction de la température dans la gamme 1 K-2.1 K ont été effectuées sur cette cellule à plusieurs mois d’intervalle.

La première série de résultats a été obtenue en Janvier 1993 sur l’anneau n°1. Les écarts de température ont été mesurés par la méthode de différence simple (cf paragraphe II.C.3.). L’anneau était situé à une hauteur $h=12.5$ cm au dessus du liquide massif. Ceci correspond à un écart à la saturation dû à l’énergie gravitationnelle:

$$\Delta\mu = -\frac{m_4 g h}{k_b} \quad (\text{III.1})$$

$$\simeq -0.6 \text{ mK} \quad (\text{III.2})$$

L’épaisseur du film sur le verre est alors de l’ordre de 130 Å à cette hauteur ($e = ((C_{\text{verre}} - C_{\text{helium}})/(-\Delta\mu))^{1/3}$).

La seconde série de mesure a été effectuée en Mars 1994 sur l'anneau n°2. Les écarts de température ont été mesurés avec une meilleure sensibilité en utilisant la méthode différentielle (cf paragraphe II.C.4.). La position de l'anneau était identique à la précédente.

La troisième série de mesure effectuée en Novembre-Décembre 1994 avait pour but de vérifier si le faible écart à la saturation (formule (III.2)) avait une influence sur la transition de mouillage observée. Pour cela, la cellule a été retournée tête en bas et un bouchon de césium a été placé à 1.3 cm au dessous de l'anneau (voir figure III.3). Le

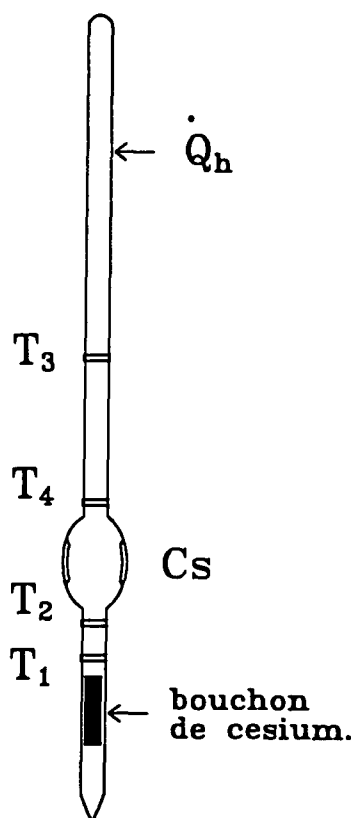


Figure III.3: Schéma de la cellule césium haute-pression tête en bas.

liquide massif se trouve ainsi sur ce bouchon de césium et l'écart à la saturation pour $h = 1.3$ cm n'est plus que de $\Delta\mu \simeq -0.06$ mK. L'épaisseur du film sur le verre est alors de l'ordre de $270 \text{ \AA}$.

B Observation de la transition de mouillage.

La forme générale de la variation de la résistance thermique de la cellule avec la température est similaire pour les trois séries de mesures.

1 – Variation de résistance thermique avec la température.

La figure III.4 représente les résultats de la série de mesure n°1. Les mesures de résistance thermique sont effectuées, soit en augmentant la température de 1 K à 2.1 K, soit en la diminuant. A basse température, la résistance thermique est finie, indiquant un anneau de césium non mouillé. Nous comparerons au paragraphe suivant les valeurs mesurées des résistances thermiques aux valeurs attendues d'après le modèle du paragraphe II.B .2. Lorsque l'on augmente la température, la résistance thermique diminue lentement jusqu'à 1.7 K. Entre 1.7 et 1.8 K, la résistance chute brusquement puis décroît plus lentement pour s'annuler vers 1.95 K. Lorsque la température décroît à partir de 2 K ou plus, la résistance thermique reste nulle jusqu'à vers 1.7 K, puis passe en général rapidement à une valeur finie pour une température comprise entre 1.5 et 1.7 K. En dessous de 1.4 K, la résistance rejoint la valeur qu'elle avait lors du début de la montée en température

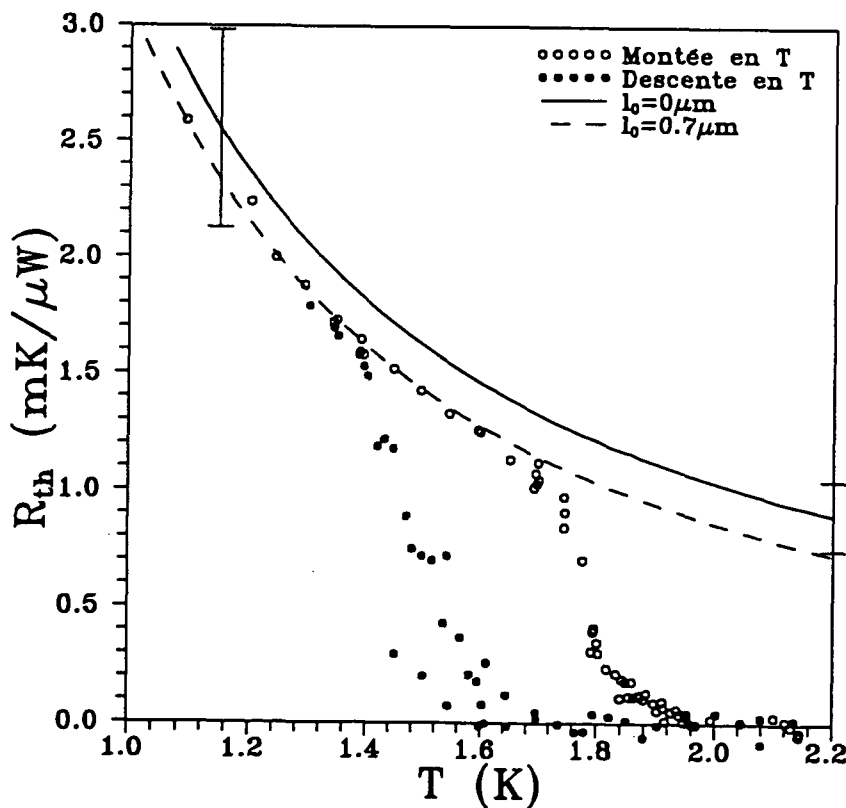


Figure III.4: Variation de la résistance thermique en fonction de la température pour la série n°1.

Remarquons que les deux variations brusques sont dans le sens opposé de ce que l'on attendrait pour une transition superfluide dans un film d'épaisseur constante. La résistance thermique tombe à zéro en *augmentant* la température, et redevient finie lorsqu'on redescend à basse température. On est donc contraint d'associer ces variations de résistances thermiques à des changements dans l'épaisseur du film sur le césium, et donc à

une transition de mouillage. Une caractéristique évidente de la transition observée est une hystérésis marquée. On convient, au moins provisoirement, d'appeler "température de mouillage T_w " la température où la résistance thermique s'annule lorsque T croît.

$$T_w \simeq 1.9 \text{ K} \quad (\text{III.3})$$

et "température de démouillage T_{dw} " celle où elle devient nulle lorsque T décroît.

$$T_{dw} \simeq 1.6 \text{ K} \quad (\text{III.4})$$

Il est intéressant de comparer ces températures pour deux séries de mesures effectuées sur des anneaux différents. La figure III.5 montre les résultats de la série de mesure n°2. L'anneau est différent, conduisant à des valeurs différentes des résistances thermiques, mais l'allure des courbes est la même. En particulier, les températures T_w et T_{dw} sont très voisines de celle de la série n°1 à 0.1 K près.

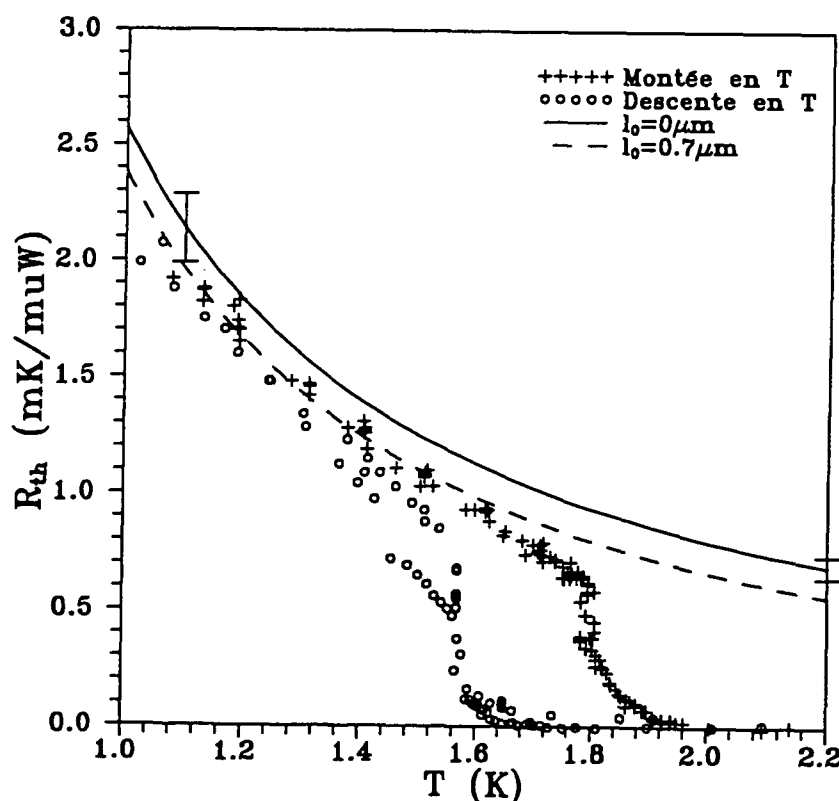


Figure III.5: Variation de la résistance thermique en fonction de la température pour la série n°2.

Pour mieux comprendre la forme de ces courbes, nous allons les comparer au modèle élaboré au paragraphe II.B.2. pour la résistance thermique associée à un anneau non mouillé.

2 – Comparaison avec le modèle de résistance thermique. Normalisation des courbes.

La résistance thermique mesurée entre les deux côtés de l'anneau s'exprime simplement en fonction de la résistance thermique d'une ligne de contact de 1 centimètre calculée au paragraphe II.B.2., et des périmètres p_{sup} et p_{inf} des bords de l'anneau donnés dans le tableau III.1 .

$$R_{th} = \left(\frac{1 \text{ cm}}{p_{sup}} + \frac{1 \text{ cm}}{p_{inf}} \right) R_{th}(p = 1 \text{ cm}) \quad (\text{III.5})$$

Les paramètres physiques du modèle (épaisseur du verre, conductivité thermique du verre et du métal, résistances de Kapitza,...) sont connus au moins approximativement. Le seul paramètre inconnu est la longueur de recouvrement l entre le film d'hélium et le métal. Cette longueur l est la quantité physique qui décrit le phénomène de mouillage, l divergeant à la transition.

Commençons par supposer ce recouvrement strictement nul: $l=0$. On obtient alors pour la résistance thermique théorique les courbes en trait plein des figures III.4 et III.5 pour les anneaux n°1 et n°2. La barre d'erreur indiquée représente l'incertitude provenant des caractéristiques géométriques des anneaux. La comparaison avec les mesures expérimentales en dessous de 1.7 K est assez satisfaisante. On peut toutefois noter que les valeurs théoriques sont environ 15% trop élevées et que l'écart s'accroît entre 1 et 1.7 K. Si dans toute cette gamme de température il existe un faible recouvrement l_0 entre le film et le métal, dû par exemple à un effet capillaire, la résistance thermique doit être inférieure à la valeur maximum obtenue sans recouvrement. On peut obtenir un bon ajustement entre les courbes théoriques et expérimentales en supposant que ce recouvrement vaut $l_0 = 0.7 \text{ } \mu\text{m}$ (courbes tiretées des figures III.4 et III.5). L'écart entre les points expérimentaux et ces courbes au dessus de 1.7 K pour les températures croissantes (1.4 K pour les températures décroissantes) montre clairement les phénomènes de mouillage et de dé mouillage.

Pour présenter ces résultats, il est intéressant de normaliser la résistance thermique mesurée par le modèle ajusté sur la partie basse température des courbes. De plus, plutôt que la température, on porte en abscisse la variation de la tension de surface liquide-vapeur de l'hélium 4, $\Delta\sigma = \sigma_{lv}(T = 0) - \sigma_{lv}(T)$, qui est approximativement la variation du pouvoir mouillant de la surface avec la température. On obtient ainsi les courbes des figures III.6 et III.7, qui montrent clairement l'hystérésis de la transition de mouillage observée. En particulier, l'utilisation de l'échelle $\Delta\sigma$ au lieu de T , en "comprimant" les basses températures, fait apparaître la transition de dé mouillage comme beaucoup plus semblable à la transition de mouillage. Avant de discuter ces résultats et de les comparer à ceux obtenus par Taborek et Rutledge, mentionnons les observations faites concernant l'influence de deux paramètres expérimentaux sur les transitions observées.

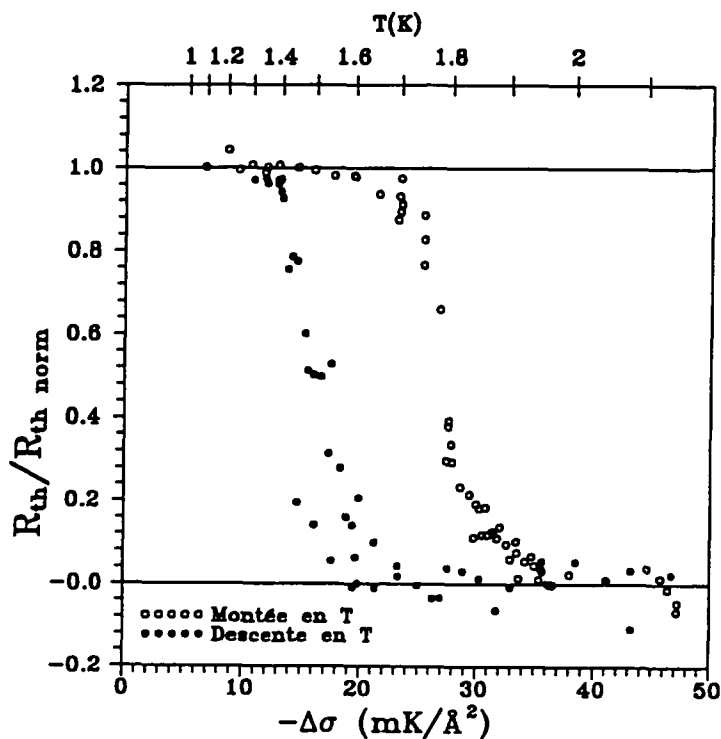


Figure III.6: Résistance thermique normalisée (série n°1)

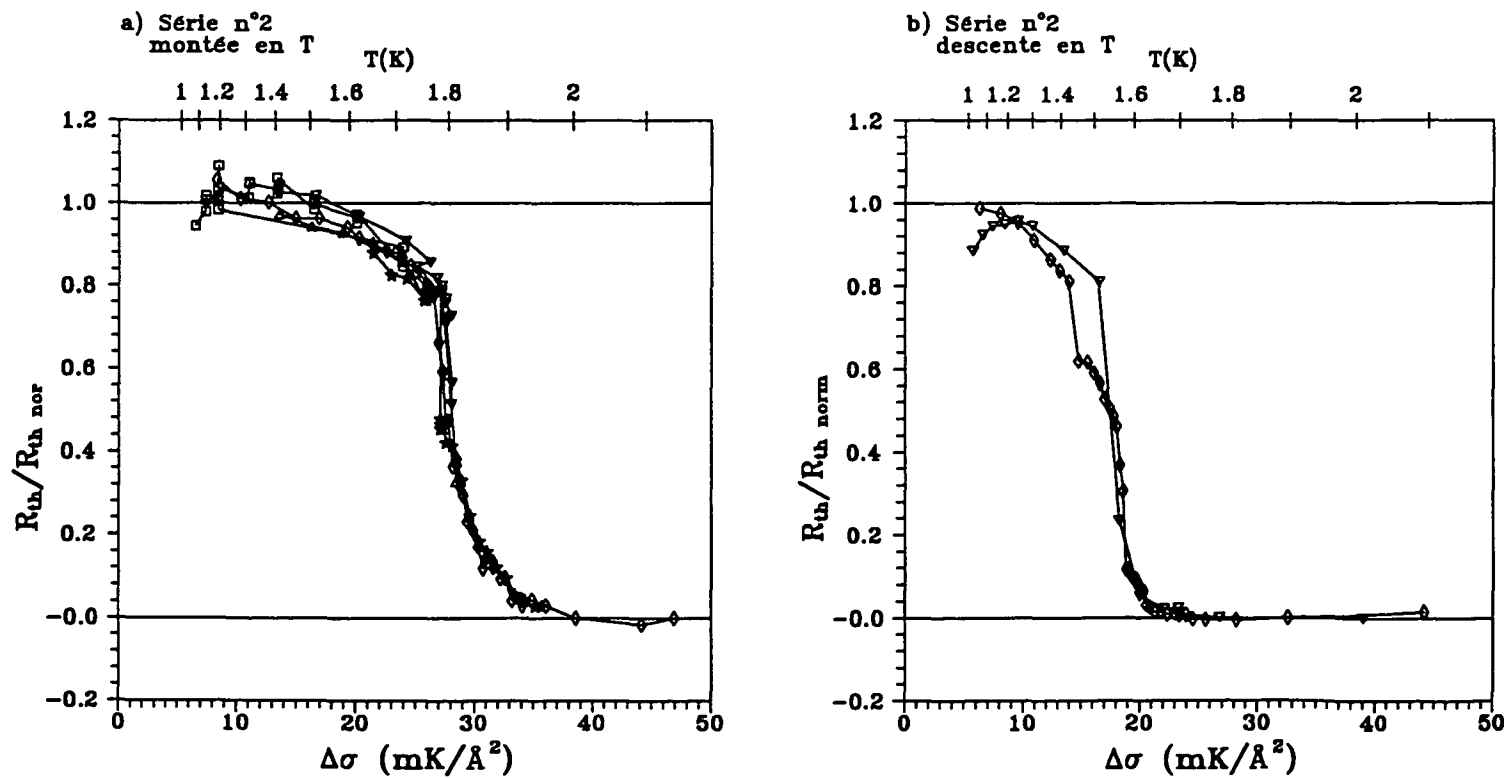


Figure III.7: Résistance thermique normalisée (série n°2)

a) Montées en température.

b) Descentes en température.

3 – Effet du flux de chaleur $\dot{Q}_h$ sur les résistances thermiques mesurées.

Pour mesurer précisément les résistances thermiques, on relève la différence de température entre les deux côtés de l'anneau pour plusieurs valeurs de $\dot{Q}_h$. La courbe ainsi obtenue doit être une droite dont la pente est la résistance thermique. Or cette courbe s'est avérée être non-linéaire pour une gamme de température comprise entre 1.7 et 1.95 K.

La figure (III.8) représente deux courbes de résistance thermique obtenues à 1.7 K et à 1.8 K pour la série n°1. La première est linéaire jusqu'à $10 \mu\text{W}$. La seconde présente deux pentes: une pente faible ou forte selon que le flux de chaleur est au dessous ou au dessus d'un flux de chaleur seuil $\dot{Q}_{h \text{ seuil}} = 6 \mu\text{W}$. Lorsqu'on diminue $\dot{Q}_h$, on retrouve la pente faible, en général pour une valeur de $\dot{Q}_h$ inférieure à $\dot{Q}_{\text{seuil}}$.

Nous avons dépouillé les courbes avec ces deux pentes lorsqu'elles existaient et les variations des résistances thermiques correspondantes sont présentées sur la figure (III.9). A "forts" $\dot{Q}_h$, la résistance thermique conserve le comportement de l'anneau sec pour des températures plus élevées (jusqu'à 1.8 K), mais s'annule à la même température que pour les $\dot{Q}_h$ "faibles". Il apparaît ainsi que, dans la largeur du cycle d'hystérésis, de forts flux de chaleur à travers les lignes de contact film-métal (de l'ordre de quelques $\mu\text{W}/\text{cm}$) sont capables de diminuer la longueur de recouvrement du film sur le métal, de façon partiellement réversible. Cet effet n'ayant pas été observé en dehors du cycle d'hystérésis, la localisation des deux bords de cycles n'en est pas affectée. Néanmoins, nous en avons tiré une limite empirique sur les flux thermiques à ne pas dépasser pour mesurer les résistances thermiques sans les perturber. Il convient de garder un $\dot{Q}_h$ inférieur à $\dot{Q}_h^{\text{max}} \simeq 2.2 \mu\text{W}/\text{cm}$. Dans la mesure où le cycle d'hystérésis se situe dans une zone de température déterminée, nous n'avons pas d'indication sur la dépendance de $\dot{Q}_h^{\text{max}}$ avec la température.

4 – Effet de la désaturation par gravité.

La transition de mouillage s'observe en principe exactement à l'équilibre liquide-vapeur. Or, en présence de gravité, le potentiel chimique dépend de l'altitude. La surface du métal, placée au-dessus de l'interface liquide-vapeur de l'hélium, ne se trouve donc pas exactement à saturation. Nous avons indiqué que l'écart à saturation est de l'ordre de $\Delta\mu = -0.6 \text{ mK}$ pour les expériences citées précédemment, où le métal est à 13.5 cm au-dessus du fond de la cellule où se trouve le liquide. Il nous a paru intéressant de déterminer à nouveau une courbe de transition de mouillage en réduisant $\Delta\mu$ d'un facteur 10.

S'agissant du même anneau n°2 que dans la deuxième série d'expériences, nous avons utilisé la même normalisation. Les résultats sont présentés sur la figure III.10. Un premier point apparaît: la résistance thermique normalisée est supérieure à 1 sur toute la gamme de température entre 1 K et 1.7 K et vaut environ 1.3. Ceci ne peut être interprété comme une "remise à zéro" de la longueur de recouvrement l qui conduirait au plus à un rapport

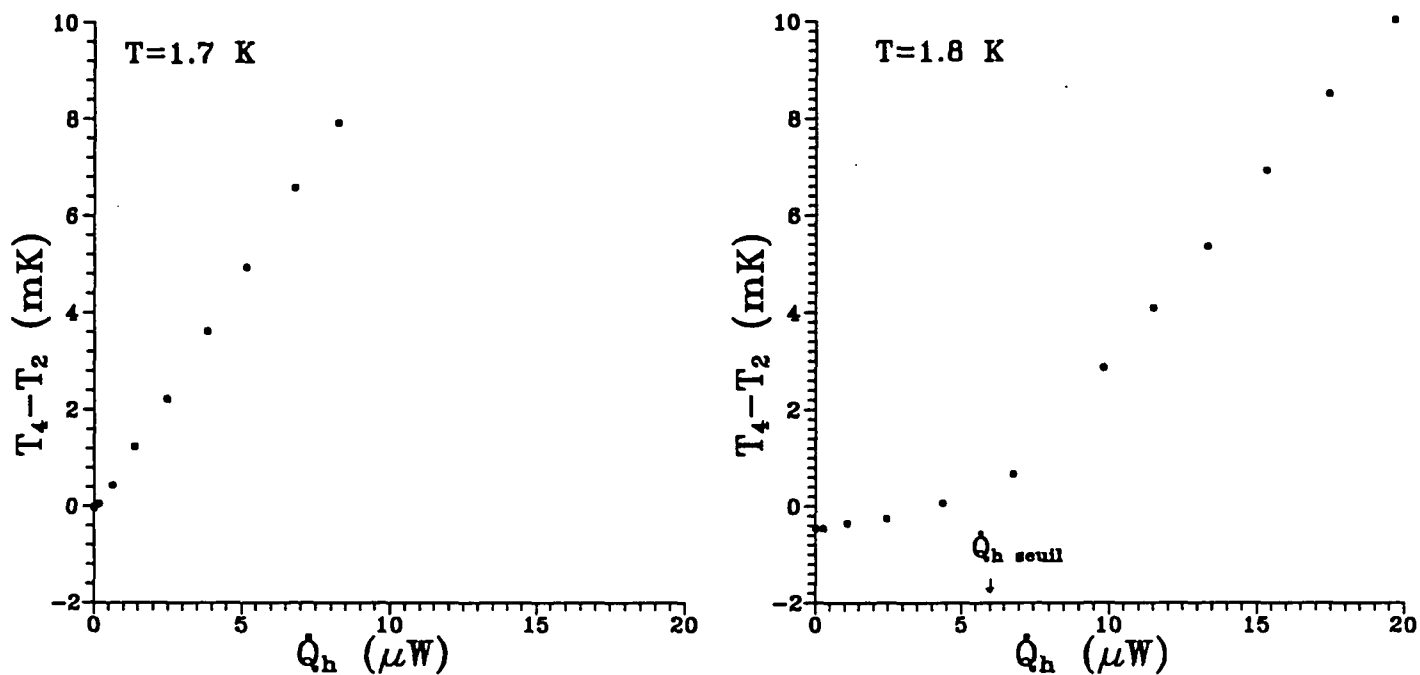


Figure III.8: Courbes de résistance thermique pour deux températures.

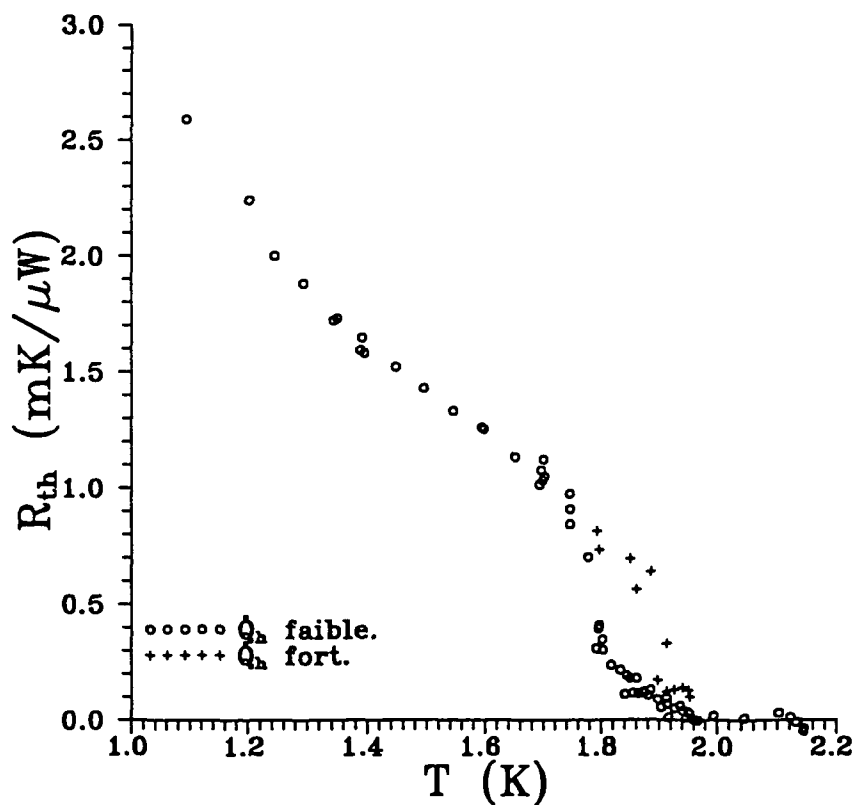


Figure III.9: Variations de résistance thermique avec la température pour les “faibles” et les “forts” $\dot{Q}_h$.

de 1.15. Une possibilité est que la ligne de contact entre l'un des deux films d'hélium et le métal ne soit plus égale au périmètre relevé en Mars 94. Ceci n'a malheureusement pas pu être vérifié en étudiant à nouveau la cellule dans sa position normale, l'anneau de césium ayant fondu lors de sa manipulation.

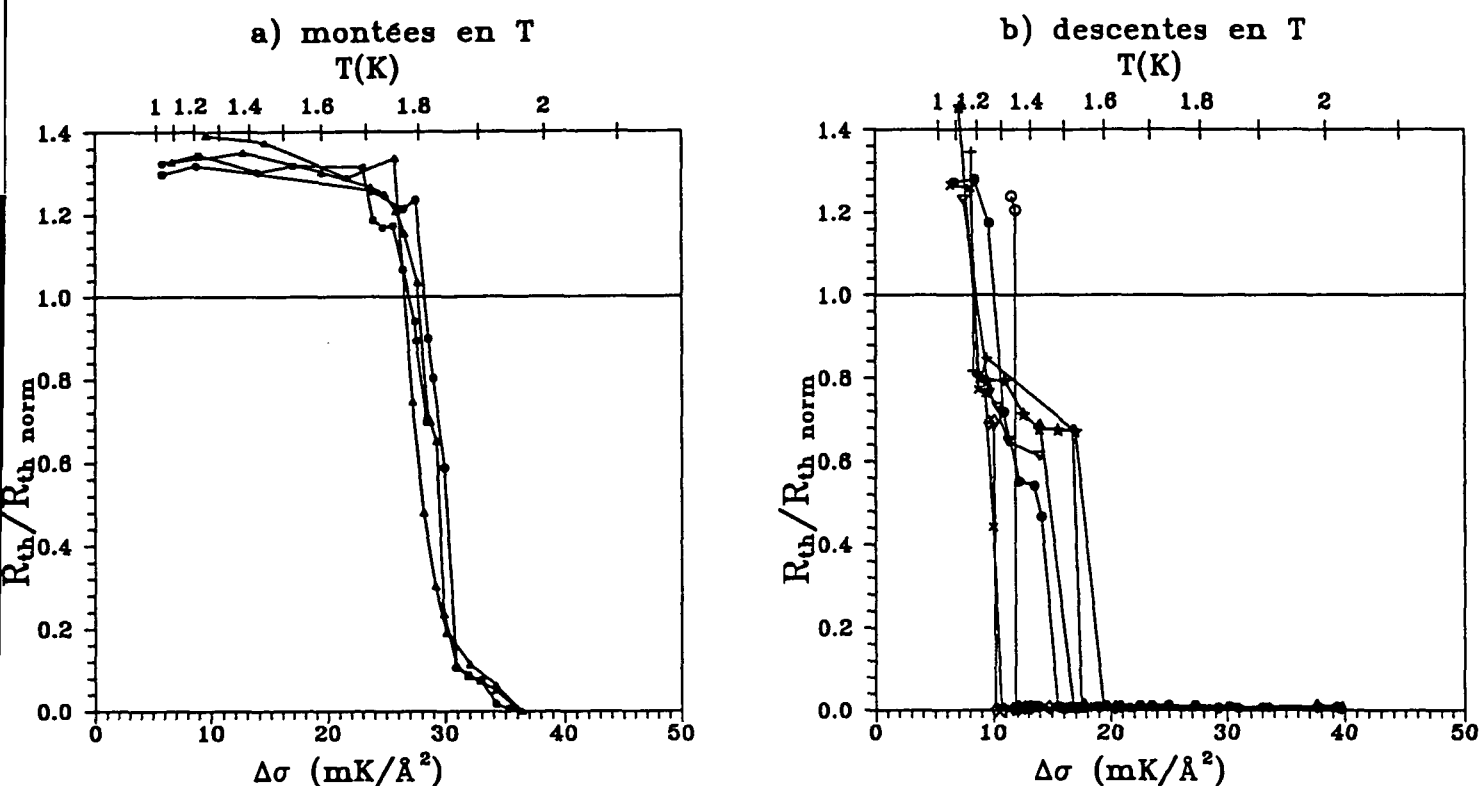


Figure III.10: Résistance thermique normalisée (série n°3)

a) Montées en température.

b) Descentes en température.

Un second point est néanmoins clair concernant la forme du cycle d'hystérésis: si son bord haute température est superposable à celui obtenu en Mars 94, son bord basse température est assez différent. On n'observe plus une remontée rapide et quasicontinue de la résistance thermique, mais des sauts entre une valeur nulle et une valeur finie. Ces sauts s'étalent sur toute une gamme de température entre 1.6 K et 1.27 K. Ces observations suggèrent des situations métastables plus prononcées que lorsque l'anneau de métal était dans sa position "haute". Nous reviendrons sur des observations semblables faites dans d'autres expériences de mouillage (paragraphe suivant), et sur des transitions de prémouillage sur le rubidium (paragraphe IV.1.b).).

C Comparaison avec d'autres résultats et discussion.

La transition de mouillage sur la surface de césium a été étudiée par Taborek et Rutledge (T & R) en utilisant une microbalance à quartz. La sensibilité est de 0.2 couche/Hz d'après la référence [Taborek 92]. La transition de mouillage se manifeste par l'augmentation rapide de la charge lorsque la température approche $T_w \simeq 1.95$ K. Cette partie de la courbe est néanmoins continue, tout comme la décroissance de la résistance thermique que nous observons dans la même région. Lorsque la température décroît, T & R observent une métastabilité complète de l'état mouillé jusqu'à la température explorée la plus basse $T = 1.3$ K (figure III.11). Partant d'une situation sèche, le césium se mouille à T_w lorsque la température croît puis reste mouillé de manière réversible en dessus et au dessous de T_w . La variation de la courbe supérieure traduit l'augmentation de la fraction normale du film (couplée à la microbalance) avec la température, la couverture totale restant sans doute constante.

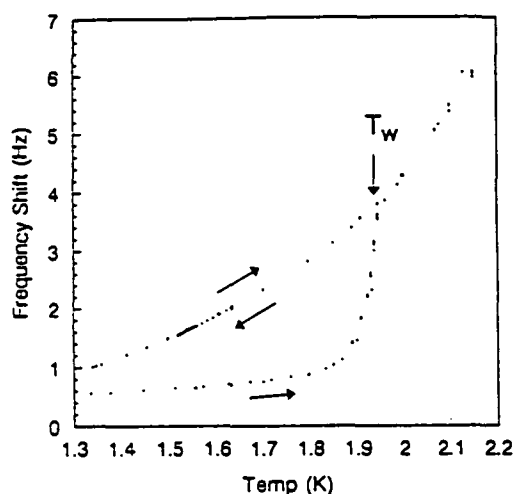


FIG. 4. Δf_{mt} vs T , showing hysteresis in the film. Measurement frequency is 5 MHz. The lower branch corresponds to the small values of Δf_{mt} defined by the top of isotherms for $T < T_w$, such as Fig. 1(c). If the surface is covered by a thick film above T_w and then cooled, a thick, superfluid, metastable film remains on the surface even below T_w , as shown on the upper branch. The slope of the upper branch is due to the variation of the normal fluid fraction with temperature.

Figure III.11: Transition de mouillage et métastabilité de l'état mouillé, tiré de [Rutledge 92].

Pour comparer plus quantitativement nos résultats, nous allons faire l'hypothèse que la transition de mouillage se produit par une avancée progressive du bord du film épais d'hélium sur le substrat alcalin. Nous cherchons à extraire des expériences la longueur l du recouvrement du film. Dans l'expérience de T & R, le rapport entre les déplacements

de fréquence de la phase "premier" mouillage (courbe inférieure de la figure III.11) et de la surface mouillée (courbe supérieure) à la même température donne directement la proportion de la surface de césium couverte S/S_0 (l'hypothèse faite implique que les fractions normales du film dans les deux situations sont identiques). En supposant le rayon R_0 du substrat de césium déposé sur le quartz est de l'ordre de 0.35 cm ($S_0 \simeq 0.38\text{cm}^2$ [Taborek 92] et que le film progresse de manière concentrique, on obtient l'avancée du film par:

$$l = R_0 - R \quad (\text{III.6})$$

$$= R_0 \left(1 - \sqrt{\frac{S}{S_0}} \right) \quad (\text{III.7})$$

Sur les données de la figure III.11, nous avons soustrait la correction de pression mesurée par Lea *et al.* [lea 84], $1/f \cdot df/dp = 1.48 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ due à l'effet de la pression de la vapeur d'hélium sur la microbalance. Sur nos propres données, nous avons calculé le recouvrement d'après la formule (II.23).

Les résultats sont représentés sur la figure III.12 en portant $1/l$ en fonction de $-\Delta\sigma$. Le mouillage est le point où $1/l$ s'extrapole à 0. Ces valeurs extrapolées sont voisines pour l'ensemble des expériences (Toutefois, T & R ont étudié ultérieurement des substrats de césium pour lesquels la température de mouillage est voisine de 2.1 K [Ttaborek 93]). Les courbes extraites de nos expériences diffèrent assez notablement de celle tirées de T & R en dessous de $-\Delta\sigma = 30 \text{ mK}/\text{\AA}^{-2}$ ($T \simeq 1.85 \text{ K}$), mais semblent converger entre 30 et $36 \text{ mK}/\text{\AA}^{-2}$, bien que la dispersion de nos points soit importante dans cette région. Une analyse plus détaillée des données issues de T & R serait nécessaire pour déterminer si l'écart important observé aux faibles couvertures est réellement significatif. En particulier, la formule (III.7) suppose que la sensibilité de la microbalance est la même en tout point de la surface du césium, ce qui n'est pas assuré. Symétriquement, des mesures plus denses très près de la transition de mouillage sur notre montage permettraient de préciser la forme de notre courbe dans cette région. L'allure quasi-linéaire des données de T & R mériterait une confirmation. Nous reviendrons sur cet aspect de la forme des courbes de transition dans le chapitre sur le rubidium.

Les plus basses températures atteintes par T & R (1.3 K) ne leur ont pas permis d'observer de transition de démouillage. L'état mouillé de leur substrat de césium est fortement métastable. Les expériences rapportées au paragraphe III.B4., malgré leur caractère incomplet, semblent indiquer que la métastabilité augmente lorsque la désaturation par gravité diminue. Toutefois, la distance entre le substrat et l'interface liquide-vapeur ne peut pas être beaucoup plus petite que la taille du cristal de quartz, soit de l'ordre du centimètre. Pour une raison qui reste à établir (morphologie du substrat, perturbation apportée par la méthode de mesure,...), les surfaces de T & R semblent conserver un recouvrement plus important que les nôtres en dehors de la zone attendue de mouillage, comme le montre également la courbe III.12.

Indépendamment de la métastabilité globale de l'état mouillé, la question de l'hysté-

résis reste posée. Les expériences effectuées grâce aux microbalances n'ont pas montré que la courbe de mouillage est réversible. Nos expériences montrent clairement qu'elle ne l'est pas sur nos substrats. La transition de dé mouillage ($\Delta\sigma = 19 \text{ mK}/\text{\AA}^{-2}$, $T_{dw} \simeq 1.6 \text{ K}$) présente un caractère continu, bien que moins marqué que dans le cas de la transition de mouillage. Nous rencontrons un phénomène analogue dans les transitions de pré mouillage sur le rubidium. Une origine possible de ce comportement est l'inhomogénéité du pouvoir mouillant de la surface due soit à des impuretés chimiques, soit au caractère polycristallin du substrat.

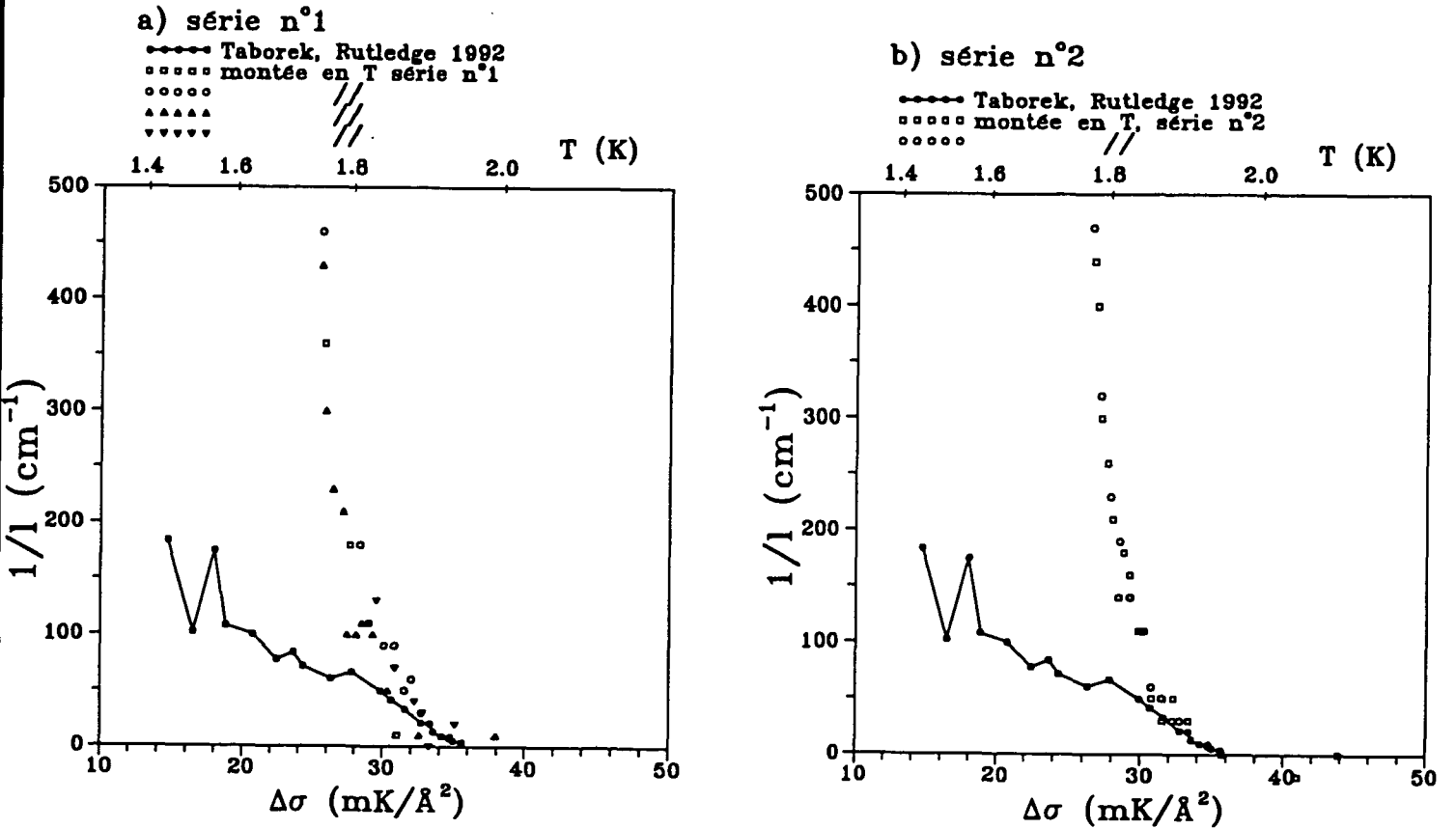


Figure III.12: Longueur de recouvrement en fonction de la tension de surface.

a) Série n°1.

a) Série n°2.

En tout état de cause, un substrat parfait correspondant à la surface homogène "moyenne" de notre substrat aurait une température de transition unique comprise entre nos températures de dé mouillage et de mouillage. Nous concluons donc prudemment que la transition de mouillage d'un substrat de césium parfait se produirait pour $\Delta\sigma = 28 \pm 8 \text{ mK} \cdot \text{\AA}^{-2}$, soit une température de mouillage $(T_w)_{\text{moyenne}} = 1.78 \pm 0.17 \text{ K}$, la barre d'erreur recouvrant nos valeurs de T_w et de T_{dw} .

D Conclusions.

Nous avons observé la transition de mouillage des films d'hélium 4 sur le césium. Cette transition présente une hystérésis marquée, le mouillage ayant lieu vers 1.95 K alors que le dé mouillage n'a lieu qu'entre 1.4 et 1.6 K. La transition de dé mouillage montre que le film d'hélium est métastable dans cette région. Enfin, la forme des cycles est affectée par le flux de chaleur qui traverse le césium.

Chapitre IV

Transition de prémouillage sur le rubidium.

Introduction.

La ligne de prémouillage de l'hélium sur le césium débute à la température de mouillage $T_w \simeq 1.95$ K et s'étend vers des températures plus élevées. Notre principe de détection étant basé sur la superfluidité du film épais, nous ne pourrions étudier le prémouillage sur le césium que dans un intervalle très restreint de température compris entre la température de mouillage et la température de transition superfluide du film, inférieure à $T_\lambda = 2.17$ K. Nous avons choisi d'étudier la transition de prémouillage plutôt sur le rubidium. En effet, ce second candidat au "non mouillage" avait été trouvé mouillé à saturation par Nacher *et al.* à $T=1.3$ K et nous verrons qu'il reste mouillé à saturation dans toute la gamme de température que nous pouvons atteindre.

Il faut pour cela pouvoir désaturer le film de manière contrôlée dans une cellule fermée. Pour une cellule donnée, il est facile de désaturer le film en augmentant la température au delà du point de rosée dans cette cellule. Malheureusement, chaque cellule ne donne alors qu'un point de la ligne de prémouillage, caractérisé par sa température de rosée. Nous avons mis au point une technique permettant de désaturer le film de façon contrôlée, et ceci à diverses températures, pour une même cellule. La première partie de ce chapitre décrit le principe et la mise en œuvre de cette technique.

Nous décrirons ensuite dans une seconde partie les transitions de prémouillage que nous avons observées sur la résistance thermique. Nous les interpréterons en terme de longueur de recouvrement du film épais sur le métal. Nous discuterons de la détermination de la température de prémouillage.

Dans une troisième partie, nous regrouperons nos résultats de manière à mettre en évidence la ligne de prémouillage et nous comparerons cette ligne à celle déterminée par

le modèle du chapitre I, et aux résultats expérimentaux de l'équipe d'Exeter [Wyatt 95].

A Comment produire la désaturation?

1 – Principe de la méthode.

Le principe consiste à utiliser une cellule comportant deux compartiments A et B reliés par un tube capillaire et à établir une différence de potentiel chimique entre les compartiments au moyen d'une différence de température. Un schéma de principe est représenté dans la figure IV.1.

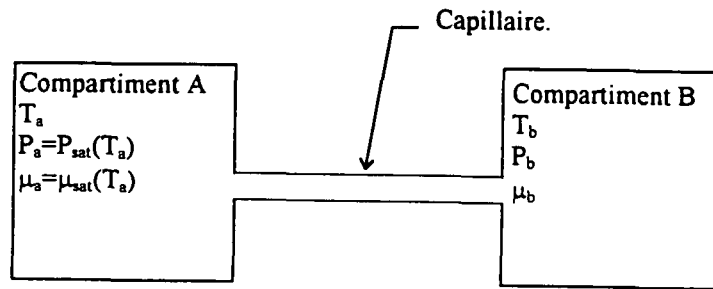


Figure IV.1: Schéma de principe du dispositif destiné à produire la désaturation.

Les variables (température T , pression P , potentiel chimique μ) sont supposées homogènes dans chacun des compartiments A et B, les gradients éventuels étant localisés dans le capillaire. Nous supposons que le compartiment A est le réservoir de particules et qu'un équilibre liquide-vapeur y est réalisé à la température T_a . C'est dans le compartiment B que l'on réalise les conditions hors-saturation. On a donc:

$$\mu_a = \mu_{sat}(T_a) \quad (IV.1)$$

$$P_a = P_{sat}(T_a) \quad (IV.2)$$

Un film d'hélium recouvre toutes les surfaces mouillables de la cellule. Considérons plusieurs cas suivant que le film est normal, superfluide, ou que le flux critique a été atteint dans le capillaire.

i) **Le film est normal.** Le film d'hélium, visqueux, ne se déplace pas. En régime permanent, la pression s'égalise entre les deux compartiments. On a:

$$P_b = P_a = P_{sat}(T_a) \quad (IV.3)$$

Si $T_a < T_b$, alors $P_{sat}(T_a) < P_{sat}(T_b)$. On a donc $P_b < P_{sat}(T_b)$: le compartiment B est hors saturation. Pour calculer l'écart de potentiel chimique, commençons par calculer $\mu_b - \mu_a$ que l'on déduit de

$$d\mu = -S_v dT + V_v dP \quad (IV.4)$$

où S_v et V_v sont l'entropie et le volume molaire de la vapeur. Puisque $P_b = P_a$, On a donc

$$\mu_b - \mu_a = -S_v(T_b - T_a) \quad (IV.5)$$

L'écart à la saturation dans le compartiment B s'écrit donc

$$\Delta\mu = \mu_b - \mu_{sat}(T_b) \quad (IV.6)$$

$$= \mu_b - \mu_a - (\mu_{sat}(T_b) - \mu_{sat}(T_a)) \quad (IV.7)$$

$$= -S_v(T_b - T_a) - (\mu_{sat}(T_b) - \mu_{sat}(T_a)) \quad (IV.8)$$

La figure IV.2 représente l'entropie du gaz, S_v , en K/K et la figure IV.3 la variation avec la température du potentiel chimique de l'hélium liquide à saturation $\mu_{sat}(0) - \mu_{sat}(T)$.

Dans l'équation (IV.8), le premier terme domine. On peut créer des écarts à saturation de plusieurs dizaines de millikelvins avec des différences de température de quelques millikelvins.

ii) **Le film est superfluide.** Lorsque le film qui recouvre les parois de la cellule est superfluide, il impose en régime permanent l'uniformité du potentiel chimique. On a

$$\mu_b = \mu_a = \mu_{sat}(T_a) \quad (IV.9)$$

Une différence de température peut exister entre les deux compartiments et elle s'accompagne d'une différence de pression telle que l'équation (IV.9) reste vérifiée. Si $T_b - T_a$ est petit, on peut utiliser (IV.4) et la relation entre $T_b - T_a$ et $P_b - P_a$ s'écrit

$$0 = -S_v(T_b - T_a) + V_v(P_b - P_a) \quad (IV.10)$$

Nous avons vu au paragraphe II.B.2. que le gradient de pression est celui nécessaire pour assurer le retour de la vapeur dans un tube de diamètre d . L'impédance pour le retour de la vapeur varie comme $1/d^4$ (formule (II.5)). Le tube capillaire, de petit diamètre, joue donc par ce biais le rôle d'impédance thermique. Le dispositif serait alors le suivant. T_b est maintenu à une température fixe et on chauffe le compartiment A. On a alors $T_a > T_b$ et $\mu_b = \mu_a = \mu_{sat}(T_a)$. Comme $\mu_{sat}(T)$ est une fonction décroissante de la température (voir figure IV.3), le film contenu dans le compartiment b n'est donc plus à saturation et la désaturation vaut:

$$\Delta\mu = \mu_{sat}(T_a) - \mu_{sat}(T_b) \quad (IV.11)$$

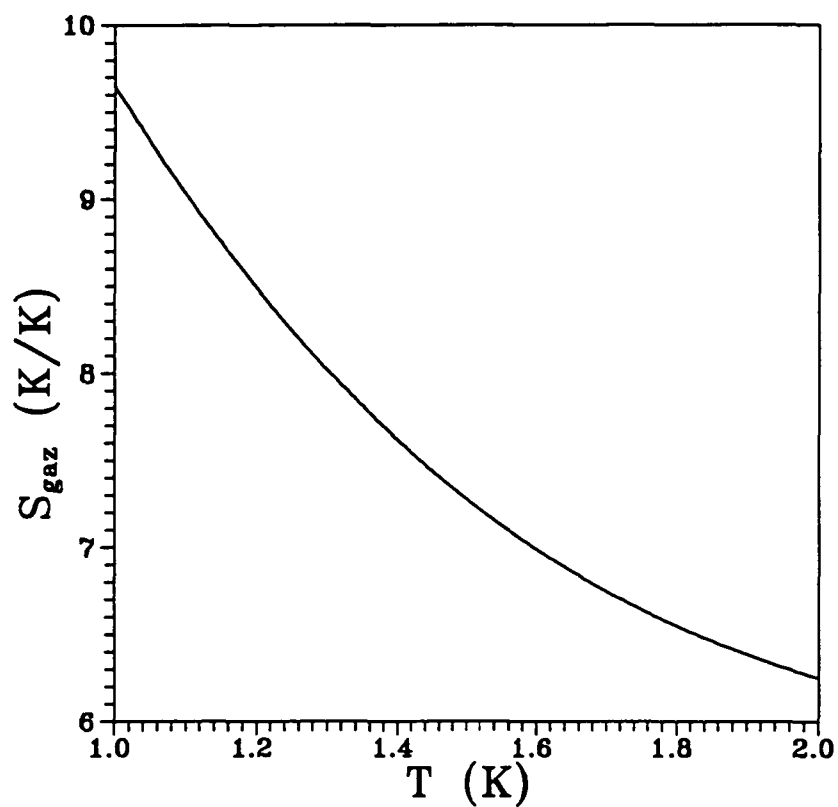


Figure IV.2: Entropie molaire de la vapeur d'hélium en K/K.

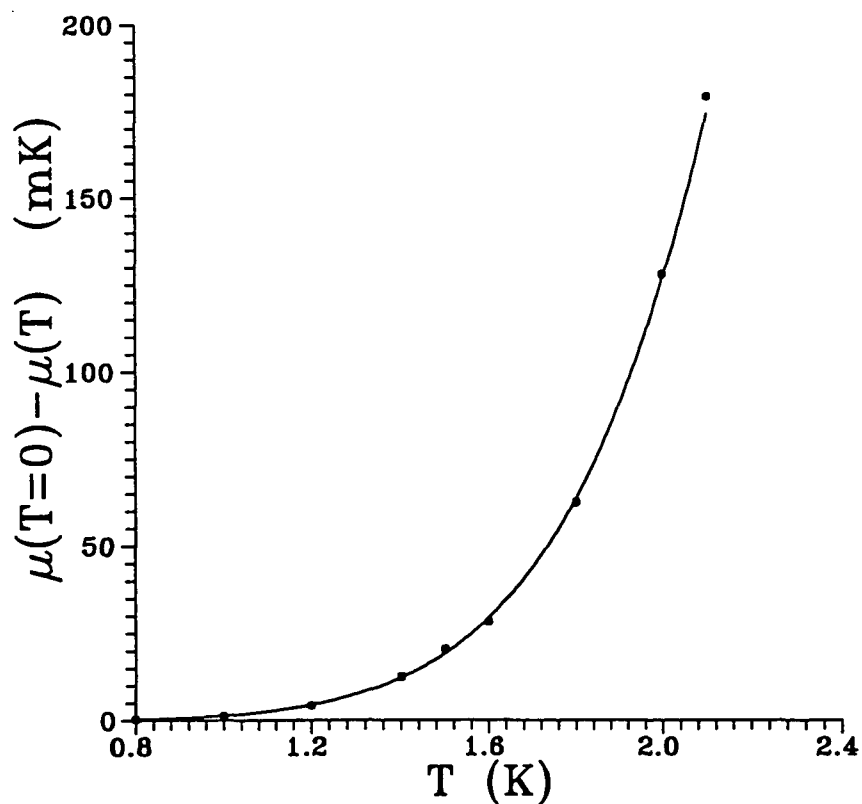


Figure IV.3: Variation avec la température du potentiel chimique de l'hélium liquide à la pression de vapeur saturante, d'après [Maynard 76].

Cette technique, exploitée dans les conditions optimales ($T_a = 2.17$ K) permettrait d'obtenir des désaturations suffisantes pour observer la transition de prémouillage ($-\Delta\mu$ de l'ordre de 200 mK à 1 K, et de 100 mK à 1.9 K) pour des températures T_b inférieures à 1.9 K. Il reste à obtenir les différences de températures suffisantes. La figure IV.4 représente la résistance thermique d'un capillaire de 0.1 mm de diamètre intérieur calculée à partir de la formule (II.5). Pour une puissance de chauffage de l'ordre de $10 \mu\text{W}$ (inférieure à la puissance critique qui rendrait le film dissipatif), l'intégration des équations (II.5) le long de ce capillaire fournit la longueur de capillaire suffisante pour obtenir la différence de température nécessaire à l'observation du prémouillage sur le rubidium, soit 2 cm pour $T_b = 1$ K, et 8 m pour $T_b = 1.9$ K! On voit donc que ce procédé n'est pas très facile à mettre en œuvre, le volume utilisable de notre expérience étant restreint.

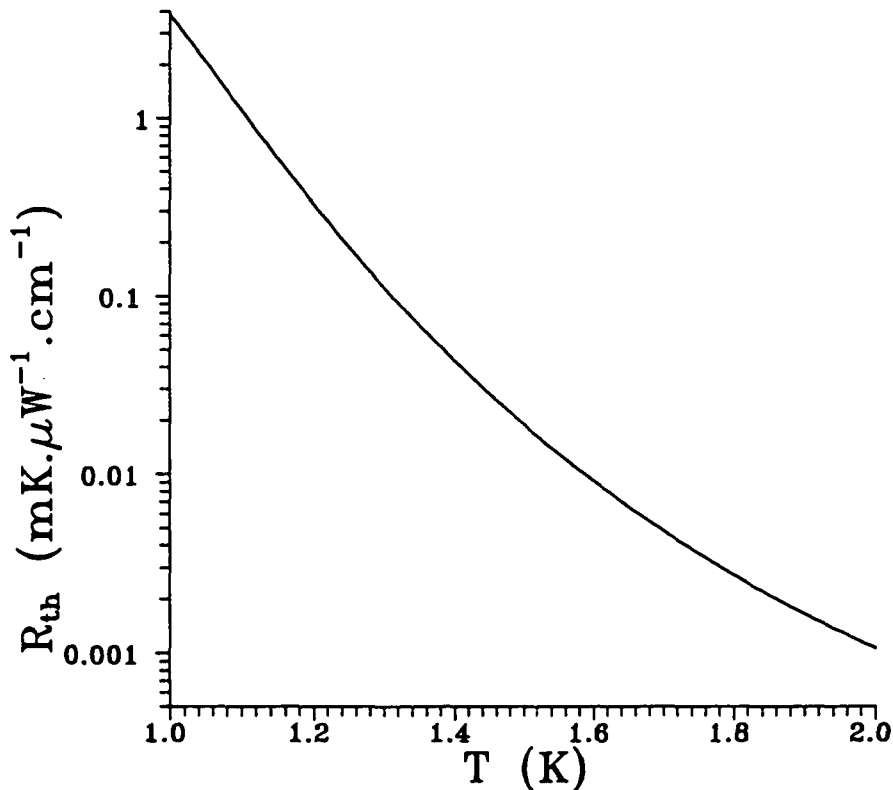


Figure IV.4: Variation de l'impédance thermique pour le retour de la vapeur d'un tube de 0.1 mm de diamètre intérieur.

iii) Le film est superfluide dans les compartiments et le flux critique est dépassé dans le capillaire. Si la vitesse du film dans le capillaire est supérieure à la vitesse critique, le film devient dissipatif dans cette région et un gradient de potentiel chimique s'établit pour compenser cette dissipation. On a donc:

$$\mu_a \neq \mu_b \quad (IV.12)$$

Le retour de la vapeur correspondant au flux critique superfluide du film dans le capillaire est toujours assuré par une différence de pression entre les deux compartiments:

$$P_a \neq P_b \quad (\text{IV.13})$$

Le flux de chaleur transporté par la convection entre le film superfluide et la vapeur est donc limité par le flux critique superfluide. Le flux de chaleur supplémentaire imposé par la différence de température est conduit par les parois du capillaire.

La différence de potentiel chimique entre les deux compartiments s'écrit alors:

$$\mu_b - \mu_a = -S_v(T_b - T_a) + V_v(P_b - P_a) \quad (\text{IV.14})$$

et l'écart à saturation vaut:

$$\Delta\mu = \mu_b - \mu_{sat}(T_b) \quad (\text{IV.15})$$

$$= -S_v(T_b - T_a) + V_v(P_b - P_a) - (\mu_{sat}(T_b) - \mu_{sat}(T_a)) \quad (\text{IV.16})$$

Juste au flux critique, l'équation (IV.10) est toujours valable, soit:

$$0 = -S_v(T_b - T_a)_{cr} + V_v(P_b - P_a)_{cr} \quad (\text{IV.17})$$

Nous admettons que lorsque $T_b - T_a$ dépasse $(T_b - T_a)_{cr}$, le flux d'atomes transporté par le film reste pratiquement constant. Si les écarts de température ne deviennent pas trop importants, l'impédance de retour de la vapeur ne changeant pas, la différence de pression nécessaire au retour de la vapeur restera pratiquement fixée à $(P_b - P_a)_{cr}$.

$$P_b - P_a \simeq (P_b - P_a)_{cr} \quad (\text{IV.18})$$

En utilisant (IV.16) et (IV.17), on en déduit:

$$\Delta\mu = -S_v((T_b - T_a) - (T_b - T_a)_{cr}) - (\mu_{sat}(T_b) - \mu_{sat}(T_a)) \quad (\text{IV.19})$$

Ici encore, le premier terme domine et on peut de cette manière créer des désaturations importantes tout en conservant un film superfluide dans chaque compartiment.

2 – Description de la cellule et de son fonctionnement.

Le type de cellule que nous avons utilisé est schématisé dans la figure IV.5. Plusieurs exemplaires ont été construits sur ce principe. Nous décrivons ici la cellule nommée RbC1 sur laquelle la plupart des expériences ont été effectuées. Les deux compartiments sont reliés par un capillaire en verre de diamètre intérieur $d=0.1$ mm, de diamètre extérieur $D=3.7$ mm et de longueur $l=1$ cm. La partie supérieure la cellule, qui contient l'anneau de rubidium, est similaire aux cellules précédentes (c'est le compartiment B du paragraphe précédent.). La partie inférieure (compartiment A) est thermalisée au réfrigérateur à hélium 4.

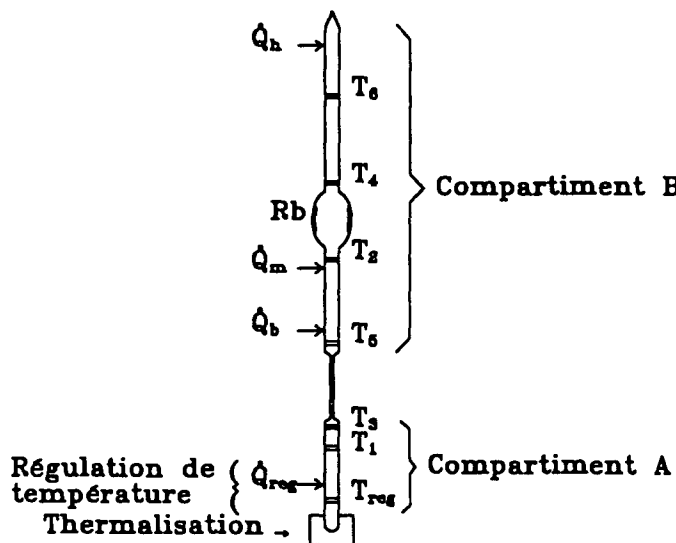


Figure IV.5: Schéma d'une cellule expérimentale à deux compartiments.

Six thermomètres sont installés le long de la cellule. Les thermomètres T_1 et T_6 sont lus par un pont de résistances AVS 36 et mesurent les températures respectivement du bas et du haut de la cellule. Nous noterons indifféremment T_1 ou T_a et T_6 ou T_b les températures des compartiments bas et haut. Les couples de thermomètres (T_4, T_2) et (T_5, T_3) sont incorporés dans un pont de Wheatstone et leur différence est lue par une détection synchrone EGG 5209 suivant le procédé décrit au paragraphe II.C.4. On mesure ainsi les différences de température respectivement autour de l'anneau de rubidium et autour du capillaire.

Trois chauffages sont installés dans la partie supérieure de la cellule. Les deux premiers délivrent les puissances $\dot{Q}_h$ et $\dot{Q}_m$ et sont placés de part et d'autre de l'anneau. Ils servent à la mesure de la résistance thermique en basculant une puissance donnée, typiquement inférieure à $2 \mu\text{W}$, de l'un à l'autre. On peut ainsi faire varier la puissance thermique traversant l'anneau sans changer le flux thermique au travers du capillaire, ($\dot{Q}_h + \dot{Q}_m = \text{constante}$). Le troisième chauffage, $\dot{Q}_b$, placé au dessus du capillaire permet le contrôle du flux total de chaleur $\dot{Q}_{tot} = \dot{Q}_h + \dot{Q}_m + \dot{Q}_b$ traversant celui-ci. Enfin, un chauffage $\dot{Q}_{reg}$ et un thermomètre T_{reg} sont disposés dans la partie inférieure de la cellule et permettent de réguler la température T_1 à une valeur constante grâce à une commande PID.

Soit $\dot{Q}_{cr}$ la valeur de $\dot{Q}_{tot}$ pour laquelle la vitesse critique du film est atteinte dans le capillaire et l'écoulement du film devient dissipatif. Remarquons que le film reste superfluide dans les deux compartiments de la cellule où la vitesse des films est beaucoup plus faible du fait de leur diamètre plus important. Tant que le flux total $\dot{Q}_{tot}$ est inférieur au flux critique $\dot{Q}_{cr}$, le film est superfluide dans toute la cellule et le potentiel chimique est uniforme. Nous sommes donc dans le cas ii) du paragraphe précédent. Le tube capillaire

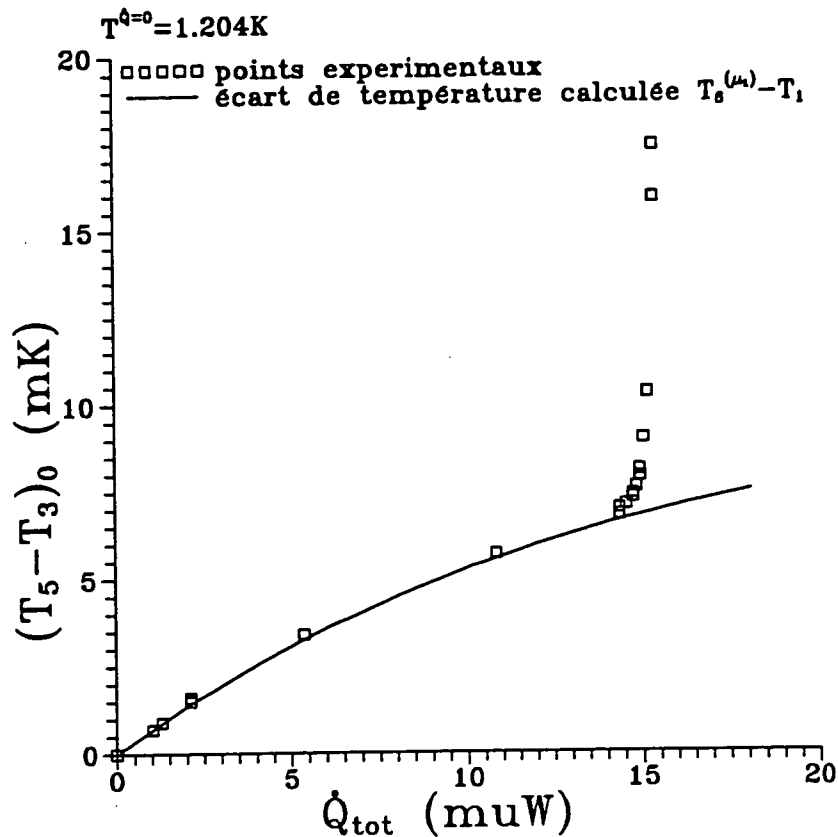


Figure IV.6: Différence de température aux bornes du capillaire à 1.2 K en fonction du flux thermique $\dot{Q}_{\text{tot}}$ qui le traverse.

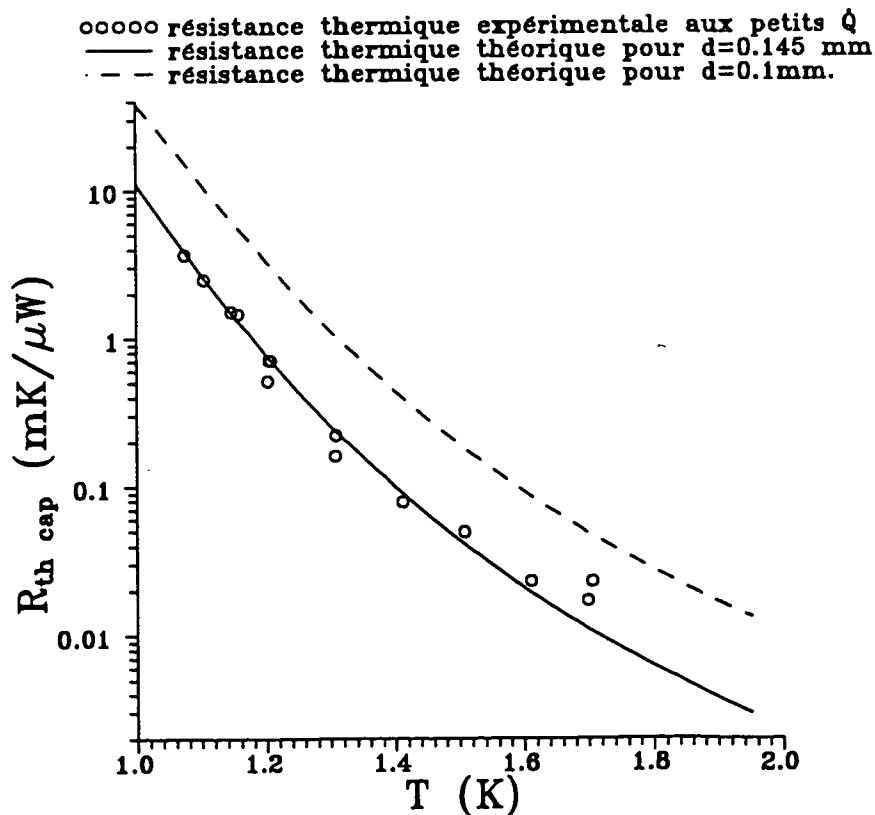


Figure IV.7: Variation de la résistance thermique du tube capillaire avec la température.

joue le rôle d'impédance pour le retour de la vapeur et crée une différence de température entre les deux compartiments. Nous rappellerons le fait que $\mu_b \equiv \mu_6 = \mu_a \equiv \mu_1$ en notant $T_6^{(\mu_1)}$ la température du compartiment supérieur dans ce régime. Du fait de la dépendance avec la température des différents paramètres de l'équation (II.5), la variation de $T_6^{(\mu_1)} - T_1$ avec $\dot{Q}_{tot}$ peut devenir non linéaire (voir figure IV.6). Son calcul nécessite l'intégration de l'équation (II.5) le long du capillaire dont la température n'est pas uniforme.¹ On obtient $T_6^{(\mu_1)}$ sous la forme:

$$T_6^{(\mu_1)} = T_1 + f(\dot{Q}_{tot}) \quad (IV.20)$$

où le rapport l/d^4 est le seul paramètre ajustable intervenant dans la fonction f (cf équation (II.5)). Un ajustement d'une telle courbe est reproduit en trait plein dans la figure IV.6. Elle se superpose de manière très satisfaisante aux différences de température mesurées expérimentalement figurées par des cercles ouverts, et ce jusqu'au flux critique $\dot{Q}_{cr}$.

La figure IV.7 représente la variation en fonction de la température de la résistance du capillaire aux faibles flux de chaleurs $\dot{Q}_{tot}$. On a porté sur cette courbe la résistance thermique d'un tube capillaire de 0.145 mm de diamètre en trait plein, et de 0.1 mm de diamètre (le diamètre "commercial") en trait tireté. La première courbe s'accorde de manière très satisfaisante aux points expérimentaux (il faut noter que l'échelle est semi-logarithmique). Le désaccord plus important aux plus hautes températures provient de la difficulté à mesurer de petites résistances thermiques.

Si le flux total de chaleur est supérieur au flux critique dans le capillaire, le film devient dissipatif. C'est la situation iii) du paragraphe précédent. Le potentiel chimique n'est plus uniforme dans le capillaire. La différence de température entre ses extrémités varie très rapidement avec le flux de chaleur comme on peut le constater sur la figure IV.6. Le flux de chaleur excédant le flux critique est en effet conduit par les parois du capillaire en verre. La résistance thermique associée aux parois est de l'ordre de 60 mK/ μ W à 1 K, et de 20 mK/ μ W à 2 K. Elle est donc supérieure d'au moins deux ordres de grandeur à la résistance thermique du capillaire pour $\dot{Q}_{tot} < \dot{Q}_{cr}$. Cette "grande" résistance thermique permet de créer des différences de température importantes, et donc des différences de potentiel chimique entre les deux compartiments.

La désaturation dans la partie supérieure de la cellule est créée par l'écart de température entre les deux compartiments (formule (IV.19)), $\Delta\mu_{thermique}$, mais aussi par la désaturation gravitationnelle, $\Delta\mu_{gravité}$, due à l'altitude de l'anneau par rapport au liquide massif. Nous avons vu au paragraphe III.A.2.b) que la désaturation gravitationnelle est de l'ordre de $-m_{he}g/k_b = 5$ mK/m, soit typiquement de l'ordre de 0.5 mK pour nos cellules. La courbe de la figure IV.8 représente l'écart au potentiel chimique à saturation créé dans la partie supérieure de la cellule calculé à partir de la formule (IV.19) pour les

¹Cette non uniformité de la température implique qu'une petite fraction du flux de chaleur total passe dans le verre. Cette fraction reste faible, car la résistance thermique du verre est beaucoup plus grande que l'impédance thermique associée au retour de vapeur.

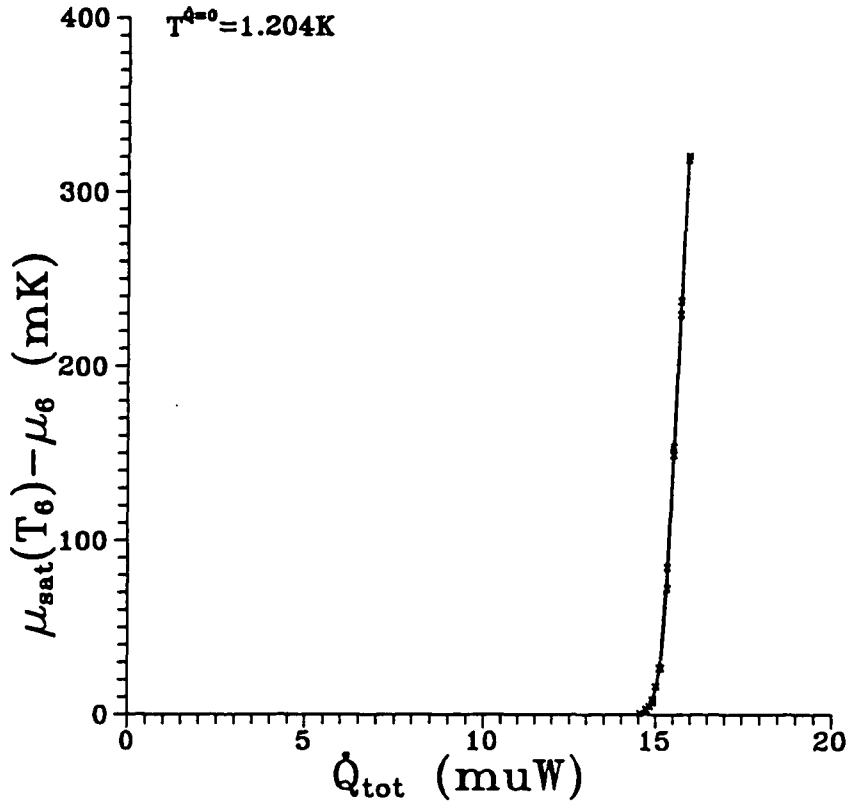


Figure IV.8: Ecart au potentiel chimique à saturation créé dans la partie supérieure de la cellule à 1.2 K.

différences de température de la figure IV.6 ($T_1 \simeq 1.2 \text{ K}$) et d'une désaturation par la gravité $\Delta\mu_{\text{gravité}} = -0.6 \text{ mK}$ (l'anneau est à 12 cm du liquide).

Le flux critique est déterminé expérimentalement comme la valeur du flux pour laquelle la différence de température $T_6 - T_1$ s'écarte de la résistance thermique du tube capillaire recouvert de superfluide. L'écart à saturation du potentiel chimique μ peut atteindre des valeurs de l'ordre de $\Delta\mu \simeq -300 \text{ mK}$, ce qui est suffisant pour observer la transition de prémouillage.

B Observation de la transition de prémouillage.

Alors que pour la transition de mouillage nous observions la résistance thermique en fonction de la température à saturation, nous suivrons ici l'évolution de la résistance thermique de l'anneau à température quasi-constante en fonction de la désaturation. Comme cela a été justifié au paragraphe I.B .3., nous utiliserons comme mesure de la désaturation $(-\Delta\mu)^{2/3}$, qui est proportionnel à la variation du pouvoir mouillant. La résistance thermique sera normalisée par sa valeur maximale obtenue à forte désaturation.

1 – Forme de la courbe.

a) Transition et hystérésis.

La figure IV.9 représente la variation de la résistance thermique normalisée mesurée aux bornes du rubidium en fonction de l'écart à la saturation du film pour une température de 1.7 K.

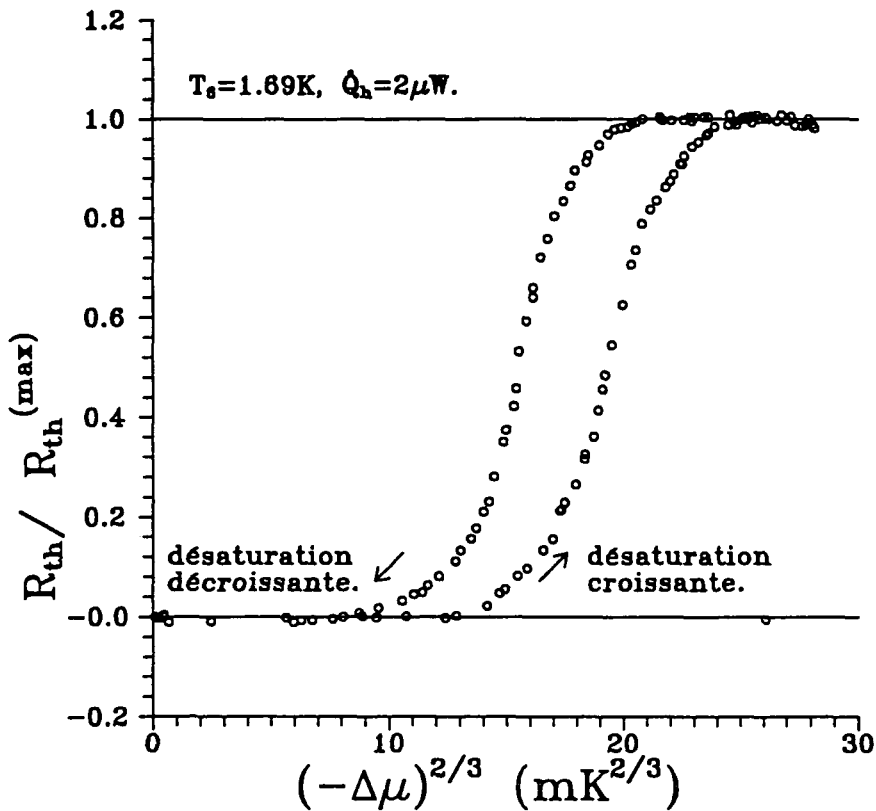


Figure IV.9: Cycle de pré mouillage à 1.7 K.

La branche de droite est mesurée à désaturation croissante, et celle de gauche à désaturation décroissante. De même que dans le cas du césium, une résistance thermique nulle correspond à un état mouillé, et une résistance thermique normalisée proche de 1 à un état de recouvrement minimal du film d'hélium sur le métal. La résistance thermique devient non nulle à partir de $(-\Delta\mu)^{2/3} \simeq 13 \text{ mK}^{2/3}$ dans la figure IV.9, et augmente avec la désaturation pour devenir maximum au delà de $(-\Delta\mu)^{2/3} \simeq 24 \text{ mK}^{2/3}$. Lorsque l'on part d'une situation sèche et que l'on diminue la désaturation, la résistance thermique commence à diminuer pour des valeurs de la désaturation de l'ordre de $20 \text{ mK}^{2/3}$, inférieures à celle observées lors de la "montée". L'état mouillé est aussi atteint pour des désaturations plus petites, les deux branches étant séparées de $4 \text{ mK}^{2/3}$. Ainsi, la courbe de pré mouillage présente une hystérésis marquée, la forme des deux branches du cycles étant assez semblable. Le point de résistance thermique nulle situé à une désatura-

tion de $26 \text{ mK}^{2/3}$ correspond à un basculement de chauffage du haut au bas de l'anneau ($\dot{Q}_h = 0 \text{ } \mu\text{W}$, et $\dot{Q}_m = 2 \text{ } \mu\text{W}$). L'anneau n'étant plus traversé par un flux de chaleur, la différence de température $T_4 - T_2$ devient nulle. Ces points nous servent à déterminer la ligne de résistance thermique nulle de l'anneau et nous les retrouverons sur d'autres cycles.

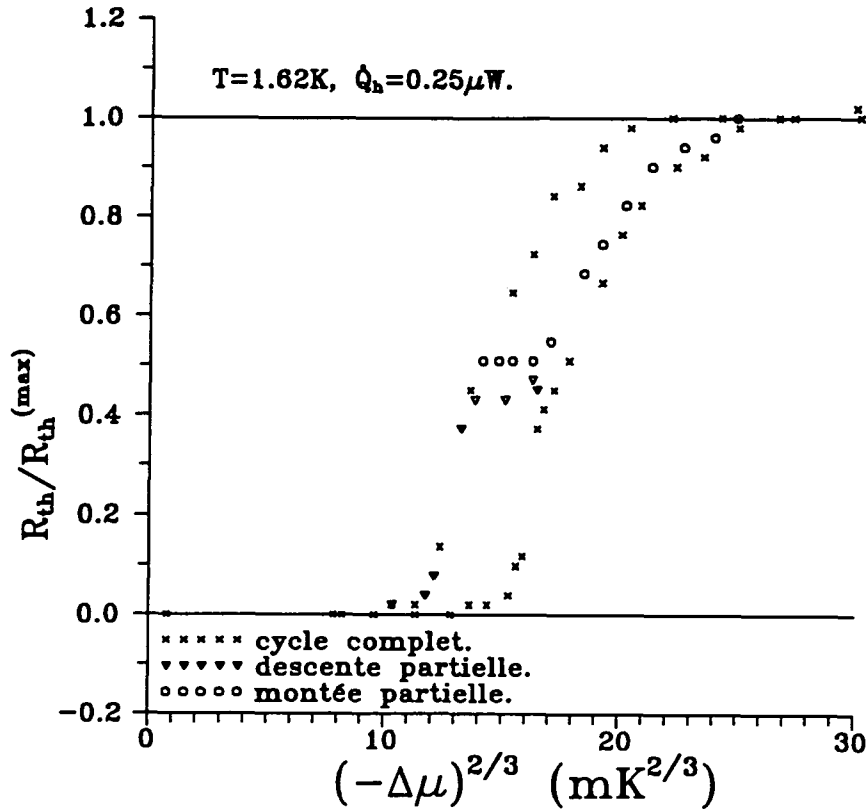


Figure IV.10: Cycle complet et transitions partielles.

Les points du cycle correspondent à des états d'équilibre. En effet, si l'on garde constant les différents paramètres de contrôle (T_1 , $\dot{Q}_m$, $\dot{Q}_b$ et $\dot{Q}_h$) alors que le système est dans la portion intermédiaire du cycle (par exemple $R_{th}/R_{th}^{(max)} = 0.5$), le système n'évolue pas spontanément vers un état sec ou mouillé. La résistance thermique et la désaturation varient de moins de 10% sur des périodes allant jusqu'à deux heures, ces variations étant principalement dues aux fluctuations de la résistance thermique du capillaire comme nous le verrons au paragraphe c).

Comme dans les phénomènes d'hystérésis magnétique, on peut observer des sous-cycles d'hystérésis. Nous l'avons vérifié en plaçant initialement le système au milieu du cycle ($R_{th}/R_{th}^{(max)} = 0.5$) sur la branche de dé mouillage (resp remouillage) et en diminuant (resp augmentant) la désaturation. La figure IV.10 représente un cycle de pré mouillage complet (croix) et les deux cycles partiels. Mentionnons que ce cycle a été obtenu par franchissement du point de rosée sur une cellule ne comportant pas de capillaire dans

laquelle il est plus facile de maintenir des conditions de désaturations très stables.

Lorsque le système est placé sur la branche de remouillage et que la désaturation augmente (cercles ouverts), la résistance thermique reste quasi constante jusqu'à ce que la branche de démouillage soit atteinte, puis elle suit cette branche. De même, en partant de la branche de démouillage et en augmentant la désaturation (losanges ouverts), le système "traverse" le cycle de pré mouillage et la résistance thermique ne varie que lorsque la branche de remouillage est atteinte. Les branches du cycles de pré mouillage apparaissent donc respectivement comme le lieu des points où la résistance thermique augmente ou diminue, les situations intermédiaires semblant essentiellement figées.

b) Stabilité de la forme de la courbe.

La figure IV.11 montre trois cycles obtenus à 1.2, 1.5 et 1.7 K. La forme du cycle varie peu

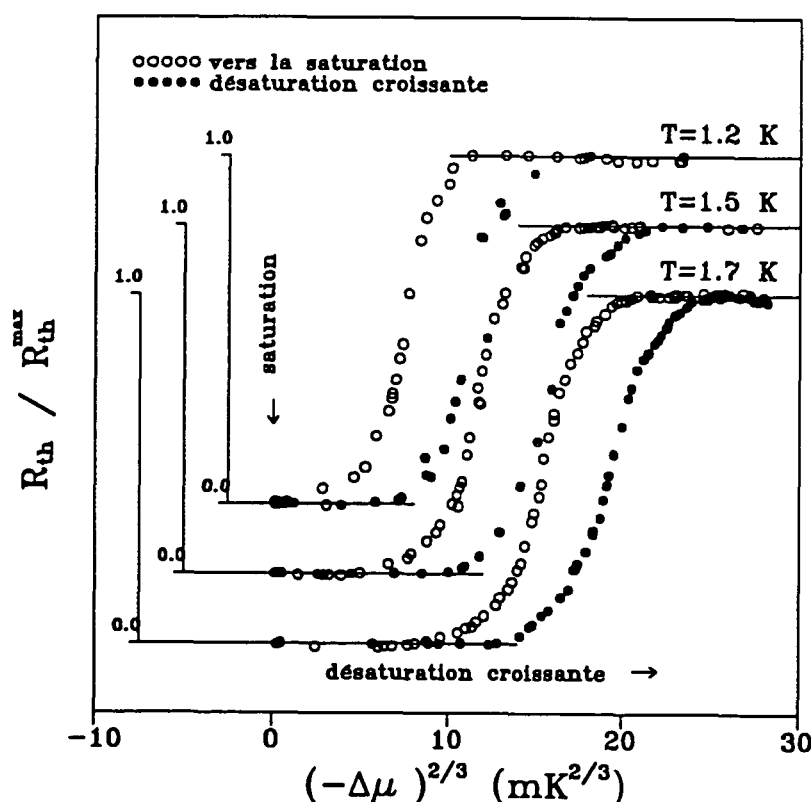


Figure IV.11: Trois cycles obtenus à $(T_6 = 1.2$ K, $\dot{Q}_h = 1$ μ W), $(T_6 = 1.5$ K, $\dot{Q}_h = 2$ μ W) et $(T_6 = 1.7$ K, $\dot{Q}_h = 2$ μ W).

avec la température et, en particulier, sa largeur reste quasiment constante. L'ensemble des cycles obtenus aux différentes températures peut être reproduit approximativement en translatant un cycle "universel" (du moins à un $\dot{Q}_h$ donné, comme nous le verrons plus

loin). Cependant, les formes changent légèrement suivant l'intensité du flux de chaleur $\dot{Q}_h$ qui traverse l'anneau. La figure IV.12 présente des transitions de pré mouillage obtenues pour la même température de la partie supérieure de la cellule ($T_6 \simeq 1.48$ K), mais avec des flux de chaleur différents ($\dot{Q}_h = 2, 1, 0.5$, et $0.25 \mu\text{W}$). Plusieurs différences apparaissent.

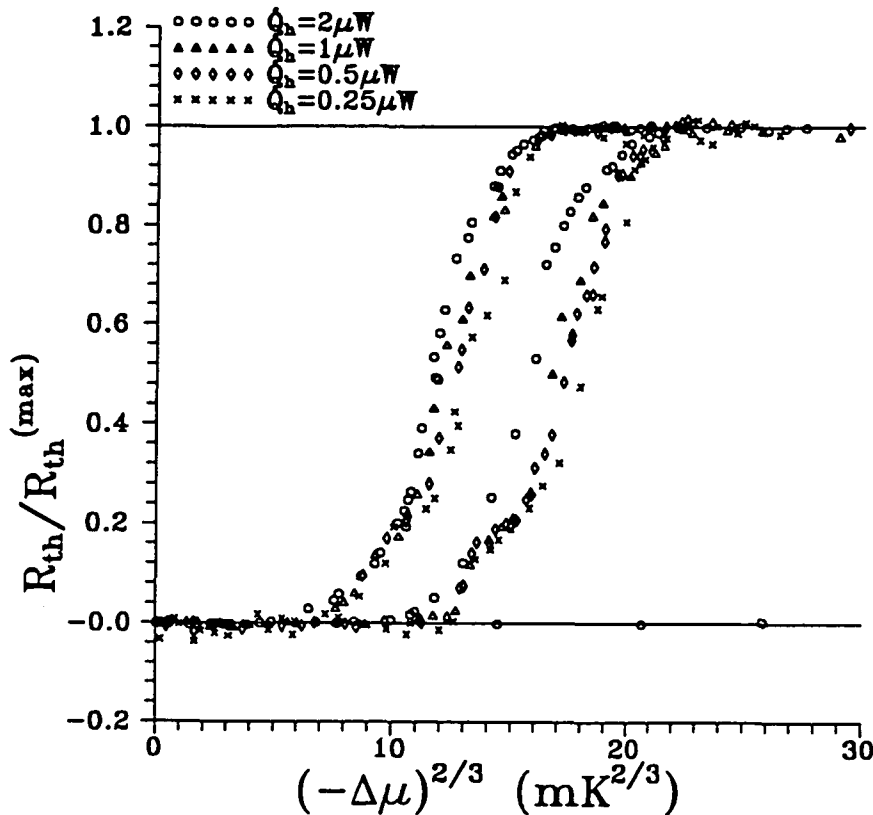


Figure IV.12: Quatre cycles de pré mouillage à 1.48 K pour $\dot{Q}_h = 2, 1, 0.5$, et $0.25 \mu\text{W}$.

Tout d'abord, les transitions obtenues avec les $\dot{Q}_h$ les plus élevés sont plus régulières. Il n'apparaît pas de rupture de pente marquée et l'approche des limites mouillées ($R_{th}/R_{th}^{(max)} = 0$) et sèches ($R_{th}/R_{th}^{(max)} = 1$) se fait de manière douce.

Ensuite, la partie intermédiaire du cycle se décale vers des désaturations plus faibles lorsque le flux de chaleur est plus élevé. Il semble donc qu'un flux de chaleur important "recuise" le film et adoucisce la transition, et qu'il contribue à dé mouiller le substrat. Ces observations sont très semblables à celles faites au paragraphe III.B.3. sur la transition de mouillage sur le césium. Les effets de $\dot{Q}_h$ se manifestent essentiellement entre les bords extrêmes du cycle d'hystérésis.

Enfin, alors que les deux branches obtenues à $2 \mu\text{W}$ sont quasiment superposables par translation, ce n'est pas le cas de la partie inférieure droite des cycles obtenus pour des

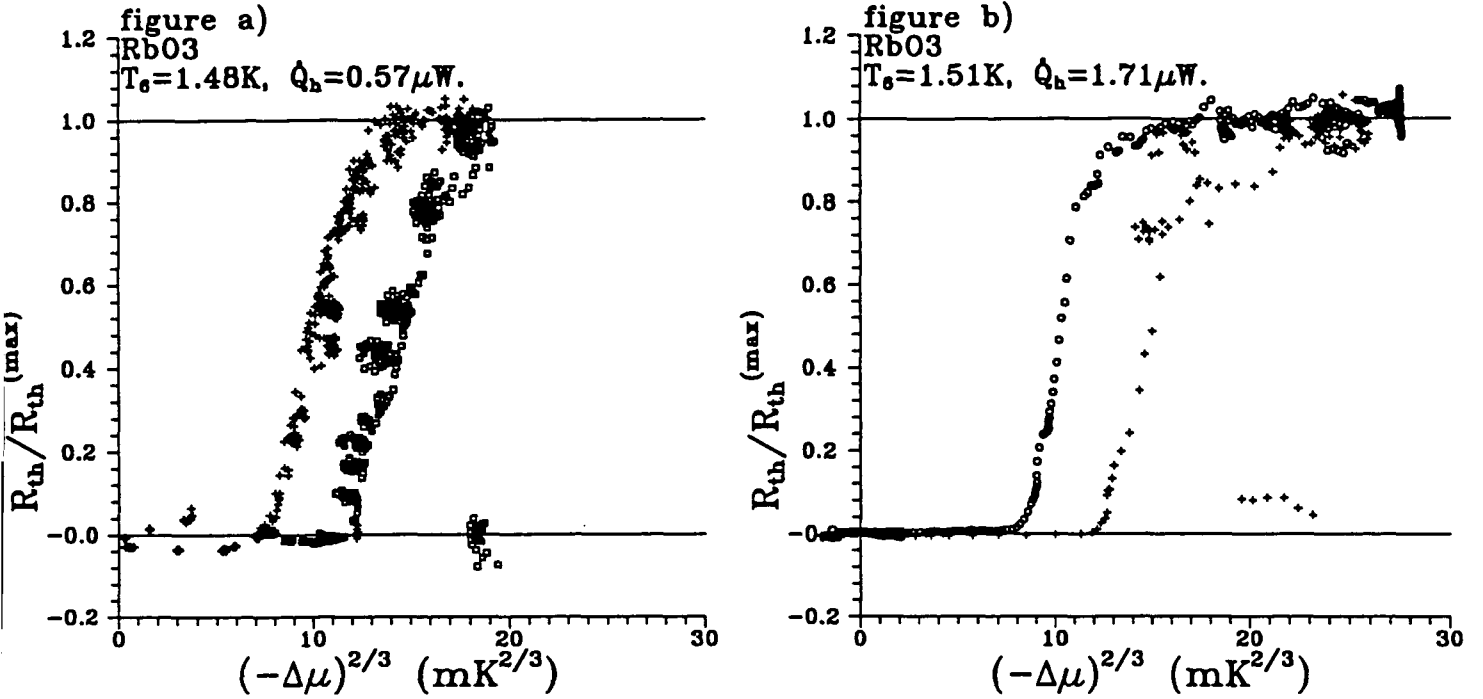


Figure IV.13: Transition de pré mouillage dans la cellule RbO3 à:

a) $T_6 = 1.48$ K, $\dot{Q}_h = 0.57$ μ W.

b) $T_6 = 1.51$ K, $\dot{Q}_h = 1.71$ μ W.

$\dot{Q}_h$ inférieurs à 1 μ W. Au lieu d'être progressif, le début du pré mouillage s'apparente à un saut de résistance thermique décalé vers les désaturations plus élevées d'environ 2 $\text{mK}^{2/3}$ par rapport au début du dé mouillage obtenu pour $\dot{Q}_h = 2$ μ W. Le film présente une métastabilité pour le dé mouillage, un $\dot{Q}_h$ important défavorisant la persistance du film sur le substrat pour des désaturations plus importantes.

c) Reproductibilité des résultats.

Nous présentons dans ce paragraphe des résultats obtenus sur une autre cellule à capillaire nommée RbO3. Le tube capillaire de cette cellule est plus court (3 mm) que celui de la cellule RbC1 (10 mm) afin que la résistance thermique du verre soit plus faible, et donc que la désaturation varie moins rapidement en fonction de $\dot{Q}_{tot}$. La disposition des thermomètres est identique à celle de la figure IV.5. Par contre, alors que les mesures du paragraphe précédent étaient relevées manuellement après stabilisation des différents paramètres (T_6 , $T_4 - T_2$, $T_5 - T_3$), elles sont ici enregistrées automatiquement par un programme d'acquisition que nous avons développé, la prise de données étant déclenchée par l'expérimentateur.

Les figures IV.13 a) et b) représentent la variation de la résistance thermique normalisée de l'anneau de rubidium de la cellule RbO3 en fonction de la désaturation pour les paramètres ($T_6 = 1.48$ K, $\dot{Q}_h = 0.57$ μ W) et ($T_6 = 1.51$ K, $\dot{Q}_h = 1.71$ μ W).

Ces deux cycles sont à comparer respectivement aux cycles figurés par des losanges et des cercles sur la figure IV.12. Pour faciliter la comparaison, ces deux cycles sont reproduit sur la figure IV.14.

On retrouve sur RbO3 les cycles d'hystérésis avec leurs deux branches séparées correspondant à l'augmentation et à la diminution de la désaturation. L'écart entre les deux branches est de $5 \text{ mK}^{2/3}$, assez semblable à celui observé dans la cellule RbC1. La position du bas du cycle est également sensiblement la même dans les deux cas. On observe par contre une différence sur la partie supérieure des cycles: les cycles dans la cellule RbO3 sont plus pentus, et moins sensibles à la valeur de $\dot{Q}_h$. L'écart entre le bas ($R_{th} = 0$) et le haut ($R_{th} = R_{th}^{(max)}$) de la branche de dé mouillage est de l'ordre de $5 \text{ mK}^{2/3}$ pour les cycles de la cellule RbO3 (figures IV.13 a) et b)), alors qu'il atteint $8 \text{ mK}^{2/3}$ pour les cycles de la cellule RbC1 (figures IV.14 a) et b)). Pour les fortes valeurs de $\dot{Q}_h$, on n'observe pas sur RbO3 d'"arrondis" des parties basse et haute du cycle aussi marqués que ceux observés sur RbC1. Il semble donc que la variation de la résistance thermique dans la zone intermédiaire est plus "facile" sur RbO3 que sur la cellule RbC1. Ceci traduit peut être un bord de l'anneau de rubidium plus accidenté pour cette dernière.

Sur le bas de cycles de RbO3, on remarque le même phénomène de métastabilité pour le dé mouillage aux faibles $\dot{Q}_h$ que pour RbC1, se traduisant par un saut de résistance thermique d'une valeur nulle à une valeur finie (figure IV.13.a)). Comme pour RbC1, cette zone disparaît à plus fort $\dot{Q}_h$ (figure IV.13.b)), la transition prenant une forme plus arrondie. Cependant, la désaturation au dé mouillage sur RbO3 est la même pour les flux de chaleurs $\dot{Q}_h$ forts ou faibles alors que les désaturations de dé mouillage des cycles de RbC1 présentent un écart de $2 \text{ mK}^{2/3}$.

Enfin, on remarque que les branches présentent des "boucles". Ce phénomène est plus clairement visible sur la figure IV.15.a) qui représente la branche de dé mouillage de la figure IV.13.a) où l'on a simplement relié les points expérimentaux par une ligne. Il traduit l'existence d'un bruit sur la différence de température aux bornes du capillaire, entraînant une fluctuation de $(-\Delta\mu)^{2/3}$ de l'ordre de 10%. La figure IV.15.b) montre ces fluctuations en fonction du temps. Ces fluctuations sont importantes à basse température et disparaissent pour des températures supérieures à 1.5 K. Les flux de chaleur appliqués étant stables à quelques 10^{-5} près, la différence de température aux bornes du capillaire fluctue vraisemblablement à cause d'instabilités hydrodynamiques dans le capillaire. Ces phénomènes étaient soit absents sur la cellule RbC1, soit trop rapides pour être enregistrés manuellement. Ils illustrent à nouveau la dynamique hystérétique de la transition: sur la branche de dé mouillage, les retours en arrière $\Delta\mu$ n'affectent quasiment pas la résistance thermique, alors que les avancées conduisent systématiquement à une augmentation de celle-ci.

En conclusion, la forme de la transition de pré mouillage est reproductible d'une cellule à l'autre dans ses caractéristiques essentielles: existence d'un cycle d'hystérésis d'une largeur de l'ordre de $4 \text{ mK}^{2/3}$, existence d'une légère métastabilité de la transition de dé mouillage, sensibilité des états intermédiaires au flux thermique traversant l'anneau.

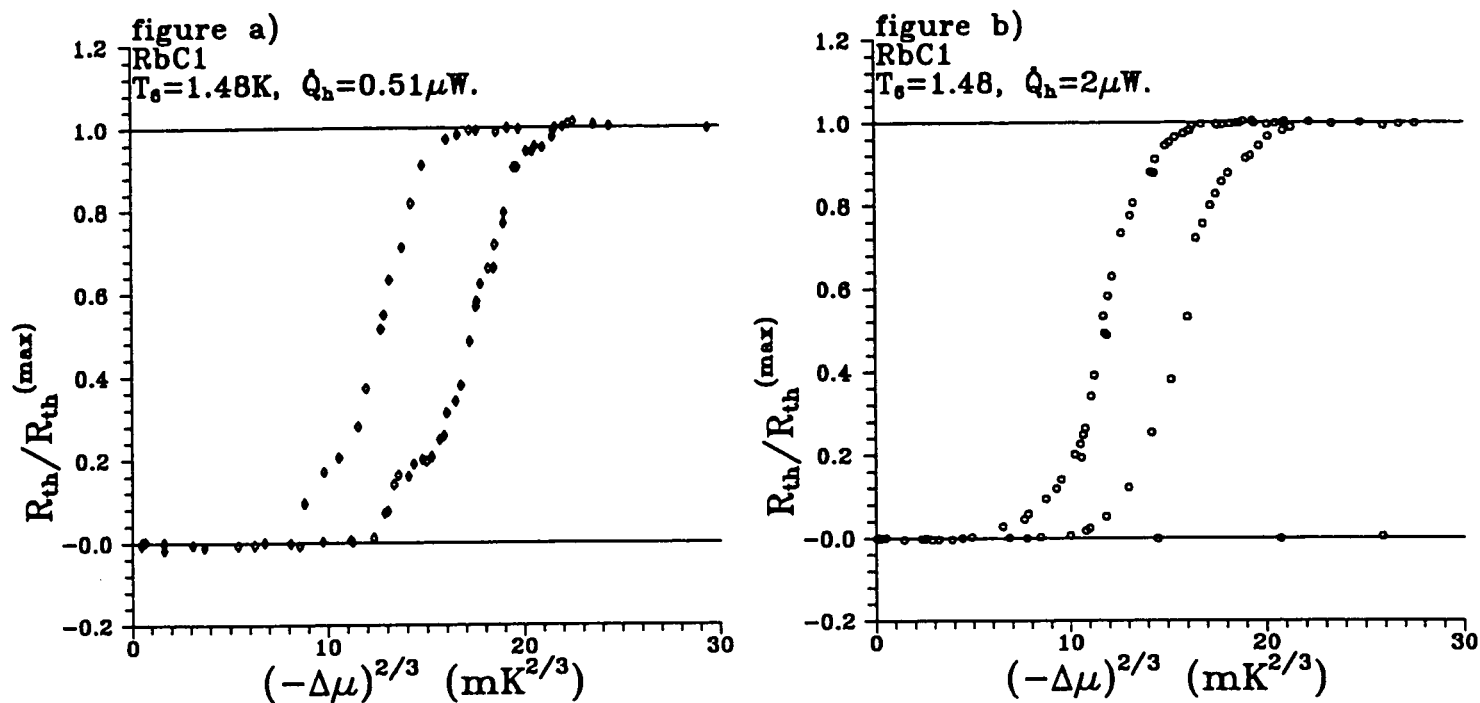


Figure IV.14: Transition de pré mouillage dans la cellule RbC1 correspondant à des paramètres voisins de ceux de la figure précédente:

- a) $T_6 = 1.48 \text{ K}$, $\dot{Q}_h = 0.5 \mu\text{W}$.
- b) $T_6 = 1.48 \text{ K}$, $\dot{Q}_h = 2 \mu\text{W}$.

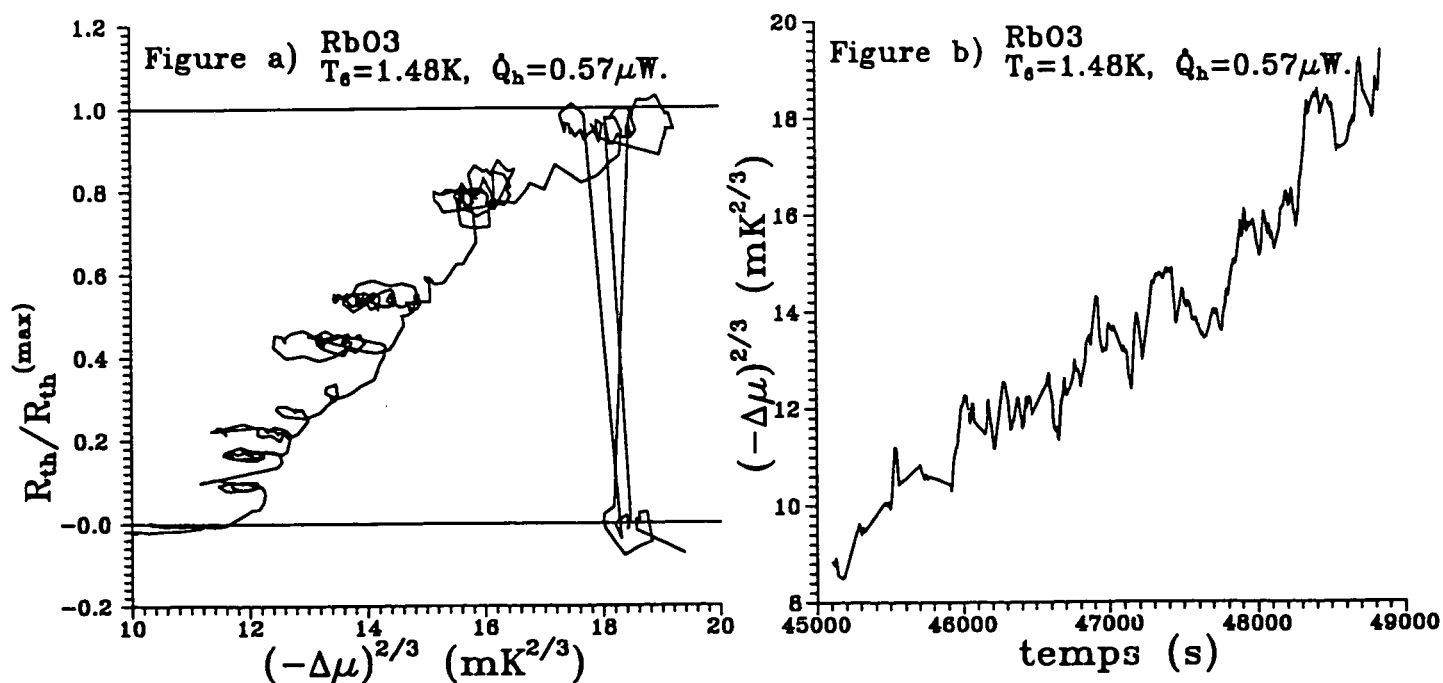


Figure IV.15: Effet des fluctuations de $\Delta\mu$ sur la courbe de dé mouillage à 1.48 K

2 – Dépouillement des cycles.

a) Longueur de recouvrement.

Dans ce chapitre, nous avons jusqu'ici présenté nos résultats sous la forme d'une résistance thermique normalisée fonction de la désaturation à la puissance $2/3$. Alors que la désaturation à la puissance $2/3$ est directement proportionnelle au pouvoir mouillant (formule (I.21)), la résistance thermique est reliée à la longueur de recouvrement du film sur le substrat d'une manière plus indirecte. Nous avons vu au paragraphe II.2 .c). et d). que la résistance thermique de l'anneau peut s'écrire, si l'on suppose que les deux interfaces sont mouillées de la même manière:

$$\frac{(R_{th}^{(anneau)})}{(R_{th}^{(max)})} = \left(1 + \frac{l}{l_0}\right)^{-1} \quad (\text{IV.21})$$

où l_0 est la longueur caractéristique donnée par l'expression II.24 (l_0 ne dépend que de

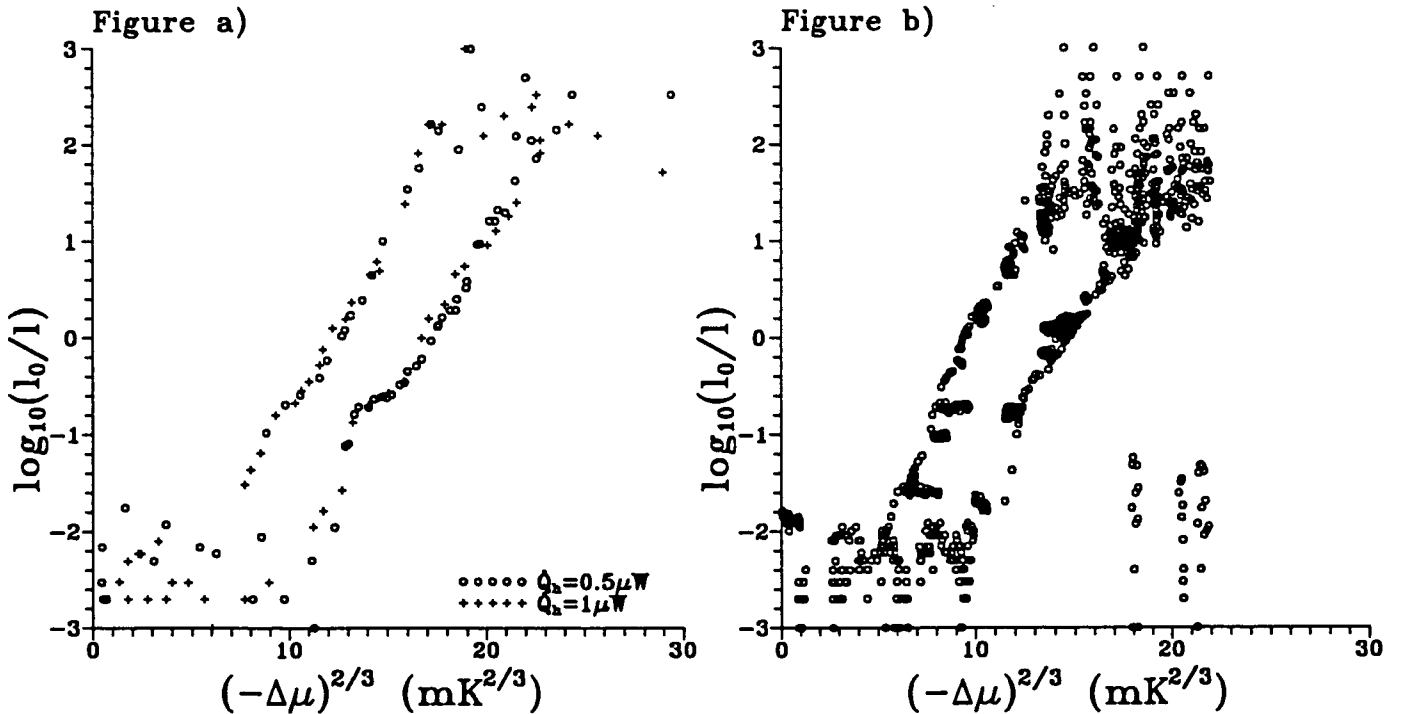


Figure IV.16: Variation de la longueur de recouvrement l pour les cycles:

a) RbCl, $T_6 = 1.47$ K, $\dot{Q}_h = 0.5$ et $1 \mu\text{W}$ ($l_0 = 5.4 \mu\text{m}$).

b) RbO3, $T_6 = 1.48$ K, $\dot{Q}_h = 0.57 \mu\text{W}$ ($l_0 = 5.3 \mu\text{m}$).

Nous avons porté sur une échelle logarithmique le rapport l_0/l qui varie dans le même sens que la résistance thermique.

T). On peut donc tirer l/l_0 de la résistance thermique normalisée de l'anneau.

$$\frac{l}{l_0} = \frac{R_{th}^{(max)}}{R_{th}^{(anneau)}} - 1 \quad (IV.22)$$

Les figures IV.16.a) et .b) montrent, sur une échelle logarithmique, la variation de l_0/l (nous avons choisi l_0/l plutôt que son inverse car il a le même sens de variation que la résistance thermique) avec $(-\Delta\mu)^{2/3}$ pour les deux branches des cycles d'hystérésis présentés sur les figures IV.9 et IV.13. La détermination des faibles et des grandes valeurs de l/l_0 est limitée par le rapport signal sur bruit. Sur les exemples montrés, les valeurs significatives de l_0/l s'étendent typiquement de 0.02 à 60 (figure a)), et de 0.02 à 16 (figure b)), soit approximativement sur trois décades. Les valeurs calculées de l_0 sont indiquées sur les figures.

b) Localisation des seuils de dé mouillage et de remouillage.

Pour une transition de pré mouillage du premier ordre, on s'attendrait à un saut discontinu d'une valeur finie de la longueur l à une valeur infinie (ou tout au moins égale à la longueur de l'anneau), ou l'inverse, lorsque l'on franchit la valeur $(-\Delta\mu)_{pw}^{2/3}$ caractéristique de la transition. Nous observons plutôt des variations rapides, mais continues. En l'absence de théorie bien établie de la transition de pré mouillage en présence de désordre, nous supposons qu'il existe deux seuils $(-\Delta\mu)_{démou}^{2/3}$ et $(-\Delta\mu)_{remou}^{2/3}$ pour lesquels la longueur de recouvrement diverge respectivement sur les branches de dé mouillage et de remouillage comme un phénomène critique d'exposant critique ν :

$$l \sim \frac{1}{\left((-\Delta\mu)^{2/3} - (-\Delta\mu)_{seuil}^{2/3}\right)^\nu} \quad (IV.23)$$

le seuil étant soit celui du dé mouillage, soit celui du remouillage. Sur la figure IV.16, on s'attendrait alors à des divergences vers $-\infty$ aux seuils, ce qui n'apparaît pas clairement sur la figure IV.16 où elles sont peut être masquées par le bruit. Une loi du type (IV.23) n'est pas complètement arbitraire. En effet, Narayan et Fisher ont suggérés que pour le déplacement d'un interface dans un milieu aléatoire, le décrochement de l'interface pouvait effectivement être un phénomène critique lorsqu'on varie de façon monotone le paramètre de contrôle [Narayan 93]. Pour déterminer le seuil, il suffit de porter $(1/l)^{1/\nu}$ en fonction de $(-\Delta\mu)^{2/3}$. Une extrapolation de la courbe coupe l'axe des abscisses à $(-\Delta\mu)_{seuil}^{2/3}$. On peut se référer à deux situations analogues pour évaluer l'exposant ν . Dans le problème du décrochage d'un interface dans un milieu aléatoire, Narayan et Fisher suggèrent une formule pour l'exposant donnant la dépendance de la longueur de corrélation vis à vis de l'écart au seuil de décrochage lorsque l'on est en dessous de ce seuil [Narayan 93]. Cette formule donne $\nu=1$ lorsqu'on prend la limite en dimension $d=2$, limite où sa validité n'est pas assurée. D'autre part, si l'on fait l'hypothèse que le recouvrement de la surface par le film épais est un problème de percolation entre des zones mouillables séparées par des zones non mouillables, alors l'exposant critique serait plutôt $\nu=4/3=1.33$ [Stauffer 92].

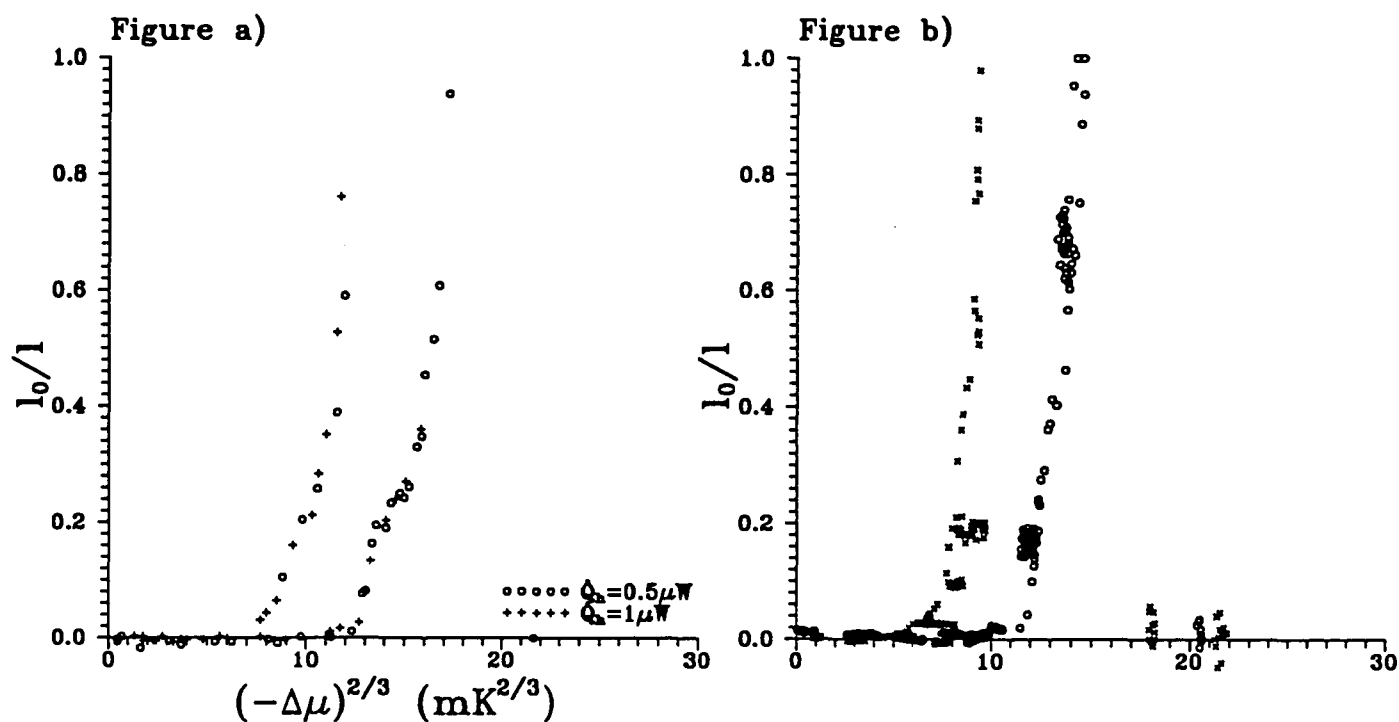


Figure IV.17: Inverse de la longueur de recouvrement normalisée pour les cycles:

a) RbCl, $T_6 = 1.47 \text{ K}$, $\dot{Q}_h = 0.5$ et $1 \mu\text{W}$ ($l_0 = 5.4 \mu\text{m}$).

b) RbO3, $T_6 = 1.48 \text{ K}$, $\dot{Q}_h = 0.57 \mu\text{W}$ ($l_0 = 5.3 \mu\text{m}$).

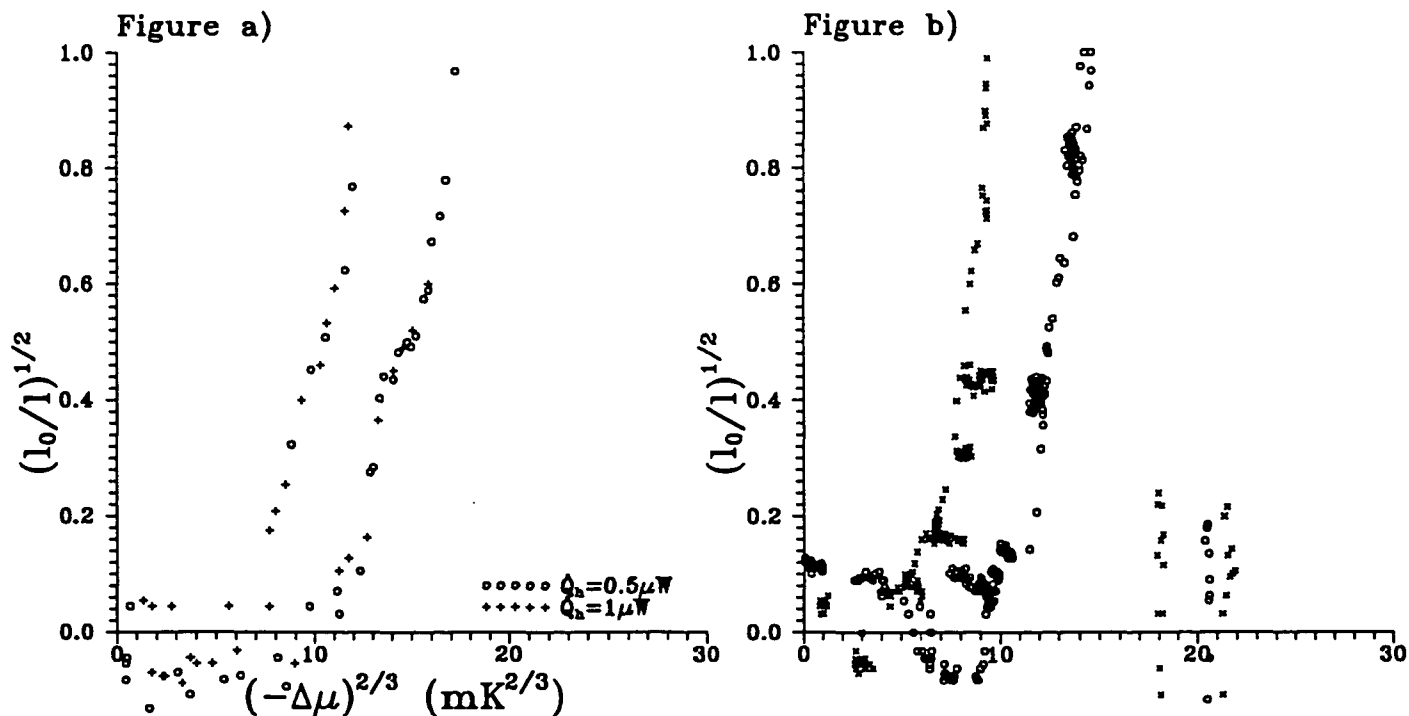


Figure IV.18: Racine de l'inverse de la longueur de recouvrement normalisée pour les cycles:

a) RbCl, $T_6 = 1.47 \text{ K}$, $\dot{Q}_h = 0.5$ et $1 \mu\text{W}$ ($l_0 = 5.4 \mu\text{m}$).

b) RbO3, $T_6 = 1.48 \text{ K}$, $\dot{Q}_h = 0.57 \mu\text{W}$ ($l_0 = 5.3 \mu\text{m}$).

Dans la suite, nous supposerons que ν est situé entre 1 et 2. Aussi, nous déterminerons les seuils en portant soit l_0/l , soit $(l_0/l)^{1/2}$ en fonction de $(-\Delta\mu)^{2/3}$. Des extrapolations linéaires fourniront ainsi un encadrement des seuils.

Les figures IV.17.a) et .b) et IV.18.a) et .b) montrent deux exemples de telles extrapolations. L'échelle verticale a été choisie de manière à mettre en évidence les grandes longueurs de recouvrement ($l > l_0$).

Dans ces courbes, il ne faut considérer pour l'extrapolation que les points situés au dessus du bruit, soit tels que $(l_0/l) > 0.02$ et $(l_0/l)^{1/2} > 0.02^{1/2} = 0.14$ pour les deux figures. Les points situés à l'intérieur des boucles sont systématiquement ignorés. Le nombre de points que l'on utilise pour l'extrapolation dépend de la courbure des données. Dans la figure IV.17, nous avons pris les points jusqu'à $l_0/l \simeq 0.4$, et dans la figure IV.18 jusqu'à $\sqrt{l_0/l} \simeq 0.8$. Les deux types d'extrapolation (en l_0/l ou en $\sqrt{l_0/l}$ fournissent des valeurs des désaturations à la transition s'écartant de moins de $1 \text{ mK}^{2/3}$ entre elles (par exemple $(-\Delta\mu)_{remou}^{2/3} = 7.6 \text{ mK}^{2/3}$, $(-\Delta\mu)_{démou}^{2/3} = 12.6 \text{ mK}^{2/3}$ pour la figure IV.17.a) et $(-\Delta\mu)_{remou}^{2/3} = 6.6 \text{ mK}^{2/3}$, $(-\Delta\mu)_{démou}^{2/3} = 12 \text{ mK}^{2/3}$ pour la figure IV.18.a)).

c) Localisation de $\Delta\mu_{pw}$.

L'existence de l'hystérésis nous a conduit à déterminer deux transitions différentes, l'une de dé mouillage, l'autre de remouillage. La question posée est donc d'en déduire quelle serait la désaturation $(-\Delta\mu)_{pw}^{2/3}$ à la transition pour un substrat parfait où l'on aurait une transition du premier ordre comme attendu. Nous admettrons que, si l'on exclut la petite zone de métastabilité du dé mouillage, l'hystérésis est symétrique. Ainsi:

$$(-\Delta\mu)_{pw}^{2/3} = \frac{1}{2} \left((-\Delta\mu)_{démou}^{2/3} + (-\Delta\mu)_{remou}^{2/3} \right) \quad (\text{IV.24})$$

Cette hypothèse de symétrie n'est pas évidente. Par exemple, les isothermes d'adsorption dans les solides poreux peuvent présenter un hystérésis asymétrique du fait d'un rayon capillaire différent suivant que l'on vide ou que l'on remplit le solide [Adamson 90]. Dans la mesure où nous n'avons pas d'argument théorique convaincant pour déterminer la localisation de $(-\Delta\mu)_{pw}^{2/3}$, nous prendrons comme incertitude la largeur du cycle lui même, soit $(-\Delta\mu)_{démou}^{2/3} - (-\Delta\mu)_{remou}^{2/3}$.

A la limite des petites résistances thermiques (ou des grandes longueurs de recouvrement), la formule (IV.21) s'écrit:

$$\frac{R_{th}^{(anneau)}}{R_{th}^{(max)}} \simeq \frac{l_0}{l} \quad (\text{IV.25})$$

Ces deux quantités ne s'écartent de plus de 10% que si $R_{th}^{(anneau)}/R_{th}^{(max)}$ ou l_0/l sont supérieurs à 0.3. En pratique, on pourra donc faire les extrapolations et la détermination des seuils de transition directement sur les résistances thermiques normalisées, en se limitant aux points d'ordonnée inférieures

à 0.3 sur les diagrammes $\left(\left(R_{th}^{(max)}/R_{th}^{(anneau)}\right), (-\Delta\mu)^{2/3}\right)$ et à 0.6 pour ceux en $\left(\left(R_{th}^{(max)}/R_{th}^{(anneau)}\right)^{1/2}, (-\Delta\mu)^{2/3}\right)$. La plupart de nos résultats ont été déterminés sur des diagrammes $\left(\left(R_{th}^{(max)}/R_{th}^{(anneau)}\right), (-\Delta\mu)^{2/3}\right)$.

Remarquons pour terminer que de manière à systématiser nos déterminations de $(-\Delta\mu)_{pw}^{2/3}$, nous avons établi des profils types pour les expériences menées sur la cellule RbC1. Ces profils, reproduit sur la figure IV.19, reprennent les cycles mesurés à 1.48 K pour différents flux de chaleur. Les points A et B représentent les désaturations

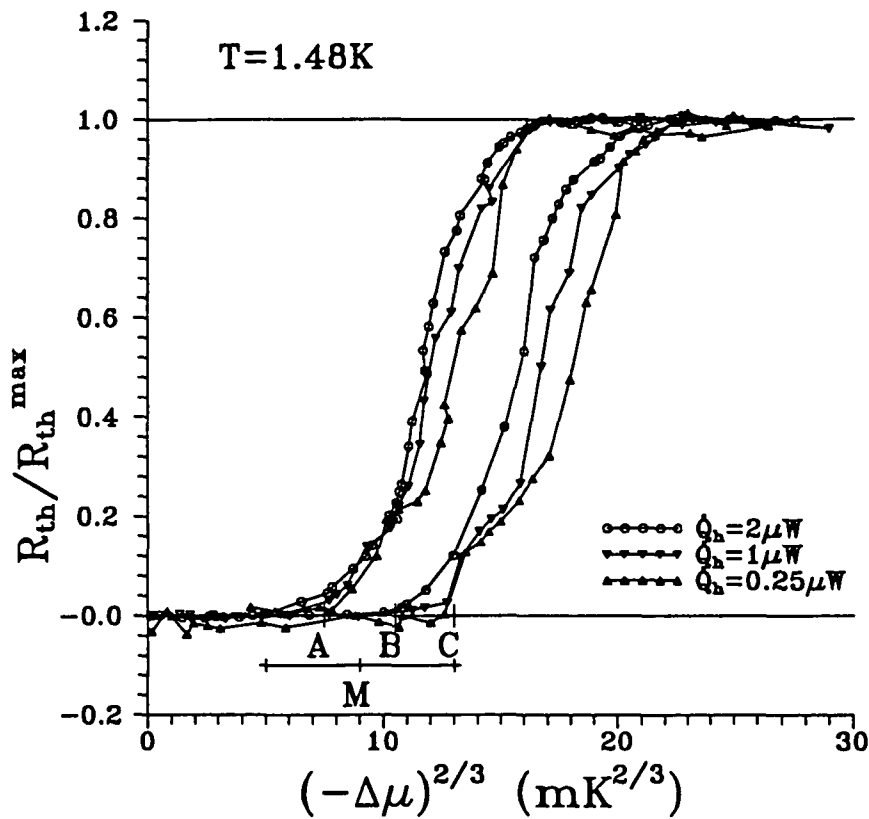


Figure IV.19: Profil type de dépouillement des cycles de la cellule RbC1.

à la transition de remouillage et de démoillage, C étant la désaturation pour laquelle le film cesse d'être métastable sur le substrat. Comme précédemment, nous avons localisé la désaturation à la transition de prémoillage sur un substrat parfait M au milieu de AB. Une détermination des désaturations de démoillage et de remouillage sur les cycles de la figure IV.19 tracés dans un diagramme $\left((l_0/l)^{1/2}, (-\Delta\mu)^{2/3}\right)$ fournit des valeurs inférieures à celles indiquées par A et B de $1 mK^{2/3}$, soit typiquement l'incertitude sur la détermination d'une désaturation. L'usage de ce profil type est donc justifié et simplifie grandement la détermination de $(-\Delta\mu)_{pw}^{2/3}$ puisqu'il suffit de faire coïncider le profil avec les différents cycles et de lire la valeur de $(-\Delta\mu)_{pw}^{2/3}$.

C Ligne de pré mouillage.

1 – Résultats expérimentaux.

Pour chaque cycle mesuré sur les cellules RbCl ou RbO3, nous pouvons déterminer la désaturation à la transition de pré mouillage. Nous pouvons donc tracer le diagramme de pré mouillage du rubidium dans un plan $((-\Delta\mu)_{pw}^{2/3}, \Delta\sigma_{pw})$, où $\Delta\sigma_{pw} = \sigma_{lv}(T = 0) - \sigma_{lv}(T_{pw})$, $\sigma_{lv}(T)$ étant la tension de surface liquide-vapeur à la température T . La conversion température-tension de surface est effectuée par interpolation de données de Ikushima *et al.* [Ikushima 86]. Ces coordonnées ont été choisies de manière à simplifier la représentation puisque le modèle simple (paragraphe I.B. et formule (I.21)) indique que la ligne de pré mouillage doit être une droite dans ce plan.

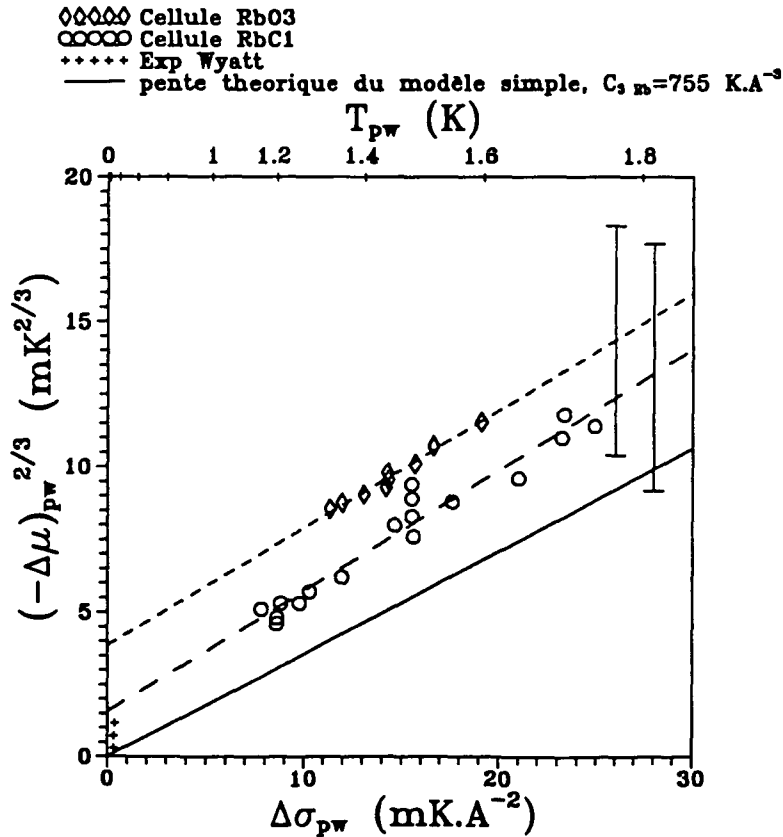


Figure IV.20: Lignes de pré mouillage de l'hélium sur le rubidium et interpolations linéaires.

La figure IV.20 représente les points de la ligne de pré mouillage obtenus sur les cellules RbCl (cercles ouverts) et RbO3 (losanges ouverts). Les barres d'erreur sont indiquées sur la partie droite de la figure (respectivement $8.5 \text{ mK}^{2/3}$ pour RbCl et $8 \text{ mK}^{2/3}$ pour RbO3). Rappelons que ces barres valent deux fois la largeur moyenne d'un cycle ($\simeq 4 \text{ mK}^{2/3}$) et

qu'elle correspondent à l'incertitude sur la localisation de la transition de pré mouillage dans le cycle hystérétique.

La ligne de pré mouillage de la cellule RbCl s'étend de $\Delta\sigma_{pw} = 7.8$ à $24.5 \text{ mK} \cdot \text{\AA}^{-2}$, soit de 1.15 à 1.74 K . La dispersion des points autour d'un ajustement linéaire est faible, inférieure à $1 \text{ mK}^{2/3}$, la pente de l'ajustement valant $0.42 \pm 0.1 \text{ mK}^{2/3} / (\text{mK} \cdot \text{\AA}^{-2})$ (l'incertitude indiquée sur la pente vient de la dispersion des points et non pas des barres d'erreurs qui représentent une translation éventuelle possible). Quatre désaturations ont été déterminées pour un même température $T_{pw} \simeq 1.48 \text{ K}$ ($\Delta\sigma_{pw} \simeq 15.4 \text{ mK} \cdot \text{\AA}^{-2}$). La dispersion entre ces points est de $1.8 \text{ mK}^{2/3}$, soit une demie largeur de cycle. Les deux points les plus bas de ce groupe ont été obtenus avec un chauffage haut $\dot{Q}_h = 2 \mu\text{W}$, le point intermédiaire avec $\dot{Q} = 1 \mu\text{W}$, et le point haut avec $\dot{Q} = 0.5 \mu\text{W}$. Malgré cette augmentation de la désaturation à la transition avec le flux de chaleur pour cette série de points, il ne semble pas que cela constitue une règle générale. En effet, la plupart des cycles sur cette cellule ont été obtenus avec un $\dot{Q}_h$ supérieur ou égal à $1 \mu\text{W}$, mais deux cycles mesurés à 1.2 et 1.7 K (8.6 et $22.9 \text{ mK} \cdot \text{\AA}^{-2}$) avec $\dot{Q}_h = 0.25 \mu\text{W}$ conduisent à des valeurs de $(-\Delta\mu)_{pw}^{2/3}$ similaires à celles obtenues avec des chauffages $\dot{Q}_h$ plus élevés.

La ligne de pré mouillage de la cellule RbO3 s'étend de $\Delta\sigma_{pw} = 11.5$ à $19.1 \text{ mK} \cdot \text{\AA}^{-2}$, soit de 1.32 à 1.59 K . Son excursion en température est donc plus petite que celle de la cellule RbCl. En effet, la détermination du seuil de brûlage $\dot{Q}_{cr}$ et de la différence de température aux bornes du capillaire pour ce seuil $(T_5 - T_3)_{cr}$ (la donnée cruciale pour la détermination de la désaturation) était difficile pour des températures basses ($< 1.3 \text{ K}$) et élevées ($> 1.6 \text{ K}$), les instabilités évoquées au paragraphe IV.B1.c). étant très importantes. D'autre part, le remplissage de cette cellule ne permettait pas d'obtenir un film saturant pour des températures supérieures à 1.7 K . Un ajustement linéaire des données permet de reproduire les données de manière très satisfaisante, la dispersion étant inférieure à 0.3 mK , soit 3% . La pente de l'ajustement vaut $0.40 \pm 0.06 \text{ mK}^{2/3} / (\text{mK} \cdot \text{\AA}^{-2})$.

Les deux lignes de pré mouillage intersectent l'axe des abscisses pour des valeurs négatives. Bien que nous ne puissions observer la transition de pré mouillage pour des températures plus basses que 1.15 K pour RbCl et 1.32 K pour RbO3, les deux substrats contenus dans ces cellules devraient donc toujours être mouillé à température nulle, le premier étant plus mouillable que le second. Il faut cependant noter que les lignes définies par les bornes inférieures des barres d'erreurs intersectent l'axe des abscisses pour des valeurs positives (0.3 K pour RbO3 et 1 K pour RbCl). A plus basse température, un cycle de pré mouillage serait donc coupé par $\Delta\mu=0$. Ceci implique en particulier l'impossibilité d'obtenir un remouillage complet en se plaçant à saturation après avoir provoqué une transition de pré mouillage.

Nous avons également tracé sur la figure IV.20 les points expérimentaux obtenus par A. Wyatt (croix) [Wyatt 95]. Ces points sont situés à l'intérieur de la zone définie par nos barres d'erreur. Cependant, la pente qu'ils présentent n'est pas compatible avec nos résultats puisqu'un ajustement linéaire fournit une pente de l'ordre de $24 \pm 6 \text{ mK}^{2/3} / (\text{mK} \cdot \text{\AA}^{-2})$, soit 60 fois celle de nos ajustements.

2 – Comparaison avec les modèles théoriques.

Rappelons le modèle S.T.C.C. exposé au paragraphe I.B. pour le calcul de la ligne de pré mouillage. Dans ce modèle simple, la ligne de pré mouillage s'écrit (formule (I.21)):

$$(-\Delta\mu)^{2/3} = \frac{2}{3\rho_0 (C_3^{Rb} - C_3^{He})^{1/3}} (\sigma_{lv}(T_w) - \sigma_{lv}(T)) \quad (IV.26)$$

Cette formule montre que la pente de la ligne de pré mouillage dépend du coefficient de

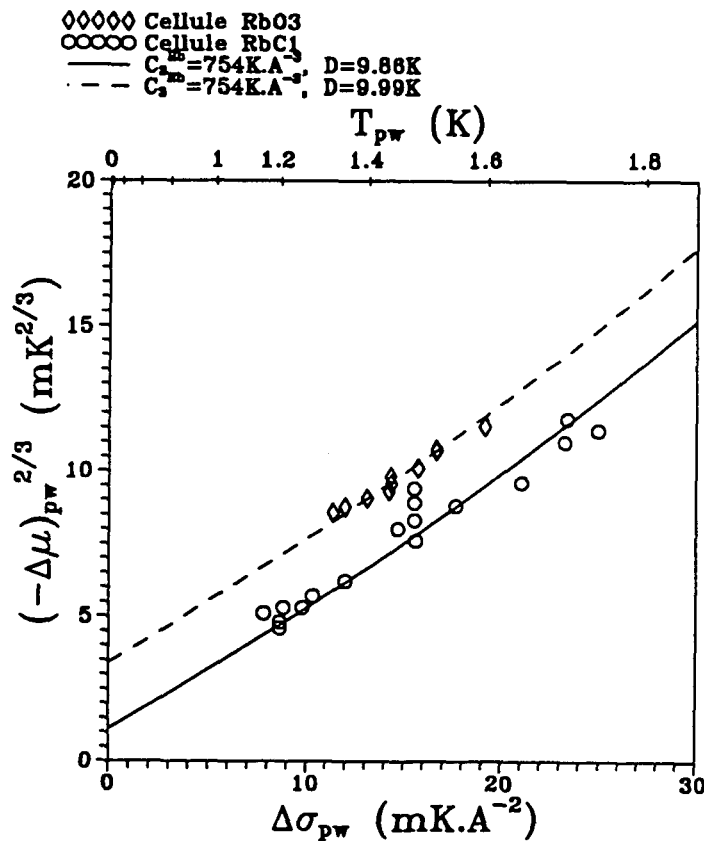


Figure IV.21: Lignes de pré mouillages calculées par le modèle amélioré pour deux profondeurs de puits et points expérimentaux.

Van der Waals du rubidium C_3^{Rb} à la puissance $1/3$. Bien que l'on puisse en principe tirer la valeur de C_3^{Rb} de la mesure de la pente, l'incertitude de l'ordre de $\pm 20\%$ se traduit par des incertitudes de l'ordre de 100% sur C_3^{Rb} . Nous avons donc préféré adopter la valeur théorique $C_3^{Rb} = 754 \text{ K} \cdot \text{\AA}^{-3}$ [Vidali 91] avec l'incertitude estimée à 10% sur cette valeur pour déterminer l'autre paramètre D de ce potentiel. En effet, les profondeurs du puits de potentiel, en particulier pour l'interaction hélium-rubidium, sont très mal connues [Vidali 91], [Persson 84]. Les déterminations théoriques et/ou expérimentales de ce paramètre peuvent varier du simple au double comme, par exemple, pour le système He-Au. Le modèle amélioré que nous avons développé au paragraphe I.C. permet de préciser cette

quantité. Un tel ajustement est reproduit dans la figure IV.21. En incorporant l'incertitude de 10% sur C_3^{Rb} , nous pouvons estimer celle sur D . Les résultats sont reproduits dans le tableau IV.1.

Table IV.1: Valeurs des profondeurs de puits D déduites des expériences.

Cellule	$C_3^{He} (K \cdot \text{\AA}^{-3})$	$D (K)$
RbCl	$754 \begin{smallmatrix} 828 \\ 678 \end{smallmatrix}$	$9.86 \begin{smallmatrix} 9.37 \\ 10.42 \end{smallmatrix}$
RbO3	$754 \begin{smallmatrix} 828 \\ 678 \end{smallmatrix}$	$9.99 \begin{smallmatrix} 9.51 \\ 10.57 \end{smallmatrix}$

Finalement, nous trouvons $D = 9.95 \pm 0.45$ K. Cette valeur est à comparer à la valeur théorique $D = 4.99$ K [Vidali 91] qui, comme nous l'avons rappelé, est très incertaine.

D Conclusion.

Nous avons observé la transition de pré mouillage de l'hélium 4 sur le rubidium entre 1.1 et 1.7 K sur deux échantillons. Cette transition est hystérétique comme la transition de mouillage sur le césium. De plus, sa forme dépend du flux de chaleur qui traverse le métal alcalin. Nous avons déterminé la ligne de pré mouillage pour les deux échantillons. En utilisant la valeur $C_3^{Rb} = 754 \text{ K} \cdot \text{\AA}^{-3}$ de Vidali, et bien que les courbes des deux échantillons soient légèrement décalées, on peut tirer du modèle du chapitre I une valeur de la profondeur D du puit de potentiel de l'interaction hélium4-rubidium, $D = 9.95 \pm 0.45$ K. Cette valeur implique que la surface du rubidium est à peine mouillée à température nulle. L'existence de l'hystérésis laisse toutefois une légère incertitude sur cette conclusion.

Chapitre V

Vers des surfaces encore moins mouillables.

Introduction.

Des chapitres précédents, il ressort que seul le césium a été trouvé nettement non mouillé par l'hélium liquide à basse température. Tous les autres métaux purs sont en effet prévus plus "mouillables" que le rubidium, que nous avons trouvé lui-même mouillé à basse température. Faut-il se résoudre à ce qu'il n'y ait qu'une exception au mouillage universel? Où chercher mieux que le césium?

Nous avons souligné au paragraphe I.A.1. le rôle important joué par la densité électronique débordant des métaux alcalins pour obtenir une surface faiblement liante pour l'hélium. Or cette propriété est aussi corrélée au faible travail de sortie W des métaux alcalins.

Dans la première partie, nous essayerons de préciser à la fois qualitativement et quantitativement le lien entre la profondeur du puits D du potentiel et le travail de sortie W . Nous montrerons également que les hypooxydes alcalins, qui ont des travaux de sortie notablement plus faibles que les métaux purs correspondants, sont de bons candidats pour être moins mouillés que ces derniers par l'hélium.

La deuxième partie donnera quelques précisions sur la procédure expérimentale suivie pour vérifier expérimentalement cette suggestion sur une surface de rubidium soumise à une oxydation croissante.

Dans la troisième partie, nous montrerons l'évolution des transitions de prémouillage observées lorsque l'oxydation augmente.

Dans la quatrième partie, nous montrerons que nous avons pu observer une transition

de démouillage. La surface de rubidium obtenue est presque aussi peu mouillable que celle du césium pur. Les perspectives seront résumées en conclusion.

A Où chercher des substrats moins liants que les métaux alcalins?

1 – Corrélation entre W , D et $\Omega_s^{(\text{épais})}$.

Table V.1: Caractéristiques de la surface des métaux d'après [Zaremba 77]

metal	W eV	C_3 (KÅ ³)	D K	$-\Omega_s^{(\text{épais})}(0)$ K/Å ²
Cs	2.14	672.8	4.4	-0.31
Rb	2.21	754	5.0	-0.27
K	2.39	812	6.3	-0.19
Na	2.70	1067.2	10.4	0.05
Li	3.10	1357.2	17.1	0.41
Mg	3.66	1774.8	32.1	1.13
Ag	4.00	2888.4	69.6	2.91
Al	4.19	2343.2	60.3	2.35
Cu	4.65	2726	72.7	2.94
Au	5.22	3178.4	127.6	4.89

La table V.1 donne les caractéristiques des surfaces métalliques, en particulier pour les métaux alcalins telles qu'elles ont été calculées par Zaremba et Kohn [Zaremba 77]. Nous avons rajouté aux données de ces auteurs l'opposé du grand potentiel de surface pour un film d'hélium à saturation et à température nulle, $-\Omega_s^{(\text{épais})}(0)$, calculé d'après le modèle discuté au chapitre I. Ce paramètre est égale au pouvoir d'étalement à $T = 0$, et fournit une mesure de la mouillabilité de la surface par l'hélium : il est positif pour les surfaces mouillables à $T = 0$ et à saturation, négatif pour celles qui ne le sont pas. On peut noter que W et $-\Omega_s^{(\text{épais})}(0)$ varient dans le même sens. Ceci a été interprété [Cheng 93] comme le résultat de la forte répulsion des atomes d'hélium par les électrons du métal [Zaremba 77], [Vidali 91]. La fonction d'onde des électrons de conduction du métal s'étend en dehors de la surface. La densité électronique ρ_e décroît comme

$$\rho_e \simeq \exp(-2z\kappa) \quad (\text{V.1})$$

où κ est relié au travail de sortie W par

$$W = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m_e} \quad (\text{V.2})$$

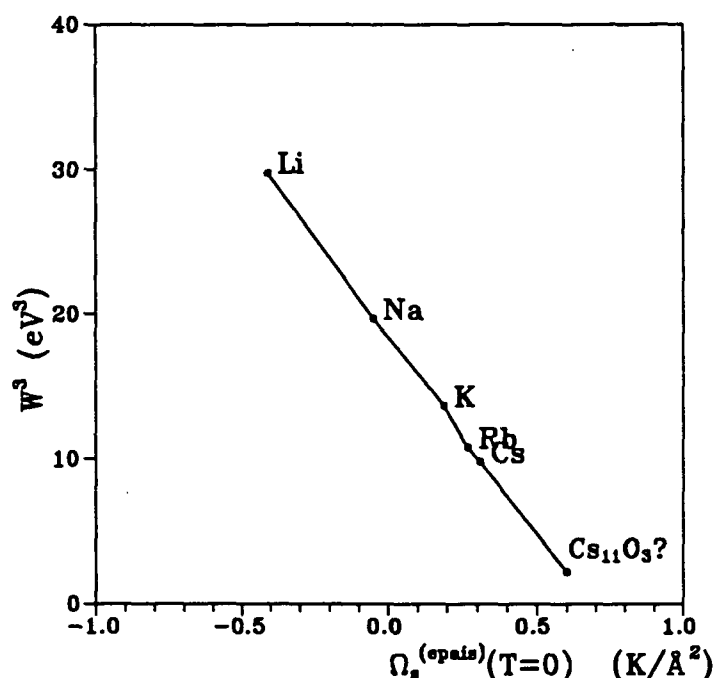


Figure V.1: Relation empirique entre pouvoir mouillant et travail de sortie pour les métaux alcalins.

Ainsi, pour les métaux de faible travail de sortie W , les électrons s'étendent plus loin de la surface et repoussent plus fortement les atomes d'hélium. Il en résulte des puits de potentiel moins profonds et des surfaces moins mouillables. La figure V.1 montre une tentative de représentation purement empirique de cette relation sous forme d'une fonction puissance.

La relation précédente nous oriente donc vers la recherche de surface dont le travail de sortie soit inférieure à celui du césium, soit 2 eV, ce qui correspond à un seuil photoélectrique pour une radiation de longueur d'onde 620 nm. Or il existe depuis longtemps des photocathodes sensibles jusque dans le rouge et l'infrarouge proche, dont le travail de sortie est de l'ordre de 1 eV. On attend donc que de tels matériaux soient encore moins liants pour l'hélium que le césium lui-même. Ces matériaux sont en fait des hypooxydes de césium.

2 – Propriétés des hypooxydes alcalins.

L'oxydation des métaux alcalins lourds est un processus complexe au cours duquel apparaissent différents types de composés au fur et à mesure que la teneur en oxygène croît. Les figures V.2 et V.3 montrent deux exemples d'évolution du travail de sortie pour le césium, en fonction de l'exposition à l'oxygène. Il s'agit dans le premier cas d'un film de césium de quelques couches, et dans le second d'un substrat plus massif. Dans les deux cas, on note une décroissance du travail de sortie jusqu'à un minimum, 1.3 eV dans le premier cas, 0.7 eV dans le second. Si l'oxydation continue, le travail de sortie augmente

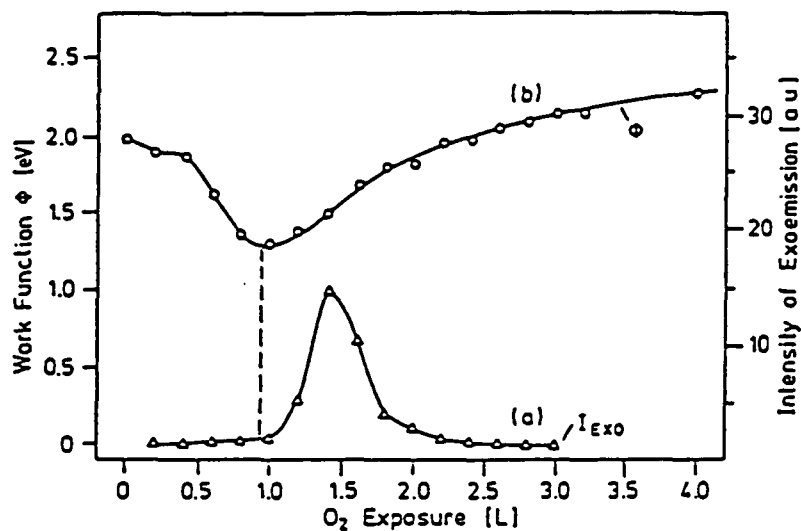


FIG. 2. Variation of the current of exoelectrons [in arbitrary units, curve (a)] and of the work function ϕ [curve (b)] upon stepwise exposure of a Cs film with about 3 ML thickness at 220 K to an O₂ pressure of 4×10^{-9} mbar.

Figure V.2: Tiré de [Böttcher 91].

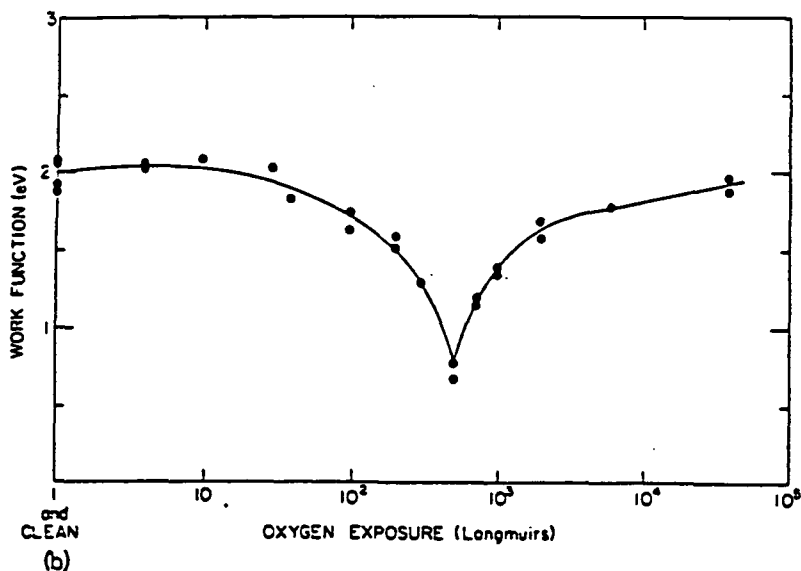


FIG. 2. (a) Yield of cesium oxide vs oxygen exposure. (b) Work function of cesium oxide vs oxygen exposure.

Figure V.3: Tiré de [Gregory 75].

et finit à des valeurs plus importantes que la valeur initiale. Pour l'interprétation de cet effet, on peut se référer à [Burt 78], ou à une discussion plus récente [Grobeck 94]. Ils localisent le minimum au moment où le métal au voisinage de la surface est formé de blocs dont la composition est Cs_{11}O_3 . Dans ce matériau qui reste métallique, les électrons de conduction sont fortement confinés par la répulsion des ions O^- . Ce confinement latéral se traduit par un relèvement de leur énergie et donc par une diminution du travail de sortie.

Le point intéressant est que l'effet est quantitativement important. Si on extrapolait brutalement les données de la table V.1 en utilisant la loi de la figure V.1, on trouverait qu'un travail de sortie $W = 1.3 \text{ eV}$ conduirait à une augmentation de $\Omega_{\text{épais}}^{(\text{épais})}(0)$ de $0.3 \text{ K} \cdot \text{\AA}^{-2}$. Cette augmentation est considérable, plus grande que la tension de surface de l'hélium à $T = 0$. Même si une telle extrapolation est discutable, elle montre que l'effet attendu est important, et vaut la peine d'être vérifié. Comme nos méthodes expérimentales ne fonctionnent qu'au dessous de T_λ , il était exclu de faire un test sur le césium. Nous avons donc choisi le rubidium, pour lequel on peut espérer des propriétés semblables.

B Procédure expérimentale.

La cellule utilisée a été décrite au chapitre II (voir figure II.3). Le contenu en oxygène des ampoules *amp1*, *amp2*, et *amp3* étaient respectivement de 3.6, 7.2, et 114 nmol. La surface du rubidium est approximativement de 2.5 cm^2 . Idéalement, 6 nmol d'oxygène représente une monocouche sur cette surface et devrait produire un effet. Toutefois, la surface réelle peut être plus grande, et le processus d'oxydation peut concerner plus d'une monocouche du métal. De plus, il est probable que du rubidium soit présent à l'état de traces sur le verre de la cellule elle-même et fixe une partie de l'oxygène. En définitive, il est difficile d'estimer l'oxydation de la surface elle-même, et nous ne donnerons que la quantité d'oxygène introduite dans la partie de la cellule contenant le rubidium.

Avant d'introduire l'oxygène dans la cellule, la surface du rubidium a été étudiée pour vérifier ses propriétés initiales. Les résultats ont déjà été discutés au chapitre III, puisqu'il s'agissait de la cellule nommée RbO_3 . Ils sont en bon accord avec ceux de la cellule RbCl . La queue de cochon de la première ampoule est ensuite brisée (à température ambiante), permettant à son contenu d'oxygène de diffuser à travers l'hélium de la cellule jusqu'à la surface de rubidium. Il doit pour cela franchir le capillaire, ce qui ralentit considérablement le processus. Pour l'accélérer, on trempe alternativement dans l'azote liquide une extrémité de la cellule, puis l'autre, de façon à forcer un écoulement du gaz à travers le capillaire. La cellule est ensuite à nouveau mise à froid pour une nouvelle étude des transitions de prémouillage. L'utilisation du contenu de *amp3*, beaucoup plus important, est fait de façon différente. On laisse simplement le contenu diffuser à travers le capillaire pendant une durée déterminée (typiquement de un à quelques jours). La fraction qui atteint ainsi la partie supérieure de la cellule est calculée d'après le coefficient de diffusion O_2/He . Le processus est ensuite stoppé par une mise à froid où l'on teste

les propriétés de mouillage obtenues. Puis, on peut recommencer en réchauffant, jusqu'à avoir épuisé le contenu en oxygène. Notons que le fait que l'oxygène atteigne le rubidium par un processus de diffusion à travers l'hélium entraîne que le degré d'oxydation décroît du bas vers le haut de l'anneau sur une distance typique de l'ordre du rayon du tube.

C Evolution des transitions de prémouillage.

La figure V.4 montre l'évolution de la forme de la transition de prémouillage à une température voisine de 1.45 K pour des quantités croissantes d'oxygène introduites dans le compartiment supérieur de la cellule. L'évolution commence par un élargissement du cycle sur son coté gauche. Puis une moitié du cycle se déplace vers les faibles désaturations, jusqu'à disparaître (figure V.4 c)). La résistance thermique est finie à saturation, sa valeur 1.5 mK/ μ W étant environ la moitié de la valeur maximum. Cette résistance non nulle indique une situation de non mouillage. Une transition de prémouillage subsiste néanmoins pour l'autre moitié de la résistance thermique, transition située approximativement au même endroit que la transition originale. Dans l'état final (figure V.4 d)), on observe deux transitions : l'une à la position originale, l'autre à plus grande désaturation autour de 18 mK^{2/3}.

Considérons d'abord le début du processus d'oxydation, correspondant à l'utilisation du contenu des ampoules *amp1* et *amp2*. En déterminant la transition de prémouillage pour différentes températures, la ligne de prémouillage a été déterminée (au moins partiellement) à chaque stade. Les résultats sont reportés sur la figure V.5, conjointement avec ceux obtenus avant oxydation. On constate que la première oxydation (environ 3 nmol) n'a que peu d'effet. Avec l'ouverture de la deuxième ampoule, qui porte la fraction cumulée à environ 10 nmol, un déplacement de l'ordre de $-3 \text{ mK}^{2/3}$ est observé sur $(-\Delta\mu_{pw})^{2/3}$, indiquant un substrat moins mouillable. Notons que le cycle d'hystérésis est déformé, ce qui accroît les incertitudes sur la détermination $(-\Delta\mu_{pw})^{2/3}$. Si le déplacement est plus faible que la barre d'erreur globale $\pm 4 \text{ mK}^{2/3}$ que nous avons donné sur la localisation de la transition, son sens et son ordre de grandeur sont sans ambiguïté par rapport à l'erreur statistique sur l'ensemble de la ligne de prémouillage. Ceci montre donc que de faibles quantités d'oxygène affectent les propriétés de mouillage, et dans un sens opposé à celui considéré comme évident au début de ces études. On pensait à l'époque que toutes les impuretés conduiraient à des surfaces plus mouillables.

L'évolution pour des quantités d'oxygène plus importantes peut s'interpréter en supposant que seul le bord inférieur de l'anneau est affecté par l'oxydation. Ainsi, la contribution de la partie supérieure reste essentiellement non affectée et donne lieu à la transition qui reste localisée autour de $(-\Delta\mu)^{2/3} = 9 \text{ mK}^{2/3}$. La transition relative au bord inférieur évolue de façon non monotone avec le degré d'oxydation. Elle se déplace d'abord vers les désaturations plus faibles jusqu'à disparaître. Le substrat est alors non mouillé à basse température. L'observation d'une transition de mouillage est alors nécessaire pour caractériser sa mouillabilité. Les résultats seront discutés au paragraphe suivant. Enfin, l'état

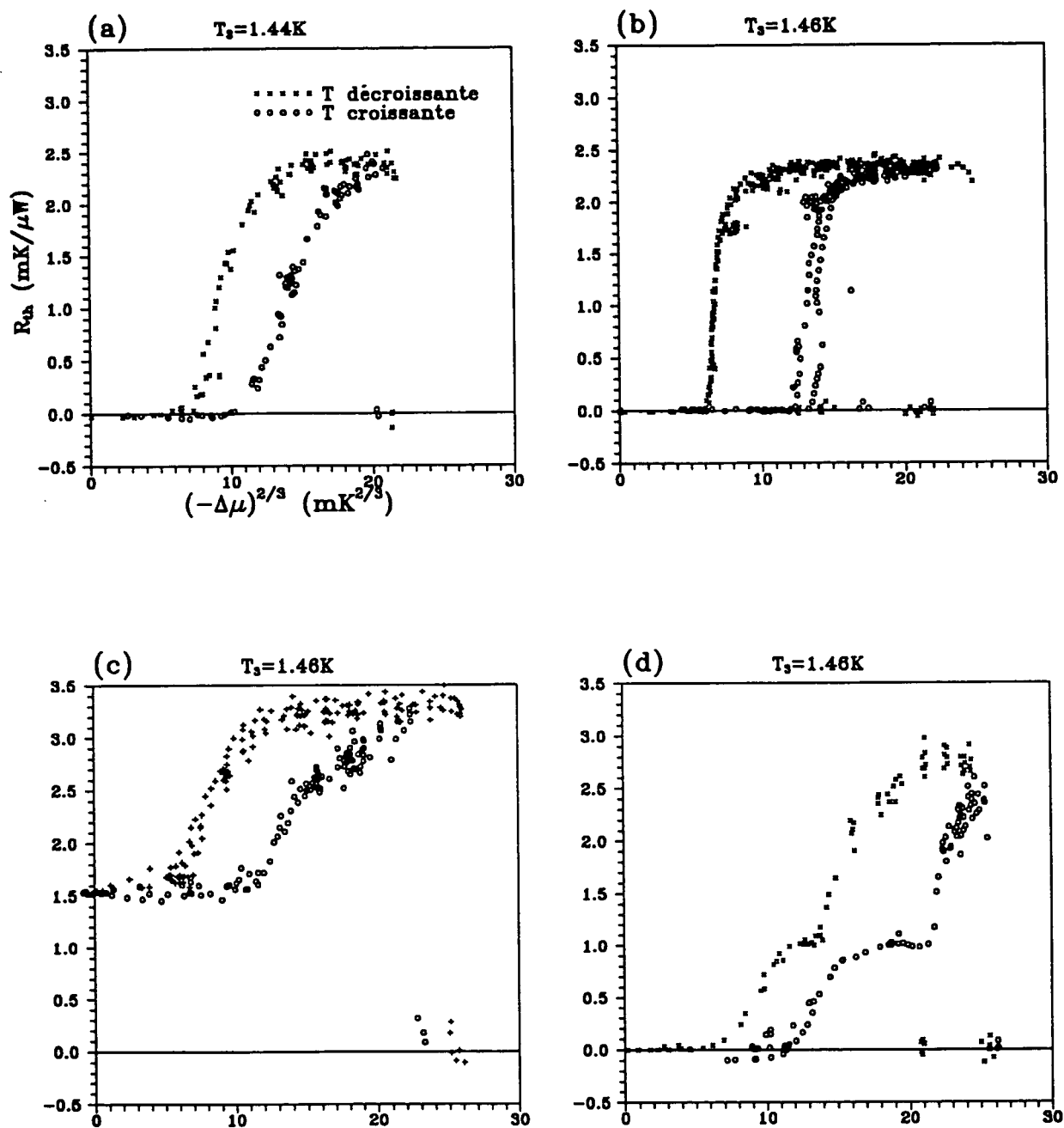


Figure V.4: Transitions de pré mouillage sur la surface du rubidium pour des expositions croissantes à l'oxygène.

- a) métal pur
- b) avec 60 nmol d'oxygène
- c) avec 85 nmol d'oxygène
- d) avec 120 nmol d'oxygène

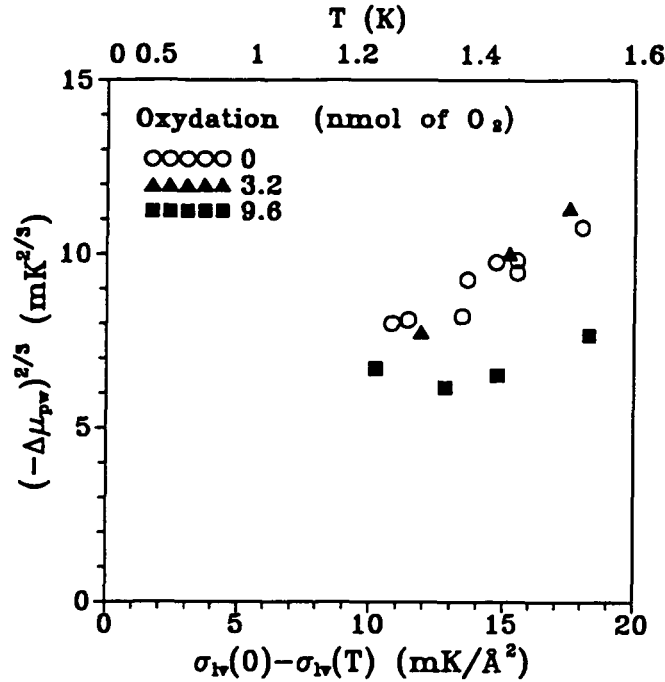


Figure V.5: Ligne de prémouillage de référence et celles obtenues pour deux degrés faibles d'oxydation

final relatif à la figure V.4 d) montre un déplacement de la transition de prémouillage du bord inférieur de l'anneau vers un état plus mouillable que l'état initial, caractérisé par $(-\Delta\mu_{pw})^{2/3} = 18 \text{ mK}^{2/3}$. On retrouve donc au moins qualitativement l'évolution non monotone de W avec l'oxydation.

D Observation d'un substrat non mouillé, et de la transition de démouillage.

A saturation, la figure V.4 c) montre une résistance thermique finie, donc un substrat non mouillé à $T = 1.46 \text{ K}$. Or lorsque la cellule est refroidie à partir de températures supérieures à sa température de rosée située entre 1.8 et 1.9 K, nous avons trouvé des situations mouillées caractérisées par une résistance thermique nulle. Ceci apparaît sur la figure V.6 (cercles ouverts). Lorsqu'on abaisse la température en dessous de 1.5 K, on observe une transition vers une résistance thermique finie révélant une transition de démouillage. A plus basse température encore, l'augmentation progressive de la résistance thermique peut être attribuée comme pour le césium, aux variations de la conductivité thermique du verre et du gaz. Lorsqu'on augmente la température (points et triangles de la figure V.6), la résistance thermique observée reste finie jusqu'à 1.76 K. Il n'a pas été possible d'observer la transition de remouillage, qui doit se situer à plus haute température. Les constantes de temps de thermalisation deviennent très longues et rendent difficiles une mesure fiable de la résistance thermique. Il faut noter que, pour une raison que nous ne comprenons pas, le rubidium se remouille lorsque l'on condense l'hélium en passant sous

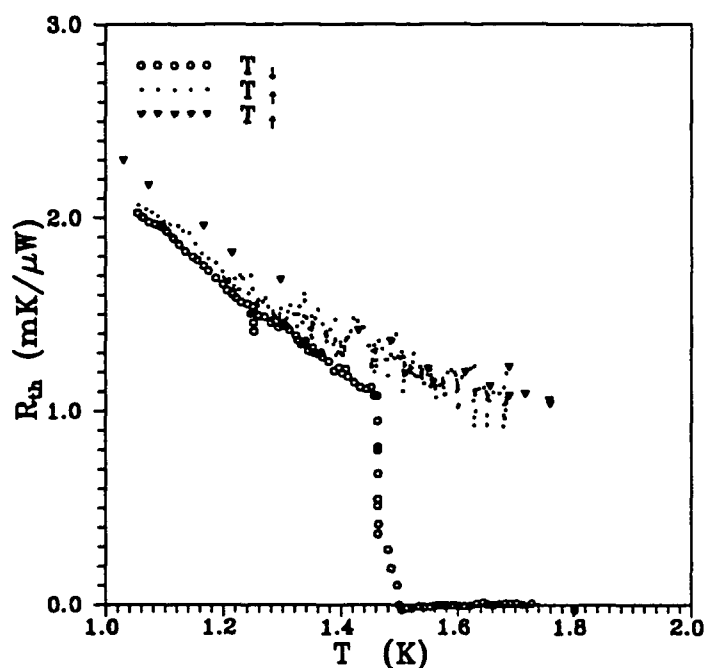


Figure V.6: Transition de démouillage observée sur la surface du rubidium oxydée correspondant à la figure V.4.c quand la température est abaissée (cercles ouverts). La transition de remouillage n'a pu être observée en augmentant la température jusqu'à 1.76 K (points et triangles). Elle se situe vraisemblablement à une température plus élevée.

la température de rosée de la cellule, ce qui nous permet d'observer le démouillage! Si l'on admet une hystérésis analogue à celle sur le césium, soit un cycle de largeur $16 \text{ mK} \cdot \text{\AA}^{-2}$ sur l'échelle $\Delta\sigma$, on s'attendrait à une transition de mouillage vers 1.88 K, assez proche de celle observée sur le césium pur. Le milieu du cycle se situerait vers $T = 1.7 \text{ K}$ pour laquelle $\Delta\sigma$ vaut $20 \text{ mK} \cdot \text{\AA}^{-2}$. En se reportant à la courbe de prémouillage du rubidium pur, on peut constater que l'on a décalé le pouvoir mouillant d'environ $25 \text{ mK} \cdot \text{\AA}^{-2}$. Nous sommes loin des centaines de $\text{mK} \cdot \text{\AA}^{-2}$ que l'on pouvait espérer pour le césium, mais l'effet est néanmoins nettement significatif.

E Conclusion.

Nous avons montré qu'une surface de rubidium partiellement oxydée pouvait présenter des propriétés de mouillage voisines de celle du césium, sans que nous puissions affirmer que l'optimum ait été atteint. Une étude plus quantitative supposerait la possibilité d'exposer uniformément la surface à l'oxygène. La corrélation suggérée entre travail de sortie et pouvoir mouillant se trouve au moins qualitativement confirmée. La même technique appliquée au césium devrait permettre d'obtenir des angles de contact plus importants que pour le métal pur. Ces expériences mettent aussi en évidence que ce ne sont pas nécessairement les surfaces les plus propres qui sont les moins mouillées.

Conclusion.

Nous avons développé au cours de cette thèse des méthodes permettant d'étudier les propriétés de mouillage des métaux alcalins massifs par des films d'hélium-4 liquide superfluide. L'usage de cellules fermées permet de conserver des échantillons et de vérifier la reproductibilité des résultats à moyen terme, ce qui n'est pas le cas des méthodes des autres groupes. Nous avons montré que notre technique de détection du mouillage est sensible à la longueur de recouvrement du film sur le substrat, alors que les microbalances donnent en général des renseignements sur une couverture moyennée du substrat.

Nous avons observé la transition de mouillage sur le césium. Cette transition se passe à une température voisine de celle observée par Taborek et Rutledge. Nous avons de plus observé la transition de dé mouillage, ce qui n'avait jamais été fait jusqu'ici. Elle révèle une hystérésis marquée, qui affecte à notre avis aussi bien la transition de mouillage que de pré mouillage. La transition de dé mouillage semble donner lieu en plus à des phénomènes de métastabilité de l'état mouillé.

Sur le rubidium, nous avons étudié la transition de pré mouillage. Cette transition présente des caractéristiques similaires au mouillage. Les cycles ont le même caractère hystérique et la branche de dé mouillage de ces cycles montre un certain aspect métastable du film. Nous avons déterminé la ligne de pré mouillage du rubidium de 1.1 à 1.8 K. Une comparaison de cette ligne avec un modèle théorique basé sur celui de Saam *et al.*, mais que nous avons amélioré, permet d'obtenir une valeur de la profondeur du puits de l'interaction hélium-rubidium, $D = 9.95 \pm 0.45$ K.

Finalement, nous avons montré qu'une oxydation limitée de la surface du rubidium conduisait à une surface moins mouillable que celle du métal pur.

Les modèles de mouillage existants ne permettent pas d'expliquer l'hystérésis observée sur les cycles de mouillage et de pré mouillage. Nous pensons que cet aspect des transitions est relié au caractère désordonné du substrat. Il serait donc très intéressant de développer un modèle prenant en compte le désordre de surface. En particulier, il permettrait de préciser le lien entre les températures ou les désaturations caractéristiques des transitions des substrats réels à celle qu'aurait un substrat parfait.

Les expériences menées sur des films d'alcalins déposés à basse température n'ont pas permis d'observer jusqu'ici de transition de dé mouillage. Il serait donc intéressant de

poursuivre les investigations sur ces substrats à plus basse température pour vérifier que le film d'hélium est métastable jusqu'à $T=0$ K, ou bien si le dé mouillage peut être observé à plus basse température.

Notre technique, aussi bien que les microbalances, donne accès à des quantités moyennées (longueur moyenne de recouvrement, couverture moyenne du film) alors que le mouillage sur un substrat réel dépend des conditions locales (inhomogénéités, défauts). Il serait donc très instructif de pouvoir déterminer expérimentalement la forme des films d'hélium sur les substrats à la transition de mouillage ou de pré mouillage. Nous pourrions ainsi déterminer comment se déroule l'avancée ou le retrait du film épais et confirmer ou infirmer des modèles de ces transitions sur un substrat désordonné.

Annexe A

Pression finale de remplissage de la cellule haute pression.

Les différents volumes sont ceux indiqués sur la figure III.1. Leurs valeurs sont $V_0 = 5.2 \text{ cm}^3$, $V_1 = 0.25 \text{ cm}^3$, $V_2 = 10.45 \text{ cm}^3$, $V_3 = 0.48 \text{ cm}^3$. A chacune des étapes, le volume V_i contient respectivement n_i , n'_i , et n''_i mole d'hélium. Les températures utilisées sont:

- $T_0 = 77 \text{ K}$, température de l'azote liquide.
- $T_1 \simeq 1000 \text{ K}$, température de scellement du verre.
- $T_2 \simeq 10 \text{ K}$, température obtenue grâce à la circulation d'hélium liquide.
- $T_3 = 300 \text{ K}$, température ambiante.

1^{ère} étape: On remplit la cellule et la réserve à la pression $P_{initiale}$. V_0 , V_1 et V_2 sont à la température T_0 (azote). Le long du volume V_3 , la température varie de T_0 à la température T_1 du scellement. Nous admettrons pour simplifier que cette variation est linéaire. Le contenu en hélium est $n_0 + n_1 + n_2 + n_3$ où

$$n_0 + n_1 + n_2 = \frac{P_{initiale} (V_0 + V_1 + V_2)}{R T_0} \quad (\text{A.1})$$

$$\text{et } n_3 = \int_0^1 \frac{P_{initiale} V_3}{R (T_0 + (T_1 - T_0) x)} dx = \frac{P_{initiale} V_3}{R (T_1 - T_0)} \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) \quad (\text{A.2})$$

2^{ème} étape: V_0 est à la température T_2 . Lors du scellement en 1, la température de V_1 est T_1 au centre, T_3 en haut, et T_2 en bas. V_2 et V_3 sont à la température T_3 . La pression vaut P_{inter} .

On a:

$$n'_0 = \frac{P_{inter} V_0}{R T_2} \quad (\text{A.3})$$

$$n'_1 = \frac{P_{inter} V_1}{2R (T_1 - T_2)} \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right) + \frac{P_{inter} V_1}{2R (T_1 - T_3)} \ln \left(\frac{T_1}{T_3} \right) \quad (\text{A.4})$$

$$n'_2 + n'_3 = \frac{P_{inter} (V_2 + V_3)}{R T_3} \quad (A.5)$$

La conservation de la quantité d'hélium implique $n_0 + n_1 + n_2 + n_3 = n'_0 + n'_1 + n'_2 + n'_3$. Ceci permet de calculer P_{inter} en fonction de $P_{initiale}$ et de vérifier qu'elle est bien inférieure à 1 bar.

$$P_{inter} = \frac{\frac{V_0+V_1+V_2}{T_0} + \frac{V_3}{T_1-T_0} \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)}{\frac{V_0}{T_2} + \frac{V_2+V_3}{T_3} + \frac{V_1}{2(T_1-T_2)} \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right) + \frac{V_1}{2(T_1-T_3)} \ln\left(\frac{T_1}{T_3}\right)} P_{initiale} \quad (A.6)$$

3^{ème} étape: On ramène le volume V_0 à l'ambiante.

On a $n''_0 = n'_0$. D'où

$$\frac{P_{inter} V_0}{R T_2} = \frac{P_{finale} V_0}{R T_3} \quad (A.7)$$

et finalement

$$P_{finale} = \frac{T_3}{T_2} \frac{\frac{V_0+V_1+V_2}{T_0} + \frac{V_3}{T_1-T_0} \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right)}{\frac{V_0}{T_2} + \frac{V_2+V_3}{T_3} + \frac{V_1}{2(T_1-T_2)} \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right) + \frac{V_1}{2(T_1-T_3)} \ln\left(\frac{T_1}{T_3}\right)} P_{initiale} \quad (A.8)$$

Une pression de remplissage initiale de 600 mbar conduit à une pression finale de 6.7 bar.

Références bibliographiques.

- [Adamson 90] Arthur W. Adamson, "Physical chemistry of Surfaces", Wiley, 1990.
- [Atkins 65] K.R. Atkins, Y. Narahara, *Phys. Rev.* **138**, A437 (1965)
- [Balibar 93] S. Balibar, *La Recherche* **24**, 804(1993)
- [Bausch 94] R. Bausch, R. Blossey and M.A. Burschka, *Journal of Physics A* **27**, 1405 (1994).
- [Becker 54] E.W. Becker, R. Misenta, et F. Schmeisser, *Phys. Rev.* **93**, 244 (1954).
- [Bishop 80] D.J. Bishop and J.D. Reppy, *Phys. Rev. B* **22**, 5171 (1980).
- [Bonn 95] D. Bonn and J.O. Indekeu, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3844 (1995).
- [Böttcher 91] A. Böttcher, R. Grobecker, R. Imbeck, A. Morgante and G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **95**, 3756 (1991).
- [Burt 78] M. Burt, V. Heine, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11**, 96 (1978).
- [Cahn 77] John W. Cahn, *J. Chem. Phys.* **66**, 3667(1977).
- [Campbell 83] L.J. Campbell, *Phys. Rev. B* **27**, 1913 (1983).
- [Cheng 91] E. Cheng, M.W. Cole, W.F. Saam and J. Treiner, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1007 (1991).
- [Cheng 92] E. Cheng, M.W. Cole, W.F. Saam and J. Treiner, *Phys. Rev. B* **46**, 13967 (1992).
- [Cheng 93] E. Cheng, M.W. Cole, J. Dupont-Roc, W.F. Saam and J. Treiner, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 557 (1993).
- [Chester 73] M. Chester and L.C. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1377 (1973).
- [Conte 70] R.R. Conte, "Eléments de cryogénie", Masson (1970).
- [De Gennes 85] P.G. De Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 827 (1985).

- [Dietrich 88] S. Dietrich, *Phase Transitions and Critical Phenomena*. **12**, 1, Academic Press (eds C. Domb and J.L. Leibowitz) (1988).
- [Dionne 89] R.J. Dionne, R.B. Hallock, AIP Conference Proceedings (eds. E. Ihas and Y. Takanano), 194 (1989).
- [Dupont-Roc 90] J. Dupont-Roc, M. Himbert, N. Pavloff and J. Treiner, *J. Low Temp. Phys.* **81**, 31 (1990).
- [Ebner 77] C. Ebner and W. Saam, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1486 (1977).
- [Edwards 78] D.O. Edwards and P.P. Fatouros, *Phys. Rev. B* **17**, 2147 (1978).
- [Finotello 90] D. Finotello, Y.Y. Yu and F.M. Gasparini, *Phys. Rev. B* **41**, 10994 (1990).
- [Fokkens 64] Fokkens, *Physica* **30**, 2153 (1964).
- [Gregory 75] P.E. Gregory, P. Chye, H. Sunami and W.E. Spicer, *J. of Applied Physics* **46**, 3525 (1975).
- [Grobeck 94] R. Grobeck, H. Shi, H. Bludau, H. Hertel, T. Greber, A. Bottcher, K. Jacobi and G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 578 (1994).
- [Hauge 83] E.H. Hauge and M. Schick, *Phys. Rev. B* **27**, 4288 (1983).
- [Ikushima 87] A.J. Ikushima, M. Iino and M. Suzuki, *Can. J. Phys.* **65**, 1505 (1987).
- [Joanny 85] Thèse, Université Paris 6 (1985).
- [Ketola 92a] K S. Ketola, S. Wang and R.B. Hallock, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 201 (1992).
- [Ketola 92b] K S. Ketola, S. Wang and R.B. Hallock, *J. Low Temp. Phys.* **89**, 601 (1992).
- [Ketola 93a] K S. Ketola and R.B. Hallock, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3295 (1993).
- [Ketola 93b] K S. Ketola and R.B. Hallock, *J. Low Temp. Phys.* **93**, 935 (1993).
- [Lea 84] M.J. Lea, P. Fonzooni and P.W. Retz, *J. Low Temp. Phys.* **54**, 303 (1984).
- [Lea 87] M.J. Lea, D.S. Spencer and P. Fozooni, *Phys. Rev. B* **35**, 6665 (1987).
- [Léger 92] L. Léger, J.F. Joanny, *Rep. Prog. Physics*. **55**, 431 (1992).
- [Leiderer 92] P. Leiderer and U. Albrecht, *J. Low Temp. Phys.* **89**, 229 (1992).
- [Lounasmaa 74] Lounasmaa, "Experimental principles and methods below 1K", Academic Press, (1974).
- [Mac Donald 56] D.K.C. Mac Donald, G.K. White and S.B. Woods, *Proc. Roy. Soc. (London)*

A 235, 358 (1965).

[Maynard 76] J. Maynard, *Phys. Rev. B* **14**, 3868 (1976).

[Migone 85] A.D. Migone, J. Krim, J.G. Dash and J. Suzanne, *Phys. Rev. B* **31**, 7643 (1985).

[Mikheev 93] L.V. Mikheev, M.E. Fisher, *J. Low Temp. Phys.* **90**, 119 (1993).

[Mistura 92] G. Mistura, Hyun C. Lee and M.H.W. Chan, *J. Low Temp. Phys.* **89**, 633 (1992).

[Mistura 93] G. Mistura, Ph.D. thesis, Pennsylvania State University, (1993).

[Mistura 94] G. Mistura, Hyun C. Lee and M.H.W. Chan, *Physica B* **194-196**, 661 (1994).

[Mochel 94] J.M. Mochel and M.-T. Chen, *Physica B* **197**, 278 (1994).

[Monin 73] J. Monin, *Acta Electronica* **16**, 139 (1973).

[Nacher] P.J. Nacher, comm. privée.

[Nacher 91] P.J. Nacher and J. Dupont-Roc, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2966 (1991).

[Nacher 94] P.J. Nacher, M. Cornut and M.E. Hayden, *J. Low Temp. Phys.* **96**, 417 (1994).

[Narayan 93] O. Narayan and D.S. Fisher, *Phys. Rev. B* **48**, 7030 (1993).

[Persson 84] B.N.J. Persson and E. Zaremba, *Phys. Rev. B* **30**, 5669 (1984).

[Pricaupenko 94] L. Pricaupenko, J. Treiner, *J. Low Temp. Phys.* **96**, 19 (1994).

[Pricaupenko 95] L. Pricaupenko, J. Treiner, *J. Low Temp. Phys.* **101**, 809 (1995).

[Ross 95] D. Ross, P. Taborek and J.E. Rutledge *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4483 (1995).

[Rutledge 92] J.E. Rutledge and P. Taborek, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 937 (1992).

[Saam 92] W.F. Saam, J. Treiner, E. Cheng and M.W. Cole, *J. Low Temp. Phys.* **89**, 637 (1992).

[Schick 90] M. Shick, *Liquids at interfaces*, Les Houches 1998 (Elsevier 1990).

[Siqueira 91] M.L. Siqueira, R.J. Viana and R.E. Rapp, *Cryogenics* **31**, 796 (1991).

[Stefanyi 94] P. Stefanyi, J. Klier and A.F.G. Wyatt, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 692 (1994).

[Stauffer 92] Dietrich Stauffer and Amnon Aharony, *Introduction to percolation theory* (London: Taylor & Francis, 1992)

- [Taborek 86] P. Taborek and L. Senator *Phys. Rev. Lett.* **57**, 218 (1986).
- [Taborek 92] P. Taborek and J.E. Rutledge, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2184 (1992).
- [Taborek 93] P. Taborek and J.E. Rutledge, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 263 (1993).
- [Vidali 91] G. Vidali, G. Ihm, H. Kim and M.W. Cole, *Surf. Sci. Rep.* **12**, 133 (1991).
- [Wyatt 95] A.F.G. Wyatt, J. Klier and P. Stefany, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1151 (1995).
- [Yu 89] Y.Y. Yu, D. Finotello, and F.M. Gasparini, *Phys. Rev. B* **39**, 6519 (1989).
- [Zaremba 76] E. Zaremba and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **13**, 2270 (1976).
- [Zaremba 77] E. Zaremba and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **15**, 1769 (1977).
- [Zimmerli 88] G. Zimmerli and M.H.W. Chan, *Phys. Rev. B* **38**, 8760 (1988).
- [Zeller 71] R.C. Zeller et R.O. Pohl, *Phys. Rev. B* **4**, 2029 (1971).

Résumé

Cette thèse présente une étude expérimentale de la transition de mouillage de l'hélium liquide sur la surface du césium métallique et une détermination de la ligne de prémouillage de ce liquide sur la surface du rubidium.

On rappelle tout d'abord le critère établi par Cheng *et al.* pour le mouillage à température nulle d'une surface par l'hélium liquide, ainsi que son extension à température non-nulle pour déterminer la température de mouillage et la ligne de prémouillage. Une amélioration de ce modèle est présentée, qui prend en compte la variation avec la température de différents paramètres.

Les méthodes expérimentales utilisées sont originales sur deux points: le mouillage d'une surface est détecté par une mesure de conductivité thermique, tirant parti du lien existant entre la superfluidité du film d'hélium à basse température et son épaisseur; Les surfaces étudiées sont celles du métal massif conservées dans des cellules scellées.

La transition de mouillage a été observée sur le césium. Elle a été trouvée continue et hystérétique. La mise au point d'une technique de désaturation des films en cellule scellée a permis d'observer la transition de prémouillage à différentes températures sur une même surface de rubidium. La ligne de prémouillage a été déterminée expérimentalement entre 1 et 1.7 kelvins. Elle suggère que la surface du rubidium est faiblement mouillée à température nulle. Enfin, il a été montré que l'oxydation limitée d'une surface de rubidium la rendait moins mouillable par l'hélium. Pour la première fois, nous avons observé une surface de rubidium sèche à saturation, ainsi que la transition de démouillage sur cette surface.

Abstract

This thesis presents an experimental study of the wetting transition of liquid helium on the surface of metallic cesium and a determination of the prewetting line of this liquid on rubidium surface.

First, we recall Cheng's *et al.* criterion for the wetting of a surface by liquid helium at zero temperature and also its extension for non zero temperatures which determines the wetting temperature and the prewetting line. An improvement of this model is proposed which takes into account the temperature dependence of various parameters.

The experimental methods are original on two points: the wetting of a surface is monitored through thermal conductivity of the sample making use of the relation between the superfluidity of the film at low temperature and its thickness; the studied surfaces are those of bulk metal kept in sealed cells.

The wetting transition on cesium was observed. It was found to be continuous and hysteretic. A desaturation technique has been developed which allows to observe the prewetting transition on the same rubidium surface at various temperatures. The prewetting line is determined experimentally between 1 and 1.7 kelvins. It suggests that rubidium is only slightly wetted at zero temperature. Finally, it is shown that a limited oxidization of a rubidium surface makes it less wettable by helium. For the first time, we have observed a dry rubidium surface at saturation and along with a dewetting transition onto this surface.