

N° d'ordre :

# THÈSE

présentée à la  
Faculté des Sciences d' Orsay  
Université de Paris

pour obtenir

Le Titre de Docteur 3 ème Cycle

Spécialité : SPECTRONOMIE

par

Jean FUERXER

Sujet de la Thèse : Spectrométrie visible de cristaux à température variable.

---

Soutenue le 28 Septembre 1967 devant la Commission d'Examen

Mme. L. COUTURE.....Président

MM. R. CHABBAL.....  
M. BALKANSKI..... } Examineurs

---

ORSAY 1967

T A B L E   D E S   M A T I E R E S

	Pages
<u>Introduction</u>	4
<u>Première partie: Le cryostat à température variable</u>	
I - Généralités sur les cryostats	5
- Description du cryostat utilisé	
II - Utilisation d'un gaz d'échange	11
- Mesure des basses températures	
III - Evaluation des pertes calorifiques	23
- Transferts et autonomie	
IV - Régulation de la température	31
- Asservissement I	
- Asservissement II	
<u>Deuxième partie: Le Spectromètre Intégrateur d'Absorption</u> Cristalline (S.I.A.C.)	
V - Etude théorique	47
VI - Réalisation	64
<u>Troisième partie: Utilisation des appareils précédents à</u> l'étude de problèmes physiques particuliers:	
VII - Détermination d'une température de changement de phase; cas de l'alun de chrome et de potassium	72
- Thermogramme au voisinage de la transition	
- Problème de l'existence d'un second changement de phase	
VIII - Excitation monochromatique de la fluorescence de l'ion $\text{Pr}^{+++}$ dans $\text{AlLaO}_3$	84

## IX - Utilisation du S.I.A.C.

92

- Etude en fonction de la température du spectre d'absorption de l'ion  $\text{Pr}^{+++}$  dans  $\text{AlLaO}_3$
  - Etude en fonction de la température du spectre d'absorption de l'ion  $\text{Tm}^{+++}$  dans  $\text{AlLaO}_3$
-

PRINCIPALES NOTATIONS

---

a	- Coefficient d'accomodation.
A(p), B(p)	- Transmittances.
$\mathcal{A}$	- Fonction d'appareil du spectromètre.
$\alpha$	- Coefficient d'absorption.
B	- Brillance.
f(t)	- Fonction fluctuation.
$\phi$	- Flux lumineux.
$\mathcal{L}$ (L)	- Luminosité.
$\lambda$	- Longueur d'onde.
p	- Pression.
$\dot{Q}$	- Puissance calorifique.
$\mathcal{R}$ (R)	- Résolvance.
$\sigma$	- Nombre d'onde.
t	- Temps.
T	- Température absolue.
U	- Etendue de faisceau.
W	- Flux lumineux intégré.

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

L'étude des spectres visibles d'absorption et de fluorescence des cristaux ioniques ne nécessite pas l'emploi de méthodes d'analyses spectroscopiques à très haute résolution. Les raies sont presque toujours élargies par les interactions entre ions, les déformations locales de la structure cristalline, ou les vibrations de réseau.

Cependant, si les méthodes spectrographiques sont très pratiques pour la localisation en fréquence des transitions, les études photométriques sont nécessaires dès que l'on s'intéresse à leurs intensités.

De plus, l'observation des variations d'intensité relative des raies en fonction de la température facilite beaucoup l'interprétation des résultats.

Nous avons donc mis au point un cryostat à température variable, et un spectromètre adapté aux études cristallines (S.I.A.C.).

Les premiers résultats montrent l'intérêt des méthodes employées et la nécessité de poursuivre les études entreprises.

---

## C H A P I T R E I

### GENERALITES SUR LES CRYOSTATS.

Il existe, en gros, deux grandes catégories de cryostats, les cryostats de "verre" (pyrex) et les cryostats "métalliques". On peut également dire que chacune de ces catégories se divise en deux classes, les cryostats à "liquide" et les cryostats à "gaz". Les cryostats à liquide sont ceux pour lesquels il est nécessaire de transférer les liquides cryogéniques d'un réservoir extérieur de stockage dans le cryostat. Les cryostats à gaz, par contre, moins répandus, utilisent le gaz froid vaporisé existant au-dessus du liquide cryogénique. On prélèvera par exemple de l'hélium ou de l'azote gazeux à quelques centimètres au-dessus du niveau du liquide pour l'envoyer refroidir l'échantillon ou l'enceinte de travail.

Dans les cryostats à liquide, le refroidissement du "coeur" où se trouve placé l'échantillon se fait par contact thermique plus ou moins bon avec le liquide utilisé. La méthode la plus simple consiste à plonger l'échantillon cristallin dans le liquide. De ce fait, le contact thermique est excellent, mais on ne peut obtenir que les températures pouvant être atteintes par abaissement de la pression de vapeur. Rappelons qu'à la pression normale, les points d'ébullition de l'hélium, de l'hydrogène et de l'azote sont respectivement : 4,2 ; 20 et 77°K.

Citons quelques valeurs de la température en fonction de la pression de vapeur pour quelques liquides (1) :

Liquide	Pression (mm Hg)	Température (°K)
Hélium 4	1	1,270
	2	1,387
Hydrogène normal	2	10,12
Azote	16	55,65
Oxygène	2	56,28

On voit qu'il reste donc de grands domaines de température que l'on ne peut explorer par cette méthode. D'autre part, le refroidissement de l'échantillon est extrêmement rapide, et cela peut être gênant pour l'étude des cristaux présentant un changement de phase entre la température ordinaire et la température du liquide.

Pour pouvoir obtenir lentement toutes les températures comprises entre  $4,2^{\circ}\text{K}$  et  $300^{\circ}\text{K}$ , il est nécessaire d'interposer entre le liquide et l'enceinte de travail une résistance qui découple thermiquement le bain et l'enceinte. Un chauffage adapté, c'est-à-dire compatible avec la puissance de refroidissement ainsi créée, permet alors d'atteindre et de garder des températures supérieures à celle du bain. La plupart des cryostat à liquide à température variable utilisent ainsi un chauffage électrique, donc de commande facile.

La résistance thermique est généralement constituée par une barre métallique ou un volume gazeux. L'avantage principal présenté par ce dernier type, réside en la possibilité de réaliser une résistance thermique grande, quelle que soit la pression de ce gaz, et cependant réglable. La conductibilité calorifique d'un gaz est en effet fonction de sa pression, sous certaines hypothèses que nous préciserons plus tard. Les cryostat à refroidissement par conduction métallique, par contre, ne présentent pas cet avantage de souplesse, mais en présentent d'autres, et en particulier la réduction au minimum du nombre de fenêtres nécessaires pour les études optiques.

De façon générale, les cryostat pour études optiques présentent les mêmes caractéristiques que les cryostat ordinaires, mais possèdent des fenêtres non polarisantes. Certains modèles actuels ont même une partie inférieure orientable permettant l'étude de l'échantillon sous tous les angles.

#### DESCRIPTION DU CRYOSTAT UTILISE.

Le cryostat décrit ici (fig. 1) a été construit au laboratoire. Il utilise le

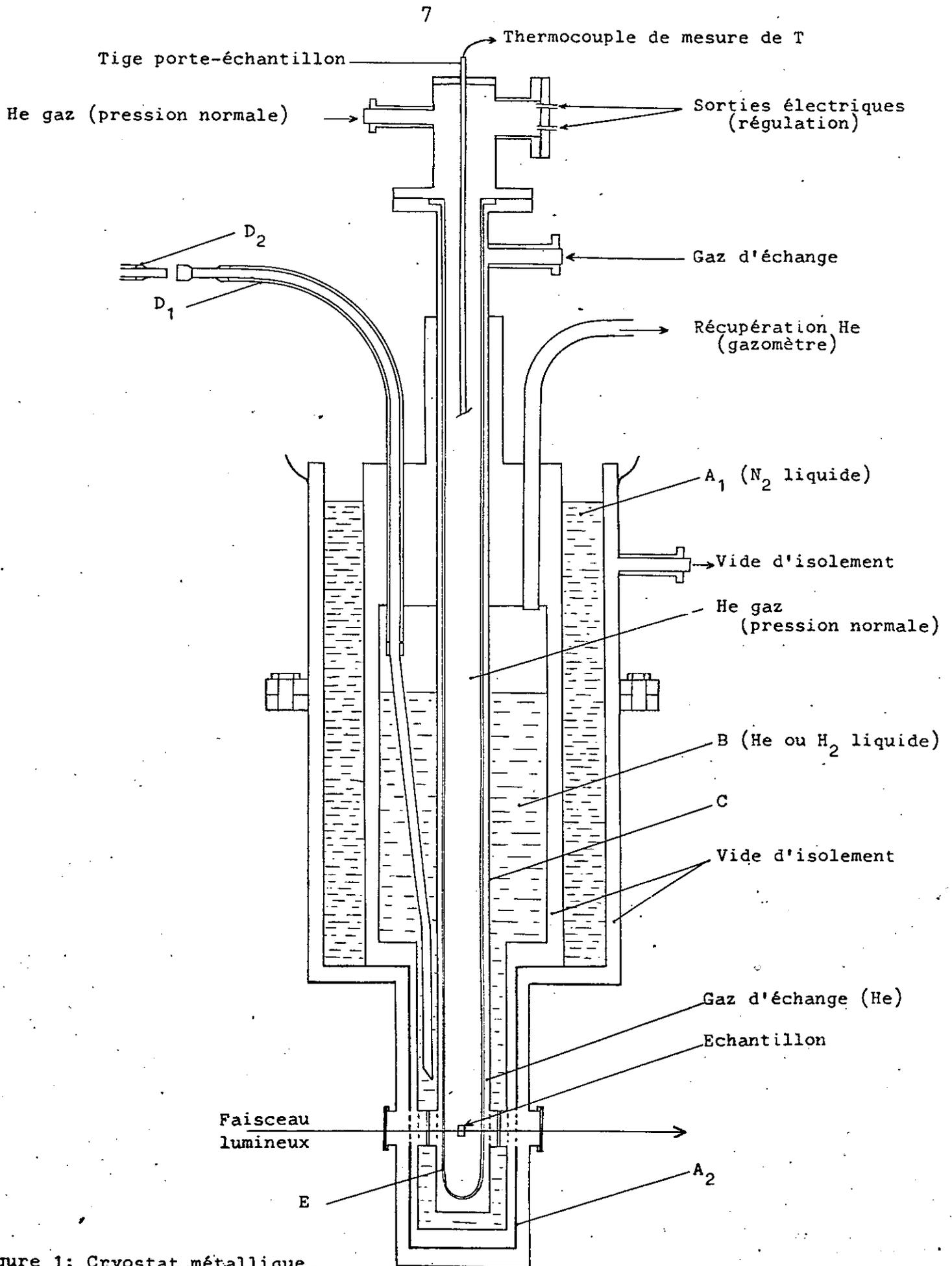


Figure 1: Cryostat métallique.

principe de refroidissement par conduction gazeuse, et possède trois fenêtres en T dans le but de permettre les études optiques d'absorption et de fluorescence. Une régulation de température, décrite plus loin, permet de travailler à une température fixe comprise entre  $4,2^{\circ}\text{K}$  et  $300^{\circ}\text{K}$ .

Le vase de garde  $A_1$  (rempli d'azote) se prolonge dans la partie inférieure plus étroite du cryostat par un écran de cuivre  $A_2$  percé de trois trous pour laisser passer les faisceaux lumineux. De cette façon, la queue a un diamètre extérieur plus faible (10 cm) que celui du corps supérieur (18,5 cm), et l'étendue du faisceau admis par l'appareil est  $U = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ sr.}$

Le réservoir intérieur B est construit autour d'un tube circulaire C d'acier inoxydable qui monte jusqu'à la partie supérieure du cryostat. Le vase B se rétrécit au niveau de la queue et possède dans son épaisseur trois fenêtres internes qui sont donc à la température du liquide.

Le principe de fixation de ces fenêtres est simple et nous a donné une étanchéité suffisante (ces fenêtres isolent d'ailleurs seulement le gaz d'échange du vide d'isolement). Une gorge de laiton reçoit un joint d'indium sur lequel la fenêtre de pyrex est serrée avec un simple écrou par l'intermédiaire d'une rondelle de téflon et d'une rondelle de laiton (cette dernière n'ayant pour but que d'éviter la rotation de la fenêtre lors du serrage).

Le siphon de remplissage (à doubles parois) reliant le réservoir intérieur B au réservoir extérieur de stockage est en deux parties,  $D_1$  et  $D_2$ . Une moitié  $D_1$  de ce siphon est soudée au cryostat. L'autre moitié  $D_2$  plonge dans le réservoir extérieur. Pour les remplissages, on raccorde les deux moitiés, et le transfert se fait en appliquant une surpression convenable au-dessus du niveau du liquide du réservoir extérieur.

Les vides d'isolement du vase de garde et du réservoir intérieur communiquent par les orifices percés dans l'écran  $A_2$ ; le vide d'isolement du siphon  $D_1$  est le même que celui du cryostat.

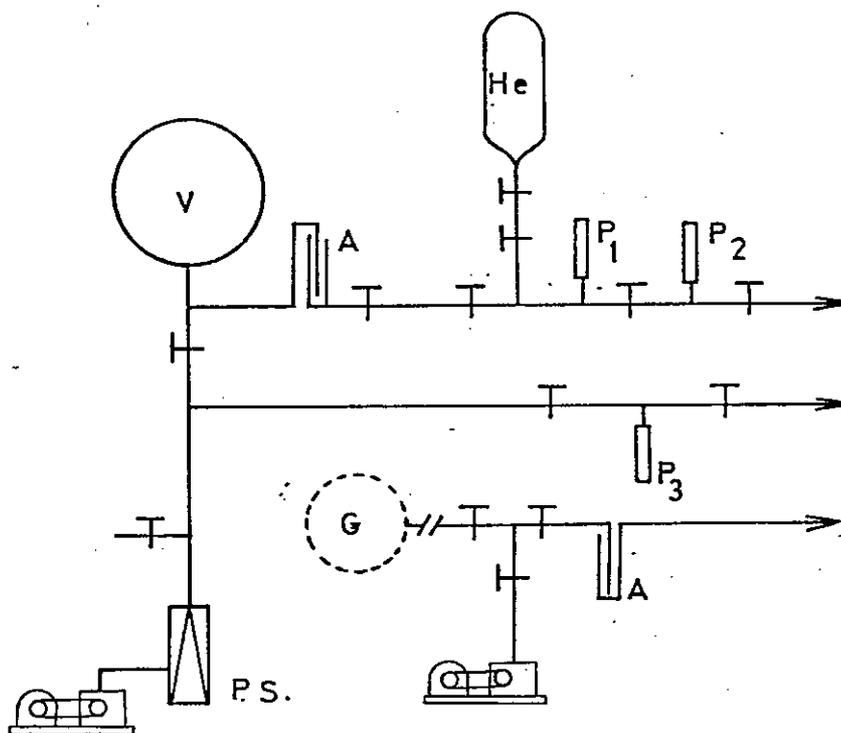


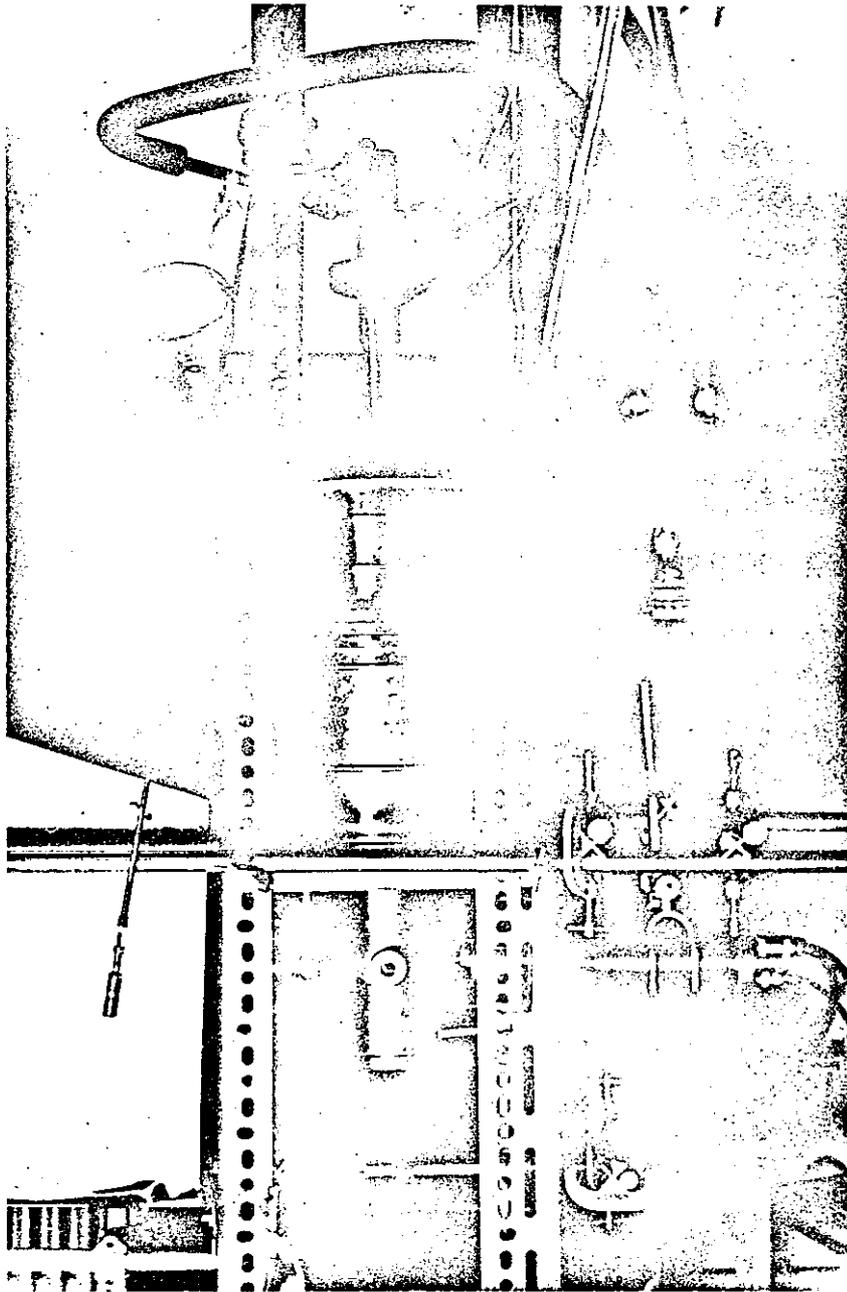
Figure 2 - Banc à vide .

A: Pièges; G: Gazomètre à hélium;  $P_{1,2,3}$ : Jauges de mesure de la pression  
 P.S: Pompe secondaire; V: Réserve de vide.

A l'intérieur du tube C se trouve une grande éprouvette de pyrex E, qui détermine l'enceinte de travail au centre, et l'enceinte contenant le gaz d'échange (ce gaz se trouve entre l'éprouvette et le tube C). On introduit à l'intérieur de l'éprouvette de l'hélium gaz à la pression normale, dans le but de favoriser les échanges thermiques au voisinage de l'échantillon.

Un banc à vide de laboratoire a été construit pour obtenir le vide d'isolement et pouvoir régler la pression du gaz d'échange (voir schéma fig. 2). La pression du vide d'isolement est couramment inférieure à  $10^{-4}$  Torr, et la pression du gaz d'échange est comprise entre  $10^{-1}$  et  $10^{-4}$  Torr.

Les pressions sont mesurées à l'aide d'une jauge LE BOEUF.



Aspect extérieur du cryostat utilisé.

On voit à gauche la tige porte-échantillon, et à son extrémité, sur fond blanc, le support de cristal relié à la tige par un petit tube souple et transparent. Les fils du thermocouple de mesure de la température passent à l'intérieur de la tige.

C H A P I T R E II

UTILISATION D'UN GAZ D'ECHANGE.

Le seul gaz que l'on puisse utiliser facilement à toute température est l'hélium. C'est donc par l'intermédiaire d'hélium gazeux que la grande éprouvette centrale est refroidie.

L'expérience montre (2) qu'il s'établit dans un gaz immobile situé entre deux surfaces planes parallèles portées à des températures différentes, un gradient constant de température, perpendiculaire aux surfaces ainsi qu'un flux de chaleur permanent  $\dot{Q}$  allant de la paroi chaude à la paroi froide. On définit ainsi le coefficient de conductibilité thermique  $\chi$  du gaz par la relation :

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q} = S \chi \frac{\partial T}{\partial x},$$

où  $\dot{Q}$  est le flux d'énergie calorifique traversant la surface  $S$  et  $\frac{\partial T}{\partial x}$  le gradient de température suivant la direction  $x$  perpendiculaire aux surfaces.

La théorie cinétique des gaz permet d'autre part d'écrire  $\chi$  sous la forme :

$$\chi = \frac{1}{3} m n L \bar{v} C_v,$$

avec :  $m$  = masse d'une molécule de gaz,  
 $n$  = nombre de molécules par  $\text{cm}^3$ ,  
 $L$  = libre parcours moyen des molécules,  
 $\bar{v}$  = vitesse moyenne des molécules,  
 $C_v$  = capacité calorifique spécifique.

Si on appelle  $\rho$  la masse volumique du gaz on a :

$$\chi = \frac{1}{3} \rho L \bar{v} C_v.$$

Mais  $L$  étant proportionnel à l'inverse de la pression du gaz,  $\chi$  est en première approximation indépendant de la pression et ne dépend de la température que par l'intermédiaire de  $\bar{v}$ ,  $C_v$  étant constante.

Ceci est vérifié expérimentalement sur un assez grand intervalle de températures et de pressions partant des conditions normales et on constate alors que, à pression fixée,  $\chi$  augmente de façon monotone avec la température (suivant une loi en  $T^{0,8}$  environ).

Or, un phénomène très important vient limiter le domaine de validité des conclusions précédentes. La longueur du libre parcours moyen peut devenir considérable avec l'abaissement de la pression. En effet, il a été montré expérimentalement (3) qu'à toute température il existe en gros un facteur  $10^3$  entre  $L$  à pression normale et  $L$  à la pression de  $10^{-3}$  Torr. La figure 3 montre la variation du libre parcours moyen de l'hélium en fonction de la pression et de la température.

On conçoit que les relations citées plus haut ne sont plus valables si le libre parcours moyen devient du même ordre de grandeur que les dimensions de l'enceinte d'échange ; c'est-à-dire si le nombre de chocs entre molécules devient comparable au nombre de chocs sur les parois. A partir de telles conditions, et pour toutes les pressions inférieures, on dit que le gaz est en régime moléculaire et ses caractéristiques physiques sont très différentes de celles existantes aux conditions normales.

Sur la figure 3 est indiquée par un trait horizontal l'épaisseur de l'enceinte d'échange et l'on voit qu'il est très facile de descendre en régime moléculaire, les pressions à réaliser n'étant pas exagérément basses. On voit également qu'aux très basses températures il sera impossible d'atteindre le régime moléculaire, le libre parcours moyen étant toujours plus faible que les dimensions de notre enceinte.

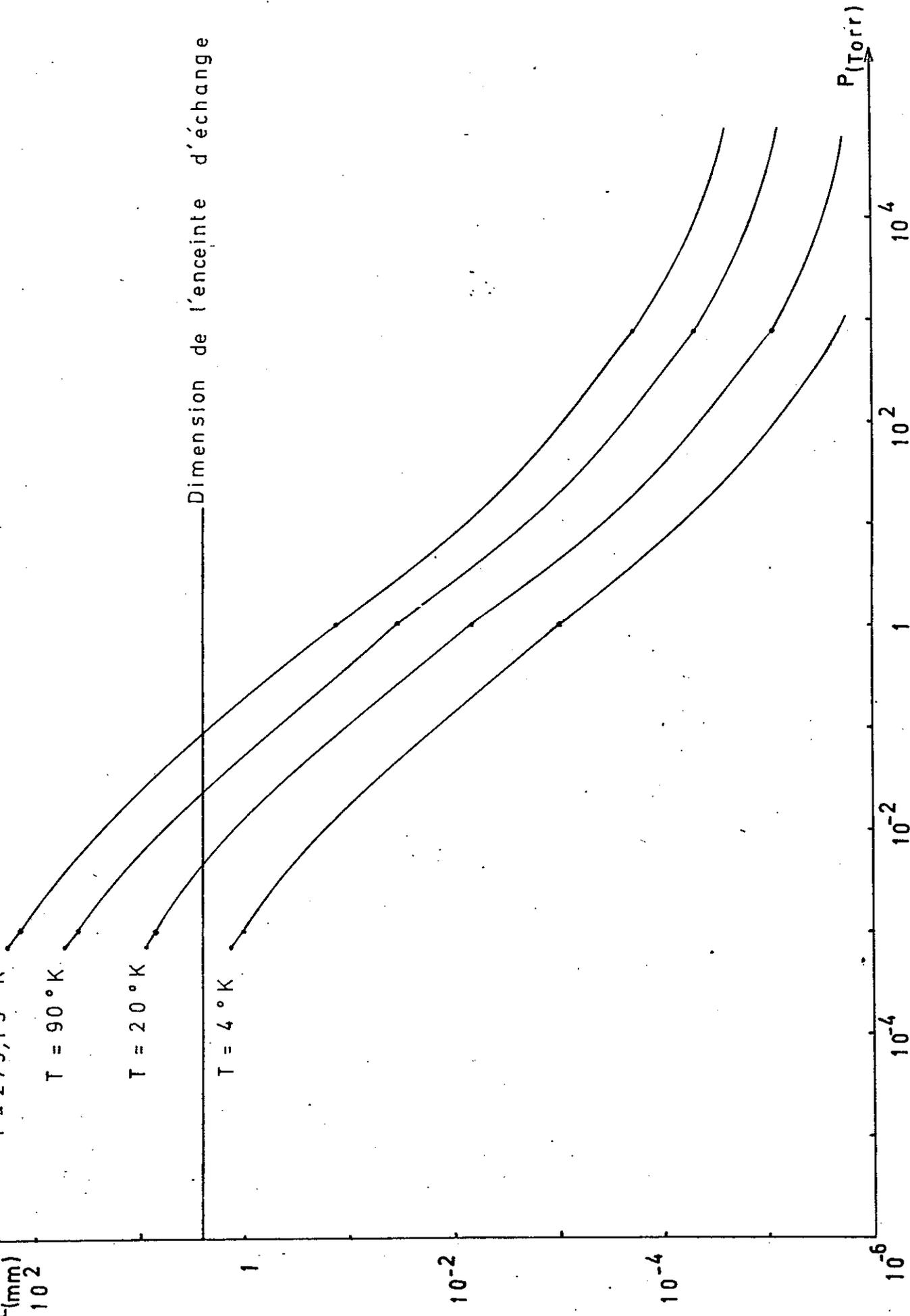


Figure 3 :

Libre parcours moyen de l'hélium en fonction de la pression et de la température

Le gaz étant en régime moléculaire, ses molécules passent directement d'une paroi à l'autre sans collisions intermédiaires, la conductibilité thermique devient alors une fonction directe du nombre de molécules présentes, c'est-à-dire proportionnelle à la pression du gaz. La conductibilité reste évidemment toujours fonction de la température par l'intermédiaire de la vitesse moyenne  $\bar{v}$ ; elle est donc une fonction croissante de la température, quelle que soit la pression.

Les lois suivies par les gaz en régime moléculaire sont empiriques. Pour rendre compte de la conductibilité thermique, citons la relation due à KENNARD (4) définissant le flux de chaleur passant d'une surface plane à une autre en régime moléculaire :

$$\dot{Q} = \frac{a_0}{4} \left( \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \right) \sqrt{\frac{2R}{\pi M}} \frac{(T_2 - T_1)}{\sqrt{T}} p \quad (\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1})$$

où : M = poids moléculaire du gaz,

R = constante des gaz en  $\text{erg} \cdot \text{môle}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,

$\gamma$  = rapport des chaleurs spécifiques du gaz,

$T_2$  et  $T_1$  = températures des deux surfaces,

p = pression du gaz en  $\text{dyne} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,

T = une température comprise entre  $T_1$  et  $T_2$  et précisée plus loin,

$a_0$  = un "coefficient d'accomodation" qui dépend de la matière et de l'état de surface des parois en regard, ainsi que du gaz situé entre elles.

Pour deux surfaces égales et de coefficients d'accomodation différents,  $a_1$  et  $a_2$  (ce qui est approximativement notre cas), on a :

$$a_0 = \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2 - a_1 a_2},$$

mais l'utilisation d'une telle relation est très délicate.

- Expérimentalement la mesure des coefficients d'accomodation se fait presque toujours avec un fil à la température  $T_2$  tendu dans un gaz à température  $T_1$ .

( $T_1 < T_2$  et voisin de  $T_2$ ). Dans ces conditions la température  $T$  est à assimiler à  $T_1$ .

- Les états de surface des matériaux utilisés pour faire les mesures de  $a_1$  et  $a_2$  ne sont pas les mêmes que ceux des surfaces avec lesquelles on travaille.

- Enfin, la pression  $p$  est généralement mesurée par une jauge à la température ordinaire, ce qui introduit une erreur systématique.

C'est pourquoi R.J. CORRUCCINI (5) a simplifié la relation précédente pour essayer de tenir compte des conditions expérimentales les plus fréquentes. Il donne,  $p$  étant mesuré à 295°K :

$$\dot{Q} = 0,014 \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} a_0 \frac{T_2 - T_1}{M} p,$$

c'est-à-dire :  $\dot{Q} = \text{Constante} \times a_0 (T_2 - T_1) p$  (mm Hg) ( $\text{W. cm}^{-2}$ ),

la constante valant 0,028 pour l'hélium.

La plus grande difficulté réside dans la connaissance exacte du coefficient d'accommodation. Nous allons cependant calculer un ordre de grandeur de  $\dot{Q}$  avec les valeurs proposées par KEESOM (6) pour l'hélium:

(métal) platine: 0,49 (90°K, 153°K) ; 0,38 (34°K, 264°K),

verre: 0,67 (12°K); 0,38 (77°K); 0,34 (273°K).

On estime ainsi communément que pour une surface quelconque à l'intérieur d'un cryostat, exposée à de l'hélium gazeux à basse pression, on obtient une limite supérieure du flux calorifique transmis en prenant :

$$a \approx 0,5.$$

Nous prendrons donc ici :

$$a_1 = a_2 = 0,5,$$

soit :

$$a_0 = \frac{1}{3}.$$

Dans le cas de l'enceinte d'échange du cryostat décrit ci-dessus, nous nous placerons par exemple à 40°K dans l'éprouvette avec de l'hydrogène dans le réservoir

intérieur, et à  $p = 2 \cdot 10^{-3}$  Torr.

En appliquant la relation de CORRUCINI on trouve :

$$\dot{Q} = 373 \cdot 10^{-6} \text{ W. cm}^{-2}.$$

Pour pouvoir comparer avec l'expérience il faut faire intervenir la surface d'échange que l'on peut estimer à  $85 \text{ cm}^2$  ce qui donne une puissance :

$$P_1 = 32 \cdot 10^{-3} \text{ W.}$$

Nous pouvons comparer cette valeur calculée à la puissance à fournir au centre du cryostat pour précisément maintenir cette température de  $40^\circ\text{K}$ . En effet, ces quantités sont approximativement égales si la température à l'intérieur de l'éprouvette est stationnaire. Nous avons trouvé qu'il fallait fournir une puissance de :

$$P_2 = 84 \cdot 10^{-3} \text{ W.}$$

On voit donc qu'il est possible de calculer l'ordre de grandeur des échanges thermiques en régime moléculaire avec les relations citées plus haut. Il est d'ailleurs normal de trouver  $P_2 > P_1$ , car bien que nous ayons supposé la conductibilité à l'intérieur de l'éprouvette très grande devant celle du gaz à faible pression, nous n'avons tenu aucun compte dans ce calcul, des pertes par le tube, de la conduction du gaz vers le haut du cryostat, ni des échanges par rayonnement.

Il faut enfin signaler que la mesure de  $p$  avec la jauge dont nous disposons est entachée d'une incertitude importante dans le domaine de pression utilisé :

$$(\delta p/p \approx 20 \%).$$

Il est facile, dans les mêmes conditions que précédemment, de faire une vérification expérimentale de la loi de variation de la conductibilité thermique du gaz en fonction de la pression. Pour reprendre l'exemple ci-dessus, il suffit de mesurer la puissance nécessaire pour maintenir  $40^\circ\text{K}$  au centre, et ce pour différentes pressions du gaz d'échange. Ceci nous donne (fig. 4) une courbe ayant bien l'allure prévue par la théorie.

Pratiquement le comportement du cryostat se déduit de la figure 3. On obtient

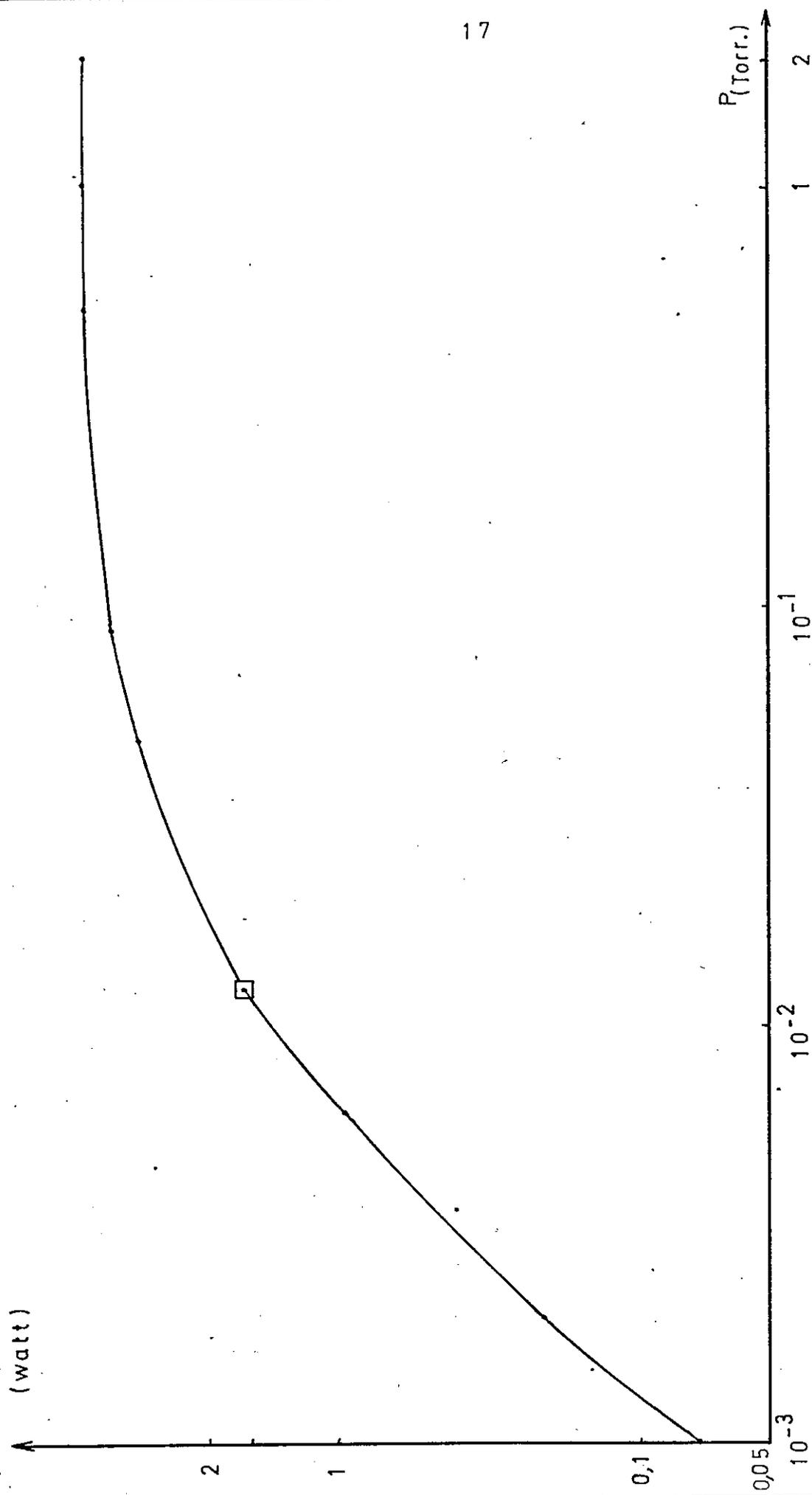


Figure 4: Courbe expérimentale; variation de la puissance de chauffage nécessaire pour garder 40°K en fonction de la pression du gaz d'échange.

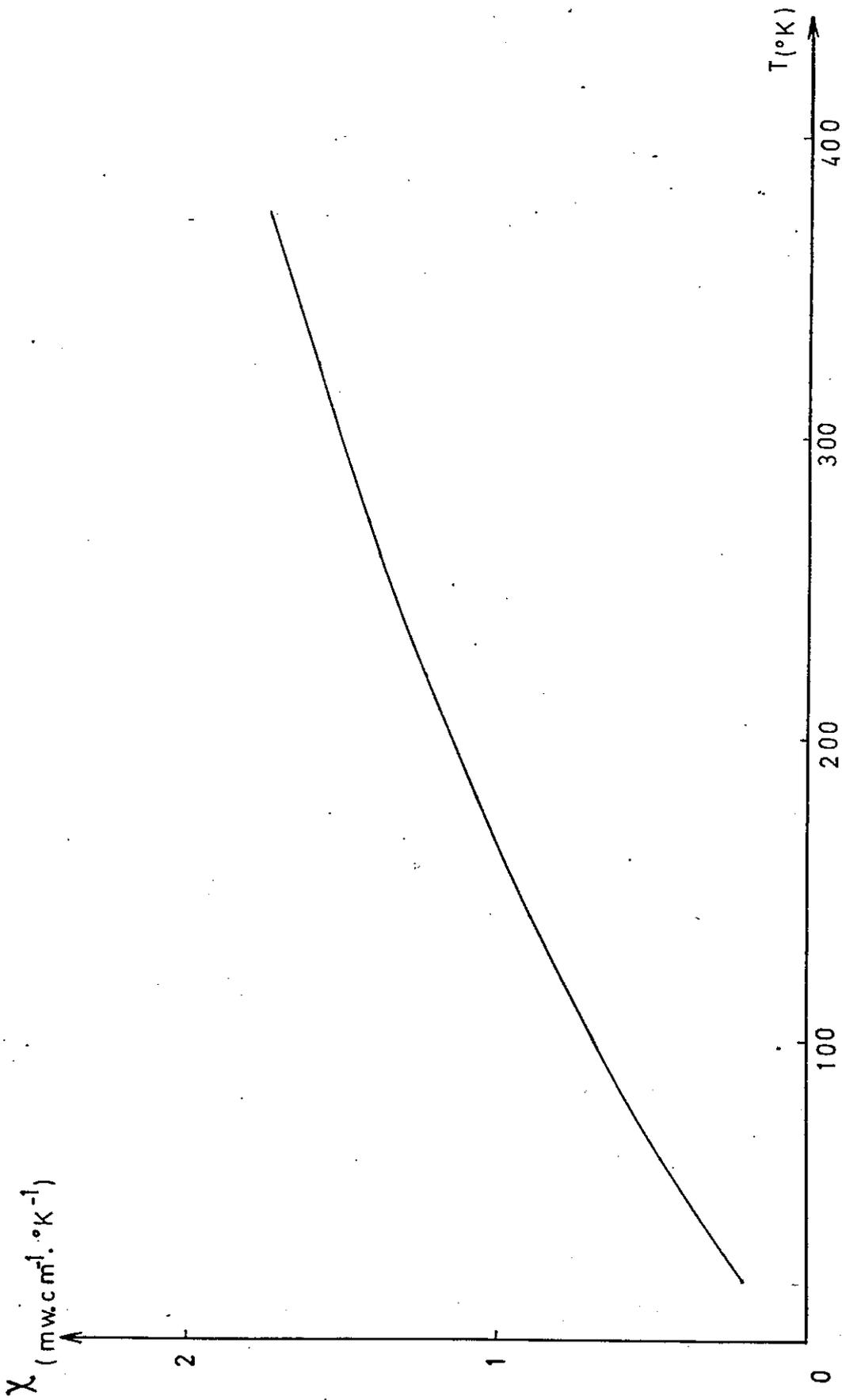


Figure 5: Conductivité thermique de l'hélium en fonction de la température, à pression normale.

ainsi, en fonction de la température moyenne de l'enceinte d'échange, la pression limite au-dessus de laquelle la conductibilité est quasiment constante et au-dessous de laquelle la conductibilité est proportionnelle à la pression.

En ce qui concerne le gaz hélium du tube central, le problème est relativement plus simple, puisqu'il est à la pression normale. Sa conductibilité n'est donc fonction que de sa température, suivant la loi représentée par la figure 5. On voit qu'aux basses températures l'hélium du tube est un obstacle supplémentaire au refroidissement de l'échantillon et de son support.

#### MESURE DES BASSES TEMPERATURES.

Les qualités exigées d'un thermomètre sont nombreuses. En premier lieu, sa sensibilité doit être aussi grande que possible sur un grand intervalle de température. Sa fidélité doit être bonne dans le temps, et le cyclage thermique ne doit pas influencer ses indications. Enfin, la facilité et la précision possible de son étalonnage, puis la rapidité des mesures qu'il permet de faire, sont des éléments importants pour l'utilisateur.

Un certain nombre d'autres caractéristiques sont parfois aussi fondamentales, comme le temps de réponse (influence dans les asservissements), la puissance calorifique dissipée au voisinage de l'échantillon (mesure des chaleurs spécifiques), et la stabilité des indications en présence de champ magnétique.

Sur la figure 6, les principales méthodes de mesure susceptibles d'être employées sont citées en regard des différents domaines de température que l'on a l'habitude de considérer. Parmi les méthodes indiquées, certaines comme le thermomètre à gaz par exemple, ne peuvent être utilisées que dans des laboratoires spécialisés.

Les thermomètres au germanium (sondes au germanium) sont constitués d'un cristal semi-conducteur de Ge dopé. Les monocristaux de Ge doivent être

Gamme de température (°K)	Méthodes de mesure susceptibles d'être utilisées
0,3 - 1,2 (Hélium 3)	Thermomètre à gaz (T.G.) Tension de vapeur d'hélium (T.V.He) Résistance de carbone (R.C.) Thermomètre germanium (T.Ge) Susceptibilité de sel paramagnétique
1,2 - 4,2 (Hélium 4)	T.G. T.V.He R.C. T.Ge Thermocouples { Au - Ag / Au - Co Au - Fe / Chromel Susceptibilité de sel paramagnétique
4,2 - 20	T.G. R.C. T.Ge Thermocouples { Au - Ag / Au - Co Au - Fe / Chromel Au - Co / Cuivre
20 - 80	T.G. Résistance de platine T.Ge Thermocouples { Cuivre / Constantan Chromel / Constantan Jonction p-n au germanium
80 - 300	T.G. Résistance de platine Thermocouples { Cuivre / Constantan Chromel / Constantan Jonction p-n au germanium

Figure 6

particulièrement purs de traces de corps étrangers autres que l'élément dopant, et sont orientés au tirage de manière à minimiser les effets de magnétorésistance. La reproductibilité des mesures avec de tels thermomètres est de l'ordre du centième de degré, et leur temps de réponse de l'ordre du dixième de seconde. La grandeur mesurée est la résistance du cristal; celle-ci augmente quand la température diminue (par exemple  $5\Omega$  à  $300^\circ\text{K}$ ,  $50\Omega$  à  $20^\circ\text{K}$ ,  $2\,000\Omega$  à  $4,2^\circ\text{K}$  et  $10\,000\Omega$  à  $1,5^\circ\text{K}$ ). L'avantage de ce thermomètre (pour un laboratoire non spécialisé) est qu'il est vendu étalonné par le constructeur, généralement par comparaison avec un thermomètre à gaz. Les inconvénients principaux des sondes au Ge sont leur encombrement relativement élevé (un cylindre de 4 mm de diamètre et de 14 mm de long) et surtout le fait qu'elles ne sont utilisables qu'au-dessous de  $100^\circ\text{K}$  environ.

Les thermomètres à résistance de carbone "Allen Bradley" ( $1/4$  watt,  $100\Omega$  à  $300^\circ\text{K}$ ) sont trop connus pour que nous détaillions ici leurs avantages et inconvénients. Nous rappellerons seulement leur excellente sensibilité aux très basses températures mais aussi le fait que le cyclage thermique les influence de façon certaine.

Les thermomètres à jonction p-n au germanium sont relativement récents (7). On utilise le fait que la différence de potentiel aux bornes d'une jonction, parcourue par un courant constant, et polarisée dans le sens direct, est une fonction de la température (8). Un appareillage électronique très simple, existant dans tous les laboratoires, permet alors de faire des mesures à la précision du quart de degré environ. Les deux avantages principaux de ce type de thermomètre semblent être la quasi linéarité des courbes d'étalonnage dans l'intervalle  $20 - 300^\circ\text{K}$  et le faible encombrement de l'élément sensible (cylindre de 2 mm. de diamètre et de 3 mm. de long pour un transistor O C 58). Par contre, la puissance dissipée au voisinage de l'échantillon est beaucoup plus élevée que pour les thermomètres cités ci-dessus. Pour les thermomètres à résistance de carbone, cette puissance est couramment inférieure au  $\mu\text{W}$ .

Dans le cas d'une sonde au germanium elle est de l'ordre de  $3 \mu W$ , et pour le thermomètre à jonction, de l'ordre de  $350 \mu W$ .

Les deux thermomètres qui sont incontestablement les plus pratiques d'emploi sont le thermomètre de platine et les couples thermoélectriques.

Les thermomètres de platine sont extrêmement fidèles, et leur sensibilité entre  $20$  et  $300^\circ K$  est presque constante. Ils peuvent être achetés étalonnés et dans ce cas servir ensuite facilement à l'étalonnage de thermocouples de fabrication locale.

Les thermocouples sont certainement les thermomètres les plus employés. La force électromotrice est généralement mesurée par la méthode d'opposition. Le pouvoir thermoélectrique décroît quand la température diminue. Les alliages utilisés à basse température sont caractérisés par un pouvoir thermoélectrique relativement élevé ( $8 \mu V$  à  $4^\circ K$ ) et une faible conductibilité thermique des fils.

Nous avons utilisé une jonction Au-Ag/Au-Co et mesuré les tensions fournies à l'aide d'un pont d'opposition ordinaire et d'un galvanomètre de table. Nous estimons que l'incertitude sur une mesure absolue de température est de  $0,3^\circ K$ , le dixième de degré étant mesurable en variation relative.

Signalons enfin qu'il serait possible d'utiliser une cellule à point triple de l'eau ( $T = 0,01^\circ K$ ) pour mieux fixer la température de la soudure de référence.

---

C H A P I T R E    I I I

EVALUATION DES PERTES DE CHALEUR DU RECIPIENT INTERIEUR.

Nous commencerons par évaluer les pertes par conceptions métalliques et autres et nous nous intéresserons ensuite seulement aux autres types d'échange de chaleur.

Nous nous placerons dans le cas où le récipient intérieur est plein ou presque plein, ce qui veut dire que le haut du récipient est à la température du liquide. L'ensemble des conducteurs (de symétrie cylindrique) comprend le tube d'acier C, un tube de pyrex et une colonne d'hélium, sans compter la tige-guide du thermocouple et les siphons de remplissage et d'évacuation.

D'une manière générale, le flux de chaleur traversant une surface  $S$  d'un corps soumis à un gradient de température  $\frac{\partial T}{\partial x}$  est :

$$\dot{Q} = \chi (T) S \frac{\partial T}{\partial x} .$$

où  $\chi (T)$  est la conductibilité thermique du milieu. Dans le cas d'une barre de forme quelconque, mais de section droite  $S$  constante, de longueur  $l$ , dont les extrémités sont aux températures  $T_1$  et  $T_2$ , on obtient :

$$\dot{Q} = \frac{S}{l} \int_{T_1}^{T_2} \chi (T) dT .$$

Nous allons chaque fois calculer les pertes pour les températures de l'azote, de l'hydrogène et de l'hélium, en utilisant les valeurs des conductibilités moyennes :

$$\bar{\chi} = (T_2 - T_1)^{-1} \int_{T_1}^{T_2} \chi (T) dT ,$$

ce qui entraîne :

$$\dot{Q} = \frac{S}{l} (T_2 - T_1) \bar{\chi} .$$

Par exemple, pour le tube d'acier inoxydable et la tige centrale, on a :

$$S = 1 \text{ cm}^2,$$

$$l = 18 \text{ cm},$$

$$T_1 = 4, 20, \text{ ou } 77^\circ\text{K},$$

$$T_2 = 300^\circ\text{K},$$

$$\bar{\chi} = 0,103; 0,109; \text{ ou } 0,123 \text{ W. cm}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}.$$

Ce qui donne :

$$\text{Azote : } \dot{Q} = 1,52 \text{ W},$$

$$\text{Hydrogène : } \dot{Q} = 1,70 \text{ W},$$

$$\text{Hélium : } \dot{Q} = 1,69 \text{ W}.$$

Pour les siphons il faut considérer que la température à laquelle sont leurs extrémités n'est pas la température ambiante mais, vu les rapports de distances, environ  $225^\circ\text{K}$ .

Une estimation de leur conductibilité donne une participation de :

$$\text{Azote : } \dot{Q} = 1,37 \text{ W},$$

$$\text{Hydrogène : } \dot{Q} = 1,67 \text{ W},$$

$$\text{Hélium : } \dot{Q} = 1,56 \text{ W}.$$

Pour le tube de pyrex, nous aurons de même :

$$\text{Azote : } \dot{Q} = 0,96 \cdot 10^{-1} \text{ W},$$

$$\text{Hydrogène : } \dot{Q} = 1,04 \cdot 10^{-1} \text{ W},$$

$$\text{Hélium : } \dot{Q} = 1,06 \cdot 10^{-1} \text{ W}.$$

En ce qui concerne la colonne d'hélium, à l'intérieur de laquelle nous supposons qu'il n'y a pas de mouvements de convection, nous avons :

$$\text{Azote : } \dot{Q} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ W},$$

$$\text{Hydrogène : } \dot{Q} = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ W},$$

$$\text{Hélium : } \dot{Q} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ W}.$$

On peut noter dès à présent les fortes valeurs des pertes calorifiques par conduction.

Mais il y a essentiellement deux autres types de pertes, celles qui sont dues au rayonnement et celles qui sont dues à un vide d'isolement non parfait. Nous allons les étudier ci-dessous.

Pour les premières on peut écrire :

$$\dot{Q} = \sigma S (T_1^4 - T_2^4) \frac{\epsilon}{2},$$

avec :  $\sigma$  = constante de Stéfán =  $5,67 \cdot 10^{-12} \text{ W cm}^{-2} \text{ } ^\circ\text{K}^{-4}$ ,

$\epsilon$  = coefficient moyen d'émissivité des surfaces  $\simeq 0,05$ ,

$S$  = surfaces en regard =  $950 \text{ cm}^2$ .

Lorsque le réservoir intérieur est rempli d'azote, ce dernier se trouve entouré par une paroi à la même température; ( $T_1 = T_2 = 77^\circ\text{K}$ ).

Nous avons donc :

$$\text{Azote : } \dot{Q} = 0,$$

$$\text{Hydrogène : } \dot{Q} = 4,19 \cdot 10^{-3} \text{ W},$$

$$\text{Hélium : } \dot{Q} = 4,20 \cdot 10^{-3} \text{ W}.$$

Puis enfin pour les pertes dues au vide d'isolement imparfait, en reprenant la relation donnée au chapitre II pour l'hélium :

$$\dot{Q} = a_0 \times 0,028 (T_2 - T_1) p_{(\text{mm Hg})} (\text{W. cm}^{-2}),$$

avec :  $a_0 = \frac{1}{3}$  (voir chapitre II),

$$T_1 = 4; 20; \text{ ou } 77^\circ\text{K},$$

$$T_2 = 77^\circ\text{K},$$

$$p = 10^{-4} \text{ Torr}.$$

Ceci nous conduit aux valeurs suivantes :

$$\text{Azote : } \dot{Q} = 0,$$

$$\text{Hydrogène : } \dot{Q} = 50 \cdot 10^{-3} \text{ W},$$

$$\text{Hélium : } \dot{Q} = 65 \cdot 10^{-3} \text{ W}.$$

Nous pouvons donc maintenant faire le bilan total des pertes qui s'élèvent à :

Azote :	3,0 W,
Hydrogène :	3,6 W,
Hélium :	3,5 W,

dont la plus grande part est due à la conduction métallique du tube central et des siphons :

Azote :	96 %,
Hydrogène :	96 %,
Hélium :	94 %.

Ces pertes par conduction seraient considérablement réduites si les trois colonnes principalement conductrices (tube central C et les deux siphons) aboutissaient à la température de l'azote au lieu d'aboutir à la température ambiante. Simultanément, un allongement de la longueur des siphons permettrait de gagner facilement un facteur deux. Signalons enfin à ce sujet que la suppression totale des siphons fixes est possible avec d'autres types de cryostats.

La comparaison avec l'expérience nous confirme les chiffres ci-dessus dans le cas où la comparaison est possible, c'est-à-dire en présence d'un cryostat équilibré thermiquement avec récipient intérieur plein.

Ces conditions ne sont guère réalisées qu'avec l'azote, pour lequel le refroidissement du coeur ne fait pas baisser sensiblement son niveau.

Après stabilisation du débit vaporisé, nous notons 75 cl/minute, ou  $12,5 \cdot 10^{-3}$  l/s de gaz; ce qui correspond à une puissance de :

3,1 W.

Ce chiffre est donc en bon accord avec les estimations précédentes.

Lors d'un transfert d'hydrogène il est plus difficile de se placer dans les conditions du calcul. En effet, le transfert se fait en une fois et l'on arrête l'arrivée de l'hydrogène lorsque le récipient intérieur est plein. Mais le coeur est encore à une température élevée et une partie de l'hydrogène se vaporise

pour le refroidir et l'amener à 20°K. De ce fait, le niveau du liquide baisse de façon sensible. Lorsque le débit se stabilise, on note environ 300 cl/minute, soit une puissance de :

2,0 W.

Ce chiffre, approximativement corrigé par un rapport de longueurs, est alors compatible avec la valeur calculée.

Enfin, pour l'hélium, la comparaison peut être directe car nous sommes amenés à faire un transfert très lent et le récipient ne peut se remplir que si le coeur a atteint l'équilibre. On note alors une vaporisation de 4 800 cl/minute qui correspond à une puissance de :

3,1 W.

On peut donc considérer l'accord entre pertes calculées et pertes observées comme satisfaisant.

#### PROBLEME DES TRANSFERTS.

Si l'on veut transférer facilement un liquide cryogénique dans une enceinte, il faut au préalable amener cette enceinte à la température la plus proche possible de celle du liquide. La question n'est importante que pour les transferts d'hydrogène et surtout d'hélium, dont les chaleurs de vaporisation sont faibles. Les valeurs des chaleurs de vaporisation sont en effet les suivantes :

Azote : 38 556 calories par litre de liquide,

Hydrogène : 7 560 c/l,

Hélium : 650 c/l.

Or, le vase de garde n'étant pas couplé thermiquement avec l'enceinte, cette dernière ne peut être refroidie que par rayonnement à travers le vide d'isolement. La seule façon d'accélérer le refroidissement de l'enceinte centrale serait d'in-

introduire un gaz d'échange entre le vase de garde et le récipient intérieur. Or ceci est impossible car il n'existe qu'un seul vide dans le cryostat et l'introduction d'un gaz entraînerait le givrage rapide de tout l'appareil. De plus la capacité calorifique du récipient intérieur se trouve augmentée par la présence d'une bague de laiton dans laquelle sont disposées les trois fenêtres optiques internes.

On peut estimer la "valeur en cuivre" de l'enceinte à  $30 \text{ cm}^3$  auxquels il faut ajouter  $10 \text{ cm}^3$  représentant le support fixe, le support du cristal, et les accessoires.

Nous allons calculer maintenant les quantités de liquide nécessaires pour amener le coeur et l'enceinte à la température du liquide.

Supposons, ce qui est assez fréquent, que le coeur soit arrivé à  $265^\circ\text{K}$  au moment du transfert, la quantité de chaleur nécessaire est alors, pour un transfert d'azote, d'hydrogène, ou d'hélium:

$$\Delta Q = \frac{m}{M} \int_{77; 20 \text{ ou } 4}^{265} C_p(T) dT,$$

avec :

$m$  = masse du corps à refroidir,

$M$  = masse moléculaire du corps,

$C_p$  = chaleur spécifique molaire. (9)

La quantité de chaleur  $\Delta Q$  convertie en volume du liquide qu'il est nécessaire de vaporiser donne :

Azote :	0,13 litre,
Hydrogène :	0,73 litre,
Hélium :	8,5 litres.

L'examen de ces chiffres montre tout de suite que dans de telles conditions expérimentales, les transferts d'azote et d'hydrogène ne causeront pas d'ennuis, alors que les transferts d'hélium seront très délicats.

En effet, la vaporisation de 8,5 l d'hélium liquide libère 5 950 l de

gaz qu'il faut refouler rapidement vers un gazomètre situé assez loin de l'expérience. Il serait possible de faire un transfert assez long pour laisser les pressions se rééquilibrer après chaque envoi de liquide mais on augmente ainsi beaucoup la probabilité d'échec du transfert pour de nombreuses autres causes. Une solution consiste à mettre à la sortie du cryostat une pompe refoulant le gaz vers le gazomètre.

Nous avons préféré employer une autre méthode utilisée généralement dans les gros cryostats, et qui consiste à faire un transfert d'azote avant le transfert d'hélium, l'azote de reste étant siphonné avant le transfert de l'hélium.

Dans ces conditions le récipient intérieur et le coeur se trouvent à  $77^{\circ}\text{K}$  au moment du transfert, et on montre que la quantité d'hélium nécessaire n'est plus que de :

1,1 l.

Cette quantité est alors raisonnable, car il faut encore lui ajouter la quantité d'hélium nécessaire pour "remplir" le récipient intérieur.

Finalement, il faudra donc, pour faire un transfert complet, 2,5 l d'hélium, ce qui est acceptable.

#### AUTONOMIE.

Calculons maintenant le temps disponible pour effectuer des expériences après les transferts. Nous estimerons au tiers de sa valeur maximum, la valeur moyenne des pertes au cours du temps (1 W environ). Nous nous placerons de plus dans des conditions défavorables, c'est-à-dire avec une puissance de chauffage de 0,5 W tout au long de l'expérience.

Dans ces conditions le nombre de calories cédées au liquide par seconde est :

0,36 c/ seconde.

Nous supposons qu'il y a au début de l'expérience 1,2 l de liquide dans le

récepteur intérieur. La vaporisation complète du liquide demandera un temps de :

Azote :	36 heures,
Hydrogène :	7 heures,
Hélium :	37 minutes.

On voit à nouveau ici les difficultés que l'on rencontre du point de vue pratique pour l'utilisation de l'hélium. Seules seront donc possibles les études relativement rapides.

On remarquera tout de même que pour obtenir une température située entre 4 et 20°K, il n'est pas nécessaire de fournir régulièrement une puissance de chauffage de 0,5 W. De ce fait l'autonomie, pour l'hélium, peut être multipliée au plus par un facteur 1,5, ce qui la laisse malgré tout inférieure à l'heure.

---

## C H A P I T R E    I V

### REGULATION DE LA TEMPERATURE.

Le cryostat étant mis en froid (c'est-à-dire lorsque l'intérieur de l'éprouvette E est arrivé à la température du liquide du réservoir intérieur B), la température désirée est obtenue en réchauffant l'échantillon à l'aide d'une résistance parcourue par un courant. La nécessité de pouvoir changer rapidement d'échantillon sans démontage important nous a conduit à faire en sorte que la résistance de chauffage et les capteurs de température pour la régulation restent à demeure au fond du cryostat.

Nous avons donc, à l'intérieur de l'éprouvette et à la hauteur des fenêtres, un support fixe formé d'un cylindre de cuivre creux, sur lequel est bobinée la résistance de chauffage. Cette résistance est formée de deux enroulements symétriques par rapport à l'axe des fenêtres, de façon à réduire au maximum les gradients de température au niveau du cristal. Noyés dans la masse de ce support, se trouvent une résistance de carbone "Allen-Bradley", et un thermocouple cuivre-constantan.

On n'introduit donc par le haut de l'appareil que le cristal, placé sur un support cylindrique, et le thermocouple de mesure de la température. Le support du cristal est percé des ouvertures nécessaires au passage des faisceaux et vient s'emboîter dans le support fixe qui est à demeure au fond de l'éprouvette. De la sorte, le changement d'échantillon s'effectue très facilement, et les fils du thermocouple sont directement reliés au pont de mesure, sans raccord, condition indispensable à la mesure précise de la température.

Nous avons réalisé successivement deux asservissements adaptés à des types d'expérience différents.

#### ASSERVISSEMENT I.

Ce dispositif (voir schéma figure 7) utilise une résistance de carbone pour déceler les variations de la température. On place cette résistance dans une des branches d'un pont de Wheastone. Le déséquilibre du pont est détecté à l'aide d'un galvanomètre à deux cellules. Cet appareil se comporte comme un relai à mémoire polarisé. La détection d'un courant  $+i$  ferme un relai qui ne s'ouvrira que lorsque le courant passera par une valeur  $-i'$ . Ce relai commande (après un relai intermédiaire de sécurité), le circuit de chauffage.

Le courant du circuit de chauffage est fourni par une petite alimentation continue. Une combinaison potentiométrique permet de faire varier continuellement l'intensité du courant de chauffage jusqu'à 150 mA. En fait, nous avons disposé deux circuits de chauffage, et le galvanomètre provoque le passage de l'un à l'autre. Il ne s'agit donc pas d'une régulation "tout ou rien", mais d'une régulation pouvant s'appeler "trop ou pas assez".

Nous avons vu en effet précédemment que pour une pression fixée du gaz d'échange, il existait une puissance de chauffage liée à la température désirée. Si tout était parfaitement stable dans le temps, le fait de fournir une puissance de chauffage constante  $P_0$  entrainerait une stabilisation de la température à une valeur fixe  $T_0$ . Il est évident qu'un tel procédé est inapplicable si l'on veut atteindre assez rapidement une température fixée, et que de toute manière il ne serait pas reproductible. Le rôle de l'asservissement saturé décrit ci-dessus est donc d'obliger la température à osciller dans une bande de largeur  $\Delta T$  centrée sur  $T_0$ .

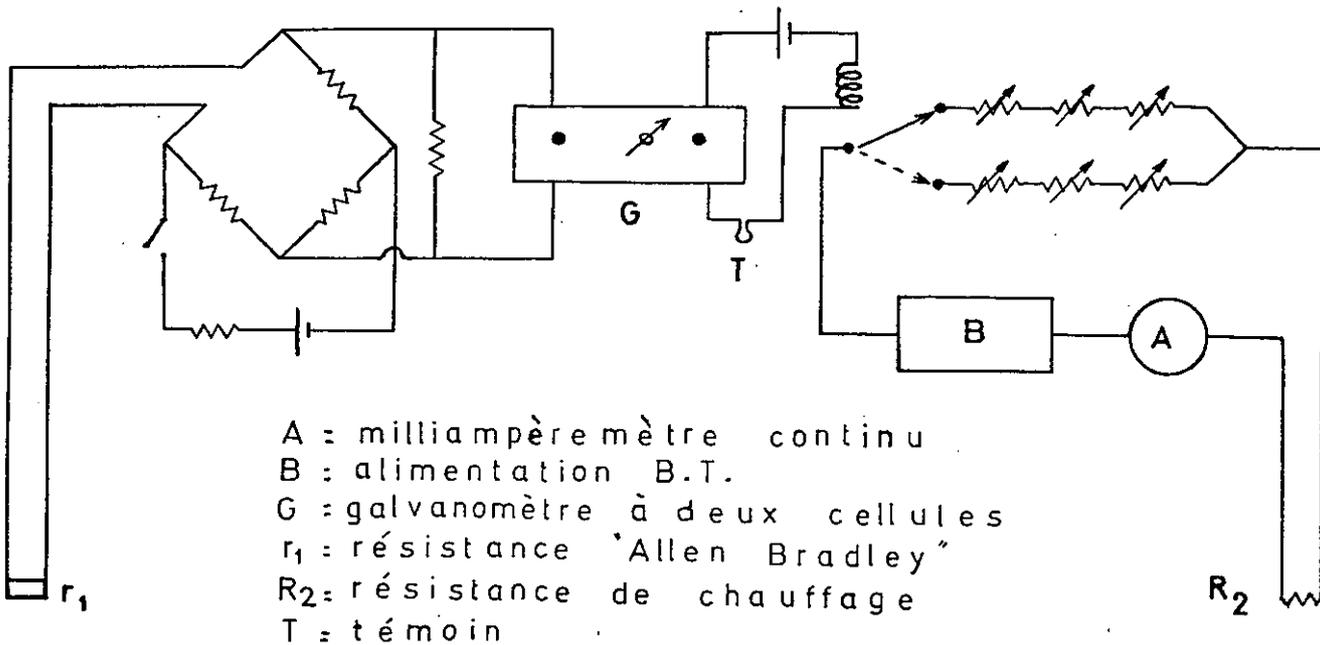
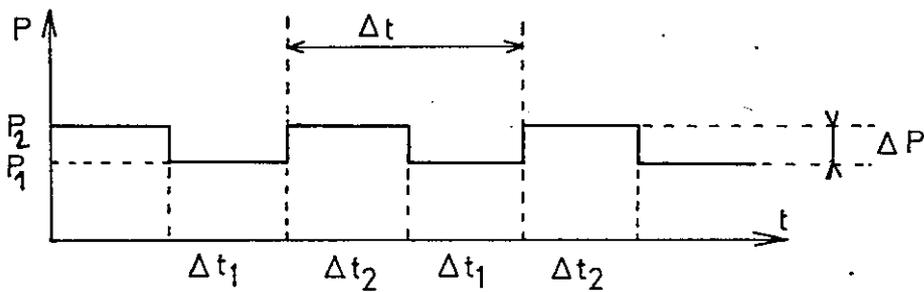


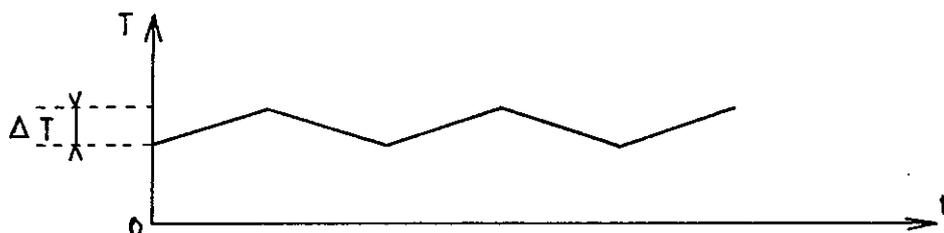
Figure 7 : Régulation de la température, asservissement I.

La puissance fournie au cours du temps a donc l'allure suivante:



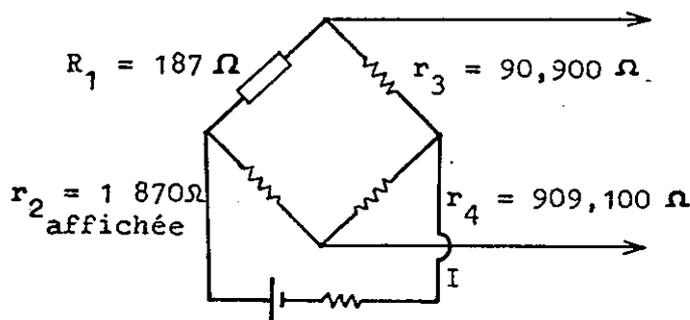
Les valeurs de  $P_1$  et  $P_2$  doivent être aussi voisines que possible de  $P_0$ , avec  $P_1 < P_0$  et  $P_2 > P_0$  (ces valeurs sont évidemment fonction de la pression du gaz d'échange). On doit s'efforcer d'avoir une période d'oscillation  $\Delta t$  aussi grande que possible. Il est d'autre part souhaitable que le temps de montée soit égal au temps de refroidissement, c'est-à-dire que  $\Delta t_1 = \Delta t_2$ . On obtient

couramment, après quelques minutes de réglages, et compte tenu d'une certaine habitude des réactions de l'ensemble, un  $\Delta t$  de l'ordre de 30s. Il est légitime d'estimer que la variation de la température dans un petit intervalle est linéaire. La température du support fixe, à l'endroit où est placé le capteur, est donc de la forme:



La valeur de la fourchette de température  $\Delta T$  est inversement proportionnelle à la sensibilité totale du pont, et proportionnelle à la plage de déclenchement définie par les positions des deux cellules du galvanomètre.

Compte tenu des combinaisons possibles avec le pont de laboratoire dont nous disposons, les meilleures conditions de sensibilité, à 100°K par exemple, sont:



On remarquera l'existence d'une erreur relative systématique de méthode de 0,1% (d'ailleurs sans importance pour nous) puisque la valeur affichée est indicative, et que la mesure de la température est effectuée indépendamment de la régulation. Si nous appelons  $I$  l'intensité débitée dans l'ensemble du pont, et  $i$  l'intensité dans le circuit du galvanomètre,  $g$  étant la résistance apparente du galvanomètre amorti, nous avons:

$$i = \frac{r_2 r_3 - r_1 r_4}{g \sum r_i + (r_1 + r_2)(r_3 + r_4)} I.$$

On voit que si le pont est équilibré ( $r_1 r_4 = r_2 r_3$ ), le courant  $i$  est nul quel que soit  $I$ . En cas de faible déséquilibre provoqué par la seule variation  $\delta r_1$  de  $r_1$ , il circulera dans le galvanomètre un courant  $\delta i$  de valeur absolue:

$$\delta i = \frac{r_2 r_3 - (r_1 + \delta r_1) r_4}{g \sum r_i + (r_1 + r_2)(r_3 + r_4)} I = \frac{r_4 \delta r_1}{g \sum r_i + (r_1 + r_2)(r_3 + r_4)} I.$$

On peut en effet considérer le dénominateur comme fixe,  $\delta r_1$  étant petit devant toutes les résistances.

Le courant  $\delta i$  étant proportionnel à  $I$ , on a donc intérêt à faire circuler dans le pont le courant maximum possible. On ne peut toutefois augmenter beaucoup  $I$ , car les intensités limites à respecter pour les décades étalonnées sont relativement faibles si l'on veut qu'elles restent stables (20 mA pour 1000  $\Omega$ ). De plus, il ne faut faire passer dans la résistance de carbone que des courants faibles, pour que celle-ci dissipe peu de chaleur, et puisse être à tout instant en bon équilibre thermique avec le support.

Le pont est donc alimenté par un accumulateur au plomb de force électromotrice  $E = 4$  volts. Avec les valeurs à donner aux résistances pour que le pont soit équilibré pour  $T = 100^\circ\text{K}$ , l'intensité d'alimentation  $I$  est de  $10^{-2}$  A.

La sensibilité en courant apparente du galvanomètre étant  $10^{-8}$  A/mm, et la plage de déclenchement communément employée de 10 mm (de -5 à +5), le courant  $\delta i$  a pour valeur  $10^{-7}$  A.

En utilisant la relation précédente (avec  $g = 94 \Omega$ ), on trouve qu'à la valeur  $\delta i$  ci-dessus, correspond une variation de la résistance de carbone de:

$$\delta r_1 = 2,6 \cdot 10^{-2} \Omega.$$

Cette variation de résistance représente une variation de température de:

$$\Delta T = \left( \frac{\partial R}{\partial T} \right)_{100^\circ\text{K}} \delta r = 0,25 \cdot 10^{-1} \text{ K}.$$

On peut répéter le calcul détaillé ci-dessus, pour d'autres valeurs de la température. A chaque température correspond une valeur de  $I$ , à laquelle est associée une valeur de  $\delta i$ .

Sur la figure 8 sont portées deux courbes, d'une part les variations de la résistance de carbone en fonction de la température, et d'autre part les variations calculées de la fourchette de température  $\Delta T$ . On voit que le  $\Delta T$  calculé est fortement fonction de la température, cette variation étant principalement due à la forme de  $r_1(T)$ . Les valeurs réelles de  $\Delta T$  s'écartent certainement très peu de ces valeurs pour  $T > 20^\circ\text{K}$ .

Aux très basses températures, on a un phénomène d'oscillations du fait que le détecteur devient extrêmement sensible. Le galvanomètre se trouve avoir alors une constante de temps trop grande par rapport aux variations rapides du courant  $\delta i$ . On peut donc estimer dans ces conditions que  $\Delta T$  n'est jamais inférieur à  $0,1^\circ\text{K}$ .

Nous avons signalé plus haut que le capteur de température devait dissiper peu de chaleur au voisinage de l'échantillon. La puissance  $p_1$  dissipée dans la résistance de carbone est:

$$p_1 = r_1 i_1^2,$$

avec: 
$$i_1 = \frac{E}{\Delta} \quad g(r_2 + r_4) + r_2(r_3 + r_4)$$

où 
$$\Delta = g(r_1 + r_3)(r_2 + r_4) + r_1 r_3 (r_2 + r_4) + r_2 r_4 (r_1 + r_3).$$

Avec les valeurs numériques à  $100^\circ\text{K}$ , nous avons:

$$p = 15 \cdot 10^{-3} \text{ W.}$$

Il est nécessaire de souligner ici que les caractéristiques de l'asservissement  $I$ , données ci-dessus, sont considérées comme idéales, le maximum de la méthode étant atteint. Ces conditions idéales sont d'autant mieux réalisées que

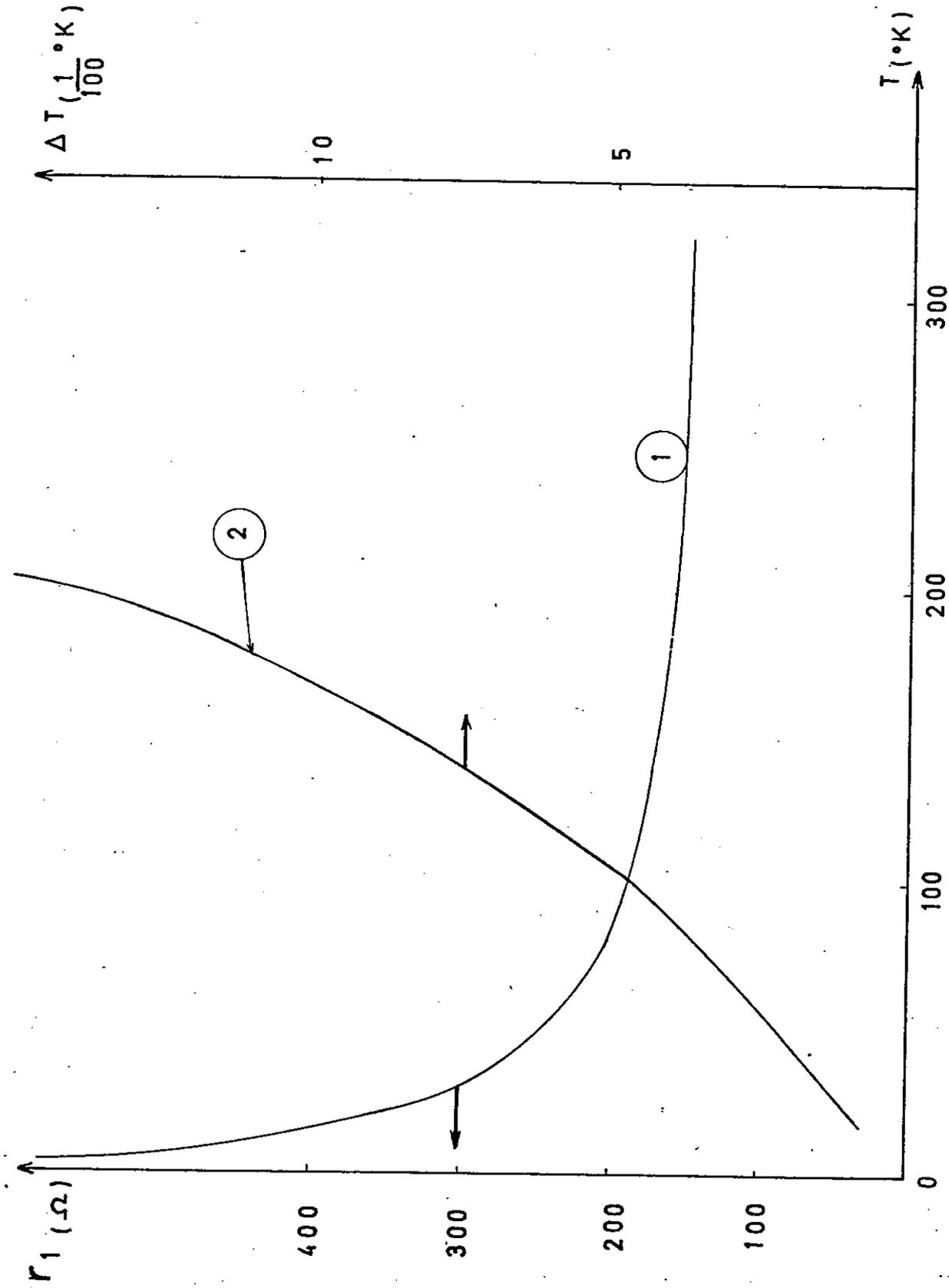


Figure 8 -

Courbe 1 : Variation de la résistance de carbone avec la température.

Courbe 2 : Variation de  $\Delta T$  calculé avec la température.

$\Delta t$ , période d'oscillation du système défini précédemment, est grand.

Si par exemple  $\Delta t_2$  est court avec  $P_2$  assez grand, l'inertie (thermique et de détection) entre le moment où une énergie calorifique est apportée et le moment où il y a réaction du galvanomètre (de constante de temps nominale 2 secondes), entraîne que le chauffage étant coupé, la température continue à monter par simple propagation de l'énergie envoyée. Ces inconvénients deviennent minimes dans la mesure où les chauffages sont bien adaptés à la puissance de refroidissement existante (variable malheureusement d'une expérience à l'autre si on n'asservit pas la pression du gaz d'échange). De bons réglages conduisent à des temps de montée et de descente égaux ( $\Delta t_1 = \Delta t_2 \simeq 15 \text{ s}$ ).

On peut dire, sans réserve, que ce procédé de régulation permet d'obtenir des performances très suffisantes pour la plupart des expériences de spectroscopie cristalline.

Toutefois, cette méthode de régulation réalisable avec un appareillage simple, est parfaitement adaptée à l'obtention de longs paliers de température fixe, mais manque de souplesse pour la réalisation rapide d'une exploration de température sur un grand intervalle. Le passage d'une température à une autre requiert en effet l'attention de l'opérateur qui doit suivre l'évolution de la température. Arrivé au voisinage de la température souhaitée, il est nécessaire de modifier rapidement la valeur du chauffage et de placer le spot du galvanomètre entre les deux cellules. Il est alors facile de faire une erreur de position dans les décades qui entraîne le passage du relai dans l'état non cherché, et provoque ainsi une variation continue de température au lieu de la stabilisation locale désirée. Ceci est particulièrement gênant pour l'étude des changements de phase où il est indispensable d'aborder la température de transition sans risque de la dépasser par inadvertance.

Ce sont, d'une part, l'attention nécessaire de l'expérimentateur et d'autre part la difficulté de l'approche d'une température de transition, qui nous ont conduits à réaliser l'asservissement II.

ASSERVISSEMENT II.

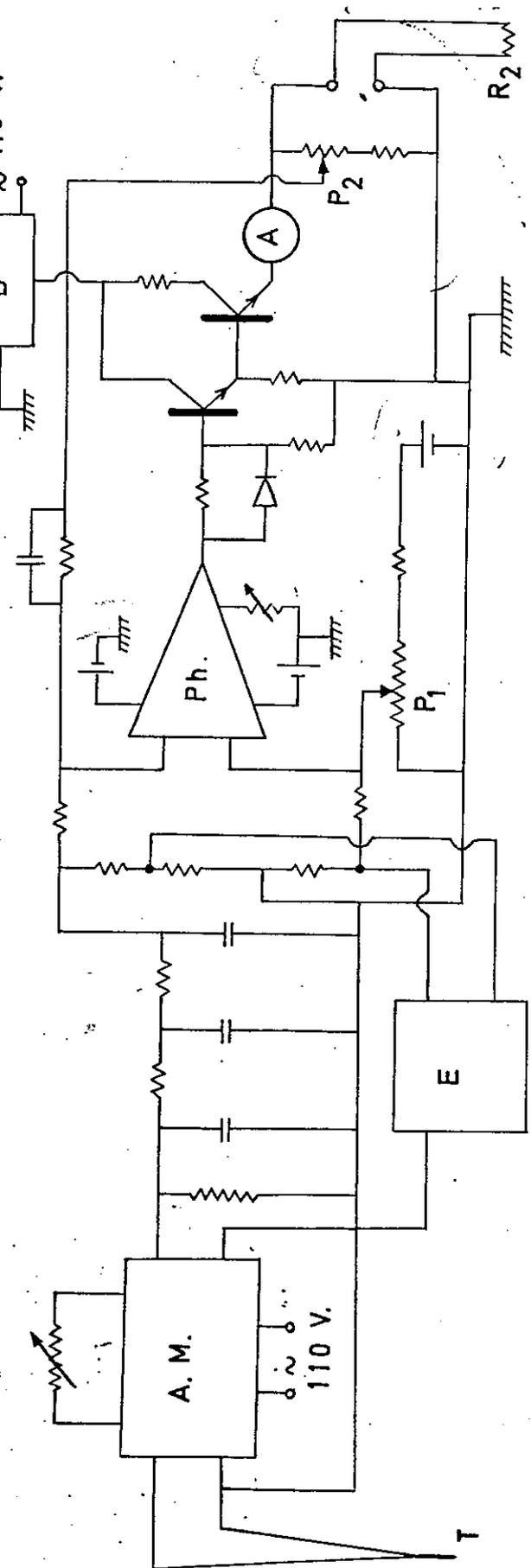
Dans un but de simplification des expériences et compte tenu des remarques faites sur l'asservissement I, nous avons réalisé une autre régulation utilisant le signal fourni par un couple thermoélectrique.

D'une manière générale, le principe d'une telle régulation consiste à comparer le signal à une tension de référence et à amplifier suffisamment la différence des deux tensions (signal d'erreur) pour effectuer le chauffage.

Un dispositif de ce genre a été décrit(10). Dans cette étude, la tension de référence (fournie par une pile) est comparée directement à la force électromotrice du thermocouple. Le signal d'erreur, détecté par un millivoltmètre enregistreur, est transmis mécaniquement à un curseur se déplaçant sur une résistance. Le curseur forme un noeud d'un pont de Wheastone alimenté en courant alternatif et dont le déséquilibre convenablement amplifié constitue le courant de chauffage (la précision obtenue n'est pas mentionnée).

Cependant, faire la comparaison directe du signal du thermocouple et d'une tension de référence exige d'avoir une tension de référence très stable. En effet, la variation de force électromotrice correspondant à un écart de température de  $1^{\circ}\text{K}$  est comprise entre 5 et 40  $\mu\text{V}$ . De plus, l'exploration en température nécessite une variation de cette tension.

Compte tenu des deux remarques précédentes nous avons préféré effectuer l'opposition à la sortie d'un élément amplificateur (ce qui réduit d'ailleurs la dérive éventuelle de l'ensemble). Un amplificateur continu différentiel commande ensuite directement la puissance de chauffage, sans liaison mécanique, (voir fig. 9); la qualité d'un asservissement de ce type dépend essentiellement des caractéristiques du premier élément. Il doit en effet avoir peu de bruit et une dérive aussi faible que possible. Nous avons utilisé un amplificateur magnétique isolateur dont les ca-



- A milliampèremètre
- AM amplificateur magnétique isolateur (Serelec AMTS)
- B alimentation stabilisée 1% 15 V
- E enregistreur potentiométrique à plusieurs canaux
- Ph amplificateur opérationnel (Phylbrick P55)
- P1 potentiomètre 10 tours, réglage de la tension de référence
- P2 potentiomètre de réglage du gain
- R2 résistance de chauffage du cryostat
- T thermocouple de régulation noyé dans le support fixe

Figure 9 : Régulation de la température, asservissement II

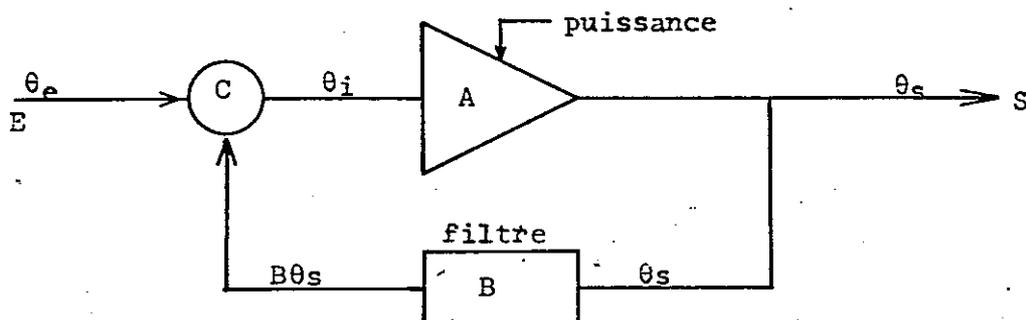
caractéristiques essentielles sont les suivantes :

- sortie en courant constant sur charge variable,
- gain réglable de 0 à 1000 (en tension),
- constante de temps  $\simeq 100$  ms (sans filtrage),
- bruit plus dérive (sur 24 h), ramenés à l'entrée  $\leq 2 \mu V$ .

La tension de sortie de cet élément est comparée à une tension de référence, fournie par une pile sèche par l'intermédiaire d'un potentiomètre 10 tours de précision. Le signal d'erreur est repris à l'entrée d'un amplificateur opérationnel qui commande à son tour un étage de puissance constitué par deux transistors montés en Darlington. L'impédance de chauffage se trouve dans le circuit émetteur du deuxième transistor. Le gain des deux derniers étages est ajustable par une contre réaction globale variable. Un milliampèremètre permet de suivre les variations du courant de chauffage.

Il s'agit là, bien entendu, d'un asservissement à erreur de position. Si on appelle  $\delta T$  la différence entre la température théorique fixée par la tension de référence et la température moyenne obtenue par l'asservissement;  $\delta T$  est une fonction décroissante du gain total de la boucle et une fonction croissante de la puissance de refroidissement. Evidemment, le gain total ne peut dépasser une certaine valeur au delà de laquelle se produisent les oscillations de pompage. L'étude précise des caractéristiques de la chaîne nous a permis de déterminer les conditions optimales de fonctionnement.

Rappelons donc rapidement les principales grandeurs intervenant dans l'étude d'un servomécanisme. Le schéma le plus général est le suivant (11):



Si nous appelons  $\theta_e$  et  $\theta_s$  les transformées de Laplace des grandeurs d'entrée et de sortie et si nous notons, dans le cas des régimes sinusoïdaux,  $A(p)$  et  $B(p)$  les fonctions de transfert (ou transmittances) des éléments A et B (avec  $p = j\omega$ ), on peut raisonner comme suit.

L'amplificateur A fournit une tension  $\theta_s$  à partir de  $\theta_i$  provenant du comparateur C. Le filtre B ramène sur le comparateur la tension  $B\theta_s$ . Il s'ensuit que le comparateur effectue à tout instant la différence entre la grandeur d'entrée imposée  $\theta_e$  et la grandeur de retour  $B\theta_s$ ; cette différence est l'erreur (ou l'écart).

On peut donc écrire les relations ci-dessous :

$$\theta_s = A\theta_i,$$

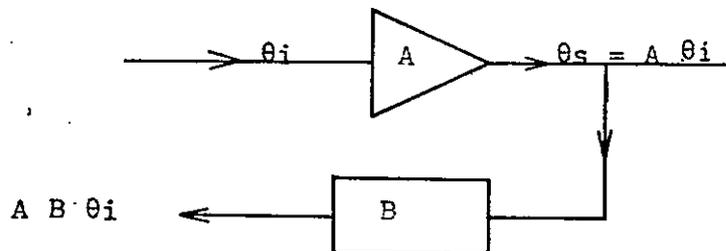
$$\theta_i = \theta_e - B\theta_s,$$

d'où l'on tire :

$$\frac{\theta_s}{\theta_e} = \frac{A}{1 + AB}.$$

L'expression  $\frac{\theta_s}{\theta_e}$  est l'amplification du servomécanisme complet. C'est donc la fonction de transfert en chaîne fermée.

L'expression  $\frac{B\theta_s}{\theta_i} = AB$  est l'amplification en chaîne ouverte de l'ensemble A et B mis en cascade.



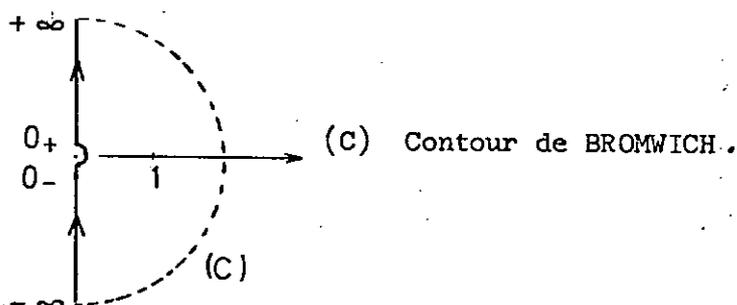
Notre dispositif se classe dans la catégorie des servomécanismes linéaires simples à une seule chaîne latérale (formée par le cryostat, le thermocouple, et

l'amplificateur magnétique).

CONDITION DE STABILITE (Critérium de NYQUIST).

Les fonctions  $A$  et  $B$  sont des fonctions complexes de la pulsation  $\omega$  de la grandeur d'entrée. On peut les considérer comme fonction de  $p = j\omega$ .

Si l'on connaît la fonction  $1 + A(p) B(p)$ , on peut appliquer les critères de stabilité énoncés pour les amplificateurs à contre réaction. Or il est possible de déterminer expérimentalement la transmittance  $A B$  en chaîne ouverte (voir ci-dessus). On peut donc obtenir la fonction  $1 + A B$ . Le "critérium de NYQUIST" appliqué ici donne alors une condition nécessaire et suffisante de stabilité : "aucune des racines de  $f(p) = 1 + A(p) B(p)$  ne doit être dans le contour de BROMWICH".



Or, on peut montrer, (théorème de CAUCHY) que si  $p$  décrit une fois le contour de BROMWICH (C) en sens rétrograde, la courbe  $f(p)$  décrit  $m - z$  tours en sens direct autour de l'origine,

$m$  étant le nombre de pôles de  $f(p)$  à l'intérieur de (C),

et  $z$  étant le nombre de racines de  $f(p)$  à l'intérieur de (C).

Puisque aucune racine de  $f(p)$  ne doit être dans le contour de BROMWICH, il faut  $z = 0$ , donc : un servomécanisme (dont la fonction de transfert est

$\frac{A(p)}{1 + A(p) B(p)}$ ), est stable si, lorsque  $p$  décrit une fois en sens rétrograde le contour de BROMWICH (C), la courbe décrite par  $f(p) = 1 + A(p) B(p)$  tourne de  $m$  tours dans le sens direct autour de l'origine ( $m$  étant le nombre de pôles de  $f(p)$  dans (C)). Ceci revient à dire, en faisant une translation, que la courbe expérimentale

tales  $A(p) B(p)$  doit tourner de  $m$  tours autour du point  $P(-1,0)$  appelé point critique.

En pratique, il arrive souvent que chaque élément du servomécanisme soit stable, indépendamment des autres, et on n'a alors aucun pôle dans le contour de BROMWICH, c'est-à-dire que  $m$  est nul. C'est bien entendu notre cas et le critère de stabilité se réduit à une condition très simple : la courbe expérimentale  $A(p) B(p)$  (appelée courbe de NYQUIST) ne doit pas entourer le point critique.

Il est évident que si  $p$  est infini,  $A = 0$  (inerties de toutes sortes, mécaniques, capacités, etc..), donc toute courbe de NYQUIST passe par l'origine. De plus, la courbe expérimentale ne peut être tracée que pour  $\omega$  variant de  $0_+$  à  $+\infty$ , et si on écrit :

$$A(p) B(p) = x + jy ,$$

on voit que changer  $p$  en  $-p$  donne le conjugué  $x - jy$ ;  $x$  est donc une fonction paire de  $\omega$  et  $y$  une fonction impaire de  $\omega$ . On obtient par conséquent la courbe de NYQUIST totale, en ajoutant à la courbe expérimentale son symétrique par rapport à l'axe réel.

Nous avons tracé la courbe de NYQUIST à l'aide d'un générateur basse fréquence et d'un oscilloscope double trace. Nous avons reproduit cette courbe figure 10. Ces expériences nous ont amenés à réduire la contre-réaction qui, trop forte, entraîne des oscillations thermiques d'amplitude rapidement déraisonnable.

Une autre manière d'étudier le comportement d'un servomécanisme consiste à partir de la réponse transitoire qu'il donne à un échelon unité. On montre en effet (12) qu'il est possible de déduire la courbe de réponse fréquentielle connaissant la réponse à l'échelon unité. Nous avons fait les calculs nécessaires à cette deuxième détermination dans le cas des très basses fréquences et avons recoupé les valeurs trouvées par l'étude en boucle ouverte.

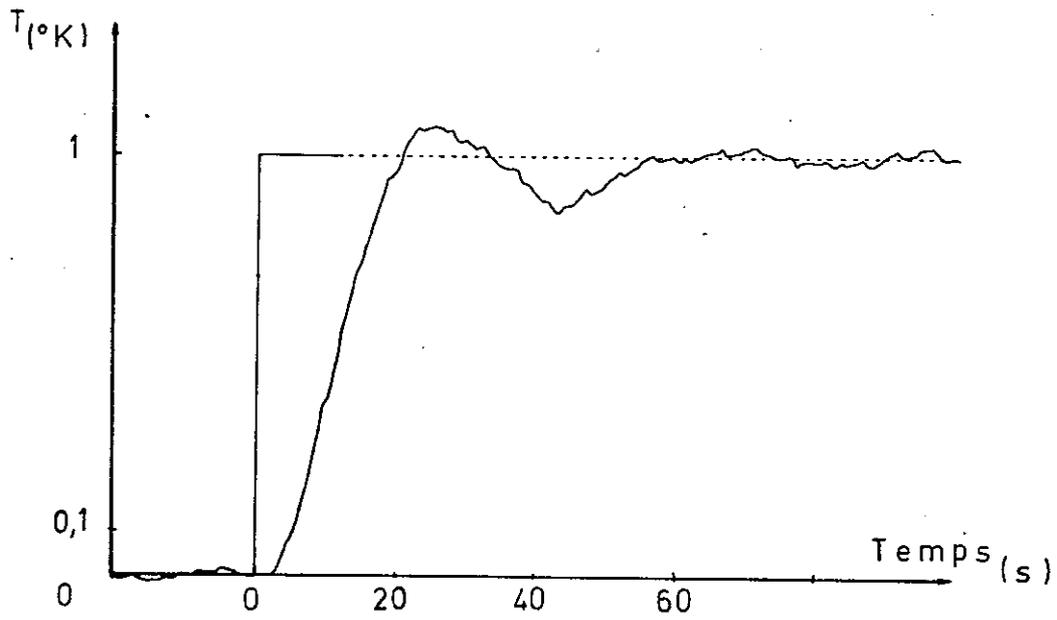


Figure 11: Réponse de l'Asservissement II à l'échelon unité

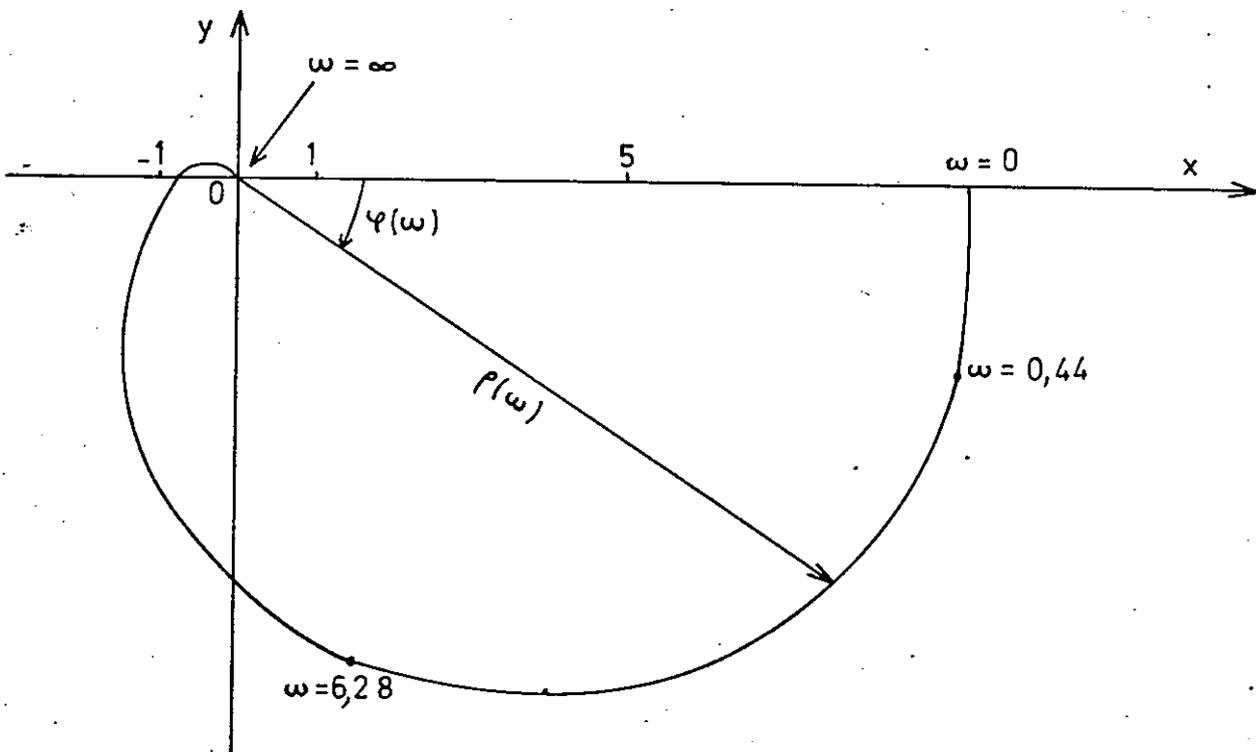


Figure 10: Diagramme de Nyquist de l'asservissement II

La courbe de réponse de l'asservissement II à un échelon unité est reproduite figure 11. Elle a été tracée avec un enregistreur de constante de temps nominale 1 seconde. Il est possible de calculer la précision de température obtenue à l'aide de cette dernière courbe. L'échelon représente  $23 \mu\text{V}$ , c'est-à-dire  $1^\circ\text{K}$ , et les ondulations résiduelles représentent  $1,5 \mu\text{V}$ ; c'est donc un bruit à haute fréquence introduit par le premier élément. Pour être certain de majorer l'incertitude, considérons que l'amplitude des fluctuations ramenées à l'entrée est de  $2 \mu\text{V}$  (c'est une façon de tenir compte également de la dérive que l'on ne peut évidemment pas déceler sur cet enregistrement). On a donc à  $100^\circ\text{K}$  :

$$\Delta T \leq \frac{8}{100} \text{ } ^\circ\text{K}.$$

Cette précision est proportionnelle au pouvoir thermoélectrique de la jonction utilisée. On peut donc déterminer sans peine la précision obtenue à d'autres températures.

CHAPITRE VLE S.I.A.C. (SPECTROMETRE INTEGRATEUR D'ABSORPTION CRISTALLINE)ETUDE THEORIQUEI - INTRODUCTION.

La nécessité en spectroscopie d'absorption cristalline visible d'obtenir, avec le plus d'exactitude possible, le profil d'absorption du cristal, conduit dans certains cas à remplacer la classique analyse spectrographique par une méthode photométrique.

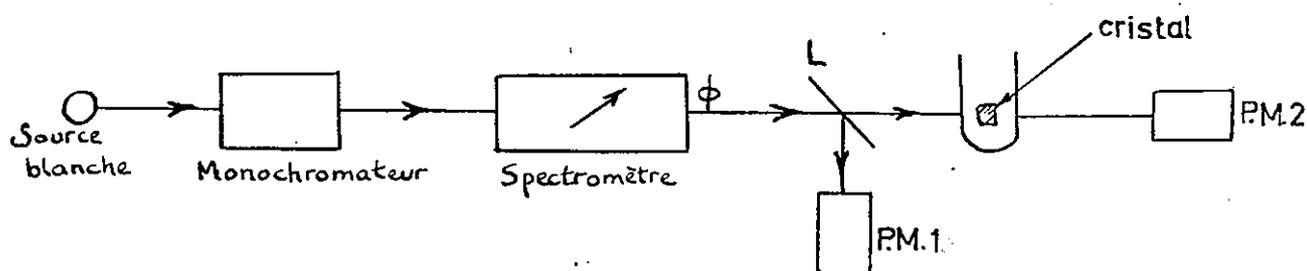
En particulier, l'étude des spectres vibroniques cristallins n'est possible qu'avec une bonne connaissance des intensités relatives des raies à zéro phonons et des pics vibrationnels. De plus, certaines bandes d'absorption des solides sont très larges ( $1000 \text{ cm}^{-1}$  ou davantage), On conçoit l'impossibilité d'avoir, sur des domaines spectraux étendus, une source de brillance constante, un spectromètre de transparence fixe, ainsi qu'un récepteur de sensibilité uniforme.

Nous avons donc imaginé un dispositif simple s'inspirant de la technique d'intégration des flux lumineux utilisée par P. Connes et J. Pinard en spectrométrie de Fourier (13) dans le but de réduire les inconvénients signalés ci-dessus.

Après une rapide description du montage expérimental, nous déterminerons la fonction d'appareil, et nous étudierons l'influence des fluctuations de la source.

Nous montrerons que dans le cas de sources ayant des fluctuations d'amplitude faible il est possible d'utiliser un spectromètre dont la bande passante se déplace continuellement au cours du temps. Nous discuterons enfin, dans le cas ci-dessus, des conditions optimales d'emploi de notre dispositif.

## II - MONTAGE EXPERIMENTAL.



Un spectromètre classique à réseau et son monochromateur, découpent une bande passante de largeur  $\delta\sigma$ .

Une lame semi-transparente  $L$  (que nous considérerons comme parfaitement achromatique et d'absorption nulle) prélève sur le faisceau de sortie une partie  $\gamma\phi$  du flux qui est envoyée sur un photomultiplicateur de référence (P.M.1). Le flux restant  $(1-\gamma)\phi$  sert à l'analyse du cristal. Pour les études de spectroscopie cristalline visible, nous avons constaté que la focalisation d'une source blanche sur le cristal modifiait localement sa température (4°K environ pour une lampe de 250 W avec un cristal d'alun de chrome, et en présence d'un verre anticalorique). C'est pourquoi nous avons placé le cristal sur le faisceau de sortie du spectromètre.

Nous appellerons  $B(\sigma)$  la brillance de la source,  $\alpha(\sigma)$  le coefficient d'absorption apparent du cristal, et nous supposerons, pour

alléger l'écriture, que le coefficient de transmission de l'ensemble monochromateur et spectromètre vaut 1.

### III - FONCTION D'APPAREIL DU SPECTROMETRE

Chaque radiation  $\sigma$  de la source est transmise avec une certaine étendue  $\delta U(\sigma)$ . Le flux sortant du spectromètre peut donc s'écrire :

$$\Phi = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\sigma) \delta U(\sigma) d\sigma.$$

Pour la position  $\sigma_0$  du disperser, la radiation  $\sigma_0$  est transmise avec l'étendue maximum :

$$\delta U_M = H \alpha_0 L \beta,$$

H et L étant les dimensions de la section droite du faisceau,  $\beta$  la hauteur angulaire des fentes, et  $\alpha_0$  leur largeur angulaire. On peut écrire en introduisant la dispersion D :

$$\alpha_0 = D \delta \sigma,$$

d'où :

$$\delta U_M = HL\beta D \delta \sigma,$$

$$\delta U_M = U_0 \delta \sigma.$$

La quantité  $U_0$  n'étant fonction que de paramètres géométriques caractérisant le spectromètre et son disperser.

Considérons maintenant la fonction :

$$a(\sigma) = \frac{1}{U_0} \delta U(\sigma),$$

le flux sortant du spectromètre s'écrit alors :

$$\phi(\sigma_0) = U_0 \int_{-\infty}^{+\infty} B(\sigma) a(\sigma) d\sigma.$$

Nous pouvons remplacer la fonction  $a(\sigma)$  centrée en  $\sigma_0$  par une fonction  $\mathcal{A}_0(\sigma)$  centrée sur l'origine et telle que :

$$a(\sigma) = \mathcal{A}_0(\sigma_0 - \sigma),$$

la fonction  $\mathcal{A}_0(\sigma)$  est la fonction d'appareil du spectromètre.

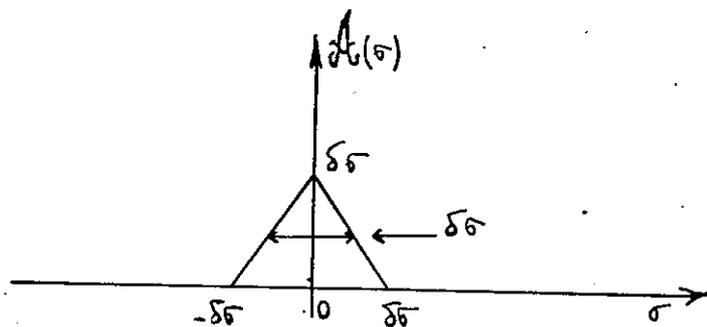
On peut écrire :

$$\phi(\sigma) = U_0 \int_{-\infty}^{+\infty} B(\sigma) \mathcal{A}_0(\sigma_0 - \sigma) d\sigma,$$

que nous notons :

$$\phi(\sigma) = U_0 B(\sigma) * \mathcal{A}_0(\sigma)$$

Dans le cas d'un spectromètre à fentes travaillant loin de sa résolution théorique, les radiations voisines de  $\sigma_0$  sont transmises proportionnellement à la surface commune de l'image monochromatique de la fente d'entrée et de la fente de sortie. La fonction d'appareil  $\mathcal{A}_0(\sigma)$  est donc triangulaire :



Supposons maintenant que  $B(\sigma)$  soit constant sur l'intervalle spectral  $[\sigma_0 - \delta\sigma, \sigma_0 + \delta\sigma]$ .

Nous avons alors :

$$\begin{aligned}\phi(\sigma_0) &= B(\sigma_0) U_0 \int_{-\infty}^{+\infty} a(\sigma) d\sigma, \\ &= B(\sigma_0) U_0 \delta\sigma^2.\end{aligned}$$

Or, par définition (24) la luminosité d'un spectromètre est le rapport :

$$\mathcal{L} = \frac{\phi(\sigma_0)}{B(\sigma_0)} = U_0 \delta\sigma^2,$$

d'où en introduisant la résolution  $\mathcal{R}$  de l'appareil :

$$\mathcal{L} = U_0 \sigma_0^2 \frac{1}{\mathcal{R}^2},$$

soit :

$$\boxed{\mathcal{L} \mathcal{R}^2 = U_0 \sigma_0^2 = \text{Cte}}$$

Ainsi pour un spectromètre explorant un spectre blanc loin de sa résolution théorique, le produit  $\mathcal{L} \mathcal{R}^2$  est un invariant.

#### IV - INTEGRATION DU FLUX DE SORTIE A BANDE PASSANTE FIXE .

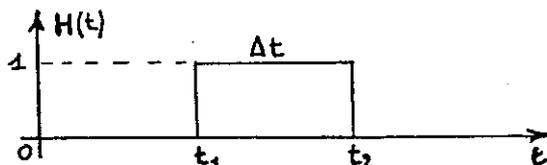
##### 1) Cas d'une source parfaitement stable .

Intégrons le flux sortant du spectromètre pendant le temps  $\Delta t$ .

Nous recueillons une énergie :

$$W(\sigma_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(t) \phi(\sigma_0) dt,$$

avec  $H(t)$  définie de la façon suivante :



On a évidemment:

$$W(\sigma_0) = \phi(\sigma_0) \int_{-\infty}^{+\infty} H(t) dt = \phi(\sigma_0) \Delta t,$$

que nous pouvons écrire :

$$W(\sigma) = U_0 B(\sigma) * \mathcal{A}(\sigma) * \Delta t \delta(\sigma),$$

où  $\delta(\sigma)$  représente la fonction de Dirac, unité de la convolution.

En supposant à nouveau que  $B(\sigma)$  est constant sur l'intervalle  $2\delta\sigma$ , au bout du temps  $\Delta t$ , l'énergie reçue par le photomultiplicateur de référence est :

$$W_1(\sigma_0) = \gamma U_0 [B(\sigma) * \mathcal{A}(\sigma) * \Delta t \delta(\sigma)]_{\sigma_0} = \gamma U_0 B \Delta t \delta\sigma^2,$$

et celle reçue par le photomultiplicateur signal :

$$W_2(\sigma_0) = (1-\gamma) U_0 [\alpha(\sigma) B(\sigma) * \mathcal{A}(\sigma) * \Delta t \delta(\sigma)]_{\sigma_0} = (1-\gamma) U_0 B \Delta t [\alpha(\sigma) * \mathcal{A}(\sigma)]_{\sigma_0},$$

d'où, en faisant le rapport de ces deux quantités :

$$\frac{W_2(\sigma_0)}{W_1(\sigma_0)} = \frac{1-\gamma}{\gamma \delta\sigma^2} [\alpha(\sigma) * \mathcal{A}(\sigma)]_{\sigma_0}.$$

La mesure de  $W_2/W_1$  au bout d'un temps quelconque nous donne un point du produit de convolution du profil d'absorption  $\alpha(\sigma)$  par la fonction d'appareil  $\mathcal{A}(\sigma)$ . On élimine ainsi l'influence des variations lentes de  $B(\sigma)$  en fonction de  $\sigma$ .

## 2) Cas d'une source fluctuante.

Nous supposons que toutes les radiations de la source subissent les mêmes fluctuations et sont modulées au cours du temps par une fonction

$$f(t) : \quad B(\sigma, t) = B(\sigma), f(t),$$

où  $B(\sigma)$  est indépendante du temps.

On a donc :

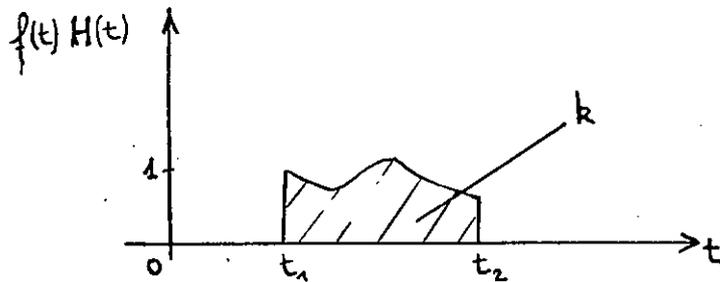
$$W(\sigma_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) H(t) \phi(\sigma_0) dt,$$

c'est-à-dire :

$$W(\sigma_0) = \phi(\sigma_0) \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) H(t) dt,$$

$$W(\sigma_0) = \phi(\sigma_0) k,$$

où  $k$  représente l'aire située sous la courbe  $f(t) H(t)$ .



On peut alors écrire comme précédemment :

$$W(\sigma) = U_0 B(\sigma) * \mathcal{A}_0(\sigma) * k \delta(\sigma).$$

En supposant qu'à tout instant  $B(\sigma)$  est constant sur l'intervalle  $2\delta\sigma$ , l'énergie reçue par le photomultiplicateur de référence est :

$$W_1(\sigma_0) = \gamma U_0 [B(\sigma) * \mathcal{A}_0(\sigma) * k \delta(\sigma)]_{\sigma_0} = \gamma U_0 B k \delta\sigma^2,$$

et celle reçue par le photomultiplicateur signal :

$$W_2(\sigma_0) = (1-\gamma) U_0 [\alpha(\sigma) B(\sigma) * \mathcal{A}_0(\sigma) * k \delta(\sigma)]_{\sigma_0} = (1-\gamma) U_0 B k [\alpha(\sigma) * \mathcal{A}_0(\sigma)]_{\sigma_0}.$$

On voit donc que les fluctuations de la source sont parfaitement éliminées, et que la mesure de  $W_2/W_1$ , au bout d'un temps quelconque, nous donne encore un point du produit de convolution du profil d'absorption  $\alpha(\sigma)$  par la fonction d'appareil  $\mathcal{A}_0(\sigma)$  normée.

Toutefois, si la source devenait très faible, la détermination de  $W_2/W_1$  serait rendue imprécise à cause du bruit des photons. Il est donc préférable de travailler à rapport signal sur bruit constant, en déterminant le temps d'intégration  $\Delta t$  à l'aide du flux de référence. Supposons que nous fixions à  $W_1(\sigma_0)$  une valeur fixe  $E$  qui, lorsqu'elle est atteinte, déclenche la mesure de  $W_2(\sigma_0)$ .

Dans ces conditions: 
$$k = \frac{E}{\gamma U_0 B(\sigma_0) \delta \sigma^2}$$

et

$$W_2(\sigma_0) = \frac{1-\gamma}{\gamma} \frac{E}{\delta \sigma^2} \left[ \alpha(\sigma) * \mathcal{A}_0(\sigma) \right]_{\sigma_0}$$

Ainsi la simple mesure de  $W_2(\sigma_0)$  donne un point du produit de convolution du profil d'absorption par la fonction d'appareil, les fluctuations de la source étant toujours compensées.

#### V - INTEGRATION AVEC BALAYAGE REGULIER.

Nous supposons maintenant que la bande passante se déplace continûment à la vitesse :

$$v = \frac{\partial \sigma}{\partial t}$$

avec :

$$\sigma_t = v \cdot t,$$

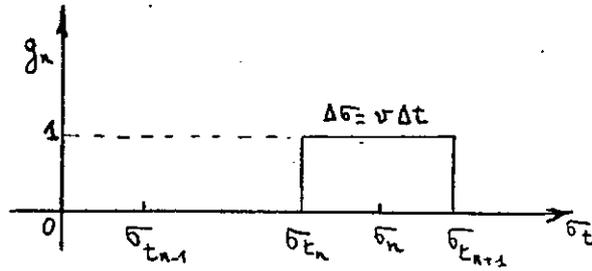
où  $\sigma_t$  est le centre de la bande passante du spectromètre à l'instant  $t$ .

#### 1) - Cas d'une source parfaitement stable.:

Considérons une suite d'intégrations successives pendant des intervalles de temps  $\Delta t$  égaux. L'intégration d'ordre  $n$  fournit une énergie

$$W^n = \int_{-\infty}^{+\infty} g_n(\sigma_t) \phi(\sigma_t) dt,$$

où la fonction  $g_n$  est la suivante :



Toutes les fonctions  $g_n(\sigma_t)$  sont de forme identique et centrées en :

$$\sigma_n = \frac{\sigma_{tn} + \sigma_{tn+1}}{2}.$$

On peut donc leur associer la fonction  $G(\sigma_t)$ , centrée sur l'origine, et définie par la relation :

$$g_n(\sigma_t) = G(\sigma_n - \sigma_t).$$

L'expression du flux intégré devient :

$$W^n = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\sigma_t) G(\sigma_n - \sigma_t) dt,$$

soit encore :

$$W^n = \frac{1}{v} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\sigma_t) G(\sigma_n - \sigma_t) d\sigma_t,$$

où  $W^n$  représente la valeur pour  $\sigma = \sigma_n$ , de la fonction :

$$W(\sigma) = \frac{v_0}{v} B(\sigma) * \mathcal{A}(\sigma) * G(\sigma).$$

On voit apparaître ici une nouvelle fonction d'appareil :

$$\mathcal{C}(\sigma) = \mathcal{A}(\sigma) * G(\sigma),$$

qui est le produit de convolution de la fonction d'appareil du spectromètre par une fonction rectangle de largeur  $\Delta\sigma = v\Delta t$ . Nous écrirons donc :

$$W(\sigma) = \frac{U_0}{\nu} B(\sigma) * \mathcal{C}(\sigma).$$

Comme dans le chapitre précédent nous supposons que  $B(\sigma)$  est constant sur la largeur de  $\mathcal{C}(\sigma)$ . L'énergie reçue à la fin de l'intégration d'ordre  $n$  par le photomultiplicateur de référence est :

$$W_1^n = \gamma \frac{U_0}{\nu} \left[ B(\sigma) * \mathcal{C}(\sigma) \right]_{\sigma_n} = \gamma \frac{U_0}{\nu} B \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{C}(\sigma) d\sigma,$$

et celle reçue par le photomultiplicateur signal :

$$W_2^n = (1-\gamma) \frac{U_0}{\nu} \left[ \alpha(\sigma) B(\sigma) * \mathcal{C}(\sigma) \right]_{\sigma_n} = (1-\gamma) \frac{U_0}{\nu} B \left[ \alpha(\sigma) * \mathcal{C}(\sigma) \right]_{\sigma_n}.$$

On voit donc que la mesure du rapport  $W_2^n/W_1^n$  nous donne maintenant un point du produit de convolution du profil d'absorption par la nouvelle fonction d'appareil  $\mathcal{C}(\sigma)$  normée.

## 2) - Cas d'une source fluctuante.

a) Nous nous plaçons tout d'abord dans le cas d'une suite d'intégrations de durées fixes égales à  $\Delta t$  définies dans le paragraphe précédent. Toutes les radiations étant modulées de façon synchrone,  $\phi(\sigma_t)$  se trouve modulé de la même manière et l'on a :

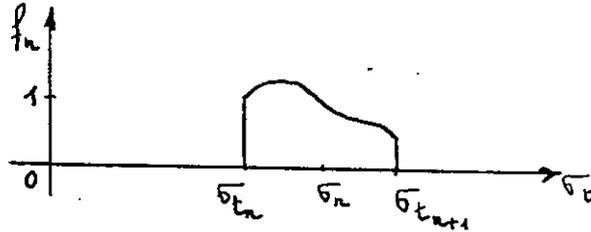
$$\phi_f(\sigma_t) = \phi(\sigma_t) \cdot f(\sigma_t).$$

Pour l'intégration d'ordre  $n$ , on peut écrire :

$$\phi_f(\sigma_t) = \phi(\sigma_t) f_n(\sigma_t),$$

où la fonction  $f_n(\sigma_t)$  représente les fluctuations de la source sur

l'intervalle d'ordre n.



L'expression de l'énergie reçue devient dans ce cas :

$$W^n = \int_{-\infty}^{+\infty} f_n(\sigma_t) \phi(\sigma_t) dt.$$

Nous pouvons remplacer la fonction  $f_n(\sigma_t)$  par la fonction  $F_n(\sigma_t)$  définie par :

$$f_n(\sigma_t) = F_n(\sigma_n - \sigma_t),$$

et l'expression du flux intégré devient :

$$W^n = \frac{1}{v} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\sigma_t) F_n(\sigma_n - \sigma_t) d\sigma_t,$$

où  $W^n$  représente la valeur pour  $\sigma = \sigma_n$  de la fonction :

$$W(\sigma) = \frac{V_0}{v} B(\sigma) * A(\sigma) * F_n(\sigma).$$

La fonction d'appareil n'est plus identique sur tous les intervalles d'intégration ; nous la noterons :

$$G_n(\sigma) = A(\sigma) * F_n(\sigma).$$

et elle représente le produit de convolution de la fonction d'appareil du spectromètre par les fonctions fluctuations  $F_n$ , de largeur fixe.

A la fin de l'intégration d'ordre  $n$ , on a, si  $B(\sigma)$  est indépendant de  $\sigma$  sur la largeur de  $\mathcal{C}_n(\sigma)$  :

et 
$$W_1^n = \gamma \cdot \frac{U_0}{\nu} \left[ B(\sigma) * \mathcal{C}_n(\sigma) \right]_{\sigma_n} = \gamma \frac{U_0}{\nu} B \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{C}_n(\sigma) d\sigma,$$

$$W_2^n = (1-\gamma) \frac{U_0}{\nu} \left[ \alpha(\sigma) B(\sigma) * \mathcal{C}_n(\sigma) \right]_{\sigma_n} = (1-\gamma) \frac{U_0}{\nu} B \left[ \alpha(\sigma) * \mathcal{C}_n(\sigma) \right]_{\sigma_n}.$$

Ici la valeur du rapport  $W_2^n/W_1^n$  nous donne un point du produit de convolution du profil d'absorption  $\alpha(\sigma)$  par la fonction  $\mathcal{C}_n(\sigma)$  normée. Les fluctuations d'intensité de la source ont pour effet de déformer différemment sur chaque intervalle la fonction d'appareil  $\mathcal{C}_n(\sigma)$ .

Cependant, si on ne s'intéresse qu'à l'influence des variations lentes de  $B(\sigma)$  en fonction de  $\sigma$ , on peut dire que dans ce cas le dispositif travaille à résolution constante mais à rapport signal/bruit variable.

b) Enfin, si l'on veut travailler à rapport signal sur bruit constant, il est nécessaire d'attendre que  $W_1$  ait atteint une valeur choisie à l'avance  $E$ . Ceci entraîne la relation :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(\sigma_t) d\sigma_t = Cte,$$

qui définit ainsi le temps d'intégration en fonction de l'intensité de la source. Simultanément la nouvelle fonction d'appareil résultante s'exprime par :

$$\mathcal{L}_f(\sigma) = \mathcal{A}(\sigma) * F(\sigma),$$

et elle représente le produit de convolution de la fonction d'appareil du spectromètre par une fonction fluctuation dont la largeur est variable et fixée par la relation ci-dessus. C'est-à-dire qu'on ne travaille plus à résolution constante.

Pour obtenir une fonction d'appareil non déformée par les fluctuations de source, il serait nécessaire d'avoir un asservissement de la vitesse de balayage  $v$  tel que :

$$v(t) = k \frac{1}{\phi(t)} .$$

Dans ces conditions, la fonction d'appareil redevient une fonction :

$$\mathcal{L}(\sigma) = \mathcal{A}(\sigma) * \mathcal{E}(\sigma),$$

où la fonction  $\mathcal{E}(\sigma)$  serait une fonction rectangle de largeur fixe, déterminée par la valeur donnée à  $E$ .  $\mathcal{L}(\sigma)$  ne serait plus alors déformée par les fluctuations de la source.

## VI - CONDITIONS OPTIMALES D'EMPLOI .

Il ressort de l'étude qui précède que la meilleure façon de procéder consiste à utiliser un balayage pas à pas, avec détermination du temps d'intégration par le photomultiplicateur de référence.

Toutefois, si l'on dispose de sources dont les fluctuations sont faibles, il est parfaitement possible d'utiliser un balayage continu sans

asservissement, la déformation de la fonction d'appareil restant petite et la résolution quasi constante.

Nous allons donc rechercher quelles sont dans ce dernier cas les meilleures conditions d'emploi du dispositif d'intégration, le spectromètre ayant une résolution fixée :

$$R = \frac{\sigma}{\delta\sigma} .$$

Il nous faut voir ce que devient, avec notre dispositif, l'invariant défini au paragraphe II pour le spectromètre seul.

Le problème spectroscopique impose la largeur  $D_\sigma$  de la fonction d'appareil  $\mathcal{C}(\sigma)$ . Or, le spectromètre ayant une limite de résolution  $\delta\sigma$ , le choix de  $D_\sigma$  impose la largeur  $\Delta\sigma$  de la fonction  $G$  car nous avons vu que :

$$\mathcal{C}(\sigma) = \mathcal{A}(\sigma) * G(\sigma).$$

En raisonnant de façon très approximative sur les largeurs des deux fonctions  $\mathcal{A}(\sigma)$  et  $G(\sigma)$ , on peut dire que la résolution finale  $R$  est :

$$R = \frac{\sigma}{\text{Max}(\delta\sigma, \Delta\sigma)}$$

Nous pouvons alors tracer la variation de  $\frac{R}{R_0}$  en fonction du rapport  $\Delta\sigma/\delta\sigma$  (courbe ① figure 12).

On peut d'autre part définir la luminosité de l'ensemble par la quantité :

$$L = \frac{W}{B} = U_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{C}(\sigma) d\sigma.$$

Dans le cas particulier d'une fonction  $\mathcal{A}(\sigma)$  triangulaire de

largeur  $\delta\sigma$ , et d'une fonction  $G(\sigma)$  rectangulaire de largeur  $\Delta\sigma$  on a :

$$L = U_0 \delta\sigma^2 \Delta\sigma,$$

$$L = \left( \frac{1}{2} \delta\sigma \right) \frac{\Delta\sigma}{\delta\sigma}.$$

Nous pouvons donc également tracer la variation de  $L/\frac{1}{2}\delta\sigma$  en fonction du rapport  $\Delta\sigma/\delta\sigma$  (courbe (2) figure 12).

Le produit  $L R^2$  est représenté par la courbe (3) et l'on voit qu'il n'est plus invariant mais présente un maximum pour :

$$\Delta\sigma = \delta\sigma,$$

c'est-à-dire que les meilleures conditions d'utilisation du dispositif d'intégration, avec balayage continu, sont obtenues en première approximation lorsque la bande passante du spectromètre se déplace de sa largeur pendant le temps d'une intégration.

Nous avons fait le calcul exact de la forme de  $\mathcal{C}(\sigma)$  dans le cas particulier envisagé ici (c'est-à-dire le produit de convolution triangle  $\times$  rectangle) et nous en avons déduit la variation de  $D_\sigma$  en fonction de  $\delta\sigma$  et  $\Delta\sigma$ . On obtient pour :

$$\frac{\Delta\sigma}{\delta\sigma} \leq \frac{4}{5} \dots \dots D_\sigma = \delta\sigma + \frac{\Delta\sigma}{4};$$

$$\frac{4}{5} \leq \frac{\Delta\sigma}{\delta\sigma} \leq 2 \dots \dots D_\sigma = 2 \left\{ \left( \delta\sigma + \frac{\Delta\sigma}{2} \right) - \left[ \delta\sigma \Delta\sigma \left( 1 - \frac{\Delta\sigma}{4\delta\sigma} \right) \right]^{1/2} \right\},$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\delta\sigma} \geq 2 \dots \dots D_\sigma = \Delta\sigma.$$

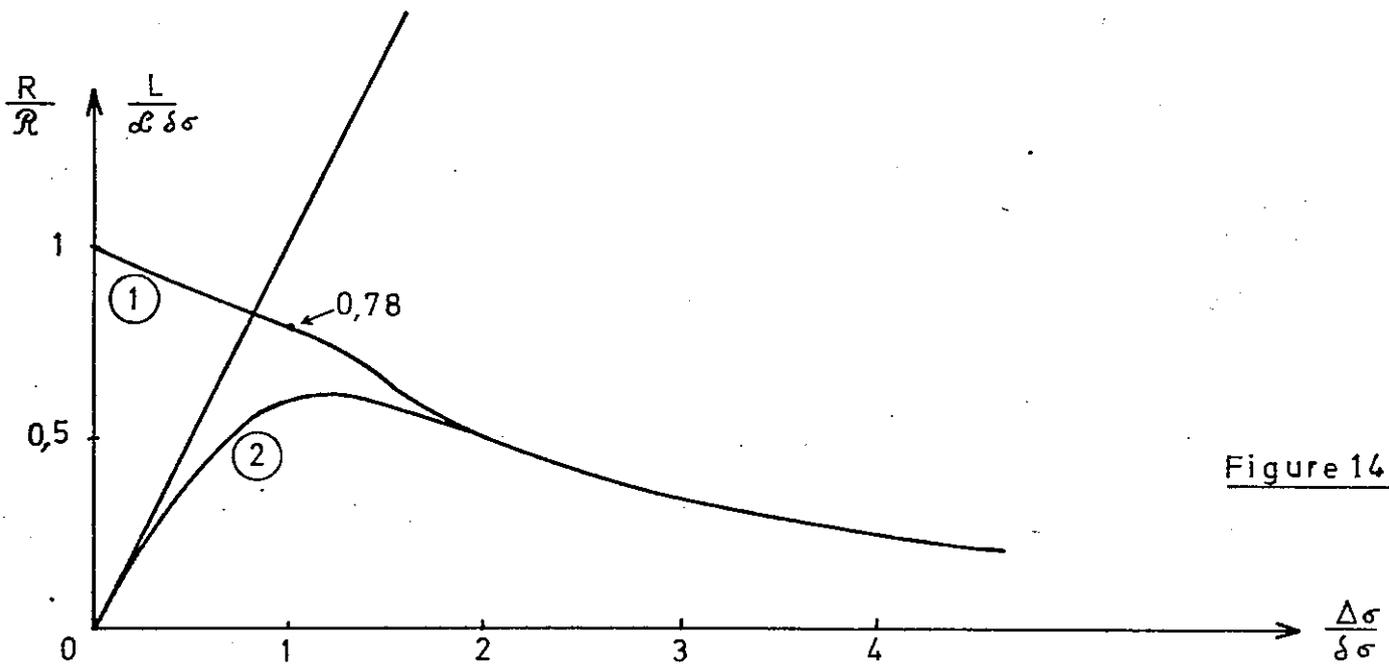
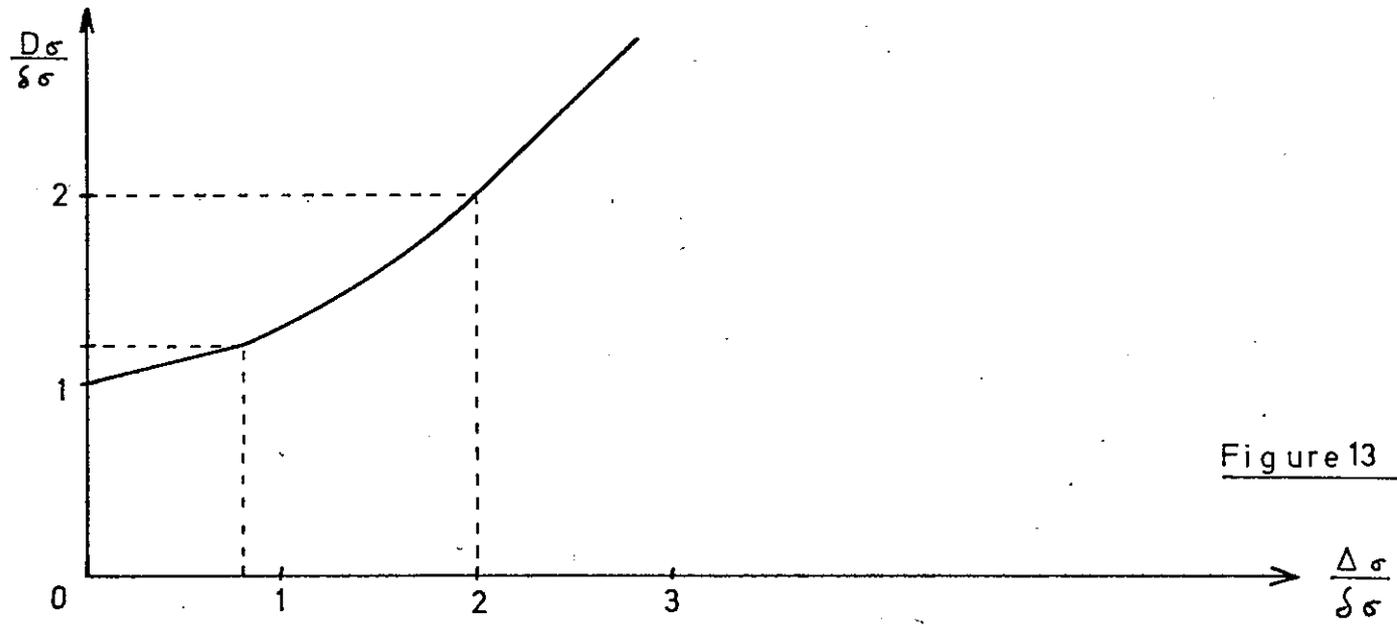
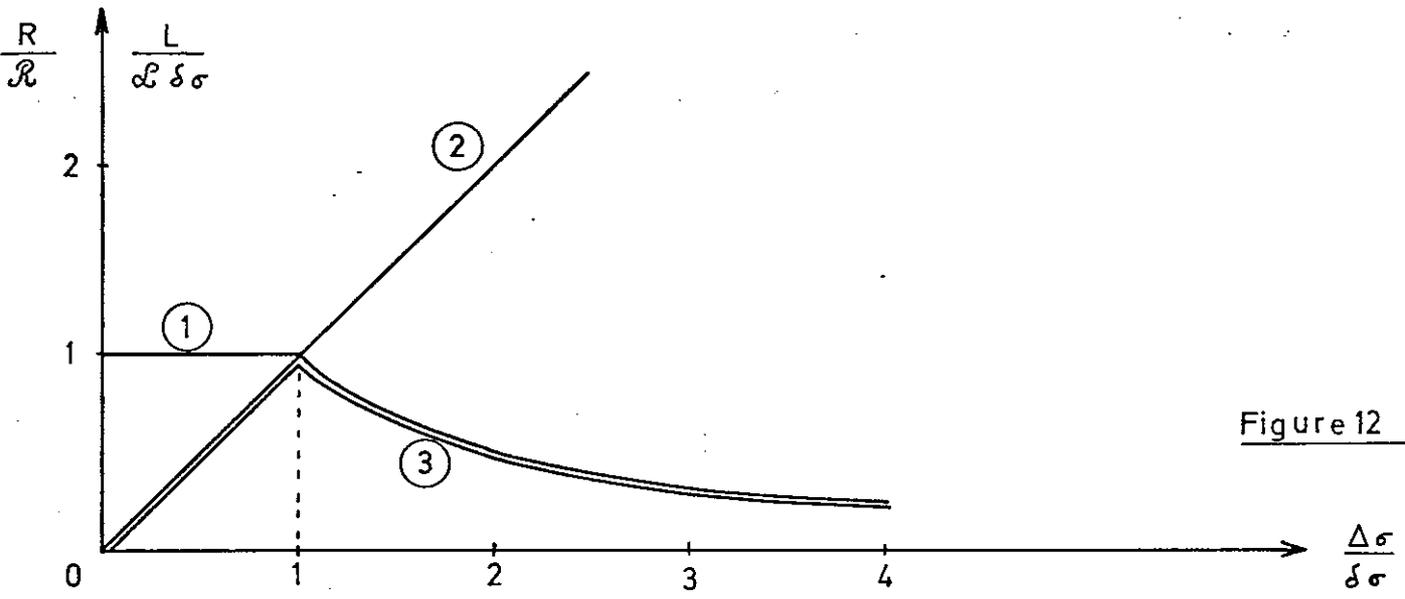
Nous avons tracé les variations de  $D_{\epsilon}$  sur la figure 13. De ces valeurs nous pouvons déduire la résolution réelle obtenue (courbe ① figure 14). Sur cette même figure nous avons porté la quantité  $LR^2$  (courbe ②). On constate qu'en fait les meilleures conditions de travail correspondent

à :

$$\frac{\Delta \nu}{\delta \nu} \simeq 1,2 .$$

On voit donc que l'utilisation d'un spectromètre intégrateur permet de s'affranchir des variations gênantes signalées dans l'introduction, au prix d'une perte de résolution généralement tolérable dans la plupart des expériences de spectroscopie d'absorption cristalline.

---

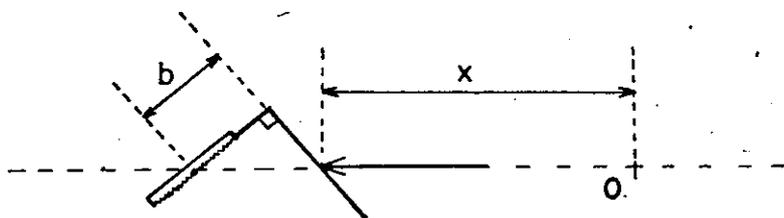


CHAPITRE VIREALISATION EXPERIMENTALEI - LE SPECTROMETRE.

Nous utilisons un spectromètre du type EBERT - FASTIE, de 2m de longueur focale. Cet appareil est équipé d'un réseau JOBIN-YVON de 610 traits par millimètre, blazé à  $2 \mu$  dans le premier ordre. Pour éviter les recouvrements d'ordre du visible, nous avons placé avant le spectromètre un prisme PELLIN - BROCA, en montage "fente commune". La position angulaire du prisme est repérée sur une circonférence directement graduée en longueur d'onde. Ce dispositif permet de changer rapidement de région spectrale (au cours d'une même expérience à basse température en particulier). L'étendue de faisceau recueillie est suffisante pour couvrir le réseau avec une hauteur de fente utile de 15 mm.

Nous travaillons couramment avec une largeur commune des fentes de l'ordre de 0,5 mm, ce qui correspond à une résolution pratique d'environ 40 000.

L'entraînement du réseau est tel que la bande passante du spectromètre se déplace linéairement en nombre d'onde. Une butée, animée d'un mouvement



rectiligne uniforme glisse sur un bras horizontal perpendiculaire au plan du réseau. On montre (15.) que dans ces conditions, la vitesse de déplacement de la bande passante est:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{n P}{2b \cos \varepsilon} \frac{dx}{dt} \quad \text{cm}^{-1} / \text{mn},$$

avec:

$n$  = nombre de traits par centimètre,

$P$  = ordre d'interférence,

$\varepsilon$  = demi-angle des rayons incidents et diffractés,

$b$  = paramètre caractérisant la position du bras, défini sur le schéma ci-dessus,

$\frac{dx}{dt}$  = vitesse de progression de la butée en cm/mn.

Sur le spectromètre que nous utilisons, la butée est entraînée par une vis de palmer, elle-même mise en mouvement par l'intermédiaire d'un réducteur. Nous utilisons un moteur asynchrone synchronisé tournant à 1 500 tours par minute et couplé au spectromètre par l'intermédiaire d'une boîte de vitesse fournissant les rapports de démultiplication: 1, 1/2, 1/3, 1/4. Compte tenu du réducteur et du pas de la vis on obtient dans le quatrième ordre du réseau les vitesses d'exploration: 610, 305, 233 et 152,5  $\text{cm}^{-1}/\text{mn}$ . (Nous utilisons essentiellement la vitesse de 152,5  $\text{cm}^{-1}/\text{mn}$ ). Or nous avons vu dans le chapitre précédent que les conditions optima d'utilisation du dispositif d'intégration étaient obtenues pour:

$$\frac{\Delta\sigma}{\delta\sigma} \simeq 1,2.$$

Une résolution de l'ordre de 40 000 et une vitesse de balayage 152,5  $\text{cm}^{-1}/\text{mn}$  correspondent donc à une fréquence d'intégration de l'ordre de 5 Hz, encore compatible avec les possibilités du ratiomètre actuellement construit. Une résolution plus faible ou une vitesse d'exploration plus lente permettent de réduire cette fréquence.

Nous avons adapté sur le spectromètre un dispositif d'étalonnage électrique. Un disque, percé de quatre trous (diamètre:0,5mm) et monté sur l'axe de la vis, tourne devant une ampoule lumineuse miniature. Une cellule photorésistante, située derrière le disque, déclenche un relai à chaque passage d'un trou devant la source. Les impulsions ainsi créées sont envoyées:

- d'une part sur un "toppeur" les matérialisant sur l'enregistrement,
- et d'autre part sur un compteur d'impulsion permettant de repérer facilement la position de la bande passante (un système de commutation permet le "décomptage" pour les retours en arrière).

## II - LE RATIONOMETRE.

Nous avons construit le système le plus simple du point de vue de la réalisation; c'est-à-dire celui où le temps d'intégration (voir chapitre W) est déterminé par le signal de référence.

Les signaux des deux photomultiplicateurs sont envoyés sur deux adaptateurs d'impédance (voir figure 15), suivis de deux intégrateurs identiques dont le courant d'entrée est d'environ 50  $\mu$ A. Un jeu de capacités permet de faire varier indépendamment les constantes de temps d'intégration des deux voies.

Lorsque l'intégrale du signal de référence a atteint un potentiel fixé à l'avance (voir figure 16), un détecteur de niveau déclenche un monovibrateur de 10 ms qui arrête l'intégration sur la voie signal et assure le transfert en mémoire de la valeur obtenue. Quand les 10 ms de transfert sont écoulées, le monovibrateur précédent déclenche la remise à zéro simultanée des deux intégrateurs, pendant une durée de 30 ms. On remarquera que pendant le transfert en mémoire, l'intégrateur de référence continue à se charger; c'est seulement lors de la remise à zéro commune des deux intégrateurs que le

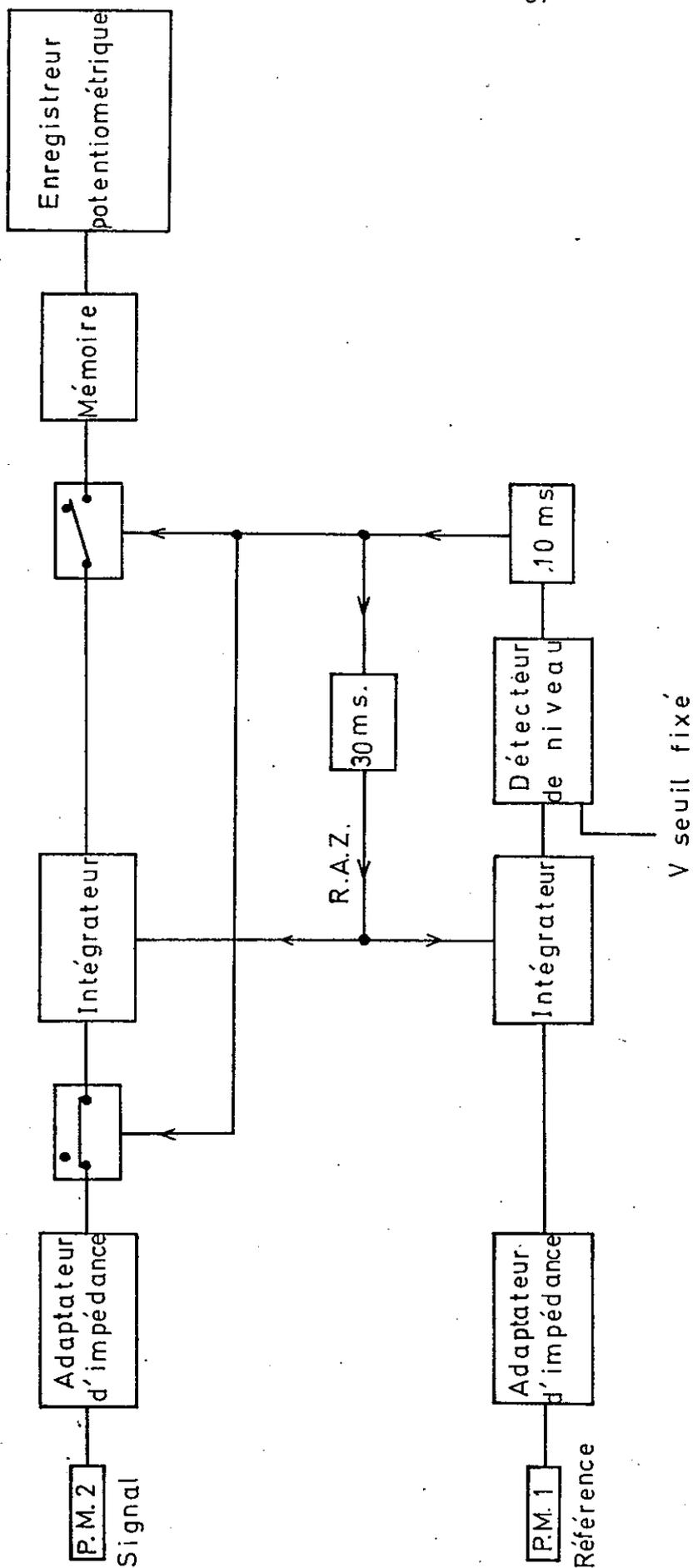


Figure 15 : Schéma général du dispositif électronique utilisé.

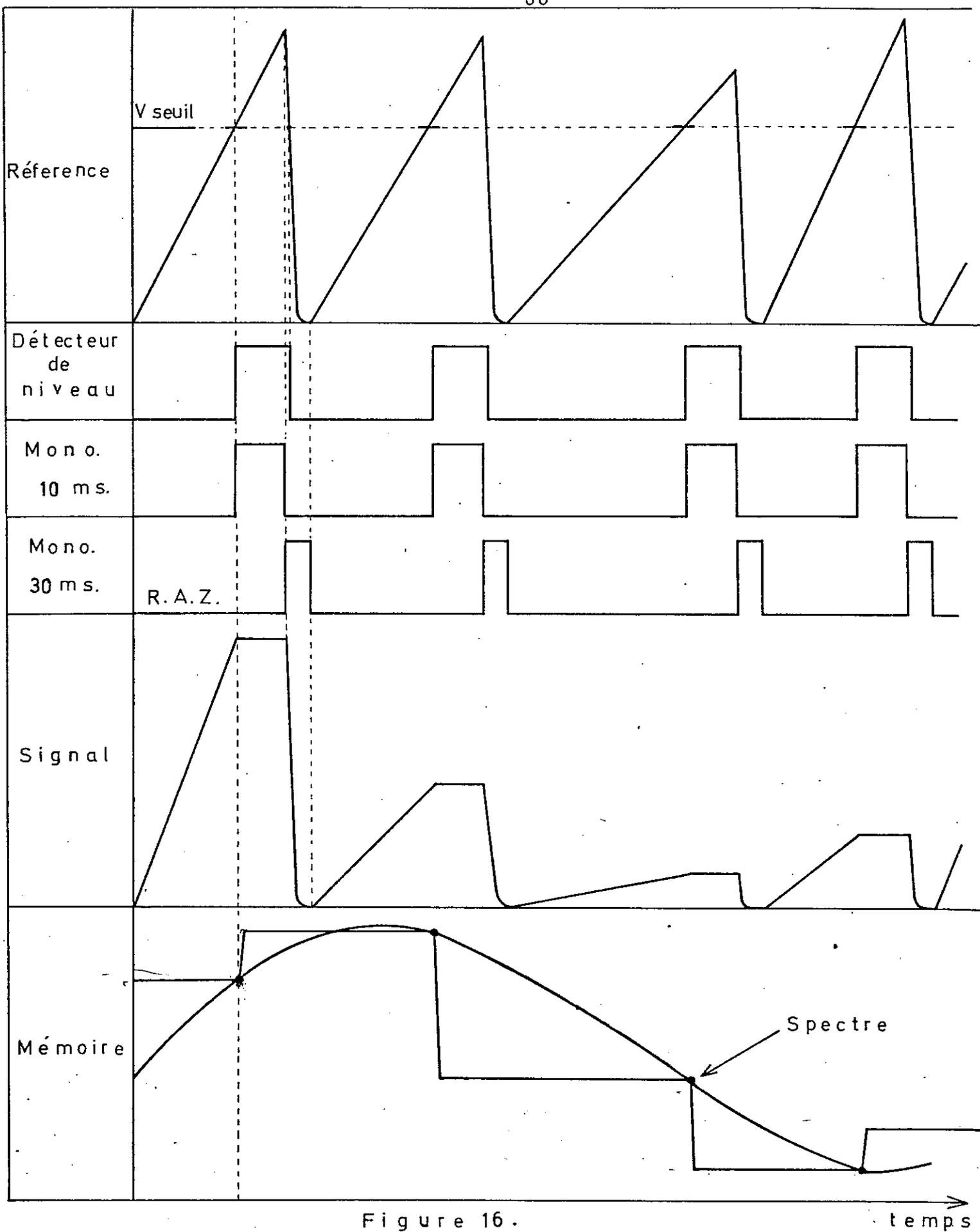


Figure 16.

temps

détecteur de niveau reprend son état initial.

La mémoire est constamment lue, après division, par un millivoltmètre enregistreur.

Les courbes expérimentales suivantes montrent des enregistrements obtenus directement à la sortie des intégrateurs (voir la légende ci-dessous).

La précision de cette méthode de mesure est liée à de nombreux facteurs. En particulier la linéarité de l'ensemble est absolument nécessaire sur les deux voies et le détecteur de niveau doit avoir une plage de déclenchement aussi faible que possible. Du point de vue optique, la lumière parasite éventuelle est analysée comme un signal, et les dérives sont très gênantes. Il apparaît que la première amélioration sensible du montage actuel consistera à moduler la lumière à la sortie du spectromètre et à introduire deux amplificateurs à détection synchrone entre les photomultiplicateurs et les intégrateurs.

Légende de la figure ci-après:

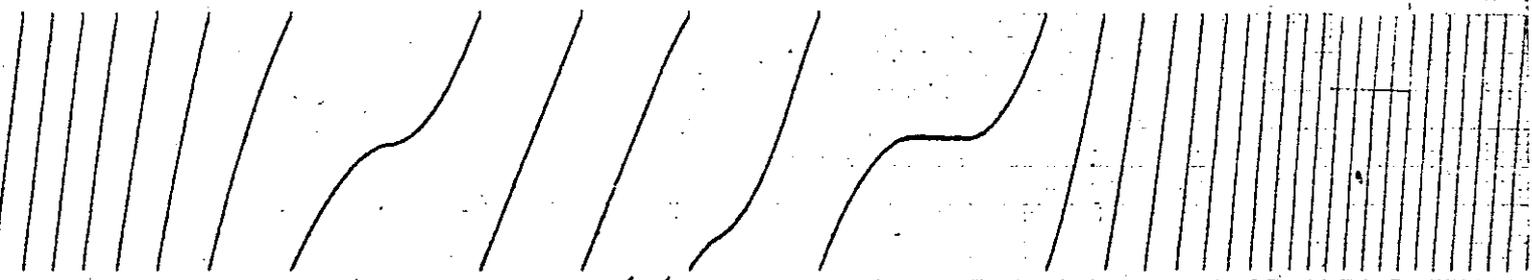
Enregistrement des signaux de sortie des intégrateurs.

En haut: Mise en évidence de la compensation des fluctuations de la source, à bande passante fixe.

- Tension de sortie de l'intégrateur de référence,
- Tension de sortie de l'intégrateur signal.

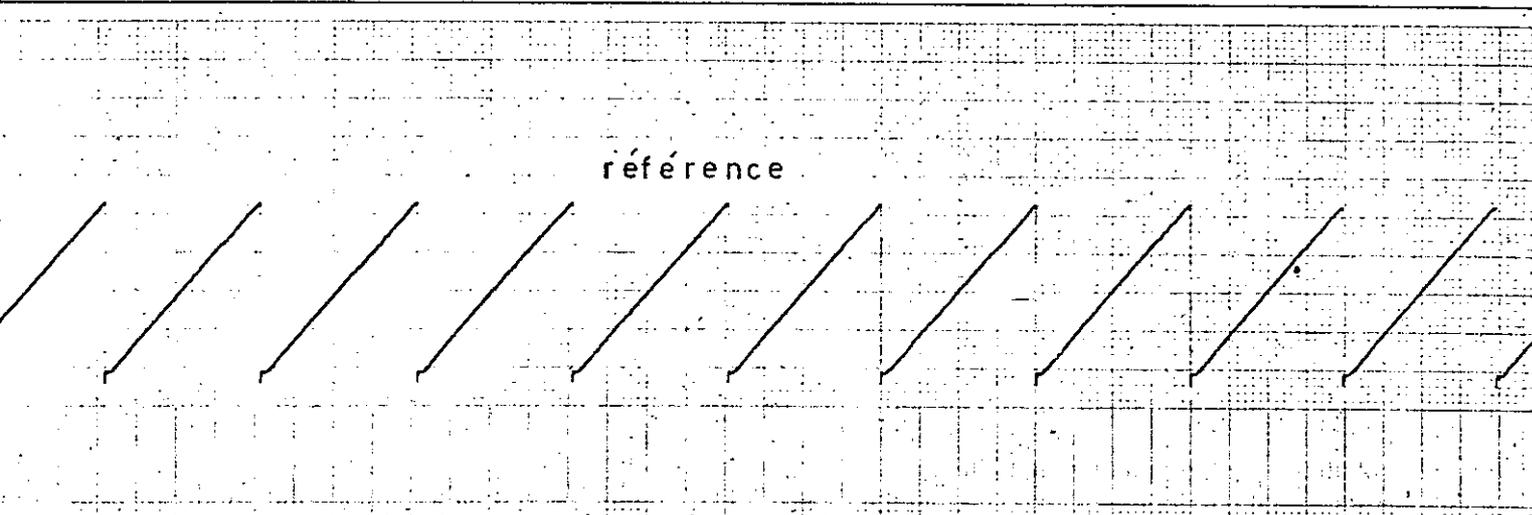
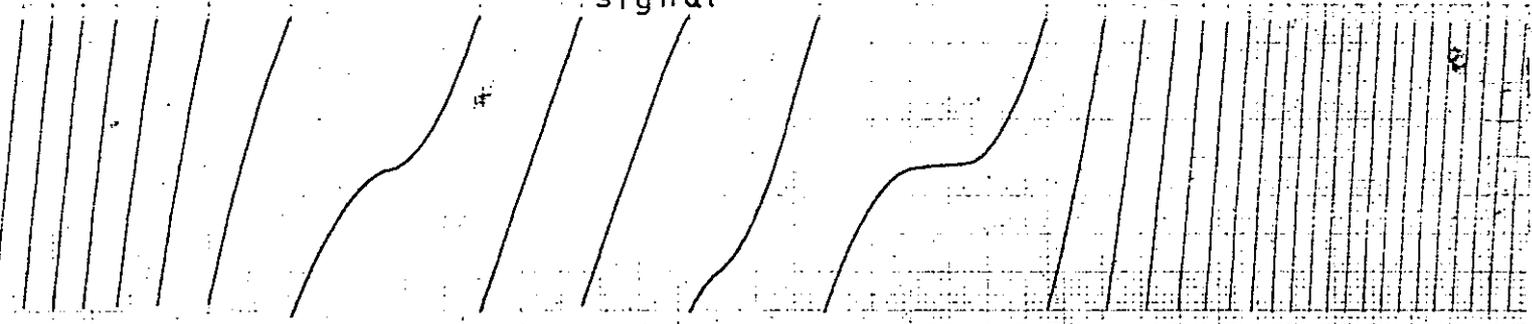
En bas: Exemple d'absorption sur le faisceau signal.

- Tension de sortie de l'intégrateur de référence,
- Tension de sortie de l'intégrateur signal.



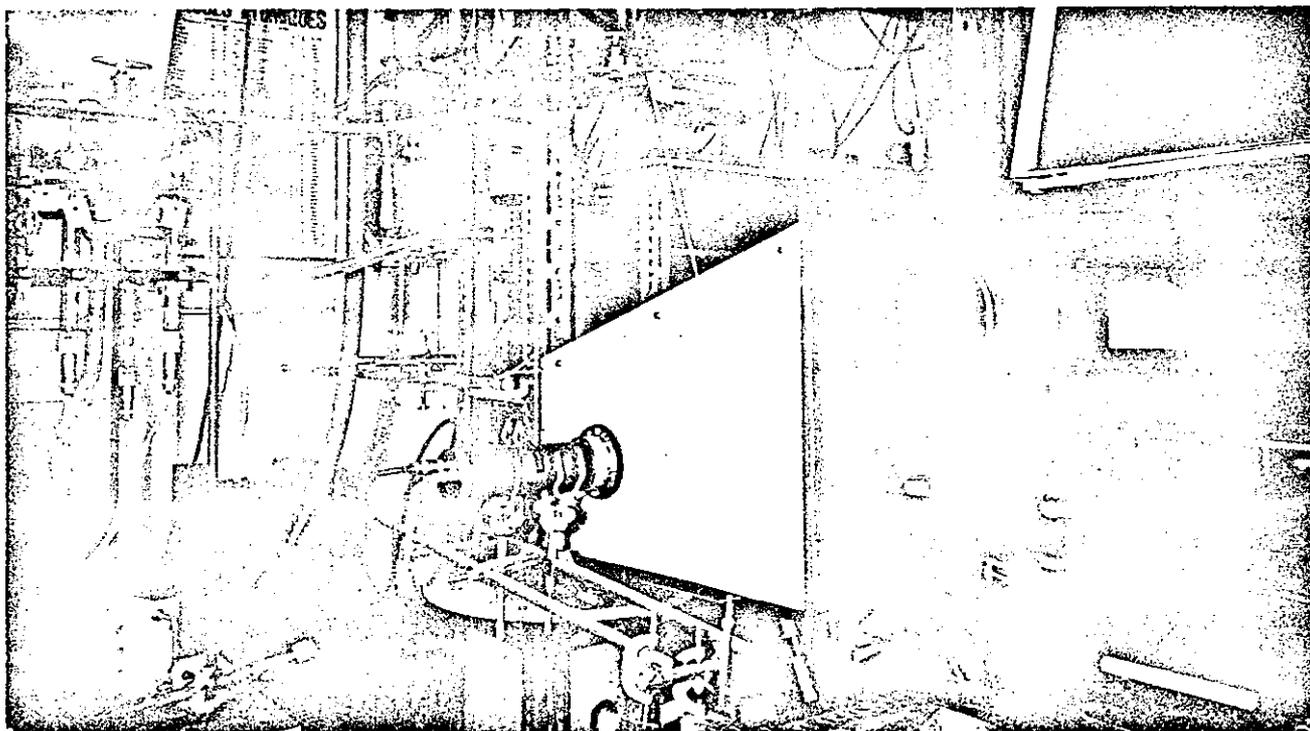
référence

signal

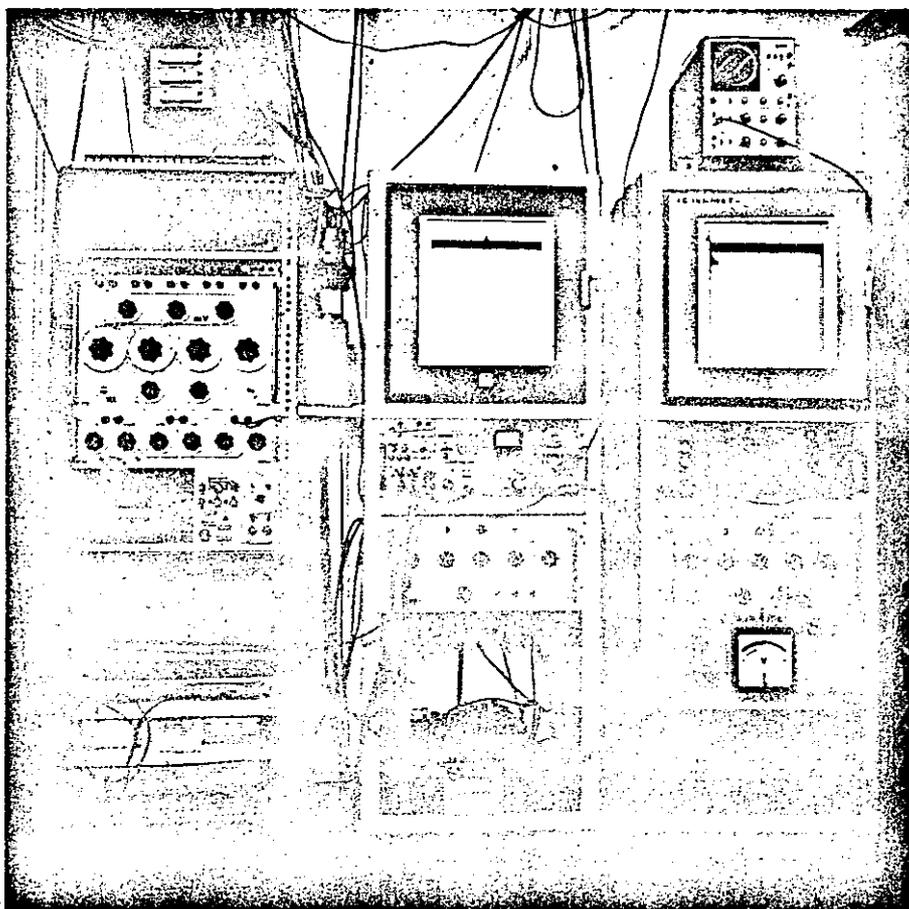


référence

signal



Vue de la partie avant du spectromètre. On distingue le réseau, la fente de sortie et le photomultiplicateur de référence.



Vue d'ensemble des appareils;  
de gauche à droite:  
mesure de la température et  
asservissement I, commande  
du spectromètre et asservis-  
sment II, le S.I.A.C.

## CHAPITRE VII

### CHANGEMENT DE PHASE DE L'ALUN DE CHROME ET DE POTASSIUM.

Nous avons repris, à titre de test, l'étude spectrographique du changement de phase cristallin de l'alun de chrome et de potassium.

Les aluns sont une série de sels doubles de formule générale  $T^{3+} M^+ (SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ , où  $T^{3+}$  représente un ion métallique trivalent tel que Cr, Al ou Fe, et  $M^+$  un métal, ou un groupe monovalent tel que K, Rb ou  $NH_4$ . De plus le soufre peut être remplacé par le sélénium ou le tellure.

L'étude de la diffraction des rayons X permit en 1935 à LIPSON et BEEVERS(17) de déterminer la structure cristalline des aluns. Tous ces cristaux, à température ordinaire, appartiennent à la classe (m 3) du système cubique et satisfont les opérations du groupe d'espace  $T_h^6$  (Pa 3). Cependant, de légères différences dans la disposition des molécules d'eau et l'orientation des ions  $SO_4^{2-}$  permettent de distinguer trois classes appelées  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

Pour tous les aluns, il y a quatre molécules dans la maille élémentaire et le cation trivalent est entouré par six molécules d'eau formant un octaèdre. Dans la classe  $\alpha$ , il existe une légère distorsion de cet octaèdre le long de son axe ternaire. Dans la classe  $\beta$  l'octaèdre est au contraire parfaitement régulier, ses axes coïncidant avec ceux du cube. Enfin la classe  $\gamma$  est moins bien connue et ne correspond qu'à l'alun de sodium. Le type de structure obtenu pour un composé donné dépend du rayon de l'ion monovalent.

Ainsi l'alun de chrome et de potassium possède une structure cristalline du type  $\alpha$ .

Cet alun est particulièrement intéressant à cause de ses propriétés magnétiques. Il

est paramagnétique à température ambiante mais devient magnétiquement ordonné à des températures de l'ordre de  $0,01^{\circ}\text{K}$  (18).

Ce composé a beaucoup été utilisé dans les expériences de désaimantation adiabatique et comme substance thermométrique.

Déjà, en 1935, SPEDDING et NUTTING (19) avaient observé des modifications du spectre optique de l'alun de chrome et de potassium en fonction de la température. Ils avaient tenté d'expliquer ces modifications par l'existence d'un niveau électronique de l'ion chrome situé à  $40\text{ cm}^{-1}$  du fondamental  $^4\text{F}$ .

De nombreux résultats expérimentaux n'étaient d'ailleurs pas cohérents entre eux. Les courbes donnant les variations de l'entropie en fonction de la température, établies à Leyde, Oxford et Washington, étaient distinctes (20). Enfin signalons par exemple que BIJL, en 1949 étudiant la conductibilité thermique de l'alun de chrome et de potassium (dont on se servait en thermométrie magnétique) montra que la conductibilité entre  $1^{\circ}\text{K}$  et  $4^{\circ}\text{K}$  dépendait de la vitesse de refroidissement préalable de l'échantillon (surtout de  $70$  à  $20^{\circ}\text{K}$ )

L'étude en 1950 par BLEANEY (21) du spectre de résonance paramagnétique conduisit ce dernier à faire l'hypothèse d'un changement de phase progressif. On observe en effet à  $290^{\circ}\text{K}$  une seule séparation du niveau de base ( $0,12\text{ cm}^{-1}$ ), alors qu'à  $20^{\circ}\text{K}$  il existe deux séparations différentes ( $0,15\text{ cm}^{-1}$  et  $0,27\text{ cm}^{-1}$ ).

Quelques années plus tard Madame L. COUTURE (22) montrait en 1957, par l'étude du spectre d'absorption optique, qu'un changement de phase discontinu se produisait à une température voisine de  $60^{\circ}\text{K}$ , et faisait l'hypothèse d'un change-

ment du premier ordre. De plus, elle observait un phénomène de trempe par refroidissement rapide du cristal.

Les modifications de l'environnement atomique des ions chrome se traduisent par des modifications du spectre d'absorption de ces mêmes ions. Les niveaux d'énergie de l'ion libre sont en effet perturbés par le champ électrostatique cristallin. La théorie actuelle du champ cristallin ne permet pas de prévoir la largeur des raies qui suit souvent des lois fort complexes.

Les aluns de chrome possèdent deux bandes d'absorption larges et très intenses vers  $5\ 700\ \text{Å}$  et  $4\ 800\ \text{Å}$ . Les transitions sont de nature dipolaire électrique et se font à l'intérieur de la configuration  $3d^3$ . C'est sur le groupe de raies rouges qu'il est le plus commode de voir les effets des modifications du champ cristallin.

Nous avons réobservé cette région, en fonction de la température d'abord, à l'aide d'un petit spectrographe à prismes (Huet A II) de faible résolution puis à l'aide du spectrographe à dispersion croisée (Réosc Ha) de résolution effective beaucoup plus grande (80 000). Nous avons évidemment retrouvé les spectres caractéristiques de la phase I (stable au-dessus de la température de transition) et de la phase II (stable au-dessous de la température de transition); voir figures 17 et 18.

Puisque nous avons la possibilité de prendre des spectres à températures fixes, nous avons exploré systématiquement, par paliers successifs distants de  $1^\circ\text{K}$ , le domaine de température où se produit la transition.

Nous avons alors observé, sur un grand nombre d'expériences, et sur deux échantillons cristallins, que la température du changement de phase n'est pas la même quand on refroidit le cristal ou quand on le réchauffe.

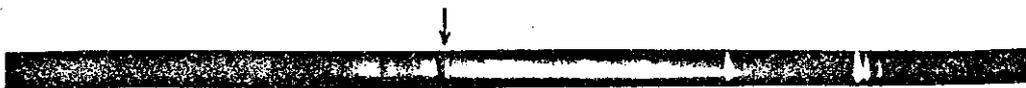
Le changement de phase se produit en réchauffement entre  $63$  et  $64^\circ\text{K}$ , en refroidissement entre  $62$  et  $61^\circ\text{K}$ . C. ANCENOT (20) avait donné pour température

Figure 17

Spectre d'absorption de l'Alun de CrK (région  $14.800 \text{ cm}^{-1}$ ).



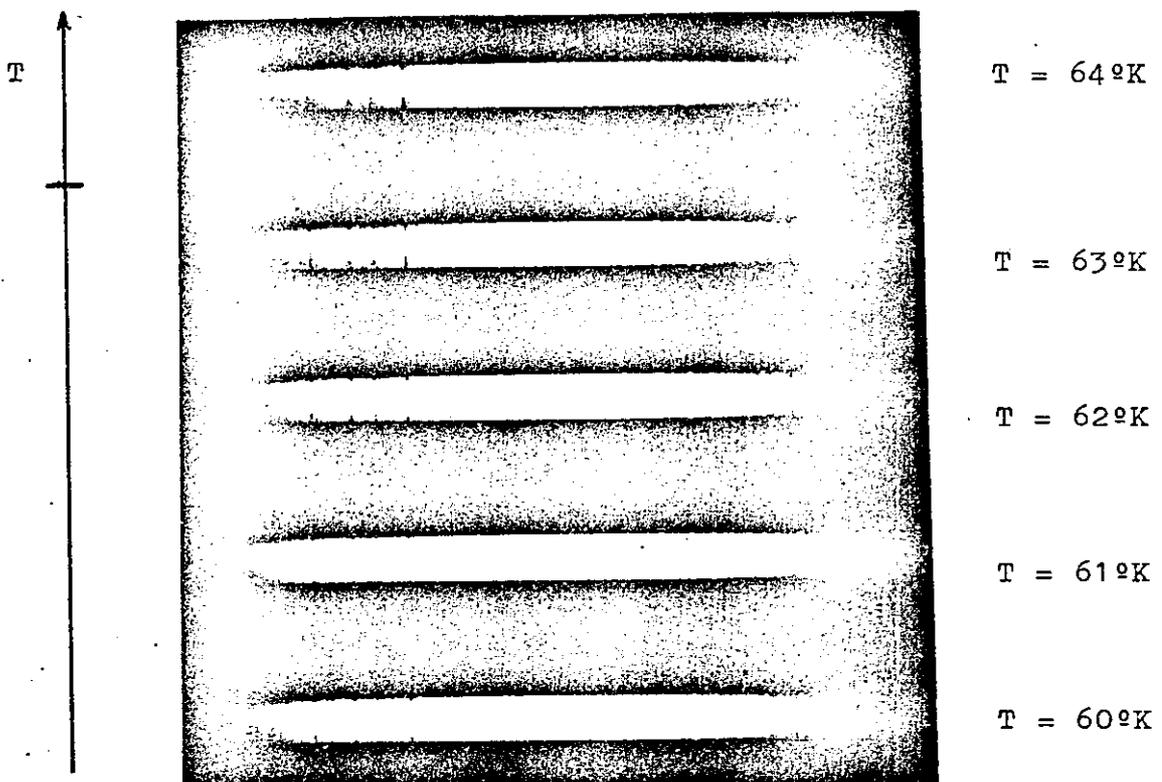
$T = 4^{\circ}\text{K}$ ; Source arc au Xénon - Phase II.

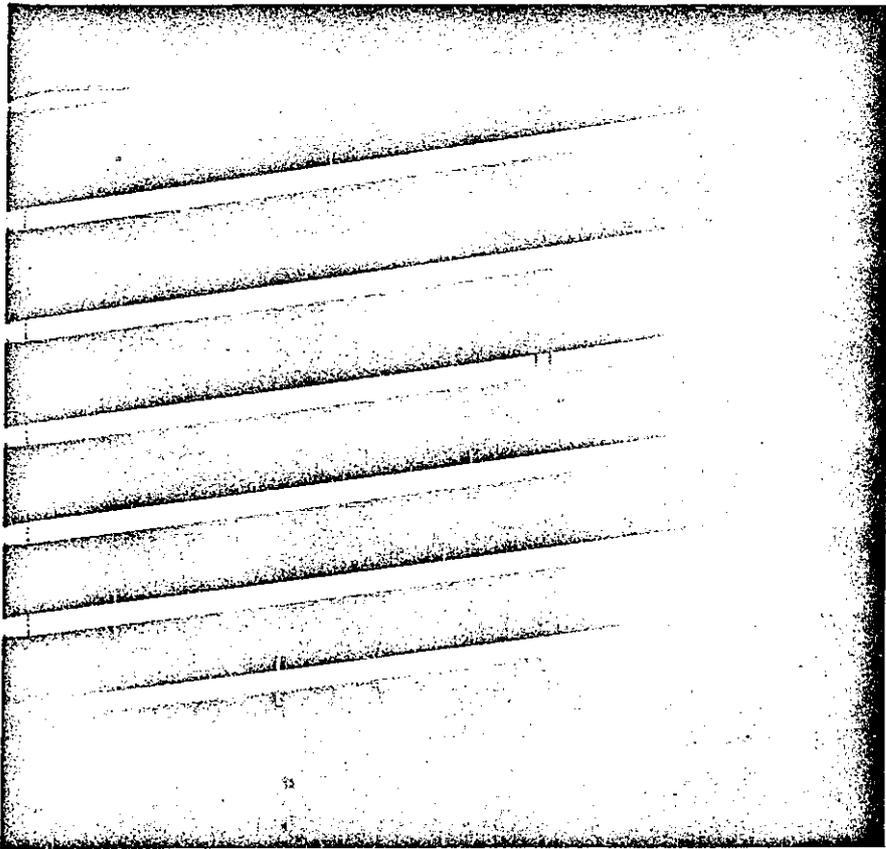


$T = 300^{\circ}\text{K}$ ; Source arc au Xénon - Phase I.

Exemple de changement de phase par réchauffement:

Source arc au Zirconium.



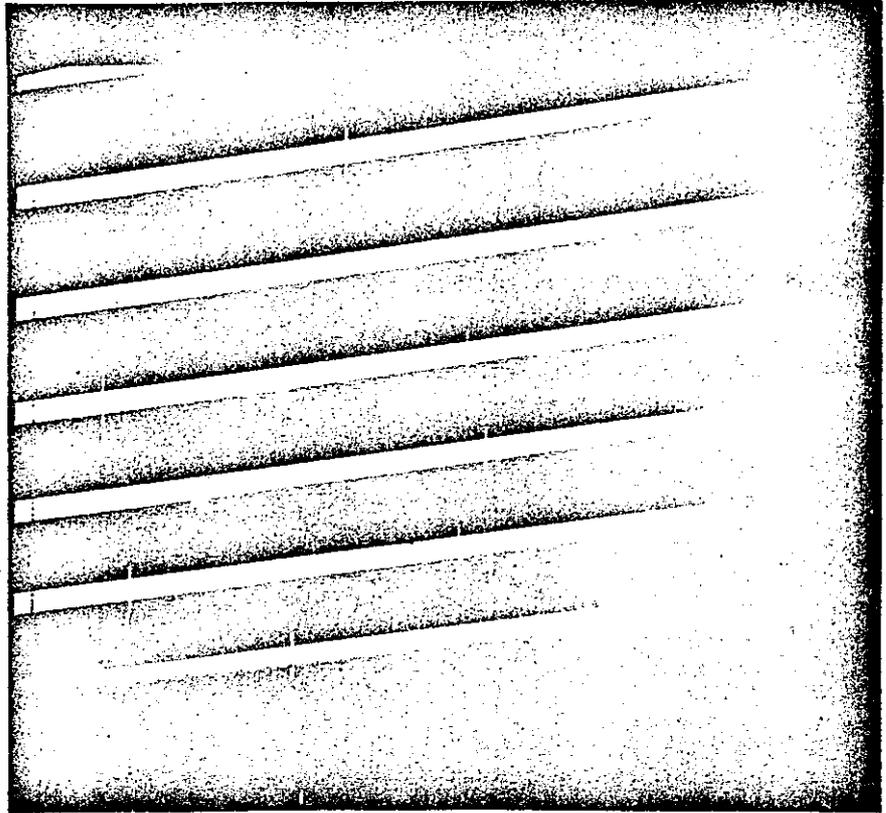


Spectres caractéristi-  
ques des phases I et II  
(région  $14.800 \text{ cm}^{-1}$ );

Alun CrK .

Phase II

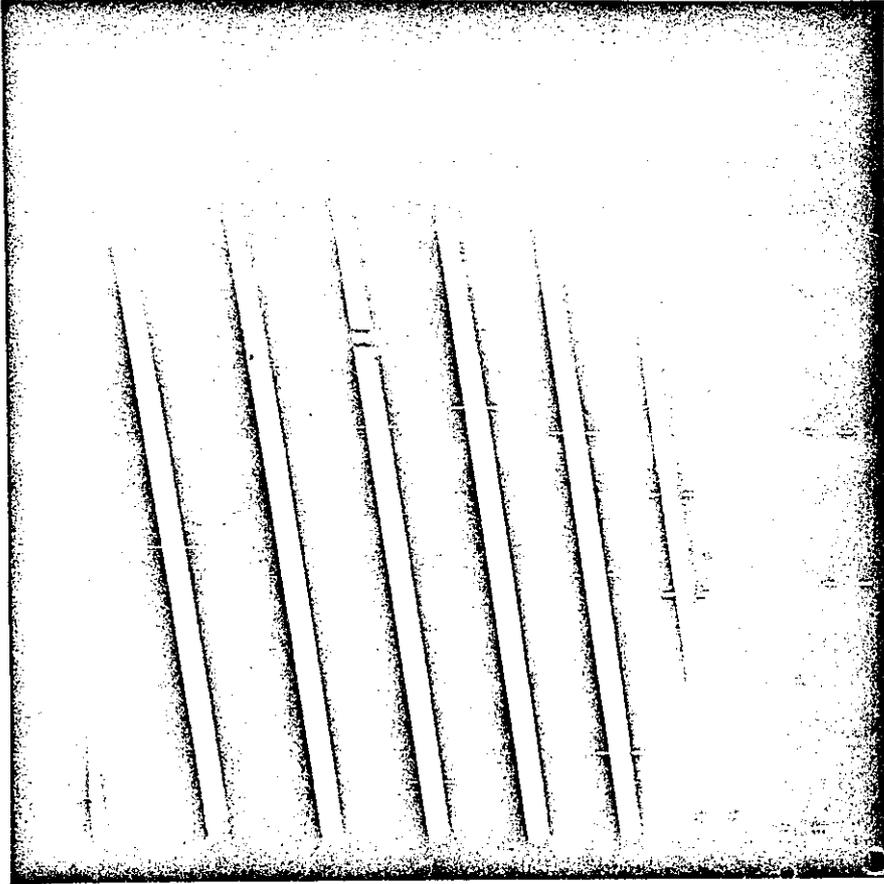
T =  $20^{\circ}\text{K}$



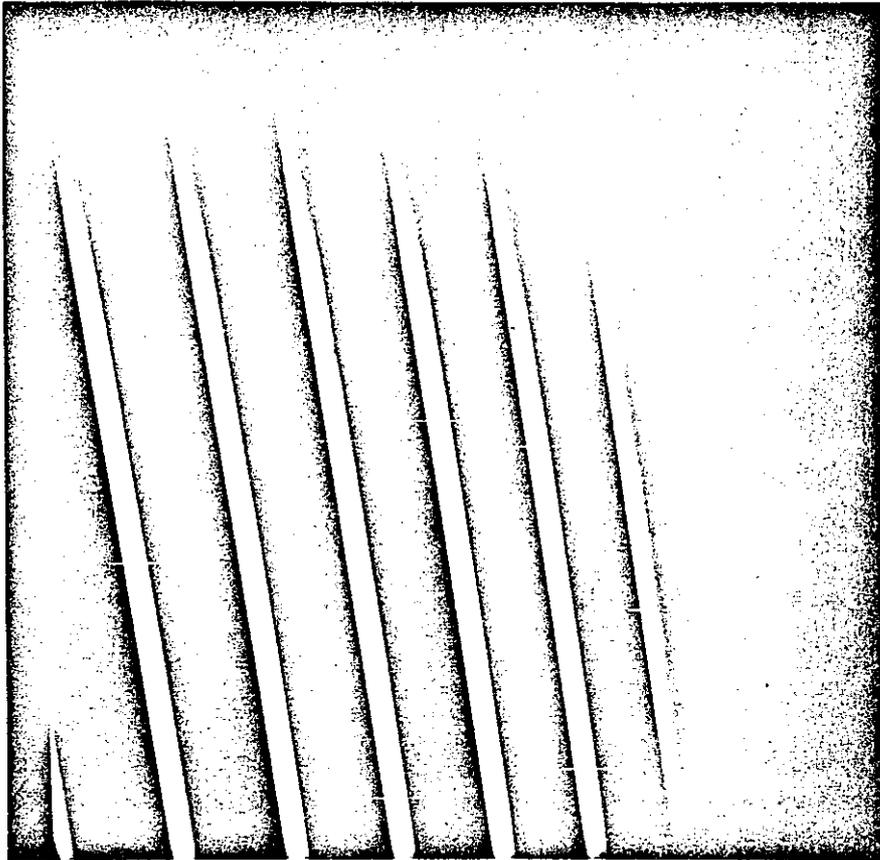
Phase I

T =  $300^{\circ}\text{K}$

Figure 18



II



I

Figure 19: Spectres caractéristiques des phases I et II, obtenus à 62°K.

de la transition  $60 \pm 2^\circ\text{K}$ , ce qui est en bon accord avec nos observations.

Afin d'être sûr que le retard au changement n'était pas dû à un phénomène de retard d'équilibre thermique nous sommes parfois restés 30 minutes à chaque température pour avoir la certitude que la température mesurée soit effectivement celle du cristal. Nous avons pu ainsi obtenir à  $62^\circ\text{K}$  indifféremment la phase I et la phase II. Le passage d'une phase à l'autre se faisant simplement avec une excursion de température de  $2^\circ\text{K}$ . La figure 19 montre ainsi deux spectres obtenus à  $62^\circ\text{K}$  et présentant les caractéristiques des phases I et II pures.

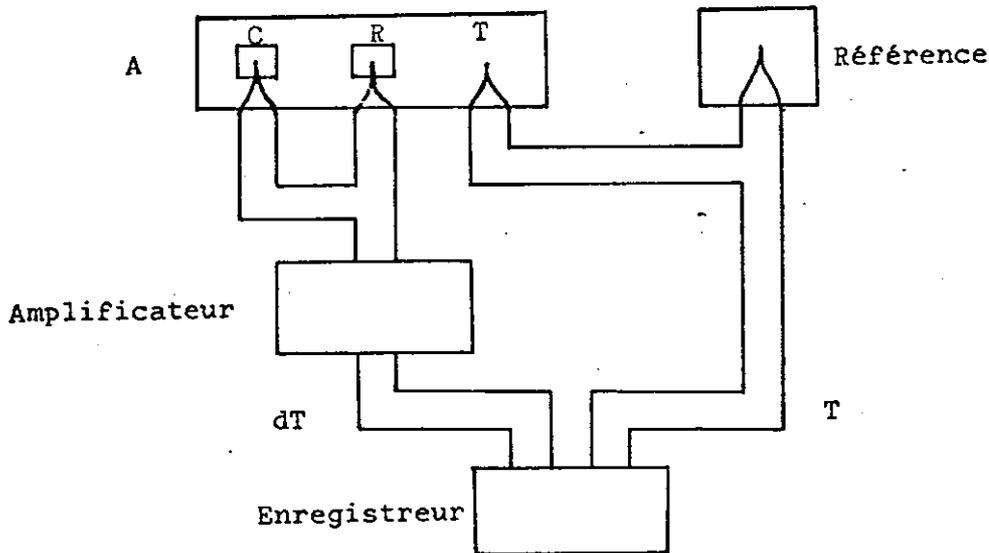
Nous n'avons jamais obtenu avec le cryostat utilisé la phase I à basse température, la vitesse de refroidissement (de l'ordre de  $5^\circ\text{K}$  par minute) étant certainement trop faible pour provoquer le phénomène de trempe.

#### THERMOGRAMME AU VOISINAGE DU POINT DE TRANSITION.

Lorsqu'une substance subit un changement de phase, du premier ou du second ordre, on observe une anomalie de sa chaleur spécifique. Aussi s'est-t-il développé une méthode dite de l'"Analyse Thermique Différentielle" cherchant à déceler ces anomalies (23).

Quand on chauffe une substance, dans un petit domaine de température, sa température croît proportionnellement au flux de chaleur apporté, à la condition que sa capacité calorifique reste constante. En enregistrant la différence de température de deux corps (l'échantillon et un corps témoin) placés dans une enceinte à température variable, on voit que si une transformation quelconque a lieu dans l'échantillon, une perturbation apparaît dans la différence de température des deux corps. Ceci se traduit par un pic sur l'enregistrement de la différence de température dont le sens renseigne sur la nature endothermique ou exothermique du phénomène. L'enregistrement au cours du temps de la différence de température entre l'échantillon et le corps de référence est appelé thermogramme.

Le schéma de principe d'une telle mesure est le suivant :

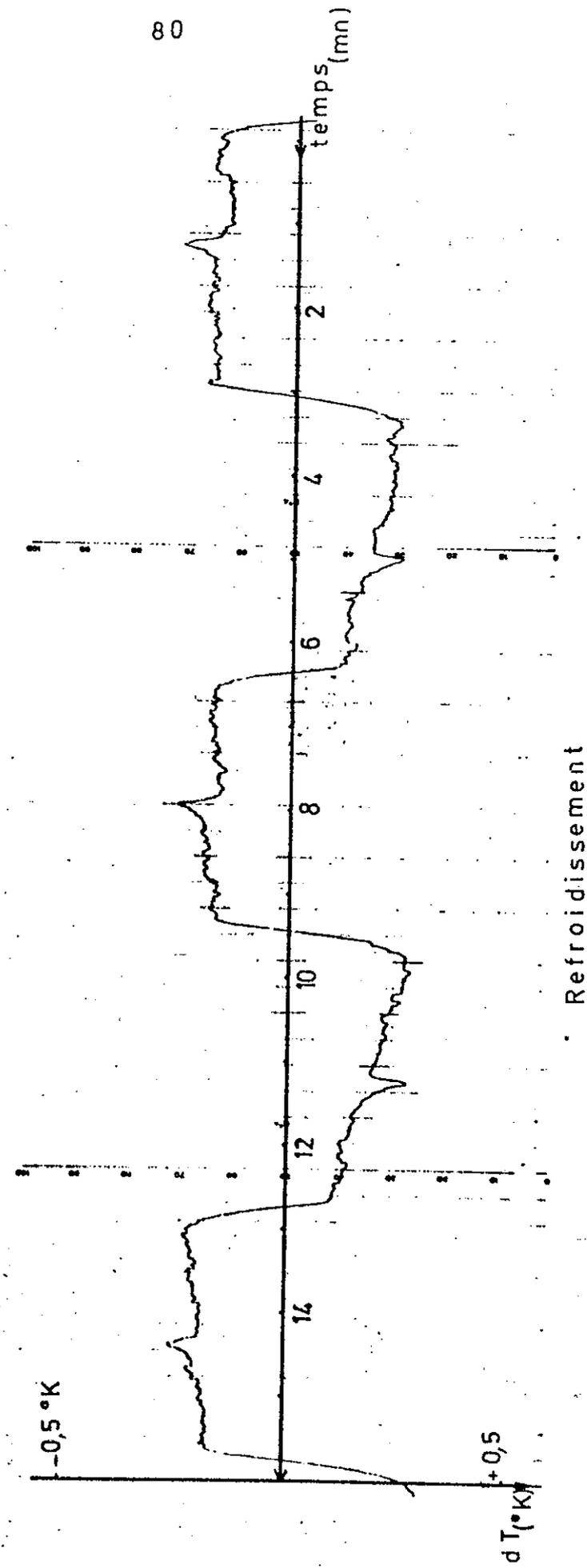


Un thermocouple T mesure la température de l'enceinte A et un thermocouple différentiel mesure la différence de température  $dT$  existant entre l'échantillon C et le corps témoin R.

Nous avons fait une expérience de ce genre en enregistrant la différence de température  $dT$  existant entre le cristal et son entourage. Un thermocouple avait une de ses soudures dans le cristal et l'autre à l'extérieur. La tension fournie par le thermocouple différentiel était envoyée sur un amplificateur galvanométrique (cet appareil nous fut aimablement prêté par la Société TELEC). La sortie de cet amplificateur était connectée directement à un millivoltmètre enregistreur. A l'aide de l'asservissement II nous avons fait varier de façon continue la température de l'entourage du cristal de façon à le réchauffer et le refroidir alternativement, en passant par la température de changement de phase.

L'enregistrement obtenu (figure 20.) montre l'existence d'un pic reproductible qui traduit une perturbation thermique importante du cristal au moment du changement de phase. Il existe donc à cette température une anomalie de la chaleur spécifique qu'il serait très intéressant d'étudier dans un laboratoire spé-

Réchauffement



Refroidissement

Figure 20: Alun de CrK; thermogramme au voisinage de  $62^{\circ}K$ .

cialisé dans ce type de mesure. Un appareillage de hautes performances a été mis au point par BONNEROT (24) mais ce dernier est limité pour l'instant à un domaine de température allant de 4°K à 40°K.

Il serait également extrêmement intéressant de connaître la structure cristalline en phase II. MM. RENAUD et FOURME (25) ont mis au point un appareillage s'adaptant sur une chambre de WEISSENBERG et permettant l'étude aux rayons X des changements de phase à basse température. Mais il est encore impossible d'utiliser cet ensemble au-dessous de la température de l'azote liquide.

On voit donc l'intérêt que pourrait avoir dans ces deux domaines l'étude de ce changement de phase cristallin.

#### EXISTENCE D'UN SECOND CHANGEMENT DE PHASE .

Un article récent de MITRA et DUTTA ROY (26) fait état d'une transition de phase de l'alun de chrome et de potassium à 192,5°K. Ces auteurs, étudiant la susceptibilité magnétique en fonction de la température notent une anomalie dans les valeurs de ce paramètre. Ils expliquent que cette anomalie n'a pas été relevée par les chercheurs précédents, du fait qu'ils faisaient des mesures à des températures fixes en encadrant la température de la transition. La transformation serait parfaitement réversible (et la courbe obtenue très reproductible), ce qui empêcherait de l'attribuer à un quelconque changement de structure dû à une décomposition ou à une déshydratation.

MITRA et DUTTA ROY signalent également que de couleur violet soutenu le cristal devient de couleur rose clair après la transition.

Nous avons donc essayé d'observer ces phénomènes en étudiant le spectre d'absorption optique du cristal au voisinage de 192,5°K. Nous n'avons observé aucune modification sensible de la place ni de l'intensité des bandes d'absorption dans le

visible. Or, une modification de la couleur du cristal, nettement visible à l'oeil, suppose un déplacement important de ses bandes d'absorption.

Nous avons pourtant abordé la température présumée de la transition par un refroidissement ou un réchauffement très lent mais nous n'avons jamais vu celle-ci se produire.

Nous ne voyons pas pour l'instant d'hypothèse permettant d'expliquer ce désaccord.

---

T = 220°K

T = 200°K

T = 180°K

T = 160°K

83

T = 180°K

T = 190°K

T = 191°K

T = 193°K

T = 194°K

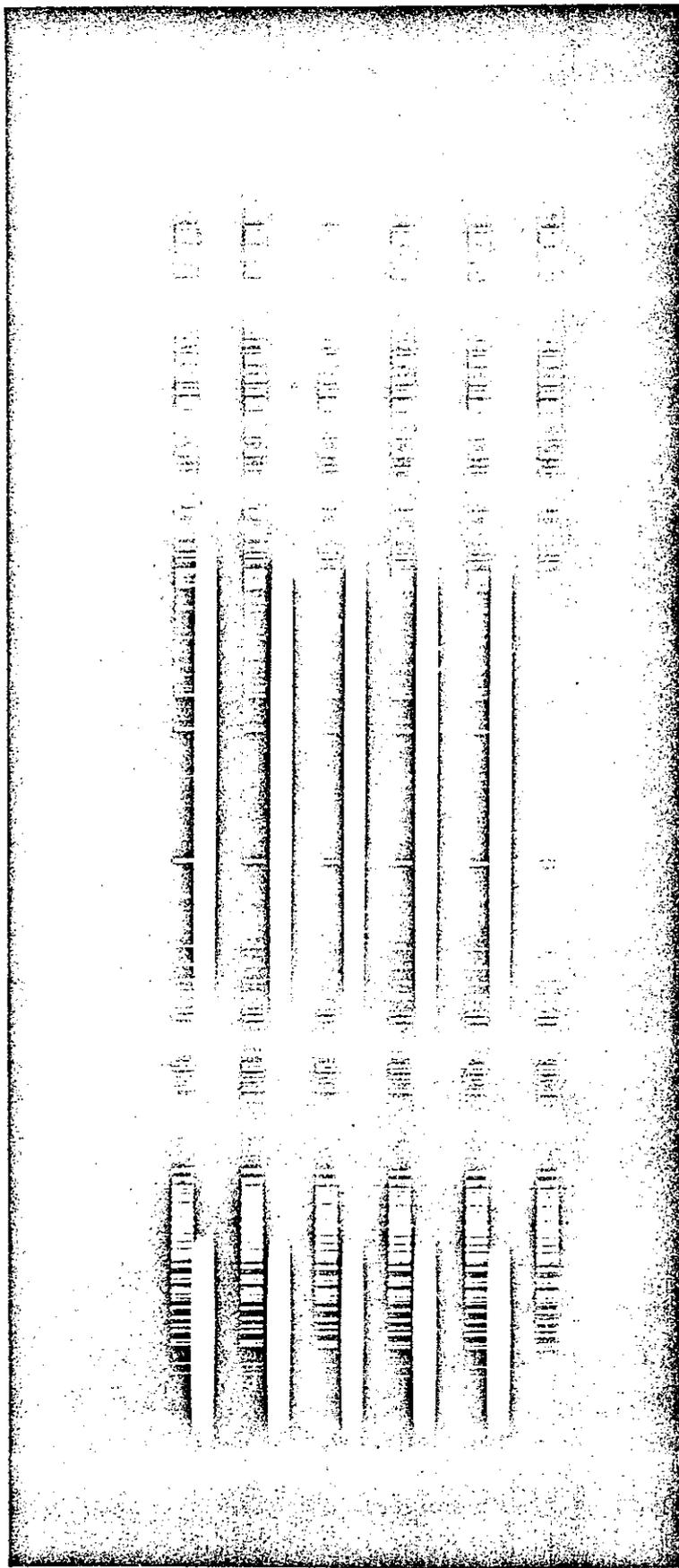
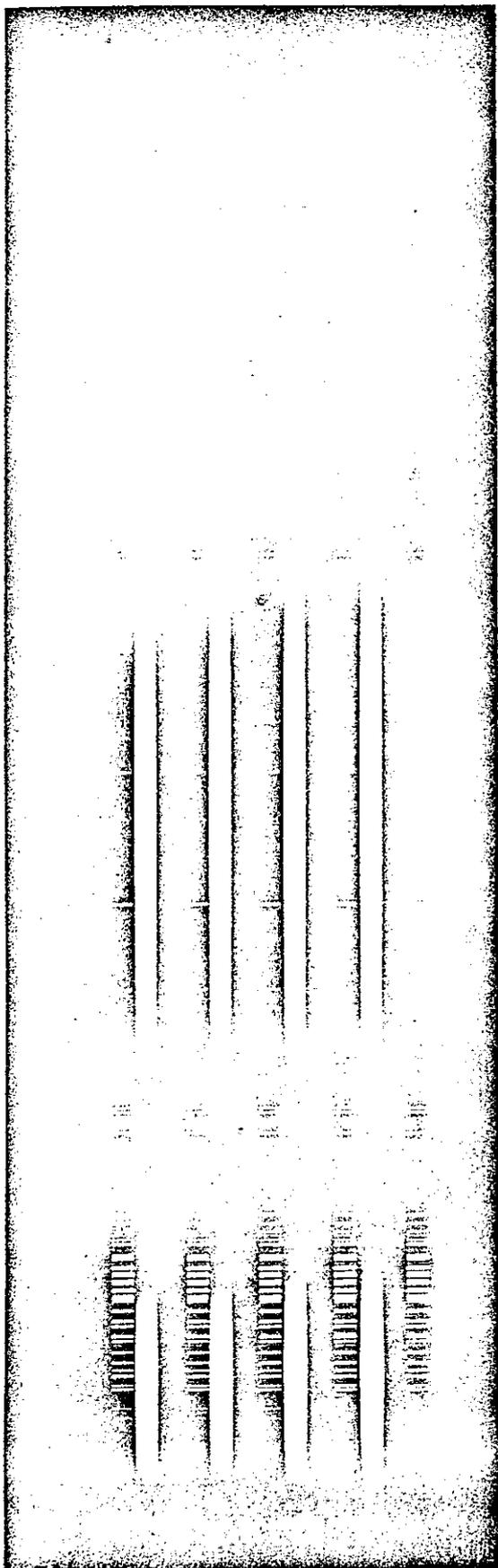


Figure 21: Mise en évidence de la position fixe des grandes bandes d'absorption en fonction de la température. (Source: arc au zirconium).

C H A P I T R E VIII

EXCITATION MONOCHROMATIQUE DE LA FLUORESCENCE DE L'ION Pr<sup>+++</sup> DANS L'ALUMINATE DE LANTHANE (27).

Nous avons travaillé sur un cristal d'aluminate de lanthane (Al La O<sub>3</sub>) dopé à 0,5% de Pr<sup>+++</sup>, déjà bien étudié par les méthodes photographiques.

Les niveaux électroniques de la configuration f<sup>2</sup> de l'ion praséodyme donnant des transitions dans le visible sont par ordre d'énergie croissant:

$${}^1D_2, {}^3P_0, {}^1P_1 \text{ et } {}^1I_6, {}^3P_2,$$

le niveau fondamental étant  ${}^3H_4$ . La perturbation apportée par le champ cristallin étant faible devant l'interaction coulombienne et le couplage spin-orbite, et la règle de Laporte partiellement levée, on observe dans le spectre d'absorption du cristal (28) des groupes de raies au voisinage de celles que l'on observerait pour l'ion libre.

Jusqu'alors, la structure observée de  ${}^3H_4$  correspondait à un niveau fondamental pris comme référence ; noté  ${}^3H_4(0 \text{ cm}^{-1})$ , et à deux niveaux situés 179 et 229  $\text{cm}^{-1}$  au dessus du précédent, notés respectivement  ${}^3H_4(179 \text{ cm}^{-1})$  et  ${}^3H_4(229 \text{ cm}^{-1})$ .

Or les expériences de fluorescence (29), montrent qu'à température ordinaire, les premières raies de fluorescence apparaissent dès qu'il existe dans la bande excitatrice des nombres d'onde égaux ou supérieurs à 20 365  $\text{cm}^{-1}$  (4909 Å). Cette fréquence correspond à la transition  ${}^3H_4(229\text{cm}^{-1}) \longrightarrow {}^3P_0$ . Pour des bandes excitatrices d'énergie moyenne supérieures à 20 365  $\text{cm}^{-1}$  le spectre de fluorescence s'enrichit de nouvelles raies mais la transition

${}^3P_0 \longrightarrow {}^3H_4(229 \text{ cm}^{-1})$  apparaît toujours dans le spectre; son intensité est plus grande à basse température qu'à température ordinaire. Ces phénomènes peuvent s'expliquer par l'existence de transferts d'énergie non radiatifs entre les niveaux supérieurs à  ${}^3P_0$ , et  ${}^3P_0$ , la fluorescence à basse température provenant essentiellement du niveau  ${}^3P_0$ .

Nous avons donc cherché à observer les variations de l'intensité de la raie de fluorescence  ${}^3P_0 \longrightarrow {}^3H_4(229 \text{ cm}^{-1})$ , notée  $r_3$ , en fonction de la longueur d'onde moyenne de la bande excitatrice, à différentes températures. Ce sont ces variations d'intensité de la transition de fluorescence  $r_3$  que nous appellerons le spectre d'excitation monochromatique de cette raie.

Nous avons placé le cristal dans le cryostat à température variable décrit dans la première partie et nous avons obtenu le spectre d'excitation monochromatique de  $r_3$ , pour les radiations excitatrices comprises entre  $23\,249 \text{ cm}^{-1}$  ( $4\,300 \text{ \AA}$ ) et  $19\,602 \text{ cm}^{-1}$  ( $5\,100 \text{ \AA}$ ), aux températures de 77, 100, 150, 200, 250, et 300 °K.

Le schéma du montage expérimental est représenté par la figure 22. La source S utilisée est une lampe à filament de tungstène d'une puissance de 1 kW, intéressante par son spectre continu et sa stabilité. Un monochromateur Desvignes  $M_1$  isole dans le spectre de la source une bande passante de profil triangulaire irradiant l'échantillon.

L'obtention d'un signal/bruit convenable, compte tenu de l'intensité de la transition étudiée, de la brillance monochromatique de la source, et du temps de mesure, impose au monochromateur  $M_1$  de travailler avec une résolution faible.

La largeur de la bande excitatrice passe à peu près linéairement de  $12 \text{ \AA}$  pour la longueur d'onde  $4\,300 \text{ \AA}$ , à  $22 \text{ \AA}$  pour  $5\,100 \text{ \AA}$ . Le balayage de ce domaine spectral est effectué assez rapidement, dans un temps de l'ordre de cinq minutes. Un second monochromateur  $M_2$ , jouant le rôle de filtre, a

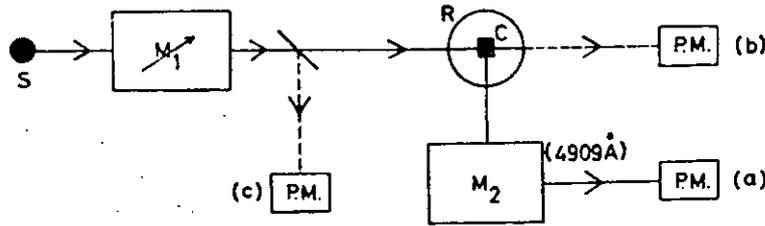


Fig.22 – Schéma du montage expérimental.

## Absorption

T = 77°K.				T = 300°K.			
(a).	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ).	$\lambda$ (Å).	I.	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ).	$\lambda$ (Å).	I.	
q <sub>1</sub> ...	20 595 ± 10	4 854	1	20 595 ± 10	4 854	1	
q <sub>2</sub> ...	20 980 ± 10	4 765	0,6 ± 0,2	20 985 ± 15	4 764	2,5 ± 1,0	
q <sub>3</sub> ...	21 180 ± 10	4 720	6,1 ± 1,9	21 185 ± 15	4 719	4,8 ± 2,0	
q <sub>4</sub> ...	21 290 ± 10	4 695,5	3,9 ± 1,2				
q <sub>5</sub> ...	21 620 ± 10	4 624	3,8 ± 1,2				
q <sub>6</sub> ...	21 765 ± 10	4 593	4,1 ± 1,3				
q <sub>7</sub> ...	22 170 ± 10	4 509,5	0,5 ± 0,2				
q <sub>8</sub> ...	22 350 ± 10	4 473	6,1 ± 1,9				
q <sub>9</sub> ...	22 460 ± 10	4 451	10,0 ± 3,0				
q <sub>10</sub> ...	22 570 ± 10	4 429,5	2,3 ± 0,7				
				21 710 ± 20	4 605	1,4 ± 0,6	
				22 235 ± 20	4 496	3,8 ± 1,5	
				22 455 ± 20	4 452	3,5 ± 1,4	

## Fluorescence

T = 77°K.				T = 300°K.			
(a).	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ).	$\lambda$ (Å).	I.	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ).	$\lambda$ (Å).	I.	
p <sub>1</sub> ...	20 570 ± 20	4 860	1	20 575 ± 20	4 859	1	
p <sub>2</sub> ...	20 980 ± 20	4 765	1,0 ± 0,5	21 000 ± 20	4 760,5	2,6 ± 1,1	
p <sub>3</sub> ...	21 190 ± 20	4 718	1,2 ± 1,5	21 165 ± 20	4 723,5	4,1 ± 1,7	
p <sub>4</sub> ...	21 290 ± 20	4 695,5	4,5 ± 1,4	21 320 ± 20	4 689	3,1 ± 1,3	
p <sub>5</sub> ...	21 635 ± 20	4 621	5,2 ± 2,1	21 610 ± 20	4 626	2,7 ± 1,1	
p <sub>6</sub> ...	21 760 ± 20	4 594	5,4 ± 1,6	21 755 ± 20	4 595	2,6 ± 1,1	
p <sub>7</sub> ...				22 170 ± 20	4 509	4,0 ± 1,6	
p <sub>8</sub> ...	22 365 ± 20	4 470	4,5 ± 1,8	22 295 ± 20	4 484	1,2 ± 1,7	
p <sub>9</sub> ...	22 465 ± 20	4 450	6,0 ± 1,5	22 470 ± 20	4 449	3,5 ± 1,4	
p <sub>10</sub> ...	22 585 ± 20	4 426,5	3,3 ± 1,2				

Figure 23

sa bande passante centrée sur  $4\ 909\ \text{Å}$ . On sélectionne ainsi, dans une direction perpendiculaire au faisceau d'excitation, la raie  $r_3$  du spectre de fluorescence du cristal, définie ci-dessus. Le flux sortant de  $M_2$ , non modulé, est reçu par un photomultiplicateur position (a) du P.M. figure 22 suivi d'une chaîne d'enregistrement classique. Le signal du photomultiplicateur est envoyé sur un adaptateur d'impédance directement relié à un millivoltmètre enregistreur. Ce que l'on enregistre alors en faisant varier de façon continue la longueur d'onde moyenne de la bande excitatrice est le spectre photométrique de l'intensité de la raie  $r_3$  pour une excitation monochromatique.

Nous avons d'autre part effectué, à 77 et 300 °K, les enregistrements photométriques de l'absorption par le cristal de la bande excitatrice émise par  $M_1$  en plaçant le photomultiplicateur derrière le cristal dans la position (b) de la figure 22. La variation de l'intensité de la bande excitatrice en fonction de la longueur d'onde a été également mesurée en plaçant le photomultiplicateur à la sortie du monochromateur  $M_1$ , dans la position (c) de la figure 22.

Les figures 24 et 25 permettent la comparaison, à 77 et 300 °K, des enregistrements obtenus dans les positions (a), (b) et (c) du photomultiplicateur. Les pics des spectres d'excitation monochromatique (a) et d'absorption (b) sont respectivement notés  $p_i$  et  $q_j$ , l'égalité des indices  $i$  et  $j$  indiquant la coïncidence des deux pics correspondants. L'analogie observée entre les spectres (a) et (b) n'est pas valable pour l'indice 0, le pic  $p_0$  représentant surtout la diffusion de la bande excitatrice par le cristal, transmise par le monochromateur  $M_2$ . Les intensités apparentes  $I'$  des pics d'absorption, mesurées par le rapport  $h'/H$ , peuvent être directement comparées aux intensités  $I$  des pics d'excitation monochromatique, évaluées par le rapport  $h/H$ . Les quantités  $H$ ,  $h'$  et  $h$  sont reportées sur la figure 24.  $H$  représente l'intensité de la bande excitatrice,  $h'$  est proportionnel au taux de modulation de l'intensité de cette bande par l'absorption du cristal, et  $h$  est proportionnel à l'intensité de la transition de fluorescence  $r_3$ .

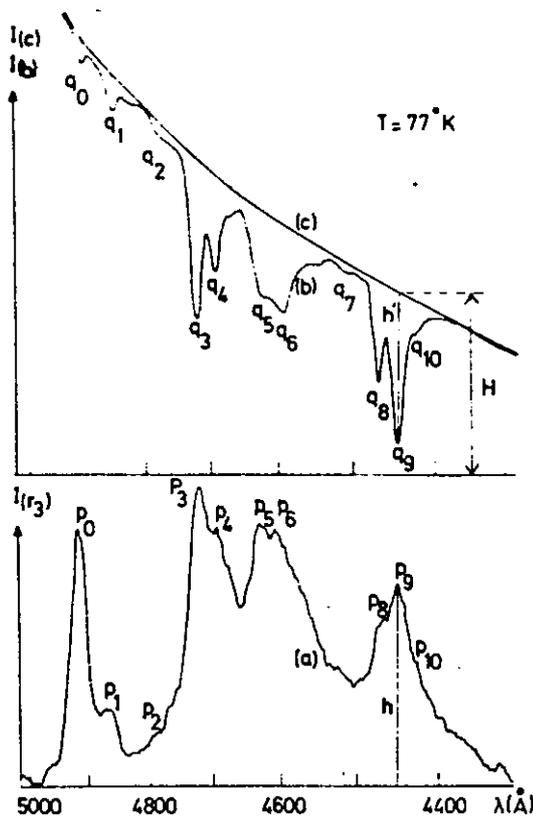


Fig. 24 —  $T = 77^{\circ}\text{K}$ .

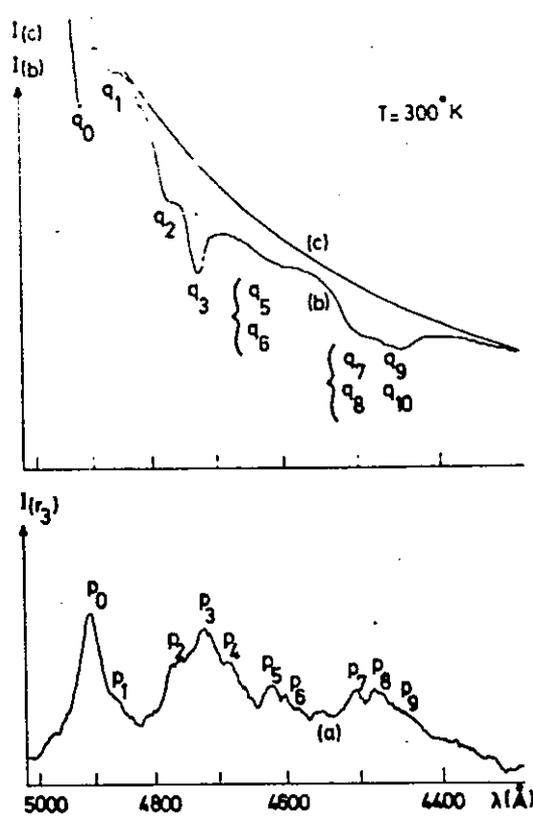


Fig. 25 —  $T = 300^{\circ}\text{K}$ .

$I(b)$ ,  $I(c)$ , intensités reçues par le P. M. dans les positions (b) et (c);  
 $I(r_3)$ , intensité de la raie  $r_3$ ;  
 $\lambda$  (Å), longueur d'onde de la bande passante de  $M_1$ .

(Les intensités sont exprimées en unités arbitraires).

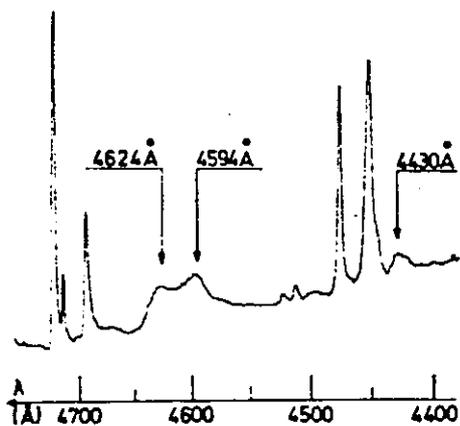


Fig. 26

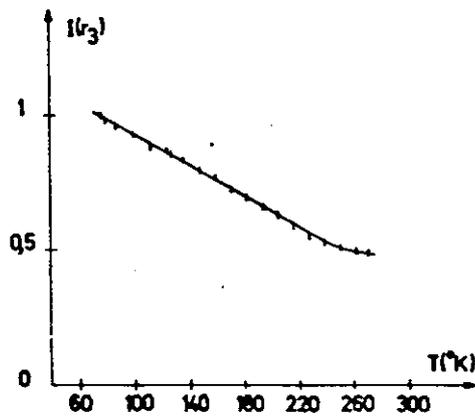


Fig. 27

—  $I(r_3)$ , intensité de la raie  $r_3$  (unités arbitraires).

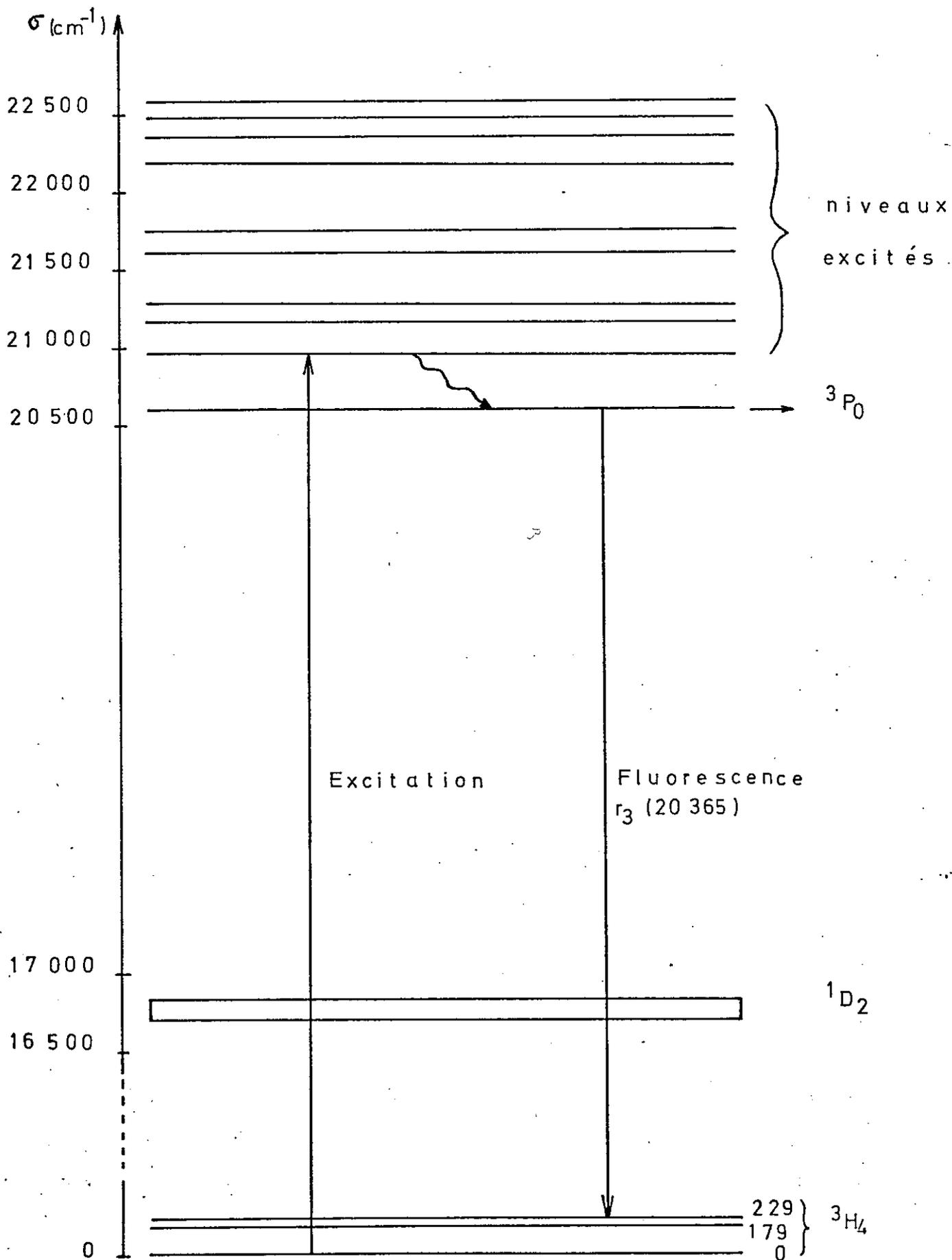


Schéma du processus de fluorescence de l'ion  $\text{Pr}^{+++}$  dans  $\text{AlLaO}_3$ .

Dans les tableaux de la figure 23 (page 86) sont rassemblés les nombres d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ), les longueurs d'onde ( $\text{Å}$ ), les intensités  $I$  et  $I'$  (ramenées respectivement à celles de  $p_1$  et  $q_1$ ) des pics  $p_i$  et  $q_j$ , avec l'estimation de leur incertitude absolue aux températures de 77 et 300°K; ces résultats proviennent de moyennes effectuées sur plusieurs enregistrements. Conformément aux études précédentes

(30) et (31), nous retrouvons la correspondance en longueur d'onde des deux spectres (a) et (b). De plus, la comparaison des intensités  $I$  et  $I'$  montre, dans les limites d'erreur estimées, la proportionnalité photométrique de l'intensité de la raie  $r_3$  de fluorescence (ramenée à une intensité constante de la bande excitatrice) et de l'intensité d'absorption de cette même bande par le cristal. L'identification des pics  $p_1, p_2, p_3, p_4, p_7, p_8, p_9$  revient donc à celle des pics d'absorption correspondants; d'après les résultats antérieurs (28), (29), (32),  $p_1$  provient du niveau  $^3P_0$ ;  $p_2, p_3, p_4$  de niveaux de  $^3P_1$  et  $^1I_6$ ;  $p_7, p_8, p_9$  de niveaux de  $^3P_2$ .

Trois raies, observées déjà en spectrographie ( $q_5, q_6$  et  $q_{10}$ ) mais qui, vu leur largeur considérable, n'avaient pas été attribuées avec certitude à l'ion praséodyme se retrouvent dans notre spectre d'absorption avec une modulation aussi importante que celle produite par des raies de largeur beaucoup plus faible. Ceci est dû à l'égalité, dans notre expérience, des largeurs spectrales de la bande excitatrice et de la bande d'analyse en absorption. Or l'existence des pics  $p_5, p_6, p_{10}$  montre que les raies d'absorption correspondantes  $q_5, q_6, q_{10}$  sont probablement dues à l'ion  $\text{Pr}^{+++}$ . Ces raies très larges et faibles (4624, 4594, et 4430 Å) sont d'ailleurs visibles sur l'enregistrement microdensitométrique d'une plaque prise à l'aide du petit spectrographe HUET AII à 77°K (voir figure 26 page 89).

A tout niveau de  $^3P_1, ^1I_6, ^3P_2$  excité par absorption sélective correspond donc une fluorescence, issue du niveau stable  $^3P_0$ , qui est proportionnelle à cette absorption: ainsi ces transferts d'énergie entre niveau excité et  $^3P_0$  établissent la prédominance, entre 77 et 300°K, des processus

de désexcitation non radiative.

La mesure à diverses températures de l'intensité de la raie  $r_3$  de fluorescence du cristal excité par une large bande (4400 - 4750 Å) est donnée par la figure 27. La décroissance observée peut s'exprimer par l'apparition entre 77 et 300°K de la fluorescence, précédemment étudiée à 300°K (29), à partir de niveaux de ( $^3P_1$ ,  $^1I_6$ ) vers des niveaux inférieurs à  $^3P_0$ . Ce phénomène radiatif limiterait ainsi le peuplement du niveau  $^3P_0$  qui se fait par désexcitation non radiative des niveaux supérieurs.

---

Les résultats intéressants que nous avons obtenus nous ont amenés à pousser plus loin nos recherches, et à réaliser un nouveau montage dans lequel nous avons remplacé les appareils à prismes ayant servi aux premières mesures par des appareils à réseaux (spectromètre SOPRA et monochromateur CODERG), de luminosité plus grande.

Nous avons pu ainsi, à rapport signal/bruit donné, réduire la largeur de la bande excitatrice et préciser nos mesures qui permettent de mieux comprendre les processus définis précédemment.

Les deux dernières figures du chapitre IX montrent les résultats expérimentaux obtenus avec notre dernier appareillage.

---

C H A P I T R E IX

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - ALUMINATE DE LANTHANE DOPE AU PRASEODYME.

Nous avons déjà mentionné, au chapitre VIII quels étaient les niveaux d'énergie donnant lieu à des transitions dans le visible. Le champ cristallin entourant l'ion  $\text{Pr}^{+++}$  a une symétrie ternaire et son action a pour effet de lever partiellement la dégénérescence des niveaux  $^{2S+1}L_J$  de l'ion libre.

Puisque le niveau  $^3P_0$  n'a pas de dégénérescence orbitale ( $J = 0$ ), l'étude des transitions d'absorption ou de fluorescence entre ce niveau et le fondamental  $^3H_4$  renseigne directement sur la structure de ce dernier.

Rappelons que, par méthode photographique, l'existence de trois des sous-niveaux de  $^3H_4$  a été mise en évidence:  $^3H_4(0 \text{ cm}^{-1})$ ,  $^3H_4(179 \text{ cm}^{-1})$ , et  $^3H_4(229 \text{ cm}^{-1})$ , en particulier sur les transitions  $^3P_0 \longrightarrow ^3H_4$ . Dans la région de ces transitions il semble toutefois (voir plus loin) que des raies très faibles et très larges, difficiles à localiser par cette méthode, apparaissent sur les enregistrements microdensitométriques des spectres.

Nous avons donc observé cette région en absorption et étudié le groupe de raies  $^3H_4 \longrightarrow ^3P_0$  en fonction de la température. Nous observons une petite raie à  $150 \text{ cm}^{-1}$  environ, vers les basses fréquences de la raie correspondant à la transition  $^3H_4(0 \text{ cm}^{-1}) \longrightarrow ^3P_0$ . Mais son intensité est trop faible et sa position trop incertaine pour permettre des conclusions plus nettes.

Nous observons d'autre part une raie à une fréquence de  $87 \text{ cm}^{-1}$  inférieure à celle de  ${}^3\text{H}_4(0 \text{ cm}^{-1}) \longrightarrow {}^3\text{P}_0$ , dont l'intensité croît en fonction de la température. Si cette raie est de nature vibronique, puisqu'elle apparaît en fluorescence à basse température, il doit s'agir d'une transition issue d'un niveau vibrationnel de  ${}^3\text{H}_4(0 \text{ cm}^{-1})$ . Mais si nous appelons  $p$  le nombre quantique vibrationnel de l'état excité  ${}^3\text{P}_0$ , et  $p'$  celui du fondamental, en augmentant la température on devrait voir apparaître en absorption la transition  $({}^3\text{H}_4, p' = 0) \longrightarrow ({}^3\text{P}_0, p = 1)$  avant la transition  $({}^3\text{H}_4, p' = 1) \longrightarrow ({}^3\text{P}_0, p = 0)$ . Or la transition  $({}^3\text{H}_4, p' = 0) \longrightarrow ({}^3\text{P}_0, p = 1)$  n'apparaît pas à basse température. Ce raisonnement nous conduit à faire l'hypothèse de l'existence d'un niveau électronique de  ${}^3\text{H}_4$ , situé à  $87 \text{ cm}^{-1}$  du fondamental.

Nous avons cherché d'autres manifestations de l'existence de ce niveau par l'étude des autres groupes de raies d'absorption du cristal en fonction de la température. Sur nos enregistrements nous retrouvons les transitions connues à partir des niveaux électroniques  ${}^3\text{P}_0(0, 179, 229 \text{ cm}^{-1})$  mais nous observons en plus des raies qui ne peuvent en aucune façon être attribuées à de telles transitions. Bien que ces raies soient relativement larges, nous constatons qu'elles se trouvent dans chaque groupe ( ${}^1\text{D}_2, {}^3\text{P}_1, {}^1\text{I}_6, {}^3\text{P}_2$ ) à environ  $(93 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$  vers les basses fréquences de raies électroniques déjà identifiées partant de  ${}^3\text{H}_4(0 \text{ cm}^{-1})$ . De plus, l'intensité de ces raies augmente avec la température. L'accord de fréquence entre  $(87 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$  et  $(93 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$  n'est pas suffisant pour affirmer qu'il existe un sous-niveau électronique supplémentaire de  ${}^3\text{H}_4$ . Le problème de l'attribution de ces raies à des transitions électroniques est néanmoins posé.

On observe également des raies faibles vers les hautes fréquences dans tous les groupes de raies d'absorption du cristal. Ces raies sont probablement dues à des transitions d'origine vibrationnelle.

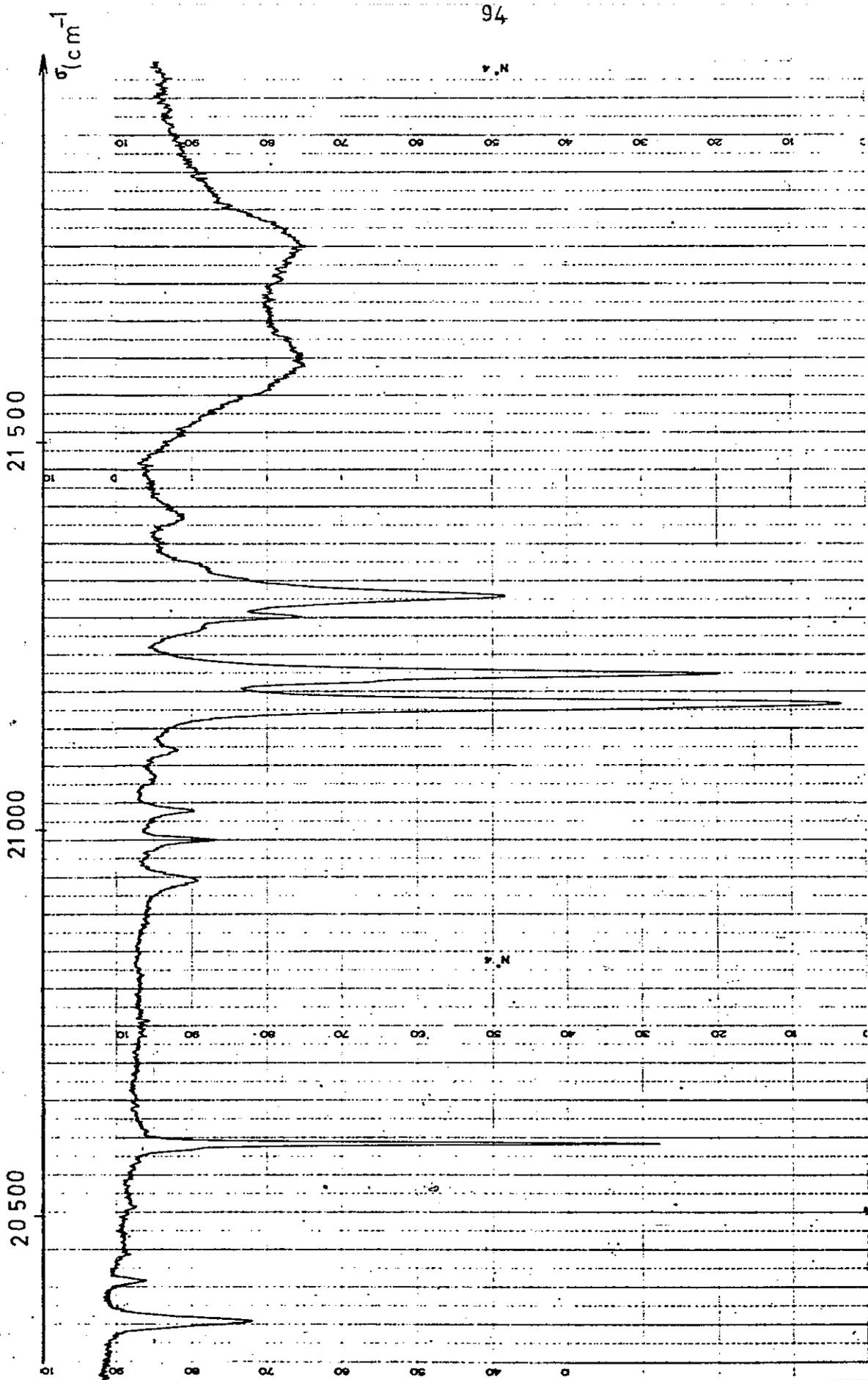
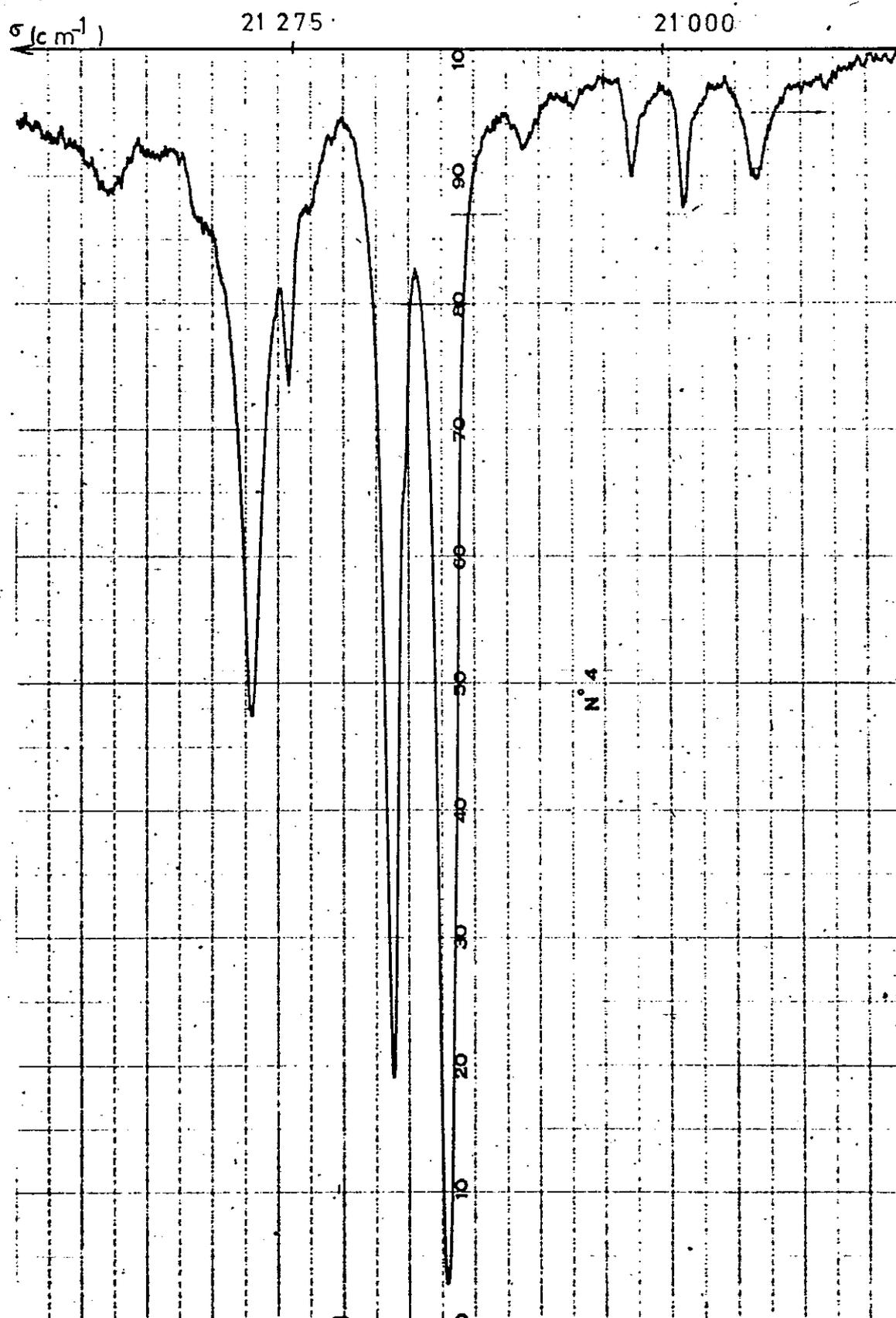
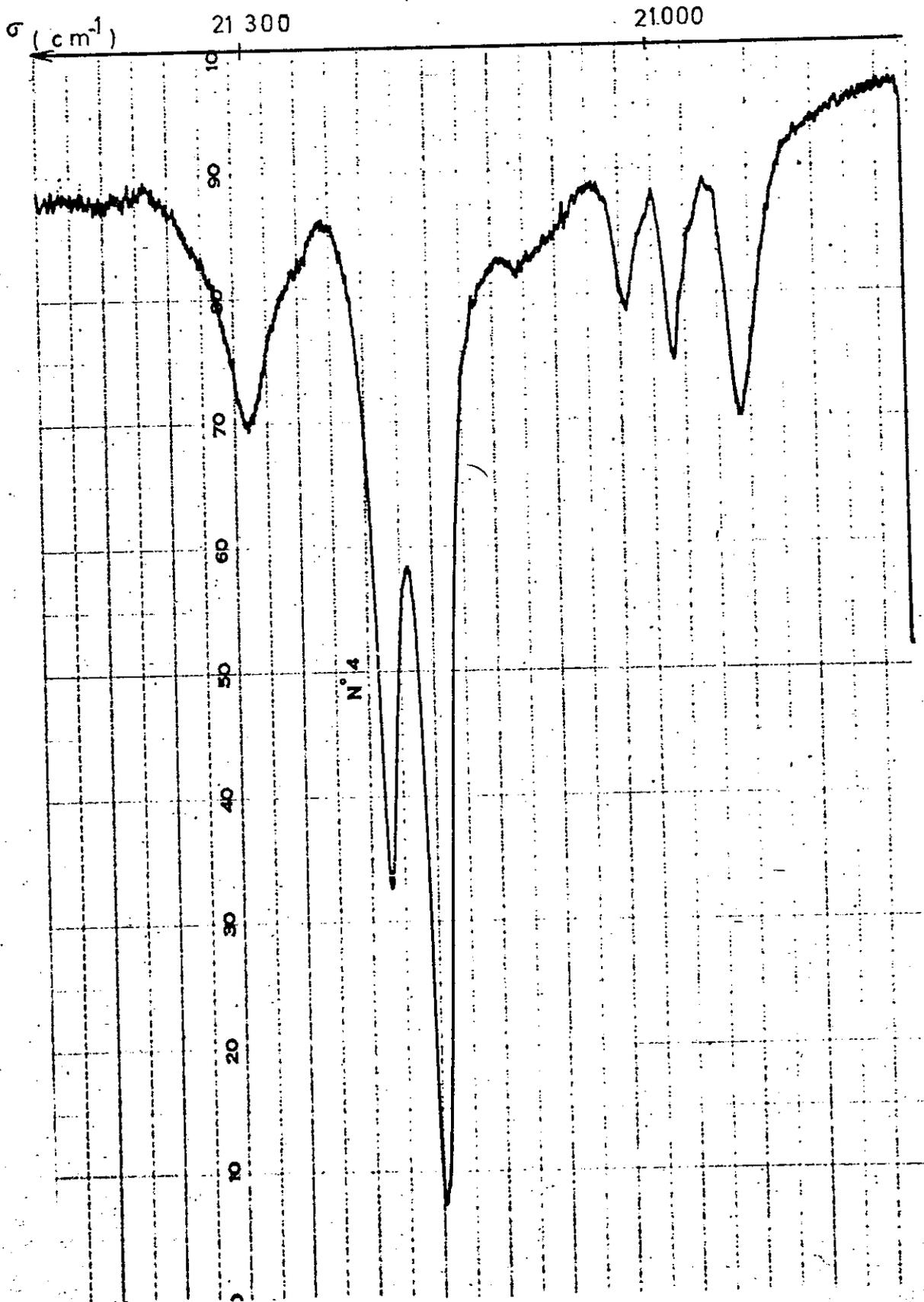


Figure 28: Spectre d'absorption, pour 0,5% de Pr<sup>+++</sup> dans AlLaO<sub>3</sub>, à 77°K.

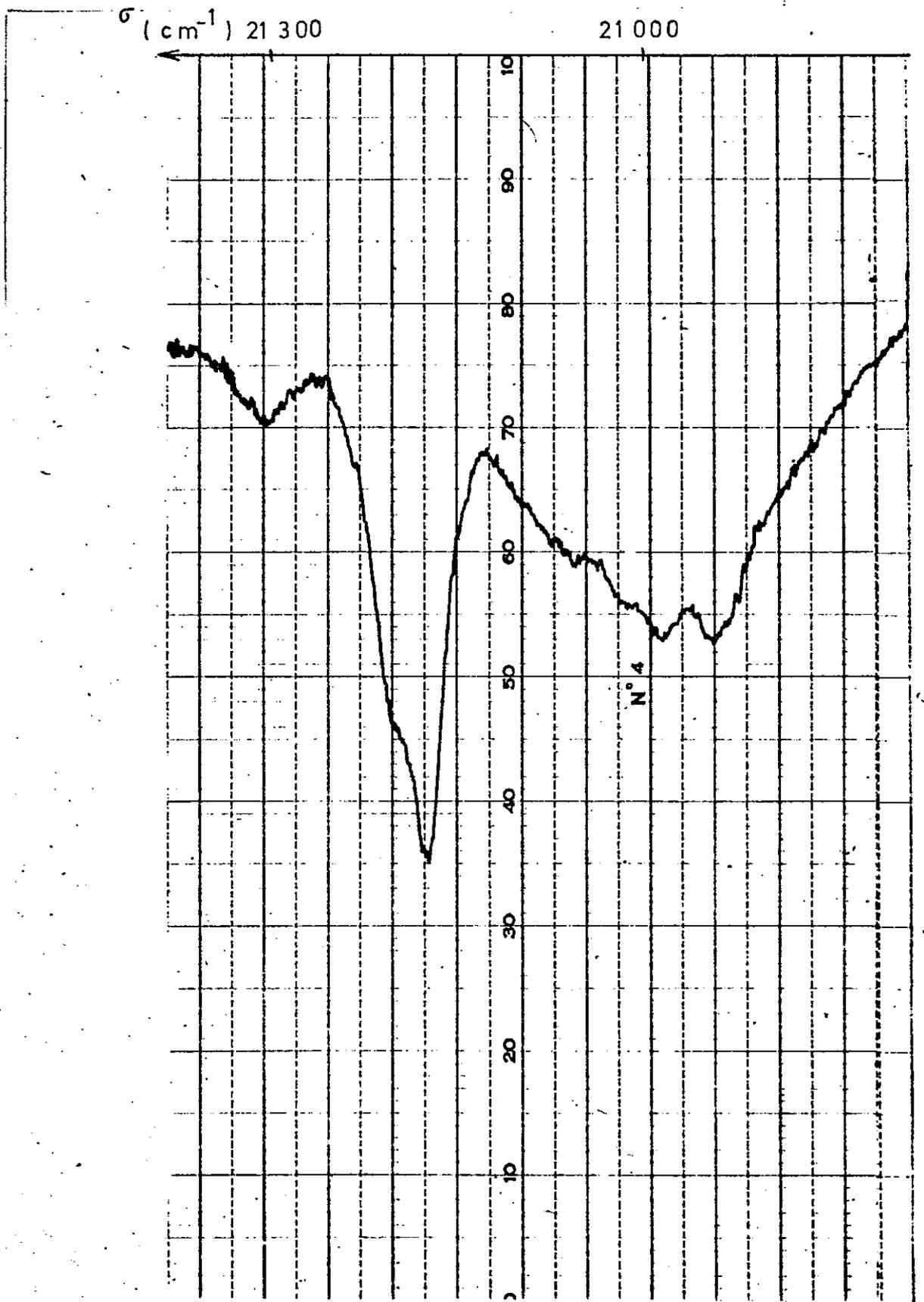




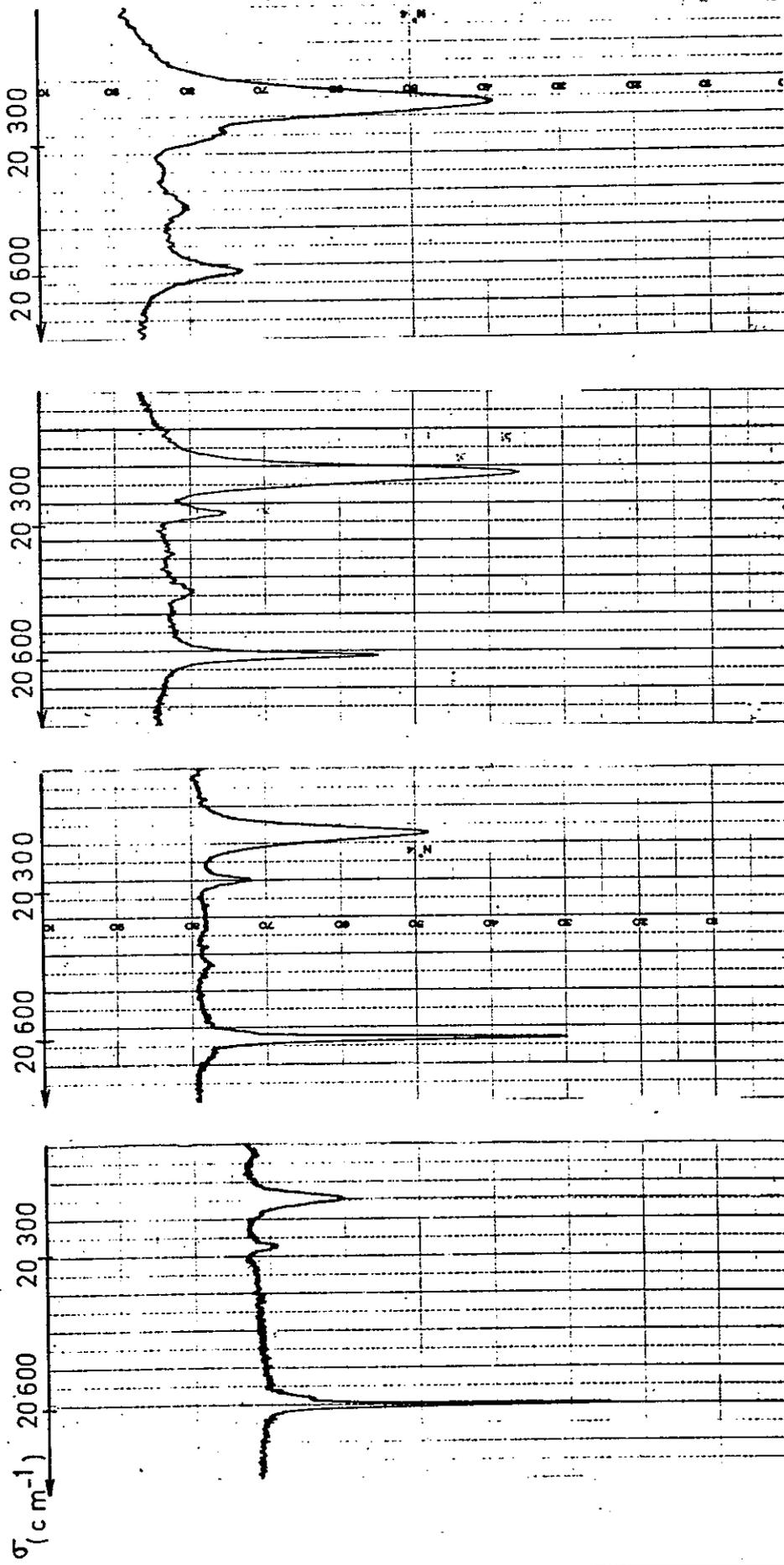
$\text{AlLaO}_3 : \text{Pr}^{+++} (0,5\%)$ ; Absorption  $^3\text{H}_4 \rightarrow$  région  $^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6$ ;  $T = 77^\circ\text{K}$



AlLaO<sub>3</sub>:Pr<sup>+++</sup> (0,5%); Absorption.  $^3H_4 \rightarrow$  région  $^3P_1, 1_6$ ; T = 150°K

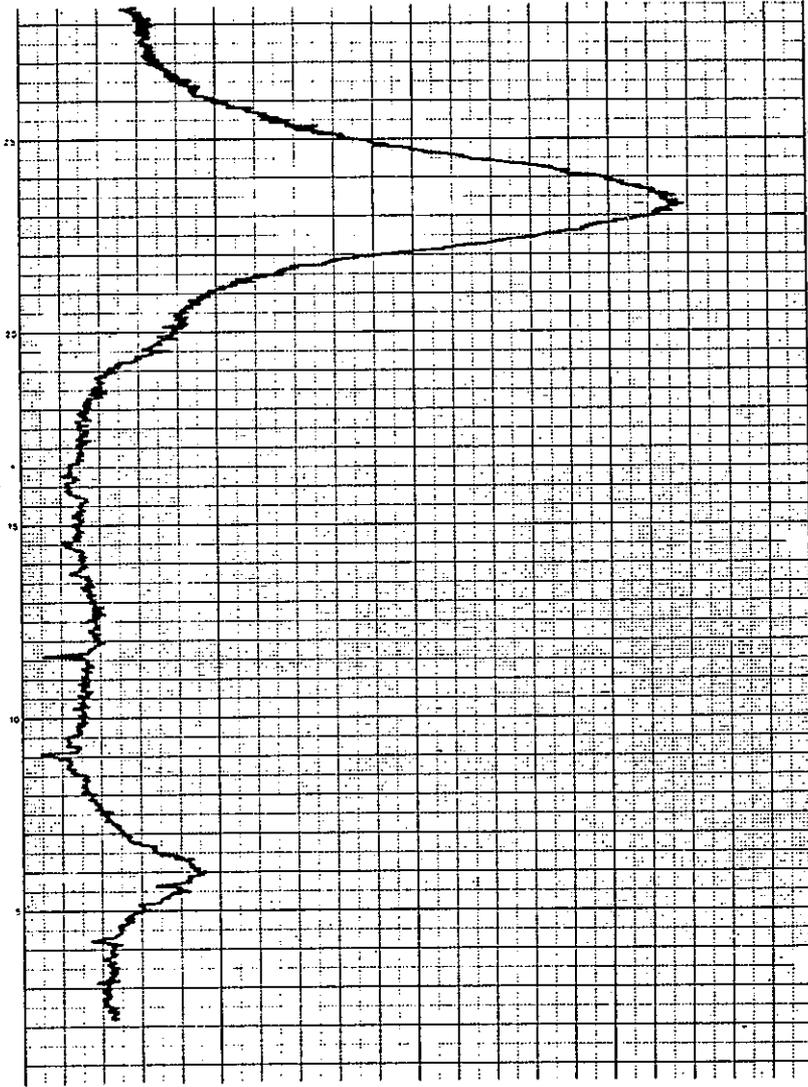


AlLaO<sub>3</sub>: Pr<sup>+++</sup> (0,5%); Absorption  $^3H_4 \rightarrow ^3P_1, ^1I_6$ ; T = 300 °K



$T = 77^\circ\text{K}$                        $T = 150^\circ\text{K}$                        $T = 200^\circ\text{K}$                        $T = 300^\circ\text{K}$

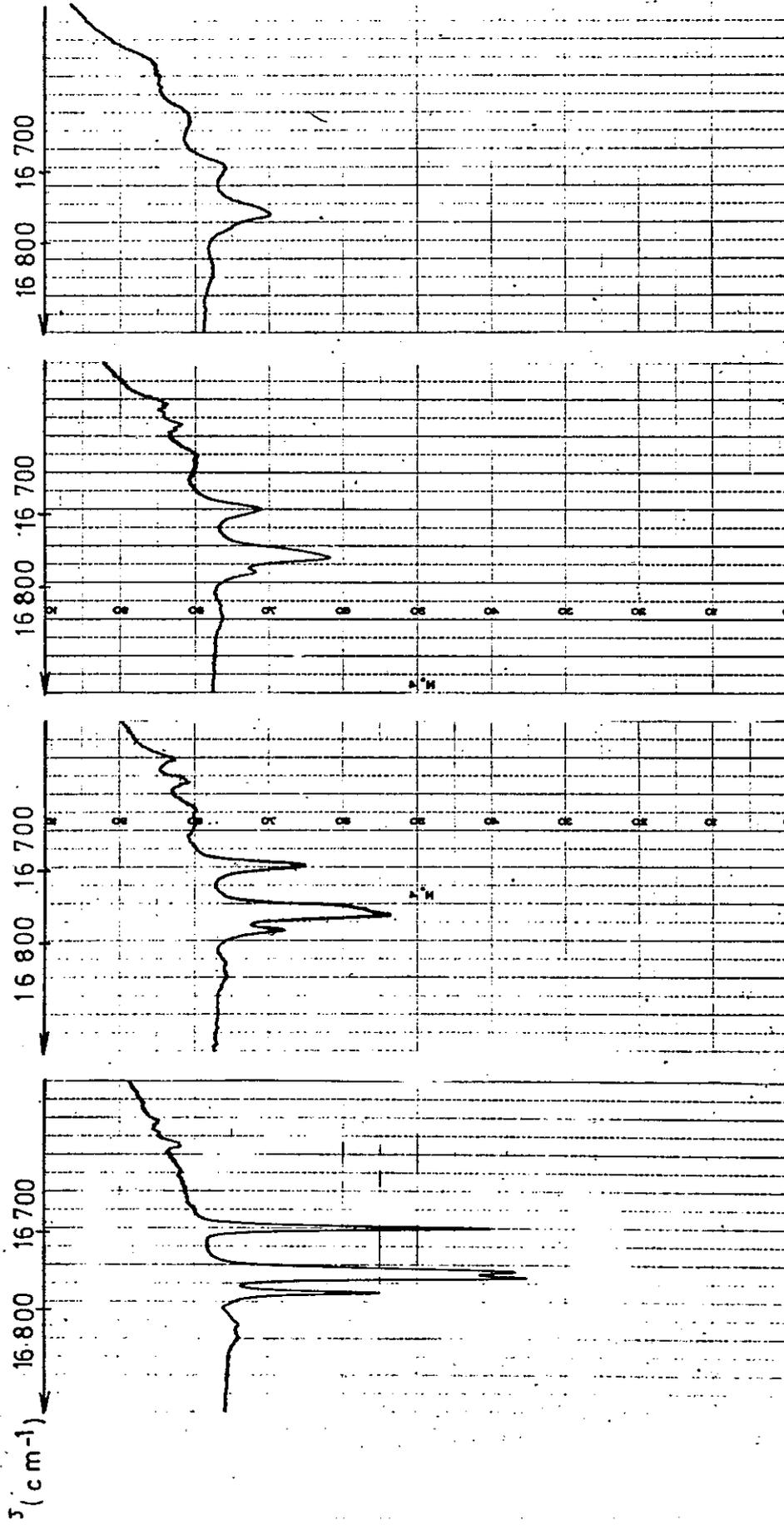
$\text{AlLaO}_3:\text{Pr}^{+++}$  (0,5%); évolution avec la température du spectre d'absorption  $3\text{H}_4 \rightarrow 3\text{P}_0$



EB PAPIERS CARBON - FRANCE

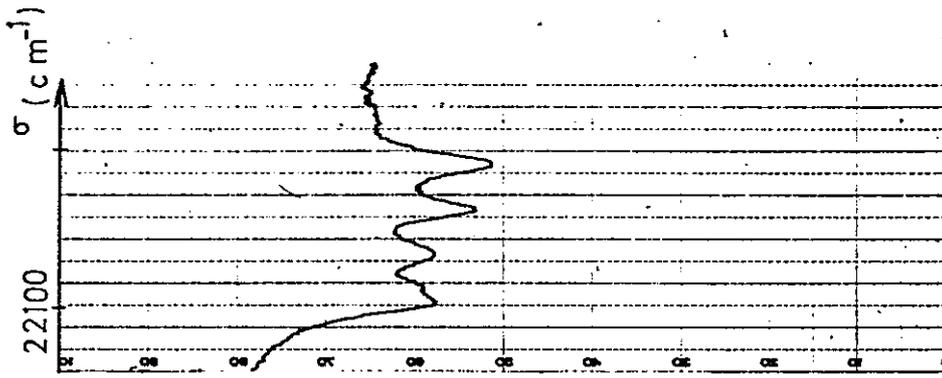
$\text{AlLaO}_3:\text{Pr}^{+++}$  (0,5%). Absorption  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ ;  $T = 300^\circ\text{K}$ .

Enregistrement au microdensitomètre d'une plaque prise avec le spectrographe à dispersion croisée: REOSC Ha. Cet enregistrement est à rapprocher de celui de la même région analysée au S.I.A.C. (voir page précédente)

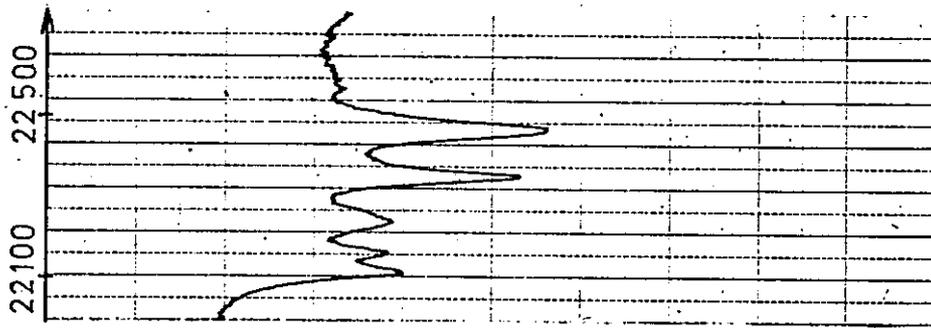


$T = 77^\circ\text{K}$                        $T = 150^\circ\text{K}$                        $T = 200^\circ\text{K}$                        $T = 300^\circ\text{K}$

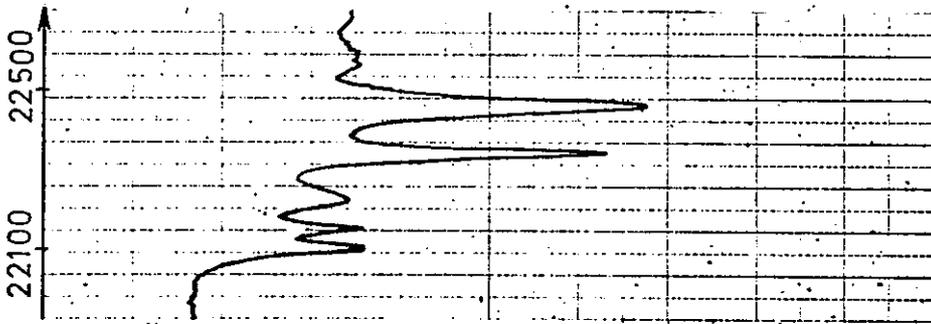
$\text{AlLaO}_3: \text{Pr}^{3+}$  (0,5%); évolution avec la température du spectre d'absorption  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$



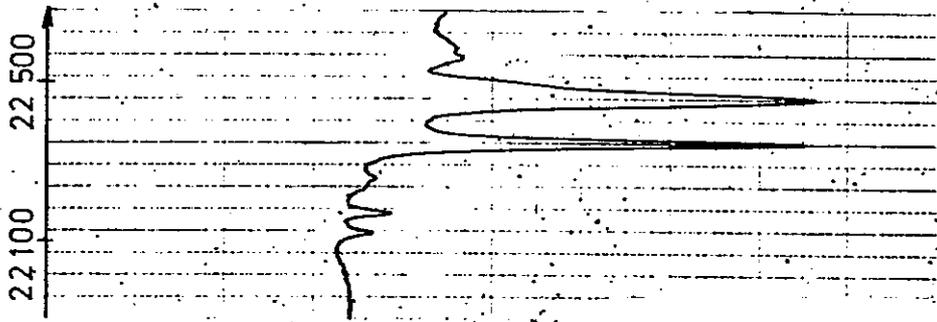
$T = 300^{\circ}\text{K}$



$T = 200^{\circ}\text{K}$



$T = 150^{\circ}\text{K}$



$T = 77^{\circ}\text{K}$

$\text{AlLaO}_3: \text{Pr}^{3+} (0,5\%)$ ; évolution avec la température du spectre d'absorption  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ .

## II - ALUMINATE DE LANTHANE DOPE AU TULLIUM.

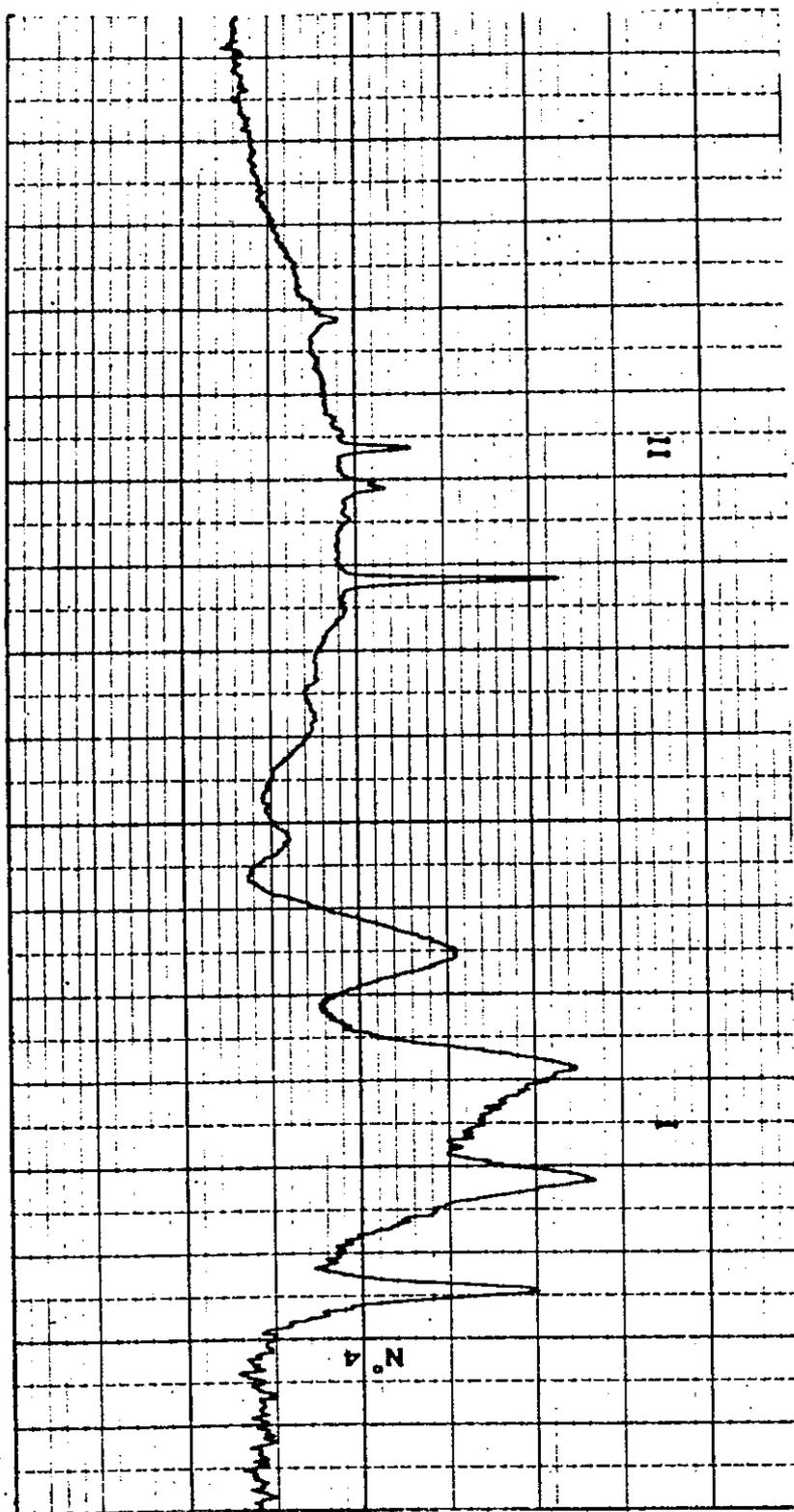
Nous avons entrepris une étude de l'évolution en fonction de la température, du spectre d'absorption visible de l'ion  $Tm^{+++}$  (0,5%) dans  $AlLaO_3$ . Le niveau fondamental est  $^3H_6$ , et les niveaux excités sont par ordre d'énergie croissante:  $^3F_3$ ,  $^3F_2$  et  $^1G_4$ .

Le but de cette étude était la recherche des sous-niveaux de  $^3H_6$  situés au-dessus du fondamental, les spectres d'absorption à basse température (transitions issues de  $^3H_6(0\text{ cm}^{-1})$ ) ayant été déjà étudiés par méthode photographique au laboratoire. Les raies d'absorption observées à basse température ayant une intensité relativement faible, on peut s'attendre à priori à ce que les raies issues des niveaux supérieurs de  $^3H_6$  soient encore plus faibles.

Ce travail nous a conduit tout d'abord à compléter la connaissance expérimentale du niveau  $^3F_2$ . Nous avons en effet remarqué une raie nouvelle très faible, au voisinage de celles déjà observées.

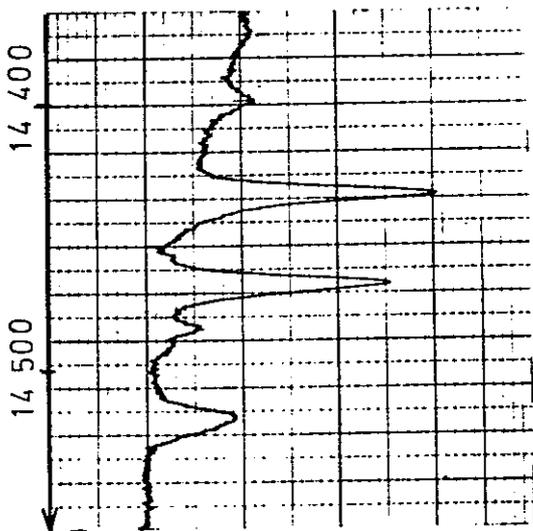
D'autre part, l'étude en fonction de la température (de 20 à 300°K), des raies d'absorption correspondant aux transitions  $^3H_6 \rightarrow ^3F_3$  et  $^1G_4$ , a mis en évidence l'existence de deux sous-niveaux supplémentaires de  $^3H_6$  situés respectivement à environ 65 et 110  $\text{cm}^{-1}$  de  $^3H_6(0\text{ cm}^{-1})$ .

Des expériences sont actuellement en cours pour essayer d'améliorer la précision des résultats obtenus et déterminer la symétrie des niveaux identifiés par étude en lumière polarisée.

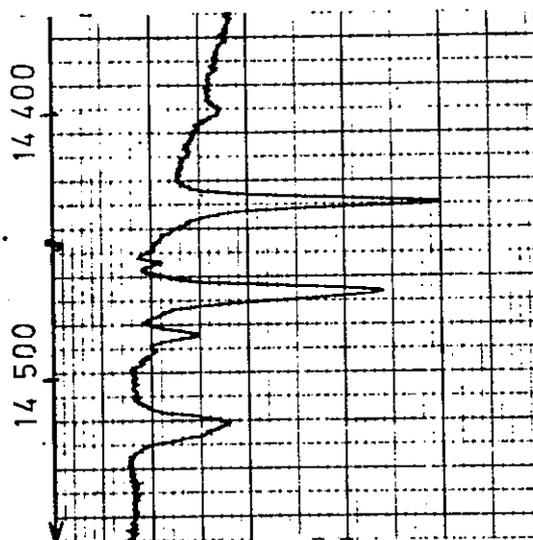


I - Bande d'absorption de la matrice, apparaissant après élimination des centres colorés.

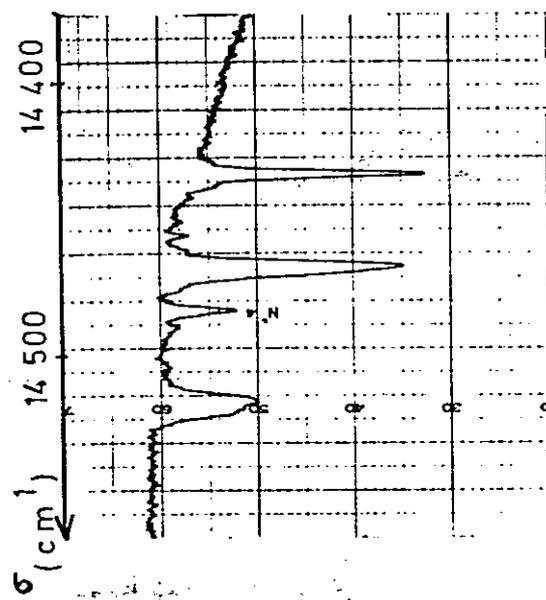
II -  $\text{AlLaO}_3: \text{Tm}^{+++}$  (0,5%), spectre d'absorption à  $20^\circ\text{K}$  - Transitions  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$ .



$T = 60^{\circ}\text{K}$

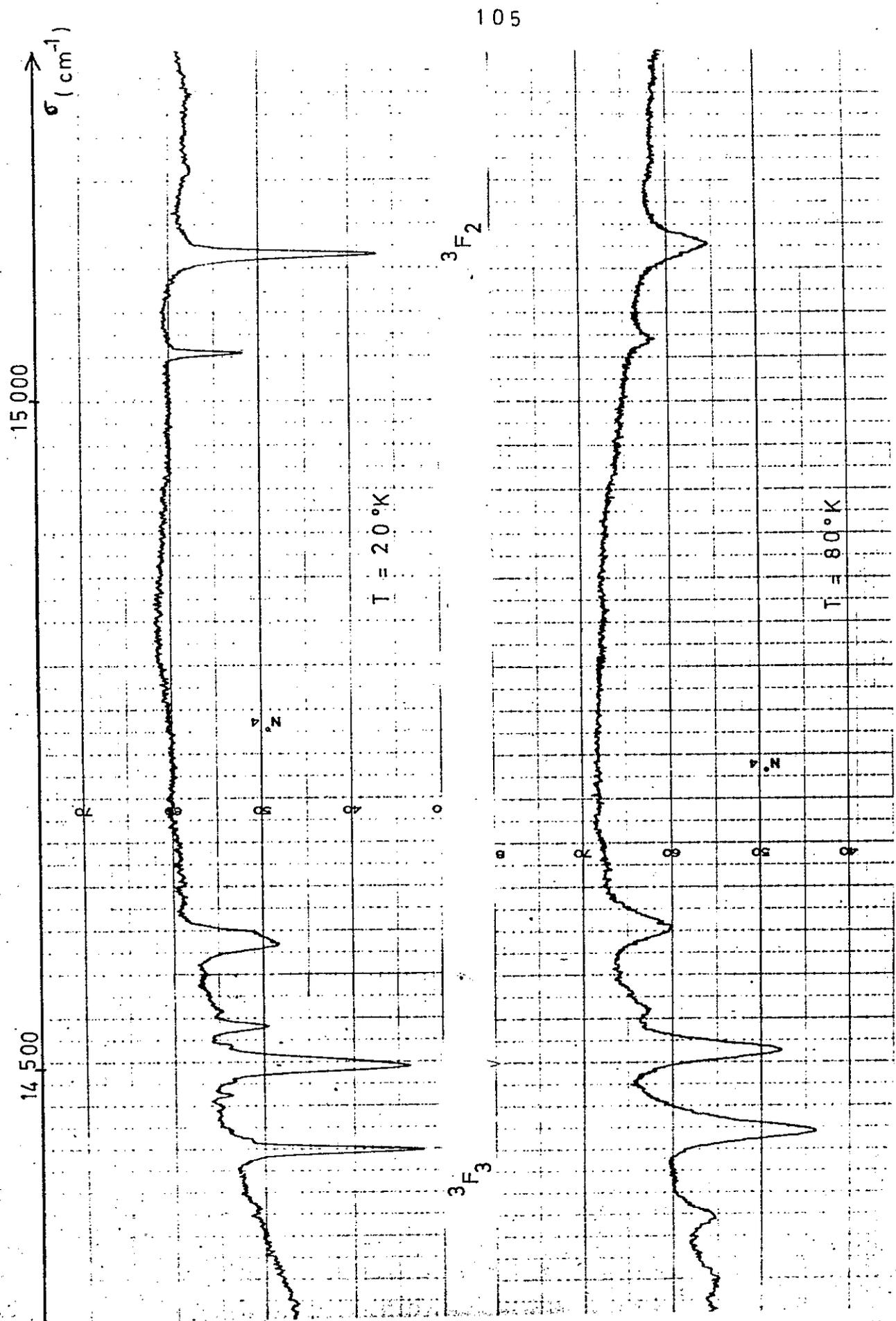


$T = 40^{\circ}\text{K}$



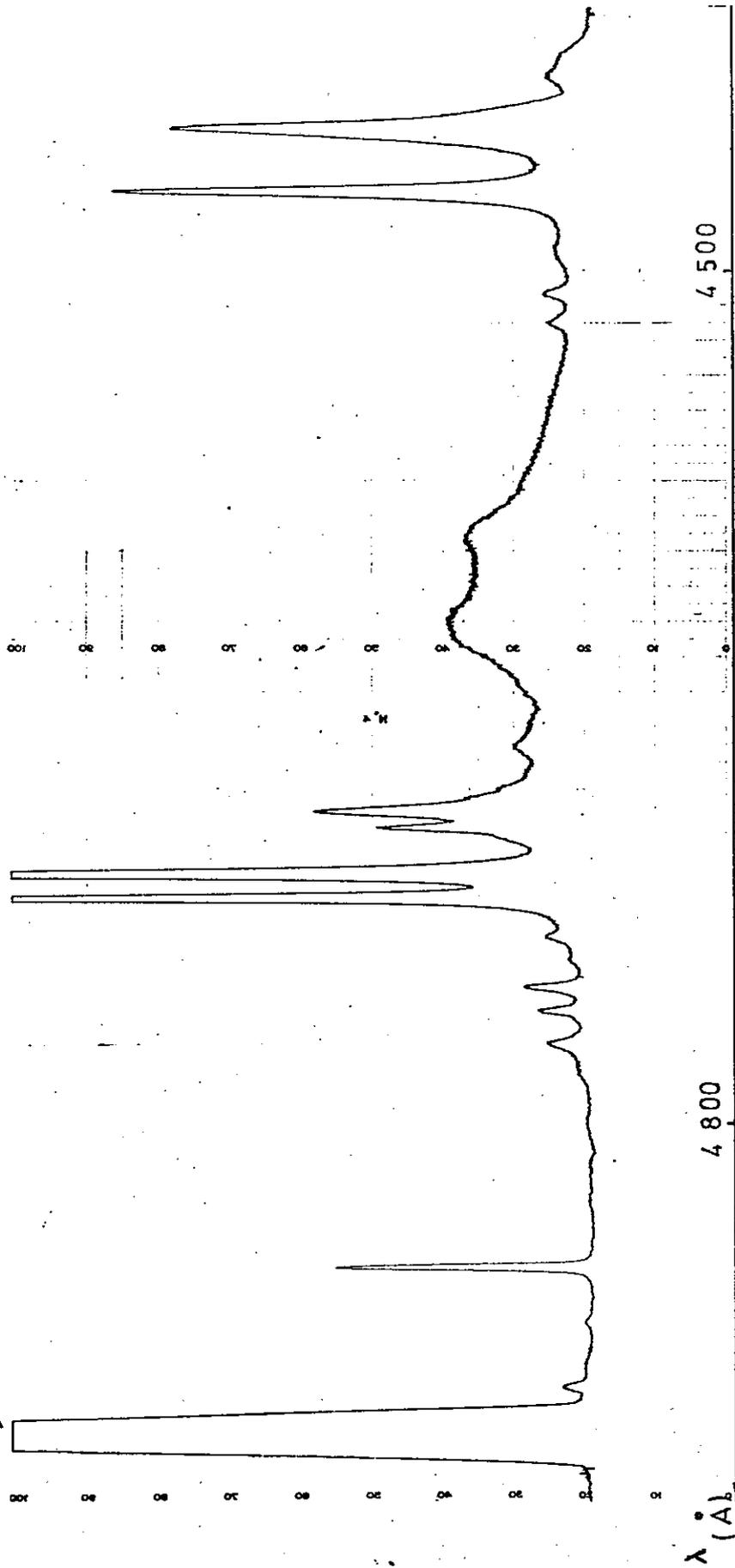
$T = 20^{\circ}\text{K}$

AlLaO<sub>3</sub>: Tm<sup>+++</sup> (0,5%); évolution avec la température du spectre d'absorption  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_3$ .

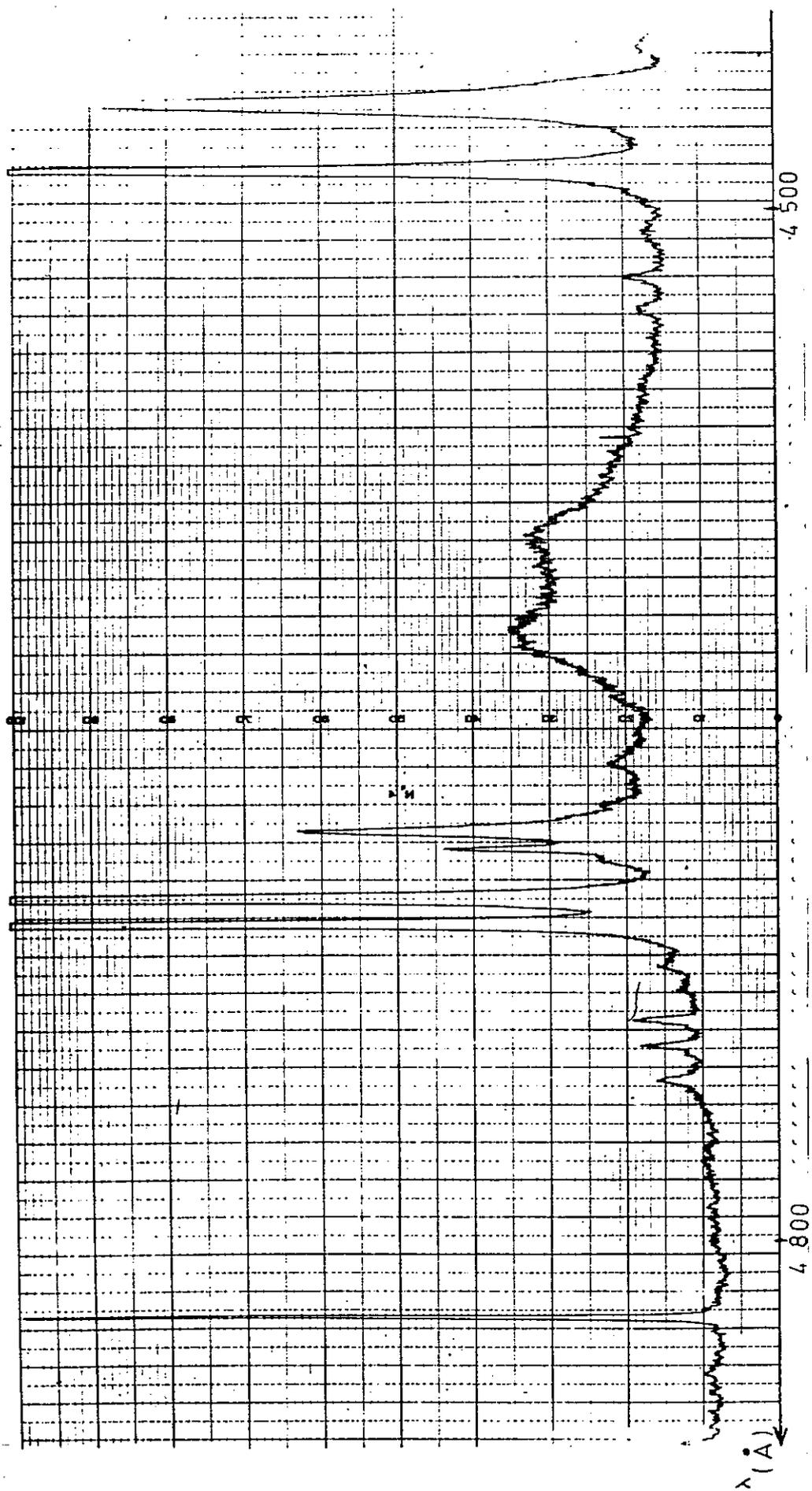


AlLaO<sub>3</sub>: Tm<sup>+++</sup> (0,5%); évolution avec la température du spectre d'absorption:  $^3H_6 \rightarrow ^3F_3, ^3F_2$ .

Bande passante du monochromateur M<sub>2</sub>(voir figure 22 page 86)



Spectre d'excitation monochromatique à 77°K de la raie de fluorescence  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$  ( $229\text{ cm}^{-1}$ ) de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\text{AlLaO}_3$  (0,5%), (voir chapitre VIII, p.84). Cet enregistrement est à comparer au spectre d'absorption de la même région obtenu au S.I.A.C. (voir p.94).



Spectre d'excitation monochromatique à 77°K de la raie de fluorescence  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$  ( $229\text{ cm}^{-1}$ ) de l'ion  $\text{Pr}^{+++}$  dans  $\text{AlLaO}_3$  (0,1%). On remarque l'affinement des raies pour les faibles dopages (voir page précédente).

## B I B L I O G R A P H I E

- (1) G. KENDALL WHITE: Experimental Techniques in Low Temperature, Oxford, Clarendon Press, 1961.
- (2) KASTLER: Thermodynamique.
- (3) RUSSEL & SCOTT: Cryogenis Engineering, Van Nostrand Company, Inc.
- (4) E.H. KENNARD: Kinetic Theory of Gases, Mc Graw Hill, N.Y.
- (5) CORRUCINI: National Bureau of Standard (Boulder Laboratories).
- (6) W.H. KEESOM: Helium, Elsevier, Amsterdam.
- (7) J.M. DOMINI, J.P. DANNOY et P. PESTEIL: Revue de Physique Appliquée, Tome 1, p. 262, Décembre 1966.
- (8) L.E. BARTON: Electronics, 35, N° 18, 38, 1962.
- (9) HANDBOOK, American Institute of Physics.
- (10) M. VANDEVYVER, P. ROUBEAU et H.J. ALBANY: Revue de Physique Appliquée, Tome 1, Mars 1966, p. 25.
- (11) GUILLIEN: Electronique, Tome IV, P.U.F. 1961.
- (12) H. CHESTNUT & R.W. MAYER: Servomechanisms and Regulating System Design, J. WILEY, N.Y.
- (13) J. PINARD: Thèse. Paris 1963.
- (14) R. CHABBAL: Cours de Doctorat à la Sorbonne.
- (15) R. CHABBAL: Thèse. Paris 1958.
- (16) BACON & GARDNER: Proc. Roy. Soc. London, A, 246, 1958;
- (17) LIPSON & BEEVERS: Proc. Roy. Soc. London, A, 148, 664, 1935.
- (18) DANIELS & KURTI: Proc. Roy. Soc. London, A, 221, 243, 1954.
- (19) SPEDDING & NUTTING: J. Chem. Phys. 3, 369, 1935.
- (20) C. ANCENOT, D.E.S. 1958, Faculté des Sciences de Paris.
- (21) BLEANEY: Proc. Roy. Soc, A, 204, 203, 1950.
- (22) L. COUTURE: C.R. Acad. des Sc. 29 Juillet 1957.

- (23) CHAPLENKO & MITTELDORF: The Spex Industries Speaker, Vol. X, N° 4.
- (24) J. BONNEROT: Revue de Physique Appliquée, Tome I, 61, Mars 1966.
- (25) RENAUD & FOURME: Colloque 1965, Bulletin de la Société Scientifique de Bretagne, T.XXXIX (133), 1964.
- (26) MITRA & DUTTA ROY: Physica, 30, 1557-1560, 1964.
- (27) Cristaux fabriqués par le Centre de Recherche de la C.G.E. à Marcoussis.
- (28) F. MARTIN-BRUNETIERE & R. JANSEN: C.R. 259, p. 2629, 1964.
- (29) F. MARTIN-BRUNETIERE & C. DELSART: C.R. 263, p. 572, 1966.
- (30) F. VARSANYI & G.H. DIEKE: J. Chem. Phys., 31, p. 1066, 1959.
- (31) F. VARSANYI: Electronique Quantique (C.R. de la troisième conférence internationale) Dunod, p. 787, 1964.
- (32) F. MARTIN-BRUNETIERE: C.R. 261, p. 1657, 1965.

--:--:--:--:--:--:--