

J. Lang

T0363
1970/3^{er}C

T H E S E
présentée
A L A F A C U L T E D E S S C I E N C E S
D E L ' U N I V E R S I T E D E G R E N O B L E

pour l'obtention

du DOCTORAT DE TROISIEME CYCLE

mention THERMODYNAMIQUE

par

Alain RIBEYRON
RIBEYRON

-:--:--:--

ADAPTATION AUX BASSES TEMPERATURES DE LA SPECTROMETRIE INTERFEREN-
TIELLE DANS L'INFRA-ROUGE LOINTAIN. ABSORPTION DE GRENATS DE DYSPRO-
SIUM ET DE L'OXYDE DE GERMANIUM AMORPHE.

-:--:--:--

Soutenue le 8 Juillet 1970 devant la Commission d'Exman

M.	B. DREYFUS	Président
Mme	M. VEYSSIE	
MM.	R. MAYNARD	Examineurs
	E. BELORIZKY	

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures sous la direction de Monsieur le Professeur DREYFUS qui a bien voulu accepter la présidence du Jury. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance.

Ce fut un plaisir pour moi de travailler aux côtés de Messieurs BLANC et BROCHIER qui m'ont fait bénéficier de leur expérience et m'ont constamment apporté soutien et encouragement.

Je tiens à remercier Madame VEYSSIE qui m'a fait faire mes premiers pas dans la recherche et qui a accepté de faire partie de mon Jury.

Je remercie Monsieur MAYNARD pour son aide sur le plan théorique. Sa présence dans le Jury m'est fort agréable.

Je suis reconnaissant à Monsieur BELORIZKY d'avoir bien voulu faire partie du Jury.

Je remercie l'ensemble du personnel pour sa disponibilité et son efficacité dans un travail parfois ingrat.

Je remercie enfin Mademoiselle FAURE-BRAC qui a assuré, dans des conditions parfois difficiles, la dactylographie de ce mémoire sans jamais se départir de sa bonne humeur.

TABLE D E S MATIERES

	Pages
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I -- LA SPECTROMETRIE INTERFERENTIELLE	
1) Principe de la spectrométrie multiplex.....	3
2) L'interféromètre de Michelson à miroir mobile.....	4
3) Avantages et inconvénients de la méthode.....	8
CHAPITRE II -- LE SPECTROMETRE	
1) Description.....	10
2) Exploitation de l'interférogramme à l'ordinateur.....	14
CHAPITRE III -- L'ENSEMBLE CRYOGENIQUE	
1) Choix du système de refroidissement de l'échantillon.....	22
2) Description du cryostat.....	23
3) Fonctionnement et essais du cryostat.....	24
4) Le support du cryostat.....	26
CHAPITRE IV -- MESURES D'ABSORPTION : RESULTATS ET INTER- PRETATIONS	
A/ Etude de Ge O ₂ amorphe.....	28
1) Introduction.....	28
2) Mesures.....	28
3) Elimination des franges d'interférences.....	29
4) Résultat et essai d'interprétation.....	31
B/ Etude du multiplet fondamental du dysprosium dans 2 grenats Dy Ga G et Dy Al G.....	35
1) Introduction.....	35
2) Echantillons et mesures.....	35
3) Champ cristallin dans l'état paramagnétique.....	36
4) Champ magnétique interne dans l'état antiferroma- gnétique.....	39
CONCLUSION.....	41
BIBLIOGRAPHIE	

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

La spectroscopie dans l'infra-rouge lointain a pris un essor considérable avec l'apparition des spectroscopes interférentiels de Michelson et plus récemment a réseau lamellaire, grâce aussi à la construction d'ordinateurs de plus en plus gros.

En effet la spectroscopie interférentielle est un outil \sqrt{N} fois plus puissant que la spectroscopie dispersive classique. N étant le nombre d'éléments spectraux à mesurer. Cela est particulièrement intéressant dans l'infra-rouge lointain où les sources d'énergie sont très faibles ; 10^{-8} à 10^{-9} W dans une bande de 10 à 50 cm^{-1} .

Les spectres dans cette gamme de fréquence, n'offrent généralement un intérêt physique que si l'on peut les relever à différentes températures, en particulier des températures situées entre $4,2$ et 2 K. Dans ce but nous avons réalisé un cryostat à fenêtres refroidies.

Le spectroscope acquis par le laboratoire était loin d'être en état de fonctionnement immédiat et de nombreuses modifications ont dû lui être apportées. De plus, diverses pannes l'ont immobilisé très souvent. Enfin, il a été nécessaire de mettre au point tous les programmes de calcul pour l'exploitation, sur ordinateur, des résultats.

A la suite des travaux de Madame VEYSSIE sur les grenats de terres rares dans le domaine du visible et du proche infra-rouge, nous avons fait l'étude du multiplet fondamental du Gallate et de l'Aluminate de Dysprosium à structure grenat.

Compte tenu de divers travaux : absorption dans l'infra-rouge lointain, mesures de chaleur spécifique et de conductibilité thermique à basse température effectuées sur Si O_2 et Ge O_2 amorphes qui rendent compte d'anomalies dans la partie basse fréquence, il nous a paru intéressant d'entreprendre l'étude de composés amorphes. Pour commencer, nous avons effectué le spectre de Ge O_2 amorphe.

C H A P I T R E I

LA SPECTROMETRIE INTERFERENTIELLE

1/ PRINCIPE DE LA SPECTROMETRIE MULTIPLEX

Les instruments pour l'analyse des rayonnements peuvent être divisés en deux classes : le spectrographe et le spectromètre, suivant que les éléments du spectre sont mesurés simultanément ou successivement.

Dans un spectrographe, le rayonnement dispersé est focalisé sur un détecteur d'image, par exemple sur une plaque photographique, le spectre entier pouvant être simultanément mesuré. Dans un spectromètre, le spectre se forme sur un mécanisme comportant une fente qui laisse un seul élément spectral atteindre le détecteur. Chaque élément spectral tombe successivement sur le détecteur, de sorte qu'à chaque instant un seul élément spectral est mesuré.

Le gain en sensibilité de la méthode d'observation simultanée (ou "multiplex") (1) par rapport à la méthode d'exploration peut être évalué de la manière suivante.

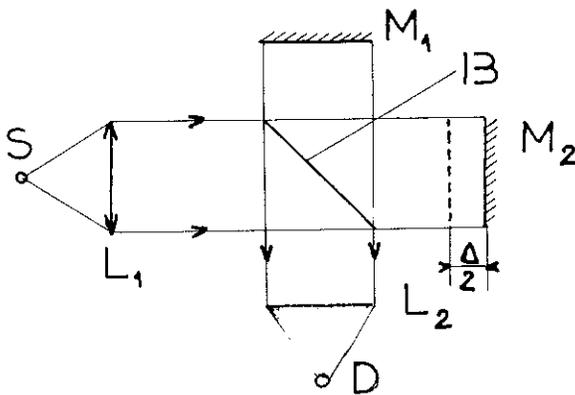
Soit T le temps disponible pour observer le spectre, et N le nombre d'éléments spectraux ; avec un spectromètre dispersif le temps de mesure de chaque élément est $\frac{T}{N}$ alors que par spectrométrie "multiplex" chaque élément est mesuré pendant le temps T .

Si l'on admet que l'on a un bruit de fond total (source, détecteur, etc...) constant sur toute la gamme de fréquence, la sensibilité varie comme la racine carrée du temps d'observation. La sensibilité de la méthode "multiplex" est \sqrt{N} fois supérieure à celle de la spectrométrie dispersive.

La mesure de N éléments spectraux par un détecteur nécessite que le détecteur transporte N canaux discernables ; cette condition est remplie par l'interférométrie.

2/ L'INTERFEROMETRIE DE MICHELSON A MIROIR MOBILE

a) Principe



S : Source

L_1 : Lentille collimatrice

L_2 : Lentille de sortie

B : lame séparatrice

M_1 : Miroir fixe

M_2 : Miroir mobile

D : Détecteur

L'un des miroirs est rigoureusement parallèle à l'image de l'autre, donnée par la lame séparatrice. Soit $\frac{\Delta}{2}$ la distance entre le miroir mobile et l'image du miroir fixe.

Pour une radiation de nombre d'onde k le déphasage introduit est

$$\varphi = 2\pi \Delta k$$

Cas d'une source monochromatique ($k = k_0$)

Soit $I(\Delta)$ l'intensité totale reçue par le détecteur D, A l'amplitude de l'onde incidente et S son intensité.

$$I(\Delta) = A^2 \cos^2 \pi \Delta k_0$$

$$I(\Delta) = \frac{S}{2} (\cos(2\pi\Delta k_0) + 1)$$

Cas d'une source polychromatique

Soit $S(k)$ l'intensité du spectre de cette source

$$I(\Delta) = \int_0^{\infty} S(k) \frac{1}{2} (\cos(2\pi\Delta k) + 1) dk$$

$$I(\infty) = \int_0^{\infty} S(k) \frac{1}{2} dk$$

$$I(0) = \int_0^{\infty} S(k) dk$$

qui est simplement l'intégrale du spectre d'intensité puisque toutes les intensités sont en phase.

$$I(\Delta) = \frac{I(0)}{2} + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} S(k) \cos(2\pi\Delta k) dk$$

$I(\Delta)$ est appelé l'interférogramme, c'est une fonction de la différence de marche Δ .

L'application du théorème de l'intégrale de Fourier donne :

$$S(k) = 4 \int_0^{\infty} \left[I(\Delta) - \frac{I(0)}{2} \right] \cos(2\pi\Delta k) d\Delta$$

$$S(k) = 4 \text{ T.F. } \left[I(\Delta) - \frac{I(0)}{2} \right]$$

b) Fonction d'appareil

En pratique la course du miroir est limitée et Δ varie de 0 à Δ max. Cela revient à définir une fonction $D(\Delta)$ égale à 1 dans l'intervalle de 0 à Δ maximum, et nulle à l'extérieur ; l'intensité du spectre réellement calculé $S'(k)$ ayant alors pour expression :

$$S'(k) = 4 \int_0^{\infty} D(\Delta) \left[I(\Delta) - \frac{I(0)}{2} \right] \cos(2\pi\Delta k) d\Delta$$

$$S'(k) = 4 \text{ T.F. } \left[D(\Delta) \left(I(\Delta) - \frac{I(0)}{2} \right) \right]$$

$$S'(k) = S(k) \cdot \text{T.F. } [D(\Delta)]$$

Appelons $A(k)$ la fonction d'appareil définie par :

$$A(k) = \text{T.F. } [D(\Delta)]$$

Ce qui donne :

$$A(k_0) = 2 \times \Delta_m \frac{\sin(2\pi\Delta_m(k-k_0))}{(2\pi\Delta_m(k-k_0))}$$

Cette fonction donne la répartition spectrale que l'on obtiendrait si l'instrument recevait une radiation rigoureusement monochromatique k_0 . Si l'on applique le critère de Rayleigh pour la séparation de 2 raies (voir figure 1) la résolution δk est égale à :

$$\delta k = \frac{0,73}{\Delta_{\max}}$$

Nous remarquons sur la figure 2 que les 1^o minima et 1^o maxima autour du point central sont relativement importants, et peuvent fausser l'analyse de certains spectres.

Donc il est intéressant d'étudier l'effet d'autres fonctions que $D(\Delta)$.

Définissons une fonction $D_1(\Delta) = 1 - \frac{\Delta}{\Delta_{\max}}$
 nous obtenons comme fonction d'appareil :

$$A_1(k_0) = \Delta_m \frac{\sin^2 [2\pi \Delta_m (k - k_0)]}{[2\pi \Delta_m (k - k_0)]^2}$$

Nous remarquons (figure 3) tout d'abord une très nette diminution des variations autour du maximum central, et un étalement de la fonction d'appareil (en particulier élargissement du maximum central). En appliquant toujours le critère de Lord RAYLEIGH, la résolution est :

$$\delta k = \frac{1}{\Delta_{\max}}$$

La fonction $D_1(\Delta)$ est appelée fonction d'"apodisation linéaire". Il existe d'autres fonctions d'apodisation, mais celle-ci est la plus employée.

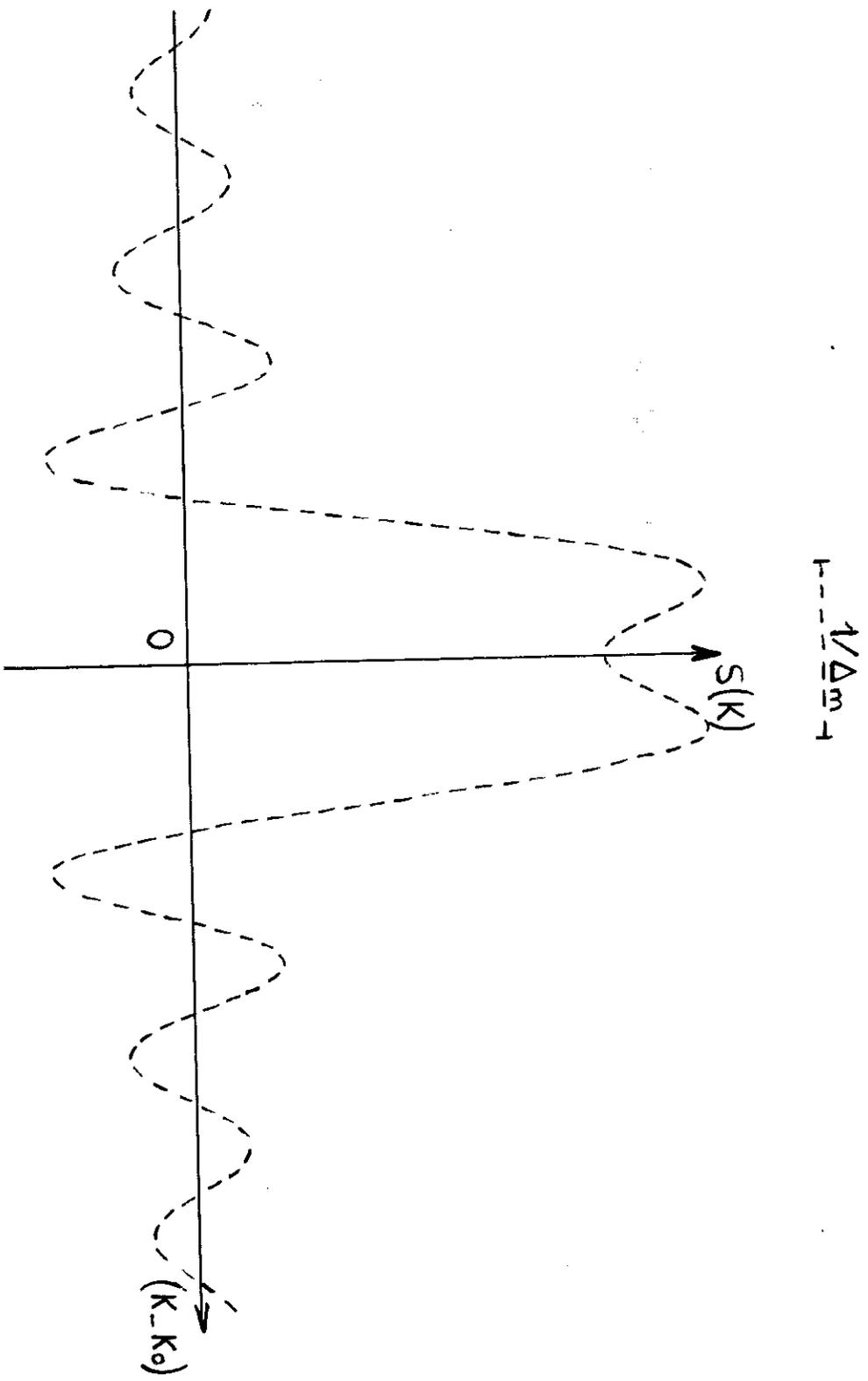


Fig. 1

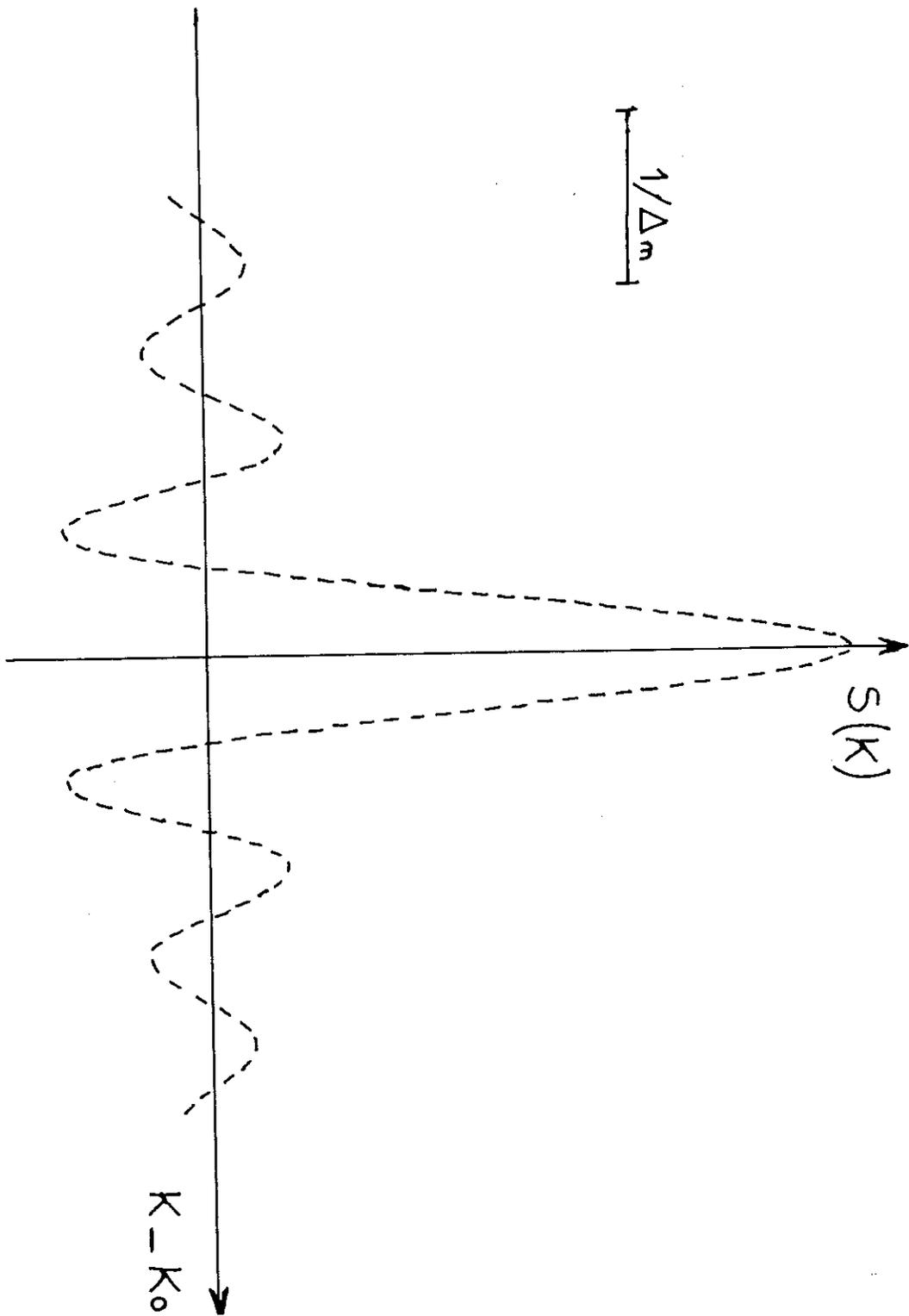


fig. 2

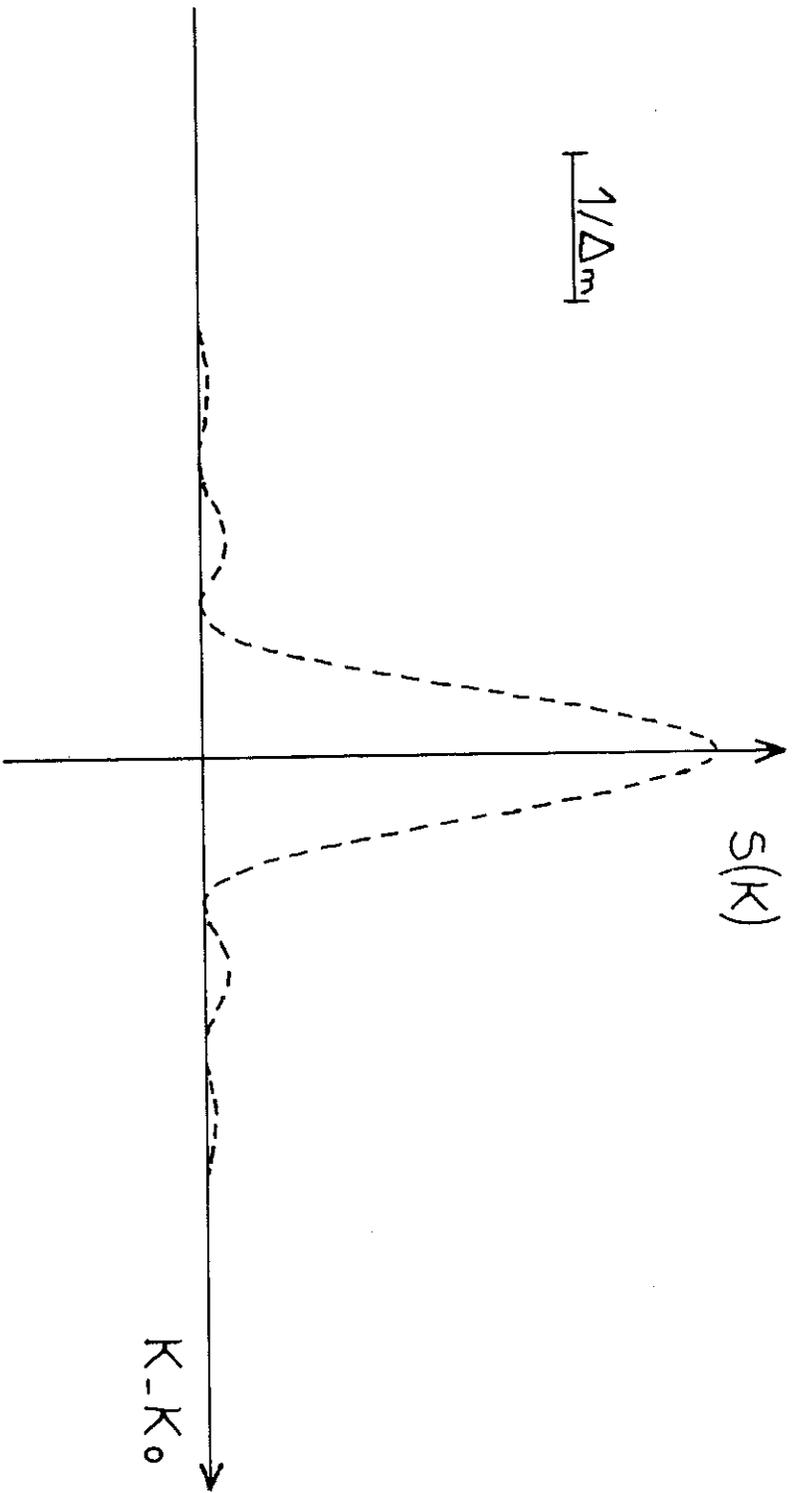


Fig. 3

Remarque : L'apodisation rectangulaire est donnée par la mesure (qui est limitée à $\Delta_{\max.}$) alors que les autres apodisations nécessitent un traitement mathématique de l'interférogramme.

D'après des calculs effectués par BROCHIER (2), il est à signaler que le rapport signal sur bruit est multiplié par un facteur $\sqrt{3}$ dans le cas de l'apodisation linéaire pour une différence de marche maximale donnée ; d'autre part que l'apodisation diminue la résolution d'un facteur 0,732. Il est beaucoup plus significatif de comparer les fonctions apodisation rectangulaire et apodisation linéaire à rapport signal sur bruit constant. En effet dans l'infrarouge lointain la détermination d'un spectre est limitée par la faiblesse du rapport signal sur bruit (énergie très faible de la source).

Sur la figure 4, nous remarquons que la fonction apodisation linéaire permet une résolution meilleure à rapport signal sur bruit constant.

Remarque : Pour une révolution donnée, l'apodisation linéaire demande un $\Delta_{\max.}$ supérieur à celui de l'apodisation rectangulaire ; en conséquence, si l'on est limité par la course du miroir il sera malgré tout utile de prendre l'apodisation rectangulaire.

3/ AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA METHODE

- Pour un temps de mesure donné, le rapport signal sur bruit est multiplié par \sqrt{N} en spectroscopie multiplex par comparaison avec la spectroscopie de dispersion.

- Pour un rapport signal sur bruit donné, le temps de mesure est fonction de la résolution désirée.

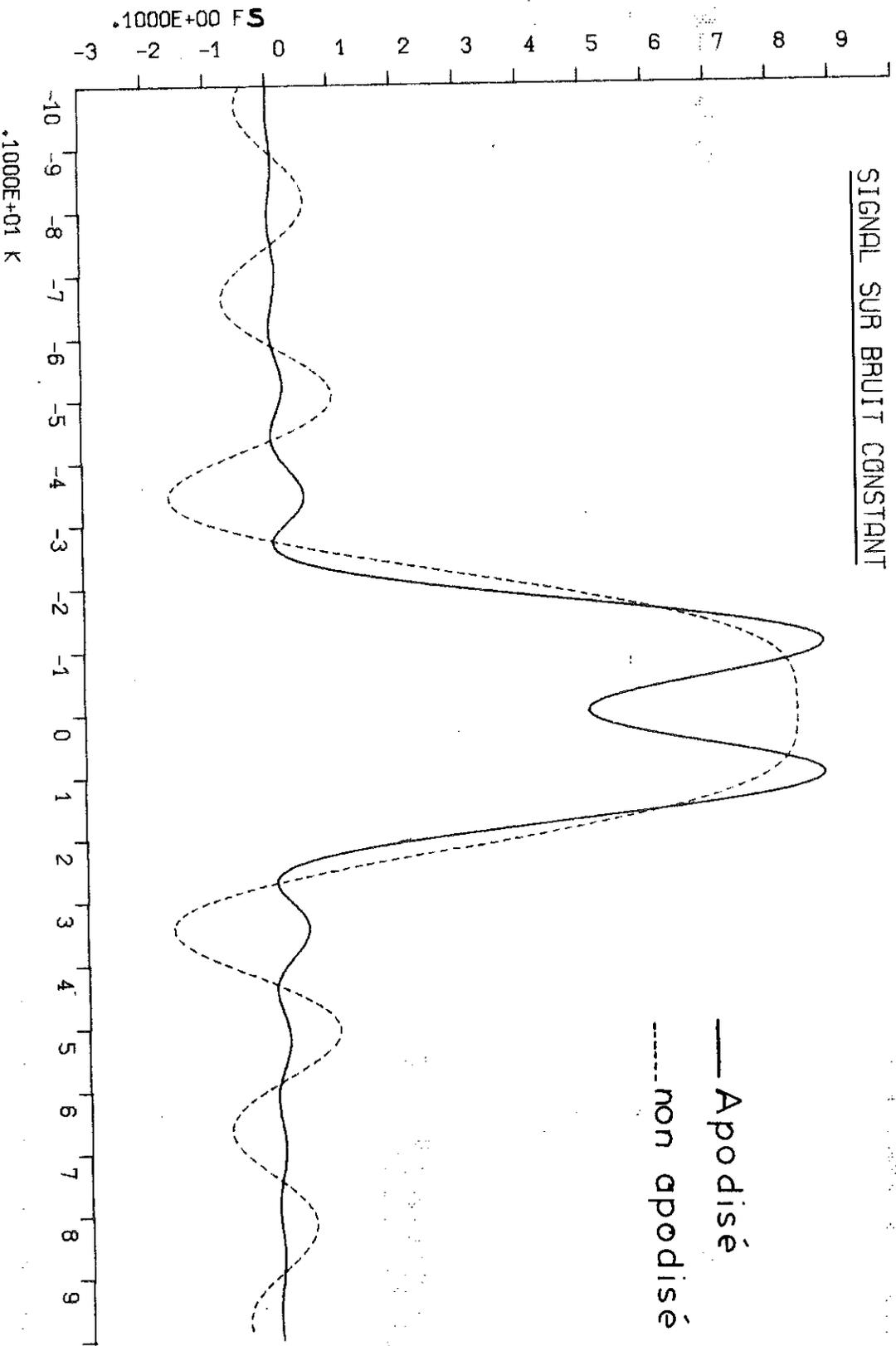


Fig: 4

9

En effet pour doubler la résolution avec un interféromètre il faut doubler Δ_{max} , donc doubler le temps de mesure. D'autre part, il est nécessaire de doubler encore le temps de mesure car il y a deux fois plus d'éléments spectraux à mesurer. Finalement un temps 4 fois plus long est nécessaire pour doubler la résolution. En spectroscopie dispersive le signal étant divisé par 4 (diminution fente d'entrée et fente de sortie) il est nécessaire de multiplier par 16 le temps de mesure, de plus il y a le double d'éléments spectraux à analyser, donc il faut un temps de mesure 32 fois plus long. En résumé un rapport 8 subsiste entre les temps de mesure correspondant chacun à une méthode pour doubler la résolution, à rapport signal sur bruit constant.

- Autre avantage, le nombre de filtres nécessaires est moins grand qu'en spectroscopie dispersive (nécessité absolue d'éliminer certains ordre des réseaux).

- Le principal inconvénient provient du fait que c'est l'interférogramme et non le spectre qui est enregistré pendant la mesure, ce qui entraîne :

-- l'impossibilité de juger en cours de manipulation de la qualité de la mesure bien que les erreurs grossières soient décelables par un opérateur averti ;

-- la nécessité d'un dépouillement mathématique différé à l'ordinateur ;

-- impossibilité de voir des phénomènes liés à une variation rapide de l'absorption ou de l'émission.

C H A P I T R E I I

LE SPECTROMETRE

Les 2 caractéristiques essentielles du spectromètre interférentiel GRUBB-PARSONS sont : la gamme de mesure : 10 à 250 cm^{-1} et la résolution maximale : 0,5 cm^{-1} fixée par la course du miroir mobile.

1/ DESCRIPTION

Le système optique est représentée sur la (figure 5).

Remarque : L'ensemble travaille sous vide primaire car la vapeur d'eau absorbe dans cette gamme de fréquence.

- Le système de miroirs dans la chambre C1 permet d'une part d'obtenir un point de convergence du faisceau issu de la source pour placer de manière commode l'échantillon, d'autre part d'avoir un point de focalisation qui servira d'objet - source au collimateur.

- Dans la chambre C2 se trouve :

- 1 miroir M_1 rendant le faisceau parallèle (collimateur) ;
- 1 miroir M_2 percé au centre déviant le faisceau parallèle ;
- 1'interféromètre de Michelson dont un miroir est mobile ;
- un condenseur de faisceau type "Cassegrain" ;
- le détecteur pneumatique type "Golay".

Nous allons insister sur certains points.

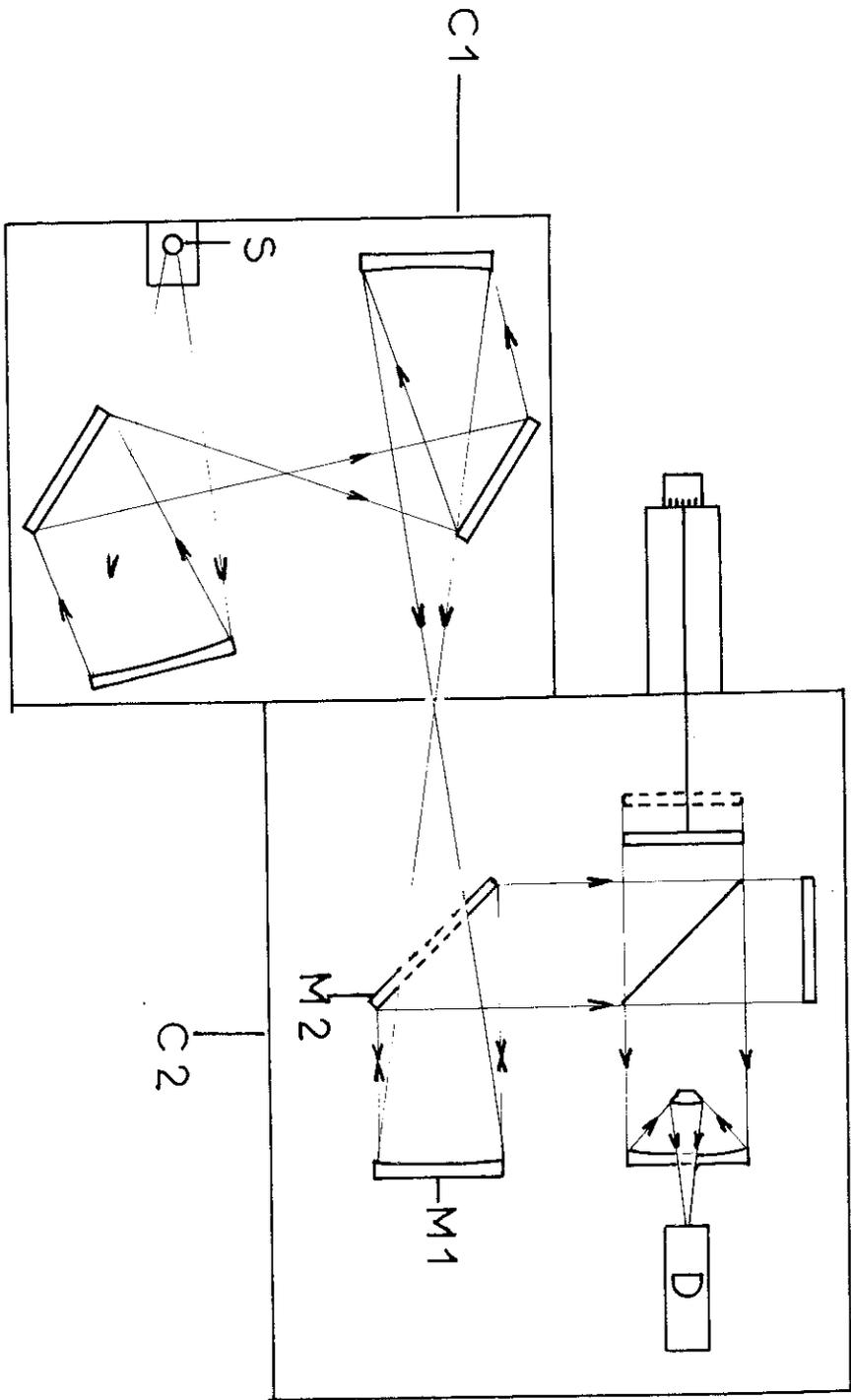


fig.5

a) La source

C'est une lampe à vapeur de mercure haute pression HPK 125 W, à enveloppe de silice. L'émission est due à 2 phénomènes : d'une part le rayonnement produit par le mercure qui peut être considéré comme un plasma à 5 000°K mais qui n'est pas utilisable au-dessus de 100 cm^{-1} car la silice devient opaque, et d'autre part le rayonnement de l'enveloppe de silice qui est portée à une température de l'ordre de 1200°K.

Signalons que nous avons dû déformer l'enveloppe de la lampe au chalumeau car nous avions des interférences sur ses faces (voir à ce propos, au chapitre suivant, la partie : fonctionnement et essai du cryostat).

b) Le "chopper"

Il module le faisceau à une fréquence de $16 \frac{2}{3}$ Hz. Une génératrice est couplée au moteur du chopper, elle donne le signal de référence pour la détection synchrone. Le couplage d'origine entre le moteur du chopper et la génératrice étant beaucoup trop rigide a entraîné la détérioration du moteur et de la génératrice au bout de 6 mois d'utilisation.

c) L'interféromètre

Il comprend le miroir fixe, le miroir mobile porté par une vis micrométrique permettant le réglage manuel ou l'avancement continu par un moteur et une lame séparatrice en téréphthalate de polyéthylène.

La lame séparatrice intervient de 2 façons :

- Rôle principal :

Séparation du faisceau incident en 2 faisceaux d'intensité égale. Si T et R sont respectivement les facteurs de transmission et de réflexion de la lame, l'intensité de chacun des faisceaux est proportionnelle à $T \times R$. (figure 6).

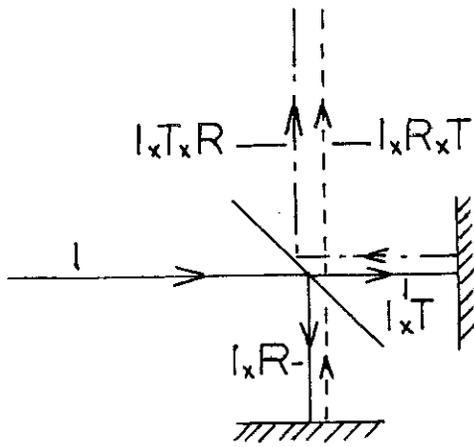


fig. 6

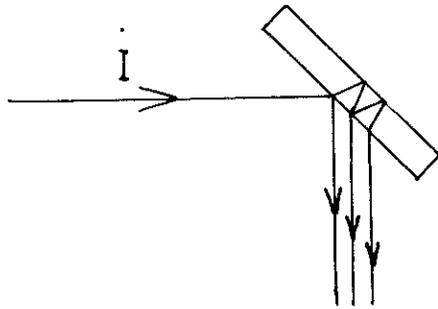


fig. 7

D'autre part $T + R = 1$ donc le produit TR sera maximum pour $T = R = 0,5$.

- Rôle secondaire :

Des réflexions se produisent sur les faces de la lame et les faisceaux produits interfèrent à la manière d'un Pérot et Fabry (à faces non argentées) (figure 7). Pour une lame d'épaisseur donnée, et en tenant compte de la variation de T et R avec η , la courbe donnant l'intensité d'un des faisceaux résultant de ce phénomène d'interférence en fonction de la longueur d'onde λ à l'allure indiquée sur la figure 8. La position du 1^o maximum correspond à $\delta = \lambda$. δ dépend de l'épaisseur de la lame séparatrice $\delta = 2 ne \cos \theta$.

Sur la figure 9 on voit l'intensité du premier maximum pour des lames de différentes épaisseurs (utilisables dans notre interféromètre) en fonction de λ .

On en déduit le tableau ci-dessus donnant le domaine d'utilisation de chaque lame séparatrice.

Epaisseur	Domaine d'utilisation
12,5 μ	200 cm^{-1} à 80 cm^{-1}
25 μ	100 cm^{-1} à 20 cm^{-1}
50 μ	50 cm^{-1} à 10 cm^{-1}
100 μ	25 cm^{-1} à 5 cm^{-1}

L'efficacité de la méthode multiplex n'est totale qu'au maximum de l'intensité, c'est un des inconvénients introduits par la lame séparatrice.

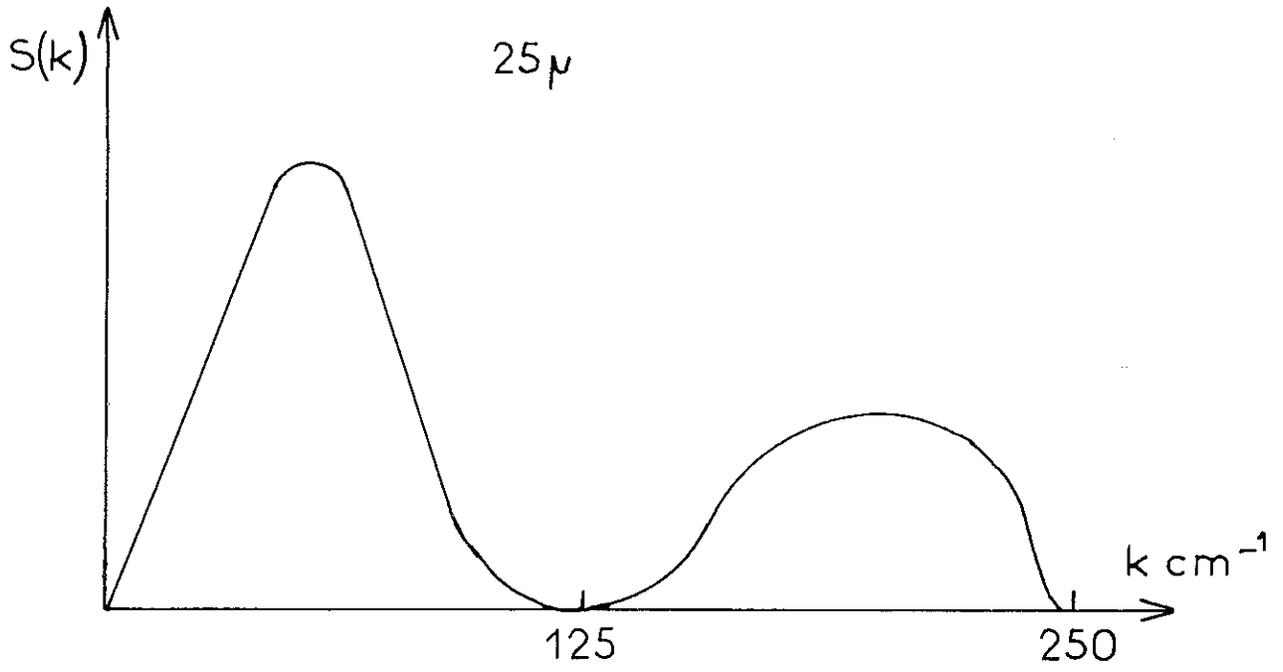


fig. 8

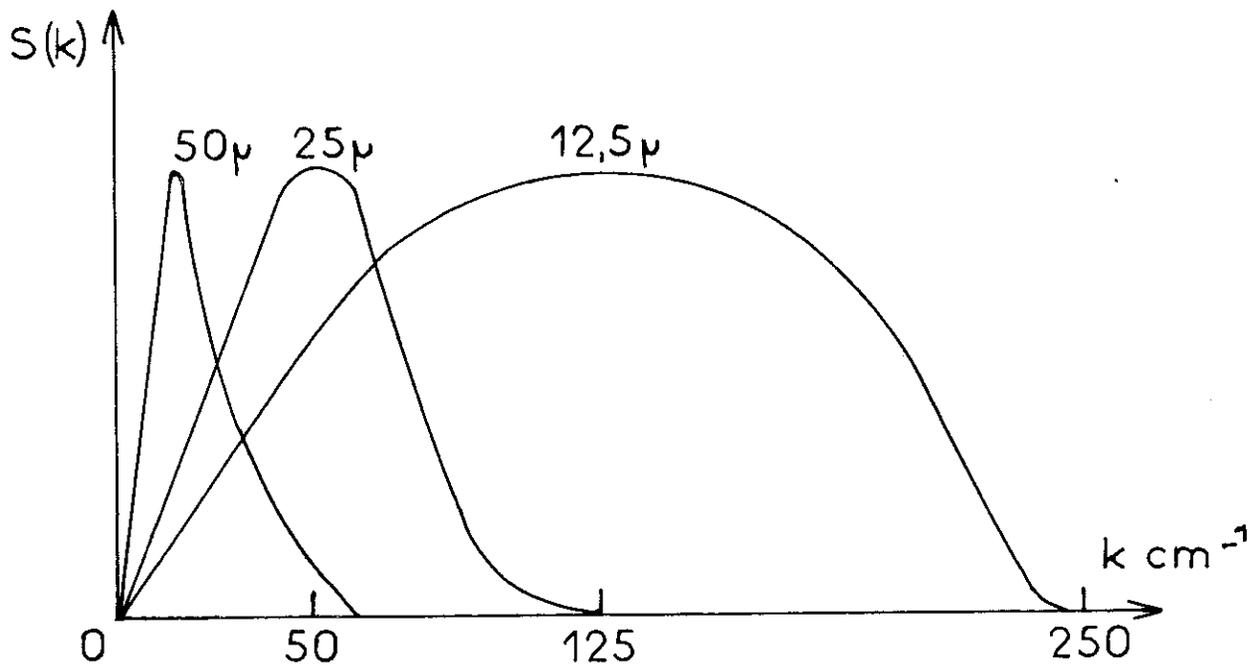


fig. 9

Un nouveau dispositif interférométrique, le réseau lamellaire (3) permet de garder une efficacité maximum dans la zone de basses fréquences. Quelques appareils utilisant un réseau lamellaire sont actuellement en fonctionnement.

d) Le détecteur

C'est un détecteur pneumatique de Golay à fenêtres de quartz. Le principe de fonctionnement est le suivant : l'échauffement d'un gaz (gaz rare) produit des variations de pression sur une membrane flexible déformable. Les déplacements de la membrane sont amplifiés par un dispositif optique. Le détecteur s'est avéré, au cours de son utilisation, très fragile. Un certain nombre de pannes ont été déterminées de manière certaine : mauvaise fixation de la tête pneumatique, détérioration progressive de la photocellule. Le fait que le détecteur travaille sous vide est une des causes essentielles de ces pannes. Les tubes électroniques provoquent une élévation de la température qui peut entraîner un déplacement très léger de la tête pneumatique, et la détérioration de la photocatode de la photocellule. Nous avons remédié à cela en introduisant de l'hélium gazeux dans la chambre de mesure. Cette opération a l'avantage de réduire énormément le temps de mise en équilibre thermique du détecteur (dérive).

e) L'ensemble électronique

Le diagramme de fonctionnement est reporté sur la figure 10.

Le signal sortant du détecteur est amplifié, puis une détection synchrone pilotée par la tension donnée par la génératrice couplée au "chopper" permet l'obtention d'un signal continu. Ce signal est, d'une part mesuré par le voltmètre digital point par point, d'autre part un "servotrace" permet le relevé continu de l'interférogramme.

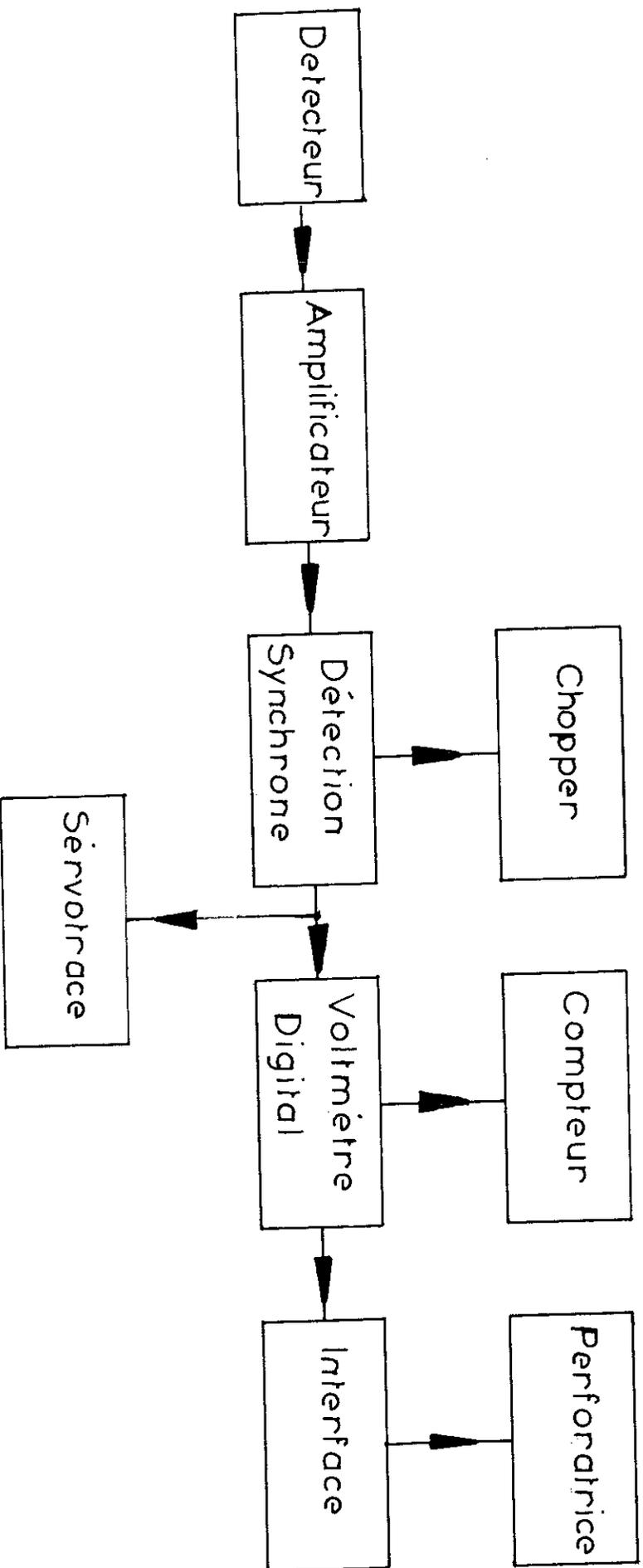


fig. 10

Le signal sortant du voltmètre digital est codifié et une interface permet l'enregistrement sur bande perforée pour l'exploitation par l'ordinateur.

Remarque : Une mesure continue de l'interférogramme est indispensable. En effet, elle permet de juger du bon réglage de l'interféromètre, en particulier du parallélisme des miroirs de l'interféromètre, et permet de détecter une anomalie en cours d'expérience.

De plus un compteur du nombre de points mesurés permet un arrêt automatique de l'expérience par le débrayage du moteur d'avancement du miroir mobile.

2/ EXPLOITATION DE L'INTERFEROGRAMME A L'ORDINATEUR

Il faut trouver la transformée de Fourier de $I(\Delta)$ l'interférogramme qui est la quantité directement mesurée au cours de l'expérience.

a) Mesure théorique sans bruit de fond

Nous devons définir la courbe $I(\Delta)$ par un nombre suffisant de points pour pouvoir calculer ensuite $S(k)$ l'intensité du spectre. Pour définir un élément spectral de nombre d'onde k_0 qui se manifeste dans l'interférogramme par une sinusoïde de période $\Delta = \frac{1}{k_0}$, il suffit de prendre des points de mesure à une distance $\frac{1}{2k_0}$ (théorème de l'information).

Pour calculer par sommation numérique $S(k)$ limité à k_{\max} , à partir de $I(\Delta)$ il suffira de prendre des points sur l'interférogramme $I(\Delta)$ à une distance $\frac{1}{2k_{\max}}$.

Remarque :

Le théorème de l'information permet d'écrire que la valeur calculée $S'(k)$ du spectre d'intensité à partir d'une sommation finie de pas $d\Delta = a$, a pour expression $S(k)$ étant le spectre vrai.

$$S'(k) = S(k) + \sum_{n=-\infty}^{n+\infty} S\left(k + \frac{n}{a}\right) \quad n \text{ entier } \neq 0$$

Si le spectre $S(k)$ est limité à k_{\max} et si de plus $a = d\Delta \leq \frac{1}{2k_{\max}}$ on voit que $\sum_{n=-\infty}^{n+\infty} S\left(k + \frac{n}{a}\right) = 0$

soit encore

$$S'(k) = S(k)$$

Pour une résolution fixée à $\frac{1}{\Delta_{\max}}$ les points indépendants dans le spectre sont à une distance = $\frac{1}{2\Delta_{\max}}$ (théorème de l'information).

Nous pouvons considérer maintenant Δ et k comme des variables discrètes et écrire :

$$\Delta = \frac{m}{2k_{\max}} \quad k = \frac{n}{2\Delta_{\max}}$$

entre 0 et Δ_{\max} .

Le nombre de points de mesure $N = \Delta_{\max} \times 2k_{\max}$

$$\text{Il vient : } k = \frac{n \cdot 2k_{\max}}{2N} = \frac{n k_{\max}}{N}$$

$$\Delta \cdot k = \frac{n k_{\max}}{N} \cdot \frac{m}{2k_{\max}} = \frac{m \times n}{2N}$$

L'intégrale

$$S(k) = 4 \int_0^{\infty} \left[I(\Delta) - \frac{I(0)}{2} \right] \cos(2\pi\Delta k) d\Delta$$

que nous avons trouvée au chapitre I, paragraphe 2a, deviendra une sommation numérique calculable à l'ordinateur :

$$S(k) = S\left(\frac{n}{2\Delta_{\max}}\right) = 4 \sum_0^N \left[I(m) - \frac{I(0)}{2} \right] \cos\left(\frac{\pi nm}{N}\right) \frac{1}{2k_{\max}}$$

b) Mesure réelle avec bruit de fond

Choix de τ v

τ = constante de temps du circuit de mesure
 v = vitesse du miroir mobile

La présence du bruit dans la mesure de l'interférogramme nécessite l'emploi d'un filtre. C'est un circuit RC de constante de temps τ .

Soit $S_0(k)$ la valeur vraie du spectre qui serait obtenue par intégration vraie de 0 à Δ_{\max} . Du fait de la constante de temps et du bruit on aura avec une intégration vraie :

$$S_1(k) = \frac{S_0(k) + B(k)}{\sqrt{1 + (2\pi k \tau v)^2}}$$

$B(k)$ étant l'intensité moyenne du bruit résultant

$$\overline{[B(k)]^2} = \sigma^2 = \text{constante de bruit blanc.}$$

Pour ne pas trop déformer $S_1(k)$ vers les hautes fréquences,

on limite supérieurement τv à la valeur $\frac{1}{\pi} \frac{1}{2k_{\max}}$. En effet

$$\text{pour } \tau v = \frac{1}{\pi 2k_{\max}}$$

$$S_1(k) = \frac{S_0(k_{\max}) + B(k_{\max})}{\sqrt{2}}$$

La déformation de la courbe n'est pas gênante pour des mesures de transmittance T car T est le rapport de S(k) avec échantillon à S(k) sans échantillon.

Il faut cependant limiter cette déformation en particulier à cause de la détérioration du rapport signal sur bruit qu'elle entraîne.

Choix de la distance entre les points de mesure

En réalité, on fait une sommation en prenant des points dans l'interférogramme distants de a, au lieu de faire une intégration. Nous avons vu précédemment que l'on peut écrire :

$$S_2(k) = S_1(k) + \sum_{n=-\infty}^{+\infty} S_1(k + \frac{n}{a}) \quad \text{avec } n \neq 0$$

$$S_2(k) = \frac{S_0(k) + B_0(k)}{\sqrt{1 + (2\pi k \tau v)^2}} + \sum_{\substack{n=-\infty \\ n \neq 0}}^{+\infty} \frac{S_0(k + \frac{n}{a})}{\sqrt{1 + (2\pi(k + \frac{n}{a}) \tau v)^2}} + \sum_{\substack{n=-\infty \\ n \neq 0}}^{+\infty} \frac{B_0(k + \frac{n}{a})}{\sqrt{1 + (2\pi(k + \frac{n}{a}) \tau v)^2}}$$

Les deux derniers termes sont des termes d'erreur qui sont introduits par le fait que l'on remplace l'intégration numérique par une sommation finie. Le 2^e terme est rendu nul, d'une part en faisant par filtrage optique $S_0(k) = 0$ pour $k > k_{\max}$ et d'autre part en prenant a tel que $a \leq \frac{1}{2k_{\max}}$.

Le 3^e terme est un terme de bruit, il n'est pas nul, le bruit ayant une étendue en fréquence bien supérieure à k_{\max} . Si l'on fait le rapport du bruit obtenu dans le spectre par une sommation finie, à celui obtenu par intégration on a :

$$\frac{\sigma'(k)}{\sigma(k)} = 1,44 \quad \text{pour } a = \frac{1}{2k_{\max}} \quad (\text{Brochier})$$

Mais si l'on prend :

$$a = \frac{1}{\pi 2 k_{\max}}$$

On obtient

$$\frac{\sigma'(k)}{\sigma(k)} = 1,04$$

soit un bruit supplémentaire, introduit par la sommation finie de 4 % seulement.

Nous avons choisi à cause des paramètres discrets utilisables (τ , v , a et k_{\max})

$$a = \tau v = \frac{1}{4 \times 2 k_{\max}}$$

soit 4 fois plus petit que s'il n'y avait pas de bruit de fond.

La durée du calcul à l'ordinateur de la transformée de Fourier étant proportionnelle au nombre de points d'entrée $N = \frac{\Delta_{\max}}{a}$, on a intérêt à limiter le spectre de bruit au domaine spectral à étudier. Des solutions électroniques sont possibles mais difficiles à mettre en oeuvre surtout aux basses fréquences utilisées.

La méthode du filtrage mathématique proposée par J. CONNES (4) utilise l'interférogramme $I(\Delta)$ enregistré à travers un circuit passe bas (circuit RC). A partir de valeurs discrètes de $I(\Delta)$, on calcule un interférogramme fictif $I'(\Delta)$ en effectuant la convolution de $I(\Delta)$ par la réponse percutationnelle d'un filtre

dont la bande passante coïncide avec le domaine de fréquences à étudier. Il suffit ensuite de faire la transformée de Fourier de $I'(\Delta)$ avec le nombre de points minimum pour obtenir dans le spectre un rapport signal sur bruit maximum.

$$I'(\Delta) = T.F. [S(k) \cdot G(k)] \quad G(k) = 0 \text{ pour } k > k_{max}$$

$$I'(\Delta) = T.F. (S(k)) * T.F. (G(k))$$

$$I'(\Delta) = I(\Delta) * T.F. [G(k)]$$

La fonction utilisée pour le filtrage, le choix du nombre de points pour la convolution et la meilleure forme de courbe sont étudiés par BROCHIER.

Le temps de calcul du produit de convolution peut être très faible, et celui de la T.F. est voisin du minimum.

Choix de Δ_{max}

Δ_{max} détermine la résolution du spectre (voir le chapitre I, paragraphe 2 b). Le rapport signal sur bruit étant proportionnel à cette résolution, il y aura souvent un choix très difficile.

Pour plusieurs expériences faites avec des échantillons très absorbants, il a été nécessaire de faire plusieurs interférogrammes (P) pour gagner un facteur \sqrt{P} en rapport signal sur bruit. La moyenne des interférogrammes est faite à l'ordinateur, un programme a été mis au point à cet usage.

c) Les étapes du calcul à l'ordinateur

Filtrage mathématiques

Il permet une diminution d'un facteur 4 du temps de calcul de la transformée de Fourier.

Calcul de la transformée de Fourier

Il est fait à partir de l'interférogramme fictif I'(Δ) calculé par le filtrage.

Apodisation

La méthode la plus employée est la pondération directe de l'interférogramme par la fonction d'apodisation choisie (apodisation linéaire $1 - \frac{\Delta}{\Delta_{max}}$) ce qui nécessite un nouveau calcul de T.F.

BROCHIER a montré que le calcul du spectre apodisé S'(k) peut se ramener au produit de convolution du spectre non apodisé S(k) par la T.F. de F(Δ) fonction d'apodisation

$$S'(k) = S(k) * T.F. [F(\Delta)]$$

Ce calcul étant très court permet un gain de temps appréciable.

Interpolation

Les calculs précédents permettent le calcul de S(k) en des points distants de $\frac{1}{2\Delta_{max}}$. Pour avoir le spectre S(k) avec un plus grand nombre de points, ce qui permet le tracé quasi continu de S(k), la méthode la plus économique mise au point par BROCHIER est de convoluer S(k) obtenu avec le nombre de points minimum par la fonction d'appareil (avec ou sans apodisation mathématique).

d) Détermination de la transmittance en valeur absolue

Pour profiter au maximum de l'échelle du voltmètre digital, on augmente le gain de l'amplificateur quand un échantillon est introduit dans le faisceau. On fixe ce gain pour amener

$$I(\Delta_{max}) = \frac{I(0)}{2} \quad \text{à la même valeur que lorsqu'il n'y a pas}$$

d'échantillon.

Soit : $G \times I(\Delta) = f(\Delta)$

$I(\Delta)$ = intensité lumineuse au point Δ

$f(\Delta)$ = grandeur électrique mesurée

G = gain de l'amplificateur

$I_1(\Delta)$ = intensité lumineuse au point Δ sans échantillon

$I_2(\Delta)$ = intensité lumineuse au point Δ avec échantillon

$$G_1 I_1(\Delta) = f_1(\Delta)$$

$$G_2 I_2(\Delta) = f_2(\Delta)$$

La transmittance est donnée par le rapport :

$$T = \frac{S_2(k)}{S_1(k)} = \frac{G_1 \text{T.F.}(f_2(\Delta))}{G_2 \text{T.F.}(f_1(\Delta))}$$

Il faut déterminer $\frac{G_2}{G_1}$. Avant de changer le gain on prend un point de mesure avec un très grand Δ l'échantillon étant en place. Il donne $f_2'(\infty) = G_1 I_2(\infty)$.

Puis on ajuste la gain à la valeur désirée et l'on obtient $f_2(\infty) = G_2 I_2(\infty)$.

On en déduit : $\frac{G_1}{G_2} = \frac{f_2'(\infty)}{f_2(\infty)}$

Finalement on obtient :

$$T = \frac{S_2(k)}{S_1(k)} = \frac{f_2'(\infty)}{f_2(\infty)} \frac{\text{T.F.}[f_2(\Delta)]}{\text{T.F.}[f_1(\Delta)]}$$

C H A P I T R E I I I

L'ENSEMBLE CRYOGENIQUE

Pour la réalisation de ce montage deux préoccupations essentielles nous ont guidé : réalisation d'un cryostat permettant d'atteindre des températures de l'ordre de 1 K, avec possibilité de points fixes intermédiaires entre 1 et 300 K, réalisation d'un dispositif de fixation et de réglage fin du cryostat dans le faisceau lumineux.

1/ CHOIX DU SYSTEME DE REFOIDISSEMENT DE L'ECHANTILLON

La très grande majorité des cryostats utilisés pour des mesures optiques se classent en 3 types, suivant la méthode utilisée pour refroidir l'échantillon.

a) Refroidissement par contact mécanique

L'échantillon étant placé dans le vide d'isolement est uniquement refroidi par contact sur un porte-échantillon. Les critiques que l'on peut faire à une telle méthode sont nombreuses : définition très mauvaise de la température au niveau de l'échantillon ; dans la plupart des cas, impossibilité de descendre en dessous de 6 à 7 K même en pompant sur le bain d'Hélium ; nécessité de casser le vide d'isolement à chaque changement d'échantillon.

b) Refroidissement directement par le bain d'He liquide

L'échantillon est immergé, il est à la même température que le bain. Avec de l'Hélium 4, il est possible d'atteindre des températures de l'ordre de 1 K.

L'inconvénient majeur de cette méthode est de ne permettre des mesures optiques qu'au dessous du point λ de l'Hélium liquide. En effet, dans l'Hélium liquide normal en ébullition, se trouvent des bulles de gaz qui diffusent la lumière. (Cela est vrai pour les autres liquides cryogéniques).

c) Refroidissement par gaz d'échange

Cette méthode donne une bonne définition de la température et permet facilement d'obtenir des températures allant de 1,4 à 300 K. Nous avons choisi cette méthode qui paraît la mieux adaptée à nos exigences.

2/ DESCRIPTION DU CRYOSTAT

La dessin du cryostat se trouve sur la figure 11.

Il a été fabriqué au laboratoire, c'est un vase métallique. Il comprend une enceinte d'azote de 6 litres, une enceinte d'Hélium de 4 litres, un tube central G contenant le gaz d'échange (He). A ce tube est fixé la cellule à fenêtres refroidies C, H un presse-étoupe double assure l'étanchéité de l'enceinte d'Hélium. Une canne portant le porte-échantillon permet de le descendre dans la cellule C tout en assurant par l'intermédiaire d'un presse-étoupe D l'étanchéité de l'enceinte contenant le gaz d'échange. Nous avons prévu le montage simultané de plusieurs échantillons. Nous n'avons pu en prévoir que 2 car il nous a fallu limiter l'encombrement de la queue du cryostat pour permettre l'adaptation d'un condenseur de faisceau construit par la maison Grubb-Parsons, que nous n'avons d'ailleurs pas gardé, compte tenu de son mauvais rendement. Un dispositif vis, écrou (F) sur le haut du cryostat, permet le réglage en hauteur du porte-échantillon dans le faisceau. Le porte-échantillon E a pour rôle unique

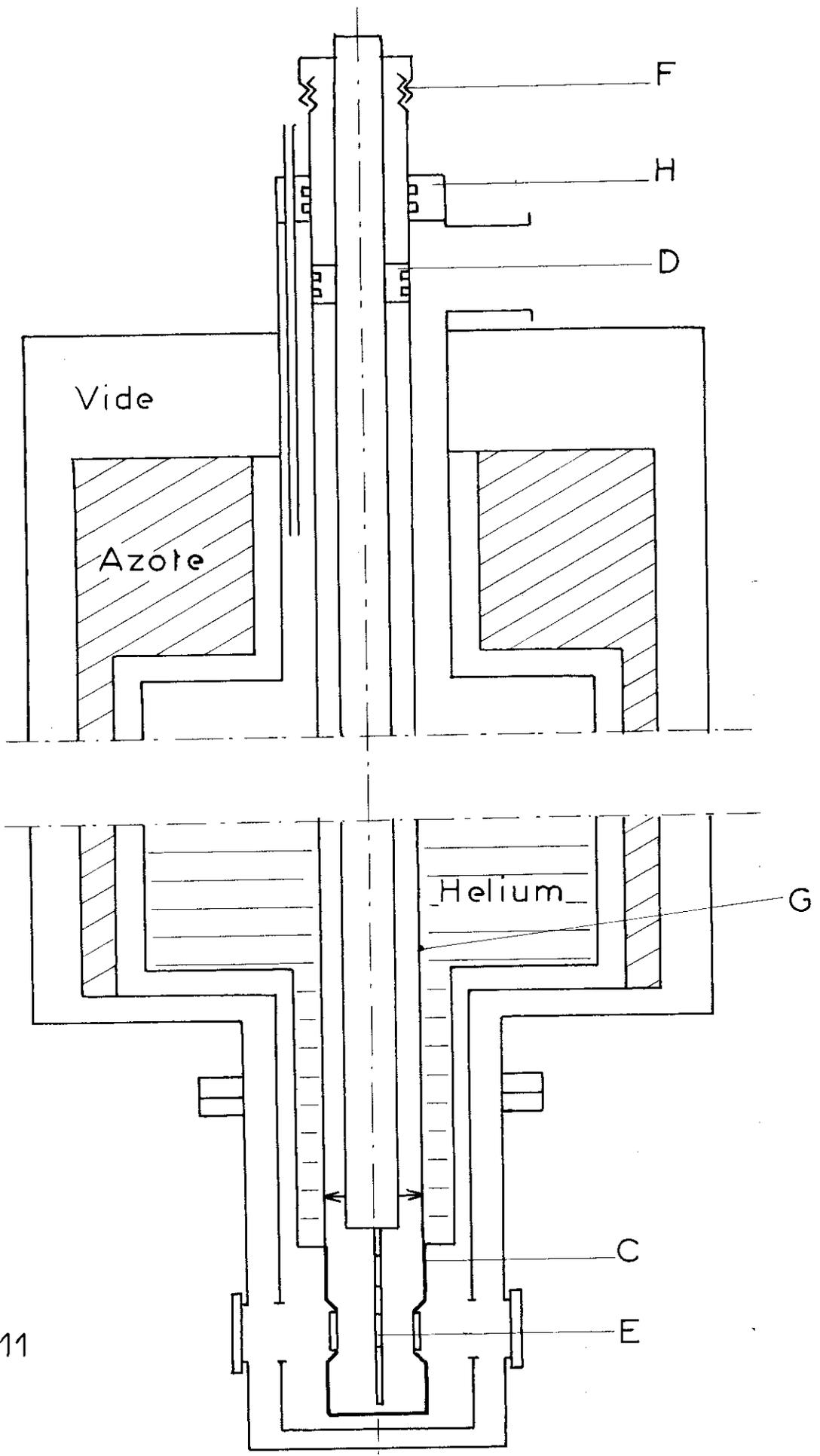


fig. 11

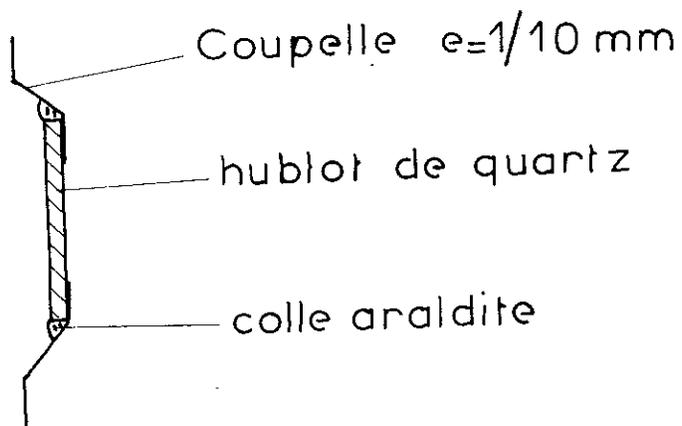


fig. 12

de fixer l'échantillon en diminuant le moins possible la surface utile de l'échantillon étudié (très important dans le cas de petits échantillons). La fixation de l'échantillon est assurée par de petites lames en Bronze - Beryllium qui restent élastiques à basse température.

La cellule à fenêtres refroidies

C'est la partie qui nous a donné le plus de difficultés. En effet, il faut assurer l'étanchéité d'une fenêtre de quartz sur un support de cuivre, or le quartz et le cuivre ont des propriétés mécaniques très différentes. La solution déjà expérimentée au laboratoire utilisant un joint d'Indium donne de bons résultats sur des pièces sans limites de serrage (pièces métalliques). Elle est mauvaise lorsqu'il s'agit d'assurer l'étanchéité entre un métal et du quartz, car au cours du serrage (même avec le secours de clés dynamométriques) la fenêtre casse très souvent. Nous avons adopté la solution proposée par ROBERTS (5) : collage de la fenêtre de quartz sur une coupelle en cuivre recuit de 1/10 mm d'épaisseur (figure 12). Le collage s'effectue à l'araldite type AT 1 en poudre, polymérisant à chaud (2 heures à 150°C). Cette coupelle est ensuite soudée au métal de Wood sur le support (C).

L'élément essentiel d'un tel montage est la coupelle de cuivre en forme conique qui supprime tout effort important sur la colle en rattrapant les différences de dilatation.

3/ FONCTIONNEMENT ET ESSAIS DU CRYOSTAT

Au niveau du faisceau, l'écran d'azote est percé pour laisser le passage du faisceau. Au point de vue cryogénique, il était normal d'envisager la mise en place de hublots de quartz

refroidis, mais 2 hublots de quartz supplémentaires auraient diminué l'intensité du faisceau de 40 % (pertes par réflexion). Le rapport signal sur bruit étant faible, il était plus important de conserver la plus forte intensité lumineuse possible au détriment du rendement cryogénique. Après calibration des trous dans l'écran d'azote, nous obtenons une durée de fonctionnement à 4,2 K de 22 h ce qui est très compatible avec la durée de nos expériences. En bouchant les deux trous dans l'écran d'azote par des plaquettes de cuivre, cette durée est passée à 68 heures, ce qui indique que les pertes sont essentiellement provoquées par le rayonnement à travers les trous percés dans l'écran d'azote.

Une résistance Allen-Bradley de 68 Ω à 300 K montée sur le porte-échantillon nous a permis de mesurer le gradient de température existant entre le bain d'Hélium et l'échantillon ; celui-ci est pratiquement nul à 4,2 K, et de l'ordre de 2/10 de K pour une température de 1,2 K ce qui s'explique par la présence du rayonnement reçu par l'échantillon.

Pour des températures de fonctionnement inférieures à 4,2 K, une régulation de température est nécessaire. Nous avons monté une résistance de chauffage en constantan (200 Ω) et une sonde de température (47 Ω) Allen Bradley ce qui permet une bonne régulation de la température de l'échantillon en utilisant le pont de mesure alternatif couramment employé au laboratoire.

Nos premières mesures optiques avec ce cryostat nous ont permis de déceler des interférences produites sur les faces des hublots. En effet, le coefficient de réflexion des matériaux utilisés (polyéthylène blanc pour les hublots à 300 K, quartz pour les hublots à basse température) est élevé dans la gamme

de fréquence utilisée. Les interférences sont gênantes ; pour avoir des résultats corrects, il faudrait connaître parfaitement leur forme et amplitude, ce qui n'est possible qu'en prenant une très grande résolution, or nous sommes limités en résolution. L'intensité du spectre étant différente avec et sans échantillon, la déformation due aux interférences sera elle aussi différente avec et sans échantillon, et l'on introduira une erreur systématique difficilement contrôlable. D'autre part, le bruit aléatoire apparaît comme une constante dans l'intensité du spectre. Le spectre étant le rapport des intensités avec et sans échantillon, il y aura une modulation importante du bruit sur le spectre de même période que les interférences. Nous avons donc taillé les différents hublots en forme de prisme d'un angle de 2° , ce qui nous a permis d'éliminer les interférences.

4/ LE SUPPORT DU CRYOSTAT

Pour positionner convenablement le cryostat dans le faisceau, en particulier quand les échantillons sont de petite taille nous avons réalisé un support permettant 3 réglages :

- translation parallèle au faisceau. Elle est réalisée par glissement d'une plaque métallique guidée sur la table du support.

- translation perpendiculaire au faisceau. Elle est réalisée par glissement d'une plaque métallique guidée par des glissières sur la plaque métallique précédente.

- rotation autour de l'axe du cryostat. Elle est réalisée par un système vis-écrou, la position du vase en hauteur étant maintenue constante par trois roulements à billes.

Le support du vase est fixé horizontalement au-dessus de l'interféromètre par l'intermédiaire d'un demi T en tôle de duralumin fixé au mur. Un système vis-écrou permet le réglage en hauteur de l'ensemble du support.

Remarques : L'interféromètre n'est pas prévu pour supporter un poids quelconque au niveau du porte-échantillon, il était donc nécessaire de fixer le cryostat de manière indépendante, ce qui, au point de vue des vibrations possibles n'est pas favorable ; mais aucun effet mesurable n'est apparu.

C H A P I T R E IVMESURES D'ABSORPTION : RESULTATS ET INTERPRETATIONSA -- ETUDE DE Ge O₂ AMORPHE1/ INTRODUCTION

BAGDADE et STOLEN (6) ont récemment montré que l'absorption optique de Si O₂ amorphe entre 10 et 100 cm⁻¹ peut être attribuée à l'existence d'une forte densité de défauts chargés. Leurs résultats en accord avec les résultats précédents d'HADNI (7) sont sensiblement indépendants de la température. D'autre part, les mesures de conduction thermique et de chaleur spécifique effectuées sur Ge O₂ amorphe, montrent un comportement anormal aux basses températures (correspondant à la même gamme de fréquence), c'est pourquoi nous avons mesuré l'absorption optique de Ge O₂ amorphe. Ces mesures prennent place dans une étude plus vaste de l'état vitreux que nous poursuivons.

2/ MESURES

Nous avons mesuré l'absorption optique de Ge O₂ amorphe entre 10 et 100 cm⁻¹ à 4,2 K et à 300 K. L'échantillon fourni par la Société S^t Gobain est le même pour toute la gamme de fréquence (épaisseur 0,42 mm). La mesure à 300 K a été faite en plaçant l'échantillon dans le cryostat pour le maintenir à température constante. En effet, des mesures précédentes

faites en plaçant l'échantillon directement dans le faisceau ont montré que les raccordements entre les différentes gammes de fréquence n'étaient pas corrects. Cela est dû à la variation lente de la température régnant dans la chambre à échantillon de l'interféromètre (rayonnement de la source).

Pour les mesures à 4,2 K, l'échantillon est refroidi par du gaz d'échange, ce qui assure une bonne homogénéité de la température.

La transmittance optique a été mesurée à l'aide de l'interféromètre précédemment décrit, équipé d'un détecteur Golay. Le rapport signal/bruit étant faible, les mêmes mesures ont été répétées 10 fois pour chaque gamme de fréquence. (lames séparatrices de 100 μ , 50 μ et 25 μ d'épaisseur). La résolution était de 2 cm^{-1} .

3/ ELIMINATION DES FRANGES D'INTERFERENCES

L'espacement des franges d'interférences, produites par réflexion sur les faces de l'échantillon, est constant de 10 à 100 cm^{-1} . On en déduit que l'indice de réfraction reste sensiblement constant dans cette gamme de fréquence ($n = 2,23$). Pour éliminer ces interférences plusieurs solutions étaient possibles :

a) Taille prismatique de l'échantillon

Cette solution applicable pour les mesures sur les grenats, ne l'est pas dans ce cas, car nous voulons connaître la loi exacte de variation du coefficient d'absorption K :

$$K = \frac{1}{d} \text{Log} \left[\frac{(1-R)^2}{T} \right]$$

d : épaisseur de l'échantillon

R : coefficient de réflexion

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$$

T : transmittance

T est la grandeur mesurée $T = \frac{S(k)}{S_0(k)}$

S(k) intensité du spectre avec échantillon

S₀(k) intensité du spectre sans échantillon

Si d était variable (taille prismatique), il faudrait connaître la répartition en énergie du faisceau pour chaque élément de surface de l'échantillon.

b) Correction mathématique

Elle revient à résoudre par itération l'équation:

$$T_{\text{observée}} = \frac{(1-R)^2 \left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \right] e^{-Kd}}{(1-R e^{-Kd})^2 + 4R e^{-Kd} \sin^2(\varphi + \theta)}$$

où l'inconnue est K.

avec : $\alpha = \frac{K}{4\pi\nu}$ ν fréquence

$$R = \frac{(n-1)^2 + \alpha^2}{(n+1)^2 + \alpha^2}$$

$$\varphi = \text{Arctg} \frac{2K}{n^2 - 1 + K^2}$$

$$\theta = 2\pi n d \nu$$

Remarquons que n intervient en particulier dans le terme $\sin^2(\varphi + \theta)$; pour la gamme de fréquence qui nous intéresse $\varphi + \theta$ est très vite un multiple important de 2π , donc une légère erreur sur la valeur de n devient vite catastrophique. Pour avoir une valeur raisonnable de K , nous avons déterminé qu'il faudrait une précision de l'ordre de 10^{-4} sur la valeur de l'indice calculé à partir de l'espacement des franges, ce qui est impossible à réaliser.

c) Effacement dans l'interférogramme

C'est la méthode que nous avons employée. Nous avons effacé dans l'interférogramme le pic bien localisé (car n ne varie pas) contenant l'information sur les interférences. Considérons un échantillon d'épaisseur d , d'indice n , placé normalement au faisceau, le premier faisceau réfléchi par les 2 faces de l'échantillon aura un retard $\delta = 2 n d$ par rapport au faisceau principal. Le pic correspondant dans l'interférogramme sera à une distance $\delta = 2 n d$ du centre de l'interférogramme $\Delta = 0$. Les figures 13, 14 présentent un spectre sans effacement et avec effacement des interférences. Le coefficient d'absorption K a été calculé en utilisant les relations $K = \frac{1}{d} \log \frac{(1 - R)^2}{T}$ et $R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2}$ où T est la transmittance mesurée, d l'épaisseur de l'échantillon et R le coefficient de réflexion.

4/ RESULTATS ET ESSAI D'INTERPRETATION

Sur la figure 15 est porté, en coordonnées logarithmiques, le coefficient d'absorption K de GeO_2 amorphe en fonction du nombre d'onde k à 4,2 K et à 300 K.

Trans. en %

GE 02

Avec Interférences

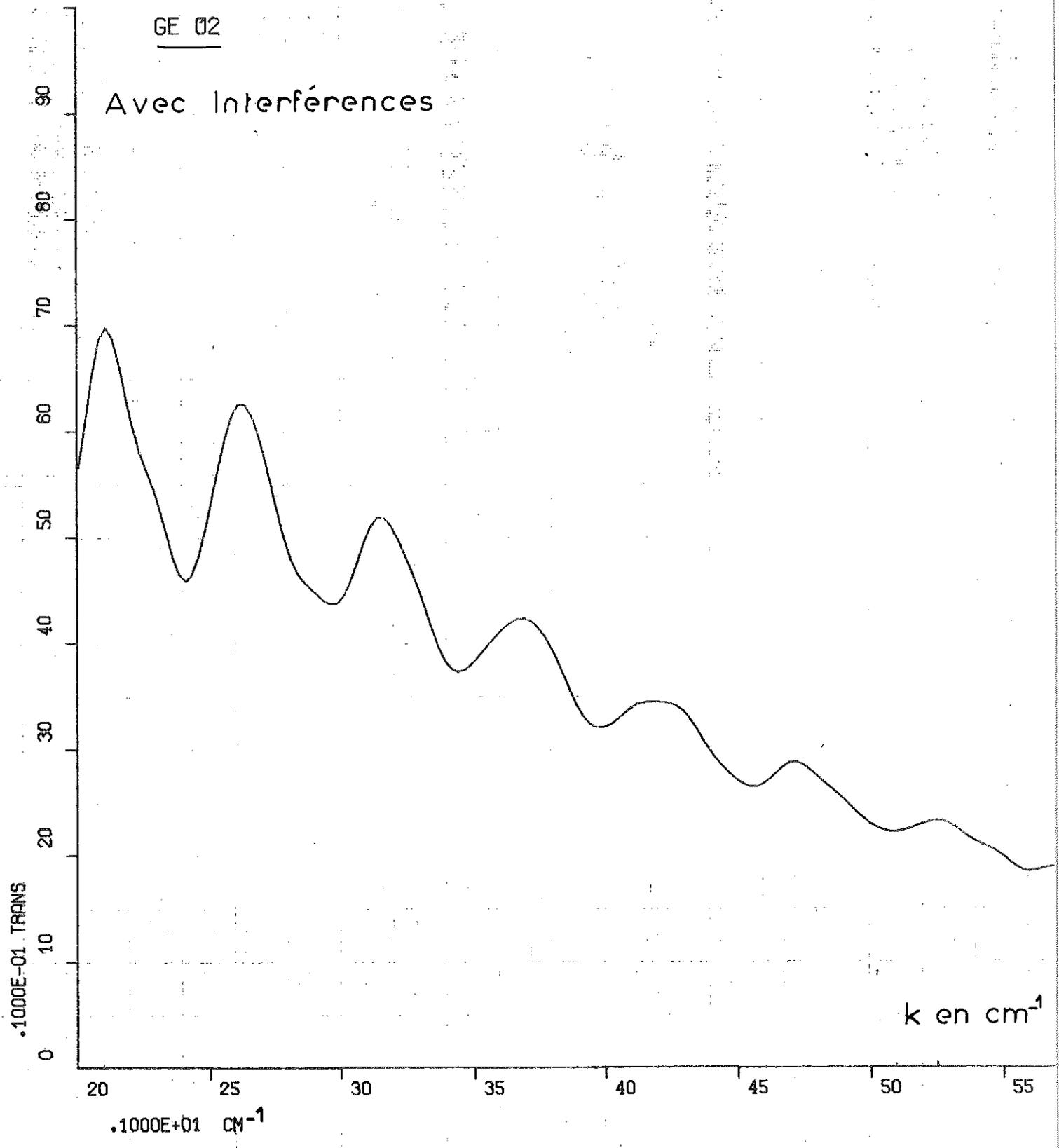


fig. 13

Trans. en %

GE 02

EFFACÉ

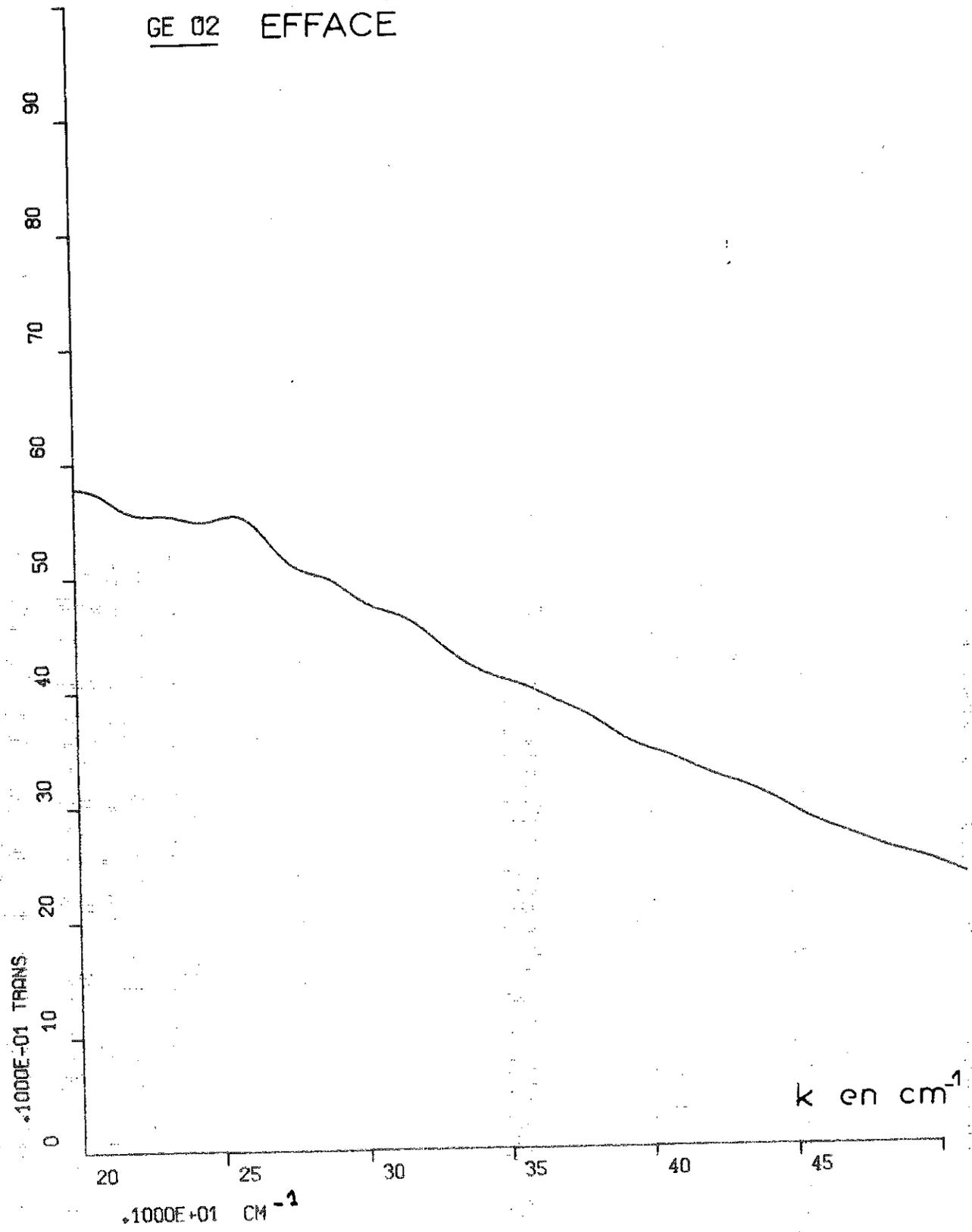


fig. 14

a) Mesures à basse température

A 4,2 K, le spectre de Ge O₂ amorphe a la même allure que celui de Si O₂, K étant proportionnel à k^{1,9} au-dessus de 35 cm⁻¹. Le modèle proposé par BAGDADE et STOLEN qui suppose l'existence de défauts chargés isolés, distribués aléatoirement dans un milieu continu, explique partiellement ce comportement puisqu'il implique un coefficient K proportionnel à k².

Sous l'action du champ électromagnétique de radiation, ces défauts chargés induisent des phonons acoustiques. L'absorption est alors directement proportionnelle au nombre de défauts chargés et à la densité d'état du spectre de phonons.

D'après les travaux de SCHOLMAN et VINOGRADOV (8) (9),

K s'écrit :

$$K = \frac{q^2}{3 \rho_0 n c} N \omega^2 \left[\frac{2}{C_t^3} + \frac{1}{C_l^3} \right]$$

- q est la charge du défaut
- N le nombre de défauts/unité de volume
- C_t et C_l vitesses du son, longitudinale et transversale
- ρ₀ la densité
- n l'indice de réfraction
- c vitesse de la lumière
- ω pulsation du rayonnement électromagnétique

Prenons comme vitesse moyenne du son : 2,58 cm/sec (10), si l'on admet que la charge q vaut 3 e suivant le modèle (6) appliqué à Si O₂, en très bon accord avec des mesures de résonance paramagnétique, on trouve une concentration en défauts N = 3.10²⁰ défauts/cm³.

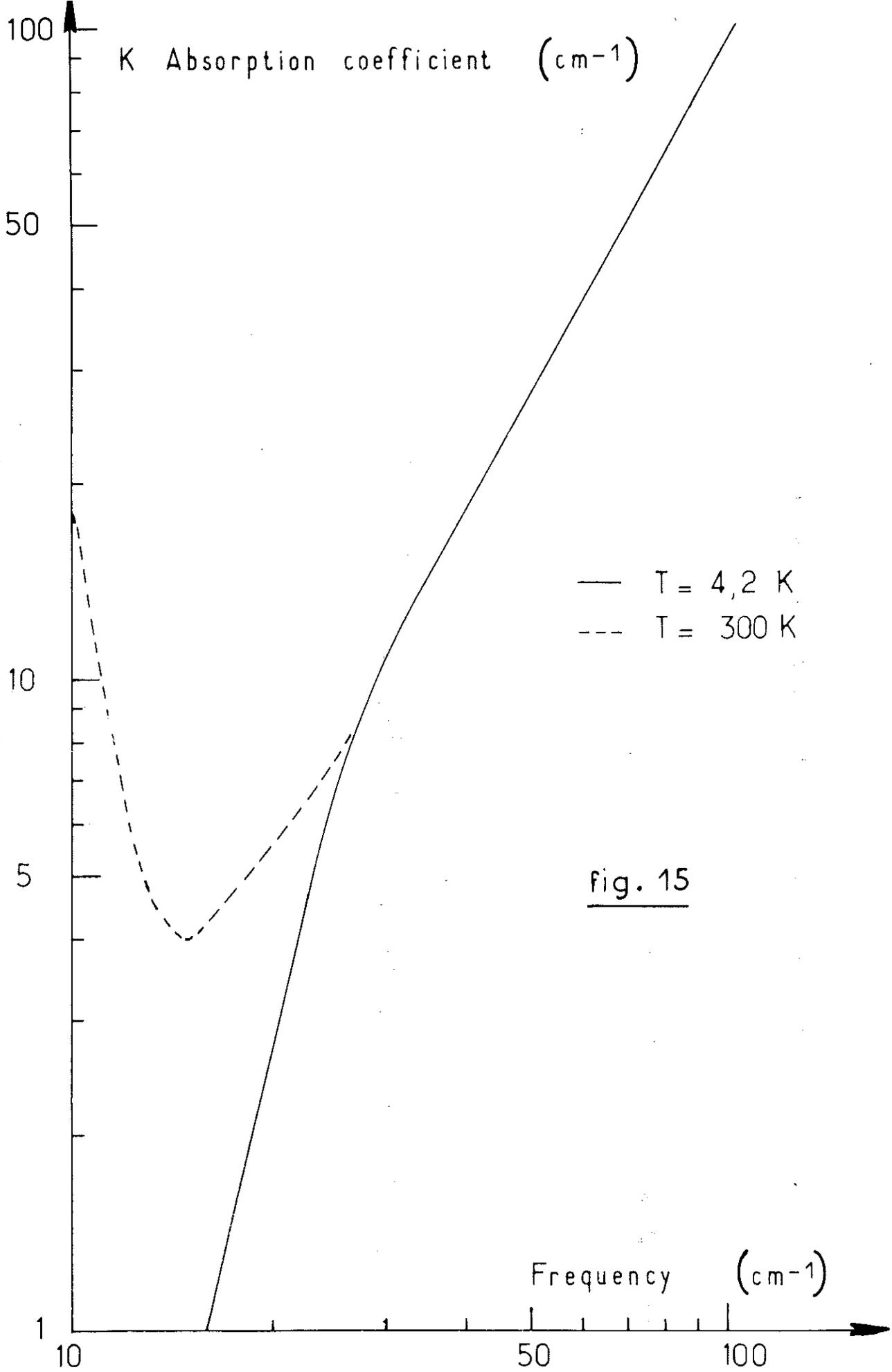
fig. 16 De plus, si l'on trace $\frac{K}{\omega^2}$ en fonction de ω , on remarque un maximum très large centré à 40 cm^{-1} qui explique les anomalies de chaleur spécifique constatées par LASJAUNIAS (11). On peut attribuer cette absorption supplémentaire à des modes de vibrations. La largeur du maximum est liée au caractère amorphe du matériau. En résumé l'absorption au-dessus de 35 cm^{-1} est la conséquence de 2 phénomènes distincts :

- Présence de défauts chargés responsables d'une absorption proportionnelle à ω^2 .
- Mode de vibration centré à 40 cm^{-1} qui explique la variation apparente en $\omega^{1,9}$.

En dessous de 35 cm^{-1} , le décrochement à la loi en $\omega^{1,9}$ (figure 15) est lié à la corrélation spatiale entre défauts chargés. Il se produit lorsque la longueur d'onde des phonons induits devient supérieure à la distance de corrélation (le milieu tendant alors à se comporter comme un milieu neutre d'où une absorption plus faible). La distance de corrélation est la distance moyenne sur laquelle est assurée la neutralité électrique. Elle est au moins de l'ordre de grandeur de la distance moyenne entre défauts chargés (15 \AA pour $N = 3.10^{20} / \text{cm}^3$). Le décrochement à 35 cm^{-1} correspond à des phonons de 25 \AA de longueur d'onde ce qui semble en bon accord avec le modèle cité.

b) Mesures à la température ambiante

L'absorption optique à 300 K est identique à celle obtenue à 4,2 K au-dessus de 25 cm^{-1} . En dessous, on constate un effet thermique très net, l'absorption à la température ambiante



étant nettement plus forte qu'à 4,2 K. Cela ne peut être expliqué dans le modèle précédent qui est fondé sur un mécanisme indépendant de la température. On peut avancer plusieurs hypothèses pour expliquer ce phénomène, par exemple supposer l'existence de modes de vibration de très basses fréquences (soft modes), ou bien admettre l'existence de porteurs libres. Dans cette dernière hypothèse, la connaissance de l'absorption optique est insuffisante pour déterminer tous les paramètres semi-conducteurs.

B - ETUDE DU MULTIPLLET FONDAMENTAL DU DYSPROSIUM DANS 2 GRENATS :
Dy Ga G et Dy Al G

1/ INTRODUCTION

Sous le nom de grenats de terres rares, on désigne toute une série de corps dont la formule moléculaire est :



B : ion de terre rare , Dy dans notre cas

A : cation trivalent, diamagnétique dans notre cas (Ga^{3+} Al^{3+})

O : oxygène.

La structure grenat à comme groupe d'espace O_h .

L'environnement vu par l'ion terre rare présente une symétrie O_2 .

Notre étude a porté sur 2 points :

a) Comme suite à l'étude faite au Laboratoire par Madame VEYSSIE (Thèse) et à certains travaux d'HADNI (12), sur le champ cristallin des grenats de terres rares dans l'état paramagnétique, nous avons mesuré l'absorption dans l'infra-rouge lointain du Gallate de Dysprosium (Dy Ga G) et de l'Aluminate de Dysprosium (Dy Al G). Nous pourrions préciser ainsi la structure du multiplet fondamental $6 H_{15/2}$ de l'ion Dy.

b) D'autre part nous avons étudié les effets d'ordre des ions Dy en dessous de la température de Néel (état antiferromagnétique) dans Dy Al G. Nous pourrions donner une ordre de grandeur du champ effectif interne au niveau de l'ion Dy.

2/ ECHANTILLONS ET MESURES

Les échantillons ont été fabriqués au C.E.N.G. Ils sont uniques pour toute la gamme de fréquence et d'épaisseur

moyenne 150 μ , taillés en prisme pour éliminer les franges d'interférences. En effet ce qui nous intéresse ici, c'est la position des pics d'absorption. Une lente déformation de la courbe d'absorption n'est pas gênante comme nous l'avons vérifié pour Dy Al G. Nous avons effectué nos mesures à 4,2 K et à 77 K pour Dy Ga G, à 1,5 K, 4,2 K et 300 K pour Dy Al G. Nos spectres sont exploitables entre 10 cm^{-1} limite de fiabilité de notre appareil et 100 cm^{-1} limite due à l'absorption très grande du réseau dans les grenats pour de plus fortes énergies.

3/ CHAMP CRISTALLIN DANS L'ETAT PARAMAGNETIQUE

a) Gallate de Dysprosium Dy Ga G

L'analyse des spectres (fig. 17, 18, 19) à 4,2 K et à 77 K, pris entre 10 et 100 cm^{-1} , du Dy Ga G montre une simplification du spectre quand la température décroît. A basse température, seul le niveau de plus faible énergie est appréciablement peuplé et le spectre donnera directement les niveaux d'énergie. Il est toutefois intéressant de relever des spectres à température plus élevée, l'apparition de nouvelles raies d'absorption permettant de confirmer l'existence de certains niveaux et même d'accéder à des niveaux en dehors de la gamme de mesure. Exemple : une raie situé à 5 cm^{-1} invisible directement, sera visible dans le spectre à 77 K comme raies satellites des raies trouvées à 4,2 K.

Le spectre à 4,2 K permet la connaissance de 3 raies :

- Raie à 21,5 cm^{-1} : c'est le premier niveau électronique excité du multiplet fondamental ${}^6\text{H}_{15/2}$, c'est un niveau simple contrairement aux résultats d'HADNI (12). Ce résultat est en accord avec la thèse de ROSSET, sur la variation de la susceptibilité paramagnétique en fonction de la température.

Trans. en (unit. arbit.)

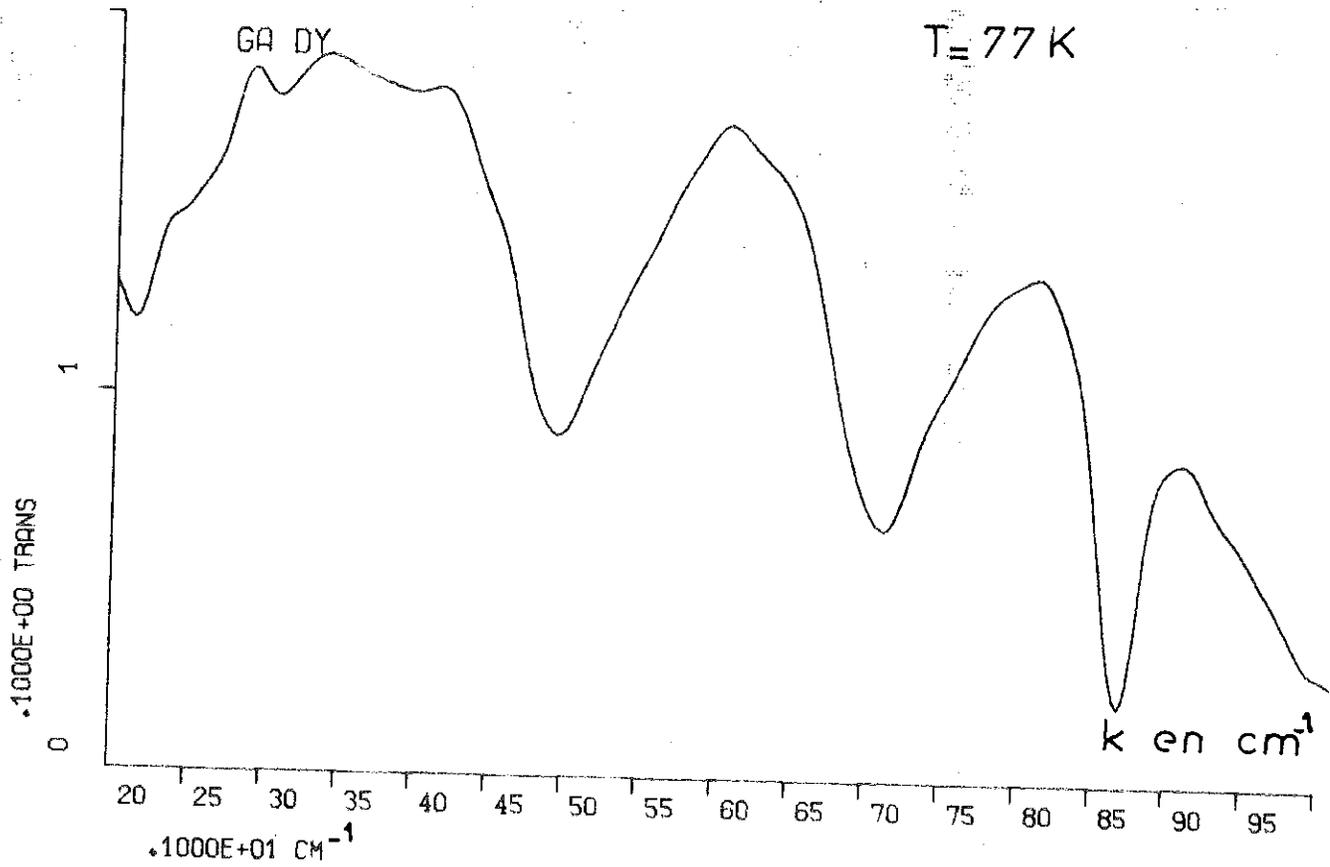


fig. 17

K Absorption en (unit. arbit.)

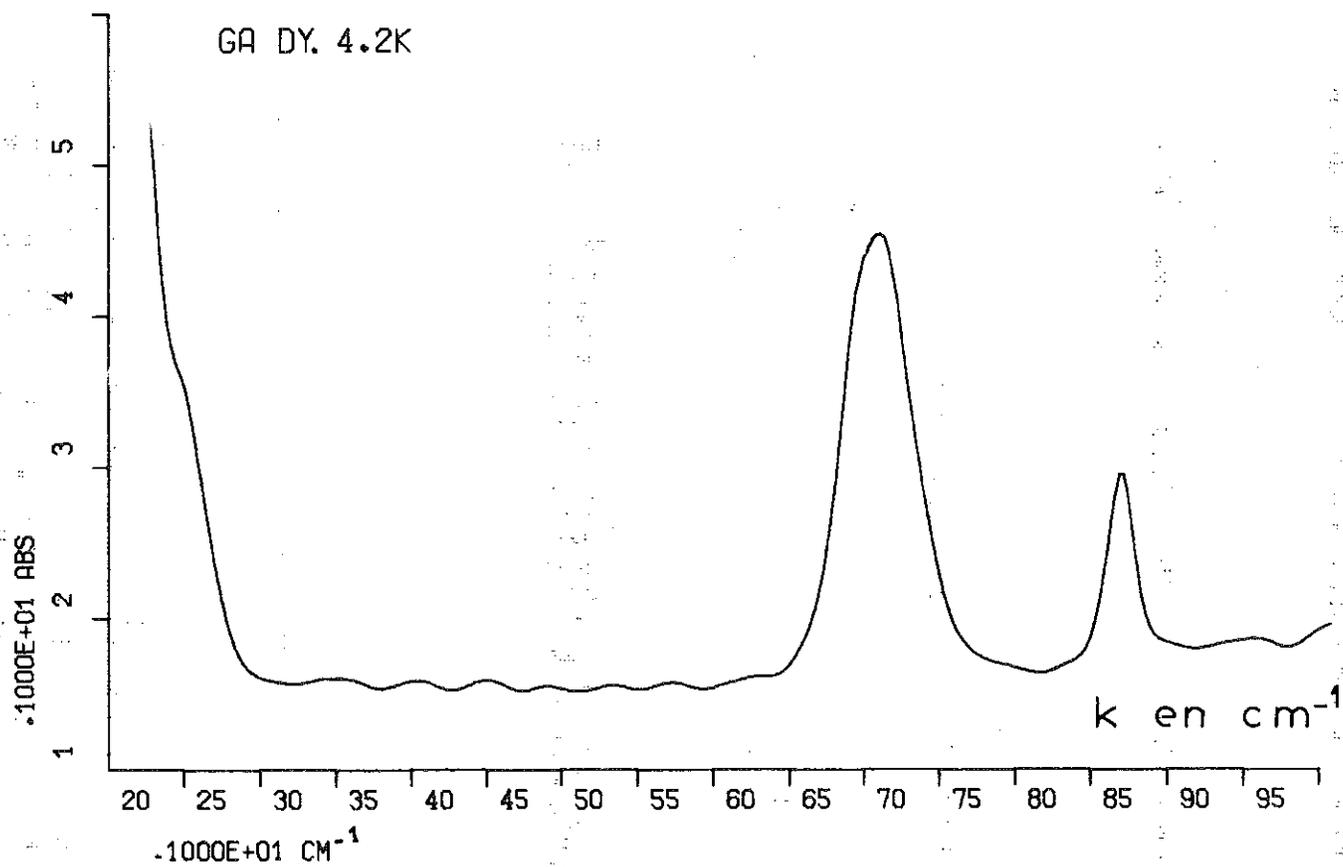


fig. 18

K Absorption en (unit. arbit.)

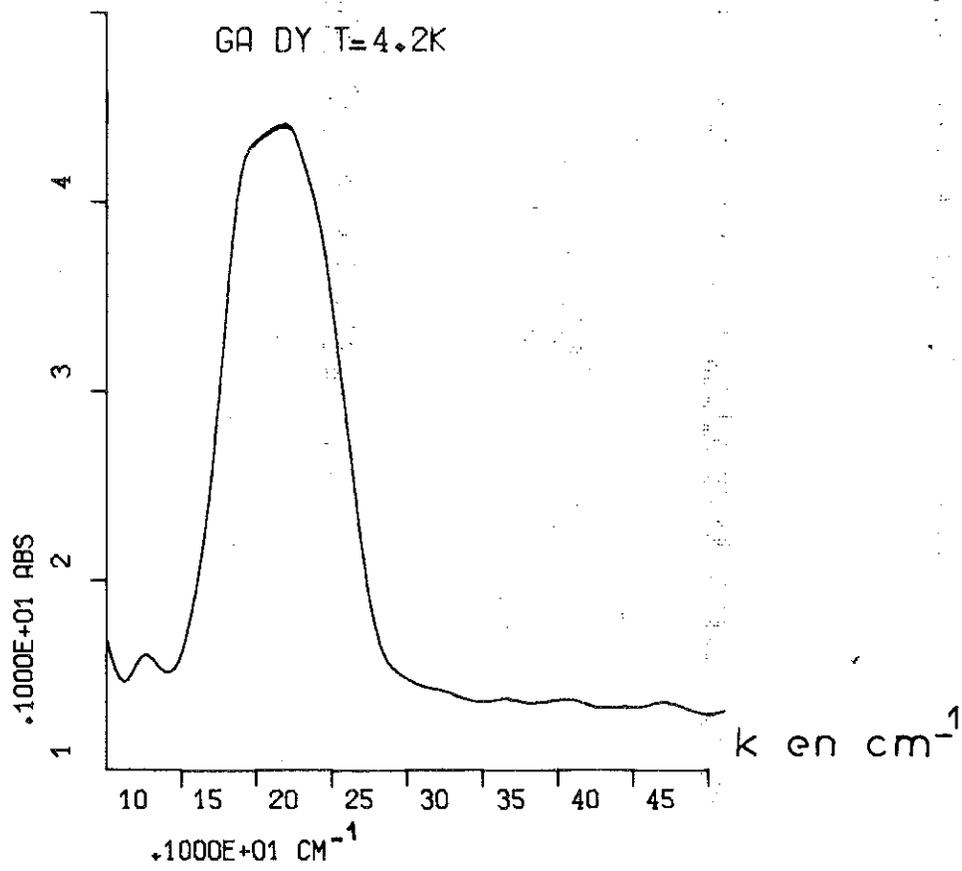


fig. 19

- Raie à 71 cm⁻¹ : c'est le 2^e état excité du multiplet fondamental
- Raie à 86 cm⁻¹ : ce n'est pas une transition électronique. En effet la largeur de cette raie est très faible, elle est au moins dix fois plus étroite que les raies 21,5 et 71 cm⁻¹. D'autre part en la comparant aux travaux de SIEVERS (14) sur d'autres gallates, on voit que l'évolution de cette raie dans la série des gallates dépend linéairement de la masse de l'ion terre rare. Il est donc vraisemblable qu'elle est due à une absorption par le réseau.

Le spectre à 77 K permet de préciser certains points :

- Les raies à 21,5 cm⁻¹ et 71 cm⁻¹ sont toujours visibles avec une intensité moins forte et un léger déplacement en fréquence.
- Il apparaît une nouvelle raie vers 50 cm⁻¹ qui s'interprète comme une transition entre les 2 sous-niveaux cristallins 21,5 et 71 cm⁻¹. Les résultats précédents d'HADNI laissaient une incertitude sur la nature de cette raie, en effet elle paraissait subsister à une température supposée de 4,2 K. En réalité, nous pensons que la température atteinte au cours de cette expérience était plutôt de l'ordre de 20 K. Notre spectre à 4,2 K ne laisse aucun doute sur l'inexistence de ce sous niveau cristallin car la disparition de cette raie y est totale.

Aucune autre raie n'apparaît à 77 K en particulier aucune transition ayant comme niveau d'arrivée 86 cm⁻¹, ce qui justifie la conclusion précédente sur l'origine de la raie à 86 cm⁻¹.

En résumé, nous ne connaissons donc bien que les trois sous-niveaux cristallins 0, 21,5 et 71 cm^{-1} sur les 8 du multiplet fondamental $^6\text{H}_{15/2}$, chaque sous-niveau étant un doublet de Kramers. Cette connaissance partielle ne permet de modifier les paramètres cristallins calculés par (13) mais seulement d'en justifier certains. De plus, les calculs sur la susceptibilité magnétique en fonction de la température réclament la connaissance des sous-niveaux cristallins. Les hypothèses faites par AYANT et al (15) sont tout à fait justifiées par nos mesures et permettent une bonne interprétation de la variation de la susceptibilité paramagnétique du Dy Ga G.

b) Aluminate de Dysprosium Dy Al G

L'analyse des spectres à 4,2 K et à 77 K pris entre 10 et 100 cm^{-1} du Dy Al G permet d'en déduire les premiers sous-niveaux cristallins du multiplet fondamental. (figure 20).

- Il n'y a qu'un seul sous-niveau cristallin déterminé par mesure directe à 4,2 K il se situe à 71 cm^{-1}
- Un 2^e sous-niveau cristallin est déterminé par l'apparition dans le spectre à 77 K d'une raie d'absorption à 45 cm^{-1} qui permet de trouver un niveau cristallin à 116 cm^{-1} .

La position de ces deux sous-niveaux est en parfait accord avec ceux trouvés par KIYOSHI AOYAGI et al (21) par des mesures dans le visible (apparition de raies satellites quand la température croît).

- La raie à 95 cm^{-1} est une raie d'absorption du réseau (voir la discussion au sujet de la raie à 86 cm^{-1} dans Dy Ga G).

K Absorption en (unit. arbit.)

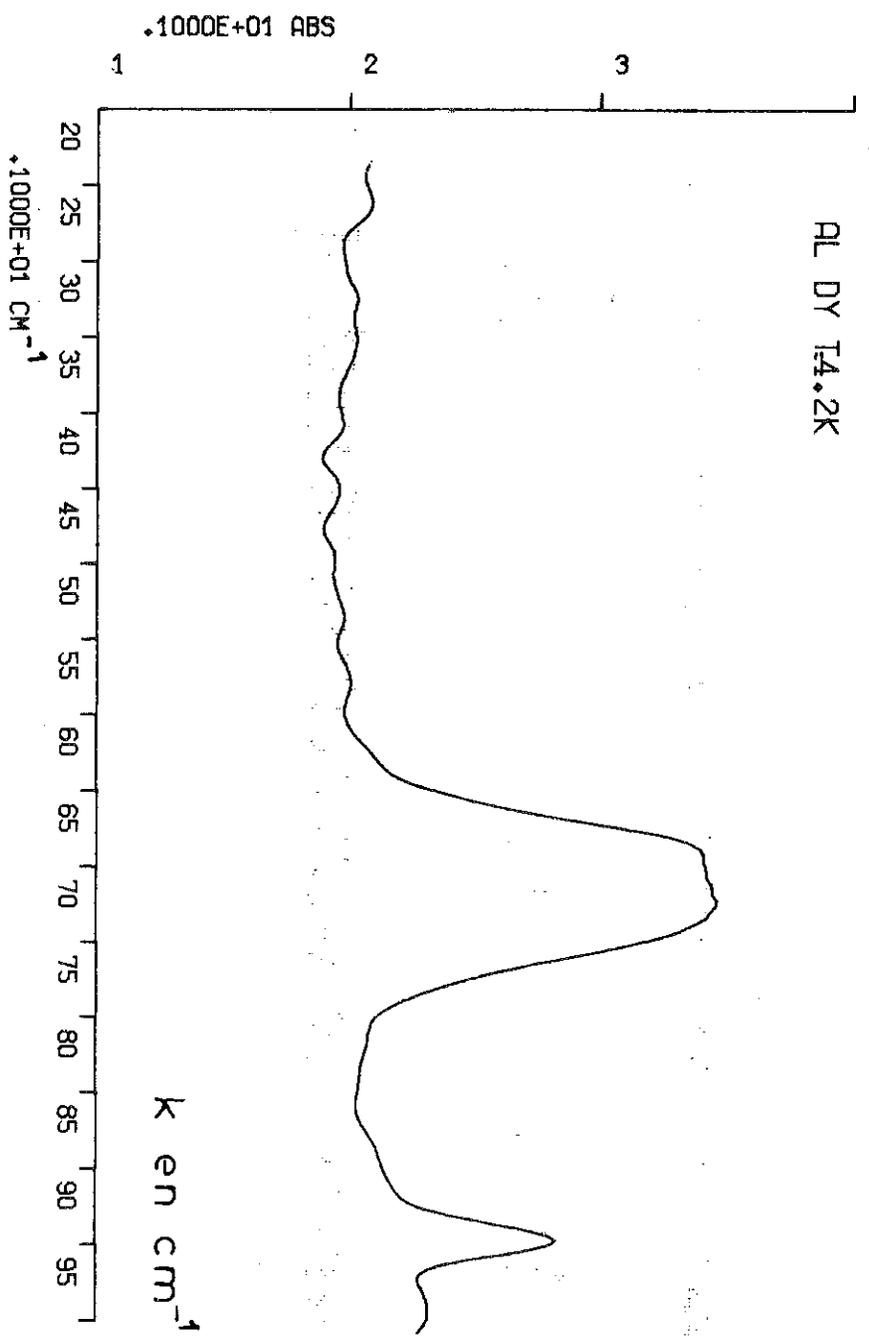


fig. 20

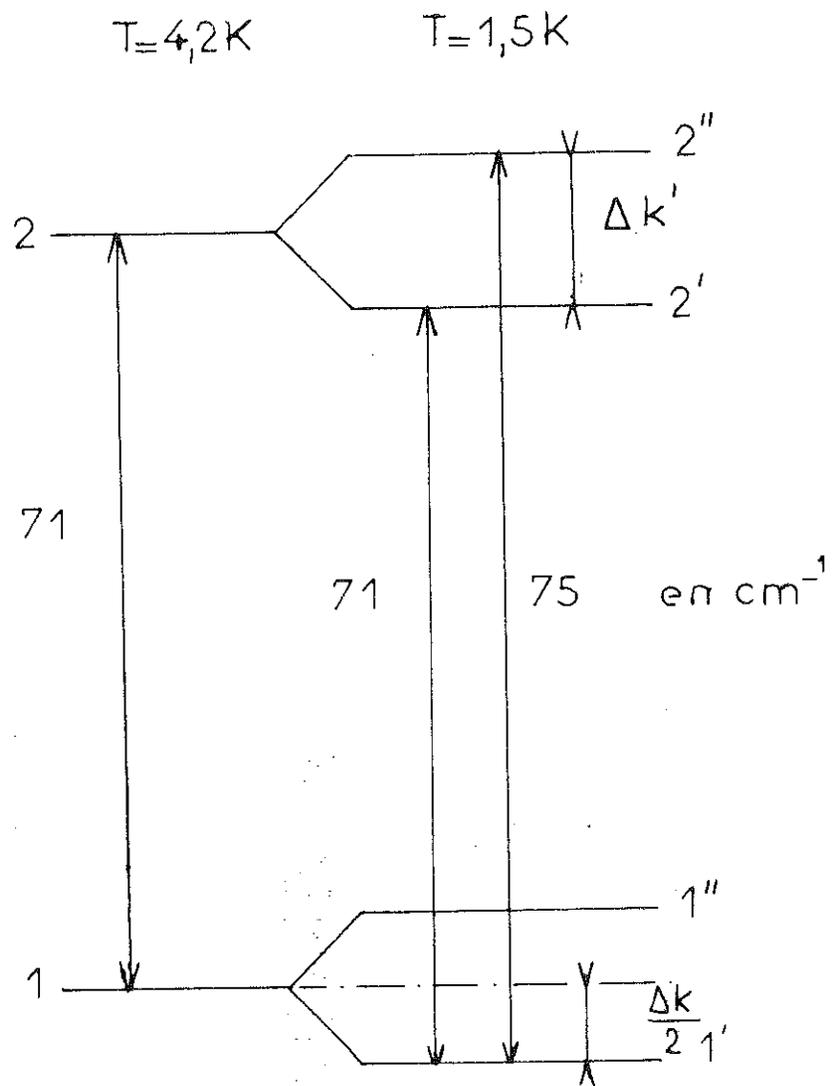


fig. - 21

4/ CHAMP MAGNETIQUE INTERNE DANS L'ETAT ANTIFERROMAGNETIQUE

Des travaux extérieurs de BALL et al (18), (16), (17) ont montré que le Dy Al G a un état ordonné antiferromagnétique au-dessous de 2,5 K. Des mesures de résonance paramagnétique sur le niveau fondamental du Dy en impureté dans du Y Al G permettent de déterminer $g_x \approx g_y \approx 0$ et $g_z = 18,2$ (19). Par effet ZEEMAN on trouve $g_z = 18,7$ (21). La très haute anisotropie du tenseur g peut expliquer la température de transition relativement élevée de Dy Al G par rapport aux autres grenats.

On peut interpréter les mesures magnétiques et de chaleur spécifique par un modèle à 6 sous-réseaux, couplés 2 à 2 antiferromagnétiquement.

Nous nous proposons par une mesure directe sur Dy Al G du spectre à 1,5 K de calculer une valeur approchée du champ interne effectif.

Considérons les deux sous-niveaux 0 et 71 cm^{-1} , doublets de Kramers à 4,2 K (niveaux 1 et 2 sur la figure 21), à 1,5 K dans l'état antiferromagnétique, il existe un effet Zeeman dû au champ magnétique interne effectif, qui dédouble chaque niveau en 1' et 1'', 2' et 2'' séparés par une distance Δk et $\Delta k'$, avec :

$$\Delta k = \mu_B g_{\beta} H_{\text{eff}}$$

L'analyse du spectre à 1,5 K (figure 22) montre un dédoublement de la raie à 71 cm^{-1} en deux niveaux placés à 71 et 75 cm^{-1} . Le centre de gravité de cette raie est donc déplacée de 2 cm^{-1} ce qui permet d'évaluer $\frac{\Delta k}{2} = 2 \text{ cm}^{-1}$ soit $\Delta k = 4 \text{ cm}^{-1}$.

K Absorption en (unit. arbit.)

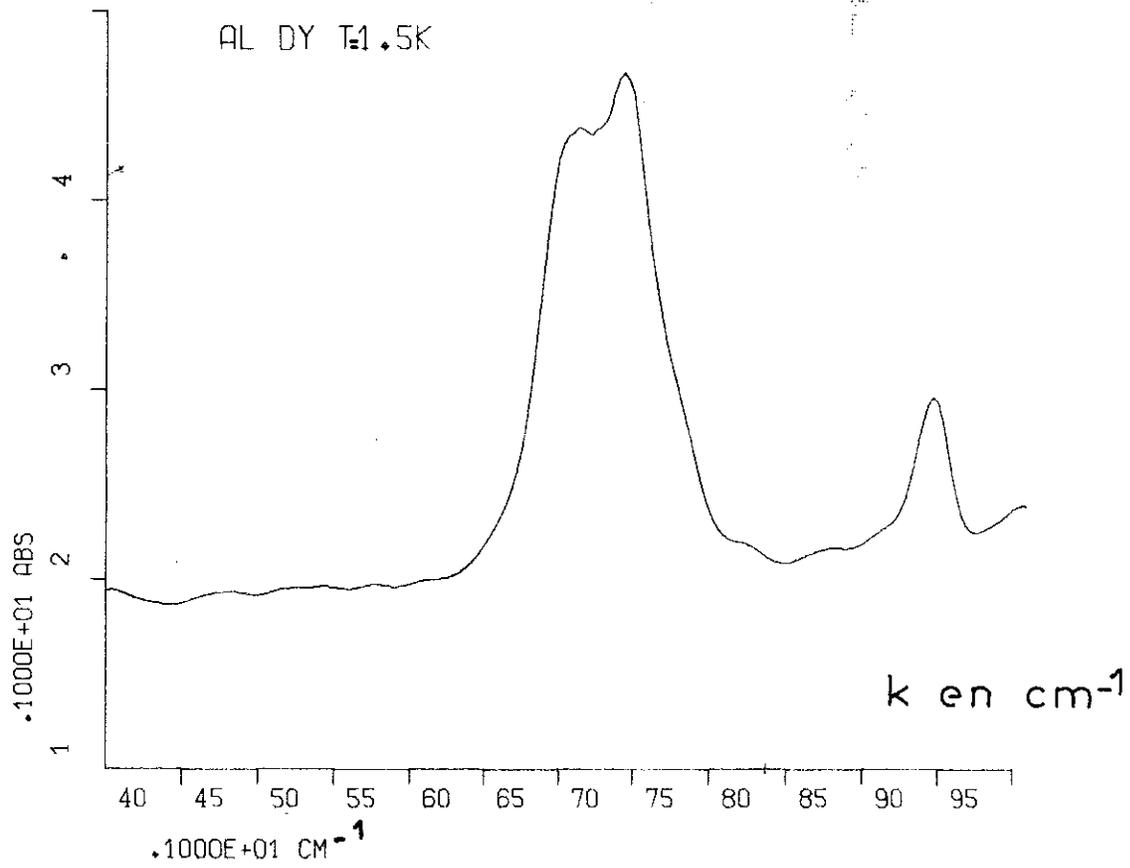


fig. 22

On peut en déduire en prenant $gz = 18,7$ un champ interne effectif de 4 600 gauss. Ce résultat est en accord avec les mesures de HELL WEGE (19) mais inférieur à la valeur trouvée par COOKE et GERHING (20). Il faut noter que ces derniers résultats ont été obtenus par des mesures dans le visible.

C O N C L U S I O N

Nous nous sommes rendus maître d'une technique récente de mesures d'absorption dans l'infra-rouge lointain (10 à 250 cm^{-1}). Grâce à l'expérience acquise au laboratoire, ces mesures peuvent être faites à basse température (1,35 à 4,2 K - 20 K - 77 K).

En ce qui concerne le gallate de Dysprosium, nous avons mis en évidence par des mesures directes à basse température que le multiplet du Dy, $^6\text{H}_{15/2}$:

- a un 1^{er} sous-niveau non dédoublé à 21,5 cm^{-1} ;
- ne comporte pas de sous-niveau à 50 cm^{-1} ;
- possède bien un 2^e sous-niveau à 71 cm^{-1} .

En ce qui concerne l'aluminate de Dysprosium des mesures directes à 4,2 K et à 77 K précisent que le multiplet fondamental du Dy dans ce grenat possède un 1^{er} sous-niveau à 71 cm^{-1} et un 2^e à 116 cm^{-1} . Les mesures à 1,5 K dans l'état antiferromagnétique permettent de déterminer le dédoublement du niveau fondamental et du niveau à 71 cm^{-1} et d'en déduire le champ interne effectif.

En ce qui concerne le Ge O₂ amorphe, nous avons mis en évidence :

- une forte densité de défauts chargés ;
- une corrélation spatiale de ces défauts ;
- un excès d'absorption dû à des modes localisés en bon accord avec les anomalies observées en chaleur spécifique et en conductibilité thermique ;
- un effet important de la température sur l'absorption à très basse fréquence.

Ces 2 types de résultats outre qu'ils mettent en évidence la qualité des mesures que nous pouvons faire actuellement, démontrent l'intérêt pour le futur de la poursuite des études portant sur le champ cristallin et surtout de celles portant sur les substances amorphes.

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

- (1) FELGETT - Journal de Physique - Mars 1958, p. 187
- (2) BROCHIER - Thèse à paraître
- (3) STRONG et VANASSE - JOSA 56, 59 (1966)
- (4) CONNES et NOZAL - Journal de Physique 22, 359 (1961)
- (5) ROBERTS - Journal of Scientific instruments 32, 294 (1955)
- (6) BAGDADE et STOLEN - J. Phys. Chem. Solids 29, 2001 (1968)
- (7) HADNI - Annales de Physique ^c, 9 (1964)
- (8) SCHOLMEN - Phys. Rev. 135, A 413 (1964)
- (9) VINAGRADOV V.S. - Soviet Phys. Solid St. 2, 2 338 (1960)
- (10) ANTONIOU et MORRISSON - Journal Applied Physics 36, 1873 (1965)
- (11) LASJAUNIAS - C.R. Aca. Sc. t. 270 (1^{er} Juin 1970)
- (12) HADNI - Journal de Physique 27, 43 (1966)
- (13) Madame VEYSSIE - Thèse 1966
- (15) AYANT et al - Journal de Physique 27, 536 (1966)
- (16) BALL et al - Journal applied Physics 35 (1964) 937
- (17) BALL et al - Journal applied Physics 34 (1963) 1104
- (18) BALL et al - Proc. 8th Conf. Low Temperature Physics 246 (1964)
- (19) HELLWEGE et al - Physics Letters 12, 107 Sept. (1964)
- (20) COOKE et CEHRING - Phys. Rev. Letters 14 (1965) 685
- (21) KIYOSHI AOYAGI et al - J. of the Phys. Soc. Jap. 27 (1969) 49