

TD 1992
1972 / DI

1972.1
(043) DI

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR-INGENIEUR

par

Michel-François ROSSIGNOL

Centre de Recherche en Médecine
et Biologie
Université de Grenoble
1972

ETUDE ET REALISATION D'UN SYSTEME DE MESURE CONTINUE ET AUTOMATIQUE DES SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES CONTRIBUTION A L'ETUDE DES COMPOSES $T Fe_3 B_4 O_{12}$

Soutenue le 3 mars 1972 devant la Commission d'Examen

MM. L. NÉEL

Président

R. PAUTHENET

J.-C. JOUBERT

G. QUÉZEL-AMBRUNAZ

} *Examineurs*

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Magnétisme de Grenoble.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur Néel, Membre de l'Institut, Prix Nobel, Directeur du Laboratoire pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury de thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur Pauthenet qui m'a accueilli au Laboratoire, m'a proposé le sujet de ces études, en a assuré la direction et m'a toujours prodigué de précieux conseils.

Monsieur Joubert, Maître de Conférences, m'a fourni les échantillons. Il a toujours suivi avec intérêt l'évolution de leur étude et m'a assuré la collaboration efficace de son groupe de recherche dans le domaine de la cristallographie. Je tiens à lui exprimer ma très vive reconnaissance pour la confiance qu'il m'a ainsi témoignée et pour avoir bien voulu faire partie de ce jury.

Au cours de nombreuses et très enrichissantes discussions, P. Mollard et G. Quézel m'ont fait part de leur grande expérience tant dans le domaine des mesures de susceptibilités magnétiques par les méthodes d'attraction que dans celui de l'exploitation de ces mesures. Je les en remercie vivement et suis très sensible à la présence dans ce jury de G. Quézel.

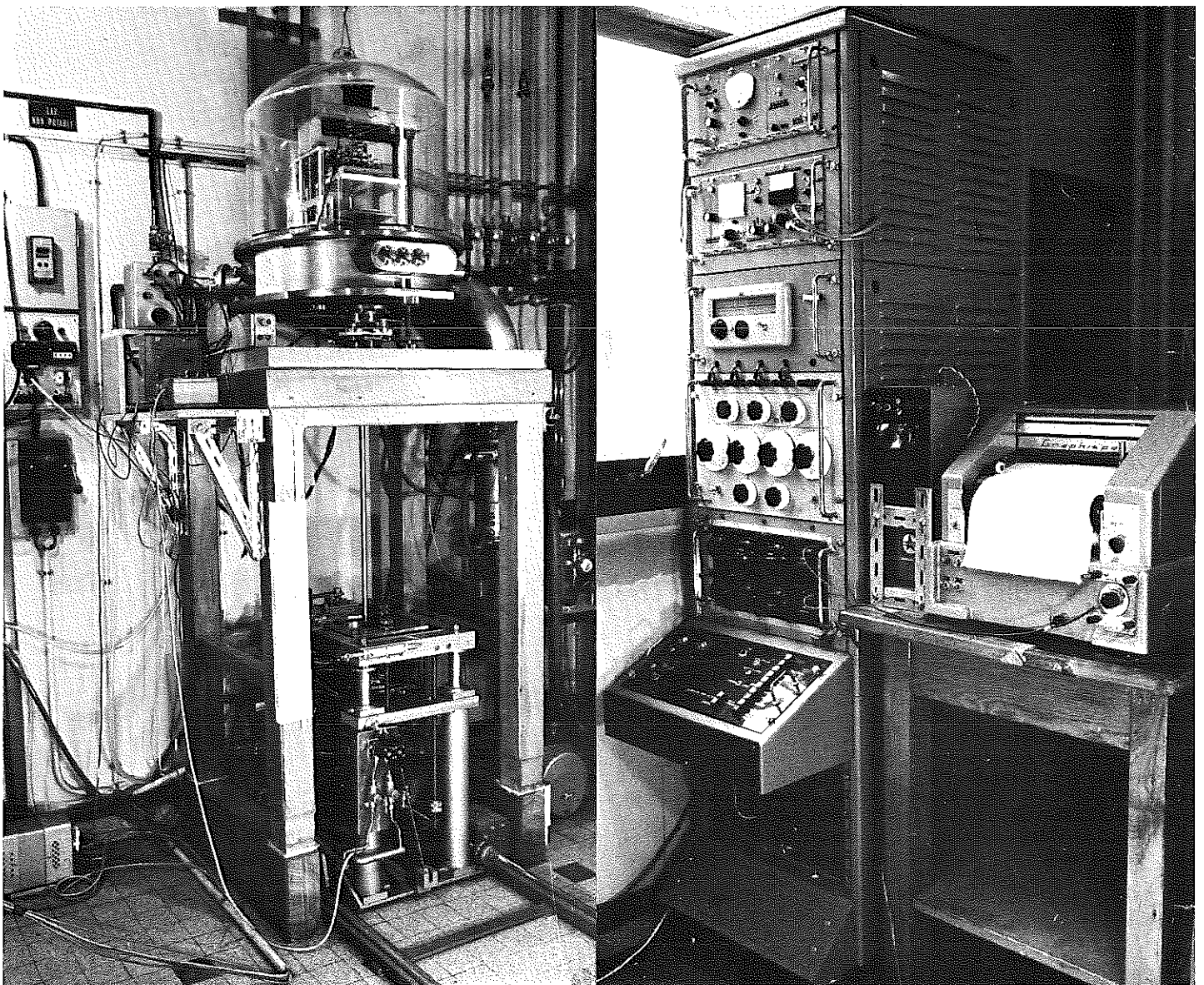
A tous ceux qui ont travaillé avec moi ou pour moi, en particulier Messieurs Chevallier et Bochu et tous mes camarades du Laboratoire, de l'Atelier Central ou du Bureau d'Etudes, j'adresse mes remerciements et les assure de mon amitié.

Avec la même amitié je remercie G. Menéroud qui a assumé avec bienveillance et compétence la tâche de dactylographier ce Mémoire et J. Laurent à qui je dois les reproductions photographiques qui l'illustrent.

Enfin, il m'est particulièrement agréable d'exprimer ici toute ma reconnaissance à J.P. Bongiraud dont la collaboration amicale et compétente fut une aide souvent déterminante.

I^{HRB} PARTIE

SYSTEME DE MESURE CONTINUE ET AUTOMATIQUE DES SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES



CH A P I T R E I

INTRODUCTION : PRINCIPE DE L'APPAREILLAGE

La méthode de Faraday pour la détermination des susceptibilités magnétiques, particulièrement bien adaptée à l'étude de petits échantillons, est trop connue pour que nous y revenions ici longuement ; rappelons seulement qu'une substance paramagnétique isotrope de masse m et de susceptibilité X placée dans un champ magnétique H non uniforme et dirigé, par exemple, selon l'axe Oz est soumise à une force F_z (selon l'axe Oz) donnée par :

$$F_z = m.X.(H_x \frac{\partial H_x}{\partial z} + H_y \frac{\partial H_y}{\partial z} + H_z \frac{\partial H_z}{\partial z}) \quad (1).$$

Pour des raisons de symétrie H_x et H_y sont nuls le long de l'axe Oz et seul le terme $H_z \frac{\partial H_z}{\partial z}$ reste à considérer.

$$\text{Soit : } F_z \neq m.X.H_z . \frac{\partial H_z}{\partial z} .$$

L'appareil que nous avons choisi de réaliser selon cette méthode est une balance de translation - dont le principe est dû à Weiss.

La gamme des mesures que nous désirions effectuer tant dans le domaine ferromagnétique que dans le domaine paramagnétique et le souci d'une certaine facilité d'emploi nous ont conduit à centrer l'appareillage sur une balance analytique classique.

Dispositif
de
compensation

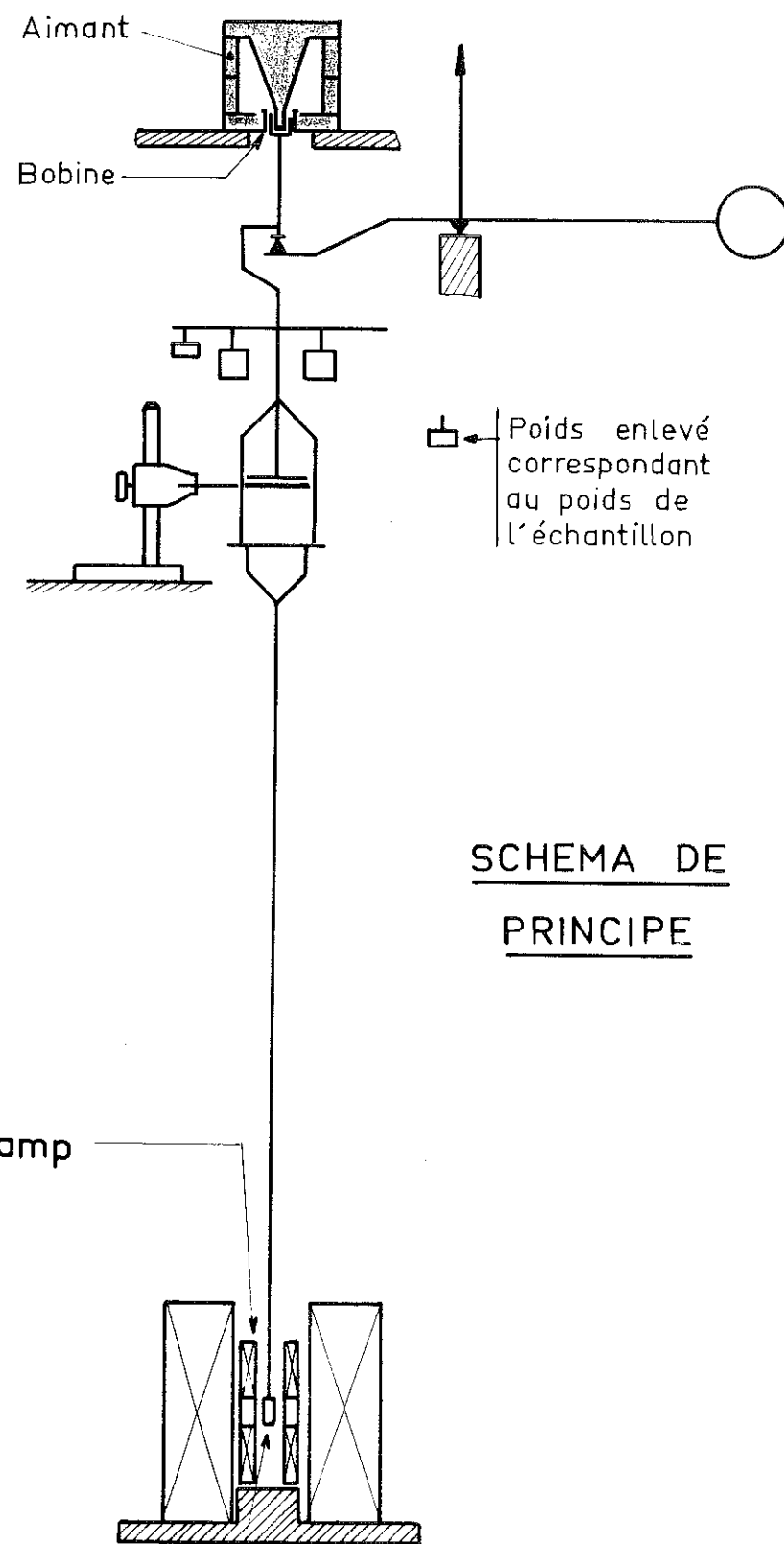
Balance à
charge constante

Dispositif
de
détection
(capacité variable)

Bobine créant
un gradient de champ

Bobine de champ

Echantillon



SCHEMA DE
PRINCIPE

Figure I-1

Le principe général de l'appareil est explicité par la figure 1-1.

Sous le plateau d'une balance analytique est suspendu l'échantillon. Il occupe le centre de deux bobines coaxiales indépendantes produisant l'une le champ, l'autre le gradient de champ.

Au support même de l'échantillon, et solidaires de lui, sont fixées :

- une petite bobine d'axe vertical, située dans le champ radial constant d'un aimant permanent cylindrique, qui permet la compensation de la force à mesurer ;
- une plaque de condensateur plan constituant la partie mobile d'un capteur de déplacement ; l'autre armature liée au bâti, mais dont la position est réglable, reste fixe au cours d'une mesure.

Une gaine métallique non magnétique, un manchon d'acier inoxydable et une cloche de plexiglass enveloppent balance et équipage mobile permettant à l'ensemble d'être placé sous vide ou sous atmosphère réduite et contrôlée (d'hélium par exemple).

Un cryostat de forme adaptée, capable de conserver de l'hélium à l'état liquide pendant plusieurs heures, est utilisé pour abaisser la température de l'échantillon jusqu'à une valeur voisine de 2 Kelvin.

Grâce enfin à une chaîne d'asservissement reliant le capteur de déplacement au dispositif de compensation, la force s'exerçant sur l'échantillon est, en permanence et automatiquement, compensée par une force, égale en amplitude et de sens opposé, produite, dans la petite bobine prévue à cet effet, par le courant continu et modulé qui la traverse. L'enregistrement de ce courant donne la variation continue de la force magnétique sur l'échantillon - liée, comme nous l'avons vu, à la susceptibilité de la substance étudiée - en fonction du paramètre choisi.

CHAPITRE II

DESCRIPTION, CARACTERISTIQUES ET PERFORMANCES DES DIVERS ELEMENTS CONSTITUANT LE SYSTEME PRINCIPAL DE MESURE

A - LA BALANCE

De la balance dépendent en priorité la sensibilité de l'appareillage et la reproductibilité des mesures.

Pour cet organe central, nous avons choisi la balance analytique Sartorius modèle 2614 qui joint à une sensibilité de 10^{-2} mg une portée maximale de 100 g et offre la possibilité d'accrocher sous le socle un équipement mobile.

Elle est en outre simple à utiliser : balance mono-plateau, à charge constante ; les pesées s'effectuent en substituant l'échantillon à un certain nombre de poids calibrés qu'un système mécanique, commandé de l'extérieur, permet de soulever. Le fait de ne posséder que deux couteaux au lieu de trois pour les balances classiques à fléau ajoute à sa robustesse⁽²⁾.

B - DISPOSITIF DE COMPENSATION

Pour créer une force verticale de sens et d'amplitude ajustables, deux solutions sont possibles⁽³⁾ :

- un moment magnétique permanent constant, placé dans le gradient de champ réglable produit par un solénoïde que traverse un courant électrique variable (noyau plongeant⁽⁴⁾).

- l'utilisation de la force de Laplace s'exerçant sur un conducteur électrique placé dans un champ constant et parcouru par un courant continu modulable.

Les deux méthodes présentent évidemment à la fois des avantages et des inconvénients tant au niveau de leur principe (problèmes des champs de fuite) qu'à celui de leur mise en oeuvre (difficultés techniques de réalisation).

Malgré le risque d'un effet du champ de fuite de la bobine principale plus fort sur un noyau plongeant, de moment magnétique constant et forcément grand, la première solution nous a, d'abord, paru préférable : elle évite tous les inconvénients des connexions électriques sur l'équipage mobile (forces parasites dues aux couples de torsion des fils d'alimentation).

Nous avons pensé réaliser un astatisme acceptable et affranchir le système de toutes les perturbations magnétiques - et en premier lieu de celle créée par la bobine de champ - en utilisant non pas un aimant permanent dans un solénoïde mais deux aimants permanents de moments égaux montés en opposition, à une faible distance l'un de l'autre, sur l'axe commun de deux bobines parcourues par le même courant réglable (figure II-B-2). Pour que les forces de compensation sur les deux aimants ne s'annulent pas mais au contraire s'ajoutent il faut que ceux-ci se trouvent situés dans des gradients de champ de sens opposés. La figure (II-B-1) donne la topographie du champ obtenu dans la bobine double* réalisée et montre la position des aimants par rapport à elle.

* En fait une seule bobine pouvait suffire ; les gradients de champ étant de signes opposés de part et d'autre du point de champ maximum. L'utilisation d'une bobine double améliore cependant la symétrie des courbes par rapport aux points d'inflexion : gradient constant sur une plus grande distance.

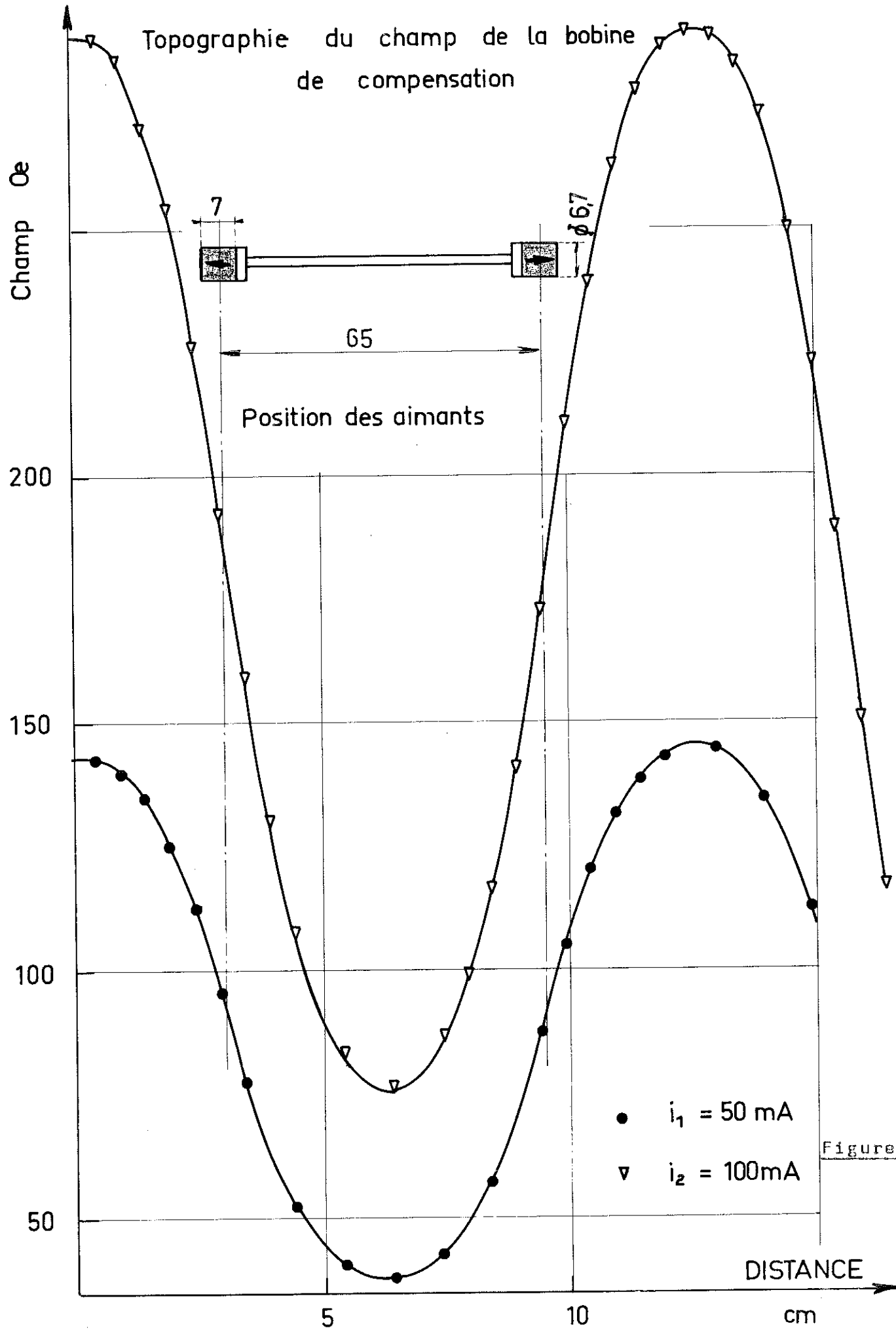
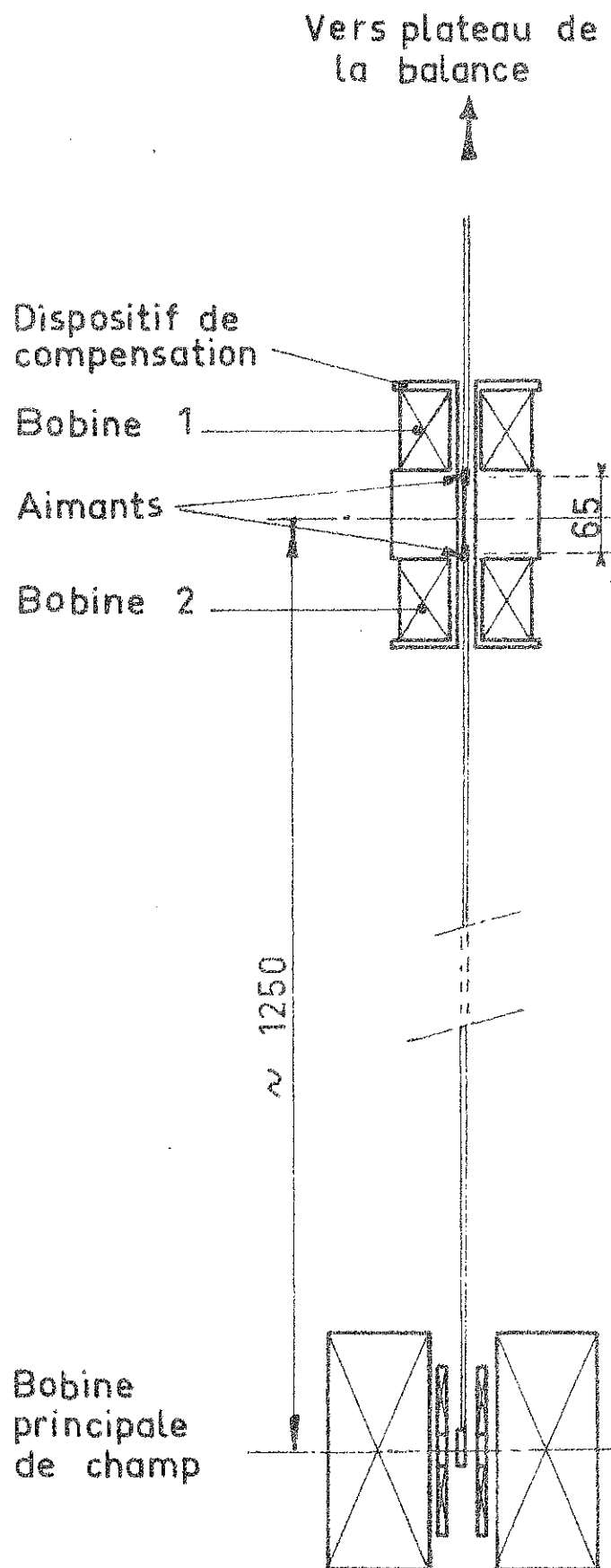


Figure II-B-1



La distance entre les aimants étant sensiblement égale aux $5/100$ de la distance "aimant-bobine principale" (figure II-B-2) on pouvait espérer négligeable l'effet des perturbations magnétiques parasites ; l'expérience a montré qu'il n'en était rien.

Nous avons pu mesurer l'influence de la bobine de champ sur le dispositif de compensation (figure II-B-3) : elle est énorme et rend illusoire toute mesure de susceptibilités faibles, paramagnétiques ou antiferromagnétiques, produisant de petites forces dans un champ maximum.

Une étude de la topographie du champ créé par une bobine sans fer dans l'espace environnant et des perturbations que peuvent localement produire des plaques de blindage en acier de haute perméabilité nous a permis de diminuer l'effet parasite de quelques "pour cent" seulement de sa valeur. Nous avons donc abandonné la méthode des "noyaux plongeants", non sans avoir toutefois noté la satisfaisante linéarité des courbes donnant le courant nécessaire à la compensation en fonction des forces extérieures appliquées (masses) en l'absence de champ magnétique (figures II-B-4 et II-B-5).

Figure II-B-2

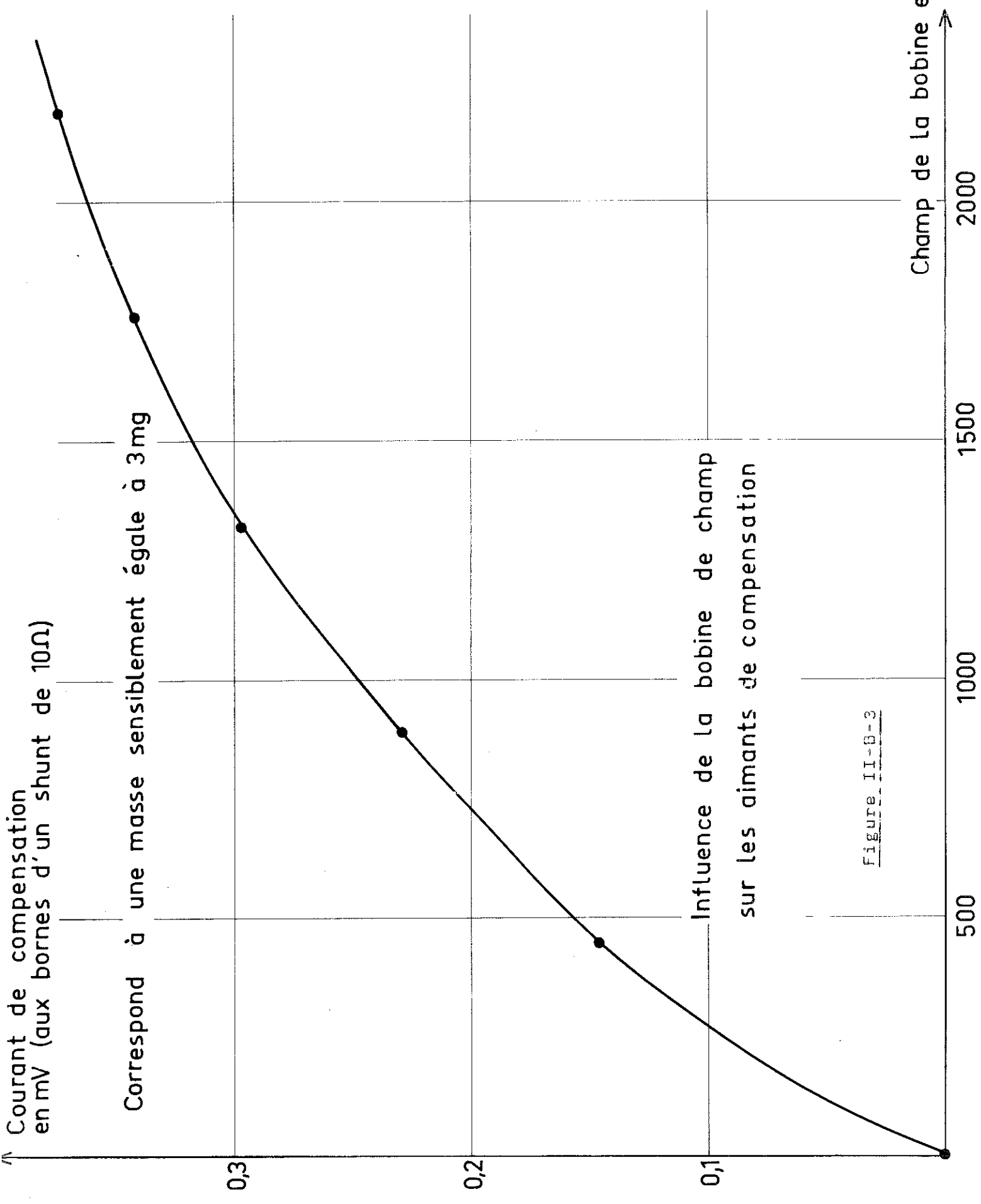
Courant de compensation
en mV (aux bornes d'un shunt de 10Ω)

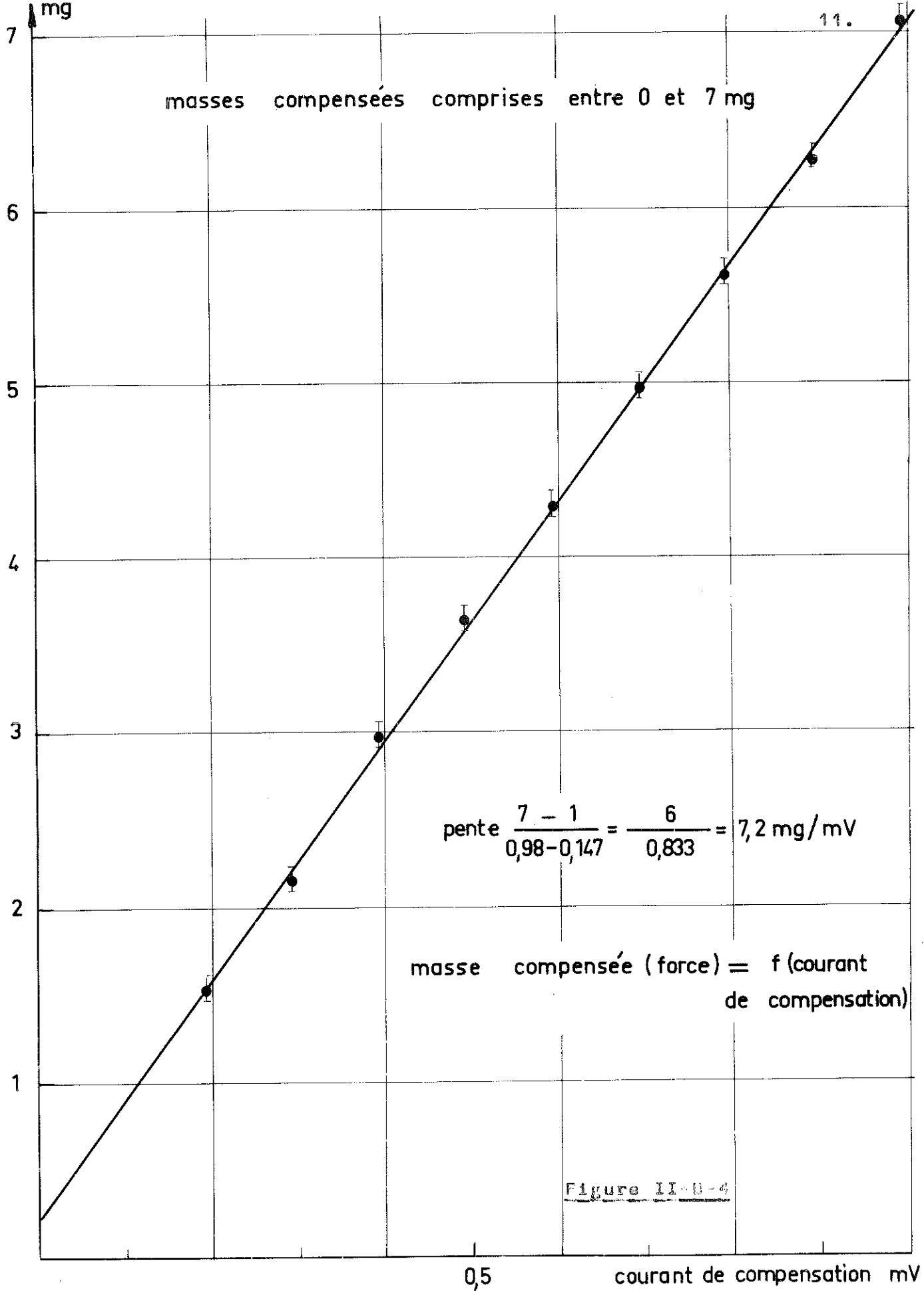
Correspond à une masse sensiblement égale à 3mg

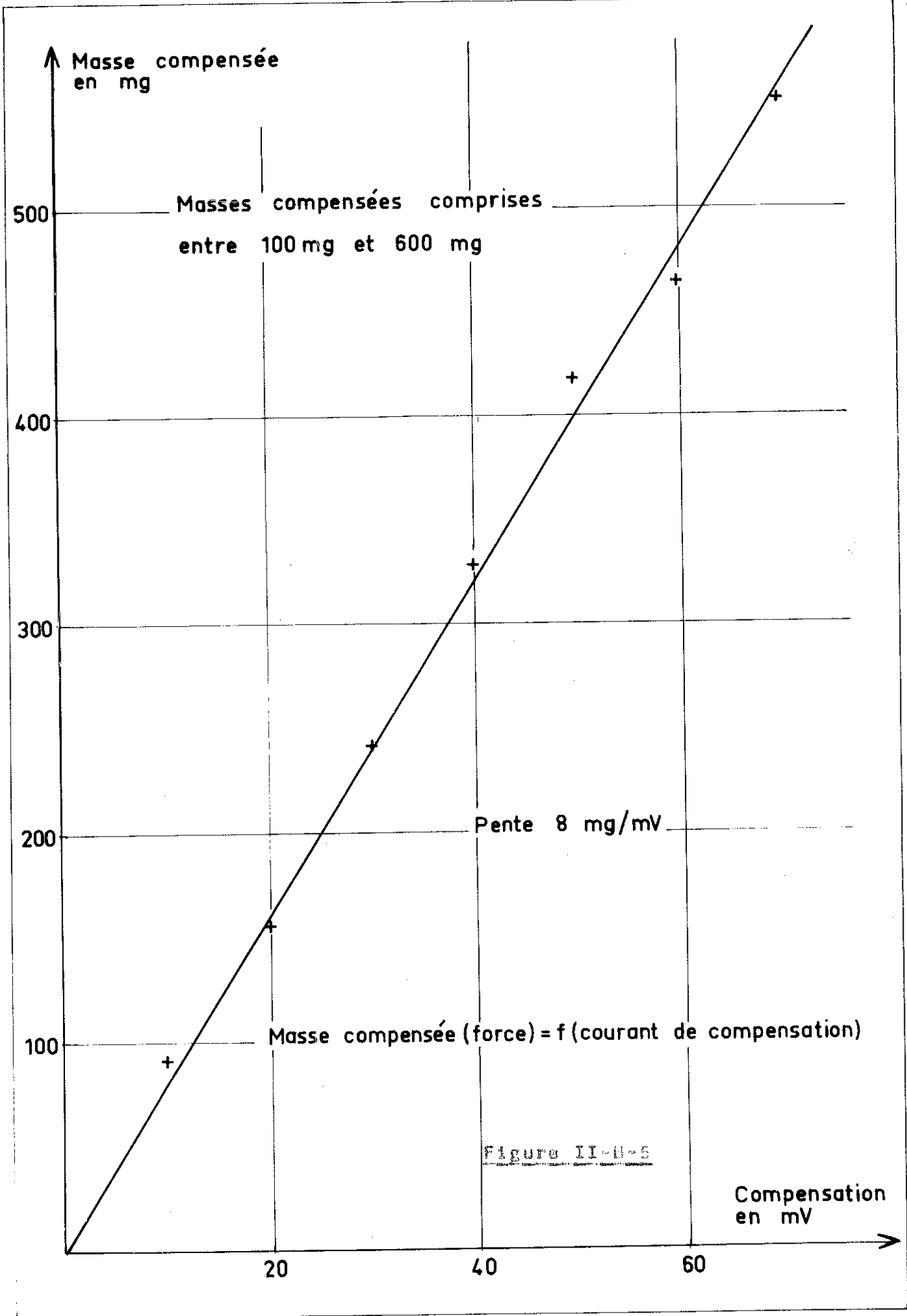
Influence de la bobine de champ
sur les aimants de compensation

Figure II-B-3

Champ de la bobine en Oe







La mise en oeuvre de la seconde solution électromagnétique de compensation, basée sur l'existence des forces de Laplace, a nécessité la réalisation d'une petite bobine solidaire de l'équipage mobile et de même axe que lui ; le champ magnétique constant, dû à deux aimants cylindriques montés en série, traverse radialement la bobine grâce à la forme adaptée du circuit magnétique (figure 11-B-6)⁽⁰⁾.

Le champ d'induction magnétique $\vec{B}$ étant donc en tout point perpendiculaire au courant $\vec{I}$ traversant la bobine, la loi physique exprimant l'interaction s'écrit :

$$F = B.I.L.$$

avec : F : force exercée sur le conducteur,

B : champ d'induction magnétique,

L : longueur du conducteur,

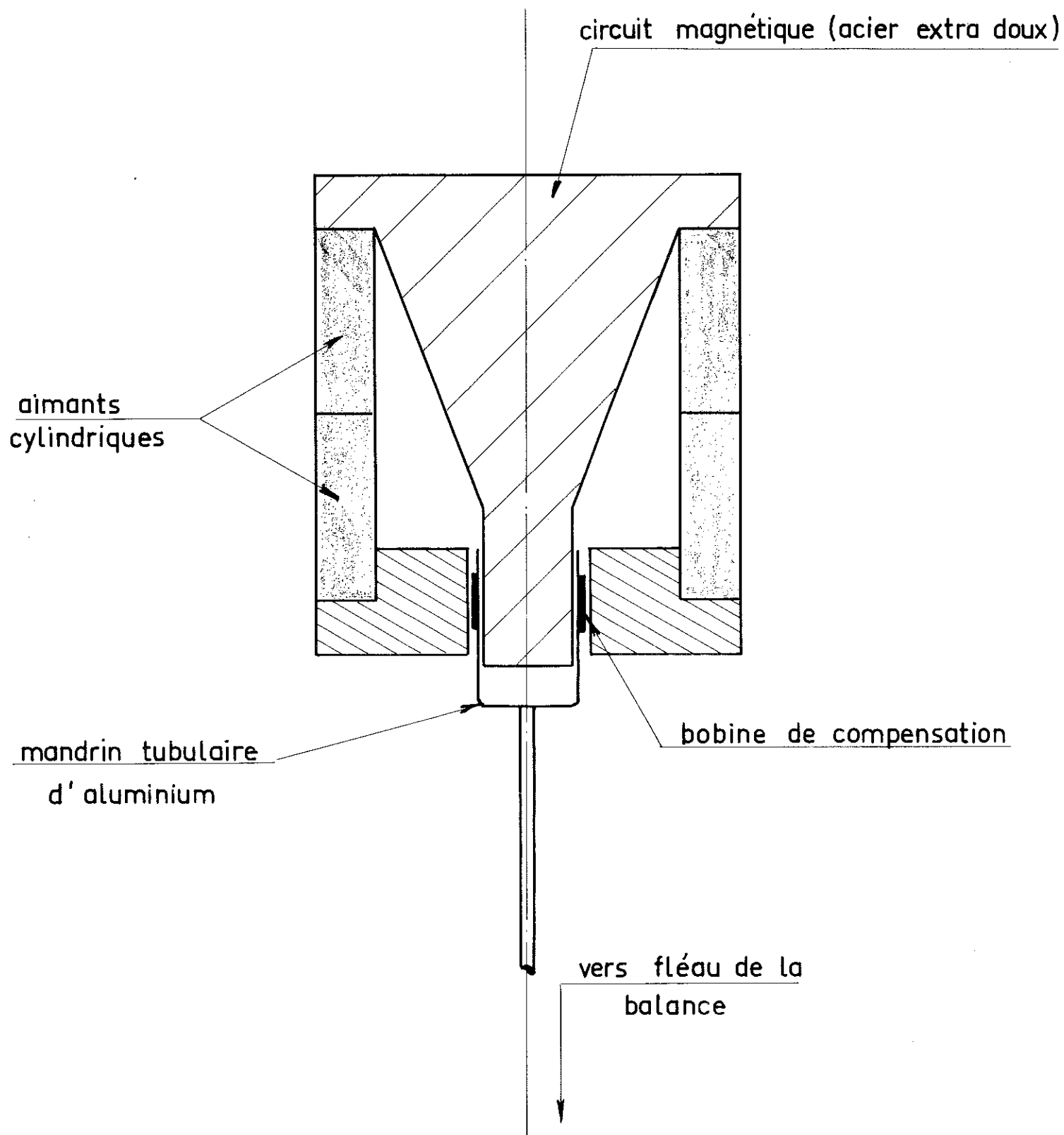
I : courant dans le conducteur.

Si N représente le nombre de spires de la bobine et D son diamètre moyen, la force s'exerçant sur l'équipage mobile,

$$F = B.I.N.\pi.D.$$

sera donc proportionnelle au courant parcourant la bobine.

Deux moyens permettent de rendre cette force indépendante de la position du système mobile : ou bien la bobine est assez grande pour embrasser tout le flux de dispersion ou bien elle est suffisamment petite pour qu'elle ne se déplace que dans la partie homogène du champ d'induction. C'est cette dernière condition que nous avons réalisée en utilisant comme bobine de compensation une dizaine de spires de fil fin bobinées sur un mandrin léger d'aluminium. L'amortissement des oscillations de l'équipage est ainsi obtenu grâce au freinage par les courants de Foucault induits dans ce tube métallique non magnétique.

Figure II-B-6

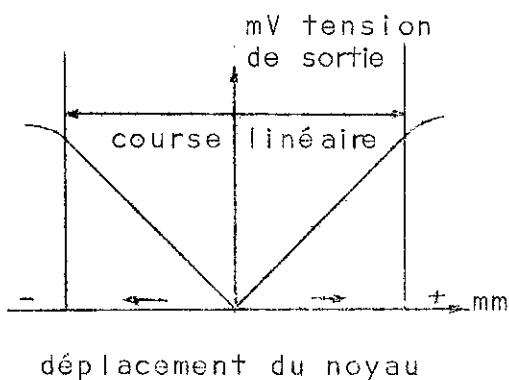
Les aimants choisis sont de forme annulaire et du type "haut-parleur". Taillés dans un matériau dit TICONAL 600 ils nous ont été fournis aimantés (après montage dans le circuit magnétique approprié) par la Société Alleward-Ugine. Leurs dimensions et leur montage sont représentés à l'échelle 1 sur la figure II-B-6. Une mesure, à la sonde à effet Hall, du champ d'induction magnétique dans l'entrefer annulaire a donné sensiblement 3000 Gs.

C - DETECTION DE DESEQUILIBRE

La force s'exerçant sur l'échantillon provoque une inclinaison du fléau de la balance qui peut être lue optiquement.

Un dispositif permettant la détection et la mesure de l'angle d'inclinaison par voie analogique (par transformateur différentiel, par variation de capacité, par induction⁽⁵⁾, etc...) doit cependant être mis en place pour permettre l'asservissement de la compensation.

Sur la foi d'un certain nombre de publications⁽⁶⁾ et vu sa facilité d'emploi nous avons d'abord utilisé un transformateur différentiel comme capteur de déplacement. Le principe de cet appareil est celui d'une variation linéaire de la répartition du flux magnétique entre un bobinage primaire et deux secondaires lorsqu'un noyau à haute perméabilité magnétique est déplacé entre



eux. Quand le noyau occupe une position symétrique les tensions secondaires sont théoriquement égales en amplitude et opposées en phase ; si dans ce cas l'on oppose directement les bobinages secondaires le signal de sortie doit être nul, cf. figure II-C-1.

Figure II-C-1

Variation en fonction du déplacement du noyau
de la tension de sortie du transformateur
différentiel

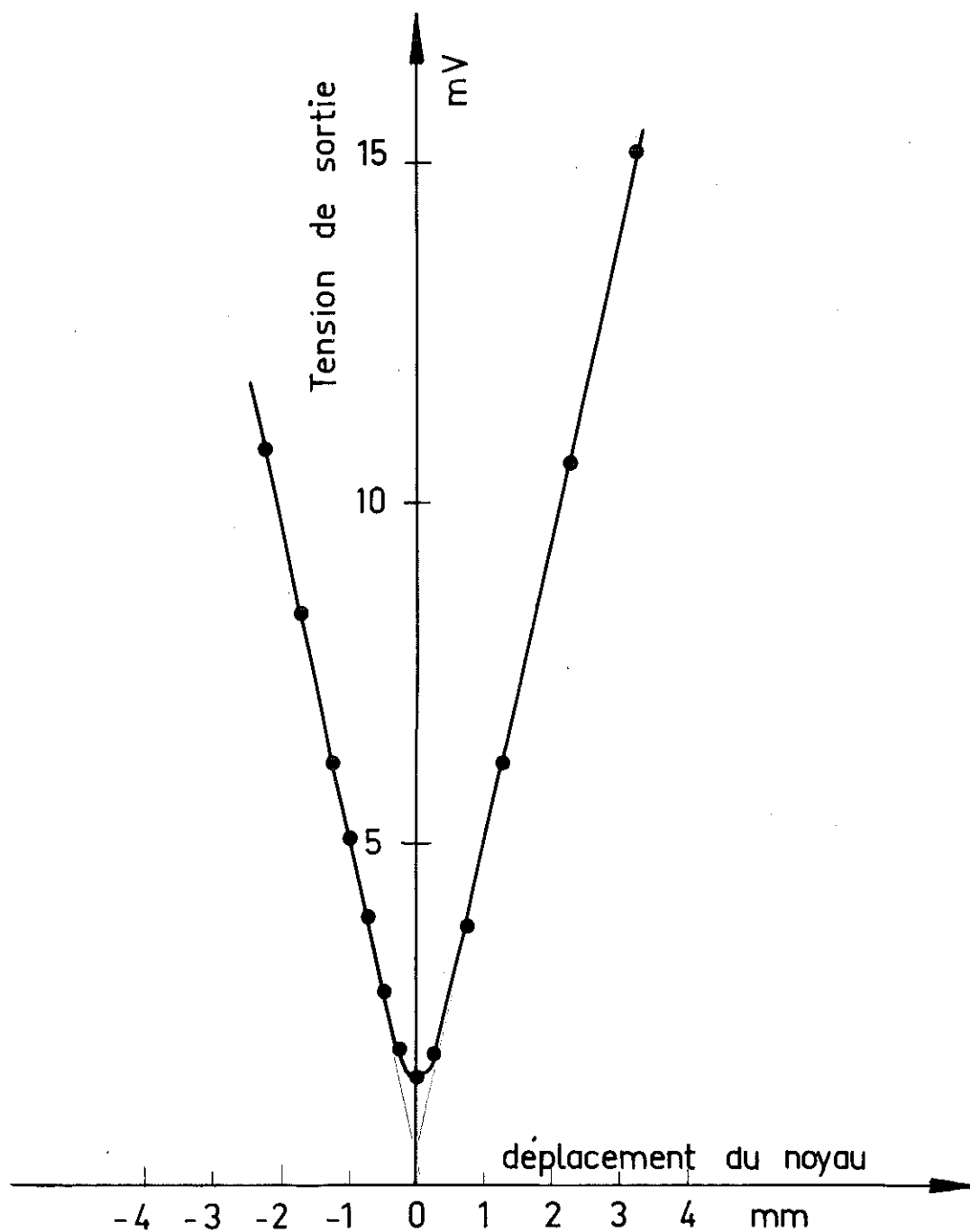


Figure II-C-2

Le tracé de la courbe représentant la différence de ces deux tensions en fonction de la position du noyau montre en fait (figure II-C-2) qu'il existe une tension résiduelle et que le minimum de la courbe n'est pas du tout un point anguleux : cela rend impossible la détection précise de l'équilibre à l'aide d'un seul millivoltmètre pour tensions alternatives même muni de préamplificateurs.

Nous avons donc préféré adopter la procédure suivante : ne faire la différence des tensions fournies par les secondaires du transformateur différentiel qu'après les avoir amplifiées et redressées séparément (figure II-C-3). La valeur moyenne de cette différence, mesurée sur un microampèremètre, s'annule et change de signe pour une position cette fois très définie du noyau.

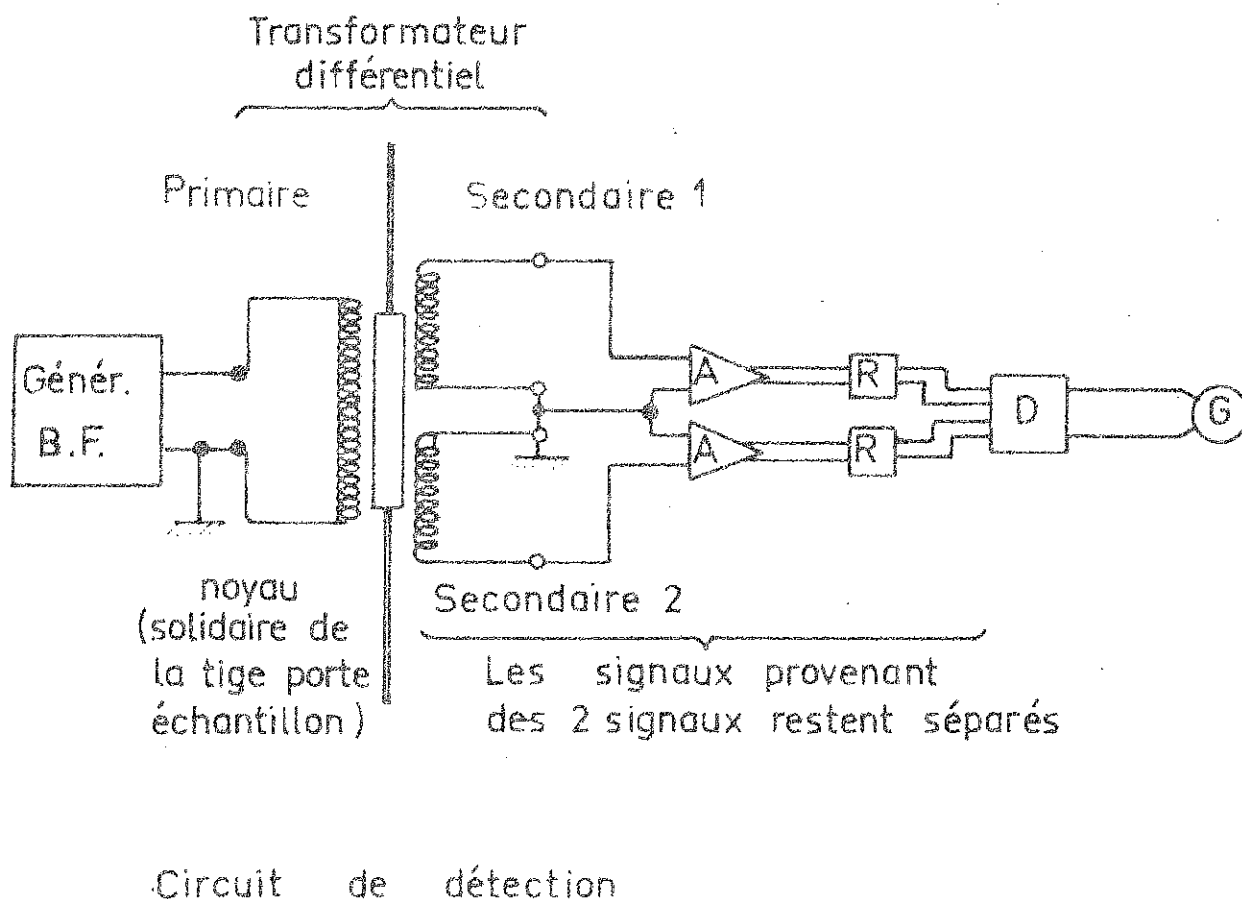


Figure II-C-3

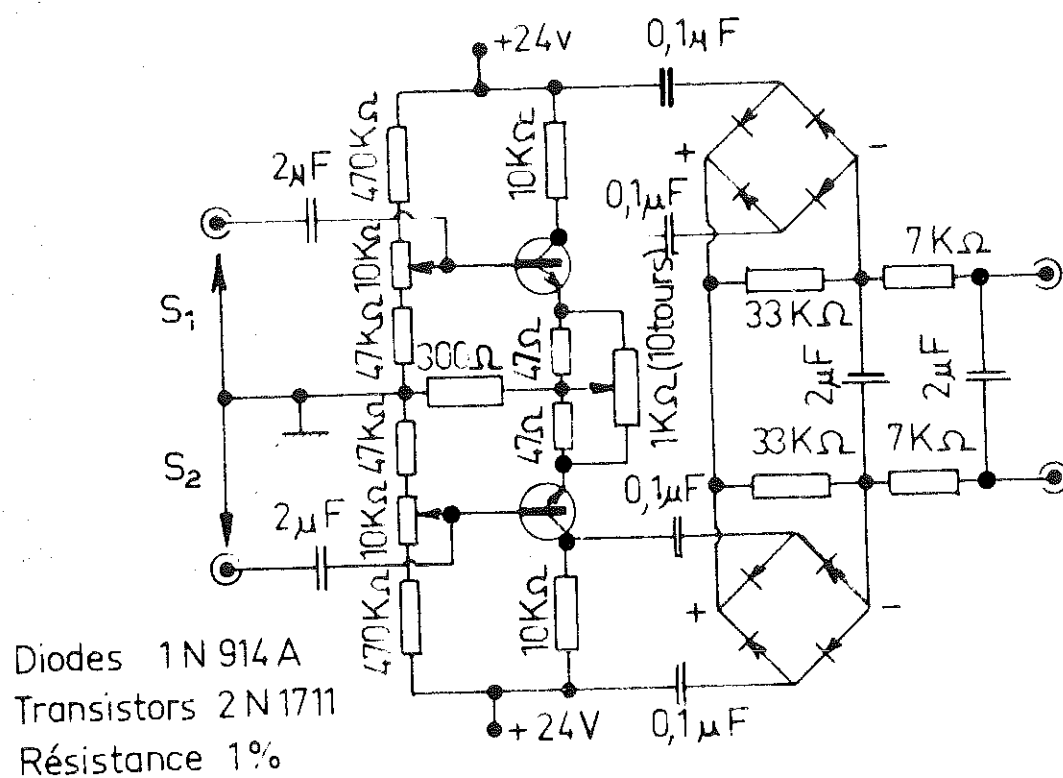
La parfaite symétrie et la stabilité dans le temps des deux branches de l'amplificateur double que nous avons réalisé (figure 11-C-4) a été possible grâce à l'utilisation de transistors au silicium et en fixant le gain à une valeur relativement faible : $g = 40$. (Un circuit auxiliaire envoyant en parallèle la même tension sur ces deux branches amplificatrices permettait à tout moment, à l'aide d'un contacteur, d'en contrôler la symétrie).

Avec une fréquence d'alimentation du transformateur différentiel de 1000 Hz (générateur B.F) la sensibilité que nous avons pu ainsi obtenir, comprise entre 0,01 et 0,03 mg, conservait celle de la balance. Malheureusement, et contrairement aux affirmations du constructeur, l'existence d'un manchon tubulaire d'acier doux autour de l'ensemble ne rendait pas le noyau insensible aux influences magnétiques extérieures ; à plus de 1,50 m de distance la bobine de champ perturbait profondément les mesures.

Nous nous sommes donc adressés aux classiques techniques capacitives en tentant de choisir parmi les nombreuses possibilités offertes ce qui correspond le plus à nos besoins.

Les détecteurs capacitifs sont depuis longtemps très connus⁽⁷⁾ ; leur gamme d'emploi, leur sensibilité et le fait de ne point modifier le système testé expliquent l'intérêt qu'ils suscitent. De plus et c'est pour nous primordial : ils ne sont pas affectés par les champs magnétiques.

Cependant l'équipement annexe nécessaire pour tirer de ces méthodes tout l'avantage inhérent à leur principe était jusqu'à ces dernières années complexe et coûteux ; c'est la mise au point récente de nouveaux montages qui a grandement contribué à leur plus large utilisation.



Ensemble comprenant
l'amplificateur double
 A_1, A_2 les deux ponts
redresseurs R_1, R_2 et
le différentiateur D

Figure II-C-4

Equipement annexe : Pour transformer la variation de capacité ΔC d'un condensateur de capacité initiale C , variation due au déplacement de l'équipage mobile de la balance sous l'effet d'une force, en un signal de sortie (tension ou courant) diverses solutions sont possibles ; par exemple :

- méthodes basées sur la mesure des durées de charge et décharge (pont de Maxwell - Thomson),
- diviseurs de tension capacitifs en alternatif, ponts à courant alternatif (pont de Schering),
- méthodes de résonance,
- méthode de modulation de fréquence.

Lorsque le signal de sortie doit être permanent, le premier groupe de méthode n'est pas utilisable.

Les ponts à courant alternatif sont excellents pour la mesure des capacités en absolu ; des inconvénients de mise à la masse des circuits et surtout les difficultés d'obtention d'une tension continue, de niveau assez haut, à la sortie (bruit de fond) rendent l'emploi de ces appareils relativement délicat.

Les systèmes résonants, qui utilisent des circuits comprenant outre le condensateur variable une self-inductance fixe, sont les plus sensibles pour la mesure des variations de capacité. Leur complexité et la somme de précautions qu'ils requièrent ne rendent pas très facile leur mise en oeuvre.

C'est seulement si le signal de sortie peut prendre la forme d'une fréquence ou d'une variation de fréquence que les dernières méthodes citées prennent un grand intérêt.

Lorsque, comme nous le désirions, le signal de sortie doit servir à commander un asservissement il est agréable qu'il se présente sous la forme d'une tension (ou d'un courant) continue de haut niveau.

Dans deux publications relativement récentes⁽⁸⁾ Kurt S. Lion et Tibor L. Foldvari ont montré que le circuit à diodes en double T ("pont T-2"), représenté sur la figure 11-C-5 convenait particulièrement bien à ce genre de problème.

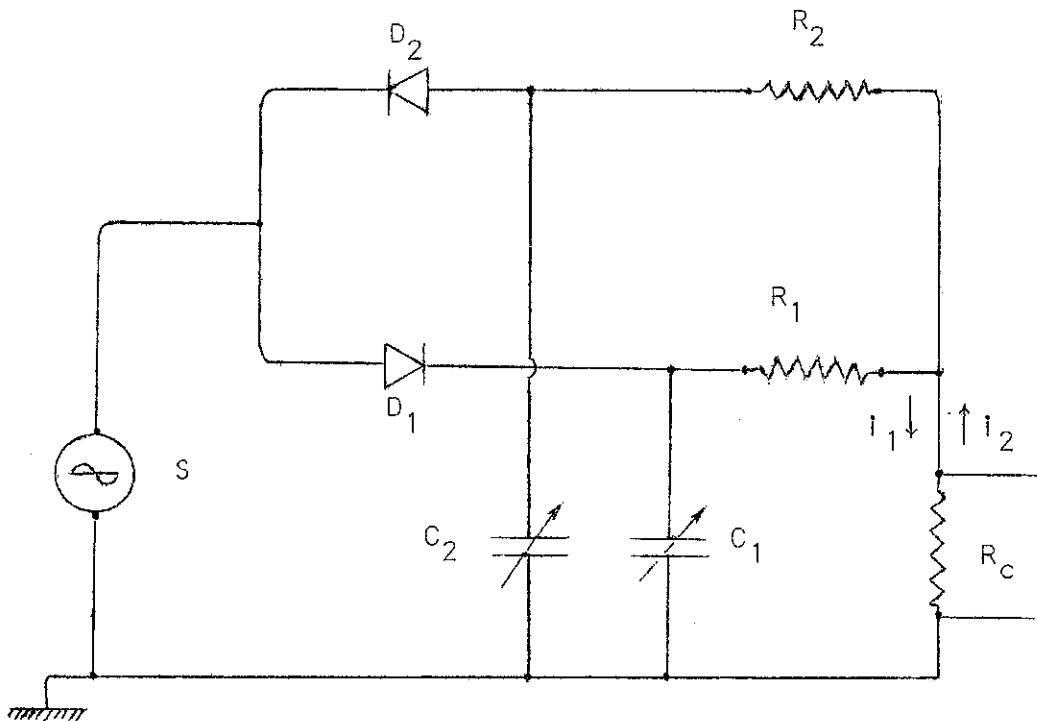


Figure 11-C-5

Le fonctionnement de ce circuit est le suivant :
 Le générateur haute fréquence S fournit une tension alternative sinusoïdale d'amplitude E ; pendant la première demi-période du cycle de la source S la diode D_1 est conductrice et le condensateur C_1 se charge, dans la demi-période suivante cette même diode n'est plus conductrice et C_1 se décharge à travers la résistance R_1 (courant i_1) et la résistance de charge R_C ainsi qu'à travers la résistance R_2 et la diode D_2 . Au cours de cette même demi-période la diode D_2 est conductrice et le condensateur

C_2 se charge. La demi-période suivante voit C_2 se décharger à travers les résistances R_2 et R_c (courant i_2) ainsi que la résistance R_1 et la diode D_1 . Si les diodes D_1 et D_2 ont des caractéristiques semblables et si $C_1 = C_2$ et $R_1 = R_2$ les courants i_1 et i_2 sont égaux en modules et de phases opposées : le courant total dans la résistance de charge R_c est alors nul. Un millivoltmètre placé aux bornes de R_c n'accuse aucune déviation. Toute variation de capacité de l'un ou l'autre des condensateurs C_1 ou C_2 provoque une déviation du millivoltmètre.

Le courant continu de sortie I_o , pour $R_1 = R_2 = R$, est donné par⁽⁸⁾ :

$$I_o = E \cdot \frac{R+2R_c}{(R+R_c)^2} \cdot R \cdot f \cdot \left[C_1 - C_2 - C_1 e^{-k_1} + C_2 e^{-k_2} \right]$$

$$\text{avec } k_1 = \frac{R+R_c}{2R \cdot f \cdot C_1 (R+2R_c)} \quad \text{et} \quad k_2 = \frac{R+R_c}{2R \cdot f \cdot C_2 (R+2R_c)}$$

Soit une tension de sortie $E_o = R_c I_o$.

Le maximum de sensibilité de ce circuit est obtenu pour :

$$\frac{1}{k_1} = \frac{1}{k_2} = 0,57.$$

Le générateur S et les condensateurs C_1 et C_2 sont à la masse ; les diodes D_1 et D_2 sont utilisées dans la partie linéaire de leurs caractéristiques ; le niveau du bruit de fond à la sortie est très faible ; le temps de montée du signal de sortie dépend de la résistance de charge, pour une résistance de 1000 Ω il est de l'ordre de 20 microsecondes et permet ainsi de suivre les mouvements rapides du fléau de la balance ; enfin K.S. Lion a montré que, dans les meilleures conditions, une variation de la fréquence de la source S de $\pm 10\%$ produit une modification du signal de sortie de moins de 1 %, c'est dire qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser un stabilisateur de fréquence.

Condensateurs : détecteurs de déplacement

Les capteurs de déplacement capacitifs peuvent, eux aussi, prendre diverses formes. Pour obtenir une variation de capacité en réponse à un déplacement mécanique il faut que ce dernier modifie l'une ou l'autre des caractéristiques physiques du condensateur de détection : la surface des armatures en regard, la distance entre les armatures, ou la valeur de la constante diélectrique ϵ d'une partie du volume où règne le champ électrique.

En outre le condensateur différentiel est, en général, un meilleur capteur que le condensateur simple. S'il est monté dans le "pont T-2" de telle manière que les deux capacités partielles du système différentiel soient branchées à la place des condensateurs C_1 et C_2 (figure 11-C-6) la sensibilité de l'ensemble sera doublée. De plus le système différentiel a une fonction de transfert linéaire sur une gamme de déplacements plus grande et permet une meilleure stabilité.

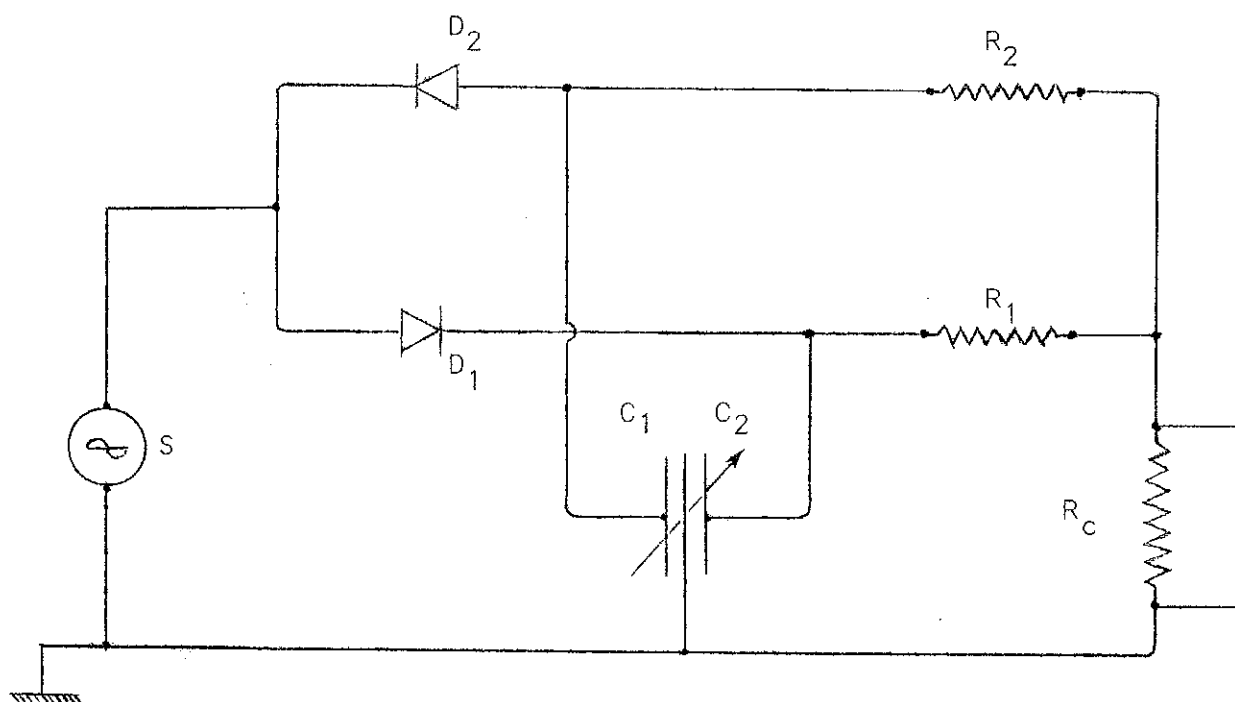


Figure 11-C-6

Enfin, simples ou différentiels, les condensateurs peuvent encore être choisis plans ou cylindriques.

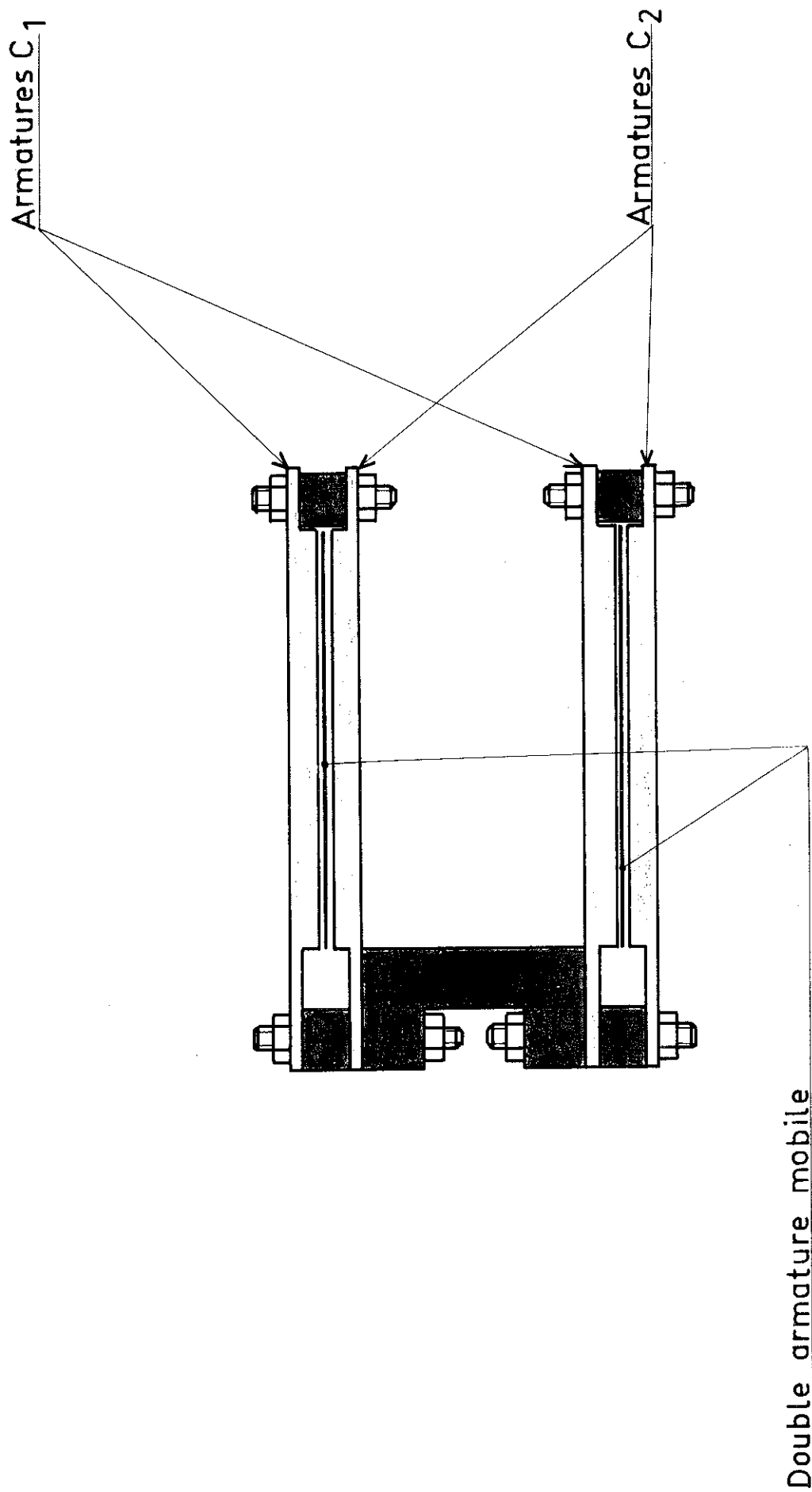
Nos choix ont été faits à la fois sur des critères de performance et après une étude technologique de réalisation et d'utilisation, compte tenu des impératifs de l'ensemble de l'appareillage (encombrement, masse, débattement maximum de la balance, etc...).

Des calculs simples de capacité ont montré que le rapport $\frac{\Delta C}{C}$, entre la variation de capacité ΔC et la capacité initiale C , - rapport qui définit la sensibilité du système - est plus grand lorsque le déplacement de l'équipage mobile produit une variation de la distance entre les armatures plutôt qu'une variation de l'aire des armatures ou de la constante diélectrique du milieu. Ce résultat rend du même coup impossible l'utilisation de condensateurs cylindriques.

Nous avons donc construit un double condensateur différentiel (figure 11-C-7) qui a donné aux essais des résultats remarquables ; cependant, après montage dans l'enceinte de la balance, son emploi s'est révélé relativement malaisé du fait de la somme de précautions rendues nécessaires par la grande différence entre le débattement utile de l'équipage mobile de la balance et la course maximale possible des armatures mobiles du système capacitif.

Au prix d'une sensibilité moindre nous avons alors utilisé un simple condensateur plan dont l'armature fixe est reliée au générateur haute-fréquence S tandis que l'armature mobile d'aluminium (rendue plus rigide par le pliage des bords) est mise à la masse par l'intermédiaire d'un fil d'or très fin de section rectangulaire.

Condensateur plan différentiel



La partie en regard des armatures a une superficie de 112 cm^2 (80×140 en mm), ce qui donne une capacité sensiblement égale à 100 pF pour une distance entre les plaques de 1 mm. (cf. figure II-C-8).

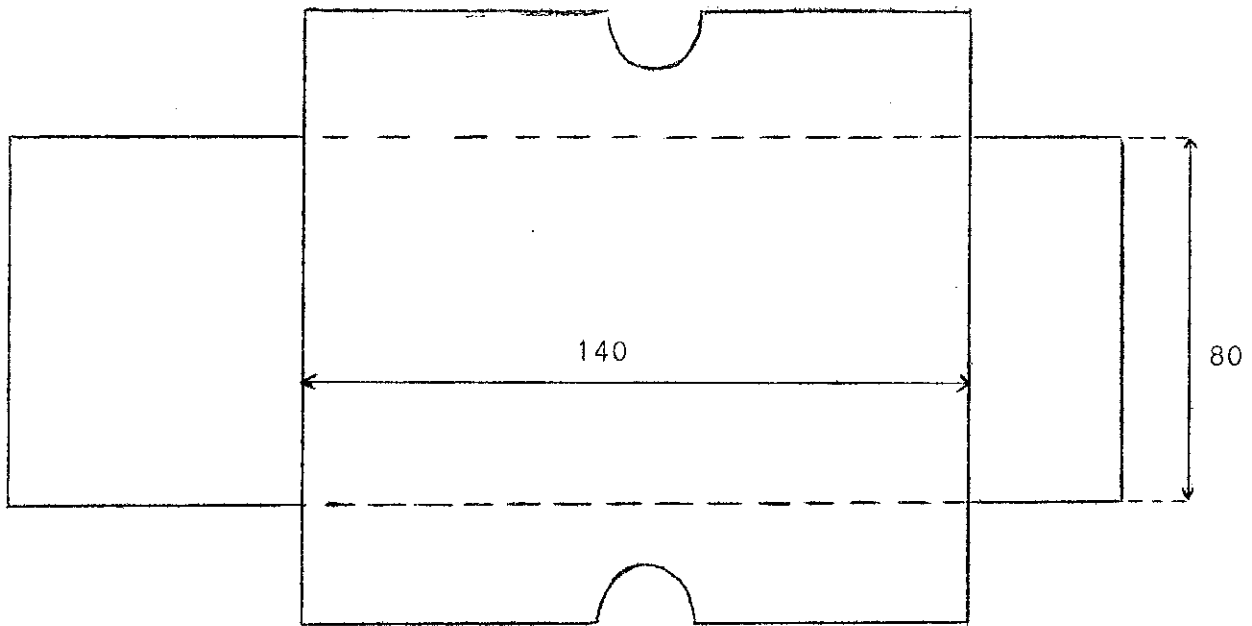


Figure II-C-8

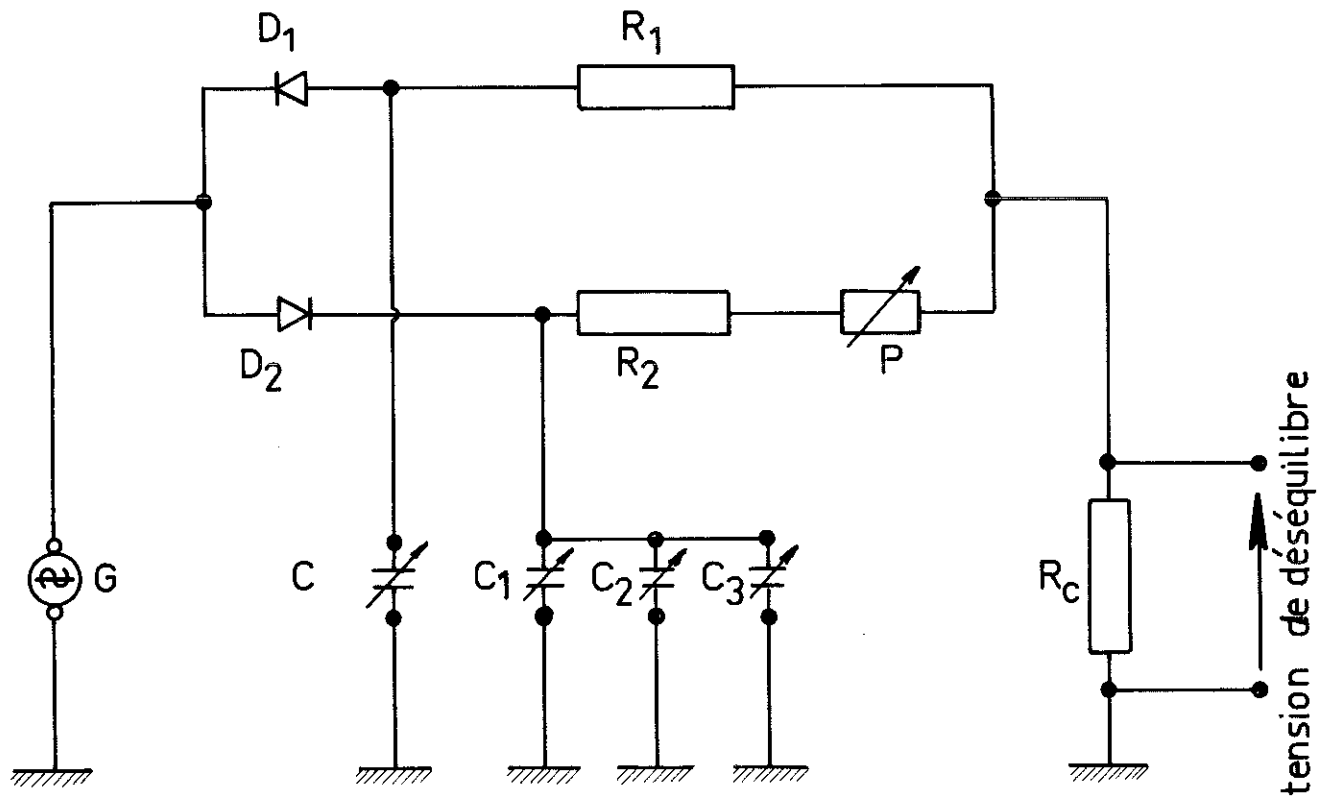
Pour un rapprochement des armatures de Δe très petit on obtient :

$$C + \Delta C = \frac{\epsilon \cdot S}{e - \Delta e} = \frac{\epsilon \cdot S}{e} \cdot \frac{1}{1 - \frac{\Delta e}{e}} \approx \frac{\epsilon \cdot S}{e} \cdot \left(1 + \frac{\Delta e}{e}\right)$$

$$\text{soit } \Delta C = \frac{\epsilon \cdot S}{e} \times \frac{\Delta e}{e}$$

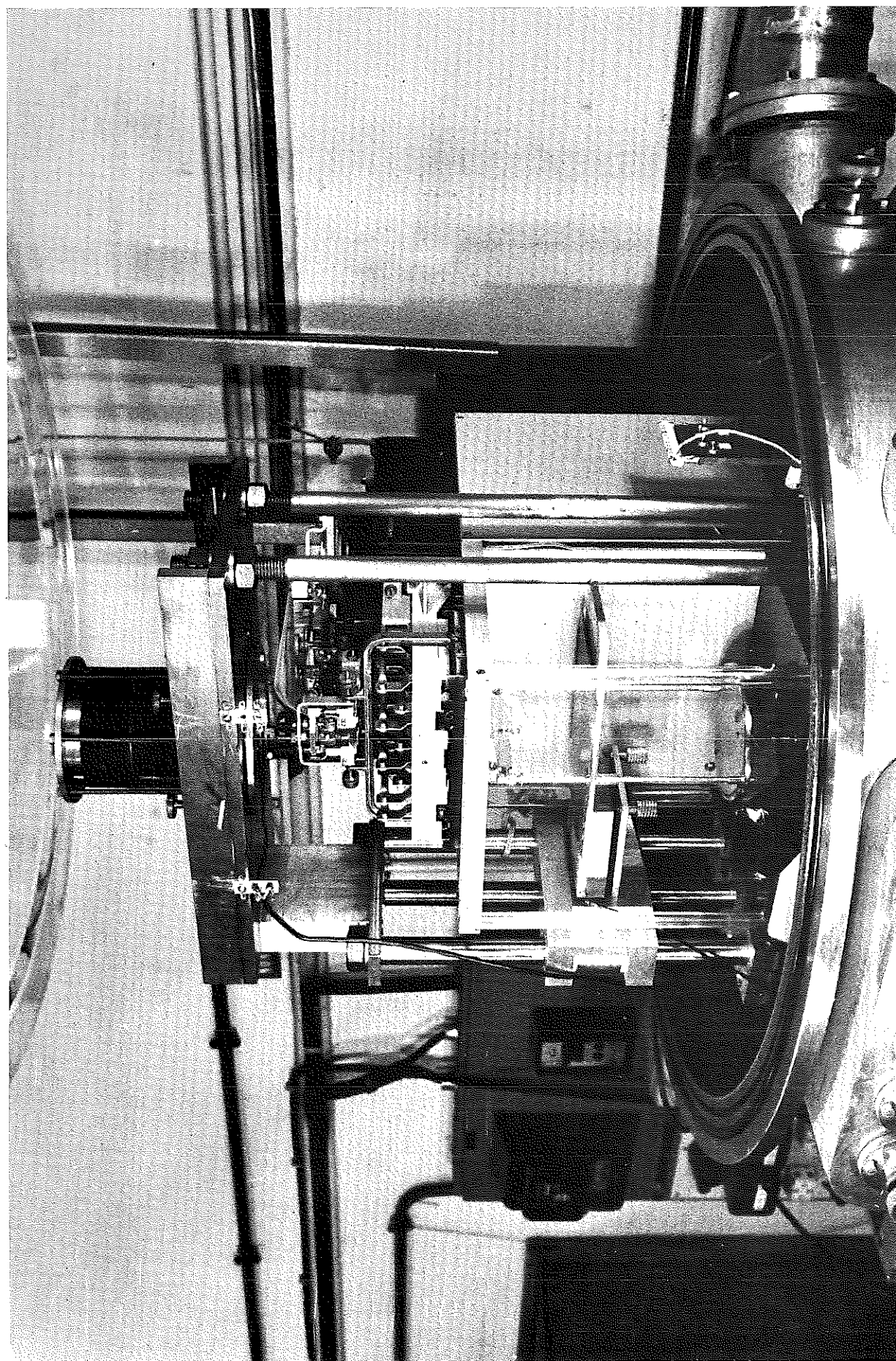
c'est-à-dire $\Delta C = 10^{-1} \text{ pF}$ pour $\Delta e = 1 \mu$.

Le schéma de l'ensemble de détection avec les valeurs numériques des divers éléments constitutifs est représenté sur la figure II-C-9.



G	: Générateur 1MHz	
D_1 & D_2	: Diodes H.F. 500 mA . 50 V	
C	: Capacité de détection	
C_1	: 40 $\rightarrow$ 280 pF sans démultiplication	} capacités ajustables
C_2	: 6 $\rightarrow$ 100 pF sans démultiplication	
C_3	: 7 $\rightarrow$ 22 pF avec démultiplication	
R_1 & R_2	: 2,21 k Ω	
R_c	: 1,21 k Ω	
P	: 470 Ω	

Figure II-C-9



Systèmes de détection et de compensation en place sur l'équipage mobile au niveau de la balance

D - ASSERVISSEMENT

La mesure de la force d'origine magnétique, s'exerçant sur l'échantillon se traduit, nous l'avons vu, par une mesure du courant de compensation. Si ce courant est toujours tel qu'il produise sur l'équipage mobile une force égale en module et opposée à la force magnétique nous obtiendrons, à la fois, deux résultats intéressants : l'équilibre constant de l'équipage mobile, donc l'immobilité de l'échantillon et la possibilité d'une mesure permanente de la force magnétique s'exerçant sur lui.

Le rôle d'un asservissement de position est de réaliser cette condition.

Ayant choisi, pour diminuer l'inertie du système, d'utiliser une méthode dite de "faux zéro" il existera en fait un très faible décalage ϵ entre la position d'origine de l'échantillon et celle qu'il occupe lorsqu'il est soumis à une force. Evidemment plus grand pourra être le gain du montage, plus ϵ sera petit ; mais au gain sont aussi liées, pour partie, les conditions de stabilité de l'asservissement dont le fonctionnement ne peut donc correspondre qu'à un compromis.

Pour que ce fonctionnement soit optimum, doivent être soigneusement choisies les valeurs de divers paramètres et cela implique une étude complète des comportements des différents éléments constitutifs de l'ensemble qu'ils soient mécaniques, électriques ou électroniques.

Ces éléments sont pour l'essentiel :

- la balance proprement dite,
- le système détecteur de déséquilibre,
- l'amplificateur d'asservissement,
- la bobine de compensation.

L'ensemble d'asservissement peut donc être représenté comme suit (figure 11-D-1) :

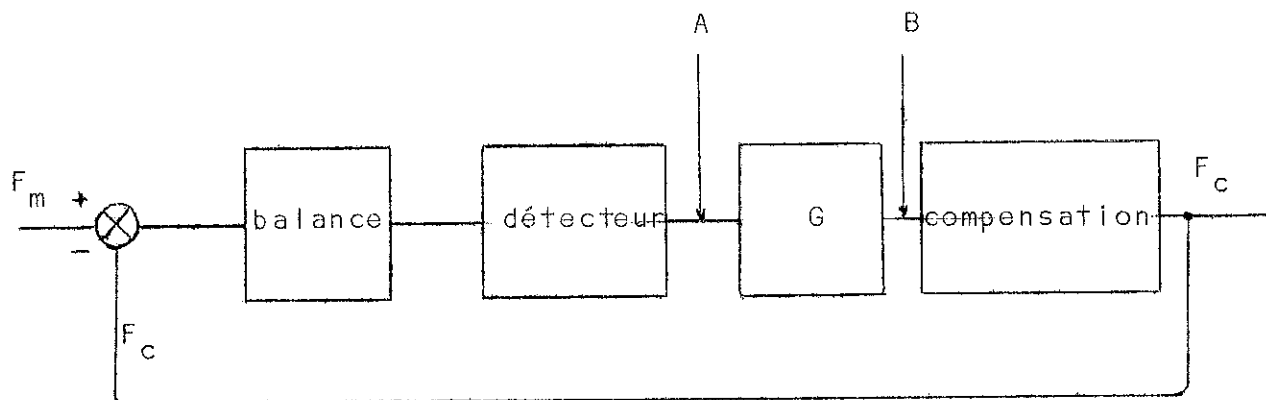


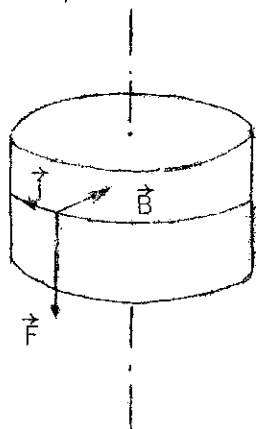
figure 11-D-1

L'élément noté G correspond à l'amplificateur dont le gain et les réseaux correcteurs, certainement nécessaires, restent à déterminer.

Fonction de transfert du système de compensation

La compensation est obtenue en faisant circuler un courant dans une bobine placée dans l'entrefer cylindrique d'un aimant permanent du type de ceux utilisés dans les haut-parleurs, cf. plus haut § B.

Si L et R sont respectivement la self-inductance et la résistance de cette bobine, la force F à laquelle elle est soumise lorsque le courant i la traverse est donnée par :



$$d\vec{F} = \vec{B} \cdot \overrightarrow{idl} \text{ soit en module}$$

(compte-tenu de la géométrie) :

$$F = B \cdot i \cdot l$$

La force est donc proportionnelle à i.

Cette bobine étant alimentée sous la tension V : $V = (R + jL\omega)i$

$$\text{soit } i = \frac{V}{R + jL\omega}$$

$$\text{ou encore } i = \frac{V}{R} \frac{1}{1 + \tau \cdot p} \quad \text{avec } \tau = \frac{L}{R} \text{ et } p = j\omega,$$

$$\text{ce qui donne pour } F : F = k \frac{V}{R} \frac{1}{1 + \tau \cdot p}.$$

La fonction de transfert de ce système, entre le signal de sortie - ici la force F - et le signal d'entrée - ici la tension V -, est donc :

$$\mathcal{F}(p) = \frac{\bar{r}}{V} = \frac{k}{R} \frac{1}{1 + \tau \cdot p}.$$

Numériquement $L \neq 100 \mu\text{H}$ et $R \neq 100 \Omega$ car on doit inclure dans cette dernière valeur la résistance des fils d'or très fins (donc relativement résistants) utilisés pour amener le courant dans la bobine sans introduire de couple parasite,

$$\text{d'où : } \tau = \frac{L}{R} = \frac{100 \cdot 10^{-6}}{100} = 10^{-6}.$$

L'allure des courbes de gain et de phase du système (correspondant à cette fonction de transfert très classique) est la suivante (figure 11-D-2).

La valeur de la fréquence de coupure ν_c ($\omega_c = \frac{1}{\tau}$)

étant :

$$\nu_c = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{10^6}{6.28} \neq 1,592 \cdot 10^5 \text{ Hz}$$

soit sensiblement 160 kHz.

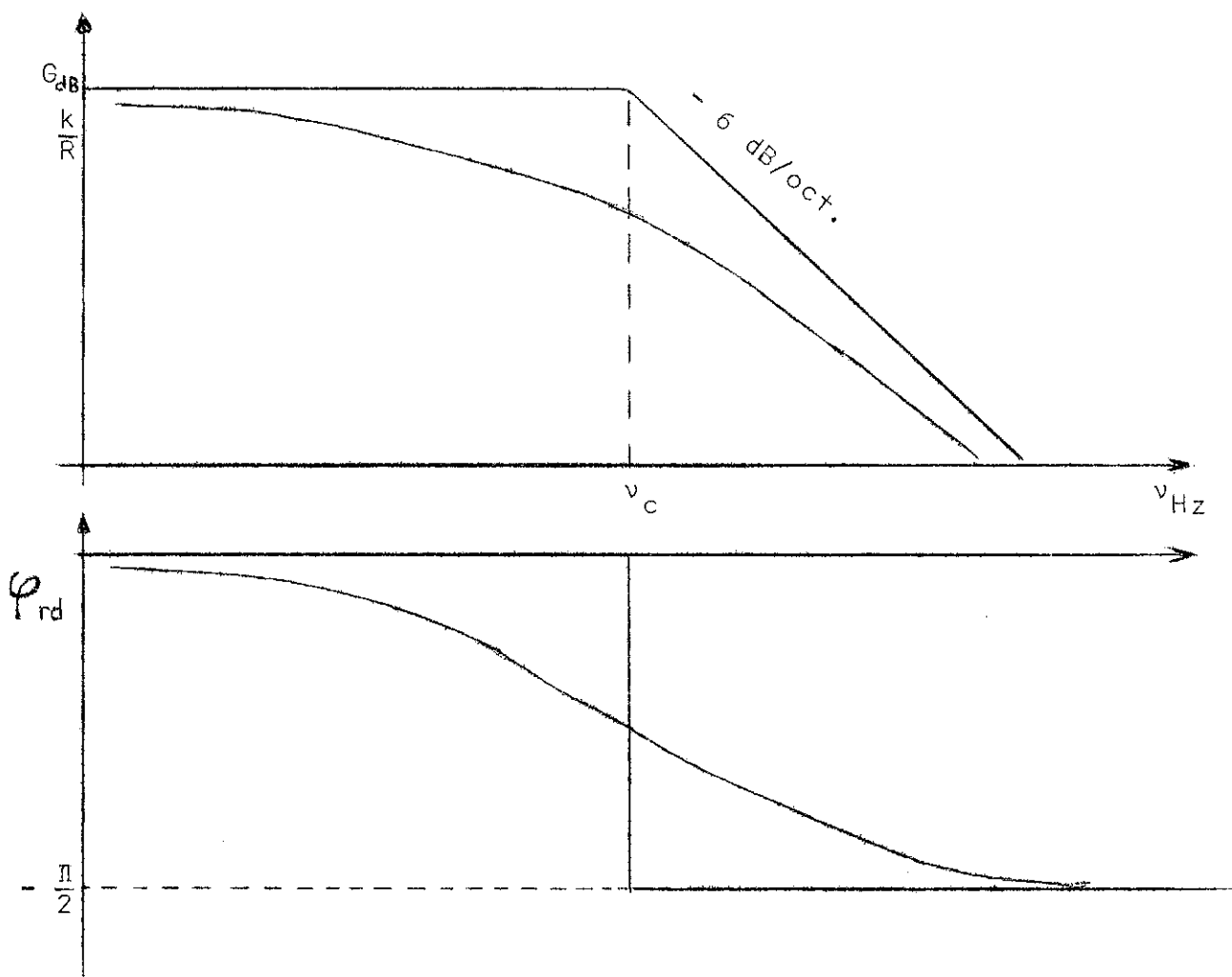


Figure 11-D-2

Remarque : Sauf cas d'insuffisance manifeste nous nous limiterons dans la représentation des variations de l'amplitude et de la phase des fonctions de transfert des divers systèmes aux "diagrammes asymptotiques" obtenus en réduisant les courbes réelles à leurs asymptotes. Il s'agit d'une approximation souvent valable.

Il est intuitivement prévisible que cette fréquence de coupure (donc le déphasage de $\frac{\pi}{2}$) introduite par le système de compensation est très grande devant la fréquence de coupure in-

roduite par la balance (ensemble mécanique dont les constantes de temps sont, de beaucoup, plus importantes). Par conséquent, ce déphasage de $\frac{\pi}{2}$ à la fréquence de 160 kHz n'interviendra certainement pas dans nos calculs de réseaux correcteurs car le gain correspondant sera très faible (donc risque de pompage inexistant). Tout cela sera d'ailleurs précisé par la suite.

Système détecteur

Nous avons vu précédemment, d'une part que, pour de faibles variations d'inclinaison de la balance, la variation de capacité du condensateur variable est proportionnelle à cette variation d'inclinaison (donc à la variation de force sur l'échantillon), d'autre part que la tension de sortie de l'ensemble de détection est une fonction linéaire de la variation de capacité⁽⁸⁾.

Par ailleurs la résistance de charge ayant pour valeur 1 k Ω , Foldvari et Lion indiquent que le temps de montée du signal de sortie est de l'ordre de 20 μ s⁽⁸⁾. Ce qui correspond à une fréquence de coupure de l'ordre de 50 kHz.

Encore une fois cette fréquence de coupure paraît trop grande pour que nous ayons à en tenir compte.

Fonction de transfert de la balance

L'élément le plus délicat à étudier est sans aucun doute la balance. Nous ne possédons en effet aucune donnée mécanique précise sur celle-ci.

S'agissant d'un système qui possède un moment d'inertie, une force ou un couple de rappel et un amortissement, la fonction de transfert sera du second ordre⁽⁹⁾. Selon Gille, Decaulne et Pelegrin⁽¹⁰⁾, on peut donc prévoir un retard de phase de π à partir d'une certaine fréquence, et par conséquent, le système, une fois bouclé, devrait osciller. Ce sont là les seules conclusions théoriques prévisibles.

Ne pouvant aborder directement aucun des paramètres de la balance, nous avons tenté de déterminer expérimentalement sa fonction de transfert par la méthode des essais sinusoïdaux.

Le montage d'étude que nous avons utilisé* est le suivant (figure 11-D-3)

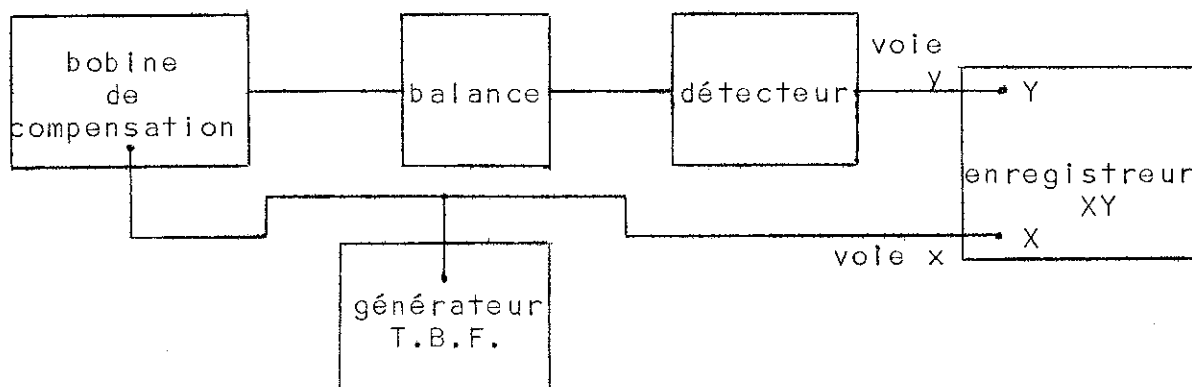


figure 11-D-3

Si l'on se reporte à la figure 11-D-1, cela revient à ouvrir la boucle entre A et B avec $F_m = 0$ et F_c variant sinusoïdalement en fonction du temps. Le fait d'injecter dans la balance un signal modulé en provenance de la bobine de compensation n'introduit pas d'erreur ni de déphasage notable, la fréquence de coupure de cette bobine étant - nous l'avons vu - très grande.

Sur un enregistreur XY se tracent donc des ellipses (figures de Lissajou) qui donnent directement gain et déphasage en fonction de la fréquence affichée sur le générateur T.B.F. Les résultats sont consignés sur le tableau suivant.

* Une autre méthode - à priori plus satisfaisante - a été envisagée : appliquer la force F variant sinusoïdalement sur un échantillon magnétique suspendu à la balance. La difficulté de mise en oeuvre nous a fait préférer l'autre solution.

de 0,01 à 0,09 Hz

ν Hz	0,01	0,02	0,025	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
G coefficient d'amplifi- cation	0,67	0,64	0,62	0,59	0,56	0,5	0,46	0,41	0,37	0,33
φ degré	13°	25°	31°	37°	42°	57°	68°	72°	79°	90° = $\frac{\pi}{2}$
G dB	0	- 1	-1,5	-1,9	-2,1	- 3	- 4	- 5	- 6	- 7

de 0,1 à 0,35 Hz

ν Hz	0,1	0,15	0,17	0,2	0,22	0,25	0,3	0,35
G coefficient d'amplifi- cation	0,28	0,18	0,14	0,11	0,1	0,08	0,059	0,046
φ degré	103°	122°	126°	135°	140°	145°	147°	155°
G dB	- 8	- 12	- 14	-16,5	- 17	- 19	- 22	- 24

Remarque : Nous avons pris comme niveau 0 dB le gain à 0,01 Hz.
 En fait à cette fréquence l'amplification est diffé-
 rente de 1 : elle vaut 0,67, mais cela ne revient qu'à
 introduire une translation de $20 \log 0,67 = -3,48$ dB.

Les figures 11-D-4 et 11-D-5 reproduisent le tracé des
 courbes $G = f(\nu)$ et $\varphi = f(\nu)$.

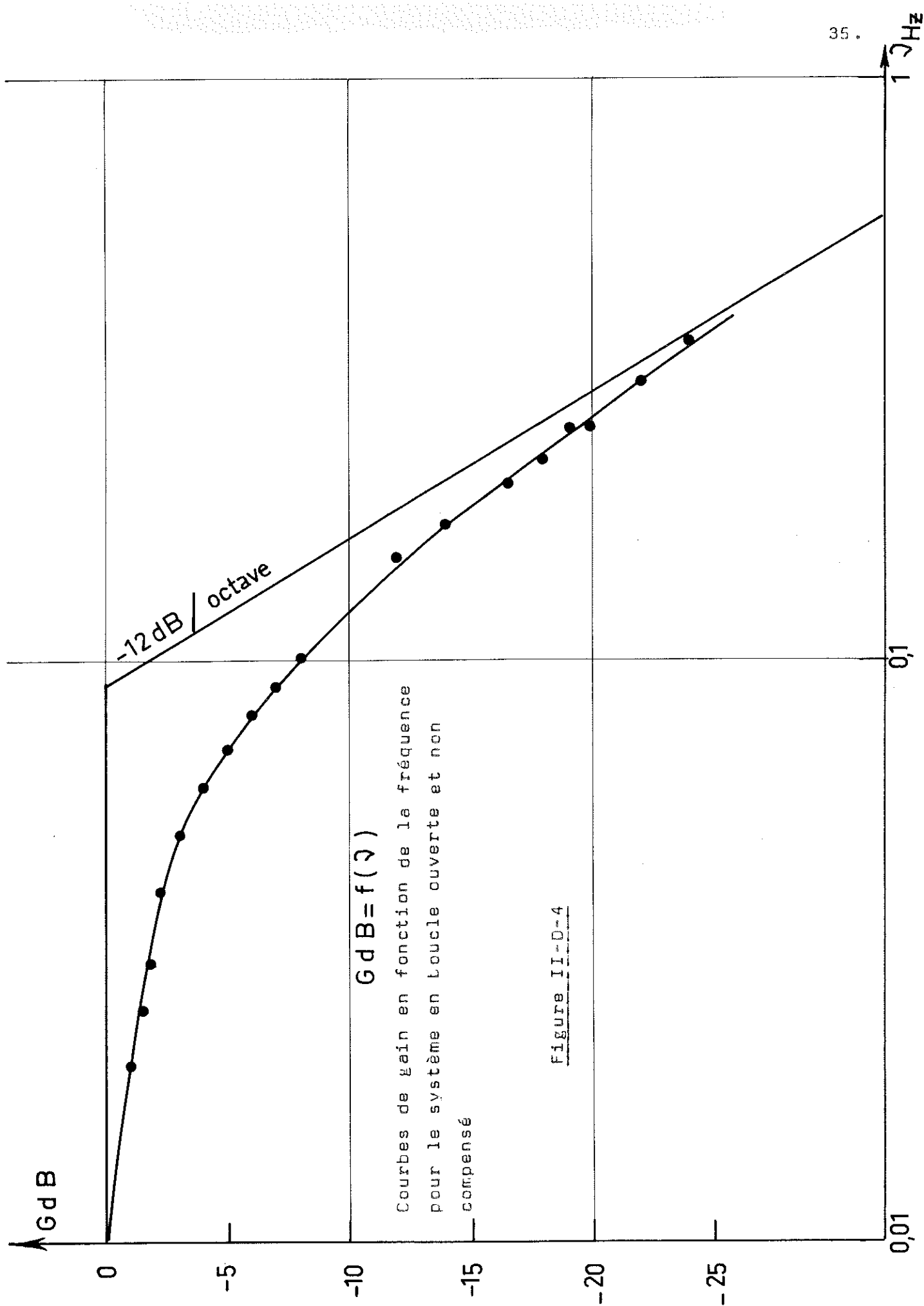
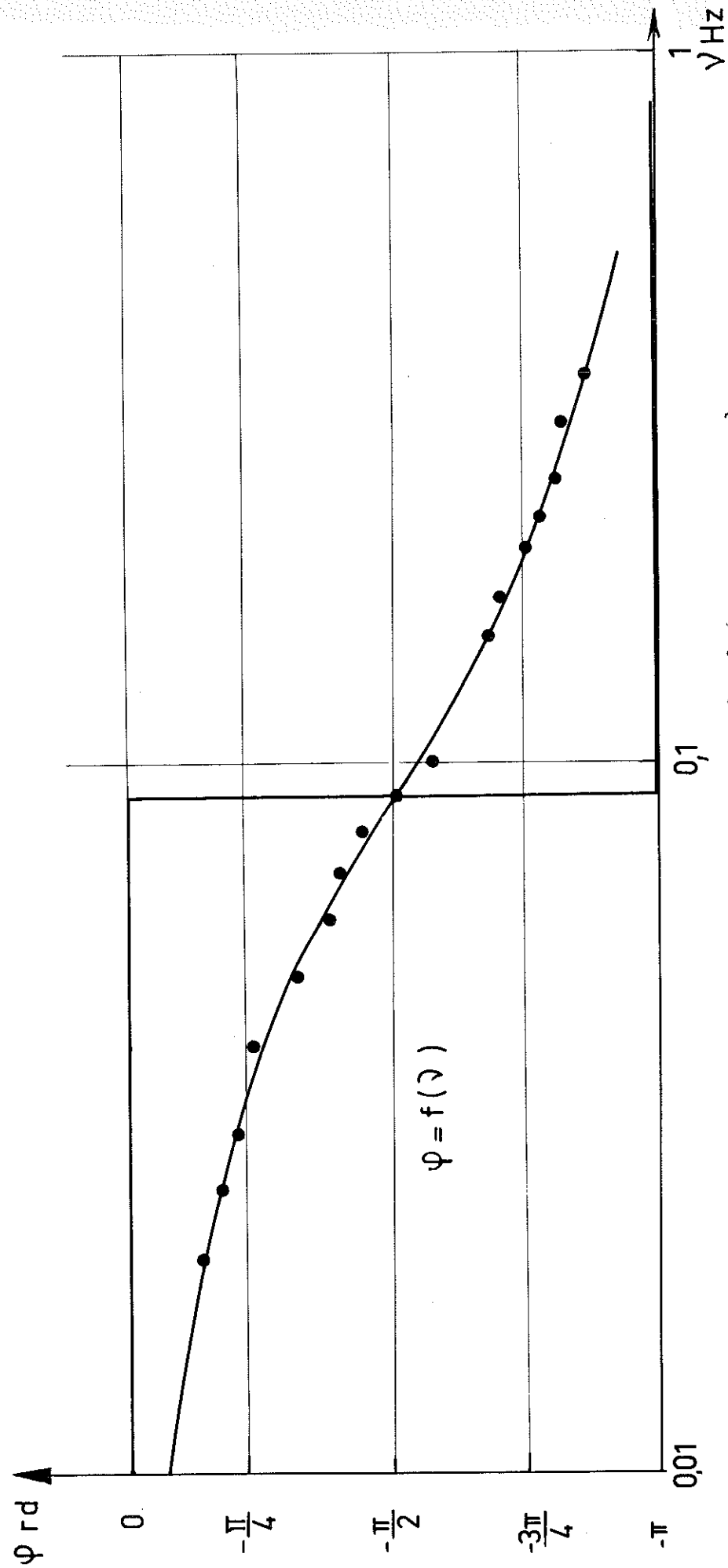


Figure II-D-4



Courbes de phase en fonction de la fréquence pour le système en boucle ouverte et non compensé

Figure II-D-5

Sur ces courbes la fonction de transfert apparaît bien être du second ordre puisque, comme prévu, le déphasage tend vers $-\pi$ lorsque ν tend vers l'infini et que le gain tend asymptotiquement vers une droite de pente -12dB/oct. à partir de la fréquence de coupure.

Cette fréquence de coupure, déterminée par le point d'inflexion de la courbe de phase - c'est-à-dire le point où $\varphi = \frac{\pi}{2}$ -, est $\nu_{c_1} = 0,09 \text{ Hz.}$

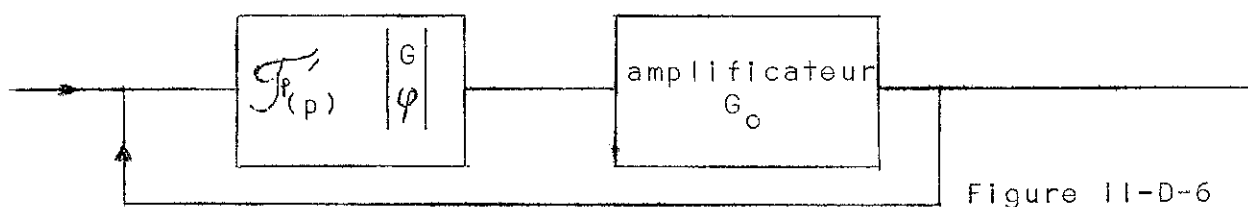
Les hypothèses formulées, quant aux fréquences de coupure des systèmes de détection et de compensation, se trouvent donc confirmées.

L'amplificateur d'asservissement : problème du pompage en boucle fermée

Comme nous le montrent les mesures effectuées sur la balance, à la fréquence de $0,35 \text{ Hz}$ le déphasage φ est de 155° , donc assez voisin de π , tandis que le coefficient d'amplification, dont la valeur n'est que $0,046$, est relativement petit devant l'unité. Ces valeurs suffisent pour affirmer que, selon le critère de Nyquist (figure 11-D-7), il n'y a pas risque de pompage.

Cependant nous n'avons encore pas tenu compte de la présence, dans la chaîne d'asservissement, de l'amplificateur, noté G sur la figure 11-D-1, et qui risque de modifier la conclusion précédente.

Si l'on désigne par $F'(p)$ la fonction de transfert des éléments précédemment étudiés, qui se réduit à celle de la balance dans le domaine de fréquence utile, on peut schématiser l'ensemble de la chaîne d'asservissement comme suit :



Pour en déterminer les conditions de stabilité il faut connaître le gain et le déphasage en boucle ouverte.

Si l'on considère que le gain G_0 de l'amplificateur est constant dans une bande de fréquences assez large, c'est-à-dire grande devant la fréquence de coupure de la balance (0,09 Hz), la nouvelle fonction de transfert globale en boucle ouverte devient :

$$\mathcal{F}(p) = G_0 \cdot \mathcal{F}'(p).$$

Pour chaque valeur de la fréquence, le gain est donc multiplié par G_0 tandis que la courbe de phase n'est pas modifiée - car dire que le gain de l'amplificateur est constant dans un certain domaine de fréquences implique qu'il n'introduit aucun déphasage dans ce domaine de fréquences.

Pour avoir la certitude qu'un pompage est impossible il faudrait que la courbe de Nyquist correspondant au système complet n'entoure pas le point -1 (en coordonnées de Nyquist $[1, \pi]$).

Sur la figure 11-D-7 le point A (0,046, 155°) représente dans le plan de Nyquist le dernier point obtenu (pour $\nu = 0,35$ Hz) de la fonction $\mathcal{F}'(p)$.

Compte-tenu du fait que la courbe représentative d'une fonction de transfert du second ordre se développe généralement dans les quadrants I et II et arrive toujours au point 0 tangentiellement à Ox' la courbe représentative de $\mathcal{F}'(p)$ ne risque pas d'entourer le point $[1, \pi]$ (cf. plus haut).

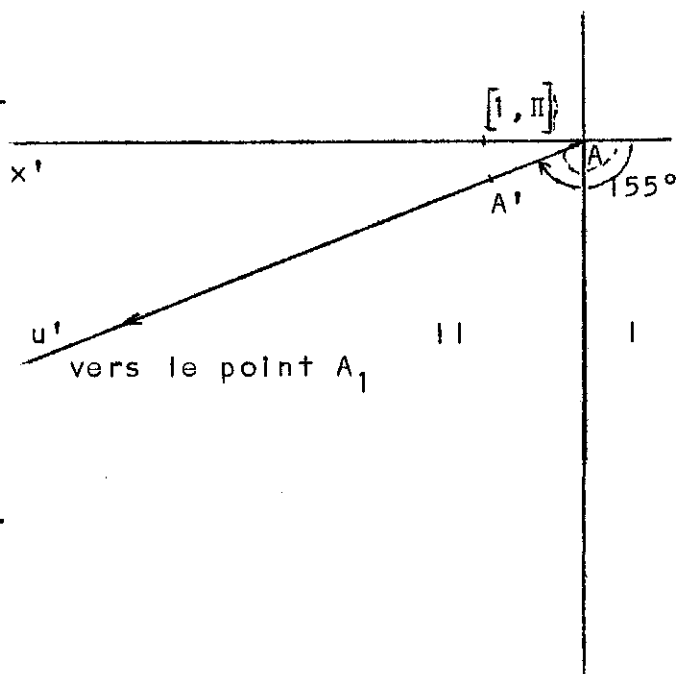


Figure 11-D-7

Si l'on considère maintenant le système complet avec l'amplificateur d'asservissement nous venons de voir que $G_T = G' \times G_O$. Pour que le système ait toutes chances de rester stable il faut que le point représentatif de $F(p)$ correspondant à $\nu = 0,35$ Hz, évidemment porté par la demi-droite Ou' , soit situé sur le segment OA' tel que $|OA'| = 1$. Ce qui signifie que G_T doit être inférieur, ou au maximum égal à 1. Ce qui pour l'amplificateur implique : $G_O \leq 22$.

Cette condition est malheureusement incompatible avec de bonnes performances de l'asservissement, car nous avons vu que le gain en boucle ouverte de l'ensemble doit être le plus grand possible pour que ϵ soit négligeable.

Il ne faut donc pas que l'asservissement soit une limite à la sensibilité de l'appareillage.

Nous avons, par conséquent, évalué l'ordre de grandeur de la valeur minimale que peut prendre G_O pour que, en régime statique (c'est-à-dire, à l'équilibre), la précision d'une mesure soit la précision permise par la balance :

- La sensibilité de cette dernière est de 10^{-2} mg.
- Pour une force mesurée relativement grande et correspondant à un courant de compensation de $300 \mu A$ la sensibilité doit être de $0,2 \mu A$ (car, comme nous le verrons plus loin, un signal de 1 mV au niveau de l'enregistreur, équivalent à un courant de compensation de $1 \mu A$, correspond à une force appliquée sur l'échantillon de $4,94.10^{-2}$ mg).
- Compte-tenu du shunt de mesure de 1000Ω et de la résistance de l'ensemble de compensation ($R \approx 100 \Omega$), $300 \mu A$ nécessitent que la tension de sortie de l'amplificateur d'asservissement soit 330 mV.
- De plus un courant de $10 \mu A$ dans la bobine de compensation donne un signal de $0,7$ mV à la sortie du détecteur. C'est donc une

tension de $14 \mu\text{V}$ qui existe à l'entrée de l'amplificateur lorsque le courant de compensation est de $0,2 \mu\text{A}$.

- Le gain G_o minimum de l'amplificateur doit, en conséquence, être :

$$G_{o_{\text{minimum}}} = \frac{330 \cdot 10^3}{14} \neq 24\ 000.$$

Cette valeur correspond, pour $\nu = 0,35 \text{ Hz}$, à $G_T > 1100$. Le point A_1 représentatif sur le diagramme de Nyquist est donc très loin sur la demi-droite Ou' ; les risques d'instabilité du système sont très grands.

Pour supprimer ces risques d'auto-oscillation de l'asservissement, il faut ajouter des réseaux de compensation.

Pour que, dans un fonctionnement continu (c'est-à-dire lors de l'équilibre de la balance), le gain G_o soit de l'ordre de 24 000, il faut que la branche du réseau correcteur en parallèle avec l'amplificateur ait une résistance R_2 24 000 fois supérieure à la résistance R_1 du réseau série (figure 11-D-8). Cette dernière ayant toute chance de ne pas être négligeable,

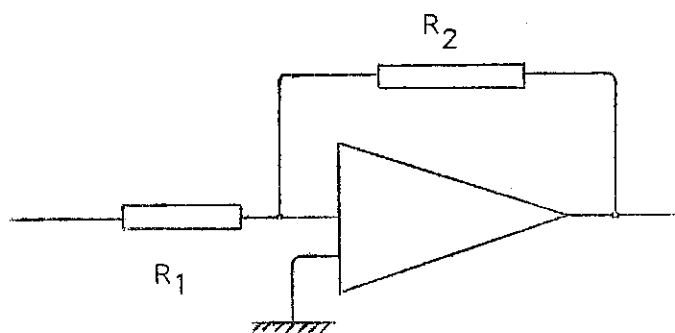


Figure 11-D-8

cela revient à dire que R_2 sera très grand et qu'en régime continu la contre réaction sera inexistante : par conséquent l'amplificateur est, dans ce cas, utilisé en boucle ouverte.

C'est un amplificateur opérationnel, type $\mu\text{A} 709$, que nous avons choisi. Son gain en boucle ouverte G_o , compris entre 50 000 et 200 000, satisfait largement à la condition définie plus haut.

De plus le bruit propre ramené à l'entrée de cet amplificateur, dans la bande de fréquences qui nous importe, est de l'ordre de 8 à 10 μV - c'est-à-dire inférieur au minimum détectable par la balance.

Les réseaux correcteurs

Pour assurer la stabilité du système il faut éviter que la courbe de phase ne tende vers $-\pi$ lorsque la fréquence augmente. L'introduction de circuits de compensation est donc indispensable, et a été effectuée directement dans la boucle de contre-réaction de l'amplificateur d'asservissement.

Sur le diagramme asymptotique correspondant à la courbe de phase de la balance (figure 11-D-5) il apparaît que le déphasage de π dans le sens des retards intervient à la fréquence $\nu_{c1} = 0,09 \text{ Hz}$. La compensation idéale serait donc d'introduire dans l'amplificateur, à partir de cette même fréquence, un déphasage de π dans l'autre sens. Un filtre d'ordre 2 serait donc nécessaire ou le montage en série de deux amplificateurs introduisant chacun un déphasage de $+\frac{\pi}{2}$ (c'est-à-dire montés en dérivateurs : ce qui pose des problèmes en régime d'équilibre).

Il était plus simple, et cela a facilité le montage, de n'utiliser qu'un seul amplificateur avec compensation mixte (intégrale + dérivée).

De cette manière, au-dessous d'une certaine fréquence ν_2 , inférieure et voisine de ν_{c1} , la phase est en retard de $\frac{\pi}{2}$ tandis qu'au-dessus d'une autre fréquence ν_1 , supérieure et voisine de ν_{c1} , elle est avancée de $\frac{\pi}{2}$.

Le schéma suivant (figure 11-D-9) représente le montage que nous avons réalisé.

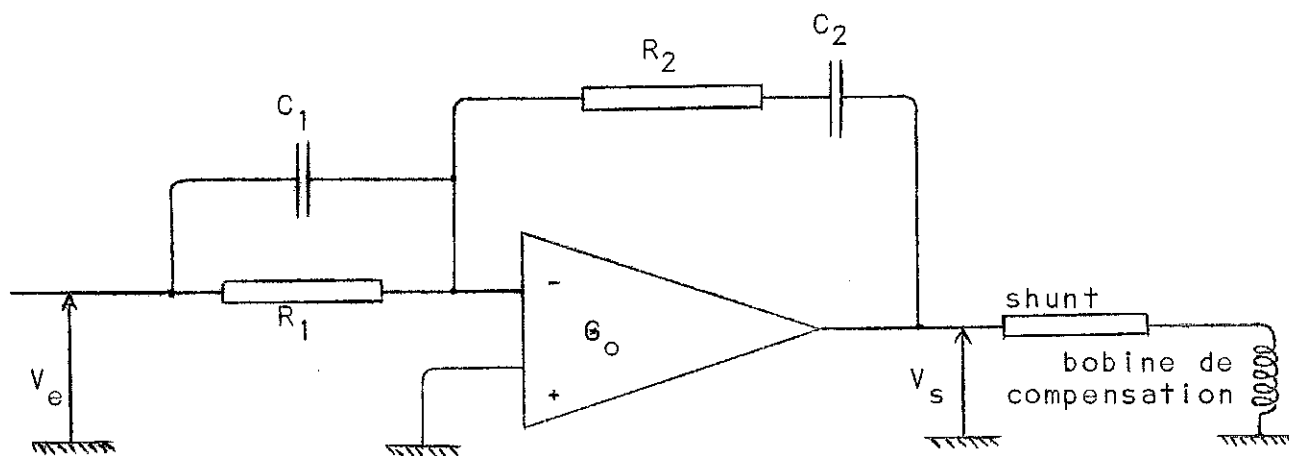


Figure 11-D-9

La fonction de transfert d'un tel montage s'écrit :

$$\mathcal{F}_p(p) = \frac{V_s}{V_e} = \frac{(1+\tau_1 p)(1+\tau_2 p)}{\tau_3 p}$$

avec $\tau_1 = R_1 C_1$; $\tau_2 = R_2 C_2$; $\tau_3 = R_1 C_2$.

En choisissant R_1 , C_1 , R_2 et C_2 de telle sorte que $\tau_3 < \tau_1 < \tau_2$, les fréquences correspondantes sont dans l'ordre inverse $\nu_3 > \nu_1 > \nu_2$, et les courbes de gain et de phase de cet amplificateur ont la forme représentée sur la figure 11-D-10.

En faisant en sorte, de plus, que les valeurs des fréquences ν_1 et ν_2 encadrent la valeur de la fréquence de coupure ν_{c_1} ($\nu_2 < \nu_{c_1} < \nu_1$) on obtient une réelle compensation de la courbe de phase de la balance.

En effet, comme le montre la figure 11-D-11 - les courbes de gain et de phase résultantes étant obtenues par la somme algébrique des courbes de gain et de phase des divers éléments de la chaîne - la courbe de phase reste pratiquement constante au voisinage de $-\frac{\pi}{2}$.

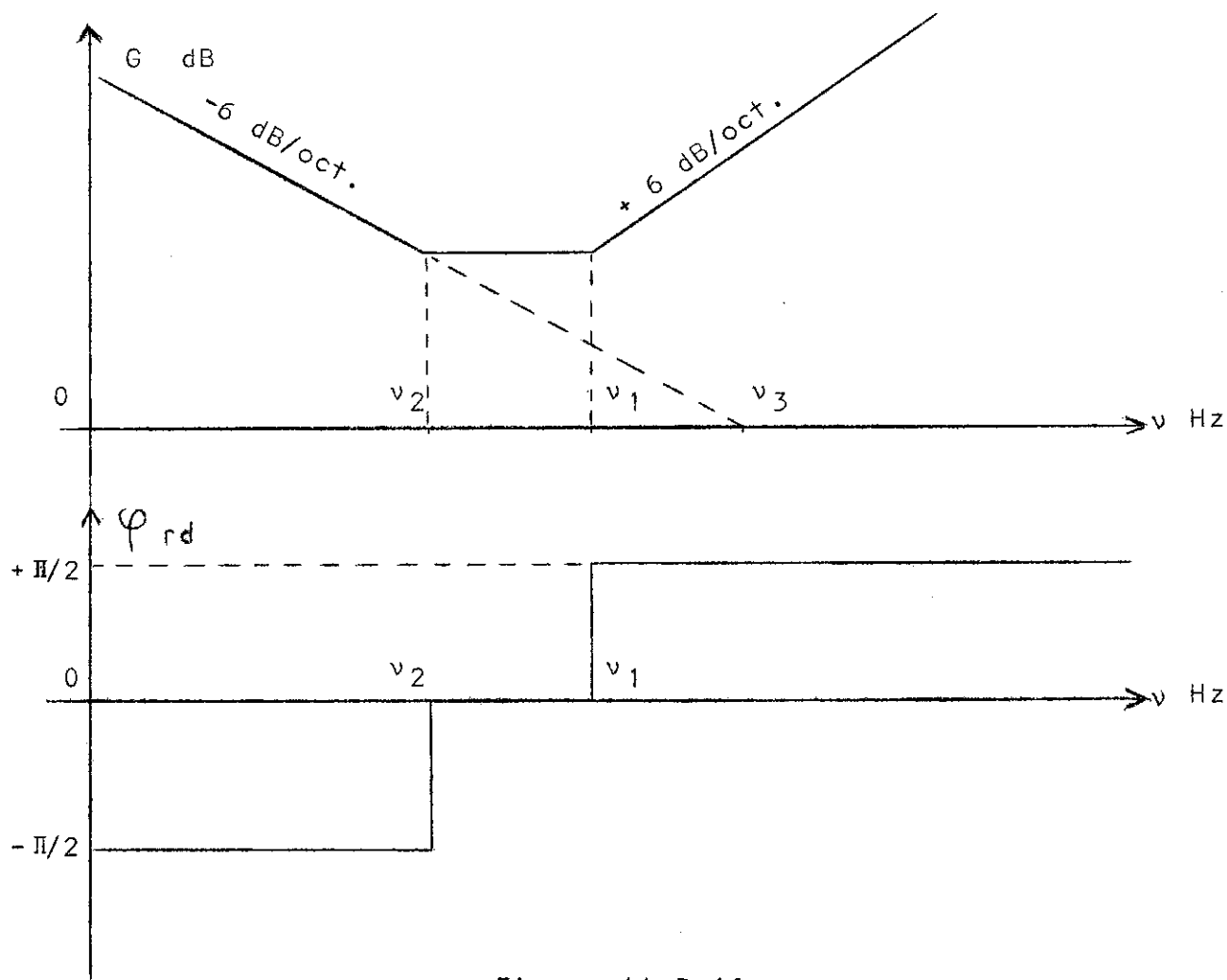


Figure 11-D-10

Les risques d'auto-oscillation sont donc ainsi supprimés ; la marge de phase étant toujours supérieure à 40° l'asservissement doit théoriquement être stable⁽¹¹⁾.

Réalisation et vérification pratiques des résultats précédents

A partir de condensateurs ayant les capacités :

$$C_1 = 14,7 \mu\text{F} \text{ et } C_2 = 4,7 \mu\text{F},$$

nous avons réalisé le montage avec, en lieu et place des résistances R_1 et R_2 , des potentiomètres, de valeurs totales respectives $100 \text{ k}\Omega$ et $1 \text{ M}\Omega$, permettant d'ajuster les fréquences ν_1 et ν_2 de part et d'autre de ν_{c_1} (figure 11-D-12).

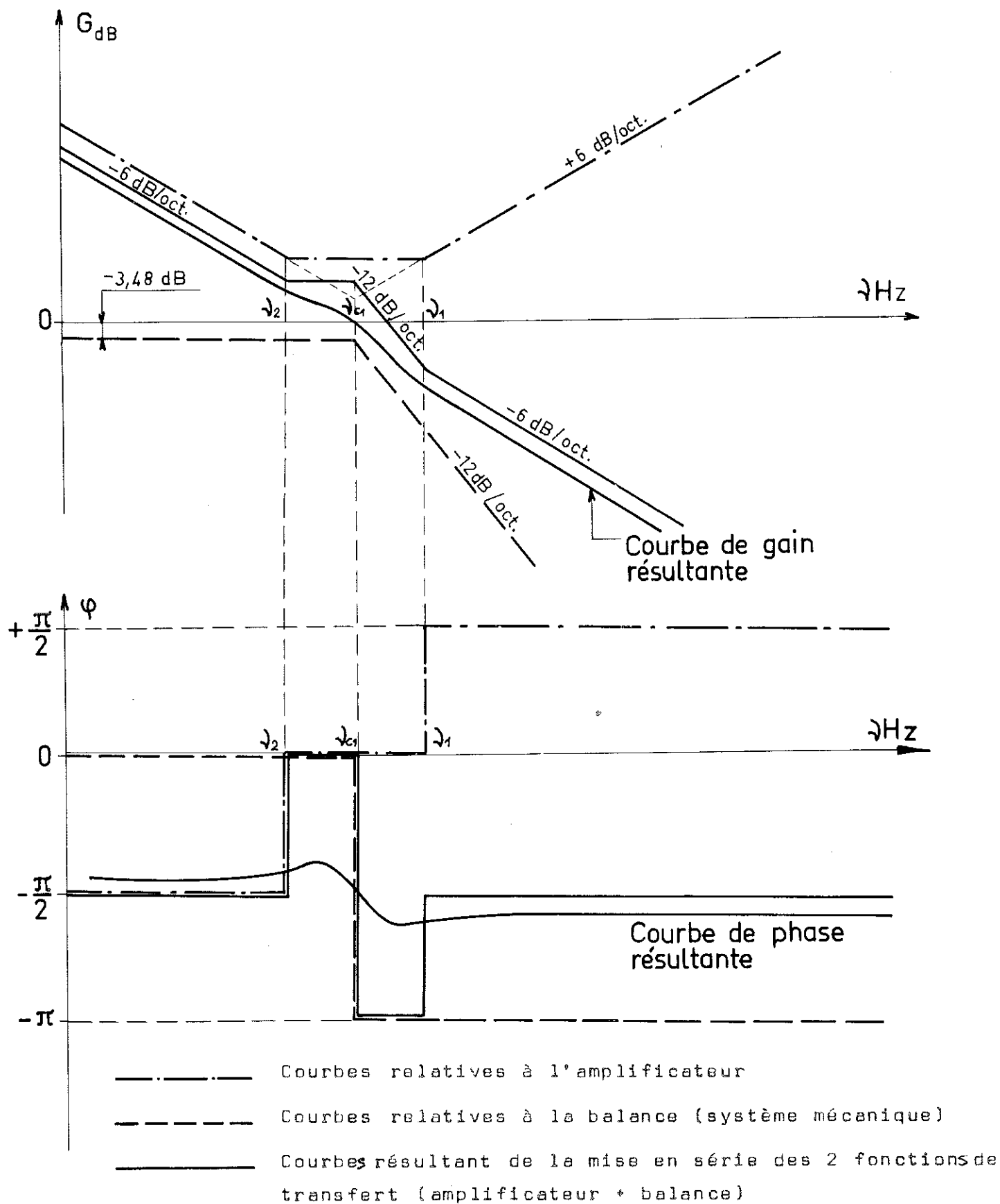


Figure II-D-11

Les valeurs optimales de R_1 et R_2 ont été obtenues par un réglage dynamique, le système étant bouclé, de manière à ce que la réponse à une perturbation brusque soit correctement amortie (amortissement critique) (voir figure 11-D-13).

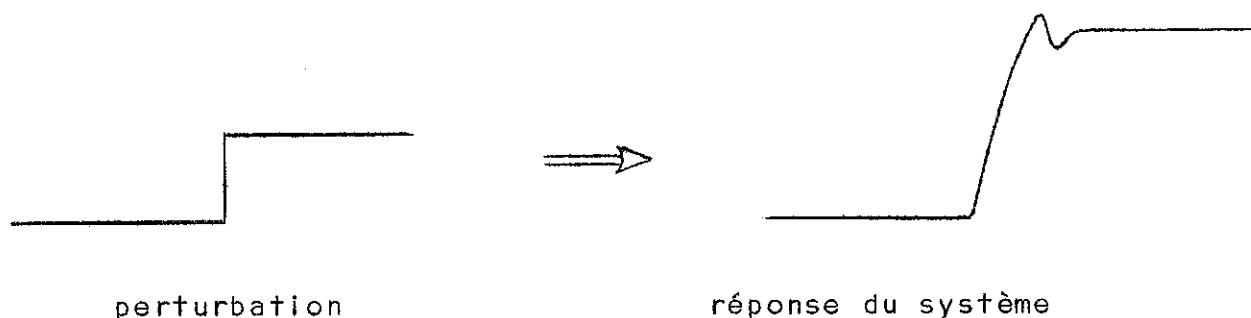


figure 11-D-13

Cela a donné numériquement : $R_1 = 52 \text{ k}\Omega$ et $R_2 = 750 \text{ k}\Omega$.

Les courbes asymptotiques représentées sur les figures 11-D-14 et 11-D-15 ont donc été construites à partir des résultats numériques suivants :

$$\begin{aligned}\tau_1 &= R_1 C_1 = 0,77 \text{ s} & \text{soit } \nu_1 &= 0,21 \text{ Hz} \\ \tau_2 &= R_2 C_2 = 3,5 \text{ s} & \text{soit } \nu_2 &= 0,045 \text{ Hz} \\ \tau_3 &= R_1 C_2 = 0,25 \text{ s} & \text{soit } \nu_3 &= 0,63 \text{ Hz}.\end{aligned}$$

La concordance entre ces calculs et le fonctionnement réel a été vérifiée par le relevé expérimental des courbes $\varphi(\nu)$ et $G(\nu)$.

Le procédé utilisé pour cette expérience est le même que celui qui nous a déjà permis de tracer la fonction de transfert de la balance. Cette fois nous avons inclus, dans la boucle de mesure, l'amplificateur d'asservissement avec ses réseaux correcteurs. Les figures de Lissajou ainsi obtenues ont permis de tracer $G = f(\nu)$ et $\varphi = f(\nu)$, que nous avons reportées respectivement sur les figures 11-D-14 et 11-D-15.

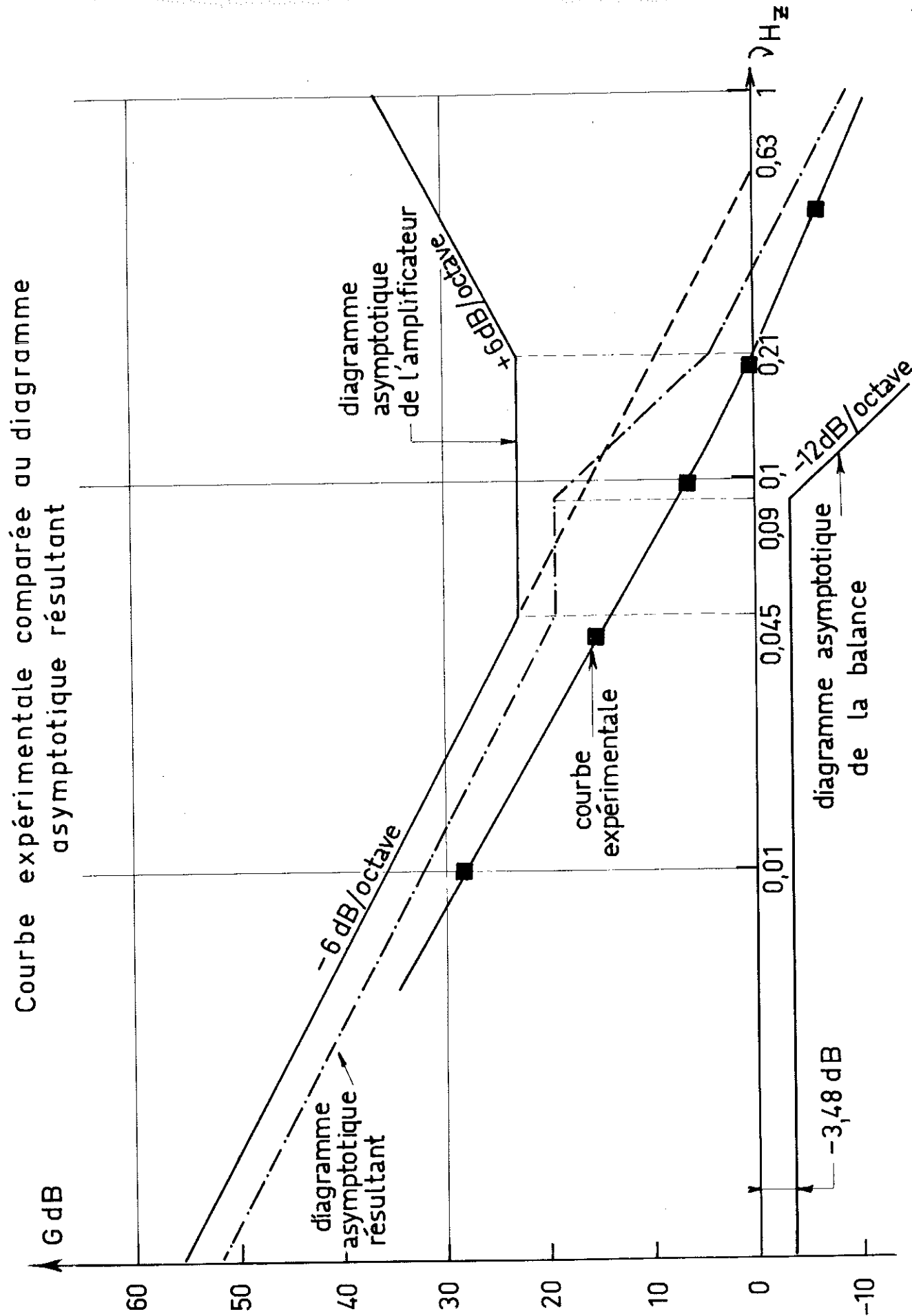


Figure II-D-14

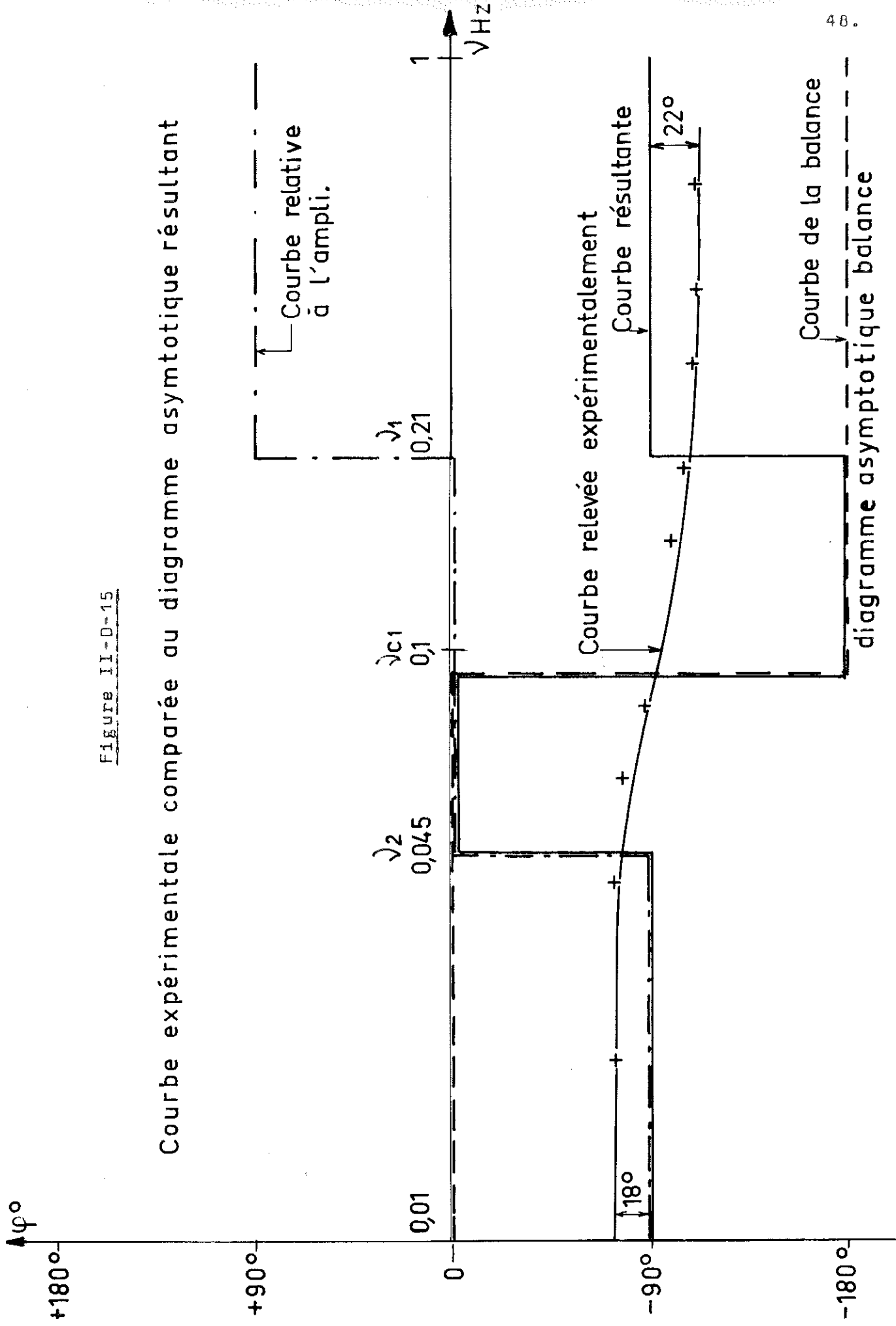


Figure II-D-15

Courbe expérimentale comparée au diagramme asymptotique résultant

Courbe relative à l'ampli.

Courbe relevée expérimentalement

Courbe résultante

Courbe de la balance diagramme asymptotique balance

- Comme on peut le remarquer ces courbes expérimentales correspondent bien aux asymptotes théoriques. En particulier la courbe $\varphi = f(\nu)$ reste au voisinage de $-\frac{\pi}{2}$: elle en est distante de $+ 18^\circ$ pour $\nu = 0,01$ Hz et de $- 22^\circ$ aux environs de 1 Hz ; la marge de phase est donc toujours supérieure à 70° et nous pouvons être assurés que le système ne "pompera" pas.

A la fermeture de l'asservissement nous avons effectivement pu constater sa stabilité et son fonctionnement conforme aux prévisions.

Par contre, si les réseaux correcteurs (R_1, C_1, R_2, C_2) sont supprimés, l'expérience a montré que le système oscille à une fréquence de 2 Hz environ.

- La courbe expérimentale $G(\nu)$ offre, elle aussi, l'intérêt de vérifier les prévisions théoriques. Sa pente le plus souvent voisine de 6 dB/oct. signifie que le gain double quand la fréquence est divisée par deux.

Lorsque $\nu \rightarrow 0$, le gain augmente régulièrement de 6 dB/oct. et donc tend vers l'infini. En fait il sera évidemment limité par la valeur du gain en boucle ouverte de l'amplificateur lui-même ($50\,000 < G_0 < 200\,000$). Ceci signifie bien qu'en régime statique (c'est-à-dire lorsque la balance est en équilibre), où $\nu = 0$, le gain du système est celui de l'amplificateur en boucle ouverte. Les conditions définies précédemment en ce qui concerne la non limitation de la précision de l'appareillage par l'asservissement sont donc respectées.

La vérification expérimentale de cette non limitation sera exposée plus loin.

Remarque : L'ensemble de l'asservissement présente une courbe de gain ayant une pente sensiblement constante de -6 dB/oct. et un déphasage lui aussi pratiquement constant et égal à -90° . Ces résultats sont caractéristiques d'un système asservi présentant une intégration dans la chaîne directe : leur fonction de transfert est de la forme $F(p) = \frac{1}{p} \times \frac{1+\tau_1 p}{1+\tau_2 p} \times \dots$ ($\frac{1}{p}$ est le terme d'intégration).

Dans ce cas on peut dire que l'erreur statique est nulle⁽¹²⁾.

Cela signifie que la tension d'erreur e tend vers zéro et démontre en quelques lignes les conditions de précision définies plus haut.

C H A P I T R E I I I

GENERATEURS DE CHAMP ET DE GRADIENT DE CHAMP*

A - BOBINE DE CHAMP

Si l'on désigne par : figure (III-A-1)

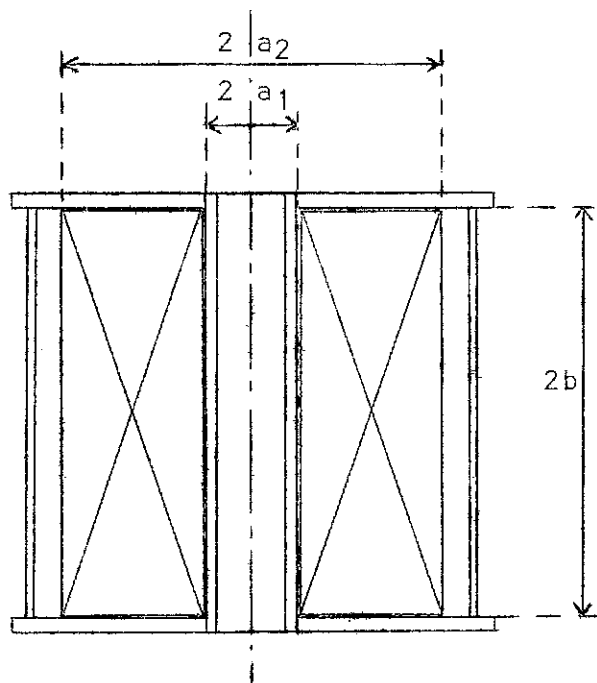


Figure III-A-1

- $2a_1$ le diamètre intérieur de l'enroulement,
- $2a_2$ le diamètre extérieur de l'enroulement,
- $2b$ la hauteur totale de l'enroulement,
- α le rapport a_2/a_1 ,
- β le rapport b/a_1 ,
- ρ la résistivité du conducteur,
- λ le coefficient de foisonnement des conducteurs dans l'enroulement,
- W la puissance dissipée dans l'enroulement,

Ch. Fabry a montré que le champ H au centre d'une bobine s'exprime par la relation⁽¹³⁾ :

$$H = G \sqrt{\frac{W \lambda}{\rho a_1}}.$$

* Les générateurs de champ et de gradient de champ décrits ici existaient lorsque la réalisation du système de mesure fut entreprise.
Leur étude et leur mise en fabrication sont dues à M. Pierre.

Dans le cas où la densité de courant est constante en tous les points du conducteur le facteur de Fabry, G , s'écrit :

$$G = \frac{(2\pi)^{1/2}}{5} \left(\frac{\beta}{\alpha^2 - 1} \right)^{1/2} \log_e \frac{\alpha + (\beta^2 + \alpha^2)^{1/2}}{1 + (\beta^2 + 1)^{1/2}}.$$

Il est maximum pour $\alpha = 3$ et $\beta = 2$; sa valeur est alors égale à 0,179.

La bobine génératrice du gradient de champ devant être disposée à l'intérieur de la bobine de champ nous avons été amenés à nous fixer pour cette dernière un diamètre utile de 46 mm. De plus un courant d'eau, nécessaire à l'évacuation des calories de ces deux générateurs, doit circuler entre eux et conduit à choisir un diamètre intérieur de l'enroulement de champ $2a_1 = 65$ mm.

Avec un diamètre extérieur $2a_2 = 253$ mm et une hauteur $2b = 267$ mm (hauteur suffisante pour que le champ soit homogène à 0,5 % près dans un volume sphérique de 2 cm de diamètre autour du centre de la bobine) on obtient :

$$\alpha \neq 3,89 \quad \text{et} \quad \beta \neq 4,1.$$

Soit pour le facteur de Fabry : $G = 0,162$, valeur pas trop éloignée de la valeur optimale.

Le conducteur est un fil de cuivre de 3 mm de diamètre, soit : $7,07 \text{ mm}^2$ de section. Il est isolé par une couche d'émail de 0,03 mm d'épaisseur.

L'enroulement (figure III-A-2) est constitué de huit galettes comprenant 31 couches de 7 spires et d'une galette double, placée au centre, où la couche intérieure a été supprimée afin d'augmenter la zone de champ homogène au milieu même de la bobine.

Bobine de champ et bobine de gradient positionnées l'une par rapport à l'autre

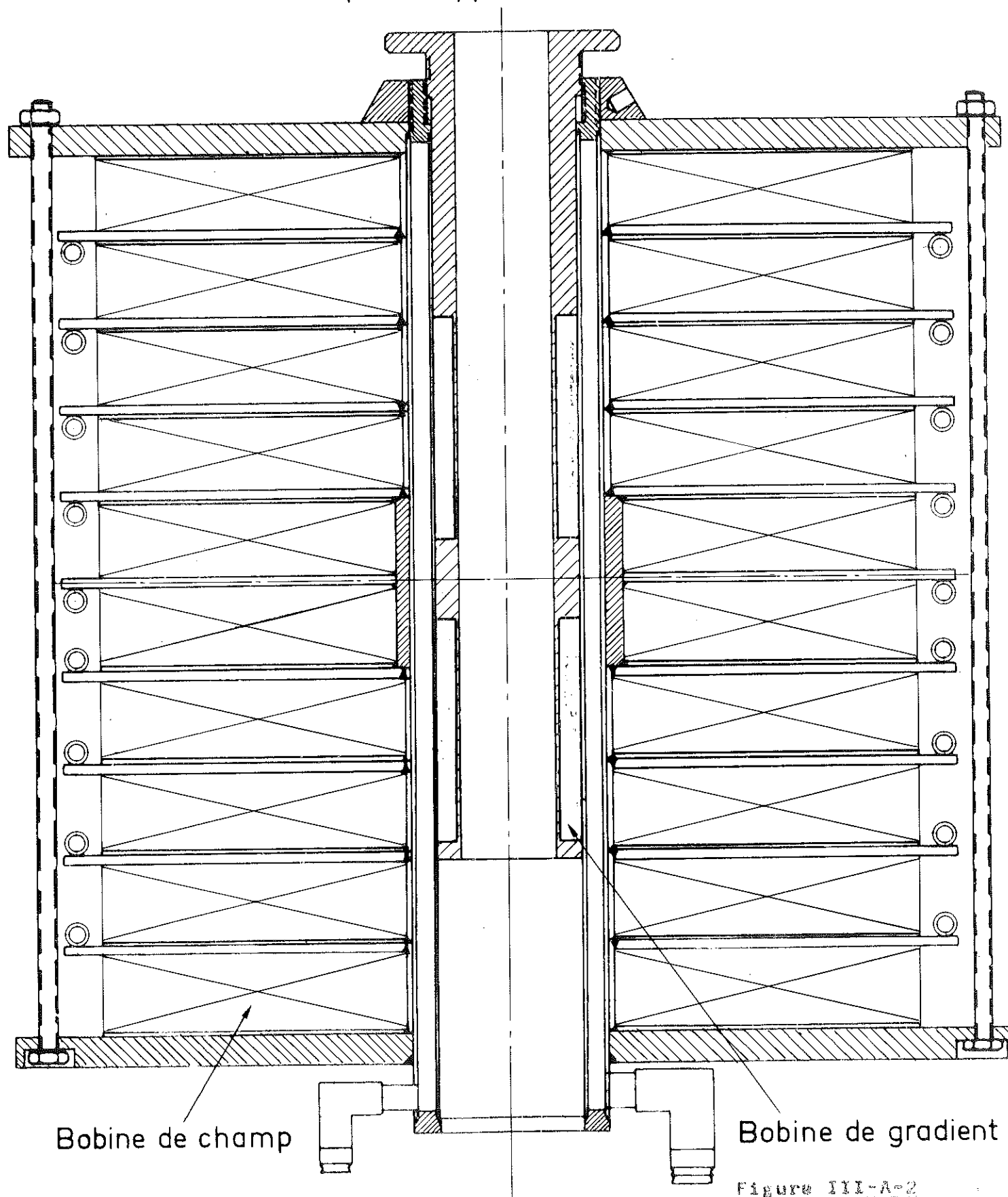


Figure III-A-2

La construction de cette bobine a été faite aux Etablissements Marie à Grenoble.

La température moyenne du bobinage (contrôlée à l'aide d'un thermocouple placé dans la galette centrale) pendant le fonctionnement de la bobine en régime permanent est de 25°C. La résistivité du conducteur est ainsi de $1,84 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ et la résistance totale de 3 ohms.

Alimentée sous 80 V - l'intensité maximale absorbée étant donc sensiblement de 26 A - la bobine consomme une puissance de 2,1 kW, tandis que la densité de courant dans le conducteur s'élève à 3,68 A/mm².

Le champ au centre de la bobine - d'après la relation de Fabry - est alors théoriquement égal à 2200 Oe.

La bobine est refroidie par l'eau industrielle circulant sous 4 kg de pression à la fois

- dans un tube de cuivre, soudé sur le pourtour de chaque galette,
- et entre les parois d'un manchon central où ont été réalisées des chicanes.

Son alimentation en courant est actuellement obtenue grâce à une batterie d'accumulateurs de 600 Ampères/heure sous 80 volts et le réglage du courant s'effectue à l'aide de rhéostats bobinés, convenablement adaptés, montés en série.

L'étalonnage du champ produit par le générateur décrit ci-dessus a d'abord été fait en fonction de la distance x entre le point de mesure (situé sur l'axe) et le bord de la bobine, le long de l'axe de celle-ci - le courant d'alimentation restant constant.

La topographie axiale du champ produit étant ainsi connue nous avons pu choisir le point de fonctionnement optimum pour vérifier la linéarité de la courbe $H(I)$.

Pour la réalisation de ces étalonnages nous avons utilisé une bobine d'épreuve dont la surface avait été déterminée avec précision par la mesure, effectuée à l'aide d'un voltmètre-intégrateur numérique VIDAR, de la variation de flux obtenue en retournant brusquement cette bobine dans le champ d'un électroaimant de type VARIAN.

Re liée électriquement au même voltmètre-intégrateur VIDAR, et initialement placée au point choisi de l'axe de la bobine de champ, la bobine d'épreuve en est extraite rapidement jusqu'à une zone de champ nul. La tension mesurée $e \times \Delta t$, due à la variation de flux provoquée, permet de calculer le champ magnétique au point considéré

$$B = \frac{e \cdot \Delta t}{N \cdot S} \quad (\text{pour un courant } I \text{ donné traversant la bobine de champ})$$

avec une précision relative dépassant $1^{\circ}/\infty$.

Outre la connaissance du champ en chaque point de l'axe pour chaque valeur du courant I , les courbes $H(x)$ et $H(I)$ - figures III-A-3 et III-A-4 - permettent de vérifier l'uniformité du champ au voisinage du centre de la bobine et sa proportionnalité au courant.

De plus, la valeur expérimentale du champ, 85,7 Oe par Ampère, donne pour l'intensité maximale de 26 A un champ maximum voisin de 2230 Oe ; ce qui est en bon accord avec la valeur calculée théoriquement (2200 Oe).

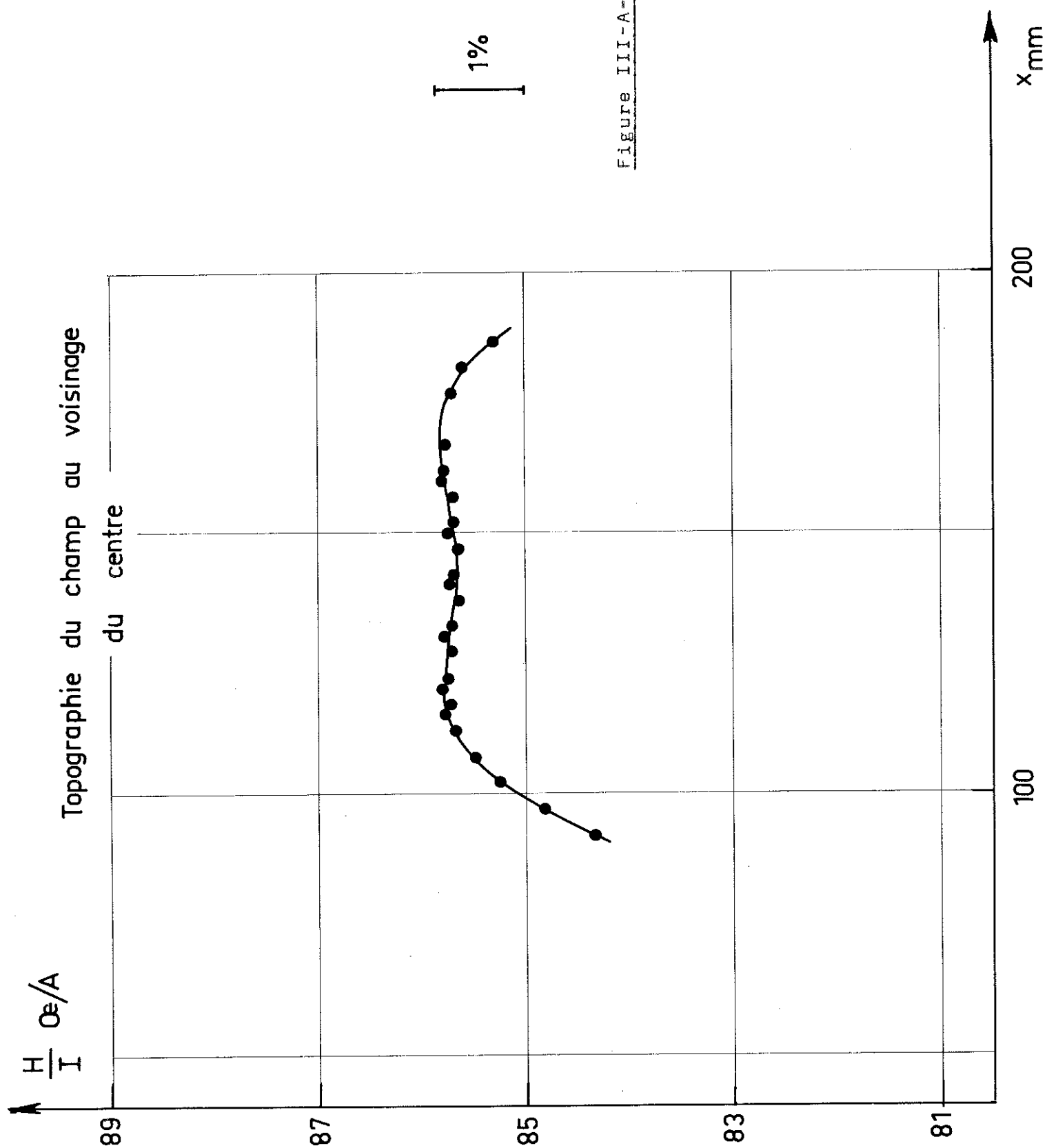
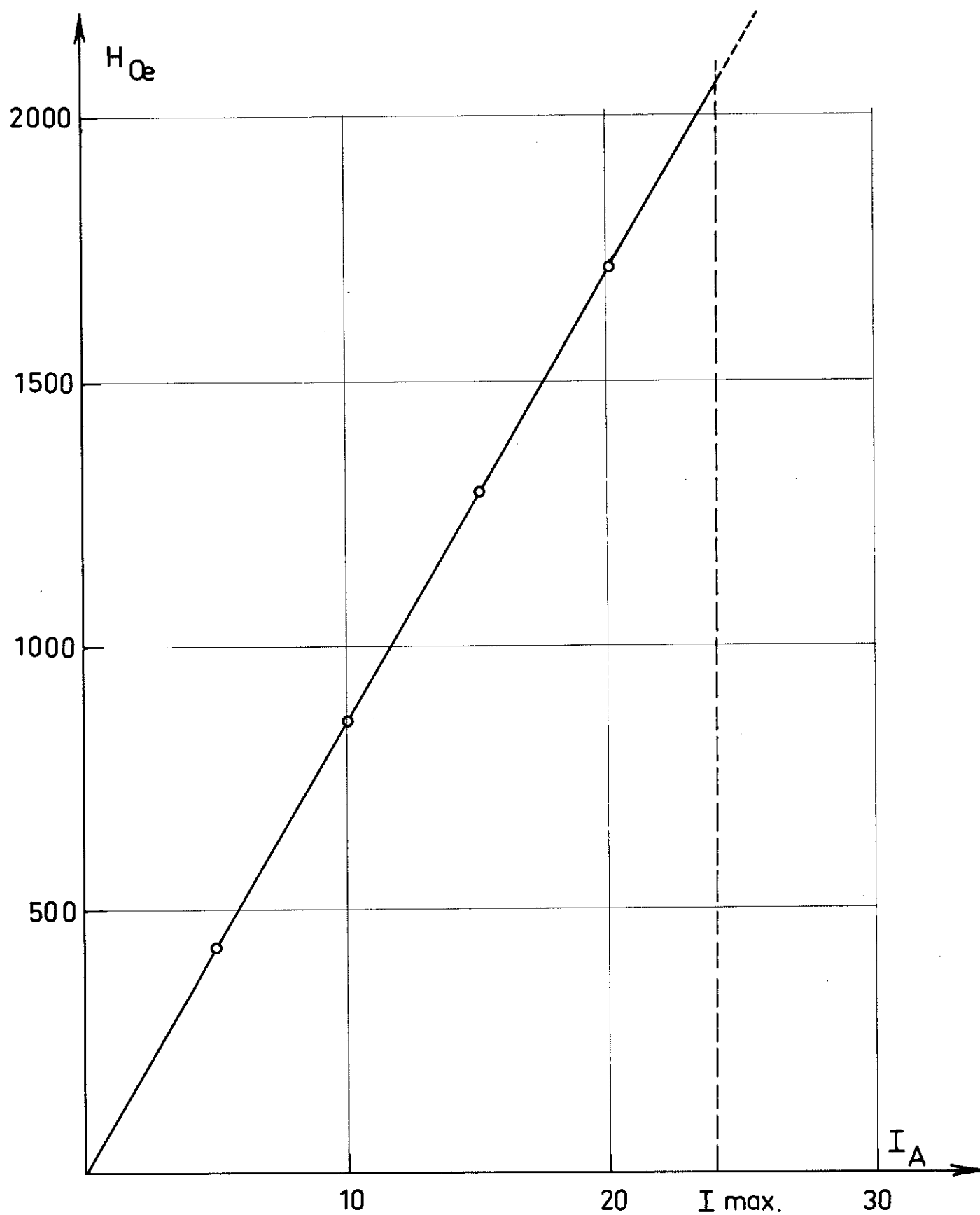


Figure III-A-3



Bobine de champ . champ au centre en fonction
du courant

Figure III-A-4

B - BOBINE DE GRADIENT

Nous avons vu, au niveau des principes de fonctionnement, quelles conditions devaient remplir le générateur de gradient de champ :

- 1 - créer un gradient de champ superposable au champ principal mais absolument indépendant de lui,
- 2 - ne pas altérer, à l'endroit où se trouve l'échantillon, la valeur de ce champ principal.

Nous avons donc prévu le dispositif générateur de gradient de champ sous la forme de deux bobines identiques, coaxiales, placées à une distance à déterminer et traversées en sens contraire par le même courant. Ainsi un échantillon placé au centre de symétrie du système, sur l'axe des bobines, est soumis à un gradient alors que le champ est sensiblement nul.

Les dimensions de cet ensemble sont pratiquement fixées d'une part par le diamètre utile souhaité d'autre part par les dimensions du générateur de champ. Reste à déterminer l'éloignement des deux bobines identiques constituant le système pour que le gradient de champ soit constant au voisinage du centre de symétrie.

La géométrie imposée de ces bobines - longueur grande par rapport à l'épaisseur - permet de les assimiler sans erreur importante à des solénoïdes. Le champ créé par chacune d'entre elles en un point de leur axe est donc donné par la relation simple et classique :

$H = N \cdot I (\cos \alpha - \cos \beta)$, si N représente le nombre de spires, I le courant qui les traverse et α et β les angles sous lesquels, du point considéré de l'axe, on voit les bords du solénoïde (figure III-B-1).

En un point M de l'axe commun, voisin du centre de symétrie et situé à la distance x de celui-ci, l'ensemble des deux bobines créera donc un champ de la forme :

$$H = H_1 - H_2 = N.I \left[(\cos \alpha_1 - \cos \beta_1) - (\cos \alpha_2 - \cos \beta_2) \right]$$

Du fait de la très faible valeur de x on peut considérer, en première approximation, que β_1 est sensiblement égal à β_2 soit :

$$H = N.I(\cos \alpha_1 - \cos \alpha_2)$$

ou :
$$H = N.I \left[\frac{a-x}{\sqrt{R^2 + (a-x)^2}} - \frac{a+x}{\sqrt{R^2 + (a+x)^2}} \right]$$

Le développement de cette expression du champ magnétique au voisinage du point correspondant à $x = 0$ est de la forme :

$$H = Ax + Bx^3 + Cx^5 + \dots$$

Les termes pairs s'annulant à cause de la symétrie.

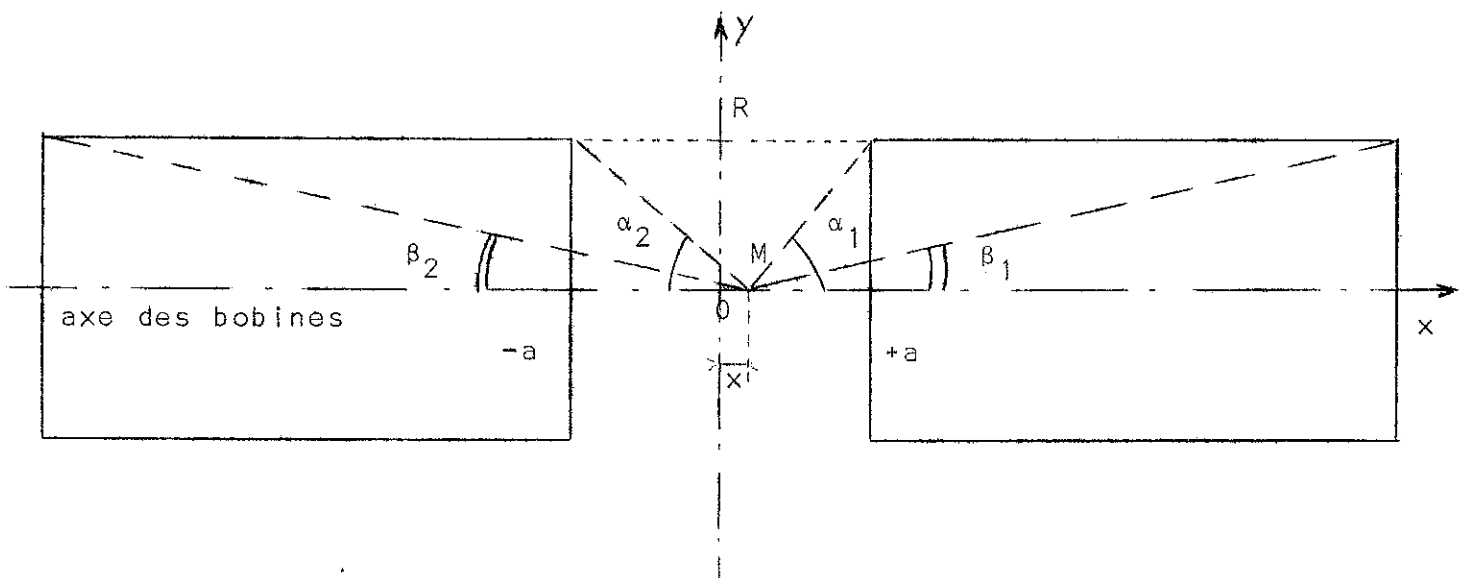


Figure III-B-1

Le gradient de champ s'exprimera alors par :

$$\frac{\partial H}{\partial x} = A + 3B x^2 + \dots, \text{ etc.}$$

un gradient rigoureusement constant autour de 0 supposerait que $B = C = \dots = 0$.

En fait les termes en x^4 et de degré supérieur sont très petits et il suffit de calculer a de telle manière que le coefficient B du terme en x^2 soit nul.

Ce calcul développé a permis de vérifier que la distance entre les bobines doit être de l'ordre de grandeur du rayon moyen de ces bobines. Pour des raisons technologiques nous avons fixé $2a = 25$ mm, le rayon moyen des bobines étant égal à $R = 19$ mm.

Compte-tenu de l'encombrement maximum imposé et étant donné les résultats précédents, les dimensions retenues pour le système générateur de gradient de champ sont :

- diamètre intérieur des bobines : 32 mm,
- diamètre extérieur des bobines : 44 mm,
- longueur de chaque bobine : 70 mm,
- distance entre les bobines : 25 mm.

Le conducteur est en fil de cuivre de 1 mm de diamètre, soit $0,785 \text{ mm}^2$ de section ; il est isolé par une couche d'émail de 0,02 mm d'épaisseur.

L'enroulement de chaque bobine est constitué de six couches de 63 spires. Il a été fait sur un mandrin d'aluminium et peut être positionné dans la bobine de champ par un système vis-écrou.

Le support en aluminium permet d'excellents échanges thermiques tant avec l'air ambiant qu'avec le manchon central de la bobine de champ refroidi à l'eau (cf. bobine de champ).

Voir figure III-A-2 : générateur de gradient sur son support.
(p. 53)

Pour alimenter cette bobine nous avons construit une alimentation stabilisée en courant qui permet d'obtenir un courant constant réglable de 0 à 5 A, figure III-B-2.

L'étalonnage du champ fourni par ce générateur a été réalisé avec la même bobine d'épreuve et par la même méthode que l'étalonnage du générateur de champ principal.

Le tracé de la courbe $H(x)$ - topographie axiale du champ produit - pour plusieurs valeurs du courant circulant dans la bobine, permet de déterminer assez précisément la valeur du gradient obtenu pour chaque valeur du courant et vérifie la constance de ce gradient sur la distance désirée, figure III-B-3 et III-B-4.

Le résultat obtenu est un gradient de 19,825 Oe/cm par Ampère, constant sur 15 mm.

- ALIMENTATION à COURANT CONSTANT -

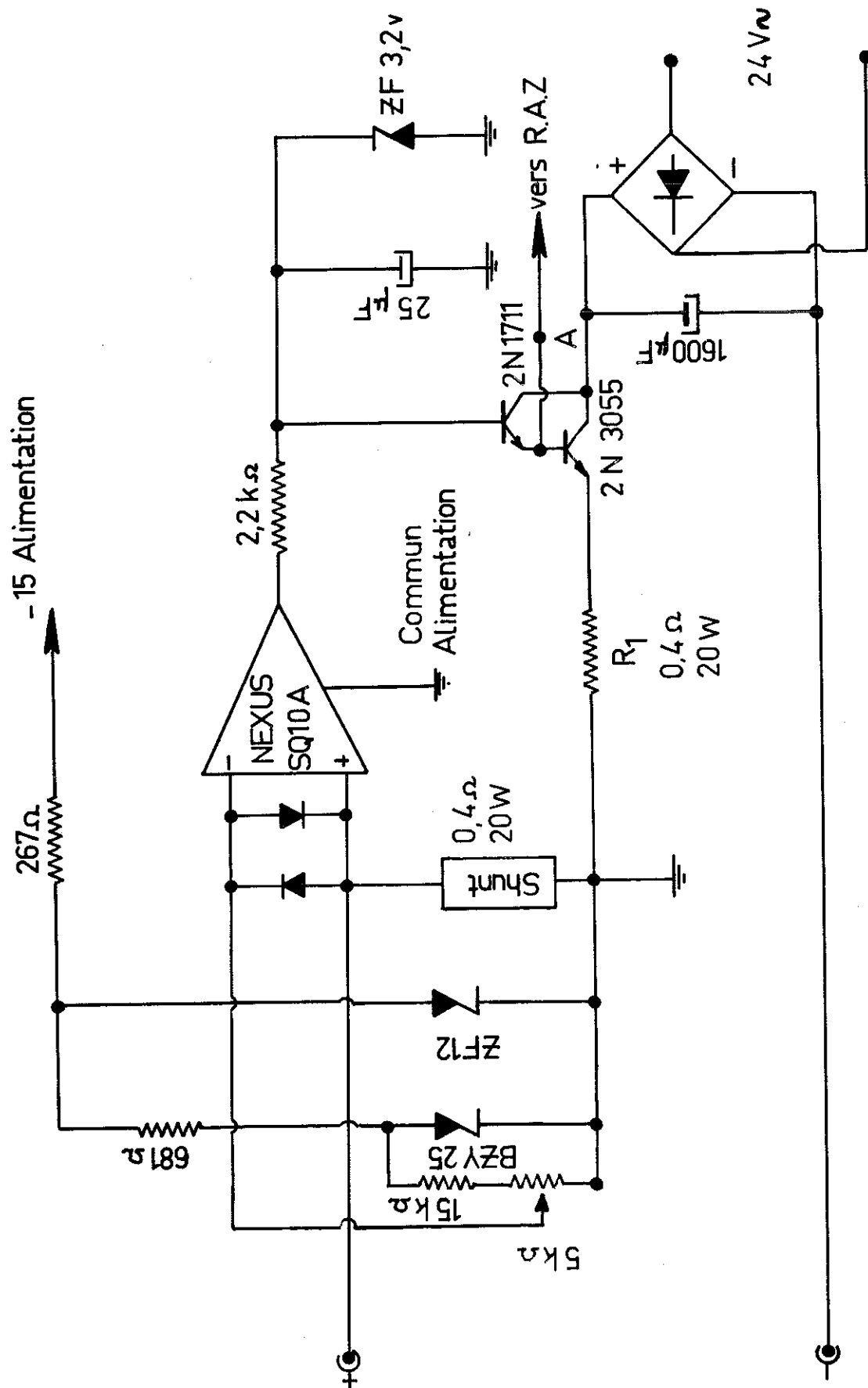


Figure III-B-2

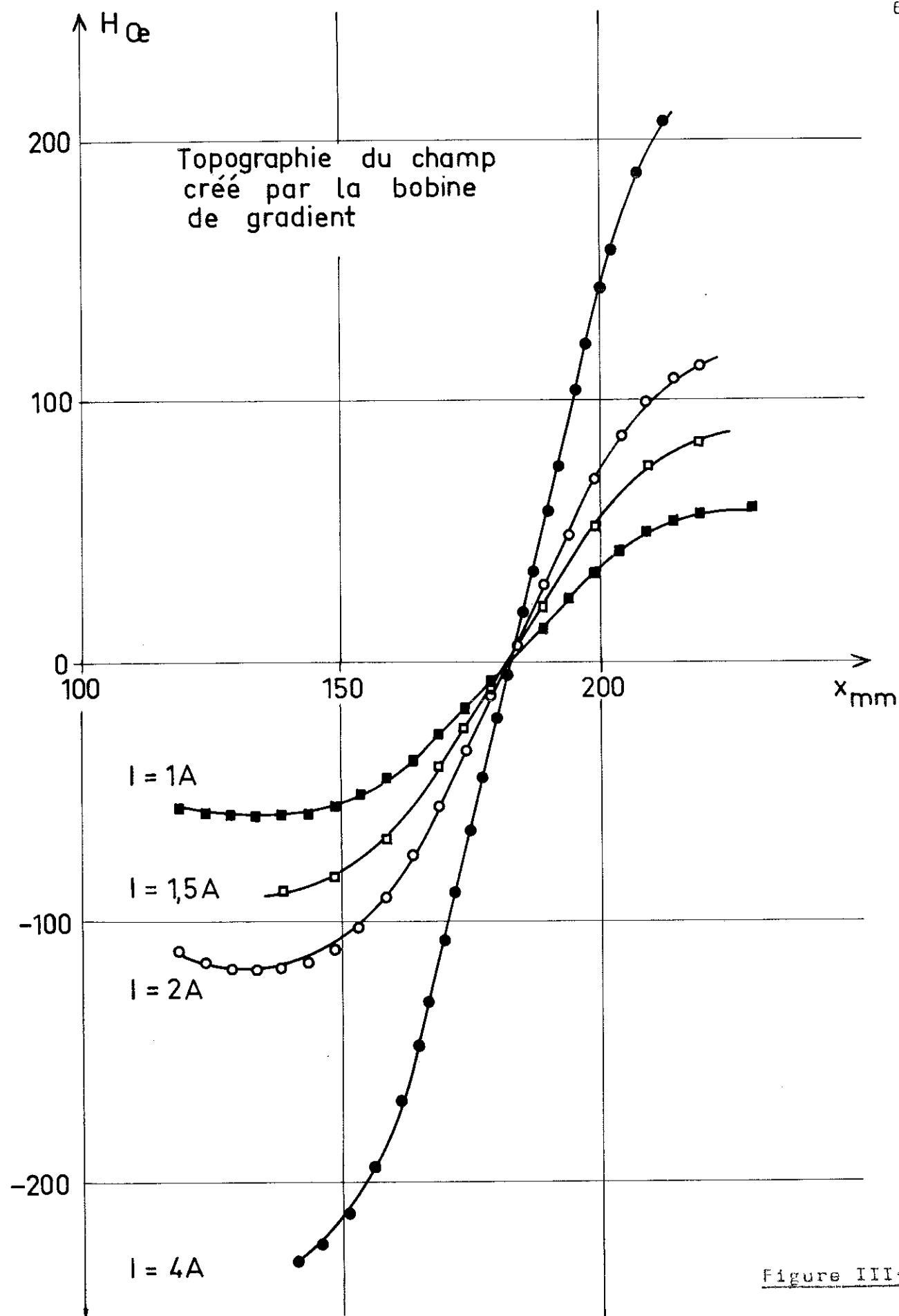
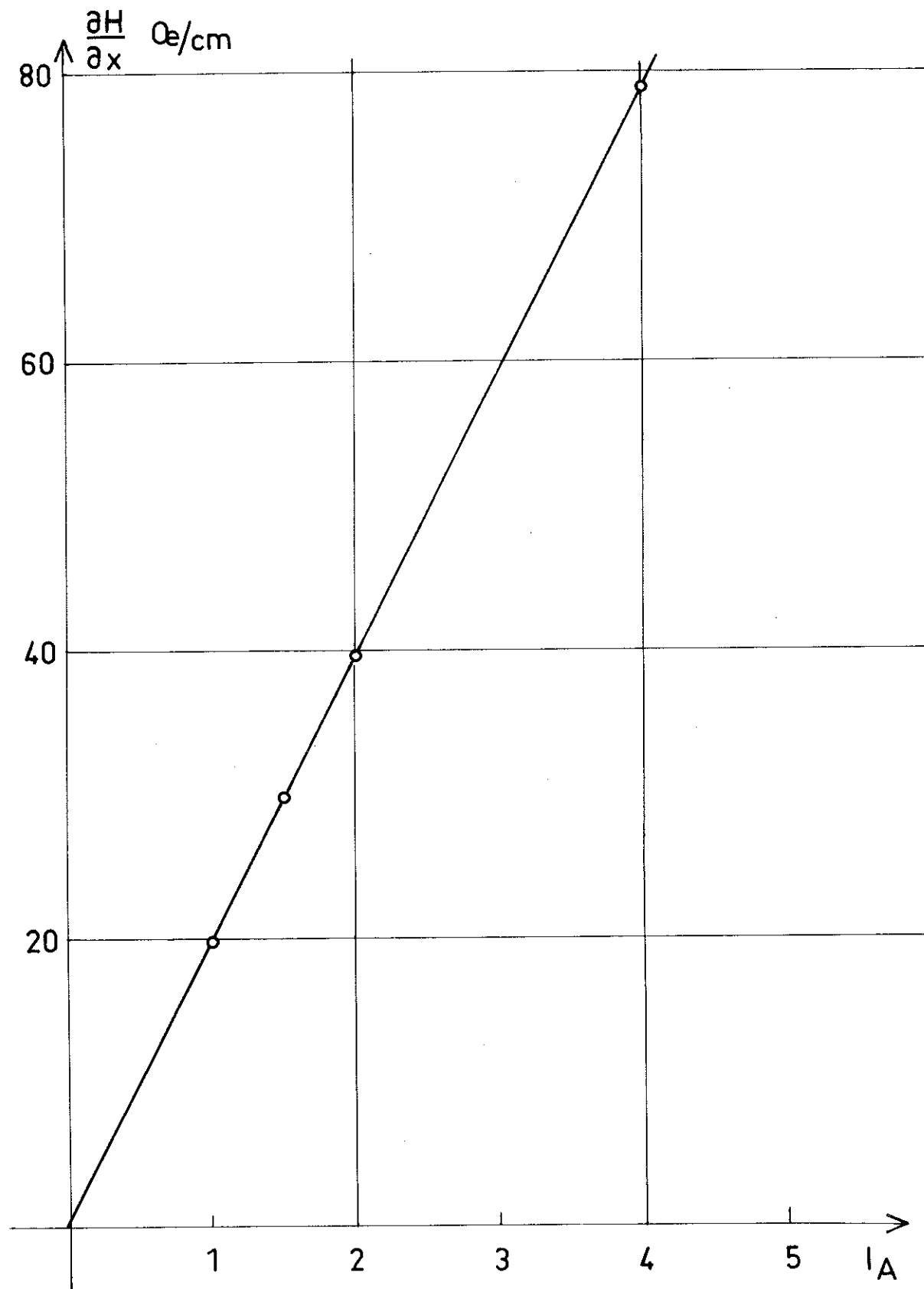


Figure III-B-3



Gradient de champ au centre en fonction du courant

CHAPITRE IV

OBTENTION, REGULATION ET MESURE DES TEMPERATURES

ENTRE 1,8 K ET L'AMBIANTE

Mis en contact thermique avec un bain cryogénique adapté, l'échantillon à étudier peut être refroidi jusqu'à une température proche de 1,8 K. La dégradation progressive de ce contact jointe à un apport de calories au voisinage de l'échantillon permet de réchauffer ce dernier, le faisant passer par toutes les températures comprises entre les températures-références des divers bains cryogéniques.

Les fluides réfrigérants utilisés sont :

- l'azote liquide : 77,3 K
- l'hydrogène liquide : 20,4 K
- l'hélium liquide : 4,2 K.

Un dispositif de pompage pouvant abaisser la pression au-dessus des bains cryogéniques permet, à partir de l'hélium liquide, d'atteindre une température de l'ordre de 1,8 K.

Les fluides réfrigérants sont conservés pendant toute la durée de l'expérience dans un vase Dewar à queue, en laiton, de type courant dans le laboratoire et déjà décrit. Ce vase a été étudié et construit par la Société d'Etudes et de Construction d'Appareillages pour très basses températures de Sassenage.

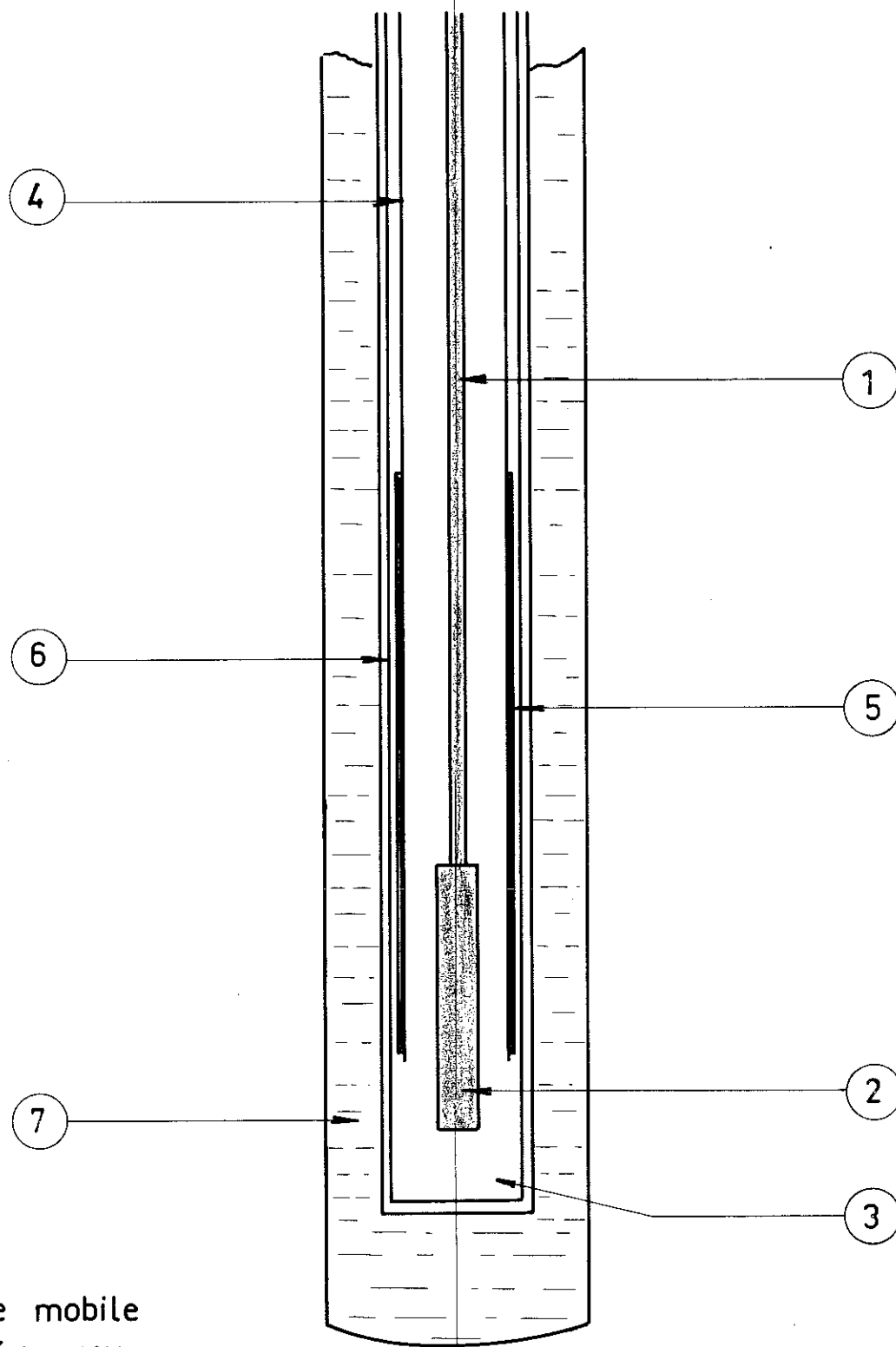
Dans le bain cryogénique plonge un ensemble de deux tubes concentriques en acier inoxydable de diamètres voisins, entre les parois desquels il est possible, grâce à un système de vannes, de faire un vide secondaire ou d'établir une atmosphère d'hélium sous pression réduite et variable. Cet élément permet de modifier le contact thermique entre le fluide réfrigérant et la chambre de mesure où se trouve le porte-échantillon (figure IV-1).

Dans la chambre de mesure, un mandrin en acier inoxydable qui entoure l'équipage mobile porte, au voisinage même de l'échantillon, une résistance de constantan ($9 \Omega/\text{m}$ - résistance totale de l'enroulement $\approx 30 \Omega$) bobinée en double hélice. Traversée par un courant continu réglable, cette résistance a pour fonction d'apporter des calories à l'échantillon de manière à élever sa température sans créer de champ magnétique parasite. La chambre de mesure reste, au cours d'une expérience, sous pression réduite d'hélium afin d'homogénéiser la température autour de l'échantillon, tandis qu'un vide de plus en plus poussé dans la double paroi d'une part isole progressivement la chambre de mesure de la source froide et d'autre part évite une vaporisation trop rapide du liquide réfrigérant.

Régulation et mesure des températures

Ces deux fonctions sont réalisées à partir de sondes capables de traduire en un signal électrique toute variation de température.

Certains corps ont une résistivité très variable dans une gamme particulière de températures. Nous avons choisi d'utiliser cette propriété caractéristique du carbone (au-dessous de 20 K) et du platine (de 20 K à 300 K). Les sondes de régulation et de mesure des températures sont donc des résistances de carbone et des résistances de platine - les premières du type Allen-Bradley (68Ω , 1/10 watt) - les secondes réalisées par nous-même à partir de fil de platine isolé par une gaine de coton et bobiné en double hélice.



- 1 équipement mobile
- 2 porte - échantillon
- 3 chambre de mesure
- 4 mandrin - porte résistance chauffante
- 5 résistance chauffante
- 6 double paroi, contact thermique
- 7 liquide réfrigérant

Figure IV-1

Traversées par le courant constant produit par une alimentation stabilisée - figure IV-4 - ces sondes voient la tension à leurs bornes varier sensiblement avec la température ; ce signal électrique peut à la fois mesurer - après étalonnage - la température au voisinage immédiat de la sonde et être utilisé dans un ensemble de régulation du courant qui alimente la résistance chauffante.

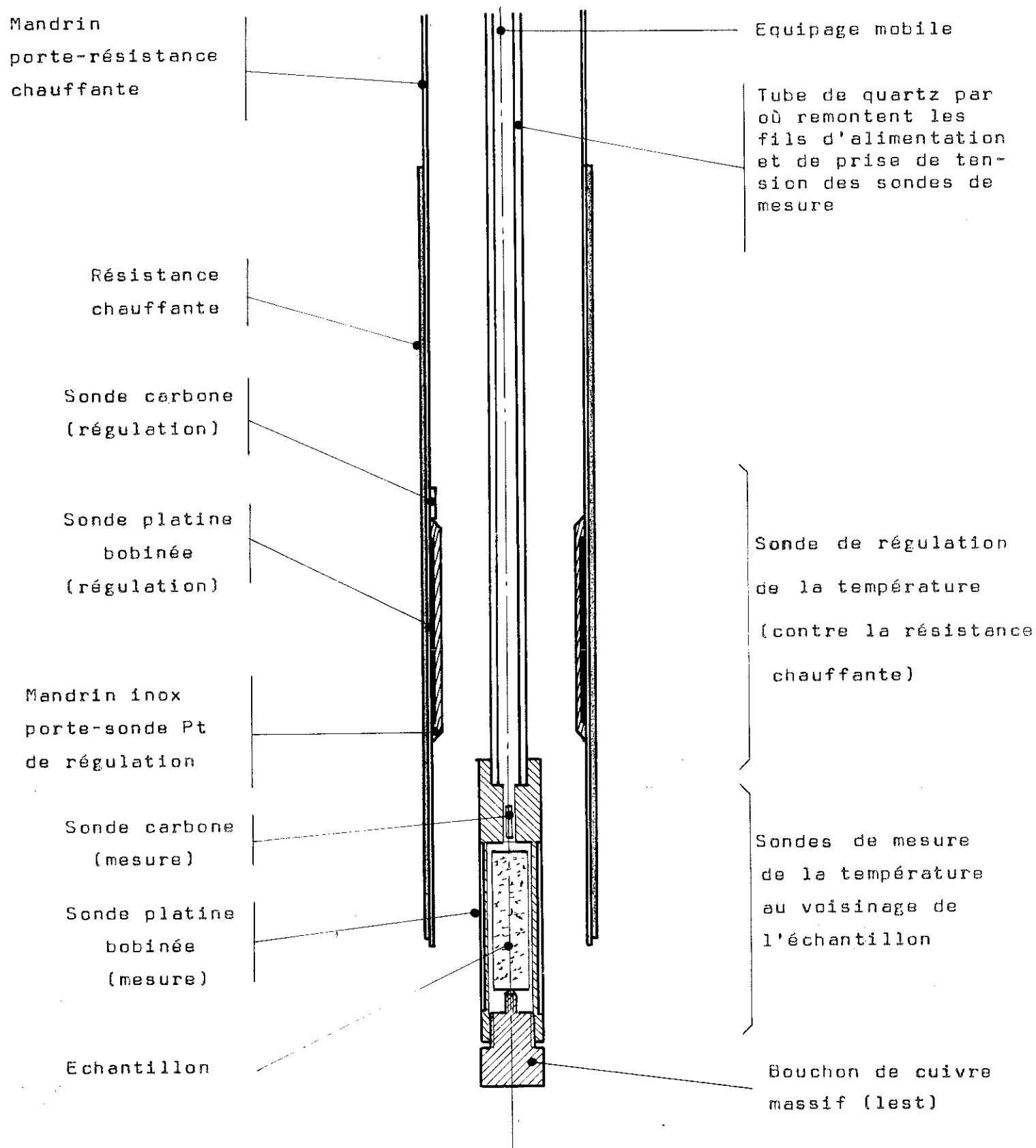
La réalisation de ces deux fonctions impose des conditions différentes de localisation aux sondes qui les remplissent :

- sondes de mesure des températures : le plus près possible de l'échantillon,
- sondes de régulation : le plus près possible de la résistance chauffante pour réduire au maximum l'inertie de la régulation.

C'est pourquoi nous avons été conduits - après essais - à utiliser deux groupes de sondes (platine et carbone) : un groupe de mesure sur le porte-échantillon lui-même, un groupe de régulation plaqué sur la paroi interne du mandrin porte résistance chauffante - figure IV-2 .

Suivant la température à mesurer ou à réguler sont alimentées en série soit les sondes de carbone soit les sondes de platine. Le schéma électrique est représenté sur la figure IV-3.

Compte-tenu de la résistance à la température ambiante des sondes de platine et de carbone, des lois de variation de la résistivité de ces matériaux en fonction de la température, et de la gamme des tensions mesurables à l'aide d'un pont A.O.I.P. P-12, nous avons été amenés à construire une alimentation stabilisée - figure IV-4 - qui délivre soit un courant de 1 mA (sondes de platine) soit un courant de 100 μ A (sondes de carbone).



Localisation des sondes de mesure et de régulation

Figure IV-2

Schéma de montage des sondes de température

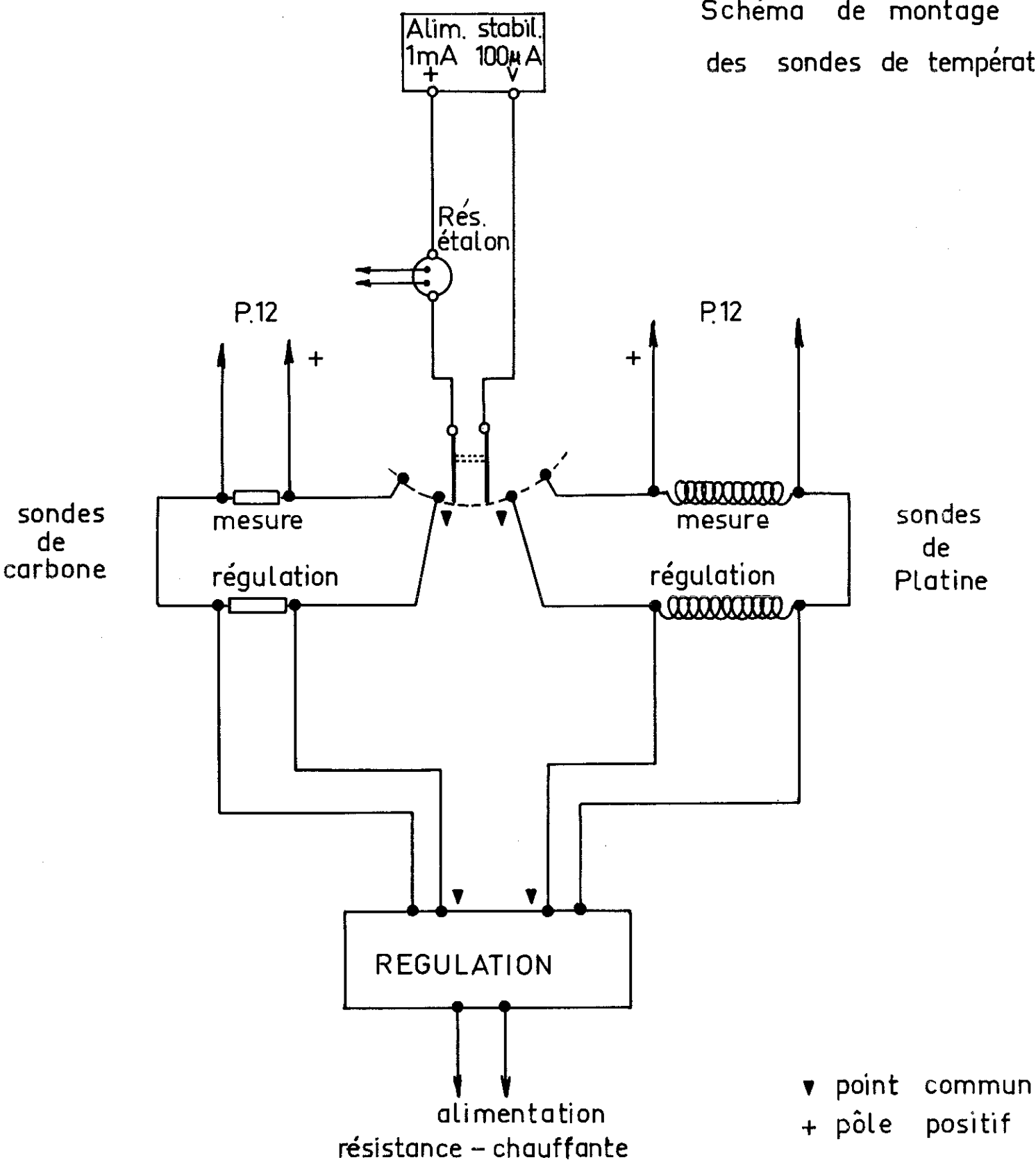
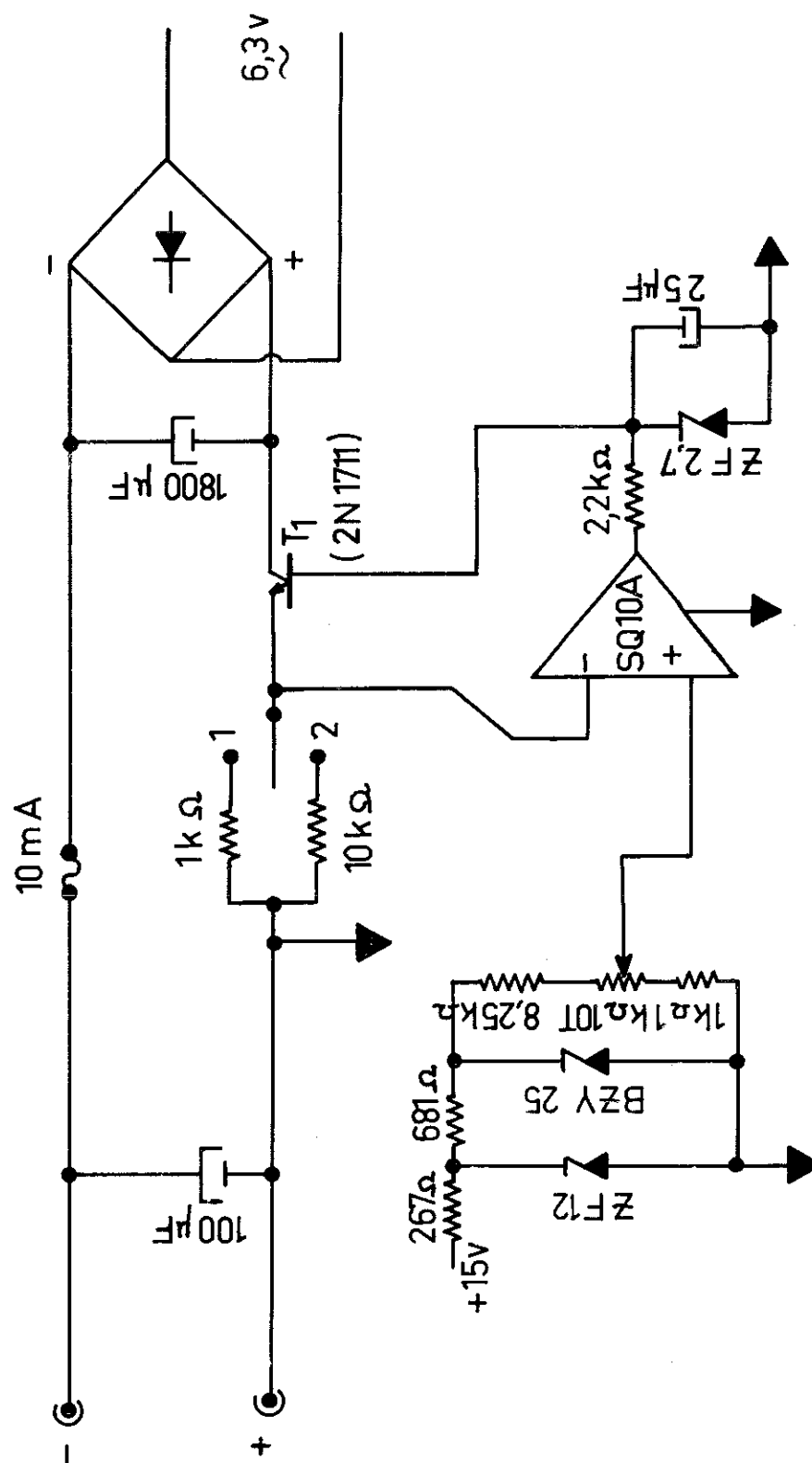


Figure IV-3

ALIMENTATION EN COURANT (sondes C et Pt)

Figure IV-4



L'élément de régulation du courant de chauffage en fonction de la température désirée est basé sur un principe classique : la différence algébrique entre la tension fournie par la sonde de régulation en service et une tension de référence réglable manuellement, est amplifiée et commande le débit du courant de chauffage. La réalisation de cet élément est représentée sur la figure IV-5.

L'étalonnage des sondes de mesure peut se réaliser de diverses façons :

- Pour tracer la courbe de correspondance entre la résistance de la sonde de carbone et la température à laquelle elle est portée nous avons choisi d'utiliser la loi empirique :

$$\frac{1}{T} = a \log R + b + \frac{c}{\log R}$$

vérifiée par J.J. Veyssié⁽¹⁴⁾.

Quelques valeurs de R mesurées expérimentalement, correspondant à des valeurs de T définies et connues (température ambiante, températures d'ébullition de l'azote liquide, de l'hydrogène liquide, de l'hélium liquide, température d'ébullition de l'hélium liquide sous pression réduite stable et mesurée) constituent un tableau de points d'étalonnage à partir duquel, par une méthode des moindres carrés, une calculatrice électronique détermine les coefficients a, b, c de la loi empirique ci-dessus.

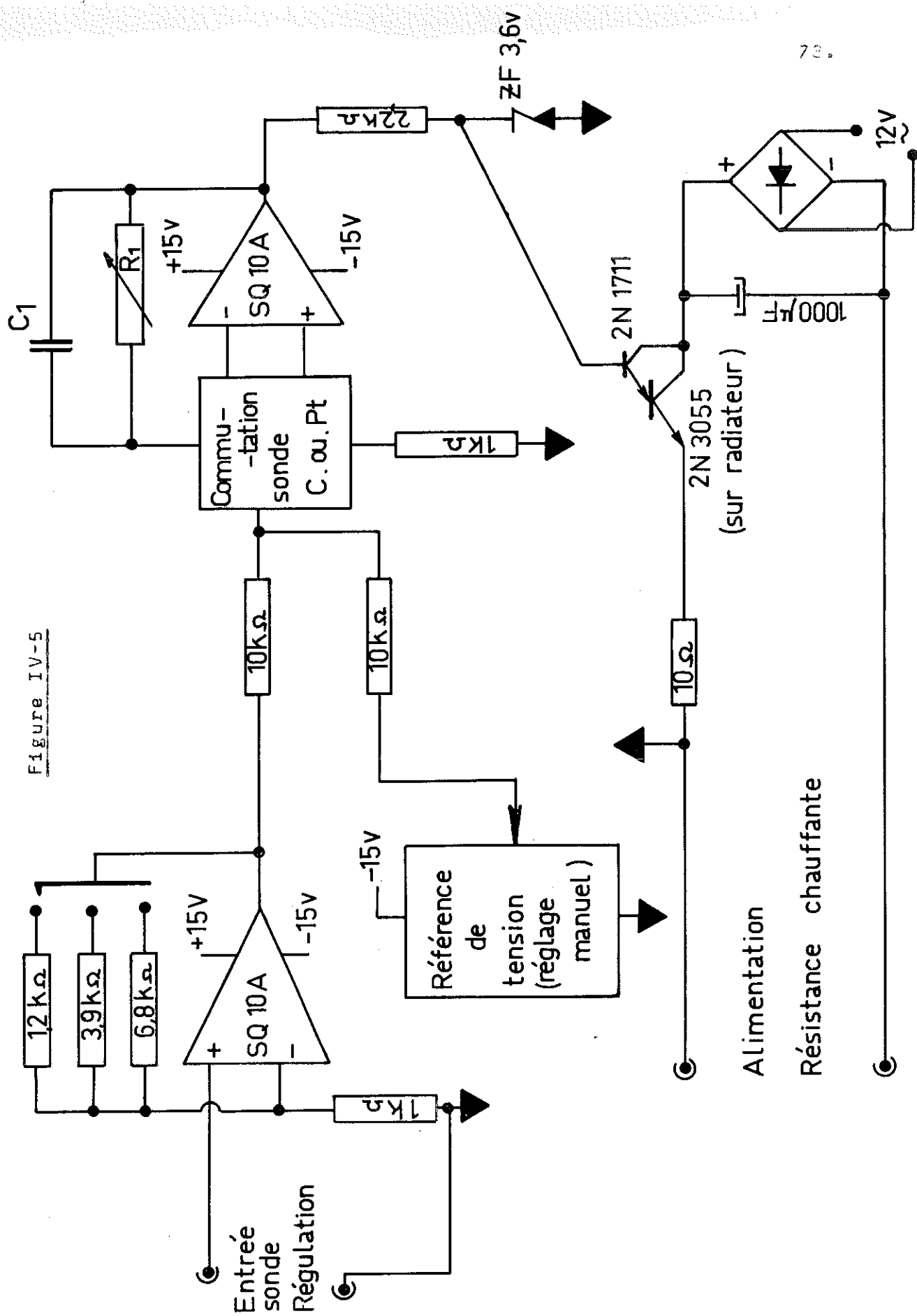
La machine peut ensuite tracer la loi d'interpolation de la température entre les points du tableau d'étalonnage et calculer la température correspondant à une valeur de R quelconque : cette correspondance est fournie sous la forme d'une suite de tableaux à double entrée d'un usage facile et rapide.

La calculatrice CAE 510 du Laboratoire nous a permis d'obtenir ces résultats.

REGULATION DE TEMPERATURE

- Principe -

Figure IV-5



- Pour la sonde de platine, nous avons effectué un étalonnage magnétique avec une substance paramagnétique dont la température de Curie θ_p est connue avec précision : le sulfate de gadolinium ($\theta_p \approx 0$)⁽¹⁵⁾ - fourni par M. Mollard -.

Le principe de cet étalonnage est le suivant :

Soit u la tension aux bornes de la résistance de platine traversée par un courant constant de 1 mA.

Après avoir mesuré en fonction de u (c'est-à-dire en fonction de la température T) la force F_v s'exerçant sur l'équipage mobile et le porte-échantillon vide, on effectue la même mesure avec la substance paramagnétique étalon (sulfate de gadolinium) dans le porte-échantillon.

Soient $F_v(u)$ et $F_p(u)$ les courbes obtenues. La susceptibilité X de l'échantillon, aux diverses températures est proportionnelle à $F = F_p - F_v$

$$X = \frac{F}{m.H.\frac{\partial H}{\partial x}}$$

si :

m = masse de l'échantillon

H = champ appliqué

$\frac{\partial H}{\partial x}$ = gradient de champ au niveau de l'échantillon,

soit $X = kF$.

Les corps paramagnétiques dont la température de Curie $\theta_p = 0$ suivent la loi $XT = C$

C = constante de Curie,

donc $k.F.T = C$

ou $F.T = \frac{C}{k} = K$

Mais cette constante K ne tient pas compte du diamagnétisme sous-jacent. On considère donc qu'à F doit s'ajouter une force constante en fonction de la température que nous noterons a :

$$\text{c'est-à-dire : } (F + a).T = K \quad (1)$$

Parmi les températures qu'il est relativement aisé de définir avec précision, la température ambiante et la température d'ébullition de l'hydrogène liquide - auxquelles correspondent deux tensions u connues et deux valeurs de F ($F_{\text{hyd.}}$ et $F_{\text{amb.}}$) déterminées - nous permettent de calculer K et a . Il suffit en effet de résoudre le système :

$$\begin{cases} (F_{\text{hyd.}} + a).T = K \\ (F_{\text{amb.}} + a).T = K. \end{cases}$$

L'équation (1) et la courbe $F(u)$ constituent alors une relation entre la tension u relevée et la température T par l'intermédiaire de la force mesurée F .

Le calcul des constantes a et K nous a donné en unités c.g.s. :

$$a = - 3,6 \times 10^{-1},$$

$$K = 1,25551 \times 10^4.$$

C H A P I T R E V

PROBLEMES TECHNOLOGIQUES ET APPAREILLAGES ANNEXES

La totale liberté de l'équipage mobile, l'atténuation maximale des vibrations en provenance du bâtiment (sol, murs), la suppression des courants de convection, le centrage des échantillons dans les bobines de champ et de gradient, le réglage de la sensibilité du capteur de déplacement, etc... sont des impératifs qui nous ont astreints à compléter les dispositifs précédemment décrits par un équipement annexe correspondant à des critères précis et dont la mise au point, parfois longue, a toujours nécessité des études technologiques et des essais poussés.

A - EQUIPAGE MOBILE

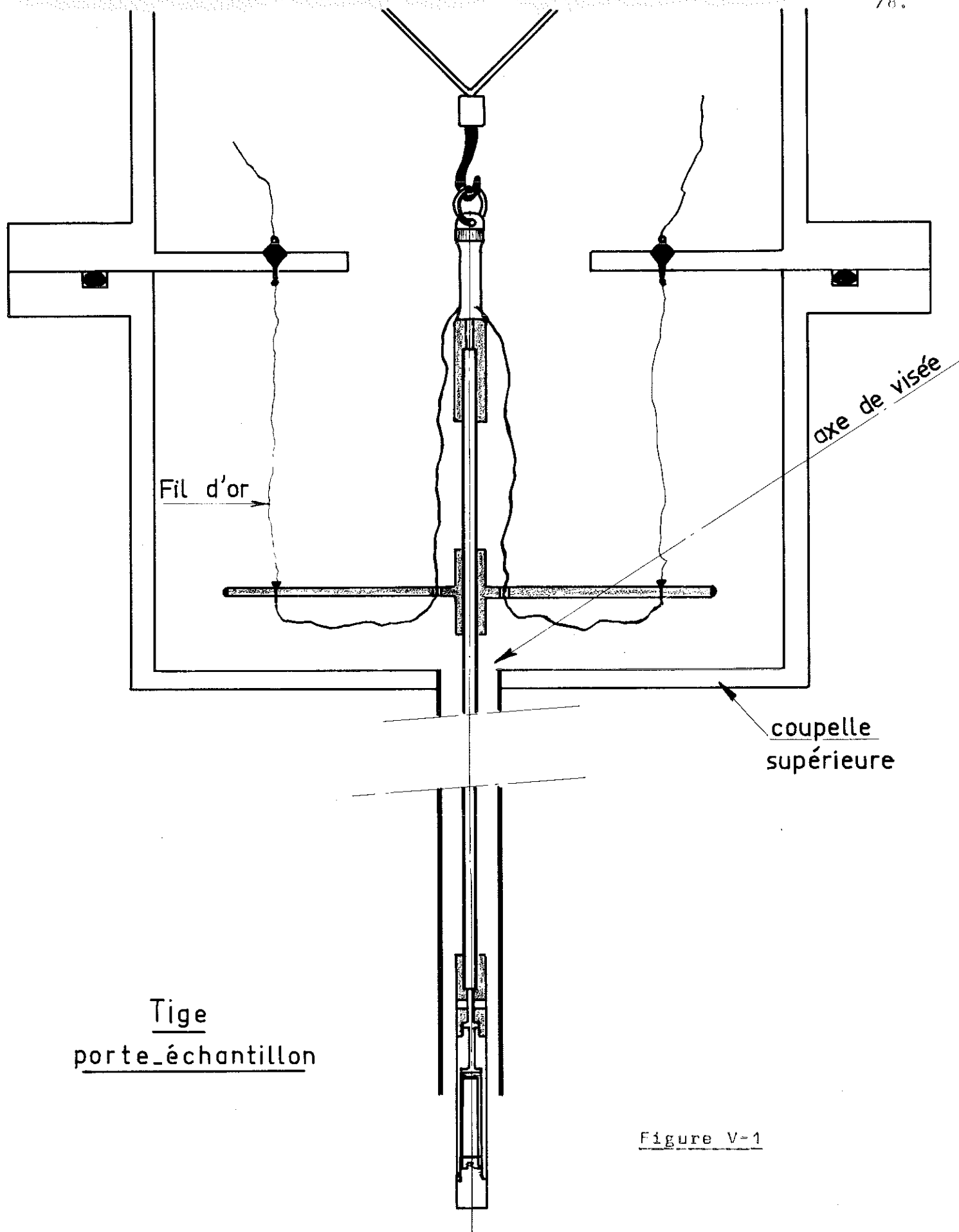
L'équipage mobile se compose de la partie mobile de la balance (fléau, plateau.....) à laquelle sont fixées, d'une part la bobine de compensation et l'armature mobile du capteur capacitif de déplacement, et d'autre part, au-dessous et dans l'axe du plateau, la tige porte-échantillon.

Celle-ci est réalisée (à plusieurs exemplaires, car fragile) à partir d'un tube de quartz (diamètre extérieur 3 mm, diamètre intérieur 2 mm) choisi dans un lot d'une dizaine pour sa rectitude. A une extrémité du tube est fixé, par l'intermédiaire d'un court manchon de plexiglass emmanché en force, le porte-échantillon proprement dit en cuivre électrolytique très pur. Les fils d'alimentation des sondes de température, ainsi que

les fils de tension remontent à l'intérieur de ce manchon de plexiglass et du tube de quartz pour aboutir à une collerette circulaire, elle aussi en plexiglass, collée à l'autre extrémité du tube (figure V-1). La tige porte-échantillon complète ainsi constituée est librement suspendue au plateau de la balance ; le bouchon du porte-échantillon, d'un volume non négligeable, usiné dans du cuivre électrolytique massif, est d'un poids suffisant pour lester l'ensemble et éviter tout déplacement latéral appréciable de l'échantillon (sous l'effet de gradients radiaux parasites par exemple).

En ce qui concerne les connexions, le problème à résoudre est le suivant : lier électriquement les éléments actifs solidaires de l'équipage mobile (sondes de température, bobine de compensation, armature du capteur de déplacement) aux dispositifs - évidemment fixes - d'alimentation ou de mesure sans perturber, par des couples de torsion parasites, la force principale d'origine magnétique.

Ces connexions ont été réalisées à l'aide de fils d'or de section rectangulaire et très fins pour lesquels les couples de torsion sont extrêmement faibles. Là où cela était possible, c'est-à-dire pour la bobine de compensation et l'armature du condensateur variable, ces connexions ont été faites assez longues de manière à réduire au maximum la variation de flexion des fils d'or au cours du déplacement de l'équipage mobile. Le peu de place rend difficile ce type de connexion longue pour les fils des sondes de température ; c'est pourquoi pour eux nous avons choisi de placer les bornes fixes et les bornes mobiles les unes au-dessous des autres et de les relier par des fils d'or, suspendus aux bornes fixes, comme le montre la figure V-1.

Figure V-1

Le centrage de la tige porte-échantillon dans le mandrin porte-résistance chauffante s'effectue grâce à la mobilité de ce dernier : les trois vis support de la platine pour le réglage de la verticalité de son axe et un système donnant la possibilité de le déplacer de quelques millimètres dans deux directions orthogonales d'un plan horizontal pour l'ajustement de la colinéarité de son axe avec celui de la tige.

Deux lucarnes dans la coupelle supérieure, à 90° l'une de l'autre, permettent, par la visée de l'orifice supérieur du mandrin porte-résistance chauffante, un contrôle visuel de la totale liberté de la tige porte-échantillon.

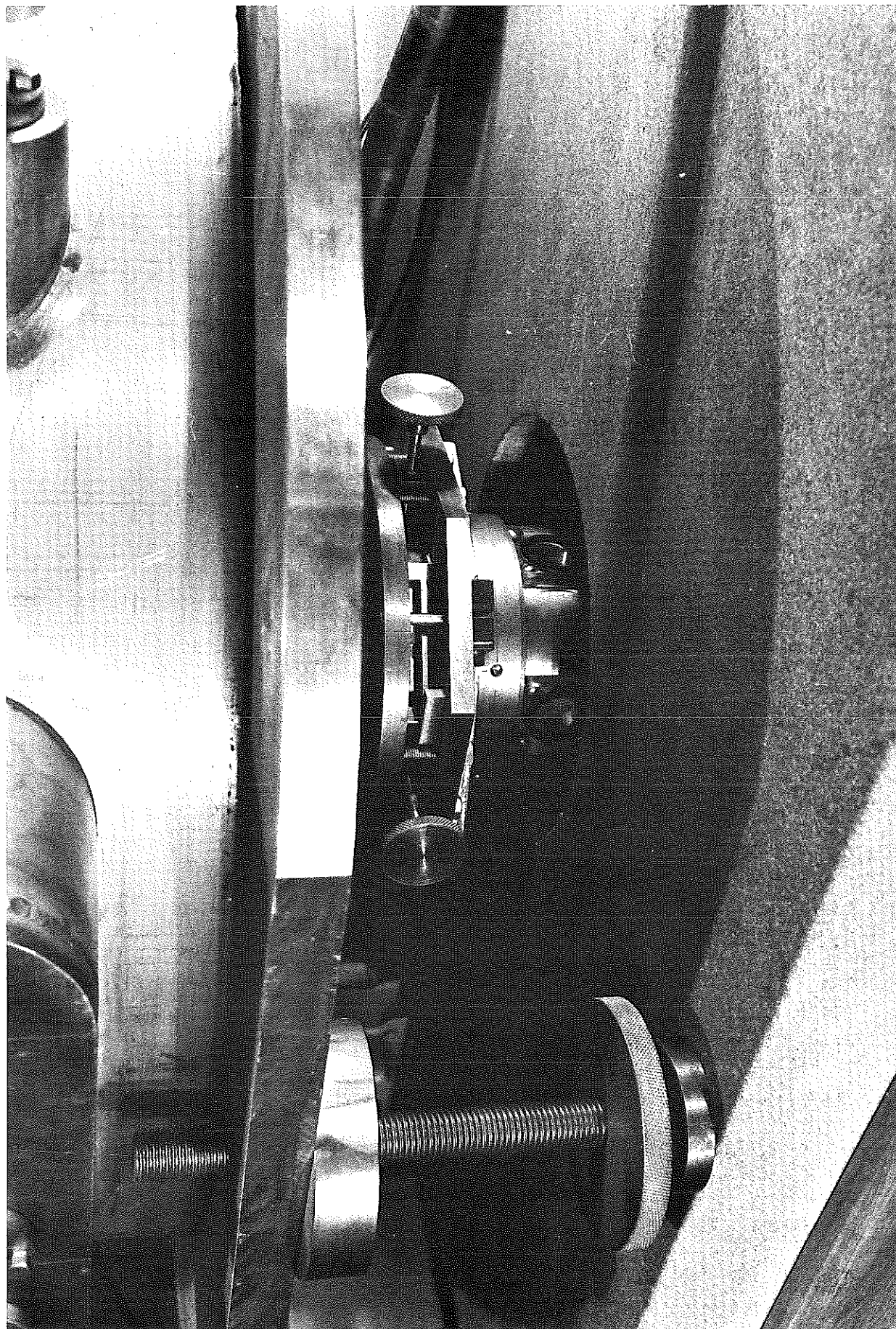
B - SUPPORT ANTIVIBRATOIRE

La précision recherchée et la sensibilité de l'appareillage aux vibrations ont rendu indispensable l'adoption d'un support antivibratoire particulièrement soigné.

Les résultats d'une série d'essais sur la constitution du support, effectués à l'Institut Polytechnique de Grenoble à l'aide d'une sonde de vibrations Philips et d'un oscillographe cathodique, nous ont permis de choisir une table en bois massif sur laquelle est posé un marbre* de 150 kg. Des bandes de feutre intercalées entre le support et le marbre éliminent la composante haute fréquence des vibrations⁽¹⁶⁾.

Cet ensemble assure la stabilité mécanique nécessaire aux mesures.

* Il va sans dire que cette dalle de pierre a dû être percée d'un trou de 20 cm de diamètre pour le passage de l'ensemble support-échantillon et gaine métallique d'isolement.



Dispositif de centrage de la tige porte-échantillon et hublots de contrôle

C - ATMOSPHERE CONTROLEE

Les courants de convection constituent l'une des principales causes de perturbation des balances de translation.

Pour s'en affranchir, la méthode la plus simple consiste à placer l'appareillage dans une cage de bois ou, mieux, dans une enceinte étanche de verre. Cependant, le fait d'effectuer des mesures à très basse température nous a obligé à prévoir autour de la balance et de l'équipage mobile une gaine permettant la mise sous vide de l'ensemble et qui supprime définitivement cette cause d'erreur.

Au dessous de 4 K l'échantillon ne peut se trouver que dans le vide ou l'hélium (liquéfaction et solidification des autres gaz) : c'est à cet impératif principal que répond l'enceinte entourant complètement l'appareillage.

Elle se compose d'une partie tubulaire - dont nous avons déjà parlé - autour de la tige porte-échantillon, et d'un ensemble comprenant la platine, le manchon et la cloche autour de la balance proprement dite.

Au moyen de traversées étanches à double joint torique sortent :

- à travers la platine, la roue commandant le déplacement vertical de l'armature "fixe" du capteur capacitif - ce qui permet un réglage de la sensibilité de ce capteur adaptée à chaque expérience.
- à travers le manchon, les boutons de manoeuvre de la balance.

C'est également sur ce manchon qu'ont été aménagées les sorties d'un certain nombre de fils servant aux mesures par l'intermédiaire de fiches étanches de type "LEMO", et que se

raccorde le tube de grand diamètre mettant l'enceinte en communication avec le groupe de pompage.

La cloche, suspendue à une potence et équilibrée par un contrepoids, est en plexiglass. Son poids est relativement faible ; malgré son encombrement elle ne nécessite pas une infrastructure importante. De plus, sa transparence permet de lire directement les indications de la balance. Cette cloche a été étudiée et réalisée par la Société Jahan.

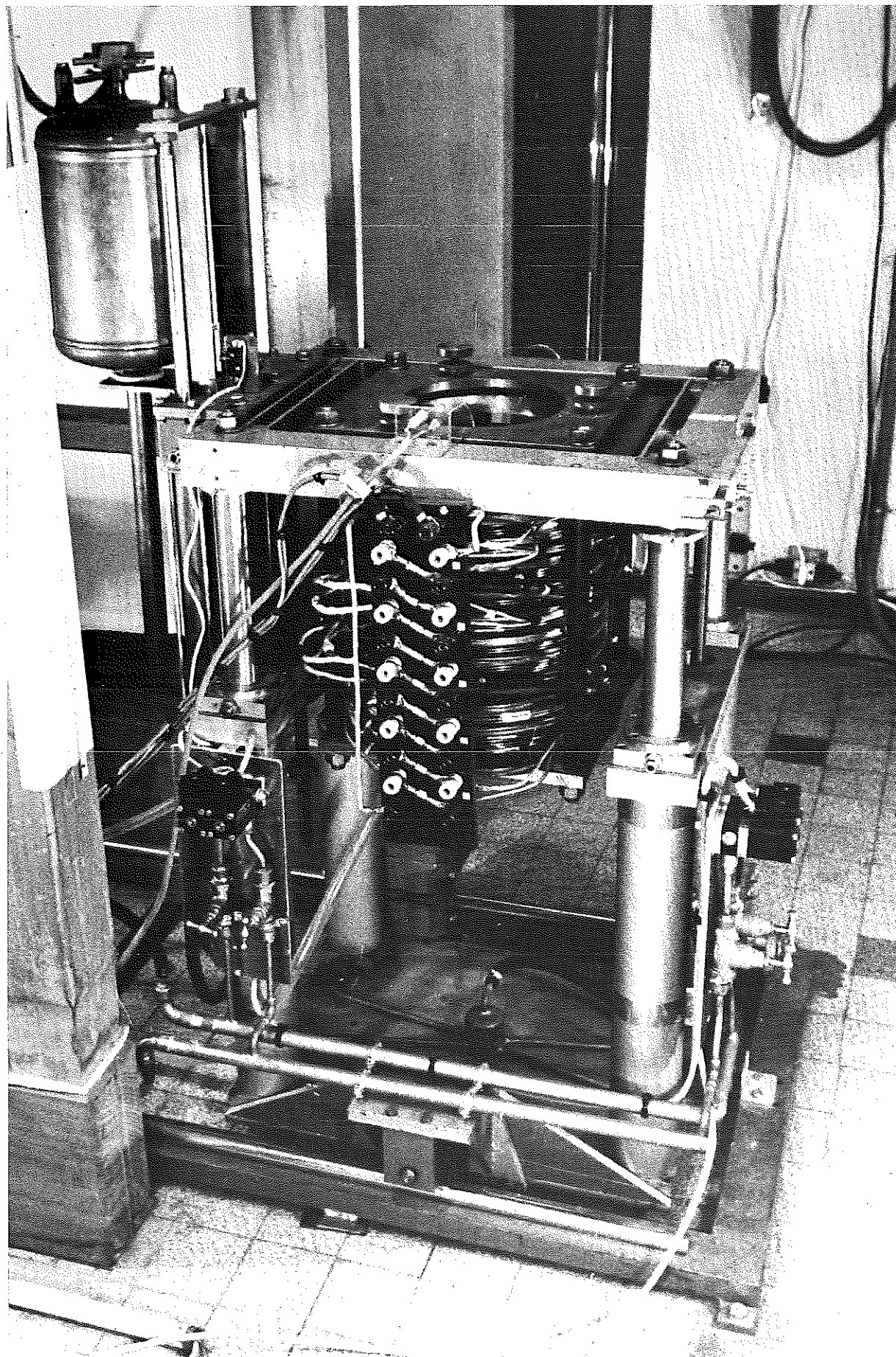
Pour les mesures à basse température l'oxygène doit être éliminé le plus possible. Il est, en effet, paramagnétique et au-dessous de 50 K se condense sur le porte-échantillon perturbant les résultats jusqu'à sa vaporisation.

Pour cette raison, le groupe de pompage comprend, outre une pompe primaire à palettes, une pompe secondaire à diffusion d'huile de gros débit. L'ensemble permet d'atteindre, à l'intérieur de l'enceinte, des pressions inférieures à $4 \cdot 10^{-5}$ Torr.

D - POSITIONNEMENT DES GENERATEURS DE CHAMP

Les générateurs de champ et de gradient de champ peuvent être déplacés dans les trois directions de l'espace.

- un système de quatre vérins de 40 mm de diamètre, utilisant l'eau de ville à la pression de 5 kg/cm^2 , donne un déplacement vertical dont l'amplitude maximale est de 390 mm.
- un système vis-écrou permet une translation latérale d'un peu plus de 25 mm sur des glissières cylindriques.
- un chariot, placé sur des rails et dont les jeux éventuels sont en permanence compensés, assure le mouvement "avant-arrière" d'une amplitude maximale de 650 mm et la reproductibilité des positions déjà déterminées.



Système permettant la mise en place des générateurs de champ, ainsi que celle du cryostat
(cf. p. 87)

Grâce à ces possibilités de manoeuvre l'accès à l'espace de mesure est facile et l'éventualité de générateurs de champ interchangeable est envisageable.

Des réglages fins de déplacement ont été prévus sur tous ces mouvements (électrovannes, butées ajustables, etc...) ainsi que des blocages ou des repérages pour que soient exactement reproduites des mises en place déterminées.

En outre, suivant le porte-échantillon utilisé, suivant la quantité disponible ou la forme des corps à étudier, suivant leur densité, etc... le volume occupé par l'échantillon est variable et aussi sa position sur l'axe de l'équipage mobile - pour chaque expérience fonction de l'inclinaison du fléau de la balance (c'est-à-dire du nombre de mg au-dessus du chiffre des dg affiché). Donc, lors de chaque expérience, pour que l'échantillon à étudier soit exactement centré à la fois dans le champ de la bobine principale et dans le gradient de champ se posent non seulement le problème du déplacement relatif échantillon-générateurs, résolu comme nous l'avons vu plus haut, mais aussi celui du contrôle de centrage.

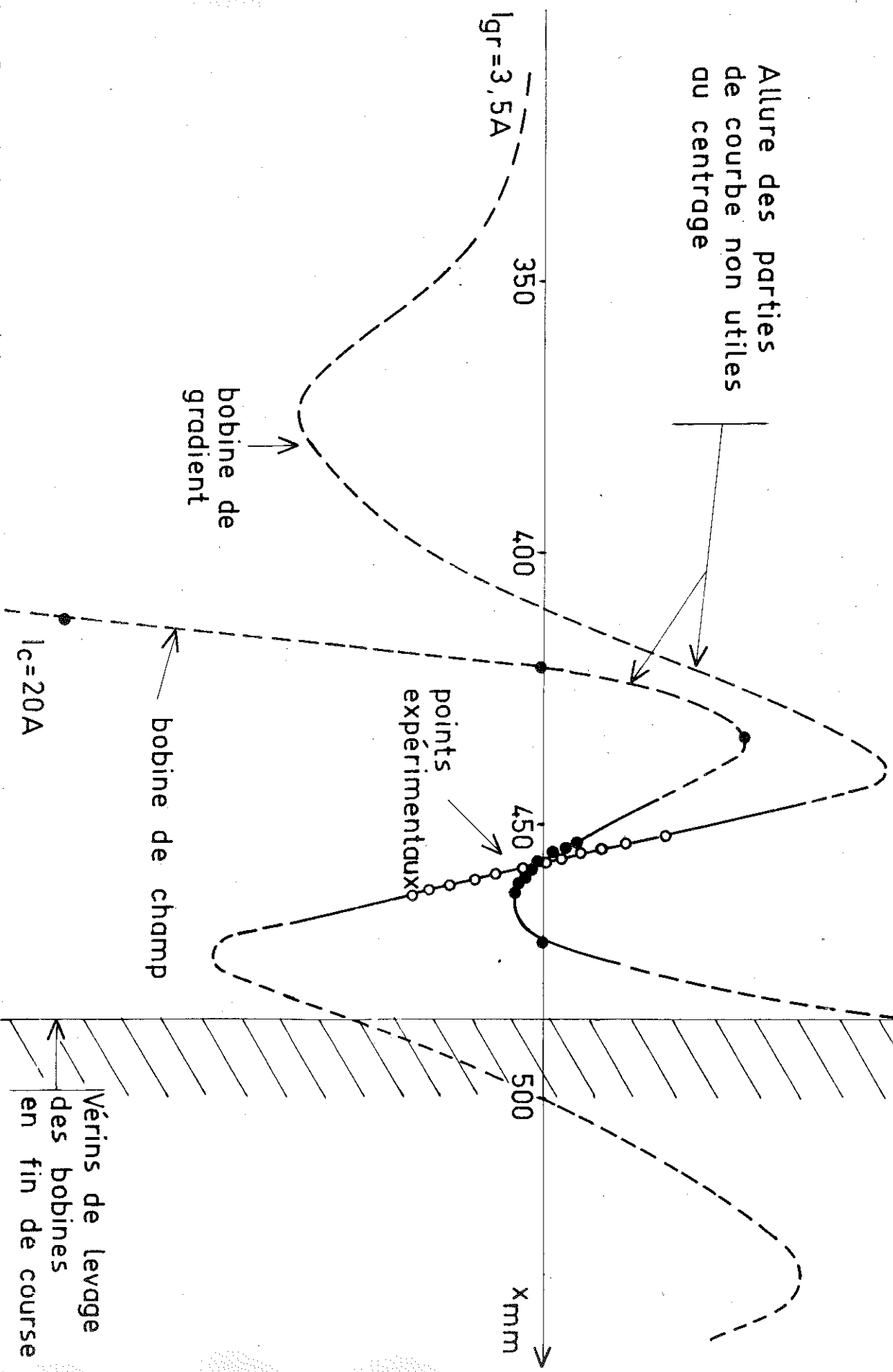
A une température donnée et fixe, la susceptibilité χ d'une substance paramagnétique est constante ; la force s'exerçant sur elle sera donc fonction du seul produit $H \cdot \frac{\partial H}{\partial x}$. De plus les générateurs sont indépendants et peuvent être alimentés séparément.

Ainsi, la bobine produisant le champ principal étant seule alimentée, on enregistre le signal obtenu lorsqu'elle se déplace verticalement autour de l'équipage mobile, ce qui revient à faire explorer à l'échantillon l'axe de cette bobine. L'allure de la courbe obtenue qui correspond à $H_p \cdot \frac{\partial H_p}{\partial x} = f(x)$ - avec H_p = champ magnétique principal -, est représentée sur la figure V-2-a-3. Il est, de cette façon, relativement simple de centrer l'échantillon dans le champ principal.

Centrage d'un échantillon dans les deux bobines

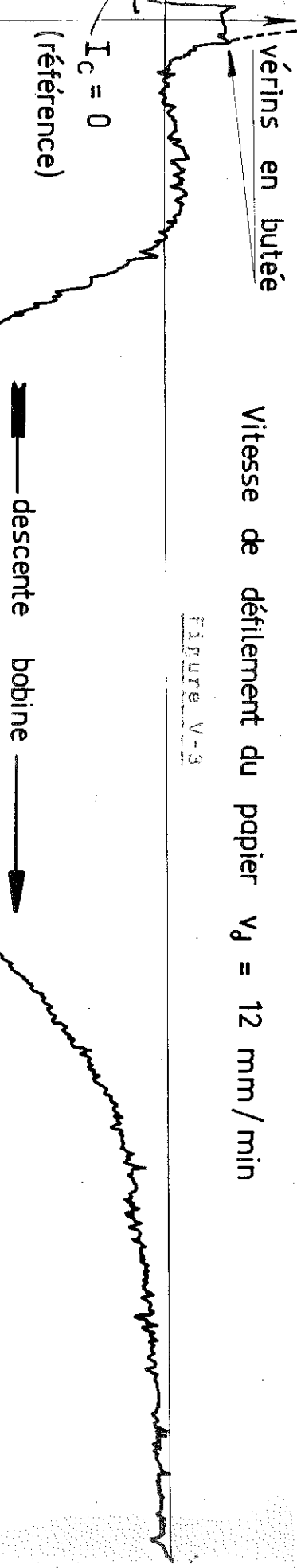
(sur échantillon de pyrophosphate de manganèse à $T = 20\text{ K}$)

Figure V-4



Vitesse de défilement du papier $V_d = 12\text{ mm/min}$

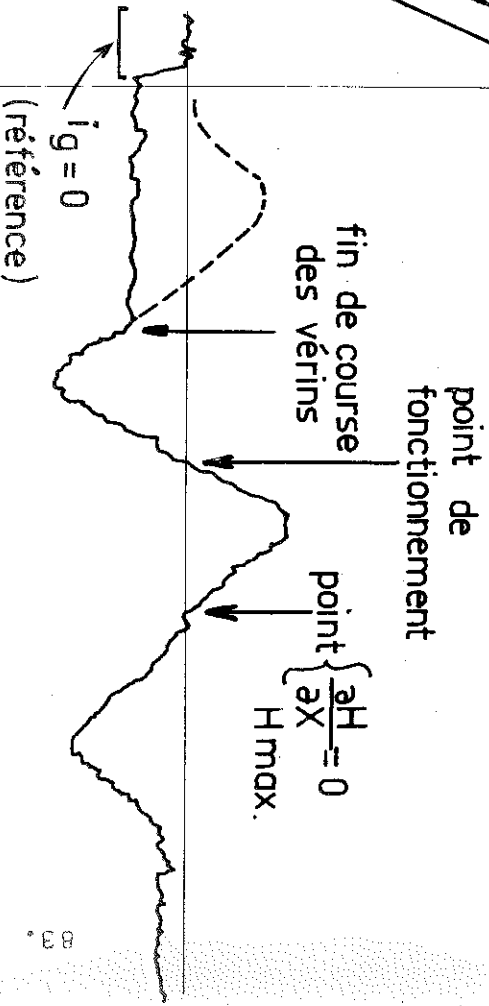
Figure V-3



Enregistrement de la force F_c s'exerçant sur un échantillon de pyrophosphate de Mn lorsque la bobine de champ, seule alimentée, se déplace axialement.

$I_c = 20\text{ A}$
 $I_g = 4\text{ A}$
Téch. 300 K
 F_c proportionnel à $H_c \times \frac{\partial H_c}{\partial x}$
 F_g proportionnel à $H_g \times \frac{\partial H_g}{\partial x}$

Enregistrement de la force F_g s'exerçant sur le même échantillon lorsque la bobine de gradient, seule alimentée, se déplace axialement.



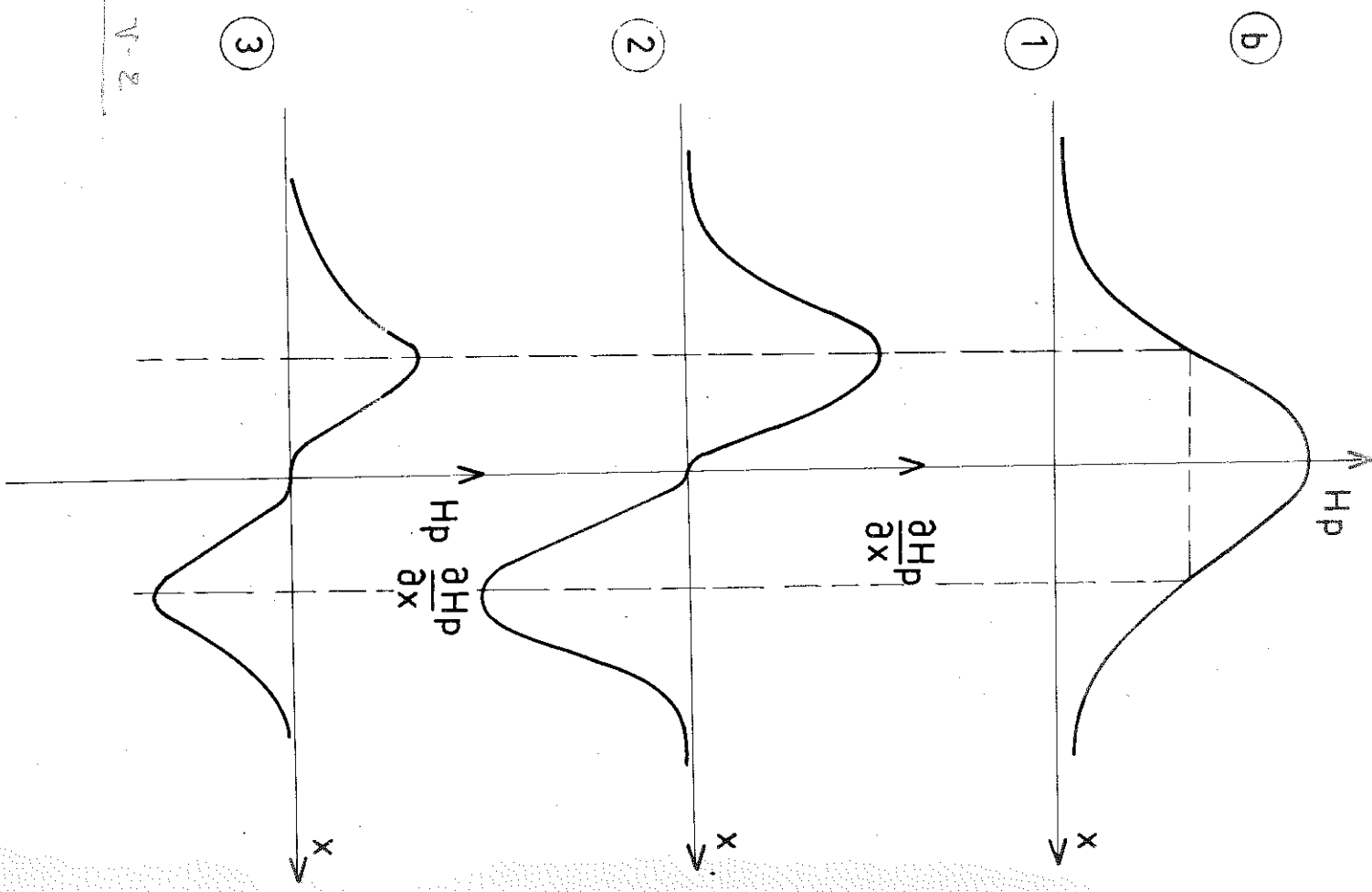
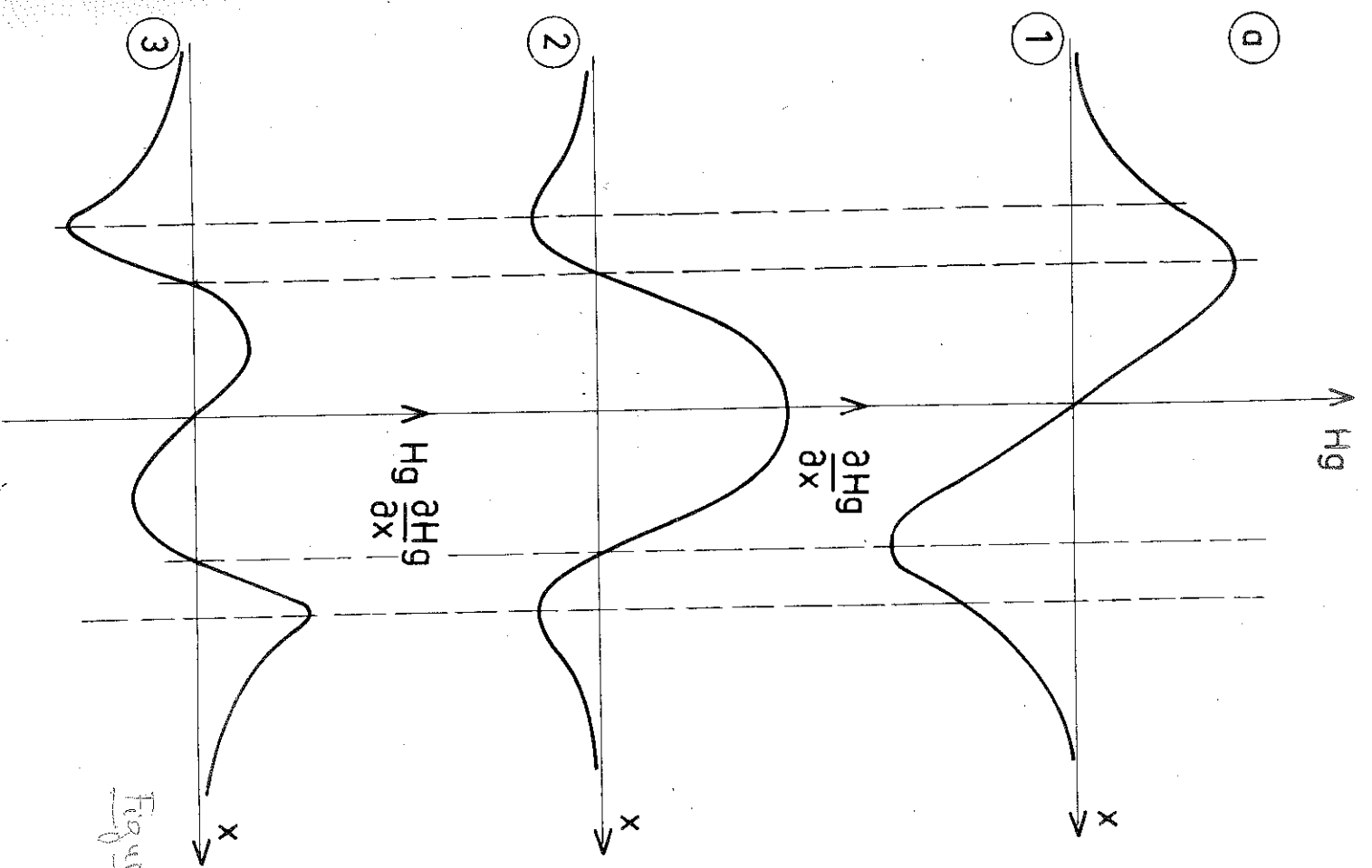


Figure V-2

La même expérience renouvelée alors que la double bobine produisant le gradient de champ est seule alimentée donne une courbe dont l'allure générale est représentée sur la figure V-2-b-3. Le réglage possible de la position du générateur de gradient par rapport au générateur de champ principal permet alors le centrage définitif. Il convient de remarquer que, dans le cas de la bobine de gradient, la fonction $H_g \cdot \frac{\partial H_g}{\partial x}$ s'annule trois fois et que seul le point central correspond à un positionnement correct. Deux centrages effectués à des températures différentes sont représentés sur les figures V-3 et V-4.

E - DISPOSITIF DE CONTRÔLE DE LA DERIVE DU ZERO :

SYSTEME A SEQUENCES

La force à laquelle est soumis l'échantillon ne correspond à la mesure du courant i traversant la bobine de compensation que dans le cas où le courant de repos (force nulle sur l'échantillon) est égal à zéro. Or ce courant n'est pas nul ; il n'est même pas constant car, au cours des expériences apparaissent des dérives de provenances diverses : balance elle-même, générateur 1 M.Hz, amplificateurs, etc.....

Quelle que soit leur origine - variation d'inclinaison du fléau de la balance ou modification au cours du temps des éléments électroniques - ces dérives se traduisent par l'injection dans la chaîne d'asservissement d'une tension d'erreur variable ϵ . Le courant de compensation i est donc entâché d'une erreur, elle aussi variable, i_0 proportionnelle à ϵ (le coefficient de proportionnalité étant très grand i_0 est généralement loin d'être négligeable après un certain temps de fonctionnement).

La partie i_f , du courant de compensation i , correspondant à la force réelle s'exerçant sur l'échantillon est donc :

$$i_f = i - i_0$$

avec i_0 = courant de repos correspondant à une force nulle sur l'échantillon = $k \cdot \epsilon$

Nous avons donc prévu un système de remise à zéro, manuel ou automatique, qui permette de contrôler la valeur de i_0 périodiquement ou à un instant déterminé. Ce système coupe l'alimentation de la bobine double de gradient et supprime ainsi la force magnétique sur l'échantillon.

Dans le cas du dispositif automatique, la durée du cycle "mesure-zéro-mesure" est réglable au choix du manipulateur. L'enregistrement en créneau obtenu permet d'avoir la différence $i_f = i - i_0$ utile.

La réalisation de ce système à séquences est basée sur l'utilisation d'un oscillateur à transistor uni-jonction déclenchant un monostable, le tout suivi d'un intégrateur qui fournit les niveaux de tension désirés pour le blocage de l'alimentation stabilisée du générateur de gradient (voir figure V-5).

Afin d'avoir de grandes constantes de temps nous avons choisi comme U.J.T. un 2N 494 C (noté T_1 sur la figure), qui a un très faible courant de fuite et un très faible courant de pic (quelques p.A). Il est ainsi possible d'obtenir une période maximale de l'ordre de 20 min. ; des constantes de temps intermédiaires préréglées de 45 sec., 2 min., 4 min. et 8 min. ont été normalement prévues.

Le monostable (T_3 et T_4), déclenché par cet oscillateur, produit une impulsion, d'une durée voisine de 50 sec., qui par l'intermédiaire de diodes Zener - nécessaires à la translation de potentiel de + 15 V à - 15 V - est appliquée aux transistors T_5 et T_6 montés en intégrateur avec une constante de temps de 1 sec.

Est ainsi réalisée l'impulsion de blocage de l'alimentation stabilisée représentée sur la figure V-6.

EE.

The diagram shows a multi-stage transistor circuit. It starts with a +15V supply connected to a network of resistors (3.9M Ω , 2.2M Ω , 1.5M Ω , 820k Ω , 470k Ω) and a 2N494C diode. This network feeds into a series of transistors T₁ through T₆. T₁ is a 2N494C diode. T₂ and T₃ are 2N1711 transistors. T₄ is a 2N1711 transistor. T₅ and T₆ are 2N1711 transistors. The circuit includes various resistors (e.g., 220 Ω , 100 Ω , 2.2k Ω , 1k Ω , 4.7k Ω , 1M Ω , 1.5k Ω) and capacitors (e.g., 250 μ F, 0.22 μ F, 1000 μ F, 1 μ F). A manual command input, labeled 'Commande manuelle', is connected to the base of T₅ through a 2.2k Ω resistor. The output of the circuit is a current source labeled 'VERS ALIM. COURANT 5A (Point A)' connected to a -15V supply.

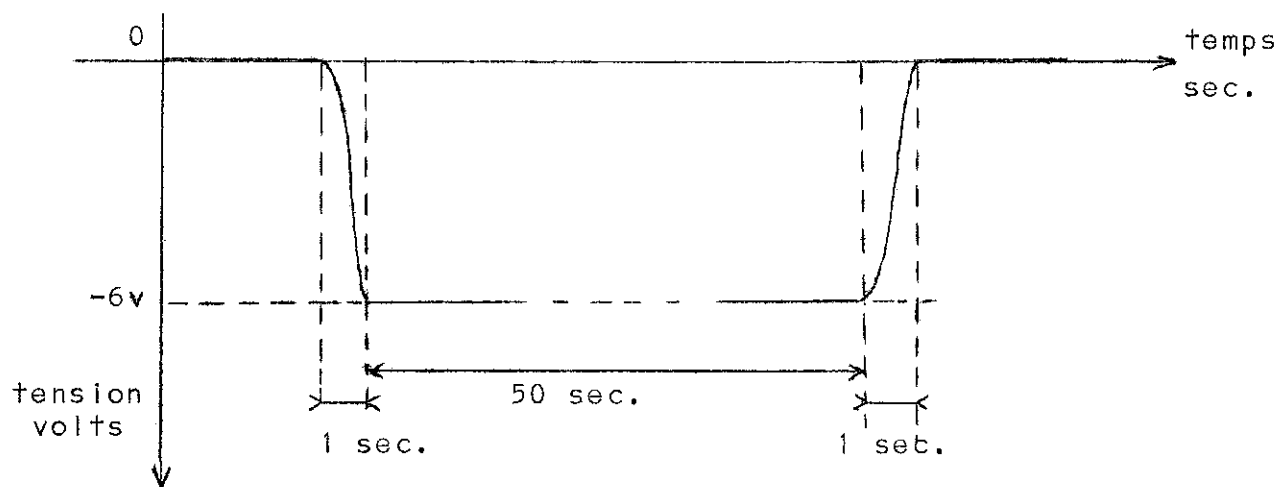


Figure V-6

- Cette tension négative, appliquée sur la base du transistor "driver" NPN de l'alimentation stabilisée, coupe le courant de gradient pendant la durée de l'impulsion ; ce qui, sur l'enregistrement, correspond au signal i_0 (force nulle).
- L'intégration (1 sec.) a été prévue car, l'alimentation débitant sur une charge fortement inductive, il était peu souhaitable d'utiliser une impulsion à flancs raides par crainte de surtensions lors de chaque coupure.

F - MISE EN PLACE DU CRYOSTAT

Un dispositif hydraulique de levage du cryostat a été prévu (voir photo).

Fixé sur le support des bobines, il permet une montée régulière et aussi lente que désirée du vase cryogénique.

La consommation de liquide réfrigérant au cours de la mise en place du cryostat est ainsi réduite au minimum.

C H A P I T R E V I

COMPARAISON DES PERFORMANCES ATTENDUES ET OBTENUES

La balance Sartorius 2604 a été choisie en particulier pour sa grande sensibilité : 0,01 mg ; ce qui, théoriquement, devait nous permettre de détecter une variation de susceptibilité ΔX correspondant à une variation de force ΔF telle que :

$$\Delta F = 0,01 \cdot 10^{-3} \cdot 981 = 9,81 \cdot 10^{-3} \text{ dynes}$$

soit : $\Delta X = 9,81 \cdot 10^{-3}$ u.e.m. cgs par gramme, par Oersted,
et par Oersted par cm,

et compte-tenu du champ et du gradient de champ utilisés :

$$\Delta X_{\text{minimum détectable}} = \frac{9,81 \cdot 10^{-3}}{1,90624 \cdot 10^3 \times 7,93 \cdot 10^1} = \frac{9,81}{15,1165} 10^{-7} \text{ u.e.m. cgs/g}$$

$$\Delta X_{\text{md}} \approx 6,49 \cdot 10^{-8} \text{ u.e.m. cgs/g.}$$

Il était donc possible d'espérer mesurer à mieux que 1 % près des susceptibilités de l'ordre de 10^{-5} u.e.m. cgs/g.

En fait un étalonnage en susceptibilité effectué à partir d'une substance étalon, pyrophosphate de manganèse, fournie par M. Fallot, nous a permis de vérifier cette sensibilité.

L'enregistreur SEFRAM étant placé sur le calibre correspondant à 250 mV pour la pleine échelle de 250 mm, la déviation obtenue pour une masse $m = 0,15633$ g de substance, mesurée à la température ambiante de 22 C, a été de 49,8 mm. Une mesure préalable du support vide ayant produit une déviation de 3,1 mm dans le même sens, il reste pour le pyrophosphate lui-même une déviation $d = 49,8 - 3,1 = 46,7$ mm correspondant à un signal de $u = 46,7$ mV.

Le pyrophosphate de manganèse suit rigoureusement la loi de Curie-Weiss. Sa susceptibilité a été étudiée par Foëx :

$$\chi \text{ à la température } T_K = \frac{28\,689}{T + 4} \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m. cgs/g.}^{(17)}$$

$$\text{soit à } 22^\circ\text{C} \quad \chi = \frac{28\,689}{299} \cdot 10^{-6} \neq 95,95 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m. cgs/g.}$$

La force f produite dans la bobine de compensation et s'exerçant sur elle, égale à la variation de force ΔF s'exerçant sur l'équipage mobile, est théoriquement proportionnelle au courant i parcourant cette bobine

$$f = B.i.N.II.D \quad \text{cf } \S \text{ "dispositif de compensation"}$$

Le signal de sortie u , directement lié à i par la résistance fixe d'une résistance étalon A.O.I.P. de 1 000 Ω , est donc théoriquement une fonction linéaire de la force d'origine magnétique s'exerçant sur l'échantillon - fonction de la forme $y = a.x$.

Dans des conditions déterminées de température de champ et de gradient de champ les susceptibilités paramagnétiques sont alors bien proportionnelles aux tensions de sortie u mesurées, et l'étalonnage effectué à partir du pyrophosphate de manganèse permet de calculer le facteur de proportionnalité k .

Etant donné que les mesures sur l'échantillon en notre possession ont été faites dans les meilleures conditions possibles, le facteur k obtenu peut être considéré comme optimal

$$k = \frac{x(\text{pyrophosphate}) \times m(\text{échantillon})}{u(\text{sortie})} = \frac{95,95 \cdot 10^{-6} \times 0,15633}{46,7}$$

soit $k \neq 0,3211 \cdot 10^{-6}$ u.e.m. cgs pour 1 mV.

Dans les meilleures conditions d'expérience, le signal de sortie u , sur le calibre 250 mV pour la pleine échelle, n'est entâché d'aucun parasite appréciable. La mesure de l'amplitude des déviations sur la bande d'enregistrement peut alors être faite à 2/10 de mm près, ce qui correspond sur le calibre choisi à 2/10 de mV.

La variation minimale appréciable de susceptibilité est donc :

$$0,3211 \cdot 10^{-6} \times \frac{2}{10} \neq 0,642 \cdot 10^{-7} \text{ u.e.m. cgs/g.}$$

$$\Delta X_{\text{min. exp. appréc.}} \neq 6,42 \cdot 10^{-8} \text{ u.e.m. cgs/g.}$$

Cette valeur expérimentale, pratiquement égale à la valeur théorique limite, confirme que les performances des systèmes de détection, de compensation et d'asservissement sont largement suffisantes puisque la limite de l'ensemble de l'appareillage est celle de son organe principal, la balance chimique, connue et acceptée à priori.

Le résultat précédent appelle toutefois quelques remarques :

- 1 - Il est fonction des conditions de champ et de gradient de champ et a été obtenu, ici, pour un champ de 1906,24 Oe

($I = 22,4$ A) et un gradient de $79,3$ Oe/cm (ce qui correspond à un courant de 4 A parcourant la bobine de gradient).

Toute amélioration des performances des générateurs de champ ou de gradient de champ se traduit par un gain en sensibilité proportionnel à chacune de ces améliorations.

- 2 - Le courant de champ étant fourni et réglé par un ensemble batterie d'accumulateurs - rhéostats bobinés, une constante dérive de ce courant dans le temps est inévitable. Pour que le champ soit défini à 10^{-3} près nous avons été conduits à effectuer une mesure quasi-continue du courant de champ par l'intermédiaire d'un shunt étalon A.O.I.P. de $10^{-3} \Omega$ relié en permanence, au cours d'une expérience, à un pont de mesure de tension MECI. Les valeurs du champ étant reportées aussi souvent que nécessaire le long de l'enregistrement de la courbe $u(T)$.

Le fait d'avoir pu construire, pour alimenter le générateur de gradient de champ, une alimentation stabilisée en courant - vu la faible puissance nécessaire -, a permis au contraire de réduire au minimum le nombre de mesures de ce courant, sa valeur restant constante (à 10^{-4} près) aussi longtemps que désiré.

- 3 - La linéarité de la courbe qui fait correspondre le signal de sortie sur l'enregistreur u (en millivolts) à la force s'exerçant sur l'équipage mobile est un résultat théorique utilisé dans le calcul précédent et qu'il convenait de vérifier.

Nous avons pour cela chargé la balance de poids, au préalable calibrés, et noté pour chacun d'entre eux la déviation obtenue sur l'enregistreur. Bien que relativement imprécises, étant donné que l'on doit opérer balance sous air et cloche ouverte - c'est-à-dire dans les pires conditions du point de vue des perturbations de convection, les mesures permettent

de vérifier que la courbe $u(f)$ est bien une droite passant par l'origine et que sa pente donne une approximation satisfaisante de la sensibilité de l'ensemble, figure VI-1.

$$\text{pente mesurée } \frac{392 \text{ mv}}{20 \text{ mg}} = 19,6 \text{ mv/mg}$$

$$\text{inverse de la pente : } \frac{1}{19,6} = 0,051 \text{ mg/mv.}$$

Ce dernier chiffre définit évidemment la sensibilité de l'appareillage.

A partir de la mesure faite avec le pyrophosphate de manganèse on peut calculer cette sensibilité d'une manière plus précise. En effet à 1 mv de signal de sortie correspond, nous l'avons vu, une susceptibilité paramagnétique χ égale à :

$$0,3211 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m. cgs}$$

mesurée dans un champ de 1906,24 Oe et un gradient de 79,3 Oe/cm.

La force correspondant au signal de sortie de 1 mv est donc :

$$F = 0,3211 \cdot 10^{-6} \times 1,90624 \cdot 10^3 \times 7,93 \cdot 10^{-1}$$

$$\text{soit } F = 4,853 \cdot 10^{-2} \text{ dynes.}$$

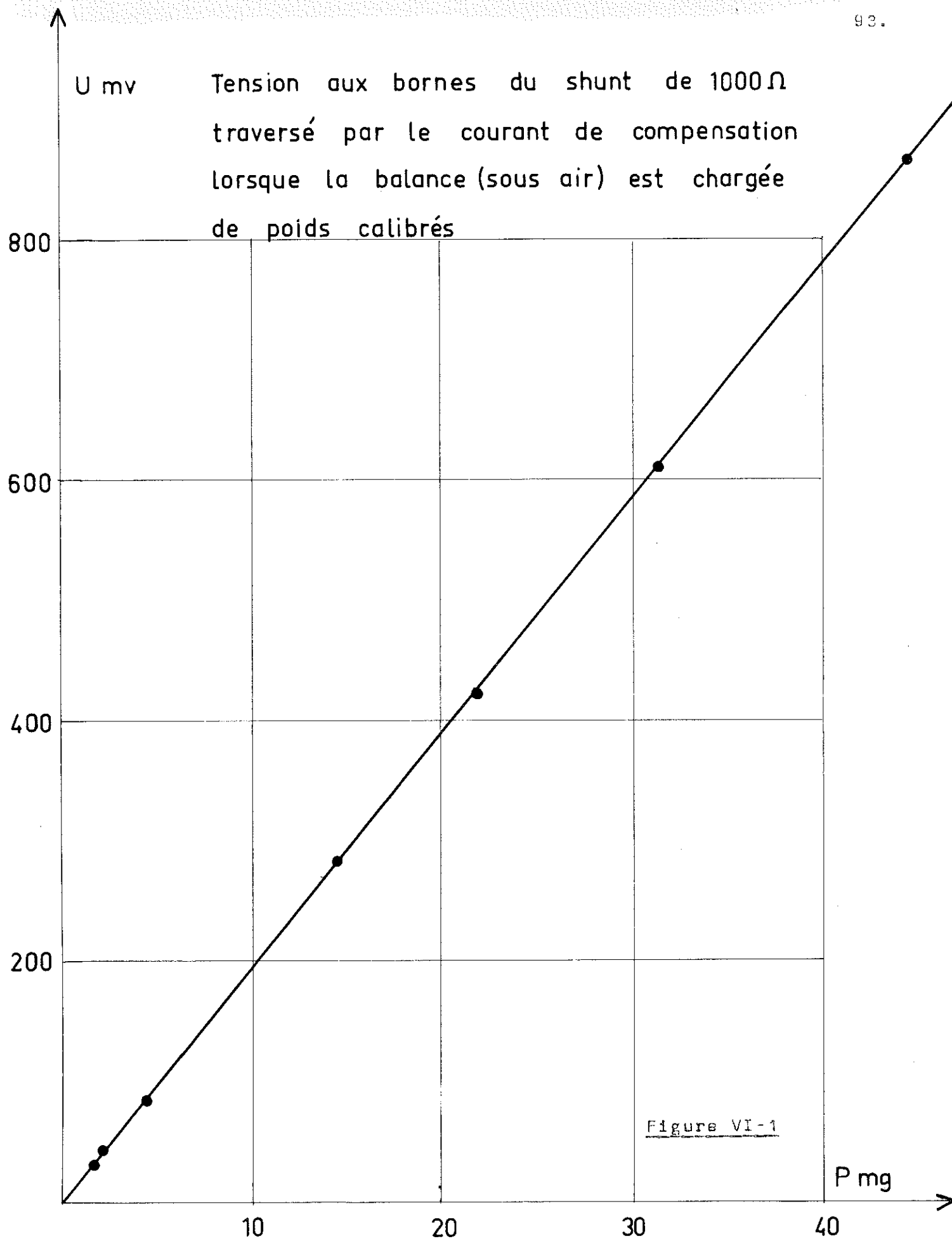
Ce qui équivaut à un poids de :

$$\frac{4,853 \cdot 10^{-2}}{981} \times 10^3 = 0,0494 \text{ mg.}$$

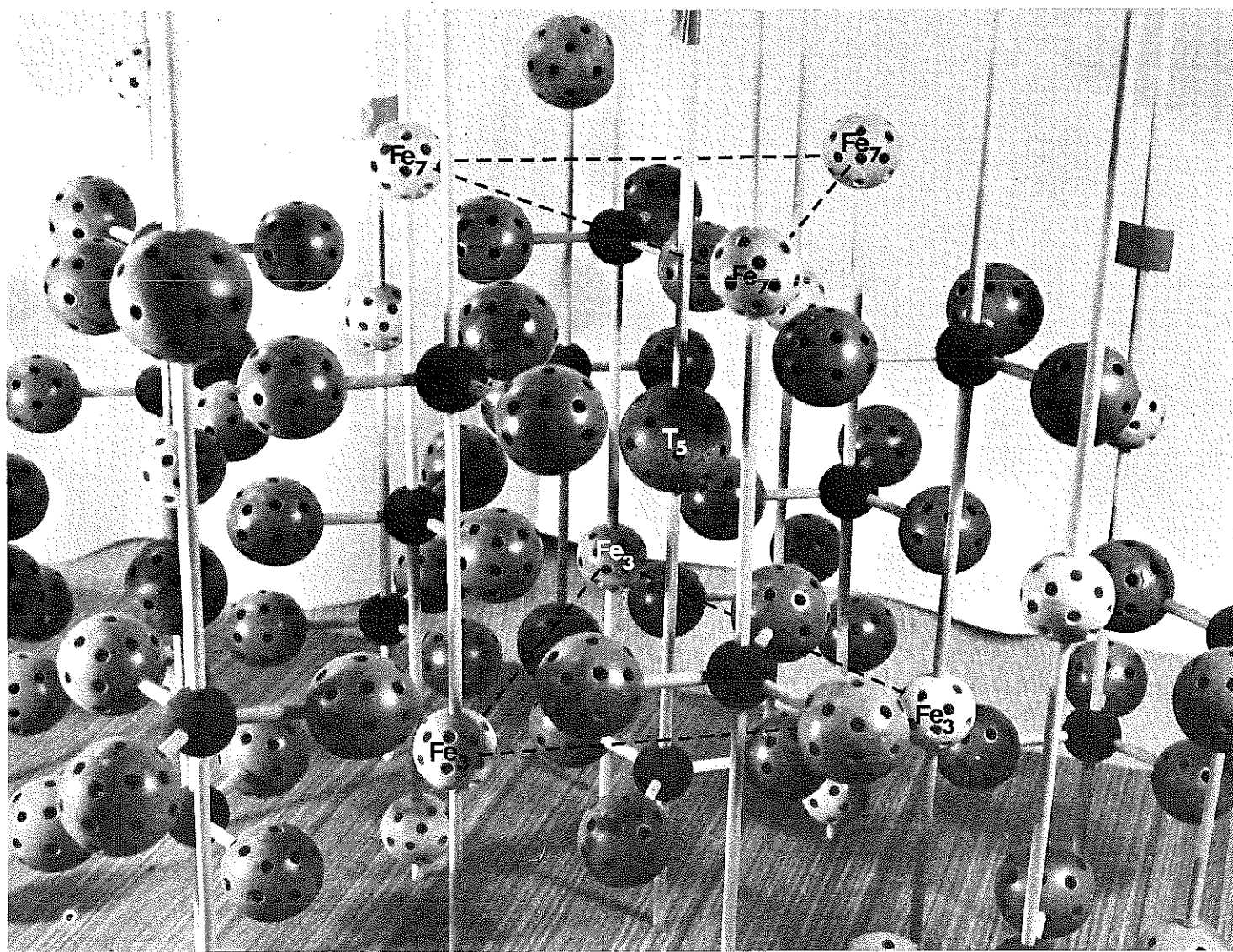
La sensibilité de l'appareillage est donc de :

$$4,94 \cdot 10^{-2} \text{ mg/mv,}$$

chiffre assez voisin de celui obtenu directement à partir de la courbe $u(f)$.



CONTRIBUTION A L'ETUDE DES BORATES DE FER - TERRE RARE



Pour illustrer une des possibilités de l'appareillage décrit ci-dessus nous avons entrepris l'étude des propriétés thermomagnétiques, sous champ statique, de quelques échantillons polycristallins de borates de fer-terre rare.

Ces composés de formule générale $TFe_3B_4O_{12}$, où T^{3+} représente l'un des cations de terre rare Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} ou Ho^{3+} , ont été synthétisés en 1968 par J.C. Joubert⁽¹⁸⁾. Ils sont tous isomorphes de la huntite de formule $CaMg_3C_4O_{12}$ ⁽¹⁹⁾.

A - PREPARATION

Outre ces échantillons préparés en 1968, nous possédons trois autres échantillons* fabriqués récemment au laboratoire des rayons X de Grenoble selon le procédé mis au point par J.C. Joubert.

Ce procédé consiste à comprimer un mélange d'oxyde de terre rare T_2O_3 , d'oxyde de fer Fe_2O_3 et d'acide borique H_3BO_3 en petites pastilles de 3 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur, dans le rapport molaire de $1T_2O_3$ et $3Fe_2O_3$ pour $8H_3BO_3$. La complète déshydratation des pastilles est obtenue par un maintien de quelques heures à $800^\circ C$. Moulus, comprimés à nouveau et scellés dans des tubes d'or les échantillons sont ensuite chauffés pendant quelques jours à $980^\circ C$.

* Ces trois échantillons correspondent à $NdFe_3B_4O_{12}$, $SmFe_3B_4O_{12}$ et $EuFe_3B_4O_{12}$.

Dans la suite nous les affecterons de l'indice II alors que ceux, de même formule, provenant de la première préparation seront indicés I.

Après élimination de l'excès de B_2O_3 par lavage à l'eau froide, l'étude aux rayons X n'a détecté aucune trace appréciable de Fe_2O_3 ni de T_2O_3 .

Ces composés n'ont pu être obtenus avec les terres de la fin de la série, celles dont le numéro atomique Z est supérieur ou égal à 68 - c'est-à-dire Er, Tm, Yb, Lu ; sans doute est-ce dû au trop faible rayon ionique de ces éléments.

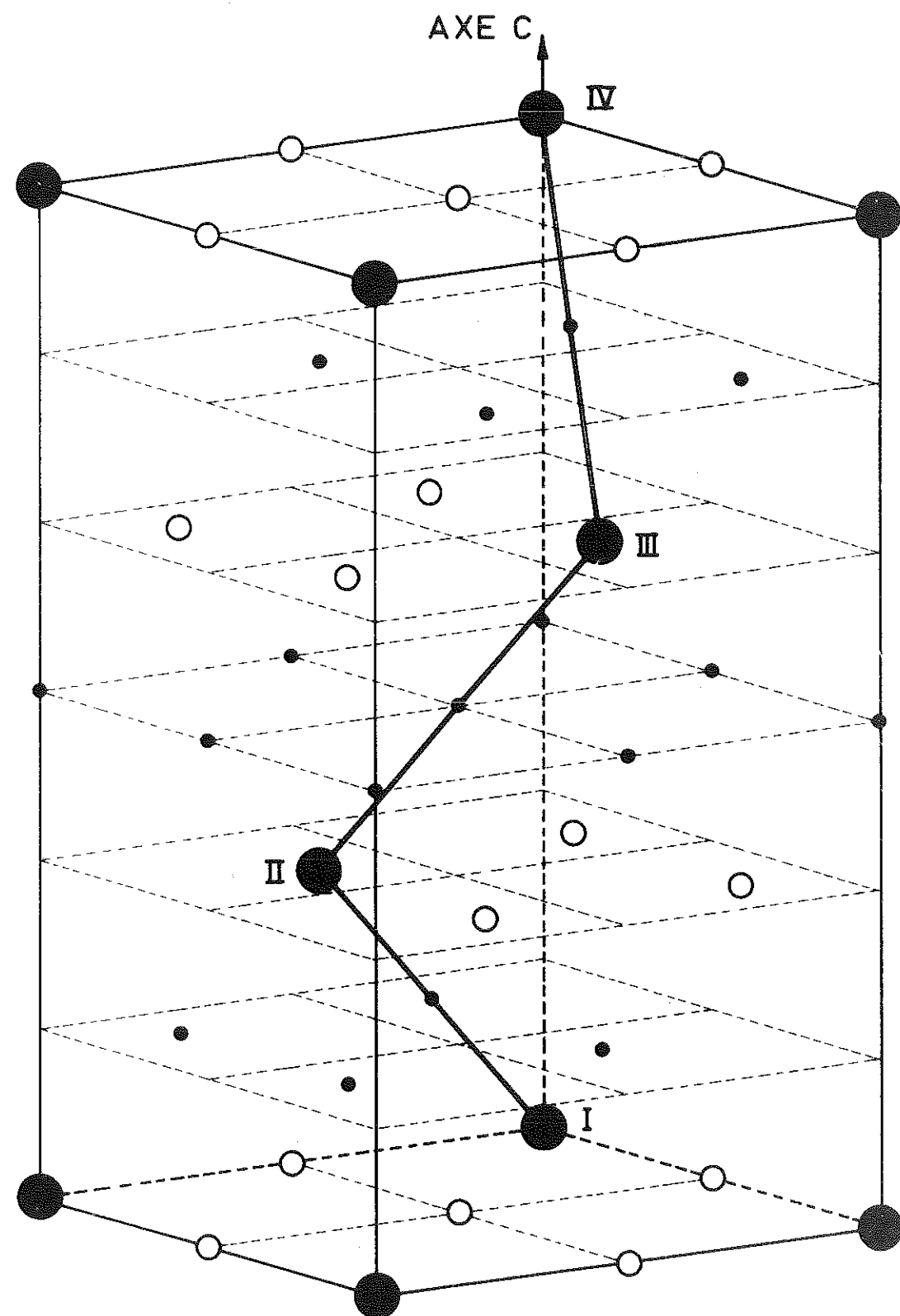
B - RESULTATS CRISTALLOGRAPHIQUES

Tous les borates de fer-terre rare cristallisent dans le groupe d'espace $R32 (D_3^7)$. Les cristaux ont une structure rhomboédrique avec une molécule $TFe_3B_4O_{12}$ par maille (figure B-1).

Le tableau 1 donne les paramètres mesurés par J.C. Joubert⁽¹⁸⁾ en 1968.

T A B L E A U 1

	cellule élémentaire		cellule hexagonale		
	a_r (Å)	α_r	a ($\pm 0,005$ Å)	c ($\pm 0,005$ Å)	V_h (Å ³)
$NdFe_3B_4O_{12}$	6,073	103°48'	9,560	7,602	601,7
$SmFe_3B_4O_{12}$	6,078	103°48'	9,572	7,586	601,9
$EuFe_3B_3O_{12}$	6,060	103°53'	9,540	7,568	596,5
$GdFe_3B_4O_{12}$	6,053	103°51'	9,535	7,553	594,7
$TbFe_3B_4O_{12}$	6,047	103°52'	9,520	7,555	593
$DyFe_3B_4O_{12}$	6,045	103°47'	9,522	7,550	592,8
$HoFe_3B_4O_{12}$	6,037	104°16'	9,510	7,542	590,7



- Terre rare
○ Fer
● Bore

7
6
5
4
3
2
1

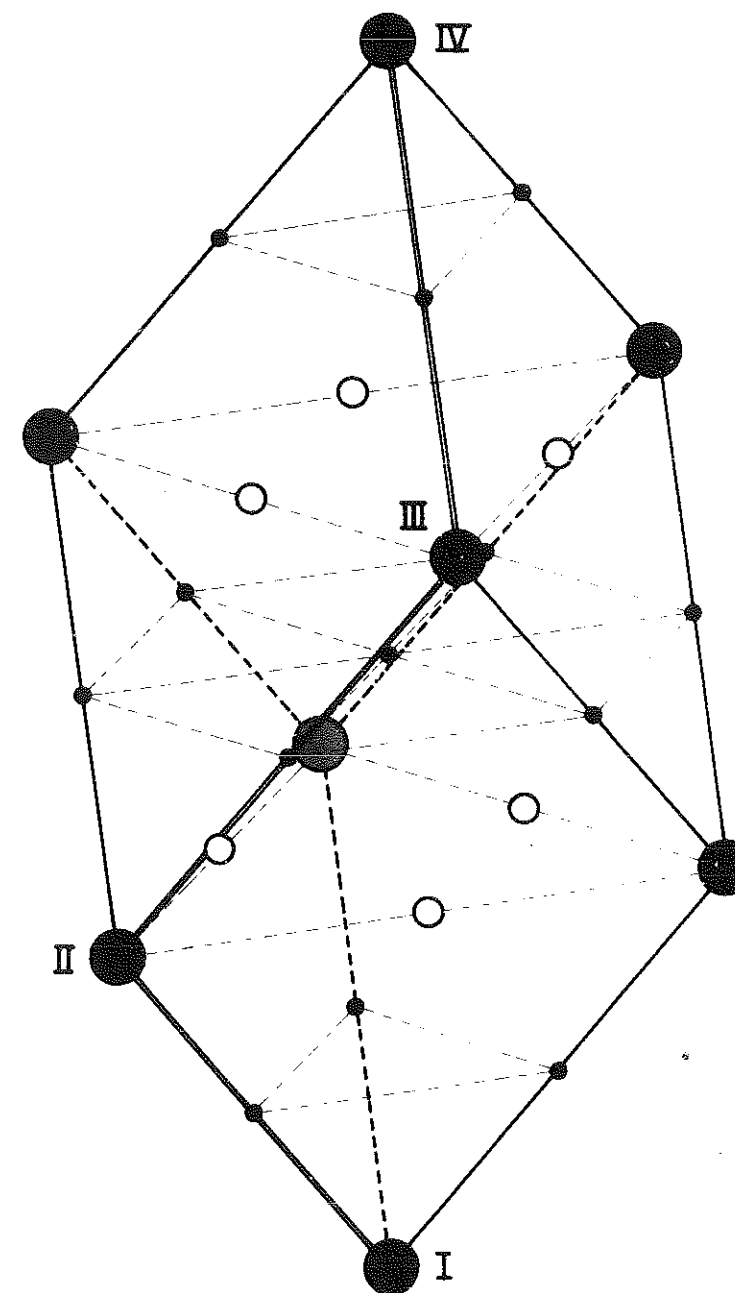


Figure D-1

- Les plans 1.3.5.7 contiennent les éléments magnétiques et sont séparés par des plans de BO_3 (non magnétiques)
- Autour de chaque atome de bore, 3 atomes d'oxygène forment un triangle généralement non exactement coplanaire avec le plan des atomes bore

On peut constater que tous les paramètres - sauf rares exceptions qui concernent surtout le composé comprenant du samarium - diminuent lorsque l'on progresse dans la série des terres rares. Ceci correspond à la diminution régulière des rayons ioniques au fur et à mesure que l'on décrit le groupe des terres rares : c'est la contraction lanthanidique qu'explicite le tableau 2⁽²⁰⁾.

T A B L E A U 2

Ion T ³⁺	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Rayon A	1,22	1,18	1,16	1,15		1,13	1,13	1,11	1,09	1,07	1,05	1,04	1,04	1,00	0,99

Le cation terre rare occupe le site "a" (position du Ca²⁺ dans la huntite) ; les cations de fer Fe³⁺ sont situés sur les trois sites "d" (positions des Mg²⁺), quant aux B³⁺ ils sont au centre des triangles formés par trois atomes d'oxygène adjacents (les positions occupées par C⁴⁺ dans la huntite). Le spectre infrarouge a confirmé la coordination triangulaire du bore dans ces composés⁽¹⁸⁾.

Le tableau 3 donne les positions des différents atomes dans la maille de huntite. Ces positions ont été déterminées par D.L. Graf et W.F. Bradley⁽¹⁹⁾.

Il convient de remarquer que si les atomes de terre rare, de fer et de bore composant le TFe₃B₄O₁₂ peuvent être, sans erreur appréciable, situés dans les positions qu'occupent dans la huntite respectivement le calcium, le magnésium et le carbone, il ne peut en être de même pour les atomes d'oxygène de l'un et de l'autre.

T A B L E A U 3

cellule rhomboédrique	cellule hexagonale (0, 0, 0 ; $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$) ⁺
1 Ca en 0, 0, 0	3 Ca en 0, 0, 0
1 C _I en $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	3 C _I en 0, 0, $\frac{1}{2}$
3 Mg en "d" 0, x, $\bar{x}$, etc. avec x = - 0,541	9 Mg en "d" x, 0, 0, etc. avec x = 0,541
3 C _{II} en "e" $\frac{1}{2}, x, \bar{x}$, etc. avec x = - 0,039	9 C _{II} en "e" x, 0, $\frac{1}{2}$, etc. avec x = 0,461
3 O _I en "e" $\frac{1}{2}, x, \bar{x}$, etc. avec x = 0,365	9 O _I en "e" x, 0, $\frac{1}{2}$, etc. avec x = - 0,135
3 O _{II} en "e" $\frac{1}{2}, x, \bar{x}$, etc. avec x = 0,096	9 O _{II} en "e" x, 0, $\frac{1}{2}$, etc. avec x = - 0,404
6 O _{III} en "f" x, y, z, etc. avec x = - 0,033 y = 0,180 z = 0,371	18 O _{III} en "f" x, y, z, etc. avec x = 0,461 y = 0,135 z = 0,506

Les distances C - O (huntite) et B - O ($\text{TFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$) sont évidemment différentes ; les inclinaisons des plans de carbonate et celles des triangles BO_3 par rapport au plan de base de la cellule hexagonale ne sont sans doute en rien comparables.

En l'absence d'étude cristallographique complète des borates de fer-terre rare conduisant à un raffinement des positions atomiques, la localisation exacte des atomes d'oxygène est impossible.

Toutefois à partir de la construction, à l'échelle, du modèle d'une cellule hexagonale de $\text{GdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ considérée comme parfaite - c'est-à-dire sans distorsion d'aucune sorte, et les plans d'oxygène confondus avec les plans de bore - où les distances bore-oxygène ont été supposées égales à 1,35 Å (distance B - O mesurée dans d'autres borates) nous avons pu vérifier la classique coordination octaédrique du fer Fe^{3+} (l'octaèdre d'oxygène restant loin d'un octaèdre régulier) et l'existence de six anions plus proches voisins formant autour de la terre rare un prisme triangulaire légèrement distordu. Selon Joubert⁽¹⁸⁾ il existe autour de chaque terre rare non pas six, mais huit anions plus proches voisins, seule une inclinaison sensible des triangles BO_3 peut permettre un tel environnement.

C - MESURES MAGNETIQUES - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour chaque borate de fer-terre rare de la série précédente nous avons mesuré*, sous champ constant, les variations thermiques $(\chi, T)_H$ de la susceptibilité χ ,

- d'une part entre 2 K (Ho, Dy, Tb, Gd) ou 4 K (Eu, Sm, Nd) et 290 K dans un champ voisin de 1700 Oe,
- d'autre part entre 290 K et 800 K (parfois jusqu'à 900 K) dans un champ magnétique de l'ordre de 5000 Oe.

* Les mesures dont il est question ici concernent :

- d'une part les quatre composés contenant une terre rare de la seconde série,
- d'autre part, parmi les échantillons où la terre rare appartient à la première série, ceux que nous avons affectés de l'indice II.

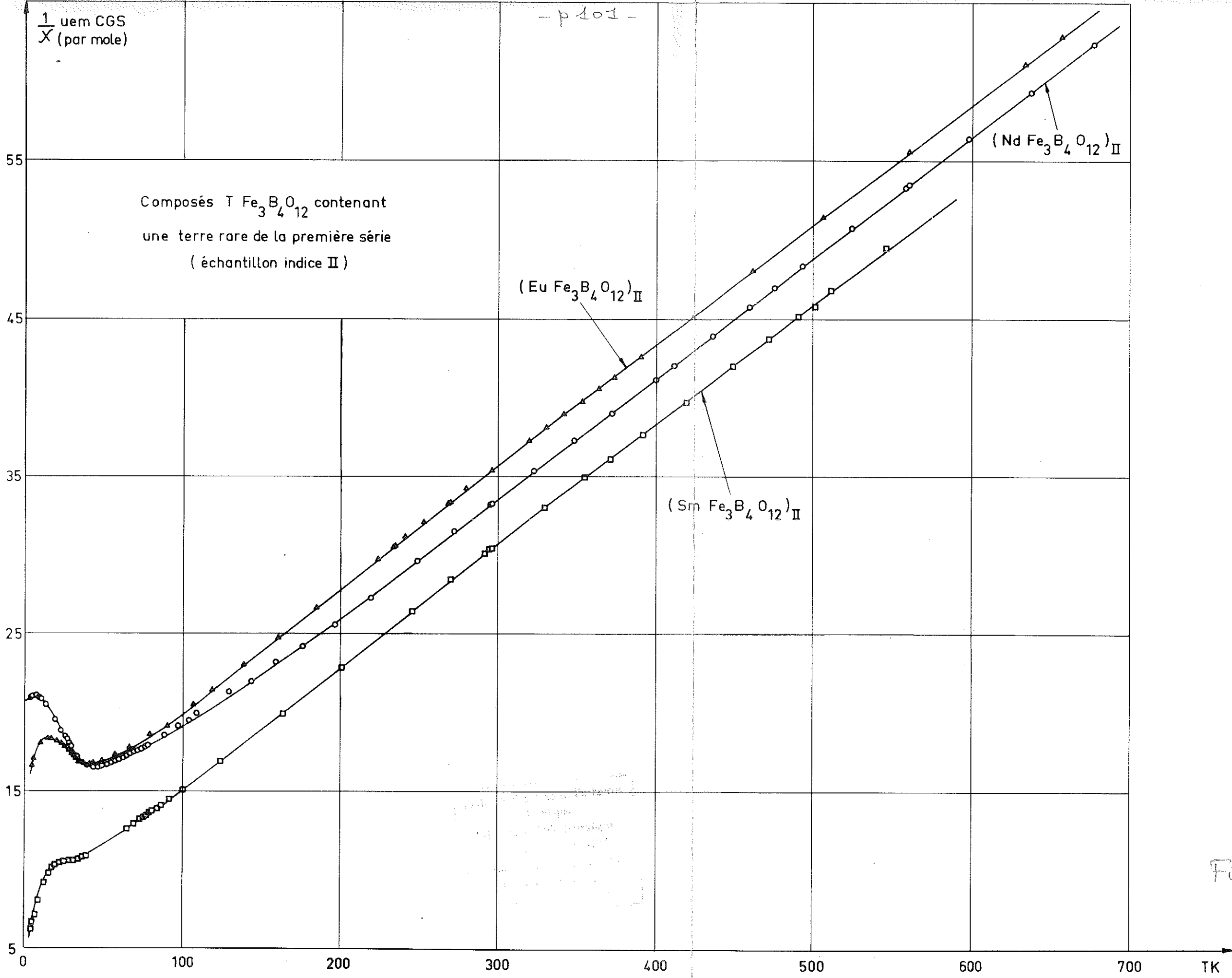


Figure - e - 1

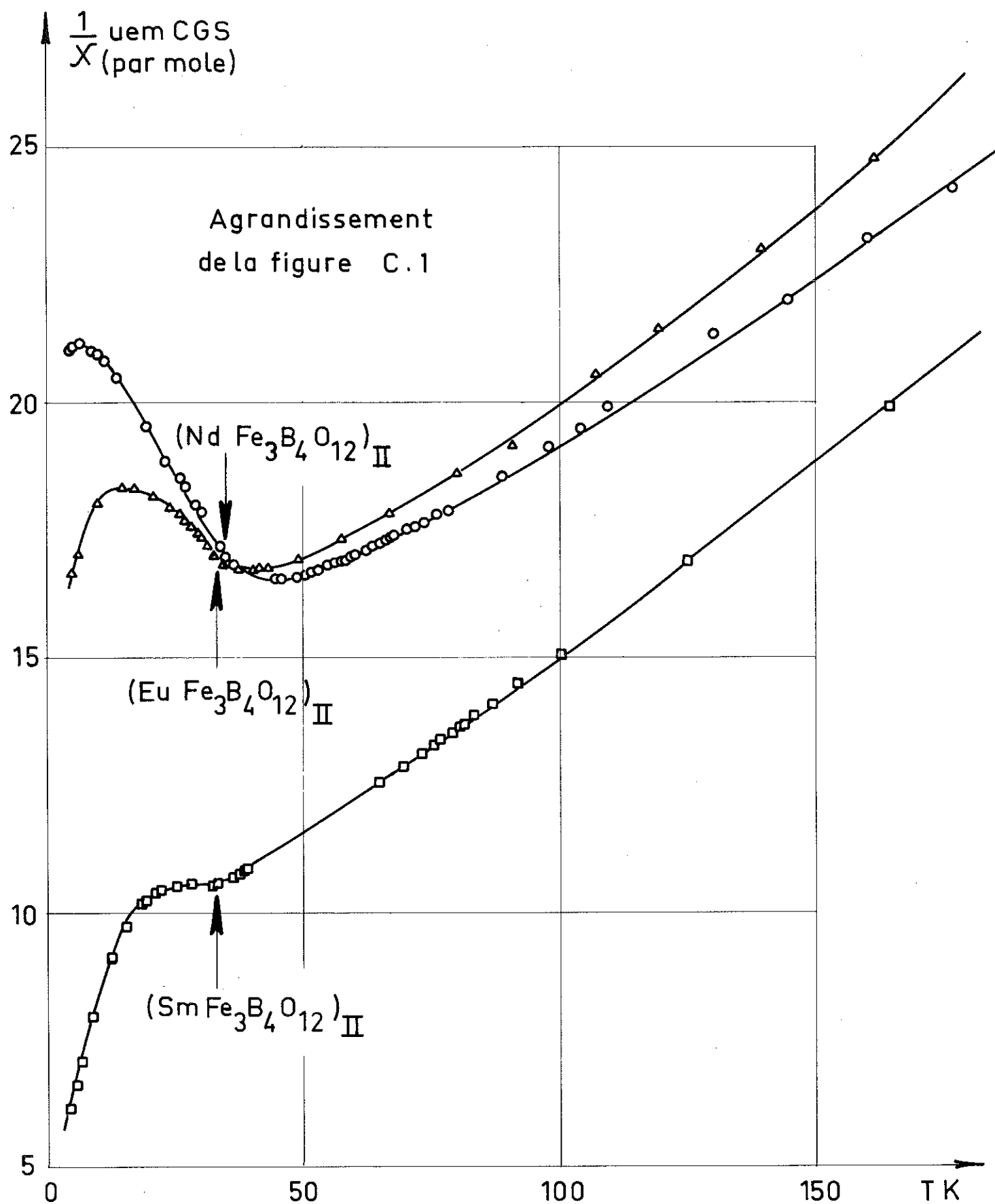


Figure C-2

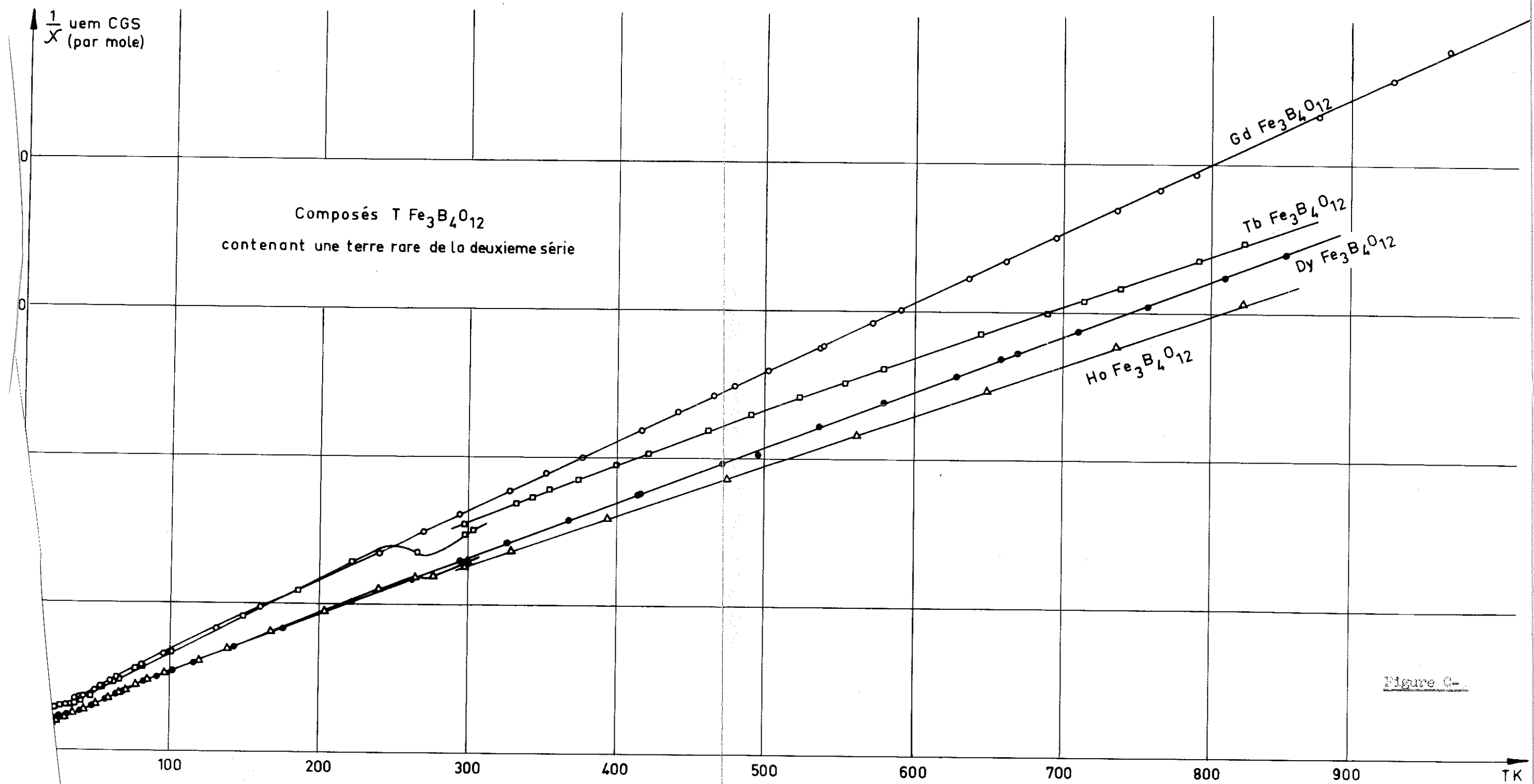
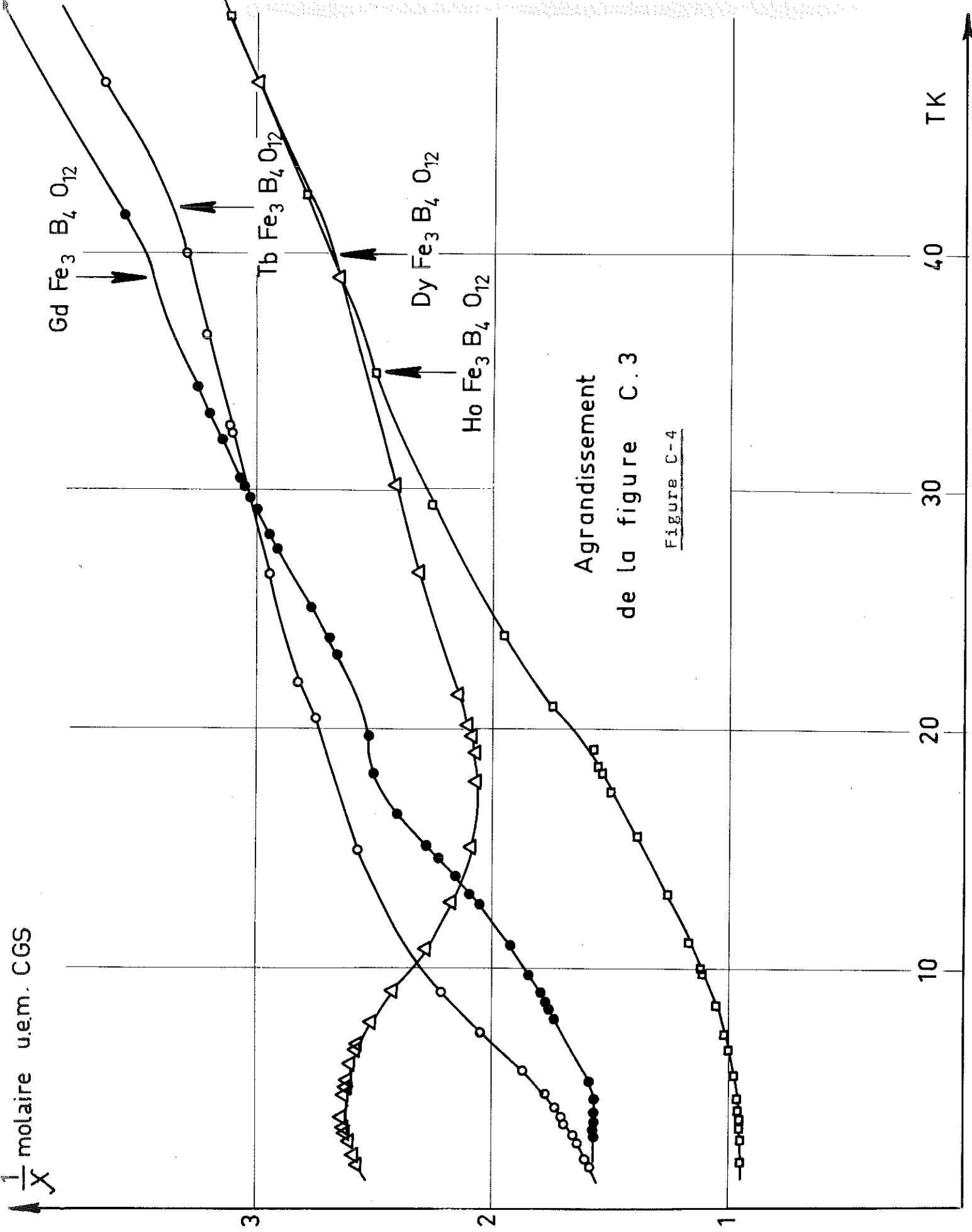


Figure C-



Au-dessous de 290 K ces mesures ont été effectuées sur l'appareillage décrit plus haut, tandis que le domaine haute température ($290 \text{ K} < T \leq 800 \text{ K}$) était exploré sur la balance de translatation horizontale du type Weiss ⁽²¹⁾, mise au point au laboratoire par R. Aléonard.

Premières constatations

La première observation des courbes obtenues - voir figures C-1, C-2, C-3, C-4 - permet un certain nombre de remarques générales :

- 1 - Pour la plupart des composés étudiés les variations thermiques des inverses des susceptibilités sont sensiblement linéaires au-dessus de la température ambiante.
- 2 - Cette linéarité se poursuit au-dessous de l'ambiante dans le sens des températures décroissantes jusqu'au voisinage de 50 K pour tous les composés contenant une terre rare de la deuxième série.
Pour les autres composés les courbes s'infléchissent progressivement, quand la température diminue, vers les $\frac{1}{\chi}$ plus grands.
- 3 - Cet infléchissement correspond pour ces derniers composés à l'existence d'un minimum notable (et pour deux d'entre eux assez large) entre 30 K et 40 K.
- 4 - Parmi les composés contenant un élément de la deuxième série des terres rares seul celui contenant le dysprosium donne une courbe $(\frac{1}{\chi}, T)$ présentant un minimum net (vers 18 K).
Les courbes correspondant aux autres de ces composés présentent à basse température une ou plusieurs ruptures de pente, plus ou moins sensibles, avant de s'aplatir jusqu'à devenir au-dessous de 5 K proches de l'horizontale ($\chi \neq \text{cte}$).
- 5 - Les composés contenant l'holmium et le terbium présentent au voisinage immédiat de la température ambiante (quelques degrés au-dessous) un minimum très visible. Les pentes de part et

d'autre de ce minimum sont sensiblement différentes et les courbes tracées à basses et hautes températures ne se raccordent pas.

A un degré beaucoup plus faible ces anomalies peuvent être observées sur les courbes correspondant au composé qui contient du gadolinium.

Autres remarques

- 1 - Les composés $TFe_3B_4O_{12}$ suivant qu'ils contiennent une terre rare de la première ou de la deuxième série donnent des courbes $(\frac{1}{\chi}, T)$ qui constituent des faisceaux très nettement séparés : le décalage est, en première approximation, explicable par la différence de moment magnétique des ions T^{3+} de la première et la deuxième série.
- 2 - A l'intérieur du faisceau formé par les courbes correspondant aux composés qui contiennent des éléments de la deuxième série des terres rares (très magnétiques) l'ordre de succession des courbes au voisinage de l'ambiante selon les $\frac{1}{\chi}$ croissants correspond approximativement à l'inverse de l'ordre de succession des moments magnétiques croissants de ces terres rares selon les calculs de Van Vleck⁽²²⁾.
Par contre à l'intérieur de l'autre faisceau et par rapport aux mêmes résultats de Van Vleck les niveaux des courbes correspondant au néodyme et à l'euprasiu d'une part et au samarium d'autre part semblent inversés.
- 3 - la comparaison des constantes de Curie mesurées à haute température et des constantes de Curie paramagnétiques théoriques obtenues à partir de la loi de Brillouin par la relation :

$$C = \frac{N g_J^2 \mu_B^2 J \cdot (J+1)}{3k}$$

(voir tableau 4), soulève certaines questions.

T A B L E A U 4

	C_m	$C_{th.}$	$\frac{C_m - C_{th.}}{C_{th.}}$	θ_p K	T_N K (supposée)
$NdFe_3B_4O_{12}$	12,975	14,78	$\sim - 10 \%$	- 135,0	$34,5 \leq T_N \leq 46,5$
$SmFe_3B_4O_{12}$	13,14	13,23	- 1 %	- 103,3	32,7
$EuFe_3B_4O_{12}$	12,73	13,14	$\sim - 3 \%$	- 154,1	$32,5 \leq T_N \leq 41$
$GdFe_3B_4O_{12}$	21,01	21,04	$\sim - 1,5\%$	- 45,35	20
$TbFe_3B_4O_{12}$	courbe non linéaire $26 \leq C_m \leq 28,4$	24,935	$> +10 \%$	détermi- nation imprécise	?
$DyFe_3B_4O_{12}$	27,0	27,31	$\sim - 1 \%$	- 64,7	17,5
$HoFe_3B_4O_{12}$	28,86	27,21	+ 6 %	- 55,5	?

En effet si pour certains composés - $GdFe_3B_4O_{12}$, $DyFe_3B_4O_{12}$ par exemple - la concordance est acceptable, pour d'autres* - tels que $TbFe_3B_4O_{12}$, $HoFe_3B_4O_{12}$ ou $NdFe_3B_4O_{12}$ - l'écart entre les valeurs théorique et expérimentale de la constante de Curie est grand (jusqu'à 10 %).

* Il est malaisé de dire quoi que ce soit de $EuFe_3B_4O_{12}$ et $SmFe_3B_4O_{12}$ car aux températures considérées d'autres niveaux que le niveau fondamental sont peuplés et le calcul de la constante théorique effectué n'est pas très valable.

On peut, de plus, remarquer que si pour $\text{TbFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ et $\text{HoFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ - dont les courbes $(\frac{1}{\chi}, T)$ ne sont, au-dessus de la température ambiante, plus très linéaires (surtout en ce qui concerne $\text{TbFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$) - nous avons obtenu des valeurs expérimentales de C supérieures aux valeurs théoriques respectives l'inverse s'est produit pour $\text{NdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$.

- 4 - Les températures de Curie paramagnétiques θ_p sont négatives ; ce qui prouve qu'au-dessous du point d'ordre le comportement à attendre des composés est celui des corps antiferromagnétiques.
- 5 - Si, comme cela semble probable*, les minima observés sur les courbes "basses températures" obtenues pour $\text{NdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, $\text{SmFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, $\text{EuFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ et $\text{DyFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ correspondent à la transition entre les états antiferromagnétiques et paramagnétiques des ions Fe^{3+} , la température de cette transition T_N pour les autres composés est difficile à définir au vu des courbes $(\frac{1}{\chi}, T)$: une autre technique doit être envisagée.
- 6 - L'anomalie décelée entre 250 et 270 K sur $\text{TbFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ et $\text{HoFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ semble liée à la déformation des courbes $(\frac{1}{\chi}, T)$ aux températures supérieures.

* Si les minima observés ressemblent fort en effet à des points de Néel, la non concordance entre les variations des températures de Néel supposées et des températures de Curie paramagnétiques mesurées oblige à ne parler que de "probabilités".

La suite confirmera en partie le bien fondé de ce doute.

D - EXPERIENCES COMPLEMENTAIRES : EFFET MÖSSBAUER, ANALYSE A LA CHAMBRE A FOCALISATION

I - Première expérience complémentaire

Découvert en 1957 par Mössbauer, l'effet d'émission et d'absorption sans recul d'un rayonnement gamma nous a semblé particulièrement apte à compléter les expériences magnétiques effectuées, en ce qui concerne la température de transition de Néel du fer, dans les composés $\text{TFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$.

Un court rappel de ce qu'est cet effet va justifier notre choix⁽²³⁾.

1 - Principe de l'effet Mössbauer

Comme pour les rayonnements optiques, cet effet est basé sur la possibilité existante de faire passer un noyau atomique de son état fondamental E_f à un état excité E_e en l'irradiant par des rayonnements γ .

Le problème nouveau dans le cas des rayonnements γ est le niveau plus élevé de l'énergie émise. Au moment de l'émission en effet, le noyau émetteur reçoit alors une impulsion égale et opposée à la quantité de mouvement $p = \frac{E}{c}$ du photon ; ce qui correspond à une énergie de recul R

$$R = \frac{p^2}{2M} = \frac{E^2}{2Mc^2} \neq \frac{E_o^2}{2Mc^2}.$$

L'énergie du photon émis est donc $E_o - R$.

De même le noyau absorbeur prend lui aussi une énergie de recul R . Donc entre l'énergie d'émission et l'énergie d'absorption existe une différence égale à $2R$, soit E_o^2/Mc^2 , si bien qu'il ne peut y avoir absorption résonnante.

Cependant, si ces deux noyaux sont liés à des sites cristallins, ce que nous venons de dire n'est vrai que pour des gammas d'énergie comprise entre 150 Kev et 1 Mev capables d'exciter les vibrations du réseau.

Un réseau cristallin est en effet un système quantique qui ne peut être excité d'une façon arbitraire. Chaque variation d'énergie correspond à l'annihilation ou à la création de phonons. Si l'énergie de recul du noyau est inférieure au quantum de vibration, la transition sera dite "zéro phonon" ou sans recul⁽²⁴⁾. Toute l'énergie de transition est alors communiquée au gamma émis qui peut être réabsorbé par un noyau du même isotope suivant un procédé identique d'absorption sans recul. Nous réaliserons cette condition en utilisant des rayonnements d'énergie inférieure à 150 Kev.

En bombardant un atome à étudier (situé dans un réseau cristallin) avec des photons "gamma" d'énergie modulée autour d'une valeur E_0 bien choisie, et en comptant le nombre de photons absorbés en fonction de leur énergie, les transitions entre niveaux nucléaires possédant une structure hyperfine peuvent être observées.

Dans le cas où il n'y a aucune levée de dégénérescence des différents niveaux d'énergie on n'observe qu'une seule raie d'absorption.

2 - Conséquences pour l'étude des structures magnétiques

Le couplage du moment magnétique nucléaire avec le champ magnétique électronique H_e (champ magnétique dû aux électrons de l'atome lui-même) est sans doute l'une des causes les plus familières de l'existence de structures hyperfines. La structure hyperfine magnétique n'existe jamais pour les niveaux nucléaires de spin nul car leur moment magnétique est nul.

De plus l'aspect de la structure effectivement observable dans une expérience dépend essentiellement du caractère du magnétisme électronique de l'échantillon : paramagnétisme, ferromagnétisme ou antiferromagnétisme.

- Quand le corps magnétique étudié est dans l'état paramagnétique et "si la fréquence $\frac{1}{\tau_M}$ (τ_M : temps qui s'écoule entre deux "flips" consécutifs du spin électronique) est beaucoup plus grande que la fréquence de Larmor instantanée du spin nucléaire dans le champ interne, seule la valeur moyenne, nulle en première approximation du champ interne est "vue" par le spin nucléaire et la structure hyperfine disparaît" (Abragam) : on est dans le cas où une seule raie d'absorption peut être observée.
- Quand le corps étudié est dans un état ordonné, les spins électroniques sont fortement couplés entre eux et l'énergie nécessaire pour retourner un spin individuel est grande. En l'absence de champ magnétique appliqué, la direction du champ interne est celle de l'aimantation du domaine magnétique dans lequel se trouve le noyau considéré. La dégénérescence est levée.

L'énergie d'interaction étant $E = - \mu_n H_e$, où μ_n représente le moment magnétique du noyau,

l'hamiltonien s'écrit : $\mathcal{H}_m = - g \mu_n m_I H_e$

(g : rapport gyromagnétique),

et les différents niveaux d'énergie :

$$E_m = - g \mu_n m_I H_e$$

$$\text{où } m_I = I, I-1, \dots, -I.$$

Alors que dans les expériences de résonance magnétique nucléaire classique nous observons des transitions $\Delta m = \pm 1$ de sous-niveaux magnétiques adjacents, par effet Mössbauer, les transitions des rayons γ sont observées entre deux niveaux nucléaires différents.

Donc compte-tenu de la valeur des niveaux nucléaires de spin fondamental I_f et excité I_e de l'élément étudié, et des règles de sélection $\Delta m = 0 \pm 1$ un certain nombre de raies d'absorption correspondant aux transitions possibles pourront être observées.

3 - Application de l'effet Mössbauer à l'étude de la transition du fer Fe^{3+} de l'état paramagnétique à l'état ordonné dans les composés $TFe_3B_4O_{12}$

Dans les composés $TFe_3B_4O_{12}$ nous désirons étudier le comportement du fer dont le niveau nucléaire fondamental $I_f = \frac{1}{2}$ donne deux sous-niveaux et le niveau excité $I_e = \frac{3}{2}$ quatre sous-niveaux.

D'après les règles de sélection six transitions sont donc possibles (figure D-1), six raies d'absorption seront observables dont l'intensité dépendra de l'angle θ entre la direction du champ magnétique et la direction d'émission du rayonnement γ (dans le cas des poudres, cet angle peut prendre toutes les valeurs possibles et ses fonctions trigonométriques interviennent par leur carré moyen ⁽²⁵⁾).

Reste à définir le noyau émetteur et le moyen de moduler l'énergie émise :

La source, monochromatique, doit remplir les conditions suivantes :

- 1 - Il doit s'agir d'un composé paramagnétique (pas de champ magnétique interne),
- 2 - la symétrie de l'environnement doit être cubique. Dans le cas de telles structures le gradient de champ électrique dû aux ions éloignés est nul et le doublet correspondant au moment quadrupolaire n'apparaît pas.

Pour le fer 57, la source - du cobalt 57 diffusé dans le cuivre, le chrome, le platine ou l'acier inoxydable - respecte ces deux conditions à la température ambiante. Le ^{57}Co , d'une

période de 270 jours, donne, par capture K, le ^{57}Fe dans l'état de spin $\frac{5}{2}$. Ce dernier, tend à retomber dans l'état fondamental suivant le schéma figure D-2. Seule la transition 14,37 Kev est utilisée.

A partir de la relation donnant l'énergie, écrite plus haut, on peut calculer l'intervalle entre deux sous-niveaux successifs. Il vaut $g \mu_n H_e$. Donc entre le sous-niveau le plus élevé et le sous-niveau le plus bas l'intervalle sera :

$$2 g \mu_n H_e I.$$

Pour balayer toute cette bande d'énergie $\Delta E = 2g \mu_n H_e I$ due aux différentes structures hyperfines il sera nécessaire de moduler l'énergie de la source par effet Doppler :

Si v est la vitesse de la source dans la direction d'émission du rayonnement, la fréquence varie de $\Delta v = \frac{v}{c} v$ et l'énergie E_0 de $\Delta E = \frac{v}{c} E_0$ puisque $E_0 = h\nu$.

La réalisation pratique

La source ^{57}Co dans du chrome est solidaire d'une membrane de haut-parleur à double bobine animée d'un mouvement parabolique alternatif. La première de ces bobines assure le mouvement, la seconde le dérive, fournissant ainsi un signal en dents de scie proportionnel à la vitesse et qui permet de synchroniser le déblocage des canaux d'un sélecteur multicanaux.

L'énergie du gamma incident modulée dans le temps par ce signal de vitesse passe d'une valeur minimum $E_0 (1 - \frac{v_{\max}}{c})$ à une valeur maximum $E_0 (1 + \frac{v_{\max}}{c})$.

4 - Résultats expérimentaux

Les expériences "Mössbauer" ont été faites au C.E.N.G. (26) dans le laboratoire de diffraction neutronique sur un appareil construit et mis au point par J. Chappert et R. Chevalier*.

* Nous remercions vivement R. Chevalier qui a accepté de consacrer un temps assez important à l'étude de ces échantillons.

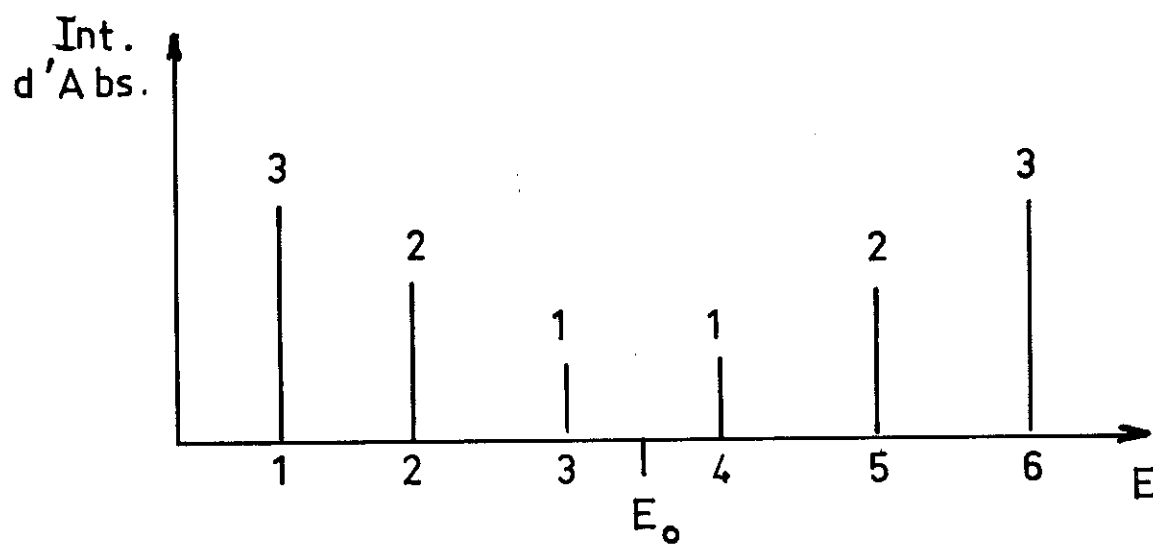
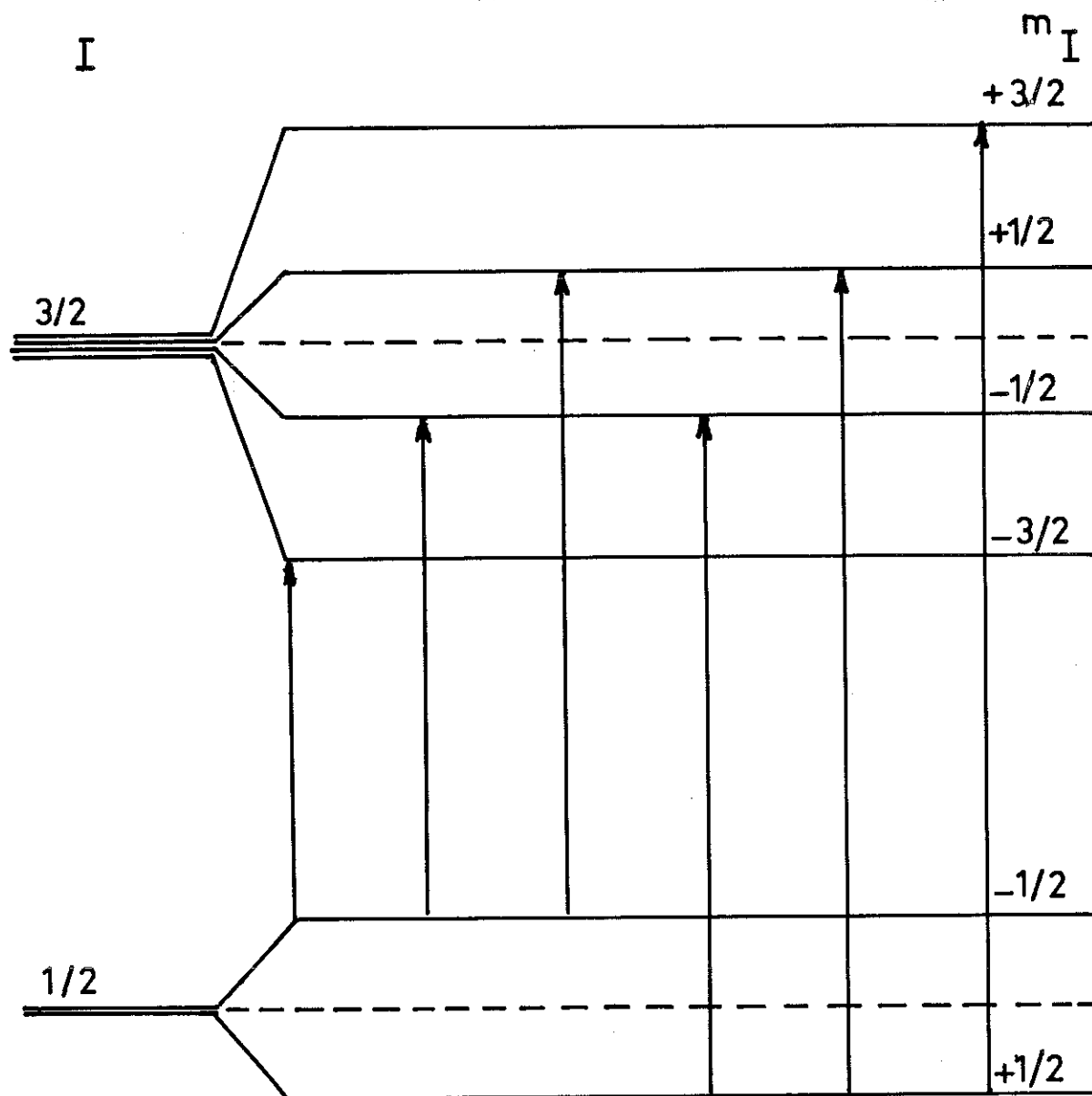


Figure D-1

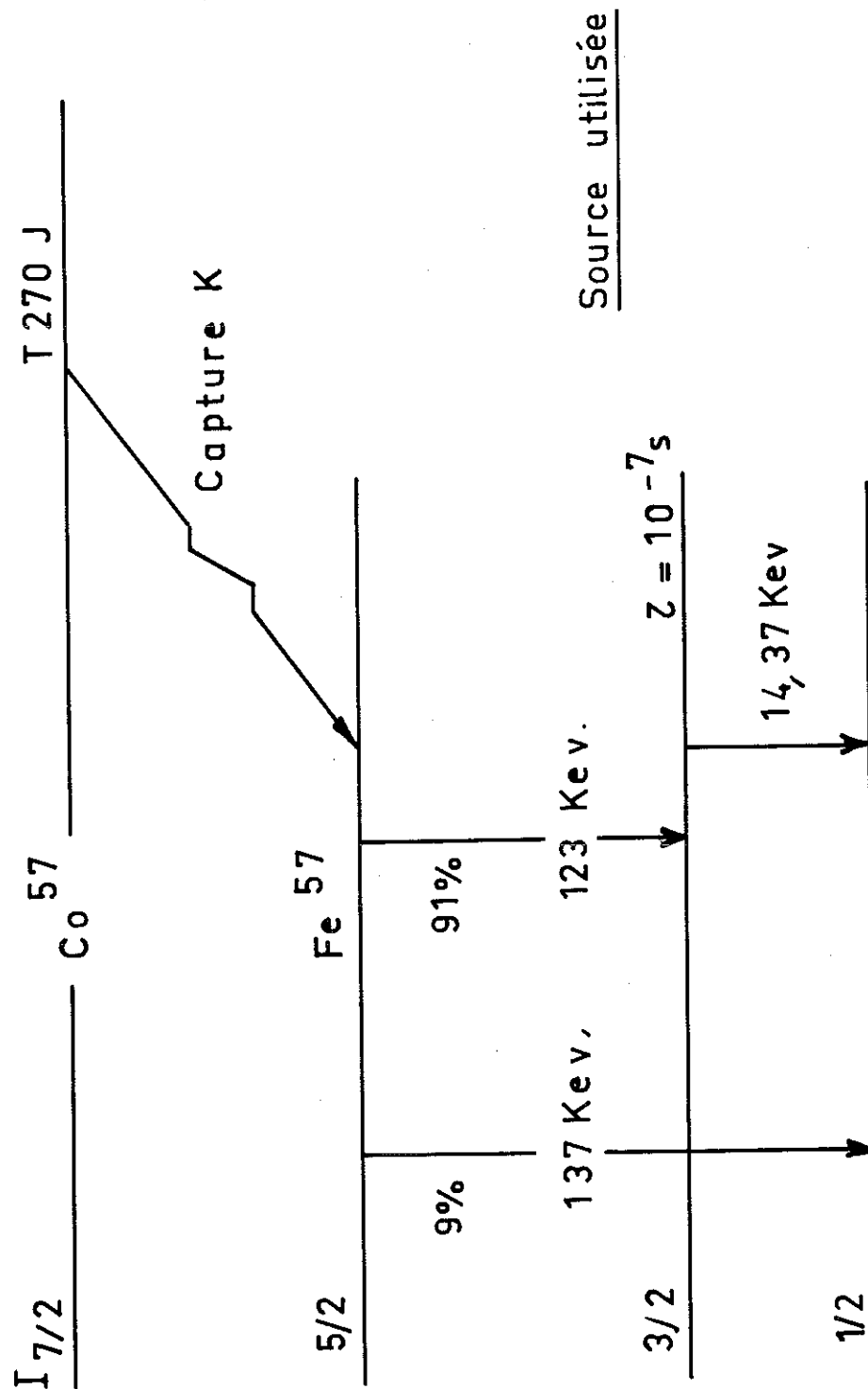


Figure D-2

- Présentation détaillée des résultats obtenus pour l'un des composés traité en exemple : $\text{HoFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$

Les figures D-3 à D-8 représentent les spectres obtenus sur $\text{HoFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ à diverses températures comprises entre l'ambiante et la température d'ébullition de l'hélium liquide.

Comme nous l'avons expliqué plus haut, le spectre observé à la température ambiante (figure D-3) est typique d'un corps paramagnétique : une seule raie est visible. Toutefois d'autres renseignements peuvent être tirés de ce spectre :

- trois petites raies, peu importantes, signalent l'existence dans l'échantillon d'une impureté ordonnée.
- la raie principale caractéristique de l'état paramagnétique se termine par deux pointes. Ce doublet dû au couplage quadrupolaire indique que le gradient de champ électrique produit par les ions O^{2-} sur les noyaux des atomes de fer n'est pas nul. Ceci confirme l'environnement octaédrique très déformé des ions fer.

A 4,2 K par contre (figure D-4) les six raies correspondant à la structure hyperfine due à un champ électronique interne élevé (de l'ordre de 535 kOe) affirment l'état ordonné des moments magnétiques du fer.

De 23,6 K à 35,4 K nous assistons à la disparition progressive du spectre ordonné ; les six raies glissent vers le centre où se développe une raie unique d'abord assez large et qui va s'affinant au fur et à mesure que la température s'élève.

On peut dire que l'état paramagnétique est atteint dès 35,3 K. La température de Néel du fer dans $\text{HoFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ est donc, compte-tenu de la précision des sondes de température,
 $T_N = 35,3 \pm 0,5 \text{ K}$.

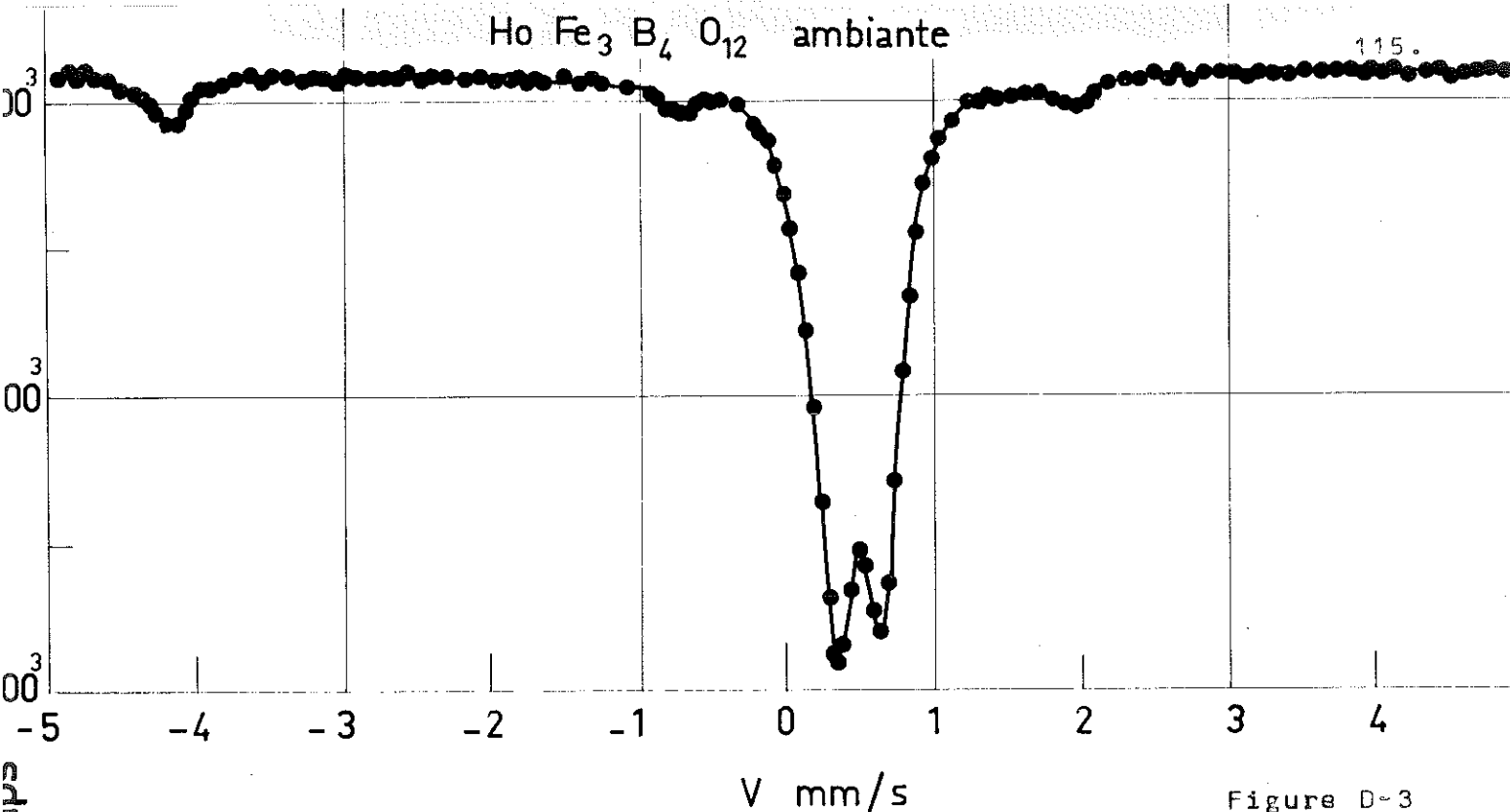


Figure D-3

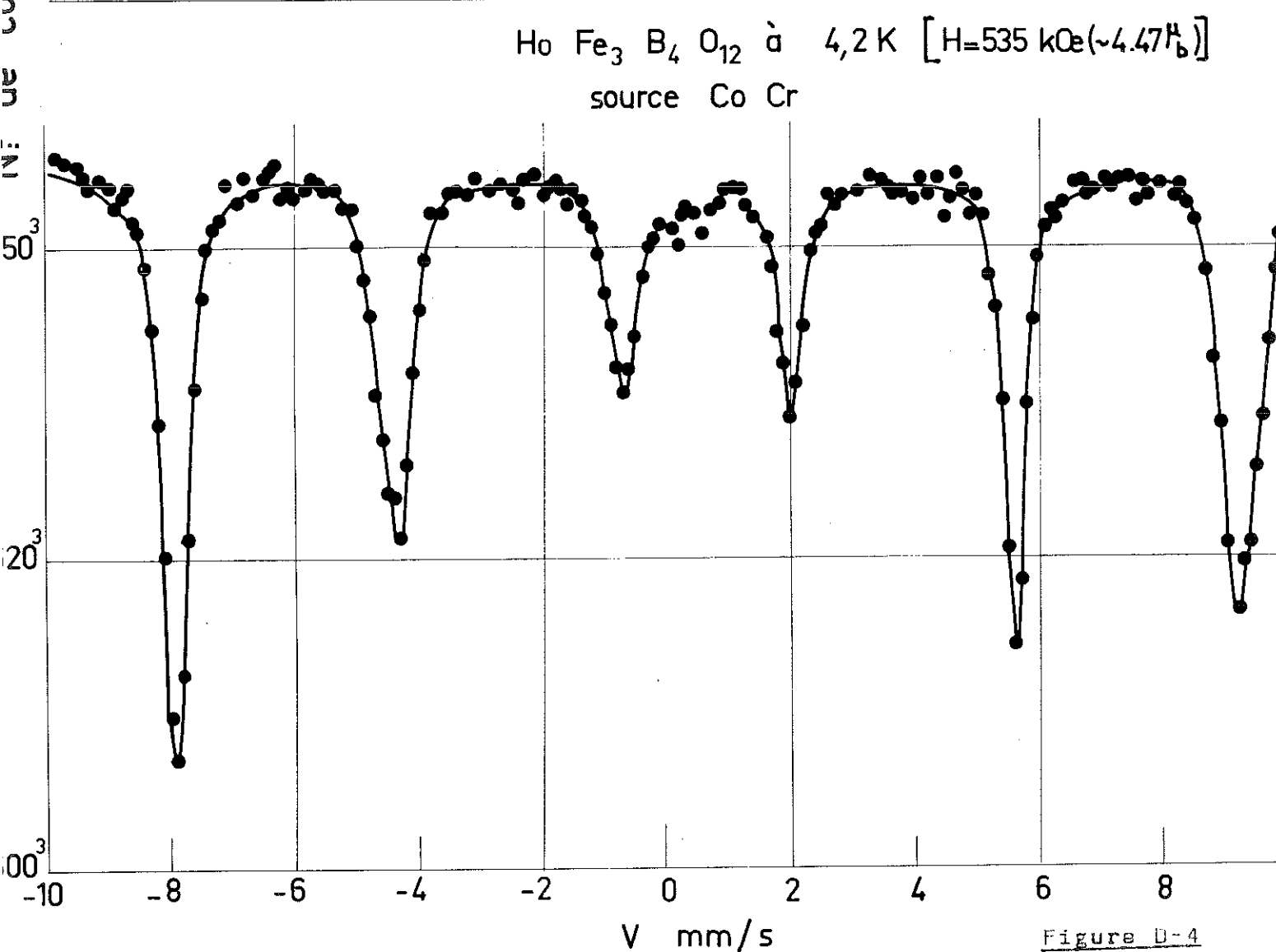
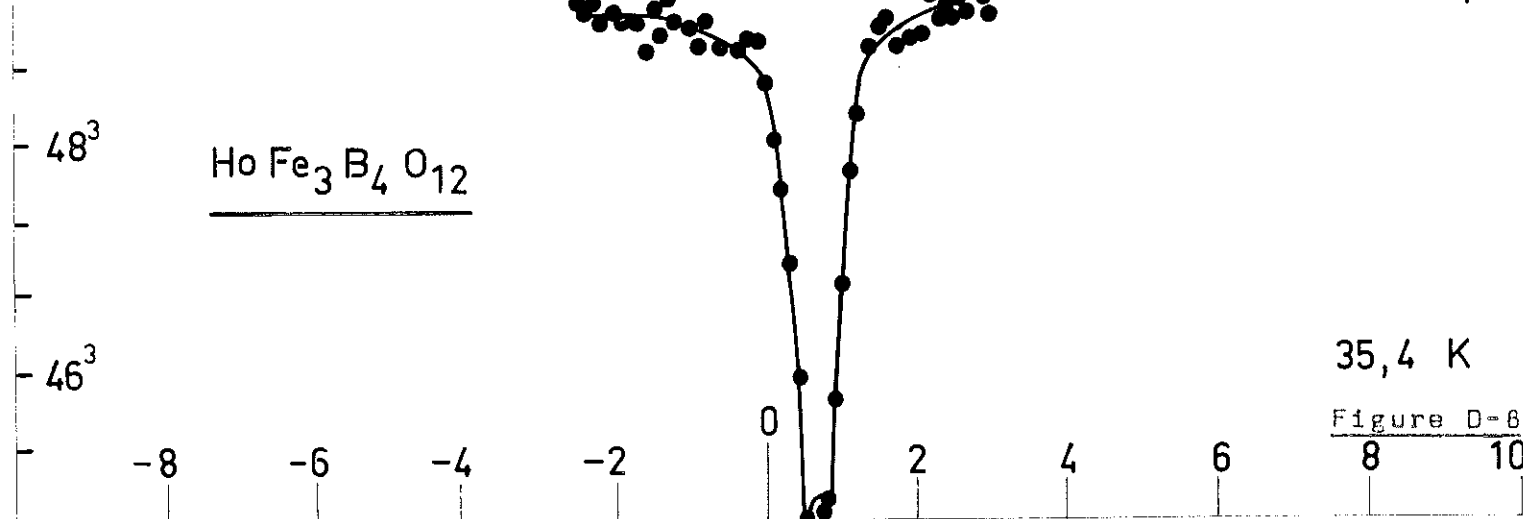
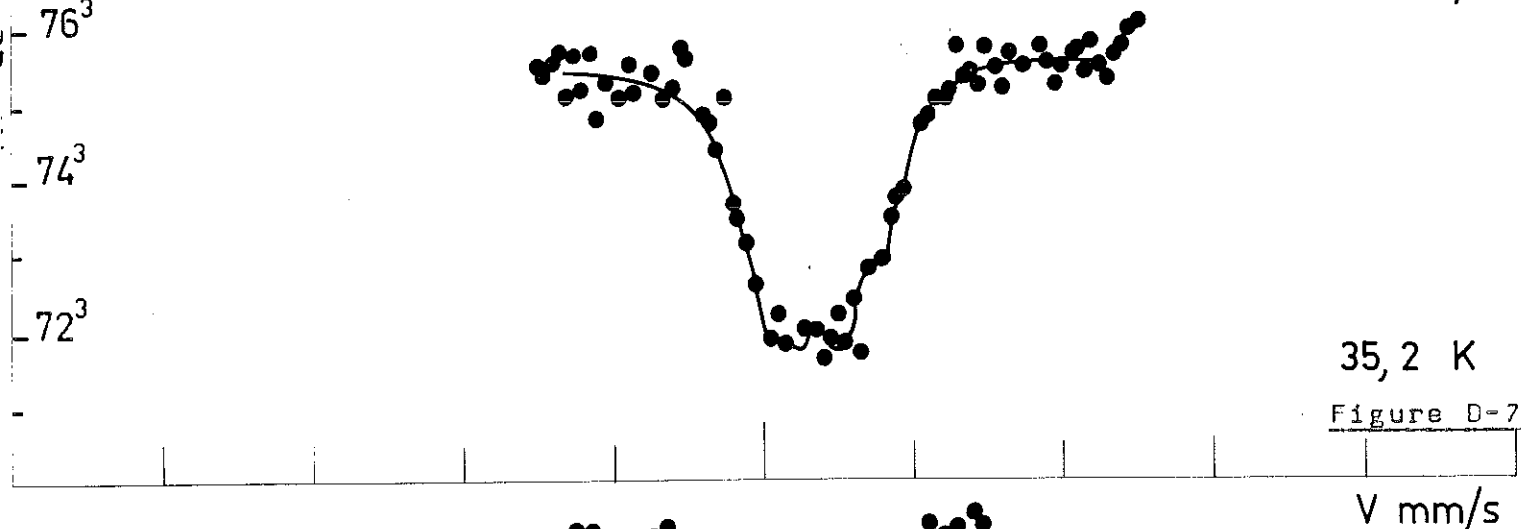
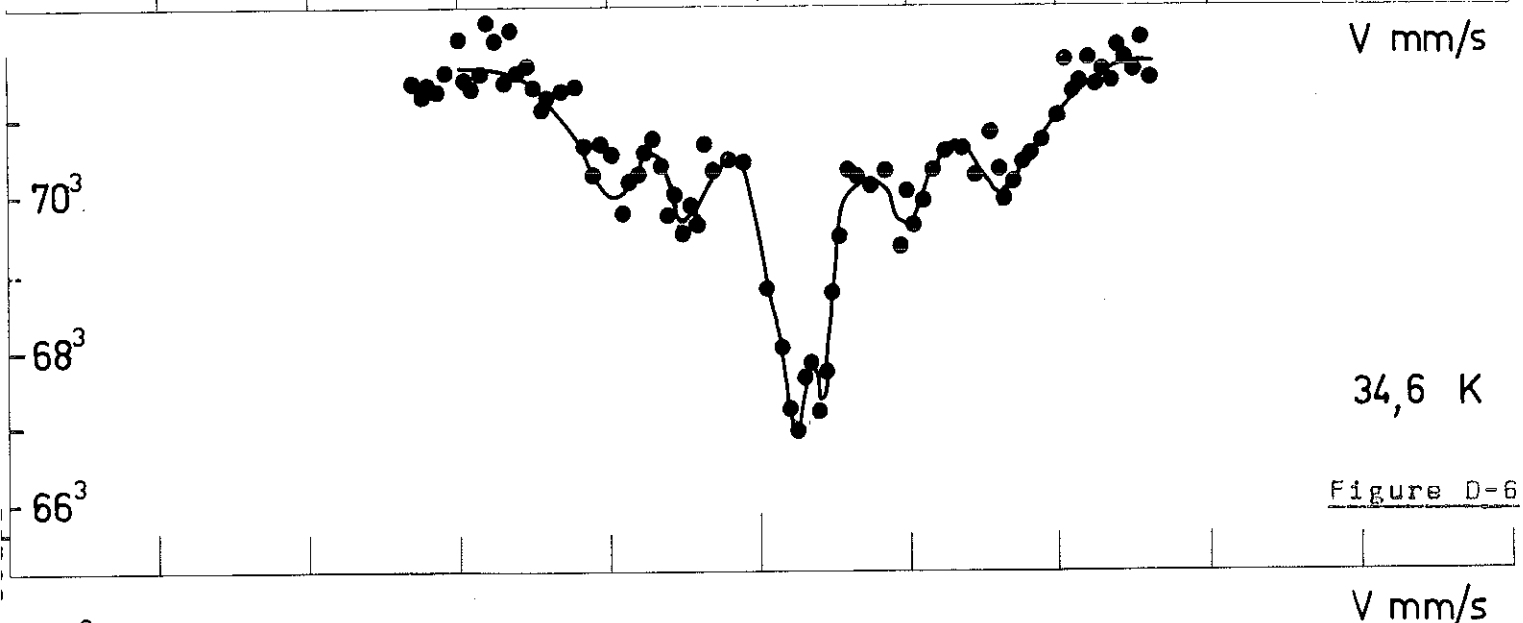
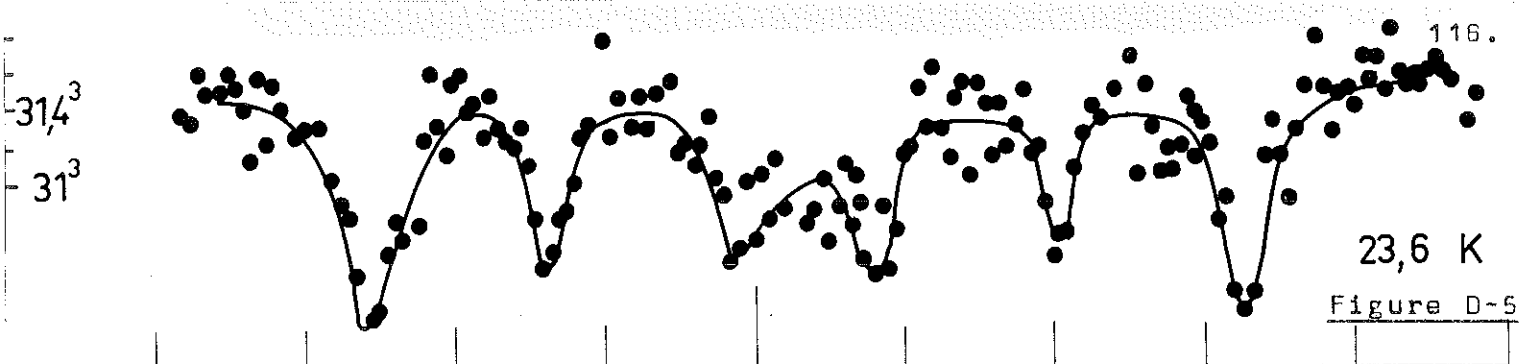


Figure D-4



- Résultats complets pour tous les composés $\text{TFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$

Dans le tableau 5 sont consignées les températures de transition T_N obtenues pour les divers composés étudiés, en observant comme nous venons de le montrer pour $\text{HoFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ la déformation des spectres "Mössbauer" en fonction de la température.

T A B L E A U 5

Composé étudié	$(\text{NdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})$ II	$(\text{SmFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})$ II	$(\text{EuFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})$ II	$\text{GdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$	$\text{TbFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$	$\text{DyFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$	$\text{HoFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$
T_N observée	$35 \pm 0,5 \text{ K}$	$33 \pm 1 \text{ K}$	$33 \pm 1 \text{ K}$	$39 \pm 1 \text{ K}$	$42 \pm 0,5 \text{ K}$	$40 \pm 1 \text{ K}$	$35,3 \pm 0,5 \text{ K}$

- Conclusion

De cette expérience nous pouvons tirer une conclusion des enseignements et une confirmation.

- La conclusion, attendue, est évidemment la certitude des valeurs de la température de Néel pour tous les composés ; elle prouve le bien fondé du choix de cette expérience complémentaire.
- Les enseignements que nous tirons de la comparaison des derniers résultats obtenus avec les courbes $(\frac{1}{X}, T)$ sont de deux ordres :
 - a - sur le plan technique : les températures de transition correspondent bien à des changements de pente ou à des accidents sur les courbes fournies par la balance construite*. C'est une preuve de son bon fonctionnement.

* Sur les figures C-2 et C-4 nous avons indiqué par des flèches les températures de transition T_N obtenues par effet Mössbauer.

- b - Sur le plan de la connaissance des composés étudiés : si les points de transition du fer sont sensiblement ceux que nous attendions pour les composés contenant une terre rare de la première série ils sont beaucoup plus inattendus pour les composés contenant une terre rare de la seconde série. Pour ces derniers de plus, ils correspondent - à partir des courbes $(\frac{1}{\chi}, T)$ parcourues dans le sens des températures décroissantes - à une augmentation de la constante de Curie.
- La confirmation enfin, celle de la présence dans un certain nombre d'échantillons d'une impureté à une dose non négligeable.

Nous avons déjà pu supposer la présence d'impureté à partir des anomalies observées sur les courbes $(\frac{1}{\chi}, T)$ de $\text{HoFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ et $\text{TbFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ tant au-dessous de l'ambiante (aux environs de 260 K) qu'aux températures plus hautes. Les spectres "Mössbauer" à l'ambiante confirment ces présomptions comme nous l'avons vu pour $\text{HoFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ (figure D-3) et comme le montre, pour $\text{TbFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, d'une manière plus évidente encore le spectre d'absorption à l'ambiante représenté sur la figure D-9.

En ce qui concerne la recherche de la nature de cette impureté, à partir des éléments déjà réunis :

- sensibilité à l'effet Mössbauer donc contenant du fer,
- existence d'une transition au voisinage de 260 K,

nous pouvons déjà penser qu'il s'agit de Fe_2O_3^* (à 260 K : transition de Morin).

Une analyse de tous les échantillons à l'aide d'une chambre à focalisation apportera à cette question une réponse définitive.

* En fait la comparaison du spectre reproduit sur la figure D-9 et de spectres obtenus sur l'oxyde de fer Fe_2O_3 permettrait déjà la caractérisation sans doute possible de l'impureté.

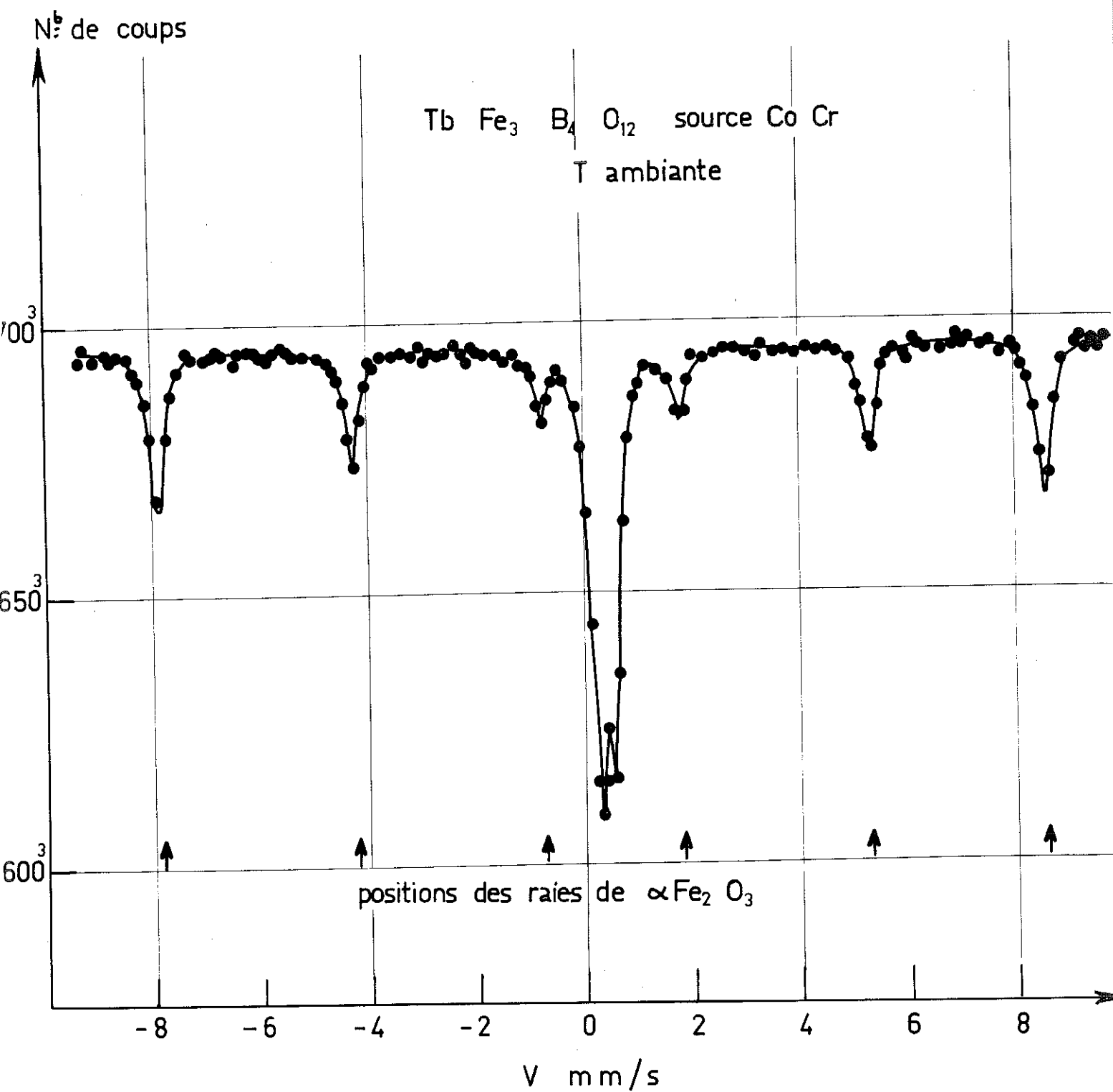


Figure D-9

II - Deuxième expérience complémentaire : Analyse des échantillons avec une chambre à focalisation

L'utilisation d'une chambre à focalisation⁽²⁷⁾ permet d'obtenir des diagrammes de poudres plus précis et avec des raies plus fines que la classique méthode de Debye-Scherrer.

L'expérience réalisée au Laboratoire de Rayons X par M. Bochu a confirmé la présence, dans les échantillons de $\text{TbFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ et de $\text{HoFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, d'une forte proportion de Fe_2O_3 . Elle a de plus révélé que, dans ces mêmes composés, une partie de la terre rare existait respectivement sous forme de TbBO_3 et HoBO_3 .

Pour les autres composés les résultats ont été les suivants :

- $\text{GdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ et $\text{DyFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$: traces de Fe_2O_3 (très faible proportion),
- $\text{NdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ et $\text{EuFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$: pas du tout de Fe_2O_3 mais existence dans l'échantillon (en forte proportion) d'un composé défini inconnu comprenant à la fois du fer et de la terre rare,
- $\text{SmFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$: existence de ce même composé défini en proportion beaucoup plus faible.

Les conclusions de l'analyse aux rayons X fournissent donc des explications aux anomalies de forme des courbes ($\frac{1}{\chi}$, T) tracées et aux disparités des constantes de Curie mesurées.

Cependant du point de vue de la connaissance du comportement thermomagnétique des composés $\text{TFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ ces conclusions ne sont pas particulièrement heureuses ; surtout en ce qui concerne les composés contenant une terre rare de la première série. En effet pour les autres ($\text{TbFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ et $\text{HoFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$), l'impureté parasite étant connue et ses propriétés thermomagnétiques longuement étudiées, il est possible, moyennant une correction, de se faire une idée sinon précise au moins approchée de leurs comportements.

Nous avons donc considéré les autres échantillons* (indiqués I) de $\text{NdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, $\text{SmFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ et $\text{EuFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, sur lesquels l'analyse, effectuée avec la chambre à focalisation, révélait d'une part qu'ils contenaient plus ou moins de Fe_2O_3 et de TbO_3 , d'autre part que le composé défini existant dans les premiers échantillons ne s'était pas formé au cours de cette autre préparation. Nous en avons tracé les courbes ($\frac{1}{\chi}$, T) entre l'ambiante et 1050 K (figure D-10).

Outre l'analyse qualitative des échantillons, les clichés obtenus sur la chambre à focalisation ont permis un calcul précis des paramètres cristallins des composés étudiés.

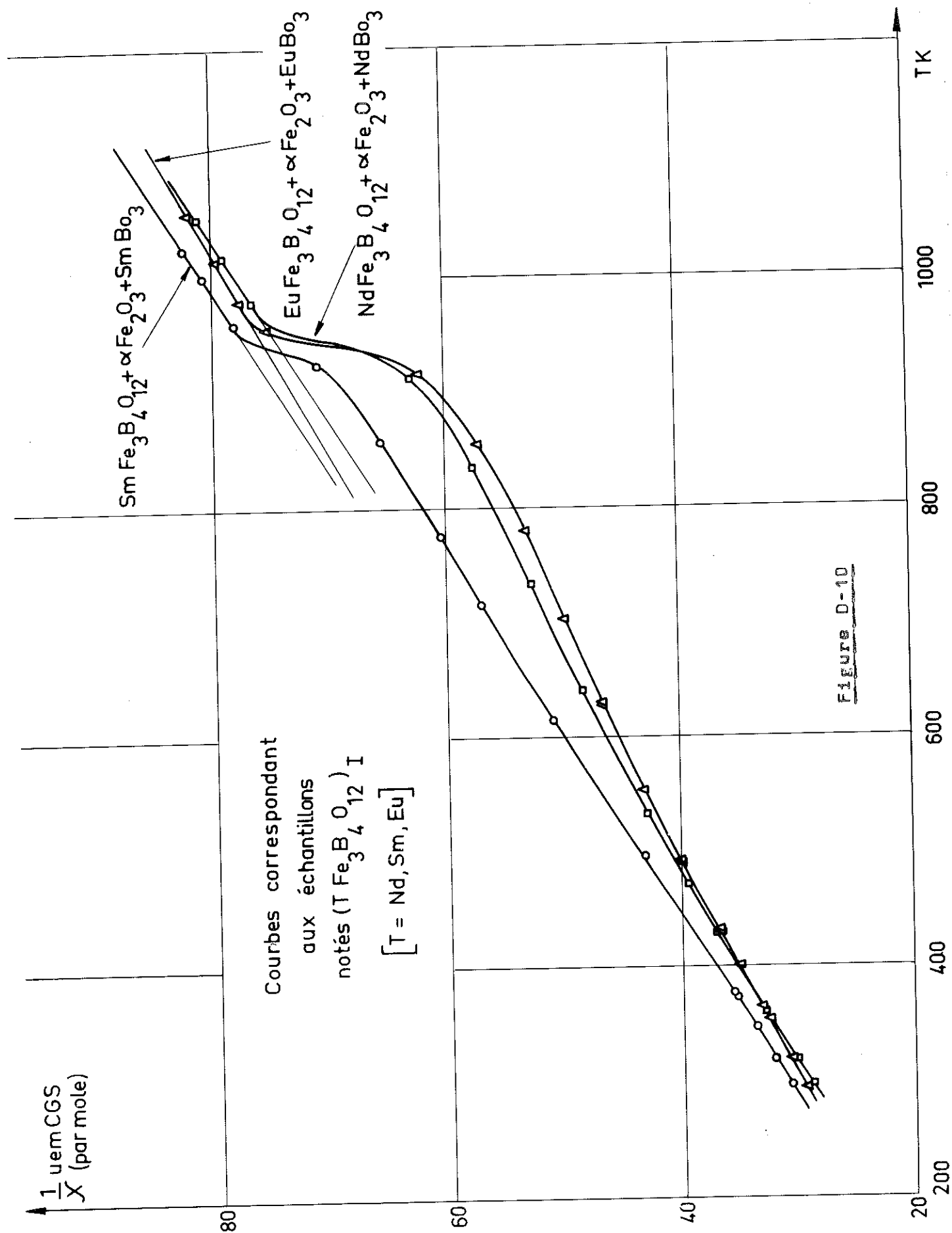
Les résultats de ces mesures sont consignés dans le tableau 6.**

Les figures D-11, D-12, D-13 donnent la variation de ces paramètres en fonction du numéro atomique de la terre rare qu'ils contiennent.

Il convient de remarquer l'importance de la différence entre les paramètres cristallins des composés affectés de l'indice I et ceux affectés de l'indice II.

* vu la faible quantité de produit qui les constituait, nous n'avions, jusqu'alors, fait aucune mesure sur ces échantillons.

** Rappel : Les indices I et II concernent respectivement les échantillons ne contenant pas la phase inconnue et ceux qui la contiennent.



T A B L E A U 6

Composés	$a_{\text{hex.}} \text{ \AA}$	écart quad. moy. sur a	$c_{\text{hex.}} \text{ \AA}$	écart quad. moy. sur c	$2 \frac{V_{\text{hex.}}}{\sqrt{3}}$
$(\text{NdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})_I$	9,608	0,00126	7,623	0,0018	703,706
$(\text{SmFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})_I$	9,605	0,00104	7,6305	0,00156	703,959
$(\text{EuFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})_I$	9,591	0,0008	7,608	0,00117	699,839
$\text{GdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$	9,560	0,0012	7,575	0,0017	692,3065
$\text{TbFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$	9,5546	0,0013	7,582	0,0024	692,164
$\text{DyFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$	9,532	0,0013	7,559	0,0017	686,803
$\text{HoFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$	9,537	0,0016	7,557	0,0026	687,342
$(\text{NdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})_{II}$	9,574	0,0008	7,593	0,0014	695,985
$(\text{SmFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})_{II}$	9,608	0,0013	7,630	0,0023	704,353
$(\text{EuFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})_{II}$	9,572	0,0009	7,6055	0,0017	696,840

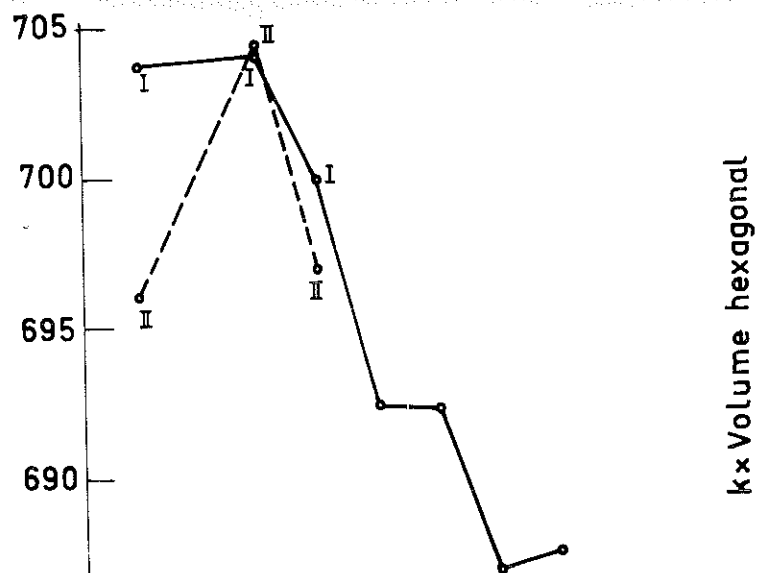


Figure D-13

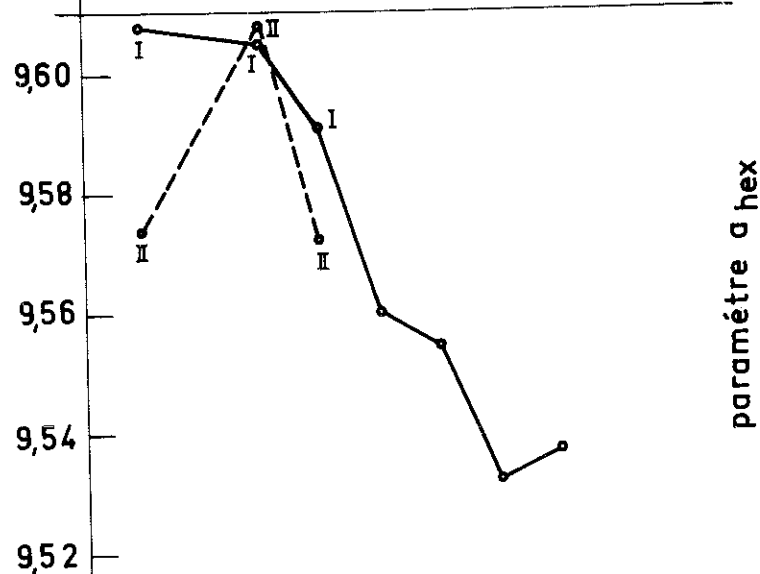


Figure D-12

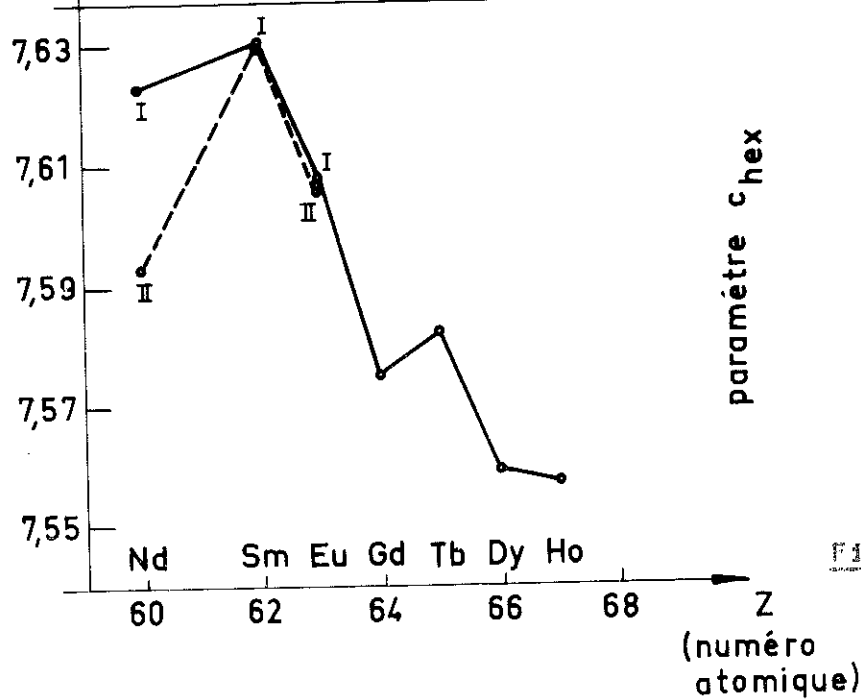


Figure D-11

E - CORRECTIONS

Pour tenter d'éliminer de nos résultats expérimentaux l'influence des composés parasites contenus dans les échantillons il est nécessaire de déterminer au préalable, et le mieux possible, la proportion de ces impuretés.

1 - Dosage de la quantité d'impuretés ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ et TBO_3) dans chaque échantillon

Nous avons utilisé pour ce dosage les propriétés très particulières caractéristiques de l'oxyde de fer $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3^{(28)}$.

Outre la transition classique de l'état antiferromagnétique à l'état paramagnétique à la température de Néel normale - aux environs de 960 K - l'hématite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) possède un premier changement d'ordre magnétique au voisinage de 260 K. C'est la transition de Morin et l'on note T_M la température où elle se produit.

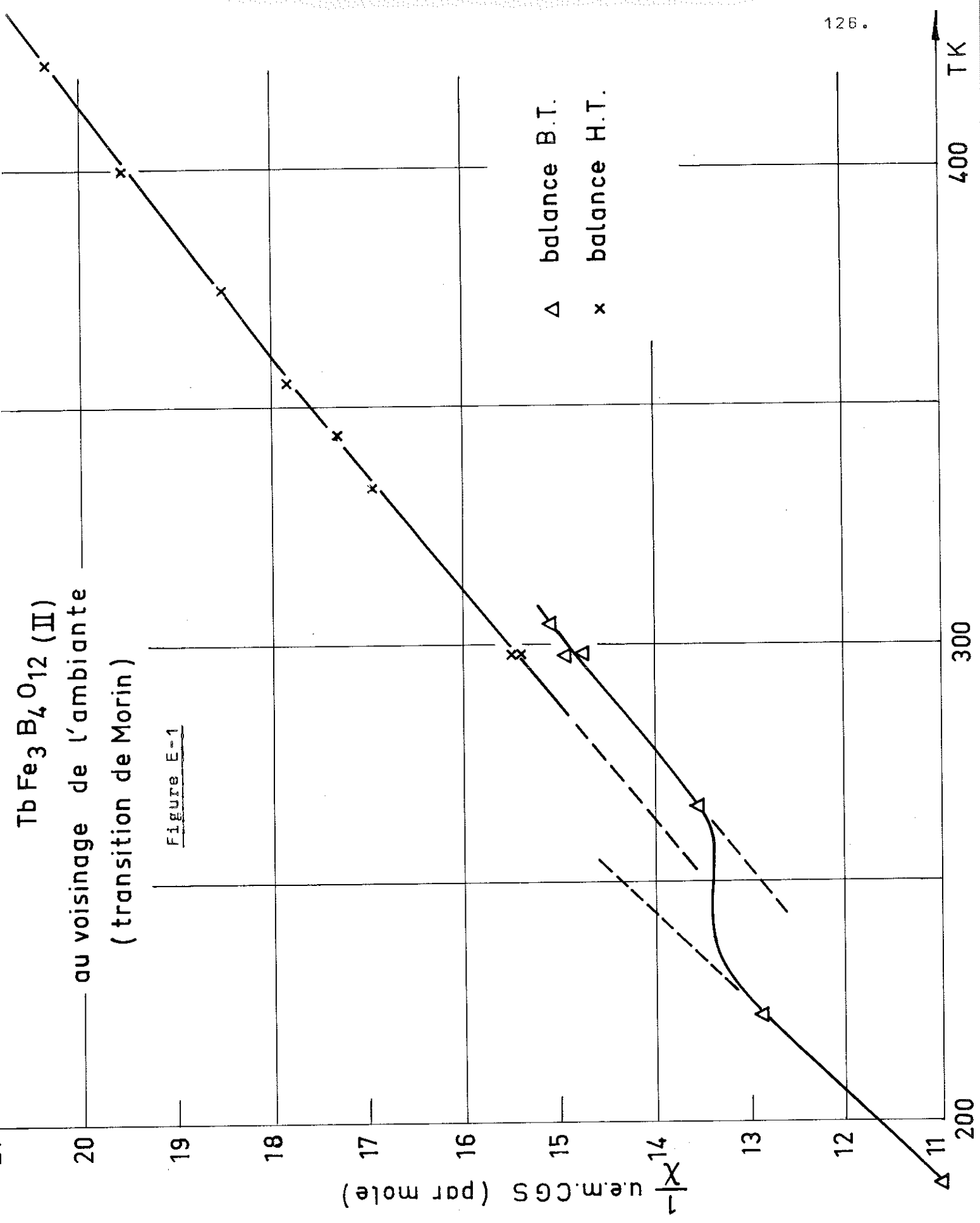
Des expériences de diffraction neutronique ont révélé qu'au-dessous de T_M les moments des sous-réseaux antiferromagnétiques sont alignés le long de l'axe c tandis qu'au-dessus de T_M ils se trouvent dans le plan de base du cristal. C'est dire que T_M correspond à une rotation brusque des spins de 90° .

Au-dessus de T_M apparaît un faible ferromagnétisme dû à une très légère inclinaison relative des spins.

Nous avons donc deux moyens d'apprécier la proportion de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$: utiliser l'une ou l'autre des deux transitions magnétiques de l'hématite.

TbFe₃B₄O₁₂ (II)
 — au voisinage de l'ambiante
 (transition de Morin)

Figure E-1



1 - Dosage à partir de la transition de Morin

Par exemple dans l'échantillon de $\text{TbFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$.

La transition de Morin est très visible sur cet échantillon comme le montre la figure E-1, p. 126.

- Pour $T \neq 260$ K, $\frac{1}{\chi}$ varie de 13,3 à 14,86, c'est-à-dire que χ passe de $6,729 \cdot 10^{-2}$ u.e.m. cgs par mole à $7,519 \cdot 10^{-2}$ u.e.m. cgs par mole. Selon nos expériences, le saut de susceptibilité correspondant à la transition de Morin est donc :

$\Delta\chi = 0,79 \cdot 10^{-2}$ u.e.m. cgs/mole et la variation de moment magnétique $\Delta\sigma = \Delta\chi \times H = 14,74$ u.e.m. cgs/mole, le champ magnétique appliqué étant de 1866,5 Oe.

Par gramme de substance, la variation d'aimantation est donc

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta\chi \times H}{\text{poids molaire de } \text{TbFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}} = \frac{14,74}{562,03} = 2,62 \cdot 10^{-2} \text{ u.e.m.cgs}$$

- Dans l'énorme littérature concernant l'hématite on peut trouver beaucoup de mesures de la variation d'aimantation de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ à la température de Morin. Selon Jacobs, Beyerlein, Foner et Remeika par exemple⁽²⁹⁾ $\Delta\sigma \neq 0,26$ u.e.m. cgs/g Ceci par gramme de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. Donc pour un gramme de fer sous forme de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$

$$\Delta\sigma = \frac{0,26}{A}$$

si A est la proportion massique de fer dans $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$

soit $\Delta\sigma = \frac{0,26}{0,7} \neq 0,37$ u.e.m. cgs par gramme de fer.

Pour préparer une mole de $\text{TbFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ il faut utiliser

$3 \times 55,85 = 167,55$ g de fer, qui correspondront à :

$\frac{167,55}{562,03} = 29,8 \%$ du poids total. On peut donc considérer que

par gramme d'échantillon il y a 0,298 g de fer. Si tout ce fer entrait dans la composition d'hématite la variation d'aimantation à attendre par gramme de mélange à la température

de Morin serait :

$$\Delta\sigma \times 0,298 = 0,37 \times 0,298 \neq 11.10^{-2} \text{ u.e.m. cgs}$$

La variation réellement mesurée est, nous l'avon vu, de :

$$2,62.10^{-2} \text{ u.e.m. cgs}$$

La proportion de fer existant dans l'échantillon étudié sous forme de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ est donc de l'ordre de :

$$\frac{2,62.10^{-2}}{11.10^{-2}} \neq 0,238 \text{ soit } 23,8 \%$$

Remarque : C'est selon cette méthode que le dosage d'hématite dans $\text{HoFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ a été effectué.

2 - Dosage à partir de la transition correspondant à la température de Néel

Un tel dosage a été effectué par exemple sur $(\text{NdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})_1$.

- D'après la courbe expérimentale reproduite sur la figure D-10 $\frac{1}{X}$ à 912,77 K a la valeur 62,791 u.e.m. cgs/mole alors que dans l'état paramagnétique il devrait être voisin de 72,18 u.e.m. cgs/mole. La variation correspondante de susceptibilité vaut :

$$\Delta X = 1,592.10^{-2} - 1,385.10^{-2} = 2,07.10^{-3} \text{ u.e.m. cgs/mole}$$

et la variation d'aimantation par gramme de substance :

$$\Delta\sigma = \frac{2,07.10^{-3} \times 5200}{547,10} = 19,675.10^{-3} \text{ u.e.m. cgs/g,}$$

car le poids molaire de $\text{NdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ est 547,1 g et le champ magnétique appliqué lors de cette mesure est de l'ordre de 5200 Oe.

- D'après les résultats expérimentaux obtenus par Néel et Pauthenet⁽³⁰⁾ sur l'hématite pure, à la température de 912,77 K $\sigma = 0,265$ u.e.m. cgs/g (ramené à un champ de 5200 Oe).
 0e $\sigma = \sigma_1 + \chi_1 H$, χ_1 sensiblement indépendant de la température valant 20.10^{-6} u.e.m. cgs/g,
 d'où l'aimantation $\sigma_1 = 0,265 - 0,104 = 0,161$ u.e.m. cgs/g.
 De la même manière que précédemment (dosage à partir de la transition de Morin) nous pouvons calculer ce que devrait être la variation d'aimantation si tout le fer se trouvait sous forme de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. On obtient

$$\Delta\sigma = 70,4.10^{-3} \text{ u.e.m. cgs par gramme de substance.}$$

$$\text{Il y aura donc } \frac{19,675.10^{-3}}{70,4.10^{-3}} = 0,2795 \text{ g de fer sous forme de}$$

$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ pour chaque gramme de fer à combiner, c'est dire que 28 % du fer total se trouve dans l'échantillon sous forme de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.

La proportion d'hématite dans les échantillons $(\text{SmFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})_1$ et $(\text{EuFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})_1$ a été calculée selon cette méthode.

3 - Principe de la méthode permettant de calculer les masses respectives des divers constituants du mélange mesuré

Les calculs développés ci-dessous à titre d'exemple correspondent à $\text{TbFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$.

Pour cet échantillon la proportion calculée de fer sous forme de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ est, nous l'avons vu, de 24 %. Nous allons exprimer, pour une masse totale de substance $m = 562,03$ g (masse molaire de $\text{TbFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$), la quantité de chacun des constituants du mélange.

a - masse de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$

Pour préparer une masse m de substance, 167,55 g de fer ont été nécessaires dont 24 % soit 40,2 g entrent dans la composition de l'hématite parasite.

La masse de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ est donc : $m_1 = \frac{40,2 \times 100}{69,9} \neq 57,5 \text{ g}$ puisque le fer constitue 69,9 % de la masse de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.

b - masse de $\text{TbFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$

L'hématite $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ étant la seule impureté contenant du fer décelée dans cet échantillon, on peut considérer que 76 % du fer fourni entre dans la composition de $\text{TbFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$; soit, pour la même masse totale m , 127,34 grammes de fer.

Comme le fer constitue dans ce composé les 29,81 % de sa masse, la quantité de $\text{TbFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ existant réellement dans l'échantillon est :

$$m_2 = \frac{127,34 \times 100}{29,81} \neq 427,2 \text{ grammes.}$$

c - Masse de TbBO_3

L'analyse aux rayons X a révélé l'existence dans cet échantillon d'un autre composé parasite : TbBO_3 .

On peut, sans risque d'erreur importante, dire que tout le terbium non utilisé dans la combinaison $\text{TbFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ - du fait de l'existence de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ - entre en fait dans la composition de TbBO_3 . Ce qui signifie que 24 % du terbium fourni existe dans l'échantillon sous forme de TbBO_3 .

Comme il y a autant de terbium dans une mole de ce composé que dans une mole de $\text{TbFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ et que la masse totale m choisie en référence est justement la masse molaire du borate de fer-terbium, la masse de TbBO_3 parasite sera simplement :

$$\text{masse molaire de } \text{TbBO}_3 \times \frac{24}{100}$$

soit $m_3 = 218,02 \times 0,24 \neq 52,3 \text{ grammes.}$

4 - Résultats obtenus pour tous les échantillons

Ces résultats sont consignés dans le tableau 7.

T A B L E A U 7

	% de fer sous forme de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	m = masse totale	m_1 = masse de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	m_2 = masse de $\text{TFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$	m_3 = masse de TBO_3
$(\text{NdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})_1$	28 %	547,10 g	54 g	424,35 g	45,69 g
$(\text{SmFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})_1$	13,6 %	563,26 g	32,6 g	487,42 g	29,82 g
$(\text{EuFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})_1$	36 %	554,83 g	86,8 g	353,69 g	76,42 g
$\text{GdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$	faible	559,73 g	-	$\sim 559,73$ g	-
$\text{TbFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$	24 %	562,03 g	57,5 g	427,2 g	52,3 g
$\text{DyFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$	très faible	565,29 g	-	$\sim 559,73$ g	-
$\text{HoFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$	20 %	567,77 g	47,9 g	454,2 g	44,75 g

II - Correction magnétique : principe et résultats

m étant la masse moléculaire de la substance mesurée :

$$m = m_1 + m_2 + m_3 + m_r,$$

le terme m_r correspond à la masse de substance non combinée sous forme de composé magnétique.

Placée dans un champ H la substance prend un moment magnétique :

$$M = X_{\text{mes.}} \times m \times H = (\sigma_1 + X_1 \cdot H)m_1 + X_2 \cdot m_2 \cdot H + X_3 \cdot m_3 \cdot H$$

- avec : $\chi_{\text{mes.}}$: susceptibilité spécifique de l'échantillon mesuré,
 σ_1 : aimantation spontanée spécifique du ferromagnétisme de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$,
 χ_1 : susceptibilité spécifique d'antiferromagnétisme de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ indépendante de la température de 300 à 950 K, et égale à $20 \cdot 10^{-6}$ u.e.m. cgs/g,
 χ_2 : susceptibilité spécifique du borate de fer-terre rare,
 χ_3 : susceptibilité spécifique de TBO_3 à haute température.

La courbe donnant la variation de σ_1 en fonction de la température entre 300 et 950 K a été déterminée par Néel et Pauthenet⁽³⁰⁾.

Quant aux valeurs des susceptibilités spécifiques des composés TBO_3 , elles n'ont jamais été étudiées. Toutefois, par analogie avec les oxydes de terre rare T_2O_3 dont les points d'ordre se situent tous entre 0,5 K et 10 K, on peut penser que les points d'ordre des TBO_3 ne dépassent pas quelques degrés Kelvin (sans doute sont-ils même inférieurs à 1 K). Dans le domaine de température qui nous occupe (au-dessus de l'ambiante), nous ne ferons pas une erreur énorme en considérant que les susceptibilités des TBO_3 sont celles des ions T^{3+} . Ceci revient à supposer que la température de Curie θ_p de ces composés est faible ($-30 \text{ K} < \theta_p$).

Dans une telle hypothèse - la seule que nous puissions faire -

$$\chi_3 = \frac{\chi_{\text{T}^{3+}}}{m_3} \quad \text{avec } m_3 = \text{masse molaire de } \text{TBO}_3$$

$\chi_{\text{T}^{3+}}$ peut être obtenu par l'expression de Van Vleck (voir plus loin).

A partir de la relation écrite plus haut nous pouvons déduire :

$$x_2 \cdot m_2 = x_1 \cdot m_1 - \left(\frac{\sigma_1}{H} + x_1 \right) m_1 - x_3 \cdot m_3.$$

La susceptibilité moléculaire spécifique du borate de fer-terre rare pur (ou considéré comme tel) est donc :

$$x_{2_{\text{mol}}} = x_2 \cdot m = \left[x_{\text{mes.}} \cdot m - \left(\frac{\sigma_1}{H} + x_1 \right) m_1 - x_3 m_3 \right] \frac{m}{m_2}$$

Ce calcul ayant été effectué à partir des points expérimentaux obtenus au-dessus de l'ambiante sur les substances contenant $\text{NdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, $\text{SmFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, $\text{EuFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, $\text{TbFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ et $\text{HoFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, les résultats sont présentés sur les figures E-2 et E-3.

De plus :

- sur la figure E-2 les courbes expérimentales correspondant à $(\text{NdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})_{11}$, $(\text{SmFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})_{11}$ et $(\text{EuFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})_{11}$ ont été représentées à titre indicatif.
- sur la figure E-3, ont été rajoutées les courbes expérimentales correspondant à $\text{GdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ et $\text{DyFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$.

III - Etude des courbes

Les constantes de Curie et les températures de Curie paramagnétiques que l'on peut déterminer à partir des nouvelles courbes sont consignées dans le tableau 8, p. 136.

Les valeurs théoriques de ces constantes de Curie ont été répétées à fin de comparaison.

$\frac{1}{X}$ uem CGS
(par mole)

Composés $\text{I Fe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$

[T = Nd, Sm, Eu]

- échantillons indice I : après correction
- échantillons indice II : sans correction

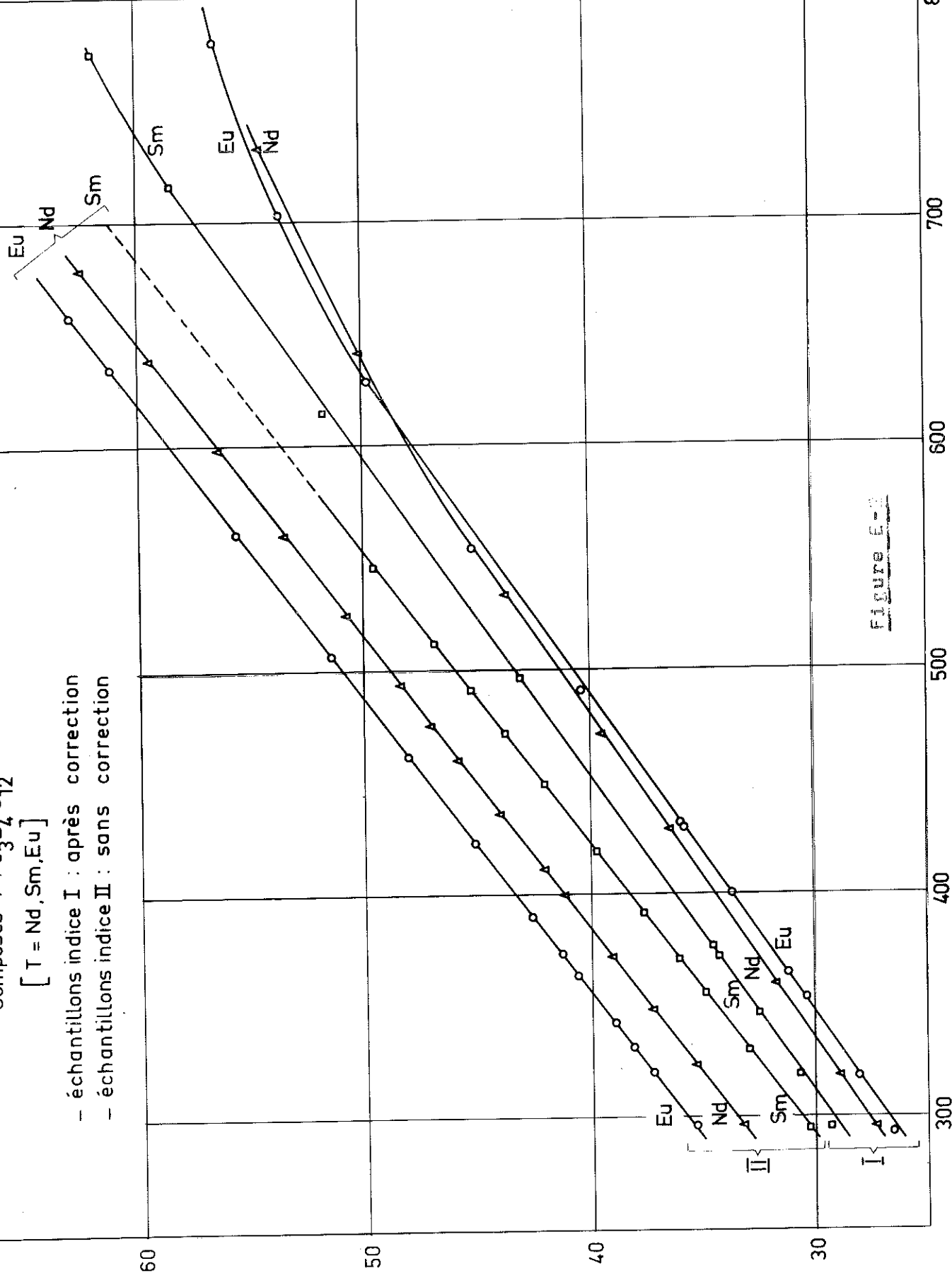


Figure E-2

$\frac{1}{X}$ uem CGS
(par mole)

Composés $TFe_3B_4O_{12}$ contenant une
terre rare de la deuxième série
(après corrections)

$GdFe_3B_4O_{12}$

$TbFe_3B_4O_{12}$

$DyFe_3B_4O_{12}$

($HoFe_3B_4O_{12}$ avant corrections)

($TbFe_3B_4O_{12}$ avant corrections)

$HoFe_3B_4O_{12}$

Figure E-3

139.

TK

850

750

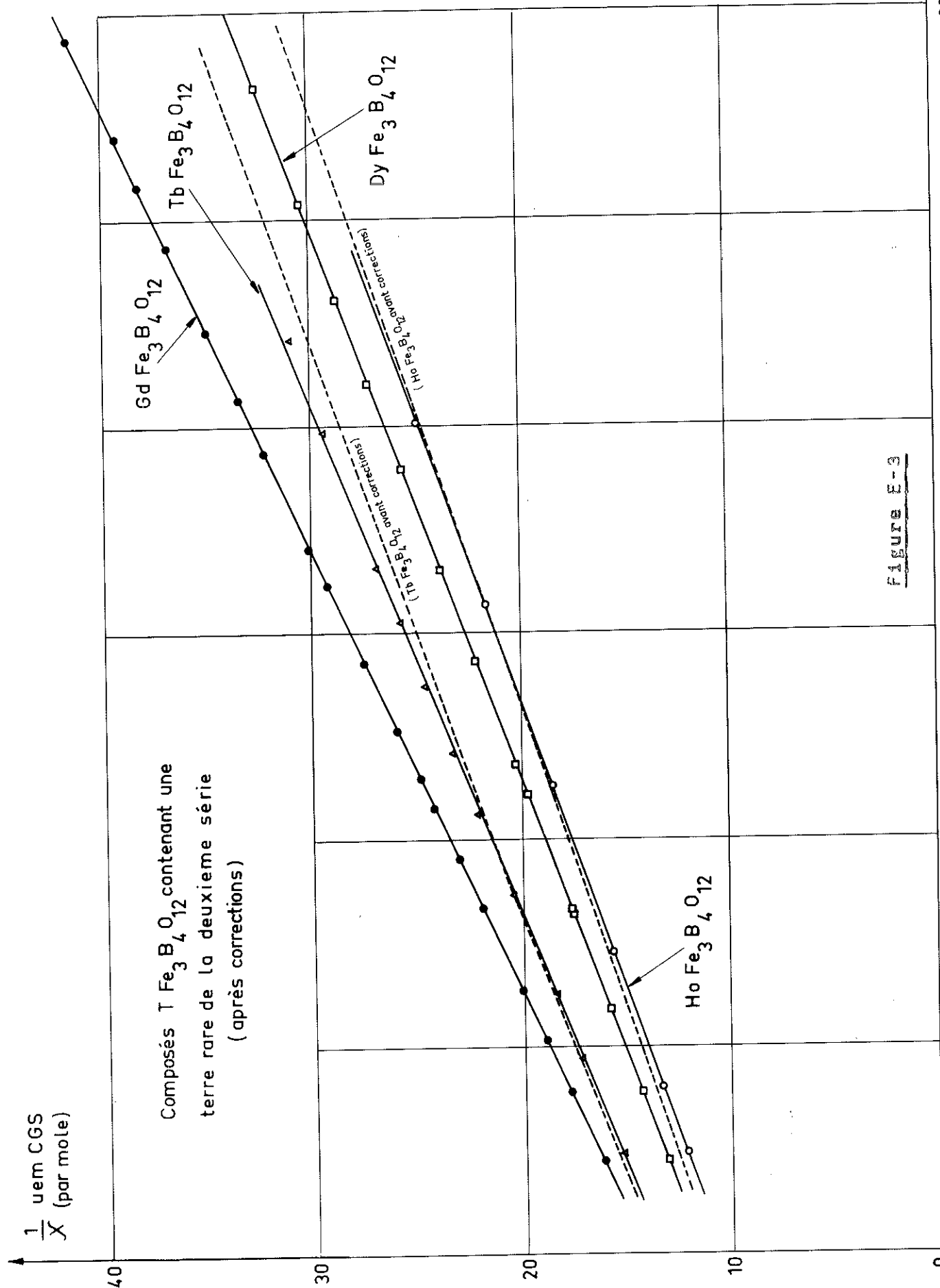
650

550

450

350

250



T A B L E A U 8

	(NdFe ₃ B ₄ O ₁₂) ₁	(SmFe ₃ B ₄ O ₁₂) ₁	(EuFe ₃ B ₄ O ₁₂) ₁	GdFe ₃ B ₄ O ₁₂	TbFe ₃ B ₄ O ₁₂	DyFe ₃ B ₄ O ₁₂	HoFe ₃ B ₄ O ₁₂
C _{Théo.}	14,78	*	*	21,02	24,93	27,31	27,21
C _{mes.}	14,56	détermination difficile		21,01	24,16	27,0	27,49
diffé. en %	- 1,5 %	-		- 0,05 %	- 3 %	- 1 %	+ 1 %
θ _p K	-102,16	-		- 45,35	- 70	- 64,7	- 36,6

* voir note page 105.

On peut remarquer la plus grande concordance des valeurs calculées avec les valeurs théoriques.

Toutefois, les courbes obtenues ne correspondent certainement pas à celles que donneraient des composés purs, compte-tenu du taux d'impuretés magnétiques dans les échantillons et de la somme d'hypothèses et d'approximations que nous avons dû faire pour chiffrer "grosso modo" la correction à apporter.

Correction du diamagnétisme sous-jacent des ions

Nous avons évalué l'ordre de grandeur des susceptibilités diamagnétiques K des composés étudiés en utilisant la méthode d'additivité : le diamagnétisme d'une molécule-gramme de borate de fer-terre rare étant égal à la somme des diamagnétismes des ions-grammes qu'elle contient :

$$K_M = K_{at. T^{3+}} + 3K_{at. Fe^{3+}} + 4K_{at. B^{3+}} + 12K_{at. O^{2-}}$$

Quant au diamagnétisme de chacun des ions nous l'avons calculé par la formule de Slater⁽³¹⁾.

Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau 9.

T A B L E A U 9

	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺
$K_{at.} \cdot 10^6$ de T^{3+}	- 27,5	- 27,3	- 27,0	- 26,6	- 26,2	- 25,8	- 25,3
$K_M \cdot 10^6$ de $TFe_3B_4O_{12}$	- 229,6	- 229,4	- 229,1	- 228,7	- 228,3	- 227,9	- 227,4
$\chi_M \cdot 10^6$ de $TFe_3B_4O_{12}$	~ 18 000 à 700 K	~ 17 000 à 700 K	~ 18 600 à 700 K	~ 28 550 à 700 K	~ 32 000 à 700 K	~ 35 000 à 700 K	~ 40 070 à 650 K
valeur relative de K_M par rapport à χ_M en pourcentage	< 1,3 %	< 1,3 %	< 1,2 %	< 0,8 %	< 0,7 %	< 0,65 %	< 0,57 %

F - ELEMENTS D'INTERPRETATION

1 - Préambule

Au terme des expériences effectuées sur les composés $\text{TFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ il nous paraît utile de rappeler brièvement quelques résultats d'observations :

- 1 - Les cristaux de $\text{TFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ ont une structure rhomboédrique et chaque maille ne contient pas moins de vingt atomes de quatre sortes différentes.
- 2 - Il existe des plans magnétiques alternés avec des pseudo-plans non magnétiques, mais les deux types d'atomes magnétiques - terre rare et fer - cohabitent les mêmes plans. Dans ces plans, les positions de T et de Fe sont identiques (la fréquence des seconds étant de 3 quand celle des premiers est égale à l'unité).
- 3 - La différence entre atome de fer et atome de terre rare est ressentie dans les plans non magnétiques immédiatement voisins où l'orientation et l'inclinaison des triangles BO_3 doit permettre un environnement satisfaisant des atomes de terre rare (8 atomes d'oxygène plus proches voisins).
Cette condition produit une distorsion du réseau idéal et une déformation de l'octaèdre d'oxygène autour de chaque atome de fer.
- 4 - La valeur des températures de Curie paramagnétiques est caractéristique d'un ordre antiferromagnétique à basse température, mais la température de Néel des atomes de fer est relativement basse : $33 \text{ K} \leq T_N \leq 42 \text{ K}$.

- 5 - La présence de bore dans ces composés rend impossible leur étude directe par le moyen de la diffraction neutronique*. De plus, la difficulté de préparation de ces composés jointe au coût élevé de l'isotope du bore ^{11}B incite pour le moins à la réflexion avant de lancer la fabrication d'échantillons capables de diffracter les neutrons.

Les remarques précédentes démontrent à la fois la complexité de structure des borates de fer-terre rare et l'intérêt à court terme relativement faible qu'ils présentent. Elles expliquent sans doute pourquoi ces composés n'ont jamais, jusqu'à ce jour, fait l'objet d'une étude systématique et en particulier pourquoi la détermination cristallographique précise de toutes les positions atomiques n'a pas encore été entreprise.

II - Constatations et hypothèses

Compte-tenu de ce manque d'investigations et de la complexité structurale des composés il sera difficile de donner à nos allégations valeur de conclusions définitives, elles constitueront plutôt des hypothèses que l'avenir, peut-être, pourra vérifier.

A considérer l'ensemble des résultats connus d'expériences effectuées sur ces corps, un certain nombre d'éléments ont retenu notre attention :

- ① - L'importance particulière que semble avoir le rayon ionique des atomes de terre rare :
 - Il constitue la condition de possibilité de préparation des composés ($1,05 \text{ \AA} \leq R_{\text{ionT}} \leq 1,15 \text{ \AA}$). Illustrant cette affirmation : avec l'élément yttrium (qui ne fait pas partie de la

* Le bore ^{10}B absorbe les neutrons ; il faut donc, pour pouvoir envisager une telle expérience, le remplacer par un de ses isotopes, lui non absorbant, ^{11}B .

série des terres rares mais peut souvent être substitué à une terre rare) dont le rayon ionique est considéré comme très voisin de celui de l'holmium, le composé $\text{YFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ qui avait, difficilement, été synthétisé une fois⁽¹⁸⁾, n'a jamais pu être réobtenu par la suite.

- L'atome de terre rare détermine l'orientation et l'inclinaison des triangles d'oxygène autour de chaque atome de bore ; il donne ainsi aux atomes de fer un environnement octaédrique on ne peut plus irrégulier (au point que le chrome, qui oblige ses premiers voisins à constituer un octaèdre relativement régulier, n'a jamais pu, bien que cela ait été tenté par J.C. Joubert, être substitué au fer). On peut donc penser que le niveau des liaisons magnétiques entre deux atomes de fer par l'intermédiaire des atomes d'oxygène (superéchange) est lié au rayon ionique des atomes de terre rare.

La valeur de la température de Néel T_N du fer dans ces composés pouvant rendre compte de ce niveau de liaison, la figure F-1 représente la variation de cette température d'ordre en fonction d'un certain nombre de paramètres tels que les paramètres de maille (hexagonale), la distance d entre deux atomes de fer par oxygène interposé dans le cas d'une structure non déformée et le rayon ionique de la terre rare.

Aucune de ces variations n'est monotone mais force est de constater que la plus régulière est celle où le paramètre de variation choisi est justement le rayon ionique de l'atome de terre rare.

- ② - Si l'on s'en tient à l'observation d'un modèle, construit à l'échelle, de la cellule hexagonale de $\text{GdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, considérée comme parfaite (les oxygènes étant dans les plans des bores), les liaisons par superéchange entre atomes de fer (du type $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$) semblent se faire selon des hélices indépendantes d'axes parallèles à l'axe c de la maille hexagonale.

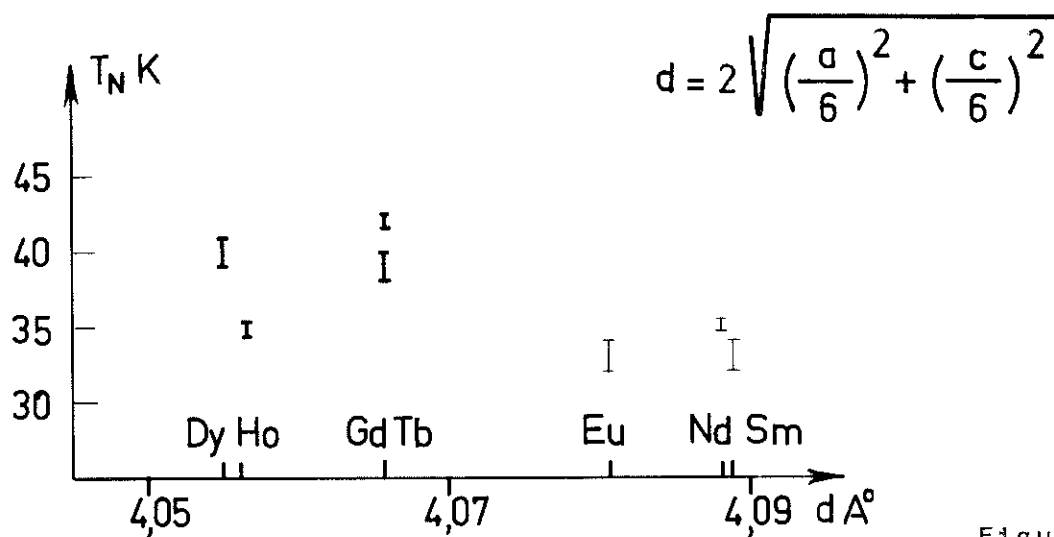
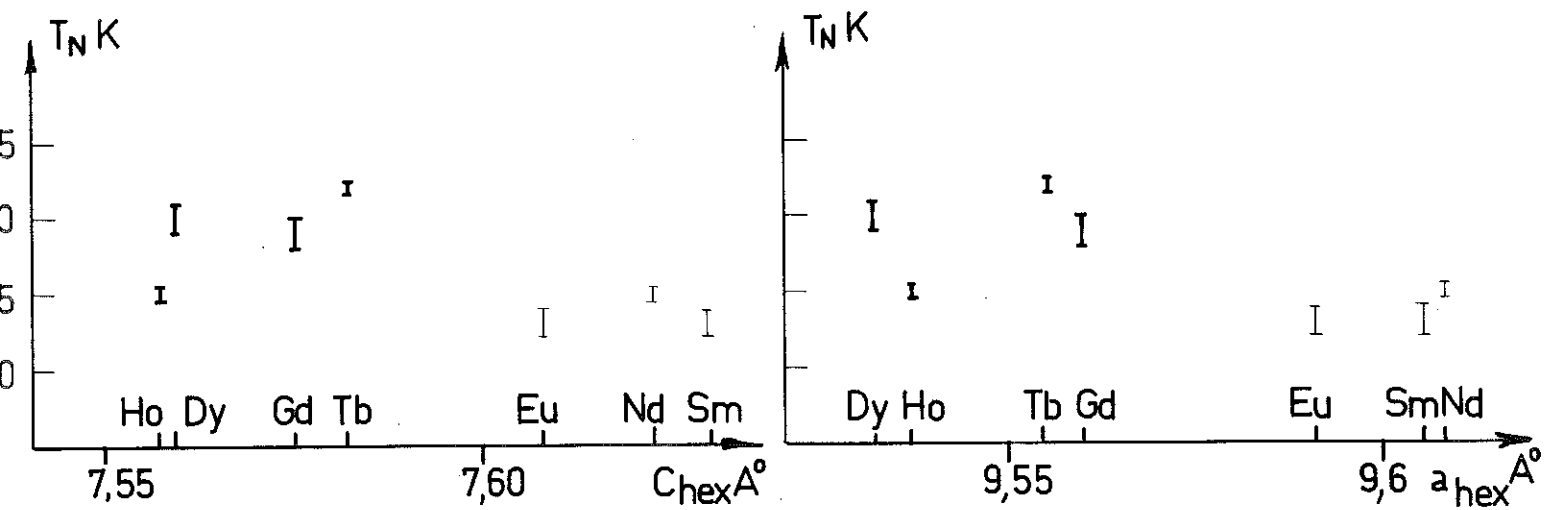
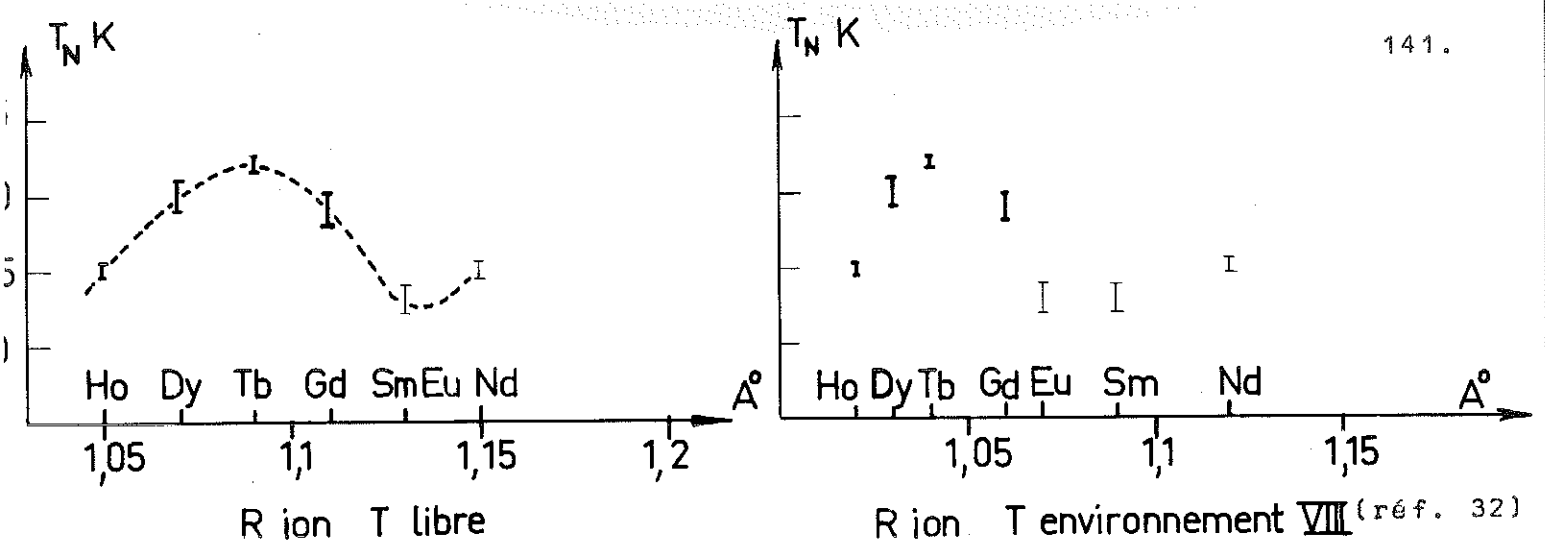


Figure F-1

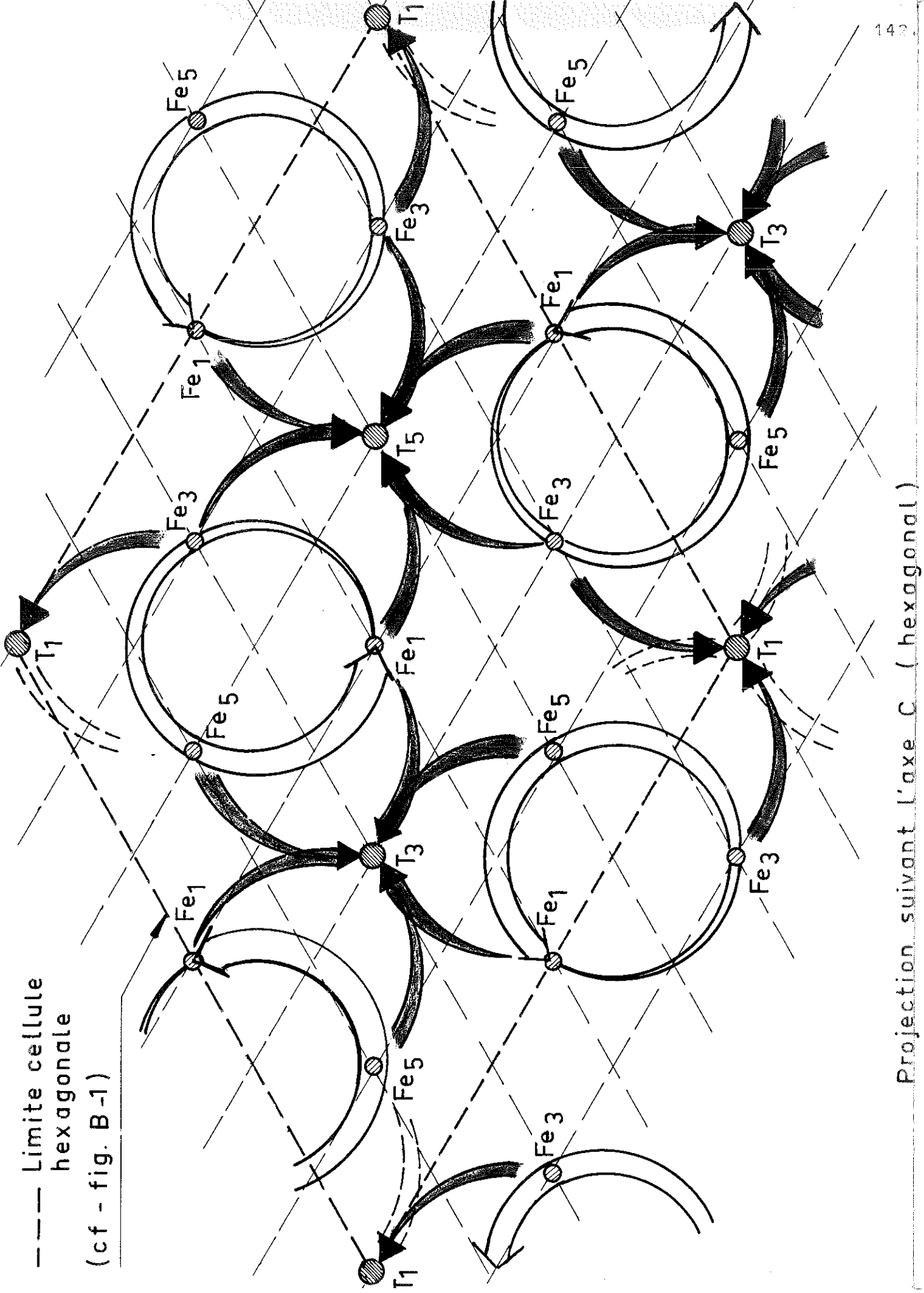
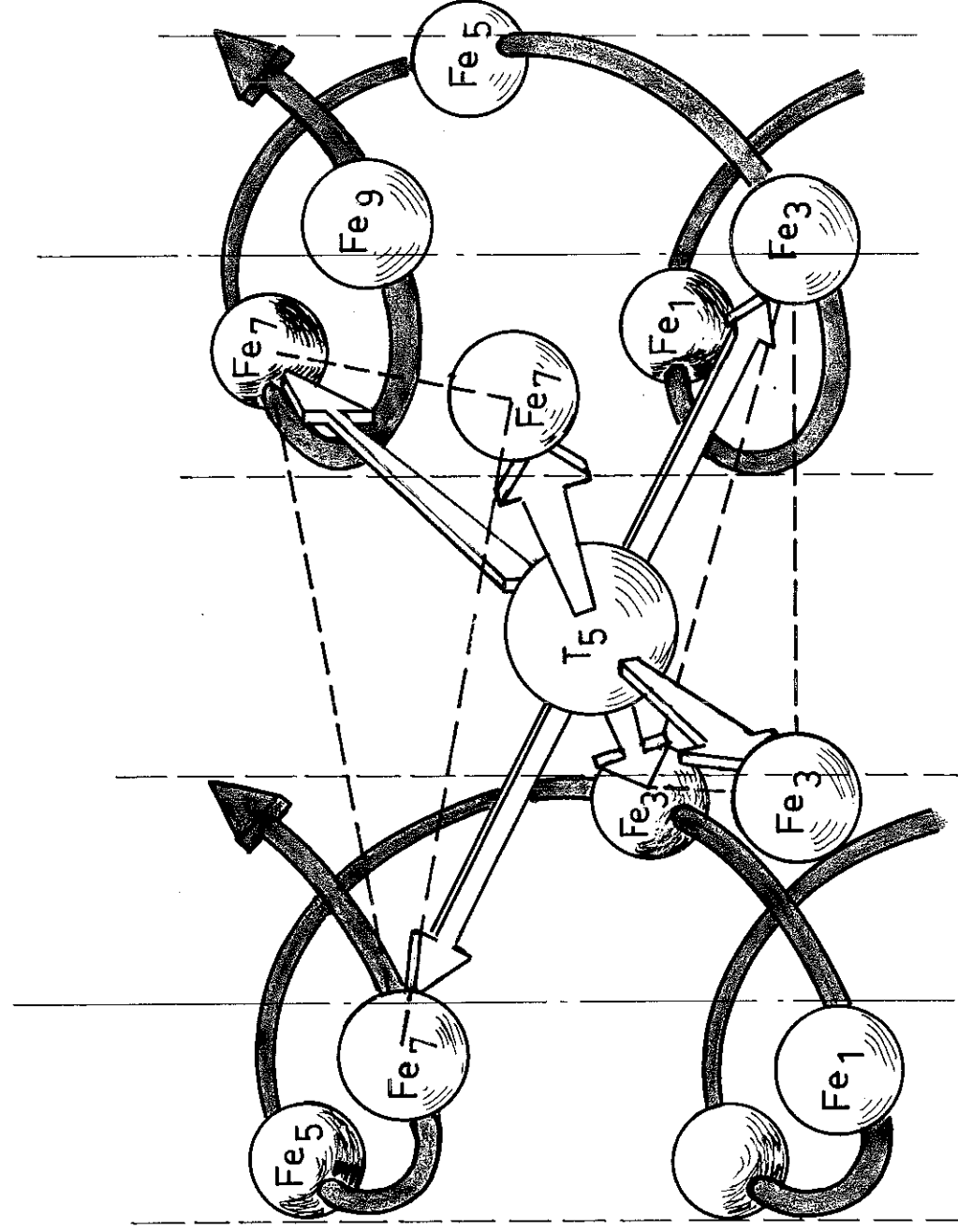


Figure F-2

perspective (hélice frontale non représentée)



LIAISONS PAR SUPER-ECHANGE ENTRE ATOMES MAGNETIQUES

Il apparaît aussi, sur le modèle en question, que chaque atome de terre rare est lié, par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène, à six atomes de fer eux-mêmes couplés deux à deux puisque appartenant à trois hélices différentes.

La figure F-2 explicite ces couplages.

Si les résultats ainsi énoncés correspondent à la réalité (ce que l'on ne peut affirmer sans expérience de diffraction neutronique), la conséquence première en sera la relative indépendance des moments magnétiques des atomes de terre rare.

- ③ - Bien que certaines des courbes ($\frac{1}{\chi}$, T) présentent au voisinage de 20 K une inflexion particulière, une rupture de pente ou même un minimum sensible (cas de $\text{DyFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ à 18 K) - cf figures C-2 et C-4 - il ne semble pas que ces accidents correspondent au point d'ordre de la terre rare. Plusieurs considérations nous incitent à une telle affirmation :
- La faible différence entre la température correspondant à ces perturbations et la température d'ordre du fer.
 - Le fait que ces accidents n'apparaissent pas sur toutes les courbes (voir par exemple les courbes correspondant aux composés obtenus avec Nd, Sm, Eu et Ho).
 - Le fait que, dans la plupart des isolants connus contenant comme atomes magnétiques à la fois des terres rares et des éléments de transition, la température d'ordre des premiers excède rarement 10 K.

Dans le cas où notre hypothèse serait juste, l'ordre des terres rares indécélable sur les courbes que nous avons obtenues, n'apparaîtrait qu'à des températures extrêmement basses, inférieures en tout état de cause à 2 K.

Cela reviendrait alors à considérer que, d'un point de vue magnétique, les interactions d'échange entre ions T^{3+} sont

très faibles et irait donc dans le même sens que la conclusion énoncée à la fin du paragraphe précédent à partir de considérations purement cristallographiques.

III - Contribution propre des ions Fe^{3+}

Si, comme nous l'avons supposé au vu des résultats magnétiques et cristallographiques, les ions T^{3+} peuvent être considérés sans interaction d'échange, c'est-à-dire satisfaisant à la loi de paramagnétisme de Curie (comportement identique à celui d'un paramagnétisme d'ions libres), il est possible d'étudier la contribution propre des ions Fe^{3+} dans les composés qui nous occupent.

Les courbes $(\frac{1}{X}, T)$ correspondant aux seuls ions Fe^{3+} peuvent alors être tracées à partir de la relation simple

$$X_{\text{Fe}^{3+}} = X_{\text{TFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}} - X_{\text{T}^{3+}}$$

A condition de ne prendre en compte que la partie de ces courbes située au-dessus d'une température de l'ordre de grandeur de la température ambiante (soit 250 K ou 300 K; par exemple) - ceci pour que l'effet du champ cristallin sur les ions T^{3+} ne soit plus sensible* -, nous pouvons attendre un réseau de droites parallèles, dont la pente corresponde à la constante de Curie théorique des ions fer, et dont les positions relatives - caractéristiques des niveaux de couplage entre ions Fe^{3+} - soient comparables aux températures de Néel déterminées expérimentalement.

* voir plus loin l'étude succincte de l'effet de champ cristallin et le cas particulier du gadolinium.

Pratiquement :

- Le calcul des susceptibilités spécifiques des ions des différentes terres rares a été fait, pour chaque température T, en utilisant l'expression établie par Van Vleck⁽³³⁾

$$\chi = \frac{N \sum_{J=|L-S|}^{J=L+S} \left[g_J^2 \frac{\mu^2 J(J+1)}{3kT} + \alpha_J \right] (2J+1) e^{-\frac{W_J}{kT}}}{\sum_{J=|L-S|}^{J=L+S} (2J+1) e^{-\frac{W_J}{kT}}}$$

où α_J représente le terme de paramagnétisme constant et W_J l'énergie de l'état de nombre quantique J. Cette énergie dépend de la valeur de la constante d'écran σ que nous avons prise égale à 34⁽³⁴⁾.

- La susceptibilité spécifique des composés $\text{TFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ a été calculée à partir des courbes expérimentales corrigées $(\frac{1}{\chi}, T)$.

Ainsi ont été déterminées, entre 280 et 600 K, les valeurs de la susceptibilité propre du fer dans les différents borates et tracées en fonction de la température les variations des inverses de ces susceptibilités (figure F-3).

Le résultat obtenu est bien celui escompté : les valeurs des constantes de Curie et des températures de Curie paramagnétiques correspondant à chaque composé sont consignées dans le tableau 10.

Contribution des 3 ions Fe^{3+} dans les
composés $\text{TFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$

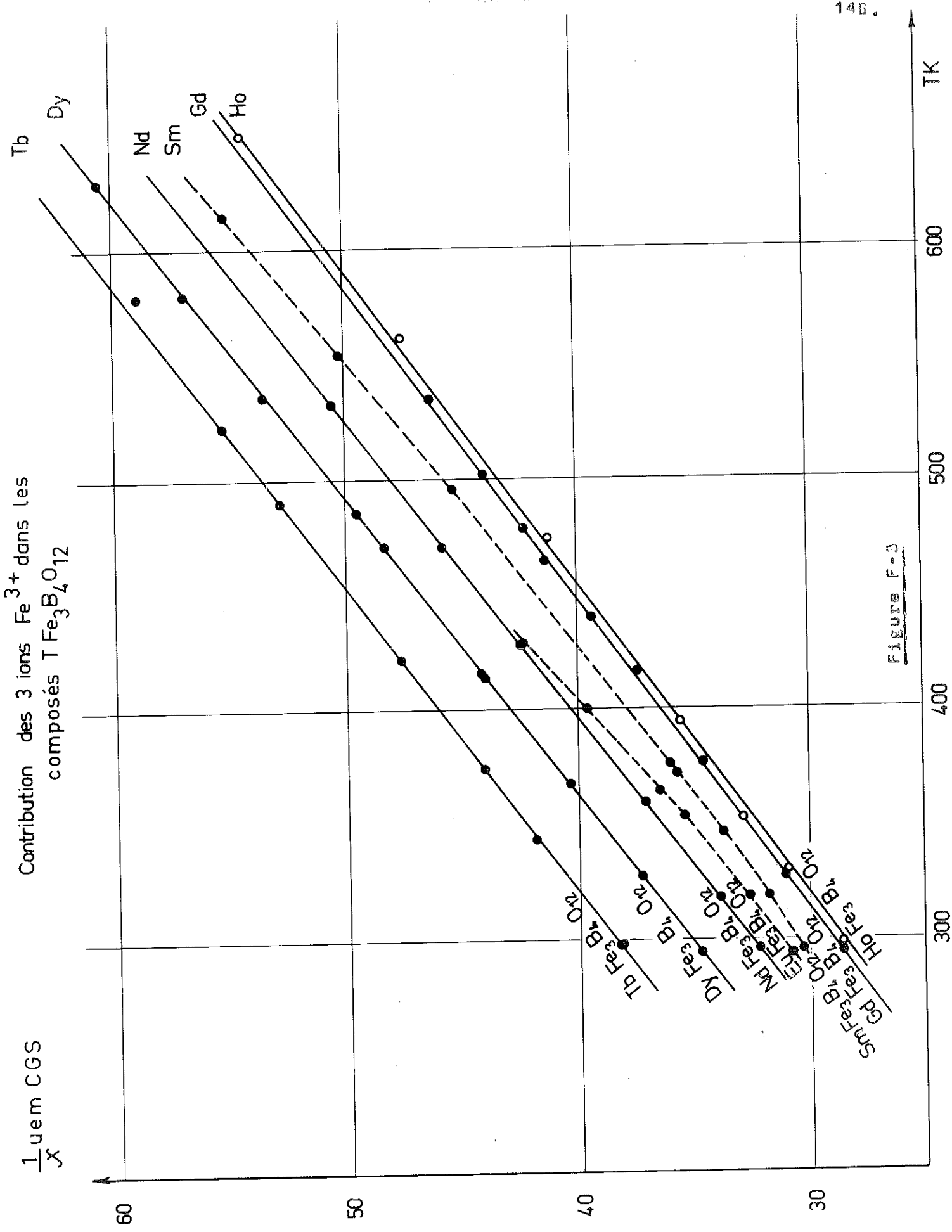


Figure F-2

T A B L E A U 10

	$C_{mes.}$	$\Delta C \%$	$\theta_{Pmes.} K$	$T_N K$ Mössbauer
$(NdFe_3B_4O_{12})_1$	12,95	- 1,5 %	- 120,85	-
$(SmFe_3B_4O_{12})_1$	détermination difficile	-	-	-
$(EuFe_3B_4O_{12})_1$	détermination difficile	-	-	-
$GdFe_3B_4O_{12}$	13,4	$\sim + 2 \%$	- 87,04	39
$TbFe_3B_4O_{12}$	13,2	$\sim + 0,5 \%$	- 207,2	42
$DyFe_3B_4O_{12}$	12,91	$\sim - 1,7 \%$	- 153,54	40
$HoFe_3B_4O_{12}$	13,5	$\sim + 3 \%$	$\sim - 80$	35,3

La constante de Curie théorique (Brillouin)
- correspondant à 3 ions Fe^{3+} -, à laquelle doivent être comparées les constantes de Curie mesurées, est de : 13,14.

On peut remarquer le bon accord entre $C_{th.}$ et $C_{mes.}$ pour tous les composés (sauf $SmFe_3B_4O_{12}$ et $EuFe_3B_4O_{12}$) et la correspondance entre l'ordre des températures de Curie paramagnétiques et l'ordre des températures de Néel pour les courbes obtenues à partir des borates de terres rares de la deuxième série.

Ce résultat tend donc à confirmer notre hypothèse de départ concernant le comportement des ions T^{3+} : ce comportement est assez voisin de celui qu'auraient (au champ cristallin près) des ions libres.

Remarque : Pour les ions libres T^{3+} , les niveaux d'énergie résultant du couplage spin-orbite (et en particulier le niveau fondamental*), définis par un nombre quantique J sont $2J+1$ fois dégénérés : les fonctions d'onde ont la symétrie sphérique.

Lorsque ces mêmes ions T^{3+} se trouvent à l'intérieur d'un cristal, l'environnement abaisse la symétrie et la dégénérescence est levée - à un degré qui dépend de la symétrie de l'entourage et aussi des ions considérés.

Généralement, pour rendre compte de cette interaction de façon assez approchée on la représente entièrement par un champ électrique équivalent : c'est le modèle du champ cristallin.

Le peuplement des sous-niveaux correspondant au niveau fondamental de l'ion libre - sous-niveaux dus au champ cristallin - produit jusqu'à une certaine température une variation supplémentaire de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.

C'est pourquoi, et nous l'avons déjà souligné plus haut, identifier dans $TFe_3B_4O_{12}$ la contribution des ions T^{3+} à celle qu'ils auraient s'ils étaient libres n'est pas valable au-dessous de 200 K.

Une exception cependant : celle du gadolinium pour lequel le moment orbital L est nul et qui se trouve donc dans un état S ($S=J=\frac{7}{2}$). Le champ cristallin n'a alors sur lui qu'un effet négligeable⁽³⁵⁾ et la contribution des ions Fe^{3+} dans $GdFe_3B_4O_{12}$ peut être étudiée jusqu'à des températures assez basses.

* Niveau fondamental le plus souvent assez distant du premier niveau excité pour qu'il puisse être seul pris en compte dans le calcul de la susceptibilité magnétique.

Le point de Néel du fer dans ces composés était très peu visible sur la courbe $(\frac{1}{\chi}, T)$ correspondant à $GdFe_3B_4O_{12}$. On pouvait espérer le détecter beaucoup plus commodément sur la courbe $(\frac{1}{\chi}, T)$ correspondant à la seule contribution du fer dans ce composé ; l'expérience a montré (figure F-4) que nous avons raison. Du même coup elle confirme de nouveau la concordance de nos résultats et de ceux obtenus par effet Mössbauer.

Les températures de Curie paramagnétiques obtenues, consignées dans le tableau 10, sont négatives et de valeurs absolues non négligeables ; elles indiquent l'existence, entre ions fer, d'une interaction d'échange relativement forte et négative.

A la température T_N déterminée par effet Mössbauer (où existe une discontinuité dans la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité - cf courbes C-2 et C-4) apparaît l'ordre antiferromagnétique.

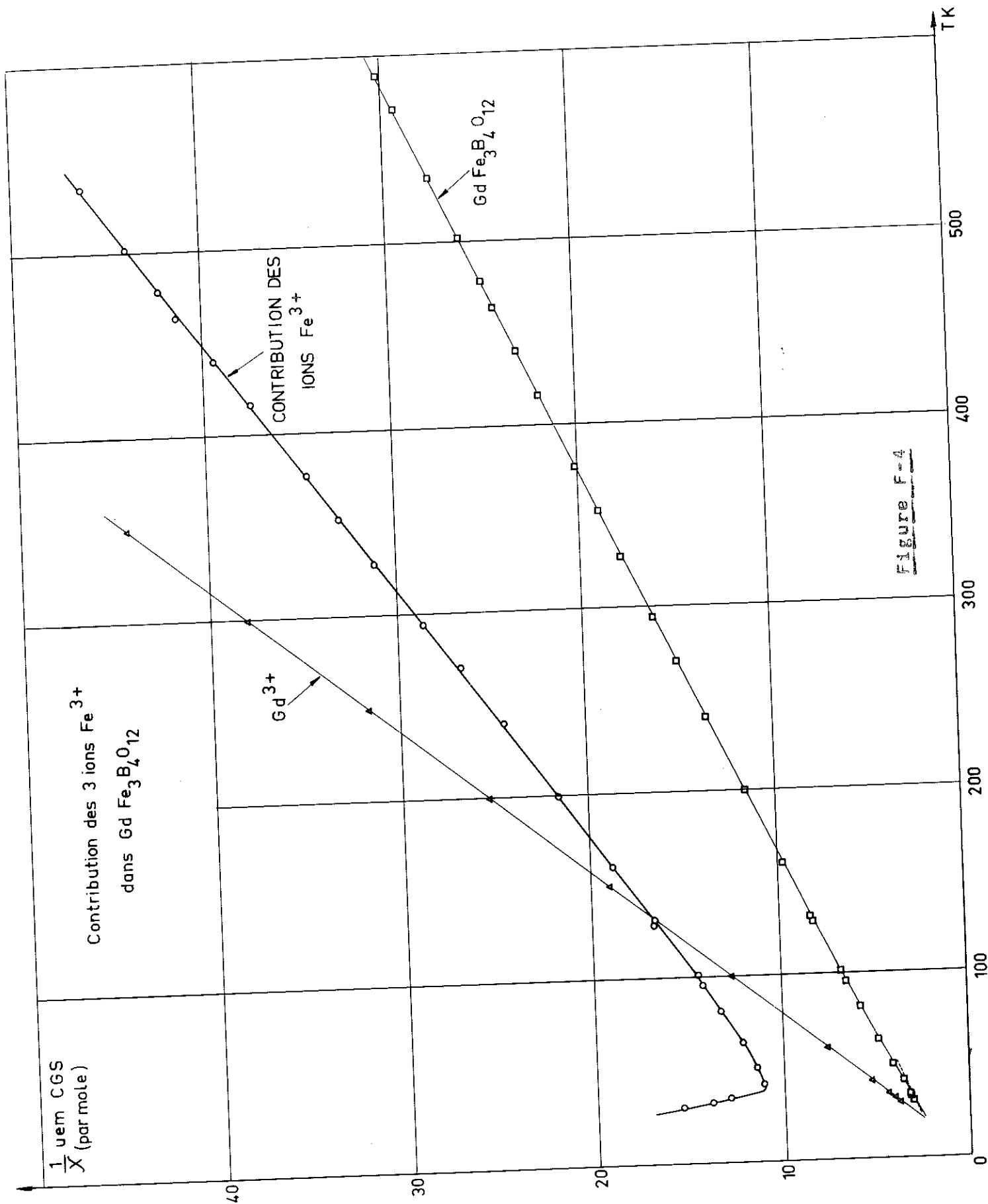
Dans un modèle antiferromagnétique à deux sous-réseaux⁽³⁶⁾ le coefficient de champ moléculaire n , représentant les interactions d'échange entre ions appartenant à chacun des sous-réseaux est donné par :

$$n = \frac{T_N - \theta_p}{C_m} \quad (n > 0)$$

celui représentant les interactions d'échange entre ions appartenant au même sous-réseau est :

$$n' = \frac{T_N + \theta_p}{C_m} \quad (n' \text{ positif ou négatif})$$

Les valeurs de ces coefficients, calculées pour les composés contenant une terre rare de la seconde séquence, sont rassemblées dans le tableau 11.



T A B L E A U 11

	$\text{GdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$	$\text{TbFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$	$\text{DyFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$	$\text{HoFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$
n	+ 9,59	+ 18,95	+ 14,73	+ 8,75
n'	- 3,65	- 12,56	- 8,64	- 3,4

Les deux champs moléculaires H_1 et H_2 , agissant respectivement sur les sous-réseaux 1 et 2, s'écrivent alors en fonction de ces coefficients n et n' :

$$H_1 = n'\sigma_1 - n\sigma_2 \quad \text{et} \quad H_2 = n'\sigma_2 - n\sigma_1$$

où σ_1 et σ_2 désignent les aimantations des deux sous-réseaux équivalents.

Au-dessous de la température d'ordre θ_N les deux sous-réseaux prenant des aimantations spontanées égales (orientées en sens inverses l'une de l'autre) le champ moléculaire s'exprime par :

$$H_m = (n+n') \frac{\sigma}{2}$$

où σ (fonction de la température) désigne la grandeur de l'aimantation spontanée de chaque sous-réseau.

A 0 K, pour le fer Fe^{3+} , σ est égal à $5 \mu_B$. Les interactions d'échange ou de super-échange entre ions fer dans le composé $\text{DyFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ par exemple sont donc exprimées par le champ moléculaire :

$$H_m = (14,73 - 8,64) \times \frac{5585,13 \times 5 \times 3}{2} \approx 255 \, 100 \text{ Oe.}$$

Pour les autres composés du tableau 11 les valeurs du champ moléculaire à 0 K sont elles aussi de l'ordre de 250 kOe.

IV - Le cas des composés contenant une terre rare de la première série

Nous avons pu effectuer un certain nombre de mesures sur des échantillons de même formule théorique : $\text{NdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, $\text{SmFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ et $\text{EuFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ mais qui contenaient, en fait, outre les composés cités :

- pour les uns (indiqués I), de l'hématite et des borates de terres rares,
- pour les autres (indiqués II), un composé inconnu contenant sans doute à la fois la terre rare, du fer, du bore et de l'oxygène,

nos expériences ayant mis en évidence l'existence de ce composé, des tentatives sont actuellement en cours qui visent à le synthétiser seul et à en déterminer la formule.

D'autre part, la comparaison des résultats obtenus sur les deux séries d'échantillons, tant dans le domaine magnétique que dans le domaine cristallographique, permet d'énoncer quelques remarques :

- 1 - Les différences existantes entre les paramètres de maille du même composé $\text{TFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ dans les deux échantillons qui le contiennent sont proportionnelles à la quantité "d'impuretés" ou de "composé parasite" que contiennent aussi ces échantillons, cf. figures D-11, D-12, D-13.
- 2 - Les minima observés entre 30 et 40 K sur les courbes $(\frac{1}{\chi}, T)$, tracées pour les échantillons indiqués II, ont une allure très différente suivant la quantité de composé parasite que contient l'échantillon (figure F-5, agrandissement localisé de la figure C-2) :

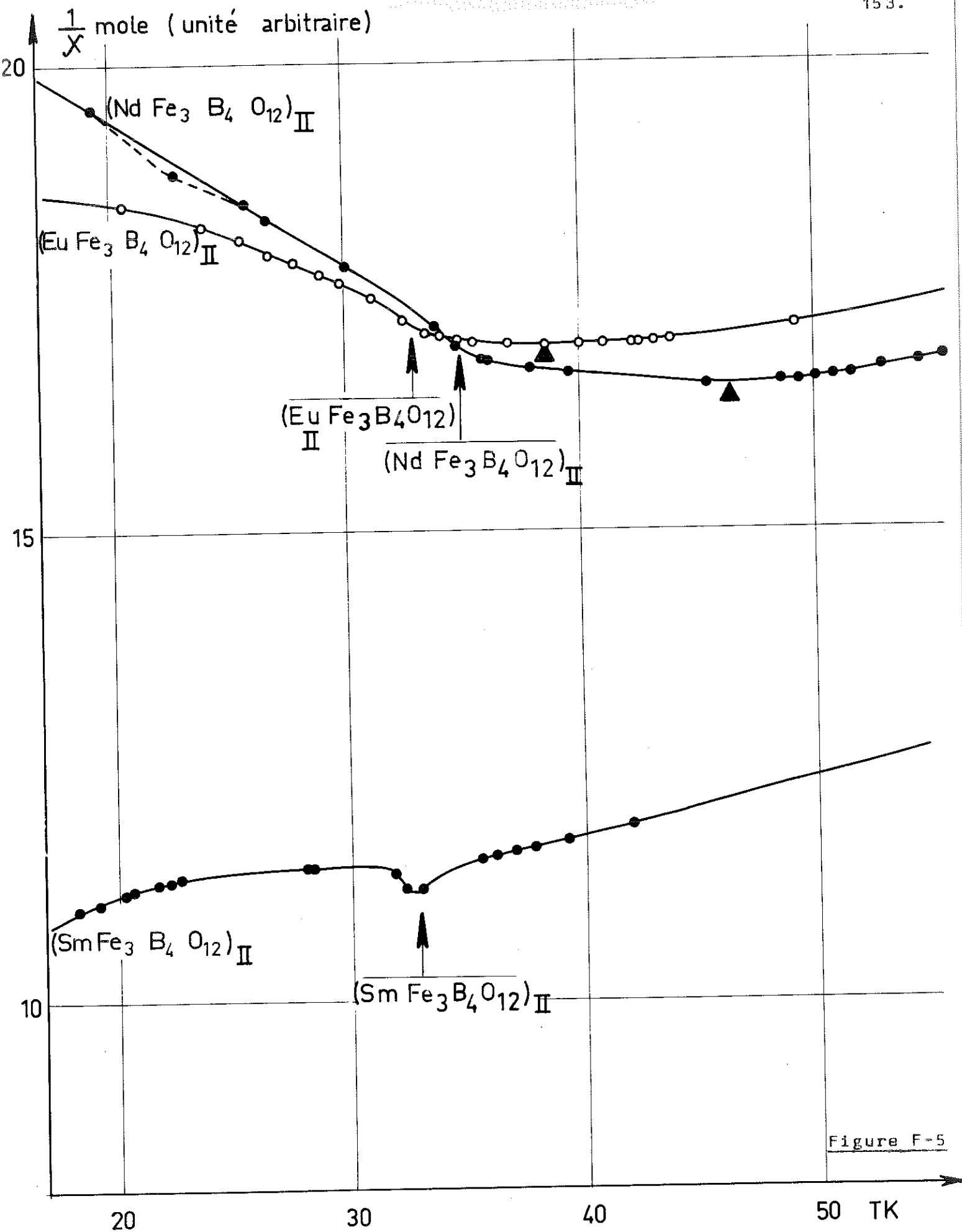


Figure F-5

- Pour l'échantillon repéré $(\text{SmFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})_{II}$ le minimum est très défini et correspond à la température de Néel du fer mesurée par effet Mössbauer.
 - Pour les deux autres échantillons - $(\text{NdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})_{II}$ et $(\text{EuFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})_{II}$ - le minimum est au contraire très aplati. Si des "accidents" apparaissent très nettement aux températures de Néel mesurées par effet Mössbauer (flèches $\uparrow$) le minimum absolu se trouve, lui, quelques degrés plus haut ($\blacktriangle$): ~ 39 K pour $(\text{NdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})_{II}$ et ~ 47 K pour $(\text{EuFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12})_{II}$. Il n'apparaît pas absurde de penser que ces températures sont voisines de la température d'ordre du fer dans le composé inconnu.
- 3 - Les constantes de Curie mesurées à haute température sur les courbes correspondant aux échantillons indicés II (voir Figure E-2, p. 134 et tableau 4, p. 105) sont très voisines les unes des autres et proches de la valeur de la constante théorique du fer seul ($C_{\text{th}_{\text{Fe}^{3+}}} = 13,14$). Ce phénomène est assez curieux surtout en ce qui concerne les composés contenant le Nd et Eu (pour ce dernier compte-tenu de la température élevée).

CONCLUSION

A - BALANCE DE TRANSLATION

Nous avons construit et mis au point un système de mesure, continue et automatique, de forces verticales d'origine magnétique, capable de détecter une variation de force de 10^{-2} dynes, sur des échantillons d'un volume maximum de 240 mm^3 (cylindre : $\varnothing = 4,5 \text{ mm}$, $h = 15 \text{ mm}$) et pouvant peser jusqu'à plusieurs grammes.

- La température de l'échantillon peut être réglée et maintenue constante (à 0,1 K près) à toutes les valeurs comprises entre 1,8 et 300 K.
- Avec les générateurs magnétiques actuellement utilisés ($0 \text{ Oe} \leq H_{\text{principal}} \leq 2\,200 \text{ Oe}$ et $0 \text{ Oe/cm} \leq \frac{\partial H}{\partial z} \leq 80 \text{ Oe/cm}$) la sensibilité maximale obtenue est $6,4 \cdot 10^{-8} \text{ u.e.m. cgs/g}$.

Cependant, d'autres sources de champ, de caractéristiques ou de performances différentes, peuvent être adaptées ; nous avons déjà envisagé un ensemble de générateurs plus puissants dont le projet figure ici en annexe.

En fait, compte-tenu du domaine de validité de la méthode de Faraday (utilisable pour tous les types de matériaux⁽³⁷⁾), ainsi que de l'accessibilité et de l'indépendance des paramètres tels que champ magnétique, gradient de champ et température, le système de mesure continue mis au point a une gamme très grande d'utilisations possibles.

1 - Domaine ferromagnétique⁽⁰⁾

Dans ce cas, outre la température T , le champ H est un paramètre important qu'il convient de connaître précisément et dont on doit pouvoir faire varier la valeur. Le rôle du gradient de champ est alors seulement de faire apparaître la force mesurable ; pouvoir fixer la valeur de ce gradient entre deux limites

(dont l'une est : zéro) permet d'adapter la force magnétique au système de mesure.

Les applications possibles sont :

- en champ faible, la mesure des aimantations réversibles et l'exploration des transitions,
- en champ moyen, le tracé des courbes de saturation et des cycles d'hystérésis (mesure continue et échantillon immobile).

2 - Domaine antiferromagnétique et paramagnétique

La sensibilité maximale du système de mesure prend toute sa signification dans ce cas. La possibilité d'avoir des champs et des gradients de champs importants n'est donc pas sans intérêt.

Toutefois la gamme de sensibilité actuelle permet la grande majorité des mesures. L'avantage particulier de l'appareil construit est bien de pouvoir fonctionner automatiquement (il suffit de lui adjoindre un programmeur de température). Pour une utilisation correcte d'un appareillage par un grand nombre de personnes souvent peu spécialistes, l'automatisme est un gage de précision (reproductibilité des mesures entre elles et par rapport aux étalonnages).

Remarque : Si pour l'exploration des transitions un champ important est souvent souhaitable, il est des cas où avoir un champ faible est une nécessité : par exemple pour l'étude de l'aimantation des terres rares très magnétiques (Dy, Tb, Ho, Er) à basse température (< 30 K) où un champ magnétique de l'ordre de 10^3 Oe peut déjà considérablement perturber l'état de champ cristallin.

B - CONTRIBUTION A L'ETUDE MAGNETIQUE DES $\text{TFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$

Les mesures faites sur les 7 composés $\text{TFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ dont la préparation s'est révélée possible nous ont permis de mettre en évidence leur caractère antiferromagnétique global.

Malgré la relative complexité structurale de ces composés, l'inexistence d'étude cristallographique complète et le manque de certaines expériences trop difficiles ou trop chères à mettre en oeuvre, malgré aussi le taux très important d'impuretés que contenaient nos échantillons (pourtant préparés à grand peine), nous avons pu émettre l'hypothèse et nous pensons avoir démontré que le comportement magnétique de ces corps correspond à la somme des comportements des deux groupes d'atomes magnétiques qui le composent :

- l'ensemble des ions fer Fe^{3+} d'une part, couplés antiferromagnétiquement les uns avec les autres, et pour lesquels cet ordre antiferromagnétique apparaît à des températures comprises entre 30 et 45 K.
- l'ensemble des ions de terre rare T^{3+} d'autre part, réagissant à peu près comme s'il s'agissait d'ions libres.

Ainsi les composés $\text{TFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ sont à rapprocher d'autres composés contenant, eux-aussi, terre rare et élément de transition (de structure beaucoup moins complexe) dont l'étude complète a été faite dans ce laboratoire il y a quelques années : les chromites de terres rares $\text{TCrO}_3^{(38)}$ et les manganites de terres rares $\text{TMnO}_3^{(39)}$.

Notre travail, en outre, a permis d'orienter les chimistes dans deux nouvelles voies :

- 1 - La synthèse d'un nouveau composé à base des mêmes éléments, dont l'existence - inattendue - a pu être prouvée dans trois au moins de nos échantillons et dont un point d'ordre magnétique peut être supposé voisin de 40 K.
- 2 - La recherche des causes et des conséquences de l'existence de mailles différentes observées pour les mêmes corps préparés en deux exemplaires chacun ($\text{NdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ et $\text{EuFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$).

A N N E X E

PROJET DE GENERATEURS MAGNETIQUES

Dans le but principal d'augmenter la sensibilité de l'appareillage, la construction d'un nouvel ensemble de générateurs magnétiques a été envisagée depuis très longtemps.

La méthode de mesure utilisée nécessitant la suppression aussi totale que possible des vibrations, la solution des bobines : à eau sous pression élevée a été rejetée dès l'origine au profit : soit de bobines utilisant comme fluide de refroidissement l'eau industrielle à la pression de 5 ou 6 kg/cm², soit l'utilisation de matériau supraconducteur. La première de ces possibilités a, seule, jusqu'à maintenant été sérieusement envisagée.

C'est ainsi qu'une étude succincte, tenant compte des moyens actuellement existants au laboratoire (en particulier au niveau des génératrices) a été engagée avec l'aide de M. Barthès. Selon les premiers résultats de cette étude un champ maximal de l'ordre de 7.10^3 Oersteds paraissait possible à obtenir à condition d'utiliser pour le bobinage un conducteur creux de section carrée et d'assez petites dimensions.

Récemment, ce travail a été complètement repris et mené à terme par Monsieur B. Gond lors du stage de D.U.T. qu'il a effectué au Service Scientifique des Champs forts sous la direction de M. Picoche. Ce sont les résultats de ce projet⁽⁴⁰⁾ que nous donnons ci-dessous :

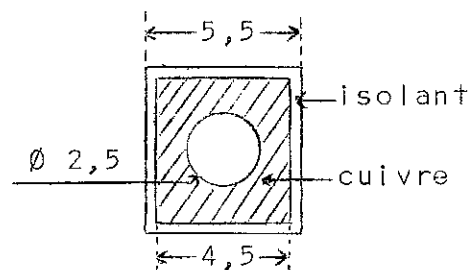
A - Bobine de Champ

La bobine de champ projetée a les dimensions suivantes :

- diamètre extérieur : 254 mm,
- diamètre intérieur : 56 mm,
- hauteur : 263 mm.

Composée de 22 galettes doubles de 36 spires chacune parcourues par un courant de 207 A, la bobine est alimentée sous 150 V et consomme 20 kW.

La section du conducteur utilisé est représentée ci-contre.



Les galettes étant alimentées hydrauliquement en parallèle et électriquement en série, le calcul complet du refroidissement prévoit une température moyenne du cuivre de $30,8^{\circ}\text{C}$, ce qui correspond à une résistivité moyenne normale de $1,8 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$.

Perte de charge calculée $3,1 \text{ kg/cm}^2$.

Champ maximal obtenu (207 A) : $H_0 \neq 6\,710 \text{ Oe}$.

Homogénéité sur l'axe, au voisinage du centre : voir tableau suivant :

distance du centre mm	5	20	25
$\frac{H - H_0}{H_0}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}

B - Générateur de gradient de champ

Après avoir calculé* en quel point de son axe un solénoïde mince crée un champ dont le gradient soit maximal, M. Gond a envisagé le cas de deux bobines identiques, coaxiales et parcourues par des courants égaux et de signes opposés.

* Tous les calculs nécessaires à la définition de ces générateurs (champ principal et gradient de champ) ont été faits grâce au calculateur CAE 510 du Laboratoire.

La variation minimale de susceptibilité détectable devient alors :

$$\Delta\chi_{\text{min. dét.}} = \frac{6,42 \cdot 10^{-8}}{11,3} \neq 5,68 \cdot 10^{-9} \text{ u.e.m.cgs}$$

et l'on peut espérer mesurer avec une précision voisine de 5 ‰ des susceptibilités paramagnétiques de l'ordre de 10^{-6} u.e.m. cgs/g.

R E F E R E N C E S

- 0 - L. WEIL
Thèse d'Etat, Strasbourg (1941).
- 1 - L.F. BATES
Modern Magnetism, Cambridge University Press, 1961.
W.P. WOLF
J. Appl. Phys., 28, 780 (1957).
- 2 - L. BIETRY
Das Substitutionsprinzip im Waagenbau - Technische Rundschau
Nr. 19, (1963)
Warum Substitutionswägung ? - Chimia Nr. 11, (1957).
- 3 - Th. GAST
Probleme der Entwicklung elektronischer Waagen - Bulletin SEV
Nr. 22, (1962).
L. BIETRY
Mechanische und elektrische Wägemethoden von Präzisionswaagen
Bulletin SEV Nr. 20, (1959).
- 4 - J.E. KRÜGER and J.G. BRYDEN
J. Sci. Instrum., VCL 40, p. 178, (1963).
- 5 - Y. ALLAIN, A. MIEDAN-GROS et B. VIVET
J. Phys. Physique Appliquée, supp. au N° 3, t. 24, p. 60A, (1963).
- 6 - C. AXELRAD
Thèse de Docteur-Ingénieur, Grenoble, (1965).
L.R. MAXWELL and S.J. PICKART
Phys. Rev., 92, 5, p. 1120, (1953).
R.A. BUTERA, R.S. CRAIG and L.V. CHERRY
Rev. Sc. Instrum., 32, p. 708, n° 6, (1961).

- 7 - R. WHIDDINGTON
Philosophical Magazine, Vol. 40, p. 634, (1920).
R. WHIDDINGTON and B. SUCKSMITH
Philosophical Magazine, Vol. 43, p. 223, (1922).
R. WHIDDINGTON and A. HARE
Philosophical Magazine, Vol. 46, p. 607, (1923).
R. WHIDDINGTON and F.A. LONG
Philosophical Magazine, Vol. 49, p. 113, (1925).
K.S. LION
Instrumentation in Scientific Research, Electrical Input
Transducers (McGraw-Hill Book Co, Inc., New-York, 1959), p. 67.
T.L. FOLDVARI and K.S. LION
Instruments and Control Systems, Nov. 1964, P. 77.
- 8 - K.S. LION
Rev. Sci. Instrum., Vol. 35, p. 353, n° 3, (1964).
T.L. FOLDVARI and K.S. LION
Instruments and Control Systems, Nov. 1964, p. 77.
- 9 - J.C. GILLE, P. DECAULNE et M. PELEGRIN
Théorie et calcul des asservissements, p. 122.
- 10 - ibid., p. 173.
- 11 - ibid., p. 253-254.
- 12 - ibid., p. 242.
- 13 - Ch. FABRY
Eclairage électrique, 17, p. 133, n° 43, (1898).
- 14 - J.J. VEYSSIÉ
Thèse d'Etat, Grenoble, 1965.

- 15 - G.K. WHITE
Experimental techniques in low temperature Physics,
Oxford at the Clarendon Press, p. 224.

N. KURTI and F.E. SIMON
Proc. Roy. Soc., A 149, 152, (1935).

D. THOULOZE
Obtention de températures inférieures à 1 K par désaimanta-
tion adiabatique. Communication aux "Journées internationales
des états extrêmes de la matière aux très hautes et très
basses températures, très hautes et très basses pressions".
- 16 - C. AXELRAD
Thèse de Docteur-Ingénieur, Grenoble, 1965.
- 17 - M. FALLOT
J. Phys. Radium, 5, 153, (1944).
- 18 - J.C. JOUBERT, W.B. WHITE and R. ROY
J. Appl. Cryst., 1, 318, (1968).
- 19 - D.L. GRAF and W.F. BRADLEY
Acta Cryst., 15, 238, (1962).
- 20 - T. MOELLER
Inorganic Chemistry, J. Wiley, N.Y., 1952.
- 21 - G. FÖEX et R. FORRER
J. Phys. Radium, 7, 180, (1936).
- 22 - J.H. VAN VLECK
The theory of electric and magnetic susceptibilities.
Oxford University Press, London 1932, p. 239-249.

- 23 - R.L. MÖSSBAUER
Z. für Physik, 151, 124, (1958).
A. ABRAGAM
Les Houches, (1961).
A. ABRAGAM
L'effet Mössbauer et ses applications à l'étude des champs internes, Gordon and Breach, New York, Dunod, Paris.
G.K. WERTEIM
Mössbauer effect "Principles and applications", Academic Press New York et Londres.
- 24 - R.L. MÖSSBAUER
 $\alpha\beta\gamma$ ray spectroscopy, Vol. 2, 1965.
- 25 - A.J.F. BOYLE and H.E. HALL
Reports on progress of Physics, Vol. XXV, p. 462-463, (1962).
- 26 - J.Y. BESCOND
Note technique E₁/625, Ensemble de mesure Mössbauer, C.E.N. Grenoble.
- 27 - A. GUINIER
Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod, 1964, p. 177.
- 28 - I.S. JACOBS, R.A. BEYERLEIN, S. FONER and J.P. REMEIK
Inter. J. Magnetism, Vol. 1, p. 193-208, (1971).
I. DZIALOSHINSKY
J. Phys. Chem. Solids, 4, 241, (1958).
S.T. LIN
J. Appl. Phys., Suppl. 32, 394S, (1961).
S.T. LIN
Phys. Rev., 116, 1447, (1959).
- 29 - I.S. JACOBS, R.A. BEYERLEIN, S. FONER and J.P. REMEIK
cf. réf. 28.

- 30 - L. NÉEL et R. PAUTHENET
C. R. Acad. Sc. Paris, 234, p. 2172-2174.
- 31 - J.C. SLATER
Phys. Rev., 36, 57, (1930).
- 32 - R.D. SHANNON and C.T. PREWITT
Acta Cryst., B-25, part 5, (1969).
- 33 - J.H. VAN VLECK
Le magnétisme, rapport de l'Institut de Physique Solvay, 1932.
- 34 - R. BENOIT et P. BLUM
C. R. Acad. Sc. Paris, 234, p. 2428, (1952).
- 35 - J.M. WINTER
J. Phys., 26, p. 41, (1965).
- 36 - L. NÉEL
Ann. Phys., Paris, 17, 5, (1932).
- 37 - L.N. MULAY
Magnetic susceptibility, John Wiley, N.Y., p. 1835-1839, (1963)
- 38 - R. ALEONARD, J. MARESCHAL, J.P. REBOUILLAT, R. PAUTHENET
et V. ZARUBICA
C.R. Acad. Sc. Paris, 262, série B, p. 799, (1966).

R. ALEONARD, R. PAUTHENET, J.P. REBOUILLAT et V. ZARUBICA
C.R. Acad. Sc. Paris, 262, série B, p. 866, (1966).
- 39 - R. ALEONARD, R. PAUTHENET, J.P. REBOUILLAT et C. VEYRET
J. Appl. Phys., 39, 2, p. 379, (1968).

C. VEYRET
Thèse de 3e Cycle, Grenoble, 1967.

R. PAUTHENET et C. VEYRET
J. Phys., 31, p. 65-72, (1970).
- 40 - B. GOND
Rapport de Stage de D.U.T., Grenoble, 1970.

T A B L E D E S M A T I E R E S

pages

PREMIERE PARTIE : SYSTEME DE MESURE CONTINUE ET AUTOMA- TIQUE DES SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES

<u>CHAPITRE I</u> : Introduction : Principe de l'appareillage	3
<u>CHAPITRE II</u> : Description, caractéristiques et performances des divers éléments constituant le système principal de mesure	6
A - La balance	6
B - Dispositif de compensation	6
• méthode 1 : noyau plongeant	7
• méthode 2 : utilisation de la force de Laplace	13
C - Détection de déséquilibre	15
• par transformateur différentiel	15
• par variation de capacité	18
D - Asservissement	28
• fonction de transfert du système de compensation	29
• fonction de transfert du système détecteur	32
• fonction de transfert de la balance	32
• l'amplificateur d'asservissement : problème du pompage en boucle fermée	37
• les réseaux correcteurs	41
• réalisation et vérification pratiques des résultats précédents	43

<u>CHAPITRE III</u> : Générateurs de champ et de gradient de champ	51
A - Bobine de champ	51
B - Bobine de gradient	58
 <u>CHAPITRE IV</u> : Obtention, régulation et mesure des températures entre 1,8 K et l'ambiante	 65
• régulation et mesure des températures	66
• étalonnage des sondes de mesure	72
 <u>CHAPITRE V</u> : Problèmes technologiques et appareillages annexes	 76
A - Equipage mobile	76
B - Support antivibratoire	79
C - Atmosphère contrôlée	80
D - Positionnement des générateurs de champ	81
E - Dispositif de contrôle de la dérive du zéro : système à séquences	84
F - Mise en place du cryostat	87
 <u>CHAPITRE VI</u> : Comparaison des performances attendues et obtenues	 88

DEUXIEME PARTIE : CONTRIBUTION A L'ETUDE DES BORATES
DE FER-TERRE RARE

A - Préparation	95
B - Résultats cristallographiques	96
C - Mesures magnétiques - résultats expérimentaux	100
• premières constatations	103
• autres remarques	104
D - Expériences complémentaires : Effet Mössbauer, Analyse à la chambre à focalisation	107
I - Première expérience complémentaire	107
1 - principe de l'effet Mössbauer	107
2 - conséquences pour l'étude des structures magnétiques	108
3 - application de l'effet Mössbauer à l'étude de la transition du fer Fe^{3+} de l'état paramagnétique à l'état ordonné dans les composés $\text{TFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$	110
4 - résultats expérimentaux	111
- présentation détaillée des résultats obtenus pour l'un des composés traité en exemple : $\text{HoFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$	114
- résultats complets pour tous les composés	117
- conclusion	117
II - Deuxième expérience complémentaire : Analyse des échantillons avec une chambre à focalisation	120

E - Corrections

I - Dosage de la quantité d'impuretés dans chaque échantillon	125
1 - dosage à partir de la transition de Morin	127
2 - dosage à partir de la transition correspondant à la température de Néel	128
3 - principe de la méthode permettant de calculer les masses respectives des divers constituants du mélange mesuré	129
4 - résultats obtenus pour tous les échantillons	131
II - Correction magnétique : principe et résultats	131
III - Etude des courbes	133
F - Eléments d'interprétation	138
I - Préambule	138
II - Constatations et hypothèses	139
III - Contribution propre des ions Fe^{3+}	144
IV - Le cas des composés contenant une terre rare de la première série	152

CONCLUSION

A - Balance de translation	156
B - Contribution à l'étude magnétique des $\text{TFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$	158

ANNEXE : PROJET DE GENRATEURS MAGNETIQUES

A - Bobine de champ	161
B - Générateur de gradient de champ	162
C - Alimentation de la bobine de champ	163
Conclusion	163
<u>REFERENCES</u>	165

E R R A T A

p. 45 : $F(p) = \frac{1}{\alpha} \frac{R_2}{R_1} \left(1 + \frac{1}{R_2 C_2 p}\right) (1 + R_1 C_1 p)$

p. 83 : inversion des figures (a) et (b)

p. 109 : $\mathcal{H}_m = - g_n \beta_n m_I H_e$ $\left| \begin{array}{l} g_n = \text{rapport gyromagnétique nucléaire} \\ \beta_n = \text{magnéton nucléaire} \end{array} \right.$
 $E_m = - g_n \beta_n m_I H_e$

p. 133 : $\chi_2 m_2 = \chi_{\text{mes.}} \cdot m - \left(\frac{\sigma_1}{H} + \chi_1\right) m_1 - \chi_3 m_3$

p. 151 : où $\frac{\sigma}{2}$ (fonction de la température) désigne la grandeur de l'aimantation spontanée de chaque sous-réseau.