

# THÈSE

présentée à

## L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

pour obtenir le grade  
DOCTEUR - INGÉNIEUR

par

YVES SOUCHE

Ingénieur E.S.O.

### SUJET

CONTRIBUTION A L'ETUDE ET A LA REALISATION D'UN DILATOMETRE  
INTERFERENTIEL A POLARISATION ; DETERMINATION DE QUELQUES  
PROPRIETES DES FLUORURES DES METAUX DE TRANSITION

---

Soutenue le

devant la commission d'Examen

M. SOUTIF

Président

C. BENOIT

A. MARECHAL

G. ROBLIN

R. VERGNE

Examineurs



Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire Louis Néel du Centre National de la Recherche Scientifique de Grenoble.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur M. Soutif de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le Jury de cette thèse.

Monsieur le Professeur A. Maréchal, Membre de l'Institut, Directeur de l'Institut d'Optique Théorique et Appliquée, qui fut pour moi un professeur hautement apprécié à l'École Supérieure d'Optique, a bien voulu accepter de faire partie de mon Jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur C. Benoit, Directeur du Groupe de Dynamique des Phases Condensées à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc, qui a bien voulu s'intéresser à ce travail et faire partie du Jury.

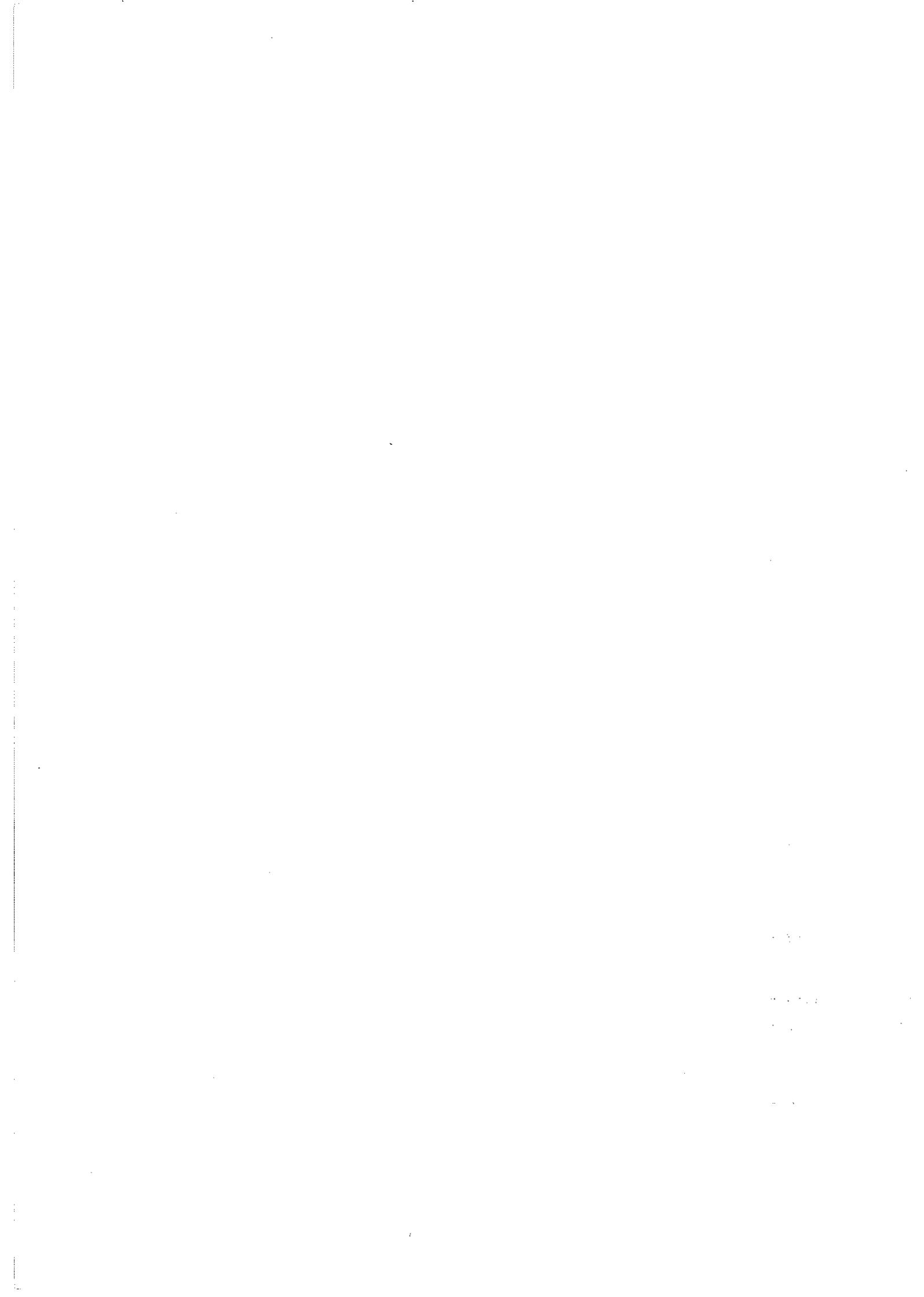
Monsieur G. Roblin, Chargé de Recherche au C.N.R.S., a su me prodiguer ses conseils et ses critiques constructives. Je le remercie très sincèrement pour l'enthousiasme et la disponibilité qu'il a su montrer à mon égard. Sa présence à ce Jury m'est particulièrement agréable.

C'est Monsieur R. Vergne, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui après m'avoir accueilli au Laboratoire m'a incité à effectuer cette thèse et ses conseils et encouragements ont permis qu'elle soit menée à terme. Je lui exprime ma profonde reconnaissance.

J'en tiens à remercier particulièrement les membres de l'équipe qui ont contribué à tous les stades du travail présenté dans ce mémoire : J.C. Cotillard, D. Guillet, J.L. Porteseil, H. Ruby, G. Thillier, R. Siegfried et Monsieur le Professeur Y. Ayant pour les fructueuses conversations que nous avons eues.

Les études et réalisation ont été le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire, le Service des Prototypes du C.N.R.S. de Bellevue et les Services Techniques Centraux du Groupe des Laboratoires du C.N.R.S. de Grenoble et Monsieur G. Bassi, informaticien, ingénieur au C.E.A. ; que chacun trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

A Monsieur M. Guillot, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui m'a assisté dans la mise en forme de ce mémoire, à Madame Y. Ranc qui en a assuré avec gentillesse, patience et efficacité la dactylographie et à Madame Trévisson qui en a réalisé le tirage, j'adresse mes plus vifs remerciements.



## TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I : LE DILATOMETRE INTERFERENTIEL A POLARISATION</u>	
I-1 - Position du problème technologique	3
I-2 - Les solutions existantes - Bibliographie	4
I-2-1 - Les méthodes à R.X.	
2 - Les méthodes électriques	
3 - Les méthodes optiques	
I-3 - Le dilatomètre interférentiel à polarisation	6
I-3-1 - Interférences en lumière polarisée - Relation dilatation - différence de marche	7
2 - Interféromètre à dédoublement latéral	9
3 - Schéma de principe du dilatomètre interférentiel à échantillon et référence séparés.	9
I-4 - Technique de mesure	13
I-4-1 - Principe de la modulation de phase	13
2 - Le pointé	16
I-5 - Signification et validité de la mesure.	18
<u>CHAPITRE II : DESCRIPTION GENERALE DE L'INSTRUMENT.</u>	19
II-1 - Schéma optique de l'instrument	19
II-2 - Le modulateur	22
II-2-1 - Description	22
2 - Alimentation	22
3 - Discussion	24
4 - Optimisation de la profondeur de modulation	25
II-3 - Le compensateur et le signal de la mesure	26
III-3-1 - Le compensateur	26
2 - Récepteur photoélectrique et détection	27
II-4 - La lame demi-onde de symétrisation	27
II-5 - La lame compensatrice des rotations de l'échantillon	29
II-5-1 - Position du problème	29
- Principe de la compensation	31
2 - Réalisation	34
II-6 - Réglages et tolérances	36
II-6-1 - Miroirs et lentilles	36
2 - Composants relatifs à la polarisation	36
3 - Le bâti et l'échantillon	37

<u>CHAPITRE III</u> : L'ECHANTILLON ET SON ENVIRONNEMENT	Page
III-1 - L'échantillon	41
III-1-1 - Caractéristiques géométriques et optiques	41
2 - Influence du défaut de parallélisme	41
3 - Amélioration de la tolérance sur le défaut de parallélisme de l'échantillon	43
4 - Influence d'un défaut d'épaisseur	43
III-2 - Le porte-échantillon	43
III-3 - Le cryostat	47
III-3-1 - Les fonctions assignées au cryostat	47
2 - Réalisation	48
3 - Performances	48
 <u>CHAPITRE IV</u> : LES PROCESSUS OPERATOIRES, LA TEMPERATURE ET LES PERFORMANCES.	 51
IV-1 - Les modes de fonctionnement	51
IV-1-1 - Fonctionnement semi-automatique : dérive thermique	51
2 - Fonctionnement en paliers de température (manuel)	54
IV-2 - Régulation et mesure des températures	55
IV-2-1 - La régulation	55
2 - Les mesures de température	55
IV-2-2-1 - Fonction semi-automatique (dérive thermique)	55
2 - Fonction en paliers de températures	56
IV-3 - Performances de l'appareil	58
a) les causes du bruit, les remèdes	58
b) performances intrinsèques.	58
 <u>CHAPITRE V</u> : DILATATION DES FLUORURES DE METAUX DE TRANSITION	 59
V-1 - Résultats expérimentaux	59
V-2 - Analyse des données thermodynamiques concernant $ZnF_2$ dans l'approximation quasi-harmonique	70
V-2-1 - Les grandeurs thermodynamiques macroscopiques	70
2 - Les vibrations dans les solides et l'approximation quasi-harmonique	72
3 - Détermination des moments de la distribution des fréquences par analyse des données de chaleur spécifique de $ZnF_2$	73
1 - Les hautes températures	77
2 - Les basses températures	79
3 - Les températures intermédiaires	79
V-2-4 - La représentation des moments et leur relation avec les grandeurs expérimentales.	81
1 - Représentation des moments par les températures caractéristiques de Debye	81
2 - La fonction de distribution des fréquences au voisinage de zéro Kelvin	82
3 - Amplitude moyenne de vibration des atomes	83
4 - Allure générale de la fonction de distribution	86
V-2-5 - Analyse des données de dilatation thermique	87
1 - Variation des moments en fonction des paramètres de la maille	87
2 - Variation des moments en fonction de la température	89
3 - Discussion relative à la dilatation des fluorures	92

	Page
V-3 - Contribution magnétique à la dilatation du fluorure de manganèse	96
V-3-1 - Le modèle de Guseinov et Seidov	96
2 - La séparation des contributions à la dilatation	98
3 - Résultats	99
CONCLUSION	103
BIBLIOGRAPHIE	105
ANNEXE 1	109
ANNEXE 2	111



## INTRODUCTION

Dans un solide un atome, ou un ion, est lié à ses voisins par un champ de forces qui le maintient dans un puits de potentiel. L'atome, ou l'ion, oscille dans son puits autour d'une position moyenne et son déplacement s'inclut dans un mouvement collectif décrit en terme de mode de vibration du réseau cristallin.

Sous l'effet d'un paramètre extérieur (température, champ magnétique, pression, etc ...) la forme du puits de potentiel ou l'amplitude de l'oscillation est modifiée ; il en est de même, en général, pour la position moyenne de l'atome. Ainsi apparaît la déformation macroscopique du cristal qui cherche à minimiser son énergie totale.

Dans le cas particulier des solides magnétiques, la mesure de l'allongement du cristal est un des moyens d'accès aux termes énergétiques dûs au magnétisme. Pour réaliser cette mesure, il est nécessaire de disposer d'un appareillage de grande sensibilité car aux basses températures, où s'établit l'ordre magnétique dans le cristal, les coefficients de dilatation sont faibles. D'autre part, il est souhaitable de minimiser les contraintes qui, du fait du couplage magnéto-élastique, modifient l'état magnétique du cristal. Comme la qualité d'un contact mécanique est une chose difficile à appréhender, il nous est apparu souhaitable de développer une technique de mesure des dilatations sensible, sans contact et pourvue d'immunités vis à vis de l'environnement.

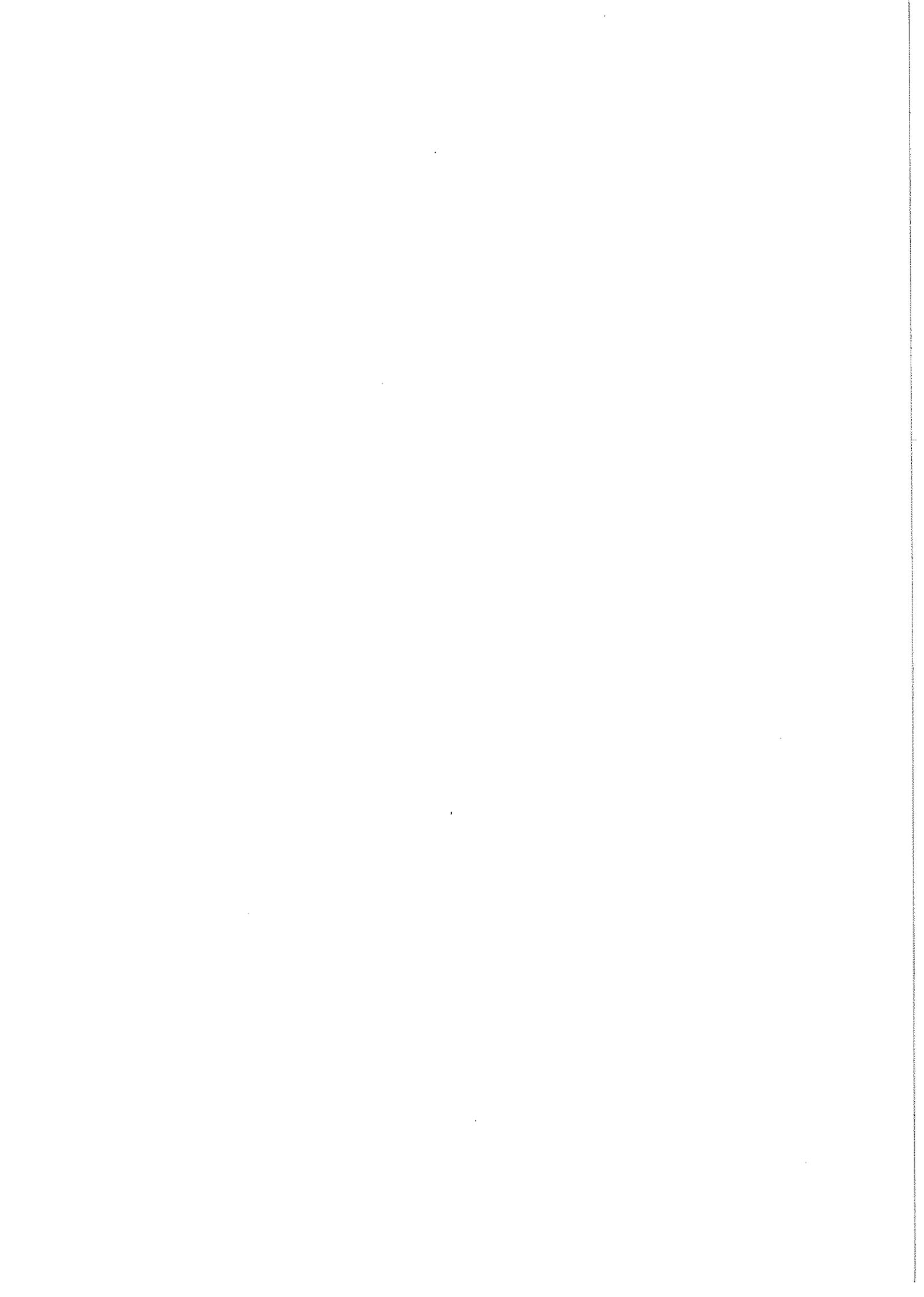
Après un examen des solutions existantes, nous exposons dans le premier chapitre, le principe du comparateur interférentiel fonctionnant en lumière polarisée.

Le second chapitre est consacré à la description générale de l'appareil avec les aménagements qui modifient le schéma de principe et rendent l'ensemble opérationnel compte-tenu des contraintes particulières imposées par la dilatométrie.

La description de l'échantillon, sa tenue et son environnement font l'objet du troisième chapitre.

Les modes de fonctionnement, qui dépendent du type de mesures réalisées, la régulation et la mesure des températures, les performances intrinsèques de l'appareil sont décrits dans la quatrième partie.

Nous avons illustré les possibilités de l'appareillage par une série de mesures d'allongement sur les matériaux connus que sont les fluorures des métaux de transition. Nous en avons déduit quelques résultats concernant les vibrations dans le réseau de  $ZnF_2$ . Grâce à nos mesures relatives au fluorure de manganèse  $MnF_2$ , nous avons appliqué les résultats de la théorie, développée par Guseinov et Seidov, de la dilatation thermique due au magnétisme. Nous avons pu ainsi accéder aux variations des énergies d'échange et d'anisotropie en fonction des déformations du cristal.





## CHAPITRE I

### LE DILATOMETRE INTERFERENTIEL À POLARISATION

#### I - 1 - Position du problème technologique

On se propose de mesurer l'allongement  $\Delta l$  d'un échantillon de longueur  $l$ , connue à la température ambiante, dans un intervalle de température  $\Delta T$  s'étendant dans le domaine des basses températures. Comme cela a été précisé dans l'introduction, les coefficients de dilatation sont faibles puisqu'ils tendent à s'annuler quand  $T \rightarrow 0$ . La résolution du montage dilatométrique devra donc être inférieure à l'Angström.

Dans la gamme de température envisagée, les matériaux mesurés présenteront éventuellement des points singuliers, caractéristiques des transitions de phase, que l'on souhaiterait approcher jusqu'à des températures réduites ( $t = |T - T_c| / T_c$ ) de  $10^{-4}$  à quelques  $10^{-5}$ , ce qui correspond en général à des pas d'allongement de l'ordre de l'Angström.

D'autre part, nous souhaitons nous abstraire de la comparaison de la dilatation de l'échantillon à celle d'une référence connue. Aussi nous imposons à l'échantillon de référence de rester à température constante.

Enfin, compte-tenu de l'implantation de l'échantillon dans une enceinte cryogénique d'une part, de la difficulté à définir un contact mécanique de qualité compatible avec la résolution souhaitée d'autre part, nous nous sommes imposés d'utiliser une méthode sans contact.

## I-2 : Les solutions existantes - Bibliographie

Nous effectuons une revue rapide de la bibliographie concernant les dilatomètres en comparant certaines de leurs caractéristiques ou leurs performances aux contraintes que nous nous sommes imposées mentionnées en I-1 (1) (2).

### I-2-1 : Les méthodes à rayons X

Elles mesurent directement les paramètres de maille. La sensibilité courante est de  $10^{-5}$  pour  $\Delta a/a$  tandis que les montages performants parviennent à quelques  $10^{-6}$ , exceptionnellement  $10^{-8}$  pour des "cristaux parfaits". En général, la résolution n'est pas très élevée et d'autre part les mesures se font sur des poudres qui se prêtent mal à l'étude des phénomènes critiques.

### I-2-2 : Les méthodes électriques

- Variation de capacité d'un condensateur :  
par écartement des électrodes ou variation de l'aire des électrodes en regard. La limite de détection courante est de  $10^{-7}$  (soit 10 Å pour 10 mm)..

Les dispositifs les plus modernes qui mesurent la capacité ("three terminal capacitor"), et non plus la variation d'une fréquence de résonance comme précédemment, arrivent à des résolutions de  $10^{-2}$  Å pour  $\lambda = 10$  mm, (3) (4) par exemple).

- Variation d'induction mutuelle ou de self induction :  
La dilatation de l'échantillon déplace un bobinage ou un noyau magnétique permettant de détecter des déplacements inférieurs au micron. Une variante très sensible (5) parvient jusqu'à 0,02 Å de résolution mais se révèle trop sensible à l'environnement magnétique aussi de tels dispositifs sont-ils limités à quelques dizaines d'Angströms de résolution.

### I-2-3 : Les méthodes optiques

Les leviers ou amplificateurs optiques transforment le plus souvent l'allongement en déviation d'un faisceau. Des allongements inférieurs à 1'Angström peuvent être détectés. Ces montages présentent toutefois l'inconvénient d'inclure des liaisons mécaniques de qualités difficilement compatibles avec la sensibilité théorique.

- les méthodes interférométriques.

Les montages du type Fizeau ou coin d'air où l'échantillon constitue l'entretoise entre deux plans dont on mesure la variation d'écartement. Les sensibilités sont de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  pour  $\Delta l/l$  (1Å pour 10 mm).

Pour une cavité du type Perot-Fabry, la sensibilité devient de l'ordre de  $10^{-9}$ . La résolution atteint même  $4.10^{-4}$  Å avec une cavité sphérique (6) avec toutefois une course limitée à  $\lambda/4$  et une utilisation en mesure de vibration, c'est à dire en alternatif où l'on élimine les dérives.

La firme C. Zeiss (Oberkochen) (7) a réalisé un comparateur interférentiel de cales-étalons où les faisceaux se réfléchissent sur les faces opposées des cales parallélépipédiques. Celles-ci doivent être présentées de façon strictement parallèles entre-elles, alignées dans une direction caractéristique de l'appareil. De telles exigences expérimentales semblent peu compatibles avec une application à la dilatométrie et ce d'autant plus qu'en interférométrie classique, le pointé d'une frange (ou la mesure d'un déphasage) s'effectue avec une sensibilité bien inférieure à celle de l'interférométrie à polarisation.

Interféromètres à polarisation :

(8)

Roberts a mis au point un dilatomètre du type Michelson à polarisation insensible vis-à-vis des perturbations mécaniques. La résolution est de  $5.10^{-4}$  frange soit 3Å ( $\lambda = 6328$  Å). L'échantillon adhère, par une de ses faces polies à un miroir. Les faisceaux se réfléchissent l'un sur la face accessible de l'échantillon, l'autre sur le miroir avant d'interférer. Quand la température varie, la variation de longueur de l'échantillon se traduit par une évolution de la différence de marche. Du fait de choix technologiques contestables, ce dispositif a une résolution de 30 Å pour 15 mm d'échantillon.

A. Miiller et A. Cezairliyan (9), du National Bureau of Standards, ont conçu un interféromètre du type Mach-Zehnder fonctionnant en lumière polarisée où l'un des faisceaux se réfléchit successivement sur les 2 faces de l'échantillon avant d'interférer avec le faisceau de référence qui a suivi un trajet totalement différent, ce qui rend l'appareil sensible aux perturbations mécaniques, aux gradients d'indice du milieu de propagation. Toutefois, pour l'utilisation qu'en ont fait les auteurs (mesures de dilatation durant des temps courts à haute température), cet appareil doit convenir avec toutefois une résolution de  $0,15\mu$  pour un échantillon de 3 mm.

Nous avons décrit nous-même (10), en adaptant le comparateur de cales, conçu par K. Dorenwendt (11), un interféromètre à polarisation qui compare les allongements du matériau étudié et d'un matériau de référence placé dans la même enceinte. La résolution était de l'ordre de 1Å. Ce dispositif présentait l'avantage, comme le montage précédent (9), d'une méthode sans contact, d'une technique de mesure sensible mais l'inconvénient consistait à mesurer l'évolution d'une différence et à ajouter les incertitudes. La résolution était de l'ordre de 1'Angström pour 10 mm d'échantillon (soit  $10^{-8}$  pour  $\Delta l/l$ ).

### 1-3 - Le dilatomètre interférentiel à polarisation

La bibliographie nous montre que, parmi les méthodes expérimentées, seules quelques méthodes optiques suppriment les contacts de palpage, que les méthodes interférométriques permettent la comparaison directe d'un allongement à une grandeur physique qui est la longueur d'onde de la lumière utilisée. Une technique de mesure évoluée de la différence de marche peut fournir une résolution inférieure à 1'Angström. Nous nous sommes donc appliqués à concevoir un montage optique correspondant à ces critères.

#### 1-3-1 - Interférences en lumière polarisée - Relation dilatation - différence de marche.

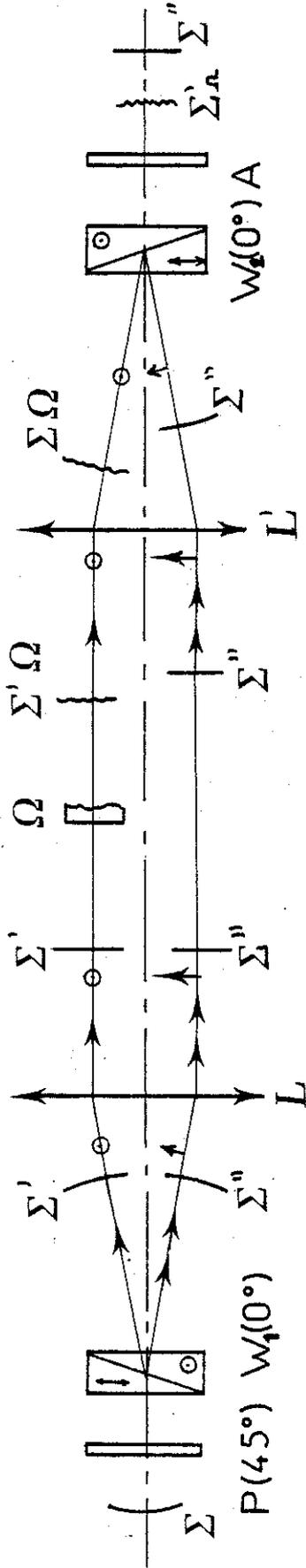
L'interféromètre que nous allons décrire fonctionne en lumière polarisée. La lumière incidente est polarisée linéairement à 45° des directions équivalentes aux lignes neutres de l'interféromètre. Celui-ci, dans lequel on a inséré l'échantillon, restitue une onde polarisée elliptiquement caractérisée par un déphasage  $\phi = 2\pi\delta/\lambda$  tel que :

$$\sin \phi = 2\eta/(1+\eta^2) \text{ où } \eta : B/A \text{ est le rapport des axes de l'ellipse.}$$

$\delta$  : différence de marche.

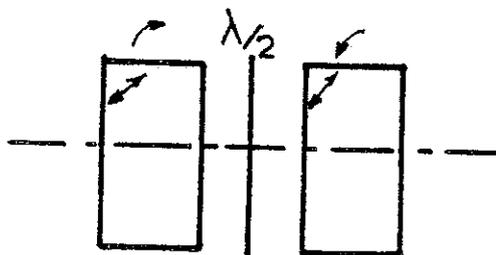
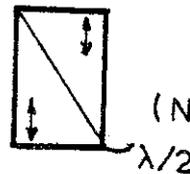
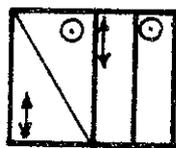
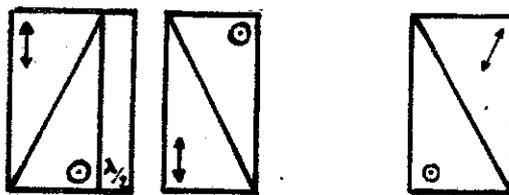
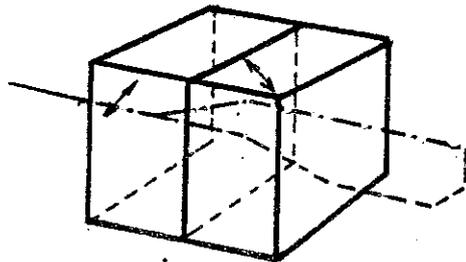
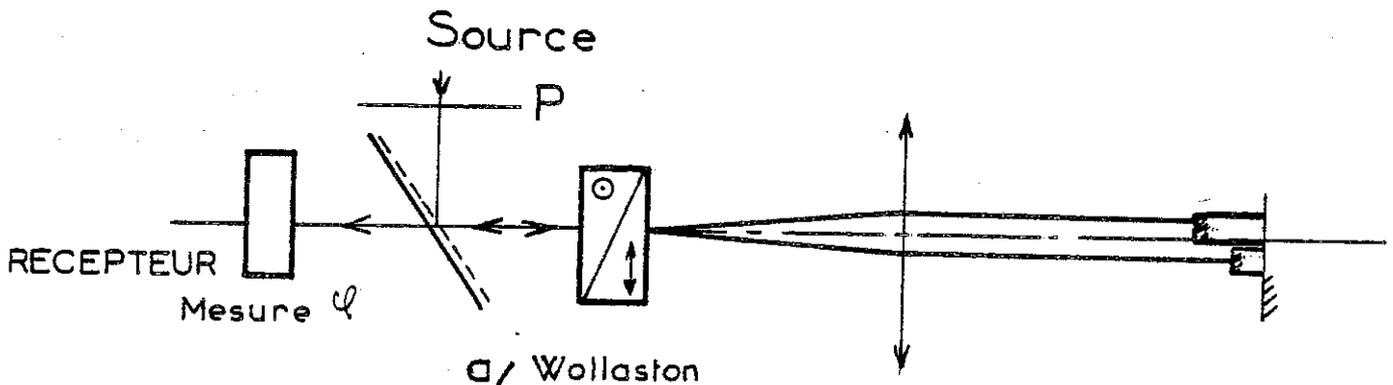
Lorsque l'échantillon se dilate (ou se contracte de  $dl$ ) le déphasage varie d'une quantité  $d\phi = (2\pi/\lambda) d\delta = (2\pi/\lambda) 2dl$ , puisque l'objet est réfléchissant.

La mesure de l'allongement  $d\ell$  va donc se résumer à celle de la variation  $d\phi$  effectuée au moyen d'un compensateur fonctionnant en lumière polarisée.



Interféromètre à polarisation à dédoublement latéral

Figure 1



e/ Ensemble de **STEEL** (à franges variables)

Figure 2

1-3-2 - Interféromètre à dédoublement latéral (Fig. 1)

Un interféromètre à dédoublement latéral est un dispositif qui dédouble une surface d'onde incidente  $\Sigma$  en deux surfaces d'onde  $\Sigma'$  et  $\Sigma''$  séparées spatialement et qui interfèrent.

Il s'agit donc essentiellement d'un duplicateur d'ondes. Ceci peut être réalisé soit par un élément biréfringent (prisme de Wollaston (12), Savart (13)(14), soit par un élément dispersif (réseau, (15) dépoli (16)) soit par des systèmes à miroirs (interféromètre de Mach-Zehnder dérégulé par exemple).

Les duplicateurs les plus utilisés sont certainement les prismes biréfringents qui utilisent les propriétés de l'interférométrie en lumière polarisée.

La figure 2 représente quelques schémas de principe de duplicateurs et d'interféromètres à dédoublement latéral.

1-3-3 - Schéma de principe du dilatomètre interférentiel à échantillon et référence séparés

Le matériau dont on veut mesurer la dilatation en fonction de la température est nécessairement disposé dans une enceinte adéquate (four ou cryostat). Comme nous avons opté pour une méthode optique sans contact, le "palpage" de l'échantillon se fait par réflexion de la lumière. L'échantillon présente donc des parties polies optiquement. La forme la mieux adaptée est celle d'une longueur à bouts, terminologie des métrologistes pour désigner une longueur définie par ses faces extrêmes planes et parallèles.

De plus, nous nous sommes imposés comme contrainte supplémentaire, de mesurer directement l'allongement de l'échantillon et non pas la différence d'allongement avec une référence connue comme nous l'avions décrit en (10).

La figure 3 représente le schéma de principe du dilatomètre avec  $E_1$  et  $E_2$ , respectivement l'échantillon et la longueur de comparaison à température constante.  $W_2$  représente le duplicateur d'onde ou interféromètre tandis que  $W_1$  est le prisme chargé de compenser le déphasage propre de  $W_2$  et de dédoubler le faisceau incident.

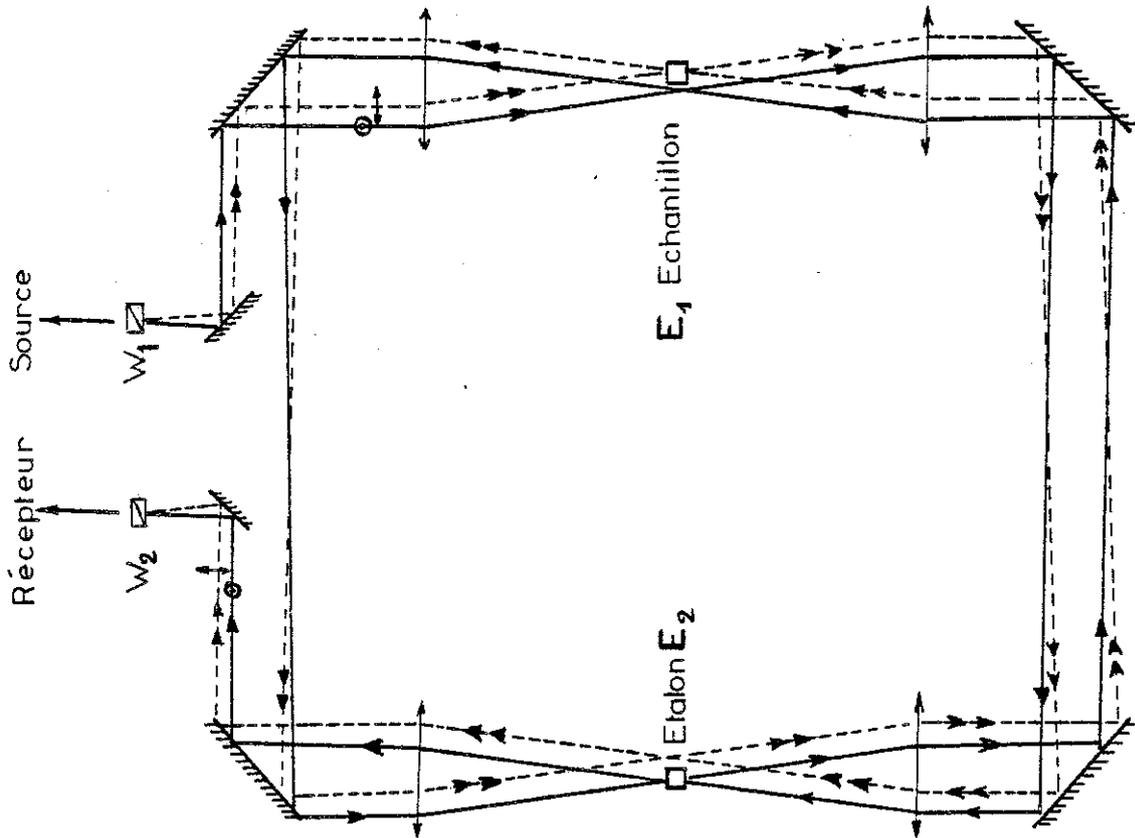


Figure 3

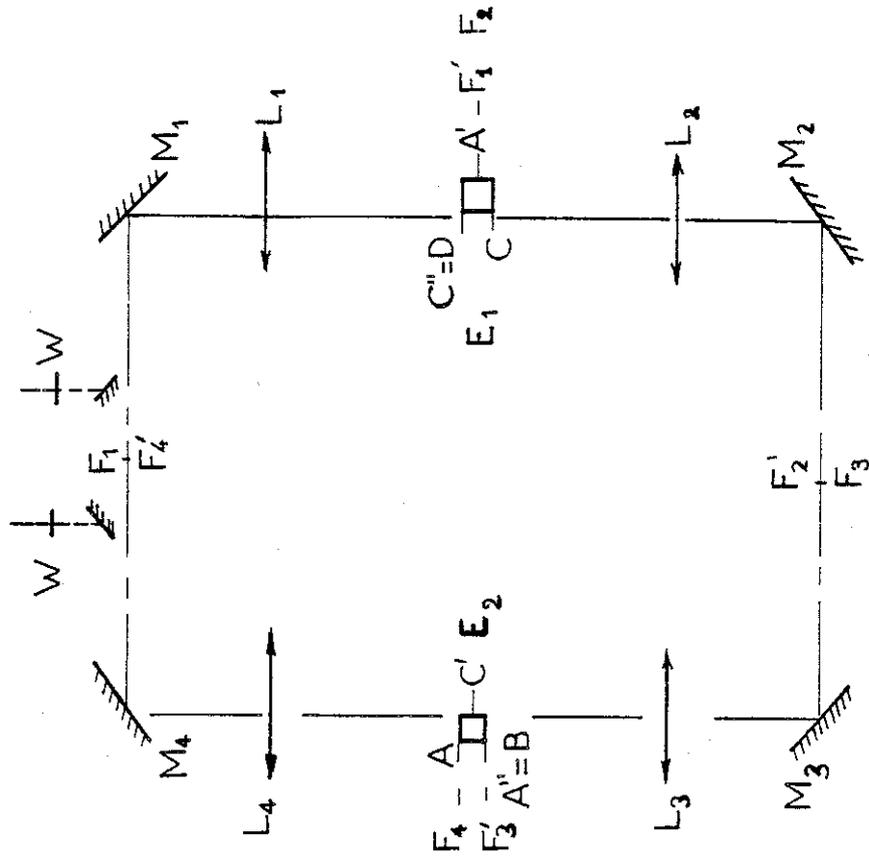


Figure 4

Les conjugaisons optiques sont les suivantes (Fig.4) :

- .  $W_1 \rightarrow W_2$        $W_1$  dans le plan focal de  $L_1$
- .                       $W_2$       "      "      "      "  $L_4$
- . Face 1 de  $E_1 \rightarrow$  Face 2 de  $E_1$
- . Face 1 de  $E_2 \rightarrow$  Face 2 de  $E_2$

Ces conjugaisons sont assurées par les objectifs  $L_1, L_2, L_3, L_4$  qui constituent un système afocal.

Le prisme  $W_2$  "voit" donc une surface d'onde portant l'empreinte de la marche de hauteur  $\ell_2 - \ell_1$ , formée par la différence des deux longueurs  $E_1(\ell_1)$  et  $E_2(\ell_2)$ . Cette surface est ensuite dédoublée par  $W_2$  pour former l'interférogramme dans la partie centrale. Celui-ci est caractéristique de la différence de longueur entre  $E_1$  et  $E_2$  à une constante près :

$$\Phi = (2\pi / \lambda) 2(\ell_1 - \ell_2) + \chi_0$$

où  $\chi_0$  représente la somme algébrique des déphasages "parasites" inévitablement introduits par les différentes réflexions, transmissions, aberrations, fluctuations d'indice (de l'air ou du gaz d'échange) ....

Lorsque la température évolue de  $dT$ , la longueur de l'échantillon,  $\ell_1$  évolue d'une quantité  $d\ell_1$ , donc  $d\Phi$  varie de :

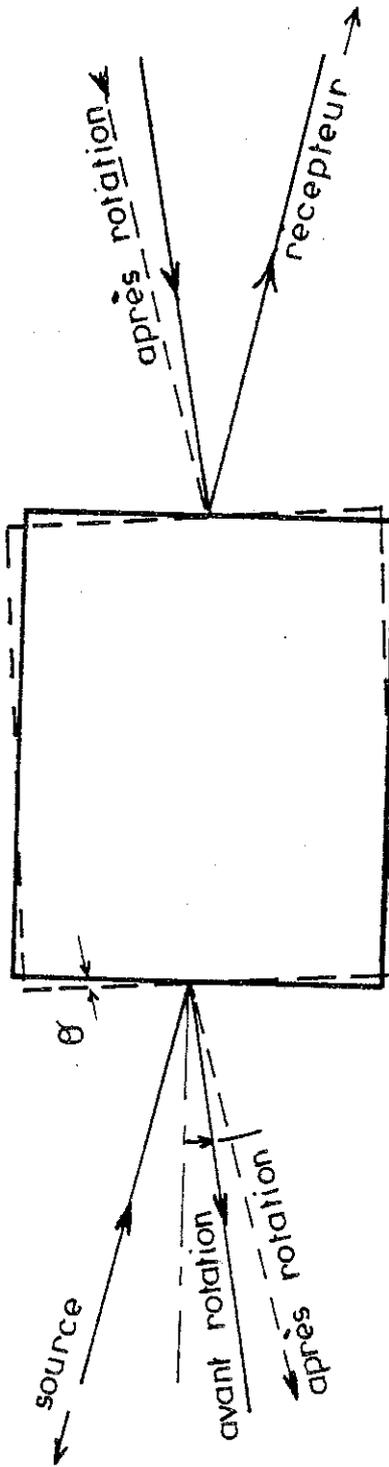
$$d\Phi = (2\pi/\lambda) 2d\ell_1 + d\chi_0$$

Signalons quelques propriétés intéressantes liées à la géométrie et à l'utilisation de véhicules optiques de grandissement unitaire :

- une translation de l'échantillon, ou du contre-échantillon, petite devant la distance focale des objectifs utilisés, perpendiculairement aux faces polies ne modifie pas le déphasage.

- la conjugaison optique entre les faces de l'échantillon (ou du contre-échantillon) reste valable quel que soit le mouvement de l'échantillon.

- Pour un échantillon à faces parfaitement parallèles, la direction du faisceau émergent (2 réflexions, une sur chaque face de l'échantillon) est insensible à la rotation de l'échantillon. La Fig.5 illustre cette propriété.



Influence de la rotation de l'échantillon

Figure 5

#### I-4 - Technique de mesure

Nous savons que le rôle de l'interféromètre est de transformer un allongement  $d_l$  en variation de déphasage  $d\Phi$ , qui doit être mesurée au moyen d'un compensateur biréfringent. Pour des raisons de commodité d'une part, pour obtenir une résolution compatible avec les objectifs déjà énoncés d'autre part, le récepteur est photoélectrique (et non pas l'oeil). Nous décrirons dans le paragraphe suivant l'intérêt que présente la modulation de la lumière dans le cas d'une détection photoélectrique.

A des excursions de température importantes (plusieurs centaines de K), correspondent des variations de phase supérieures à  $2\pi$  (plusieurs milliers de degrés). Pour un compensateur cristallin classique, la course importante et la grande sensibilité ne sont pas compatibles. Nous sommes donc amenés à utiliser un compensateur de Sénarmont<sup>(17)</sup> ( $\lambda/4$  et analyseur) décrit dans le paragraphe consacré au pointé.

##### 1-4-1 - Principe de la modulation de phase

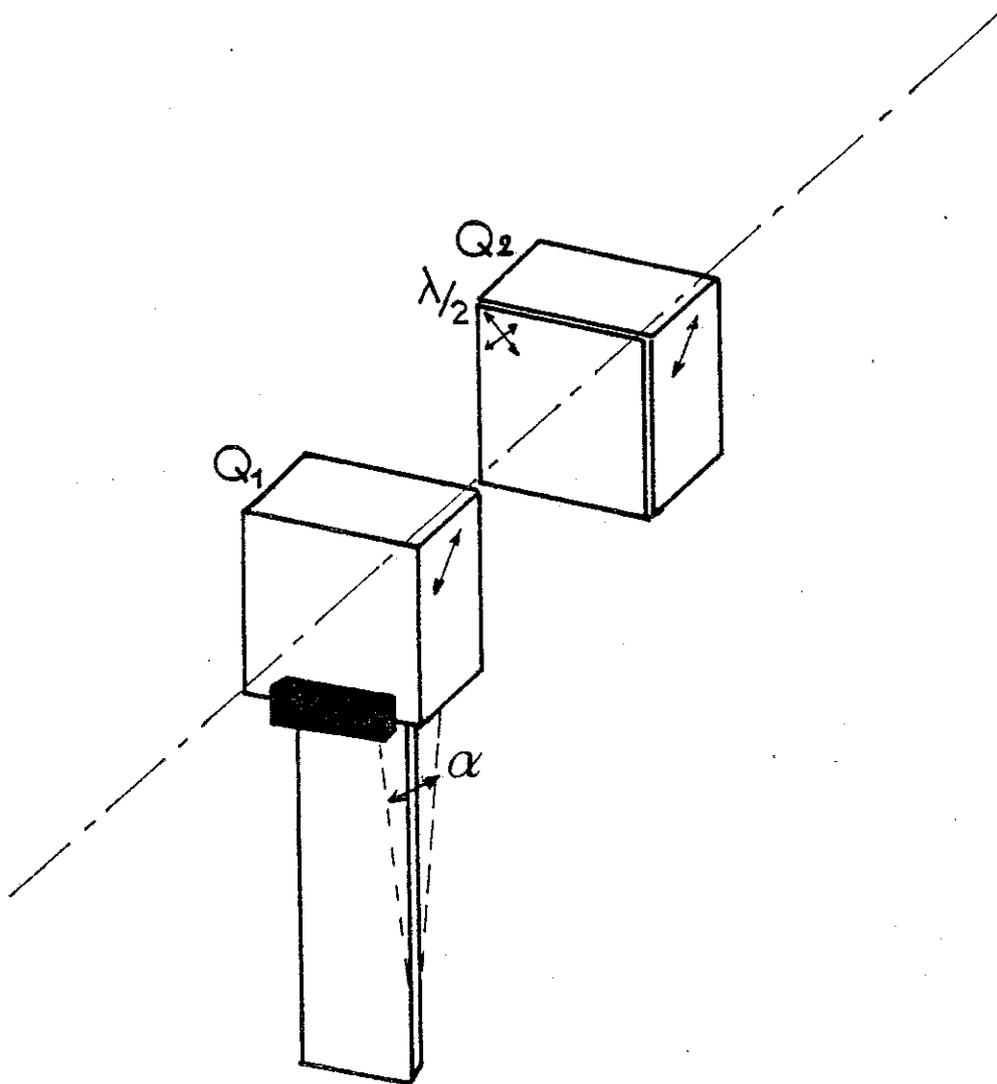
La technique de modulation présente de nombreux avantages (voir par exemple Réf.<sup>(18)</sup>) que nous rappellerons brièvement dans le cas de la modulation d'un faisceau lumineux.

- Absence sur le signal de sortie du récepteur de l'influence de la lumière parasite (souvent non modulée).
- Amélioration du rapport signal sur bruit par élimination de tous les bruits à une fréquence différente de celle de la modulation.
- Élimination des dérives de zéro souvent associées aux détections de tensions continues.
- Facilités d'amplification plus grandes.
- Obtention d'un signal qui permet le "pilotage" d'une chaîne de mesure très sensible (détection synchrone par exemple).

Dans le cas de l'interférométrie optique, deux types de modulation sont possibles :

- modulation d'amplitude ("chopper" mécanique par exemple)
- modulation de la phase optique.

Au voisinage de la compensation parfaite du déphasage mesuré par le compensateur, la sensibilité est bien plus grande avec une modulation de phase qu'avec une modulation d'amplitude. En effet comme le montre l'annexe 1, l'éclairement du récepteur, donc le signal photoélectrique est de la forme :



Modulateur de phase  
(Nomarski-Roblin)

Figure 6

$$E \propto 1 - \cos (\Phi_M + 2\varepsilon)$$

où  $\Phi_M = \Phi_0 \sin 2\pi f_0 t$  : phase modulée introduite par le modulateur ,  
 $\varepsilon$  défaut de pointé de l'analyseur ( $2\varepsilon = d\Phi$  défaut de compensation)

Une décomposition en série de Fourier montre que :

$$\frac{dE}{d\varepsilon} \propto 4 J_1(\Phi_0) \varepsilon \rightarrow 0$$

pour le fondamental.

Dans le cas de la modulation d'amplitude, le signal photoélectrique est tel que :

$$E \propto (\sin^2 \varepsilon) \sin^2 2\pi f_0 t$$

Il n'y a donc qu'une composante alternative de fréquence  $f_0$  telle que :

$$E \propto \sin^2 \varepsilon$$

On voit que :

$$\frac{dE}{d\varepsilon} = 2 \sin \varepsilon \cos \varepsilon$$

soit :

$$\frac{dE}{d\varepsilon} \rightarrow 0 \quad \varepsilon \rightarrow 0$$

La sensibilité s'annule quand on tend vers la bonne compensation.

Le modulateur est un interféromètre à polarisation de Jamin (19) (20), adapté à la modulation de phase par Nomarski et Roblin (21). Il comprend deux lames cristallines  $Q_1$  et  $Q_2$  identiques (Fig. 6) dont les axes optiques sont inclinés à  $45^\circ$  des faces, séparées par une lame demi-onde dont les lignes neutres sont à  $45^\circ$  de celles des lames  $Q_1$  et  $Q_2$ . Si on envoie sur l'ensemble une lumière rectiligne polarisée à  $45^\circ$  des lignes neutres des lames  $L_1$  et  $L_2$ , la vibration émergente est en général elliptique caractérisée par une différence de marche :

$$\Delta = e \cdot \alpha \cdot \frac{n_e^2 - n_0^2}{n_e^2 + n_0^2}$$

où  $e$  est l'épaisseur des lames  $Q_1$  ou  $Q_2$ ,  $n_e$  et  $n_0$  les indices du cristal constituant  $Q_1$  et  $Q_2$ ,  $\alpha$  l'angle entre  $Q_1$  et  $Q_2$ .

$\alpha = 0$  ( $Q_1$  et  $Q_2$  parallèles) correspond évidemment à  $\Delta = 0$  ; la vibration émergente est identique à l'incidente.

Si l'orientation d'une des lames  $Q_1$  ou  $Q_2$  varie sinusoidalement,  $\alpha = \alpha_0 \sin \omega t$ , l'ellipticité de la vibration émergente varie symétriquement autour de la vibration rectiligne ( $\Delta = 0$ ) en conservant les mêmes axes ( $\pm 45^\circ$ ).

A ce déphasage de modulation s'ajoute celui associé à la dilatation (ou contraction) de l'échantillon:

$$\Phi_{\text{signal}} = \Phi_{\text{modulation}} + \Phi$$

$$\Phi_{\text{modulation}} = \Phi_0 \sin 2\pi f_0 t$$

Comme la modulation provient uniquement du mouvement de la lame mobile et comme, de plus, le dédoublement du faisceau (1/100 ème de mm environ) est négligeable devant la dimension du faisceau, on peut réduire le modulateur à une lame unique dont l'axe optique est à  $45^\circ$  de la face. Cette solution qui entraîne la suppression de la lame demi-onde conduit à un modulateur économique qui fonctionne à différentes longueurs d'onde. Elle exige cependant une source de bonne cohérences spatiale et temporelle.

#### 1-4-2 : Le pointé

Echantillon et contre-échantillon sont touchés par deux ondes lumineuses distinctes polarisées elliptiquement qui, après le Wollaston  $W_2$  (fig.7) se recombinent pour donner une onde polarisée elliptiquement dont l'ellipticité varie sinusoidalement, du fait de la modulation, autour d'une valeur moyenne  $1-\eta$  où  $\eta$  est tel que :

$$\frac{2\eta}{1+\eta} = \sin \Phi$$

Remarquons que les axes de la vibration elliptique sont fixes par rapport aux éléments du montage ( $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ).

Le pointé consiste à mesurer l'évolution de l'ellipticité due à la dilatation.

Pour cela, on utilise le plus couramment un compensateur biréfringent dont un élément est mobile (lame en coin des compensateurs de Babinet, Soleil, Berek, etc..) associé à un analyseur. La longueur de la lame en coin définit le domaine des déphasages compensables et son angle la sensibilité  $d\Phi/dx$  où  $dx$  est le déplacement de la lame. Comme dans notre problème une grande course et une résolution élevée sont exigées un compensateur de Sénarmont convient bien mieux qu'un compensateur à lame en coin car celle-ci devrait à la fois être longue et de grand angle, ce qui est incompatible. Le compensateur de Sénarmont permet la mesure de l'évolution du déphasage. Par contre, la valeur absolue ne peut être obtenue si elle est supérieure à  $2\pi$  (ce qui n'est pas le cas

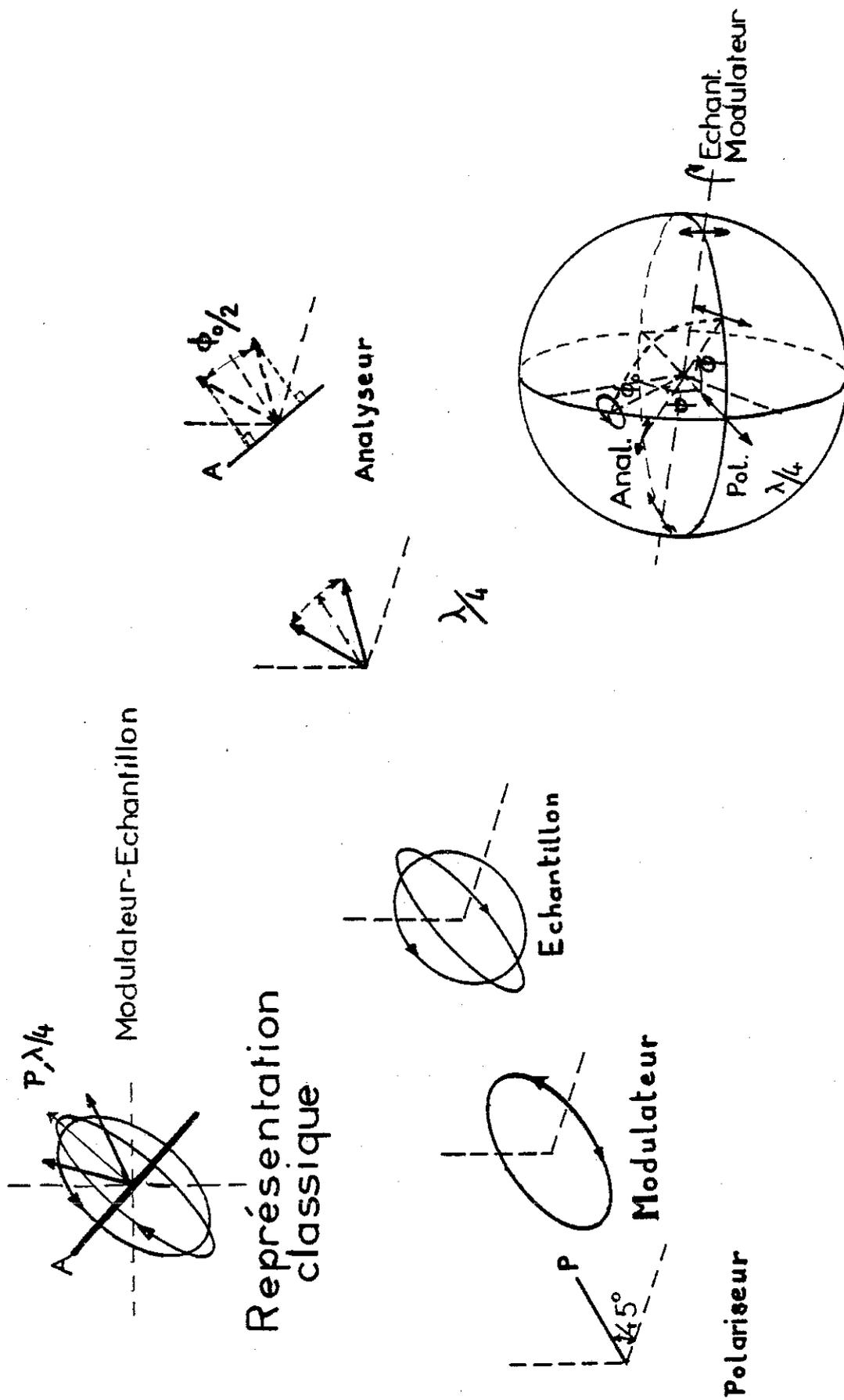


Figure 7

pour les compensateurs à prisme étalonnés). Par contre, la lame quart d'onde fournit une vibration rectiligne pointée au moyen de l'analyseur (Annexe 1), opération qui se fait avec grande précision (1"). L'évolution d'un déphasage peut être suivi avec une bonne résolution. En annexe 1, il est établi que les variations de longueur  $\Delta l$  et de déphasage  $\Delta\phi$  associées par :

$$\Delta\phi = \frac{4\pi\Delta l}{\lambda}$$

provoquent la rotation de la vibration rectiligne :

$$\Delta\theta = \frac{2\pi\Delta l}{\lambda}$$

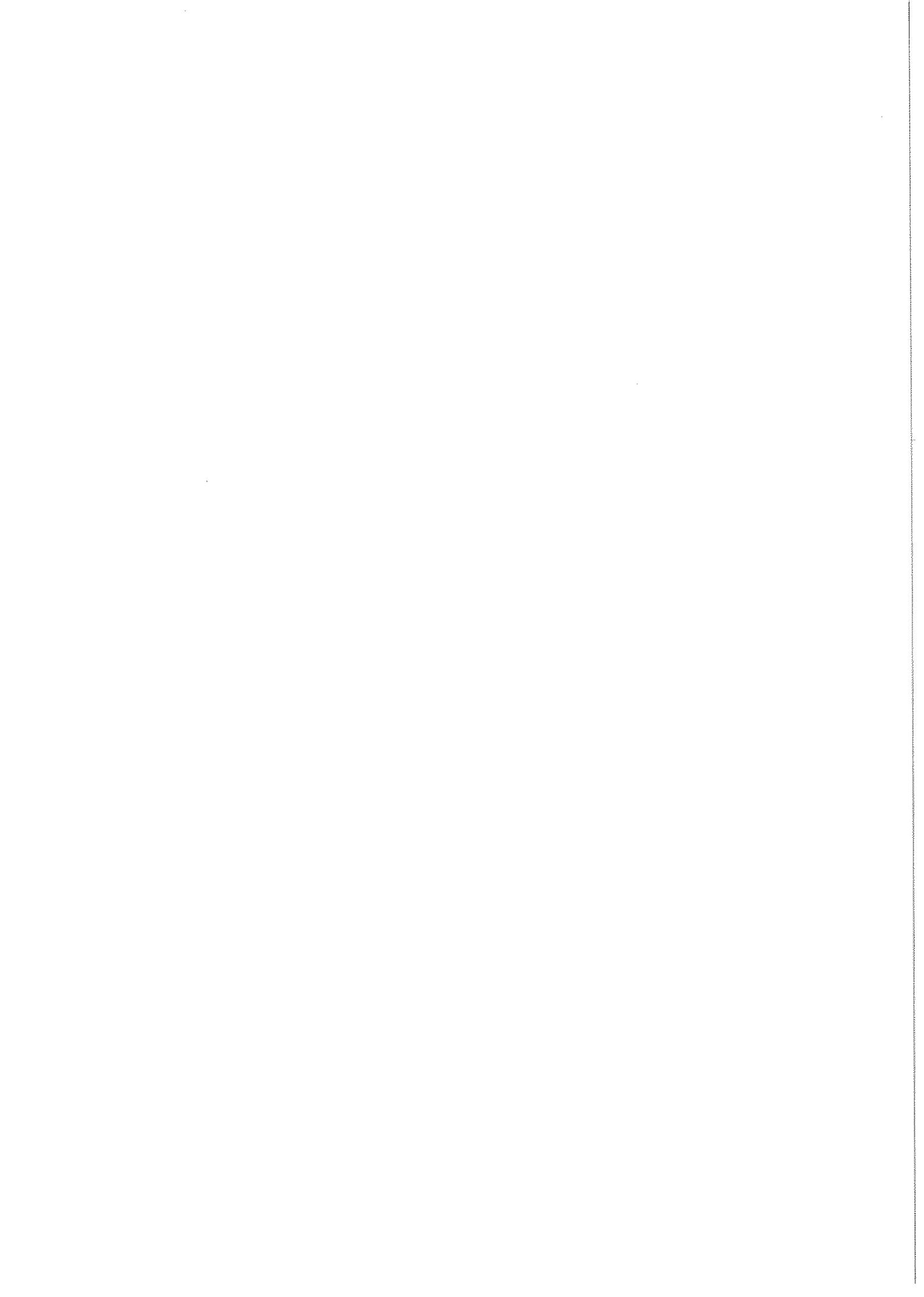
d'où le résultat important :

L'allongement  $\Delta l$  est proportionnel à la rotation du plan de polarisation moyen de la lumière émergente.

#### I-5 - Signification et validité de la mesure

L'interférogramme visualise la topographie de la surface d'onde émergente dont le relief est déterminé par les divers objets de phase rencontrés, essentiellement les faces de l'échantillon. Il s'agit donc d'une distribution spatiale d'éclairements où chaque point est caractéristique d'un déphasage. La mesure photélectrique prend en compte un éclairage moyen sur l'aire de l'interférogramme. L'éclairement d'une aire élémentaire de l'interférogramme caractérise la position moyenne dans le temps de la surface d'onde par rapport à une surface de référence, position déterminée par la longueur de l'échantillon dans la région considérée, c'est-à-dire la distance entre la position moyenne des atomes superficiels.

Comme le phénomène de dilatation consiste à faire varier avec la température la distance moyenne des atomes d'un matériau, il est évident que toute inhomogénéité soit d'épaisseur de l'échantillon, soit de température modifie l'éclairement moyen de l'interférogramme et diminue la sensibilité  $dE/d\epsilon$  au voisinage du point de mesure.





## CHAPITRE II

### DESCRIPTION GENERALE DE L'INSTRUMENT

Les figures 8 et 9 représentent les trajets des faisceaux et l'ensemble de l'instrument.

La conception de notre appareil s'est effectuée à partir d'un montage cryogénique (cryostat, échantillon) déjà défini. Il a donc fallu concilier l'utilisation de cet ensemble au choix d'une méthode interférométrique.

#### II-1 - Schéma optique de l'instrument (Figure 10)

La source S est un laser He-Ne Spectra Physics 5 mW polarisé verticalement.

Le modulateur (M) est précédé d'un polariseur à  $45^\circ$  par rapport au plan de base. Les prismes du modulateur ont leurs lignes neutres à  $0^\circ$  et  $90^\circ$ . La fente  $F_1$  réglable a une hauteur ajustable et une largeur fixe. Elle est projetée sur l'échantillon (et le contre-échantillon) par un véhicule afocal constitué par la lentille  $L_1$  et les miroirs  $M_{1,2,3,4}$ . Son image détermine ainsi l'aire de mesure sur l'échantillon (et le contre-échantillon).

Le prisme  $W_1$  (de compensation) se trouve au foyer image de la lentille  $L_1$  et au foyer objet de  $M_1$ . Les images de  $W_1$  se forment à l'infini dans les espaces échantillon - contre échantillon, aux foyers des miroirs  $M_1$  (et  $M_2$ ),  $M_3$  (et  $M_4$ ) et enfin sur  $W_2$  ainsi que sur la photocathode du photomultiplicateur. De même pour le diaphragme-iris d'ouverture  $\Omega$  situé dans le même plan que  $W_1$ .

Une seconde voie-source est disponible, en particulier pour les réglages effectués à l'oeil en lumière blanche, située entre  $L_1$  et  $W_1$  avec une fente  $F_2$  identique à  $F_1$ , diaphragme de champ.

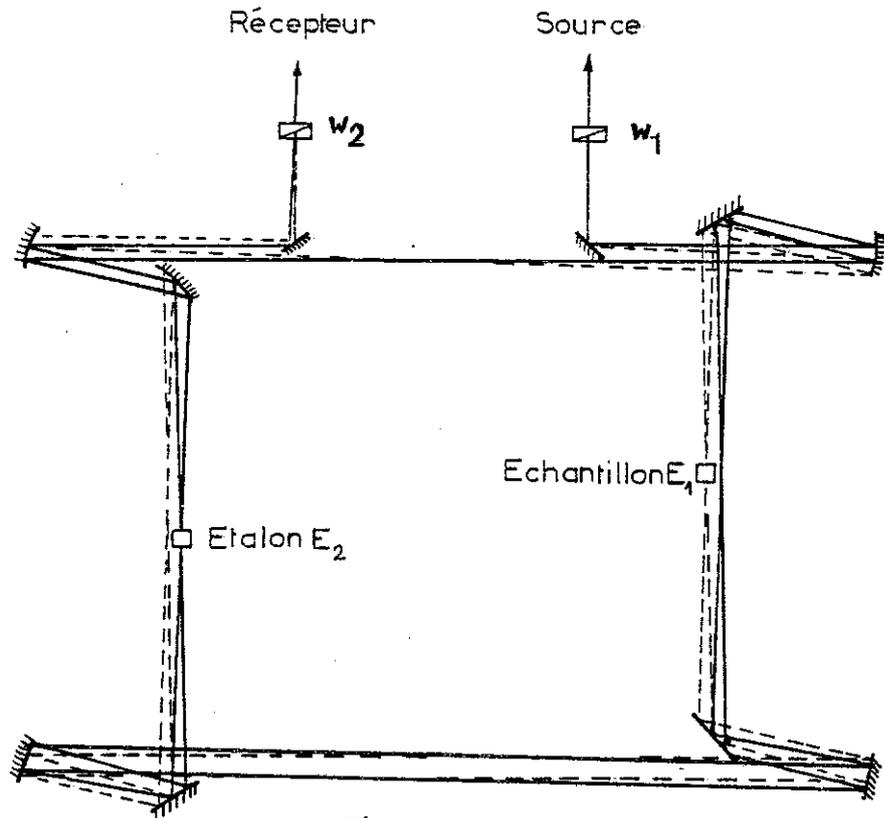


Figure 8

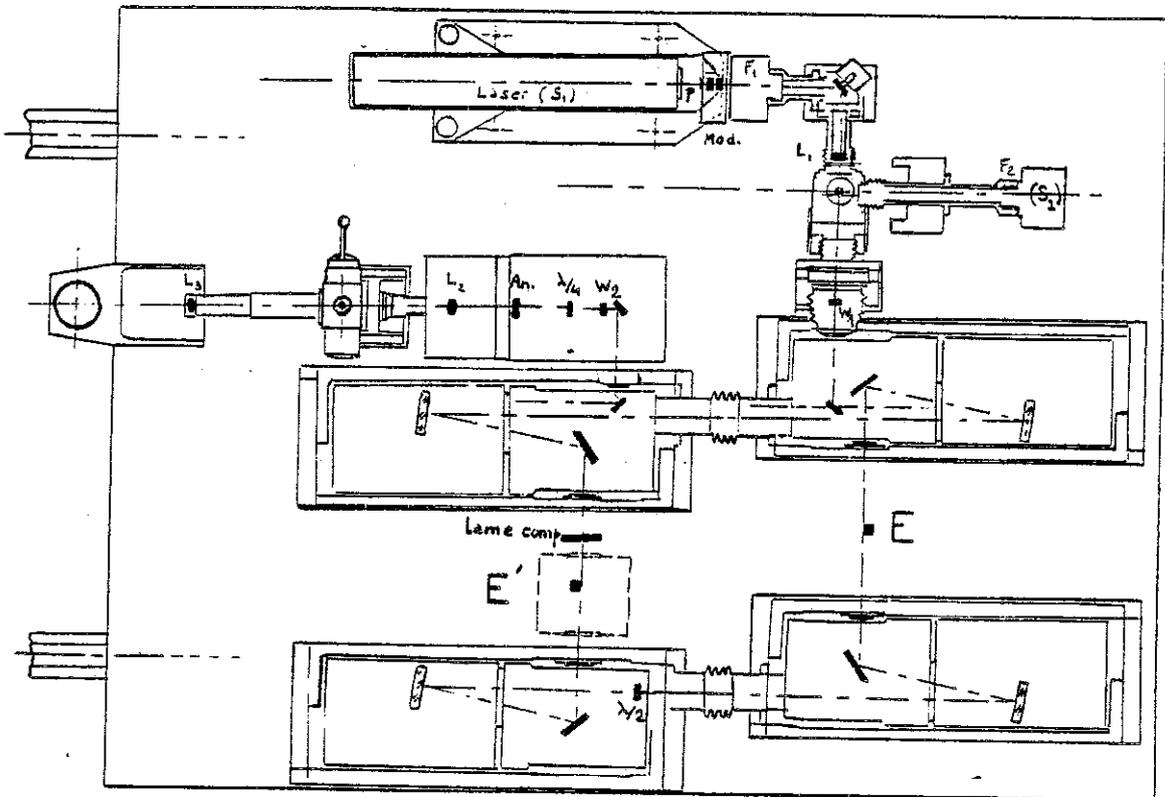


Figure 9

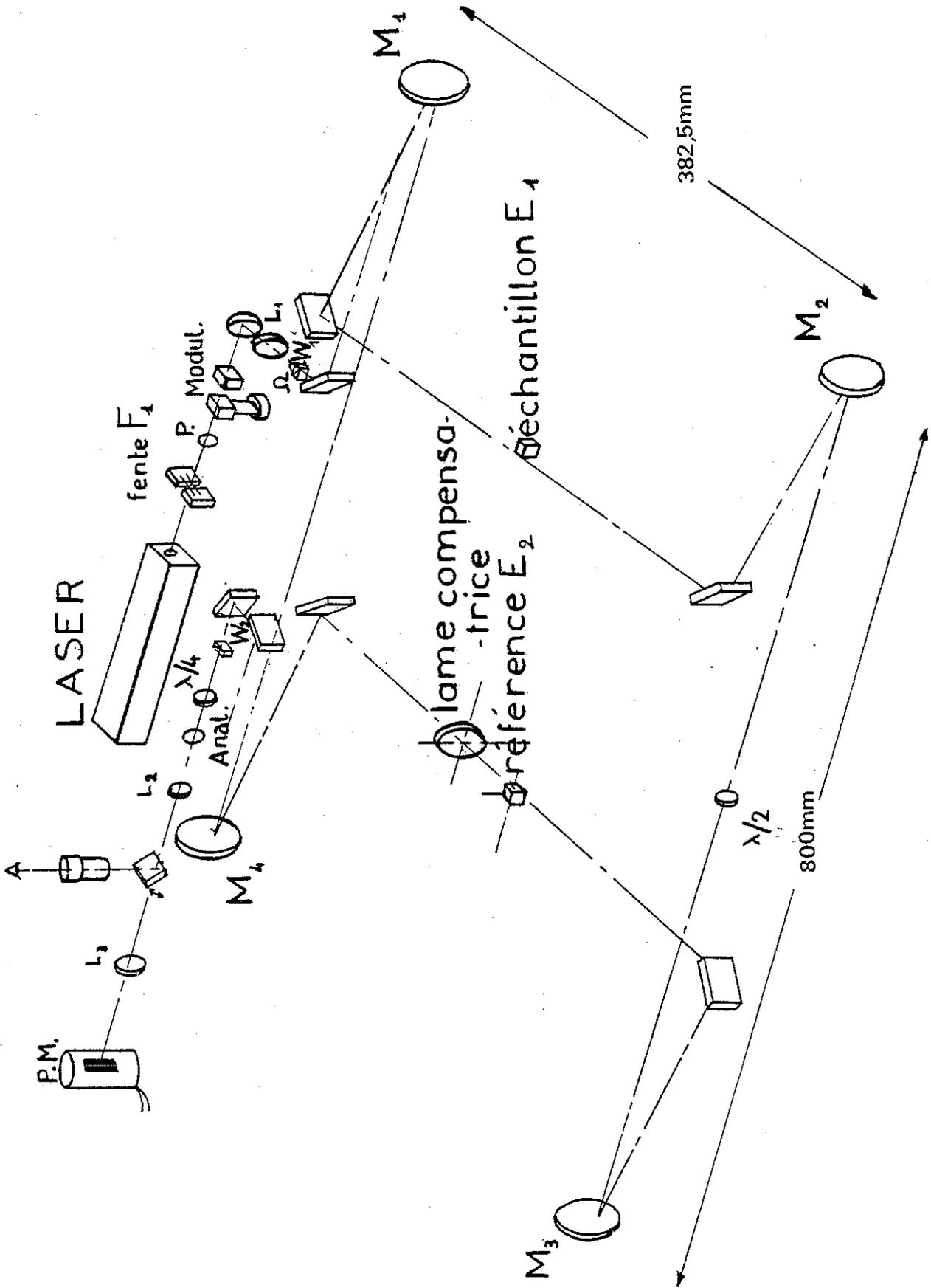


Figure 10

L'échantillon E sera décrit en détail par la suite. La Fig.4 indique les positions idéales des échantillon et contre-échantillon dans le schéma de principe.

Les prismes  $W_1$  et  $W_2$  sont identiques. Il s'agit de prismes de Wollaston en quartz d'angle  $\alpha = 20^\circ$  dont l'angle de dédoublement est :

$$\epsilon = 2 \Delta n \operatorname{tg} \alpha = 6.55 \cdot 10^{-3} \text{ rad} = 22,5'$$

ce qui donne à 400 mm (focale des miroirs sphériques  $M_1, M_2, M_3, M_4$ ) un dédoublement linéaire de :

$$f\epsilon = 400 \times 6,55 \times 10^{-3} = 2,62 \text{ mm}$$

Les lentilles  $L_1$  et  $L_2$  (Clairaut) effectuent les transports d'images tandis qu'un système d'observation escamotable se met en place entre  $L_2$  et  $L_3$  et permet d'observer soit le champ au moyen d'un oculaire de microscope, soit la pupille ( $W_1, W_2$ ) au moyen d'une lunette réglée sur l'infini.

## II - 2 - Le Modulateur

### II-2-1 - Description

Les lames de quartz dont l'axe optique est à  $45^\circ$  par rapport aux faces ont une épaisseur de 3 mm. En incidence normale, pour la raie rouge du laser hélium-néon ( $0,6328\mu$ ),  $n_e$  et  $n_o$  sont respectivement égaux à 1,5520 et à 1,5425, d'où :

$$\Delta_\mu = 18,128 \alpha$$

avec  $\alpha$  exprimé en radian. Le déphasage correspondant est :

$$\phi_{\text{mod}} \text{ degré} = 10313,02 \cdot \alpha_{\text{rad}}$$

soit un déphasage de  $90^\circ$  pour une rotation de la lame de  $30'$  environ.

La lame oscillante est collée sur une bilame en matériau ferroélectrique qui, sous l'action d'une tension alternative, subit une flexion. Cette flexion est induite par l'allongement de l'une des lames et la contraction de l'autre, l'âme en cuivre restant de longueur constante.

### II-2-2 - Alimentation

Une faible rotation de la lame mobile du modulateur se traduit par une variation importante du déphasage, donc de la position d'analyseur du compensateur. Pour une lame en quartz de 3 mm d'épaisseur, on a :

$$\Delta\theta/\alpha \approx 90$$

où  $\Delta\theta$  est la rotation d'analyseur du compensateur correspondant à  $\alpha$ , rotation de la lame du modulateur. C'est-à-dire que  $\Delta\theta = 10''$  correspondant à  $\alpha = 0,11''$ . (La résolution sur la position d'analyseur est  $10''$  env.).

La modulation optimum correspond à un déphasage variant de  $90^\circ$ , c'est-à-dire  $30'$  de rotation de lame. La tolérance de  $0,11''$  sur la position de la lame correspondrait donc à :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{0,11}{1800} = 6 \cdot 10^{-5}$$

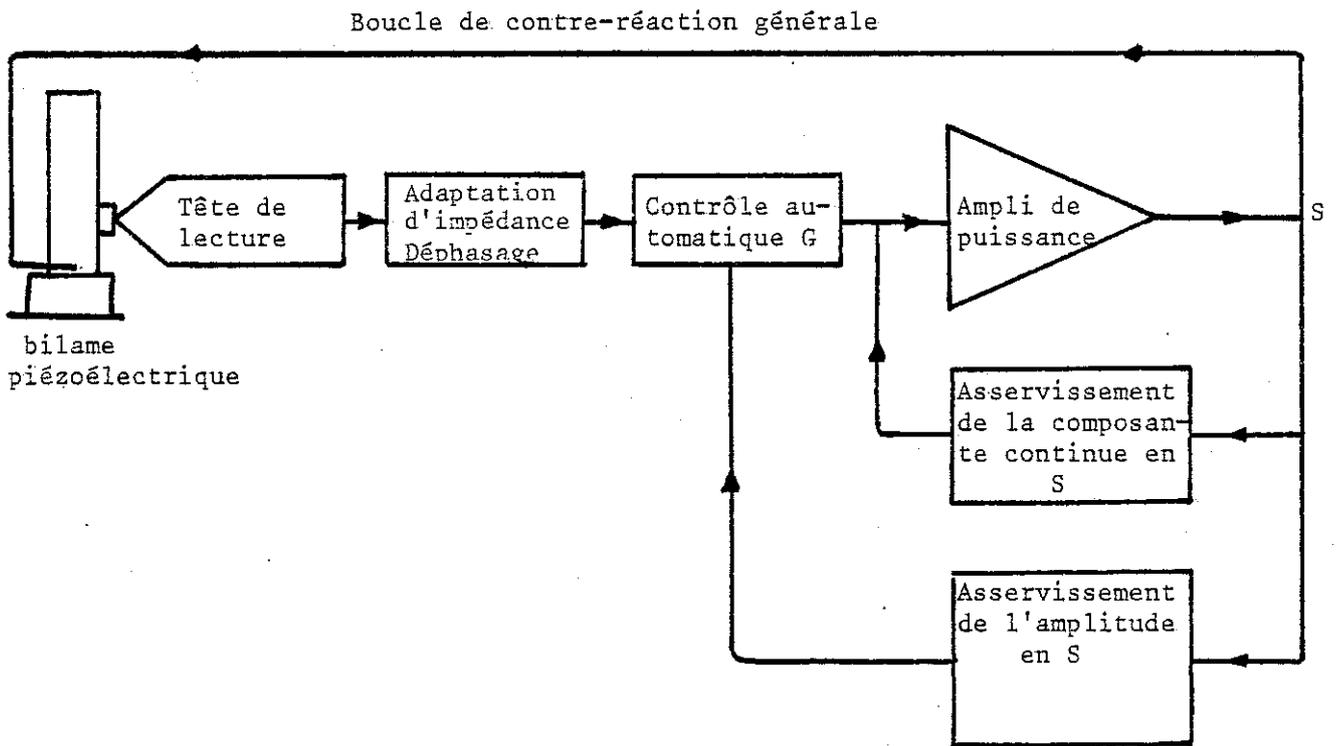


Figure 11

qui définit la qualité de la stabilité en tension de l'alimentation de la lame.

Toutefois, à long terme, l'analyseur effectue des rotations importantes (jusqu'à plusieurs milliers de degrés) : on pourra se contenter d'une tolérance moins serrée.

La bilame est alimentée à sa fréquence de résonance avec une tension alternative comprise entre 15 et 20 V par autoexcitation à partir d'un signal fourni par un capteur de déplacement. Celui-ci est constitué par une tête de lecture d'électrophone. La tension crête à crête est stabilisée ( $\approx 15V$ ) et le niveau continu asservi à zéro. Toutefois, il ne s'agit pas d'un véritable asservissement de position de la lame car celui-ci nécessiterait un capteur de déplacement de la lame de grande sensibilité. La tête de lecture dont la pointe a été rendue solidaire du mouvement de la bilame par une fixation à mi-hauteur environne constitue qu'une source de tension bon marché qui contribue à réaliser un résonateur par bouclage.

La figure 11 représente le schéma de principe de l'alimentation du modulateur.

### II-2-3 - Discussion

L'étude du modulateur a mis en évidence:

- la variation de la fréquence de résonance en fonction de la température
- la stabilité de l'alimentation alternative (tension crête à crête aux bornes du bilame)
- la dérive de la position moyenne (rotation d'analyseur de 30' maximum sur 10 heures de fonctionnement)
- la corrélation entre l'amplitude de vibration de la bilame et sa position moyenne .

Nous avons tenu compte de certains de ces facteurs en utilisant une amplification à détection synchrone à référence pilotée (et non fixe), une isolation thermique du modulateur.

Dans notre cas, la dérive d'origine thermique est largement tolérée. En effet en mode de fonctionnement automatique réservé aux grandes excursions de température, la rotation d'analyseur se chiffre en milliers de degrés. Pour les mesures plus fines, réalisées par paliers, la dérive provenant du modulateur est négligeable dans l'intervalle de temps séparant deux paliers.

La dérive a pu être rendue négligeable de deux façons différentes :

- M. Allain (22) a réalisé un montage performant en rajoutant au faisceau de mesure un second faisceau qui fournit le signal d'erreur par un montage identique à celui du signal "utile" (Laser, polariseurs, détecteur, détection synchrone et boucle d'asservissement). La constante de temps de 1 seconde à la sortie du détecteur synchrone implique que la boucle n'est utilisée que pour l'asservissement de la dérive à zéro. Les importants moyens mis en oeuvre doivent être justifiés par les tolérances souhaitées.

- En collaboration avec M. Guillot, nous avons nous même étudié les performances intrinsèques du modulateur. Nous avons constaté la parfaite corrélation entre la dérive de la position moyenne du bilame et la température. Nous avons donc minimisé la dérive en réglant la température dans l'enceinte du modulateur. Nous sommes ainsi passés d'une dérive de  $0,5^\circ$  de rotation d'analyseur en 10 heures à  $10'$  en 48 Heures avec une régulation au dixième de degré.

#### II-2-4 - Optimisation de la profondeur de modulation

Le modulateur constitue un élément de la chaîne de mesure et l'optimisation de son fonctionnement doit intégrer l'ensemble du montage.

M. Allain et G. Roblin (23) ont déterminé la meilleure amplitude de modulation du modulateur du type Jamin. Toutefois la principale source de bruit du montage est le détecteur photoélectrique. L'optimisation du fonctionnement passe, notamment, par l'optimisation du rapport signal sur bruit et la minimisation du rapport bruit/écart à l'équilibre.

Le meilleur compromis est atteint théoriquement et expérimentalement pour  $\Phi_0 = \pi/2$ .

Dans notre cas les causes de bruits les plus importantes sont les convections de l'air et les vibrations. Les unes et les autres sont modulées à la fréquence  $f_0$ . On ne conserve donc comme critère d'optimisation que la recherche de la plus grande sensibilité soit le plus grand rapport  $\Delta S/S_{\text{moyen}}$  pour une rotation d'analyseur  $\Delta\theta$  donnée. Ensuite on réduit le bruit par une grande constante de temps en sortie de détection synchrone de manière à minimiser l'erreur propre éventuelle due au détecteur de zéro qui déclenche la prise des données. On arrive pratiquement à la même conclusion que M. Allain et G. Roblin car le maximum de sensibilité est atteint pour  $\phi_0 = 0,57 \pi$  (maximum de  $J_1(\phi_0)$ ).

### II-3 - Le compensateur et le signal de mesure :

L'ensemble de pointé est constitué par le compensateur de Sénarmont, la détection photoélectrique et l'observation visuelle, la chaîne électronique avec, en amont, l'amplificateur à détection synchrone.

#### II-3-1 - Le compensateur

Il est constitué d'une lame quart d'onde (pour  $\lambda = 0,6328 \text{ \AA}$ ) en quartz montée entre deux galets traités antiréfléchissants et d'un analyseur solidaire du rotor d'un moteur à courant continu Artus d'une part, du rotor d'un codeur d'angle optique incrémental d'autre part.

La rotation de l'analyseur est pilotée par un calculateur Intertechnique Multi8 et l'opération peut être effectuée soit manuellement soit automatiquement.

En fonctionnement manuel, l'analyseur étant en position angulaire initiale  $\theta_0$ , l'opérateur impose une nouvelle position (consigne)  $\theta$ . A l'angle  $\theta - \theta_0$  correspondent N incréments du codeur d'angle. Le signe de  $\theta - \theta_0$  définit le sens de rotation du moteur. Jusqu'à N-n, la vitesse du moteur est rapide ( $5,5^\circ/\text{sec}$ ), elle devient plus lente pour atteindre la Nième impulsion et l'arrêt du moteur.

En fonctionnement automatique, la rotation du moteur est commandée immédiatement après la saisie des données relatives au pointé (angle de l'analyseur, température, gradients de température, temps éventuellement). L'arrêt intervient quand l'amplitude du fondamental du signal délivré par la détection synchrone dépasse un seuil fixé préalablement par l'opérateur.

Le rotor du moteur est solidaire du rotor d'un codeur d'angle optique ITEK Digisec incrémental de résolution 9,9 secondes d'arc, soit  $2^{17}$  incréments par tour. Cette résolution correspond à  $0,05 \text{ \AA}$  de résolution théorique sur l'allongement. Bien que ce codeur comporte une impulsion de zéro constituant un repère absolu, la mesure de l'angle de rotation de l'analyseur s'effectue à partir d'une origine arbitraire  $\theta_0$ . En effet, à la température initiale  $T_0$  correspondent la longueur  $l_0$  et l'angle  $\theta_0$ . L'allongement  $\Delta l$  est déduit de la rotation  $\Delta\theta = \theta - \theta_0$  de l'analyseur.

Le comptage des impulsions délivrées par le codeur est effectué directement par le calculateur.

II-3-2 - Récepteur photoélectrique et détection :

La photocathode latérale du photomultiplicateur Hamamatsu S 20 est conjuguée optiquement avec la pupille de l'ensemble c'est à dire les prismes de Wollaston  $W_1$  et  $W_2$ .

Le signal du photomultiplicateur est traité par un amplificateur à détection synchrone (Princeton Applied Research 126) dont le signal de référence est la tension d'alimentation du modulateur, la mesure s'effectuant sur le fondamental (voir annexe 1). Selon le mode de fonctionnement (manuel ou automatique), le signal de sortie du détecteur synchrone est mesuré au moyen soit d'un enregistreur, soit d'un voltmètre digital.

II-4 - La lame demi-onde de symétrisation

L'interféromètre fonctionne en lumière polarisée. La figure 3 montre en effet qu'après  $W_1$ , le faisceau laser est séparé en deux faisceaux polarisés à  $90^\circ$  l'un de l'autre. Chaque faisceau rencontre le même nombre de miroirs plans ou sphériques et de lames à faces parallèles (hublots et lame compensatrice) entre  $W_1$  et  $W_2$  soit exactement:

- 11 miroirs plans
- 8 miroirs sphériques
- 24 lames à faces parallèles.

Les angles d'incidence sur ces divers composants ne sont jamais nuls, donc les déphasages et les facteurs de réflexion dépendent de la position du plan de polarisation par rapport au plan d'incidence.

Dans le cas d'un miroir plan aluminé, avec une incidence de  $45^\circ$  et le plan de polarisation parallèle au plan d'incidence, le facteur de réflexion est  $R_{//} = 0,88$ .

Quand le plan de polarisation est perpendiculaire au plan d'incidence le facteur de réflexion est égal à :  $R_{\perp} = 0,93$ .

Pour une polarisation à  $45^\circ$  du plan d'incidence, la différence de phase entre les deux composantes de la lumière elliptique émergente est telle que :  $\Phi_{//} - \Phi_{\perp} = 17^\circ$  (mesurée).

Les deux faisceaux issus de  $W_1$  subissent les mêmes réflexions et traversent les mêmes lames à faces parallèles. Leur "histoire" est donc identique sauf en ce qui concerne la polarisation, aussi, pour ne pas déséquilibrer les amplitudes, avons-nous symétrisé l'appareil. Une lame demi-onde orientée à  $\pm 45^\circ$  des plans de polarisation des faisceaux a été disposée à mi-parcours du trajet des faisceaux

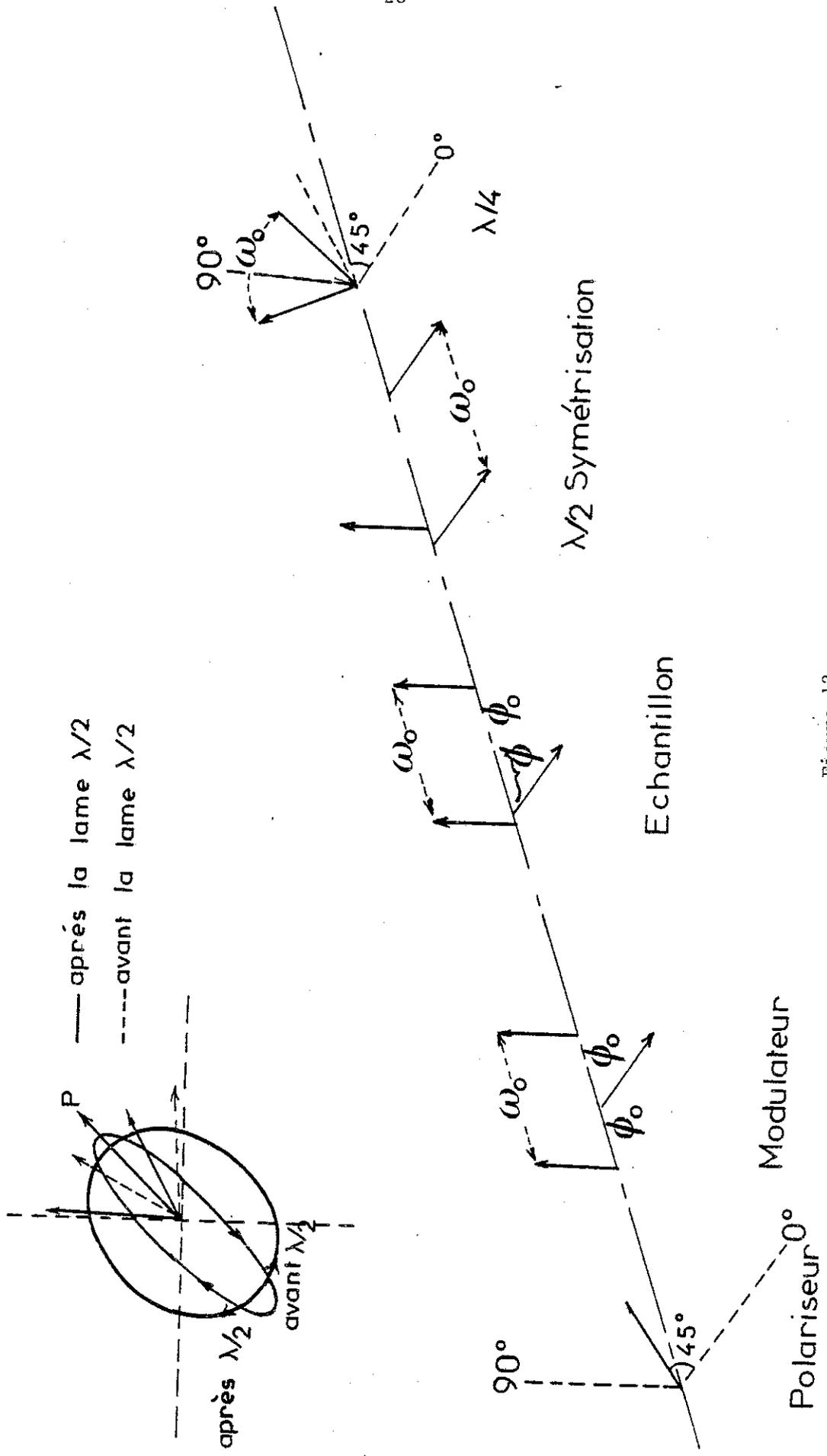


Figure 12

compris entre  $W_1$  et  $W_2$ . Cette position coïncide avec les foyers communs aux miroirs sphériques  $M_2$  et  $M_3$  qui est un point de convergence des faisceaux échantillon et référence (également image de  $W_1$ ).

La lame demi-onde inverse les plans de polarisation des faisceaux échantillon et référence (Fig. 12 ). Dans ces conditions, le trajet "échantillon" comporte :

- avant la lame  $\lambda/2$  : 5 miroirs plans  
4 " sphériques  
12 lames à faces parallèles
- après la lame  $\lambda/2$  : 6 miroirs plans  
4 " sphériques  
12 lames à faces parallèles.

le trajet "référence" :

- avant la lame  $\lambda/2$  : 5 miroirs plans  
4 miroirs sphériques  
11 lames à faces parallèles
- après la lame  $\lambda/2$  : 6 miroirs plans  
4 " sphériques  
13 lames à faces parallèles.

La symétrisation n'est pas tout à fait parfaite puisque après la rotation du plan de polarisation, chaque faisceau comporte un miroir plan supplémentaire. Le faisceau "référence" traverse 2 lames à faces parallèles en plus. Le miroir n'aura aucune influence puisqu'il s'agit du dernier miroir de renvoi avant  $W_2$  à  $45^\circ$ .

Les deux lames à faces parallèles n'en constituent qu'une seule car il s'agit de la lame compensatrice des rotations d'échantillon, traversée deux fois sur le faisceau de référence, avant et après réflexion. Les amplitudes transmises sont pratiquement les mêmes sur les deux trajets car les angles d'incidence sont faibles sur cette lame non absorbante. Le déphasage qu'elle introduit est constant pour une incidence fixe.

En résumé : La lame demi-onde disposée approximativement à mi-parcours entre  $W_1$  et  $W_2$  permet de conserver des amplitudes pratiquement égales pour les deux ondes de l'interféromètre.

## II-5 - La lame-compensatrice des rotations d'échantillon

### II-5-1 : Position du problème

Lorsque le dilatomètre a été conçu, le cryostat était en cours de réalisation. De toute façon, compte-tenu de la grande variation de température dans la région de l'échantillon, on devait s'at-

tendre à des mouvements du porte-échantillon. D'autre part, l'analyse de K. Dorenwendt <sup>(11)</sup> ( , p. 29) relative à l'inclinaison des cales par rapport à l'axe optique dans son comparateur concluait que seule intervenait la variation de longueur apparente de l'échantillon.

Lors de la conception du cryostat, nous nous sommes efforcés de minimiser les déplacements de l'échantillon. Ceux-ci sont faibles et se décomposent bien naturellement en translations et rotations. Dans la mesure où elles sont petites devant les distances focales des miroirs sphériques, les translations de l'échantillon, parallèles ou perpendiculaires aux faces réfléchissantes, n'affectent pas le déphasage.

Plus gênante est l'influence des rotations d'échantillon autour des deux axes perpendiculaires à l'axe optique. En effet, tant que l'échantillon ne bouge pas, l'influence des aberrations de l'ensemble du système optique est négligeable car les composants, lentilles et miroirs, ne sont touchés que par des faisceaux ayant au maximum 2 mm de diamètre. Mais si l'échantillon tourne de  $\theta$ , le faisceau réfléchi par la première face tourne de  $2\theta$  et balaie les composants rencontrés. Ceux-ci ont été choisis de bonne qualité (miroirs plans et sphériques à 1/2 frange) et disposés en Z avec des inclinaisons minima afin de minimiser les aberrations, mais ce système optique de bonne qualité ne peut tout de même pas atteindre les quelques millièmes de micron ( $\lambda = 0,6328\mu$ ) que l'on atteint couramment lors des mesures de dilations. Il subsiste essentiellement de l'astigmatisme. Aussi, plutôt que de s'efforcer de maintenir l'échantillon dans une position rigoureusement fixe au cours des variations thermiques ou que de corriger le système optique par l'utilisation de surfaces asphériques ou de lames compensatrices de formes complexes, avons-nous préféré corriger le déphasage parasite amené par la rotation d'échantillon dans une zone étroite autour du point de fonctionnement dans un diagramme  $\delta\phi = f(\theta)$  parasite. Il faut tenir compte en effet du fait que les rotations mises en jeu sont faibles, de l'ordre de la minute au maximum pour une variation de température importante ( $\sim 200$  K).

La sensibilité aux rotations d'échantillon est la suivante :  
Rotation autour d'un axe vertical perpendiculaire à l'axe moyen :  $1'$   $\rightarrow$  Rotation du plan de polarisation final  $\sim 23^\circ$   
Rotation autour d'un axe horizontal perpendiculaire à l'axe moyen :  
 $1'$   $\rightarrow 117^\circ$ .

On constate que la sensibilité est beaucoup plus grande pour la rotation de l'échantillon autour de l'axe horizontal.

En effet, le montage des miroirs sphériques en Z corrige l'ensemble optique des aberrations essentiellement dans le plan horizontal.

Parmi les causes de la variation du déphasage, introduite par la rotation de l'échantillon, on peut distinguer la variation géométrique du chemin optique et la variation physique.

Dans la variation géométrique, nous incluons :

- les aberrations géométriques dues aux miroirs sphériques et aux lames à faces parallèles.
- la variation d'épaisseur apparente de l'échantillon.

Pour la partie physique :

- la variation de déphasage avec l'angle d'incidence sur un miroir métallique, essentiellement pour les fortes incidences.

Or, pour une rotation d'échantillon donnée, cette deuxième partie est beaucoup plus importante dans le cas d'une rotation autour de l'axe vertical qu'autour de l'axe horizontal.

Nous en concluons que la variation d'origine géométrique est beaucoup plus importante que celle d'origine physique.

Ceci nous a conduit à l'idée de la compensation développée ci-dessous.

#### Principe de la compensation

La rotation de l'échantillon étant faible, on peut faire l'hypothèse d'une variation linéaire de la différence de marche parasite due à la rotation en fonction de l'angle de rotation. Dans ces conditions, il suffit d'appliquer une compensation linéaire pour corriger les effets de rotation d'échantillon.

Il est évident que la rotation  $\theta$  d'échantillon entraîne une déviation  $\alpha = 2\theta$  du faisceau réfléchi dans l'espace échantillon et l'espace conjugué (contre-échantillon). On obtient la compensation linéaire (en  $\theta$ ) par variation de l'épaisseur traversée d'une lame de verre à faces parallèles.

En effet (fig. 13), soit  $e$  l'épaisseur de la lame et  $i$  l'incidence moyenne au cours de la variation correspondant à une épaisseur traversée  $e_1 = e / \cos r$ . Pour une rotation  $\theta$  d'échantillon, l'angle d'incidence varie de  $2\theta = \alpha$  et l'épaisseur traversée de :

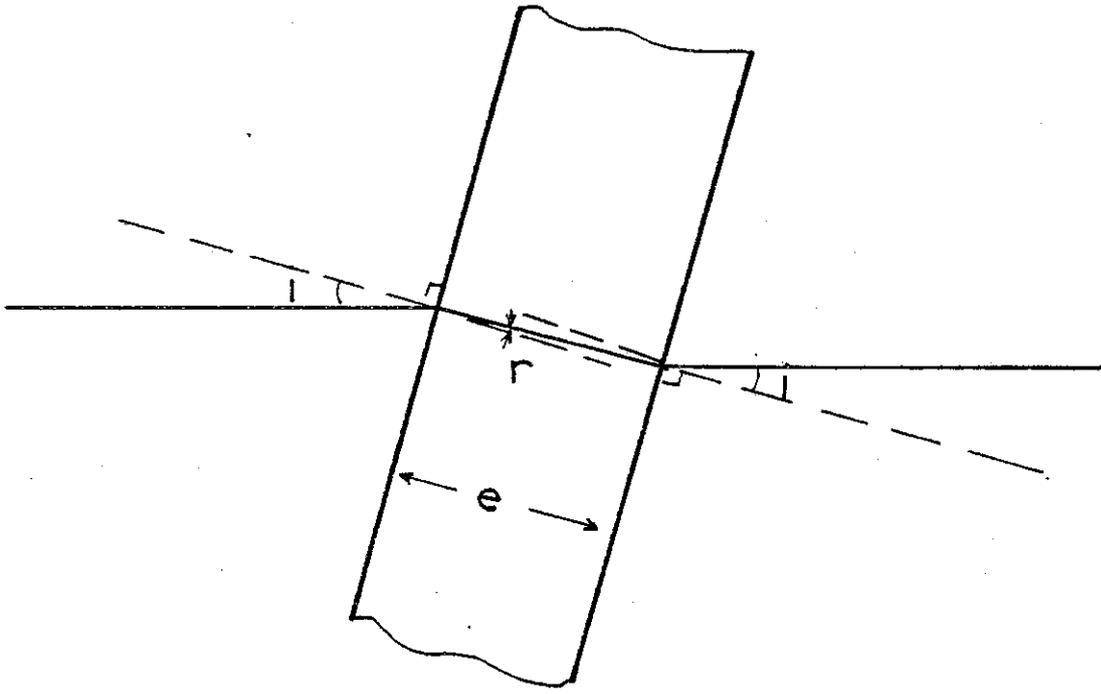


Figure 13

$$de_1 = \frac{e \sin 2i}{2n^2 \cos^3 r} \alpha$$

La différence de marche varie donc de :

$$d\Delta = (n-1)de_1 = \frac{(n-1)e \sin 2i}{2n^2 \cos^3 r} \cdot 2\theta$$

$$d\Delta = K \cdot e \cdot \theta$$

avec 
$$K = \frac{(n-1) \sin 2i}{n^2 \cos^3 r}$$

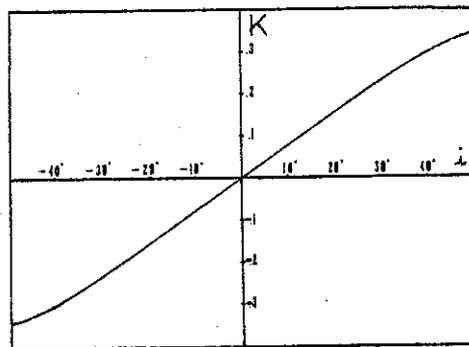


Figure 14

On dispose donc de deux paramètres  $K = K(n, i)$  et  $e$  pour ajuster la valeur  $d\Delta/di$  (ou  $d\Delta/\theta$ ) ; La fig. 14 représente la variation de  $K$  en fonction de  $i$  (pour  $n = 1,516$ ). Sur le plan pratique, les deux seuls paramètres sont l'incidence  $i$  et l'épaisseur  $e$ . En effet la variation de  $n$  (au moyen d'un matériau biréfringent, par exemple) donne une expression peu simple pour la variation de  $K$  :

$$dK = \left( \left( \frac{2-n^2}{n^3} \right) - \frac{n-1}{n^2} \frac{3 \sin r}{\cos^4 r} \frac{\partial r}{\partial n} \right) \sin 2i \, dn$$

Sur la fig. 14 on remarque que  $K$  varie linéairement en fonction de  $i$  entre  $-35^\circ$  et  $+35^\circ$  environ.

Pour une épaisseur de lame donnée, on cherche l'incidence  $i$  qui donne la valeur du facteur  $K$  qui compense l'influence de la rotation d'échantillon.

D'autre part, comme il était nécessaire de compenser l'influence des rotations d'échantillon autour des axes horizontal et vertical, nous avons simplifié le montage en n'utilisant qu'une lame compensatrice. Cette lame est mobile autour de deux axes rectangulaires

H et V (fig. 15). Les angles d'incidence sur la lame sont alors  $i_H$  et  $i_V$  et les différences de marche correspondantes sont :

$$d\Delta_H = 1/2 K_1 \cdot e \cdot di_H$$

$$d\Delta_V = 1/2 K_2 \cdot e \cdot di_V$$

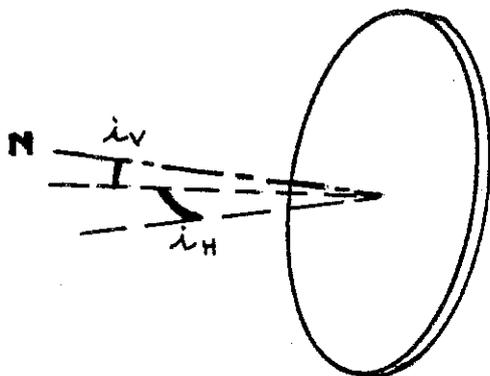


Figure 15

Parmi tous les rayons qui parcourent l'interféromètre traversant la lame compensatrice, seul le faisceau réfléchi par l'échantillon sur sa première face subit la déviation due à la rotation d'échantillon. Ainsi l'angle d'incidence varie sur la lame compensatrice.

La lame compense l'influence de toutes les rotations du faisceau de faible amplitude qu'elles soient d'origine thermique ou mécanique (vibrations) et ceci instantanément.

#### II-5-2 - Réalisation

La lame est en verre d'optique (B1664) sans biréfringence accidentelle ( $e = 6,27$  mm). Les mesures préalables amènent, pour cette épaisseur, les valeurs :

$$K_1 = 0,2255$$

$$K_2 = 0,0443$$

donc des angles d'incidence moyens :

$$i_H = 29,2^\circ$$

$$i_V = 5,6^\circ$$

On constate qu'il ne s'agit pas d'angles très importants. De plus, comme la lame est un diélectrique, aucun déphasage supplémentaire, autre que celui dû à la variation d'épaisseur, n'est rajouté par les dioptries plans air-verre.

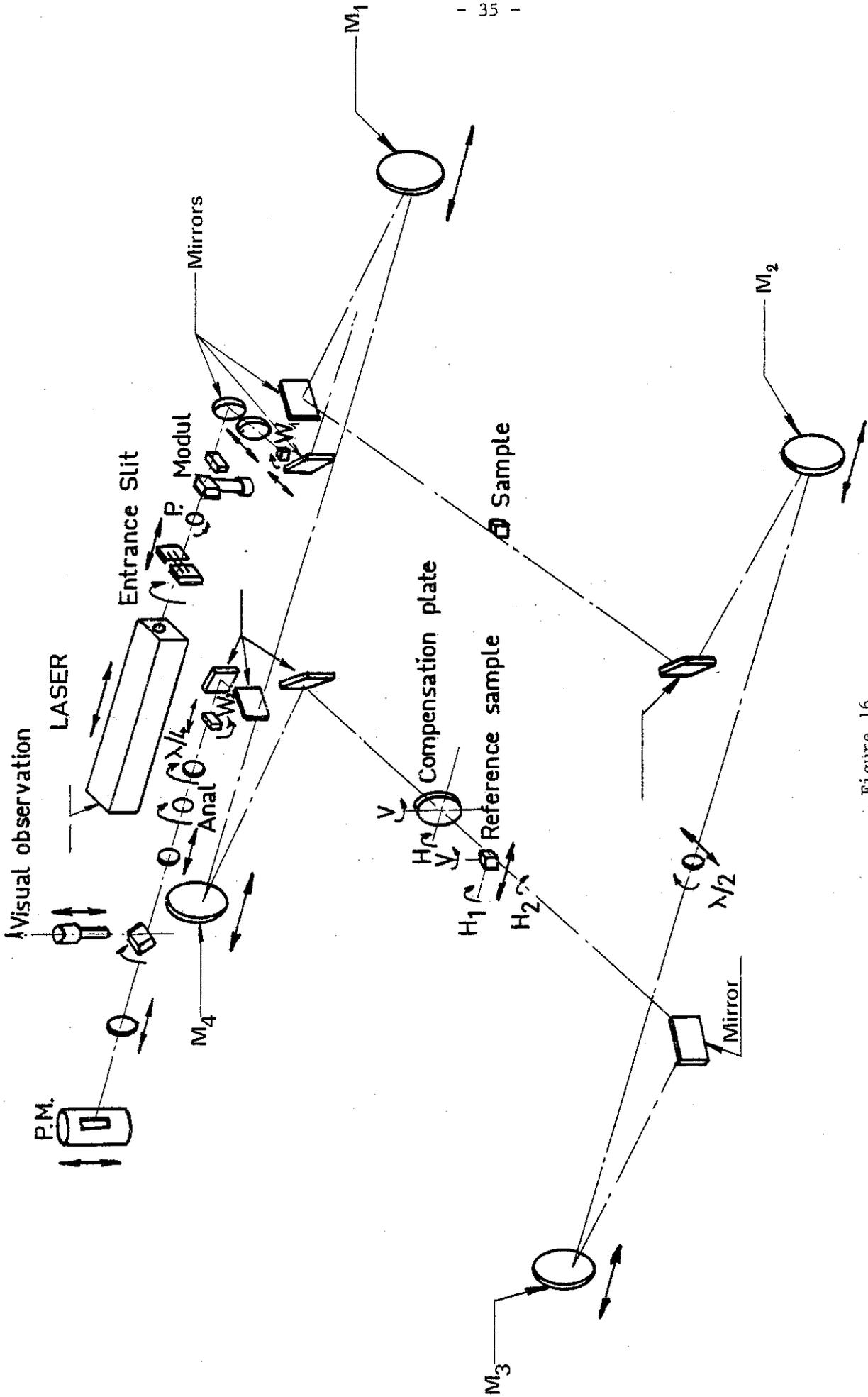


Figure 16

Les rotations autour des axes horizontal et vertical sont obtenues par montage de la lame et de sa monture sur deux platines tournantes Micro-Contrôle à axes croisés et pourvues de mouvements fins en rotation.

## II-6 - Réglages et tolérances :

On définit trois étapes pour les réglages :

- l'alignement géométrique des miroirs et des lentilles
- le positionnement des composants biréfringents ou relatifs à la polarisation
- la mise en place de l'ensemble du bâti par rapport au cryostat.

### II-6-1 - Miroirs et lentilles

La figure 10 représente les trajets optiques. On se rend compte de la complexité du réglage de l'appareil.

Les mouvements de chaque élément ou les types de montage sont indiqués sur la figure 16. Pour la partie des faisceaux situés entre  $W_1$  et  $W_2$  les réglages permettent :

- d'assurer les conjugaisons optiques
- de conserver les angles pour préserver les symétries du schéma de principe.

### II-6-2 - Composants relatifs à la polarisation

Les éléments biréfringents ou polarisants ont des orientations bien définies ( $0, 45^\circ, 90^\circ$ ) par rapport au plan de base de l'appareil, c'est-à-dire aussi par rapport aux plans d'incidence sur les miroirs. Tout dérèglement affecte la qualité de la lumière parvenant sur l'analyseur donc la mesure. Nous nous proposons d'examiner l'influence des différents dérèglages concernant ces éléments. Nous résumons ci-dessous (tableau I), l'influence des différents dérèglages éventuels. L'annexe II en rend compte plus quantitativement.

- Défaut d'orientation du polariseur
- Modulateur : - défaut d'orientation de l'ensemble
  - modulation non symétrique
  - modulation non parfaitement sinusoïdale

- Prismes de Wollaston : défaut de conjugaison
  - longitudinalement
  - transversalement
- défaut d'orientation
- Désorientation de la lame  $\lambda/2$  de symétrisation
- Désorientation de la lame  $\lambda/4$  du compensateur

La figure 17 montre l'évolution de la vibration pour les différents dérèglages avec une représentation classique (coordonnées cartésiennes utilisées dans l'annexe II) ou une représentation par la sphère de Poincaré

### II-6-3 - Le bâti et l'échantillon (fig. 18 )

Lors d'une mesure, on doit amener l'ensemble du bâti au niveau de l'échantillon et les orienter l'un après l'autre . En fait, on prend une référence commune indépendante de l'échantillon et du bâti.

La référence est constituée par un miroir plan disposé par un réglage préalable parallèle à la position idéale de l'échantillon.

Une lunette autocollimatrice est solidaire du bâti, dirigée vers le miroir de référence et l'échantillon.

L'alignement se fait en deux temps :

- Alignement du bâti par rapport à la référence par autocollimation
- Alignement de l'échantillon sur la référence au moyen de la lunette autocollimatrice.

Les réglages adéquats sont prévus sur chaque élément en particulier l'inclinaison du marbre et les translations croisées par rails dans un sens et glissières dans l'autre.

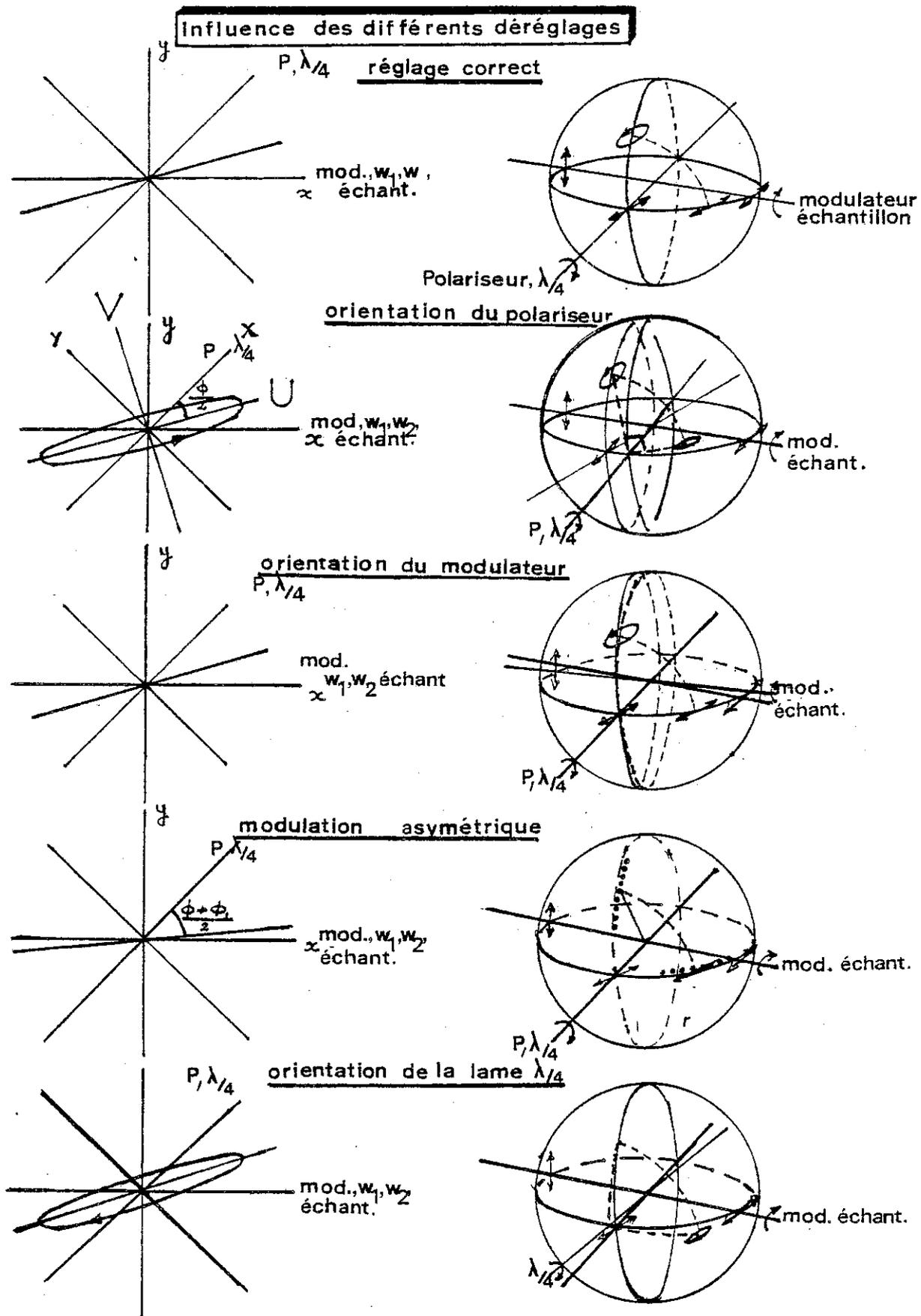
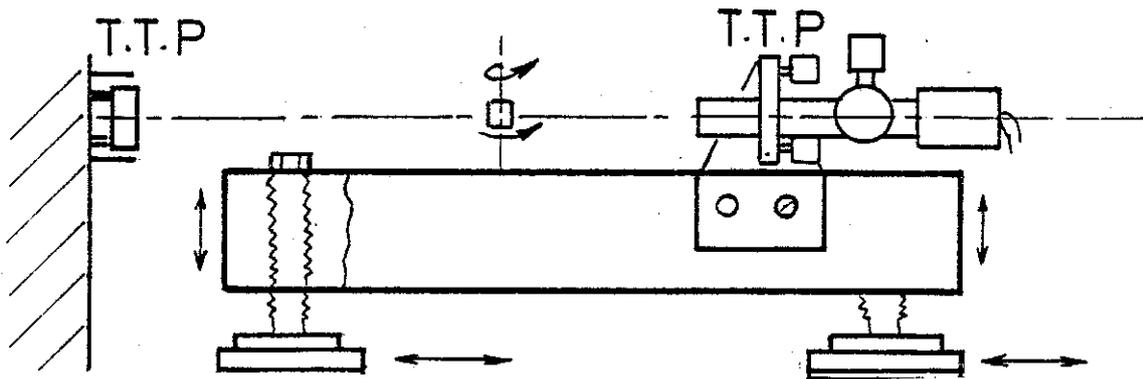
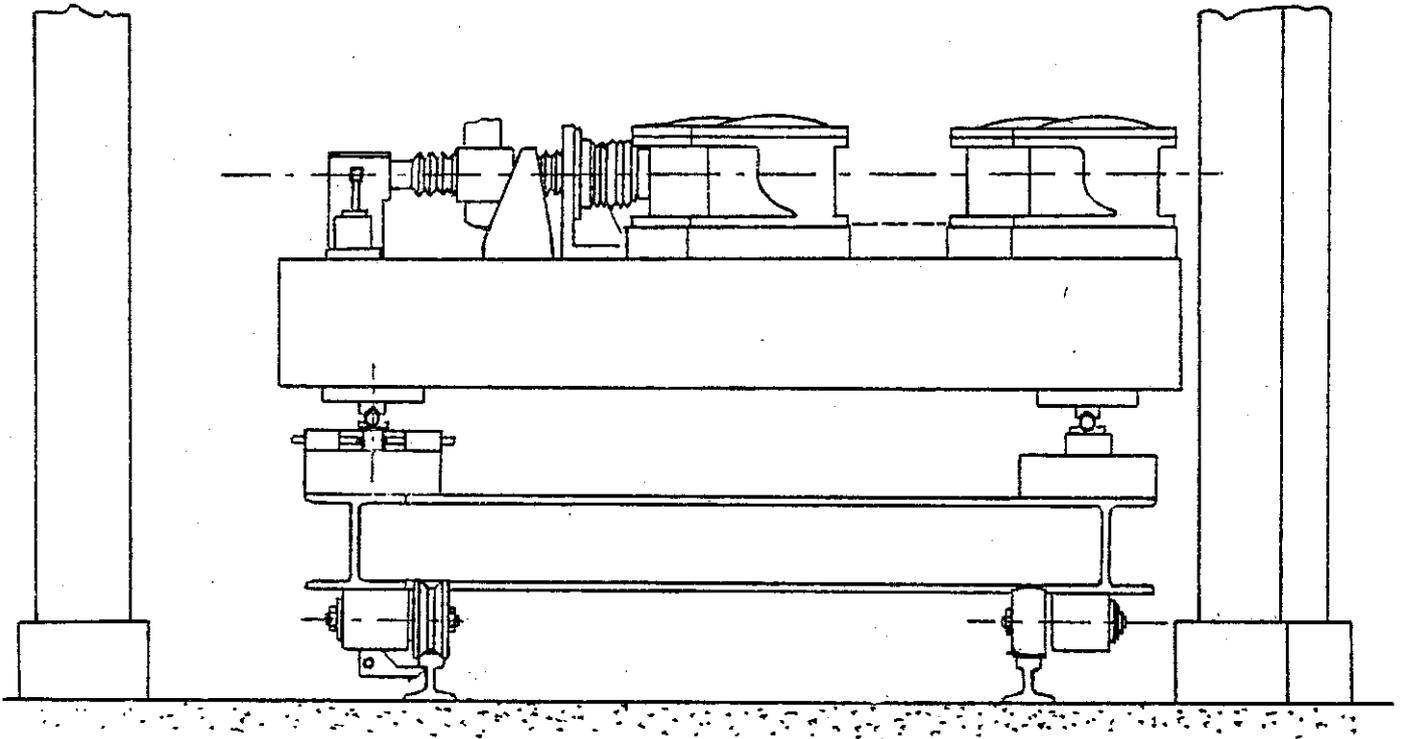


Figure 17

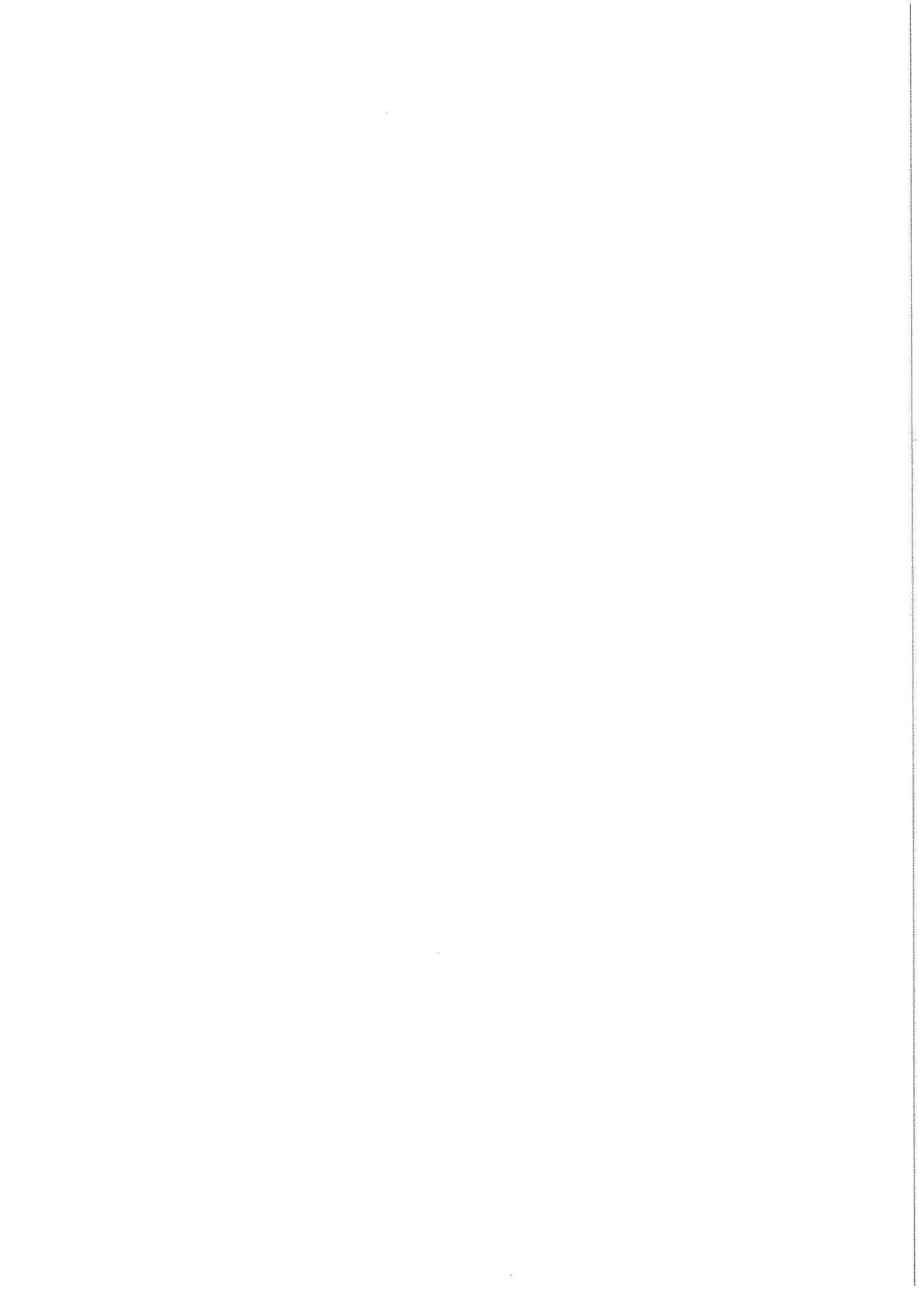


Réglage du bâti et de l'échantillon

Figure 18

TABLEAU I

Déréglage	Vibration émergente Influence sur le pointé
Orientation du polariseur	Elliptique (axes à $\phi/2$ de polariseur) Pas d'influence
Orientation du modulateur	Pas d'influence
Modulation :--non symétrique $\phi_{\text{mod}} = \phi_0 \sin 2\pi f_0 t + \phi_1$ - non sinusoïdale	Erreur systématique de $\phi_1/2$  Pas d'influence
Les prismes de Wollaston : a) conjugaison longitudinale  b) conjugaison latérale  c) Désorientation	Erreur systématique de $\frac{\Delta\phi}{2} = \frac{\phi_{w1} + \phi_{w2}}{2}$ Dédoublement du faisceau émergent idem, sans dédoublement.  Vibration elliptique (voir Annexe II)
Orientation de la lame $\lambda/4$	Elliptique - Erreur systématique





## C H A P I T R E III

### L'ECHANTILLON ET SON ENVIRONNEMENT

#### III-1 - L'ECHANTILLON

##### III-1-1 - Caractéristiques géométriques et optiques : (Fig. 19).

L'échantillon est une lame à faces parallèles de forme cubique (arête  $\approx 5$  mm). Les faces opposées réfléchissant la lumière sont polies optiquement. La tolérance concernant leur planéité est inférieure à  $\lambda/4$  sur chaque face. Le facteur de réflexion est amené au voisinage de l'unité par un dépôt (si nécessaire) de couche mince métallique (or ou aluminium).

Au niveau de l'échantillon et du contre-échantillon, les deux faisceaux sont distants de 2,67 mm. La projection du diaphragme de champ a une largeur de 2,2 mm et une hauteur variable. L'échantillon ne doit donc pas présenter de rabattement sur les bords. Cela exige de la part du polisseur, soit d'utiliser des cales d'un matériau identique, ou ayant des propriétés voisines de celui en cours de polissage, autour de celui-ci, soit de supprimer la partie rabattue de l'échantillon. On adoptera en général la première de ces deux possibilités.

##### III-1-2 - Influence d'un défaut de parallélisme (Fig. 20).

La comparaison à un contre échantillon parallélépipédique d'un échantillon présentant un défaut de parallélisme (ou prismatique) doit mettre en évidence ce défaut. L'image du champ (échantillon et contre-échantillon superposés) montre l'interférogramme caractéristique de la différence entre les parallélismes. Dans le cas d'un échantillon prismatique, on observe un réseau de franges parallèles dont le pas est :

$$x = \lambda/2\alpha \quad (\alpha = \text{défaut de parallélisme}).$$

ramené au niveau de l'échantillon

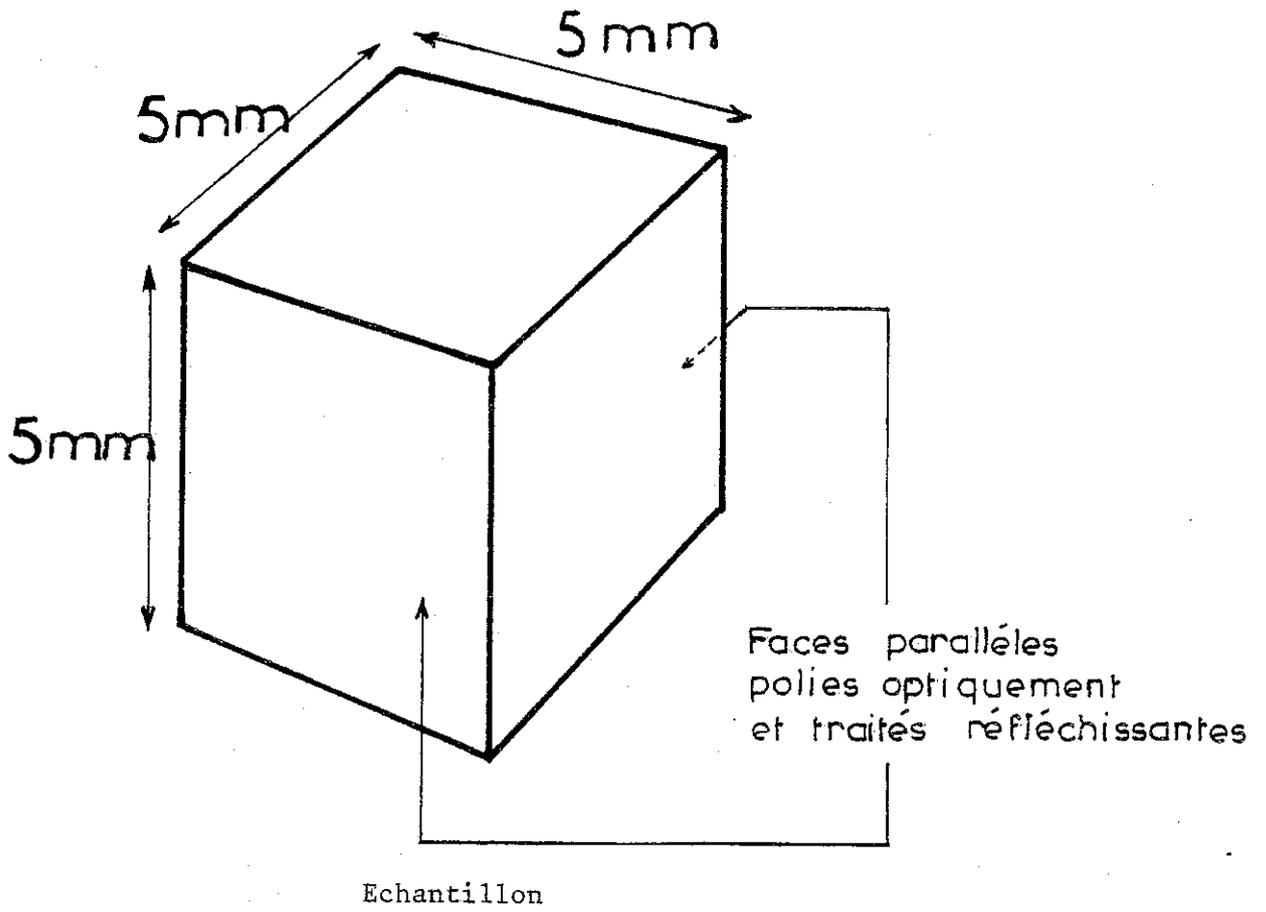
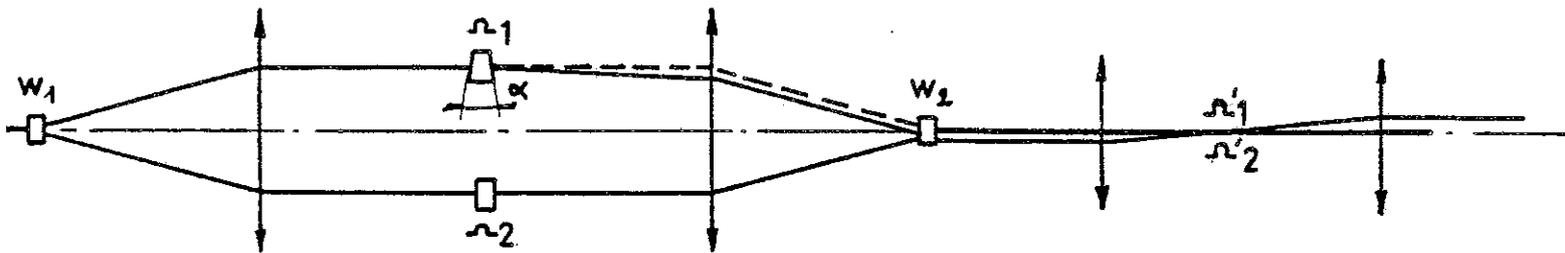


Figure 19



Influence d'un défaut de parallélisme

Figure 20

Si  $L$  est la plus grande dimension de l'échantillon et, si on prend comme tolérance que l'interfrange est le double de cette dimension  $2L = x$ , on déduit que :

$$\alpha < \lambda/4 L$$

soit pour un cube de 5 mm :  $L \sim 7,1$  mm et  $\alpha < 4,6''$

Il s'agit d'une tolérance assez serrée mais réalisable par un polisseur qualifié.

Remarquons d'autre part que la propriété d'insensibilité par rapport à la rotation d'échantillon de la direction du rayon émergent (après réflexion sur la deuxième face) n'est conservée qu'à condition de rester dans les petits angles.

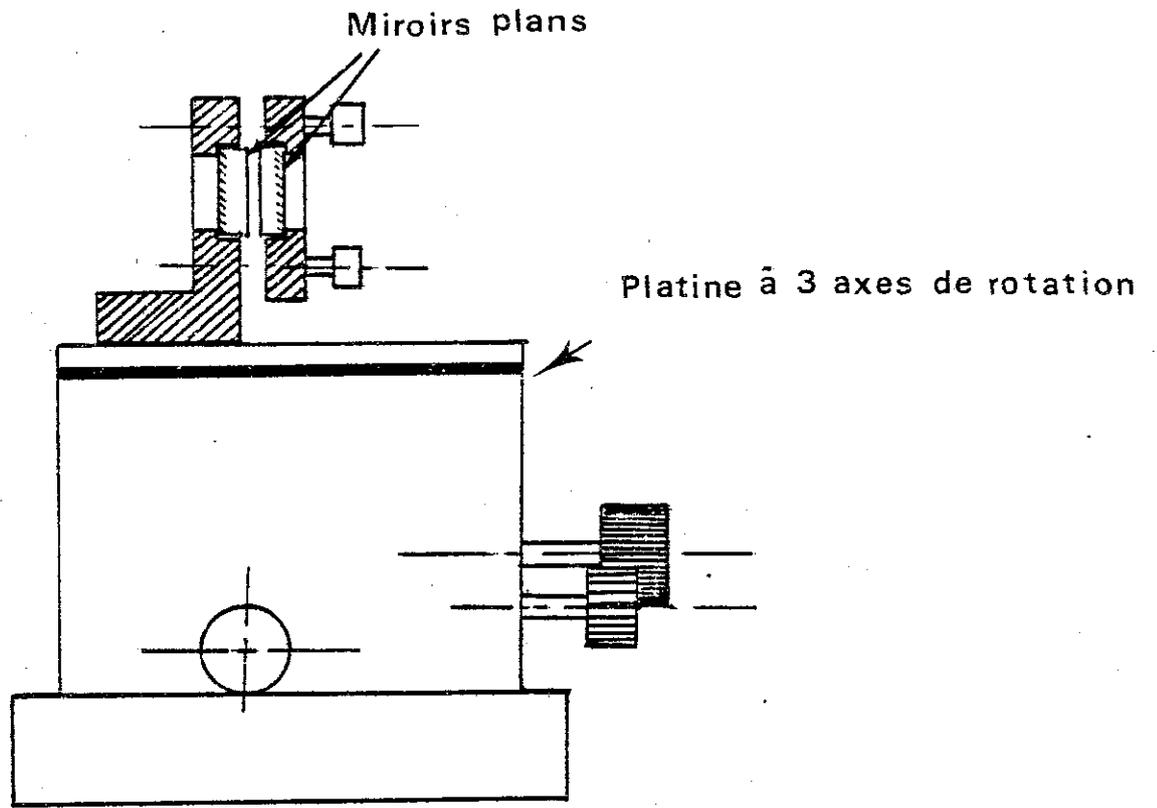
### III-1-3 - Amélioration de la tolérance sur le défaut de parallélisme de l'échantillon.

La tolérance précédente de  $5''$  environ correspond à la comparaison à un contre-échantillon rigide et parfaitement parallèle. Pour des échantillons respectant cette tolérance, on prendra effectivement un contre-échantillon dont la dilatation est pratiquement nulle à la température ambiante (ex. Cervit d'Owens - Illinois). Pour des échantillons dont le défaut de parallélisme dépasse les  $5''$ , nous utilisons un contre-échantillon d'angle continuellement variable (Fig.21) que nous amènerons au même défaut de parallélisme que l'échantillon de manière à opérer en teinte plate.

Remarquons que, même dans le cas d'un matériau à dilatation très anisotrope, le défaut de parallélisme reste constant quand la température varie.

### III-1-4 - Influence de l'épaisseur de l'échantillon

L'appareil a été conçu pour mesurer la dilatation d'un échantillon de 5 mm d'épaisseur. Il arrive souvent que des cristaux ne puissent être fabriqués à ces dimensions là. On utilise donc des échantillons plus petits. Il n'y a aucune influence sur l'imagerie pupillaire ( $W_1, W_2$ ) car la pupille se trouve à l'infini dans les espaces échantillon et contre-échantillon. Il y a seulement un déphasage  $(2\pi/\lambda) 2\Delta e$  systématique dû à la différence de longueur  $\Delta e$  entre échantillon et contre-échantillon. Comme on ne s'intéresse qu'à sa variation, la valeur  $\Delta e$  n'a pas d'importance pourvu qu'elle soit petite devant les distances focales mises en jeu.



CONTRE-ECHANTILLON A ANGLE VARIABLE

Sur l'imagerie du champ, le défaut d'épaisseur se traduit par une différence entre les positions longitudinales des images des faces de l'échantillon, toutefois il n'y a qu'une seule image du diaphragme de champ.

En résumé: une différence de longueur entre échantillon et contre-échantillon n'a pas d'influence sur la mesure.

### III-2 - LE PORTE-ECHANTILLON

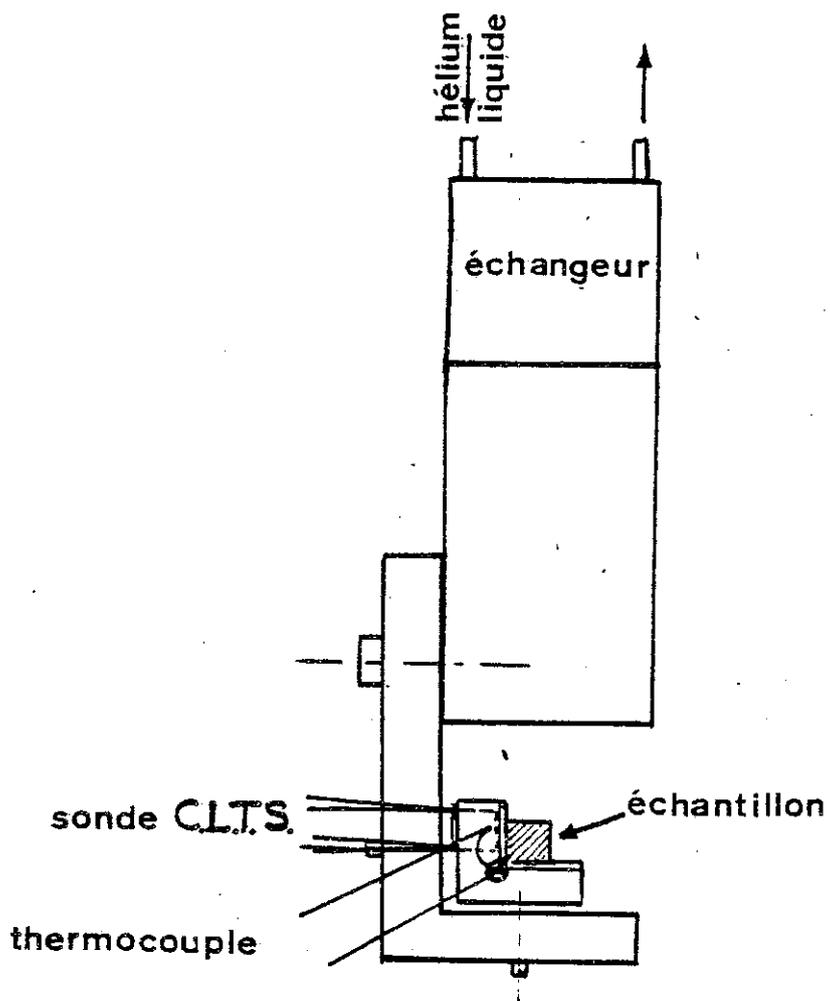
Le rôle du porte-échantillon consiste à assurer la tenue mécanique de l'échantillon tout en satisfaisant à des contraintes optiques et mécaniques.

- La tenue mécanique : L'échantillon doit être tenu avec le minimum de contrainte (afin d'éviter les modifications du comportement critique). Comme les forces de gravité ne suffisent pas, il est indispensable de tenir l'échantillon par un collage léger au moyen d'une colle restant souple à basse température.

- Les contraintes de l'optique : Le faisceau contre-échantillon doit passer à 2,2 mm de l'échantillon. Il faut pouvoir orienter l'échantillon par rapport au système optique. L'alignement est réalisé par les réglages disponibles d'une part sur le bâti (translations suivant les trois axes, inclinaison), sur le porte-échantillon d'autre part (rotation autour de deux axes).

- Les contraintes thermiques : Il s'agit d'assurer la mise en température de l'échantillon et sa régulation d'une part, de rendre possible une mesure fine d'autre part.

Les échanges thermiques à basse température sont obtenus par conduction métallique et gazeuse, par circulation de fluide réfrigérant (hélium). Les parties conductrices sont en cuivre tandis que l'inertie thermique de la partie refroidie est sauvegardée par des résistances thermiques en acier inox. La conduction gazeuse s'effectue entre l'échangeur calorimétrique parcouru par l'hélium liquide et les faces libres de l'échantillon au moyen d'un gaz d'échange (hélium) à faible pression (quelques torrs). La cuve à gaz d'échange, en inox ou en silice, porte les hublots en silice sans biréfringence pour le passage des faisceaux.



### Porte-échantillon

Figure 22

Une résistance de chauffage associée à une sonde rend possible la régulation thermique.

La température est mesurée très près de l'échantillon dans la pièce en cuivre qui supporte celui-ci. Il s'agit d'une sonde CLTS de Vishay-Micromesures. Le gradient de température entre l'échantillon et la sonde CLTS, c'est-à-dire la correction d'indication de celle-ci, est mesuré par un thermocouple différentiel.

La figure 22 représente l'environnement immédiat de l'échantillon.

### III-3 - LE CRYOSTAT

#### III-3-1 : Les fonctions assignées au cryostat :

Les rôles assignés au cryostat à hélium sont bien sûr la variation de température dans un domaine s'étendant de 4 K à la température ambiante et la régulation de celle-ci autour d'un point de consigne. De plus, il s'agit d'un cryostat optique devant laisser passer les rayons de lumière polarisée rectilignement.

L'échantillon doit rester immobile quand la température évolue et être insensible aux perturbations créées par l'environnement.

#### III-3-2 - Réalisation

Il s'agit d'un cryostat à hélium liquide, muni d'une garde d'azote, dont la conduction thermique au niveau de l'échantillon est notablement améliorée par l'utilisation d'hélium gazeux comme gaz d'échange.

Le dilatomètre a été implanté dans une pièce située en sous-sol et posé sur une dalle flottante désolidarisée du reste du bâtiment pour éviter les excitations mécaniques extérieures. Or, du fait d'une hauteur sous plafond limitée, la hauteur de l'enceinte a dû être restreinte artificiellement. C'est pourquoi le col du cryostat est replié entre l'attache de la garde d'azote et le vase d'hélium, ceci afin d'augmenter la distance entre ces deux parties pour des raisons évidentes de limitation des pertes par conduction. Cette disposition a toutefois montré que la position du vase d'hélium, donc du porte-échantillon, dépendait du niveau de remplissage du vase d'azote. L'ensemble porte-échantillon et cuve à gaz d'échange est suspendu à la base du vase d'hélium par trois tiges en acier inoxydable disposées à 120°. Celles-ci conservent la symétrie et ont un rôle de résistance thermique entre le porte-échantillon et la réserve d'hélium.

L'alimentation en hélium du calorimètre contenu dans la cuve à gaz d'échange est assurée par un prélèvement dans la réserve transférée à travers une microvanne à pointeau réglable. La cuve contient de l'hélium gazeux sous une pression de quelques torrs à basse température. Elle doit aussi laisser passer la lumière polarisée correspondant aux différents trajets optiques de l'interféromètre. Comme la température de la cuve varie à peu près comme celle de l'échantillon, la fonction "optique" constitue une difficulté technique. Il s'agit en effet d'éviter les biréfringences accidentelles causées par les contraintes sur les hublots d'une part, de maintenir la cuve étanche d'autre part.

Deux solutions ont été utilisées :

a- (fig. 23a) - Une cuve métallique (inox) dans sa partie supérieure se raccordant par une chaîne de verres appropriés à une partie en silice sur laquelle sont soudés des hublots de même matériau .

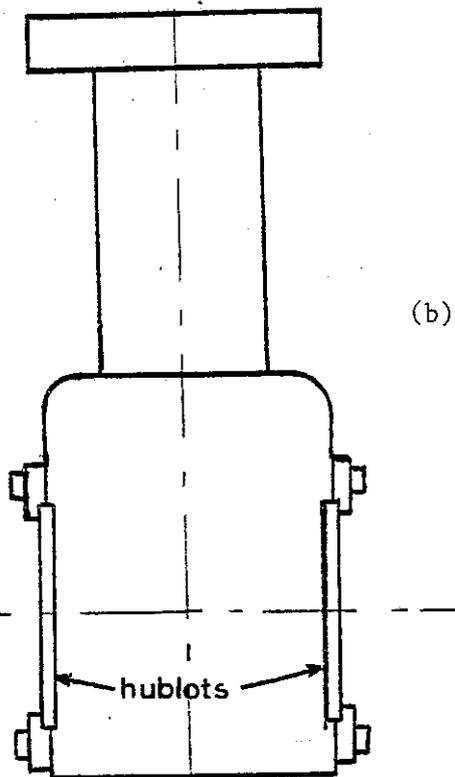
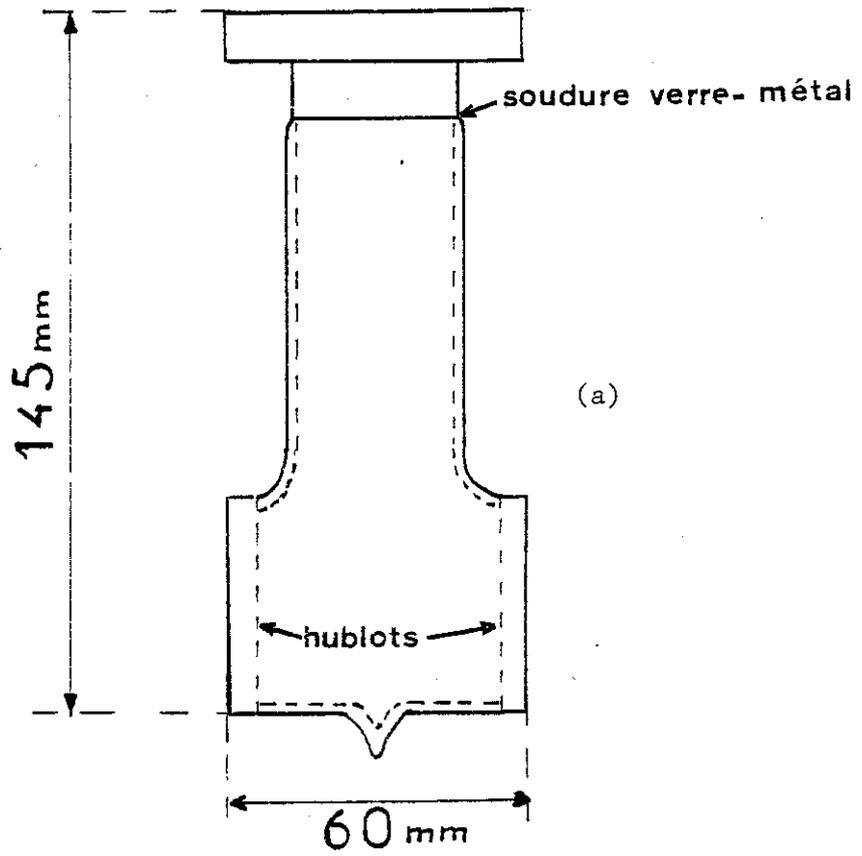
b-(fig. 23b) - Une cuve en acier inox sur laquelle les hublots sont montés de façon classique avec un joint d'indium.

La solution a) est optiquement plus satisfaisante car lorsqu'elle est bien réalisée, il ne subsiste pratiquement aucune biréfringence. Elle a toutefois l'inconvénient de la fragilité à cause de la soudure verre-métal.

Selon le type de mesure que l'on souhaite faire, on prendra l'une ou l'autre des cuves : type a) pour les mesures fines, type b) pour les mesures réclamant moins de résolution.

### III-3-3 - Performances

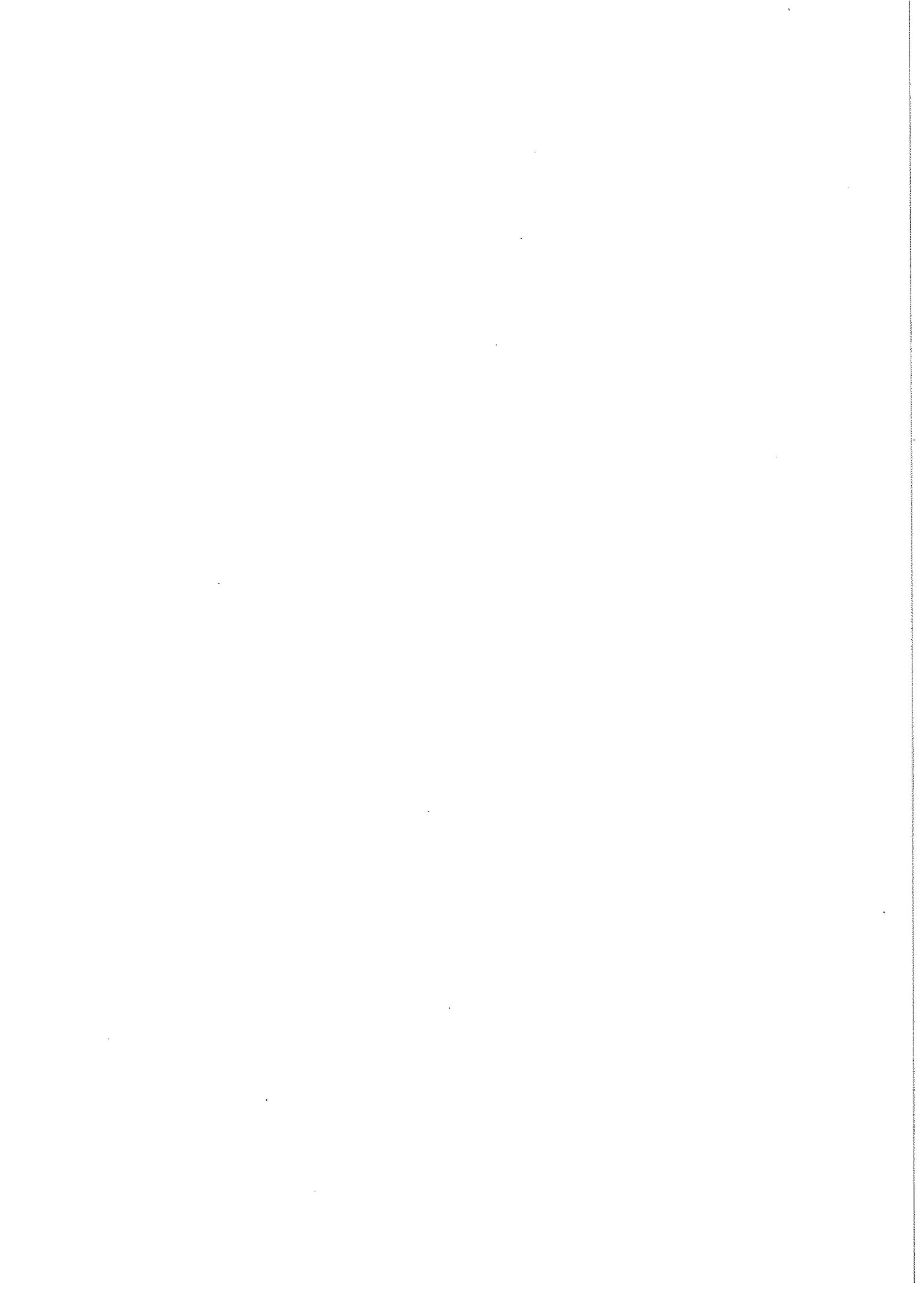
La température de l'échantillon peut varier de quelques K à 350 K environ. Nous verrons au chapitre IV que la régulation peut donner une stabilisation de  $\pm 1,5 / 1000$  ème de degré. De plus, la consommation d'hélium est minime.



LES CUVES

Figure 23







## C H A P I T R E I V

### LES PROCESSUS OPERATOIRES, LA TEMPERATURE ET LES PERFORMANCES

#### IV- 1 - LES MODES DE FONCTIONNEMENT

Toutes les études de dilatation ne sauraient réclamer la même résolution sur les allongements et la température. Aussi avons-nous défini deux modes de fonctionnement compatibles avec l'appareillage.

##### IV-1-1 - Fonctionnement semi-automatique - Dérive thermique :

Nous avons vu que le paramètre de commande est la variation de température de l'échantillon  $\Delta T$  et que la chaîne de mesure fournit l'allongement correspondant  $\Delta l$ . La variation  $\Delta T$  est obtenue par variation du courant dans la résistance de chauffage. Le rôle de l'automatisme consiste à assurer le suivi des autres opérations qui se poursuivent simultanément : pointé et mesures de température.

L'organigramme schématique (Fig.24) suivant représente les différents stades amenant à un point de mesure (T,  $\Delta l$ ).

Ces opérations sont réalisées par le dispositif représenté sur la Fig. 25 .

Le calculateur commande la rotation de l'analyseur, la mesure de celle-ci et la mise en avance sur le phénomène, la poursuite de l'évolution du signal de sortie du détecteur synchrone et, au passage à zéro, la prise des valeurs de l'angle, de la température et de l'intervalle de temps par rapport au pointé précédent et fournit ces informations sur les organes de sortie.

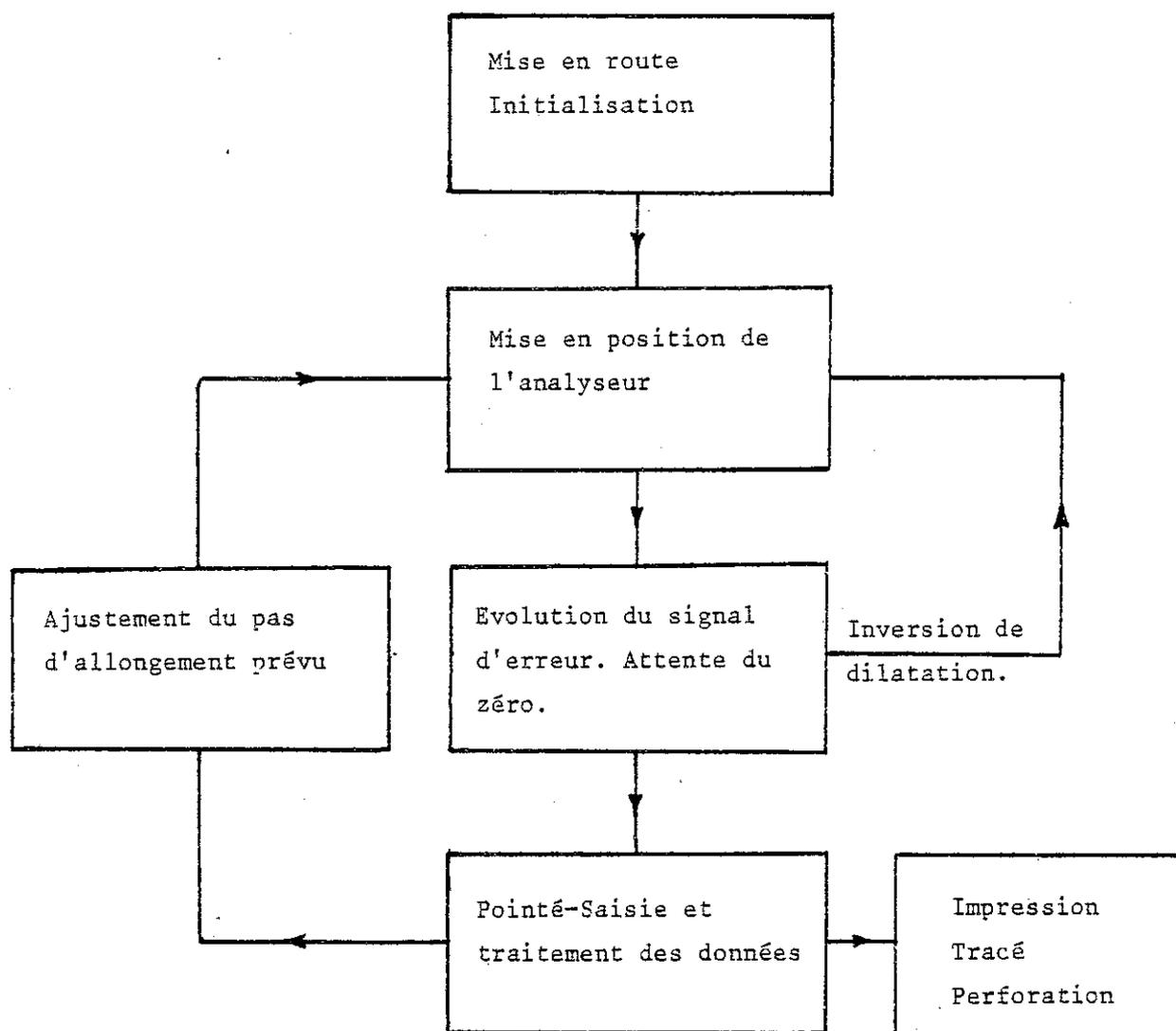


Figure 24

Seule la progression de la dérive thermique n'est pas automatisée. Un programmeur de température, couramment utilisé par ailleurs, ne conviendrait pas à nos mesures car en général on ne connaît pas à l'avance le régime de chauffe le mieux adapté.

La meilleure solution pour l'asservissement du régime de chauffe consiste à adapter la puissance de manière à obtenir un allongement constant par unité de temps ( $\Delta l/\Delta t = Cte$ ).

Le chapitre V présente des courbes d'allongement réalisées en dérive thermique et en fonctionnement semi-automatique.

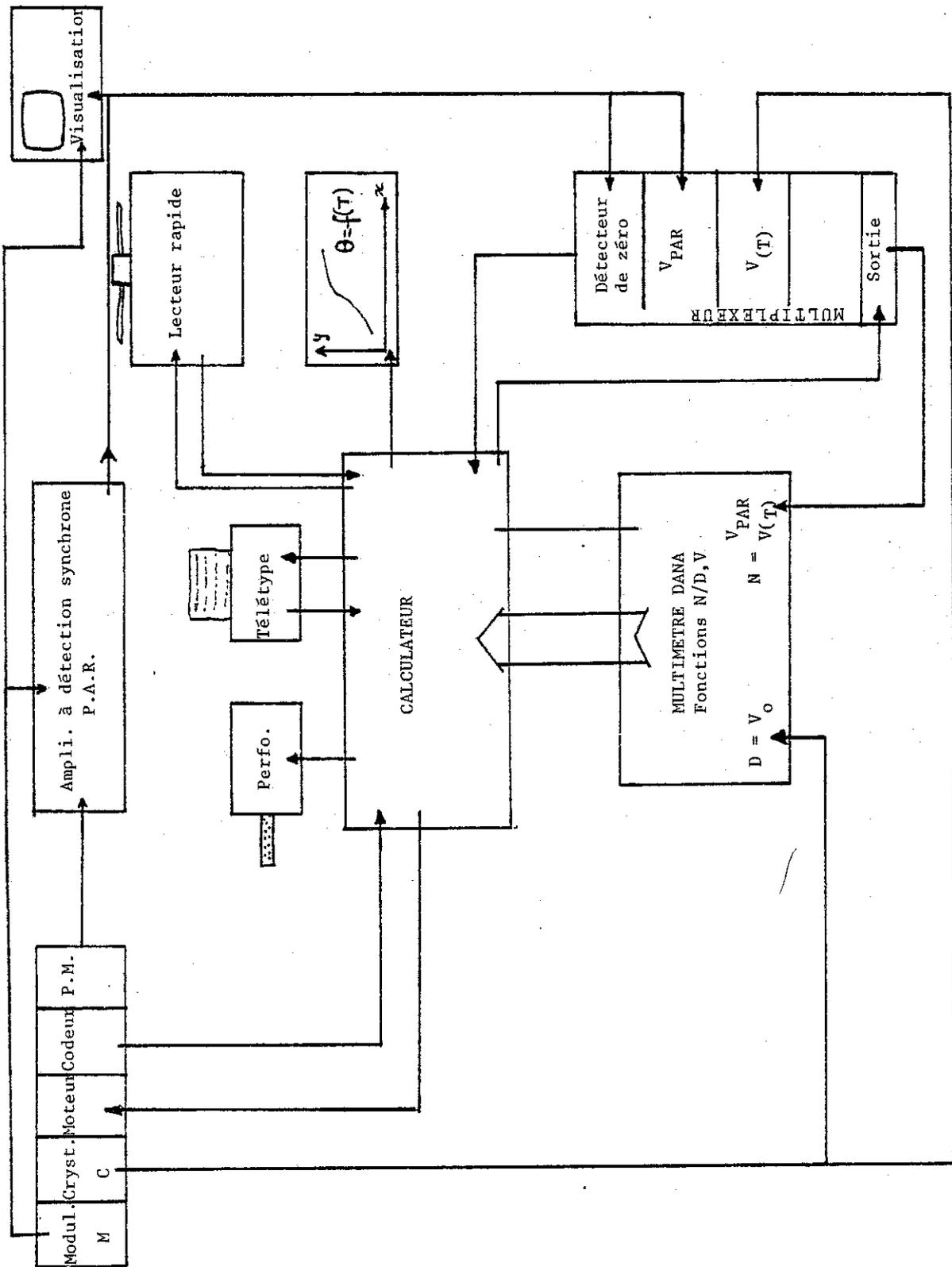


Figure 25

IV-1-2 - Fonctionnement en paliers de température (manuel) :

Dans le mode de fonctionnement précédent, il est évident que l'échantillon constitue un système hors d'équilibre. Or, lors des mesures de dilatation thermique, on mesure bien sûr l'allongement  $\Delta l$  mais aussi l'accroissement de température  $\Delta T$ . Il est donc indispensable que la température de l'échantillon soit définie en tout point à mieux que  $\Delta T/2$ .

Dans le cas de mesures fines, c'est-à-dire dans des zones de température où les propriétés de l'échantillon évoluent de façon notable, l'homogénéité en température de l'échantillon est fondamentale. Il est donc indispensable de stabiliser celle-ci par une régulation appropriée. Dans ces conditions, l'organigramme du paragraphe précédent ne convient plus.

On opère, dans le cas de mesures fines, en réalisant des paliers de température correspondant à des  $\Delta T$  faibles en général. Les mesures correspondantes d'allongement et de température sont faites par approche du zéro du signal d'erreur dans chaque cas et par mesure précise sur un enregistrement.

L'organigramme devient ainsi dans ce mode de fonctionnement :

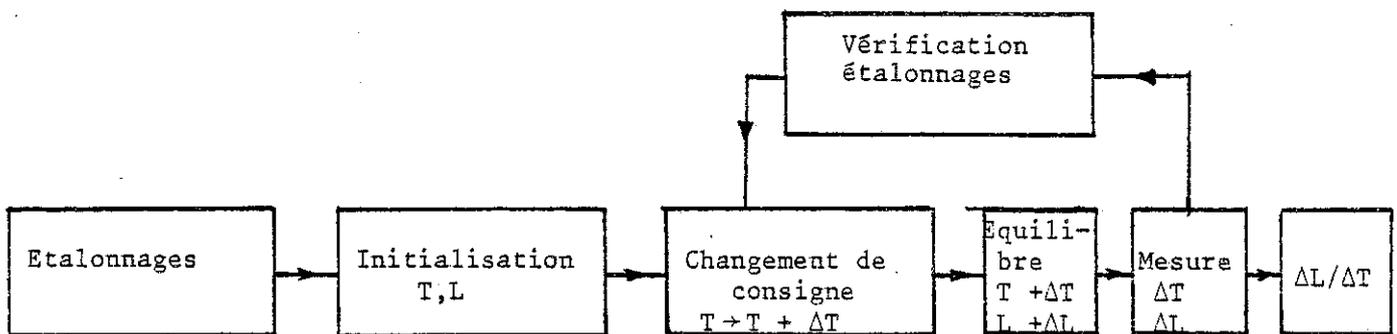


Figure 26

## IV-2 - REGULATION ET MESURES DES TEMPERATURES

### IV-2-1 - La régulation

La source froide est constituée au niveau de l'échantillon par la circulation d'hélium liquide dans l'échangeur et par la conduction au moyen des résistances thermiques qui supportent l'ensemble cuve-échangeur-porte-échantillon.

La source chaude est la résistance chauffante bobinée sur le corps de l'échangeur.

La régulation du chauffage est du type classique à actions proportionnelle, intégrale et dérivée (P.I.D.) par rapport au signal d'erreur. La valeur de consigne est exprimée en valeur de résistance (ohms).

### IV-2-2 - Les mesures de température

#### IV-2-2-1 - Fonction semi-automatique : (Dérive thermique) :

- Principe et réalisation :

La sonde de température est la résistance thermovariable d'une sonde CLTS (Cryogenic Low temperature sensor) produite par Vishay-Micromesures dont la résistance varie de  $220\Omega$  à l'hélium liquide jusqu'à  $290\Omega$  à la température ambiante - soit une variation de  $0,24\Omega/K$ .

Comme nous avons automatisé le fonctionnement de l'appareil, il était indispensable de digitaliser l'information concernant la valeur de la résistance de la sonde. Au lieu d'utiliser un voltmètre digital, qui présente l'inconvénient de faire passer dans la sonde un courant donné pour une gamme de résistance donnée et, dans notre cas, trop important (de l'ordre de  $1mA$ ) nous avons préféré faire passer dans la sonde un courant faible  $40\mu A$  pour ne pas fausser les mesures à basse température. D'autre part, ce courant étant délivré par des piles, donc indépendant du secteur et de ses perturbations, varie toutefois dans le temps. Aussi pour nous dégager de cet inconvénient avons-nous adopté le schéma suivant (Fig. 27).

Les signaux proportionnels à  $R_{CLTS} \cdot i$  pour la sonde et  $R_0 \cdot i$  où  $R_0$  connue, sont envoyés respectivement sur les voies numérateur et dénominateur d'un quotientmètre digital piloté par le calculateur.

Le terme de courant  $i$  disparaît dans le rapport :

$$Q = \frac{N}{D} = \frac{R_{CLTS}}{R_0}$$

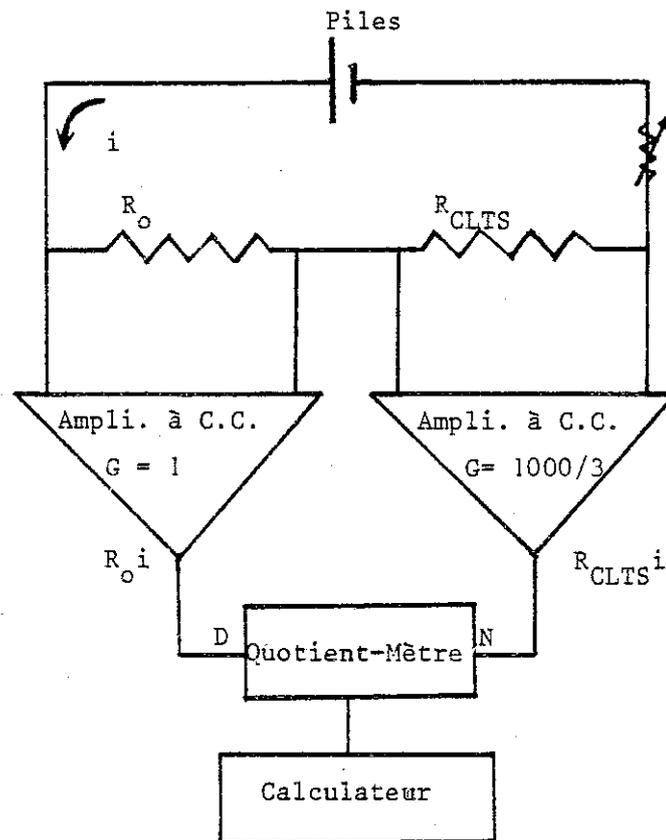


Figure 27

IV-2-2-2 - Fonctionnement en paliers de température

On améliore la résolution sur la mesure de la résistance de la sonde en utilisant une méthode d'opposition fonctionnant en alternatif.

Le schéma de principe de ce comparateur est représenté par la figure 28.

Au voisinage de l'équilibre, le sommateur reçoit sur ses deux voies une tension proportionnelle à la résistance à mesurer ( $R_{CLTS}$ ) d'une part, une tension ajustable grâce à un diviseur potentiométrique d'autre part. Ces deux signaux étant en opposition de phase, on enregistre en sortie du détecteur synchrone réglé sur le fondamental, l'évolution de la somme qui s'annule quand les deux tensions sont opposées. La lecture du diviseur potentiométrique permet de déduire la valeur de la résistance de la sonde CLTS.

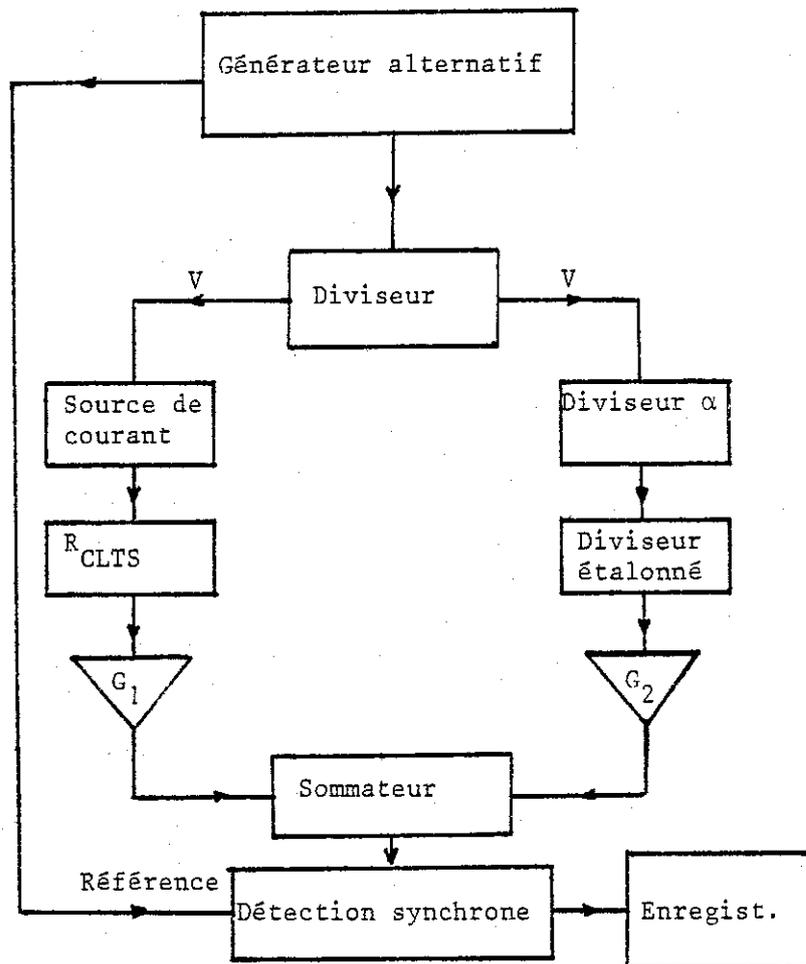


Figure 28

Le comparateur est réalisé notamment avec les éléments suivants :

- générateur Hewlett Packard, 230 A, fonctionnant vers 177 Hz.
- Diviseur potentiométrique Thomson-Varley. La plus petite variation (gamme  $10^{-6}$ ) correspond à 0,002 soit 0,001 K de résolution par interpolation.
- Amplificateur à détection synchrone : Princeton Applied Research HR 8.

#### IV-3 - PERFORMANCES DE L'APPAREIL

##### a) Les causes de bruit - les remèdes :

Les performances de l'interféromètre :

En dehors des divers dérèglages éventuels étudiés plus haut, les performances de l'interféromètre sont affectées par les vibrations mécaniques et les fluctuations de gradient d'indice d'une part, les dérives thermiques d'autre part. On est donc amené à protéger la partie optique du dilatomètre vis-à-vis des perturbations extérieures.

La majeure partie du trajet optique sensible est mis sous vide au moyen de caissons étanches. Quant à l'insensibilisation aux vibrations mécaniques, nous avons déjà signalé l'implantation de l'ensemble sur une dalle flottante désolidarisée du bâtiment. On utilise une pompe ionique qui n'engendre aucune vibration mécanique.

L'interféromètre est isolé thermiquement pour minimiser les dérives thermiques.

Il subsiste toutefois des vibrations transmises par le sol, d'une part, par les vibrations propres du cryostat dues à l'ébullition de l'hélium, ainsi que par les convections du gaz d'échange, d'autre part.

##### b) Performances intrinsèques :

###### 1 - Allongement :

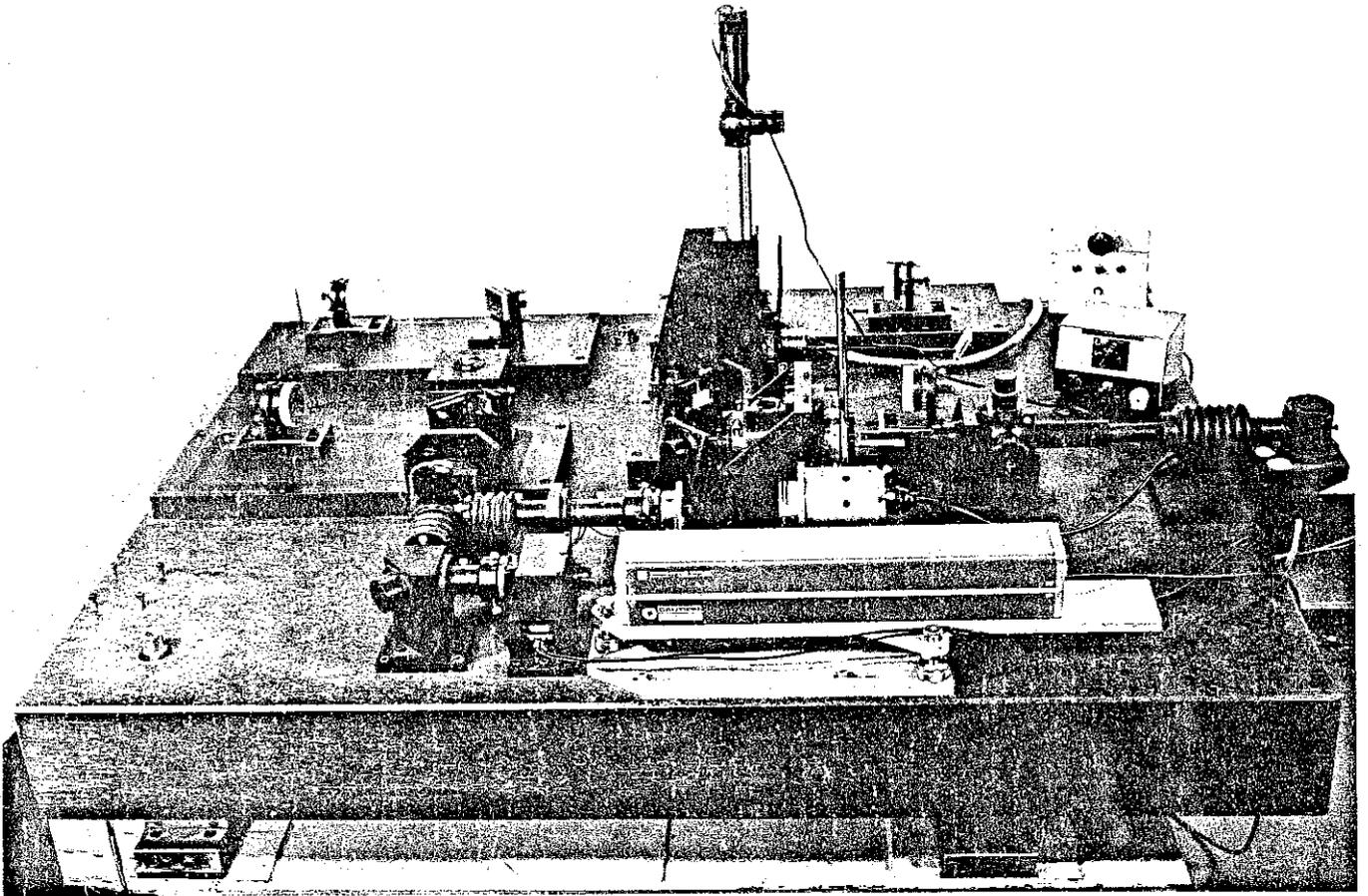
La résolution théorique est donnée par la résolution du codeur d'angle ( $2^{17}$  bits), soit  $0,05 \text{ \AA}$  pour un pointé.

Par des mesures en paliers sur des échantillons répondant aux spécifications imposées détaillées plus haut, nous sommes parvenus à  $0,1 \text{ \AA}$  sur un pointé, soit  $0,2 \text{ \AA}$  pour un pas, pour une constante de temps supérieure à 1 seconde.

Les pas peuvent être de quelques Angstroms.

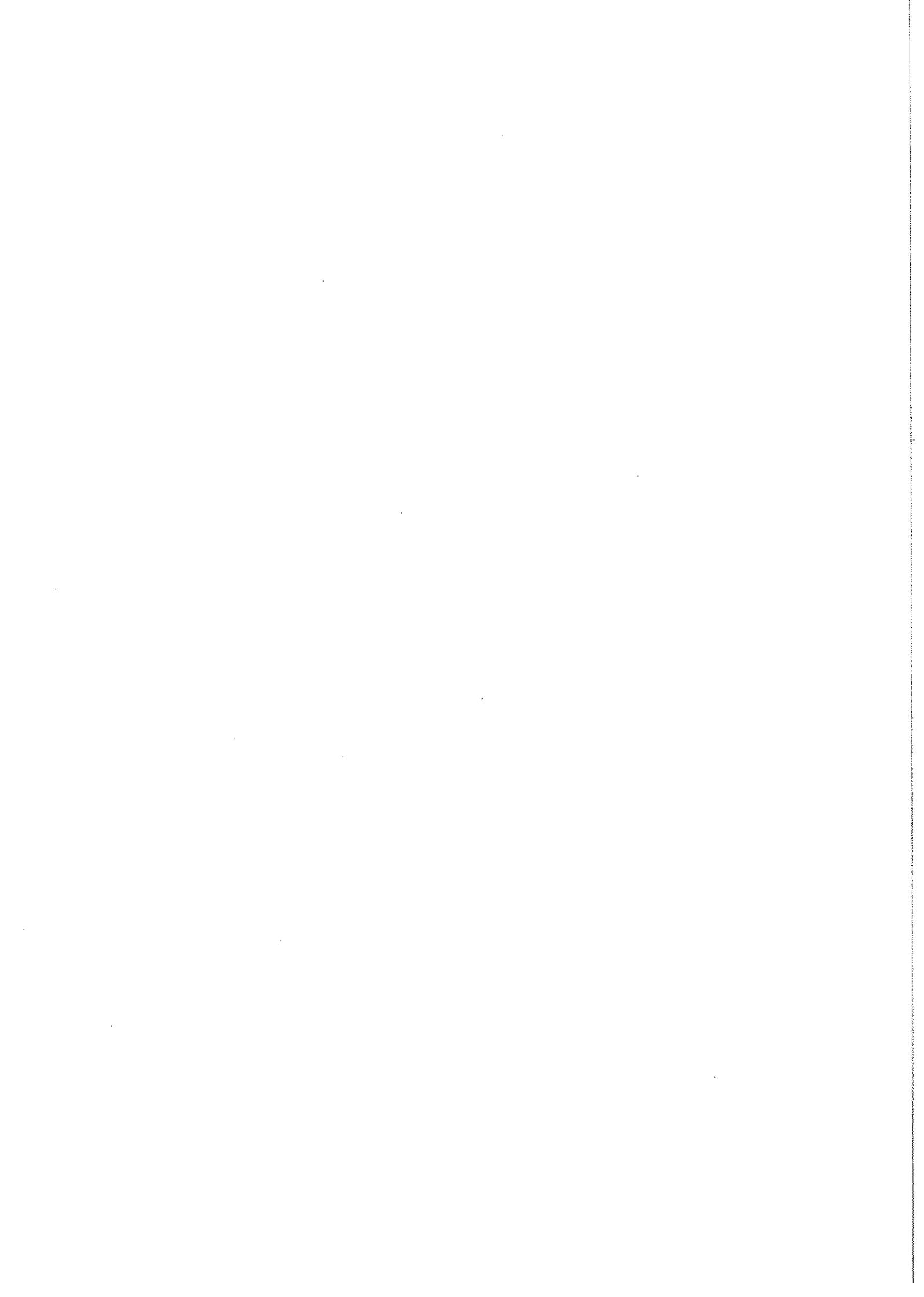
###### 2 - Température :

Le multimètre donne une résolution de  $0,012 \text{ K}$ , tandis que la mesure par compensation résout  $1/1000 \text{ K}$ .



VUE D'ENSEMBLE DE LA PARTIE OPTIQUE DU DILATOMETRE .  
(SANS LES CAISSONS ETANCHES)







## CHAPITRE V

### DILATATION DE FLUORURES DE METAUX DE TRANSITION

#### V-1 - Résultats expérimentaux

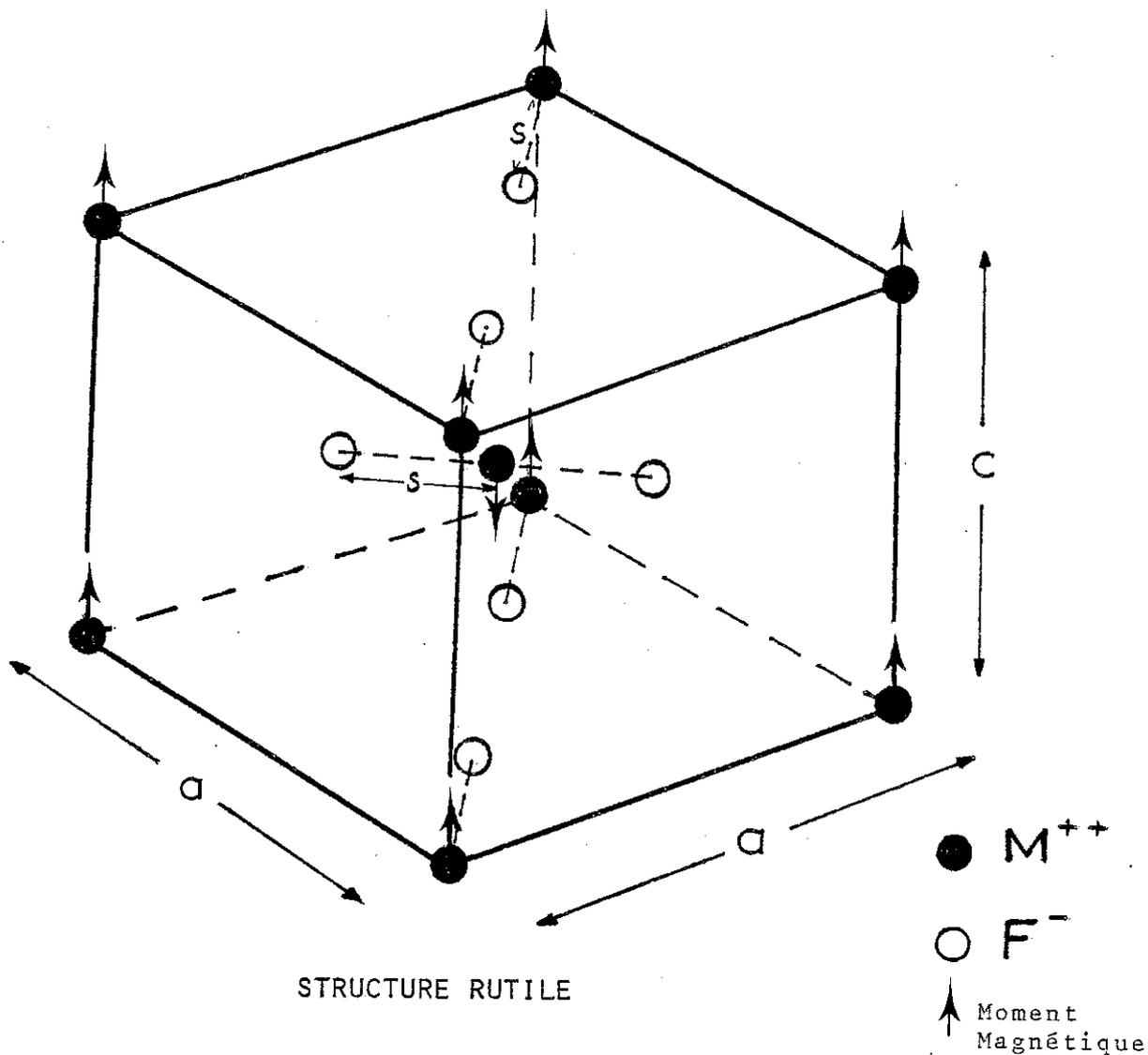
Les fluorures des métaux de transition  $MF_2$  ont la structure quadratique avec un motif constitué des deux ions Fluor  $F^-$  disposés symétriquement par rapport à un ion métallique  $M^{++}$ . Les motifs  $MF_2$  contenus dans des plans réticulaires successifs perpendiculaires à l'axe c sont orthogonaux. (Fig. 29).

Lorsque le métal M est magnétique (Mn, Fe), le matériau est antiferromagnétique quand la température T est inférieure à la température de Néel  $T_N$ . Au delà de  $T_N$ , l'ordre disparaît, le matériau est devenu paramagnétique.

La maille magnétique contient 6 ions ( $2M^{++}$ ,  $4F^-$ ). Les sous-réseaux correspondent aux plans réticulaires identiques (même direction de motif).

Nous avons mesuré l'allongement d'échantillons monocristallins de  $ZnF_2$ ,  $MnF_2$ ,  $FeF_2$  dans une zone de température s'étendant de 10 K environ jusqu'à l'ambiante. Pour chaque monocristal, nous avons effectué des mesures suivant les deux directions a(100) et c(001).

Les cristaux ont été fabriqués au LETI (Cristal-tec) de Grenoble par la méthode de flux. Ils ont été polis optiquement sur 2 ou 4 faces par les Ets FICHOU (Fresnes) et contrôlés au laboratoire (rayons X, polarisation, caractéristiques optiques). Comme nous l'avons



STRUCTURE RUTILE

Paramètres de maille*			
	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$s$ (Å)
ZnF <sub>2</sub>	4,7030	3,1328	2,022
FeF <sub>2</sub>	4,6945	3,3097	1,992
MnF <sub>2</sub>	4,8738	3,3107	2,095

\* A la température ambiante (selon K.V. Krishna Rao - Thermal Expansion 1973.AIP Conf.Proc.N 17, p.221 ).

Figure 29

décrit plus haut, la mesure se résume à l'évaluation simultanée de deux paramètres : l'angle de repérage du plan de polarisation  $\theta$  et la température de l'échantillon T. L'origine des angles est arbitraire. Comme la longueur de l'échantillon n'est mesurable correctement qu'à la température ambiante, nous avons décalé l'origine de manière à avoir un allongement nul à cette température.

La figure 30 représente la courbe  $\theta = f(T)$  originale correspondant à la mesure d'allongement du  $ZnF_2$  selon la direction (100) (a)

L'allongement  $\Delta l$  correspondant exprimé en microns est indiqué également sur la figure 30.

On préfère le plus souvent représenter les allongements relatifs  $\Delta l/l$  indépendants de la longueur de l'échantillon.

Les figures 31 à 33 correspondent aux allongements relatifs des fluorures de zinc, de fer, et de manganèse selon les directions (100) et (001).

On déduit les coefficients de dilatation linéaires  $\alpha_a(T)$  ou ( $\alpha_{\perp}$ ) et  $\alpha_c(T)$  (ou  $\alpha_{\parallel}$ ) (figures 34 à 36) . Les coefficients de dilatation volumique  $\beta(T)$  en fonction de la température, peuvent être déduits des précédents, car :

$$\frac{dv}{v} = 2 \frac{da}{a} + \frac{dc}{c}$$
$$\beta = \alpha_c + 2 \alpha_a$$

Nous avons également représenté quelques détails des courbes de dilatation (Fig. 37, 38) dans la région des points de transition. Ces courbes donnent une idée de la sensibilité de l'appareillage.

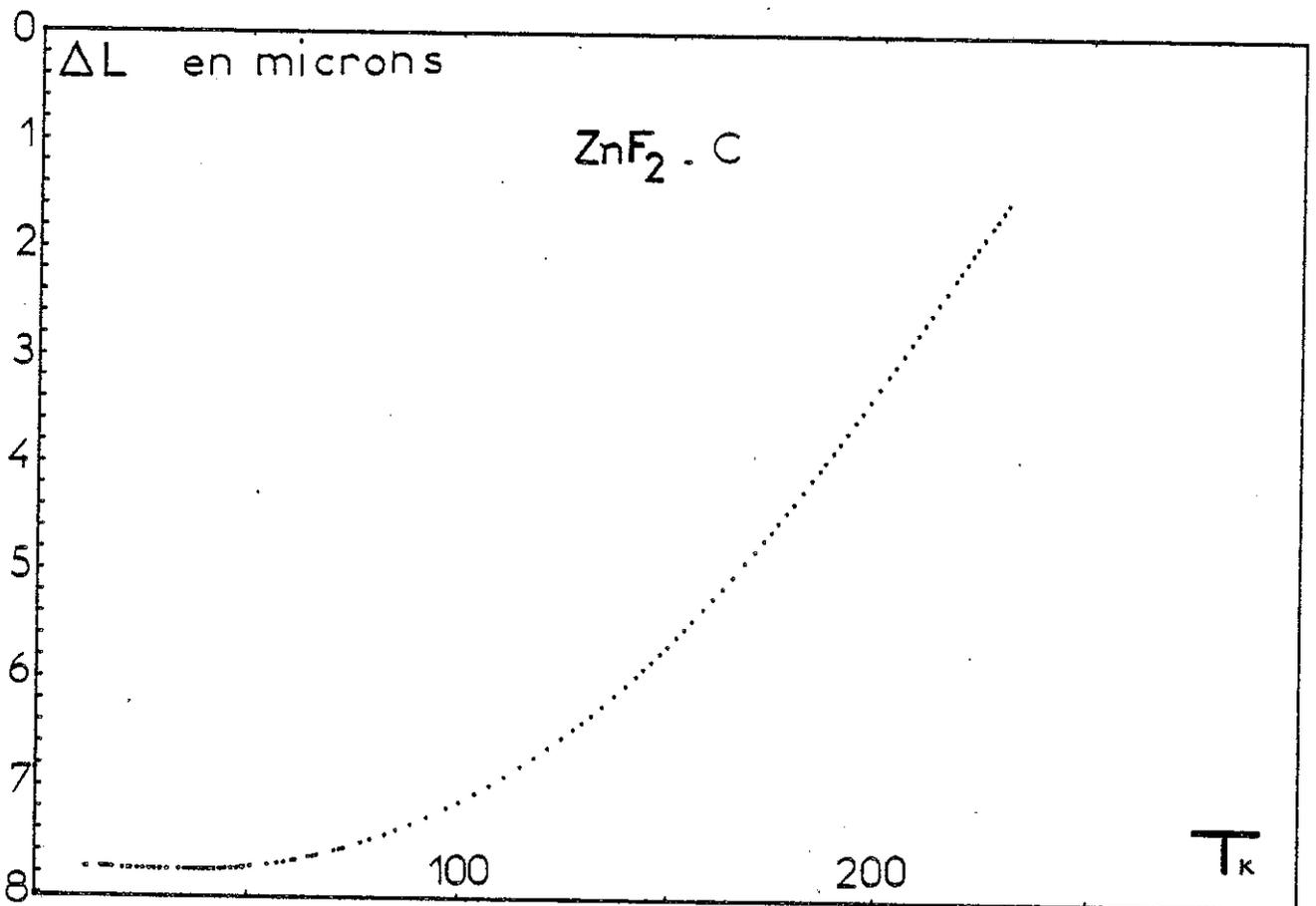
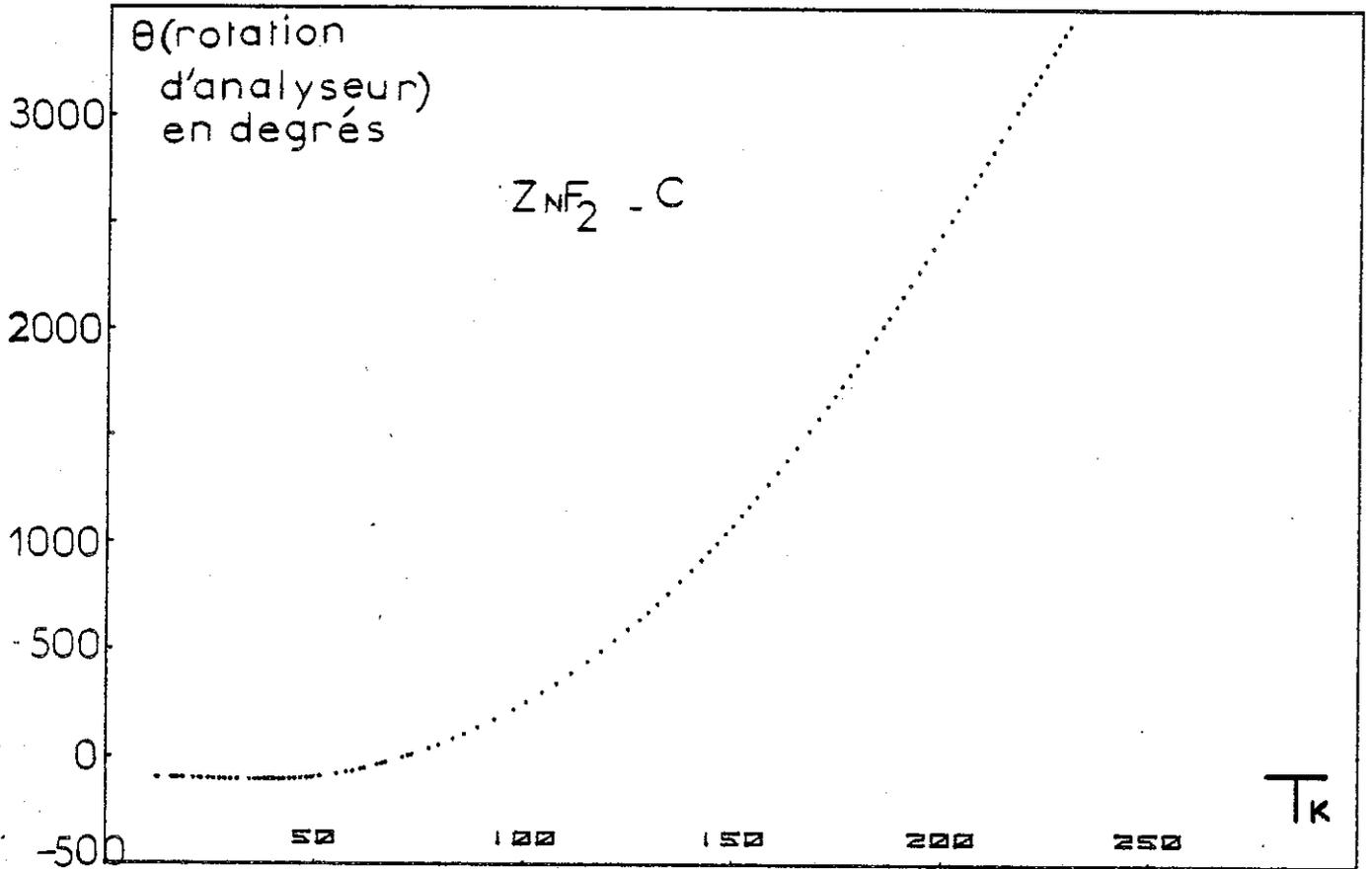


Figure 30

$\Delta T_k$

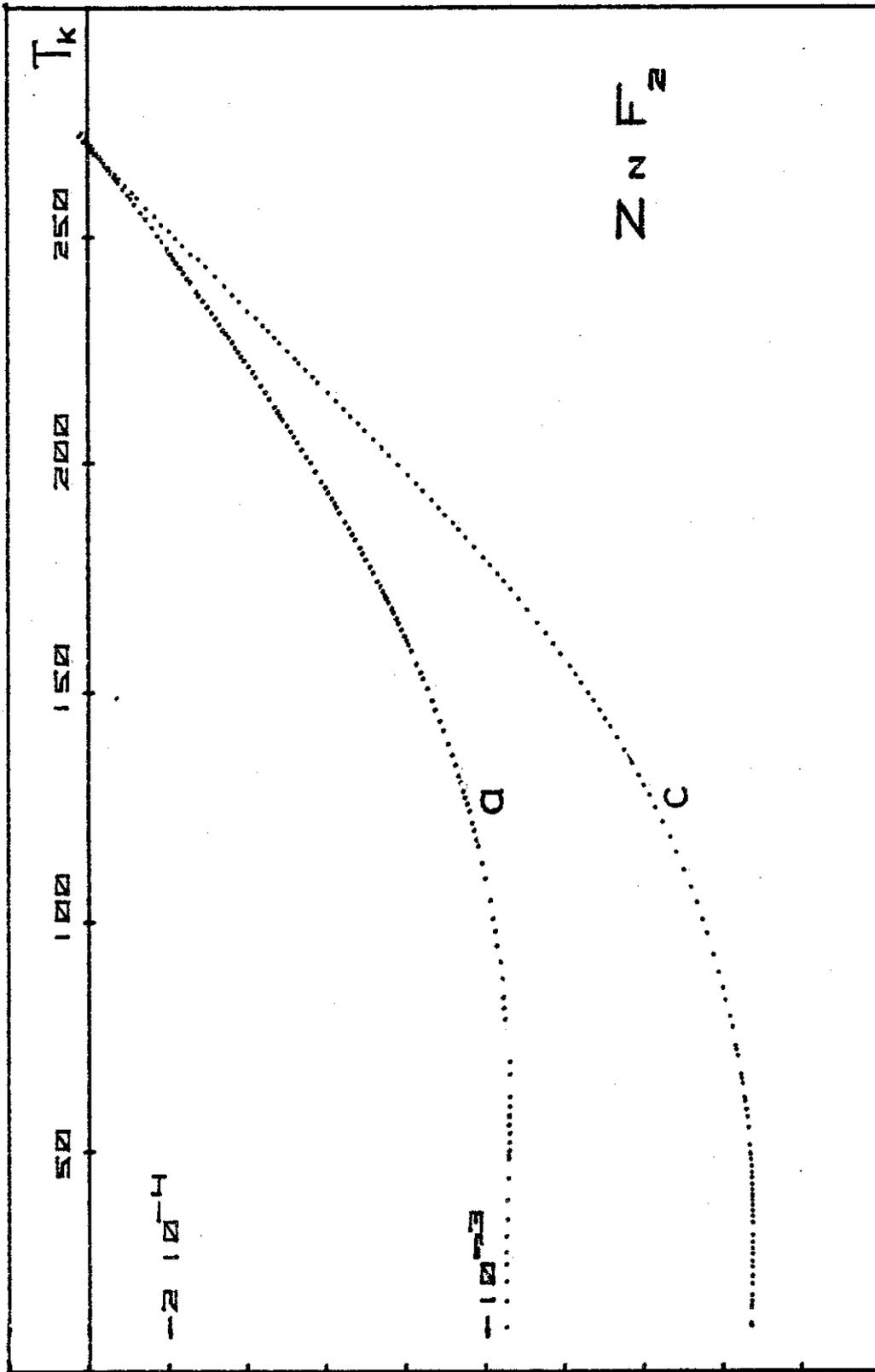


Figure 31

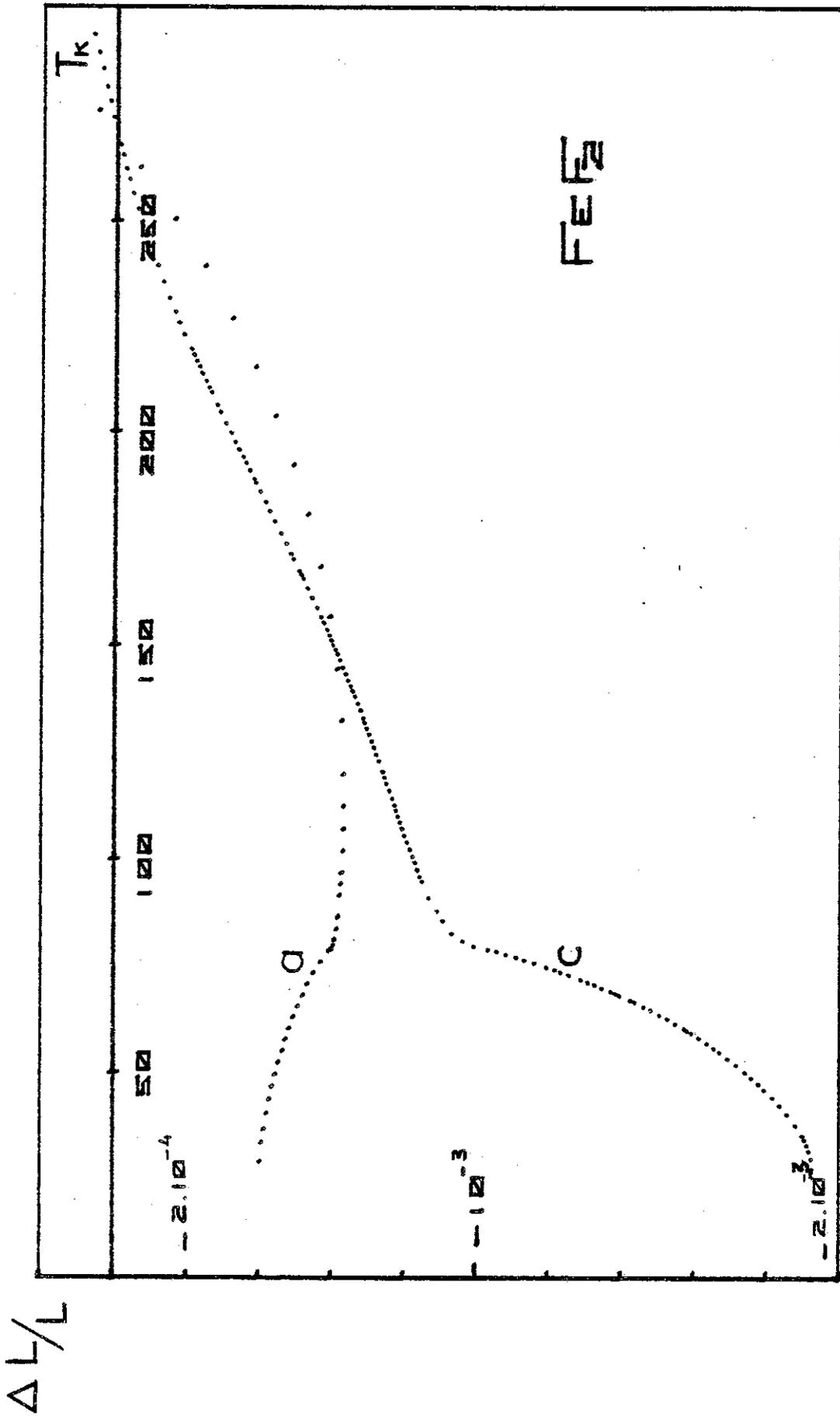


Figure 32

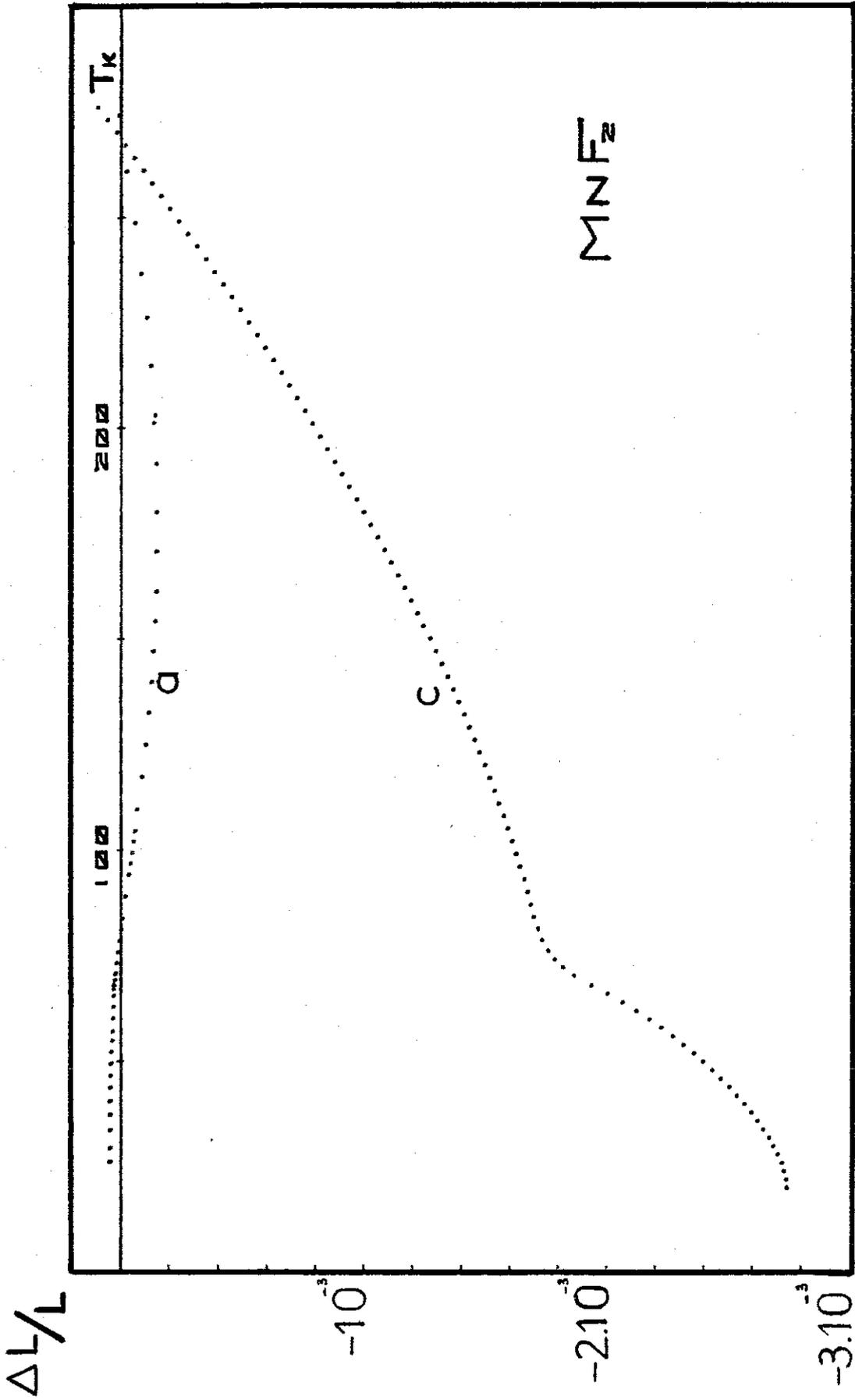


Figure 33

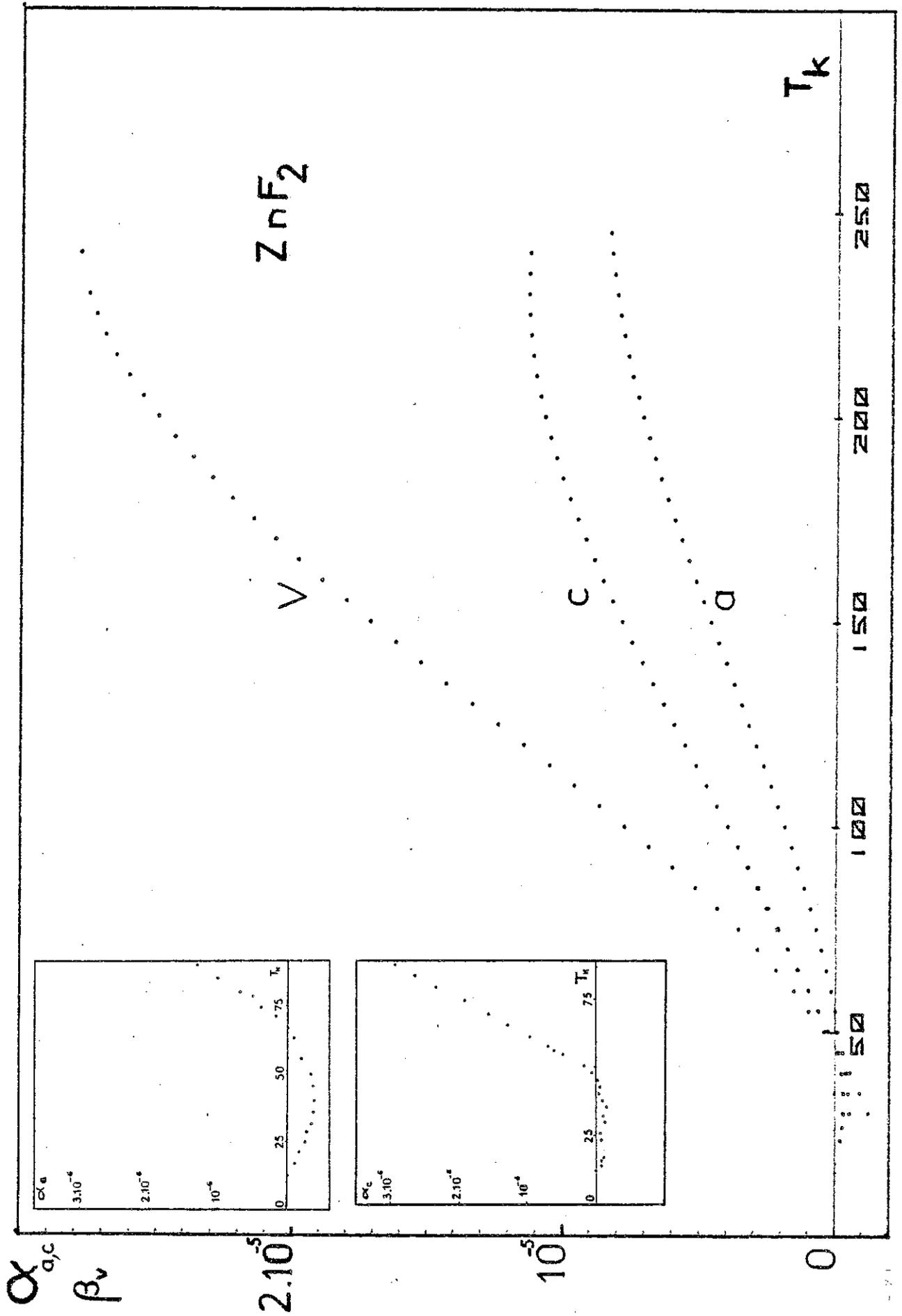


Figure 34

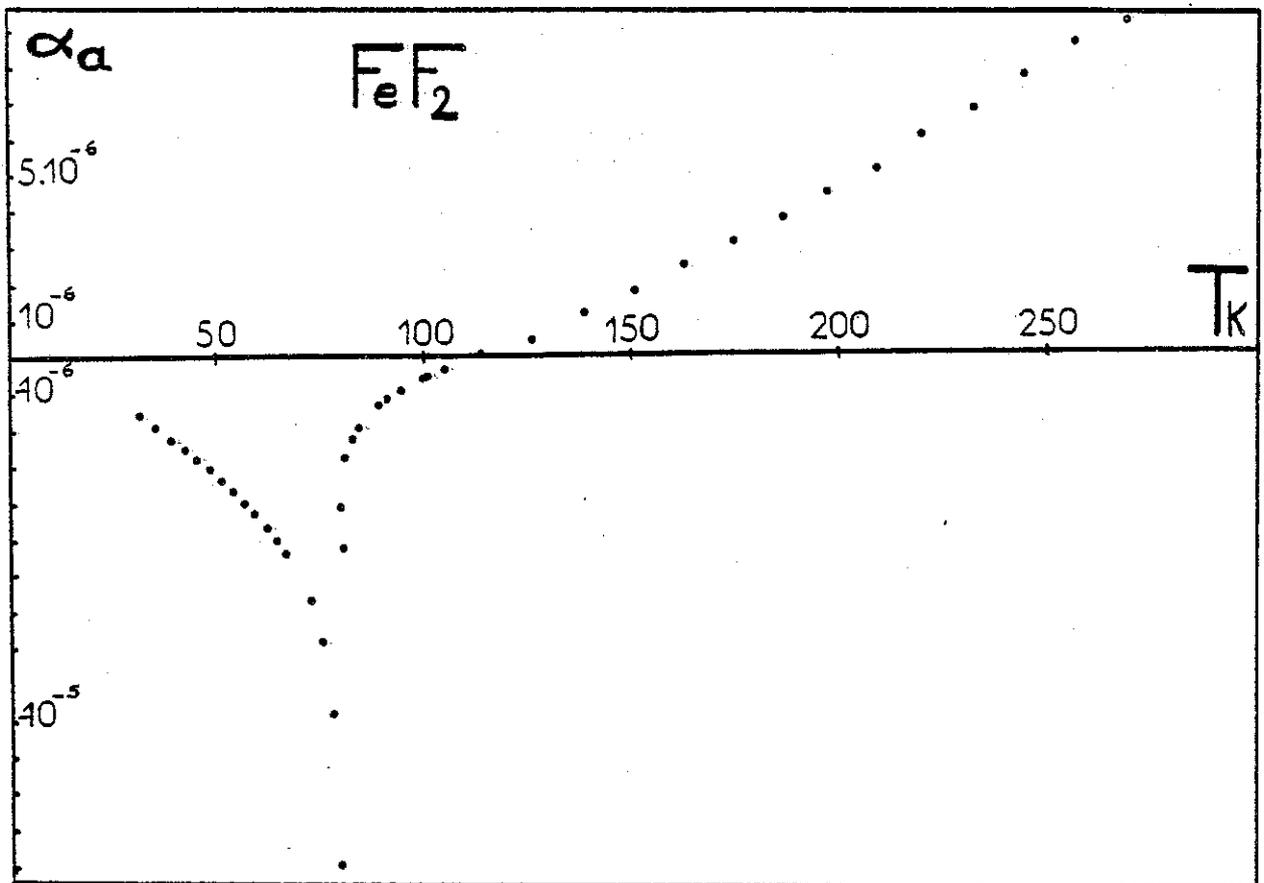
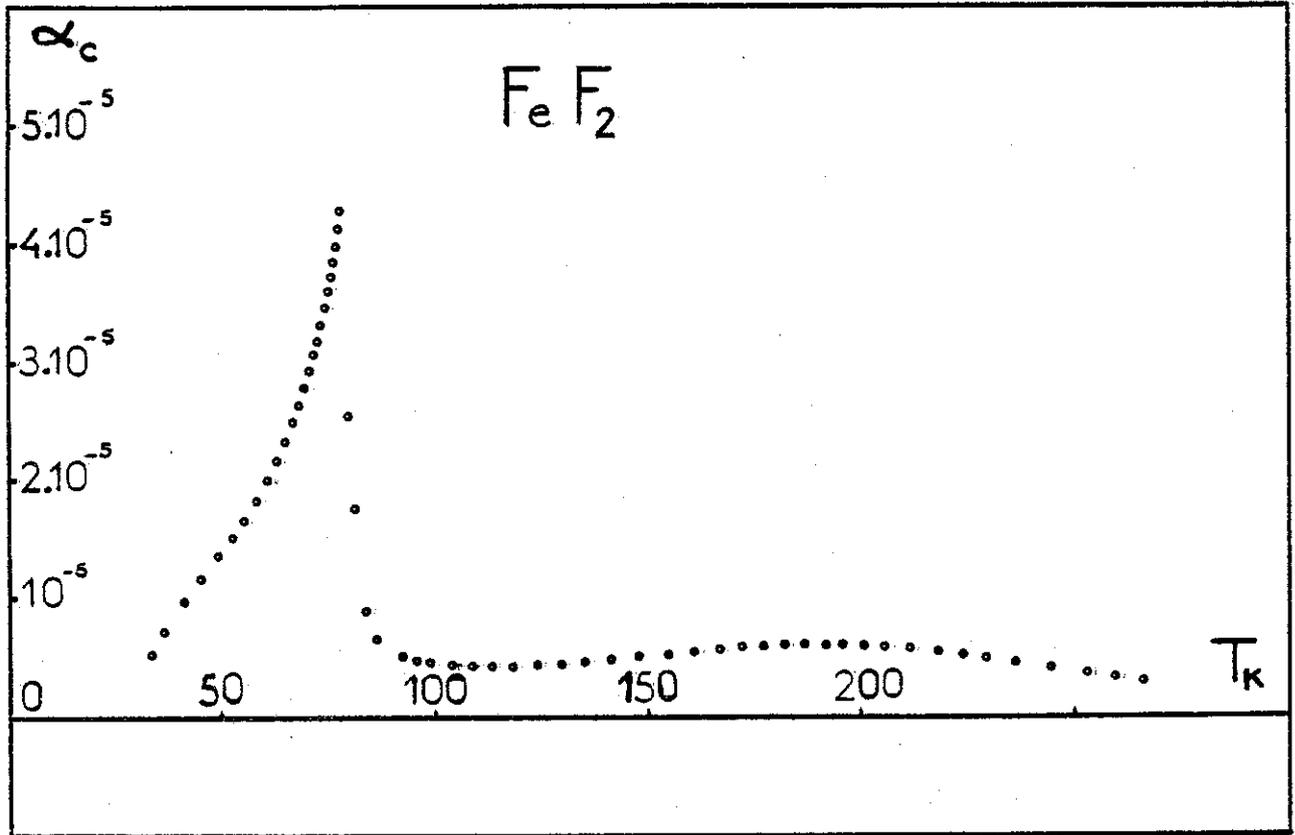


Figure 35

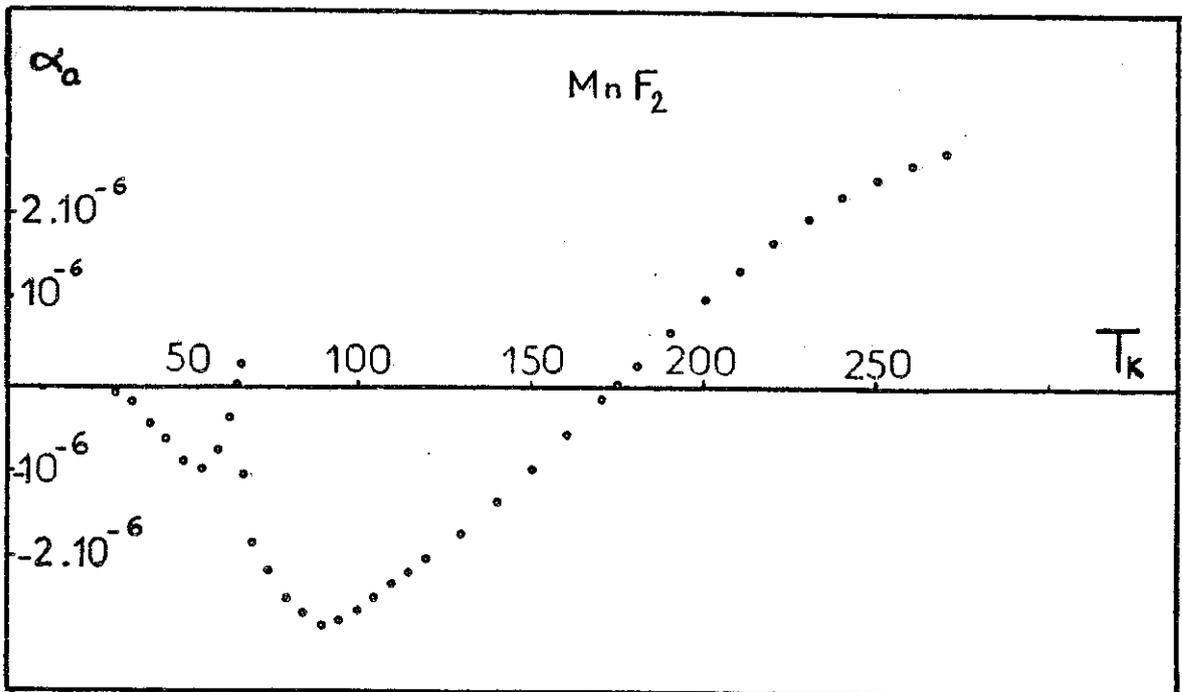
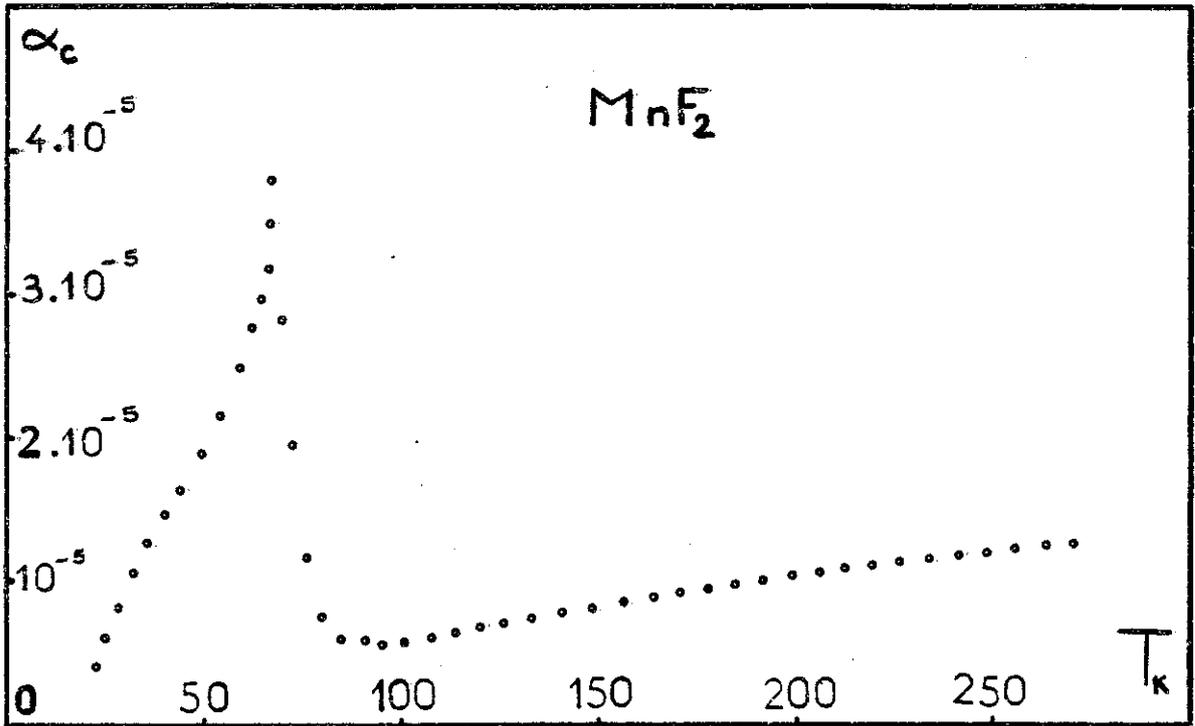


Figure 36

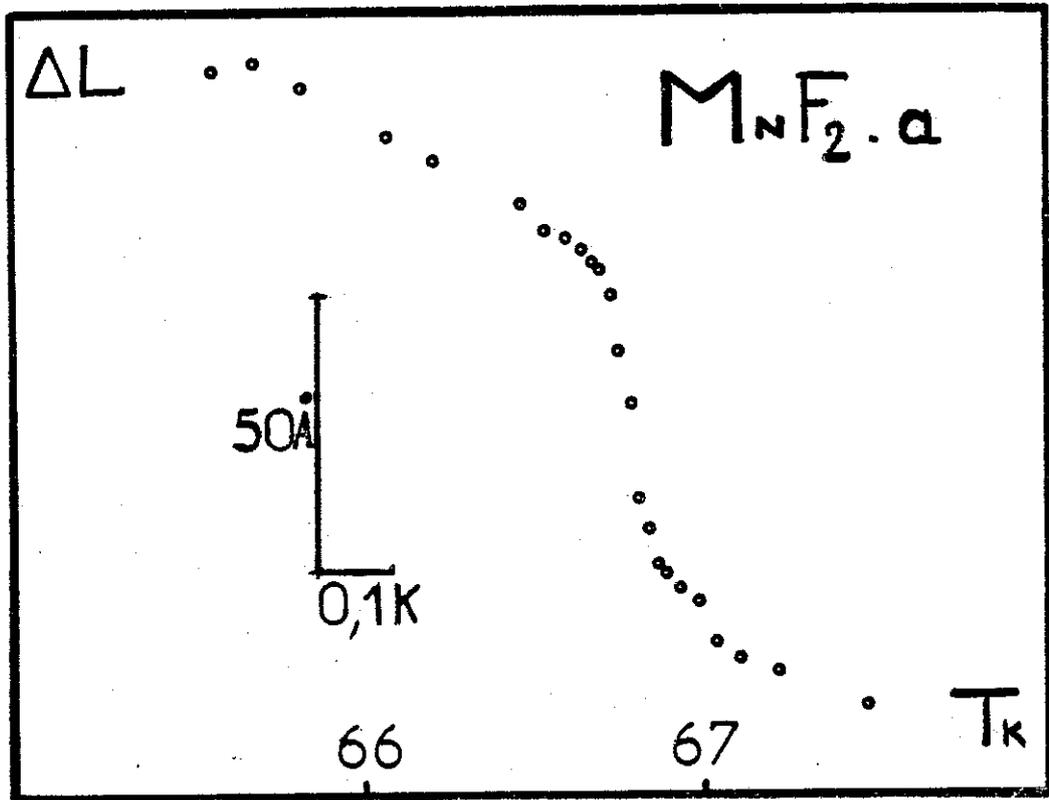


Figure 37

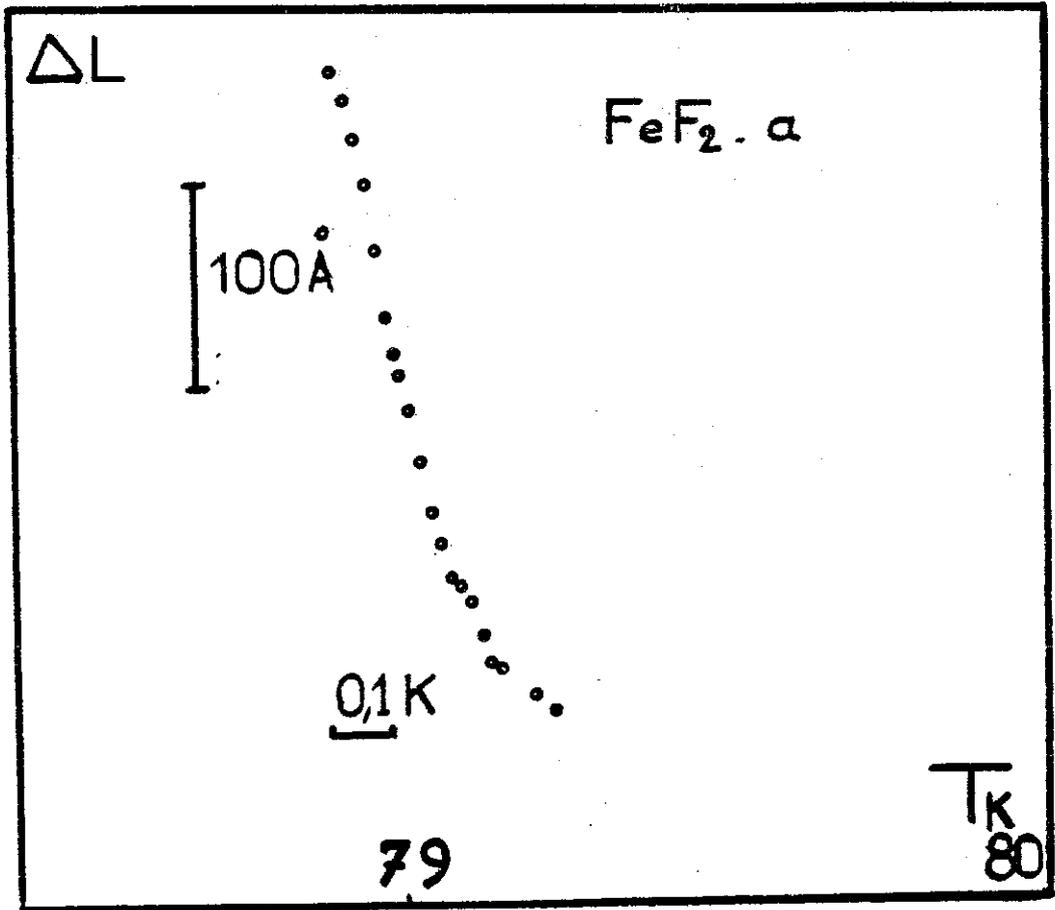


Figure 38

V-2 - Analyse des données thermodynamiques concernant  $ZnF_2$  dans l'approximation quasi-harmonique :

V-2-1 - Les grandeurs thermodynamiques macroscopiques

Nous nous contenterons de quelques rappels concernant les grandeurs utilisées plus bas. On pourra se reporter à la référence (1) pour plus de détails.

Dans un premier temps, on se limite à des considérations sur les propriétés volumiques sans faire intervenir l'anisotropie.

Au voisinage de la température T, la variation du volume d'un matériau est définie par le coefficient de dilatation volumique

$$\beta_v = \left( \frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P$$

$\beta_v$  peut s'exprimer par rapport aux fonctions thermodynamiques de base en particulier par rapport à l'énergie libre d'Helmoltz F et à l'entropie S :

$$\beta_v = -\chi_T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right)$$

$$\beta_v = \chi_T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

où  $\chi_T$  est la compressibilité isotherme :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T$$

Remarquons au passage que :

$$B_T = \frac{1}{\chi_T} = V \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T$$

La chaleur spécifique à volume constant  $C_v$  est reliée à ces mêmes fonctions par :

$$C_v = T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$$

et :

$$C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

Ainsi, la variation d'entropie résultant d'une variation de température dT et d'une variation de volume dV s'écrit :

$$dS = C_v d(\ln T) + \beta_v \cdot B_T V \cdot d(\ln V)$$

Une transformation à entropie constante (dS=0) entraîne donc :

$$\frac{\beta_v B_T V}{C_v} = - \left( \frac{\partial (\ln T)}{\partial (\ln V)} \right)_S \equiv \gamma(T, V)$$

où  $\gamma(T,V)$  est une quantité sans dimension appelée paramètre de Grüneisen ou encore constante de Grüneisen car certains modèles simples, dont le modèle de Debye, prévoient cette quantité constante, soit  $\beta_V$  proportionnel à  $C_V$  si  $B_T$  est indépendant de la température.

Dans la plupart des solides,  $\gamma$  est variable avec la température  $T$ .

Le paramètre de Grüneisen peut s'exprimer sous la forme équivalente :

$$\gamma(T,V) = \frac{\beta_V V}{\chi_S C_P}$$

où  $\chi_S$  est la compressibilité adiabatique ( $\chi_S = -\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial P})_S$ )

$C_P$ , la chaleur spécifique à pression constante effectivement mesurée.

Dans le cas d'un solide anisotrope, on peut définir six paramètres de Grüneisen,  $\gamma_i$  correspondant aux six déformations relatives élémentaires  $\eta_i$ , dont trois de cisaillement, tels que :

$$\gamma_i = \frac{1}{C_\eta} \left( \frac{\partial S}{\partial \eta_i} \right)_{T, \eta'} \quad i = 1, 2, \dots, 6$$

où  $C_\eta$  est la chaleur spécifique à déformation constante et  $\eta'$  désigne les déformations relatives restantes maintenues constantes. Avec les notations classiques :  $\eta_1 = e_{11}$ ,  $\eta_2 = e_{22}$ ,  $\eta_3 = e_{33}$ ,  $\eta_4 = e_{23}$ ,  $\eta_5 = e_{31}$ ,  $\eta_6 = e_{12}$ .

Cette expression est à rapprocher de :

$$\gamma = \frac{V}{C_V} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

correspondant aux considérations en volume.

Les  $\gamma_i$  s'écrivent également :

$$\gamma_i = \frac{V}{C_\eta} \sum_{\mu=1}^6 \alpha_\mu C_{\mu i}^T = \frac{V}{C_t} \sum_{\mu=1}^6 \alpha_\mu C_{\mu i}^S$$

où  $C_t$  est la chaleur spécifique à contrainte  $t$  constante

$\alpha_\mu$  sont les coefficients de dilatation thermique ( $\alpha_\mu = \left( \frac{\partial \eta_\mu}{\partial T} \right)_t$ )

$C_{\mu i}^T$  et  $C_{\mu i}^S$  sont les constantes élastiques isotherme et adiabatique à contrainte nulle ( $P = 0$ ).

$$C_{\mu i}^T = \left( \frac{\partial t_\mu}{\partial \eta_i} \right)_{T, \eta'} \quad C_{\mu i}^S = \left( \frac{\partial t_\mu}{\partial \eta_i} \right)_{S, \eta'}$$

avec  $t_\mu$  représentant les composantes des contraintes (au nombre de six), telles que, avec les notations plus classiques :  $t_1 = t_{11}$ ,  $t_2 = t_{22}$ ,  $t_3 = t_{33}$ ,  $t_4 = t_{23} = t_{32}$ ,  $t_5 = t_{31} = t_{13}$ ,  $t_6 = t_{12} = t_{21}$ .

$$\text{soit : } t_{\mu} = \sum_{i=1}^6 C_{\mu i}^T \eta_i^T = \sum_{i=1}^6 C_{\mu i}^S \eta_i^S$$

Dans le cas d'une symétrie quadratique,  $\alpha_4 = \alpha_5 = \alpha_6 = 0$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_{\perp}$  (ou  $\alpha_a$ ),  $\alpha_3 = \alpha_{//}$  (ou  $\alpha_c$ ), les expressions ci-dessus conduisent à deux paramètres de Grüneisen :

$$\gamma_{//} \equiv \gamma_c = \frac{V}{C_p} (2 C_{13}^S \alpha + C_{33}^S \alpha)$$

$$\gamma_{\perp} \equiv \gamma_a = \frac{V}{C_p} ((C_{11}^S + C_{12}^S) \alpha + C_{13}^S \alpha)$$

Les notations // et  $\perp$  représentent respectivement les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe d'ordre 4 du cristal.

Les constantes élastiques adiabatiques sont les constantes effectivement mesurées à partir de la vitesse du son.

#### V-2-2 - Les vibrations dans les solides et l'approximation quasi-harmonique

La dilatation thermique est la manifestation de l'anharmonicité de la fonction potentiel caractérisant les vibrations des particules élémentaires d'un solide.

L'ensemble noyau-électron étant considéré comme solidaire, l'énergie thermique fait vibrer les atomes autour d'une position moyenne d'équilibre. L'énergie potentielle  $W$  du réseau cristallin s'écrit sous la forme générale :

$$W = W_0 + W_2 + W_3 + W_4 + \dots$$

où  $W_0$  est l'énergie statique

$W_1 = 0$  pour satisfaire à la condition d'équilibre.

$W_n$  : terme du  $n^{\text{ème}}$  ordre par rapport au déplacement.

Plusieurs auteurs <sup>(24)</sup> ont montré qu'il était possible de représenter l'influence de l'anharmonicité sur les vibrations atomiques par les déplacements des fréquences intervenant avec l'évolution du volume et de la température. Les variations des fréquences sont issues de deux contributions distinctes : - le changement de volume, c'est-à-dire la dilatation,  
- la variation de température, même si le volume est maintenu constant.

ou encore :  $(\frac{\partial \ln \nu}{\partial T})_P = (\frac{\partial \ln \nu}{\partial \ln V})_T (\frac{\partial \ln V}{\partial T})_P + (\frac{\partial \ln \nu}{\partial T})_V$  pour un cristal cubique.

L'approximation harmonique consiste à ne conserver que les termes jusqu'au deuxième ordre par rapport aux déplacements atomiques. Les vibrations du solide se résument à la superposition des modes normaux harmoniques indépendants. Du fait de l'harmonicité pure, il n'y a pas de dilatation thermique et les termes du 2ème ordre ainsi que les fréquences des modes sont indépendantes du volume.

L'approximation quasi-harmonique consiste à traiter l'anharmonicité comme une perturbation<sup>(25)</sup>. Les vibrations sont supposées harmoniques mais on admet que les fréquences  $\nu_j$  ne dépendent que du volume et leur variation est reliée à un paramètre de Grüneisen microscopique (les "modes gammas") :

$$\gamma_j = - \frac{d \ln \nu_j}{d \ln V}$$

Par les mesures de dilatation thermique, de chaleur spécifique et de constantes élastiques, l'expérimentateur a accès au paramètre de Grüneisen macroscopique  $\gamma$  résultant de la somme des contributions des paramètres élémentaires  $\gamma_j$ .

$$\gamma = \frac{\sum_j \gamma_j C_j}{\sum_j C_j} = \frac{1}{C_V} \sum_j \gamma_j C_j$$

où  $C_j$  est la contribution du jième mode à la chaleur spécifique.

La sommation sur  $j$  s'effectuera à raison de 3 modes par atomes.

L'analyse des données de chaleur spécifique va permettre de calculer les moments de la distribution des fréquences du cristal puis la dilatation thermique rendra compte de la variation de ces moments en fonction du volume.

### V-2-3 - Détermination des moments de la distribution des fréquences par analyse des données de chaleur spécifique de $ZnF_2$ :

Les propriétés vibrationnelles d'un matériau peuvent être déterminées expérimentalement par spectroscopies infra-rouge et Raman et par diffusion inélastique des neutrons. Cette dernière technique nécessite la mise en oeuvre de moyens importants. Les mesures de chaleur spécifique, bien que ne suffisant pas pour déduire la forme détaillée de la fonction de distribution des fréquences, ainsi que l'ont souligné T.H.K. Barron et J.A. Morrison<sup>(26)</sup> n'en permettent pas moins d'accéder aux quantités spécifiques que sont les moments de la distribution  $f(\nu)$  qui se définissent par :

$$\overline{\nu^n} = \frac{\int_0^{\nu_{\max}} f(\nu) \nu^n d\nu}{\int_0^{\nu_{\max}} f(\nu) d\nu}$$

où  $\nu_{\max}$  est la fréquence de coupure du spectre réel. La plupart des moments calculés sont eux-mêmes reliés à des propriétés physiques du solide par l'intermédiaire des températures caractéristiques équivalentes de Debye.

Plusieurs températures caractéristiques de Debye  $\theta^C$ ,  $\theta^S$ ,  $\theta^M$  ont été définies par différents auteurs (par ex<sup>(27)</sup>) en considérant qu'une grandeur physique réelle du matériau (chaleur spécifique, entropie, etc ...) est égale, à la température  $T$ , à celle que donnerait une distribution de Debye. Ainsi, contrairement au modèle de Debye proprement dit où  $\theta_D$  ne dépend que du volume, les températures caractéristiques équivalentes de Debye deviennent fonction de la température.

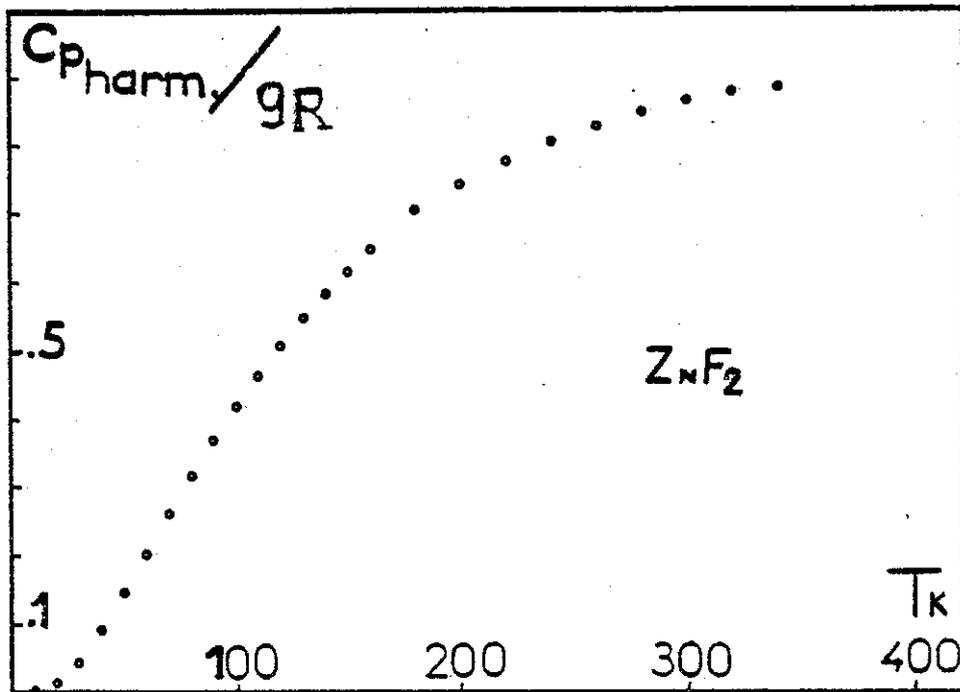
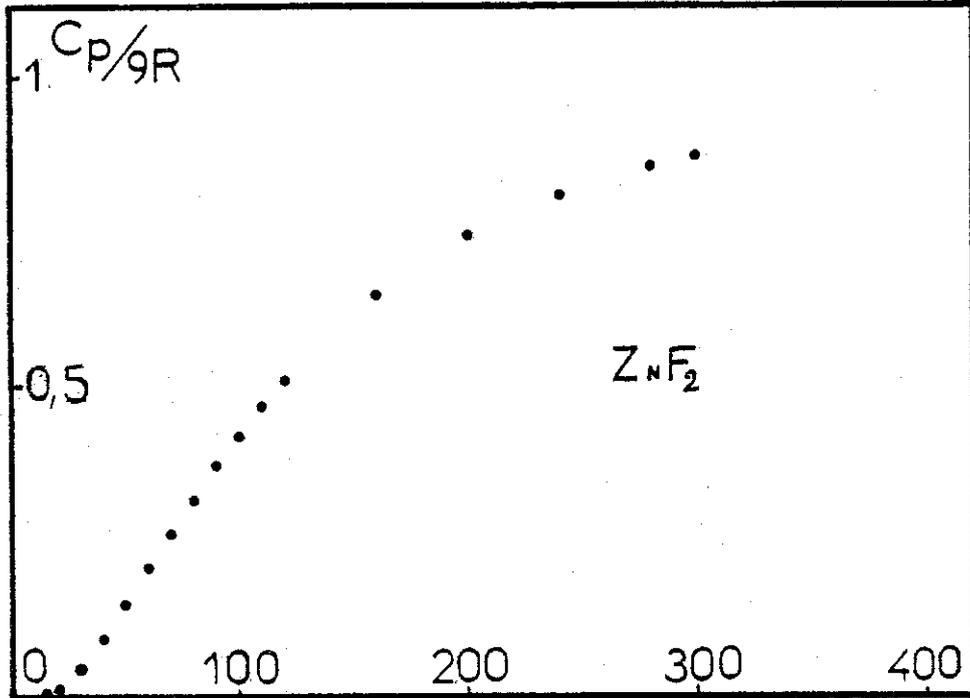
L'utilisation de ces températures caractéristiques a pour principal avantage la convergence plus rapide de certains développements en série<sup>(28)</sup>. C'est le cas, par exemple, du développement aux hautes températures de la chaleur spécifique cité plus bas.

Pour la chaleur spécifique, nous utiliserons les résultats expérimentaux de Stout et Catalano<sup>(29)</sup> relatifs à un monocristal de  $ZnF_2$  dans un domaine de température compris entre 10 et 300 K.

La figure 39 représente la partie harmonique de  $C_p$  définie au paragraphe suivant.

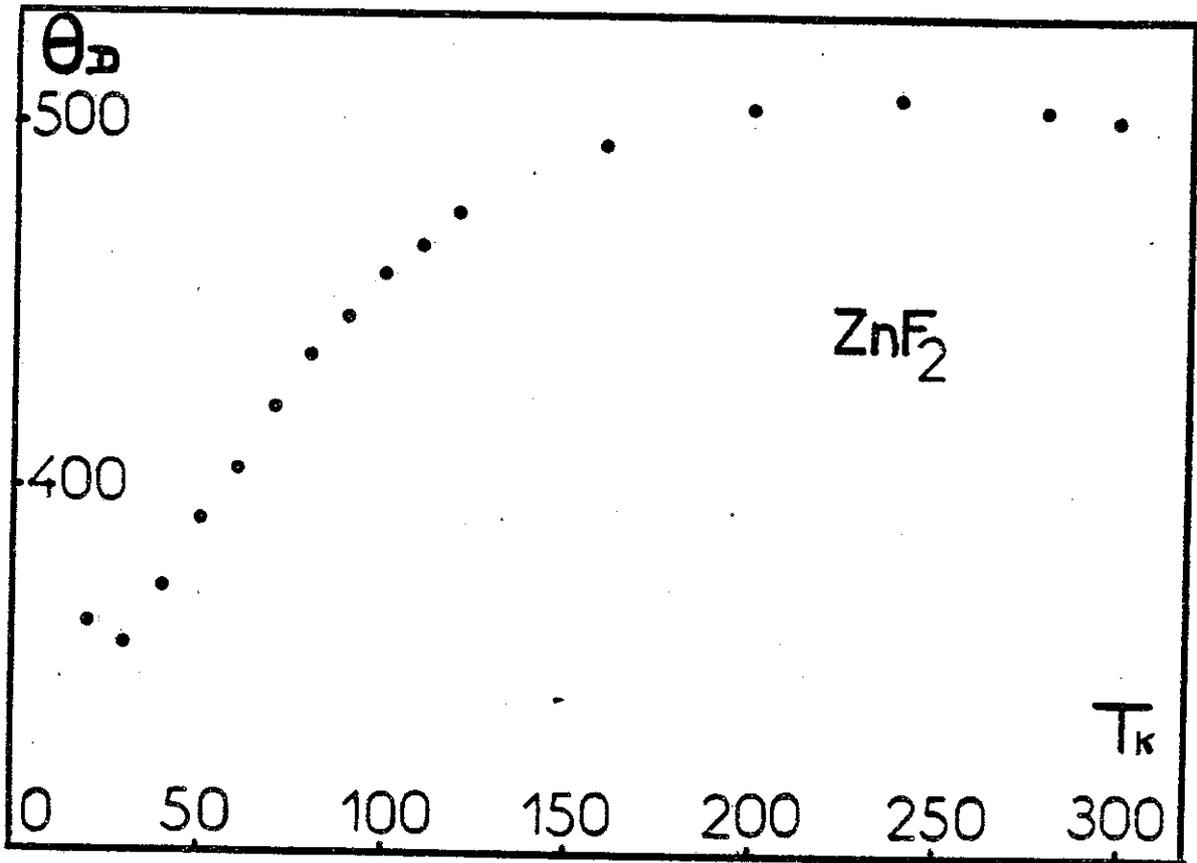
Les effets de l'anharmonicité sur les vibrations sont négligeables aux basses températures et on admet en général qu'ils ne deviennent notables qu'au delà de  $\theta_D/3$ <sup>(30)</sup>. La comparaison du comportement réel du cristal à celui prévu par la théorie harmonique met en évidence des écarts importants au delà de  $\theta_D$ <sup>(25)</sup> (respectivement la chaleur spécifique constante et proportionnelle à  $T$ ). Les courbes de dilatation, qui mesurent une manifestation de l'anharmonicité, confirment ces ordres de grandeur. Aussi peut-on admettre que dans l'intervalle  $\theta_D/6 < T < \theta_D/3$ , l'anharmonicité peut être considérée comme une perturbation, ce qui nous incite à utiliser l'approximation quasi-harmonique plutôt que d'introduire les contributions de l'anharmonicité dans l'énergie libre et dans les grandeurs thermodynamiques.

L'utilisation de développements en série en fonction de  $T$  nous amène à distinguer plusieurs zones de température.



Chaleur spécifique harmonique de  $ZnF_2$

Figure 39



Température de Debye de  $ZnF_2$

Figure 40

V-2-3-1 - Les hautes températures

Comme pour  $T > \theta_D/3$ , l'effet de l'anharmonicité sur les vibrations devient non négligeable, on obtient la chaleur spécifique "quasi-harmonique" en extrapolant la partie de la courbe expérimentale comprise entre  $\theta_D/6$  et  $\theta_D/3$ . Dans un premier temps, nous devons déterminer  $\theta_D$  à partir de la courbe expérimentale. Pour cela, la chaleur spécifique molaire du cristal de  $ZnF_2$  est divisée par  $9R \sim 18$  et les tables relatives aux fonctions de Debye, par exemple <sup>(31)</sup>, donnent le rapport  $\theta_D/T$  correspondant. Ce qui revient à exprimer que la chaleur spécifique réelle à la température  $T$  peut être représentée par une fonction de Debye sans aucune hypothèse sur la fonction de distribution de fréquence réelle. La variable est la température  $\theta_D$  qui devient aussi fonction de  $T$  (figure 40). Les données de Stout et Catalano n'allant pas au delà de 300 K, température à laquelle tous les modes ne sont pas excités, il subsiste une incertitude sur l'estimation de  $\theta_D$  correspondant à  $T$  infinie. Nous prendrons  $\theta_D \sim 500$  K. L'extrapolation s'effectuerait donc depuis l'intervalle  $80 \text{ K} < T < 166 \text{ K}$ . En fait nous disposons de résultats expérimentaux qui nous permettent d'apprécier plus objectivement l'importance de l'anharmonicité, à savoir la dilatation thermique. Il nous semble plus raisonnable d'abaisser l'intervalle jusqu'à 130 K environ, température pour laquelle le coefficient de dilatation volumique  $\beta_v$  avoisine  $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

A partir de l'expression de la chaleur spécifique  $C_v$ , d'après la statistique de Boltzmann :

$$C_v = k \sum_j \frac{(h\nu_j/kT)^2 e^{-h\nu_j/kT}}{(e^{-h\nu_j/kT} - 1)^2}$$

où  $j$  repère les modes normaux de vibrations au nombre de  $3n$ , où  $n = 6$  pour une maille de  $ZnF_2$  (nombre d'ions), les données expérimentales sont exprimées en terme de chaleur spécifique molaire représentant donc  $9N$  modes où  $N$  est le nombre d'Avogadro. Le développement de  $C_v$  vers les hautes températures a été donné par Thirring en 1913 <sup>(32)</sup> :

$$C_v = 9Nk \left[ 1 - \frac{B_2}{2!} \frac{\mu_2^*}{T^2} + \frac{3B_4}{4!} \frac{\mu_4^*}{T^4} - \frac{5B_6}{6!} \frac{\mu_6^*}{T^6} + \dots \right]$$

où :

$$\mu_n^* = \left(\frac{h}{k}\right)^n \overline{\nu^n}$$

$\overline{\nu^n}$  moment d'ordre  $n$  de la distribution des fréquences

$B_n$  sont les nombres de Bernoulli tels que :

$$B_2 = \frac{1}{6} , \quad B_4 = \frac{1}{30} , \quad B_6 = \frac{1}{42}$$

Comme cette série ne converge que très lentement, on préfère traduire la chaleur spécifique en terme de température caractéristique de Debye  $\theta^C$  (28) :

$$\theta_T^2 = \theta_\infty^2 \left[ 1 - A \left( \frac{\theta_\infty^C}{T} \right)^2 + B \left( \frac{\theta_\infty^C}{T} \right)^4 - \dots \right]$$

$$\text{où : } \theta_\infty^C = \frac{h}{k} \left( \frac{5v^2}{3} \right)^{1/2}$$

$$A = \frac{3}{100} \left[ \frac{v^4}{(v^2)^2} - \frac{25}{21} \right]$$

$$B = \frac{1}{1400} \left[ \frac{v^6}{(v^2)^3} - \frac{125}{81} - 100 A \right]$$

Les températures caractéristiques de Debye sont déterminées comme indiqué plus haut. De plus, on doit en principe effectuer une correction de l'influence de la dilatation. Pour cela, on utilise l'approximation suivante :

$$\frac{\theta^C(V_0)}{\theta^C(V)} = \left( \frac{V_0}{V} \right)^\gamma$$

où  $\gamma$  est le paramètre de Grüneisen

$V, V_0$  volume à T et à 0 K

Ce rapport est pratiquement égal à l'unité.

L'extrapolation des  $\theta^C$  vers les hautes températures selon une série en  $1/T^{2n}$  depuis l'intervalle de température défini plus haut permet de déduire les moments  $v^2, v^4$  et  $v^6$  de la fonction de distribution du cristal (voir tableau II) .

On peut, par une opération inverse, déduire les chaleurs spécifiques "quasi-harmoniques" aux hautes températures à partir des valeurs calculées de  $\theta^C$  et, par différence, obtenir la partie anharmonique de la chaleur spécifique  $\Delta C$  anharmonique car :

$$C_{\text{exp}} = C_{\text{harm.}} + \Delta C_{\text{anharm.}}$$

De la même façon, pour l'entropie :

$$S_{\text{exp}} = S_{\text{harm.}} + \Delta S_{\text{anharm.}}$$

Nous avons trouvé :

$$\Delta C_{\text{anharm}} = - 6,19 \cdot 10^{-5} T + 8,013 \cdot 10^{-7} T^2 - 2,146 \cdot 10^{-9} T^3$$

Les coefficients d'anharmonicité (des termes en T, T<sup>2</sup>, T<sup>3</sup>) interviennent dans les parties anharmoniques de la chaleur spécifique, de l'entropie et de l'énergie F.

V-2-3-2 : Les basses températures

La chaleur spécifique d'un solide diélectrique peut être représentée à basse température par l'expression :

$$C_v \approx C_p = AT^3 + BT^5 + CT^7 + \dots$$

qui se réduit à la loi en  $T^3$  bien connue pour  $T < \theta_\infty^C/12$  soit  $T < 40$  K environ. On a donc deux façons équivalentes pour déterminer la valeur de  $\theta_0^C$ , limite à 0K de la température de Debye :

a) l'extrapolation vers 0K des  $\theta_T^C$  calculées plus haut ;

b) l'extrapolation vers 0K du rapport  $\frac{C_p}{T^3} = \frac{12\pi^4}{5} Nk/\theta_T^C{}^3$

Les valeurs estimées par ces méthodes sont :

a)  $392 \pm 8$  K

b) 389 K d'après Stout et Catalano <sup>(29)</sup> qui ont extrapolé  $C_p/T^3$  vers 0K.

On peut encore calculer  $\theta_0^C$  élastique à partir des constantes élastiques à basse température <sup>(33)</sup> comme l'ont fait Ruby <sup>(34)</sup> et Rimai <sup>(35)</sup>.

$$\theta_0^C = 390 \text{ K (Ruby) , } 389 \pm 6 \text{ K (Rimai).$$

Au développement précédent de  $C_p(T)$  correspond celui décrivant le spectre de fréquences :

$$f(\nu) = p \nu^2 + q \nu^4 + r \nu^6 + \dots$$

Les coefficients A, B, C de la chaleur spécifique sont directement reliés aux p, q, r. Vers 0K, la fonction se résume à  $p\nu^2$ , c'est-à-dire une loi de Debye. Le moment d'ordre -3 n'est donc pas défini car :

$$\overline{\nu^{-3}} \propto p \text{ Log} \nu \Big|_0^{\nu \text{ max}} + \dots$$

V-2-3-3 : Les températures intermédiaires

Les moments d'ordre -2 à 1 sont issus des développements vers les hautes températures de :

$$\int_0^T \frac{C_{\text{harm.}}}{T^m} dT \quad \text{où } m = 0 \text{ à } +3$$

avec la contribution majoritaire des températures intermédiaires ( $T < \theta_\infty^C$ ) où les effets anharmoniques sont faibles.

A  $m = 0$ , correspond le calcul du moment d'ordre 1. En effet<sup>(36)</sup> :

$$\int_0^\tau C_{\text{harm}} dT \approx 9Nk\tau \left( 1 + \frac{B_2}{2!} \frac{\mu_2^*}{\tau^2} - \frac{B_4}{4!} \frac{\mu_4^*}{\tau^4} + \frac{B_6}{6!} \frac{\mu_6^*}{\tau^6} - \dots \right) - \frac{9N}{2} h\bar{\nu}^1$$

où  $E_z = \frac{9N}{2} h \bar{\nu}^1$ , énergie à OK (3 degrés de liberté par ion) d'une mole.  
 en utilisant la chaleur spécifique quasi-harmonique  $C_{\text{harm}}$ ,  $\tau$  est la plus basse température pour laquelle les termes au delà de  $1/\tau^6$  deviennent négligeables.

Nous avons choisi  $\tau = 340$  K.

A  $m = 1$ , correspond le moment d'ordre 0 (égal à 1) auquel est associée une fréquence de coupure  $\nu_D(0)$  dans une distribution de Debye équivalente telle qu'elle sera définie plus loin.

La moyenne géométrique  $\nu_g$  de la distribution de fréquences est reliée à la fréquence  $\nu_D(0)$  de la distribution de Debye équivalente ( $f(\nu) = p\nu^2$ ) par :

$$\ln \nu_g = \frac{\int_0^{\nu_{\text{max}}} f(\nu) \ln \nu d\nu}{\int_0^{\nu_D(0)} f(\nu) d\nu} = \frac{\int_0^{\nu_D(0)} p\nu^2 \cdot \ln \nu d\nu}{\int_0^{\nu_D(0)} p\nu^2 d\nu}$$

soit :  $\nu_g = \nu_D(0) e^{-1/3}$   $\nu_g = 6.5 \cdot 10^{12}$  s.

Selon Salter<sup>(37)</sup>, la moyenne géométrique  $\nu_g$  est obtenue au moyen du développement aux hautes températures de l'entropie ( $m = 1$ ) :

$$S = \int_0^\tau \frac{C_{\text{harm}}}{T} dT = 9Nk \left( 1 - \ln \frac{h\nu_g}{kT} + \frac{B_2}{2 \cdot 2!} \left(\frac{h}{k}\right)^2 \frac{\bar{\nu}^2}{\tau^2} - \frac{3B_4}{4 \cdot 4!} \left(\frac{h}{k}\right)^4 \frac{\bar{\nu}^4}{\tau^4} + \frac{5B_6}{6 \cdot 6!} \left(\frac{h}{k}\right)^6 \frac{\bar{\nu}^6}{\tau^6} - \dots \right)$$

avec  $\tau$  comme défini plus haut.

$\bar{\nu}^2, \bar{\nu}^4, \bar{\nu}^6$  ont été calculés dans le domaine des hautes températures.

A  $m = 2$  et  $m = 3$ , sont associés les calculs des moments d'ordre -1 et -2 selon l'expression fournie par Barron, Berg et Morrisson<sup>(36)</sup> à partir du développement de Thirring aux hautes températures :

$$\bar{\nu}^{1-m} = \frac{1}{\Gamma(m+1) \zeta(m)} \left(\frac{h}{k}\right)^{m-1} \left[ \int_0^\tau \frac{C_{\text{harm}}}{9NkT^m} dT + \frac{1}{m-1} \frac{1}{\tau^{m-1}} - \sum_{S=1}^{\infty} (-1)^{S+1} \frac{B_{2S}}{(2S)!} \frac{2S-1}{2S+m-1} \left(\frac{h}{k}\right)^{2S} \frac{\bar{\nu}^{2S}}{\tau^{2S+m-1}} \right]$$

où  $m = 2, 3$

$\Gamma(m+1)$ , fonction Gamma :  $\Gamma(3) = 2! = 2$  et  $\Gamma(4) = 3! = 6$

$\zeta(m)$ , fonction Riemann zeta :  $\zeta(2) = 1,645$  ;  $\zeta(3) = 1,202$ .

V-2-4 - La représentation des moments et leur relation aux grandeurs expérimentales

V-2-4-1 - Représentation des moments par les températures caractéristiques de Debye

Si  $f(v)$  est la fonction de distribution réelle du cristal, le moment d'ordre  $n$ ,  $\overline{v^n}$ , a été défini (§ V-2-3) par :

$$\overline{v^n} = \frac{\int_0^{v_{\max}} f(v) v^n dv}{\int_0^{v_{\max}} f(v) dv}$$

Dans le modèle de Debye  $f(v) = g v^2$  ; il existe donc une fréquence de coupure  $v_D(n)$  telle que, pour  $n$  donné :

$$\overline{v^n} = \frac{\int_0^{v_D(n)} g v^{2+n} dv}{\int_0^{v_D(n)} g v^2 dv} = \frac{3}{n+3} v_D^n(n)$$

soit :

$$v_D(n) = \left[ \frac{n+3}{3} \overline{v^n} \right]^{1/n} \quad \text{avec } n \neq 0 \text{ et } n > -3$$

La distribution de Debye de fréquence de coupure  $v_D(n)$  a le même moment d'ordre  $n$  que la distribution réelle du cristal.

La plupart de  $v_D(n)$  déterminés plus haut sont reliés aux températures caractéristiques de Debye pour la chaleur spécifique  $\theta$ , pour l'entropie  $\theta^S$  et pour le facteur Debye-Waller  $\theta^M$  ; le facteur Debye-Waller  $M$  relie les amplitudes des vibrations thermiques des atomes aux intensités des raies des spectres obtenus par rayons X ou neutrons.

n	chaleur spécifique	Entropie	Facteur Debye-Waller
-3	$v_D(-3) = \frac{k}{h} \theta_0^C$	$v_D(-3) = \frac{k}{h} \theta_0^S$	
-2			$v_D(-2) = \frac{k}{h} \theta_\infty^M$
-1			$v_D(-1) = \frac{k}{h} \theta_0^M$
0		$v_D(0) = \frac{k}{h} \theta_\infty^S$	
2	$v_D(2) = \frac{k}{h} \theta_\infty^C$		

D'autre part :

$$v_D(1) = \frac{8}{27 N h} E_z \quad \text{car} \quad v_D(1) = \frac{4}{3} \overline{v^1}$$

où  $E_z$  est l'énergie à 0K.

3N nombre d'atomes considérés (1 molécule gramme).

avec N : nombre d'Avogadro.

V-2-4-2 : La fonction de distribution des fréquences au voisinage de 0 K.

A basse température, la chaleur spécifique est de la forme :

$$C_v \approx C_p = AT^3 + BT^5 + CT^7 + \dots$$

Seules les basses fréquences sont excitées et la fonction de distribution est de la forme :

$$f(v) = p v^2 + q v^4 + r v^6 + \dots$$

Le moment d'ordre n s'écrit donc :

$$\overline{v^n} = P \int_0^{v_{\max}} v^{n+2} dv + Q \int_0^{v_{\max}} v^{n+4} dv + \dots$$

$$\text{soit : } \overline{v^n} = P \frac{v_{\max}^{n+3}}{n+3} + Q \frac{v_{\max}^{n+5}}{n+5} + \dots$$

$$\text{avec : } P = \frac{p}{\int_0^{v_{\max}} f(v) dv}, \quad Q = \frac{q}{\int_0^{v_{\max}} f(v) dv}$$

La fréquence de coupure  $v_D(-3)$  de la distribution de Debye équivalente est

$$v_D(-3) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left\{ \frac{\epsilon v^{-3+\epsilon}}{3} \right\}^{1/-3+\epsilon}$$

$$= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{3} \left[ P \epsilon \frac{v_{\max}^{\epsilon}}{\epsilon} + Q \epsilon \frac{v_{\max}^{2+\epsilon}}{2+\epsilon} + \dots \right]^{1/-3+\epsilon}$$

soit  $v_D(-3) = \left(\frac{P}{3}\right)^{-1/3}$

d'où :  $P = \left(\frac{3}{v_D(-3)}\right)^3$

Si l'on tient compte que pour  $ZnF_2$  :

$$\int_0^{v_{\max}} f(v) dv = 9 N$$

On déduit :

$$P = \frac{27 N}{(v_D(-3))^3}$$

$$p = 3,054 \cdot 10^{-14} s^{-3}$$

V-2-4-3 : Amplitude moyenne de vibration des atomes :

Blackman (38) a montré que la théorie harmonique des vibrations du réseau conduisait au bilan énergétique suivant :

$$N \sum_{k=1}^n m_k \overline{u_k^2} = \int_0^{v_{\max}} \frac{f(v) \epsilon(v) dv}{(2\pi v)^2}$$

où  $m_k$  masse de la particule k en vibration

$\overline{u_k^2}$  carré moyen de l'amplitude de vibration de la particule k.

$\epsilon(v)$  énergie moyenne du mode de fréquence v telle que :

$$\epsilon(v) = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Comme le fluorure de zinc comporte deux types d'ions ( $Zn^{++}$ ,  $2F^{-}$ ), on ne peut prétendre que la seule équation ci-dessus donne accès aux deux inconnues que sont les carrés des amplitudes  $\overline{u_{Zn}^2}$  et  $\overline{u_{F^{-}}^2}$  à moins d'hypothèses concernant les vibrations (ex. Haefner (39)<sup>F</sup>). On peut toutefois s'intéresser au mouvement d'ensemble ( $Zn^{++}$ ,  $2F^{-}$ ), en écrivant :

$$M_{ZnF_2} \overline{u_{ZnF_2}^2} = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{v_{\max}} \frac{f(v) \epsilon(v)}{v^2} dv$$

où  $M_{ZnF_2}$  : masse molaire de  $ZnF_2$

$\overline{u_{ZnF_2}^2}$  : amplitude de vibration du centre de gravité.

A la limite des basses températures ( $T \rightarrow 0K$ ) :  $\epsilon(v) = h\nu/2$

$$\text{d'où : } \overline{M_{\text{ZnF}_2} u_{\text{ZnF}_2}^2} = \frac{h}{8\pi^2} \int_0^{v_{\text{max}}} f(v) v^{-1} dv$$

$$\text{or : } \int_0^{v_{\text{max}}} f(v) v^{-1} dv = v^{-1} \int_0^{v_{\text{max}}} f(v) dv$$

avec  $v^{-1}$  connu et :

$$\int_0^{v_{\text{max}}} f(v) dv = 3 N$$

$$\text{d'où : } \sqrt{\overline{u_{\text{ZnF}_2}^2}} = \left( \frac{3h N v^{-1}}{8\pi^2 M_{\text{ZnF}_2}} \right)^{1/2}$$

$$\text{avec } v^{-1} = 1,7 \cdot 10^{-13} \text{ s}$$

$$M_{\text{ZnF}_2} = 0,1034 \text{ Kg}$$

ce qui conduit à :

$$\sqrt{\overline{u_{\text{ZnF}_2}^2}} \neq 5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$$

Haefner a mesuré par rayons X les racines des amplitudes carrées moyennes pour  $\text{Zn}^{++}$  et  $\text{F}^-$  à 4 K. Il a trouvé :

$$\sqrt{\overline{u_{\text{Zn}^{++}}^2}} = (3,3 \pm 0,3) 10^{-2} \text{ \AA}$$

$$\text{et } \sqrt{\overline{u_{\text{F}^-}^2}} = (7,4 \pm 0,6) 10^{-2} \text{ \AA}$$

En admettant que l'énergie de vibration due aux fréquences acoustiques (grandes longueurs d'onde) est prépondérante dans la région de température considérée, nous pouvons écrire :

$$\overline{M_{\text{ZnF}_2} u_{\text{ZnF}_2}^2} = m_{\text{Zn}^{++}} \overline{u_{\text{Zn}^{++}}^2} + 2 m_{\text{F}^-} \overline{u_{\text{F}^-}^2}$$

On déduit pour Haefner à 4 K :

$$\sqrt{\overline{u_{\text{ZnF}_2}^2}}_{\text{(exp)}} = (5,19 \pm 0,33) 10^{-2} \text{ \AA}$$

Il y a donc un bon accord entre nos résultats et les mesures de Haefner. Les valeurs calculées par Haefner donnent par contre une valeur plus éloignée de la mesure :

$$\sqrt{\overline{u_{\text{ZnF}_2}^2}}_{\text{(calc)}} = 4,96 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$$

Aux températures intermédiaires et élevées ( $T > \theta_C^\infty/2$ ), l'expression générale se développe sous la forme :

$$M_{\text{ZnF}_2} \overline{u_{\text{ZnF}_2}^2} = \frac{3kTN}{4\pi^2} \left[ \overline{v^{-2}} + \frac{B_2}{2!} \left(\frac{h}{kT}\right)^2 - \frac{B_4}{4!} \left(\frac{h}{kT}\right)^4 \overline{v^2} + \frac{B_6}{6!} \left(\frac{h}{kT}\right)^6 \overline{v^4} - \dots \right]$$

où :  $\overline{v^{-2}}$ ,  $\overline{v^2}$ ,  $\overline{v^4}$  ont leur signification habituelle.

A 300 K, cette expression donne :

$$\sqrt{\overline{u_{\text{ZnF}_2}^2}} = 8,9 \dots 10^{-2} \text{ \AA}$$

tandis que les valeurs mesurées à 298 K par Haefner conduisent à :

$$\sqrt{\overline{u_{\text{ZnF}_2}^2}} = (9 \pm 0,6) 10^{-2} \text{ \AA}$$

Il y a donc accord entre la valeur mesurée et la valeur calculée.

Si l'on tient compte de l'anharmonicité des vibrations, l'expression contient des termes supplémentaires <sup>(40)</sup> :

$$\overline{u^2} = \frac{3kTN}{4\pi^2} \left( \overline{v^{-2}} (1 + 2\varepsilon(-2)T) + \frac{B_2}{2!} \left(\frac{h}{kT}\right)^2 \left(\frac{h}{kT}\right)^2 - \frac{B_4}{4!} \left(\frac{h}{kT}\right)^4 \overline{v^2} (1 - 2\varepsilon(2)T + \dots) \right)$$

où les  $\varepsilon(n)$  sont les constantes anharmoniques d'ordre n telles que :

$$\varepsilon(n) = \sum_{\vec{k}_j} \frac{\varepsilon_{\vec{k}_j}^n}{v_{\vec{k}_j}^n} / \sum_{\vec{k}_j} \frac{1}{v_{\vec{k}_j}^n} \quad \text{avec } \vec{k} : \text{vecteur d'onde}$$

où  $\varepsilon_{\vec{k}_j}^n$  est le coefficient du terme en T dans l'expression du décalage relatif de la fréquence  $v_{\vec{k}_j}^n$ , soit  $\Delta_{\vec{k}_j}^n / v_{\vec{k}_j}^n$  dû à l'anharmonicité :

$$\Delta_{\vec{k}_j}^n / v_{\vec{k}_j}^n = \varepsilon_{\vec{k}_j}^n T + \delta_{\vec{k}_j}^n T^2 + \dots$$

Les  $\varepsilon(n)$  peuvent être déduites de l'ajustement d'un polynôme en T sur les valeurs expérimentales de  $u^2$  en fonction de T.

Les valeurs numériques calculées, en bon accord avec l'expérience, semblent justifier l'hypothèse de l'anharmonicité considérée comme une perturbation.

V-2-4-4 : Allure générale de la fonction de distribution :

La dynamique du réseau du fluorure de zinc n'a pas été étudiée en détail comme ce fut le cas de celle des fluorures de magnésium <sup>(41)</sup>, de manganèse <sup>(42)</sup>, de fer <sup>(43)</sup>, ou encore du rutile (TiO<sub>2</sub>) <sup>(44)</sup>. Il existe tout de même des résultats de mesures en spectroscopies Raman et infra-rouge <sup>(45)</sup>.

Nous nous proposons d'estimer l'allure générale de la fonction de distribution des fréquences au moyen des moments déterminés plus haut. Toutefois nous restons conscients du fait qu'une des particularités des fonctions de distribution est de présenter des singularités et que, ainsi que l'ont souligné Barron et Morrison <sup>(46)</sup>, quelques moments ne suffisent pas pour en obtenir la forme détaillée. Montroll <sup>(47)</sup> a toutefois obtenu des résultats satisfaisants aux fréquences élevées pour certains types de réseaux en décrivant la fonction avec des polynômes de Legendre.

Pour alléger le calcul, prenons comme variable réduite :

$$r = v/v_{\max}$$

où  $v_{\max}$  : fréquence de coupure du spectre réel, et  $g(r)$ : la fonction de distribution à laquelle nous conservons la forme :

$$g(r) = a_2 r^2 + a_4 r^4 + \dots + a_{2m} r^{2m} + \dots$$

Le moment d'ordre  $n$  de cette fonction s'écrit :

$$\overline{r^n} = \frac{\int_0^1 g(r) r^n dr}{\int_0^1 g(r) dr}$$

avec  $r^n = \frac{v^n}{v_{\max}^n}$

D'autre part :

$$\int_0^1 g(r) r^n dr = \int_0^1 \sum_{m=1}^p a_{2m} r^{2m+n} dr = \sum_{m=1}^p a_{2m} \left. \frac{r^{2m+n+1}}{2m+n+1} \right|_0^1$$

$$\text{et : } \int_0^1 g(r) dr = \sum_{m=1}^p \frac{a_{2m}}{2m+1} = K$$

$$\text{donc : } \overline{r^n} = \frac{v^n}{v_{\max}^n} = \frac{1}{K} \sum_{m=1}^p \frac{a_{2m}}{2m+n+1}$$

où  $p$  est le nombre d'équations qui permettent de calculer  $p$  coefficients  $a_{2m}$  ( $m=1$  à  $p$ ) du développement de  $g(r)$  à partir de  $p-1$  moments calculés plus haut.

Aux p-1 équations précédentes, nous devons ajouter :  
 $g(l) = 0 = \sum_{m=1}^p a_{2m}$  qui correspond à la borne supérieure de la fonction de distribution.

La fréquence  $\nu_{\max}$  est issue des mesures de Barker dans l'infra-rouge (45) :  $\nu_{\max} = 1.49.10^{13}$  Hz.

En utilisant les moments depuis l'ordre -2 à l'ordre 6 avec interpolation pour les ordres 3 et 5 et l'équation correspondant à la fréquence de coupure, nous avons à résoudre, en principe, un système de 10 équations à 10 inconnues (soit jusqu'à  $r^{20}$  !). En fait, des oscillations intempestives nous ont contraints à prendre moins d'équations (6 à 8) en conservant un éventail assez large pour l'ordre des moments utilisés.

Il semblerait que la fonction de distribution ainsi estimée comporte deux maxima séparés par un minimum vers  $\nu/\nu_{\max} = 0,65$  (soit  $\nu = 9,7.10^{12}$  s<sup>-1</sup>) (fig. 41).

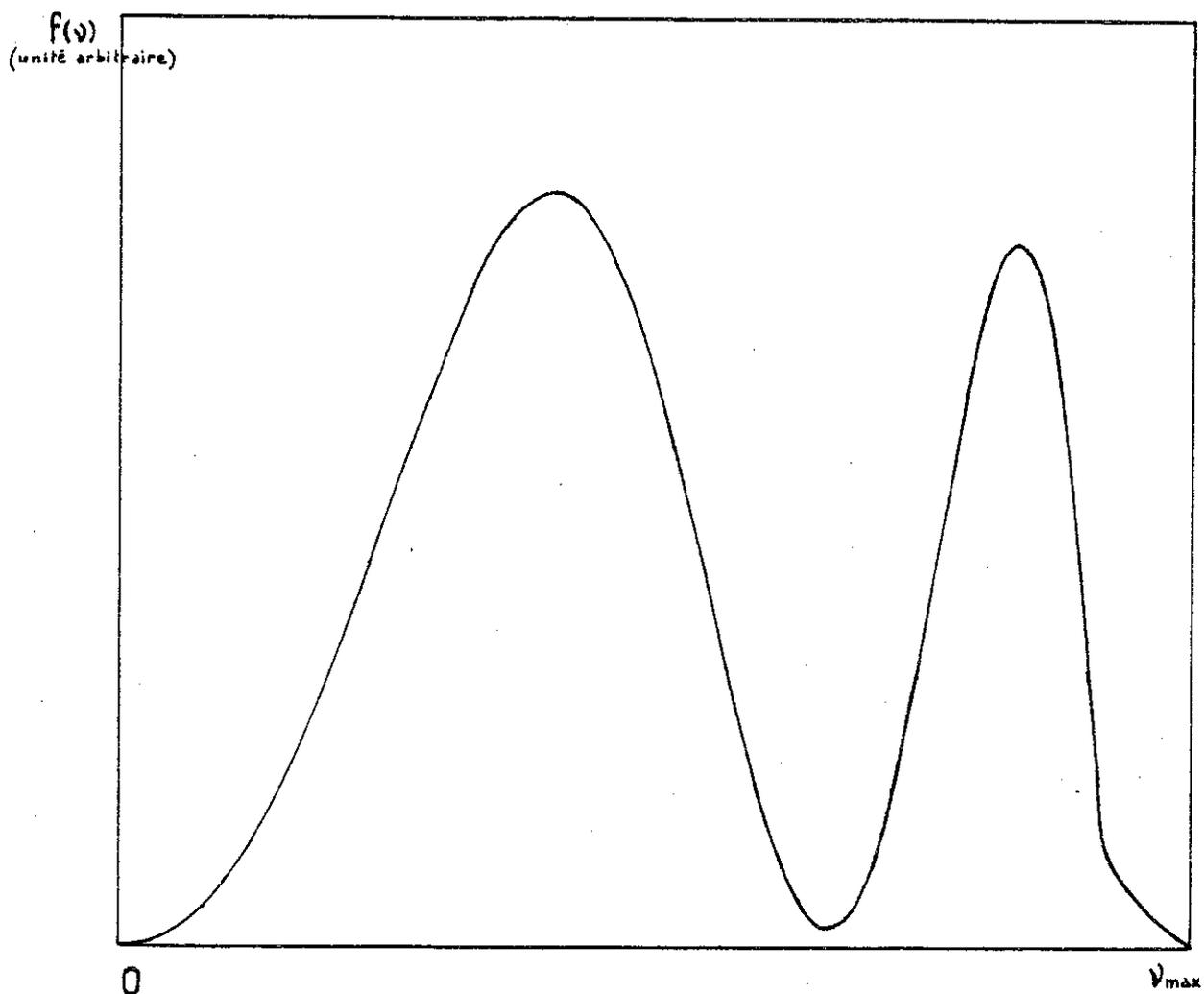
On peut difficilement comparer l'estimation ci-dessus aux résultats des méthodes utilisées habituellement pour l'étude de la dynamique des solides (infrarouge, Raman, diffusion des neutrons) qui fournissent le détail des vibrations intervenant dans le cristal. On ne peut comparer également les moyens mis en oeuvre.

#### V-2-5 - Analyse des données de dilatation thermique

Nous nous sommes intéressés jusqu'ici au premier volet contenu dans l'approximation quasi-harmonique : le caractère harmonique des vibrations, ou encore l'anharmonicité considérée comme une perturbation. Le second point de l'approximation consiste à faire la part de la dilatation qui intervient réellement dans le cristal et d'admettre que les fréquences des vibrations varient en fonction du volume seulement, variations caractérisées par les  $\gamma_j$  élémentaires.

##### V-2-5-1 - Variation des moments en fonction des paramètres de maille

La dilatation thermique contient une information globale sur les modes de vibration de la même manière que la chaleur spécifique à la température T résulte de la somme des vibrations excitées à cette température. A partir de la chaleur spécifique, on en déduit les moments de la distribution ; la dilatation conduit à la variation des moments avec les paramètres cristallographiques a et c.



Fonction de distribution des fréquences de  $\text{ZnF}_2$   
Allure générale

Figure 41

On définit les paramètres  $\gamma_{//}(n)$ ,  $\gamma_{\perp}(n)$  et  $\gamma_{\nu}(n)$  tels que :

$$\gamma_{//}(n) = -\frac{1}{n} \frac{d(\overline{\ln v^n})}{d \ln c} = -\frac{d \ln v_D(n)}{d \ln c} = \frac{\sum_j \gamma_{j//} v_j^n}{\sum_j v_j^n}$$

$$\gamma_{\perp}(n) = -\frac{1}{n} \frac{d \ln v^n}{d \ln a} = -\frac{d \ln v_D(n)}{d \ln a} = \frac{\sum_j \gamma_{j\perp} v_j^n}{\sum_j v_j^n}$$

$$\gamma_{\nu}(n) = -\frac{1}{n} \frac{d \ln v^n}{d \ln V} = -\frac{d \ln v_D(n)}{d \ln V} = \frac{\sum_j \gamma_{j\nu} v_j^n}{\sum_j v_j^n}$$

Ces paramètres sont issus des données de dilatation, de chaleur spécifique et des constantes élastiques. Ils ont l'avantage d'être indépendants de la température et d'être directement en rapport avec la distribution des fréquences de vibration du solide.

n = - 3

Comme  $v_D(-3) = \frac{k\theta_0^C}{h}$

$$\gamma(-3) = -\frac{d \ln v_D(-3)}{d \ln V} = -\frac{d \ln \theta_0^C}{d \ln V} = \gamma_0 \quad \text{car } \gamma = -\frac{d \ln \theta^C}{d \ln V}$$

$\gamma_0$  peut être déterminé par l'extrapolation vers 0K du paramètre de Grüneisen expérimental à condition de disposer de données expérimentales qui le permettent. Cela n'est pas notre cas, ni le cas général, aussi préfère-t-on calculer  $\gamma_0$  à partir des constantes élastiques et de leurs dérivées par rapport aux déformations.

Ruby <sup>(34)</sup> a calculé les paramètres de Grüneisen à 0K selon les directions parallèle ( $\gamma_{0//}$ ) et perpendiculaire à l'axe d'ordre 4 ( $\gamma_{0\perp}$ )

$$\gamma_{0//} = 1 \quad \gamma_{0\perp} = 1,2$$

soit en volume :  $\gamma_0 = 1,16$

n = - 2 et - 1

En tenant compte de l'approximation quasi-harmonique, Barron, Leadbetter et Morrison <sup>(48)</sup> ont déduit :

$$\gamma(n) = \frac{\int_0^\infty \gamma C_{\text{harm}} T^{n-1} dT}{\int_0^\infty C_{\text{harm}} T^{n-1} dT}$$

où  $C_{\text{harm}}$  est définie comme au paragraphe précédent.

Les valeurs  $\gamma(-2)$  et  $\gamma(-1)$  sont calculées par intégration numérique à partir des tableaux des valeurs de  $\gamma$  et de  $C_{\text{harm}}$  en fonction de T.

$$n = 0, 2, 4, 6$$

Barron (49) a exprimé le développement en série des puissances de  $1/T^2$  du paramètre de Grüneisen  $\gamma$  à haute température, sous la forme

$$\begin{aligned} \gamma = \gamma(0) - \frac{\mu_2^*}{12} \{ \gamma(2) - \gamma(0) \} \frac{1}{T^2} + \left[ \frac{\mu_4^*}{240} \{ \gamma(4) - \gamma(0) \} - \frac{\mu_2^*}{12} \{ \gamma(2) - \gamma(0) \} \right] \frac{1}{T^4} \\ - \left[ \frac{\mu_6^*}{6048} \{ \gamma(6) - \gamma(0) \} - \frac{\mu_2^*}{12} \frac{\mu_4^*}{240} \{ \gamma(4) - \gamma(0) \} + \frac{\mu_2^*}{12} \left\{ \frac{\mu_2^*}{12} \frac{\mu_4^*}{240} \right\} \{ \gamma(2) - \gamma(0) \} \right] \frac{1}{T^6} + \dots \end{aligned}$$

$$\text{avec } \mu_n^* = \left( \frac{h}{k} \right) \overline{v}^n$$

Remarquons que  $\gamma(0)$  correspond à la limite haute température. Comme cette série ne converge que lentement avec T, on effectue un changement de variable ( $T \rightarrow t = [1 + (T/T_r)]^{-1}$  avec  $T_r = 0,2 \theta_\infty^C$ ) de manière à accélérer la convergence. Néanmoins, l'incertitude sur les coefficients du développement est grande. Les quantités  $\gamma_{//}(n)$  et  $\gamma_{\perp}(n)$  sont déduites des résultats expérimentaux de la même façon que les  $\gamma_V(n)$  en utilisant les valeurs de  $\gamma_{//}$  et  $\gamma_{\perp}$  au lieu de  $\gamma_V$ .

#### V-2-5-2 - Variation des moments en fonction de la température

Dans l'approximation quasi-harmonique, la variation des fréquences n'est due qu'au changement des paramètres de maille. Les glissements dus à la température à volume constant n'ont pas été pris en compte. En effet dans l'expression globale (cas cubique) :

$$\left( \frac{\partial \ln v_j}{\partial T} \right)_P = - \beta_V \cdot \gamma_j + \left( \frac{\partial \ln v_j}{\partial T} \right)_V$$

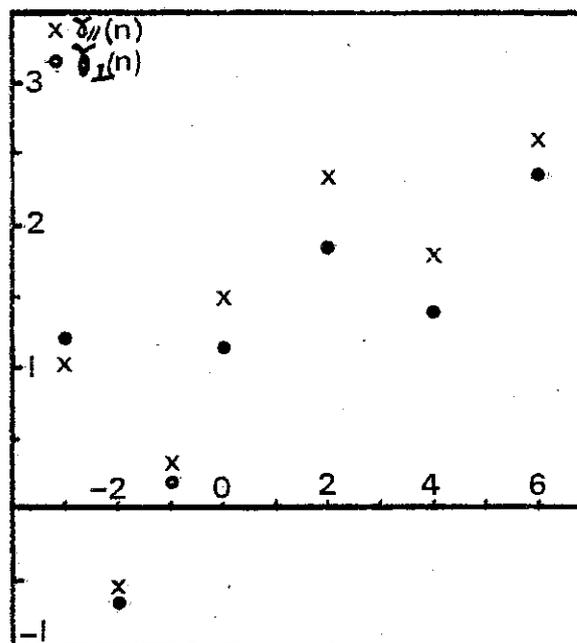
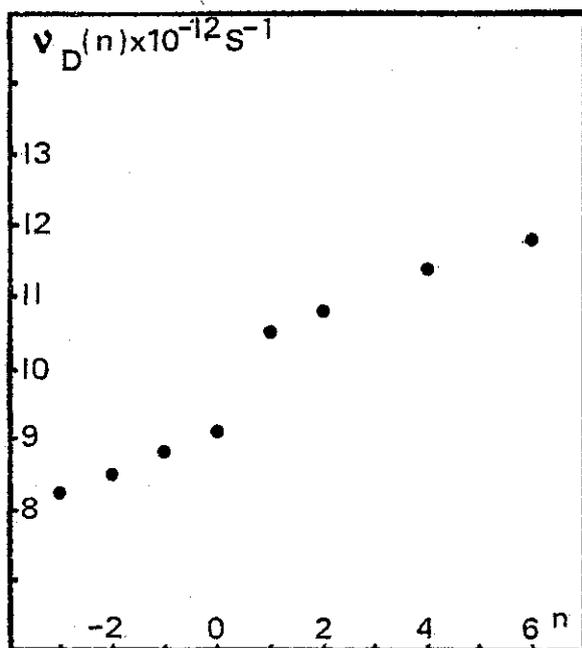
Le second terme du second membre est considéré comme petit devant le premier pour des températures inférieures à  $\theta_C^\infty$  (ou  $v_D$ ).

Pour la structure rutile, il ne subsiste alors que :

$$\left( \frac{\partial \ln v_j}{\partial T} \right)_P = - 2\alpha_{\perp} \gamma_{j\perp} - \alpha_{//} \gamma_{j//}$$

n	$\overline{v^n}$	$v_D(n)$	$\theta(n)$	$\gamma_I(n)$	$\gamma_{II}(n)$	$\left(\frac{\partial \ln v_D(n)}{\partial \ln V}\right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P$
- 3	$\infty$	$8,23 \cdot 10^{12}$	400,3	1,2	1	
- 2	$4,15 \cdot 10^{-25}$	$8,5 \cdot 10^{12}$	407,8	- 0,66	- 0,58	0
- 1	$1,7 \cdot 10^{-13}$	$8,8 \cdot 10^{12}$	423,8	0,15	0,31	- $4,6 \cdot 10^{-5}$
0	1	$9,1 \cdot 10^{12}$	436,7	1,12	1,48	- $5,3 \cdot 10^{-5}$
1	$7,9 \cdot 10^{12}$	$1,05 \cdot 10^{13}$	503			
2	$7,0 \cdot 10^{25}$	$1,08 \cdot 10^{13}$	517,9	1,84	2,33	
4	$7,38 \cdot 10^{51}$	$1,14 \cdot 10^{13}$	550	1,38	1,78	
6	$8,66 \cdot 10^{77}$	$1,18 \cdot 10^{13}$	565	2,35	2,6	

Tableau II



En fait, la contribution provenant purement de la température paraît notable, même à la température ambiante, selon les résultats de Rimai <sup>(35)</sup> sur  $ZnF_2$  sur les constantes élastiques ou ceux de Peercy <sup>(50)</sup> sur  $TiO_2$ . La relation :

$$\left( \frac{\partial \ln v_D(n)}{\partial T} \right)_P = - 2\alpha_{\perp} \gamma_{\perp}(n) - \alpha_{\parallel} \gamma_{\parallel}(n)$$

ne peut donc être valable que vers les basses températures.

On prend pour  $\alpha_{\perp}$  et  $\alpha_{\parallel}$  une valeur moyenne dans la région de température où le paramètre  $\gamma(n)$  représente le comportement du cristal.

### V-2-5-3 - Discussion sur les dilatations des fluorures.

La valeur calculée de  $\gamma(-3)$  signifie que le paramètre de Grüneisen est positif au voisinage de 0 K alors qu'il est largement négatif vers 10 K. Lorsque T croît à partir de 0K, le cristal commence donc par se dilater ( $\beta \rightarrow 0$ ) avant une phase de contraction qui s'étend jusqu'à 50 K. Des mesures à plus basse température devraient mettre en évidence les inversions intervenant entre 0 et 10 K.

Les paramètres  $\gamma(-2)$  et  $\gamma(-1)$  reflètent le comportement dans le domaine des températures intermédiaires. Pour  $n = -2$ , le domaine de température prépondérant se situe au-dessous de 50 K dans une région à dilatation essentiellement négative, d'où les valeurs négatives de  $\gamma^{(-2)}$ ,  $\gamma_{\perp}$  et  $\gamma_{\parallel}^{(-2)}$ .

Pour  $n > 2$ , on retrouve les valeurs positives pour les  $\gamma(n)$ .

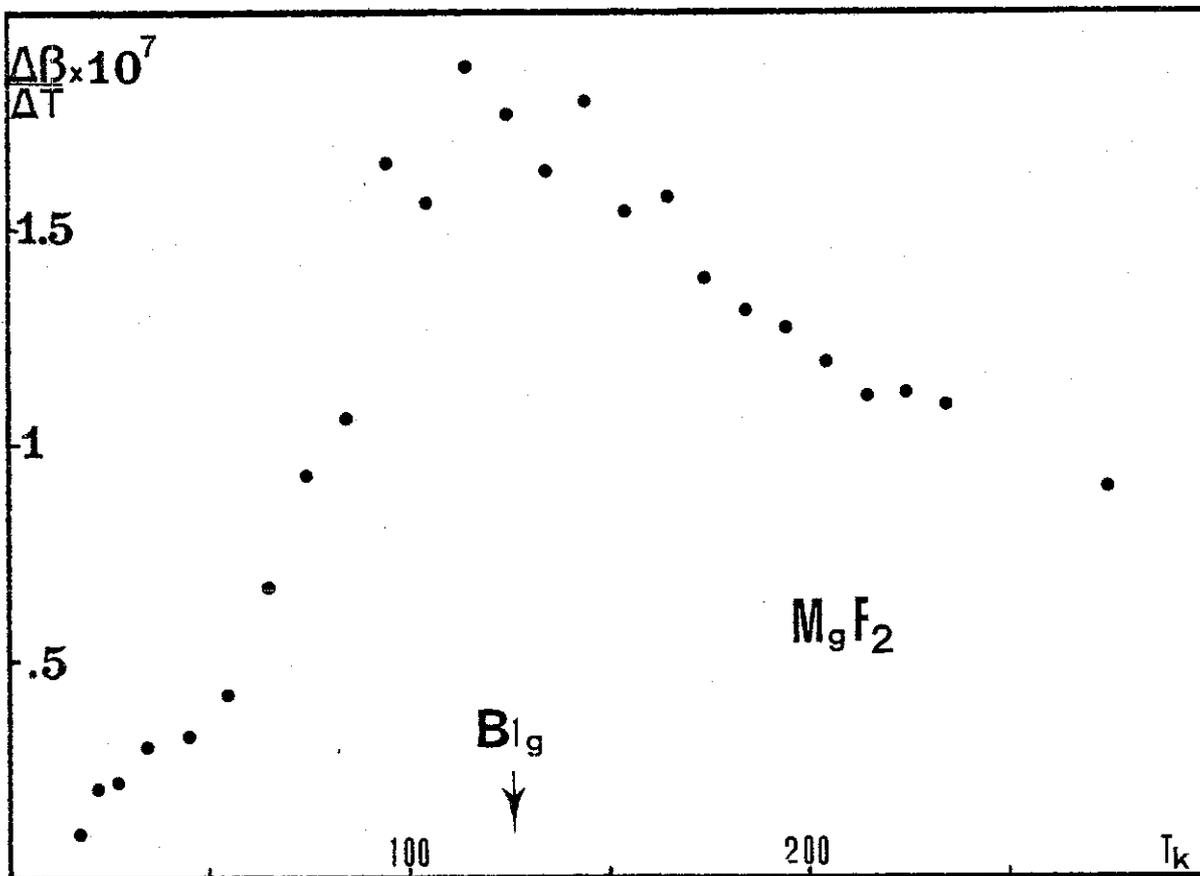
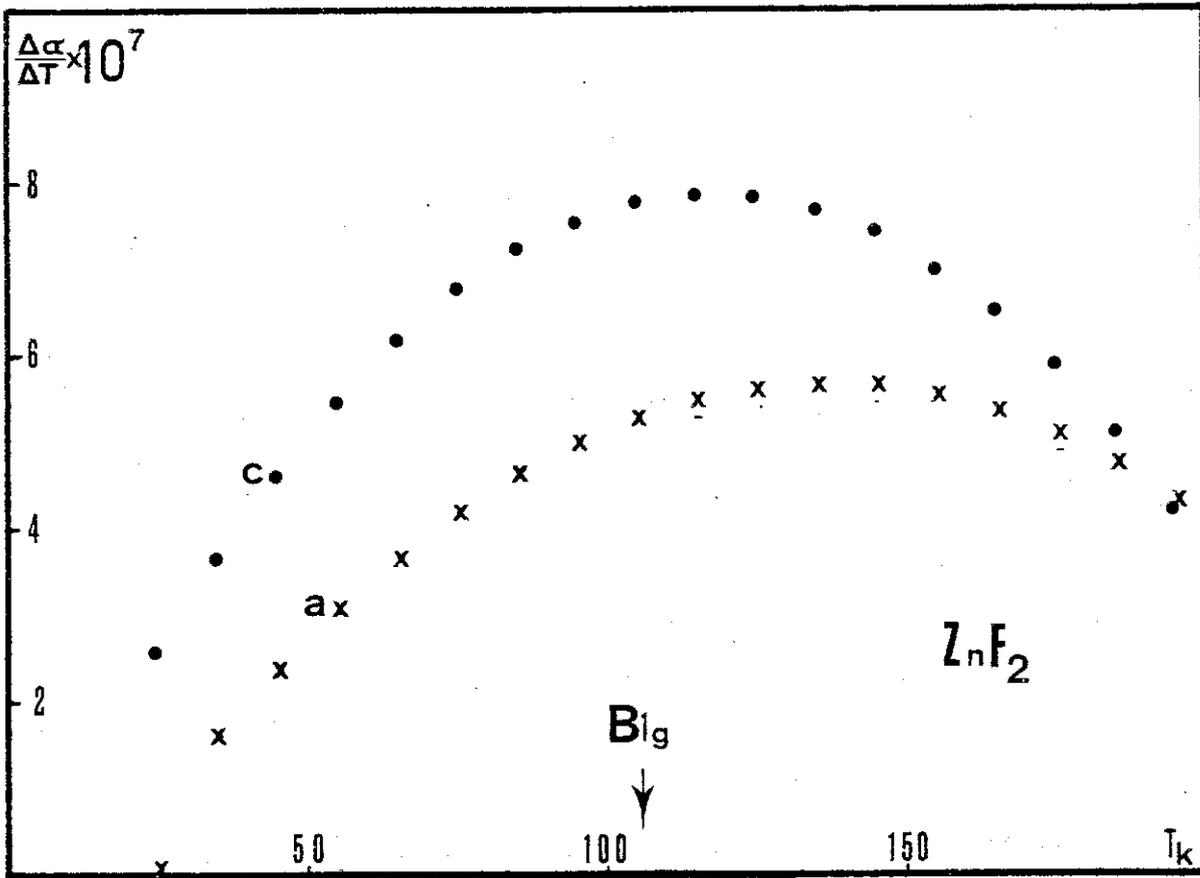
L'incertitude sur les valeurs de  $\gamma(n)$  avec  $n$  élevé (0,2,4,6) est liée à l'extrapolation de  $\gamma(T)$  vers les hautes températures. En effet, les modes optiques des fluorures des métaux de transition ne sont excités qu'à des températures élevées. Le mode optique de plus basse fréquence,  $B_{1g}$ , accessible par effet Raman, n'est notablement excité qu'aux températures suivantes ( $k =$  vecteur d'onde, nul) :

$ZnF_2$  : 105 K

$MnF_2$  : 88 K ;  $FeF_2$  : 110 K ;  $CoF_2$  : 103 K ;  $NiF_2$  : 105 K ;  $MgF_2$  : 129 K.

A ce mode de fréquence  $\nu_j$  correspond un paramètre de Grüneisen  $\gamma_j$  fortement négatif, selon Striefler et Barsch <sup>(51)</sup>, pour tous les composés ci-dessus. L'excitation de ce mode doit donc contribuer à diminuer le paramètre macroscopique  $\gamma(T)$ .

L'influence du mode  $B_{1g}$  nous paraît assez nettement mise en évidence sur la courbe représentant  $\Delta\beta / \Delta T$  en fonction de la température T pour  $MgF_2$  <sup>(52)</sup> par le brutal changement de pente qui intervient entre 110 K et 130 K. Pour  $ZnF_2$ , le changement est moins net, toutefois les deux courbes  $\Delta\alpha_a / \Delta T$  et  $\Delta\alpha_c / \Delta T$  passent par un maximum peu après que  $B_{1g}$  ait été excité. (Fig.42,43)



Figures 42 et 43

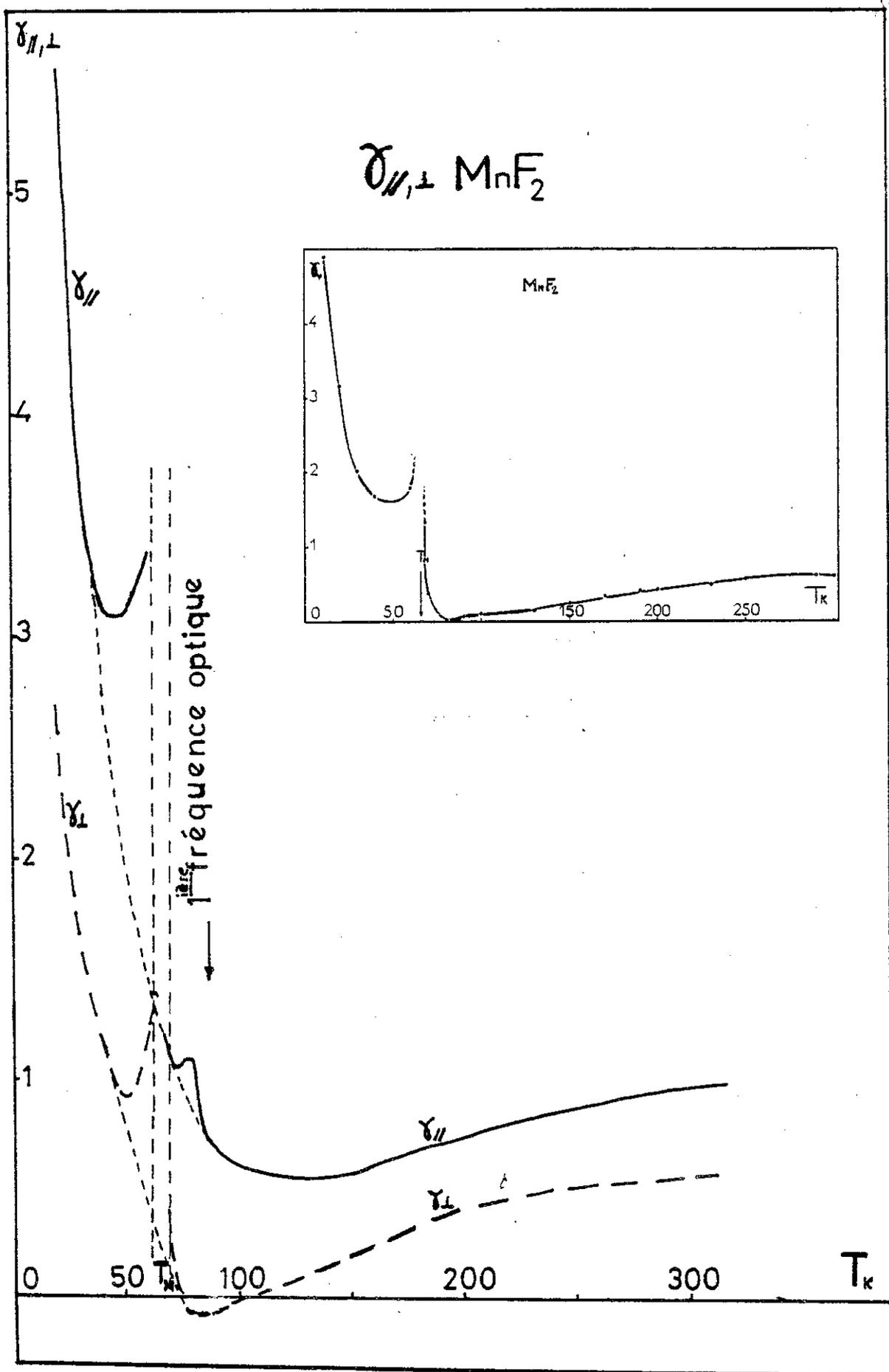


Figure 44

L'examen des courbes de dilatation des fluorures fait apparaître le comportement particulier de  $MnF_2$  selon la direction perpendiculaire à l'axe 4. En effet l'allongement relatif est faible si on le compare à celui des autres fluorures des métaux de transition. De plus, la partie correspondant au réseau du coefficient de dilatation  $\alpha_{\perp}$  reste négative jusqu'à 180 K environ alors que pour les autres fluorures de la série, ce coefficient devient positif à des températures largement inférieures.

Gibbons (53) interprète l'anisotropie de la dilatation en termes d'énergie d'échange antiferromagnétique : la variation d'énergie est entièrement imputable à la variation du paramètre  $c$  et donc du recouvrement des orbitales  $d$  du manganèse et  $p$  du fluor,  $a$  restant pratiquement constant. Comme l'inversion de dilatation intervient sur la direction perpendiculaire à l'axe 4 vers 180 K, soit près de trois fois la température de Néel, dans un domaine de température où le cristal est tout à fait isotrope du point de vue magnétique, il nous semble que l'énergie d'échange antiferromagnétique ne joue pas un grand rôle sur le comportement insolite de  $MnF_2$ .

En utilisant les valeurs expérimentales des constantes élastiques (Melcher (54)), de la chaleur spécifique (29) et nos mesures de dilatation, nous avons tracé les courbes représentant les variations de  $\gamma_{\parallel}$ ,  $\gamma_{\perp}$  en fonction de  $T$ . Ces deux courbes ont une allure générale commune puisque les valeurs chutent entre 15 et 130 K jusqu'à devenir négatives pour  $\gamma_{\perp}$ . Au delà de 90 K pour  $\gamma_{\perp}$ , de 130 K pour  $\gamma_{\parallel}$  il y a une lente croissance pour ces deux paramètres. (Fig. 44)

Le premier mode optique  $B_{1g}$  n'est excité (42) que vers 80 K. En dessous de cette température, les modes acoustiques sont donc prépondérants. La chute du paramètre  $\gamma$  suggère l'existence de modes gamma négatifs appelés aussi modes mous (soft modes). Le comportement inhabituel de certaines fréquences ( $B_{1g}$ ,  $\nu_{Eu(2)}^{TO}$ ) et constantes élastiques ( $C_S = 1/2 (C_{11} - C_{12})$ ,  $C_{44}$ ) qui décroissent quand la température diminue confirme cette hypothèse. Ces mêmes fréquences et constantes élastiques diminuent avec la pression. Il n'est pas surprenant dans ces conditions de constater que les pressions critiques annulant les fréquences  $\nu_{B_{1g}}$  et  $\nu_{Eu(2)}^{TO}$ , ainsi que les constantes élastiques  $C_S$ ,  $C_{44}$  et la valeur propre  $\lambda_2$  :

$$\left( \lambda_2 = \frac{C_{11} + C_{12} + C_{33}}{2} \left( \frac{C_{11} + C_{12} - C_{33}}{2} \right)^2 + 2C_{13}^2 \right)^{1/2}$$

calculées par Striefler et Barsch (51) soient largement inférieures dans le cas de  $MnF_2$  que dans celui des autres fluorures.  $MnF_2$  subit une transformation de phase (structure rutile  $\rightarrow$  structure orthorhombique) vers 13 kbars, à la température ambiante, à une pression bien inférieure à celle qui provoque la même transformation de  $ZnF_2$ ,  $NiF_2$ , et  $CoF_2$ .  $FeF_2$  garde la même structure jusqu'à 90 kbars au moins. Ainsi la dilatation suivant  $a$  semble être corrélée à l'instabilité de la structure cristallographique.

V-3 - Contribution magnétique à la dilatation du fluorure de manganèse

Le fluorure de manganèse est antiferromagnétique pour des températures inférieures à 66 K. La dilatation du matériau peut être partagée en deux contributions : celle due à l'ordre magnétique et celle due au réseau.

Parmi les prédictions théoriques concernant la contribution magnétique à la dilatation, nous retenons celle issue de la théorie du champ moléculaire <sup>(55)</sup> déjà appliquée, celle issue de la théorie des ondes de spin élaborée par Guseinov et Seidov <sup>(56)</sup>. Yates <sup>(2)</sup> a signalé que le modèle développé par ces derniers attend confirmation. Nous proposons notre contribution par l'analyse de résultats concernant le fluorure de manganèse pour lequel existent des points de comparaison dans la bibliographie.

V-3-1 - Le modèle du Guseinov et Seidov

Le modèle tient compte dans l'expression de l'hamiltonien :

- des énergies magnétiques  $H_M$  : (voir Fig. 29, p. 60).
  - . échange antiferromagnétique de l'ion avec ses seconds voisins (superéchange)
  - . échanges ferromagnétiques avec les premiers et les troisièmes voisins.
  - . énergies d'anisotropie de l'échange et des interactions dipolaires.
  - . interaction des spins avec le champ appliqué.
- des énergies élastiques liées aux déformations  $H_E$
- des couplages magnétoélastiques  $H_{ME}$  faisant intervenir notamment les dérivées des intégrales d'échange et du coefficient A du terme caractérisant l'anisotropie par rapport aux paramètres de maille a et c.

Soit pour l'ensemble : (avec les rotations de Guseinov et Seidov)

$$H = H_M + H_E + H_{ME}$$

avec :

$$H_M = 2 J_2 \sum_{jk} S_j S_k + 2 (J_1 + J_3) \left[ \sum_{jj'} S_j S_{j'} + \sum_{kk'} S_k S_{k'} \right]$$

$$+ 2 A \sum_{jk} S_{jz} S_{kz} - \mu H_z \left( \sum_j S_{jz} + \sum_k S_{kz} \right)$$

$$H_E = \frac{1}{2} C_{11} (U_{xx}^2 + U_{yy}^2) + \frac{1}{2} C_{33} U_{zz}^2 + C_{12} U_{xx} U_{yy}$$

$$+ C_{13} U_{zz} (U_{xx} + U_{yy}) + 2 C_{55} (U_{xz}^2 + U_{yz}^2) + 2 C_{66} U_{yx}^2$$

$$\begin{aligned}
 H_{ME} = & 2 \left\{ \frac{\partial J_2}{\partial a} (U_{xx} + U_{yy}) + \frac{\partial J_2}{c} c U_{zz} \right\} \sum_{jk} S_j S_k \\
 & + 2 \left\{ \frac{\partial J_3}{\partial a} a (U_{xx} + U_{yz}) + \frac{\partial J_1}{\partial c} c U_{zz} \right\} \times \\
 & \left( \sum_{jj'} S_j S_{j'} + \sum_{kk'} S_k S_{k'} \right) + 2 \left\{ \frac{\partial A}{\partial a} a (U_{xx} + U_{yy}) + \frac{\partial A}{\partial c} c U_{zz} \right\} \times \\
 & \left( \sum_{jk} S_{jz} S_{kz} \right)
 \end{aligned}$$

où  $j, j'$  et  $k, k'$  correspondent aux deux sous-réseaux

$S_{jz}$  composante selon  $z$  du spin du jième ion

$J_2$  intégrale d'échange avec les seconds voisins (superéchange antiferromagnétique)

$J_1, J_3$  intégrales d'échange ferromagnétique

$A$  densité d'énergie d'anisotropie

$H_z$  champ appliqué (selon  $Oz$ ).

$C_{11}, C_{12}$  ... constantes élastiques du second ordre

$a, c$  paramètres de maille

$U_{xx}, U_{yy}$ , etc .. déformations relatives correspondant soit à des allongements (ex.  $U_{xx}$ ), soit à des cisaillements (ex.  $U_{xy}$ ).

On n'a pas tenu compte dans l'hamiltonien de l'énergie d'anisotropie à un ion ( $\sum_j D S_{jz}^2$ ), correspondant à l'interaction de l'ion avec le réseau par le couplage spin-orbite. Cette énergie est faible devant celle due, essentiellement, à l'interaction dipolaire magnétique dans le cas du fluorure de manganèse.

La condition d'équilibre vis à vis des déplacements s'écrit :

$$\frac{\partial H}{\partial U} = 0$$

Elle conduit aux coefficients de dilatation thermique linéaire  $\alpha_{//}$  et  $\alpha_{\perp}$  exprimés au moyen des fonctions de corrélation de spins que Guseinov et Seidov ont développé dans une théorie d'ondes de spin. Ils ont déduit les expressions générales des coefficients de la dilatation thermique due aux ondes de spin. Ces formules sont complexes mais quelques approximations les ont rendues utilisables. On néglige par exemple les interactions ferromagnétiques de l'ion avec ses premiers et troisièmes voisins correspondant aux intégrales  $J_1$  et  $J_3$  (exprimées en Kelvin). En effet :  $J_2 = 1,76$  K,  $J_1 = -0,32$  K,  $J_3 \approx 0$  K. Il résulte que pour un cristal antiferromagnétique tel que  $MnF_2$  et pour une température supérieure à quelques K (6,3 K), les coefficients de dilatation linéaire  $\alpha_{//}$  et  $\alpha_{\perp}$  sont des fonctions en  $T$  et  $T^3$ .

$$\alpha_{\perp} = \frac{k}{192 g^2 (2a^2 + c^2) J_2^2} \left[ L_1 \left( A + \frac{\pi^2 k^2 T^2}{80 J_2} \right) + L_2 J_2 \right] \frac{kT}{J_2}$$

$$\alpha_{\parallel} = \frac{k}{192 g^2 (2a^2 + c^2) J_2^2} \left[ L_4 \left( A + \frac{\pi^2 k^2 T^2}{80 J_2} \right) + L_5 J_2 \right] \frac{kT}{J_2}$$

où : k : constante de Boltzmann :

$$g^2 = \left[ C_{33} (C_{11} + C_{12}) - 2 C_{13}^2 \right] N$$

$$L_1 = C_{33} \frac{\partial J_2}{\partial a} a - C_{13} \frac{\partial J_2}{\partial c} c$$

$$L_2 = C_{33} \frac{\partial A}{\partial a} a - C_{13} \frac{\partial A}{\partial c} c$$

$$L_4 = (C_{11} + C_{12}) \frac{\partial J_2}{\partial c} c - 2 C_{13} \frac{\partial J_2}{\partial a} a$$

$$L_5 = (C_{11} + C_{12}) \frac{\partial A}{\partial c} c - 2 C_{13} \frac{\partial A}{\partial a} a$$

$$A = -0,018 K$$

L'application de ces résultats théoriques à  $MnF_2$  impose le traitement préalable des données expérimentales destiné à séparer la partie magnétique de la dilatation de la partie réseau.

#### V-3-2 - La séparation des contributions à la dilatation

Un examen sommaire des courbes de dilatation des fluorures de manganèse et de zinc révèle qu'un traitement identique à celui effectué par Stout et Catalano<sup>(29)</sup> sur la chaleur spécifique (loi d'états correspondants) visant à séparer les parties réseau et magnétique n'est pas applicable selon la direction perpendiculaire à l'axe d'ordre 4 (paramètre a) alors qu'il est possible selon la direction parallèle à l'axe. En effet, l'anisotropie de la dilatation est faible pour  $ZnF_2$  et importante pour  $MnF_2$ . Examinons les courbes de dilatation correspondant aux deux directions :

- direction parallèle à l'axe d'ordre 4 (//)

Il y a coïncidence des courbes d'allongement dans un domaine de température compris entre 110 K et 240 K. (Fig. 31 et 33)

La contribution du magnétisme à la dilatation de  $MnF_2$  correspond à l'écart des deux courbes aux basses températures.

L'ajustement par moindres carrés de la différence des coefficients de dilatation de  $MnF_2$  et de  $ZnF_2$  sur une loi en  $T$  et  $T^3$  ne décrit qu'assez sommairement la courbe expérimentale :

$$\alpha_{//magn} = 6,357 \cdot 10^{-8} T + 1,376 \cdot 10^{-10} T^3 \quad (\text{Fig. 45})$$

- direction perpendiculaire à l'axe d'ordre 4 ( $\perp$ ) : (Fig. 31 et 33)

Dans ce cas, les courbes de dilatation selon  $a$  de  $ZnF_2$  et de  $MnF_2$  sont très dissemblables et la contribution magnétique ne peut être déduite par simple différence comme pour la direction précédente.

La courbe représentant le coefficient de dilatation  $\alpha_{\perp}$  en fonction de la température met en évidence la continuité entre la partie basse température ( $T < 45$  K environ) et la partie située au-dessus de la transition ( $T > 75$  K) avant le minimum situé vers 90 K.

Sachant que le coefficient de dilatation tend vers 0 à 0 K, on peut admettre que la partie magnétique correspond à l'anomalie visible sur la courbe entre 45 K et 80 K.

L'ajustement en  $T$  et  $T^3$  par moindres carrés donne le polynôme suivant

$$\alpha_{\perp magn} = -2,042 \cdot 10^{-8} T + 1,067 \cdot 10^{-11} T^3 \quad (\text{Fig. 45})$$

On notera que le coefficient du terme en  $T^3$  est inférieur d'un ordre de grandeur à celui de  $\alpha_{//magn}$ .

### V-3-3 - Résultats

La résolution de quatre équations à quatre inconnues donne les valeurs suivantes :

$$\frac{\partial J_2}{\partial a} \cdot a = -5,4 \text{ K}$$

$$\frac{\partial J_2}{\partial c} \cdot c = -11,1 \text{ K}$$

$$\frac{\partial A}{\partial a} \cdot a = -153,6 \text{ K}$$

$$\frac{\partial A}{\partial c} \cdot c = -248,7 \text{ K}$$

En exprimant les deux premiers résultats sous la forme de paramètres de Gruneisen magnétiques soit :

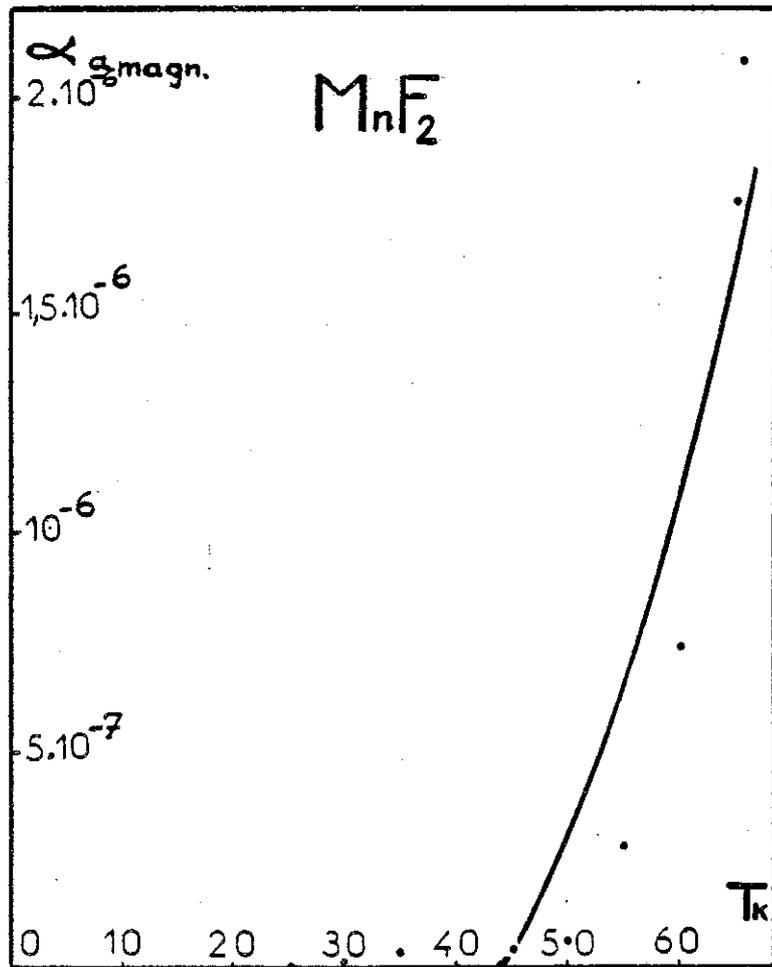
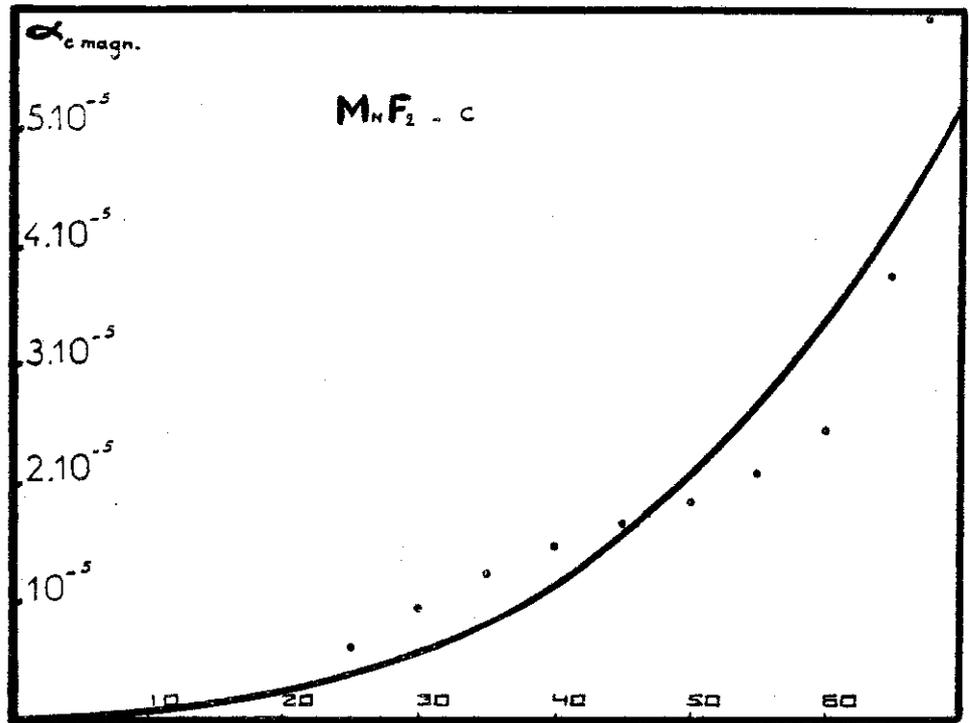


Figure 45

$$\gamma_{a \text{ magn}} = \frac{\partial J_2/J_2}{\partial a/a} = - 3,1$$

$$\gamma_{c \text{ magn}} = \frac{\partial J_2/J_2}{\partial c/c} = - 6,3$$

On peut calculer le paramètre en volume :  $\gamma_{V \text{ magn}}$ .

$$\gamma_{V \text{ magn}} = \frac{\partial J_2/J_2}{\partial V/V} = - 3,6$$

Cette valeur est à comparer aux valeurs déterminées d'une part par Johnson et Sievers<sup>(57)</sup> par la mesure des déplacements des fréquences infrarouges actives en fonction de la pression hydrostatique, soit  $\gamma_{\text{magn}} = -3,4 \pm 0,6$ , d'autre part par Benedek et Kushida<sup>(58)</sup> par résonance magnétique nucléaire (RMN) en fonction de la pression, soit  $\gamma_{\text{magn}} = -3,6 \pm 0,4$ .

Par ailleurs, remarquons que ces valeurs sont proches des 10/3 signalés par D. Bloch<sup>(59)</sup> pour caractériser la variation de l'intégrale de superéchange de différents matériaux magnétiques.

La théorie du champ moléculaire appliquée par Ruby<sup>(34)</sup> à  $\text{MnF}_2$  conduit à :

$$\frac{\partial J_2/J_2}{\partial a/a} = - 2,8$$

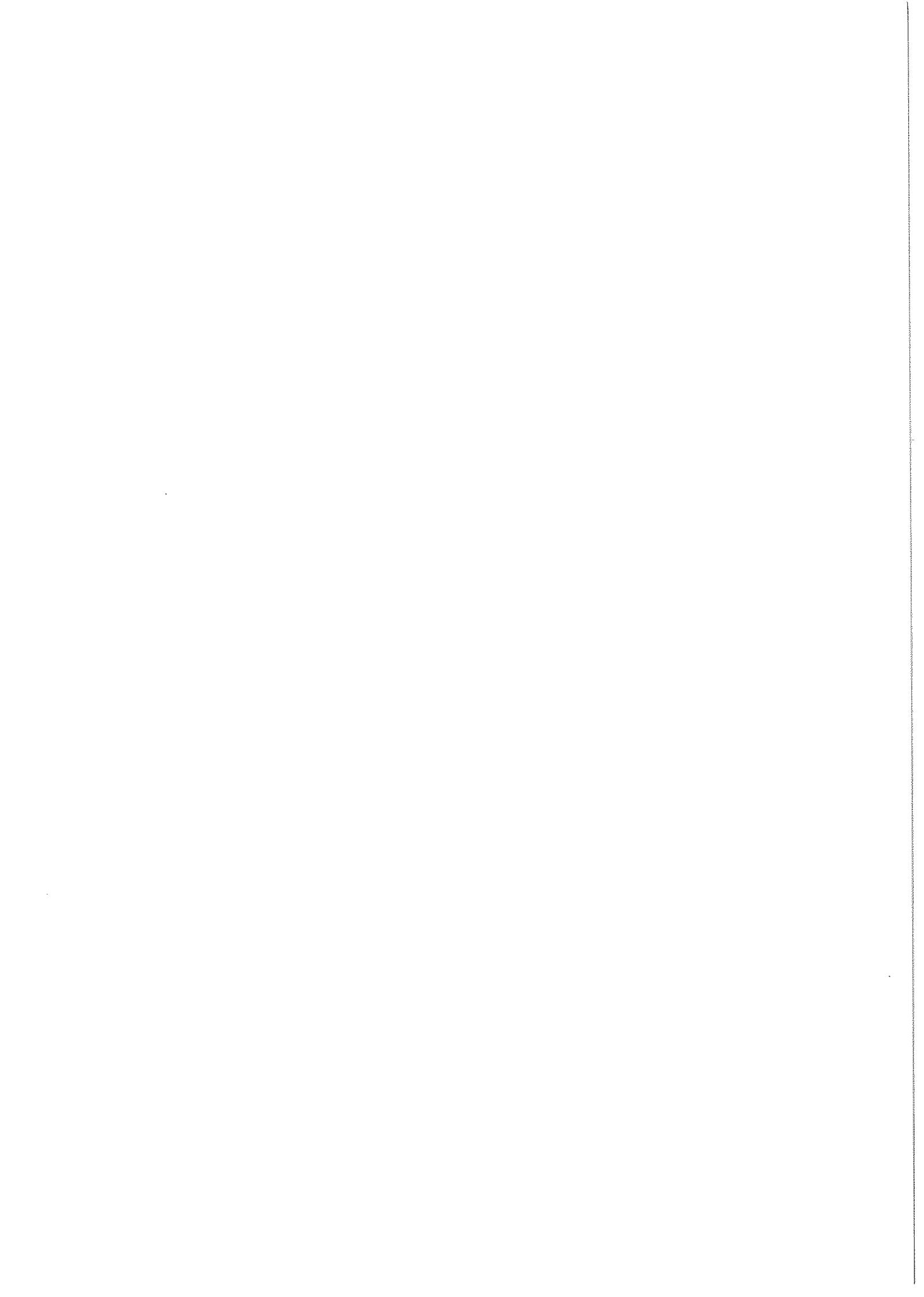
$$\frac{\partial J_2/J_2}{\partial c/c} = - 6,6$$

soit : 
$$\frac{\partial J_2/J_2}{\partial V/V} = - 3,5$$

Cette valeur est en accord avec les résultats cités ci-dessus.

La variation de A en fonction des paramètres de maille ne se retrouve pas aussi aisément dans la bibliographie. Citons toutefois J. Kanamori<sup>(60)</sup> qui note que la contribution des interactions d'échange anisotrope dans la variation d'énergie est inférieure à celle due au champ cristallin telle que  $\partial H_D / \partial e_{ij} \sim 13.650 \text{ K}$ . La variation de l'énergie d'anisotropie provient des contributions de l'anisotropie de l'échange, de l'énergie dipolaire, de l'anisotropie à un ion due au champ cristallin. Pour le fluorure de manganèse, l'énergie d'interaction du type dipolaire est prépondérante mais sa variation en fonction des paramètres de maille est certainement moins importante que la variation trouvée pour A. Des études sous pression de l'anisotropie de  $\text{MnF}_2$  devraient peut être faire la part des choses.







## CONCLUSION

En suivant les principes connus de l'interférométrie à polarisation, nous avons conçu et réalisé un dilatomètre original sans contact mécanique, où la variation de la différence de marche ne provient que de l'allongement de l'échantillon mesuré, dont la résolution sur l'allongement relatif  $\Delta l/l$  est inférieure à  $10^{-8}$ . Le cryostat actuellement utilisé est susceptible de faire varier la température de l'échantillon de 10°K à la température ambiante. La régulation et la mesure de la température rendent possible des échelons de quelques millièmes de Kelvin. L'appareil mesure la dilatation thermique d'échantillons solides, optiquement polis, de 5 mm d'épaisseur environ. Le fonctionnement de l'ensemble du système est automatisé, ce qui rend la mesure plus aisée.

Il nous semble possible d'envisager pour des besoins spécifiques des versions moins encombrantes de ce type d'appareillage ou encore sans longueur de référence.

D'autre part, le montage présenté a la température comme variable. On peut éventuellement modifier l'environnement de l'échantillon et prendre un autre paramètre tel que le champ magnétique ou le champ électrique.

Quant à l'utilisation de l'ensemble à des fins de métrologie des longueurs, le problème est commun à celui des autres interféromètres (pointé et comptage des franges, processus opératoires susceptibles d'éliminer les erreurs engendrées par les déphasages parasites). N'oublions pas toutefois que l'appareillage a été conçu pour mesurer les variations de petites longueurs (quelques mm).

Quelques mesures effectuées sur les fluorures de manganèse, fer et zinc ont permis de situer les performances de l'appareillage dans les conditions réelles et parfois sévères : par exemple les très faibles dilatations dues à l'inversion du signe de l'allongement ou aux basses températures, le voisinage des points de transition où les coefficients

de dilatation varient de façon considérable (de quelques  $10^{-5}$  à  $10^{-8}$ ). La comparaison de nos mesures aux résultats bruts publiés vérifient ou permettent d'affiner ceux-ci.

L'exploitation de nos résultats associés aux données thermodynamiques et élastiques a permis d'estimer l'évolution générale du spectre des fréquences de vibration en fonction de la variation des paramètres de maille ou du volume dans le cas du fluorure de zinc.

La comparaison de l'anisotropie de dilatation des fluorures met en évidence le comportement particulier de  $MnF_2$  attribué à une tendance de l'instabilité structurale. Des études plus poussées de l'énergie de cohésion des liaisons chimiques et de son anisotropie nous semblent souhaitables pour expliquer les propriétés mécaniques de ces composés et leur variation thermique.

D'autre part, l'analyse des données thermodynamiques de  $ZnF_2$  engage à mener une étude sur les comportements thermique et élastique à très basse température.

Nous avons testé sur  $MnF_2$  le modèle de la contribution magnétique à la dilatation développée par Guseinov et Seidov. Bien qu'imparfait, ce modèle semble assez bien traduire la dilatation du matériau. Il serait souhaitable de reconduire la même analyse sur un matériau dont le bilan énergétique est bien décrit par l'hamiltonien de Guseinov et Seidov pour tester valablement la validité du modèle.

Compte-tenu de ses performances, cet appareillage est adapté aux mesures nécessitant une grande résolution : matériaux à faible dilatation, voisinage de points singuliers.

Signalons enfin que, en remplaçant le comparateur interférentiel par un banc de mesure de biréfringence, on obtient un ensemble dont les performances se situent à un niveau équivalent à celui du dilatomètre (résolution en différence de marche  $\Delta\delta \approx 0,2 \text{ \AA}$ ).

BIBLIOGRAPHIE

---

- 1 T.H.K. BARRON, J.G. COLLINS, G.K. WHITE,  
Adv. in Phys., 1980, Vol. 29, N° 4, p. 609-730.
- 2 B. YATES,  
"Thermal expansion", 1972 (Plenum Press), (p. 52-63 - experimental methods).
- 3 G.K. WHITE, J.G. COLLINS,  
1972, J. low.temp.Phys., 7, 43 ; 1973, Proc.Roy.Soc. A, 333, 237.
- 4 F.R. EKROEGER, C.A. SWENSON,  
1977, J.Appl.Phys., 48, 853.
- 5 R.H. CARR, C.A. SWENSON,  
1964, Cryogenics, 4, 76.
- 6 D.E. BRUINS, C.W. GARLAND, T.J. GREYTAK,  
1975, Rev. Scient. Instrum., 46, 1167.
- 7 J.J. HUNZINGER,  
1955, Rev. Opt., 34, 512 ; Endmasskomparator Zeiss.
- 8 R.B. ROBERTS ,  
1975, J.Phys.E, 8,600 ; 1978, "Thermal Expansion", édité par Ian D. Pegg,  
Plenum Press-New York.
- 9 A.P. MULLER, A. CEZAIIRLIYYAN,  
1978, "Thermal Expansion" idem. Réf. 8.
- 10 G. ROBLIN, Y. SOUCHE,  
1974, Nouv. Rev.Opt., t. 5, N° 5, pp. 287-293.
- 11 K. DORENWENDT,  
1968, Thèse de Doctorat d'Université - Paris.
- 12 G. NOMARSKI,  
1955, J.Phys.Radium, 16, 9.
- 13 M. FRANÇON,  
1961, Progress in Microscopy (Pergamon Press - London)
- 14 M. FRANÇON,  
1952, Rev. Opt. 31, 65.
- 15 V. RONCHI,  
1964, Appl.Optics, 3, 437.
- 16 J.M. BURCH,  
1960 "The possibilities of Moiré fringe interferometry". Interferometry, London :  
Her Majesty's Stationery Office, 179.

- 17 H. de SENARMONT,  
1840, Ann.Chim. et Phys., 73, 337.
- 18 G. ROBLIN,  
1972, Thèse, Paris VI
- 19 J. JAMIN,  
1968, C.R.Acad.Sci. Paris, 67, 814.
- 20 A. KASTLER,  
1950, J.Phys.Radium, t. 11, pp. 38-39.
- 21 G. NOMARSKI., G. ROBLIN,  
1973, C.R.Acad.Sci.(Paris), 276 B, 251.
- 22 M. ALLAIN,  
"Etude et réalisation d'un banc de mesure de déphasages utilisant la modulation de phase". Mémoire dipl. Ing. CNAM.
- 23 M. ALLAIN, G. ROBLIN,  
1974, Optics Communications, Vol. 11, N° 2, p. 196.
- 24 M. BORN, K. HUANG,  
1954, "Dynamical theory of crystal lattices". Clarendon Press (Oxford University) London, N.Y.
- 25 G. LIEBFRIED, W. LUDWIG,  
1961, Solid State Physics, 12, 275
- 26 T.H.K. BARRON, J.A. MORRISON,  
1960, Proc.Roy.Soc., A 256, 427.
- 27 M. BLACKMAN,  
1955, Handbuch der Physik, Vol. 7. p. 325.
- 28 C. DOMB, L.S. SALTER,  
1952, Phil. Mag., 43, 1083.
- 29 J.W. STOUT, E. CATALANO,  
1955, J.Chem.Phys., 23, 2013.
- 30 T.H.K. BARRON,  
1964, Proc.Int.Conf. on Lattice Dynamics, Copenhagen (Pergamon Press, London), p. 247.
- 31 AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS HANDBOOK,  
3ème édition, (Mcgraw-Hill), p. 4-112.
- 32 H. THIRRING,  
1913, Phys.Z, 14, 867.
- 33 D.B. SIRDESHMUKH, M.J.M. RAO,  
1971, Phys.Stat.Sol(b), 44, K 105.
- 34 H. RUBY,  
Thèse d'Etat à paraître (Grenoble).
- 35 D.S. RIMAI,  
1977, Phys.Rev.B, Vol. 16, N° 9, p. 4069.
- 36 T.H.K. BARRON, W.T. BERG, J.A. MORRISON,  
1957, Proc.Roy.Soc., A 242, 478.
- 37 L. SALTER,  
1955, Proc.Roy.Soc., A 233, 418.

- 38 M. BLACKMAN,  
1956, Acta Cryst., 9, 734.
- 39 K. HAEFNER,  
1964, PhD. Université de Chicago.
- 40 B. KOLK,  
1979, Journ. de Phys., Colloque C2, t. 40, p. C2-680.
- 41 R. ALMAIRAC, C. BENOIT  
1974, J.Phys.C : Solid State Phys., Vol. 7, p. 2614.
- 42 G.C. CRAN, M.J.L. SANGSTER,  
1974, J.Phys.C : Solid State Phys., Vol. 7, p. 1937.
- 43 J.L. SAUVAJOL, R. ALMAIRAC, C. BENOIT, A.M. BON,  
5-9 Sept. 77, dans "Proceedings of the International Conference on Lattice Dynamics", Paris, Flammarion-Sciences.
- 44 J.G. Traylor, H.G. SMITH, R.M. NICKLOW, M.K. WILKINSON,  
1971, Phys.Rev., 10, 3457, 72.
- 45 A.S. BARKER,  
1964, Phys.Rev., 136, A, 1295-5.
- 46 T.H.K. BARRON, J.A. MORRISON,  
1960, Proc.Roy.Soc.A, 256, 427.
- 47 E.W. MONTROLL,  
1943, J.Chem.Phys., 11, 481.
- 48 T.H.K. BARRON, A.J. LEADBETTER, J.A. MORRISON,  
1964, Proc.Roy.Soc., A 279, 62.
- 49 T.H.K. BARRON,  
1955, Phil.Mag., 46, 720.
- 50 P.S. PEERCY,  
1973, Phys.Rev.B, Vol. 8, 12, p. 6018.
- 51 M.S. STRIEFLER, G.R. BARSCH,  
1974, Phys.Stat.Sol.(b), 64, 613.
- 52 J.S. BROWDER,  
1975, J.Phys.Chem.Solids, 36, p. 193.
- 53 D.F. GIBBONS,  
1959 a, Phys.Rev., 115, 1194.
- 54 R.L. MELCHER,  
1970, Phys.Rev.B, 2,3, p. 733.
- 55 E.CALLEN, H.B. CALLEN,  
1965, Phys.Rev., 139, 2A, p. A 455.
- 56 N.G. GUSEINOV, Yu.M. SEIDOV,  
1966, Soviet Phys.Solid State, 7, p. 2929.
- 57 K.C. JOHNSON, A.J. SIEVERS,  
1974, Phys.Rev.B, 10,3, p. 1027.
- 58 G.B. BENEDEK, T. KUSHIDA,  
1960, Phys.Rev., 118, 1, p.46.
- 59 D. BLOCH,  
1966, J.Phys.Chem.Solids, 27, p. 881
- 60 J. KANAMORI,  
1963, "Magnetism", édité par G.T. Rado et H. Sulh, Academic Press, New York-  
London, p. 127



- ANNEXE ...1 -

Interférométrie et pointé de la vibration émergente :

Laser :  $a_0 e^{j\omega t}$

Polariseur ( $\pi/4$ )  $x = a_0(\sqrt{2}/2) e^{j\omega t}$

$y = a_0(\sqrt{2}/2) e^{j\omega t}$

Modulateur ( $0, \pi/2$ )

$x = a_0(\sqrt{2}/2) e^{j\omega t}$

$y = a_0(\sqrt{2}/2) e^{j(\omega t - \phi_M)}$  où :  $\phi_M = \phi_0 \sin(2\pi f_0 t)$

Wollaston :

$W_1 (0, \pi/2)$

$x = a_0 \sqrt{2}/2 e^{j\omega t}$

$y = a_0 \sqrt{2}/2 e^{j(\omega t - \phi_M - \phi_{W_1})}$

et séparation géométrique des faisceaux.

Echantillon : coefficient de réflexion  $r$ , déphasage  $\phi$

$x = r a_0(\sqrt{2}/2) e^{j\omega t}$

$y = r a_0(\sqrt{2}/2) e^{j(\omega t - \phi_M - \phi_{W_1} - \phi)}$

Demi-onde de symétrisation ( $\pi/4$ )

$x = r a_0(\sqrt{2}/2) e^{j(\omega t - \phi_M - \phi_{W_1} - \phi)}$

$y = r a_0(\sqrt{2}/2) e^{j\omega t}$

Wollaston  $W_2(0, \pi/2)$  compense le déphasage  $\phi_{W_1}$ , les faisceaux reprennent le trajet commun :

$x = r a_0(\sqrt{2}/2) e^{j(\omega t - \phi_M - \phi)}$

$y = r a_0(\sqrt{2}/2) e^{j\omega t}$

Lame quart d'onde ( $\lambda/4$ ) du compensateur de Sénarmont ( $\pi/4$ ).

On effectue un changement d'axes . Nouveaux axes X,Y à  $\pi/4$  de x,y.

$$X = 1/2 r a_0 e^{j\omega t} [1 + e^{-j(\phi_M + \phi)}]$$

$$Y = 1/2 r a_0 e^{j\omega t} [-1 + e^{-j(\phi_M + \phi)}]$$

La lame  $\lambda/4$  déphase un axe de  $\pi/2$  par rapport à l'autre soit :

$$X = r a_0 e^{j(\omega t - \frac{\phi + \phi_M}{2})} \cos \frac{\phi + \phi_M}{2}$$

$$Y = r a_0 e^{j(\omega t - \frac{\phi + \phi_M}{2})} \sin \frac{\phi + \phi_M}{2}$$

Il s'agit d'une vibration rectiligne faisant l'angle  $(\phi + \phi_M)/2$  avec l'axe X.

Analyseur : Il est perpendiculaire à la position moyenne de la vibration rectiligne. Il fait donc un angle de  $\phi/2 + \pi/2$  avec l'axe X.

Dans le cas d'une erreur de pointé  $\varepsilon$  , c'est-à-dire l'analyseur à  $\alpha = (\phi + \pi)/2 - \varepsilon$  :

l'amplitude issue de l'analyseur est donc de la forme :

$$A \propto a_0 e^{j(\omega t - \frac{\phi + \phi_M}{2})} \cos (\varepsilon + \frac{\phi_M}{2})$$

soit un éclairement du récepteur placé derrière l'analyseur tel que :

$$I \propto a_0^2 \cos^2 (\varepsilon + \frac{\phi_M}{2} + \frac{\pi}{2})$$

$$\text{soit } I \propto \frac{1}{2} a_0^2 (1 - \cos 2(\frac{\phi_M}{2} + \varepsilon))$$

$$\text{où } \phi_M = \phi_0 \sin(2\pi f_0 t)$$

Le spectre de fréquences du signal est donné par l'expression :

$$\frac{1}{2} a_0^2 \left[ 1 - \cos 2\varepsilon (J_0(\phi_0) + 2 \sum_{p=1}^{\infty} J_{2p}(\phi_0) \cos 2p\omega_0 t) \right. \\ \left. + \sin 2\varepsilon (2 \sum_{p'=1}^{\infty} J_{2p'-1}(\phi_0) \sin(2p'-1)\omega_0 t) \right]$$

Le pointé correct de la vibration émergente est obtenu pour  $\varepsilon = 0$  , c'est-à-dire l'annulation des harmoniques impairs du signal dont celui de plus grande amplitude, le fondamental ( $J_1(\phi_0) \sin 2\pi f_0 t$ )

ANNEXE II.

INFLUENCE DES DIFFERENTS DEREGLAGES

Défaut d'orientation  $\alpha$  du polariseur :

Laser :  $a_0 e^{j\omega t}$

Polariseur  $(\pi/4 + \alpha)$  : x :  $a_0 e^{j\omega t} \cos(\pi/4 + \alpha)$   
 y :  $a_0 e^{j\omega t} \sin(\pi/4 + \alpha)$

Modulateur  $(0, \pi/2)$

x :  $a_0 e^{j\omega t} \cos(\pi/4 + \alpha)$   
 y :  $a_0 e^{j(\omega t - \phi_M)} \sin(\pi/4 + \alpha)$ ,  $\phi_M = \phi_0 \sin(2\pi f_0 t)$

Wollaston  $W_1$   $(0, \pi/2)$

x :  $a_0 e^{j\omega t} \cos(\pi/4 + \alpha)$   
 y :  $a_0 e^{j(\omega t - \phi_M - \phi_{W_1})} \sin(\pi/4 + \alpha)$

et séparation des faisceaux

Echantillon coefficient de reflexion r, déphasage  $\phi$

$\underline{x}$  =  $ra_0 e^{j\omega t} \cos(\pi/4 + \alpha)$   
 y =  $ra_0 e^{j(\omega t - \phi_M - \phi_{W_1} - \phi)} \sin(\pi/4 + \alpha)$

$\lambda/2$  de symétrisation :  $(\pi/4)$

x =  $ra_0 e^{j(\omega t - \phi_M - \phi_{W_1} - \phi)} \sin(\pi/4 + \alpha)$   
 y =  $ra_0 e^{j\omega t} \cos(\pi/4 + \alpha)$

ou, avec X, Y à  $45^\circ$  de x, y :

$X = r\sqrt{2}/2 a_0 e^{j\omega t} \left[ e^{-j(\phi_M + \phi_{W_1} + \phi)} \sin(\pi/4 + \alpha) - \cos(\pi/4 + \alpha) \right]$

$Y = r\sqrt{2}/2 a_0 e^{j\omega t} \left[ e^{-j(\phi_M + \phi_{W_1} + \phi)} \sin(\pi/4 + \alpha) + \cos(\pi/4 + \alpha) \right]$

Après  $W_2$  :  $\phi_M + \phi_{W_4} + \phi \rightarrow \phi_M + \phi$

$\lambda/4$  compensateur :

$$X = 2r(\sqrt{2}/2)a_0 e^{j\omega t} \left( \sin \alpha \cos \frac{\phi_M + \phi}{2} - j \cos \alpha \sin \frac{\phi_M + \phi}{2} \right)$$

$$Y = 2jr(\sqrt{2}/2)a_0 e^{j\omega t} \left( \cos \alpha \cos \frac{\phi_M + \phi}{2} - j \sin \alpha \sin \frac{\phi_M + \phi}{2} \right)$$

Comme  $\alpha$  est faible :

$$X = 2r \left[ \alpha \cos \frac{\phi_M + \phi}{2} - j \sin \frac{\phi_M + \phi}{2} \right] a_0 \frac{\sqrt{2}}{2} e^{j\omega t}$$

$$Y = 2jr \left[ \cos \frac{\phi_M + \phi}{2} - j\alpha \sin \frac{\phi_M + \phi}{2} \right] a_0 \frac{\sqrt{2}}{2} e^{j\omega t}$$

Avec de nouveaux axes U, V à  $\theta$  de X, Y

$$U \propto \alpha \cos \left( \frac{\phi_M + \phi}{2} + \theta \right) - j \sin \left( \frac{\phi_M + \phi}{2} + \theta \right)$$

$$V \propto \alpha \sin \left( \frac{\phi_M + \phi}{2} + \theta \right) + j \cos \left( \frac{\phi_M + \phi}{2} + \theta \right)$$

si  $\theta = -\phi/2$  (ou  $\pi/2 - \phi/2$ )

on trouve une position moyenne :

$$\begin{array}{l} V = \alpha \qquad \qquad U = -j \\ \qquad \qquad \qquad \text{ou} \\ V = -j \qquad \qquad U = \alpha \end{array}$$

La vibration arrivant sur l'analyseur est elliptique avec ses axes selon U et V à  $\phi/2$  de la position normale du polariseur.

Défaut d'orientation  $\beta$  du modulateur

Laser  $a_0 e^{j\omega t}$

Polariseur ( $\pi/4$ )  $x : a_0 (\sqrt{2}/2) e^{j\omega t}$

$y : a_0 (\sqrt{2}/2) e^{j\omega t}$

Modulateur ( $\beta$ )

On définit X, Y à  $\beta$  de x, y

$$X = x \cos\beta + y \sin\beta = a_0 (\sqrt{2}/2) e^{j\omega t} (\cos\beta + \sin\beta)$$

$$Y = (-x \sin\beta + y \cos\beta) = a_0 (\sqrt{2}/2) e^{j(\omega t - \phi)} (\cos\beta - \sin\beta)$$

$$\text{où } \phi_M = \phi_0 \sin(2\pi f_0 t)$$

Echantillon ( $0, \pi/2$ ) :

On passe à nouveau dans le système x, y

$$x = X \cos\beta - Y \sin\beta$$

$$y = X \sin\beta + Y \cos\beta$$

soit :

$$x = a_0 (\sqrt{2}/2) e^{j\omega t} \left[ (\cos\beta + \sin\beta) \cos\beta - (\cos\beta - \sin\beta) \sin\beta e^{-j\phi_M} \right]$$

$$y = a_0 (\sqrt{2}/2) e^{j(\omega t - \phi)} \left[ (\cos\beta + \sin\beta) \sin\beta + (\cos\beta - \sin\beta) \cos\beta e^{-j\phi_M} \right]$$

$\lambda/2$  de symétrisation ( $\pi/4$ ) :

$$x \rightarrow y \quad ; \quad y \rightarrow x$$

$\lambda/4$  du compensateur ( $\pi/4$ )

Dans le système U, V à  $\pi/4$  de x, y

$$U = (\sqrt{2}/2)(x+y)$$

$$V = (\sqrt{2}/2)(y-x) e^{-j\pi/2} = j(\sqrt{2}/2)(x-y)$$

soit :

$$U = \left(a_0/2\right) e^{j\omega t} \left\{ e^{-j\phi} \left[ (\cos\beta + \sin\beta) \sin\beta + (\cos\beta - \sin\beta) \cos\beta e^{-j\phi_M} \right] \right. \\ \left. + (\cos\beta - \sin\beta) \cos\beta - (\cos\beta - \sin\beta) \sin\beta e^{-j\phi_M} \right\}$$

$$V = j \left(a_0/2\right) e^{j\omega t} \left\{ e^{-j\phi} \left[ (\cos\beta + \sin\beta) \sin\beta + (\cos\beta - \sin\beta) \cos\beta e^{-j\phi_M} \right] \right. \\ \left. - (\cos\beta + \sin\beta) \cos\beta + (\cos\beta - \sin\beta) \sin\beta e^{-j\phi_M} \right\}$$

Il s'agit d'une vibration elliptique d'axes et d'ellipticité variables.  
La position moyenne est donnée par  $\phi_M = 0$

$$U = \left(a_0/2\right) e^{j\omega t} \left[ 1 + e^{-j\phi} \right] = a_0 e^{j(\omega t - \phi/2)} \cos\phi/2$$

$$V = j \left(a_0/2\right) e^{j\omega t} \left[ e^{-j\phi} - 1 \right] = a_0 e^{j(\omega t - \phi/2)} \sin\phi/2$$

c'est à dire la même position moyenne (vibration rectiligne) qu'en l'absence de tout dérèglement.

Modulation non symétrique (voir Annexe I)

Il existe une composante continue  $\phi_1$  qui se superpose à  $\phi_0 \sin(2\pi f_0 t)$

$$\phi_M = \phi_0 \sin(2\pi f_0 t) + \phi_1 \quad \text{où} \quad \phi_1 = \text{Cte.}$$

Après la lame  $\lambda/4$  :

$$X = a_0 e^{j(\omega t - \frac{\phi + \phi_M}{2})} \cos \frac{\phi + \phi_0 \sin(2\pi f_0 t) + \phi_1}{2}$$

$$Y = a_0 e^{j(\omega t - \frac{\phi + \phi_M}{2})} \sin \frac{\phi + \phi_0 \sin(2\pi f_0 t) + \phi_1}{2}$$

Vibration rectiligne décalée de  $\phi_1/2$  par rapport à celle issue de  $\lambda/4$  normalement.

Modulation non sinusoïdale

On suppose une modulation avec un harmonique déphasé :

$$\phi_M = \phi_0 \sin 2\pi f_0 t + \phi_1 \sin (2\pi 2f_0 t + \Psi)$$

Le signal émergent est proportionnel à :

$$\mathcal{E} \propto 1 - \cos (\varepsilon + \phi_M)$$

soit pour  $\varepsilon$  petit :

$$1 - (J_0(\phi_0) + 2 \sum_{p_1=1}^{\infty} J_{2p_1}(\phi_0) \cos 2p_1 \omega_0 t) (J_0(\phi_1) + 2 \sum_{p_2=1}^{\infty} J_{2p_2}(\phi_1) \cos(2p_2(2\omega_0 t + \Psi)))$$

$$+ \varepsilon \left[ 2 \sum_{p_3=1}^{\infty} J_{2p_3-1}(\phi_0) \sin(2p_3-1)\omega_0 t \right] \left[ 2 \sum_{p_4=1}^{\infty} J_{2p_4-1}(\phi_1) \sin((2p_4-1)(2\omega_0 t + \Psi)) \right]$$

La fréquence  $f_0$  (pulsation  $\omega_0$ ) ne peut correspondre qu'au troisième terme en  $\varepsilon$  soit :

$$2 \sum_{p_3=1}^{\infty} J_{2p_3-1}(\phi_0) J_{2p_4-1}(\phi_1) \cos [(2p_4-1)(2\omega_0 t + \Psi) - (2p_3-1)\omega_0 t] \quad \text{pour lequel}$$

$$p_4 = 1, p_3 = 1 \rightarrow \cos (\omega_0 t + \Psi) \times J_1 (\phi_0) \cdot J_1 (\phi_1)$$

$$p_4 = 2, p_3 = 3 \rightarrow \cos (\omega_0 t + 3\Psi) \times J_5 (\phi_0) \times J_3 (\phi_1)$$

$$p_4 = 3, p_3 = 5 \rightarrow \cos (\omega_0 t + 5\Psi) \times J_9 (\phi_0) \times J_5 (\phi_1)$$

etc ....

On annule bien  $\varepsilon$  en annulant la composante à la fréquence  $f_0$ . Il n'y a donc pas d'erreur.

Dérégulation des prismes de Wollaston :

Défaut de conjugaison : a) longitudinalement :

Après le Wollaston  $W_1$  ( $0, \pi/2$ )

$$x = a_0 (\sqrt{2}/2) e^{j\omega t}$$

$$y = a_0 (\sqrt{2}/2) e^{j(\omega t - \phi_M - \phi_{W_1})}$$

Avant le Wollaston  $W_2$

$$x = ra_0 (\sqrt{2}/2) e^{j(\omega t - \phi_M - \phi - \phi_{W_1})}$$

$$y = ra_0 (\sqrt{2}/2) e^{j\omega t}$$

$$\phi = -\phi_{W_1} + \Delta\phi$$

Après le Wollaston  $W_2$

$$x = ra_0 (\sqrt{2}/2) e^{j(\omega t - \phi_M - \phi - \Delta\phi)}$$

$$y = ra_0 \sqrt{2}/2 e^{j\omega t}$$

Après la lame  $\lambda/4$

$$X = ra_0 e^{j(\omega t - \frac{\phi + \phi_M + \Delta\phi}{2})} \cos \frac{\phi + \phi_M + \Delta\phi}{2}$$

$$Y = ra_0 e^{j(\omega t - \frac{\phi + \phi_M + \Delta\phi}{2})} \sin \frac{\phi + \phi_M + \Delta\phi}{2}$$

Il s'agit d'une vibration rectiligne faisant  $\frac{\phi + \phi_M + \Delta\phi}{2}$  avec la lame  $\lambda/4$ .

De plus, les faisceaux sont, après  $W_2$ , décalés de  $\Delta x = \epsilon \cdot \theta = \epsilon \cdot 2 \Delta n \operatorname{tg} \alpha$ ,  
 où :  $\epsilon$  : défaut de conjugaison Cette quantité est négligeable.  
 $\alpha$  : angle des prismes des Wollaston  
 $\theta$  : angle de dédoublement des faisceaux\*.

b) latéralement :

Il y a mauvaise compensation des déphasages propres des Wollaston.  
 Le déphasage résiduel est de la forme :

$$\Delta\phi = (2\pi/\lambda) 2 \Delta n \cdot \Delta h \operatorname{tg} \alpha$$

où  $\Delta h$  est l'écart entre les points d'impact des faisceaux sur les Wollaston.

Après la lame  $\lambda/4$  :

$$X = ra_0 e^{j(\omega t - \frac{\phi + \phi_M + \Delta\phi}{2})} \cos \frac{\phi + \phi_M + \Delta\phi}{2}$$

$$Y = ra_0 e^{j(\omega t - \frac{\phi + \phi_M + \Delta\phi}{2})} \sin \frac{\phi + \phi_M + \Delta\phi}{2}$$

Résultat identique à celui du défaut longitudinal mais pas de décalage des faisceaux.

Défaut d'orientation  $\gamma$  d'un prisme :

Soit  $W_2$  ce prisme :

Avant  $W_2$ , on a :

$$x = ra_0 (\sqrt{2}/2) e^{j(\omega t - \phi_M - \phi - \phi_{W_1})}$$

$$y = ra_0 (\sqrt{2}/2) e^{j\omega t}$$

Après  $W_2$  :  $X, Y$  à  $\beta$  de  $x, y$

$$X = (x \cos \gamma - y \sin \gamma) e^{+j\phi_{W_1}}$$

$$Y = x \sin \gamma + y \cos \gamma$$

Après la lame  $\lambda/4$  à  $\pi/2$  de  $x, y$  ; donc à  $\pi/4 + \beta$  de  $X, Y$

$$U = X \cos(\pi/4 + \gamma) + y \sin(\pi/4 + \gamma)$$

$$V = j \{ Y \cos(\pi/4 + \gamma) - X \sin(\pi/4 + \gamma) \}$$

$$U = (\sqrt{2}/2) ra_0 e^{j\omega t} \left\{ \left[ \cos \gamma e^{-j(\phi + \phi_M)} - \sin \gamma e^{j\phi_{W_1}} \right] \cos(\gamma + \pi/4) + (e^{-j(\phi + \phi_M + \phi_{W_1})} \sin \gamma + \cos \gamma) \sin(\gamma + \pi/4) \right\}$$

$$V = (\sqrt{2}/2) ra_0 e^{j\omega t} j \left\{ (-\cos \gamma e^{-j(\phi + \phi_M)} - \sin \gamma e^{j\phi_{W_1}}) \sin(\gamma + \pi/4) + (e^{-j(\phi + \phi_M + \phi_{W_1})} \sin \gamma + \cos \gamma) \cos(\gamma + \pi/4) \right\}$$

C'est une vibration elliptique d'axes et d'ellipticité variable (avec  $\phi_M$ ). Quand  $\gamma$  est faible :

$$U = (\sqrt{2}/2) ra_0 e^{j\omega t} \left\{ \sqrt{2}/2 (1 - \gamma) (e^{-j(\phi + \phi_M)} - \gamma e^{j\phi_{W_1}}) + \sqrt{2}/2 (1 + \gamma) (\gamma e^{-j(\phi + \phi_M + \phi_{W_1})} + 1) \right\}$$

$$V = (1/2) ra_0 e^{j\omega t} \left\{ (1 + \gamma) (-e^{-j(\phi + \phi_M)} - \gamma e^{j\phi_{W_1}}) + (1 - \gamma) (\gamma e^{-j(\phi + \phi_M + \phi_{W_1})} + 1) \right\}$$

Défaut d'orientation  $\eta$  de la lame  $\lambda/4$  du compensateur (voir Annexe I).

La lame à  $\pi/4 + \eta$  de  $x, y$

Après le changement d'axes  $x, y \rightarrow X, Y$  (lame  $\lambda/4$ ), on a :

$$X = (1/2) r_{a_0} e^{j\omega t} [(\cos\eta - \sin\eta) e^{-j(\phi+\phi_M)} + (\sin\eta + \cos\eta)]$$

$$Y = 1/2 r_{a_0} e^{j\omega t} j [(\cos\eta - \sin\eta) - (\sin\eta + \cos\eta) e^{-j(\phi+\phi_M)}]$$

$\eta$  étant petit, on a :

$$X = (1/2) r_{a_0} e^{j\omega t} [(1-\eta) e^{-j(\phi+\phi_M)} + (1+\eta)]$$

$$Y = (1/2) r_{a_0} e^{j\omega t} j [(1-\eta) - (\eta+1) e^{-j(\phi+\phi_M)}]$$

ou

$$X = (1/2) r_{a_0} e^{j(\omega t - \frac{\phi+\phi_M}{2})} [(1-\eta) e^{-j \frac{\phi+\phi_M}{2}} + (1+\eta) e^{j \frac{\phi+\phi_M}{2}}]$$

$$Y = j(1/2) r_{a_0} e^{j(\omega t - \frac{\phi+\phi_M}{2})} [(1-\eta) e^{j \frac{\phi+\phi_M}{2}} - (1+\eta) e^{-j \frac{\phi+\phi_M}{2}}]$$

$$X = r_{a_0} e^{j(\omega t - \frac{\phi+\phi_M}{2})} \left[ \cos \frac{\phi+\phi_M}{2} + j\eta \sin \frac{\phi+\phi_M}{2} \right]$$

$$Y = j r_{a_0} e^{j(\omega t - \frac{\phi+\phi_M}{2})} \left[ j \sin \frac{\phi+\phi_M}{2} - \eta \cos \frac{\phi+\phi_M}{2} \right]$$

$$Y = r_{a_0} e^{j(\omega t - \frac{\phi+\phi_M}{2})} \left[ -\sin \frac{\phi+\phi_M}{2} - j\eta \cos \frac{\phi+\phi_M}{2} \right]$$

La vibration elliptique résultante a ses axes à  $\frac{\phi+\phi_M}{2}$  de  $X, Y$ , c'est à dire à  $\pi/4 + \eta + \frac{\phi+\phi_M}{2}$  de  $x$ . L'ellipticité est faible. Il y a une erreur systématique de  $\eta$  sur le pointé.

VU

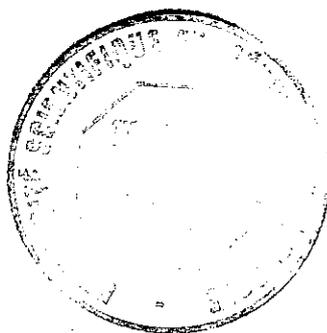
Grenoble, le

Le Président de la thèse

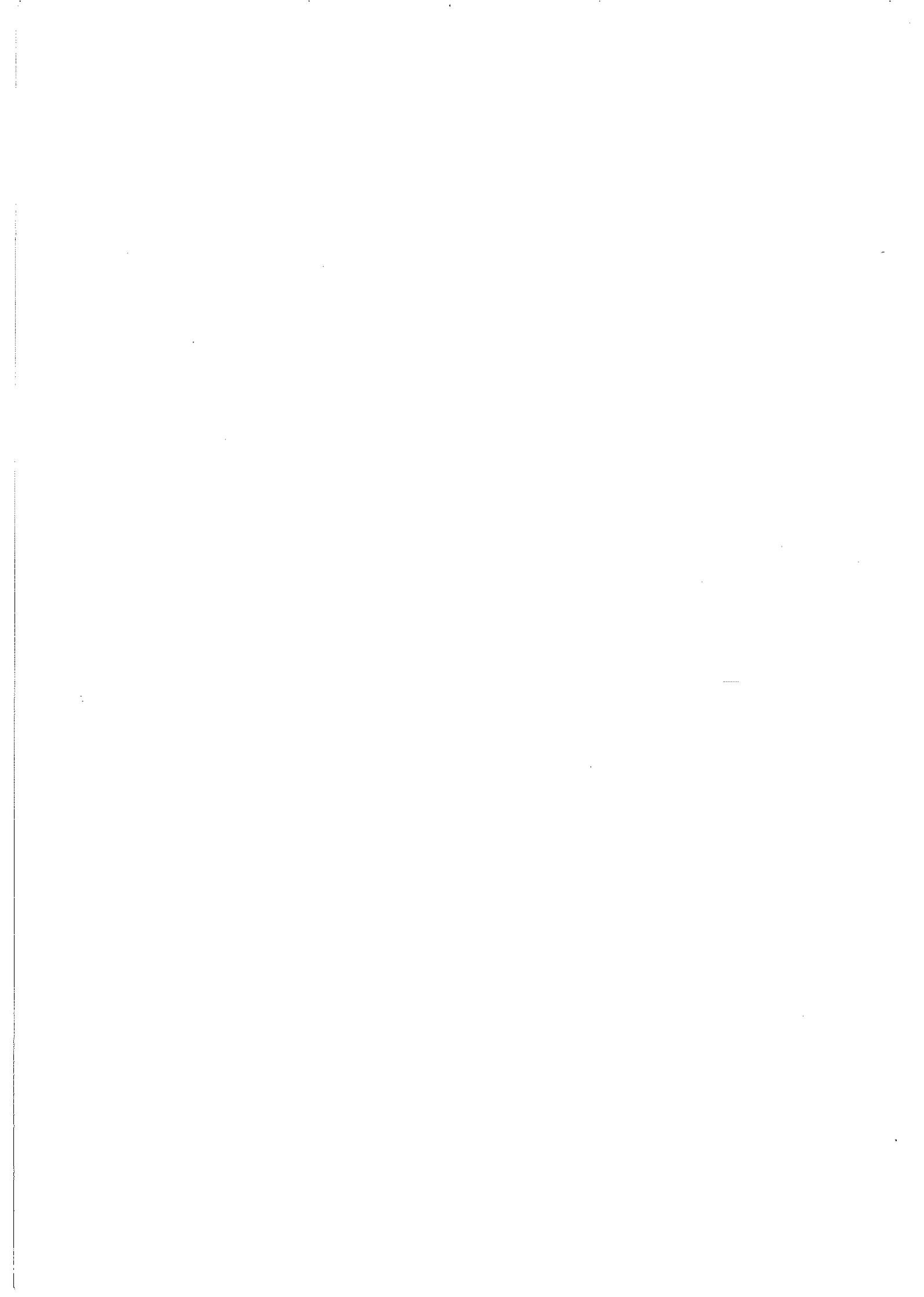
VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le 23 novembre 1972

Le Président de l'Université Scientifique et Médicale



*[Handwritten signature]*  
Le Président  
UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE  
GRENOBLE



## RESUME

Le mémoire décrit un dilatomètre interférentiel à polarisation fonctionnant entre 10 et 300 K. La résolution sur l'allongement relatif d'un échantillon solide, à faces planes et parallèles, de 5 mm de longueur est  $\Delta l/l = 4.10^{-9}$ . La mesure s'effectue sans contact mécanique et l'appareillage est insensibilisé par rapport aux faibles mouvements de l'échantillon.

La régulation de température atteint  $\pm 1,5.10^{-3}$ K tandis que la résolution sur la mesure est de  $10^{-3}$ K.

Le fonctionnement de l'ensemble est piloté par un mini-ordinateur.

Les mesures de dilatation ont été effectuées sur  $ZnF_2$ ,  $MnF_2$  et  $FeF_2$ . Elles ont conduit à la variation de l'allure de la fonction de distribution des fréquences de  $ZnF_2$  en fonction des paramètres de maille ainsi qu'à la variation de l'intégrale de superéchange antiferromagnétique et de l'anisotropie magnétique pour  $MnF_2$  à partir d'un modèle d'ondes de spin.

Mots-clés : Dilatométrie interférentielle à polarisation  
Fluorures de métaux de transition.

