



HAL
open science

**Installation d'un appareillage de mesures d'aimantation.
Propriétés magnétiques des composés T₃Al₂ où T
représente un élément terre rare**

Bernard Barbara

► **To cite this version:**

Bernard Barbara. Installation d'un appareillage de mesures d'aimantation. Propriétés magnétiques des composés T₃Al₂ où T représente un élément terre rare. Physique [physics]. Faculté des sciences de l'Université de Grenoble, 1968. Français. NNT: . tel-03372731

HAL Id: tel-03372731

<https://theses.hal.science/tel-03372731>

Submitted on 11 Oct 2021

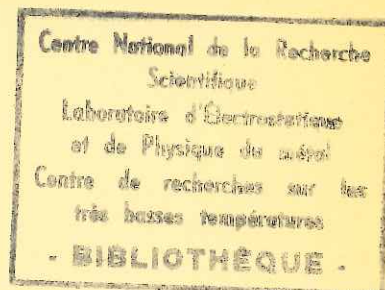
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

3ème Cycle
d'Enseignement Supérieur

oooo

T0230
1968/3e C
1817



T H E S E
présentée à la
FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE
pour obtenir le titre de

Docteur du 3ème Cycle
de Magnétisme et Physique du Solide

par

Bernard BARBARA

ooo

INSTALLATION D'UN APPAREILLAGE DE MESURES D'AIMANTATION
PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES T_3Al_2
où T REPRESENTE UN ELEMENT TERRE RARE

ooo

Soutenue le 1er mars 1968, devant la Commission d'Examen

MM. L. NEEL	Président
E.F. BERTAUT	} Examineurs
R. LEMAIRE	
R. PAUTHENET	

Qu'il me soit permis d'exprimer ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur Néel, Membre de l'Institut, qui a bien voulu m'accueillir et me permettre de poursuivre ce travail au Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal de Grenoble.

Monsieur le Professeur Pauthenet a assumé la direction de cette étude ; il m'est particulièrement agréable de lui adresser mes vifs remerciements, pour l'intérêt qu'il a toujours manifesté vis-à-vis de mon travail et pour les conseils précieux qu'il m'a prodigués.

J'assure Monsieur Bertaut, Directeur de Recherche au C. N. R. S. de ma profonde gratitude pour son enseignement et pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé dans son laboratoire.

Je suis heureux de remercier Monsieur Lemaire, Chargé de Recherche au C. N. R. S., pour sa participation enthousiaste à ce travail et les conseils efficaces qu'il m'a donnés au cours de la rédaction.

Je tiens à remercier Monsieur Bècle, Attaché de Recherche, pour sa contribution aux études et sa collaboration hautement efficace.

Je remercie également tous mes camarades chercheurs et techniciens qui n'ont jamais manqué de m'apporter leur aide au cours de ce travail.

LISTE DES PROFESSEURS

DOYENS HONORAIRES : M. MORET
M. WEIL

DOYEN : M. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. NEEL L.	Chaire de Physique Expérimentale	CRAYA A.	Chaire d'Hydrodynamique
HEILMANN R.	Chaire de Chimie	BESSON J.	Chaire de Chimie
KRAVTCHEK) J.	Chaire de Mécanique Rationnelle	BLAMBERT M.	Chaire de Mathématiques
CHABAUTY C.	Chaire de Calcul Différentiel et Intégral	MICHEL R.	Chaire de Minéralogie et Pétrographie
BENOIT J.	Chaire de Radioélectricité	BONNIER E.	Chaire d'Electrochimie et Electrometallurgie
CHENE M.	Chaire de Chimie Papetière	DESSAUX G.	Chaire de Physiologie Animale
WEIL L.	Chaire de Thermodynamique	PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et Electrotech.
FELICI N.	Chaire d'Electrostatique	YOCCOZ J.	Chaire de Physique Nucléaire Théorique
KUNTZMANN J.	Chaire de Mathématiques Appliquées	DECELMAS J.	Chaire de Géologie Générale
BARBIER R.	Chaire de Géologie Appliquée	VAUQUOIS B.	Chaire de Calcul Electronique
SANTON L.	Chaire de Mécanique des Fluides	BARCIER J.C.	Chaire de Physique
OZENDA P.	Chaire de Botanique	DUYLE-BODIN M.	Chaire d'Electronique
FALLOT M.	Chaire de Physique Industrielle	ARNAUD P.	Chaire de Chimie M.P.C.
KOSZUL J.L.	Chaire de Mathématiques M.P.C.	SENGEL P.	Chaire de Zoologie
MOUSSA A.	Chaire de Chimie Nucléaire	BARNOUD F.	Chaire de Biosynthèse de la Cellulose
TRAYNARD P.	Chaire de Chimie Générale	GAGNAIRE D.	Chaire de Chimie Physique
SOUTIF M.	Chaire de Physique Générale	RASSAT A.	Chaire de Chimie Systématique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

MM. GALVANI O.	Mathématiques	PAUTHENET R.	Electrotechnique
REULOS R.	Théorie des Champs	BARJON P.	Physique Nucléaire
AYANT Y.	Physique Approfondie	SILBER R.	Mécanique des Fluides
GALLISSOT	Mathématiques	DREYFUS B.	Thermodynamique
Mlle LUTZ E.	Mathématiques	KLEIN J.	Mathématiques
BOUCHEZ R.	Physique Nucléaire	VAILLAANT F.	Zoologie et Hydrobiologie
LLIBOUTRY L.	Géophysique	BRISONNEAU P.	Physique
GERBER R.	Mathématiques	Mme KOFLER L.	Botanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. GIDON P.	Géologie et Minéralogie	ANGLES-d'AURIAC	Mécanique des Fluides	PERRIAUX J.	Géologie et Minéralogie
GIRAUD P.	Géologie	DUCROS P.	Minéralogie Cristallogra.	ROBERT A.	Chimie Papetière
PERRET R.	Servomécanisme	GLENAT R.	Chimie	BIAREZ J.P.	Mécanique Physique
Mme BARBIER M.J.	Electrochimie	LACAZE A.	Thermodynamique	BONNET G.	Electronique
Mme SOUTIF J.	Physique	BARRA J.	Mathématiques Appliquées	CAUQUIS G.	Chimie Générale
COHEN J.	Electrotechnique	COUMES A.	Electronique	BONNETIER L.	Chimie Minérale
DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides	DEGRANGE C.	Zoologie	DEPOMMIER P.	Etude Nucléaire et Génie Atomique
GASTINEL A.	Mathématiques Appliquées	PEBAY PEROULA	Physique		

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. LAPP-ZINN	Botanique	PARTHE E.	Physique du Solide
AMAR H.	Physique du Solide	MURAKAMI-SHINGO	Mathématiques Pures

MAITRES DE CONFERENCES

MM. DODU J.	Mécanique des Fluides	DES RE P.	Chimie S.C.P.N.	SOHM J.C.	Electrochimie
HACQUES G.	Calcul Numérique	LAJZEROWICZ J.	Physique M.P.C.	ZADWORNY F.	Electronique
LAUCIA R.	Physique Automatique	VALENTIN P.	Physique M.P.C.	DURAND F.	Chimie Physique
Mme KAHANE J.	Physique	BERTRANDIAS JP.	Mathématiques Appliquées	CARLIER G.	Biologie Végétale
Mme POLOUJADOFF M.	Electrotechnique		T.M.P.	AUBERT G.	Physique M.P.C.
DESPORTES C.	Chimie	LAURENT P.	Mathématiques Appliquées	DELPUECH J.J.	Chimie Organique
Mme BOUCHE L.	Mathématiques		T.M.P.	PFISTER J.C.	Physique C.P.E.M.
SARROT-REYNAUD	Géologie Propédeutique	CAUBET J.P.	Mathématiques Pures	CHIBON P.	Biologie Animale
Mme BONNIER M.J.	Chimie	PAYAN J.J.	Mathématiques	IDELMAN S.	Physiologie Animale
KAHANE A.	Physique Générale	Mme BERTRANDIAS F.	Mathématiques Pures M.P.C.	BLOCH D.	Electrotechnique
DOLIOUE J.M.	Electronique	LONGQUEU J.P.	Physique	BRUGEL L.	I. U. T.
BRIERE G.	Physique M.P.C.	NIVAT M.	Mathématiques Appliquées	SIBILLE R.	I. U. T.

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. RADELLI L.	Géologie	SAWCZUK A.	Mécanique des Fluides	YAMADA O.	Physique du Solide
KEYSTON J.	Thermodynamique	CHEEKE J.	Thermodynamique	WITROWSKI A.	Physique Générale
WAKIYAMA T.	Physique du Solide				

TABLE DES MATIERES

Ière PARTIE

=====

APPAREILLAGE DE MESURE

=====

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION.....	<u>1</u>
I - LE CHAMP.....	<u>2</u>
1°) Production du champ.....	2
2°) Le gradient du champ dans l'entrefer.....	3
3°) L'entrefer.....	4
4°) L'étalonnage.....	5
5°) La mesure du champ.....	6
II - LA TEMPERATURE.....	<u>6</u>
1°) Le cryostat.....	6
2°) L'échangeur thermique.....	7
3°) La tige d'extraction.....	7
4°) L'étalonnage.....	8
5°) La mesure.....	8
III - LES AIMANTATIONS.....	<u>9</u>
1°) L'extraction.....	9
2°) La mesure.....	9
a) circuit de mesure	
b) les bobines de mesure	
c) calcul des bobines de mesure	
d) principe de la mesure	
3°) Etalonnage.....	12
a) corrections d'images magnétiques	
b) détermination pratique des corrections d'images	
c) étalonnage en valeur absolue des aimantations	
ANNEXE.....	<u>15</u>
BIBLIOGRAPHIE.....	<u>18</u>

IIe PARTIE
=====

PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES ET MAGNETIQUES
=====
DES COMPOSES INTERMETALLIQUES DE FORMULE T_3Al_2
=====3=====2=====
DANS LAQUELLE T DESIGNNE UN METAL DE TERRE RARE
=====

	<u>Pages</u>
HISTORIQUE et INTRODUCTION.....	19
I - METHODES EXPERIMENTALES.....	20
1°) Préparation.....	20
2°) Diffraction des rayons X.....	21
a) méthode de Debye-Scherrer	
b) mesures des intensités au moyen du diffrac- tomètre Philips	
3°) Mesures des aimantations.....	22
a) sous champs inférieurs à 24 kOe	
b) sous champs forts	
4°) Mesure des susceptibilités. La balance de translation.....	23
II - PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSES T_3Al_2	24
1°) Etude de la structure cristalline de Tb_3Al_2	24
2°) Paramètres des mailles des autres composés T_3Al_2	25
3°) Description et discussion de la structure.....	25
III - PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES T_3Al_2	26
A - Etude de l'aimantation spontanée.....	26
1°) Le composé Gd_3Al_2	26
2°) Le composé Tb_3Al_2	27
3°) Le composé Dy_3Al_2	29
4°) Le composé Ho_3Al_2	30
5°) Les composés Er_3Al_2 et Tm_3Al_2	31

	<u>Pages</u>
B - Etude de la susceptibilité des composés T_3Al_2 dans le domaine paramagnétique.....	32
DISCUSSION et CONCLUSION.....	<u>33</u>
BIBLIOGRAPHIE.....	<u>36</u>

Ière PARTIE

=====

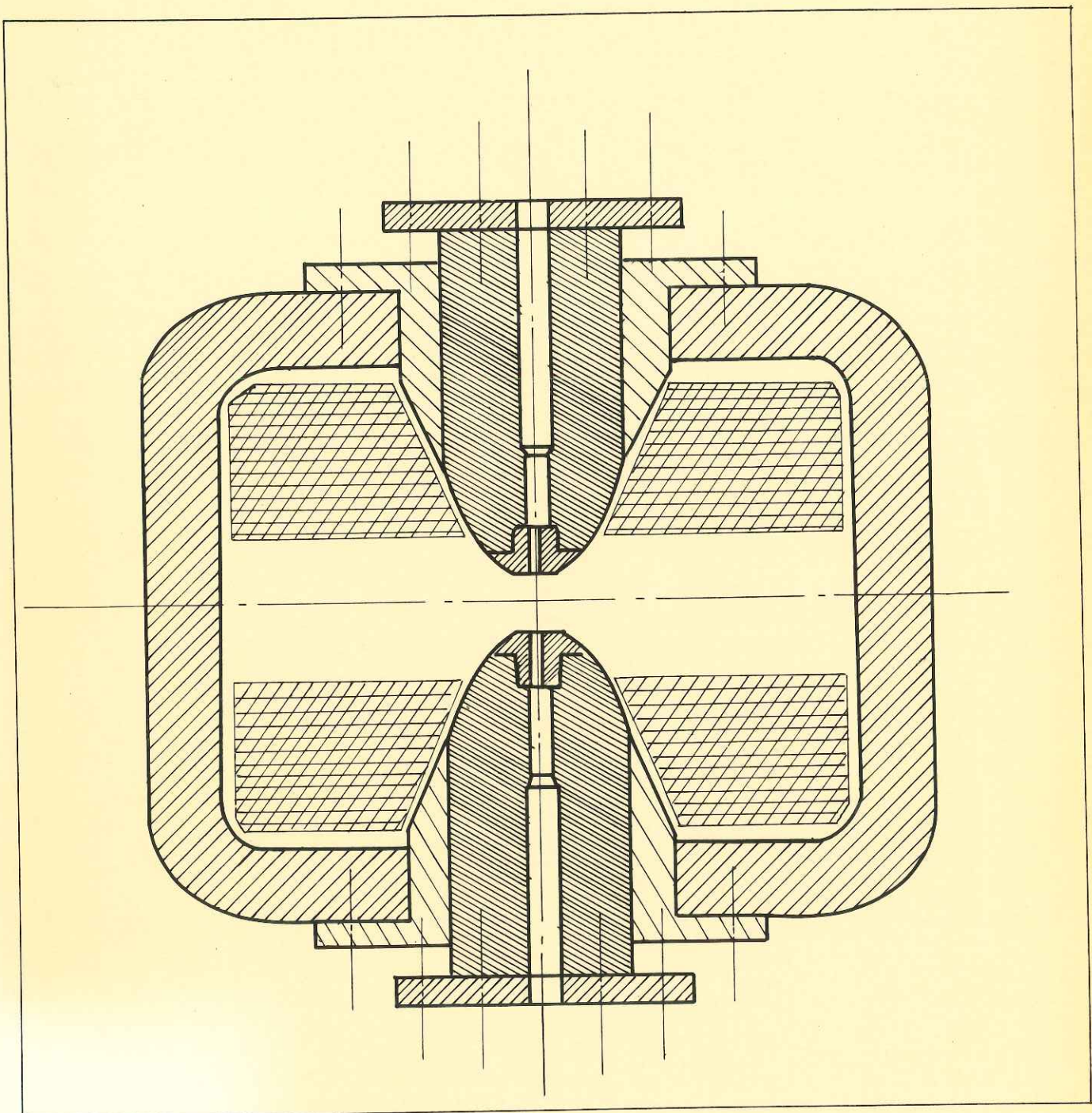
APPAREILLAGE DE MESURE

INTRODUCTION

L'appareillage que nous décrivons, ci-dessous, nous a permis de mesurer des aimantations M en fonction de la température T entre $1,5^{\circ}\text{K}$ et l'ambiante et du champ jusqu'à 24 kOe .

La technique de mesure utilisée est connue sous le nom de méthode d'extraction. Elle a été proposée par P. Weiss⁽¹⁾ en 1905 et développée par M. Peschard⁽²⁾, P. Weiss et R. Forrer⁽³⁾ ⁽⁴⁾, Ch. Sadron⁽⁵⁾, M. Fallot⁽⁶⁾, P. Taglang⁽⁷⁾, R. Pauthenet⁽⁸⁾, H. Danan⁽⁹⁾, G. Rimet⁽¹⁰⁾.

Le principe de mesure est le suivant : l'échantillon à étudier est extrait du centre d'un système de bobines reliées à un galvanomètre balistique, dont la déviation est proportionnelle à l'aimantation. Ces bobines sont placées dans l'entrefer d'un électro-aimant, qui est percé axialement afin de permettre d'une part l'extraction, d'autre part l'introduction d'un doigt de cryostat. Cette méthode de mesure, directe, des aimantations donne une précision qui ne diminue pas avec le champ, la sensibilité pouvant être très facilement modifiée.



COUPE DE L'ELECTRO-AIMANT

Fig:1

Notons cependant que l'inconvénient essentiel de notre expérience vient de l'utilisation d'un électro-aimant comme générateur de champ. En effet, la perméabilité apparente de l'espace où se trouve la bobine de mesure est fonction de celle des pièces polaires, qui elle-même dépend du courant d'excitation du champ. Il en résulte une sensibilité du montage variable avec le champ. Les corrections à apporter à ce problème sont connues sous le nom de "corrections d'images magnétiques".

Ce dispositif expérimental permettant de tracer des courbes du type $M = f_T(H)$ sera constitué de trois parties relatives

- au champ
- à la température
- aux aimantations

I - LE CHAMP

1°) Production du champ

Nous utilisons un électro-aimant (figure 1) dont les pièces polaires sont en alliage Fe-Co pour lequel l'aimantation à saturation est élevée. Elles sont taillées en tronc de cône au voisinage de l'entrefer et se raccordent au noyau par un parabolofide de révolution tronqué. Cette forme particulière rapproche de l'entrefer les plans de saturation des nez polaires.

A 25 kOe la puissance consommée est de 25 kw pour un courant de 180 A.

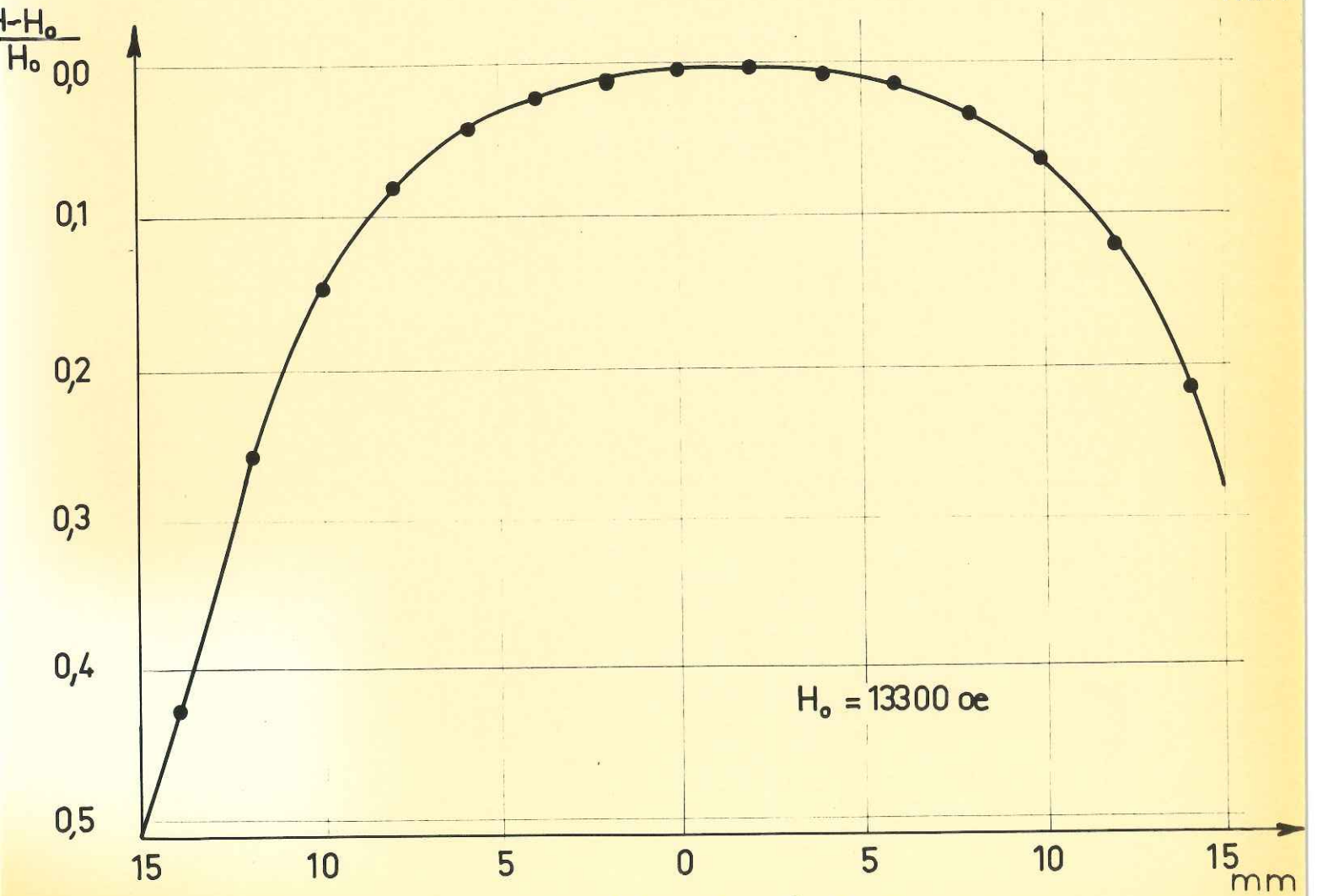
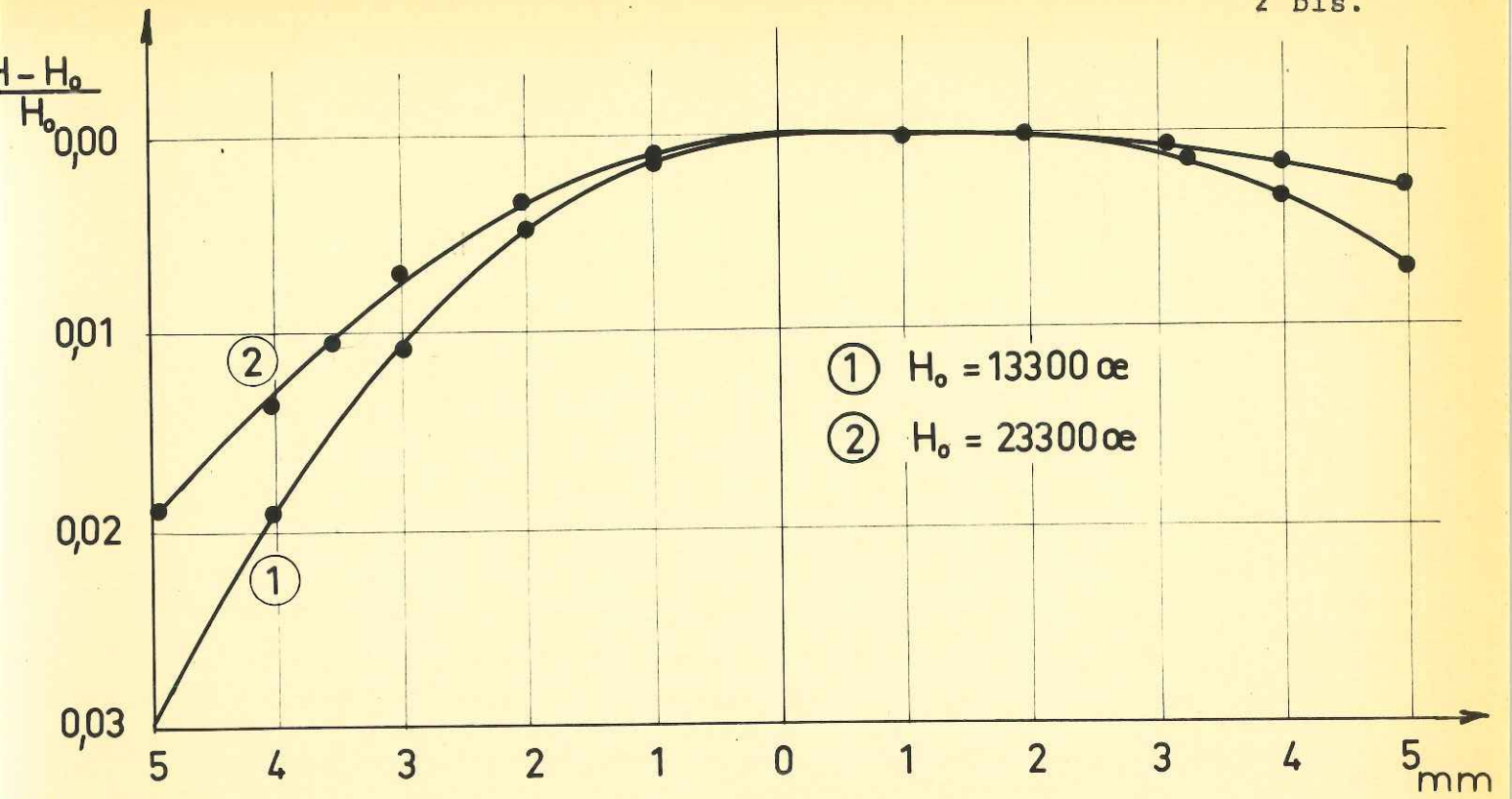


Fig:2 et 2^{bis}

Distance au milieu de l'entrefer.

Le refroidissement se fait par circulation d'eau industrielle à l'intérieur des conducteurs de courant tubulaires. L'isolement entre ces derniers et l'eau de circulation est de 5 k Ω . Tout risque de fluctuation du champ dû à des variations de débit de l'eau est éliminé.

L'alimentation en courant est assurée par une série de batteries d'accumulateurs, ce qui donne un champ suffisamment stable, moyennant certaines précautions dont nous parlerons plus loin.

2°) Le gradient du champ dans l'entrefer

Nous avons effectué des mesures de gradient de champ suivant l'axe de l'électro-aimant, à l'aide d'une sonde à effet Hall, de petites dimensions, dont la position par rapport au centre de l'entrefer était connue à 1/10 mm.

Les figures 2 et 2 bis donnent les résultats pour les champs de 13300 Oe et 23300 Oe ; ces courbes nous imposent des dimensions optimales pour les échantillons étudiés.

Nous nous sommes astreints à ne pas dépasser 5 mm dans le sens du champ et 2 mm dans la direction perpendiculaire, ce qui donne sur la longueur de l'échantillon des gradients de l'ordre de 2 ‰.

En nous plaçant dans le cas d'une mesure d'aimantation d'une substance ferromagnétique en champ inférieur au champ démagnétisant

$$M = \frac{1}{N \cdot d} \cdot H$$

N.d, coefficient de champ démagnétisant, de l'ordre de 20 Oe $(\frac{ue_m}{g})^{-1}$; $\Delta M = \frac{1}{20} \cdot \Delta H$, ce qui donne pour les gradients de champ existants $\Delta M = 1^\circ/000$.

Nous pourrions éliminer ce facteur du calcul d'erreur.

Nous remarquerons également que le champ maximum se situe à 1,4 mm du centre de l'entrefer ; cela provient du fait que le nez polaire supérieur est plus enfoncé dans la bobine correspondante que ne l'est le nez inférieur dans son enroulement. La contribution de la bobine supérieure dans l'espace utile est donc plus importante que celle de la bobine inférieure et elle vient renforcer le champ dû au fer dans une zone où celui-ci commence à décroître. Une telle disposition améliore donc notablement la zone de champ uniforme.

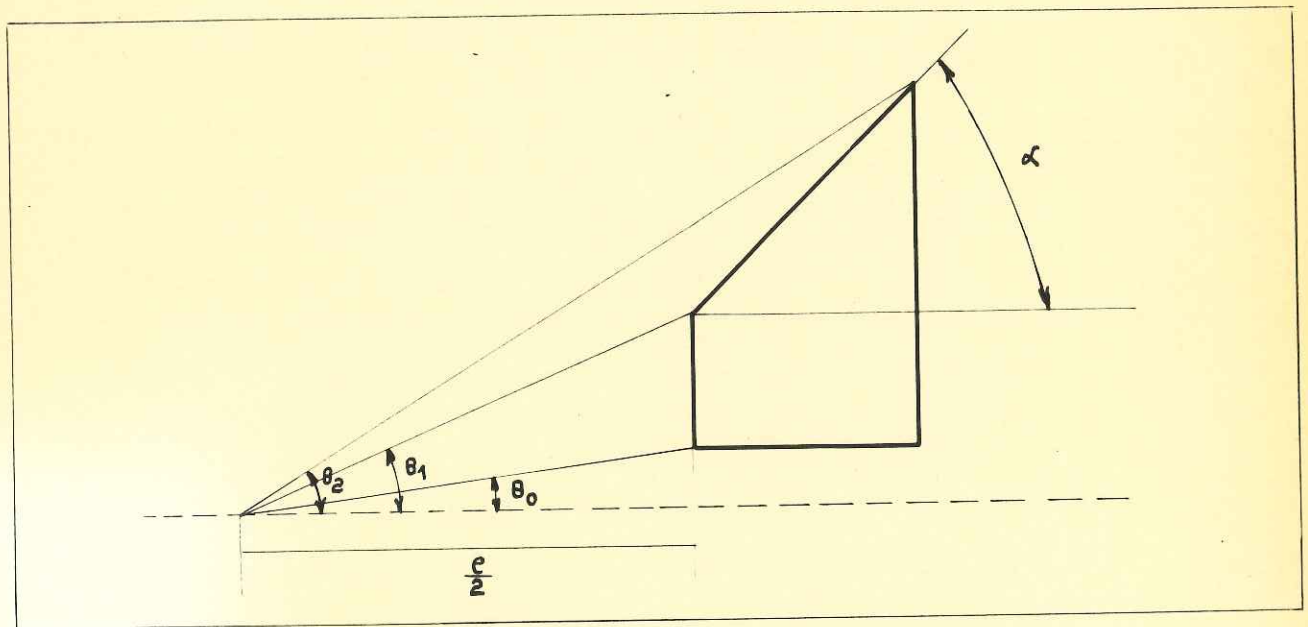
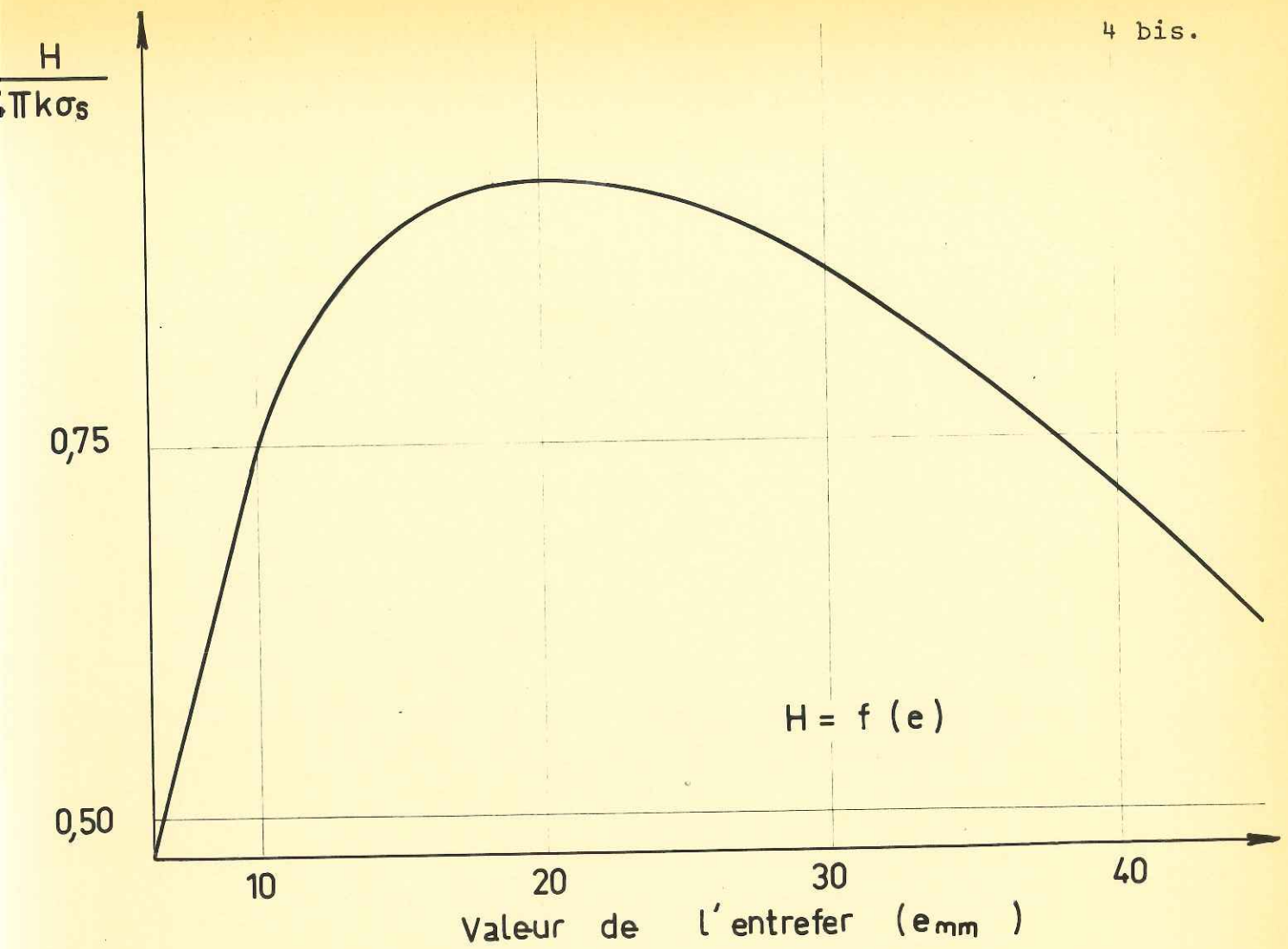
Le champ dépend d'un autre paramètre, la longueur variable de l'entrefer.

3°) L'entrefer

La cavité axiale donnerait un champ quasi-nul pour un entrefer nul. On aurait aussi un champ nul pour un entrefer (e) très grand ; il existe donc une dimension optimale de l'entrefer.

L'expression $H = f(e)$ est donnée par (11)

$$H = 4\pi k\sigma (\cos\theta_0 - \cos\theta_1 + \sin^2\alpha \left[\cos\theta_1 + \sin\theta_1 \cdot \cot\alpha - \cos\theta_2 - \sin\theta_2 \cdot \cot\alpha + \cos\alpha \cdot \log\left(\frac{r_2}{r_1} \cdot \frac{\csc\alpha + \csc\theta_2 - \cos\alpha \cdot \cot\alpha + \cos\alpha \cdot \cot\theta_1}{\csc\alpha + \csc\theta_1 - \cos\alpha \cdot \cot\alpha + \cos\alpha \cdot \cot\theta_1}\right)\right])$$

Fig: 3 et 3^{bis}

Angles qui définissent le centre de l'entrefer par rapport à la géométrie des nez polaires

Les angles sont définis sur la figure 3 bis. Cette expression (figure 3) nous montre que le champ est maximal pour $e = 20$ mm environ. Nous avons choisi $e = 30$ mm. Pour une perte de 4 % en champ, nous avons un gain important sur e , donc sur la sensibilité du montage.

4°) L'étalonnage

Nous avons utilisé à cet effet une petite bobine de 3 mm sur 4 mm, mobile autour d'un axe horizontal, un fluxmètre Norma, un électro-aimant Varian, donnant 5 chiffres sur le champ.

Dans une première étape, nous avons fait subir à la bobine une rotation de 180° , alors qu'elle se trouvait au centre de l'entrefer du Varian.

Soit δ la déviation du fluxmètre pour le champ H_0 . Si S est la surface de la bobine, on aura :

$$\delta = k \Delta \phi \quad \text{soit } H_0 = \frac{1}{2kS} \cdot \delta$$

k = constante du fluxmètre, dépend de la sensibilité choisie. Nous avons utilisé quatre sensibilités différentes :

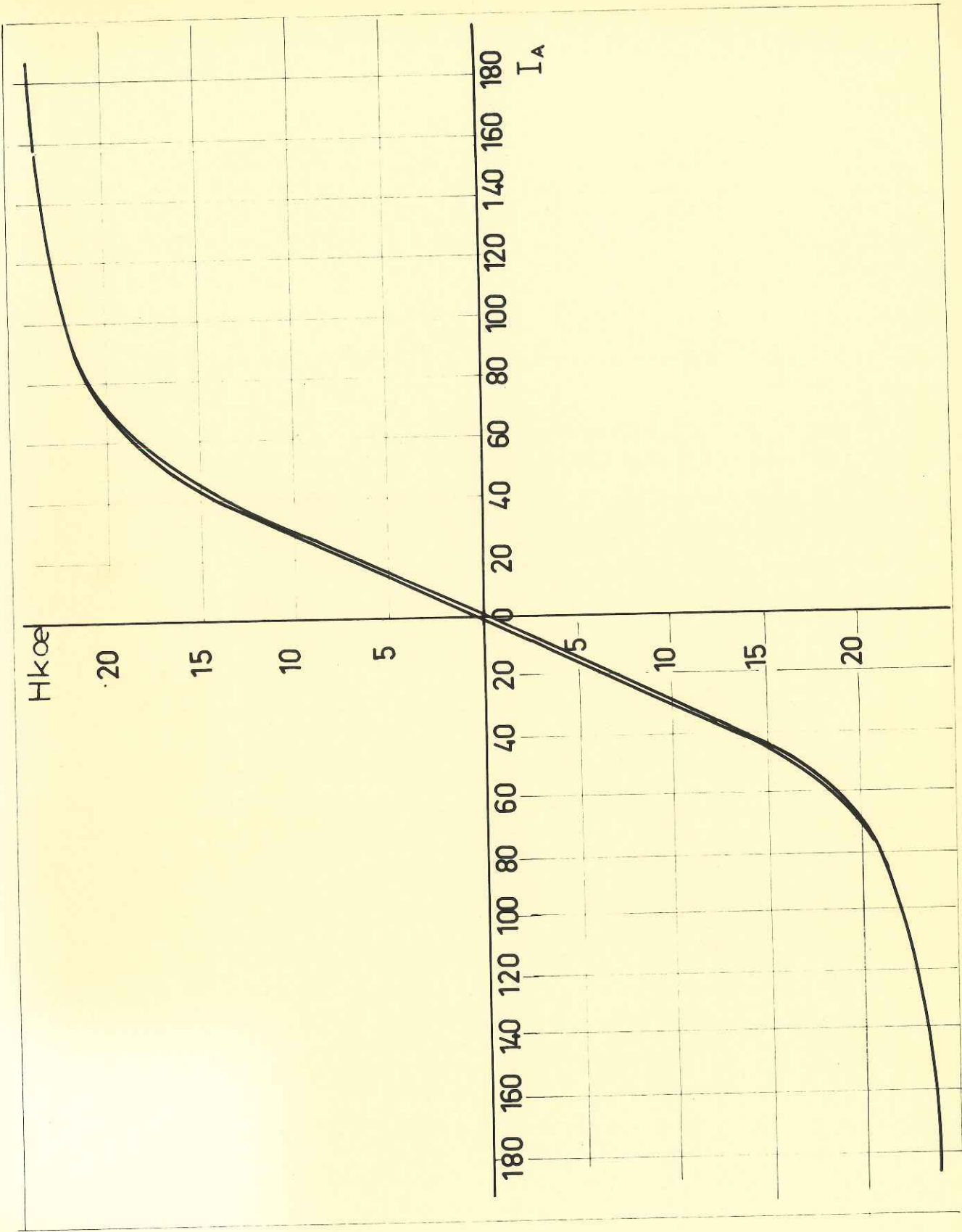
$$s = 1.10^{-4} ; 5.10^{-5} ; 2.10^{-5} ; 1.10^{-5}$$

pour lesquelles

$$\beta(s) = 257,47 ; 129,00 ; 51,40 ; 25,91$$

$\beta(s)$ étant défini par $H_0 = \beta(s) \cdot \delta(s)$

La seconde étape consistait à procéder de la même manière, la bobine se trouvant cette fois dans l'entrefer de



Courbe d'étalonnage du champ

$$H_{kœ} = f(I_A)$$

Fig: 4

l'électro-aimant à étalonner, en zone de gradient quasi-nul.

Nous avons obtenu le tableau de correspondance
 $I \rightarrow \delta'(s) \rightarrow H = \beta(s) \cdot \delta'(s) = \frac{H_0}{\delta(s)} \cdot \delta'(s)$ et nous avons vérifié
 que le rapport $\frac{\delta'(s)}{\delta(s)}$ était pour tout s , indépendant de s .

Nous avons tracé $H = f(I)$ pour I allant de 0 à 180 A, de 180 à 0, de 0 à -180, de -180 à 0 (figure 4).
 Le champ est estimé à ± 20 Oe ; il atteint 23 900 Oe pour un courant de 180 A.

5°) La mesure du champ

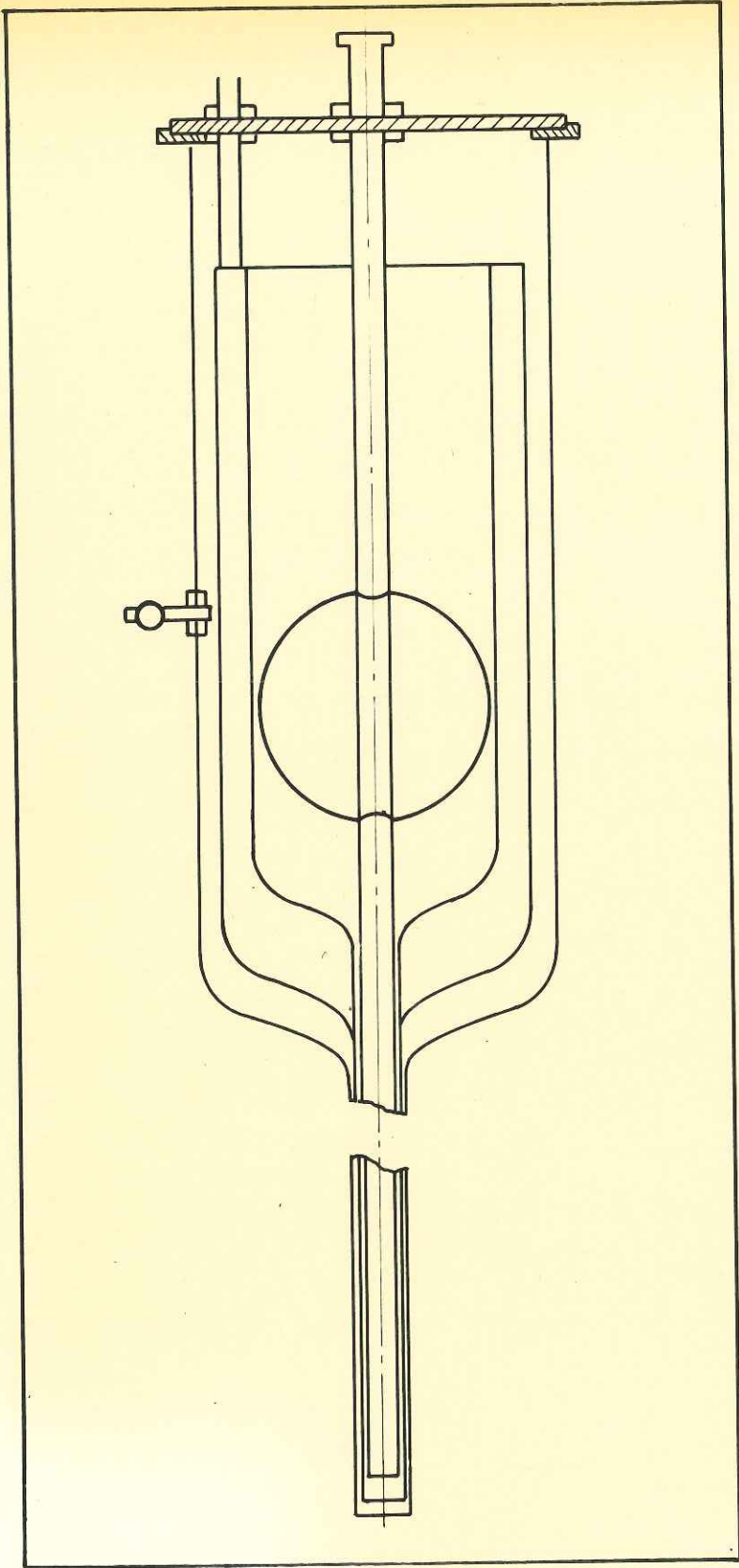
La mesure du champ se ramène donc à celle de l'intensité excitatrice. Nous avons placé en série avec l'électro-aimant un shunt de 0,25 Ω et y avons prélevé la tension à ses extrémités à l'aide d'un pont Méci.

Nous avons vérifié que la température du shunt n'était pas modifiée par le passage du courant maximal pendant une longue durée. Ce shunt étant en manganine, une élévation de 1 degré donnerait $\frac{\Delta R}{R} \approx 10^{-6}$, ce qui est parfaitement négligeable.

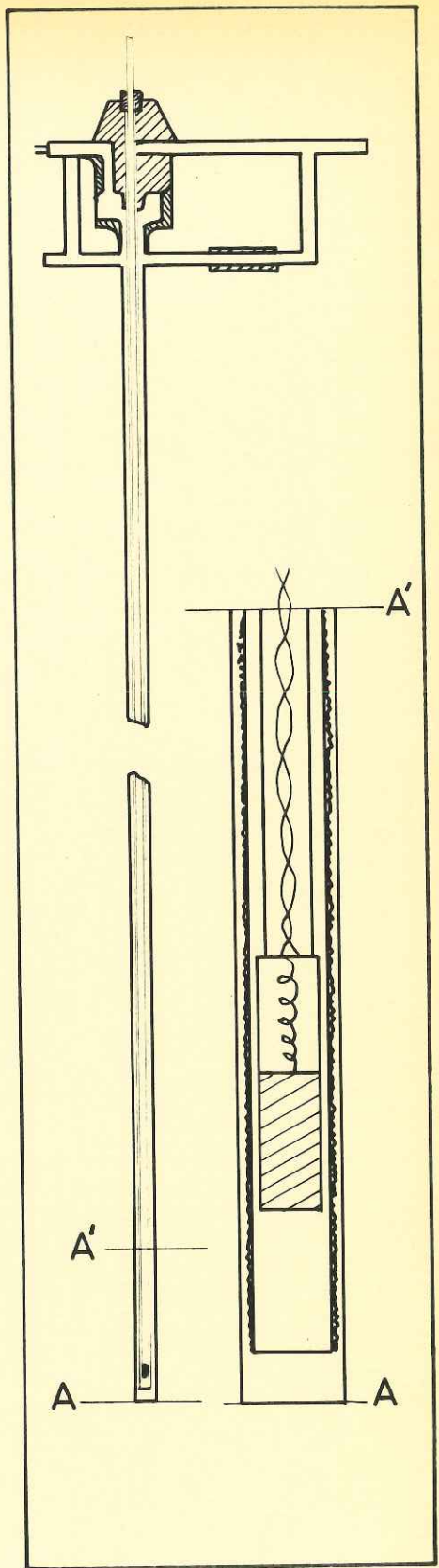
II - LA TEMPERATURE

1°) Le cryostat

Le cryostat utilisé (figure 5) est constitué de quatre enceintes : un réservoir sphérique destiné à recevoir le liquide principal (hélium ou hydrogène), un réservoir destiné à recevoir le liquide jouant le rôle d'écran (azote)



Le Cryostat



La Tige

Fig: 5 et 5^{bis}

et deux chemises intermédiaires de vide. Le cryostat est prolongé vers le bas par un doigt de 15 mm de diamètre extérieur, pouvant s'introduire dans une cavité percée suivant l'axe de l'électro-aimant. L'enceinte intérieure a alors un diamètre utile de 10 mm environ. Cet espace est suffisant pour pouvoir contenir un système d'échange thermique et un porte-échantillon.

2°) L'échangeur thermique

Ce système est constitué de deux tubes cylindriques coaxiaux, en acier inoxydable. Le tube extérieur en contact direct avec le liquide constitue la source froide ; le tube intérieur sur lequel est bobiné un enroulement chauffant en constantan ayant une résistance d'environ 200 Ω constitue la source chaude. L'utilisation de l'hélium comme gaz d'échange et du vide comme isolant thermique permet une régulation convenable de la température, depuis le point d'ébullition du liquide à la pression atmosphérique jusqu'à la température ambiante. Pour descendre plus bas en température, il suffit d'abaisser la pression de vapeur du liquide. Nous atteignons ainsi 11°K avec l'hydrogène et 1,5°K avec l'hélium.

3°) La tige d'extraction

C'est une tige d'acier inoxydable de 3 mm de diamètre pouvant coulisser suivant l'axe de l'échangeur thermique. L'extrémité supérieure de la tige est fixée à l'extracteur ; à son extrémité inférieure, est vissé un tube de nylon, rigide, de 15 cm de longueur. Ce dernier supporte un porte-échantillon et une sonde de platine.

4°) Etalonnage

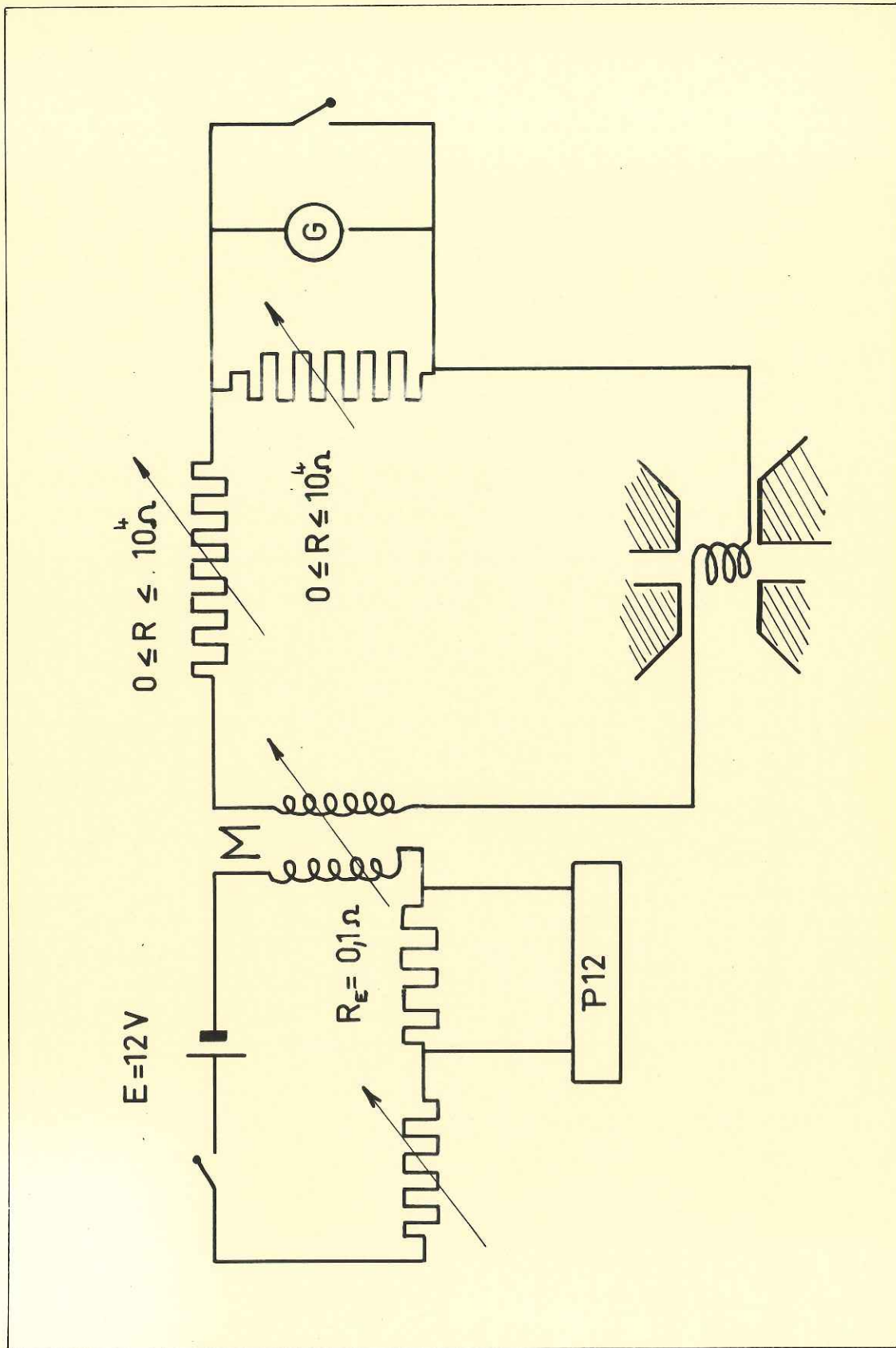
Pour repérer la température, nous avons utilisé une résistance de platine étalonnée par le constructeur. Nous avons repris cet étalonnage pour les températures de la glace fondante, de l'azote, de l'hydrogène, et de l'hélium, liquides et à la pression atmosphérique du moment. Nous avons aussi mesuré la résistance de la sonde pour des températures comprises entre 20°K et 10°K , par comparaison avec la courbe de pression de vapeur saturante de l'hydrogène.

Nous avons pris comme référence la courbe qui passe par nos points expérimentaux et qui est parallèle à celle donnée par le constructeur. Cette correction atteint $1,5^{\circ}$; nous estimons que la courbe d'étalonnage finale donne la température à $2/10^{\circ}$ près.

5°) Mesure

La sonde est alimentée par un courant de 1 mA fourni par une batterie de 12 volt, assurant une grande stabilité. Ce courant est mesuré à l'aide d'un potentiomètre P12, par l'intermédiaire d'une résistance étalon de 10 ohm.

Le même potentiomètre est utilisée pour la mesure de la tension aux bornes de la résistance de platine. Ainsi, nous lisons directement la variation de la résistance R de la sonde en fonction de la température. Vers 20°K , la variation de résistance est de $70\text{ m}\Omega$ par degré. A partir de 40°K , $R(T)$ est sensiblement une droite dont la pente est de $200\text{ m}\Omega$ par degré.



Le circuit de mesure

Fig:6

Nous estimons la température à $\pm 0,5^\circ$ afin de tenir compte des multiples causes d'erreurs possibles.

III - LES AIMANTATIONS

1°) Extraction

Il suffit de mettre en place dans l'électro-aimant le cryostat et sa tige (photographie), et d'extraire l'échantillon.

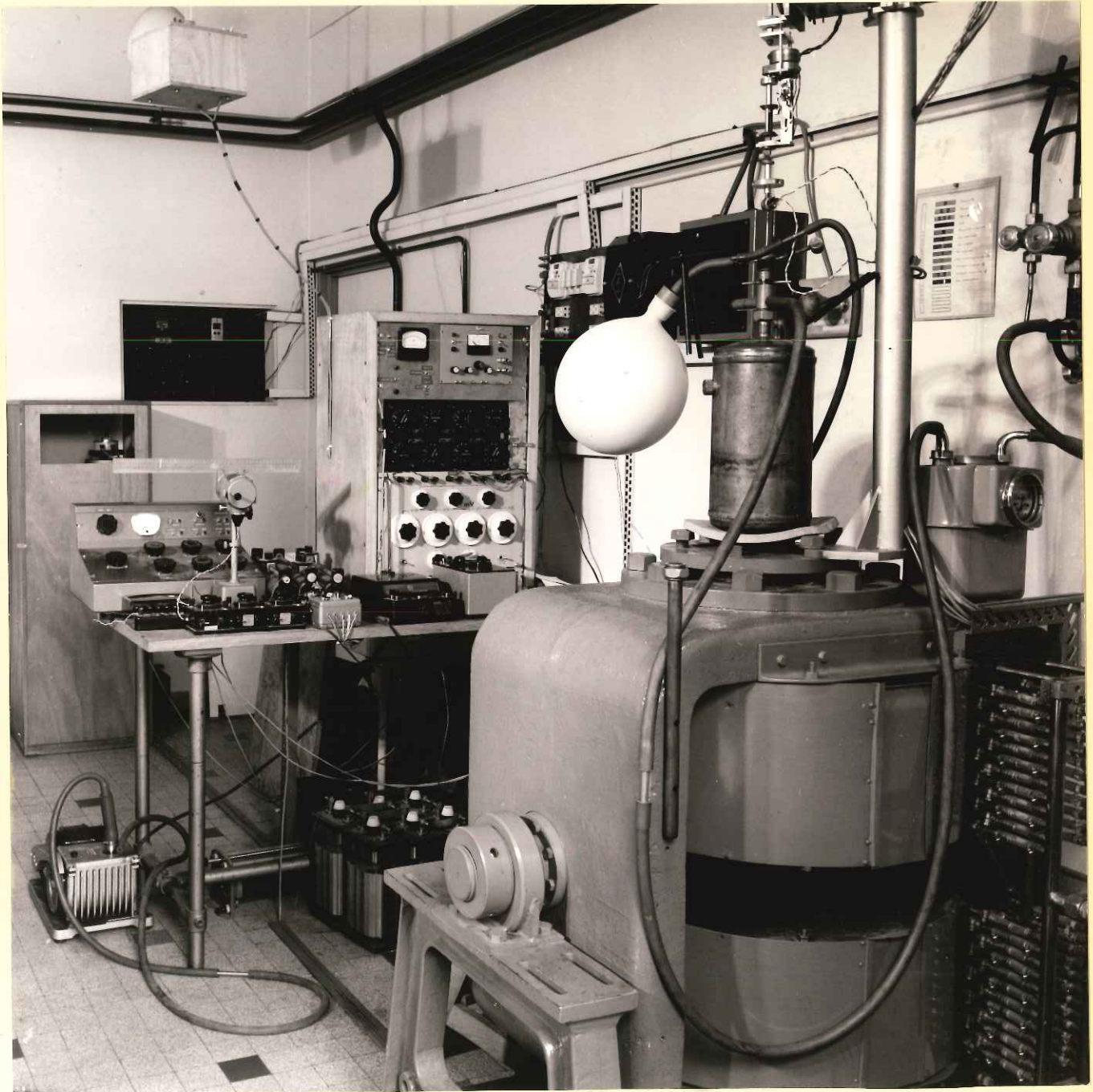
La tige centrale qui retient la substance magnétique est fixée à un extracteur, qui se meut grâce à un moteur continu. Le temps d'extraction, ainsi que les positions hautes et basses sont réglables. Il possède, en outre, un moteur alternatif, qui, par un système de pas inversés, permet de déplacer lentement l'échantillon sur une longueur de 3 cm, ce qui permet un très bon centrage de l'échantillon. Cet extracteur a été conçu par J. P. Rebouillat.

2°) Mesure

a) circuit de mesure

Il est représenté figure 6. On y remarque deux parties qui peuvent s'influencer grâce à une mutuelle inductance M dont le primaire appartient au circuit de mesure proprement dit, le secondaire au circuit d'étalonnage ; ce dernier permet de mesurer la constante reliant la déviation du galvanomètre à la valeur de l'aimantation pour chaque sensibilité.

La mutuelle inductance est placée en un endroit peu influençable, et ne peut être changée de place. Le coef-



ficient de mutuelle inductance M reste donc toujours identique à lui-même.

Les résistances en série et parallèle avec le galvanomètre sont en grande partie écrantées électrostatiquement, ainsi que les câbles utilisés. Ces résistances permettent de jouer sur la sensibilité tout en conservant une résistance globale aux bornes du galvanomètre égale à sa résistance critique.

Cependant, lorsqu'il est nécessaire de se mettre en sensibilité maximale ($R_{\text{série}} = 0 \Omega$; $R_{\text{parallèle}} = 10^4 \Omega$), il ne reste aux bornes du galvanomètre que la résistance des bobines de mesure. Nous avons donc fait en sorte que la résistance extérieure critique du galvanomètre soit très légèrement supérieure à celle des bobines de mesure, afin d'être un peu au-dessous de l'amortissement critique.

Le galvanomètre utilisé est un Kipp balistique de sensibilité $9,6 \cdot 10^{-9}$ Cb/mm à 1 mètre ; sa période est de 7 secondes.

b) les bobines de mesure

Elles sont au nombre de deux, concentriques et séparées par une épaisseur de plexiglass. Elles sont conçues de manière à avoir des surfaces opposées ; ainsi les variations aléatoires de flux induit dans la bobine centrale par les fluctuations faibles du champ, sont exactement compensées par la bobine extérieure. Nous avons évalué l'influence possible de l'aimantation M d'un échantillon sur la seconde bobine.

c) calcul des bobines de mesure

Nous avons calculé les caractéristiques des deux

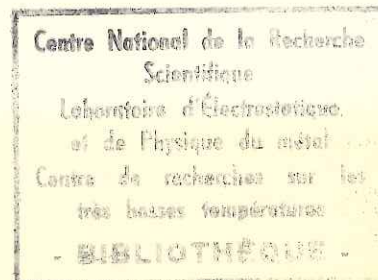
bobines de manière à ce qu'elles donnent une sensibilité maximale pour des corrections d'images minimales tout en ayant des surfaces opposées. Le principe du calcul est le suivant : nous avons calculé la charge Δq induite dans le galvanomètre lors de l'extraction d'un dipôle magnétique compte tenu du gradient d'induction qu'il crée dans l'espace. La variation de Δq en fonction de xr_0 , rayon extérieur de la bobine centrale, passe par un maximum pour $x = 1,9$ (voir calcul en annexe). Pour des valeurs plus importantes de x , la résistance de la bobine devient prépondérante et la sensibilité diminue.

d) principe de la mesure

L'aimantation par gramme M d'une substance magnétique de masse m est donnée par

$$M = \frac{K}{m} \cdot \frac{I'}{\delta'} \cdot (1 + \epsilon) \cdot \delta$$

K est une constante qui rend compte des paramètres invariants du circuit de mesure. δ' est la déviation du galvanomètre qui résulte de la coupure d'un courant d'intensité I' dans le circuit d'étalonnage ; le terme $\frac{I'}{\delta'}$ rend compte des paramètres variables du circuit de mesure, c'est-à-dire de la sensibilité utilisée. Le terme $1 + \epsilon(H)$ rend compte de la dépendance avec le champ de la perméabilité apparente du milieu de mesure ; δ est la déviation du galvanomètre lors de l'extraction de l'échantillon du centre de la bobine de mesure vers une zone de champ nul.



3°) Etalonnagea) corrections d'images magnétiques

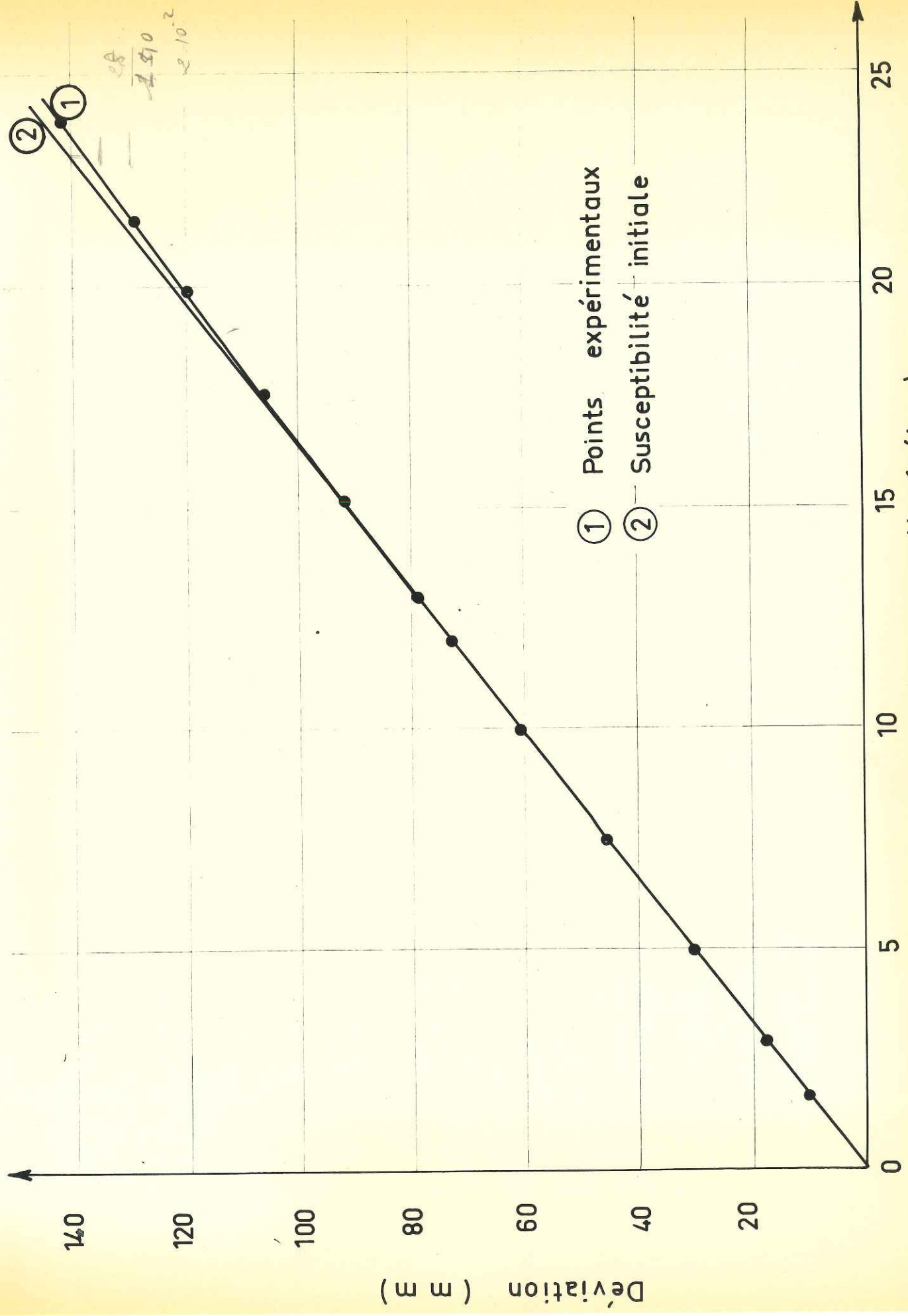
La dépendance avec le champ de la perméabilité apparente du milieu de mesure peut être précisée par la théorie des images magnétiques. La bobine de mesure étant placée entre deux plans équipotentiels magnétiques, nous pouvons remplacer ces deux plans par des courants fictifs, images de ceux qui parcourent la bobine de mesure. En supposant une perméabilité infinie des pièces polaires, l'ensemble des réflexions multiples sur les deux plans permet de remplacer le système équipotentielle-bobine par un solénoïde infini, ce qui substitue au champ h créé par la bobine un champ h' supérieur à h . La différence fictive $h' - h$ correspond en réalité à une augmentation de la perméabilité du milieu de mesure qui devient fonction de celle des pièces polaires donc du champ. En champ élevé la perméabilité des pièces polaires est égale à 1 ; tout se passe comme si les bobines étaient placées dans le vide ; le phénomène d'images magnétiques est alors inexistant. En champ faible, par contre, la perméabilité des pièces polaires est élevée et à fortiori le phénomène d'images magnétiques.

b) détermination pratique des corrections d'images

L'erreur relative sur l'aimantation, causée par une mauvaise détermination de $\epsilon(H)$ s'écrit :

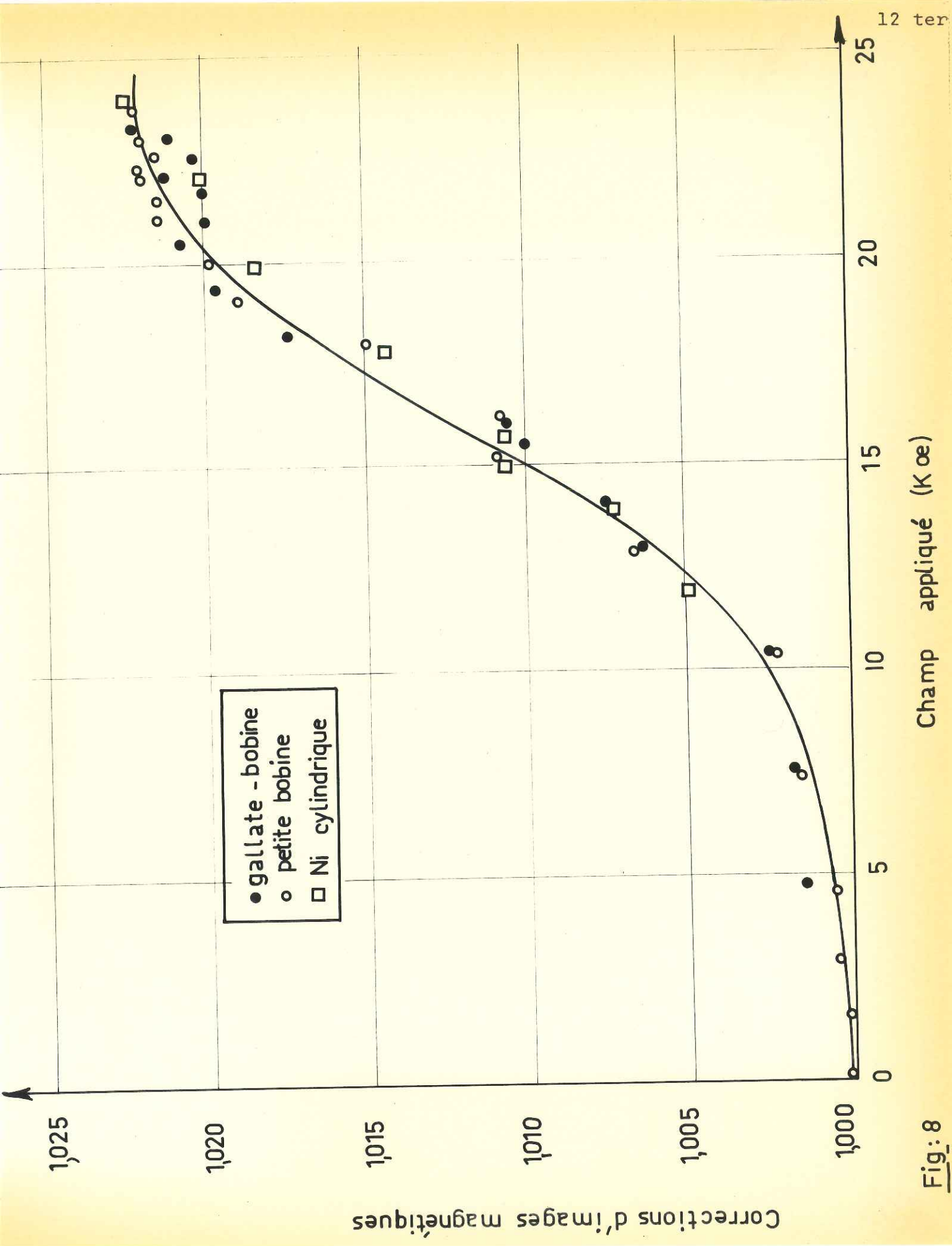
$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta \epsilon}{1 + \epsilon} \approx \Delta \epsilon$$

Si l'on s'impose $\frac{\Delta M}{M} \leq 10^{-3}$, il est nécessaire que ϵ soit connu avec trois chiffres significatifs après la virgule.



Pyrophosphate de manganèse

Fig:7



● gallate - bobine
○ petite bobine
□ Ni cylindrique

Corrections d'images magnetiques

Champ appliqué (K oe)

Fig: 8

La détermination de ce phénomène nécessite l'utilisation des propriétés de courbes d'aimantation dont la partie en champs élevés se déduit facilement de celle en champs faibles. Nous avons approché ce problème en utilisant une substance paramagnétique à l'ambiante, le pyrophosphate de manganèse. Nous représentons figure 7 les points expérimentaux et la droite $M = \chi H$ extrapolée à partir de champs inférieurs à 10 kOe, afin de visualiser ce que la correction apporte dans un problème pratique. Nous avons ensuite utilisé le gallate d'holmium (paramagnétique à l'ambiante), puis deux petites bobines de dimensions satisfaisant aux conditions imposées par le gradient de champ. Alors que les échantillons paramagnétiques étaient extraits, nous avons préféré procéder par coupure du courant dans les bobines, ce qui équivaut théoriquement à une extraction. H. Danan⁽⁹⁾ a montré que cette équivalence était conservée en pratique. Les bobines étaient alimentées par une installation stabilisée en courant. Afin de vérifier les corrections d'images ainsi obtenues, nous avons utilisé un échantillon de Ni polycristallin. Après un grand nombre de mesures les différentes déterminations se recoupaient à 1°/oo (figure 8).

c) étalonnage en valeur absolue des aimantations

Nous avons procédé par comparaison à l'aimantation spontanée d'un monocristal de Ni. La courbe d'aimantation, corrigée des images magnétiques, présentait bien une susceptibilité superposée, qui, extrapolée en champ nul, nous donnait 247,3 mm. L'aimantation spontanée étant égale à 55,01 uem/g⁽¹²⁾, nous en avons déduit que la constante K liant aimantation et déviation du galvanomètre est

égale à $136,39 \text{ uem A}^{-1}$; ce qui nous a permis de calculer effectivement la susceptibilité superposée du Ni monocristallin $\chi = (1,4 \pm 0,3) 10^{-5} \frac{\text{uem/g}}{\text{Oe}}$ en accord avec la valeur $1,46 \cdot 10^{-5} \frac{\text{uem/g}}{\text{Oe}}$ donné par G. Aubert⁽¹²⁾.

Afin de vérifier cet étalonnage, nous avons effectué une mesure d'aimantation à saturation d'un polycristal de cobalt à 20°C et avons trouvé $M = 160,9 \text{ uem/g}$ en accord avec les valeurs de Weiss, Forrer et Birch⁽¹³⁾, Honda et Masumoto⁽¹⁴⁾ qui donnent 161 ; Barnier sur un monocristal donne 162⁽¹⁵⁾.

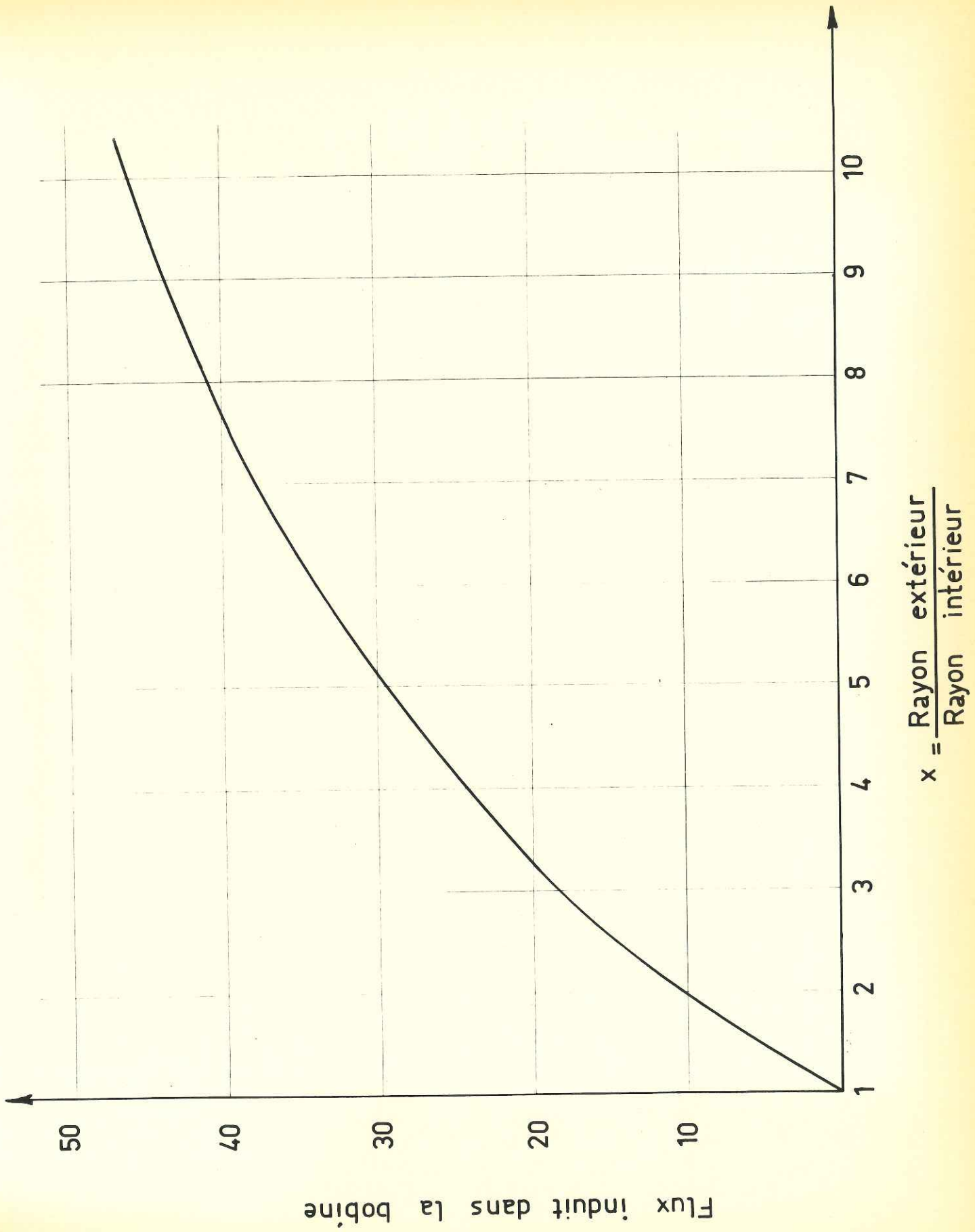


Fig:9

ANNEXE

=====

CALCUL DES BOBINES

La courbe $\phi = \phi d_0^2 = f(xr_0)$ (figure 9) représente la variation du flux ϕ induit dans une bobine de rayons r_0 et xr_0 et dont le fil a un diamètre égal à d_0 . La faible courbure de $\phi = f(xr_0)$ pour x inférieur à 3 nous permet d'écrire le flux induit dans la bobine $\phi = \frac{1}{d_0^2} (x - 1)$.

Posons :

- R_c résistance critique extérieure du galvanomètre.
- g résistance interne du galvanomètre.
- R résistance des bobines de mesure.
- R_1 résistance en série avec le galvanomètre.
- R_2 résistance en parallèle avec le galvanomètre.

La charge induite s'écrit :

$$\Delta q = \frac{R_2}{R_2 + R_1 + R} \cdot \frac{\Delta \phi}{g + R_c} \quad (1)$$

en sensibilité maximum ($R_2 \gg R + R_1$)

$$\Delta q = \frac{\Delta \phi}{g + R_c}$$

$\Delta \phi$ étant la différence des flux induits dans les bobines de mesure (r_0 , xr_0 , et d_0) et de compensation (r'_0 , $x'r'_0$, d_1).

L'égalité de surface des deux bobines s'écrit

$$\frac{r_0^3 (x^3 - 1)}{d_0^2} = \frac{r'_0{}^3 (x'^3 - 1)}{d_1^2} \quad (2)$$

variation de $y(x')$ et de $z(x')$

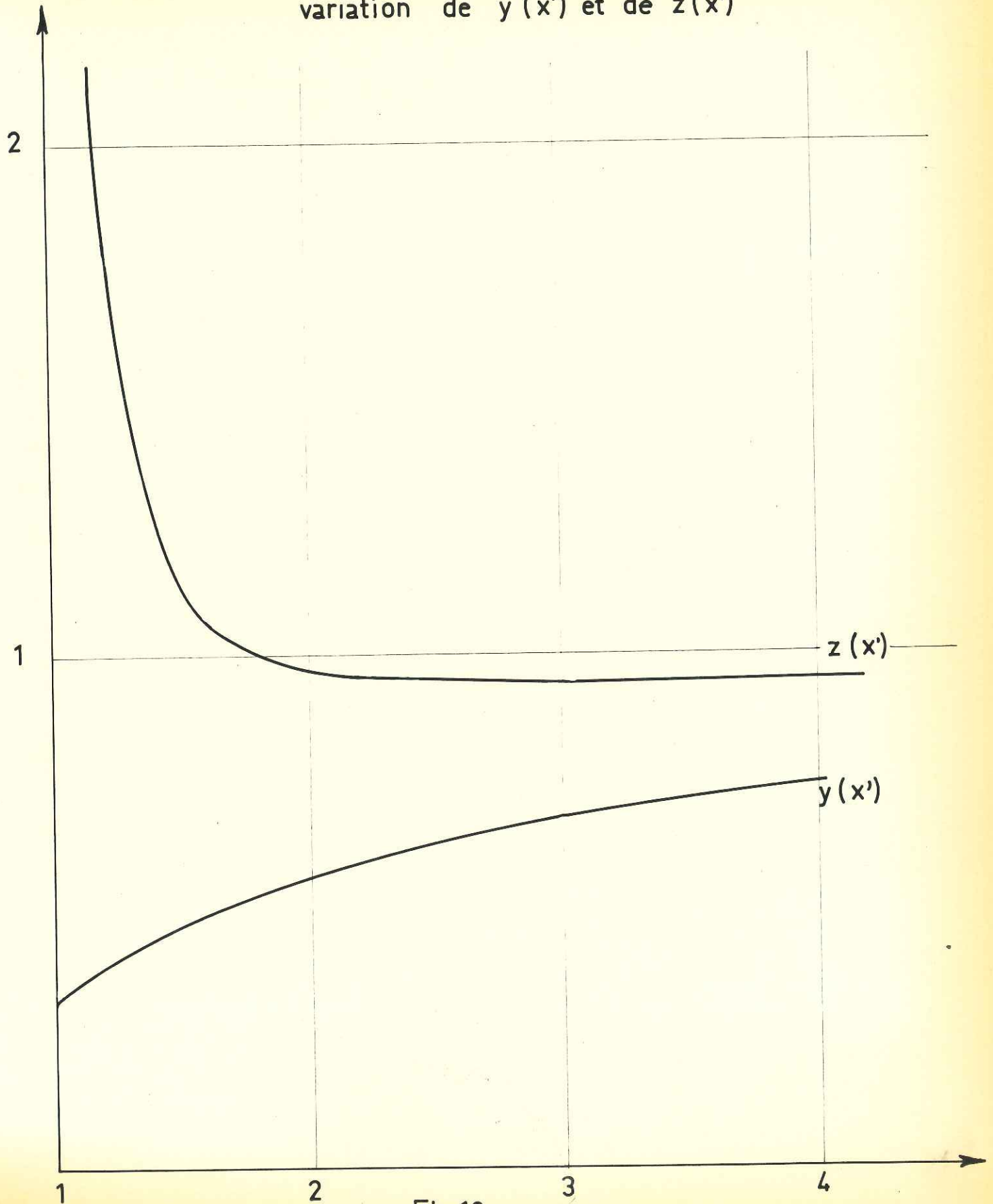


Fig:10

D'autre part, on doit avoir

$$R = R_c \quad (3)$$

Les relations (1), (2) et (3) donnent

$$\Delta q = \frac{x - 1 - a(x^3 - 1)}{\frac{x^3 - 1 + b(x^3 - 1)^2}{d_o^2} + \frac{g d_o^2}{\alpha r_o^2}} \quad (4)$$

où

$$\alpha = \frac{4\rho h}{f} ; \rho \text{ résistivité du fil utilisé.}$$

h hauteur des bobines.

f coefficient de foisonnement.

$$a = \left(\frac{r_o}{r'_o}\right)^2 \times \frac{x'^3 - 1}{x'^3 - 1} \quad (5)$$

$$b = \left(\frac{r_o}{r'_o}\right)^4 \times \frac{x'^2 - 1}{(x'^3 - 1)^2} \quad (6)$$

Nous avons pris le rayon extérieur de la bobine de compensation égal au rayon A de l'entrefer, car le champ supposé uniforme pour $x' r'_o < A$ décroît très vite pour des rayons supérieurs à A . Nous avons alors

$$a = \left(\frac{r_o}{A}\right)^2 \cdot y(x')$$

$$b = \left(\frac{r_o}{A}\right)^4 \cdot z(x')$$

La représentation graphique (figure 10) de ces fonctions nous a permis de choisir $x' = 1,2$ ce qui donne

$$a = 0,04$$

$$b = 0,02$$

variation de $\Delta q_m(x)$

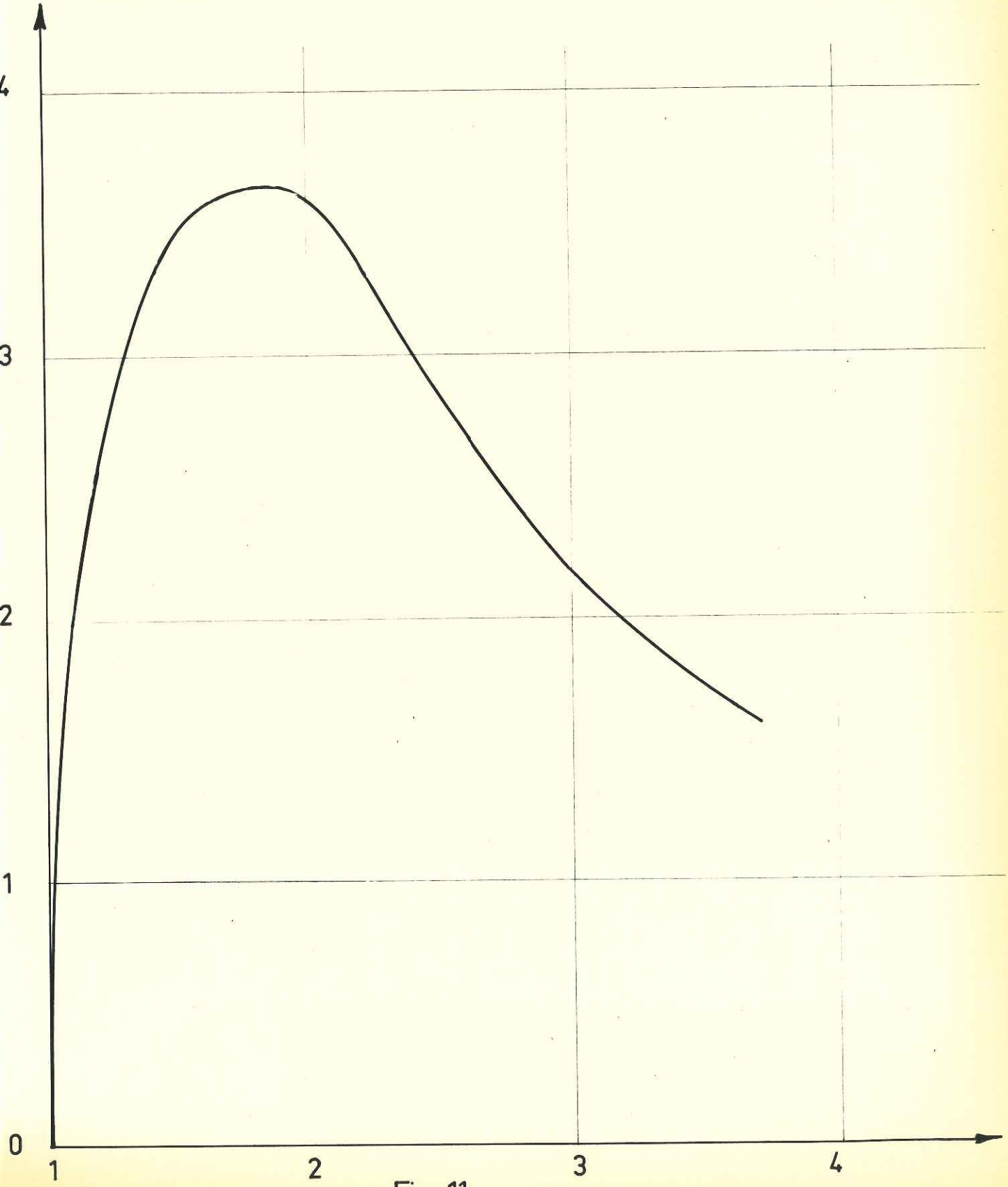


Fig:11

D'où

$$\Delta q = \frac{x - 1 - 4 \cdot 10^{-2} (x^3 - 1)}{\frac{x^2 - 1 + 2 \cdot 10^{-2} (x^3 - 1)^2}{d_0^2} + 2,1 \cdot 10^{15} d_0^2}$$

le fil utilisé est du cuivre de résistivité $1,6 \cdot 10^{-8} \Omega \text{m}$.

Δq pris comme fonction de d_0 est maximum pour

$$2,1 \cdot 10^{15} d_0^2 = \frac{x^2 - 1 + 2 \cdot 10^{-2} (x^3 - 1)^2}{d_0^2}$$

D'où

$$\Delta q_m = \frac{x - 1 - 4 \cdot 10^{-2} (x^3 - 1)}{\sqrt{x^2 - 1 + 2 \cdot 10^{-2} (x^3 - 1)^2}}$$

La courbe représentant $\Delta q_m(x)$ passe par un maximum pour $x = 1,9$ (figure 11) ; les relations données permettent de calculer les valeurs des paramètres qui caractérisent les deux bobines :

- pour la bobine de mesure

$$d_0 = 0,26 \text{ mm} ; r_0 = 7,6 \text{ mm} ; x r_0 = 14,2 \text{ mm}.$$

- pour la bobine de compensation

$$d_1 = 0,53 \text{ mm} ; r'_0 = 20,7 \text{ mm} ; x' r'_0 = 25 \text{ mm}.$$

Le calcul montre que 25 % du flux est induit dans la bobine de compensation.

BIBLIOGRAPHIE

=====

- (1) P. WEISS
Journal de Physique, 4, 473 (1905). -
- (2) M. PESCHARD
Revue de Métallurgie, 22, 490 (1925). -
- (3) P. WEISS et R. FORRER
Annales de Physique, 5, 153 (1926). -
- (4) P. WEISS et R. FORRER
Annales de Physique, 12, 279 (1929). -
- (5) Ch. SADRON
Annales de Physique, 17, 371 (1932). -
- (6) M. FALLOT
Annales de Physique, 6, 305 (1936). -
- (7) P. TAGLANG
Thèse, Université de Strasbourg (1950). -
- (8) R. PAUTHENET
Annales de Physique, 7, 710 (1952). -
- (9) H. DANAN
Thèse, Université de Strasbourg (1958). -
- (10) G. RIMET
Thèse, Université de Grenoble (1960).
- (11) B. MONTGOMERY
Some useful information for the design of iron magnet.
- (12) G. AUBERT
Thèse, Université de Grenoble (1966).
- (13) P. WEISS, R. FORRER, F. BIRCH
Compte-Rendu, 189, 789-791 (1929).
- (14) K. HONDA, H. MASUMOTO
Sci. Repts. Tôhoku, imp. University 20, 323-41 (1931).
- (15) Y. BARNIER
Thèse, Université de Grenoble (1964).

No 13

Co 14

IIe PARTIE
=====

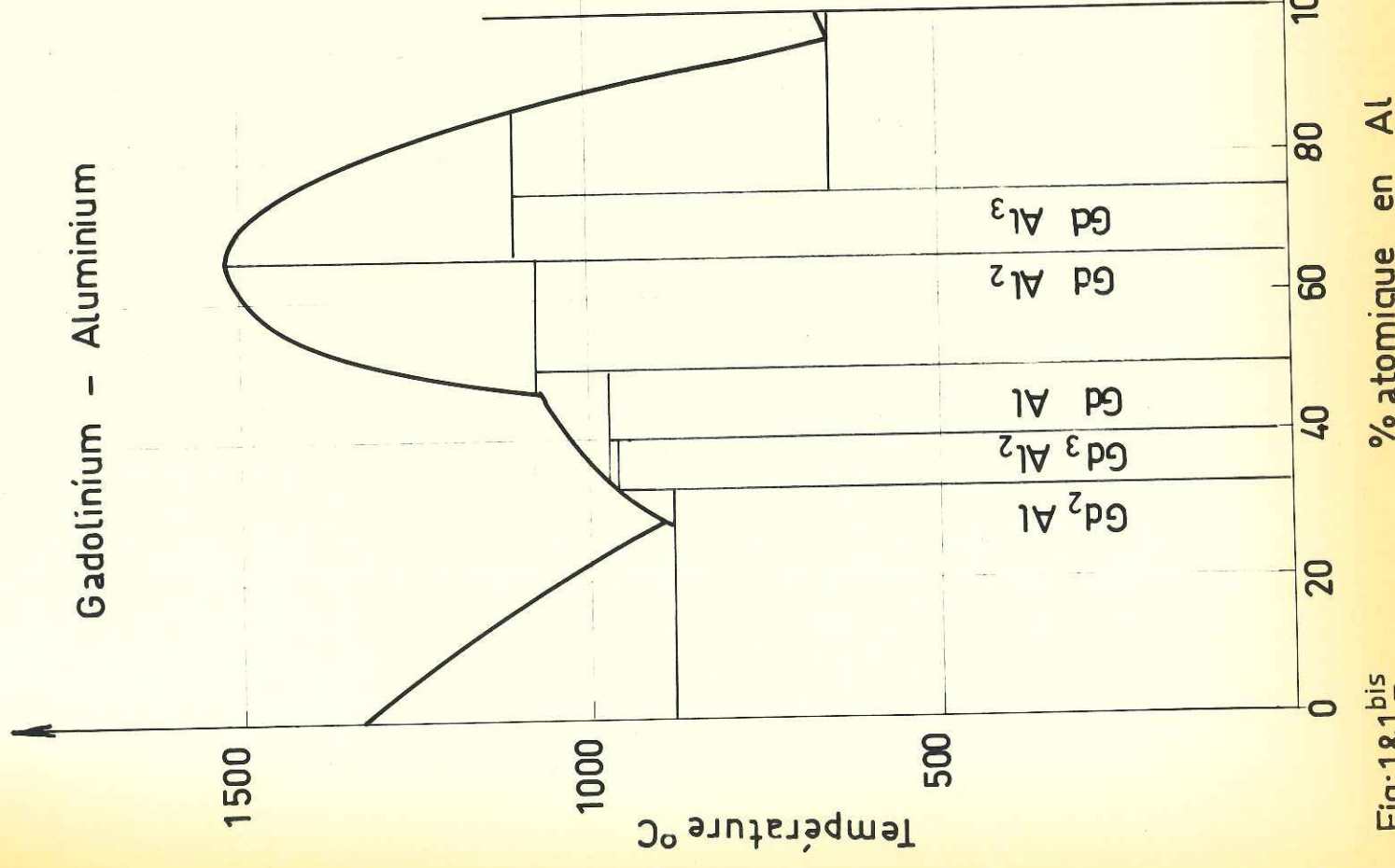
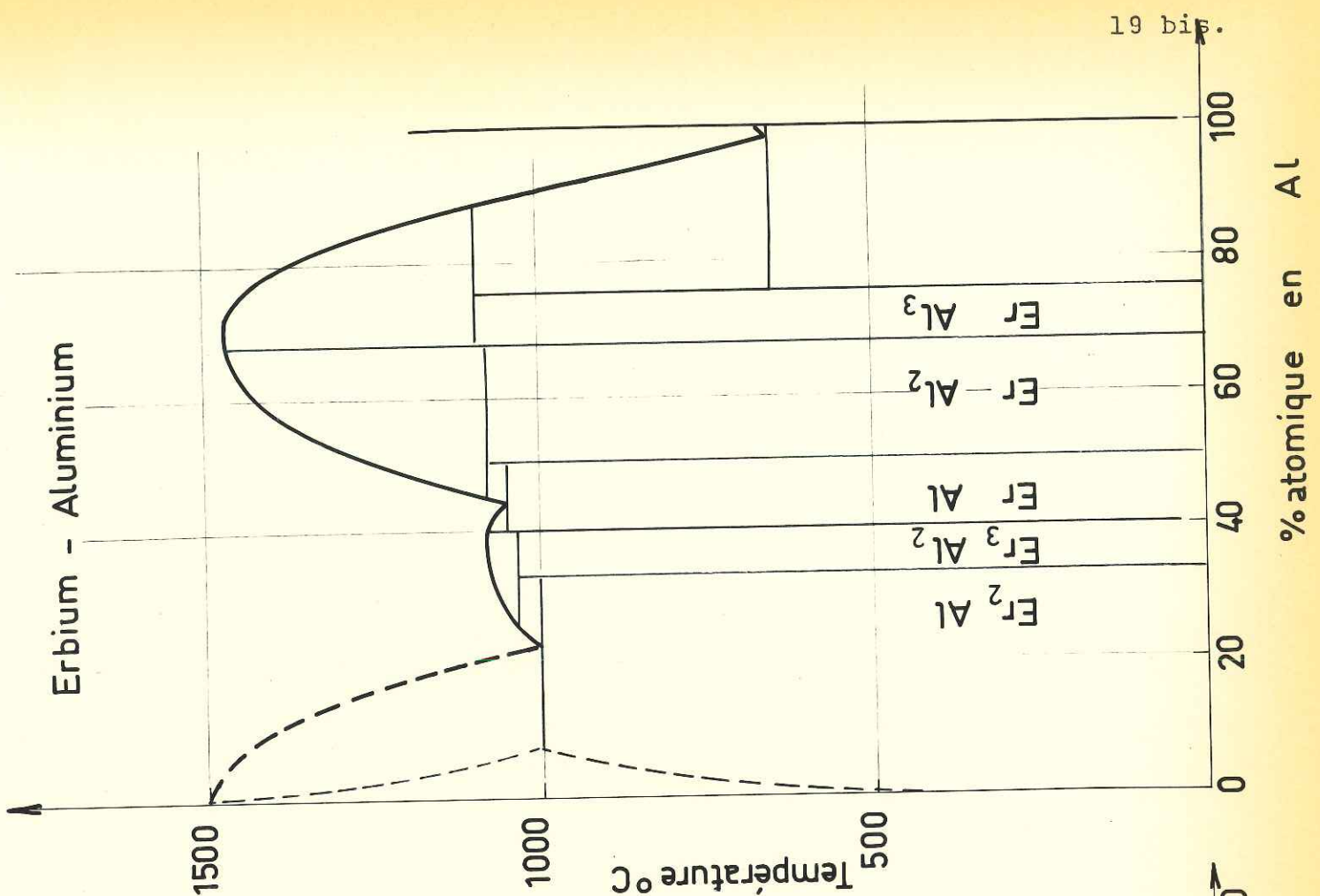
PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES ET MAGNETIQUES
DES COMPOSES INTERMETALLIQUES DE FORMULE T_3Al_2
DANS LAQUELLE T DESIGNE UN METAL DE TERRE RARE

HISTORIQUE et INTRODUCTION

Buschow et Van Vucht⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾ ont déterminé récemment les diagrammes d'état entre les métaux de terre rare et l'aluminium ; ceux-ci font apparaître cinq composés intermétalliques. A titre d'exemple, nous avons représenté sur les figures 1 et 1 bis les diagrammes d'état entre l'aluminium et le gadolinium et entre l'aluminium et l'erbium. La phase de Laves $GdAl_2$, isotype de $MgCu_2$, a une fusion congruente. Les quatre autres composés se forment par réaction péritectique. $GdAl_3$ présente l'arrangement hexagonal compact de $TiNi_3$. En 1964, Baenziger et Hegenbarth⁽⁴⁾ ont étudié la structure de Gd_3Al_2 , qui cristallise dans le groupe $P4_2nm$. Récemment Bècle et Lemaire⁽⁵⁾ ont déterminé la structure cristalline de $DyAl$; celle de $GdAl$ est du même type. La structure cristalline de Gd_2Al n'a pas encore été établie.

Seules les propriétés magnétiques des alliages TAl_2 et TAl_3 , où T désigne un élément terre rare, sont connues ; les premiers sont ferromagnétiques⁽⁶⁾, les seconds sont antiferromagnétiques⁽⁷⁾.

Bècle a entrepris l'étude systématique des propriétés magnétiques des composés intermétalliques entre les métaux de terre rare et l'aluminium.



19 bis.

Fig: 1&1_{bis}

Il étudie actuellement les propriétés magnétiques des composés TAl .⁽¹⁷⁾ L'étude qui suit⁽¹⁸⁾ est consacrée aux propriétés thermomagnétiques des composés T_3Al_2 . Dans une première partie, nous décrivons les différentes méthodes expérimentales que nous avons utilisées. La seconde partie est consacrée à l'étude des propriétés cristallographiques, la troisième à celle des propriétés magnétiques. Des résultats préliminaires de diffraction neutronique nous permettent de discuter les propriétés magnétiques.

I - METHODES EXPERIMENTALES

1°) Préparation

La pureté des éléments constituant les alliages est de 99,9 % pour les terres rares et de 99,99 % pour l'aluminium. Les composés sont préparés en fondant vers 1700°C ces éléments dans les proportions requises, par une méthode d'induction haute fréquence, qui permet la lévitation de l'échantillon. On évite ainsi tout contact entre l'alliage en fusion et un creuset, et par suite toute contamination.

Bècle⁽⁸⁾ a en effet montré que tous les oxydes réfractaires sont attaqués et réduits par les métaux de terres rares dès 1100°C. Les constituants sont placés au centre d'une bobine tronconique surmontée de cinq spires enroulées en sens inverse⁽⁹⁾. Lorsque la bobine est alimentée par le générateur haute fréquence (500 kHz), les échantillons sont le siège de courants de Foucault, l'interaction entre les courants et le champ magnétique non uniforme de la bobine produit des forces électromagnétiques

qui contrebalancent l'action de la pesanteur. On peut alors retirer le support escamotable qui soutenait les échantillons. En raison de la différence de densité et de conductibilité des éléments constituant les composés, l'aluminium sous forme de ruban est enroulé autour de l'élément terre rare.

Le liquide fondu est rendu parfaitement homogène par le brassage dû aux forces électromagnétiques. Une trempe brutale dans une lingotière en cuivre refroidie à l'eau bloque les différentes transformations péritectiques et permet d'obtenir le composé intermétallique envisagé. Nous avons recuit tous les échantillons à 400°C pendant plusieurs jours, afin de supprimer les tensions internes.

Après un refroidissement lent, tous les composés se sont montrés exempts de toute autre phase par analyse aux rayons X ; ce qui n'était pas le cas pour les composés recuits à des températures plus élevées.

2°) Diffraction des rayons X

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X sur des échantillons réduits en poudre, afin de déterminer les paramètres des mailles des composés étudiés et de contrôler leurs structures cristallines.

a) méthode de Debye-Scherrer

On recueille les rayons diffractés par l'échantillon sur un film photographique enroulé sur la paroi cylindrique de la chambre, dont l'axe, normal aux rayons incidents, passe par le bâtonnet de verre sur lequel est collée la poudre

Nous avons utilisé une chambre de 360 mm de circonférence. Nous avons déterminé les paramètres de la maille à l'aide des raies qui correspondent aux grands angles de diffraction, afin d'obtenir la meilleure précision possible qui est de 5.10^{-3} Å.

La pureté des échantillons étudiés a toujours été contrôlée par cette méthode de diffraction. Lorsqu'un cliché ne présente que les raies de diffraction du composé étudié, on peut affirmer que ce dernier ne contient pas plus de 2 % de phases voisines.

b) mesures des intensités au moyen du diffractomètre Philips

Le faisceau de rayons X diffractés par l'échantillon est reçu par un compteur qui explore le plan vertical en tournant autour d'un axe horizontal passant par l'échantillon à une vitesse deux fois plus grande que celle de l'échantillon

Les calculs nécessaires à l'affinement simultané des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique individuels ont été effectués sur la calculatrice CAE 510 du Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal de Grenoble, à l'aide de programmes établis par Bassi⁽¹⁰⁾ (1966). Nous avons utilisé les facteurs de diffusion atomique tabulés dans les Tables Internationales de Cristallographie⁽¹¹⁾.

3°) Mesure des aimantations

a) sous champs inférieurs à 24 kOe

Nous avons effectué les mesures d'aimantation dans des champs inférieurs à 24 kOe en utilisant le montage d'ex-

traction décrit dans la première partie. Ces champs s'étant avérés insuffisants pour la plupart des composés T_3Al_2 , nous avons utilisé des champs atteignant 70 kOe.

b) sous champs forts

De tels champs sont produits par une bobine sans fer du type de Wood. Elle est constituée de quatre enroulements en spirale, mis en série. L'isolement entre les spires est obtenu grâce à un fil de nylon très fin. L'eau de refroidissement circule dans les intervalles entre les spires. La bobine donne un champ maximum de 80 kOe lorsqu'elle est parcourue par un courant de 5 kA. La génératrice fournit alors une puissance de 1,7 MW.

Le champ peut varier de manière continue de 3 à 80 kOe ; sa stabilité dans le temps est assurée par une régulation en tension et en intensité à 10^{-4} près.

Le champ est uniforme à 1 % près sur une longueur de 22 mm ; ce faible gradient permet l'extraction de l'échantillon entre deux bobines de mesures identiques et enroulées en sens inverse.

4°) Mesure des susceptibilités. La balance de translation

Nous avons déterminé les susceptibilités paramagnétiques jusqu'à la température ambiante par des mesures d'aimantation utilisant la méthode d'extraction sous champs inférieurs à 24 kOe.

Pour les températures plus élevées, nous avons mesuré directement les susceptibilités à l'aide d'une balance de translation du type Foëx et Forrer⁽¹²⁾.

TABLEAU I

COORDONNEES ATOMIQUES ET FACTEURS DE TEMPERATURE
 DE LA STRUCTURE DU COMPOSE Tb₃Al₂
 DECRITE DANS LE GROUPE D'ESPACE P4₂nm

Atomes	Positions	x	y	z	B(Å ²)
Tb ₁	4 b	0	1/2	0,500	0,6
Tb ₂	4 c	0,152	0,152	0,250	0,6
Tb ₃	4 c	0,205	0,205	0,725	0,6
Al ₁	4 c	0,377	0,377	0,031	1,0
Al ₂	4 c	0,396	0,396	0,439	1,0

L'échantillon, scellé sous vide dans une ampoule de quartz, est placé dans un four au centre de l'entrefer d'un petit électro-aimant créant un champ à gradient élevé. La force qui agit sur la substance est équilibrée par l'attraction, dans le champ d'un aimant permanent, d'une bobine de compensation parcourue par un courant ajustable.

La bobine et l'échantillon sont fixés aux deux extrémités d'un fléau dont le seul degré de liberté coïncide avec la direction de la force agissant sur l'échantillon.

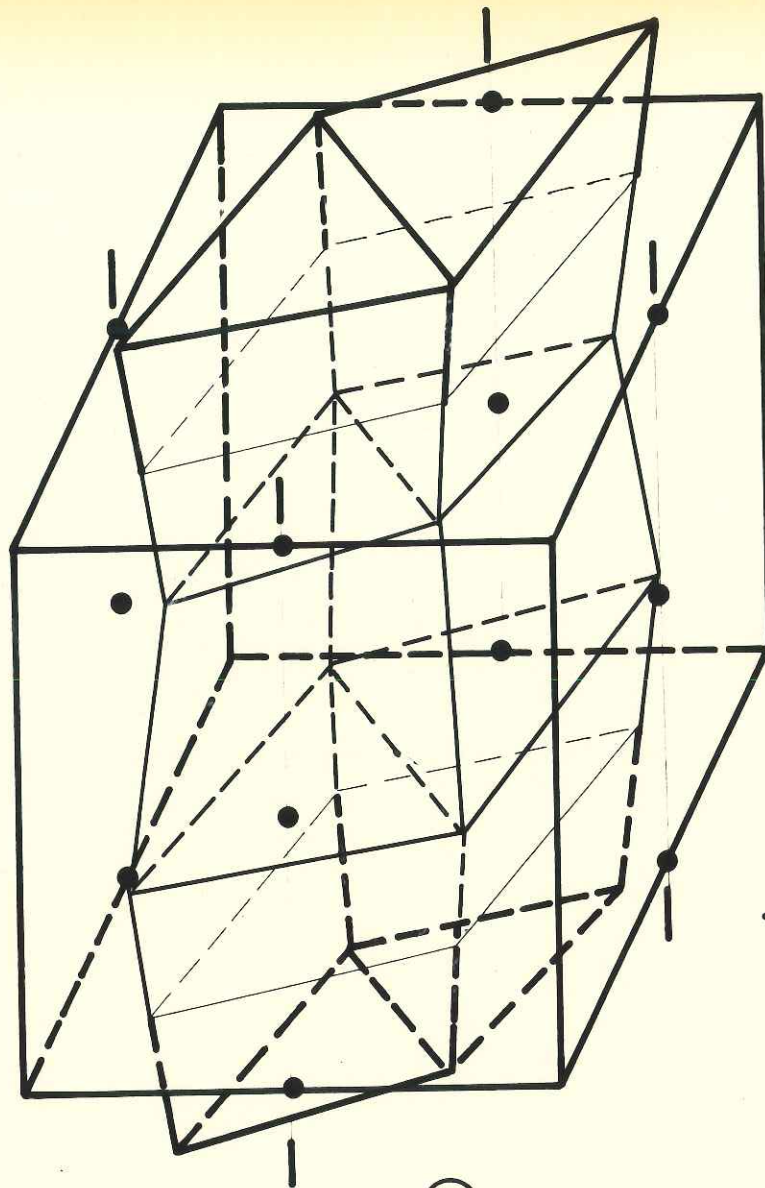
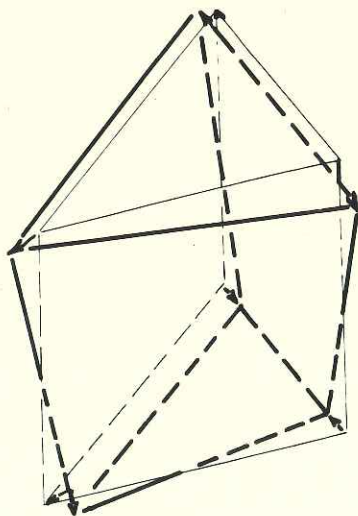
La température est mesurée par un thermo-couple platine-platine rhodié en contact avec l'ampoule de quartz contenant l'échantillon.

II - PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSES T_3Al_2

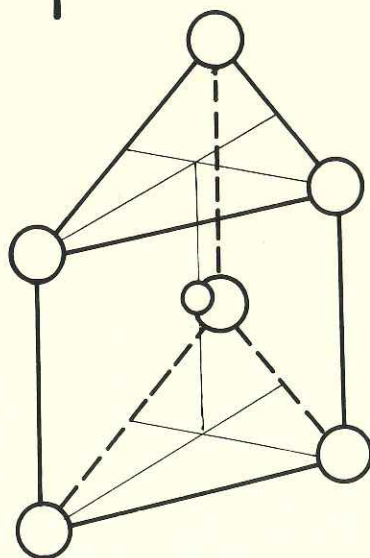
1°) Etude de la structure cristalline de Tb_3Al_2

La structure de Tb_3Al_2 a été étudiée à partir des intensités diffractées par un échantillon polycristallin. La maille cristallographique est quadratique avec les paramètres $a = 8,283 \text{ \AA}$, $c = 7,581 \text{ \AA}$.

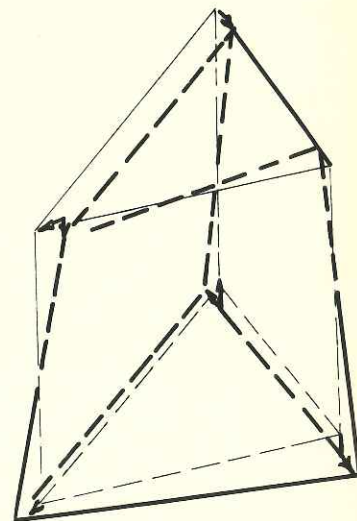
Nous avons observé la règle d'existence suivante : $k + l = 2n$ pour les raies $0kl$; elle est caractéristique des groupes $P4_2nm$, $P\bar{4}n_2$ et $P4_2/mnm$. La structure de Tb_3Al_2 est en fait du même type que celle de Hf_3Al_2 (figure 2). L'affinement effectué sur les intensités observées aboutit aux coordonnées atomiques consignées dans le tableau 1. Ces valeurs sont en très bon accord avec celles observées par

 $T_3 Al_2$ 

Prisme I



Prisme non déformé



Prisme II

TABLEAU IIDISTANCES INTERATOMIQUES DANS Tb_3Al_2

Atomes	Voisins	Nombre de voisins	Distance
Tb(1)	Tb(1)	2	3,78
Tb(1)	Tb(2)	4	3,66
Tb(1)	Tb(3)	2	3,42
Tb(1)	Tb(3)	2	3,62
Tb(1)	Al(1)	2	4,83
Tb(1)	Al(1)	2	3,28
Tb(1)	Al(2)	2	3,41
Tb(1)	Al(2)	2	4,74
Tb(2)	Tb(2)	1	3,55
Tb(2)	Tb(3)	1	3,65
Tb(2)	Tb(3)	1	4,02
Tb(2)	Tb(3)	2	4,72
Tb(2)	Tb(3)	2	3,88
Tb(2)	Al(1)	1	3,10
Tb(2)	Al(1)	2	3,12
Tb(2)	Al(2)	1	3,19
Tb(2)	Al(2)	2	3,19
Tb(3)	Tb(3)	1	4,79
Tb(3)	Al(1)	1	3,06
Tb(3)	Al(1)	2	3,15
Tb(3)	Al(2)	1	3,11
Tb(3)	Al(2)	2	3,13
Al(1)	Al(1)	1	2,87
Al(1)	Al(2)	1	3,09
Al(2)	Al(2)	1	2,43

Prisme I

Al(1)	Tb(2)	1	3,10
Al(1)	Tb(2)	2	3,12
Al(1)	Tb(3)	1	3,06
Al(1)	Tb(3)	2	3,15

Prisme II

Al(2)	Tb(2)	1	3,19
Al(2)	Tb(2)	2	3,19
Al(2)	Tb(3)	1	3,11
Al(2)	Tb(3)	2	3,13

TABLEAU III

INTENSITES CALCULEES ET OBSERVEES D'UN ECHANTILLON
POLYCRISTALLIN DE Tb_3Al_2 (radiation du Cuivre)

h k l	θ_c	I_o	I_c^s	h k l	θ_c	I_o	I_c^s
1 1 0	7,595	2	2	2 2 3	23,84	n.o.	3
1 0 1	7,950	n.o.	1	0 0 4	24,07	38	40
1 1 1	9,600	1	2	3 3 1	24,15		
2 0 0	10,75	n.o.	0	3 0 3	24,51	18	16
0 0 2	11,77	3	3	4 2 0	24,70		
2 1 0	12,06	32	28	3 1 3	25,17	21	18
2 1 1	13,44	n.o.	0	4 0 2	25,18		
1 1 2	14,06	31	37	1 1 4	25,40	n.o.	4
2 2 0	15,32	39	41	4 2 1	25,50	n.o.	0
2 0 2	16,05	121	115	4 1 2	25,83	49	53
2 2 1	16,45	14	12	3 3 2	26,47	95	87
2 1 2	16,97	97	103	2 0 4	26,66		
3 1 0	17,17	91	86	3 2 3	27,06	n.o.	4
3 0 1	17,35			2 1 4	27,27	39	36
3 1 1	18,20	34	37	4 2 2	27,70	27	31
1 0 3	18,65	5	7	4 3 0	27,83	n.o.	1
1 1 3	19,46	7	7	5 1 0	28,43	58	51
2 2 2	19,50	n.o.	2	5 0 1	28,55		
3 2 0	19,68	3	4	4 3 1	28,55	59	68
3 2 1	20,60	3	4	2 2 4	29,08		
2 1 3	21,74	n.o.	0	5 1 1	29,13	14	16
4 0 0	21,93	n.o.	0	4 1 3	29,50		
4 1 0	22,64	41	38	3 3 3	30,04	n.o.	4
3 2 2	23,18	n.o.	1	3 1 4	30,24	79	91
3 3 0	23,35	n.o.	3	5 2 0	30,19		
4 1 1	23,47	9	8	4 3 2	30,62	24	18

$I_c^s = p|F|^2$ où p est la multiplicité et F le facteur de structure relatifs à la raie diffractée sous l'angle θ .

TABLEAU IVPARAMETRES CRISTALLINS DES COMPOSES T_3Al_2

Composés	a [§]	a ^{§§}	c [§]	c ^{§§}
Gd ₃ Al ₂	8,33	8,34	7,58	7,59
Tb ₃ Al ₂	8,26	8,28	7,57	7,58
Dy ₃ Al ₂	8,17	8,20	7,52	7,51
Ho ₃ Al ₂	8,18	8,15	7,52	7,48
Er ₃ Al ₂	8,12	8,10	7,48	7,47
Tm ₃ Al ₂		8,07		7,47

[§] K. H. J. Buschow et J. H. N. Van Vucht
J. Less. Common Metals, 8, 209-212 (1965)

^{§§} Valeurs mesurées

Baenziger et Hegenbarth⁽⁴⁾ dans le composé Gd_3Al_2 . Toutefois dans notre description nous n'avons pas utilisé la même origine afin de faciliter la mise en évidence des motifs que nous discuterons plus loin. Le facteur de confiance obtenu est

$$R = \frac{|I_o - I_c|}{\sum I_c} = 10,2 \%$$

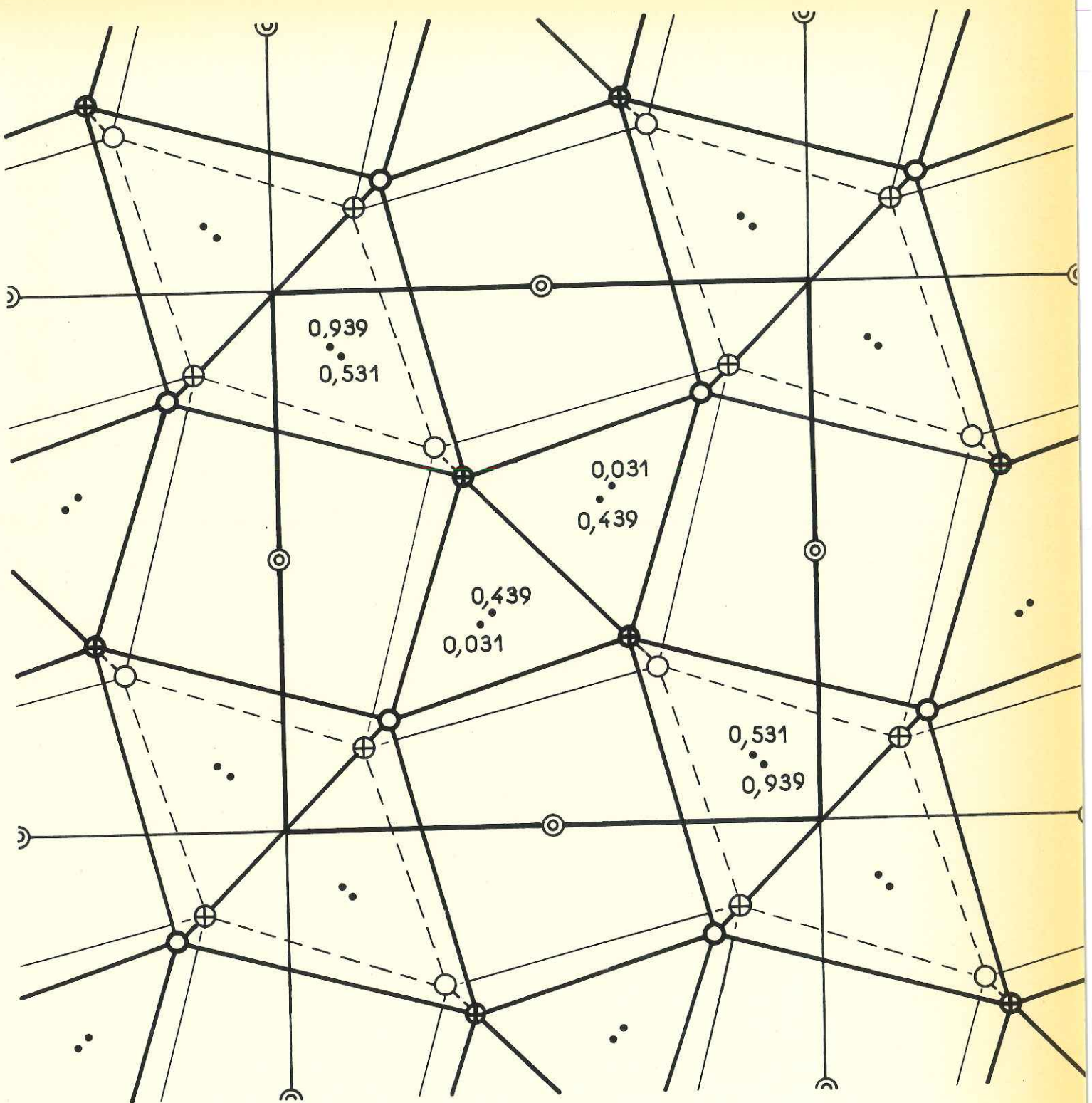
Les distances interatomiques sont portées dans le tableau 2. Le tableau 3 donne la liste des valeurs des intensités observées et calculées après le dernier cycle d'affinement.

2°) Paramètres des mailles des autres composés T_3Al_2

Les composés T_3Al_2 existent avec les éléments Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm. Ils ont tous la même structure cristalline. Le tableau 4 donne la liste des paramètres des mailles que nous avons déterminés. Ces paramètres décroissent lorsque le numéro atomique de la terre rare alliée croît, ce qui est conforme avec la propriété de contraction des lanthanides ; les valeurs de ces paramètres sont en parfait accord avec celles que Buschow⁽²⁾ avait précédemment déterminées. Nous donnons les paramètres du composé Tm_3Al_2 que nous avons réussi à isoler pour la première fois.

3°) Description et discussion de la structure

La structure de ces composés peut être décrite par des chaînes d'atomes de terres rares et des chaînes de prismes trigonaux dont les axes sont parallèles à l'axe c de la maille. Nous avons mis en évidence ces motifs dans la pers-



- | | | | | | |
|---|-------|---|-------|---|-------|
| ⊕ | 0,750 | ⊕ | 0,250 | ⊙ | 0,500 |
| ○ | 0,725 | ○ | 0,225 | | |

Fig: 3

pective de la structure (figure 2) et dans sa projection sur le plan $[0 0 1]$ (figure 3). Les prismes sont constitués par six atomes de terres rares, les atomes d'aluminium occupant leurs centres. De tels prismes se rencontrent dans de nombreux composés intermétalliques à forte concentration en atomes de terre rare, seul leur mode d'arrangement détermine la composition de l'alliage. La stabilité de ce motif peut s'expliquer par de simples considérations stériques : les atomes de terres rares forment le squelette et ceux de l'élément allié, plus petits, se placent au centre du prisme, c'est-à-dire dans les trous laissés libres par les atomes de terres rares.

En fait, dans la structure des composés T_3Al_2 , les prismes sont légèrement déformés par les chaînes de terres rares. Il existe alors deux types de prismes qui alternent le long de l'axe c. La déformation rend plus compacts les prismes de type I où les distances Al-T sont plus courtes comme le montrent les figures 2 et 3 ainsi que le tableau 2 des distances interatomiques. Il est probable que les moments des atomes de terres rares appartenant à ces deux types de prismes présentent des configurations magnétiques différentes ; cette propriété doit pouvoir être mise en évidence par des mesures de diffraction neutronique.

III - PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES T_3Al_2 (18)

A - Etude de l'aimantation spontanée

1°) Le composé Gd_3Al_2

Ce composé est ferromagnétique ; nous avons déterminé les aimantations à saturation à chaque température en

TABLEAU V

VALEURS EXPERIMENTALES
 DE LA VARIATION DE L'AIMANTATION A SATURATION
 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DU COMPOSE Gd_3Al_2

$$M_0 = 21,5 \mu_B$$

$$\theta_c = 282 \text{ } ^\circ K$$

$M_s (\mu_B)$	$T(^\circ K)$	$M_s (\mu_B)$	$T(^\circ K)$
21,45	4,2	18,62	128,3
21,40	13,8	18,02	142,7
21,34	20,3	17,32	158,3
21,27	26,0	16,52	173,3
21,11	37,1	15,63	188,3
21,05	45,4	14,36	208,4
20,70	59,0	12,08	228,5
20,51	70,0	8,95	248,5
20,26	78,1	5,67	268,6
20,00	88,6	1,98	279,0
19,69	98,2	0,14	290,0
19,31	107,9	0,00	293,5
18,94	118,2	0,00	300,7

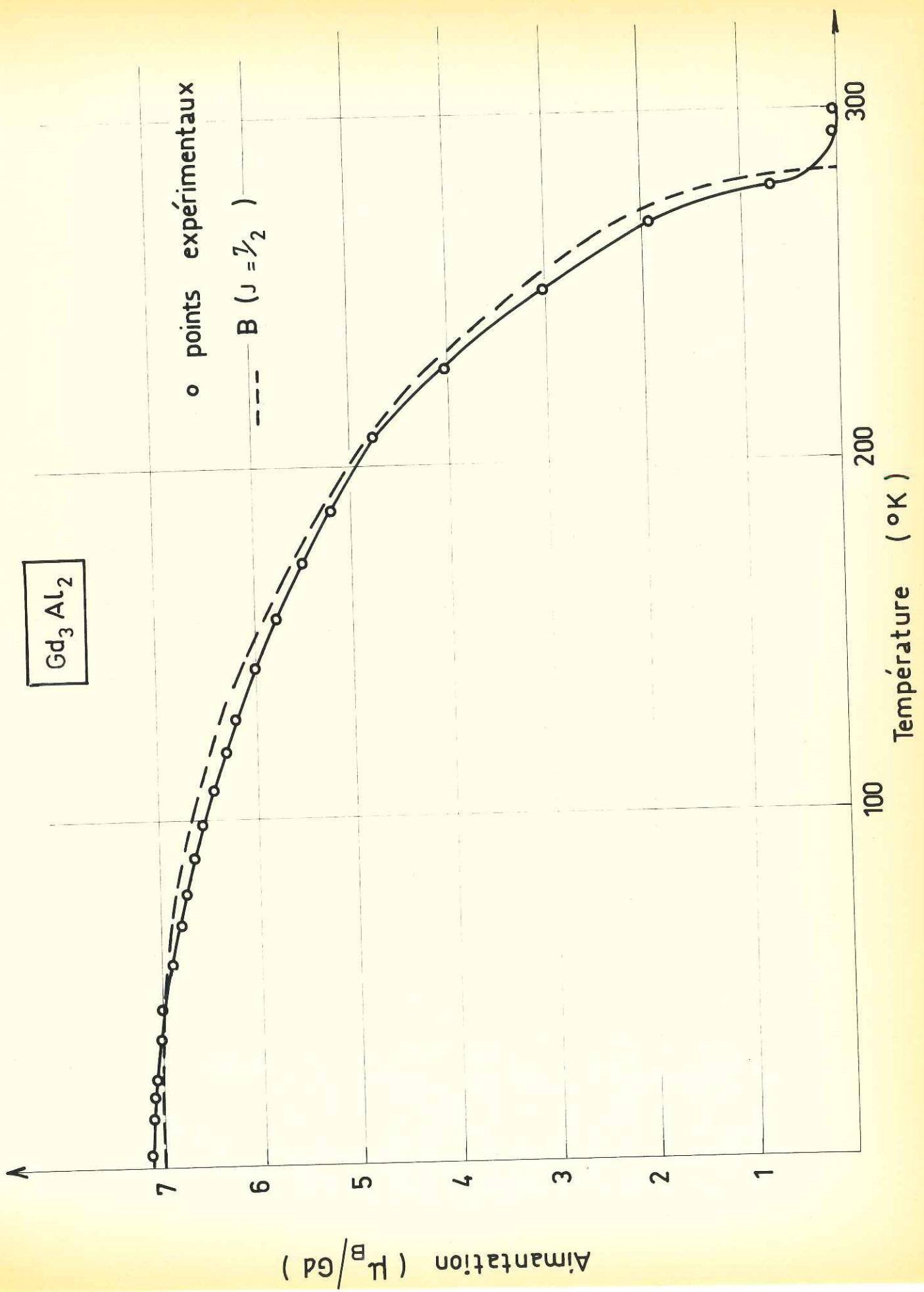


Fig: 4

extrapolant une loi d'approche en $1/H^2$ (tableau 5). L'aimantation à saturation absolue est de $21,5 \mu_B$ par formule, c'est-à-dire de $7,15 \mu_B$ par atome de gadolinium. La température de Curie ferromagnétique est de 282°K . Nous remarquons que ces valeurs sont très voisines de celles du gadolinium métallique ($7,12 \mu_B^{(13)}$ et $289^\circ\text{K}^{(13)}$). Ce résultat montre que dans les composés, les interactions magnétiques dépendent davantage du nombre des électrons de conduction que de la concentration en atome de terre rare ; en effet, l'aluminium apporte, comme en général les terres rares, trois électrons de conduction à la structure de bande de l'alliage.

Gd_3Al_2 a une faible anisotropie magnéto-cristalline. Nous avons comparé la variation thermique de l'aimantation spontanée à celle déduite de la fonction de Brillouin $B_{7/2}$, correspondant à la valeur $7/2$ du spin de l'ion Gd^{3+} (figure 4).

2°) Le composé Tb_3Al_2

Les mesures d'aimantation de ce composé ont d'abord été effectuées à partir de 24 kOe et en suivant la courbe descendante du cycle d'hystérésis. Tb_3Al_2 présente une température de Curie ferromagnétique à 190°K ; au-dessous de cette température l'aimantation commence par croître lorsque la température décroît ; puis au-dessous de 10°K , l'aimantation diminue rapidement ; le composé garde cependant une aimantation assez importante à 2°K .

Sur la figure 5 nous avons représenté la variation thermique de l'aimantation sous différents champs. Le composé n'étant pas saturé à 24 kOe , nous avons entrepris des mesures d'aimantation sous des champs plus élevés. La figure 6 montre

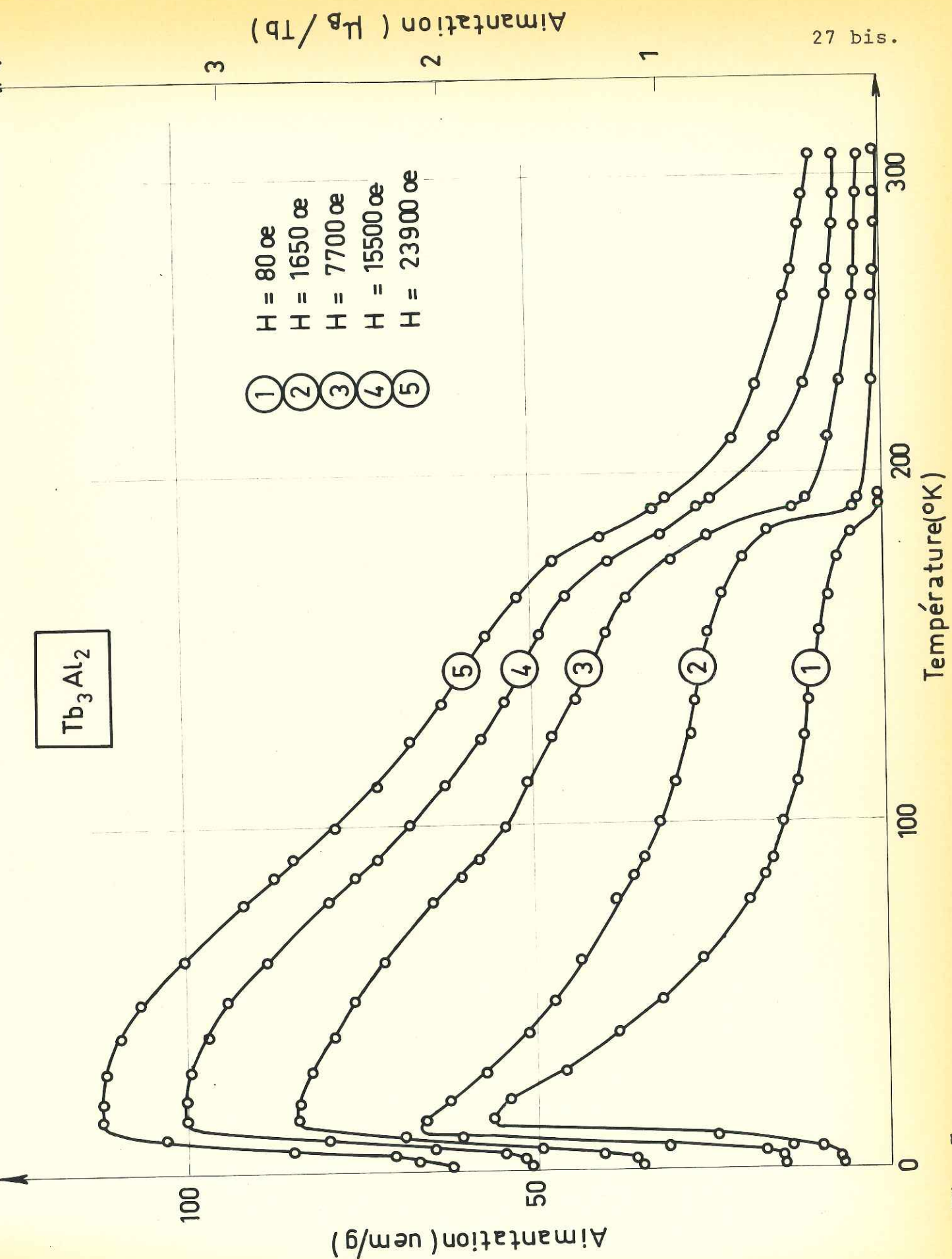


Fig: 5

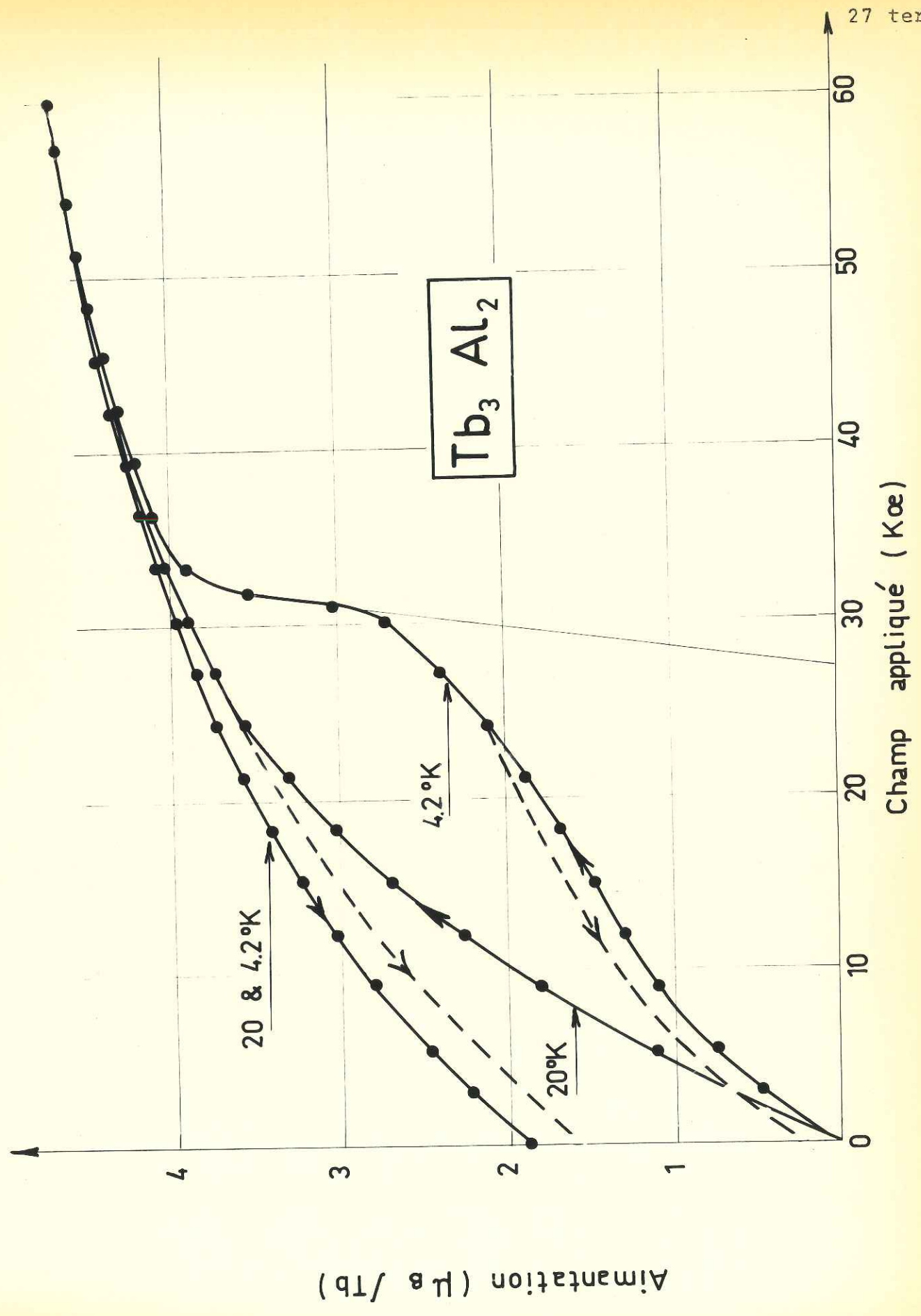


Fig : 6

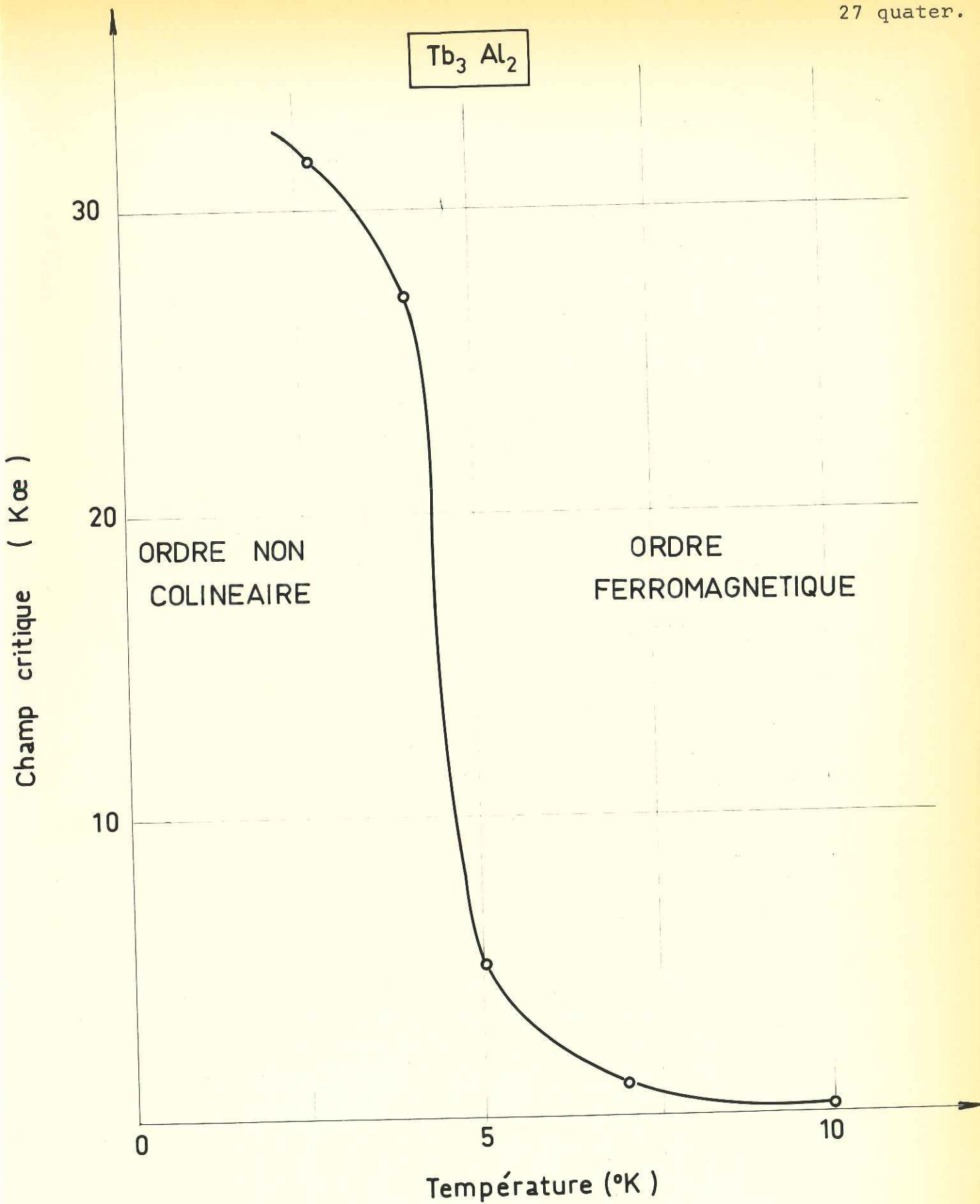


Fig : 7

la variation de l'aimantation à 20 et 4,2°K en fonction du champ variant de 0 à 60 kOe. A 20°K, Tb_3Al_2 a un comportement typiquement ferromagnétique. A 4,2°K l'aimantation croît avec le champ, tend à se saturer, puis se remet à croître à partir d'un certain champ seuil (30 kOe) et atteint rapidement les valeurs qu'elle avait à 20°K. Sous champs décroissants, les courbes d'aimantation à 20 et 4,2°K sont pratiquement confondues. On a représenté en pointillé les variations correspondant aux branches descendantes du cycle à partir d'un champ de 24 kOe. Nous avons déterminé la variation du champ seuil avec la température à partir des courbes de première aimantation mesurées en champs forts (figure 6), en convenant de définir comme champ seuil le champ obtenu par intersection de la tangente d'inflexion avec l'axe des abscisses. Cette variation (figure 7) indique qu'en champ nul, à une température voisine de 10°K, il apparaît une transition magnétique. Entre 10°K et 190°K, Tb_3Al_2 est ferromagnétique et possède une forte anisotropie magnéto-cristalline ; à 20°K et sous 60kOe, l'aimantation vaut $4,8 \mu_B$ par atome de terbium. Aux températures inférieures à 10°K, la structure magnétique de ce composé est modifiée, elle n'est plus colinéaire, mais elle possède une aimantation résultante non nulle. Les résultats d'une étude par diffraction neutronique que nous avons entreprise récemment confirme cette hypothèse. En effet, à la température de l'hélium liquide, le diagramme présente des raies magnétiques de surstructure, caractéristiques d'un arrangement non colinéaire des moments, mais à la température de l'azote liquide, le diagramme ne présente plus que les raies caractéristiques d'un arrangement ferromagnétique.

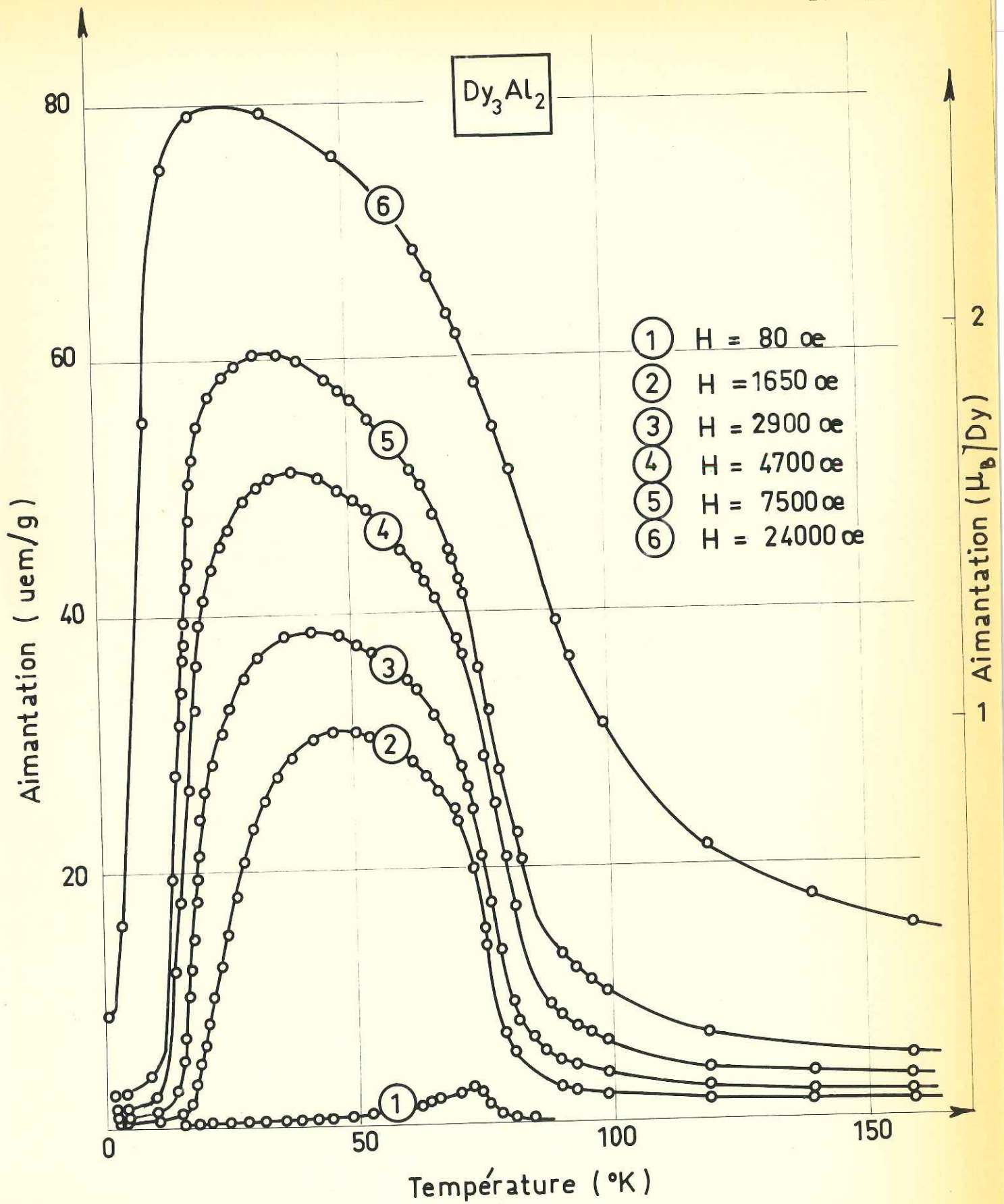


Fig: 8

Aimantation (μ_B/Dy)

2

1

T = 33,7 °K
 T = 13,8 °K
 T = 4,2 °K

① ② ③

Dy₃ Al₂

Champ appliqué (Kœ)

80

60

40

20

0

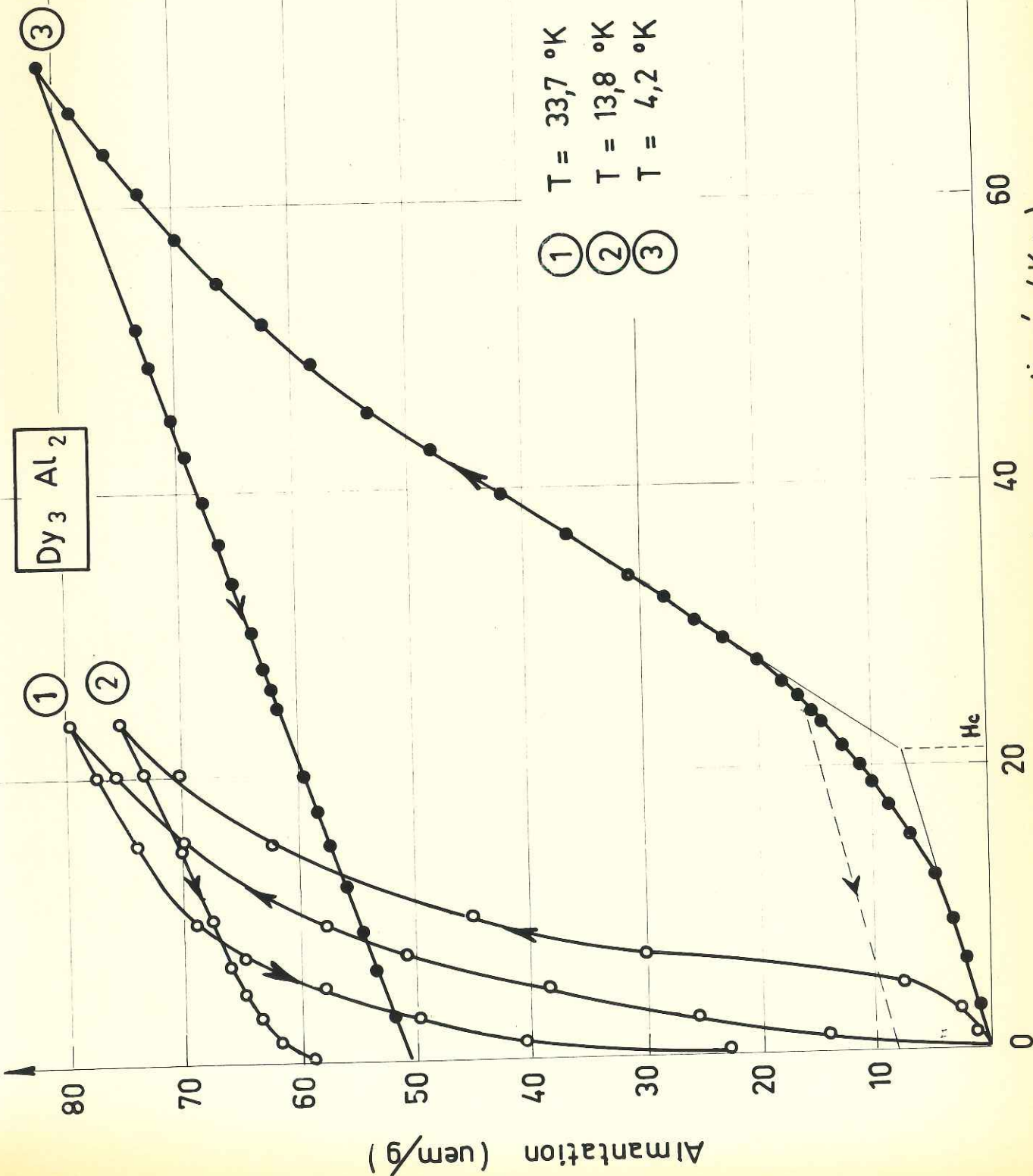


Fig: 9

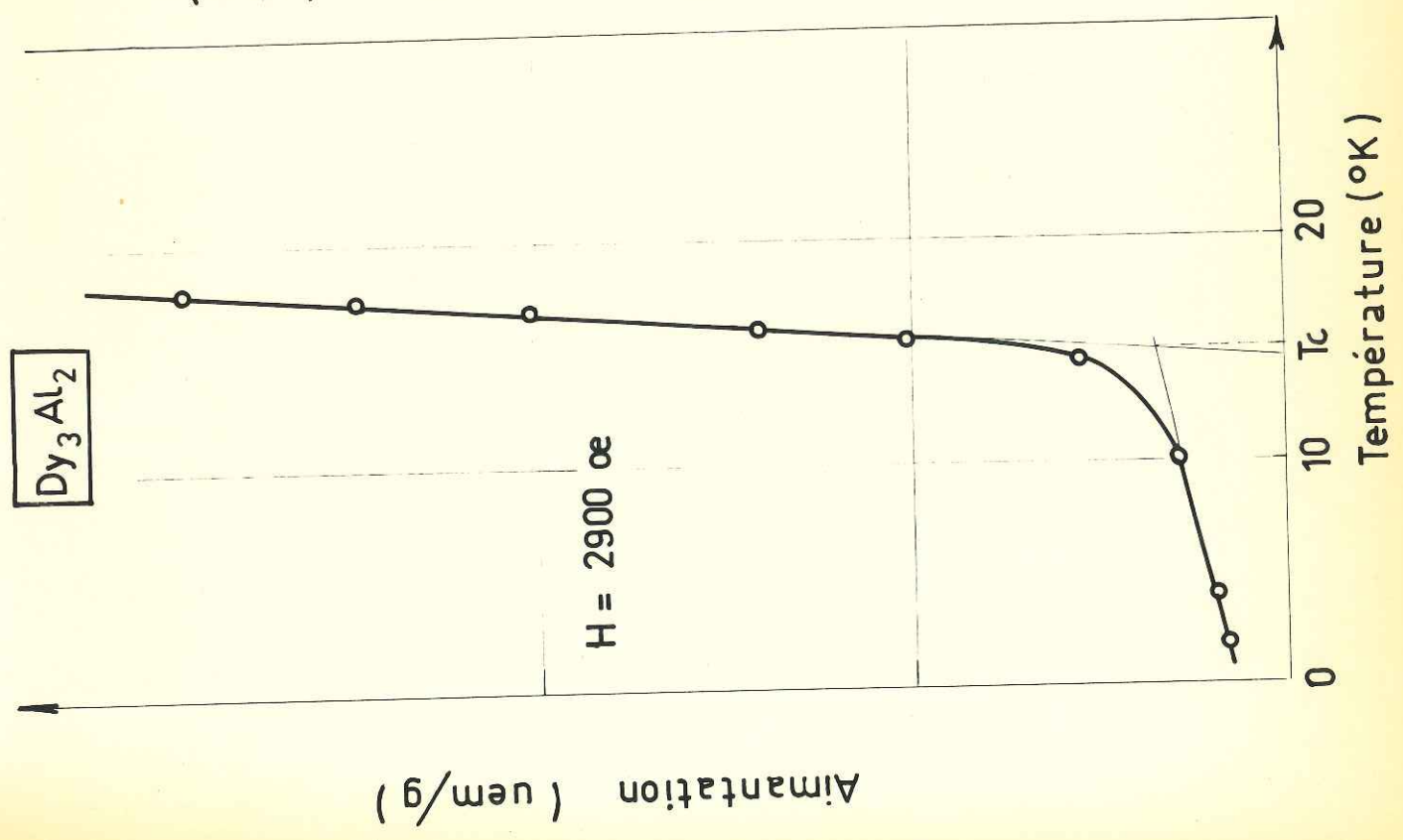
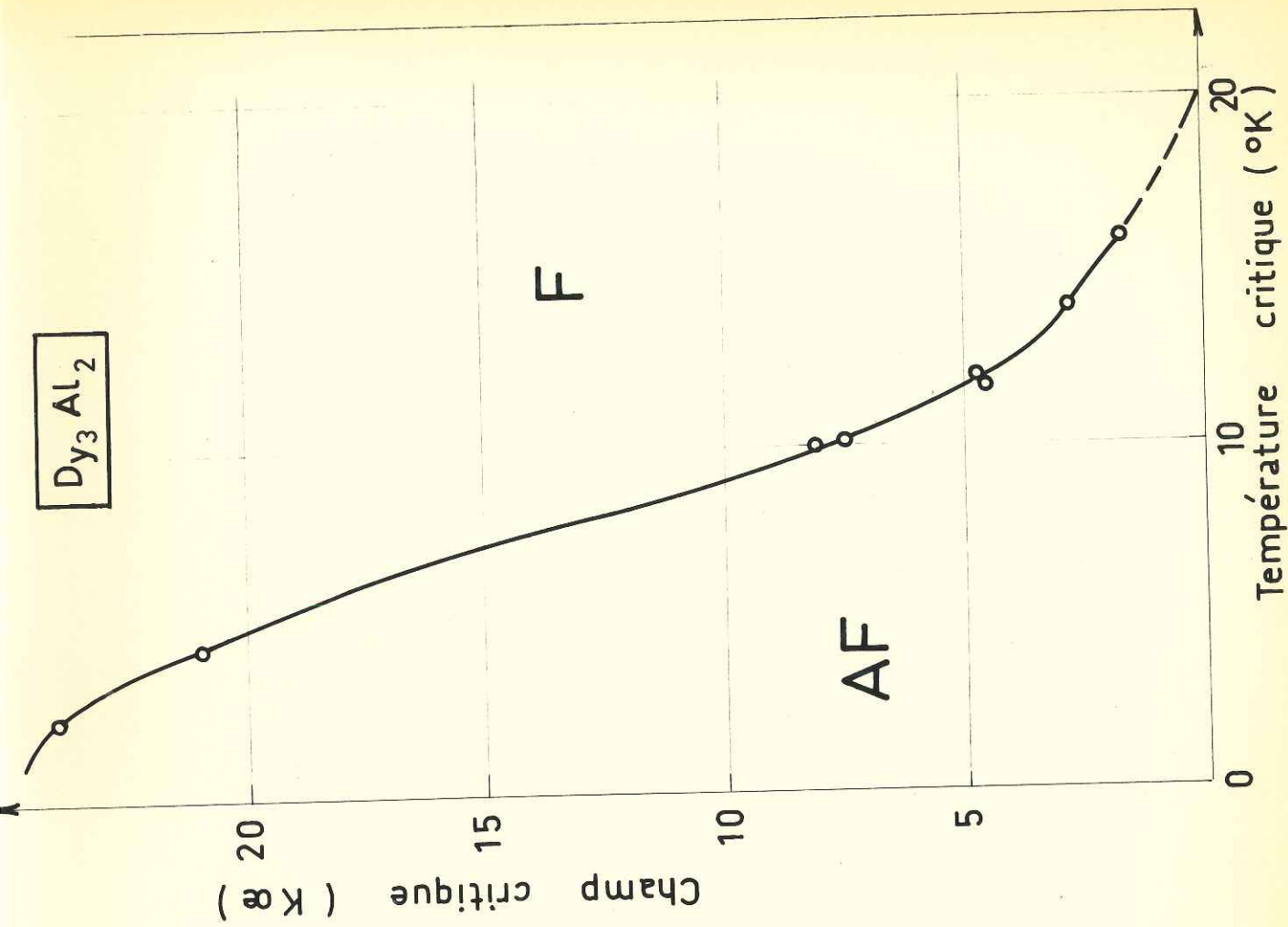


Fig: 10 & 10^{bis}

3°) Le composé Dy₃Al₂

Le comportement du composé Dy₃Al₂ est semblable à celui du composé Tb₃Al₂. L'aimantation mesurée sous champ constant (figure 8) est faible aux basses températures. A partir d'une température critique, fonction du champ appliqué, elle croît brusquement et passe par un maximum avant de décroître. A 4,2°K, Dy₃Al₂ (figure 9) présente en champ faible une aimantation linéaire avec le champ ; à partir d'un champ critique de 21 kOe, l'aimantation croît rapidement et atteint 2,6 μ_B par atome de dysprosium sous 70 kOe. Suivant la branche descendante du cycle d'hystérésis la variation de l'aimantation avec le champ est représentée par une droite. La susceptibilité définie par la pente de cette droite est la même lorsque le champ diminue à partir de 70 kOe ou de 24 kOe, elle est en outre sensiblement égale à la susceptibilité initiale observée dans les champs faibles. A 33,7°K, le composé Dy₃Al₂ a un comportement typiquement ferromagnétique (figure 9). L'aimantation rémanente décroît alors avec la température pour s'annuler à 76°K, température de Curie ferromagnétique.

Nous avons déterminé le champ critique, correspondant à une température donnée, à partir des courbes représentant la variation de l'aimantation avec le champ ; nous le définissons par l'intersection de la tangente d'inflexion avec le prolongement de la droite représentant la variation linéaire de l'aimantation en champ faible (figure 9). Nous avons défini d'une manière analogue la température critique correspondant à un champ donné (figure 10), à partir de la variation thermique de l'aimantation (figure 8).

Nous avons représenté (figure 10 bis) la variation du champ critique en fonction de la température critique ;

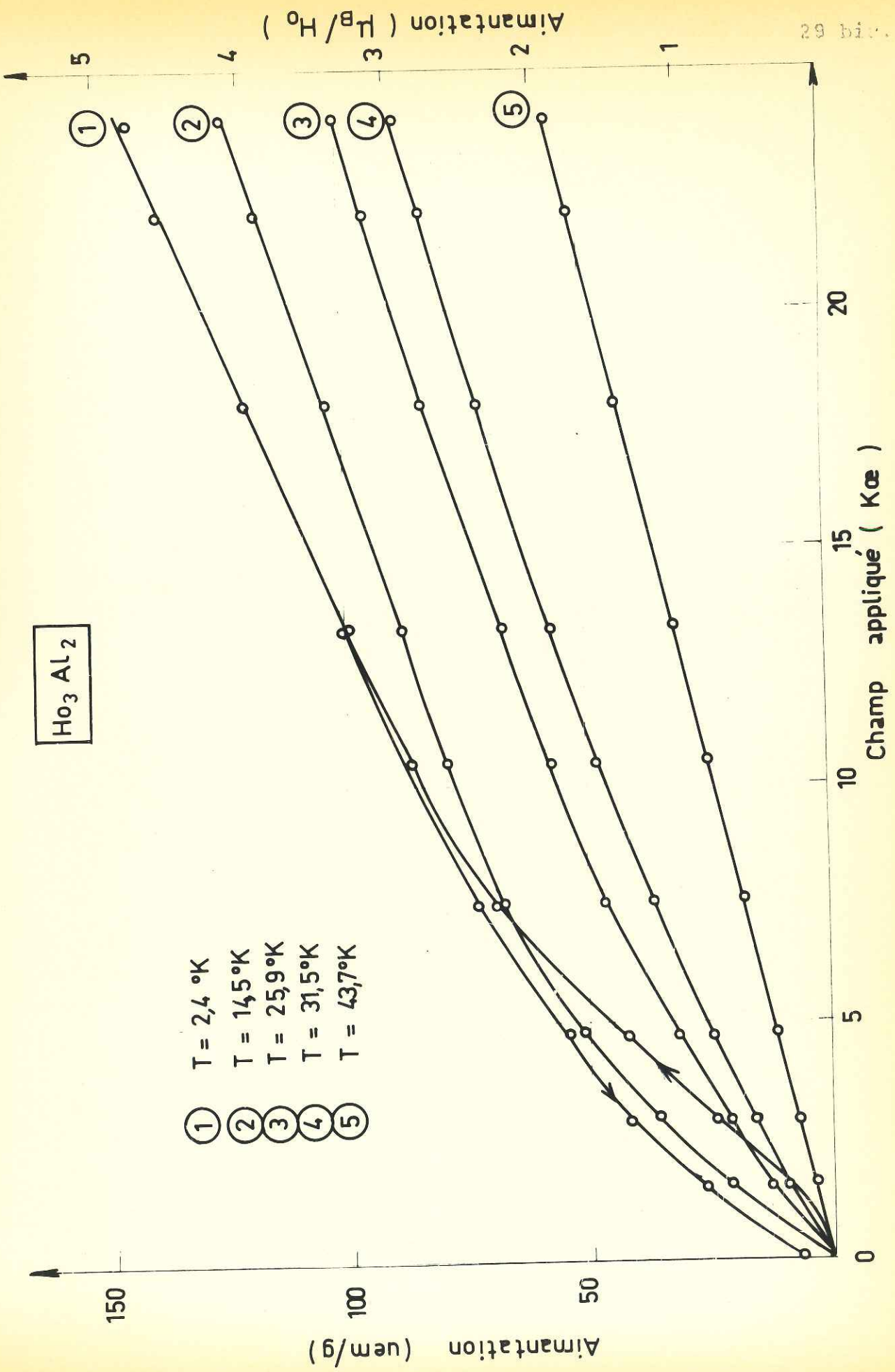


Fig: 11

par extrapolation, nous avons défini une température critique en champ nul à 20°K environ. Aux températures supérieures à 20°K, le composé Dy_3Al_2 présente un caractère typiquement ferromagnétique. Aux températures inférieures à 20°K, si le champ est moins élevé que le champ critique correspondant à la température considérée, Dy_3Al_2 ne présente aucune aimantation spontanée ; il a un comportement antiferromagnétique ; si le champ est supérieur au champ critique, il apparaît une aimantation spontanée et Dy_3Al_2 se comporte comme un composé ferromagnétique. Le composé Dy_3Al_2 est donc métamagnétique pour les températures inférieures à 20°K ; il est ferromagnétique entre 20°K et 76°K. Les régions ferromagnétiques et antiferromagnétiques se situent de part et d'autre de la courbe représentant la variation du champ critique en fonction de la température critique (figure 10 bis). Dans la région ferromagnétique, il est très difficile de saturer ce composé, comme le montre la figure 9 ; Dy_3Al_2 présente une forte anisotropie magnéto-cristalline. La variation linéaire de l'aimantation avec le champ décroissant indique clairement que l'état ferromagnétique, induit en champ croissant, subsiste quand ce dernier passe de 70 à 0 kOe. La susceptibilité ainsi définie étant sensiblement égale à la susceptibilité antiferromagnétique existant en champs inférieurs à 21 kOe. Il en résulte que sous 70 kOe, la structure magnétique n'a encore été que faiblement modifiée par le champ.

4°) Le composé Ho_3Al_2

Nous avons représenté, figure 11, la variation de l'aimantation en fonction du champ pour les températures de 43,7 31,5 25,9 14,5 et 2,4°K. Les courbes à 31,5 25,9 et 14,5°K ont une allure ferromagnétique. A 2,4°K, la courbe est linéaire pour des champs inférieurs à 1 kOe ; pour des

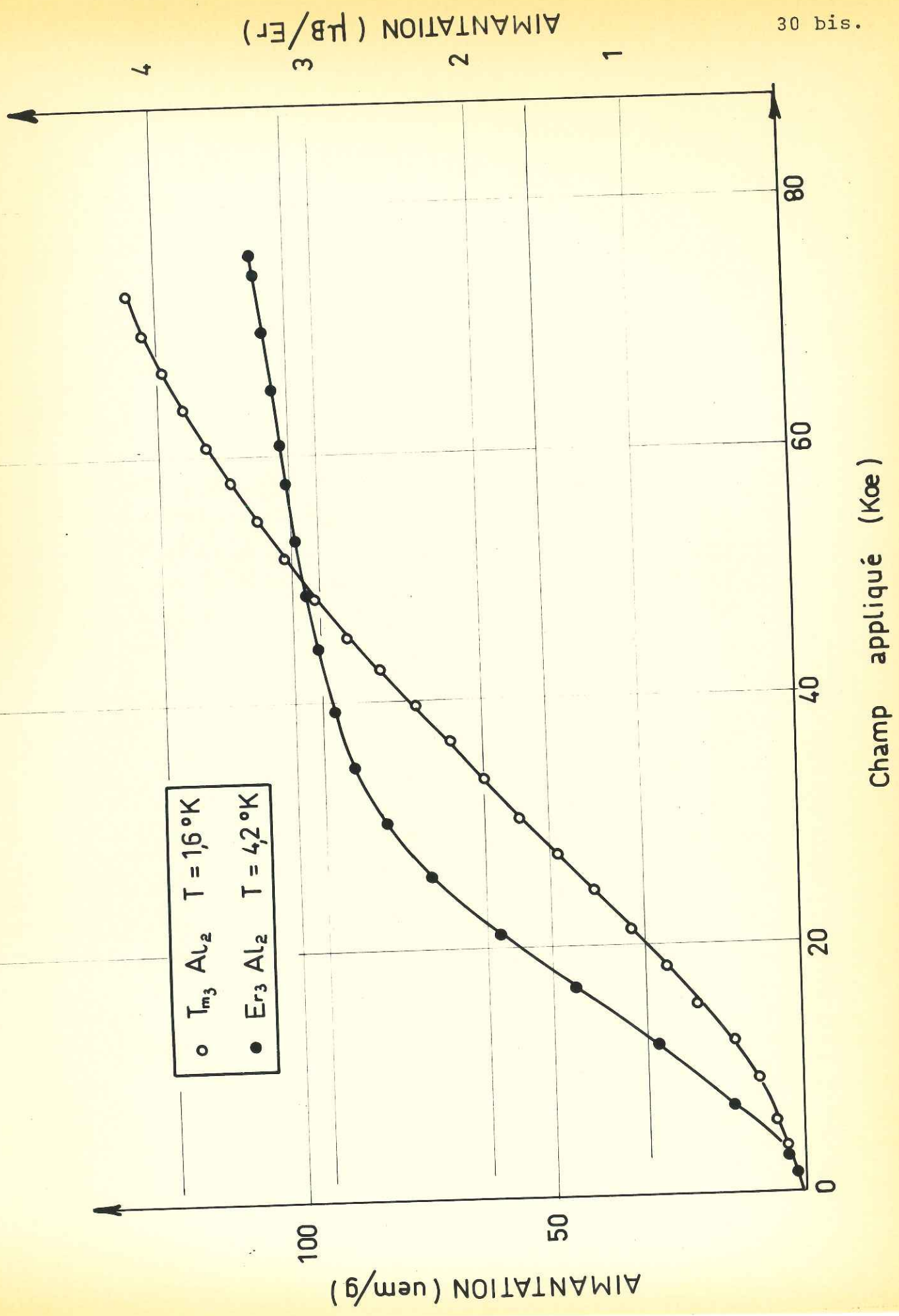


Fig:12

champs supérieurs, ce composé a un comportement ferromagnétique ; sous champ décroissant, nous remarquons que l'hystérésis est moins marquée que dans le cas des composés précédents.

Le composé Ho_3Al_2 est ferromagnétique entre sa température de transition en champ nul, qui est de 11°K environ, et sa température de Curie ferromagnétique, qui est de 33°K . Au-dessous de 11°K , Ho_3Al_2 a un comportement métamagnétique ; à $2,4^\circ\text{K}$, le champ critique est de 1 kOe environ.

5°) Les composés Er_3Al_2 et Tm_3Al_2

Nous avons représenté (figure 12) la variation de l'aimantation de ces deux composés en fonction d'un champ allant jusqu'à 70 kOe, à $1,6$ et $4,2^\circ\text{K}$. Lorsque le champ est inférieur à 16 kOe pour Er_3Al_2 et 5 kOe pour Tm_3Al_2 , l'aimantation de ces deux composés est linéaire avec le champ. Sous des champs plus élevés, il apparaît une aimantation spontanée caractérisant un état ferromagnétique.

Contrairement aux composés précédents, Er_3Al_2 et Tm_3Al_2 ne présentent à aucune température d'aimantation spontanée en champ faible ; la température d'ordre de ces composés est donc probablement une température de Néel ; elle est d'environ 9°K pour Er_3Al_2 et 3°K pour Tm_3Al_2 .

Le composé Er_3Al_2 est métamagnétique entre 0°K et 9°K . Le composé Tm_3Al_2 est métamagnétique entre 0°K et 3°K . Dans ces deux composés, la transition se fait sans hystérésis.

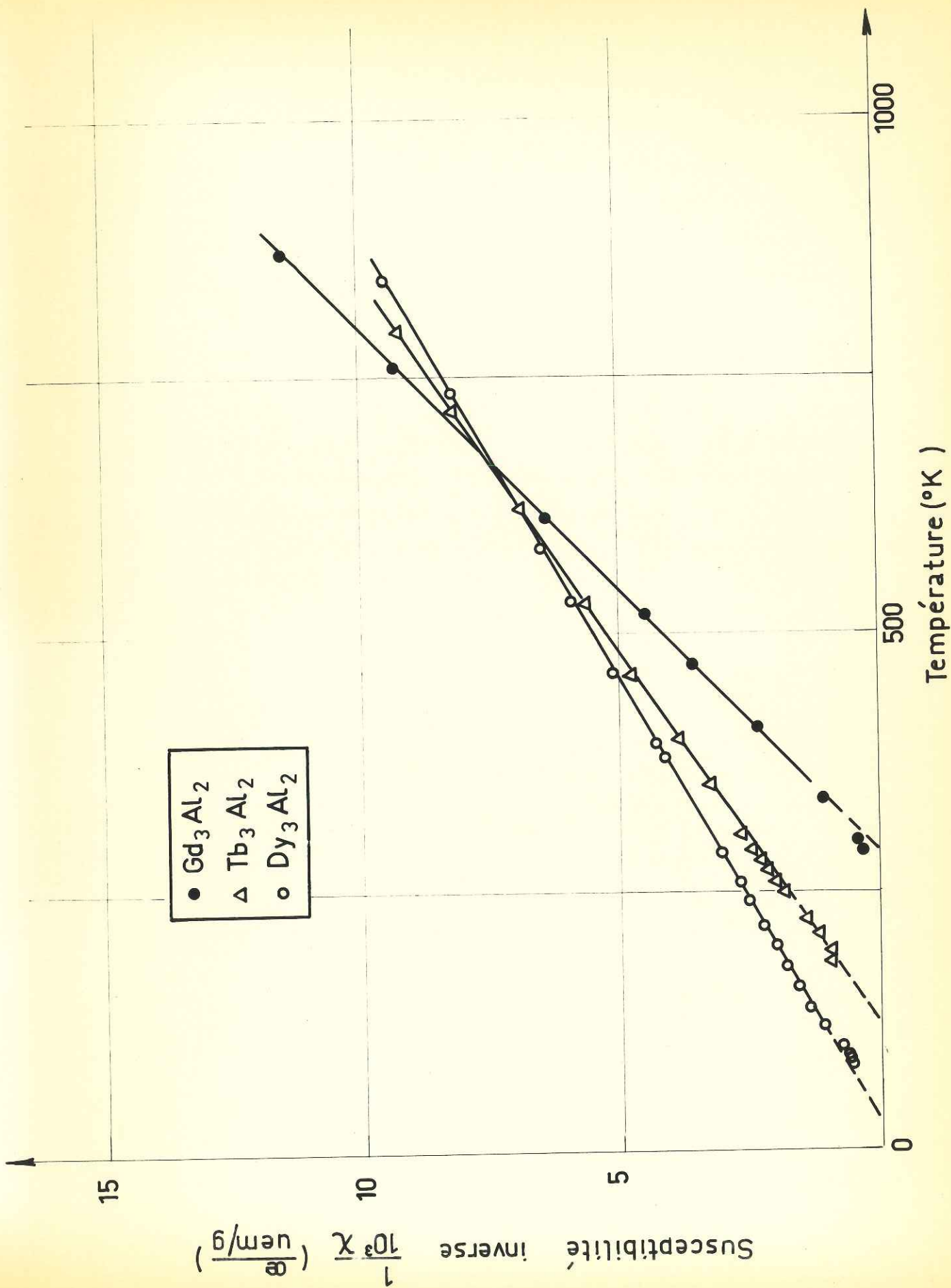


Fig: 13

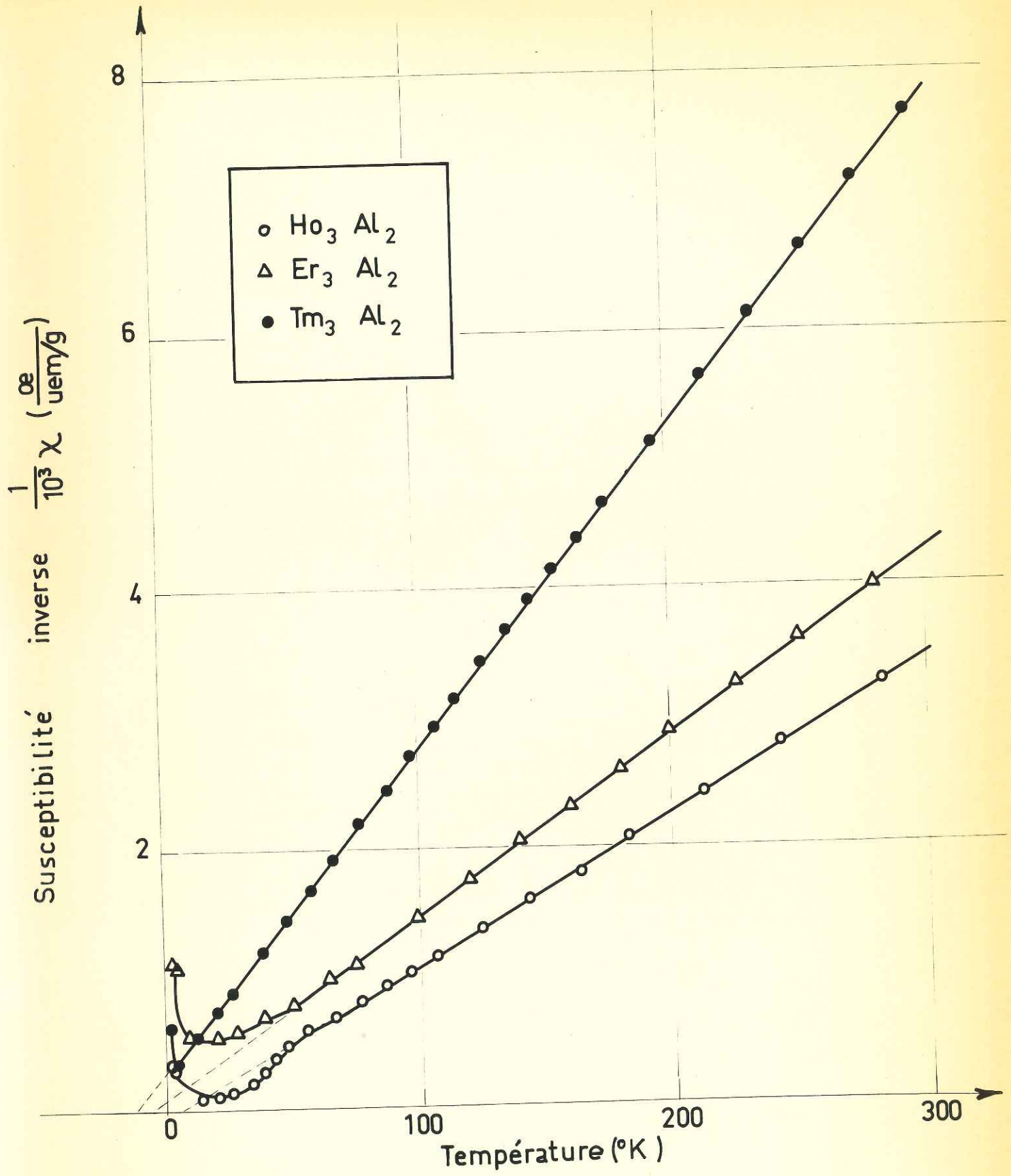


Fig: 14

TABLEAU VI

VALEURS DES TEMPERATURES DE CURIE, DE NEEL, DE TRANSITION
ET DES MOMENTS EFFECTIFS DES COMPOSES T_3Al_2

Composés	θ_N (°K)	θ_t (°K)	θ_c (°K)	θ_p (°K)	m_e (mesure)	m_e (Hund)	$\frac{m_e \text{ (mesure)}}{m_e \text{ (Hund)}}$
Gd ₃ Al ₂			282	285	8,3	7,94	1,045
Tb ₃ Al ₂		10	190	125	10,1	9,72	1,040
Dy ₃ Al ₂		20	76	31	11,2	10,64	1,052
Ho ₃ Al ₂		11	33	10	11,1	10,60	1,045
Er ₃ Al ₂	9			- 3	10,1	9,58	1,052
Tm ₃ Al ₂	3			-10	7,8	7,56	1,032

B - Etude de la susceptibilité des composés T_3Al_2 dans le domaine paramagnétique

A haute température, la variation de l'inverse de la susceptibilité des composés T_3Al_2 suit une loi de Curie-Weiss (figure 13 et figure 14). Nous avons observé que les températures de Curie paramagnétiques dépendent de la texture de l'échantillon massif étudié, donc de la direction cristallographique suivant laquelle on effectue la mesure. Pour cette raison, les échantillons ont tous été trempés après fusion, dans une même lingotière, et taillés de façon à ce qu'ils présentent une texture d'orientation semblable. Les températures de Curie mesurées sont portées tableau 6. Les constantes de Curie ramenées à un atome de terre rare conduisent pour tous les composés à des moments effectifs légèrement supérieurs à ceux des ions libres correspondants, calculés en utilisant la règle de Hund (figure 15 et tableau 6). Le rapport du moment mesuré au moment calculé est sensiblement constant pour toute la série. Il est de l'ordre de 1,04. Des valeurs de moments effectifs des atomes de terre rare supérieures à celles des ions libres T^{3+} ont déjà été observées dans des alliages du gadolinium avec l'argent⁽¹⁴⁾, le cadmium⁽¹⁴⁾, l'or⁽¹⁴⁾, l'indium⁽¹⁴⁾, le cuivre⁽¹⁴⁾, l'yttrium⁽¹⁵⁾, le lanthane⁽¹⁵⁾. Ces résultats peuvent s'interpréter par une contribution des électrons de conduction à la valeur du moment. L'origine de cette contribution relativement importante est plutôt due à des interactions d'échange entre les électrons de conduction qu'à la polarisation due aux interactions du type Rudermann-Kittel, car bien que les températures d'ordre du gadolinium métallique et du composé Gd_3Al_2 soient du même ordre de grandeur, le moment effectif du gadolinium dans Gd_3Al_2 est plus élevé.

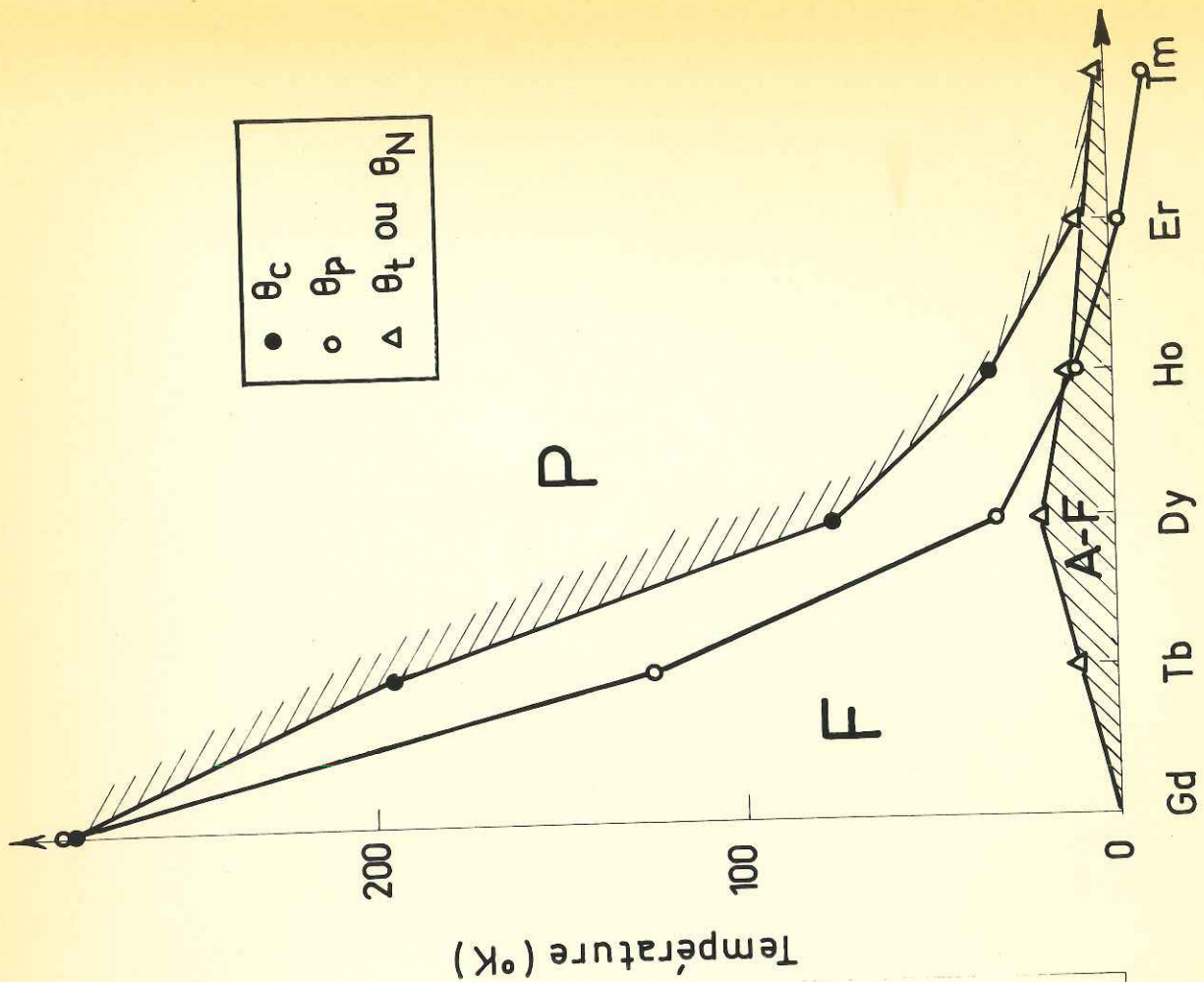
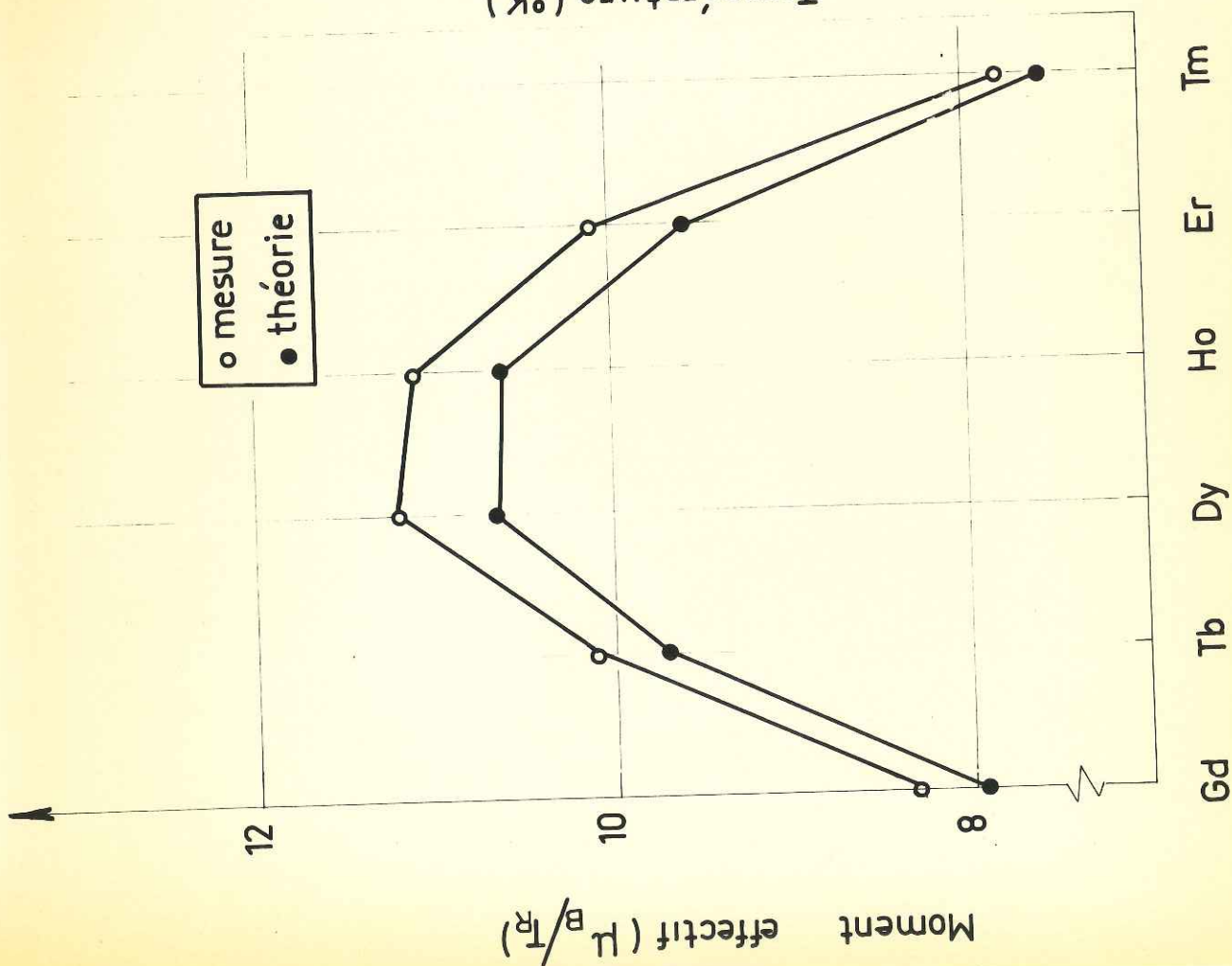


Fig: 15 & 15 bis

DISCUSSION et CONCLUSION

Nous avons représenté (figure 15 bis) la variation des températures de Curie ferromagnétique θ_C et paramagnétique θ_P ainsi que celle des températures de Néel θ_N et de transition θ_t en fonction des différents atomes de terre rare alliés classés dans l'ordre du tableau périodique. Pour chaque composé nous considérons les trois intervalles de température suivants :

- domaine paramagnétique (P) pour $T > \theta_C$
- domaine ferromagnétique (F) pour $\theta_t < T < \theta_C$
- domaine où apparaît un comportement antiferromagnétique (A.F.) pour $T < \theta_t$ ou $T < \theta_N$

L'intervalle $\theta_C - \theta_t$ du domaine ferromagnétique diminue rapidement avec le remplissage de la bande 4f de l'atome de terre rare allié ; il s'annule pour le composé Er_3Al_2 . Pour tous les composés ayant un tel domaine ferromagnétique, la température de Curie paramagnétique est positive, pour les autres elle est négative.

Les propriétés magnétiques des composés T_3Al_2 varient de manière continue d'un composé à l'autre quand l'atome de terre rare allié passe du gadolinium au thulium. Le composé Gd_3Al_2 est ferromagnétique au-dessous de sa température de Curie, $\theta_C = 282^\circ\text{K}$. Les composés Er_3Al_2 et Tm_3Al_2 sont antiferromagnétiques au-dessous de leurs températures de Néel θ_N . Les composés Tb_3Al_2 , Dy_3Al_2 , Ho_3Al_2 sont ferromagnétiques entre leurs températures de Curie θ_C et une température de transition θ_t ; au-dessous de cette température ils présentent des propriétés antiferromagnétiques.

L'application d'un champ magnétique extérieur peut détruire l'ordre antiferromagnétique et faire apparaître un comportement ferromagnétique. Lorsque la température croît, le champ critique de Dy_3Al_2 ou de Tb_3Al_2 décroît très rapidement pour s'annuler à la température de transition. Nous pouvons donc penser que l'apparition d'un ordre antiferromagnétique ou non colinéaire à très basse température est lié à une anisotropie magnéto-cristalline importante. Le gadolinium se trouvant dans un état S, le composé Gd_3Al_2 reste ferromagnétique à très basse température. Avec les autres terres rares, les effets du champ cristallin liés à la valeur élevée du moment orbital, stabilisent un ordre antiferromagnétique à basse température. L'influence de l'anisotropie magnéto-cristalline se manifeste aussi par l'écart observé entre les températures de Curie ferromagnétique et paramagnétique (figure 15 bis et tableau 6). Avec le composé Gd_3Al_2 cet écart est quasiment nul, conformément à ce que l'on pouvait attendre.

Le comportement magnétique de cette série de composés est très différent de celui des composés orthorhombiques TAl . En effet, dans ces derniers, l'arrangement non colinéaire des moments magnétiques subsiste sans aucune modification jusqu'à la température d'ordre magnétique⁽¹⁶⁾ et semble provenir d'une forte anisotropie de l'échange entre les atomes de terre rare. Ces résultats soulignent l'étroite dépendance des propriétés magnétiques avec la structure cristalline.

Nous envisageons d'étudier les composés T_3Al_2 par diffraction neutronique afin de déterminer leur structure magnétique. Le composé Er_3Al_2 ayant une fusion congruente, nous nous proposons de préparer un monocristal.

Nous pourrions alors étudier de façon quantitative le métamagnétisme de ce composé ainsi que l'anisotropie de sa température de Curie paramagnétique.

BIBLIOGRAPHIE

=====

- (1) K. H. J. BUSCHOW et J. H. N. VAN VUCHT
Z. Metallkole, Bd, 57, H₂ (1966).
- (2) K. H. J. BUSCHOW et J. H. N. VAN VUCHT
J. Less Common Metals, 8, 209-212 (1965).
- (3) K. H. J. BUSCHOW et J. H. N. VAN VUCHT
Philips Res. Repts. 22, 233-245 (1967).
- (4) N. C. BAENZIGER et J. J. HEGENBARTH
Acta Cryst. 17, 620 (1964).
- (5) C. BECLE et R. LEMAIRE
C. R. Acad. Sc. Paris, 264, 543-545 (1967).
- (6) H. J. WILLIAMS, J. H. WERNICK, E. A. NESBITT et
R. C. SHERWOOD
Journal of Physical Society of Japan, Vol 17, sup. BI
(1962).
- (7) K. H. J. BUSCHOW et J. J. FAST
Zeitschrift für physikalische Chemie Neue Folge, Bd 50,
S1-10 (1966).
- (8) C. BECLE
Thèse de 3e cycle, Université de Grenoble.
- (9) R. LEMAIRE
Thèse de doctorat ès Science, Université de Grenoble.
- (10) G. BASSI
Thèse de 3e cycle, Université de Grenoble.
- (11) Tables Internationales de Cristallographie,
Birmingham : Kynoch Press (1962).
- (12) G. FOEX et R. FORRER
J. Phys. Radium 7, 180 (1926).

- (13) M. GRIFFEL, S. LEGVOLD et F. H. SPEDDING
Phys. Rev. 120, 741 (1961)
- (14) K. SCHKIZAWA et K. YASUKOCHI
Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 21,
No 4, 684-692 (1966).
- (15) W. C. THOBURN, S. LEGVOLD et F. SPEDDING
Physical Revue, Vol. 110, No 6, 1298-1301 (1958).
- (16) C. BECLE, R. LEMAIRE et E. PARTHE
Solid State Communications (à paraître).
- (17) B. BARBARA, C. BECLE, R. LEMAIRE et R. PAUTHENET
Journal de Physique (à paraître).
- (18) B. BARBARA, C. BECLE, R. LEMAIRE et R. PAUTHENET
Conférence Internationale de Magnétisme, Boston 1967.

VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse

VU

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

VU, et permis d'imprimer,

Le Recteur de l'Académie de Grenoble