



HAL
open science

Etude structurale et vibrationnelle du chlorure de zinc à haute pression et haute température

Clara Fillaux

► **To cite this version:**

Clara Fillaux. Etude structurale et vibrationnelle du chlorure de zinc à haute pression et haute température. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004. Français. NNT : . tel-00007985

HAL Id: tel-00007985

<https://theses.hal.science/tel-00007985>

Submitted on 10 Jan 2005

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.

UNIVERSITÉ PARIS 6 – PIERRE ET MARIE CURIE
U.F.R. de Physique Fondamentale et Appliquée
Physique des Milieux Condensés

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS 6

Spécialité : Acoustique Physique

présentée par

Clara FILLAUX

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS 6

Étude structurale et vibrationnelle
du chlorure de zinc
à hautes pressions et hautes températures

soutenue le 26 Novembre 2004

devant le jury composé de :

M. Georges CALAS	Professeur à l'Université Paris 6, Président de Jury
M. Bernard CHAMPAGNON	Professeur à l'Université Lyon 1, Examineur
M. Andrea DI CICCIO	Professeur à l'Université de Camerino, Rapporteur
M. Julien HAINES	Chargé de Recherche au CNRS, Rapporteur
M. Alain POLIAN	Directeur de Recherche au CNRS, Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire Physique des Milieux Condensés de l'Université Pierre et Marie Curie, sous la direction d'**Alain Polian**.

Je tiens donc à le remercier pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant au sein du laboratoire.

J'exprime mes sincères remerciements à **Andrea Di Cicco** et **Julien Haines** pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, à **Bernard Champagnon** pour en avoir été l'examineur, ainsi qu'à **Georges Calas** pour avoir assumé le rôle de président du jury.

Je remercie également les responsables des lignes de lumière D11 et DW11 du LURE : **François Baudalet** et **Jean-Paul Itié** ainsi que ceux de ID24 et BM29 de l'ESRF : **Sakura Pascarelli** et **Simone De Panfilis**.

De façon générale, je salue tous les membres du laboratoire pour leur sympathie et leur attention au cours de ces trois années. Je tiens à porter une attention particulière à ceux que j'ai le plus côtoyé :

Vartan Arslanyan pour sa bonne humeur et sa grande compétence au sein de l'atelier mécanique.

Bernard Canny pour avoir accepté de m'aider lors de l'utilisation, délicate, de la boîte à gants, ainsi que pour ses précieux conseils concernant l'enseignement.

Jean-Claude Chervin pour m'avoir initiée à la spectroscopie Raman et m'avoir proposée son aide au quotidien.

Bernard Couzinet pour le temps qu'il m'a consacré lors de la préparation comme lors de la réalisation des expériences en cellules à enclumes de diamant.

Jean-Paul Itié pour avoir collaboré aux expériences d'absorption et de diffraction X et m'avoir transmis ses connaissances lors de leur interprétation. Je le remercie également d'avoir accepté de corriger ce mémoire.

Philippe Pruzan pour son soutien et ses conseils, notamment durant la période de rédaction.

Gérard Syfosse pour son aide précieuse dans le domaine des expériences en presse Paris-Edimbourg. Je le remercie pour sa disponibilité (même dans l'urgence) et son grand savoir-faire. Sans lui, ces expériences n'auraient pu se faire.

Je tiens à citer **Alberta, Angela, Christophe, Emiliano, Lucie, Margherita, Régis, Sandra, Valentina** et **Yann**, sans qui ces trois années n'auraient pas été les mêmes... merci à tous!

Enfin, merci à **mes parents, Judith, Thomas** et **Hervé**.

Sommaire

Remerciements	5
Introduction	11
Chapitre 1. Généralités sur le chlorure de zinc	15
1.1 Les formes cristallines du chlorure de zinc	15
1.1.1 Le chlorure de zinc tétragonal : α -ZnCl ₂	16
1.1.2 Le chlorure de zinc monoclinique : β -ZnCl ₂	18
1.1.3 Le chlorure de zinc tétragonal, lamellaire : γ -ZnCl ₂	19
1.1.4 Le chlorure de zinc orthorhombique : δ -ZnCl ₂	20
1.1.5 Le chlorure de zinc à haute pression	23
1.2 Les formes désordonnées du chlorure de zinc	25
1.2.1 Le chlorure de zinc vitreux	26
1.2.2 Le chlorure de zinc liquide	27
1.3 Conclusion	29
Bibliographie	31
Chapitre 2. Techniques des hautes pressions et hautes températures	33
2.1 La cellule à enclumes de diamant (CED)	33
2.1.1 Principe de fonctionnement	33
2.1.2 Environnement de l'échantillon	35
2.1.3 Les dispositifs chauffants	36
2.1.4 Chargement de la CED	38
2.1.5 L'enceinte à vide	39
2.2 La presse Paris-Edimbourg	41

2.2.1	Principe de fonctionnement	42
2.2.2	Environnement de l'échantillon	43
2.2.3	Chargement du joint	45
2.3	Mesure de la pression	47
2.3.1	Les jauges de luminescence	47
2.3.2	Les jauges Raman	52
2.3.3	Les jauges pour rayons X	52
2.4	Mesure de la température	54
2.4.1	La mesure de température par thermocouple	54
2.4.2	Utilisation du couple (rubis, $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Sm}^{2+}$)	56
2.4.3	Diffusion Raman du diamant	56
	Bibliographie	59
	Chapitre 3. Outils d'investigation de la matière condensée sous condi- tions extrêmes	61
3.1	Le rayonnement synchrotron	61
3.1.1	Principe du rayonnement synchrotron	61
3.1.2	Intérêt du rayonnement synchrotron lors de mesures sous condi- tions extrêmes	62
3.2	Diffraction des rayons X	63
3.2.1	Principe	63
3.2.2	Dispositif expérimental en dispersion d'énergie	64
3.2.3	Traitement des données	66
3.3	Spectroscopie d'absorption des rayons X	67
3.3.1	Principe de la SAX	68
3.3.2	Formalisme de l'EXAFS	71
3.3.3	Dispositifs expérimentaux	75
3.3.4	Traitement des données	80
3.4	Spectroscopie Raman	82
3.4.1	Principe	83
3.4.2	Dispositif expérimental	84
3.4.3	Traitement des données	86

Bibliographie	87
Chapitre 4. Transitions de phase dans ZnCl_2 à haute pression et haute température	89
4.1 Phase cristalline de ZnCl_2 anhydre à pression et température ambiantes	90
4.2 Le chlorure de zinc vitreux à haute pression et haute température . . .	94
4.2.1 Caractérisation par diffusion Raman	94
4.2.2 Cristallisation sous pression	97
4.2.3 Effet de la température	107
4.2.4 Conclusion	109
4.3 Transition de phase du composé cristallin à haute pression	109
4.3.1 Mesures structurales	110
4.3.2 Étude vibrationnelle	121
4.3.3 Effet de la température	126
4.4 Le chlorure de zinc liquide à haute pression	136
4.4.1 Mesures en cellule à enclumes de diamant	136
4.4.2 Mesures en presse Paris-Edimbourg	140
4.5 Diagramme de phase de ZnCl_2	151
4.5.1 Domaines de stabilité des phases solides	151
4.5.2 Courbe de fusion	154
4.5.3 Conclusion	157
Bibliographie	159
Conclusion et perspectives	161
Index des auteurs	165
Table des figures	169
Table des tableaux	177

Introduction

Le verre de silice est l'un des matériaux les plus abondants et les plus utilisés, et donc l'un des plus importants pour la vie de tous les jours. Il est constitué d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 , partageant leurs sommets. L'étude de ce composé dans toutes les conditions dans lesquelles il est, ou pourrait être, utilisé est cruciale et très générale.

A haute pression et haute température en particulier, c'est un sujet qui présente un intérêt et une grande actualité à plusieurs égards :

- d'un point de vue fondamental, afin de mieux connaître et comprendre les interactions interatomiques et les différents mécanismes qui, dans certaines conditions thermodynamiques, mènent à la formation de l'état vitreux.
- d'un point de vue appliqué, pour le développement des différentes utilisations de la silice et des verres d'oxyde dans les télécommunications (fibres optiques), ou le stockage des déchets nucléaires.
- et d'un point de vue géophysique pour comprendre, entre autres, l'influence de la silice ou des tétraèdres SiO_4 sur les propriétés du manteau terrestre.

Cependant, SiO_2 possède des valeurs élevées de température de transition vitreuse $T_g = 1222$ °C et de température de fusion $T_f = 1720$ °C, à pression ambiante. De plus, la dépendance en pression de ces propriétés est encore plus difficile à suivre, puisque les températures caractéristiques T_g et T_f tendent à augmenter avec la pression. Ces températures étant difficilement accessibles lors d'expériences à hautes pressions, les études effectuées portent souvent sur des composés **analogues** ayant des T_g et T_f plus faibles, tels que GeO_2 ($T_g = 550$ °C et $T_f = 1116$ °C) ou BeF_2 ($T_g = 316$ °C et $T_f = 555$ °C).

Bien que beaucoup moins étudié, en raison de son caractère extrêmement hygroscopique, ZnCl_2 constitue un analogue structural à la silice dont les températures caractéristiques sont encore plus accessibles. En effet, il a été clairement établi que le chlorure de zinc vitreux était constitué d'unités tétraédriques ZnCl_4 liées par leurs sommets. De plus, pour ce composé, $T_g = 103\text{ }^\circ\text{C}$ et $T_f = 293\text{ }^\circ\text{C}$, à pression ambiante. Ainsi, ZnCl_2 peut servir de modèle expérimental utile pour l'étude et la compréhension des propriétés physico-chimiques des formateurs de verre du type AB_2 , en fonction de la pression et de la température, dans l'état solide comme dans l'état liquide.

Par ailleurs, la compréhension du « polyamorphisme » dans les systèmes amorphes et liquides fait, encore aujourd'hui, l'objet de nombreuses études. Récemment, plusieurs systèmes ont été soumis à d'intenses analyses, dans le but de détecter des transitions liquide-liquide. Durant ces dernières années, des transitions du premier ordre entre deux phases liquides ont été détectées à hautes pressions et hautes températures, par exemple dans le phosphore. De même, les systèmes amorphes peuvent présenter ce type de comportement, le plus connu étant la glace où une transition du premier ordre a été mise en évidence entre un solide amorphe basse densité (lda) et un amorphe haute densité (hda).

Comme nous l'avons vu, la phase liquide du chlorure de zinc est relativement facile à atteindre. C'est donc un candidat idéal pour étudier l'évolution de la structure du liquide en fonction de la pression et rechercher une éventuelle transition liquide-liquide. La spectroscopie d'absorption X est très bien adaptée à ce domaine, en raison de sa grande sensibilité aux modifications de la structure locale des systèmes, qu'ils présentent un ordre à longue distance ou non. De même, la diffusion Raman permet de reconnaître les vibrations caractéristiques des états cristallins et amorphes.

Au cours de ce travail, nous avons, dans un premier temps, levé quelques incertitudes à propos des phases cristallines du chlorure de zinc dans des conditions normales de pression et de température. Puis nous avons fait varier les paramètres thermodynamiques P et T afin d'étudier l'évolution des propriétés structurales et vibrationnelles des phases vitreuse, cristallines et liquide de ZnCl_2 .

Cette thèse est donc à caractère expérimental et concerne l'étude structurale et vibrationnelle du chlorure de zinc sous conditions extrêmes, dans ses phases cristallines, vitreuse et liquide.

Une des particularités de ZnCl_2 est son caractère extrêmement hygroscopique. Pour cette raison, il doit être manipulé avec précaution et est très peu étudié à haute pression. Afin de faciliter la compréhension de ce mémoire, le premier chapitre est consacré à la description de l'état des connaissances physiques sur le chlorure de zinc, sous toutes ses formes.

Selon les domaines de pression et de température que nous souhaitons explorer, nous avons utilisé différents dispositifs haute pression-haute température (cellule à enclumes de diamant ou presse Paris-Edimbourg). Ceux-ci sont décrits dans le deuxième chapitre, ainsi que leurs conditions d'utilisations.

Dans le chapitre suivant, nous présentons les techniques d'investigation utilisées au cours de ce travail, leurs intérêts et leurs limites (spectroscopie Raman, absorption et diffraction X).

Enfin, le dernier chapitre est consacré aux résultats. L'évolution, en fonction de la pression et de la température, de la structure locale des différentes phases est présentée. Par ailleurs, la combinaison des différentes techniques employées a abouti à la détermination du diagramme de phase (P, T) de ZnCl_2 .

Chapitre 1

Généralités sur le chlorure de zinc

Le chlorure de zinc est un composé qui a suscité de nombreuses recherches. Cependant, en raison de sa très grande affinité chimique avec H_2O , la plupart de ces recherches se sont limitées à des études dans les conditions ambiantes ou à haute température et pression ambiante.

En effet, ZnCl_2 est extrêmement hygroscopique et les expériences à haute pression sont délicates à mettre en oeuvre et longues à préparer (voir chapitre 2). Pour cette raison, son diagramme de phase est très mal connu.

D'autre part, il existe de nombreuses confusions entre les différentes structures du composé hydraté ou non-hydraté.

Afin de permettre une meilleure compréhension des résultats obtenus au cours de ce travail, ce premier chapitre a pour but de décrire les différentes structures du chlorure de zinc, jusqu'à présent observées, dans les phases cristallines, vitreuse ou liquide.

1.1 Les formes cristallines du chlorure de zinc

L'étude des structures cristallines du chlorure de zinc est extrêmement importante pour la compréhension de la structure vitreuse ou liquide. On peut en effet s'attendre à ce que la longueur des liaisons ainsi que les angles entre ces liaisons soient similaires dans les états cristallins et désordonnés, du moins en ce qui concerne la première couche atomique.

A l'origine, on pensait que le chlorure de zinc cristallin possédait la structure

CdCl_2 , c'est-à-dire un réseau cubique d'ions Cl^- contenant les ions Zn^{2+} dans les sites octaédriques [1, 2]. Plus tard, il a été démontré que c'était inexact. Wyckoff énumère alors trois polymorphes α , β et γ - ZnCl_2 , à pression et température ambiantes [3]. Comme la structure CdCl_2 , ces trois polymorphes sont composés d'un réseau d'ions Cl^- , mais les ions Zn^{2+} sont situés sur les sites tétraédriques, arrangés de telle manière que les tétraèdres ZnCl_4^{2-} ainsi formés partagent des sommets et non des arêtes ou des faces.

Jusqu'en 1978, l'existence de ces trois structures cristallines allotropiques de ZnCl_2 était admise. Brynestad et Yakel [4, 5] ont alors montré qu'une préparation minutieuse du chlorure de zinc anhydre conduit à la formation d'une structure cristalline unique appelée δ - ZnCl_2 . De plus, ils affirment que les allotropes précédemment recensés (α - ZnCl_2 , β - ZnCl_2 et γ - ZnCl_2) sont formés à la suite d'une hydratation partielle de δ - ZnCl_2 .

Depuis, la structure cristalline de ZnCl_2 dans les conditions ambiantes est controversée. En effet, certains auteurs lui attribuent la structure orthorhombique δ - ZnCl_2 [4, 5, 6], et d'autres la structure tétragonale γ - ZnCl_2 [7, 8, 9].

Comme nous le verrons dans la partie résultats de ce mémoire, les observations effectuées au cours de cette thèse confirment que la structure δ - ZnCl_2 correspond effectivement à la forme déshydratée du chlorure de zinc, alors que α - ZnCl_2 et γ - ZnCl_2 résultent d'une hydratation, plus ou moins importante, de δ - ZnCl_2 .

Dans les prochains paragraphes, nous détaillons les structures cristallines évoquées ci-dessus afin de faciliter la compréhension des résultats obtenus au cours de ce travail, ainsi que leur analyse.

1.1.1 Le chlorure de zinc tétragonal : α - ZnCl_2

La forme α de ZnCl_2 possède une structure tétragonale, de groupe d'espace $I\bar{4}2d$ (V_d^{12}). Sa maille est tétramoléculaire [3], de dimensions :

$$a_0 = 5.398 \text{ \AA}, \quad c_0 = 10.330 \text{ \AA}$$

La figure 1.1 représente la maille élémentaire de α - ZnCl_2 , et le tableau 1.1 recense les données structurales des quatre premières couches atomiques autour de l'atome de zinc, pour cette forme cristalline.

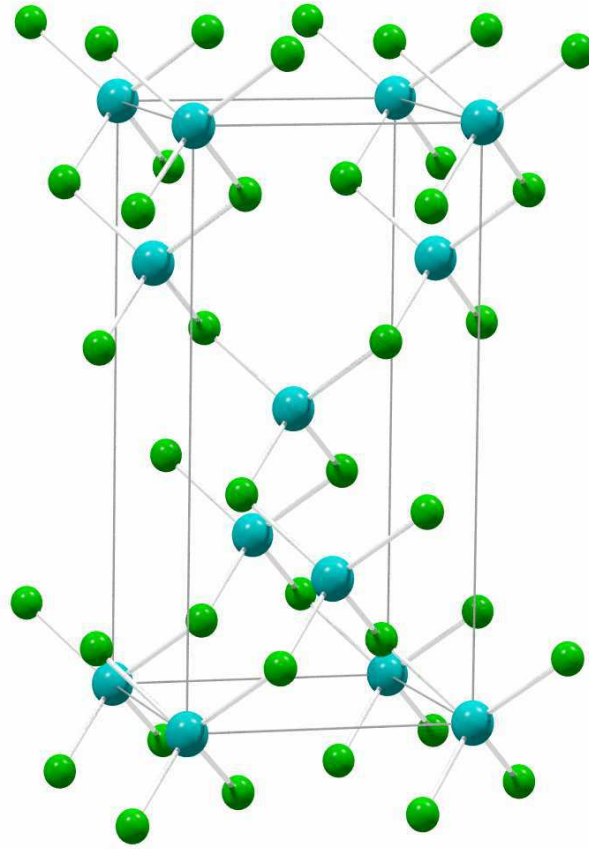


Figure 1.1 : Maille primitive de la structure α -ZnCl₂. Grosses sphères bleues : Zn²⁺, petites sphères vertes : Cl⁻.

Couche	Atome 1	Atome 2	Atome 3	N	R_{12} (Å)	R_{13} (Å)	θ_{213} (°)
1	Zn	Cl		4	2.3043		
2	Zn	Zn		4	3.7355		
3	Zn	Cl		4	4.3184		
4	Zn	Cl		8	4.4586		
	Cl	Zn	Zn		2.3043	2.3043	108.3
	Zn	Cl	Cl		2.3043	2.3043	108.3

Tableau 1.1 : Paramètres structuraux de α -ZnCl₂. R_{12} et R_{13} sont les plus courtes distances interatomiques, impliquant les atomes 1, 2 et 3. θ_{213} est l'angle défini par ces deux distances.

1.1.2 Le chlorure de zinc monoclinique : β -ZnCl₂

La maille de β -ZnCl₂ est monoclinique et contient 12 molécules (voir figure 1.2). Ses paramètres sont les suivants [3] :

$$a_0 = 6.54 \text{ \AA}, \quad b_0 = 11.31 \text{ \AA}, \quad c_0 = 12.33 \text{ \AA}, \quad \beta = 90^\circ$$

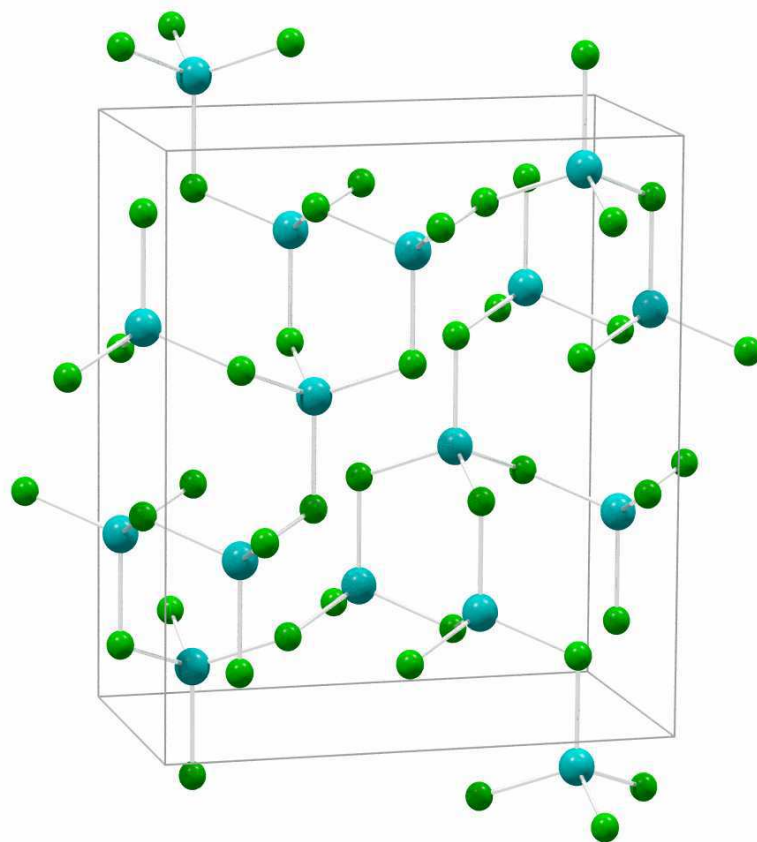


Figure 1.2 : Maille primitive de la structure β -ZnCl₂. Grosses sphères bleues : Zn²⁺, petites sphères vertes : Cl⁻.

Couche	Atome 1	Atome 2	Atome 3	N	R_{12} (Å)	R_{13} (Å)	θ_{213} (°)
1	Zn	Cl		4	2.3107		
2	Zn	Zn		4	3.7745		
	Cl	Zn	Zn		2.3107	2.3107	109.6
	Zn	Cl	Cl		2.3107	2.3107	109.6

Tableau 1.2 : Paramètres structuraux de β -ZnCl₂. R_{12} et R_{13} sont les plus courtes distances interatomiques, impliquant les atomes 1, 2 et 3. θ_{213} est l'angle défini par ces deux distances.

Le groupe d'espace pressenti pour $\beta\text{-ZnCl}_2$ est $P2_1/n$ (C_{2h}^5). Cependant, la confirmation de cette structure nécessite une détermination plus précise de la position des atomes.

1.1.3 Le chlorure de zinc tétragonal, lamellaire : $\gamma\text{-ZnCl}_2$

La forme γ du chlorure de zinc cristallin possède la même structure que HgI_2 . Elle est fortement liée à la forme α , puisque les ions Cl^- forment aussi une structure compacte cubique.

La symétrie de $\gamma\text{-ZnCl}_2$ est tétragonale, bimoléculaire, le groupe d'espace est $P4_2/nmc$ (D_{4h}^{15}) [3] et les paramètres de la maille associée sont les suivants :

$$a_0 = 3.70 \text{ \AA}, \quad c_0 = 10.67 \text{ \AA}$$

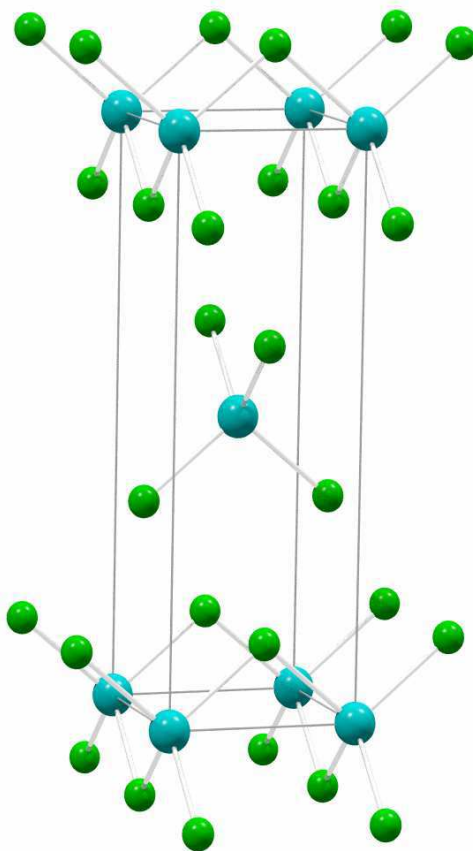


Figure 1.3 : Maille primitive de la structure $\gamma\text{-ZnCl}_2$. Grosses sphères bleues : Zn^{2+} , petites sphères vertes : Cl^- .

Couche	Atome 1	Atome 2	Atome 3	N	R_{12} (Å)	R_{13} (Å)	θ_{213} (°)
1	Zn	Cl		4	2.2807		
2	Zn	Zn		4	3.7000		
3	Zn	Cl		8	4.3464		
4	Zn	Cl		4	4.4082		
	Cl	Zn	Zn		2.2807	2.2807	108.4
	Zn	Cl	Cl		2.2807	2.2807	108.4
	Zn	Cl	Zn		2.2807	3.7000	90.0
	Cl	Zn	Cl		2.2807	3.7000	90.0
	Cl	Zn	Cl		2.2807	3.7364	90.0

Tableau 1.3 : Paramètres structuraux de γ -ZnCl₂. R_{12} et R_{13} sont les plus courtes distances interatomiques, impliquant les atomes 1, 2 et 3. θ_{213} est l'angle défini par ces deux distances.

Contrairement aux formes α , β et δ , γ -ZnCl₂ possède une structure lamellaire, ce qui confère un caractère fortement anisotrope à la nature de ses liaisons chimiques. En effet, les liaisons intraplanaires sont du type covalent, ou iono-covalent et assurent un lien fort entre les atomes d'un même feuillet. En revanche, les liaisons interplanaires (entre les feuillets) sont plutôt du type van der Waals, donc relativement faibles.

1.1.4 Le chlorure de zinc orthorhombique : δ -ZnCl₂

Seules les trois formes cristallines décrites ci-dessus sont citées par Wyckoff [3]. Cependant, des travaux ultérieurs [4, 5] suggèrent que ces trois formes sont le résultat d'une contamination par l'eau du chlorure de zinc anhydre.

Le chlorure de zinc anhydre est appelé δ -ZnCl₂ [10]. Sa maille primitive est de structure orthorhombique, avec des séquences d'entassements hexagonaux d'atomes de chlore (figure 1.4).

Couche	Atome 1	Atome 2	Atome 3	N	R_{12} (Å)	R_{13} (Å)	θ_{213} (°)
1	Zn	Cl		4	2.3102		
2	Zn	Zn		4	3.7615		
3	Zn	Cl		2	3.8281		
4	Zn	Cl		8	4.4292		
	Cl	Zn	Zn		2.3102	2.3102	108
	Zn	Cl	Zn		2.3102	3.7615	74
	Zn	Cl	Zn		2.3102	3.7615	90

Tableau 1.4 : Paramètres structuraux de δ -ZnCl₂. R_{12} et R_{13} sont les plus courtes distances interatomiques, impliquant les atomes 1, 2 et 3. θ_{213} est l'angle défini par ces deux distances.

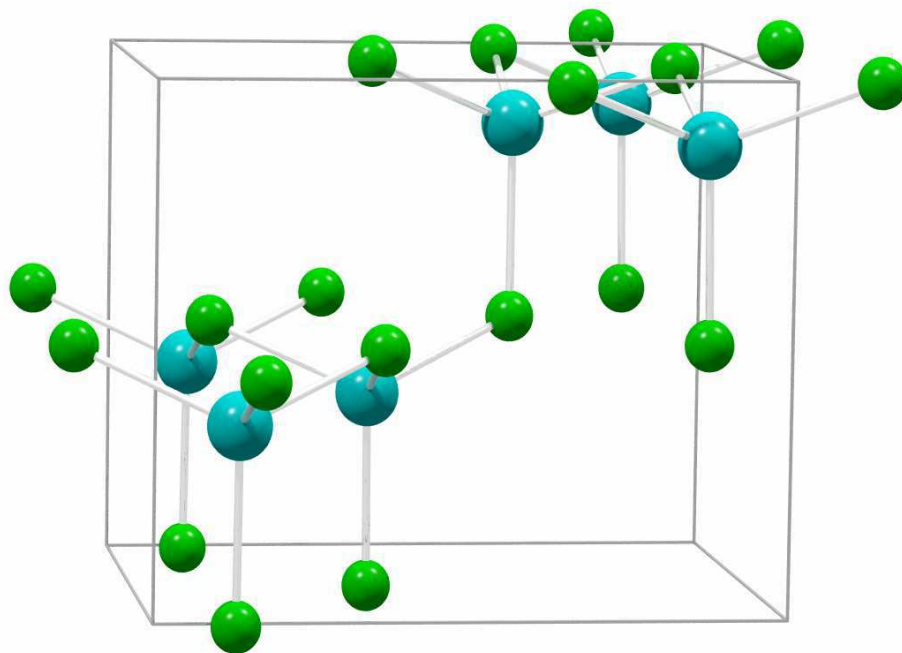


Figure 1.4 : Maille primitive de la structure $\delta\text{-ZnCl}_2$. Grosses sphères bleues : Zn^{2+} , petites sphères vertes : Cl^- .

Le groupe d'espace de $\delta\text{-ZnCl}_2$ est $Pna2_1$ et les paramètres de maille, dans les conditions ambiantes, sont :

$$a_0 = 6.443 \text{ \AA}, \quad b_0 = 7.693 \text{ \AA}, \quad c_0 = 6.125 \text{ \AA}$$

Le tableau 1.6 contient les paramètres structuraux de $\delta\text{-ZnCl}_2$ à température et pression ambiantes, pour les deux premières couches autour de l'atome de zinc.

Brynstad et Yakel montrent les premiers, par diffraction de rayons X, qu'une préparation extrêmement minutieuse du chlorure de zinc (excluant toute contamination de l'échantillon par l'eau) conduit au chlorure de zinc orthorhombique ($\delta\text{-ZnCl}_2$) [4]. Par ailleurs, ils observent l'apparition de pics de diffraction correspondant à la structure de $\gamma\text{-ZnCl}_2$ lorsque l'échantillon anhydre est laissé pendant 48 heures dans un tube simplement scellé à la cire, en atmosphère non contrôlée.

Puis Yannopoulos *et al.* confirment ces observations en effectuant des expériences de diffusion Raman sur ZnCl_2 à différentes températures [6].

Le panneau inférieur de la figure 1.5 montre le spectre Raman de $\text{ZnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ à température ambiante. Remarquons ici que les auteurs appellent ce composé $\gamma\text{-ZnCl}_2$ en référence à l'échantillon « hydraté » étudié par diffraction de rayons X dans la référence [4], cependant ils n'ont aucun moyen de vérifier que la structure de $\text{ZnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est bien la même que celle de $\gamma\text{-ZnCl}_2$ (voir paragraphe précédent).

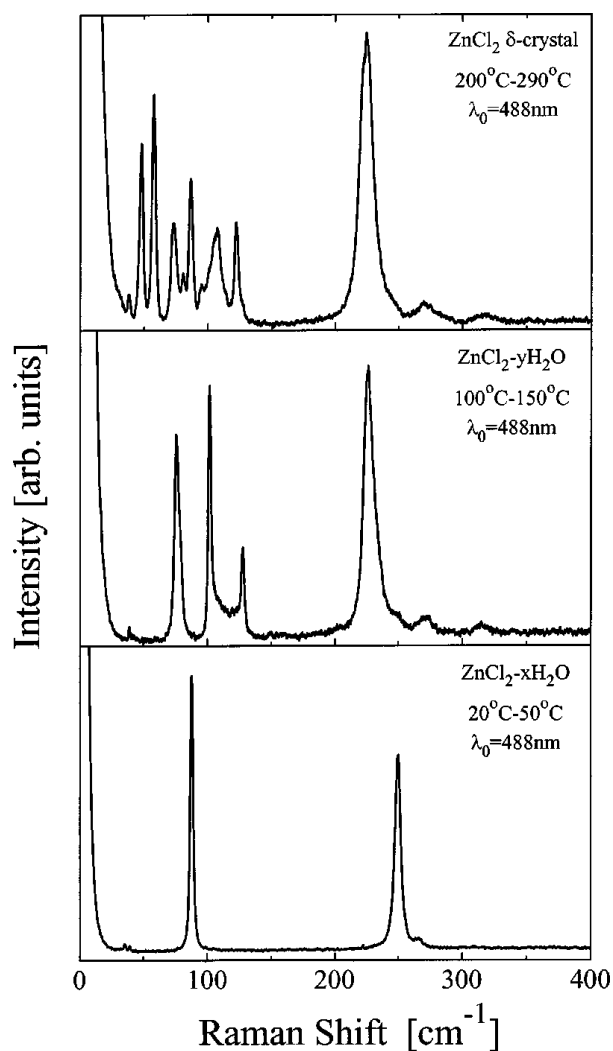


Figure 1.5 : Spectres Raman de ZnCl_2 cristallin, contenant différentes quantités d'eau. Le panneau supérieur représente le spectre Raman du chlorure de zinc anhydre ($\delta\text{-ZnCl}_2$). Les effets de la contamination de ZnCl_2 par l'eau sont visibles sur les panneaux inférieurs, pour deux quantités d'eau différentes x et y (où $x > y$).

L'échantillon est chauffé dans un long tube en verre scellé, les auteurs constatent alors une évaporation de H_2O en observant la formation de gouttelettes d'eau sur les

parois du tube. Au-delà de 50 °C le spectre Raman change complètement et on obtient le spectre de $\text{ZnCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y < x$), désigné comme étant α ou β - ZnCl_2 .

Un chauffage plus poussé entraîne une évaporation d'eau plus importante et finalement, à 200 °C un nouveau spectre apparaît (panneau supérieur de la figure 1.5). Ce spectre reste le même jusqu'à la température de fusion du chlorure de zinc, hormis un léger élargissement des raies. Les auteurs en concluent que ce spectre correspond au chlorure de zinc déshydraté, appelé δ - ZnCl_2 .

Au cours de ce travail de thèse, nous avons eu la possibilité de mener des expériences de diffusion Raman, de diffraction et d'absorption de rayons X sur les mêmes échantillons et nous avons donc pu montrer (voir chapitre 4) que le composé appelé δ - ZnCl_2 par Yannopoulos *et al.* possède effectivement la structure orthorhombique décrite par Brynestad et Yakel [4, 5]. De même, le composé « hydraté », dont le spectre est représenté sur le panneau inférieur de la figure 1.5 possède la structure de γ - ZnCl_2 . Ces constatations nous ont permis de caractériser chaque échantillon par diffusion Raman, de façon précise, avant de l'étudier à haute pression et haute température.

1.1.5 Le chlorure de zinc à haute pression

Des expériences de diffusion Raman [8] et de diffraction de rayons X [7] ont montré l'existence d'une nouvelle phase cristalline lamellaire de type CdCl_2 , en comprimant α - ZnCl_2 et γ - ZnCl_2 au-delà de 2.6 GPa, à température ambiante. D'après Polsky *et al.* [8], cette nouvelle phase persiste jusqu'à 25 GPa (limite de l'étude).

Sakai *et al.* ont envisagé la possibilité que le chlorure de zinc à haute pression ait une structure type CdCl_2 ou CdI_2 . Les dihalogénures de cadmium cristallisent sous forme de structures en couches, dans lesquelles l'ion cadmium est entouré par 6 halogènes formant ainsi un octaèdre. Leurs différences structurales résident dans la différence d'empilement des couches. L'empilement est périodique toutes les trois couches pour CdCl_2 et CdBr_2 , alors qu'il consiste en une superposition simple des couches pour CdI_2 (voir figures 1.6(a) et 1.6(b)).

Ces systèmes lamellaires peuvent être considérés comme étant un empilement de « sandwiches » anion-cation-anion. Malgré la nature essentiellement ionique de ce système, ces sandwiches sont électriquement neutres et sont maintenus ensembles par des forces

de van der Waals relativement faibles [11]. La faiblesse de ces forces implique que l'empilement des couches peut se faire de nombreuses façons, avec peu de différences énergétiques. L'empilement AB CA BC AB ... donne la structure type CdCl_2 (figure 1.6(a)), alors que l'empilement AB AB AB ... donne la structure type CdI_2 (figure 1.6(b)).

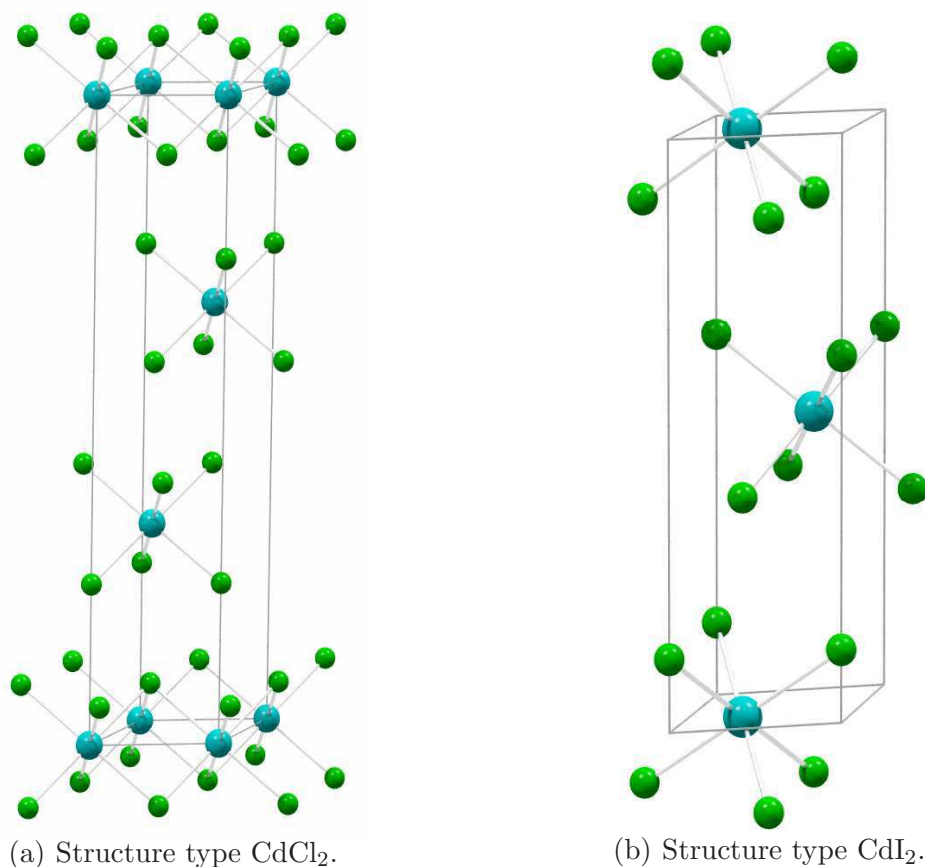


Figure 1.6 : Structures proposées pour la phase haute pression de ZnCl_2 .

Selon Sakai *et al.*, la transition de la phase $\gamma\text{-ZnCl}_2$ à la phase haute pression a lieu, de façon réversible avec un hystérésis, entre 1.2 et 2.6 GPa. La phase haute pression commençant à apparaître à 2.3 GPa, et la transformation est presque accomplie à 2.6 GPa.

Le diagramme de diffraction observé par ces auteurs s'accorde très bien avec celui attendu dans le cas d'une structure type CdCl_2 . De plus, ils déduisent d'expériences de spectroscopie Raman que les caractères des liaisons chimiques du chlorure de zinc à haute pression et de CdCl_2 sont semblables. En effet, les fréquences sont très proches

Couche	Atome 1	Atome 2	Atome 3	N	R_{12} (Å)	R_{13} (Å)	θ_{213} (°)
1	Zn	Cl		6	2.4484		
2	Zn	Zn		6	3.5000		
3	Zn	Cl		2	4.1475		
4	Zn	Cl		6	4.2696		
	Zn	Cl	Cl		2.4484	2.4484	180
	Cl	Zn	Zn		2.4484	2.4484	90
	Cl	Zn	Cl		2.4484	3.4158	90

Tableau 1.5 : Paramètres structuraux de $\text{CdCl}_2\text{-ZnCl}_2$, dans le cas où les paramètres de maille sont : $a = 3.50$ et $c = 16.59$. R_{12} et R_{13} sont les plus courtes distances interatomiques, impliquant les atomes 1, 2 et 3. θ_{213} est l'angle défini par ces deux distances.

Couche	Atome 1	Atome 2	Atome 3	N	R_{12} (Å)	R_{13} (Å)	θ_{213} (°)
1	Zn	Cl		6	2.4484		
2	Zn	Zn		6	3.5000		
3	Zn	Cl		1	4.1475		
4	Zn	Cl		6	4.2714		
	Zn	Cl	Cl		2.4484	2.4484	180
	Cl	Zn	Zn		2.4484	2.4484	90
	Zn	Cl	Cl		2.4484	3.4158	90

Tableau 1.6 : Paramètres structuraux de $\text{CdI}_2\text{-ZnCl}_2$, dans le cas où les paramètres de maille sont : $a = 3.50$ et $c = 11.06$. R_{12} et R_{13} sont les plus courtes distances interatomiques, impliquant les atomes 1, 2 et 3. θ_{213} est l'angle défini par ces deux distances.

pour les modes de même symétrie.

1.2 Les formes désordonnées du chlorure de zinc

Des études par spectroscopie Raman ont montrées, précédemment, l'existence d'unités tétraédriques stables (ayant une longue durée de vie) dans le chlorure de zinc vitreux et liquide, jusqu'à des températures bien au-delà de la température de fusion (600 °C) [8, 12, 13].

Plusieurs expériences de diffraction de neutrons [10, 14, 15, 16, 17], de diffraction de rayons X [18] et d'EXAFS [19, 20] ont été consacrées à l'étude de ZnCl_2 vitreux et liquide, à pression ambiante. Il en résulte que la structure du chlorure de zinc non-cristallin est représentée par une structure locale tétraédrique bien définie, dans laquelle les anions Cl^- entourent les cations Zn^{2+} .

1.2.1 Le chlorure de zinc vitreux

Des expériences de diffraction de neutrons ont montré que la structure du chlorure de zinc vitreux consiste en un réseau compact, déformé, d'ions Cl^- , dans lequel les ions Zn^{2+} sont distribués de manière aléatoire dans les sites tétraédriques [10]. On obtient ainsi un réseau à trois dimensions constitué de tétraèdres reliés par leurs sommets, dont l'angle moyen inter-tétraèdres est de 109.5° , au lieu de 145° dans le cas de la silice vitreuse.

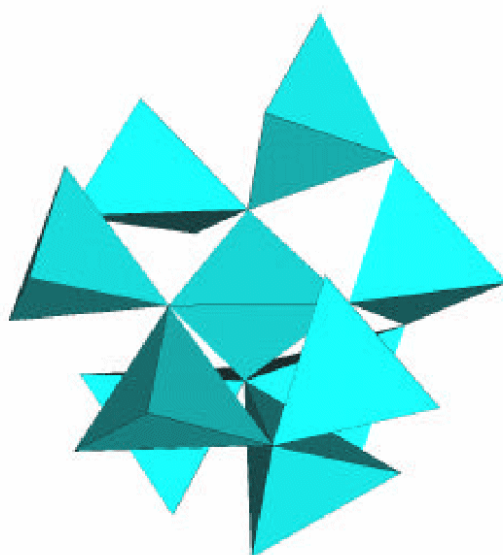


Figure 1.7 : Chlorure de zinc vitreux modélisé par la méthode Reverse Monte Carlo : un tétraèdre central (ZnCl_4) partageant ses atomes de chlore avec neuf autres tétraèdres [21].

La nature moins directionnelle des liaisons de ZnCl_2 leur confère un caractère plus ionique que celles de SiO_2 . Ainsi, en raison d'une énergie cohésive dans ZnCl_2 solide inférieure à celle de SiO_2 - reflétée par l'existence d'un point de fusion et d'une température de transition vitreuse relativement bas - le réarrangement structural est plus facile dans le chlorure de zinc que dans la silice. C'est pourquoi ZnCl_2 est appelé un **analogue** « affaibli » à SiO_2 [22].

Ainsi, les faibles température de transition vitreuse et point de fusion du chlorure de zinc en font un modèle expérimental utile pour l'étude et la compréhension des propriétés physico-chimiques de systèmes formateurs de verres de type AB_2 , en fonction de la pression et de la température ($T_g = 103^\circ\text{C}$ et $T_m = 293^\circ\text{C}$).

Référence	Technique	Distance			Coordinnence		
		Zn-Zn	Cl-Cl	Zn-Cl	Zn-Zn	Cl-Cl	Zn-Cl
[10]	Diff. neutrons	3.72	3.72	2.29	(4)	9.5	3.8
[19]	EXAFS	2.34	5.2

Tableau 1.7 : Études structurales du chlorure de zinc vitreux, antérieures à ce travail.

Polsky *et al.* ont récemment mis en évidence, par diffusion Raman, une cristallisation du chlorure de zinc vitreux induite par la pression, entre 2.3 et 3.0 GPa [8]. Les auteurs identifient la phase cristalline obtenue comme étant la phase cristalline haute pression décrite par Sakai *et al.* (voir le paragraphe 1.1.5). Selon les mêmes auteurs, lors de la décompression, la phase haute pression persiste jusqu'à 1.1 GPa, puis se transforme en γ -ZnCl₂.

1.2.2 Le chlorure de zinc liquide

A l'état liquide, ZnCl₂ est caractérisé par une viscosité importante, ainsi qu'une mobilité ionique et une conductivité électrique faibles, ce qui est inhabituel pour les composés halogénés.

La structure du chlorure de zinc fondu a pu être précisée grâce à des mesures de diffraction de rayons X [18], d'EXAFS [19] et de diffraction de neutrons [10, 14, 15]. Par diffraction de neutrons, différents auteurs ont montré que les ions Cl⁻ forment une structure aléatoire compacte, dans laquelle les ions Zn²⁺ occupent des sites de symétrie tétraédrique. Les distances Zn-Zn et Cl-Cl sont approximativement égales et le nombre de coordination est de l'ordre de 4 pour les ions Zn²⁺. Les résultats sur la structure du chlorure de zinc liquide (à une température proche de la température de fusion), obtenus au cours d'expériences antérieures à ce travail, sont recensés dans le tableau 1.8.

Dans les différentes formes cristallines du chlorure de zinc, les tétraèdres ZnCl₄²⁻ ont des sommets communs, mais ne partagent ni faces ni arêtes. Ceci reste en partie vrai dans ZnCl₂ vitreux et fondu, où les tétraèdres partagent préférentiellement leurs sommets et parfois des arêtes.

La structure de base du chlorure de zinc liquide peut être considérée comme

Référence	Technique	Distance			Coordinnence		
		Zn-Zn	Cl-Cl	Zn-Cl	Zn-Zn	Cl-Cl	Zn-Cl
[19]	EXAFS	2.35	5.1
[18]	Diff. rayons X	3.66	3.85	2.29	(4)	12	(4)
[14]	Diff. neutrons	3.8	3.71	2.29	4.7	8.6	4.3
[22]	Dyn. mol.	4.7
[23]	Dyn. mol.	3.8	3.60	2.30	5.7	10.5	4.6
[15]	Diff. neutrons	...	3.79	2.29	3.9

Tableau 1.8 : Études structurales du chlorure de zinc liquide antérieures à ce travail.

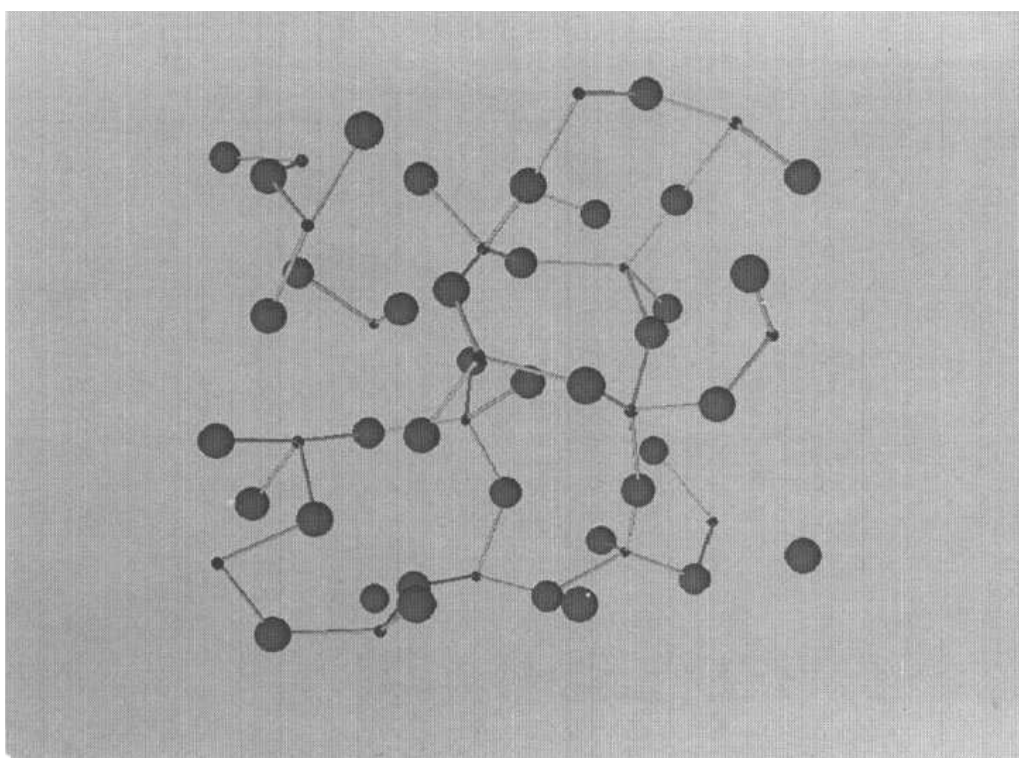


Figure 1.8 : Simulation de ZnCl_2 fondu [24].

analogue à SiO_2 liquide. Néanmoins, une caractéristique importante de ZnCl_2 liquide est la présence d'un pic à $\sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ dans le facteur de structure expérimental S_{ZnZn} , alors qu'il se trouve à $\sim 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ pour SiO_2 [14]. Le pic du facteur de structure de ZnCl_2 suggère l'existence d'un ordre à moyenne distance (5-10 \AA), dont l'échelle de grandeur est supérieure aux distances Zn-Zn ou Cl-Cl.

La figure 1.8, extraite de leur simulation, montre une configuration instantanée dans laquelle le réseau formé d'unités tétraédriques est bien visible.

1.3 Conclusion

Pour conclure ce chapitre, nous avons représenté, sur la figure 1.9, le diagramme de phase du chlorure de zinc tel qu'il était connu avant ce travail.

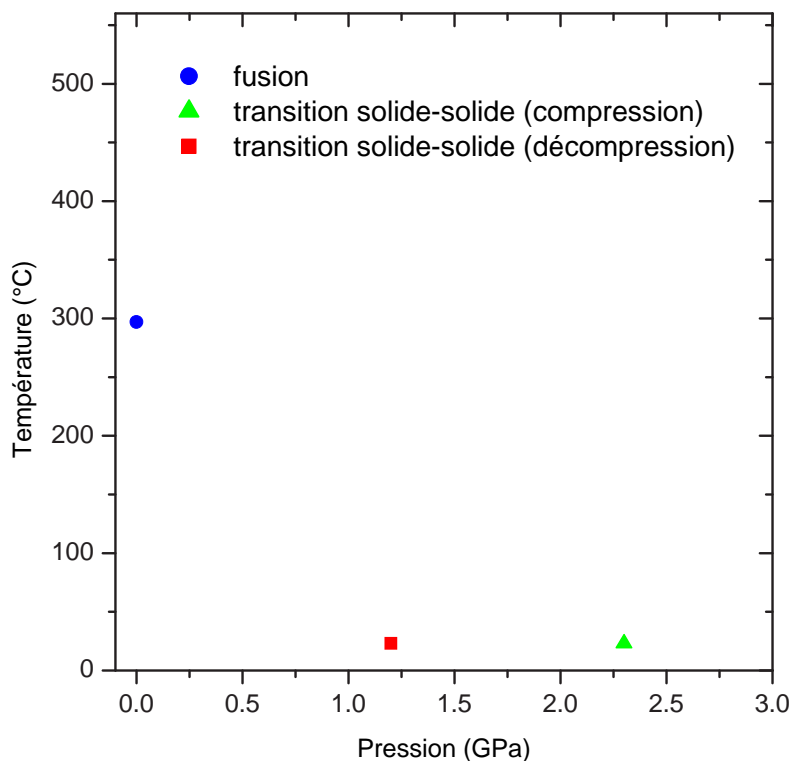


Figure 1.9 : Diagramme de phase de ZnCl₂ antérieur à ce travail.

La pauvreté de ce diagramme reflète la faible quantité d'études effectuées sur ce composé à pression et température variables ; ceci en raison de grandes difficultés techniques rencontrées pour éviter une contamination de l'échantillon par l'eau.

Comme nous l'avons dit précédemment, ZnCl₂ peut servir de modèle pour SiO₂, possédant des températures de transition vitreuse et de fusion plus « facilement » accessibles. Un des buts de ce travail de thèse est donc d'explorer le diagramme de phase du chlorure de zinc, en vue de le comparer à celui de SiO₂.

D'autre part, l'existence d'un changement de coordinence lors de la compression à température ambiante peut suggérer, dans certains cas, l'existence d'une transition liquide-liquide. C'est pourquoi, il semble intéressant d'étudier la courbe de fusion du chlorure de zinc en fonction de la pression afin de mettre en évidence, ou non, le passage

d'un liquide de coordinence 4 à un liquide de coordinence 6.

En effet, comme d'autres composés tétracoordonnés (SiO_2 , GeO_2), le chlorure de zinc présente une transition d'un cristal de coordinence 4, à un cristal hexacoordonné lors de la compression. On peut se demander si le même type de transition peut avoir lieu dans le liquide, et si cette transition est du premier ordre ou s'effectue de manière continue.

Bibliographie

- [1] G. Bruni et A. Ferrari *Rend. Accad. Lincei*, **4**, p. 10, 1926.
- [2] L. Pauling *Proc. Nat. Acad.Sci.*, **15**, p. 709, 1929.
- [3] R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures, 2nd ed.* New York : Interscience, 1963.
- [4] J. Brynestad et H. L. Yakel *Inorg. Chem*, **17**, p. 1376, 1978.
- [5] H. L. Yakel et J. Brynestad *Inorg. Chem*, **17**, p. 3294, 1978.
- [6] S. N. Yannopoulos, A. G. Kalampounias, A. Chrissanthopoulos, et G. N. Papatheodorou *J. Chem. Phys.*, **118**, p. 3197, 2003.
- [7] M. Sakai, N. Kuroda, et Y. Nishina *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54**, p. 4081, 1985.
- [8] C. H. Polsky, L. M. Martinez, K. Leinenweber, M. A. VerHelst, C. A. Angell, et G. H. Wolf *Phys. Rev. B*, **61**, p. 5934, 2000.
- [9] M. Wilson *J. Chem. Phys.*, **118**, p. 9838, 2003.
- [10] J. A. E. Desa, A. C. Wright, J. Wong, et R. N. Sinclair *J. Non-Crystalline Solids*, **51**, p. 57, 1982.
- [11] N. M. Harrison et V. R. Saunders *J. Phys. Condens. Matter*, **4**, p. 3873, 1992.
- [12] C. A. Angell et J. Wong *J. Chem. Phys.*, **53**, p. 2053, 1970.
- [13] F. Aliotta, G. Maisano, P. Migliardo, C. Vasi, F. Wanderlingh, G. Pedro Smith, et R. Triolo *J. Chem. Phys.*, **75**, p. 613, 1981.
- [14] S. Biggin et J. E. Enderby *J. Phys. C*, **14**, p. 3129, 1981.
- [15] D. A. Allen, R. A. Howe, N. D. Wood, et W. S. Howells *J. Chem. Phys.*, **94**, p. 5071, 1991.
- [16] D. L. Price, M. L. Saboungi, S. Susman, K. J. Volin, et A. C. Wright *J. Phys. Condens. Matter*, **3**, p. 9835, 1991.

- [17] D. A. Allen, R. A. Howe, N. D. Wood, et W. S. Howells *J. Phys. Condens. Matter*, **4**, p. 1407, 1992.
- [18] R. Triolo et A. H. Narten *J. Chem. Phys.*, **74**, p. 703, 1981.
- [19] J. Wong et F. W. Lytle *J. Non-Cryst. Solids*, **37**, p. 273, 1980.
- [20] L. Hefeng, L. Kunquan, W. Zhonghua, et D. Jun *J. Phys. Condens. Matter*, **6**, p. 3629, 1994.
- [21] A. Le Bail *The Chemistry Preprint Server, CPS : inorgchem/0008001*, 2000.
- [22] L. V. Woodcock, C. A. Angell, et P. Cheeseman *J. Chem. Phys.*, **65**, p. 1565, 1976.
- [23] P. N. Kumta, P. A. Deymier, et S. H. Risbud *Physica B*, **153**, p. 85, 1988.
- [24] M. Wilson et P. A. Madden *J. Phys. Condens. Matter*, **5**, p. 6833, 1993.

Chapitre 2

Techniques des hautes pressions et hautes températures

Ce chapitre est consacré aux différents dispositifs expérimentaux utilisés au cours de ce travail de thèse. Il est divisé en deux parties. Dans un premier temps, nous présenterons les outils utilisés pour générer les hautes pressions et les hautes températures, c'est-à-dire la cellule à enclumes de diamant et la presse Paris-Edimbourg. Puis nous exposerons les différentes méthodes pour mesurer ces pressions et températures. La présentation des techniques de caractérisation utilisés au cours de cette thèse sera l'objet du chapitre suivant.

Rappelons que nous détaillerons uniquement les dispositifs effectivement utilisés durant cette thèse mais qu'il en existe beaucoup d'autres.

2.1 La cellule à enclumes de diamant (CED)

La première cellule à enclumes de diamant a vu le jour aux États-Unis en 1959 indexBunting E. N.[1]. De nombreux développements ont permis l'obtention de résultats marquants (franchissement du mégabar [2], solidification de l'hydrogène [3] et de l'hélium [4], etc. . .), qui font de la CED l'outil de référence qui permet de générer les pressions statiques les plus élevées.

2.1.1 Principe de fonctionnement

Le principe de base de la cellule à enclumes de diamant est illustré sur la figure 2.1. Il correspond au principe de n'importe quel appareil de pression. Une enclume est placée sur le corps fixe de la cellule, dans lequel est ajusté un piston mobile. La deuxième

enclume est montée sur ce piston, sur lequel est appliquée la force que l'on souhaite transmettre.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé une CED appelée cellule à **membrane**. Comme son nom l'indique, elle utilise une membrane métallique toroïdale (présente sous le capot) gonflée par une pression d'hélium, afin d'appliquer une force sur le piston. Cette méthode permet de générer une force axiale répartie de façon homogène sur le piston, sans obligation de bouger la cellule pour modifier la pression.

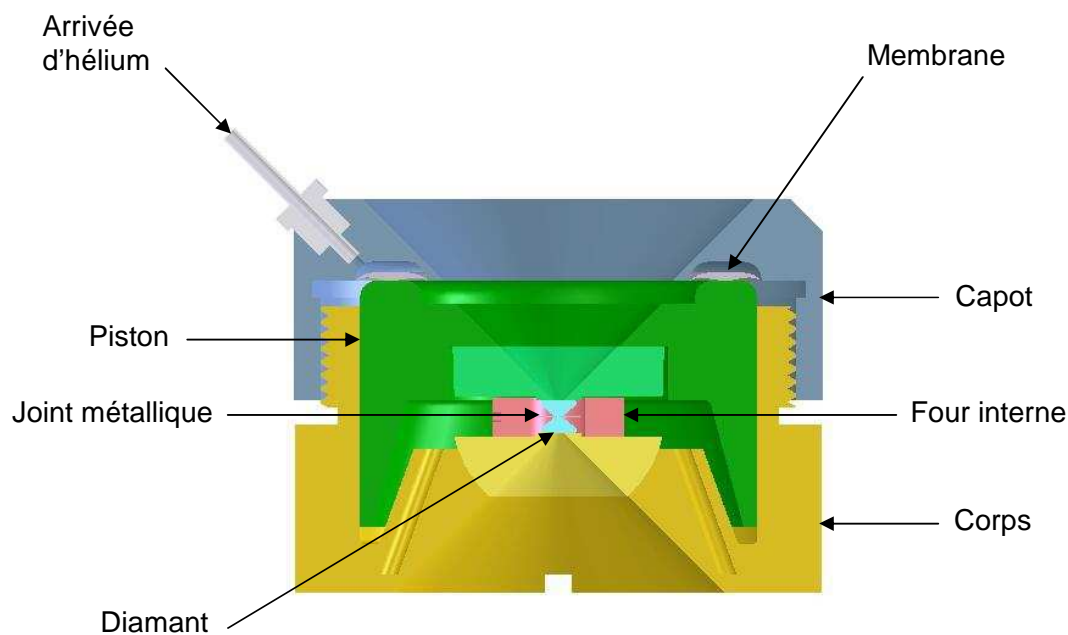


Figure 2.1 : Schéma d'une CED à membrane.

Les enclumes évoquées ci-dessus sont en diamant, le matériau le plus dur existant, ce qui leur confère une grande résistance à la compression. Outre cette propriété mécanique, les diamants sont transparents au rayonnement électromagnétique, en dehors de l'intervalle [3.5 eV, 8 keV]. On peut donc appliquer une large gamme de techniques de caractérisation spectroscopique à la CED : absorption infrarouge, diffusion Raman, diffusion Brillouin, diffraction et diffusion inélastique de rayons X, EXAFS, dichroïsme magnétique...

Bien que très dure, il y a une limite à la force que peut soutenir une enclume. Pour obtenir de plus hautes pressions, on réduit donc la taille de la culasse des diamants (voir figure 2.2). En effet, théoriquement, la pression obtenue dans le volume expérimental

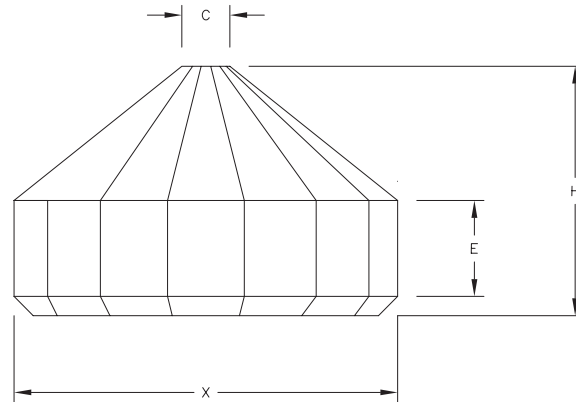


Figure 2.2 : Caractéristiques des diamants taillés pour une CED. C : culasse, X : table, E : gaine, H : hauteur.

est le produit de la pression exercée sur la face arrière du diamant par le rapport des surfaces entre la table et la culasse de l'enclume. Typiquement, le diamètre des culasses varie entre $500 \mu\text{m}$ pour des pressions de 25 GPa et $150 \mu\text{m}$ si l'on veut obtenir une pression de 120 GPa sur l'échantillon. En dessous de $300 \mu\text{m}$, on utilise généralement des enclumes à profil biseauté (« double pente »). Cette géométrie permet de réduire les contraintes sur les bords de la culasse, et diminue ainsi les gradients de pression dans la pierre.

Lors des expériences en CED à haute température, les diamants sont fixés sur leurs supports à l'aide d'une colle céramique capable de résister aux hautes températures.

2.1.2 Environnement de l'échantillon

Comme le montre la figure 2.3, un joint métallique est placé entre les pointes (culasses) des deux enclumes. Dans un premier temps, le joint est indenté, ce qui a pour avantage de le durcir. Puis il est percé d'un trou dont le diamètre est compris entre le tiers et la moitié du diamètre de la culasse des enclumes. L'échantillon, qui peut être sous la forme d'une poudre ou d'un monocristal, est ensuite logé à l'intérieur du trou du joint, ainsi qu'un éventuel milieu transmetteur de pression. Afin de mesurer la pression *in situ*, on place également dans le trou une jauge de pression, dont les caractéristiques seront détaillées dans un prochain paragraphe.

Les joints utilisés sont le plus souvent en acier, ou en rhénium lors d'expériences à haute température. Ils évitent un contact direct entre les diamants et permettent de

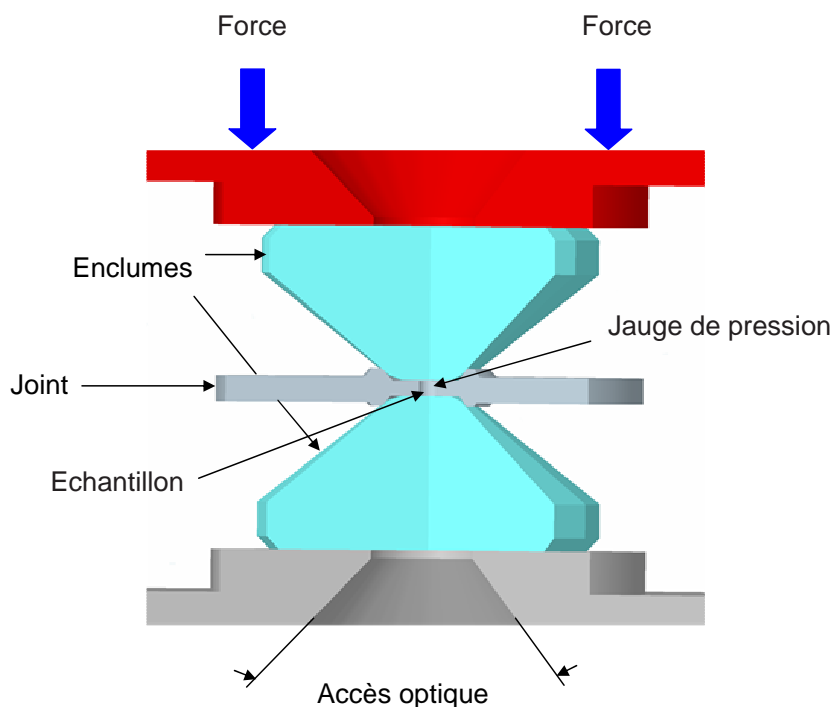


Figure 2.3 : Coeur d'une cellule à enclumes de diamants.

maintenir l'échantillon dans son milieu transmetteur de pression.

L'hydrostaticité de la pression sur l'échantillon dépendra en grande partie des qualités mécaniques du milieu transmetteur. Le choix de ce milieu transmetteur dépend du composé étudié ainsi que de la technique expérimentale utilisée : en plus de ses qualités hydrostatiques, il devra être chimiquement inerte vis à vis de l'échantillon, transparent dans le cas de mesures optiques, ou encore non luminescent dans le cas de mesures de diffusion de la lumière.

2.1.3 Les dispositifs chauffants

Nous avons utilisé les hautes températures afin d'étudier un large domaine du diagramme de phase de ZnCl_2 . Ces expériences nécessitent une grande stabilité et une répartition homogène de la température dans l'échantillon. Pour cela, nous avons employé deux dispositifs : un manchon chauffant placé à l'extérieur de la CED et un mini-four contenu à l'intérieur de celle-ci.

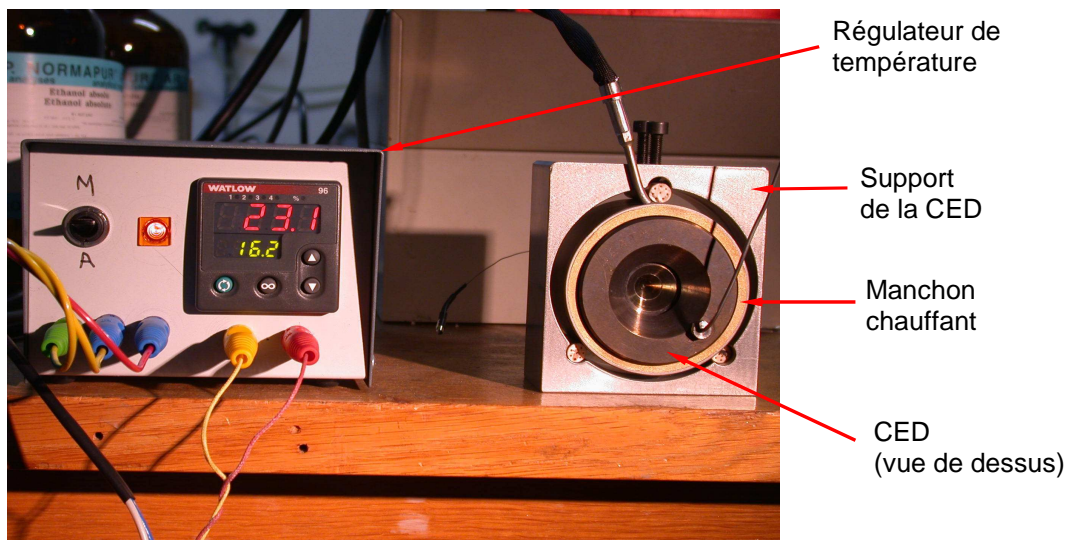


Figure 2.4 : Photo d'une CED enveloppée d'un manchon chauffant, branché au régulateur de température.

Le manchon chauffant

Le manchon chauffant est un **four externe** entourant la cellule à enclume de diamant qui contient l'échantillon à étudier. Il se présente sous la forme d'un cylindre ouvert aux extrémités, ainsi il n'obstrue en aucun cas les fenêtres optiques de la CED que sont les enclumes de diamant.

Une feuille de cuivre est glissée entre le manchon et la CED afin d'assurer une bonne conduction thermique. Néanmoins le temps de stabilisation de la température de l'échantillon (au coeur de la CED) reste très long (de l'ordre de 2 heures pour 100 °C, lorsqu'on travaille dans le vide). D'autre part, la température maximale tolérée par le manchon chauffant est de 600 °C.

Le manchon chauffant est relié à un régulateur de température, qui permet de maintenir constante la température de l'échantillon.

Le mini-four

Ce que l'on a appelé « mini-four » est un **four interne** qui entoure à la fois le joint, les diamants et une partie des supports des diamants (voir figure 2.1).

Ce four est constitué d'une céramique en forme d'anneau, à l'intérieur de laquelle est bobiné un fil de khantal (alliage fer-aluminium). Le dispositif chauffant fonctionne par effet Joule. Le four est relié à une alimentation à l'extérieur de la CED, lorsqu'on

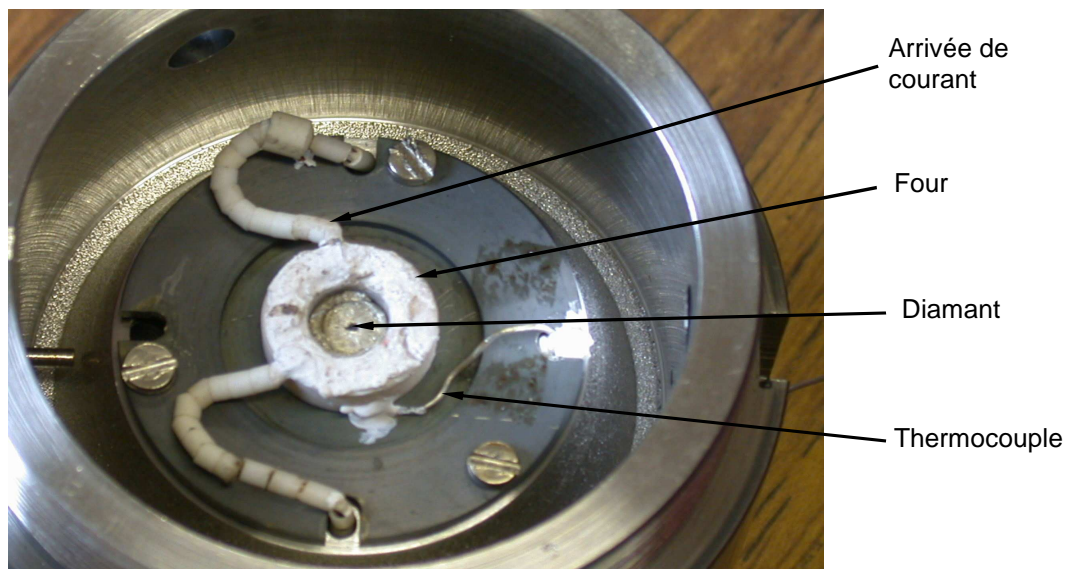


Figure 2.5 : Vue de dessus du corps de la cellule ouverte, munie d'un four interne.

augmente la puissance d'alimentation, la chaleur dégagée par le four augmente.

Cette géométrie conduit à une bonne homogénéité de la distribution de température dans l'environnement proche de l'échantillon, ainsi qu'à une stabilisation rapide de la température de l'échantillon. Cependant, elle induit aussi de fortes pertes thermiques à travers les pièces périphériques de la cellule, comme nous avons pu le constater grâce à différents tests.

2.1.4 Chargement de la CED

Le composé étudié au cours de ce travail de thèse requiert des conditions particulières lors du chargement de la cellule à enclumes de diamant, en raison de son extrême hygroscopicité. Dans un premier temps, le joint en rhénium est pré-indenté à une épaisseur de l'ordre de $40 \mu\text{m}$. Le perçage d'un trou de diamètre variant entre 150 et $250 \mu\text{m}$ est alors réalisé par électro-érosion.¹ Après nettoyage, le joint est positionné entre les diamants et le four interne est placé autour des diamant. On peut alors effectuer le chargement de l'échantillon, en atmosphère contrôlée (dans une boîte à gants). La cellule et l'échantillon, contenu dans une ampoule scellée, sont placés dans la boîte à gants contenant de l'argon. L'échantillon est ensuite finement broyé dans un mortier.

¹Les diamants utilisés au cours de ce travail possèdent une culasse de 400 ou $500 \mu\text{m}$ de diamètre, selon les cas.

Avec la poudre ainsi obtenue, on remplit le trou du joint, dans lequel se trouvent déjà les jauges de pressions. Après avoir tassée la poudre, la cellule à enclumes de diamant est refermée de façon étanche, puis sortie de la boîte à gants. L'inconvénient de ce type de chargement est que l'on applique une pression sur l'échantillon, que l'on ne peut pas contrôler, lorsqu'on ferme la CED. Néanmoins, il est indispensable si nous voulons éviter que l'échantillon ne soit contaminé.

Le chlorure de zinc est non seulement hygroscopique mais il est aussi très réactif. Il est donc très difficile de trouver un milieu transmetteur de pression ne réagissant pas avec l'échantillon, que l'on puisse charger dans une boîte à gants. Les expériences en cellules à enclumes de diamant ont donc été réalisées sans milieu transmetteur de pression. En revanche, la poudre de chlorure de zinc était tassée minutieusement dans le trou du joint afin de remplir entièrement la cavité haute pression. La pression maximale n'étant pas très élevée, au cours de ce travail, on peut considérer que l'échantillon était soumis à une pression relativement hydrostatique.

2.1.5 L'enceinte à vide

A pression et température ambiantes, la forme stable du carbone est le graphite. Le diamant est seulement **métastable**, voir le diagramme de phase du carbone figure 2.6.

Cependant, l'énergie d'activation nécessaire pour transformer les liaisons sp^3 du diamant en liaisons sp^2 de la structure graphite est très élevée en comparaison du gain d'énergie obtenue après cette transition. Comme la transition diamant-graphite dépend de l'énergie d'activation, les diamants ne doivent pas être chauffés, afin de ne pas favoriser cette transition.

En présence d'oxygène, les diamants s'oxydent à des températures relativement basses. A environ 600 °C, la surface du cristal subit un début de dégradation, qui augmente à mesure que la température augmente. En revanche, la graphitisation ne se produit qu'aux alentours de 1500 °C dans le vide, ce qui est une température relativement élevée pour des expériences en cellule à enclumes de diamant.

Dans la mesure où nous souhaitons atteindre des températures bien supérieures à 600 °C, au cours de cette thèse, nous avons été confronté au problème évoqué ci-dessus.

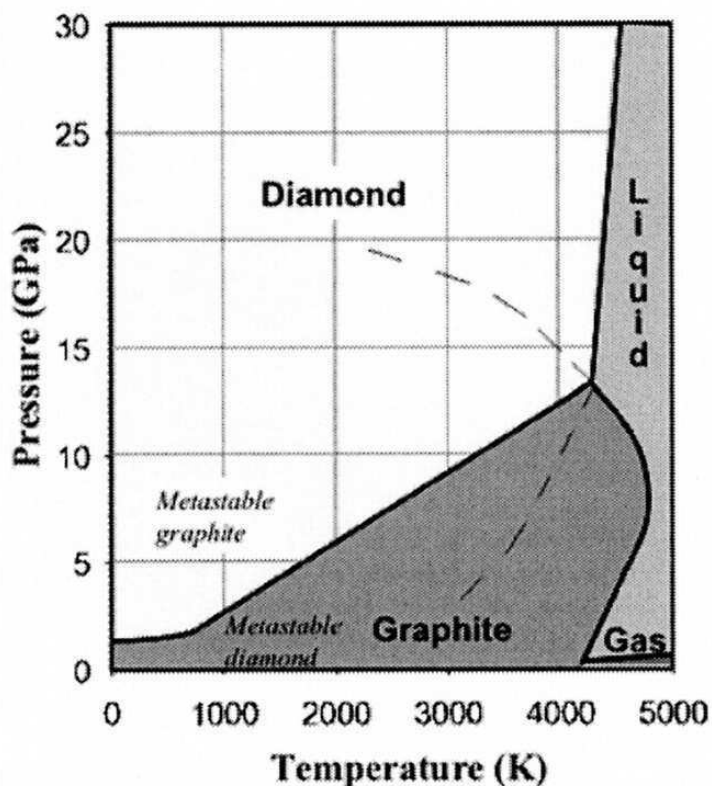


Figure 2.6 : Diagramme de phase du carbone. Dans notre environnement, le graphite est une phase stable, alors que la phase diamant est métastable. En raison de la barrière d'activation élevée pour la transformation du diamant en graphite, le diamant peut exister à température ambiante.

Afin d'y remédier, nous avons mis au point une enceinte permettant de maintenir la cellule à enclumes de diamant sous vide, et ainsi éviter l'oxydation des diamants au cours du chauffage (voir figure 2.7).

La chambre à vide est réalisée en acier inoxydable et comporte deux fenêtres optiques en mylar afin de laisser passer le rayon laser (spectroscopie Raman) ou le faisceau de rayons X (diffraction, absorption de rayons X). Lorsqu'on place la CED dans l'enceinte, ses faces supérieure et inférieure sont donc situées en face des fenêtres en mylar.

D'autre part, comme on désire chauffer la cellule, le manchon chauffant ainsi que le four interne doivent être reliés à une alimentation électrique. Des passages électriques étanches sont donc pratiqués sur la face supérieure de l'enceinte, afin de pouvoir effectuer les branchements adéquats.

De même, un passage est réalisé pour relier le capot de la cellule, à l'intérieur de l'enceinte, à la bouteille d'hélium située à l'extérieur de l'enceinte et permettant de faire

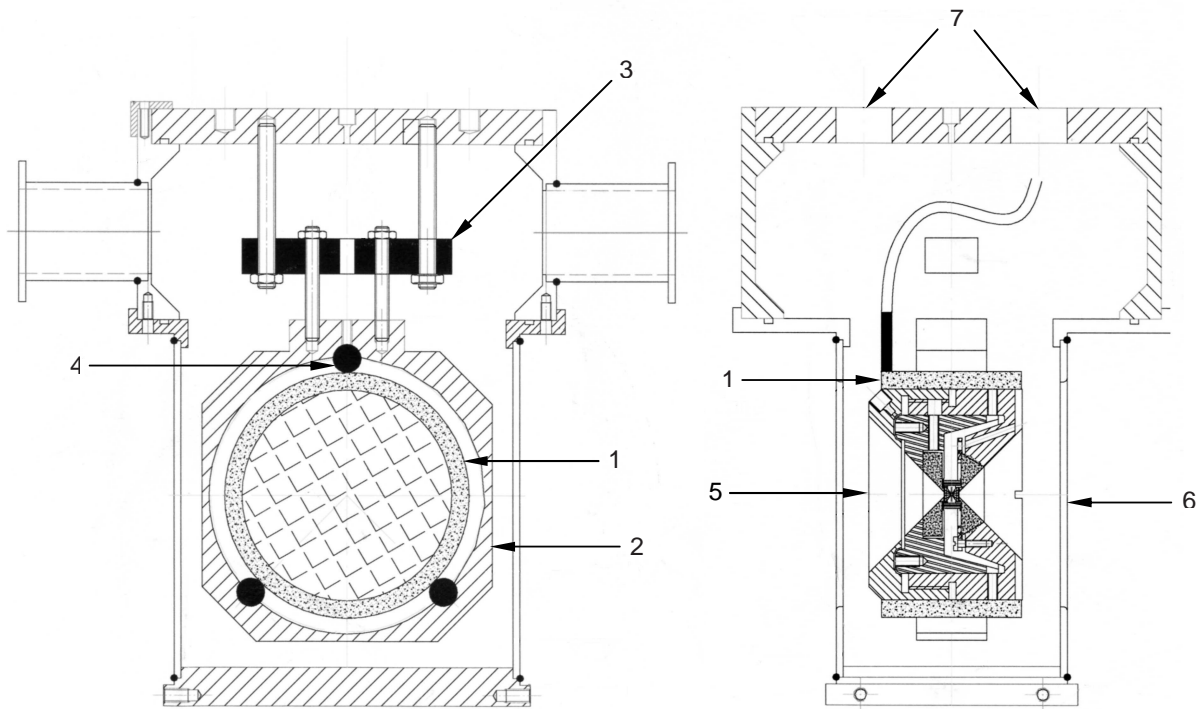


Figure 2.7 : Vues en coupe, de face et de profil, de l'enceinte à vide utilisée lors de ce travail. 1 : manchon chauffant, 2 : support inox, 3 et 4 : céramique isolante, 5 : CED, 6 : fenêtre en mylar, 7 : passages électriques étanches.

varier la pression.

La CED étant relativement proche des fenêtres en mylar, celles-ci sont refroidies avec de l'air comprimé tout au long de l'expérience, afin d'éviter qu'elles ne fondent.

En utilisant ce dispositif, il est possible d'atteindre des températures supérieures à 1000°C sans risquer de détériorer les enclumes de diamant. Cependant, un des principaux inconvénients de cette enceinte est l'atténuation et la diffusion du signal transmis, dues aux fenêtres en mylar. D'autre part, le temps de chauffage est beaucoup plus long dans le vide, en raison de l'absence de conduction thermique.

2.2 La presse Paris-Edimbourg

La presse « gros volume » Paris-Edimbourg a été développée, à l'origine, pour des expériences de diffraction de neutrons haute pression par Besson *et al.* [5]. En effet,

à cause de la faible section efficace des neutrons, il est nécessaire d'avoir un « gros » échantillon, ce qui n'est pas le cas dans une cellule à enclumes de diamant. Dans les années suivantes, le dispositif a été adapté à la diffraction et à l'absorption de rayons X [6, 7].

La presse utilisée au cours de ce travail (V3) pèse environ 50 kg et a pour dimensions : $200 \times 200 \times 309$ mm³. Son faible encombrement ainsi que sa légèreté en font un outil facilement transportable et installable sur des stations expérimentales de rayons X.

Des expériences ont été menées jusqu'à des pressions de l'ordre de 9 GPa et des températures supérieures à 1200 °C avec des presses type Paris-Edimbourg, ce sur des échantillons de 1 à 3 mm³ de volume.

Ainsi, la différence majeure entre la presse Paris-Edimbourg et la cellule à enclumes de diamant est le volume de l'échantillon, et donc la pression qui peut lui être appliquée. Néanmoins, nous verrons dans les paragraphes qui suivent que les dispositifs chauffants sont très différents et peuvent aussi jouer dans le choix de l'un ou l'autre des outils haute pression.

2.2.1 Principe de fonctionnement

La figure 2.8 représente une vue en coupe de la presse V3, sur laquelle apparaissent les différents éléments constitutifs. Le principe d'une presse gros volume est le même que pour une CED : l'échantillon est maintenu entre deux enclumes sur lesquelles est appliquée une force verticale grâce à un système de piston. La pression uniaxiale sur les enclumes est transformée en une pression quasi-hydrostatique sur l'échantillon par le biais du joint qui l'entoure.

Une pression de fluide hydraulique (huile) est appliquée à la base du piston. Celui-ci pousse alors un siège en carbure de tungstène (WC), sur lequel repose une enclume en WC. A l'opposé, la culasse a pour fonction de maintenir fixe la deuxième enclume. Le volume haute pression se trouve alors entre les deux enclumes positionnées en vis-à-vis. De même que pour les CED, la force appliquée sur une surface relativement grande des faces arrières des enclumes est transmise entre les enclumes sur une surface beaucoup plus faible ce qui engendre une multiplication de la pression.

Notons que comme les enclumes sont en carbure de tungstène dans une presse

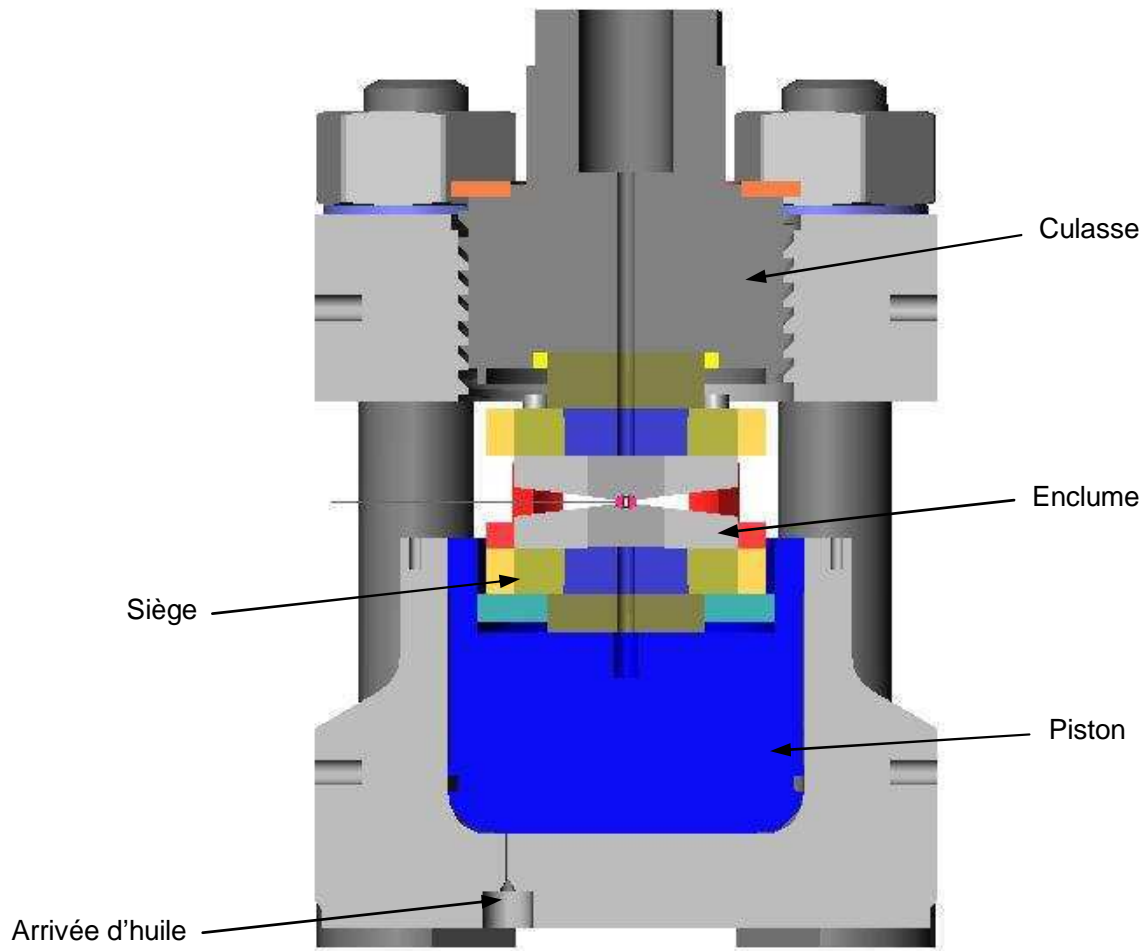


Figure 2.8 : Vue en coupe de la presse Paris-Edimbourg V3.

Paris-Edimbourg, celle-ci ne possède pas de fenêtre optique sur le volume expérimental contrairement aux CED. Ceci s'avérera particulièrement déterminant lorsqu'il s'agira de mesurer la pression (voir paragraphe 2.3).

2.2.2 Environnement de l'échantillon

Au cours de ce travail, nous avons utilisé des jeux d'enclumes à fonds plats, dont l'enclume basse comportait une rainure pour le thermocouple. Nous ne détaillerons pas ici les caractéristiques de ces enclumes et leur utilité lors d'expériences en température. En effet, elles ont été développées lors du travail de thèse de Y. Le Godec et sont très bien décrites dans son manuscrit [8].

Signalons cependant que le profil des enclumes est dessiné en vue d'atteindre des conditions de pression les plus hydrostatiques possibles, de minimiser le fluage du joint trans-

metteur de pression, de faciliter l'utilisation d'un thermocouple et surtout de permettre l'accès aux rayons X dans la cavité haute pression.

Lors d'expérience de diffraction ou d'absorption de rayons X, le faisceau passe entre les deux enclumes et traverse les parois du joint afin d'atteindre l'échantillon. Le joint est donc réalisé à partir d'un mélange de poudre de bore amorphe et de résine époxy, afin d'être le plus transparent possible aux rayons X. Sa forme particulière a été dessinée afin de transmettre une pression la plus hydrostatique possible dans l'échantillon.

Au cours de ce travail, toutes les expériences effectuées avec une presse Paris-Edimbourg ont nécessité un chauffage de l'échantillon. Nous avons donc, à chaque fois, utilisé le même montage des différents éléments présents à l'intérieur du joint. La figure 2.9 montre une vue en coupe d'un joint type utilisé lors des expériences présentées dans ce manuscrit. La majeure partie du montage a été optimisée lors de travaux antérieurs [8, 9]. Néanmoins, il nous a fallu apporter quelques modifications, en raison de l'hygroscopicité du composé étudié.

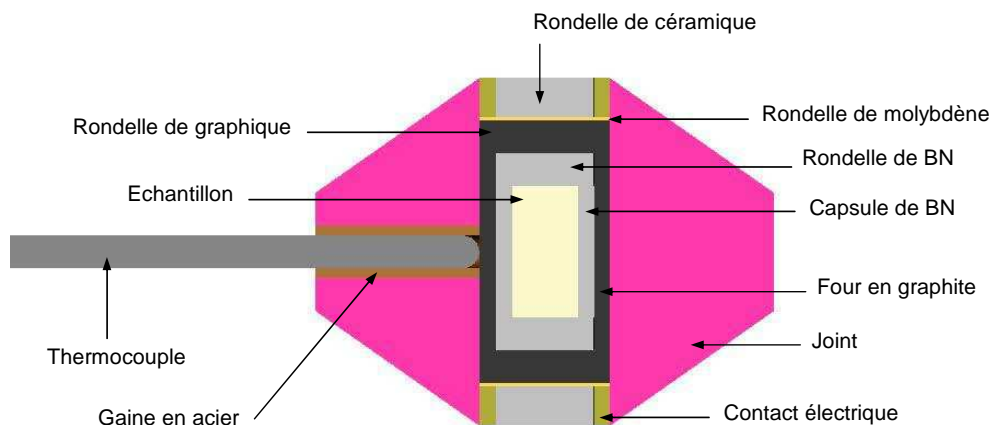


Figure 2.9 : Vue en coupe de l'environnement de l'échantillon, dans le cas de notre étude.

Le joint a pour dimensions : 7 mm de diamètre, 5 mm de hauteur et est percé par un trou de 2 mm de diamètre, dans lequel se trouvent l'échantillon et son environnement. L'échantillon est placé au centre d'un empilement de différentes pièces de symétrie cylindrique. L'élément chauffant est constitué d'un cylindre creux en graphite. Son principe repose sur l'effet Joule. Le courant arrive par l'enclume supérieure, qui touche le contact électrique en inox, et alimente le four tubulaire en graphite. Des rondelles de molybdène et de graphite sont utilisées afin d'assurer un bon contact

électrique entre l'acier inoxydable et le four.

La céramique placée à l'intérieur des contacts électriques assure une meilleure isolation thermique. En effet, il a été démontré que la perte de chaleur dans ce système a lieu principalement au niveau de ces contacts électriques [10].

Dans certains cas, il peut y avoir une contamination chimique de l'échantillon par le carbone. Il est donc important d'isoler l'échantillon du four en graphite. Pour cela, on utilise des capsule de nitrure de bore (BN), un matériau chimiquement inerte, transparent aux rayons X et qui est un bon transmetteur de pression et de température.

L'échantillon à étudier se trouve donc à l'intérieur d'une capsule de BN, elle-même située dans le four en graphite. De plus, comme dans beaucoup d'expériences d'absorption de rayons X dans une presse gros volume, l'échantillon doit être « dilué » dans une matrice inerte afin de ne pas trop absorber le faisceau de rayons X.

Le matériau à étudié est broyé en grains micrométriques et mélangé à de la poudre de BN : inerte, transparente aux rayons X et possédant un point de fusion élevé. Plusieurs essais ont été fait afin de déterminer les proportions du mélange idéal (saut relatif du spectre d'absorption de 0.8). Dans ce cas, la matrice utilisée sert aussi de jauge de pression (voir chapitre 2.3).

Un trou est percé dans le joint afin que le thermocouple servant à mesurer la température se l'échantillon soit placé le plus près possible de celui-ci. Cependant, cela peut avoir pour inconvénient d'affaiblir le joint. La mesure de température sera détaillée dans le paragraphe 2.4.1.

2.2.3 Chargement du joint

Dans la majorité des expériences, le chargement du joint ne pose pas de gros problèmes, puisqu'il « suffit » d'usiner les différents éléments décrits dans le paragraphe précédent, de mélanger de façon homogène l'échantillon avec la matrice choisie, puis d'effectuer le montage dessiné sur la figure 2.9.

Or, comme nous l'avons déjà signalé, le composé étudié au cours de cette thèse est extrêmement hygroscopique et doit donc être manipulé exclusivement en boîte à gants. Contrairement à une cellule à enclumes de diamant, on ne peut insérer une presse Paris-Edimbourg dans une boîte à gants. Il a donc fallu effectuer le chargement de l'échantillon et le montage des différents éléments dans une boîte à gants, puis utili-

ser un système permettant de fermer de façon étanche le joint, avant de le mettre dans la presse. Le dispositif, appelé « clamp » est dessiné sur les figures 2.10 et 2.11 [11]. Il

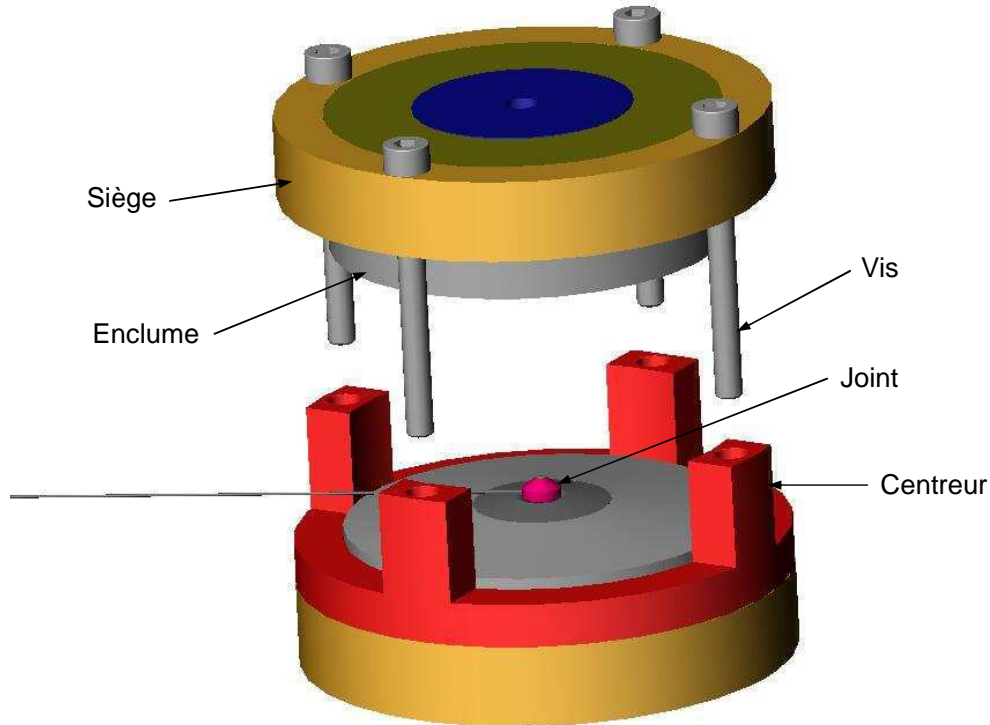


Figure 2.10 : Vue éclatée du clamp.

est constitué de 2 enclumes en WC, 2 sièges en WC, 1 centreur et 4 vis.

La première étape du processus consiste à charger le joint dans une boîte à gants, puis à le placer entre les enclumes, ce toujours en atmosphère contrôlée. Avant de l'exposer à l'air libre, il faut appliquer une pression suffisante sur les enclumes afin que l'air ne puisse pas passer entre les enclumes et le joint lorsqu'on sort l'ensemble de la boîte à gants. Pour cela, au lieu d'avoir des sièges « classiques », on utilise des sièges possédant quatre trous à 90° les uns des autres. On peut alors se servir de vis, passant par ces trous, pour rapprocher les sièges et ainsi maintenir le joint étanche.

Les manipulations en boîte à gants sont très délicates. C'est pourquoi on utilise une pièce permettant de centrer plus facilement les enclumes par rapport aux sièges.

Une fois le clamp serré, on peut le sortir à l'air libre sans risquer de contaminer l'échantillon et l'insérer dans la presse Paris-Edimbourg, entre le piston et la culasse, afin d'appliquer la pression (voir figure 2.8).

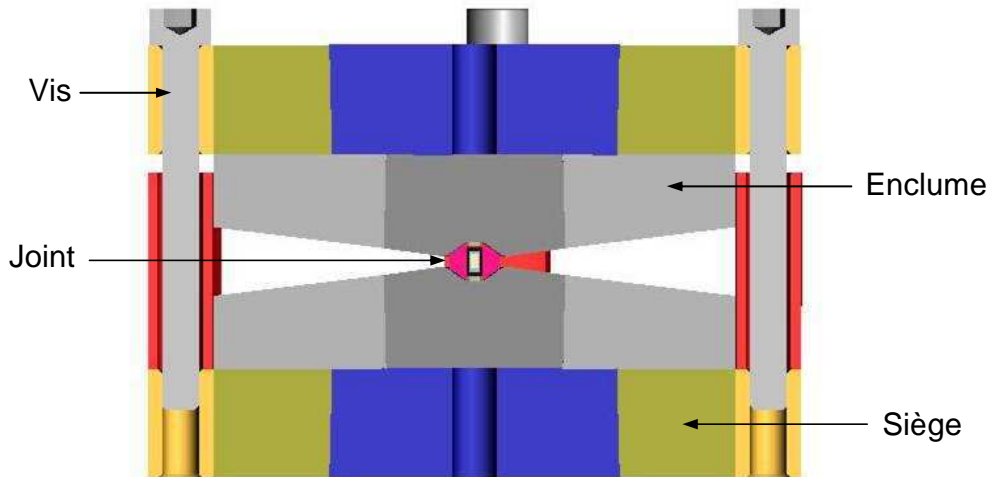


Figure 2.11 : Vue en coupe du clamp.

2.3 Mesure de la pression

Bien que l'on connaisse la relation $P = F/S$, on ne peut déduire la pression exercée sur l'échantillon de la force exercée sur l'arrière des enclumes (*i.e.* de la pression exercée sur la membrane de la CED, ou de la pression d'huile envoyée dans la presse Paris-Edimbourg). En effet, les frottements, la déformation des enclumes et le fluage du joint lors de la montée en pression ne sont pas prévisibles et dépendent des conditions expérimentales (montage de la cellule, fabrication du joint, etc...). Il est donc indispensable de mesurer la pression *in situ*, c'est-à-dire de placer une jauge de pression à côté de l'échantillon.

Comme nous l'avons fait jusqu'à présent dans ce chapitre, nous ne donnerons pas une liste exhaustive des techniques de mesure de pression, mais nous nous bornerons à décrire celles utilisées au cours de ce travail.

2.3.1 Les jauges de luminescence

Ces jauges sont des cristaux (en général des aluminates, des borates ou du YAG) dopés par des ions métalliques. Ils possèdent un certain nombre de raies de fluorescence provenant de la perturbation des niveaux électroniques des impuretés par le champ cristallin [12, 13]. La mise sous pression d'une jauge de luminescence induit une modification du champ cristallin vu par les ions dopants, ce qui a pour effet de faire varier les niveaux d'énergie et donc la valeur des longueurs d'onde caractéristiques

de ces raies. La connaissance de la loi de comportement de cette longueur d'onde en fonction de la pression permet de mesurer celle-ci avec un laser et un spectromètre.²

Ce décalage en pression des raies de luminescence est une propriété très générale des cristaux dopés et tous peuvent donc, théoriquement, servir de jauge de luminescence. Cependant, on observe également un décalage en température de ces raies. Il est donc important de choisir comme jauge des composés dont les lois de dépendance des longueurs d'onde de luminescence en pression et en température sont découplées, c'est-à-dire qui sont de la forme :

$$\Delta\lambda(P, T) = \lambda(P, T) - \lambda(P_0, T_0) = \Delta\lambda(P, T_0) + \Delta\lambda(P_0, T) \quad (2.1)$$

Deux composés dont nous allons maintenant décrire les propriétés, répondent effectivement à ce critère : le rubis, et le borate de strontium dopé au samarium ($\text{SrB}_4\text{O}_7: \text{Sm}^{2+}$).

Le rubis

Le rubis est un matériau constitué d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 (appelé corindon), dopé par des ions Cr_3^+ . Il possède plusieurs raies de luminescence, dont deux particulièrement intenses, notées R_1 et R_2 . Le déplacement de la longueur d'onde de la raie R_1 a d'abord été calibré en fonction de l'équation d'état de NaCl par Barnett *et al.* [14] puis par Piermarini *et al.* [15] jusqu'à une pression de 19.5 GPa. Mao l'a ensuite recalibrée en 1986 dans des conditions quasi-hydrostatiques, jusqu'à 80 GPa [16]. Puis le champ d'application de cette calibration a été étendue à 120 GPa par Datchi *et al.* en 1997 [17].

La loi donnant la pression de l'échantillon dans le cas où le milieu transmetteur présente de bonnes propriétés d'hydrostaticité a pour forme :

$$P = \frac{0.274\lambda_{R_1}(P=0)}{7.665} \left[\left(\frac{\lambda_{R_1}(P)}{\lambda_{R_1}(P=0)} \right)^{7.665} - 1 \right] \quad (2.2)$$

où $\lambda_{R_1}(P)$ et $\lambda_{R_1}(P=0)$ représentent les longueurs d'onde de la raie R_1 respectivement à P et $P=0$.³ Dans le cas où le milieu transmetteur de pression serait non-hydrostatique, le paramètre $B = 7.665$ vaudrait $B = 5$.

²Notons ici que comme la presse Paris-Edimbourg ne possède pas de fenêtre optique, les jauges de luminescence sont inutilisables lors d'expériences « gros volumes ».

³ λ_{R_1} dépend fortement du dopage, c'est-à-dire de la concentration en ions Cr_3^+ dans le corindon. Or celui-ci varie suffisamment d'un échantillon à l'autre pour qu'il soit nécessaire de mesurer $\lambda_{R_1}(P=0)$ avant chaque expérience.

La position de la raie R_1 dépend également de la température. Plusieurs études ont montré que le déplacement en pression et celui en température sont découplés, de telle manière que la longueur d'onde λ_{R_1} vérifie l'équation (2.1).

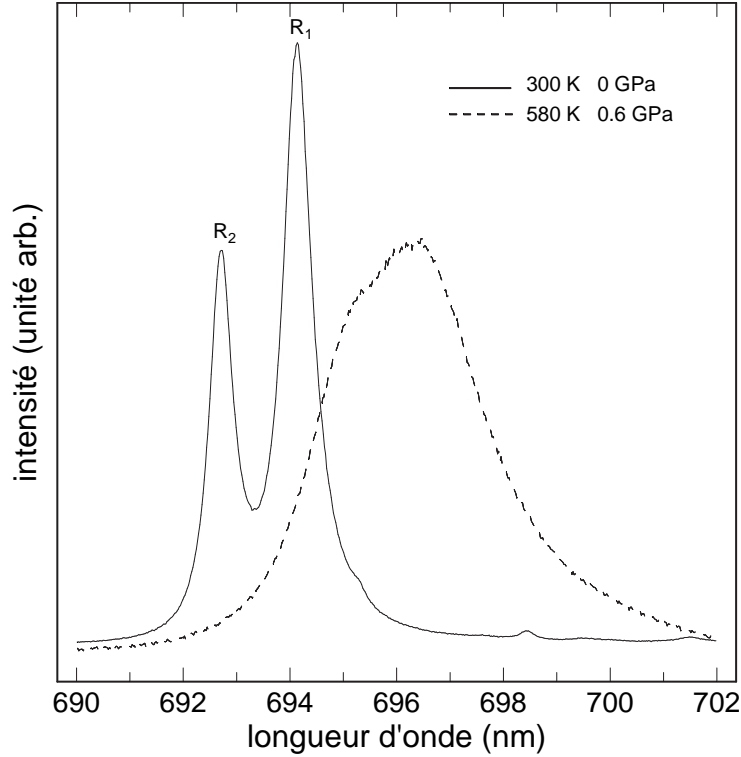


Figure 2.12 : Exemple de spectres de luminescence d'une bille de rubis à différentes pressions et températures.

De nombreuses calibrations du déplacement en longueur d'onde en fonction de T sont disponibles dans la littérature. Une étude récente menée par Datchi *et al.* [17] a montré qu'entre 300 et 600 K, le déplacement en longueur d'onde du rubis est très bien reproduit par une droite de pente $7.3 \times 10^3 \pm 10^{-4}$ nm/K.

Au-dessus de 600 K, ils observent une déviation par rapport au comportement linéaire. Un ajustement des mesures entre 600 K et 800 K par un polynôme du second degré donne :

$$\Delta\lambda_{R_1}(T > 600) = 2.22 + 7.7 \times 10^{-3}\Delta T + 5.5 \times 10^{-6}\Delta T^2 \quad (2.3)$$

avec $\Delta T = T - 600$ K.

Ces mêmes auteurs montrent que l'on peut également ajuster le déplacement total entre 300 et 800 K par un polynôme d'ordre 3, avec le résultat :

$$\Delta\lambda_{R_1}(300 < T < 800) = 7.48 \times 10^{-3}\Delta T - 2.88 \times 10^{-6}\Delta T^2 + 8.32 \times 10^{-9}\Delta T^3 \quad (2.4)$$

L'échelle du rubis est donc bien connue, néanmoins son utilisation présente plusieurs désavantages à haute température. En effet, la raie R_1 appartient à un doublet qui n'est bien résolu qu'à basse température (voir figure 2.12). Au fur et à mesure que la température augmente, les deux lignes s'élargissent et se recouvrent, formant vers 550 K une large bande asymétrique. De plus, le fond continu de luminescence croît rapidement avec la température et rend la mesure difficile au-dessus de 700 K.

D'autre part, l'existence d'une dépendance en température du déplacement en longueur d'onde implique de connaître parfaitement la température de l'échantillon si l'on désire une mesure précise de la pression : une incertitude de 5 K sur la température entraîne une erreur de 0.1 GPa sur la pression.

L'idéal serait donc une jauge de luminescence dont la longueur d'onde caractéristique ne varierait pas, ou peu, avec la température.

Le borate de strontium dopé au samarium

Les limites, évoquées ci-dessus, du rubis comme jauge de pression à haute température ont motivé la recherche de composés fluorescents mieux adaptés aux études à haute pression et haute température. En 1989, Lacam *et al.* [18] proposent l'utilisation du borate de strontium dopé au samarium ($\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Sm}^{2+}$), qui possède une raie de luminescence dont la position dépend très peu de la température, comme nous le verrons au cours de ce paragraphe.

$\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Sm}^{2+}$ possède, comme le rubis, un ensemble de raies de luminescence dont la longueur d'onde varie avec la pression. La loi de dépendance en pression de la longueur d'onde de la raie intense indexée $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_0$ a été calibrée jusqu'à 130 GPa. La fonction $P(\lambda)$ est la suivante [17] :

$$P = A\Delta\lambda \left(\frac{1 + B\Delta\lambda}{1 + C\Delta\lambda} \right) \quad (2.5)$$

où $\Delta\lambda = \lambda(P) - \lambda(0)$,

$A = 0.248 \text{ GPa/nm}$,

$B = 9.29 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$,

et $C = 2.32 \cdot 10^{-2} \pm 6 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$.

Cette loi est valable aussi bien en milieu quasi-hydrostatique qu'en milieu non-hydrostatique.

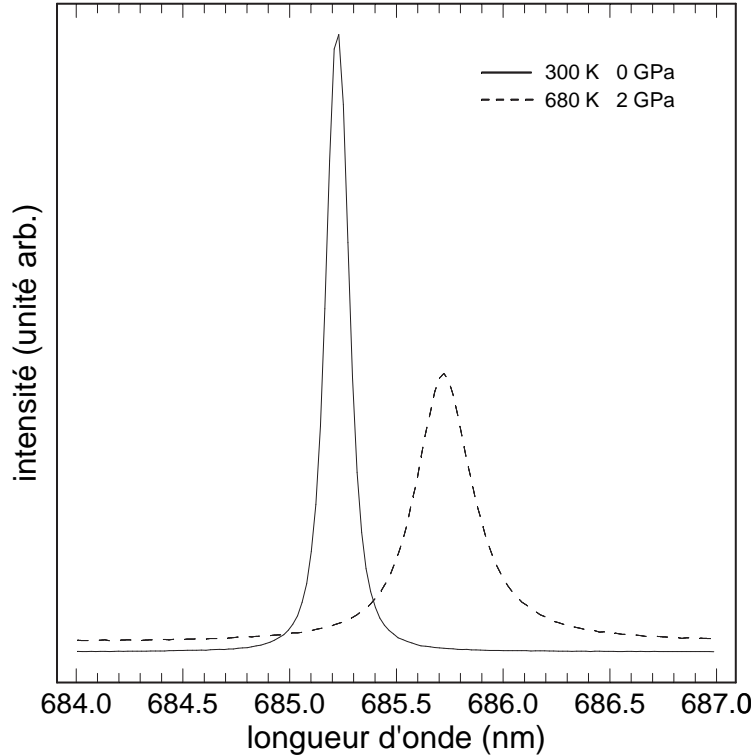


Figure 2.13 : Raie ${}^5D_0-{}^7F_0$ de $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Sm}^{2+}$ à différentes pressions et températures.

Le comportement en température du déplacement des raies de fluorescence de ce composé a aussi été étudié. Jusqu'à 500 K, ce déplacement est négligeable, et entre 500 et 900 K il s'écrit :

$$\Delta\lambda_{0-0}(500 < T < 900) = 1.06 \times 10^{-4}(T - 500) + 1.5 \times 10^{-7}(T - 500)^2 \quad (2.6)$$

Le borate de strontium dopé au samarium, bien que peu utilisé car plus difficile à synthétiser que le rubis, présente un grand nombre d'avantages sur ce dernier :

- le pic calibré est un singulet au lieu d'un doublet dans le cas du rubis, ce qui permet un pointage plus précis du maximum
- le déplacement en fonction de la température des raies de fluorescence de ce composé est très faible et peut être négligé

L'inconvénient majeur que ce composé peut présenter face au rubis est une mauvaise inertie chimique, ce qui rend son emploi contre-indiqué dans le cas d'études de systèmes fortement réactifs (notamment dans le cas de fluides denses comme O_2 ou H_2O), mais aucune difficulté de cet ordre n'a jamais été rencontrée lors d'expériences sur le chlorure de zinc.

D'autre part, au-delà de 800 K, l'intensité de la raie 5D_0 - 7F_0 devient tellement faible que l'utilisation de $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Sm}^{2+}$ comme calibrant de pression devient impossible.

2.3.2 Les jauges Raman

Le principe de ces jauges ne consiste plus à mesurer la pression en observant la perturbation des niveaux électroniques d'une impureté par un champ cristallin, mais en observant le déplacement en pression et en température d'un phonon optique actif en Raman, d'un composé donné, déplacement qui aura préalablement été calibré par comparaison avec un autre type de jauge de pression.

Les meilleurs candidats sont le diamant et le nitrure de bore cubique (c-BN), car ils ont une forte activité Raman aux nombres d'onde d'environ 1333 cm^{-1} pour le diamant et 1056 cm^{-1} pour c-BN, dans les conditions ambiantes.

Au cours de ce travail, nous avons mesuré le déplacement du mode Raman du diamant en fonction de la température. Par la suite, nous détaillerons donc uniquement le cas du diamant comme jauge Raman (voir paragraphe 2.4.3).

2.3.3 Les jauges pour rayons X

Historiquement, ces jauges de pression ont été les premières à avoir été utilisées. Tous les autres systèmes de mesure de pression ont d'ailleurs été calibrés par rapport à celui-ci.

Le principe est de mesurer, par la technique de diffraction sur poudre, l'évolution en pression du paramètre de maille d'un matériau de référence dont l'équation d'état $P(V, T)$ est très bien connue. Le matériau utilisé doit être suffisamment compressible pour permettre une détermination précise de la pression et ne doit pas présenter de transition de phase dans le domaine (P, T) de l'expérience. Ce type de jauges peut donc être utilisé dans des dispositifs ne possédant pas d'ouverture optique (presse Paris-Edimbourg par exemple), contrairement aux jauges de luminescence ou Raman. Plusieurs composés sont couramment utilisés, par exemple NaCl, Au, LiF et Pt. Néanmoins, le composé étudié au cours de ce travail étant très réactif, nous avons choisi d'utiliser h-BN (très peu réactif) comme jauge de pression. Nous détaillerons donc uniquement les caractéristiques de ce composé.

L'équation d'état de ce calibrant a été étudiée par Y. Le Godec [8]. Il a une très bonne inertie chimique, une conductivité thermique élevée associée à un coefficient de dilatation thermique modéré (h-BN peut donc supporter de forts chocs thermiques). Le Godec *et al.* [19] ont proposé une équation d'état ajustée prenant en compte un grand nombre de données et valide dans un domaine de température de 298 à 1273 K et jusqu'à une pression de 6.7 GPa. Cette équation d'état a pour forme :

$$p(T, f) = 3B_0(T)f(1 + 2f)^{5/2} \left[1 - \frac{3}{2}(4 - B'(T))f \right] \quad (2.7)$$

où

$$f = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V(T)}{V_0(T)} \right)^{-2/3} - 1 \right] \quad (2.8)$$

$$V_0(T) = V_0 \exp \left(\int \alpha_0(T) dT \right) \quad (2.9)$$

où α_0 est le coefficient de dilatation thermique volumique à pression ambiante,

V_0 est le volume de la maille dans les conditions ambiantes,

$V_0(T)$ à haute température et pression ambiante,

$V(T)$ à haute pression et haute température.

$$B_0(T) = - \left(\frac{\partial p}{\partial \ln V} \right)_{p=0, T} \quad (2.10)$$

$$B_0(T) = B_0(T_0) + a(T - T_0) \quad (2.11)$$

$$B'(T) = \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_T = B'(T_0) + b(T - T_0) \quad (2.12)$$

avec $T_0 = 298K$.

Le coefficient de dilatation thermique volumique de h-BN est $\alpha_0 = 36.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans les conditions ambiantes [20, 21, 22] et sa variation en fonction de la température, à pression ambiante, est connue [22] :

$$\alpha_0(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (2.13)$$

où $A = 35.259 \text{ } 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,

$B = 0.2095 \text{ } 10^{-8} \text{ K}^{-2}$,

$C = 1.236 \text{ } 10^{-11} \text{ K}^{-3}$

et $D = -7.1994 \text{ } 10^{-15} \text{ K}^{-4}$.

Les paramètres thermoélastiques, obtenus par Le Godec *et al.* après ajustement, pour h-BN sont :

le module d'incompressibilité volumique : $B_0(T_0 = 298 \text{ K}) = 27.6 \pm 0.5 \text{ GPa}$.

la dérivée première en pression du module d'incompressibilité volumique :

$$B' = 10.5 \pm 0.5 \text{ à } 298 \text{ K}.$$

la dérivée première en température du module d'incompressibilité volumique :

$$a = -(0.81 \pm 0.05) \times 10^{-2} \text{ GPa/K}.$$

la dérivée en température de B' : $b = (0.16 \pm 0.04) \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$.

Dans la suite de ce travail, nous nous servirons donc de cette équation d'état afin de mesurer la pression *in situ* lors d'expériences en presse Paris-Edimbourg. Cependant, de même que lors de l'utilisation du rubis comme jauge de pression, il est indispensable de connaître la température de l'échantillon afin de mesurer la pression à laquelle il est soumis.

2.4 Mesure de la température

2.4.1 La mesure de température par thermocouple

Le thermocouple est sans doute l'outil le plus pratique et le plus rapide pour réaliser une mesure de température. C'est pourquoi il est utilisé en cellules à enclumes de diamant comme en presse Paris-Edimbourg. Dans chacune de nos expériences, nous avons utilisé un thermocouple chromel-alumel (type K).

Cependant, la partie la plus délicate d'une mesure de température par thermocouple est le positionnement du thermocouple lui-même. En effet, les gradients de température à l'intérieur des différents fours ne sont pas négligeables. Il est donc nécessaire de positionner le thermocouple le plus près possible de l'échantillon, afin de mesurer effectivement sa température.

Dans le cas des expériences en CED, amener un thermocouple en contact direct de l'échantillon est une opération délicate pour plusieurs raisons :

- le thermocouple est très fin (son diamètre doit être inférieur à celui de l'échantillon), il est donc très fragile et casse facilement.
- l'environnement de l'échantillon (joint, four ...) laisse très peu de place pour le thermocouple.
- même si l'on réussit à positionner correctement le thermocouple, celui-ci peut

bouger lors de la montée en pression et s'éloigner de l'échantillon.

Une solution de secours est d'utiliser un thermocouple fixé sur la table d'un des deux diamants. En effet, le diamant possède une grande conduction thermique, donc la différence de température entre la table et la culasse des diamants est faible.

Dans le cas général des expériences en presse Paris-Edimbourg, un trou est percé à travers le joint, le four en graphite et la capsule de BN, afin que le thermocouple puisse être positionné au cœur de l'échantillon.

Cependant, le cas des expériences effectuées au cours de ce travail est particulier puisque l'échantillon étudié ne doit en aucun cas se trouver en contact avec l'air. Nous avons donc choisi de ne pas percer le four ni la capsule de BN, et de placer le thermocouple en contact avec la paroi externe de l'élément chauffant (voir figure 2.9).

D'après des études antérieures effectuées par Y. Hammi [10] et R. Debord [23], des calculs par éléments finis ont montré que, dans le cas d'un montage identique à celui que nous avons utilisé, les gradients thermiques dans le four tubulaire sont principalement axiaux et négligeables dans la direction radiale, pour l'étude d'un composé solide (les gradients sont quasiment nuls dans un liquide, la conduction étant excellente). D'autre part, il a été montré que le point le plus chaud est situé sur la paroi interne du four, et qu'il existe une faible différence de température entre la paroi interne et la paroi externe du four. Ainsi, nos mesures par thermocouple surestiment légèrement la température réelle de l'échantillon : une quinzaine de degrés à 800 °C.

La mesure par thermocouple reste donc une excellente méthode pour mesurer la température dans une presse Paris-Edimbourg même lorsque le thermocouple se situe sur la paroi **externe** du four en graphite.

En conclusion, quel que soit le type d'expérience, la chose primordiale, lors d'une mesure par thermocouple, est le positionnement du thermocouple par rapport à l'échantillon. Dans les cas où il est impossible de placer le thermocouple sur l'échantillon, il est indispensable de déterminer la différence entre la température mesurée et celle de l'échantillon. Ceci peut être fait soit par un calcul utilisant la méthode des éléments finis [10, 23], soit par une calibration expérimentale.

2.4.2 Utilisation du couple (rubis, $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Sm}^{2+}$)

En plaçant avec l'échantillon les deux jauges de luminescence : rubis et $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Sm}^{2+}$ dans la cavité haute pression-haute température, il est possible d'effectuer une mesure *in situ* et simultanée de la pression et de la température [24]. Pour cela, on utilise le fait que le déplacement en température de la raie ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$ du $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Sm}^{2+}$ est négligeable. D'autre part, dans le domaine de pression : $0 \leq P \leq 10$ GPa et le domaine de température : $300 \leq T \leq 600$ K, on peut considérer que le comportement de $\lambda_{R_1}(P, T_0)$ ainsi que celui de $\lambda_{0-0}(P)$ sont linéaires. On a donc :

$$\frac{\Delta\lambda_{0-0}(P)}{\Delta P} = 0.253 \quad \text{nm/GPa} \quad (2.14)$$

et

$$\frac{\Delta\lambda_{R_1}(P, T_0)}{\Delta P} = 0.365 \quad \text{nm/GPa} \quad (2.15)$$

d'autre part, d'après Datchi *et al.* [17], le déplacement en température de la raie R_1 suit la loi :

$$\frac{\Delta\lambda_{R_1}(P_0, T)}{\Delta T} = 7.3 \times 10^{-3} \quad \text{nm/K} \quad (2.16)$$

Des équations précédentes et de l'équation (2.1), on peut déduire la relation suivante :

$$\Delta T = 137 \left[\Delta\lambda_{R_1}(P, T) - 1.443\Delta\lambda_{0-0}(P) \right] \quad (2.17)$$

La précision de cette méthode est évidemment soumise à la précision avec laquelle on mesure la position des raies de luminescence des deux composés. A haute température, celle-ci est perturbée par l'élargissement des raies et la faible intensité des pics. Par exemple dans le domaine de validité de l'équation (2.17) ($P \leq 10$ GPa et $300 \leq T \leq 600$ K), si l'incertitude sur la position des pics est de ± 0.01 nm, alors l'incertitude en température est de ± 3.3 K. La présence d'un gradient de pression à l'intérieur du volume expérimental représente également une source d'erreur, qui peut toutefois être minimisée en prenant soin de placer les deux jauges de pression le plus près possible l'une de l'autre.

2.4.3 Diffusion Raman du diamant

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que l'utilisation du couple (rubis, $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Sm}^{2+}$) est limité au domaine de température : $300 \leq T \leq 600$ K. En revanche,

le diamant est une jauge Raman dont le déplacement du mode principal, en fonction de la température, a été étudiée jusqu'à 1850 K [25].

La variation de la fréquence du mode optique du diamant en fonction de la pression a été mesuré jusqu'à 40 GPa [26, 27]. Les auteurs trouvent un comportement linéaire :

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial P}\right)_T = 2.9 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa} \quad (2.18)$$

En revanche, l'évolution en température n'est pas linéaire, Herchen *et al.* [25] ont mesuré la variation suivante :

$$\Delta\sigma = -1.075 \times 10^{-5} \times T^2 - 0.00777 \times T + 1334.5 \quad (2.19)$$

où la température est en degrés Kelvin et $\Delta\sigma$ en cm^{-1} .

Cette allure de la courbe $\Delta\sigma(T)$ est confirmée par d'autres auteurs [28, 29, 30] (voir figure 2.14).

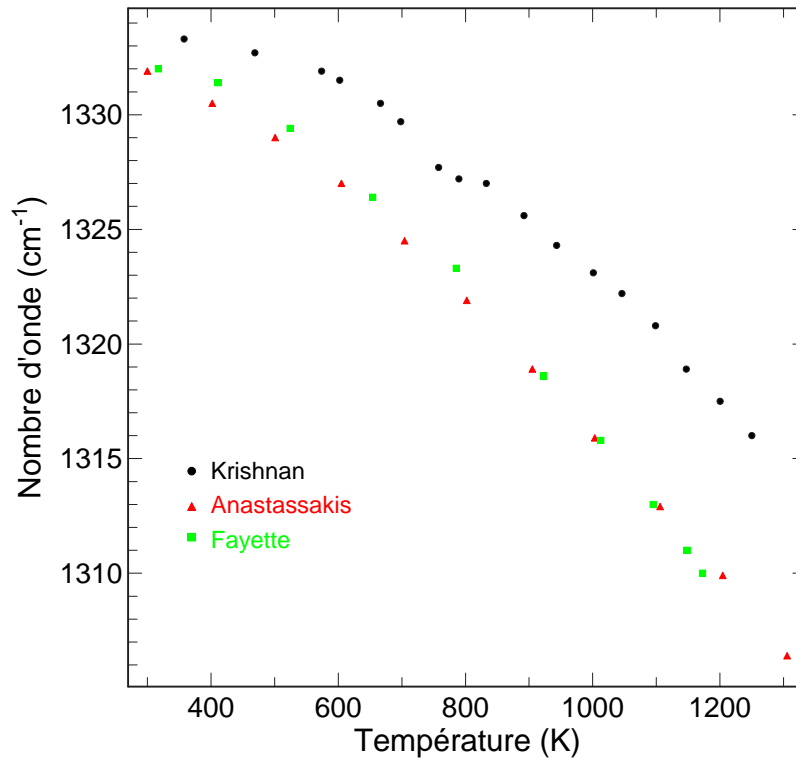


Figure 2.14 : Évolution de la fréquence du mode T_{2g} du diamant en fonction de la température.

On peut considérer que, dans une cellule à enclumes de diamant, seule la culasse des diamants se trouve sous pression. En effet, la culasse est en contact avec le milieu

transmetteur de pression, alors que la table est en contact avec le milieu extérieur à la CED.

Lors d'expériences à hautes pression et température, on observe donc deux signaux Raman du diamant différents, selon l'endroit où l'on se focalise :

- si l'on focalise le faisceau laser sur la culasse, on observera l'effet de la pression et celui de la température. La fréquence du phonon augmente lorsque la température augmente, et diminue lorsque la température croît.
- si l'on se focalise sur la table de l'enclume, on observera uniquement l'effet de la température.

De plus, comme le diamant est un excellent conducteur thermique, la température de la table des diamants est une bonne approximation de la température de l'échantillon. Le diamant pourrait donc être un bonne jauge de température, utilisable à plus de 2000 K. Cependant, comme nous pouvons le constater d'après l'allure des courbes sur la figure 2.14, les erreurs commises sur le calcul de la température peuvent être très importantes, surtout à basses températures.

Pour indication, l'équation 2.19 nous permet de calculer les erreurs suivantes, sachant que l'erreur sur la mesure du nombre d'onde du mode Raman du diamant est de : $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$, on aurait une incertitude de $\pm 35 \text{ K}$ à 300 K, $\pm 27 \text{ K}$ à 500 K et $\pm 17 \text{ K}$ à 1000 K.

Bibliographie

- [1] C. E. Weir, E. R. Lippincott, A. VanValkenburg, et E. N. Bunting *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*, **63**, p. 55, 1959.
- [2] H. K. Mao et P. M. Bell *Science*, **191**, p. 851, 1976.
- [3] H. K. Mao et P. M. Bell *Science*, **203**, p. 1004, 1979.
- [4] J. M. Besson et J. P. Pinceaux *Science*, **206**, p. 1073, 1979.
- [5] J. M. Besson, R. J. Nelmes, G. Hamel, J. S. Loveday, G. Weil, et S. Hull *Physica B*, **180**, 1992.
- [6] P. Grima, A. Polian, M. Gauthier, J. P. Itié, M. Mezouar, G. Weil, et J. M. Besson *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, p. 525, 1995.
- [7] M. Mezouar, J. M. Besson, G. Syfosse, J. P. Itié, D. Häusermann, et M. Hanfland *Phys. Status Solidi B*, **198**, p. 403, 1996.
- [8] Y. Le Godec, *Thèse de doctorat de l'université Paris 7*. 1999.
- [9] M. Mezouar, *Thèse de doctorat de l'université Paris 7*. 1997.
- [10] Y. Hammi, *Rapport de stage de DEA de l'université Paris 6*. 1995.
- [11] J. S. Loveday, G. Hamel, R. J. Nelmes, S. Klotz, M. Guthrie, et J. M. Besson *High Pressure Research*, **17**, p. 149, 2000.
- [12] J. H. Eggert, K. A. Goettel, et I. F. Silvera *Phys. Rev. B*, **40**, p. 5724, 1989.
- [13] J. H. Eggert, K. A. Goettel, et I. F. Silvera *Phys. Rev. B*, **40**, p. 5733, 1989.
- [14] J. D. Barnett, S. Block, et G. J. Piermarini *Rev. of Sci. Int.*, **44**, p. 1, 1973.
- [15] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, et R. A. Forman *J. Appl. Phys.*, **46**, p. 2774, 1975.
- [16] H. K. Mao, J. Xu, et P. M. Bell *J. Geophys. Rev.*, **91**, p. 4673, 1986.

-
- [17] F. Datchi, R. Le Toullec, et P. Loubeyre *J. Appl. Phys.*, **81**, p. 3333, 1997.
- [18] A. Lacam et C. Chateau *J. Appl. Phys.*, **66**, p. 366, 1989.
- [19] Y. Le Godec, D. Martinez-Garcia, M. Mezouar, G. Syfosse, J. P. Itié, et J. M. Besson *High Pressure Research*, **17**, p. 35, 2000.
- [20] R. S. Pease *Acta. Cryst.*, **5**, p. 356, 1952.
- [21] B. Yates, M. J. Overy, et O. Pirgon *Phil. Mag.*, **32**, p. 847, 1975.
- [22] V. L. Solozhenko, *D. Sc. Dissertation*. 1993.
- [23] R. Debord, D. Leguillon, G. Syfosse, et M. Fisher *High Pressure Research*, **23**, p. 451, 2003.
- [24] F. Datchi, *Thèse de doctorat de l'université Paris 6*. 1997.
- [25] H. Herchen et M. A. Cappelli *Phys. Rev. B*, **43**, p. 11740, 1991.
- [26] H. Boppart, J. Van Straaten, et I. F. Silvera *Phys. Rev. B*, **32**, p. 1423, 1985.
- [27] M. Hanfland et K. Syassen *Phys. Rev. B*, **31**, p. 6896, 1985.
- [28] R. S. Krishnan *Proc. Indian Acad. Sci.*, **24**, p. 46, 1946.
- [29] E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, F. H. Pollak, et M. Cardona *Solid State Commun.*, **8**, p. 133, 1970.
- [30] L. Fayette, B. Marcus, M. Mermoux, N. Rosman, L. Abello, et G. Lucazeau *J. Appl. Phys.*, **76**, p. 1604, 1994.

Chapitre 3

Outils d'investigation de la matière condensée sous conditions extrêmes

Dans ce chapitre, nous décrirons les techniques de caractérisation de matériaux à hautes pressions et hautes températures utilisées au cours de cette thèse, ainsi que les méthodes d'analyses de résultats.

En premier lieu, nous aborderons les outils d'études structurales dans les matériaux ordonnés et désordonnés issus de sources synchrotron (diffraction et absorption de rayons X). Puis, nous décrirons les expériences de diffusion Raman effectuées au laboratoire.

3.1 Le rayonnement synchrotron

3.1.1 Principe du rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron est fourni par un anneau de stockage, dans lequel des électrons circulent à une vitesse proche de celle de la lumière.

Les électrons sont soumis à l'action d'un champ magnétique afin de courber leur trajectoire, et subissent donc une accélération centripète. Or toute particule chargée soumise à une accélération émet un rayonnement électromagnétique. Ce rayonnement est émis dans la direction de déplacement de la particule chargée, suivant la tangente à leur trajectoire.

Capté à différents endroits de l'anneau, le rayonnement synchrotron est guidé vers les lignes de lumière. Le faisceau ainsi émis est polychromatique (« blanc »).

3.1.2 Intérêt du rayonnement synchrotron lors de mesures sous conditions extrêmes

Les deux problèmes principaux qui se posent dans le cas d'expériences à hautes pressions et hautes températures (CED ou presse Paris-Edimbourg), utilisant une source de rayons X, sont les suivantes :

- le volume de l'échantillon à sonder est très faible (CED)
- l'environnement de l'échantillon absorbe une partie de l'intensité du faisceau incident (CED et Paris-Edimbourg)

C'est pourquoi, ces expériences nécessitent l'utilisation d'une source de rayons X de forte brillance.

En effet, la brillance est une grandeur que s'exprime en photons/s/mm²/mrad²/0.1% bande passante. Un rayonnement de forte brillance possède donc une forte intensité, ainsi qu'une faible divergence du faisceau.

Afin d'avoir une idée des possibilités des différentes sources de rayons X, remarquons que la brillance est de 10⁸ pour les anodes tournantes, 10¹³ pour les synchrotrons de première génération (DCI) et 10²⁰ pour les synchrotrons de troisième génération (ESRF). Ainsi, on comprend mieux pourquoi un spectre obtenu en 10 minutes à l'ESRF peut prendre plusieurs jours avec une anode tournante. Des acquisitions aussi longues (plusieurs jours) empêchent, d'une part, toute étude de la cinétique des réaction et, d'autre part, requièrent des conditions thermodynamiques P et T extrêmement stables sur cette période.

Les expériences de diffraction et d'absorption X ont été effectuées soit au LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Électromagnétique, Orsay) sur les lignes de lumière D11 et DW11, soit à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble) sur les lignes ID24 et BM29. Ces lignes de lumière seront décrites par la suite, dans ce chapitre.

Dans le paragraphe suivant, nous donnons quelques définitions nécessaires pour comprendre les paramètres qui sont mis en jeu lors d'une expérience de diffraction ou d'absorption de rayons X.

3.2 Diffraction des rayons X

3.2.1 Principe

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde caractéristique (de quelques picomètres à quelques dizaines de nanomètres) est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques au sein de la matière condensée. Ainsi, un phénomène de diffraction peut donc avoir lieu lors de l'interaction entre un tel rayonnement et un réseau cristallin. L'analyse de la figure de diffraction peut conduire à la connaissance des propriétés structurales du matériau étudié, à l'échelle microscopique.

Les conditions pour obtenir la diffraction d'un faisceau d'énergie E par un cristal sont traduites par la loi de Bragg, qui peut s'écrire de la manière suivante :

$$Ed = \frac{6.119}{\sin \theta} \quad \text{keV. \AA} \quad (3.1)$$

où d représente la distance entre deux plans atomiques et 2θ l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté (voir figure 3.1).

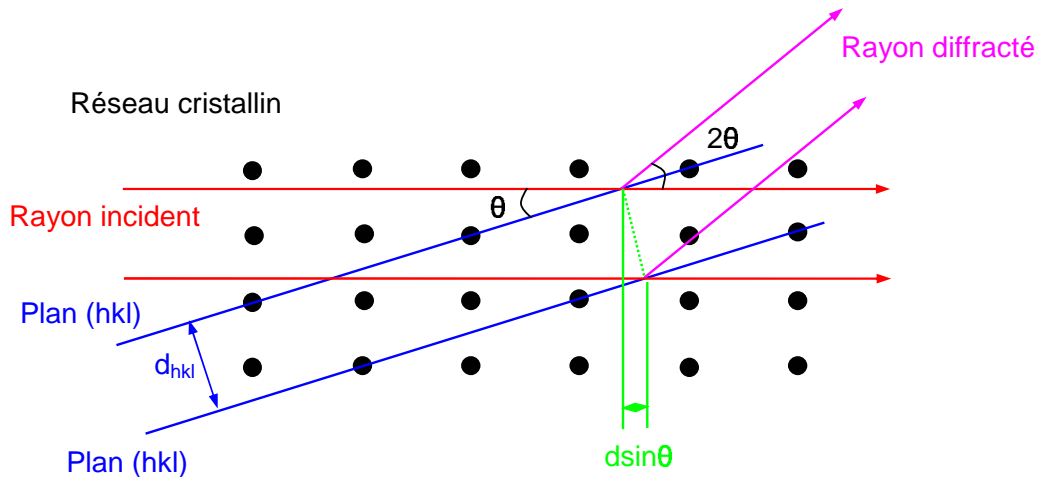


Figure 3.1 : Condition de Bragg pour des plans cristallins d'indice de Miller (hkl) et de distance inter-réticulaire d_{hkl} . La différence de marche entre les photons X réfléchis par des plans successifs correspond à un multiple de la longueur d'onde du faisceau incident.

La loi de Bragg permet de déterminer les distances inter-réticulaires d_{hkl} , ce qui per-

met d'obtenir la structure de la maille élémentaire. Elle ne permet cependant pas de connaître la position des atomes dans la maille. Ce problème peut être résolu en considérant les intensités relatives des pics : pour une réflexion de Bragg, l'amplitude de l'onde diffractée est donnée par l'expression,

$$F_{\mathbf{h}} = \sum_i f_i \cdot \exp \left[-B_i \frac{\sin^2 \theta_{\mathbf{h}}}{\lambda^2} \right] \cdot \exp[-2i\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i] \quad (3.2)$$

où f_i désigne le *facteur de forme atomique*,

$\mathbf{h} = (h, k, l)$ sont les indices de Miller pour la réflexion,

\mathbf{r}_i désigne le vecteur position de l'atome i dans la maille unité : $\mathbf{r}_i = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$, avec $\{x, y, z\} \in [0, 1]$,

et B_i est le facteur de Debye-Waller pour l'atome i .

Si on appelle I l'intensité de l'onde diffractée, alors on a $I \propto |F|^2$. Le terme F_{hkl} est appelé *facteur de structure* et c'est par lui que l'on pourra avoir accès aux positions atomiques.

En théorie, les expériences de diffraction de rayons X sur des échantillons cristallins devraient nous donner deux types d'informations : les paramètres de maille du cristal et la position des atomes dans la maille.

Cependant, nous verrons par la suite que, dans le cas de nos expériences, la détermination des positions atomiques est très difficile, voire impossible.

3.2.2 Dispositif expérimental en dispersion d'énergie

D'après l'équation (3.1), deux choix s'offrent à l'expérimentateur : travailler à E (ou λ) constante et explorer la diffraction en fonction de l'angle θ (dispersion angulaire) ; ou fixer θ et effectuer les mesures en fonction de l'énergie (dispersion d'énergie).

Dans ce paragraphe, nous décrivons les caractéristiques du dispositif expérimental utilisé au cours de cette thèse, c'est-à-dire celles de la ligne DW11 au LURE, qui est un montage en dispersion d'énergie. Seules des expériences en cellule à enclumes de diamant ont été effectuées sur cette ligne.

La figure 3.2 représente le montage expérimental standard d'une expérience de diffraction de rayons X en dispersion d'énergie, en cellule à enclumes de diamant.

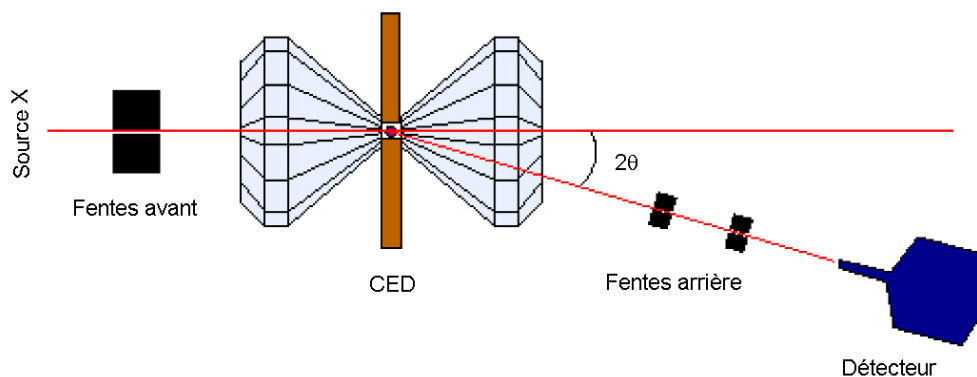


Figure 3.2 : Dispositif expérimental d'une expérience de diffraction X en dispersion d'énergie, sous pression.

Le faisceau blanc est d'abord collimaté par des fentes horizontales et verticales, situées entre la source et l'échantillon (la CED). Ces dernières permettent de définir les dimensions du faisceau incident, qui peuvent varier de quelques centaines de μm^2 à quelques μm^2 .

Le faisceau collimaté sur l'échantillon est diffracté avec un angle 2θ fixe, défini par un banc tournant et un jeu de fentes situé en aval de l'échantillon. Ces fentes permettent de définir le **parallélépipède de diffraction**, c'est-à-dire l'intersection entre le faisceau de rayons X incident et le faisceau diffracté « vu » par le détecteur. Ce parallélépipède représente le volume sondé par le faisceau de rayons X, au cours de l'expérience. Il est donc important de le centrer précisément sur l'échantillon à étudier, afin d'éliminer les pics de Bragg provenant de l'environnement de l'échantillon (joint, etc...).

Le détecteur est placé sur un bras orientable qui se déplace dans le plan horizontal et couvrant un domaine angulaire en 2θ compris entre -5 et 25 degrés. Son rôle est d'une part de compter le nombre de photons arrivant sur une surface définie, par unité de temps, d'autre part de mesurer leur énergie. Pour cela, il est composé d'un cristal de germanium, dans le cas qui nous intéresse (DW11, LURE).

Le choix de la technique expérimentale utilisée pour étudier un échantillon en poudre à hautes pressions et hautes températures n'est pas anodin. Voici les deux principaux avantages de la méthode de la dispersion d'énergie pour ce type d'expériences :

- le fait de travailler avec un angle de diffraction fixe permet d'utiliser des montages expérimentaux à faible ouverture, qui ne donnent pas accès à des angles importants (comme une cellule à enclumes de diamant).

- aucun mouvement mécanique n'est réalisé pendant l'acquisition, ce qui est important lorsqu'il s'agit d'échantillons de très petites tailles.

On comprend donc pourquoi nous avons choisi un tel dispositif lors d'expériences en CED. Cependant, il présente aussi quelques inconvénients :

- ce montage est très sensible aux orientations préférentielles des cristaux au sein d'une poudre, qui peuvent être importantes en CED. Les intensités relatives des pics de diffraction peuvent s'en trouver totalement faussées, certains pics peuvent même disparaître. Ceci rend l'exploitation des intensités des pics très difficile et peut engendrer des erreurs sur la détermination des paramètres de maille.
- la présence de pics parasites dans les spectres (fluorescence, échappement), ainsi que la forme complexe du fond de diffusion, due à la diffusion Compton des diamants et à la courbe d'émission du wiggler, rend aussi presque impossible la détermination de l'intensité des pics.

Ainsi, les intensités relatives des pics de diffraction n'étant pas fiables sur le montage utilisé, on ne pourra pas déduire les positions atomiques des expériences de diffraction de rayons X.

Le traitement des données se limitera donc à déterminer les paramètres de maille des phases cristallines étudiées.

3.2.3 Traitement des données

Comme nous l'avons vu précédemment, le spectre collecté est un spectre en énergie, et la relation de Bragg (3.1) pour un angle fixe 2θ présente des maxima pour des énergies telles que :

$$E_{hkl} = \frac{6.119}{d_{hkl} \sin \theta} \quad \text{keV. \AA} \quad (3.3)$$

d'où on peut déduire d_{hkl} .

Donc pour chaque maximum (ou pic de diffraction), un programme d'ajustement permet de déterminer leurs positions. Chaque pic est ajusté individuellement par une fonction pseudo-Voigt, qui correspond à la superposition d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne ayant les mêmes paramètres de position et de largeur, mais pas les mêmes

amplitudes :

$$y(x) = A_i \left[\frac{1 - S_i}{\exp[\ln(2)E_i^2]} + \frac{S_i}{1 + E_i^2} \right] \quad E_i = \frac{2(x - X_i)}{G_i} \quad (3.4)$$

où X_i est la position,

A_i est l'amplitude,

G_i est la largeur à mi-hauteur,

et S_i la part Lorentzienne.

Une fois la position des pics déterminée, ceux-ci sont indexés d'après le spectre de diffraction théorique à pression et température ambiantes. Cela implique évidemment que le groupe d'espace de la phase cristalline étudiée soit connu. Les paramètres de maille du cristal sont alors calculés à l'aide du programme Fit Unit Cell.

Les expériences de diffraction de rayons X à hautes pressions et hautes températures nous permettent d'obtenir les paramètres de maille, donc le volume de la maille à différentes pressions et températures.

On peut aussi déterminer les points de fusion de l'échantillon à différentes pressions. En effet, le spectre d'un liquide se caractérise par l'absence totale de pic de diffraction, ce qui est facile à constater. La disparition des pics de Bragg lorsqu'on augmente la température peut donc témoigner d'une transition cristal-liquide.

En revanche, la diffraction de rayons X en dispersion d'énergie sur poudre, à hautes pressions et hautes températures ne permet pas de déterminer la position des atomes dans la maille, contrairement à la technique décrite dans le paragraphe suivant : l'absorption de rayons X.

3.3 Spectroscopie d'absorption des rayons X

Depuis plus d'une vingtaine d'années, la spectroscopie d'absorption de rayons X (**SAX**) est devenue une technique de plus en plus utilisée pour l'étude de la structure locale dans la matière condensée, et plus récemment, dans les systèmes désordonnés [1, 2, 3, 4, 5].

L'une des raisons principales pour laquelle le développement d'une telle technique n'a débuté qu'à la fin des années 70 est de nature expérimentale. En effet, l'apparition de

sources blanches de rayons X, de haute intensité, provenant du rayonnement synchrotron a permis l'essor de la SAX, une technique de recherche devenue indispensable dans l'étude des propriétés structurales et électroniques.

La spectroscopie d'absorption de rayons X est une sonde locale et sélective, qui permet d'observer, autour d'un atome donné, des changements soit structuraux, soit électroniques. Elle permet d'observer un changement de la distribution de positions des atomes voisins (distances interatomiques, nombre de coordination), ou un changement de son état d'oxydation ou de spin.

Les spécificités qui font de la SAX une technique très utile et complémentaire de la technique de diffraction de rayons X (notamment sous conditions extrêmes) sont :

- la SAX est une sonde locale qui permet de traiter les solides cristallins et non-cristallins de la même manière
- la détermination des positions atomiques. Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, que la détermination des positions atomiques dans les solides cristallins est très délicates à hautes pressions et températures.
- la sélectivité chimique : quand plusieurs espèces chimiques sont présentes, la SAX permet d'évaluer la structure locale autour de chaque élément individuellement
- le haut flux du rayonnement synchrotron permet d'étudier des systèmes très dilués

3.3.1 Principe de la SAX

Le principe de base de la spectroscopie d'absorption de rayons X est l'excitation d'électrons de niveaux profonds (K ou L) d'un atome, grâce à l'absorption d'un photon de même énergie que le seuil K ou L de l'atome. Selon le principe photo-électrique, l'atome ainsi excité émet un électron. Le photo-électron peut être considéré comme une onde *sortante*, qui va interférer avec les ondes électroniques des atomes voisins. Cette figure d'interférences contiendra des informations sur les distances et distributions moyennes des voisins de l'espèce absorbante (figure 3.3) .

Le choix de l'énergie du rayonnement incident conditionnera le choix de l'espèce atomique absorbante (sélectivité chimique).

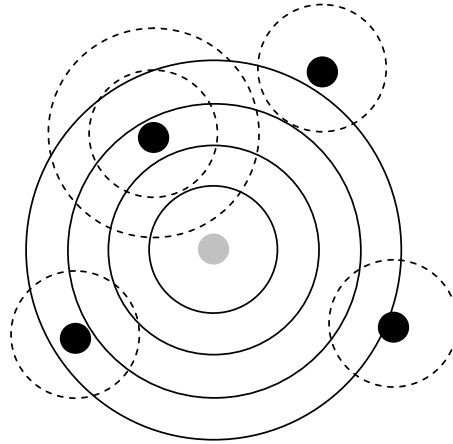


Figure 3.3 : Représentation du phénomène : l'onde émergeant de l'atome central absorbeur (cercles pleins) est diffusée par les atomes voisins (cercles hachurés).

La SAX consiste donc à mesurer le spectre d'absorption des photons X par la matière, en fonction de l'énergie E du rayonnement incident. Un spectre typique d'une feuille de zinc est présenté en figure 3.4 : on y observe un saut important dans le coefficient d'absorption lorsque l'énergie des photons est égale à l'énergie de liaison d'un électron du niveau atomique le plus profond, un électron $1s$.

Après ce seuil, le coefficient d'absorption présente des oscillations qui correspondent aux interférences décrites précédemment. Il est donc très important de comprendre l'origine de ces oscillations, puisqu'elles contiennent les informations sur **la structure locale** du composé étudié.

Le spectre d'absorption d'un élément, à un seuil donné (voir figure 3.4), peut être séparé, de manière plus ou moins arbitraire, en plusieurs domaines :

- avant le seuil de résonance, l'absorption est due aux autres éléments de l'échantillon et/ou à l'absorption atomique d'autres niveaux moins profonds et à tous les éléments parasites se situant sur le trajet du faisceau incident (air, dispositifs hautes pressions, etc...). Elle décroît régulièrement.
- dans la région du seuil, les transitions vers les premiers états inoccupés deviennent possibles et une augmentation brusque de l'absorption est observée. Cette région contient une information sur l'état électronique du système, elle peut aller de 10 eV avant le seuil à 20 eV après ce seuil.
- après le seuil, le photo-électron acquiert une énergie cinétique qui lui permet de se propager hors de l'atome. Les modulations de l'absorption (oscillations)

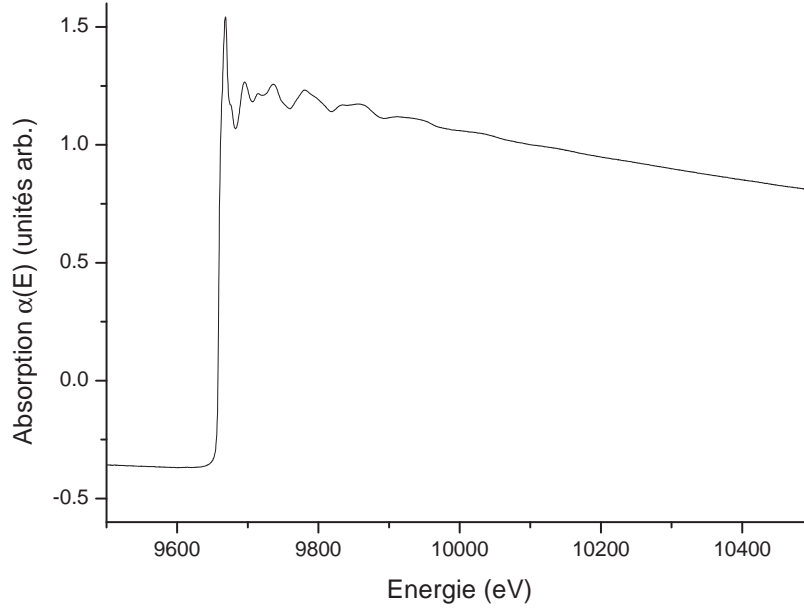


Figure 3.4 : Spectre XAS d'une feuille de zinc à pression et température ambiantes, au seuil K du zinc (9659 eV).

résultent des interférences entre l'onde sortante et les ondes diffusées par les atomes proches, sur le site de l'atome absorbeur.

Après la région du seuil, on identifie généralement deux zones (non réellement distinctes) pour un spectre d'absorption X. Ces zones résultent de la variation du libre parcours moyen (lpm) du photo-électron en fonction de son énergie cinétique, due aux pertes inélastiques :

le XANES : (X-ray Absorption Near Edge Structure) jusqu'à 80-100 eV au delà du seuil. Le photo-électron a une énergie faible et une longueur d'onde élevée.¹ Cet électron a donc un libre parcours moyen relativement grand. Il est donc, d'une part diffracté au niveau des moyennes distances et, d'autre part, il subit un grand nombre de diffusions multiples qui rendent les calculs et l'interprétation des résultats dans cette région particulièrement complexes.

¹L'électron émis par effet photoélectrique peut être traité comme une onde, dont la longueur λ est donnée par la relation de de Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e(\hbar\omega - E_0)}} \quad (3.5)$$

où $\hbar\omega$ est l'énergie du photon incident,
 E_0 est l'énergie d'ionisation de l'atome
 et m_e la masse de l'électron.

l'EXAFS : (Extended X-ray Absorption Fine Structure) au delà des 100 premiers eV après le seuil d'absorption. Le photo-électron possède une plus grande énergie et donc un lpm très limité (5-10 Å). La diffusion de l'électron par les atomes voisins est donc dominée par des chemins simples (contributions à deux ou trois corps). Contrairement à la région du XANES, ce domaine d'énergie est bien compris depuis les travaux de Sayers, Stern et Lytle [6] et donne un accès direct à l'information structurale (distances interatomiques, nombres de coordinence). Cependant, en raison de la faible valeur du libre parcours moyen, l'EXAFS est insensible aux atomes situés au-delà de 5-10 Å.

L'analyse des oscillations qui apparaissent dans la région de l'EXAFS constituera une partie de cette thèse. Afin de mieux comprendre le traitement des données d'EXAFS, nous allons rappeler quelques éléments théoriques.

3.3.2 Formalisme de l'EXAFS

On définit la partie oscillante EXAFS du coefficient d'absorption μ comme :

$$\chi(k) = \frac{\mu_{exp}(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad (3.6)$$

où μ_{exp} est le spectre d'absorption expérimental,
 μ_0 l'absorption de l'atome hypothétiquement libre (sans voisin)
 et k est le vecteur d'onde du photo-électron :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(\hbar\omega - E_0)} \quad (3.7)$$

d'après l'équation de de Broglie (3.5).

Dans le cas de l'absorption X, l'interaction rayonnement-matière peut être traitée comme une faible perturbation du hamiltonien du système. Si l'on considère une *approximation d'ondes planes*, on peut traiter cette interaction en utilisant une *approximation dipolaire*.

Dans ce cas, la **règle d'or de Fermi** donne la section efficace d'absorption d'un photon suivante :

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2\hbar\omega\alpha \sum_f |\langle i | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | f \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_i - E_f) \quad (3.8)$$

où α est la constante de structure fine,

$\hbar\omega$ et $\vec{\epsilon}$ sont respectivement l'énergie et la polarisation du photon incident

et $E_i = -E_0$ est l'énergie d'ionisation pour l'atome absorbeur, initialement dans l'état $|i\rangle$.

Une première tentative pour exprimer le signal EXAFS $\chi(k)$ a été de considérer un processus à deux atomes de *diffusion simple* (un aller-retour). Dans ce cas, l'état final $|f\rangle$ est la superposition d'une onde électronique sortant de l'atome absorbeur et d'une onde rétrodiffusée par les atomes voisins. L'absorption étant proportionnelle à la section efficace, l'équation (3.6) devient alors :

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} S_0^2 |f_j(k, \pi)| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-\frac{2R_j}{\lambda(k)}} \sin\left(2kR_j + \phi(k)\right) \quad (3.9)$$

l'indice j désigne les j -ièmes voisins de l'absorbeur,

N_j est le nombre de ces voisins.

Le terme $e^{-2\sigma_j^2 k^2}$ est dû au désordre. Il contient les effets d'amortissement dus à l'agitation thermique et au désordre structural.

$e^{-\frac{2R_j}{\lambda(k)}}$ est le terme d'amortissement des oscillations EXAFS dû à la durée de vie finie du photo-électron et du trou créé lors de l'absorption.

Tous les termes en dehors du sinus peuvent être regroupés en un unique terme d'**amplitude** appelé $A(R_j, k)$. On peut alors écrire :

$$\chi(k) = \sum_j \chi_j(k) \quad (3.10)$$

où la contribution de chaque couche est :

$$\chi_j(k) = A(R_j, k) \sin\left(2kR_j + \phi(k)\right) \quad (3.11)$$

Il est possible de faire quelques considérations qualitatives à partir de l'équation (3.9).

L'amplitude du signal EXAFS $A(R_j, k)$

- décroît comme $\frac{1}{kR_j^2}$, donc les contributions des couches lointaines sont très faibles
- est fortement atténuée à haute température, en raison du terme $e^{-2\sigma_j^2 k^2}$
- augmente en la présence d'un grand nombre d'atomes présents autour de l'absorbeur (N_j grand)

Si l'on s'intéresse à la fréquence du signal, on peut remarquer qu'elle est dominée par le terme $2kR_j$ et subit un léger déphasage de $\phi(k)$. Cela signifie que plus la couche de voisins est éloignée de l'atome absorbeur, plus sa contribution au signal EXAFS a une fréquence élevée.

Ces propriétés caractéristiques du signal EXAFS ont suggéré, il y a une trentaine d'années, d'utiliser l'analyse de Fourier afin d'extraire les informations structurales de $\chi(k)$ [6].

Cependant, la *formule EXAFS classique* (3.9) n'est valable que pour des considérations qualitatives. L'approximation de la diffusion simple est très forte et ne permet pas d'interpréter les données expérimentales de manière satisfaisante, dans bien des cas, car les processus de diffusion multiple peuvent être très importants dans la région EXAFS. C'est pourquoi une nouvelle méthode d'analyse des signaux EXAFS, s'appuyant sur la théorie de la **diffusion multiple**, a récemment émergée [7]. Nous ne détaillerons pas la théorie, cependant toutes les étapes du calculs sont très bien expliquée par Filipponi *et al.* [7, 8].

Dans le cadre de la théorie de diffusion multiple,

- on ne considère plus seulement la diffusion entre deux atomes (diffusion à 2 corps), mais aussi des contributions à n corps
- on ne considère plus seulement des chemins simples (1 aller-retour, *i.e.* 2 diffusions), mais aussi des chemins multiples (n diffusions).

Il a été démontré que le signal EXAFS peut alors être développé comme :

$$\chi(k) = \sum_i \chi_2^{0i0}(k) + \sum_{i \neq j} \chi_3^{0ij0}(k) + \sum_{i \neq j \neq l} \chi_4^{0ijl0}(k) + \dots \quad (3.12)$$

où χ_n correspond à un chemin de diffusion commençant et terminant sur le site de l'absorbeur (0) et impliquant n diffusions sur les sites atomiques i, j, l, \dots

Les signaux χ_n sont des fonctions oscillantes du type :

$$\chi_n(k) = A(k, R) \sin(kR_p + \phi(k, R)) \quad (3.13)$$

où R_p correspond à la longueur totale du chemin.

Plutôt que de calculer tous les signaux de diffusion multiple, chemin par chemin, de l'équation (3.12), il existe une solution plus pratique, qui consiste à rassembler

dans un signal total $\gamma^{(n)}$ toutes les contributions de diffusion multiple pour un nombre donné de n sites diffuseurs [7]. A chaque configuration de n atomes correspond un signal *irréductible* à n corps : $\gamma^{(n)}$.

$$\begin{aligned}\gamma^{(2)}(r_i) &= \chi_2^{0i0} + \chi_4^{0i0i0} + \chi_6^{0i0i0i0} + \dots \\ \gamma^{(3)}(r_{i,j}) &= 2\chi_3^{0ij0} + \chi_4^{0iji0} + \chi_4^{0jj0} + \dots\end{aligned}\quad (3.14)$$

où $r_{i,j,\dots,n}$ est la longueur du chemin qui passe par les n atomes i, j, \dots, n .

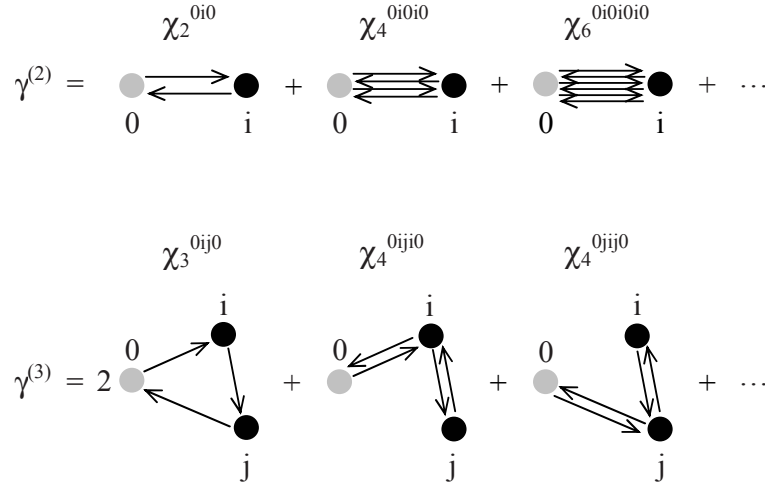


Figure 3.5 : Représentation schématique des équations (3.14).

Le signal EXAFS s'écrit alors :

$$\chi(k) = \sum_i \gamma^{(2)}(k, r_i) + \sum_{i,j} \gamma^{(3)}(k, r_{i,j}) + \dots + \sum_{i,j,\dots,n} \gamma^{(n)}(k, r_{i,j,\dots,n}) \quad (3.15)$$

L'équation (3.15) est valable pour une configuration idéale d'atomes fixes, alors qu'un spectre expérimental résulte d'une moyenne temporelle sur le mouvement des atomes dû aux vibrations thermiques. On introduit alors les fonctions de distributions g_n , qui représentent l'effet du désordre sur les signaux irréductibles $\gamma^{(n)}$. Chaque somme sur les indices atomiques (i, j, \dots, n) de l'équation (3.15) est donc remplacée par une intégrale sur la fonction de distribution à n corps g_n .

Pour un système monoatomique, on a alors :

$$\begin{aligned}\chi(k) &= \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho g_2(r) \gamma^{(2)}(k, r) dr + \\ &+ \int_0^\infty 8\pi^2 r_1^2 r_2^2 \sin \theta \rho^2 g_3(r_1, r_2, \theta) \gamma^{(3)}(k, r_1, r_2, \theta) dr_1 dr_2 d\theta + \dots\end{aligned}\quad (3.16)$$

ρ étant la densité du système,
 r , r_1 et r_2 les distances interatomiques,
et θ l'angle entre r_1 et r_2 dans le cas de contributions à 3 corps.

Pour analyser les données EXAFS collectées au cours de cette thèse, nous utiliserons la théorie de la diffusion multiple. Il s'agit donc de calculer les différents signaux irréductibles à n corps ($\gamma^{(n)}$) qui contribuent le plus au signal EXAFS ($\chi(k)$), puis d'ajuster la somme de ces signaux au signal expérimental, afin d'en déduire les différents paramètres structuraux de l'échantillon étudié.

3.3.3 Dispositifs expérimentaux

Il existe deux méthodes expérimentales employées pour la mesure d'absorption de rayons X. La première consiste à explorer le domaine d'énergie à étudier en effectuant un balayage en énergie d'un **monochromateur**, c'est le montage appelé XAS **classique**. Cependant, ceci doit être fait pas à pas et implique un temps minimum d'acquisition pour un spectre de 1000 points difficilement inférieur à 5 minutes.

Le XAS **dispersif** utilise un principe différent : dans ce cas, une large bande passante d'énergies est sélectionnée par un **polychromateur** et focalisée sur l'échantillon. Avec ce dispositif, quelques secondes suffisent pour acquérir un spectre exploitable par la suite.

Au cours de ce travail, nous avons eu l'occasion d'utiliser ces deux dispositifs de spectroscopie d'absorption X. Nous décrirons donc, dans ce paragraphe, les différents instruments utilisés, ainsi que leurs intérêts lors d'études à haute pression et haute température.

XAS dispersif : ID24, D11

Les mesures d'absorption X se font en transmission sur les lignes ID24 (ESRF) et D11 (LURE) de XAS dispersif. Les montages expérimentaux étant similaires sur les deux lignes, nous détaillerons uniquement les instruments de la ligne de lumière D11 du LURE.

La dispersion en énergie se fait à l'aide d'un cristal courbé : le polychromateur (figure 3.6). Selon le point d'incidence du faisceau blanc sur le cristal courbé, le faisceau émergent aura un angle 2θ différent. Les photons réfléchis auront tous une énergie

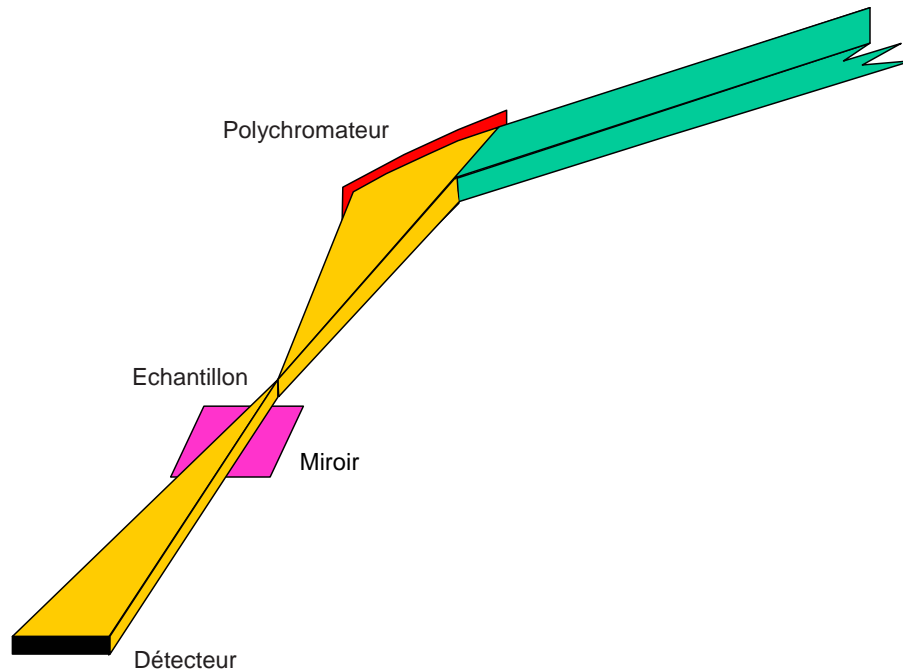


Figure 3.6 : Schéma du montage dispersif de la ligne D11 du LURE, transférée à SOLEIL.

différente, comprise dans un intervalle défini par les angles d'incidence minimum et maximum. D'autre part, le cristal étant courbe, il agit aussi comme un miroir focalisant, de sorte que les rayons dispersés seront concentrés en un point sur lequel on pourra placer l'échantillon.

Après le point de focalisation, où est situé l'échantillon dans la CED, le faisceau transmis tombe en incidence rasante sur un miroir afin d'éliminer les harmoniques créées par le polychromateur. Puis il est collecté sur un panneau comportant 1340 diodes en silicium.

L'expérimentateur doit effectuer une calibration afin de faire correspondre chaque diode à une énergie. Dans le cadre de ce travail, cela s'est fait avec une feuille de zinc, dont le spectre d'absorption a auparavant été mesuré avec un montage classique.

Contrairement au mode classique, décrit dans le paragraphe suivant, le mode dispersif présente de nombreux avantages dans le cas d'expériences en cellule à enclumes de diamant :

- les diamants monocristallins de la CED diffractent les photons aux énergies de Bragg. Ceci provoque l'apparition de pics dans les spectres d'absorption, extrêmement gênant lors de l'analyse des données. Or, comme nous l'avons dit

précédemment, l'EXAFS dispersif permet de visualiser en temps réel le spectre d'absorption complet. Ceci permet une recherche « rapide » de l'orientation optimum de la CED, afin d'écarter ces pics de Bragg le plus possible de la zone d'intérêt.

- la mécanique associée au monochromateur dans le mode classique est supprimée dans le mode dispersif, ce qui entraîne une grande stabilité du signal et des réglages.
- la focalisation polychromatique permet l'utilisation d'échantillons très petits, ce qui est très important dans le cas d'expériences en cellule à enclumes de diamant.

Ainsi, nous avons vu que les lignes d'EXAFS dispersif D11 (LURE) et ID24 (ESRF) possèdent de nombreux avantages pour réaliser des expériences d'absorption de rayons X à haute pression et haute température en CED. En revanche, si l'on utilise une presse Paris-Edimbourg, comme se fut le cas lors de ce travail, le seul moyen de mesurer la pression est de faire de la diffraction sur un calibrant connu. Il faut alors utiliser un montage combinant l'absorption et la diffraction de rayon X.

XAS classique et XRD simultanés : BM29

La ligne expérimentale de lumière BM29 (ESRF) est un instrument capable d'acquérir des données d'absorption de rayons X et d'exécuter, simultanément, une expérience de diffraction de rayons X. Cette particularité fait de BM29 un montage idéal pour mener à bien des expériences à haute pression et haute température utilisant la presse Paris-Edimbourg.

Un schéma de l'expérience est montré sur la figure 3.7. Deux couples de fentes verticales forment un collimateur qui limite la divergence verticale du faisceau de rayons X et détermine la résolution du monochromateur. Ce sont les fentes primaires et secondaires, respectivement avant et après le monochromateur.

Le monochromateur est constitué de deux cristaux indépendants et comporte un système capable de garder constante la hauteur et la direction du faisceau émergent. Un faisceau de lumière blanche émerge des fentes primaires. Une réflexion de Bragg sur le premier cristal permet de sélectionner une étroite bande passante (de l'ordre de 1 eV

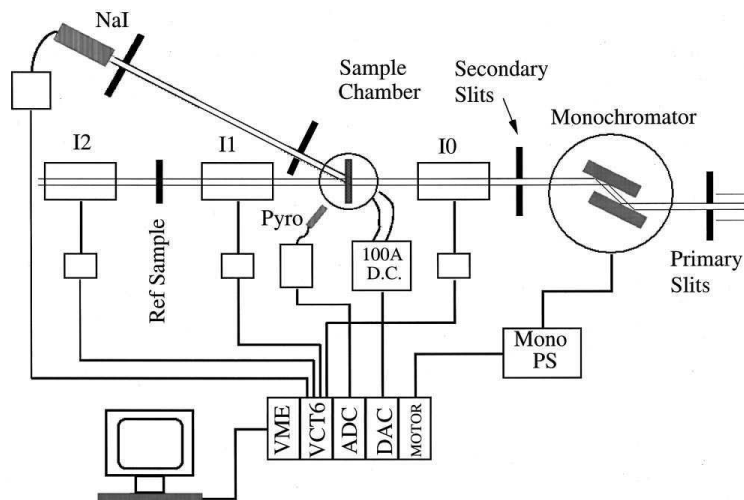


Figure 3.7 : Schéma des principaux composants optiques de la station expérimentale BM29, à l'ESRF.

pour des photons de haute énergie). La seconde réflexion sert à rétablir l'horizontalité des photons émergeant et à améliorer la monochromaticité du faisceau de rayons X. Pour sélectionner des photons d'énergie moyenne différente, il suffit de faire tourner l'ensemble constitué des deux cristaux (c'est-à-dire de changer l'angle d'incidence du faisceau blanc incident), en gardant le parallélisme entre les cristaux.

Une fois que l'on dispose d'un faisceau monochromatique, il est relativement simple d'obtenir une mesure d'absorption de rayons X en transmission.

Un des avantages du monochromateur est de permettre d'exécuter un balayage en énergie, tout en assurant un positionnement fixe du faisceau sur l'échantillon. Ce balayage en énergie à angle fixe permet de garder immobile l'échantillon et exploite au mieux les possibilités du goniomètre à haute résolution qu'est le monochromateur. Ce dispositif est donc idéal pour être couplé à une expérience de spectroscopie d'absorption des rayons X car il n'augmente pas la complexité du système.

En effet, comme nous pouvons le voir sur la figure 3.7, le schéma de la ligne expérimentale BM29 montre la présence d'un bras positionné à un certain angle par rapport à l'axe du faisceau de rayons X. Cet appareil permet de mesurer la diffraction de rayons X à balayage en énergie (ESXRD) avec le même montage que pour l'absorption X. Il est composé d'un scintillateur NaI positionné à l'extrémité d'un collimateur motorisé à double fente.

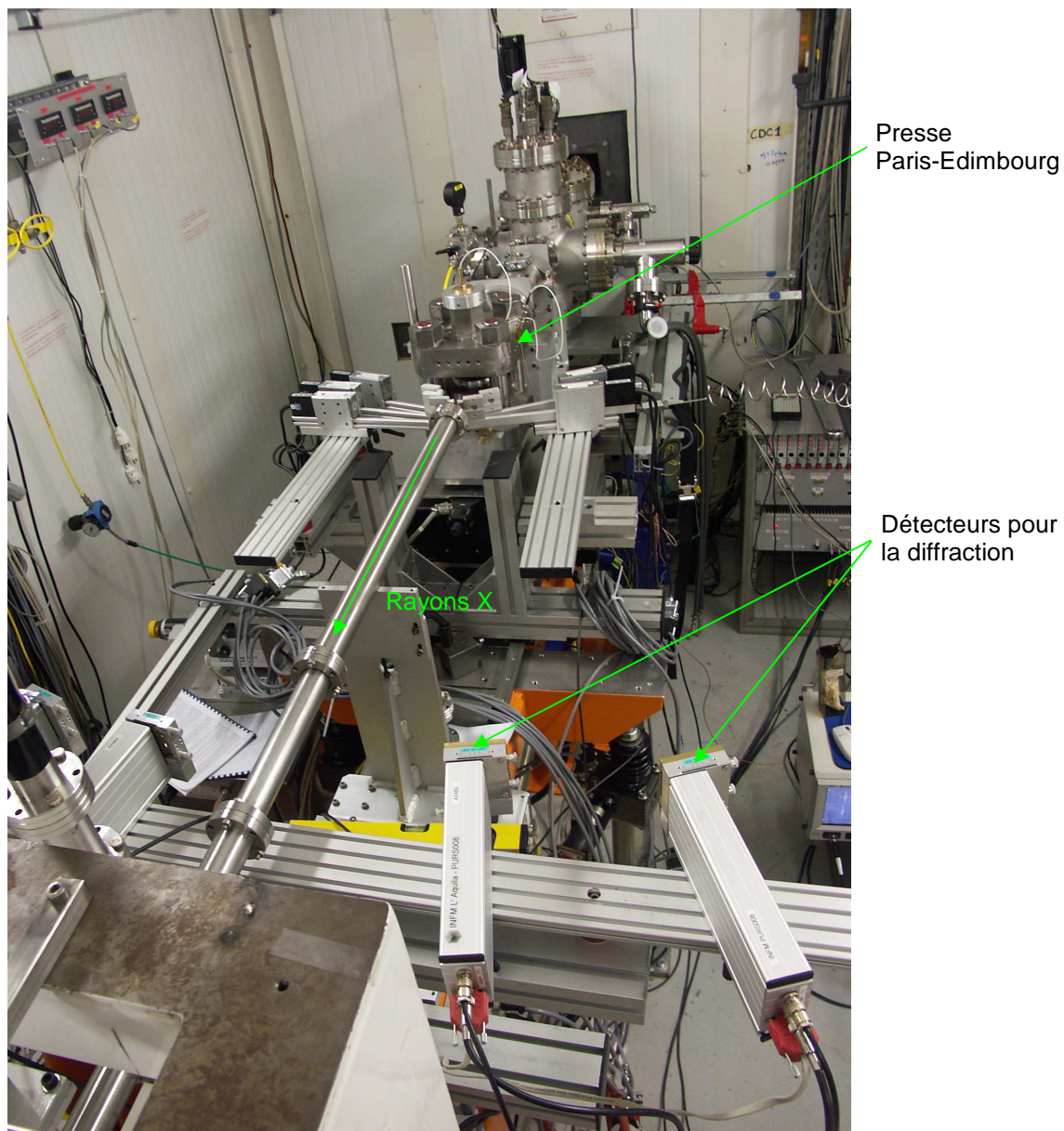


Figure 3.8 : Photographie de la station expérimentale BM29, à l'ESRF. Sur cette photo, on ne peut voir que 3 détecteurs pour la diffraction des rayons X, de part et d'autre du faisceau transmis (2 à droite et 1 à gauche).

Dans le cas où la presse Paris-Edimbourg est utilisée, ce collimateur est monté dans le plan vertical et possède un angle 2θ avec le faisceau incident compris entre 10° et 30° .

Un balayage en énergie par le monochromateur permet de sonder un intervalle limité par les énergies accessibles à ce dernier. De plus le balayage en énergie est relativement coûteux en temps. Afin de parer à ces difficultés, cinq détecteurs permettant de mesurer la diffraction de rayons X ont été placés de part et d'autre de l'axe du faisceau incident. Ces cinq détecteurs possèdent cinq angles 2θ fixes, différents les uns des autres (voir figure 3.8). Ainsi, pour un même balayage en énergie E , on obtient une gamme de distance inter-réticulaire d plus étendue. On obtient donc plus de pics de diffraction caractéristiques de la structure cristalline en un temps plus court.

Le principal inconvénient d'un tel dispositif est qu'il est impossible d'effectuer une analyse quantitative de l'intensité des pics, car le nombre de grains présents dans le volume de diffraction est limité et on ne collecte qu'une fraction des cercles de Debye. Néanmoins, il reste un outil indispensable pour l'étude d'échantillons par spectroscopie d'absorption de rayons X dans une presse Paris-Edimbourg, puisqu'il est le seul moyen de mesurer la pression *in situ*.

3.3.4 Traitement des données

En ce qui concerne l'EXAFS dispersif (LURE D11 et ESRF ID24), les spectres d'absorption de rayons X collectés représentent l'absorption en fonction des numéros de diode, composant le détecteur. La première étape du traitement des données consiste donc à « calibrer » les spectres, afin d'obtenir l'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents. Pour cela, on mesure l'absorption d'une feuille de zinc, dont le spectre est très bien connu, ce qui nous permet de faire correspondre une énergie à chaque diode.

Au contraire, les expériences d'EXAFS classique fournissent directement les spectres d'absorption en fonction de l'énergie. Ils ne nécessitent donc pas de pré-traitement.

L'étape suivante est l'extraction des paramètres structuraux du signal EXAFS (N , R , σ^2 , etc...). Pour cela, nous avons utilisé le logiciel GNXAS, créé par A. Filipponi et A. Di Cicco [9]. L'approche GNXAS pour l'analyse de données EXAFS est basée sur une procédure d'ajustement qui optimise l'accord entre un signal théorique,

calculé à partir d'un modèle, et le signal expérimental. Ce logiciel est basé sur la théorie de la diffusion multiple, et permet d'analyser les signaux EXAFS des systèmes cristallins comme des systèmes désordonnés (amorphes, liquides).

En comparaison avec d'autres codes de calcul prenant en compte les diffusions multiples, une des caractéristiques du logiciel GNXAS est l'utilisation de développements du signal EXAFS en termes de signaux irréductibles à n corps $\gamma^{(n)}$ (voir paragraphe 3.3.2).

Un des avantages de l'utilisation de ce logiciel est de pouvoir analyser des systèmes ordonnés ou désordonnés avec la même méthodologie. Ainsi, on aura une grande cohérence dans le traitement des données EXAFS lors de la cristallisation d'un verre ou de la fusion.

Dans la presque totalité des cas réels, on observe que n ne dépasse pas le quatrième ordre et la longueur d'onde des chemins parcourus par le photo-électron est limitée à quelques dizaines d'angströms autour de l'atome absorbeur.

Dans le cas de systèmes cristallins (ordre à grande distance), les positions atomiques sont bien connues et les distributions des atomes peuvent être modélisées par un succession de couches indépendantes et isolées. Plusieurs algorithmes permettent de simuler le signal EXAFS de chacune des couches, en utilisant la représentation en signaux irréductibles $\gamma^{(2)}$, $\gamma^{(3)}$ et éventuellement $\gamma^{(4)}$. La somme de ces signaux est ensuite ajustée au signal expérimental, afin d'en extraire les paramètres N , R et σ^2 d'une ou plusieurs couches, selon la qualité des données et le système étudié.

Dans le cas de systèmes désordonnés, la contribution principale au signal EXAFS provient du terme à 2 corps de l'équation (3.16). Pour un système à plusieurs composants, on a donc :

$$\chi_{\alpha}(k) = \sum_{\beta} \int_0^{\infty} 4\pi\rho_{\beta}r^2 g_{\alpha\beta}(r) \gamma_{\alpha\beta}^{(2)}(k, r) dr \quad (3.17)$$

où α est l'espèce absorbante,

et $\gamma_{\alpha\beta}^{(2)}(k, r)$ est le signal EXAFS produit par un atome à la distance r .

Pour ces systèmes, on ne peut plus connaître la position exacte des atomes (désordre à grande distance). Contrairement aux systèmes cristallins, les liquides ou les amorphes ne peuvent pas être représentés comme une succession de couches isolées, autour de

l'atome absorbeur. Il serait donc irréaliste d'écrire la fonction de distribution $g(r)$ comme une somme de pics isolés. En général, la fonction de distribution comporte 1 ou 2 pics intenses, correspondant aux premiers et seconds voisins respectivement, puis on a une distribution continue aux moyennes et grandes distances. En particulier, on doit avoir :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1 \quad (3.18)$$

Dans le cadre du logiciel GNXAS, afin d'avoir une description réaliste des systèmes désordonnés, la $g(r)$ modèle utilisée est issue d'une simulation numérique ou d'une expérience de diffraction de neutron, par exemple. Un programme permet de décomposer cette $g(r)$ modèle en 1 ou 2 pics (courtes distances) et une « queue » appelée $g_t(r)$ (moyennes et longues distances). Une fois $g_t(r)$ extraite de $g(r)$, on peut en déduire le signal EXAFS associé à la « queue ». En revanche, les signaux associés aux pics à courtes distances sont calculés de la même manière que pour un cristal, puisqu'à courtes distances les atomes sont ordonnés et forment des couches.

Après avoir additionné les signaux EXAFS calculés, on procède à un ajustement sur le signal expérimental, en gardant constante la contribution de la « queue ». En effet, on suppose que comme l'EXAFS est très peu sensible aux longues distances, l'information contenue dans le modèle ne doit pas être modifiée, pour ces distances.

Après l'ajustement, on obtient les paramètres structuraux de la ou les couche(s) ordonnée(s) du système étudié.

3.4 Spectroscopie Raman

L'effet Raman a été mis en évidence en 1928 par C. V. Raman ; il est fondé sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique - généralement dans le domaine du visible - avec des molécules ou certaines vibrations de réseau. Lorsqu'un rayonnement atteint l'un de ces objets, il va pouvoir être diffusé selon deux processus distincts qui sont appelés diffusion Rayleigh et diffusion Raman.

La diffusion Rayleigh est un processus de diffusion élastique : le rayonnement diffusé aura la même longueur d'onde que le rayonnement incident.

La diffusion Raman est un processus de diffusion inélastique : le rayonnement incident va interagir avec les modes de rotation ou de vibration des molécules, ou bien avec des

phonons optiques du réseau, et la longueur d'onde de la raie diffusée sera sera différente de la longueur d'onde de la raie incidente.

Les événements de diffusion Raman sont de 10^3 à 10^5 fois moins probables que les événements de diffusion Rayleigh. Le signal diffusé par effet Raman est de deux types : il peut être soit diminué en fréquence (on parle alors de raie Stokes), soit augmenté en fréquence (on parle de raie anti-Stokes). La raie Stokes provient de l'absorption d'une partie de l'énergie du faisceau incident par l'excitation d'un mode propre du matériau, tandis que la raie anti-Stokes provient de la désexcitation de l'un de ces modes propres initialement à l'état excité. Si le mode propre a une énergie d'excitation ν_c et la raie laser une énergie ν_1 , la raie Stokes présentera une énergie $\nu_1 - \nu_c$ et la raie anti-Stokes présentera une énergie $\nu_1 + \nu_c$. L'analyse du signal Raman permettra donc de remonter aux énergies des modes propres du matériau étudié.

3.4.1 Principe

L'effet Raman est un processus d'interaction photon-électron dans la matière. Imaginons que l'on envoie sur une molécule une onde électromagnétique de pulsation ω beaucoup plus élevée que la pulsation de ses modes de vibration ω_v . Si la molécule ne vibrait pas, cette onde excite le nuage électronique qui va effectuer un mouvement collectif forcé et réémettre isotropiquement dans l'espace un rayonnement de même longueur d'onde ; c'est le phénomène de diffusion Rayleigh. Mais la distance entre les deux noyaux $r(t) = d_0 + r_0 e^{i\omega_v t}$ varie au cours du temps, et ce avec une vitesse plus lente que celle des électrons. Ceci permet de séparer les fonctions d'ondes électroniques et nucléaires, les états stationnaires électroniques pouvant être étudiés en fonction d'un paramètre lentement variable r (approximation de Born-Oppenheimer).

Sous l'effet du champ électrique :

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t} \quad (3.19)$$

de l'onde incidente, le nuage électronique acquiert un moment dipolaire *induit* :

$$\mathbf{M}(t) = \bar{\bar{\xi}}(\omega) \mathbf{E}_0 e^{i\omega t} \quad (3.20)$$

où $\bar{\bar{\xi}}(\omega)$ est le tenseur de susceptibilité électronique qui dépend de la distance $r(t)$ entre les deux noyaux. Donc la susceptibilité, comme la distance entre les noyaux varie au

cours du temps avec une fréquence ω_v , et l'amplitude du dipôle qui vibre à la fréquence ω va être affectée par cette variation. Il ne reste plus qu'à développer la susceptibilité électronique en série de Taylor autour de sa valeur moyenne :

$$\bar{\bar{\xi}}(\omega) = \bar{\bar{\xi}}_0(\omega) + \left(\frac{\partial \bar{\bar{\xi}}(\omega)}{\partial r} \right)_{d_0} (r - d_0) + \dots \quad (3.21)$$

$$= \bar{\bar{\xi}}_0(\omega) + \left(\frac{\partial \bar{\bar{\xi}}(\omega)}{\partial r} \right)_{d_0} r_0 e^{i\omega_v t} + \dots \quad (3.22)$$

L'amplitude du dipôle électrique induit est donc modulée par la vibration de la molécule, et peut s'écrire :

$$\mathbf{M}(t) = \bar{\bar{\xi}}_0(\omega) \mathbf{E}_0 e^{i\omega t} + \left(\frac{\partial \bar{\bar{\xi}}(\omega)}{\partial r} \right)_{d_0} r_0 \mathbf{E}_0 e^{i(\omega + \omega_v)t} \quad (3.23)$$

dont la partie réelle vaut :

$$\begin{aligned} \mathbf{M}(t) = & \bar{\bar{\xi}}_0(\omega) \mathbf{E}_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \bar{\bar{\xi}}(\omega)}{\partial r} \right)_{d_0} r_0 \mathbf{E}_0 \cos (\omega + \omega_v)t \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \bar{\bar{\xi}}(\omega)}{\partial r} \right)_{d_0} r_0 \mathbf{E}_0 \cos (\omega - \omega_v)t \end{aligned} \quad (3.24)$$

Du point de vue du spectre en fréquence, la transformée de Fourier donne trois contributions aux fréquences ω pour la diffusion Rayleigh, $\omega - \omega_v$ qu'on appelle raie Raman « Stokes » et $\omega + \omega_v$ qu'on appelle raie Raman « anti-Stokes ».

3.4.2 Dispositif expérimental

La faible intensité relative de l'effet Raman impose l'utilisation d'un laser comme source de lumière. Une fois que le processus de diffusion Raman a été généré par un laser, la lumière diffusée est envoyée vers un spectrographe qui va tout d'abord bloquer la plus grande partie possible de la lumière diffusée selon le processus Rayleigh (afin de ne pas saturer le détecteur) et laisser passer le signal Raman. Les photons sont ensuite dispersés par un réseau et comptés par une caméra CCD qui fait office de détecteur (chaque longueur d'onde correspondra à un pixel de la CCD). Les spectres sont en général obtenus en accumulant les photons issus de la partie Stokes du domaine en énergie, pendant un intervalle de temps allant de la seconde à la quarantaine de minutes.

Le signal est ensuite transmis vers un ordinateur qui va tracer l'intensité Raman lue par la CCD en fonction de la fréquence. L'énergie du signal Raman collecté est généralement donnée en nombre d'onde (cm^{-1}) relatif par rapport au nombre d'onde de la raie d'excitation.

Le schéma du dispositif expérimental est représenté sur la figure 3.9. La radiation excitatrice provient d'un laser à Argon. Un prisme placé à la sortie du laser permet, dans un premier temps, d'éliminer les raies parasites de ce dernier. Le faisceau est ensuite dirigé dans l'axe optique du spectromètre par l'intermédiaire d'un cube séparateur, puis focalisé sur le volume expérimental de la CED par un objectif, son diamètre est de l'ordre de 5 à 10 μm .

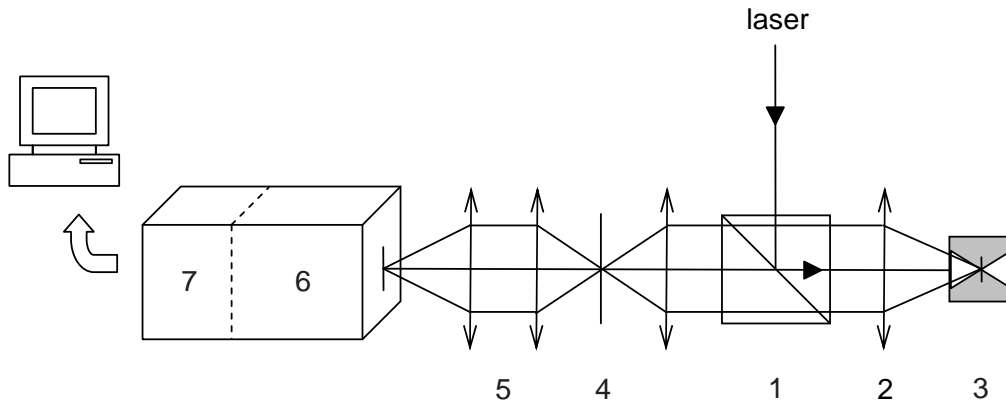


Figure 3.9 : Schéma du dispositif micro-Raman en rétrodiffusion. 1 : cube séparateur, 2 : objectif, 3 : CED, 4 : filtre spatial, 5 : lentilles, 6 : spectromètre, 7 : détecteur CCD.

Comme le montre le schéma de la figure 3.9, l'observation Raman s'effectue en rétro-diffusion, sans polarisation.

Un filtre spatial permet de ne récupérer que la diffusion provenant de l'échantillon ; à l'entrée du spectromètre, un dispositif optique focalise le faisceau diffusé.

Le système de détection utilisé est composé d'un spectromètre suivi d'un détecteur. Le spectromètre permet d'enregistrer des spectres dans le domaine du visible, par plages de 800 cm^{-1} environ. Et le détecteur CCD (Charged Coupled Device) permet d'enregistrer la courbe de répartition spectrale du faisceau diffusé. La résolution de l'ensemble

de ce système est de l'ordre de 0.5 cm^{-1} et dépend du domaine spectral.

3.4.3 Traitement des données

A chaque point de mesure correspondent autant de spectres que de zones en fréquence étudiées.

La forme d'une raie Raman est une Lorentzienne centrée en ω_q :

$$\frac{\Gamma}{(\omega - \omega_q)^2 + \Gamma^2} \quad (3.25)$$

où l'indice q caractérise le mode de vibration.

Les pics Raman présents sur les spectres sont donc ajustés par une Lorentzienne, dont les paramètres sont la position, l'amplitude et la largeur à mi-hauteur.

On pourra observer, par exemple, l'évolution de la fréquence des modes propres de vibration actifs en Raman du composé étudié, en fonction de la pression et de la température.

Bibliographie

- [1] E. D. Crozier, F. W. Lytle, D. E. Sayers, et E. A. Stern *Can. J. Chem*, **55**, p. 1968, 1977.
- [2] E. D. Crozier et A. J. Seary *Can. J. Phys.*, **58**, p. 1388, 1980.
- [3] D. Raoux, J. Petiau, P. Bondot, G. Calas, A. Fontaine, P. Lagarde, P. Levitz, G. Loupiau, et A. Sadoc *Revue Phys. Appl.*, **15**, p. 1079, 1980.
- [4] T. M. Hayes et J. B. Boyce *Phys. Rev. B*, **23**, p. 2876, 1981.
- [5] E. D. Crozier, J. J. Rehr, et R. Ingalls, *X-ray Absorption*. New York : Wiley, 1988.
- [6] D. E. Sayers, E. A. Stern, et F. W. Lytle *Phys. Rev. Lett.*, **27**, p. 1204, 1971.
- [7] A. Filipponi, A. Di Cicco, et C. R. Natoli *Phys. Rev. B*, **52**, p. 15122, 1995.
- [8] A. Filipponi *J. Phys. : Condens. Matter*, **6**, p. 8415, 1994.
- [9] A. Filipponi et A. Di Cicco *Task Quarterly*, **4**, p. 575, 2000.

Chapitre 4

Transitions de phase dans ZnCl_2 à haute pression et haute température

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, le chlorure de zinc est un composé « formateur », c'est-à-dire qu'il donne naissance à un verre avec une vitesse de trempe modérée. A pression ambiante, il présente plusieurs phases cristallines et une phase vitreuse. Ce composé est considéré comme analogue à SiO_2 , avec des températures de transition vitreuse et de fusion relativement faibles ($T_g = 103\text{ °C}$ et $T_f = 293\text{ °C}$), ce qui en fait un bon candidat pour des études à hautes pressions et hautes températures.

L'emploi du chlorure de zinc dans l'industrie a été envisagé en raison de sa très grande transparence dans l'infra-rouge proche [1]. Cependant c'est un composé extrêmement hygroscopique, ce qui constitue un obstacle majeur à son utilisation industrielle.

Ce chapitre est consacré aux résultats obtenus au cours de cette thèse. Dans un premier temps, nous tenterons d'éclaircir certains points confus au sujet des phases présentes à pression et température ambiante. Puis nous étudierons les propriétés structurales et vibrationnelles de ZnCl_2 à haute pression et haute température, dans ses phases vitreuses, cristallines et liquide. Pour cela, nous combinerons différentes techniques : la spectroscopie Raman, l'absorption et la diffraction X.

4.1 Phase cristalline de ZnCl_2 anhydre à pression et température ambiantes

Au cours des recherches bibliographiques, nous avons pu constater qu'il persiste, encore aujourd'hui, une grande confusion au sujet des différentes formes cristallines existant à pression et température ambiantes. C'est pourquoi, il est primordial, dans un premier temps, de bien définir les conditions d'existence de chaque structure cristalline évoquée au cours du premier chapitre.

Le principal point de divergence entre les différents auteurs concerne la structure cristalline du chlorure de zinc déshydraté. Pour certains, il possède la structure orthorhombique appelée $\delta\text{-ZnCl}_2$ dans le chapitre 1 [2, 3, 4] ; pour d'autres, il correspond à la structure tétragonale lamellaire $\gamma\text{-ZnCl}_2$ [5, 6, 7, 8].

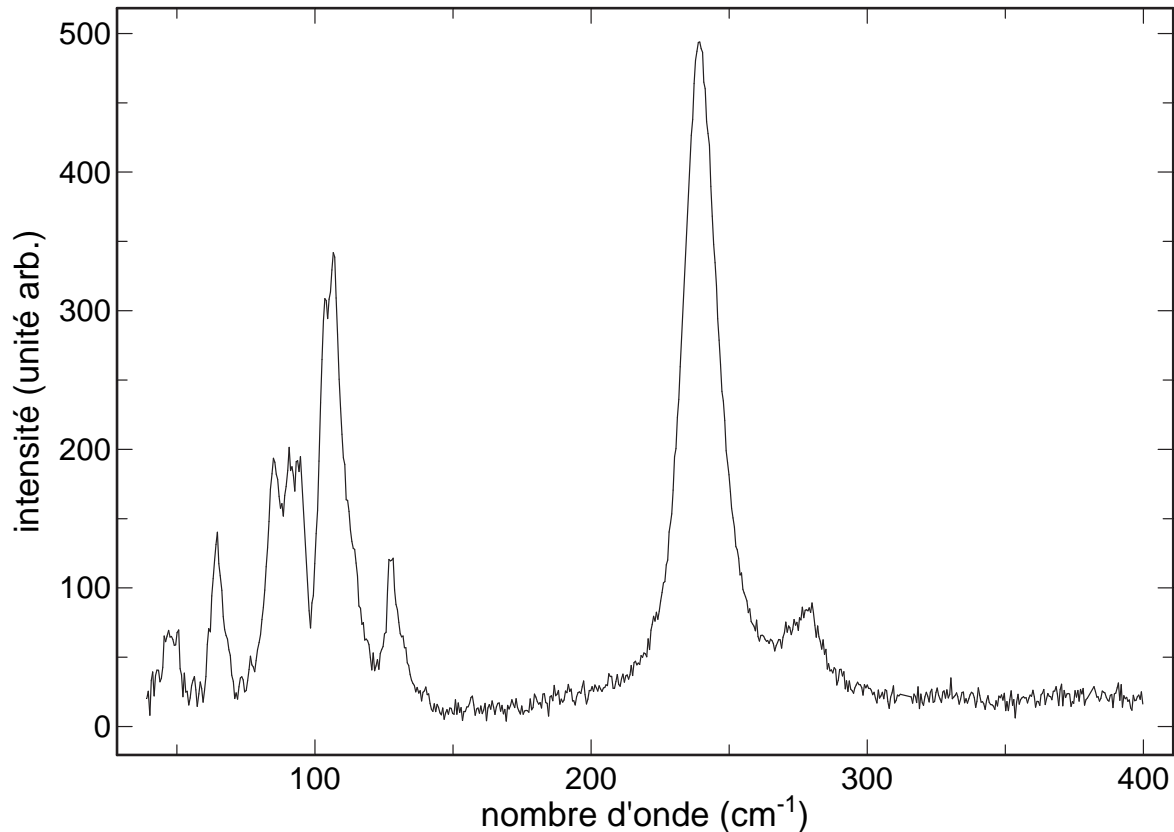


Figure 4.1 : Spectre Raman du chlorure de zinc cristallin déshydraté dans une cellule à enclumes de diamant, $P = 0.6$ GPa et $T = 22$ °C.

L'échantillon cristallin étudié au cours de ce travail de thèse se présente sous forme de poudre anhydre, contenant moins de 100 ppm d'eau et conservée dans une ampoule

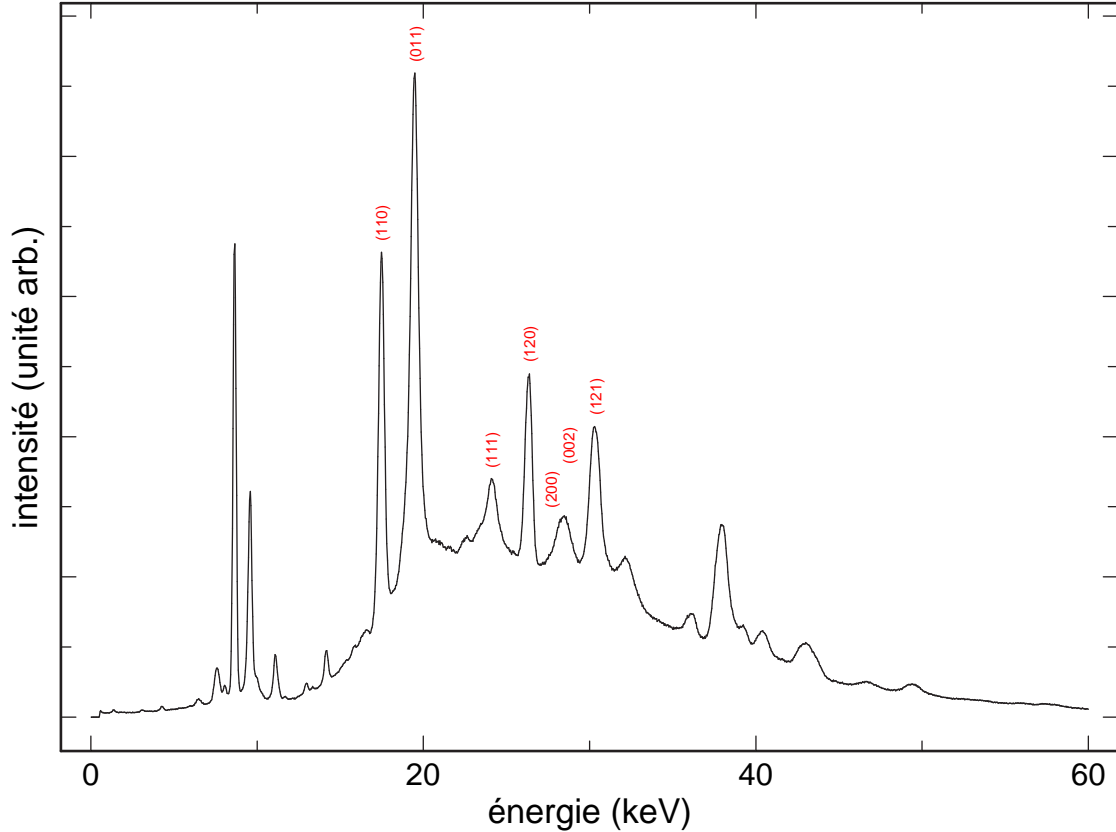


Figure 4.2 : Spectre de diffraction de rayons X, en dispersion d'énergie, du chlorure de zinc cristallin déshydraté dans une cellule à enclumes de diamant, $P = 0.6$ GPa et $T = 22$ °C.

scellée sous atmosphère d'argon. Cette poudre est chargée dans une cellule à enclumes de diamant, à l'intérieur d'une boîte à gants. En fermant la cellule de manière étanche, nous évitons à l'échantillon d'être contaminé par l'eau présente dans l'atmosphère.

Les spectres Raman correspondant aux structures cristallines α et γ ont été mesurés par Sakai *et al.* [5], puis confirmés par Polsky *et al.* [9]. En revanche, cela n'est pas le cas pour la phase δ - ZnCl_2 . Afin de la caractériser de façon non-ambiguë, nous avons effectué un spectre Raman (figure 4.1) ainsi qu'un spectre de diffraction X (figure 4.2) de l'échantillon contenu dans la CED. Les deux spectres sont réalisés à la même pression ($P = 0.6$ GPa) et à la même température ($T = 22$ °C), sur le même échantillon.

Le spectre de diffraction obtenu correspond à la structure orthorhombique appelée δ - ZnCl_2 . Une des premières conclusions que l'on peut tirer est donc que le spectre Raman de la figure 4.1 correspond bien à la phase du chlorure de zinc possédant la structure orthorhombique : δ - ZnCl_2 . Cela avait été supposé par Yannopoulos *et al.* [4], mais non

prouvé.

Nous souhaitons maintenant prouver que cette phase correspond bien au chlorure de zinc déshydraté. Pour cela, nous avons ouvert la cellule à enclumes de diamant de manière à ce que l'eau présente dans l'air ambiant puisse y pénétrer. Puis nous avons chauffé l'échantillon, dans la CED ouverte afin d'éliminer l'eau par évaporation. Les changements de phases qui ont lieu pendant cette expérience sont suivis uniquement par spectroscopie Raman, puisque l'on connaît désormais les spectres Raman de toutes les phases cristallines à pression ambiante.

La figure 4.3 montre l'évolution de l'échantillon cristallin lorsque celui-ci est laissé au contact de l'air, puis lorsqu'il est chauffé juste en-dessous de la température de fusion ($T_f = 293$ °C). Le panneau inférieur de cette figure représente le spectre Raman de l'échantillon cristallin après le chargement sous atmosphère contrôlée, à température ambiante et avec une légère pression (car la CED est fermée de façon étanche). On reconnaît le spectre de $\delta\text{-ZnCl}_2$ présenté précédemment. En revanche, lorsque l'échantillon est exposé à l'air, le spectre Raman obtenu est caractéristique de la phase $\gamma\text{-ZnCl}_2$ (spectre central de la figure 4.3). Ceci montre donc que l'hydratation du chlorure de zinc conduit à l'obtention de la phase $\gamma\text{-ZnCl}_2$, à pression et température ambiantes. On peut supposer que l'introduction d'ions hydroxyle dans la structure $\delta\text{-ZnCl}_2$ déclenche un glissement conduisant d'un empilement hexagonal ($\delta\text{-ZnCl}_2$) à un empilement cubique ($\gamma\text{-ZnCl}_2$).

En chauffant la CED, il est possible de retrouver la structure $\delta\text{-ZnCl}_2$ du chlorure de zinc, à condition de laisser la cellule ouverte, de manière à ce que l'eau puisse être éliminée par évaporation. À partir de 200 °C, on reconnaît le spectre caractéristique de la structure $\delta\text{-ZnCl}_2$. L'intensité des pics du spectre supérieur de la figure 4.3 est atténuée en raison de la température élevée de l'échantillon, néanmoins aucune équivoque n'est possible sur la nature de la phase « déshydratée ».

D'autre part, une autre expérience a montré que, si la CED est chargée avec $\gamma\text{-ZnCl}_2$ et maintenue fermée, on n'observe aucune transition de phase en chauffant à une température inférieure à celle de la fusion. Le changement de phase est donc bien dû à la déshydratation de l'échantillon et pas uniquement à la hausse de sa température.

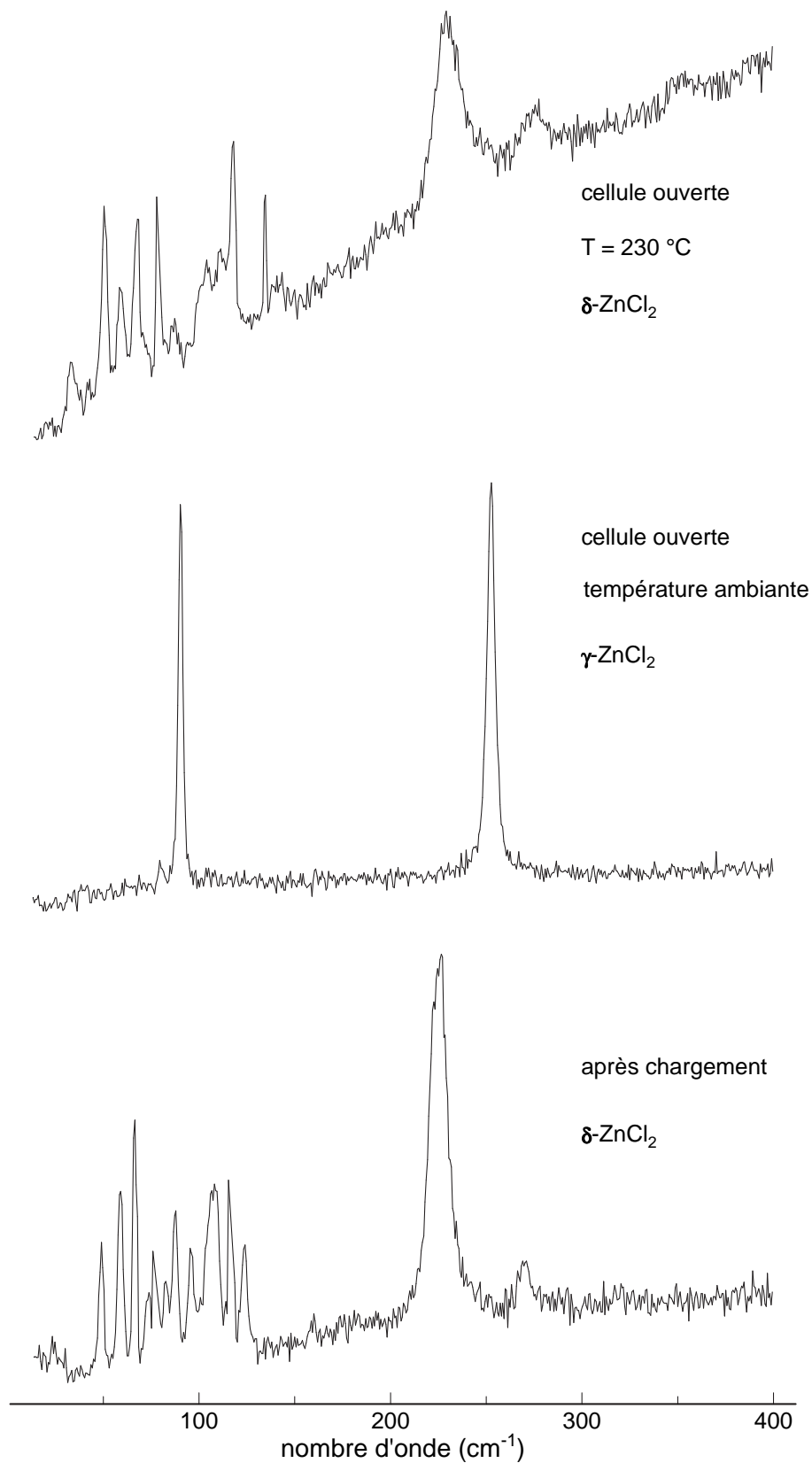


Figure 4.3 : Évolution du chlorure de zinc après chargement, au contact de l'air (CED ouverte, température ambiante), puis lors de la déshydratation (CED ouverte, $T = 230\text{ }^\circ\text{C}$).

Pour conclure ce paragraphe, nous avons montré qu'il n'existe qu'une seule structure cristalline pour le chlorure de zinc **anhydre**, à pression et température ambiante. De plus, nous savons maintenant que cette structure correspond à celle appelée $\delta\text{-ZnCl}_2$: sa maille primitive est orthorhombique et contient un empilement hexagonal d'ions Cl^- .

Par ailleurs, nous avons vu que la moindre particule d'eau en contact avec l'échantillon entraîne un changement de structure de celui-ci en $\gamma\text{-ZnCl}_2$, dont la maille primitive est tétragonale et contient un empilement cubique d'ions Cl^- .

Maintenant que nous avons déterminé la structure cristalline dans les conditions normales de pression et de température, nous pouvons faire varier les paramètres thermodynamiques P et T et observer le comportement de l'échantillon. Mais auparavant, nous étudierons l'évolution de la phase vitreuse du chlorure de zinc en fonction de la pression et de la température.

4.2 Le chlorure de zinc vitreux à haute pression et haute température

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 3, la spectroscopie d'absorption de rayons X est un des outils les mieux adaptés à l'étude des propriétés structurales de matériaux vitreux. Les premières mesures de XAS sur le chlorure de zinc vitreux ont donc été réalisées au cours de cette thèse, en cellule à enclumes de diamant.

D'autre part, des expériences de spectroscopie Raman ayant déjà été réalisées par d'autres auteurs, cette technique nous a permis de caractériser les échantillons étudiés, ainsi que de confirmer certains résultats obtenus par absorption ou diffraction de rayons X.

4.2.1 Caractérisation par diffusion Raman

Les échantillons de ZnCl_2 vitreux ($v\text{-ZnCl}_2$) étudiés au cours de cette thèse ont été achetés à Aldrich Chemical. Ils se présentent sous forme de billes transparentes contenant moins de 100 ppm d'eau. Le chlorure de zinc étant un composé extrêmement hygroscopique, les billes sont conservées dans de l'argon, dans une ampoule scellée afin d'éviter toute hydratation.

La figure 4.4 représente le spectre Raman de ce composé, dans des conditions normales de température et de pression, avant l'ouverture de l'ampoule. Il est dominé par le mode de vibration à 228 cm^{-1} très intense. Ce mode a précédemment été attribué aux élongations symétriques des liaisons Zn-Cl-Zn entre deux unités tétraédriques composant le chlorure de zinc vitreux [4, 9]. Le mode de basse fréquence aux alentours de 25 cm^{-1} , appelé « pic boson », est attribué à l'excitation de basse énergie présente dans les verres, en général.

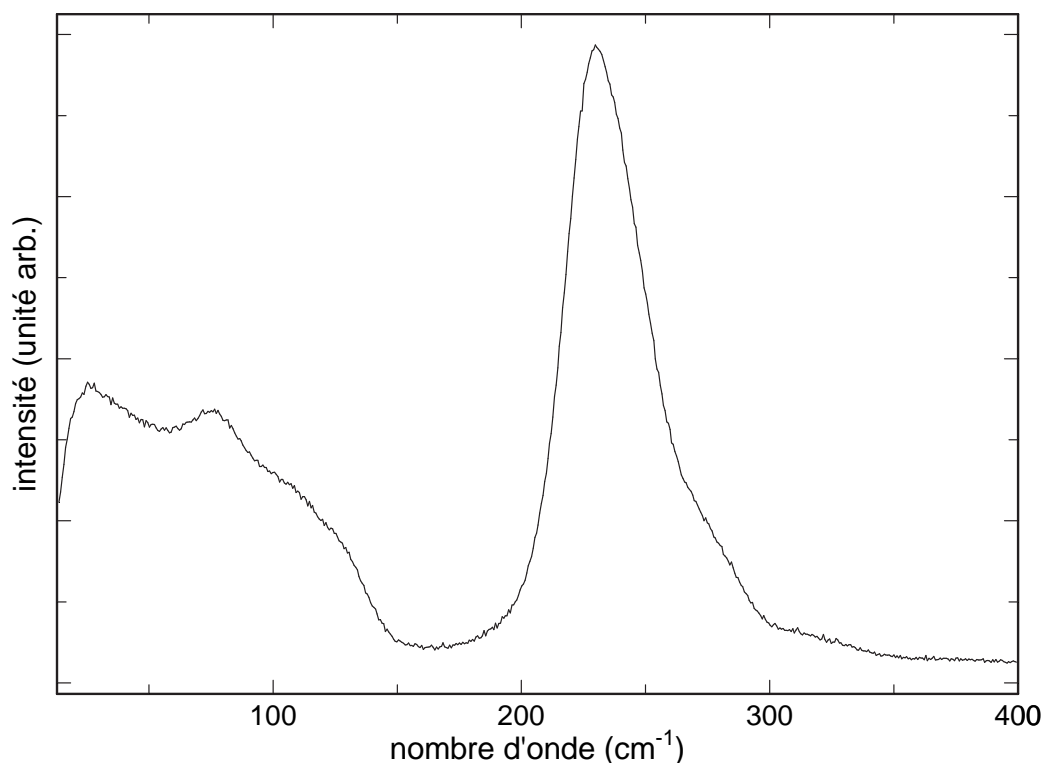


Figure 4.4 : Spectre Raman du chlorure de zinc vitreux à pression et température ambiantes.

Le tableau 4.1 recense les nombres d'onde des modes optiques actifs en Raman pour des échantillons vitreux, anhydres, à pression et température ambiantes.

Dans le cas des expériences à haute pression et haute température, nous avons vu, dans le chapitre 2, que le chargement de l'échantillon dans la CED ou dans la presse Paris-Edimbourg doit s'effectuer en atmosphère contrôlée. L'ampoule est donc introduite dans une boîte à gants de haute qualité, avant d'être ouverte. Les billes de chlorure de zinc vitreux sont ensuite finement broyées, puis la poudre est tassée dans le joint, sans milieu transmetteur de pression.

Mode	Référence	Nombre d'onde (cm^{-1})
A_1	Polsky <i>et al.</i> [9]	235
	Yannopoulos <i>et al.</i> [4]	228
	Ce travail	228
	Polsky <i>et al.</i> [9]	75
	Yannopoulos <i>et al.</i>	80
	Ce travail	75
pic boson	Polsky <i>et al.</i> [9]	–
	Yannopoulos <i>et al.</i>	23
	Ce travail	25

Tableau 4.1 : Modes Raman du chlorure de zinc vitreux obtenus dans la littérature et au cours de ce travail.

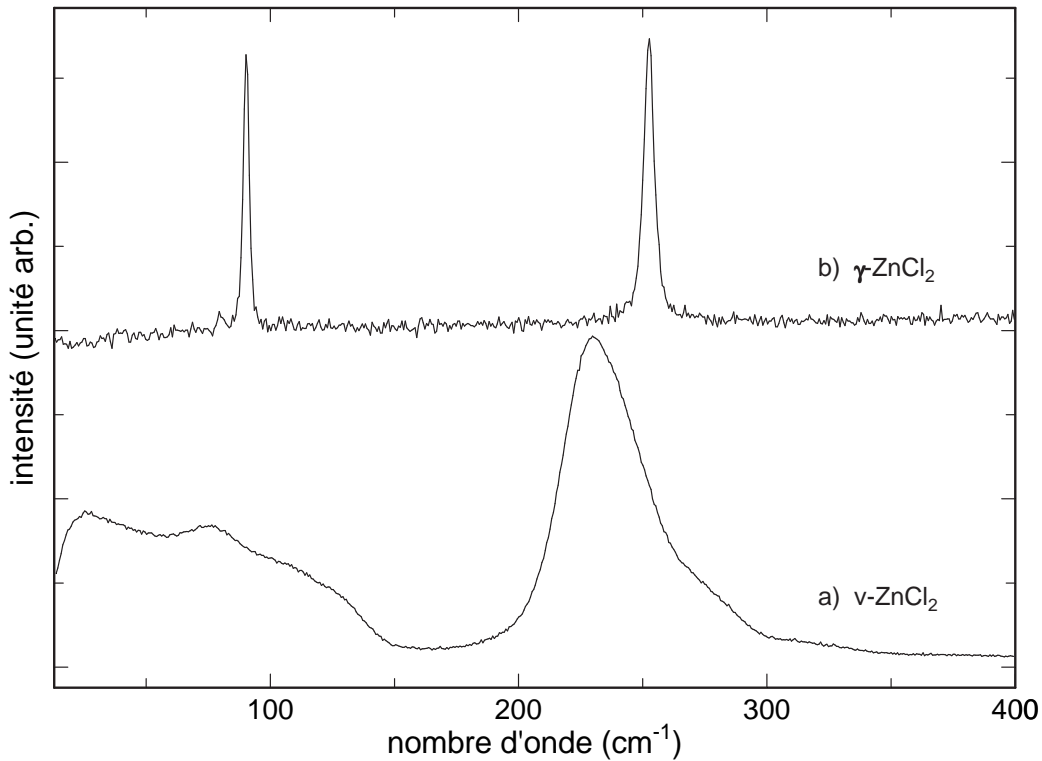


Figure 4.5 : Spectres Raman après chargement du chlorure de zinc vitreux dans une CED. a) : la cellule est fermée de façon étanche. b) : la cellule est ouverte, l'eau peut pénétrer à l'intérieur.

Cependant, comme ZnCl_2 est un composé extrêmement hygroscopique, il arrive que l'échantillon soit hydraté malgré toutes les précautions prises lors du chargement. La présence d'eau entraîne une « dévitrification » (cristallisation) du chlorure de zinc vitreux en $\gamma\text{-ZnCl}_2$ (voir figure 4.5). En effet, lorsque la cellule est fermée de façon étanche, le spectre Raman est identique à celui obtenu dans l'ampoule scellée. En

revanche, si on ouvre la CED, le spectre Raman est différent. Il est composé de deux pics fins correspondant à la phase cristalline γ -ZnCl₂ [5].

Dès lors, il est relativement aisé de contrôler la qualité du chargement. Un spectre Raman est systématiquement effectué après le chargement en cellule à enclume de diamant. Si le spectre correspond à celui de la figure 4.4 cela signifie que l'échantillon est effectivement déshydraté. Nous pouvons donc mener à bien des expériences à haute pression et haute température en étant certains de la nature de l'échantillon étudié. En revanche, en ce qui concerne le chargement en presse Paris-Edimbourg, seul un spectre de diffraction X peut permettre de caractériser l'échantillon (l'absence de pics de diffraction témoigne du caractère non-cristallin de l'échantillon). La vérification du chargement ne peut donc pas se faire au laboratoire, sans diffractomètre.

4.2.2 Cristallisation sous pression

Dans les verres d'oxyde SiO₂ et GeO₂, un changement progressif de coordinence induit par la pression, de la coordinence 4 à la coordinence 6, a été mis en évidence, sans ambiguïté, au cours d'expériences *in situ* de spectroscopie Infra-Rouge [10], EXAFS [11] et de diffraction de rayons X [12]. Cette transformation commence aux environs de 10 GPa pour *a*-SiO₂ et 4 GPa pour *a*-GeO₂, à température ambiante, et est parfaitement réversible.

Des mesures Raman *in situ* ont montré que, contrairement à ces verres de réseaux tétraédriques, le chlorure de zinc vitreux subit une cristallisation lorsqu'on augmente la pression, à température ambiante [9].

Comme nous pouvons le voir sur la figure 4.6, les modes associés aux vibrations dans le verre sont remplacés par deux modes plus intenses et plus fins. Ces modes ressemblants fortement à ceux de la phase haute pression trouvée par Sakai *et al.* [5], les auteurs en déduisent que le chlorure de zinc vitreux cristallise dans la phase de type CdCl₂, entre 2.3 et 3.0 GPa.

Selon les mêmes auteurs, lors de la décompression, le spectre Raman de la phase cristalline haute pression est conservé jusqu'à 1.1 GPa, pression à laquelle le composé se transforme en γ -ZnCl₂ (structure cristalline tétragonale).

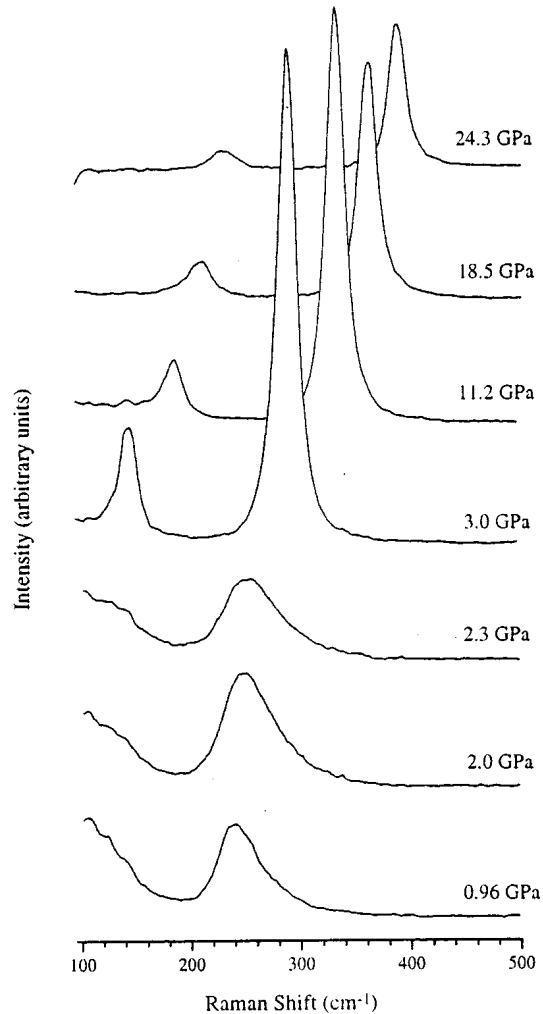


Figure 4.6 : Évolution des spectres Raman pendant la compression du chlorure de zinc vitreux à température ambiante [9].

Mesures structurales

Comme nous l'avons expliqué précédemment, un des outils adéquats pour étudier la structure de matériaux désordonnés est l'absorption de rayons X, et en particulier l'EXAFS. Dans un premier temps, nous avons cherché à vérifier les résultats obtenus par Polsky *et al.* sur le chlorure de zinc vitreux.

Des mesures d'absorption de rayons X ont été effectuées sur le verre, jusqu'à 4 GPa, à température ambiante, afin de suivre l'évolution de la structure locale à la fois dans la phase vitreuse et dans les phases cristallines. Ces expériences ont été réalisées au seuil K du zinc (9659 eV), sur la ligne de lumière d'absorption de rayons X en dispersion d'énergie D11, au LURE. L'échantillon était chargé dans une cellule à enclumes de

diamant, à l'intérieur d'une boîte à gants exempte d'eau.

Aucune expérience d'absorption X n'ayant jamais été effectuée sur $v\text{-ZnCl}_2$, les spectres ne sont pas connus. C'est pourquoi, une fois la cellule fermée, on commence par caractériser l'échantillon par spectroscopie Raman. Puis après avoir vérifié que le spectre Raman est bien celui du composé anhydre vitreux, on débute les expériences d'absorption.

Le chemin thermodynamique emprunté lors de l'expérience correspond à une isotherme à température ambiante, entre 0 et 4 GPa. Au cours de la compression, puis de la décompression, nous avons observé trois spectres différents, superposés sur la figure 4.7.

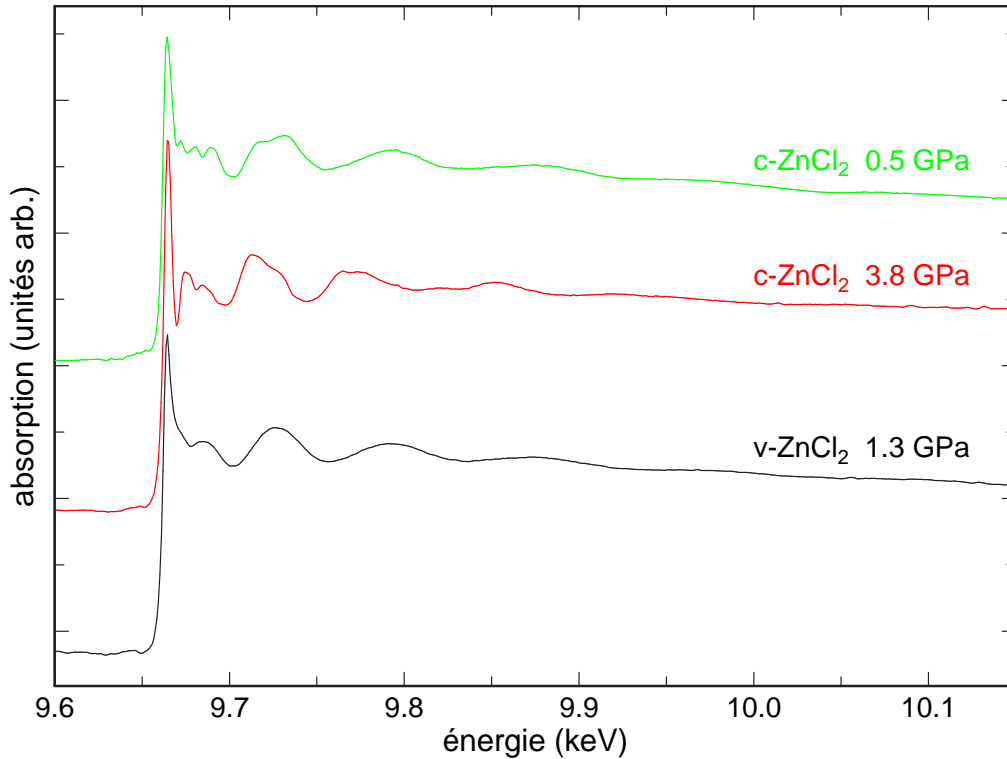


Figure 4.7 : Spectres d'absorption de rayons X des différentes phases observées entre 0 et 4 GPa, à température ambiante.

Nous avons ensuite extrait les oscillations EXAFS des spectres d'absorption (voir figure 4.8). Comme on peut le constater sur cette figure, la transition de phase lors de la compression débute aux alentours de 2.5 GPa.

Lors de la montée en pression, nous pouvons observer plusieurs changements sur les spectres expérimentaux. D'une part, le XANES devient de moins en moins « lisse », et

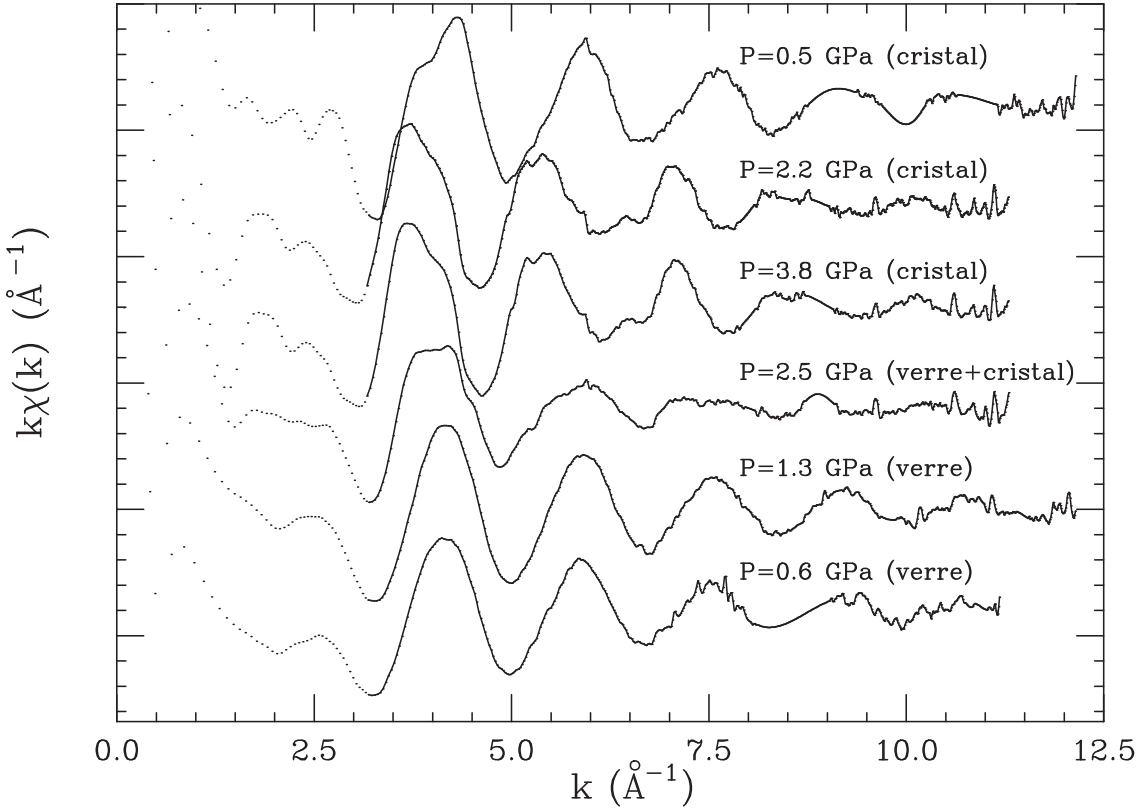


Figure 4.8 : Spectres EXAFS expérimentaux mesurés le long de l'isotherme à température ambiante.

des oscillations de hautes fréquences apparaissent à l'intérieur des oscillations EXAFS principales lorsque la pression de transition est franchie. Ces deux aspects sont caractéristiques de l'apparition d'un ordre à grande distance, ce qui prouve que le chlorure de zinc vitreux subit une cristallisation induite par la pression. D'autre part, la période des oscillations EXAFS principales diminue, ce qui indique une augmentation de la distance moyenne premiers voisins.

Lors de la décompression, une fuite de pression ne nous a pas permis d'effectuer de mesure entre 2.2 et 0.5 GPa. Cependant, on peut remarquer que le spectre final, obtenu à $P = 0.5$ GPa, est différent des spectres observés précédemment et possède les caractéristiques d'un composé cristallin (figures 4.7 et 4.8). D'autre part, la fréquence des oscillations EXAFS du cristal basse pression est proche de celle de $\nu\text{-ZnCl}_2$, ce qui signifie que les distances premiers voisins des deux composés sont également proches. A la fin de l'expérience, on fait un spectre Raman du composé cristallin obtenu à $P = 0.5$ GPa. Le spectre obtenu est celui de la phase $\gamma\text{-ZnCl}_2$.

Ces premières observations nous permettent de confirmer l'existence d'une cristallisation du chlorure de zinc vitreux ($v\text{-ZnCl}_2$) aux alentours de 2.5 GPa, comme observé par Polsky *et al.* [9]. De plus, on peut ajouter que cette transformation n'est pas réversible, et que le composé obtenu après la décompression est le cristal de structure tétragonale appelé $\gamma\text{-ZnCl}_2$.

Une analyse du signal EXAFS nous a permis, par la suite, d'obtenir les paramètres de la structure locale des trois phases observées.

Les données ont été analysées grâce au logiciel GNXAS, selon la méthode détaillée dans le chapitre 3. Comme nous l'avons remarqué d'après les figures 4.7 et 4.8, trois phases ont été obtenues le long de l'isotherme 25 °C : 1 vitreuse et 2 cristallines. Nous avons donc utilisé trois modèles différents lors de l'analyse des données.

Dans le cas du chlorure de zinc vitreux, le modèle utilisé provient de la fonction de distribution $g(r)$ calculée par la méthode Reverse Monte Carlo, par Pusztai *et al.* [13]. La $g(r)$ est décomposée en un pic, correspondant à l'interaction Zn-Cl, et une « queue » (tail), contenant les informations à grande distance. La contribution de la queue au signal EXAFS est calculée grâce à l'équation 3.16 et maintenue constante durant la procédure d'ajustement. En revanche, la contribution du pic est ajustée de manière à obtenir le meilleur accord possible entre le signal expérimental et la somme des signaux théoriques (voir figure 4.9).

Après avoir optimisé l'ajustement, on constate que l'accord est très bon entre le signal modèle et le signal expérimental (figure 4.9). On en conclut qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter au modèle la contribution d'une deuxième couche.

En répétant cette procédure pour chaque spectre de $v\text{-ZnCl}_2$, à différentes pressions, on obtient l'évolution des paramètres structuraux à courte distance $R_{\text{Zn-Cl}}$ et $\sigma_{\text{Zn-Cl}}^2$, en fonction de la pression.

Dans le cas des phases cristallines, les signaux théoriques sont calculés à partir des structures cristallines dans des conditions ambiantes de pression et de température. Pour la phase cristalline haute pression, on considère la structure type CdCl_2 déterminée par Sakai *et al.*. En ce qui concerne la phase cristalline obtenue à basse pression, après décompression, nous l'avons caractérisée par diffusion Raman comme étant la phase γ -

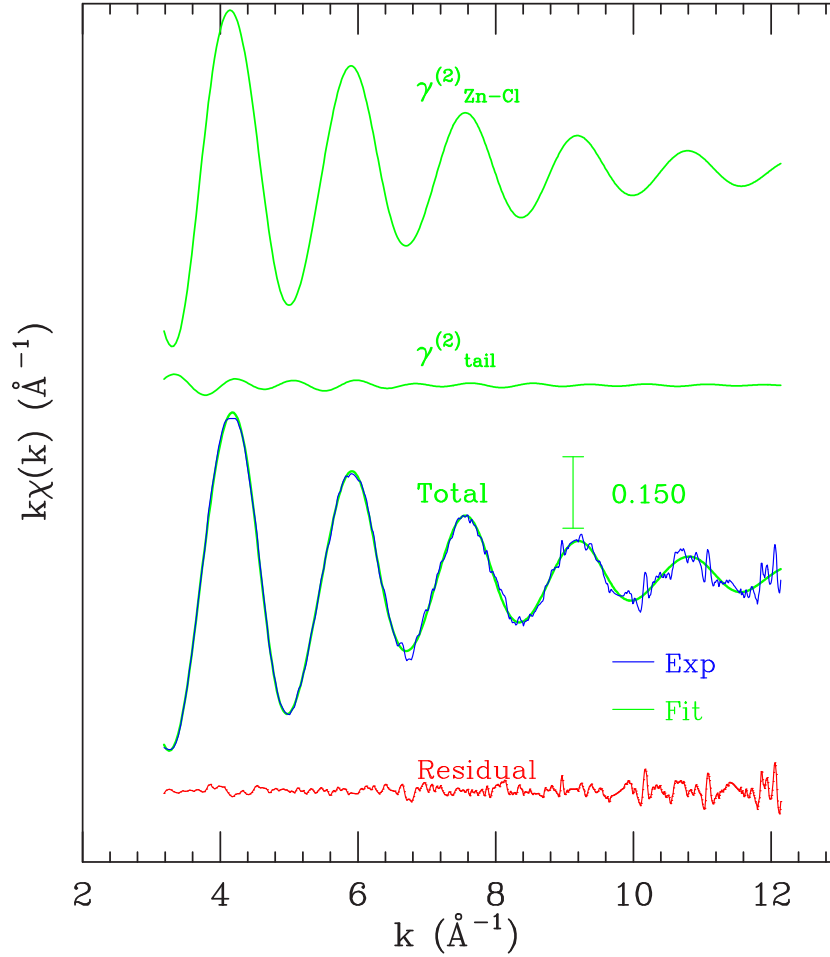


Figure 4.9 : Ajustement optimisé du signal EXAFS de $v\text{-ZnCl}_2$ à 1.3 GPa. $\gamma_1^{(2)}$ correspond à la contribution à 2 corps Zn-Cl et $\gamma_{tail}^{(2)}$ est la composante à grande distance extraite de la $g(r)$ modèle. Signal expérimental en bleu et théorique en vert.

ZnCl_2 . Les signaux théoriques sont donc calculés à partir de cette structure cristalline. Les signaux théoriques utilisés comprennent les contributions des trois premières couches. Plusieurs essais ont montré qu'un modèle prenant en compte un nombre supérieur de couches n'apporte aucune amélioration à l'ajustement et qu'un modèle à deux couches n'est pas suffisant pour ajuster correctement les signaux expérimentaux. Les ajustements sont montrés sur la figure 4.10, après leur optimisation. Les contributions sont sommées, puis ajustées pour donner le signal théorique $\chi(k)$ total, en bon accord avec les points expérimentaux.

Les résultats structuraux pour la première couche de $v\text{-ZnCl}_2$ et $c\text{-ZnCl}_2$ sont reportés dans le tableau 4.2, en fonction de la pression.

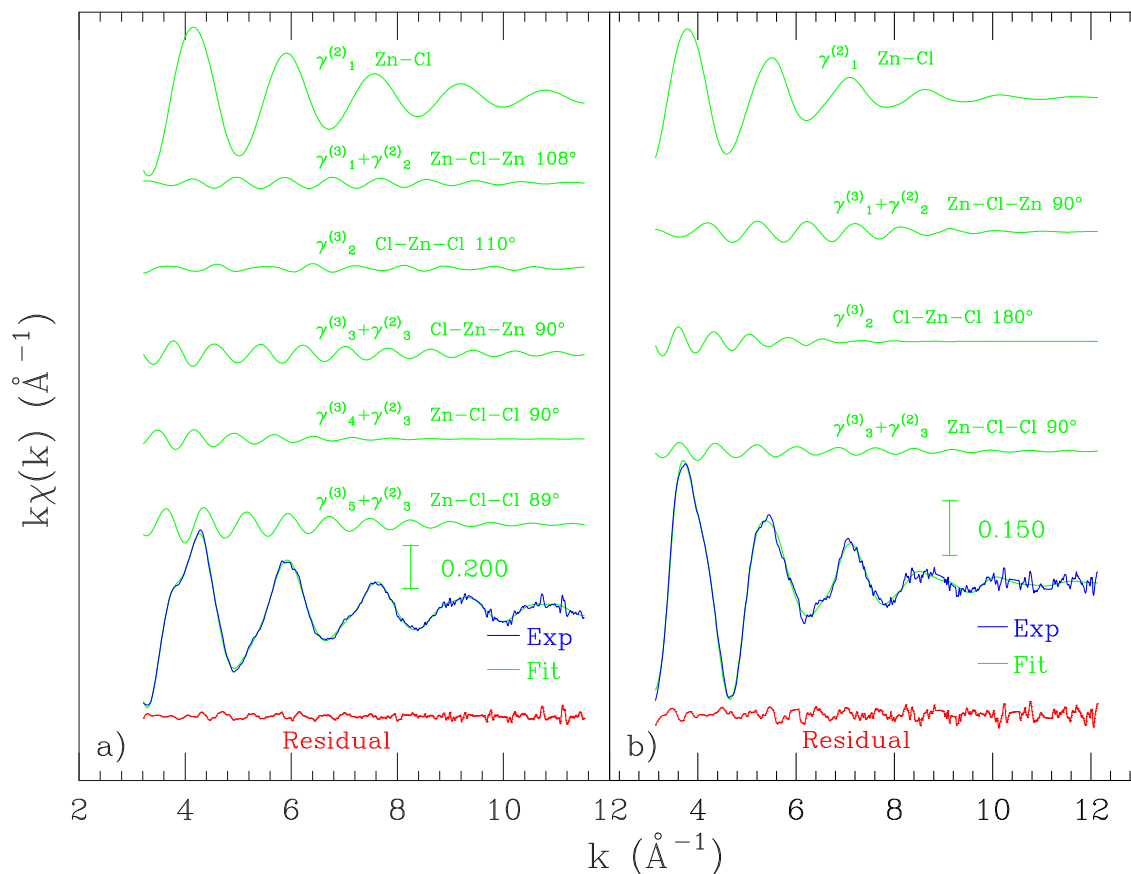


Figure 4.10 : Décomposition du signal théorique total en signaux à 2 corps ($\gamma^{(2)}$) et à 3 corps ($\gamma^{(3)}$). a) : ajustement du signal EXAFS de la phase cristalline basse pression (après la décompression) $P = 0.5$ GPa. b) : ajustement du signal EXAFS de la phase cristalline haute pression (après la cristallisation) $P = 3.2$ GPa.

La variation en fonction de la pression de la distance moyenne Zn-Cl est représentée sur la figure 4.11 et la variance (σ^2) de la distribution de cette distance sur la figure 4.12.

Lors de la compression, la cristallisation du chlorure de zinc vitreux a lieu aux alentours de 2.5 GPa. On observe une transition d'un verre composé de tétraèdres centrés ZnCl_4 , à un cristal dont la première couche possède une coordination 6.

Durant la compression, il se produit, dans un premier temps, une diminution de la distance premiers voisins en raison de la compression du composé vitreux, puis un saut de 2.296 à 2.439 \AA lors de la transition entre 1.3 et 3.2 GPa. Enfin, la distance diminue à nouveau lorsque la pression augmente dans la phase cristalline.

σ^2 est un paramètre de désordre représentant la somme du désordre statique (confi-

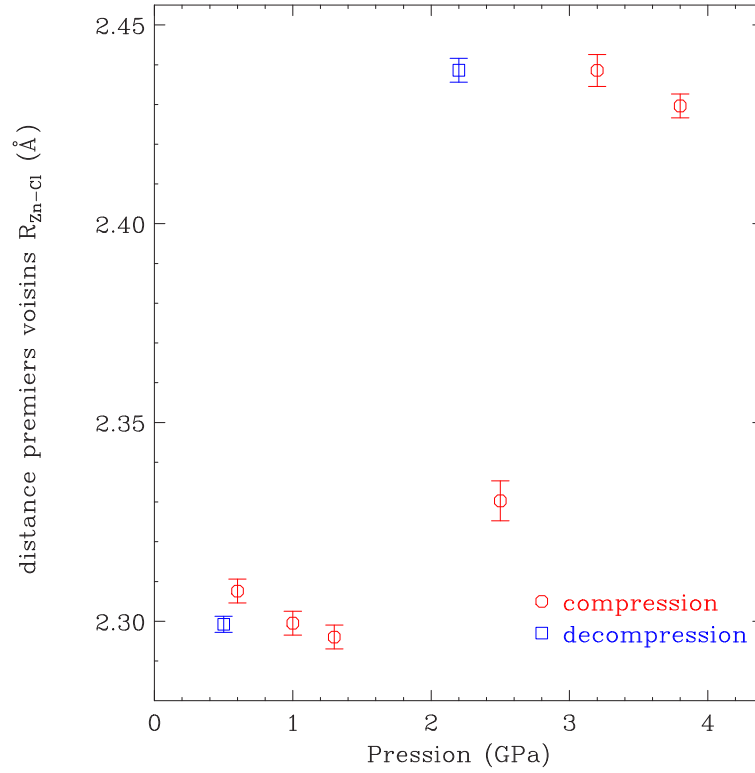


Figure 4.11 : Distance moyenne Zn-Cl pour la première couche en fonction de la pression.

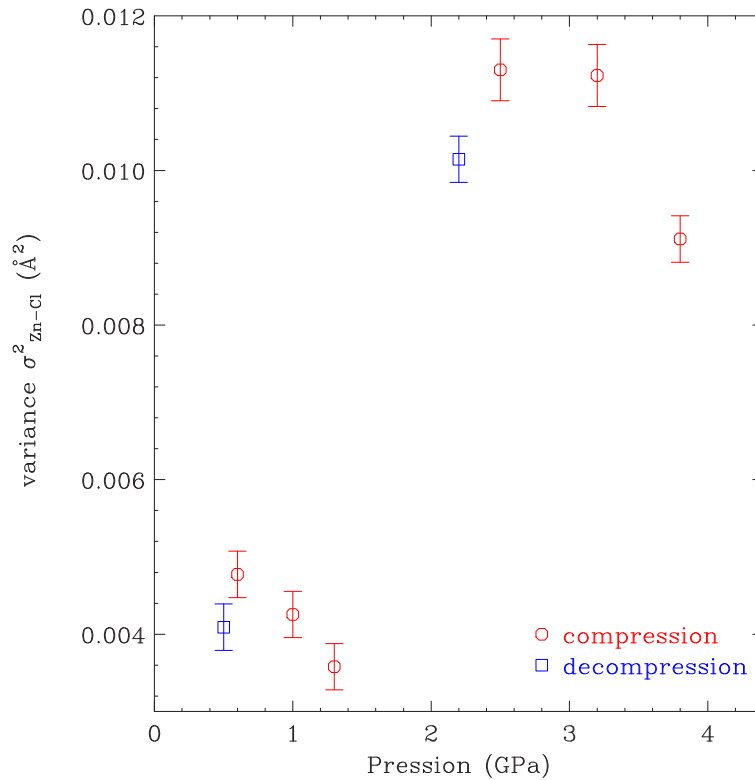


Figure 4.12 : Variance de la distribution de la distance Zn-Cl pour la première couche, en fonction de la pression.

P (GPa)	N	R_{Zn-Cl} (Å)	σ_{Zn-Cl}^2 (Å ²)
0.6(1)	3.9(1)	2.308(3)	0.0048(3)
1.0(1)	3.9(1)	2.299(3)	0.0043(3)
1.3(1)	4.0(1)	2.296(3)	0.0036(3)
2.5(1)	4.5(1)	2.330(5)	0.0113(4)
3.2(1)	6.0(1)	2.439(4)	0.0112(4)
3.8(1)	6.0(1)	2.430(3)	0.0091(3)
2.2(1)	6.0(1)	2.439(3)	0.0101(3)
0.5(1)	4.0(1)	2.282(2)	0.0041(3)

Tableau 4.2 : Résultats structuraux pour la première couche du chlorure de zinc vitreux, puis cristallin. R : distance interatomique, σ^2 : variance de la distance interatomique.

gurationnel) et du désordre dynamique (vibrationnel). Son évolution possède la même allure que celle de la distance interatomique à laquelle il est associé. Durant la compression isotrope de la phase vitreuse, σ^2 diminue en raison de la diminution du désordre dynamique. En effet, une diminution de la distance interatomique conduit à une diminution de l'amplitude des vibrations atomiques et donc une diminution de σ^2 . Pendant la transition, l'augmentation brutale de σ^2 est due à l'augmentation du désordre statique : beaucoup d'atomes ont changé de position, et la structure locale correspond à un mélange de configurations. Enfin, dans la phase cristalline haute pression, le désordre statique a disparu et σ^2 décroît à nouveau avec les distances interatomiques, de même que dans la phase vitreuse. Cependant les valeurs de σ^2 sont plus grandes dans la phase haute pression en raison d'une plus grande distance moyenne Zn-Cl.

Lors de la décompression, nous n'avons obtenu que deux points expérimentaux. Néanmoins, nous pouvons en déduire que la transition d'un cristal de coordinence 6 à un cristal de coordinence 4 (γ -ZnCl₂) se produit entre 2.2 et 0.5 GPa. La transition se fait donc avec un hystérésis.

Au cours de leur expérience de spectroscopie Raman, Polsky *et al.* observent une cristallisation de v -ZnCl₂ entre 2.3 et 3.0 GPa, ce qui est cohérent avec nos mesures effectuées par absorption de rayons X. Cependant, à aucun moment ils n'observent la coexistence des deux phases à une même pression.

Le spectre d'absorption obtenu lors de la compression à 2.5 GPa ne ressemble ni au spectre de la phase vitreuse, ni à celui de la phase cristalline. Nous avons cherché à

montrer qu'il correspond à un mélange de deux phases. Sur la figure 4.13, nous avons reconstruit le spectre enregistré à $P = 2.5$ GPa en combinant un spectre de la phase vitreuse et un spectre de la phase cristalline haute pression.

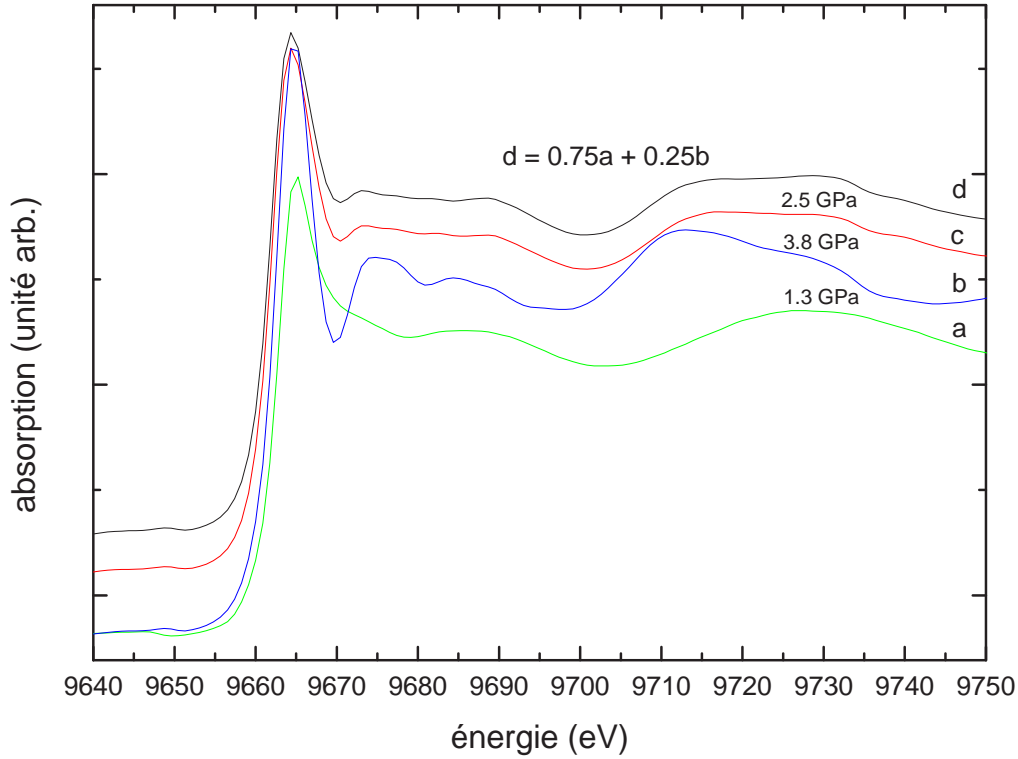


Figure 4.13 : Observation de la coexistence de la phase vitreuse à 1.3 GPa et de la phase cristalline à 2.5 GPa. Le spectre XANES c (2.5 GPa) est bien reproduit par d , qui est une combinaison linéaire des spectres XANES du verre (a) et du cristal (b).

Le XANES est parfaitement reproduit lorsqu'on utilise un poids de 0.75 pour la phase vitreuse et 0.25 pour la phase cristalline. On peut donc en conclure qu' à $P = 2.5$ GPa, une partie du chlorure de zinc vitreux s'est transformé en un cristal de coordinence 6. On a bien coexistence de la phase vitreuse et de la phase cristalline haute pression autour de la pression de transition.

Par ailleurs, les poids de 0.75 pour la phase vitreuse et 0.25 pour la phase cristalline, obtenus d'après l'observation du XANES sont cohérents avec les paramètres structuraux extraits des signaux EXAFS. En effet, à $P = 2.5$ GPa, nous avons obtenu $N = 4.5$ et $R_{\text{Zn-Cl}} = 2.330$ Å, à $P = 1.3$ GPa $N = 4$ et $R_{\text{Zn-Cl}} = 2.296$ Å et à $P = 3.2$ GPa $N = 6$ et $R_{\text{Zn-Cl}} = 2.439$ Å. Or $4 * 0.75 + 6 * 0.25 = 4.5$ et $2.296 * 0.75 + 2.439 * 0.25 = 2.332$ Å.

En revanche, on ne peut pas faire le même type de raisonnement pour le paramètre σ^2

car il existe un désordre configurationnel supplémentaire, que l'on ne peut pas quantifier, lorsqu'on est en présence d'un mélange de deux phases et non d'une phase pure.

4.2.3 Effet de la température

Un verre chauffé à une température supérieure à sa température de transition vitreuse (T_g) a tendance à recristalliser. Il est logique de penser que certaines caractéristiques structurales des phases cristallisées représentent une « image » du verre duquel elles proviennent.

Afin de suivre l'évolution du chlorure de zinc vitreux lorsque la température augmente, nous avons réalisé une expérience de diffraction de rayons X. L'avantage de cette technique est de pouvoir déterminer sans ambiguïté l'existence d'une cristallisation grâce à l'apparition de pics de Bragg caractéristiques d'un système cristallin.

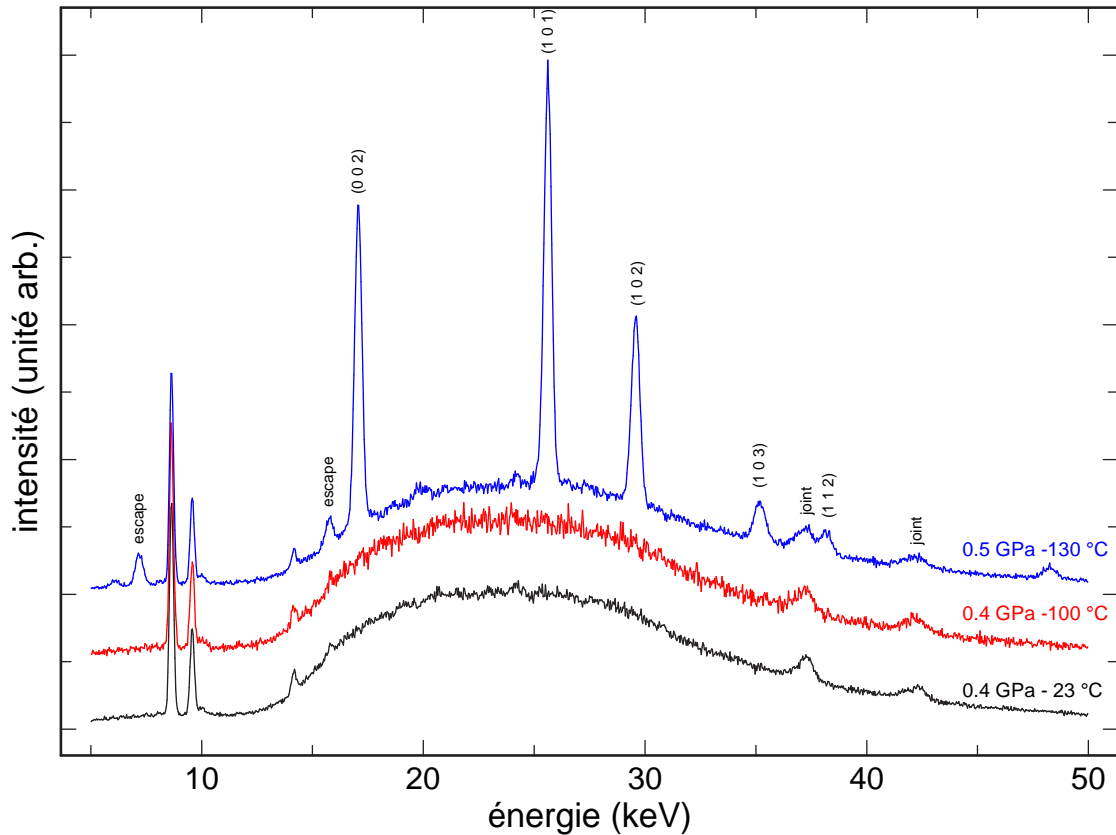


Figure 4.14 : Évolution du spectre de diffraction de rayons X, en dispersion d'énergie, du chlorure de zinc vitreux lors du chauffage de l'échantillon.

L'expérience a été effectuée au LURE sur la ligne de lumière de diffraction en dispersion

d'énergie DW11, avec un angle de diffraction $\theta \simeq 4^\circ$. L'échantillon vitreux est chargé dans une cellule à enclumes de diamant, puis caractérisé par spectroscopie Raman, avant d'être placé devant le faisceau de rayons X.

h	k	l	E_{obs} (keV)	E_{cal} (keV)	I_{cal}
0	0	2	17.06	17.04	65
1	0	1	25.61	25.58	100
1	0	2	29.58	29.54	73
0	0	4	–	34.08	0.0
1	1	0	–	34.12	0.0
1	0	3	35.18	35.15	43
1	1	2	38.20	38.14	48
1	0	4	–	41.76	0.0

Tableau 4.3 : Énergies observée et calculée des pics de la phase cristalline, ainsi que leur intensité relative à $P = 0.5$ GPa et $T = 130^\circ\text{C}$. Les calculs ont été faits à partir de la structure tétragonale $\gamma\text{-ZnCl}_2$, avec les paramètres de maille $a = 3.67$ et $c = 10.39$ Å.

L'échantillon vitreux a été chargé dans la CED, fermée à une pression de 0.4 GPa. Comme pour tous les matériaux non-cristallins, le spectre de diffraction de $v\text{-ZnCl}_2$ ne contient aucun pic de Bragg (voir figure 4.14). Les seuls pics que l'on observe aux basses énergies sont dus à la fluorescence du zinc et à celle du strontium présent dans la jauge de pression $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Sm}^{2+}$. Les pics présents à haute fréquence proviennent de la diffraction des rayons X sur le joint en rhénium entourant l'échantillon.

Dans un premier temps, on chauffe l'échantillon à une température de 100°C . Le chlorure de zinc est toujours vitreux, à $P = 0.4$ GPa et $T = 100^\circ\text{C}$. En augmentant la température, on observe que la cristallisation a lieu entre 100 et 130°C à une pression de 0.4 GPa. Pour ZnCl_2 , la température de transition vitreuse est de 103°C à pression ambiante. Cependant, à $P = 0.4$ GPa, elle est probablement supérieure.

Le spectre obtenu est caractéristique de la structure tétragonale $\gamma\text{-ZnCl}_2$. Nous avons donc pu calculer les paramètres de maille de $\gamma\text{-ZnCl}_2$ à $P = 0.5$ GPa et $T = 130^\circ\text{C}$. On peut voir, d'après le tableau 4.3, que la position des pics correspond à la structure $\gamma\text{-ZnCl}_2$ avec les paramètres de maille : $a = 3.67$ et $c = 10.39$ Å.

4.2.4 Conclusion

Contrairement aux matériaux vitreux tels que SiO_2 ou GeO_2 , qui subissent une densification progressive par le biais d'un changement de coordinence de l'atome métallique, $v\text{-ZnCl}_2$ cristallise de façon abrupte, sous l'effet de la pression. Bien qu'aucune étude à basse température n'ait été menée au cours de ce travail, on peut prévoir l'existence d'une transition polyamorphe d'un verre basse-densité à un verre haute-densité, à des températures inférieures à l'ambiante, où la nucléation de la phase cristalline haute-pression serait supprimée.

Dans ce paragraphe, nous avons vu que la phase cristalline haute pression possède une coordinence 6 et que sa structure locale est semblable à celle de CdCl_2 . D'autre part, le cristal obtenu à partir du verre, en augmentant puis en diminuant la pression ou la température, possède la structure $\gamma\text{-ZnCl}_2$. Or d'après nos résultats précédents, cette structure correspond au chlorure de zinc hydraté à pression et température ambiantes. Nous allons maintenant étudier l'évolution en fonction de la pression de ZnCl_2 dans sa forme cristalline, afin de mieux comprendre les conditions d'existence des différentes structures.

4.3 Transition de phase du composé cristallin à haute pression

D'après les résultats précédents, nous avons constaté que $\gamma\text{-ZnCl}_2$ existe dans des conditions normales de pression et de température uniquement à la suite d'une hydratation du chlorure de zinc cristallin ($\delta\text{-ZnCl}_2$). Mais que nous pouvons également l'obtenir après avoir comprimé, puis décomprimé le chlorure de zinc vitreux.

Dans le but de mieux comprendre ces observations, nous avons réalisé des expériences à haute pression et haute température sur les différentes phases cristallines de ZnCl_2 .

En premier lieu, nous présenterons des mesures structurales effectuées par absorption et diffraction de rayons X, puis une étude vibrationnelle par spectroscopie Raman.

4.3.1 Mesures structurales

Les expériences de diffraction de rayons X ont été réalisées au LURE, sur la ligne de lumière DW11 et celles d'absorption de rayons X, dont les résultats sont présentés ici, ont été réalisées au LURE et à l'ESRF, respectivement sur les lignes D11 et ID24. Le dispositif haute pression utilisé est la cellule à enclumes de diamant, dont les caractéristiques sont détaillées dans le chapitre 2.

Les échantillons cristallins ont été achetés à Aldrich avec la garantie de contenir moins de 100 ppm d'eau. Une fine poudre est préparée dans une boîte à gants, puis tassée dans le trou du joint, positionné entre les deux diamants. Ce chargement particulièrement délicat, ainsi que la forte réactivité du chlorure de zinc rend difficile l'utilisation d'un milieu transmetteur de pression au sein de la cavité haute pression. Nous n'en avons donc pas utilisé, néanmoins, nous verrons par la suite que la bonne reproductibilité des résultats tend à prouver que les contraintes anisotropes sont faibles.

Dans le paragraphe 4.1, nous avons montré que la spectroscopie Raman permettait de caractériser les différentes phases du chlorure de zinc cristallin. Un spectre Raman est donc systématiquement effectué après chaque chargement de la CED en atmosphère contrôlée, afin de s'assurer que l'échantillon n'a pas été contaminé par l'eau.

Jusqu'à présent, les seules mesures structurales effectuées sur le chlorure de zinc cristallin, à haute pression, ont été réalisées par Sakai *et al.* [5]. Les auteurs étudient l'évolution structurale de la phase $\alpha\text{-ZnCl}_2$ par diffraction de rayons X, entre 0 et 4 GPa, à température ambiante. Ils observent une première transition à 2.1 GPa, lors de la compression, de la phase $\alpha\text{-ZnCl}_2$ vers une phase cristalline haute pression. Le diagramme de diffraction de rayons X de cette phase haute pression correspond parfaitement à celui de la structure hexagonale de CdCl_2 . Sakai *et al.* en déduisent donc que $\alpha\text{-ZnCl}_2$ se transforme en un cristal lamellaire, composé d'octaèdres ZnCl_6 , de structure type- CdCl_2 .

D'autre part, lors de la décompression, la transition n'est pas réversible puisque les auteurs obtiennent, à 1.2 GPa, la phase $\gamma\text{-ZnCl}_2$ et non $\alpha\text{-ZnCl}_2$.

Enfin, en comprimant à nouveau, la même phase haute pression est obtenue à partir de 2.3 GPa.

Les phases α et γ semblent donc transiter vers la même phase lorsqu'elles sont com-

primées. Ces deux phases étant le résultat d'une hydratation, plus ou moins importante, de la phase δ , il est intéressant de connaître l'évolution de δ -ZnCl₂ en fonction de la pression.

Une première expérience d'absorption de rayons X a été menée au seuil K du zinc (9.659 keV) sur δ -ZnCl₂, jusqu'à 12 GPa, à température ambiante.

Après chargement de l'échantillon, la CED a été fermée avec une pression initiale de 0.3 GPa. Avant l'expérience d'absorption X, le chlorure de zinc cristallin a été caractérisé par spectroscopie Raman afin de vérifier qu'il s'agit bien de δ -ZnCl₂.

Sur la figure 4.15, nous présentons trois spectres d'absorption à différentes pressions, lors de la compression à température ambiante.

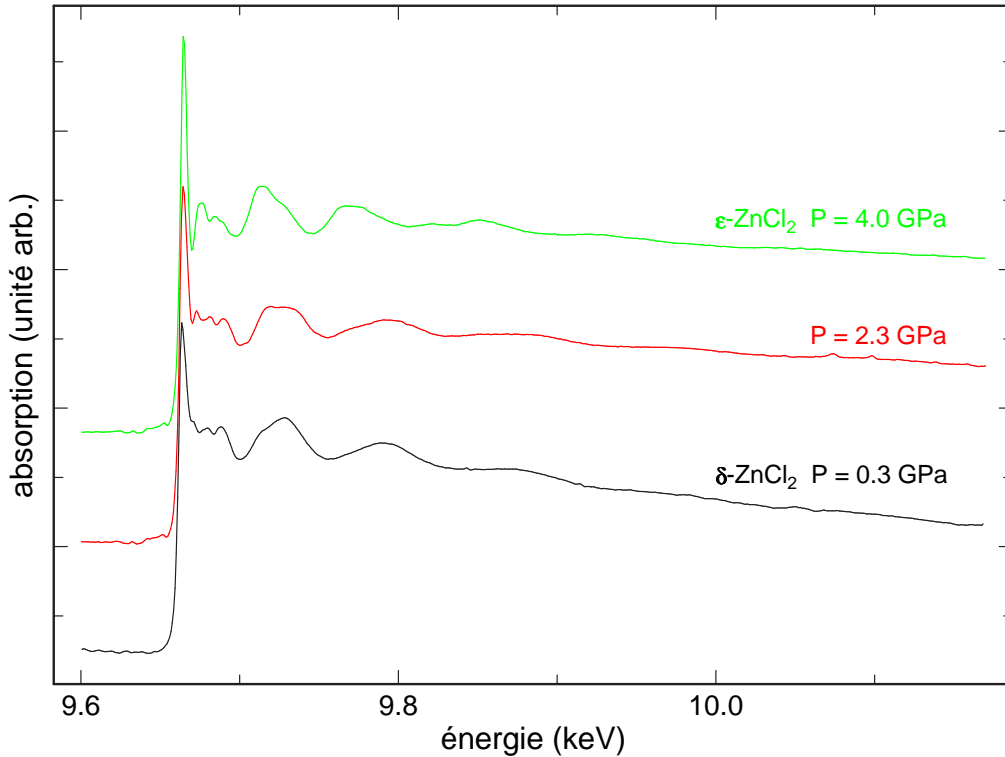


Figure 4.15 : Spectres d'absorption de rayons X au seuil K du zinc de ZnCl₂, pour trois pressions différentes, à température ambiante.

Comme lors des compressions de α -ZnCl₂ et γ -ZnCl₂ effectuées par Sakai *et al.* [5], on observe une transition de phase de δ -ZnCl₂, induite par la pression. On remarque que le spectre d'absorption de la phase haute pression, que l'on appellera ϵ -ZnCl₂, ressemble fortement à celui obtenu lors de la cristallisation sous pression du chlorure de zinc vitreux. D'autre part, l'ensemble des spectres EXAFS expérimentaux obtenus

lors de la compression est représenté sur la figure 4.16, ce qui nous permet de remarquer que les spectres à 2.0 et 2.8 GPa semblent correspondre à deux phases pures différentes. On peut donc supposer que la transition $\delta \rightarrow \epsilon$ se situe à une pression comprise entre 2.0 et 2.8 GPa.

Lors de la décompression, la pression minimale atteinte, sans avoir à ouvrir la CED, est de 1.3 GPa, ce qui n'est pas suffisamment faible pour obtenir la transition inverse. Nous n'avons donc pas pu déterminer par la technique d'absorption de rayons X la phase obtenue après la décompression. Cependant, nous pouvons voir, d'après les signaux EXAFS reportés sur la figure 4.17, que la transition inverse a déjà commencé à 1.3 GPa.

Une analyse des signaux EXAFS est effectuée sur chaque spectre expérimental obtenu le long de l'isotherme $T = 23$ °C. La méthode employée est la même que pour les précédentes analyses de chlorure de zinc cristallin, lors de l'étude de la cristallisation de $v\text{-ZnCl}_2$. On ajuste un signal théorique au signal EXAFS expérimental, afin d'en extraire les paramètres structuraux du cristal : coordinence (N), distance interatomique moyenne (R) et variance de la distance interatomique (σ^2).

Les modèles théoriques sont calculés à partir de la structure $\delta\text{-ZnCl}_2$ à basse pression et type- CdCl_2 à haute pression.

L'ajustement optimal est obtenu lorsque l'on prend en compte trois couches autour de l'atome de zinc absorbeur. Les évolutions des distances et de leurs variances, en fonction de la pression, sont reportées sur les figures 4.19 et 4.20 pour la première couche (atomes de chlore), ainsi que sur les figures 4.21 et 4.22 pour la deuxième couche (atomes de zinc).

Aucun spectre d'absorption n'a été réalisé à pression ambiante sur $\delta\text{-ZnCl}_2$. Néanmoins, si l'on superpose les valeurs des distances Zn-Cl et Zn-Zn obtenues par Yakel *et al.* [14], par diffraction de rayons X aux valeurs obtenues au cours de ce travail, on constate une grande cohérence (voir figures 4.19 et 4.21).

A la transition de phase, la coordinence des atomes de zinc passe de 4 à 6. De plus, on constate que, lors de la transition, la distance moyenne premiers voisins (Zn-Cl) accuse un saut positif, alors que le saut est négatif pour la distance moyenne seconds voisins (Zn-Zn).

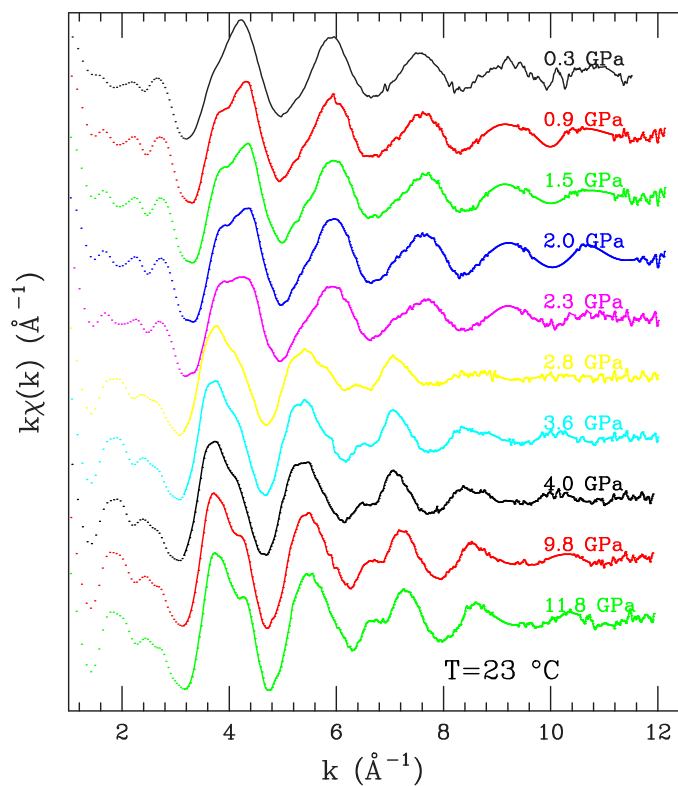


Figure 4.16 : Signaux EXAFS expérimentaux obtenus lors de la compression, à température ambiante.

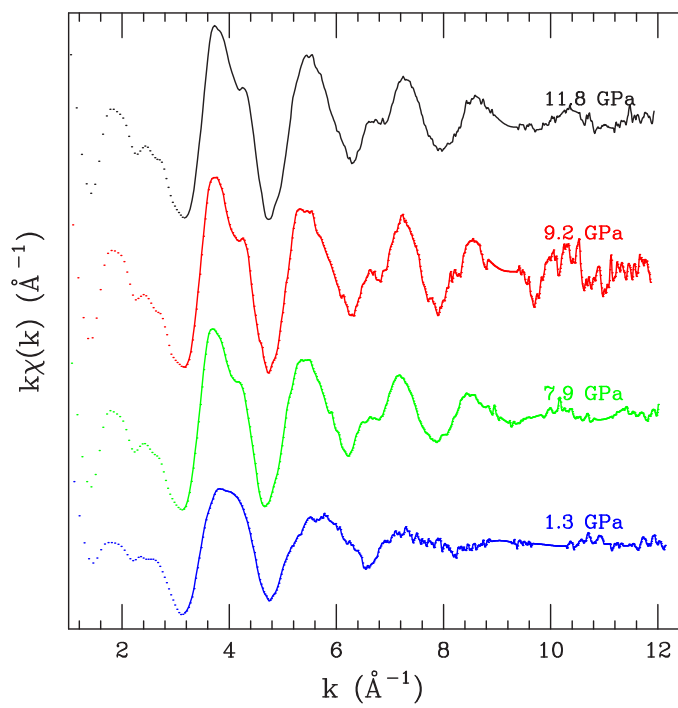


Figure 4.17 : Signaux EXAFS expérimentaux obtenus lors de la décompression, à température ambiante.

P (GPa)	N	$R_{\text{Zn-Cl}}$ (Å)	$\sigma_{\text{Zn-Cl}}^2$ (Å ²)
0.3(1)	4.0(1)	2.301(3)	0.0039(3)
0.9(1)	4.0(1)	2.300(3)	0.0034(4)
1.5(1)	4.0(1)	2.291(3)	0.0032(4)
2.0(1)	4.0(1)	2.293(4)	0.0032(3)
2.3(1)*	4.0(1)*	2.310(4)*	0.0044(3)*
2.8(1)	6.0(1)	2.417(5)	0.0120(8)
3.6(1)	6.0(1)	2.431(4)	0.0085(5)
4.0(1)	6.0(1)	2.441(4)	0.0079(5)
9.9(1)	6.0(1)	2.403(3)	0.0070(5)
11.8(1)	6.0(1)	2.391(3)	0.0061(3)
9.2(1)	6.0(1)	2.413(3)	0.0069(3)
7.9(1)	6.0(1)	2.418(5)	0.0070(3)
1.3(1)	5.9(1)	2.357(4)	0.0160(6)

Tableau 4.4 : Résultats structuraux pour la première couche du chlorure de zinc, à température ambiante. R : distance interatomique, σ^2 : variance de la distance interatomique. (*) A 2.3 GPa, la transition a déjà commencé.

P (GPa)	N	$R_{\text{Zn-Zn}}$ (Å)	$\sigma_{\text{Zn-Zn}}^2$ (Å ²)
0.3(1)	4.0(1)	3.758(10)	0.0129(3)
0.9(1)	4.0(1)	3.755(10)	0.0110(4)
1.5(1)	4.0(1)	3.749(15)	0.0101(4)
2.0(1)	4.0(1)	3.739(10)	0.0098(3)
2.3(1)*	4.2(1)*	3.746(15)*	0.0154(5)*
2.8(1)	6.0(1)	3.562(10)	0.0181(9)
3.6(1)	6.0(1)	3.537(10)	0.0129(5)
4.0(1)	6.0(1)	3.535(10)	0.0128(5)
9.9(1)	6.0(1)	3.458(10)	0.0105(5)
11.8(1)	6.0(1)	3.435(10)	0.0096(3)
9.2(1)	6.0(1)	3.480(10)	0.0110(3)
7.9(1)	6.0(1)	3.485(10)	0.0116(3)
1.3(1)	6.0(1)	3.551(15)	0.0264(4)

Tableau 4.5 : Résultats structuraux pour la deuxième couche du chlorure de zinc, à température ambiante. R : distance interatomique, σ^2 : variance de la distance interatomique.

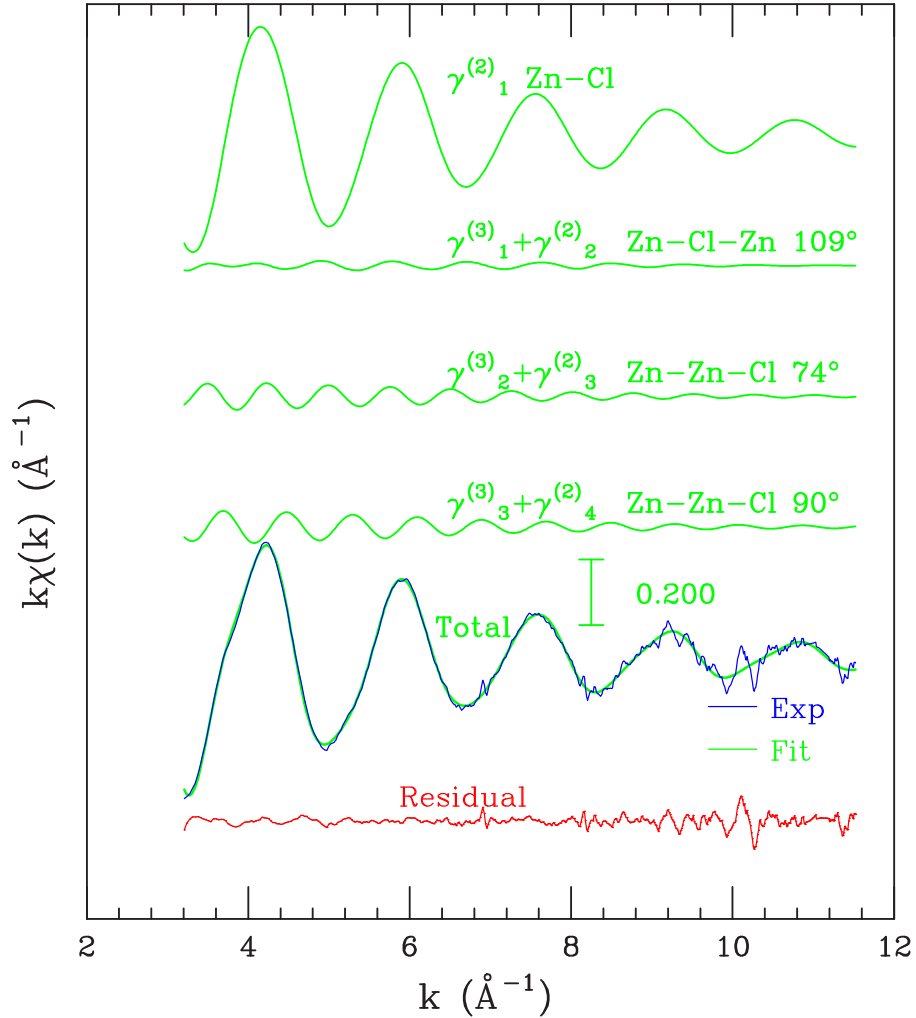


Figure 4.18 : Ajustement optimisé du signal EXAFS de δ -ZnCl₂ à 0.3 GPa et 23 °C. $\gamma_1^{(2)}$ correspond à la contribution à 2 corps Zn-Cl et $\gamma_{tail}^{(2)}$ est la composante à grande distance extraite de la $g(r)$ modèle. Signal expérimental en bleu et théorique en vert.

D'après l'analyse des signaux EXAFS, on peut dire que la transition δ -ZnCl₂ \rightarrow ϵ -ZnCl₂ induite par la pression débute aux alentours de 2.3 GPa. En effet, à cette pression, le paramètre σ^2 commence à augmenter, reflétant un début de désordre lié à l'apparition d'une nouvelle phase.

Par ailleurs, nous avons remarqué, lors de l'étude de la phase vitreuse, que σ_{Zn-Cl}^2 dans la phase ϵ est supérieur à celui de la phase δ . Cela s'explique par le fait que les distances moyennes Zn-Cl sont plus grandes dans la phase haute pression. En revanche, ce raisonnement ne semble pas s'appliquer à la deuxième couche atomique. En effet, bien que la distance Zn-Zn diminue brusquement lors de la transition induite par la pression, le paramètre σ_{Zn-Zn}^2 reste supérieur dans la phase haute pression (voir le ta-

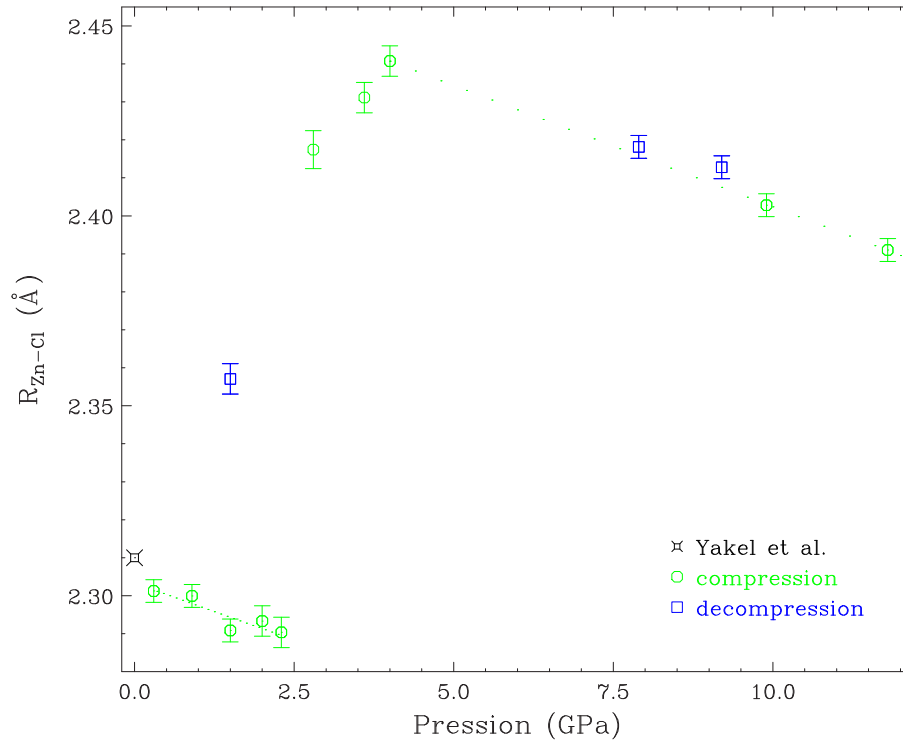


Figure 4.19 : Distance moyenne Zn-Cl pour la première couche en fonction de la pression.

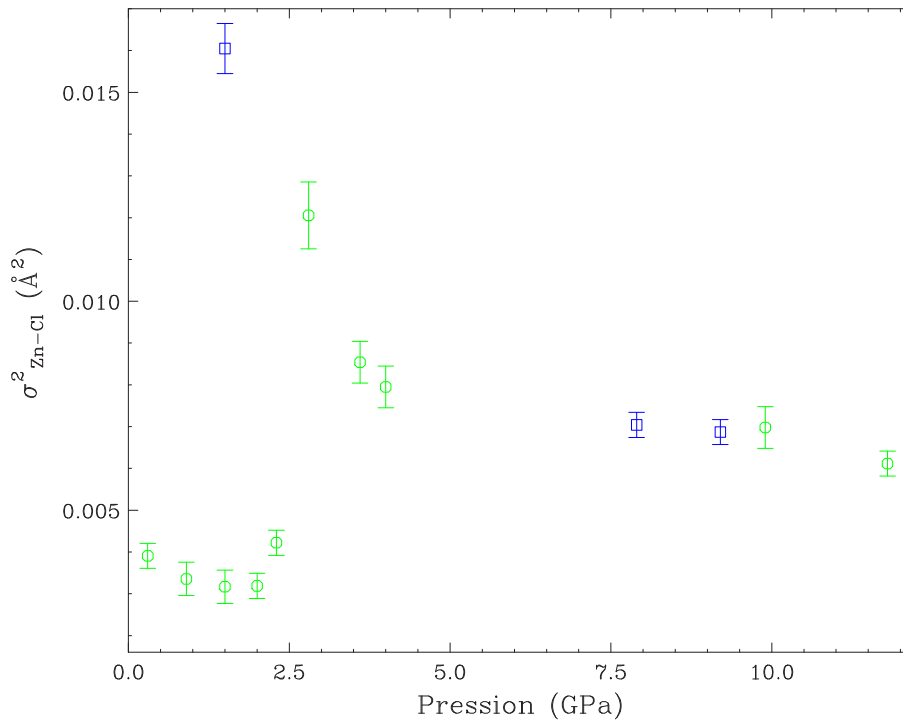


Figure 4.20 : Variance de la distribution de la distance Zn-Cl pour la première couche, en fonction de la pression.

4.3. Transition de phase du composé cristallin à haute pression

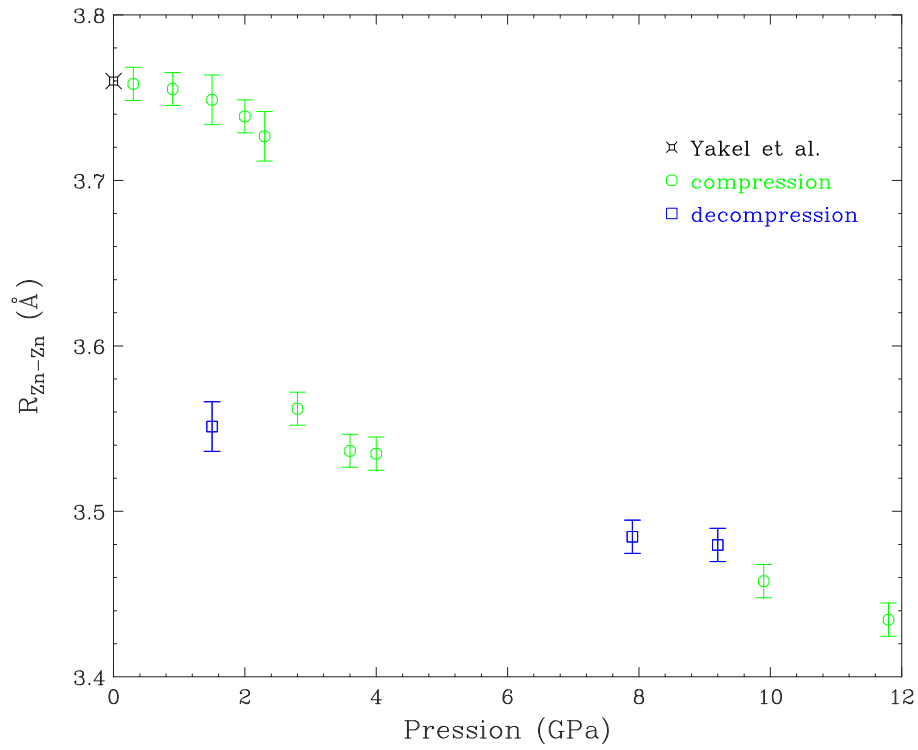


Figure 4.21 : Distance moyenne Zn-Zn pour la deuxième couche en fonction de la pression.

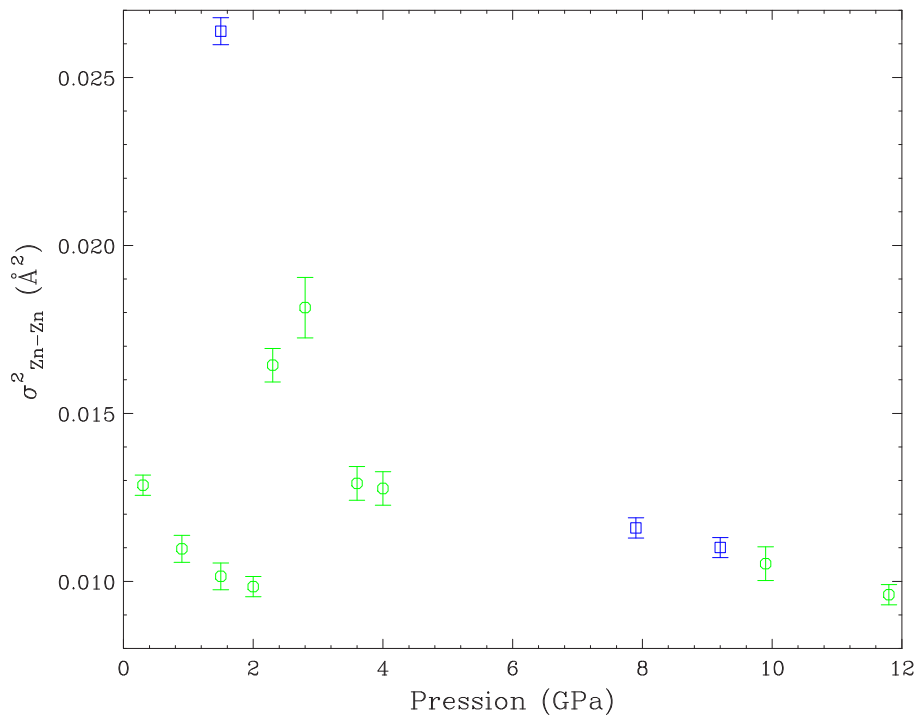


Figure 4.22 : Variance de la distribution de la distance Zn-Zn pour la deuxième couche, en fonction de la pression.

bleau 4.5). Ce phénomène est dû au fait que, contrairement aux atomes de la première couche, ceux de la deuxième couche ne sont pas liés entre eux. En revanche, ils sont liés à la première couche d'atomes Cl^- dont le paramètre σ^2 est plus élevé dans la phase haute pression. Il est donc probable que l'amplitude des vibrations dans la première couche influent sur celles de la deuxième couche.

Grâce aux expériences d'EXAFS, nous avons pu mettre en évidence l'existence d'une transition induite par la pression, dans le chlorure de zinc cristallin. Le changement de coordinence 4 à 6 dans la première couche atomique, ainsi que l'évolution des distances interatomiques dans les deux premières couches sont cohérents avec les résultats de diffraction de rayons X obtenus par Sakai *et al.* [5]. En effet, la structure cristalline pressentie par les auteurs, pour la phase haute pression ($\epsilon\text{-ZnCl}_2$), est la même que celle de CdCl_2 , dans laquelle les unités de bases sont des octaèdres CdCl_6 . De plus, si l'on calcule les distances interatomiques Zn-Cl et Zn-Zn à partir des paramètres de maille obtenus par Sakai *et al.* à $P = 2.6$ GPa, on obtient : $R_{\text{Zn-Cl}} = 2.45$ Å et $R_{\text{Zn-Zn}} = 3.50$ Å, ce qui est relativement proche de nos résultats à $P = 2.8$ GPa : $R_{\text{Zn-Cl}} = 2.42$ Å et $R_{\text{Zn-Zn}} = 3.56$ Å.

Afin de compléter les informations obtenues par les expériences d'absorption de rayons X, nous avons effectué un spectre de diffraction de rayons X sur la phase $\epsilon\text{-ZnCl}_2$ obtenue après compression de $\delta\text{-ZnCl}_2$, à $P = 6.8$ GPa et $T = 23$ °C (voir figure 4.23). Notons que la bosse observée dans la ligne de base du spectre est due à la diffusion Compton des diamants de la CED, et non pas à la présence d'un matériau amorphe.

L'énergie des pics provenant de l'échantillon, est reportée sur la figure 4.23. Si l'on considère que cette phase possède la même structure que CdCl_2 , il est possible d'indexer une partie des pics de façon cohérente (voir tableau 4.6). On obtient alors les paramètres de maille suivants : $a = 3.47$ Å et $c = 16.08$ Å à 6.8 GPa. Ce qui correspond à des distances interatomiques $R_{\text{Zn-Cl}} = 2.409$ Å et $R_{\text{Zn-Zn}} = 3.47$ Å en accord avec celles obtenues par EXAFS.

Cependant, en procédant ainsi, certains pics du spectre de diffraction restent non indexés. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la structure cristalline de CdI_2 est aussi une structure formée de couches, dans laquelle les ions Cd^{2+} sont hexacoordonnés

h	k	l	E_{obs} (keV)	E_{cal} (keV)	I_{cal}
0	0	3	16.56	16.55	64
1	0	1	29.84	30.04	43
0	1	2	–	31.53	0.0
0	0	6	–	33.10	0.0
1	0	4	36.88	36.87	100
0	1	5	–	40.41	20
1	0	7	–	48.62	11
0	0	9	–	49.65	4
1	1	0	51.27	51.15	34
1	1	3	53.89	53.77	33

Tableau 4.6 : Énergies observées et calculées des pics de la phase cristalline haute pression type CdCl_2 , ainsi que leur intensité relative à $P = 6.8$ GPa et $T = 23^\circ\text{C}$. Les calculs ont été faits à partir de la structure hexagonale CdCl_2 , avec les paramètres de maille $a = 3.47$ et $c = 16.08$ Å.

h	k	l	E_{obs} (keV)	E_{cal} (keV)	I_{cal}
0	0	2	16.56	16.60	89
1	0	0	–	26.60	4
1	0	1	30.57	30.74	47
0	0	4	–	33.20	0.0
1	0	2	34.02	33.94	79
1	0	3	37.57	38.68	100
1	0	4	–	44.48	26
0	0	6	–	49.81	6
1	1	0	51.27	51.26	46

Tableau 4.7 : Énergies observées et calculées des pics de la phase cristalline haute pression type CdI_2 , ainsi que leur intensité relative à $P = 6.8$ GPa et $T = 23^\circ\text{C}$. Les calculs ont été faits à partir de la structure hexagonale CdI_2 , avec les paramètres de maille $a = 3.46$ et $c = 10.68$ Å.

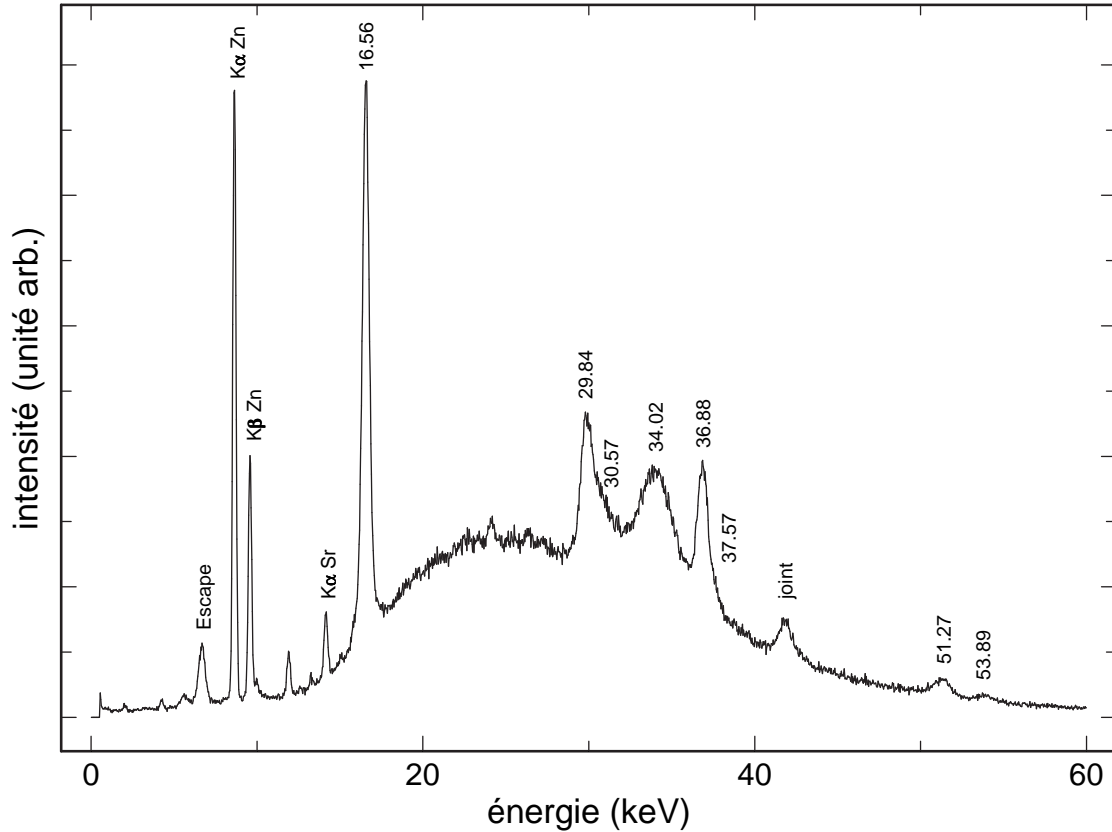


Figure 4.23 : Spectre de diffraction de rayons X, en dispersion d'énergie, du chlorure de zinc cristallin, à $P = 6.8$ GPa et $T = 23$ °C. les pics de diffraction sont indexés à partir de la structure type CdCl_2 .

par les ions I^- . Les structures de CdCl_2 et CdI_2 diffèrent uniquement dans l'empilement des couches : l'empilement est périodique toutes les 3 couches pour CdCl_2 et toutes les 2 couches pour CdI_2 (voir figure 1.6).

Si on fait l'hypothèse que l'on a un mélange de structures type CdCl_2 et CdI_2 , on peut alors indexer l'ensemble des pics du spectre de diffraction de la phase haute pression (voir tableau 4.7). Les paramètres de maille obtenus pour la structure type CdI_2 sont alors : $a = 3.46$ Å et $c = 10.68$ Å, donc $R_{\text{Zn}-\text{Cl}} = 2.403$ Å et $R_{\text{Zn}-\text{Zn}} = 3.46$ Å. Les distances interatomiques sont ainsi sensiblement égales pour les deux structures.

D'après les résultats de diffraction de rayons X, la compression de la phase δ - ZnCl_2 donne naissance à une phase dont une partie possède une structure type CdCl_2 et l'autre partie une structure type CdI_2 . Ces deux structures sont hexagonales et ne diffèrent que par l'empilement de leurs couches. Dans chacune des structures, les paramètres de maille sont tels que les distances interatomiques des deux premières

couches autour de l'atome de zinc sont quasiment égales. De plus, les coordinences sont les mêmes pour les deux structures. Or ce sont précisément ces paramètres que nous mesurons par EXAFS. C'est pourquoi nous ne distinguons pas les deux structures avec cette technique. Les expériences d'absorption et de diffraction X sont donc cohérentes entre elles.

Ces observations peuvent être interprétées de différentes manières. Soit il existe deux structures distinctes, après la transition induite par la pression. Soit δ -ZnCl₂ se transforme en un seul système contenant des défauts d'empilement. Soit il se produit une deuxième transition aux alentours de 6.8 GPa, d'une phase type CdCl₂ vers une phase type CdI₂.

Au cours de ce paragraphe, nous avons montré que la phase tétracoordonnée δ -ZnCl₂ subit une transition vers une phase hexacoordonnée (ϵ -ZnCl₂), entre 2.0 et 2.8 GPa. La phase haute pression semble être identique à celle obtenue en comprimant les phases α , γ et ν -ZnCl₂ [5, 9]. En revanche, la phase cristalline après décompression n'a pas été déterminée par le biais de ces expériences, car la pression de transition n'a pas pu être atteinte.

Afin de compléter cette étude, nous avons réalisé des expériences de spectroscopie Raman, présentées dans le paragraphe suivant.

4.3.2 Étude vibrationnelle

Des expériences de spectroscopie Raman sur le chlorure de zinc cristallin ont été réalisées au laboratoire, afin de confirmer les expériences d'absorption de rayons X, dans un premier temps, puis de les compléter, dans un deuxième. La préparation de l'échantillon ainsi que le chargement de la cellule à enclumes de diamant sont identiques à ceux effectués avant une expérience de diffraction ou d'absorption de rayons X.

En premier lieu, nous avons comprimé la phase δ -ZnCl₂, comme lors des expériences d'absorption et de diffraction X. Une isotherme a été effectuée à température ambiante, entre 0.6 et 4.0 GPa. Lors de cette expérience, nous sommes parvenus à obtenir la transition inverse, lors de la décompression.

Nous présentons, sur la figure 4.24, les spectres des différentes phases obtenues lors de la compression puis lors de la décompression. On remarque que le spectre Raman

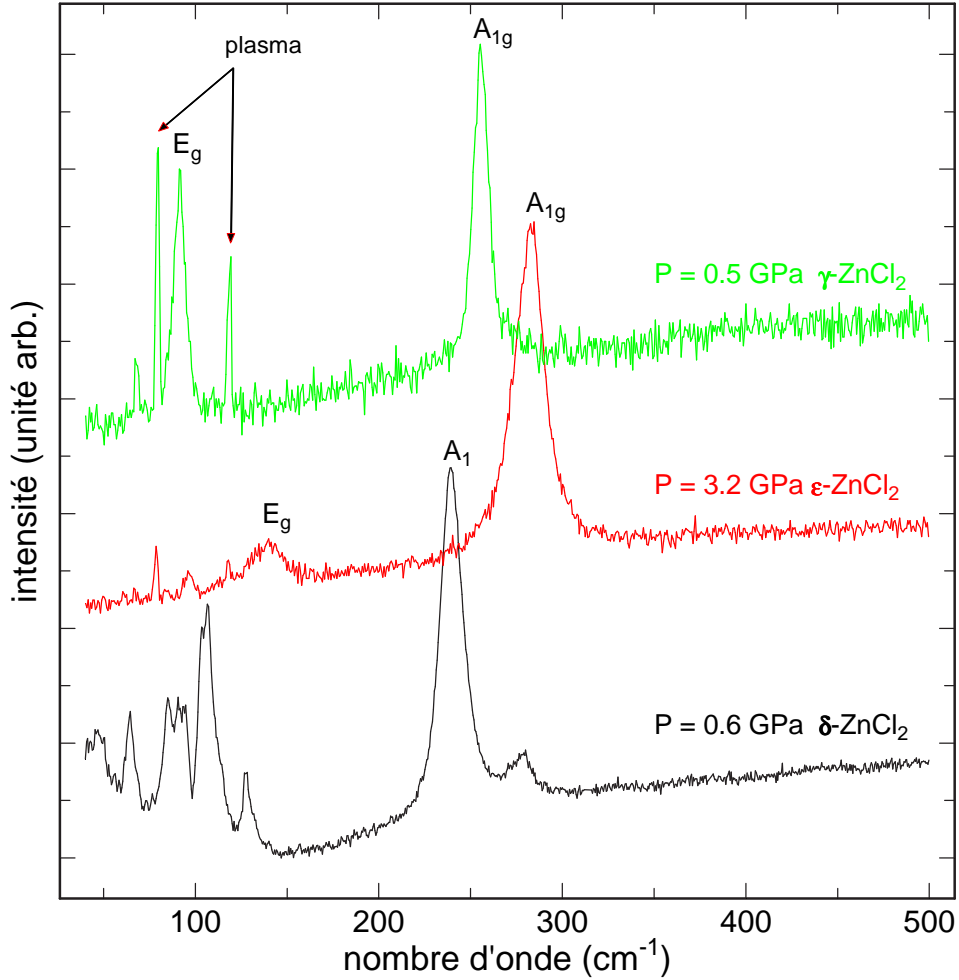


Figure 4.24 : Spectres de diffusion Raman de ZnCl_2 à différentes pressions et à température ambiante. On observe la transition $\delta\text{-ZnCl}_2 \rightarrow \epsilon\text{-ZnCl}_2$ lors de la compression et $\epsilon\text{-ZnCl}_2 \rightarrow \gamma\text{-ZnCl}_2$ lors de la décompression.

de la phase haute pression est semblable au spectre obtenu par Polsky *et al.* [9] après la cristallisation du chlorure de zinc vitreux sous pression, ainsi qu'à celui enregistré par Sakai *et al.* après la transition de $\alpha\text{-ZnCl}_2$. D'autre part, il apparaît évident que la phase obtenue après la transition inverse est différente de celle avec laquelle nous avons débuté l'expérience. Le spectre Raman obtenu après la décompression correspond à la phase tétragonale lamellaire $\gamma\text{-ZnCl}_2$.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 4.24, il est difficile de résoudre les pics basse fréquence de $\delta\text{-ZnCl}_2$. Nous nous sommes donc contentés d'étudier l'évolution du pic principal, dans le cas de cette phase. En revanche, pour la phase haute pression ($\epsilon\text{-ZnCl}_2$), ainsi que pour $\gamma\text{-ZnCl}_2$, nous avons suivi l'évolution en fonction de la pression des deux pics visibles dans la gamme de fréquence étudiée.

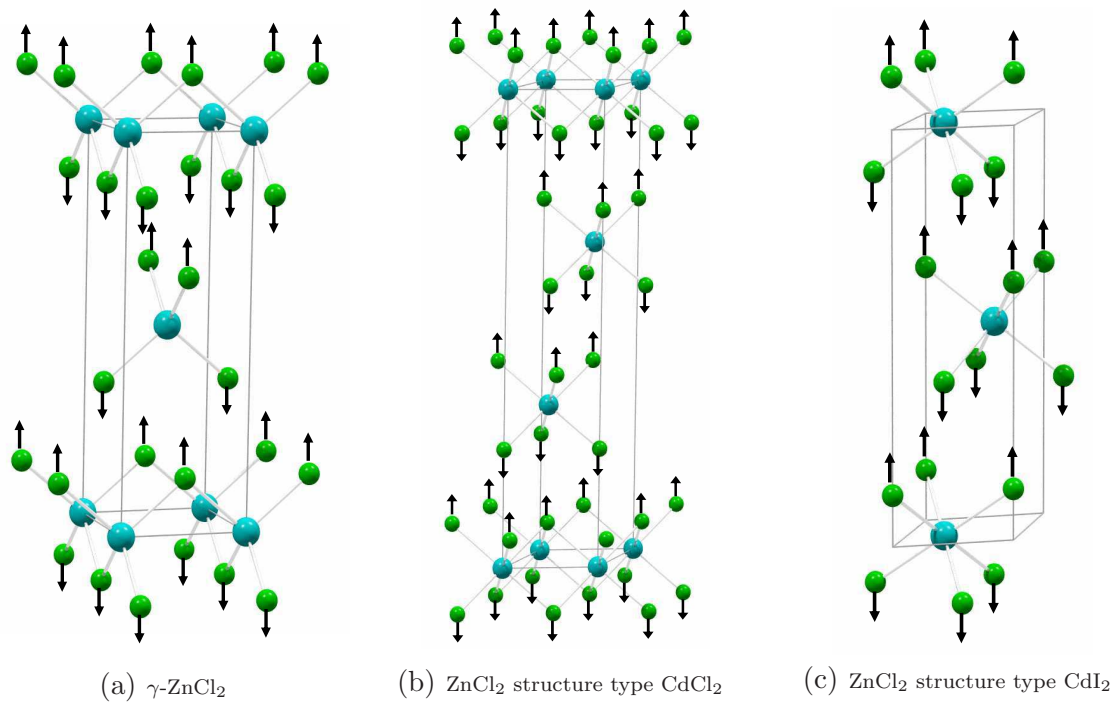


Figure 4.25 : Modes Raman actifs A_{1g} .

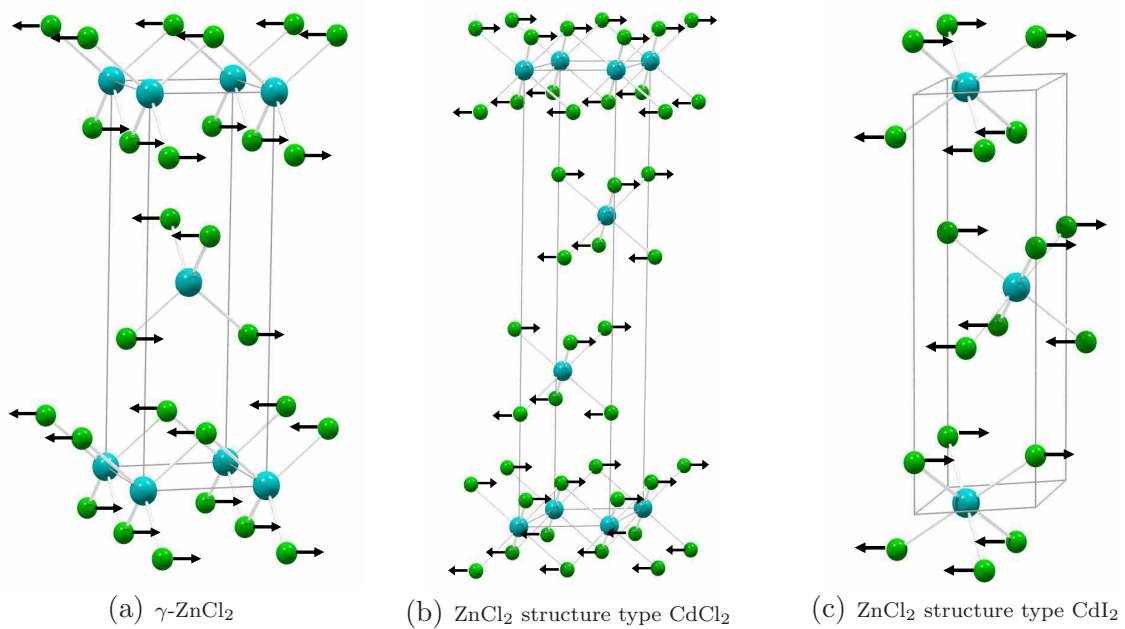


Figure 4.26 : Modes Raman actifs E_g .

Dans le cas des trois phases observées, les différents modes ont été assignés précédemment [4, 5, 9]. Le mode A_1 est attribué aux élongations symétriques des liaisons Zn-Cl des tétraèdres dans le cas de la phase $\delta\text{-ZnCl}_2$. Pour les phases $\gamma\text{-ZnCl}_2$ et $\epsilon\text{-ZnCl}_2$ dont les structures sont lamellaires, il existe deux modes Raman actifs : A_{1g} et E_g . Dans le cas de ces modes optiques, les couches d'anions successives vibrent en opposition de phase les unes par rapport aux autres. Pour le mode A_{1g} , les vecteurs déplacement sont perpendiculaires aux couches et pour le mode E_g , ils sont parallèles (voir figures 4.25 et 4.26).

En ce qui concerne la phase haute pression $\epsilon\text{-ZnCl}_2$, les expériences de diffraction de rayons X ont montré qu'il existait probablement un mélange de deux structures cristallines. Or, si cette hypothèse est vraie, nous avons vu que ces deux structures étaient composées d'octaèdres ZnCl_6 identiques (mêmes distances Zn-Cl). D'autre part, d'après les tableaux 4.6 et 4.7, $d_{003}^{CdCl_2} = d_{002}^{CdI_2}$, ce qui signifie que les distances entre les feuillets sont égales dans les deux structures. Il semble donc logique que les valeurs de E_g et A_{1g} soient très proches dans les deux structures, de telle manière qu'on ne puisse pas les différencier par spectroscopie Raman.

Nous avons vu que la transition de phase $\delta\text{-ZnCl}_2 \rightarrow \epsilon\text{-ZnCl}_2$ n'est pas réversible. Après avoir comprimé l'échantillon jusqu'à $P = 4.0$ GPa, puis décomprimé jusqu'à $P = 0.4$ GPa, nous avons effectué une deuxième compression, afin d'étudier l'évolution de la phase $\gamma\text{-ZnCl}_2$ en fonction de la pression.

La variation du nombre d'onde de chaque phase, en fonction de la pression, est présentée sur la figure 4.27, à température ambiante. Le nombre d'onde du mode symétrique A_1 de $\delta\text{-ZnCl}_2$ augmente de façon linéaire avec la pression, avec une pente de $7.8 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, jusqu'à la pression de 2.6 GPa.

A partir de 3.1 GPa, l'allure du spectre de diffusion Raman change radicalement. On observe une discontinuité dans la variation du nombre d'onde du mode A_1 , ainsi que l'apparition du mode E_g . Dans la nouvelle phase, $\epsilon\text{-ZnCl}_2$, les variations des nombres d'onde sont toujours linéaires en fonction de la pression : $4.6 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ pour E_{1g} et $6.1 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ pour le mode A_{1g} .

Lors de la décompression, la phase haute pression est conservée jusqu'à 1.1 GPa, et les nombres d'onde des modes caractéristiques de cette phase varient avec la même pente

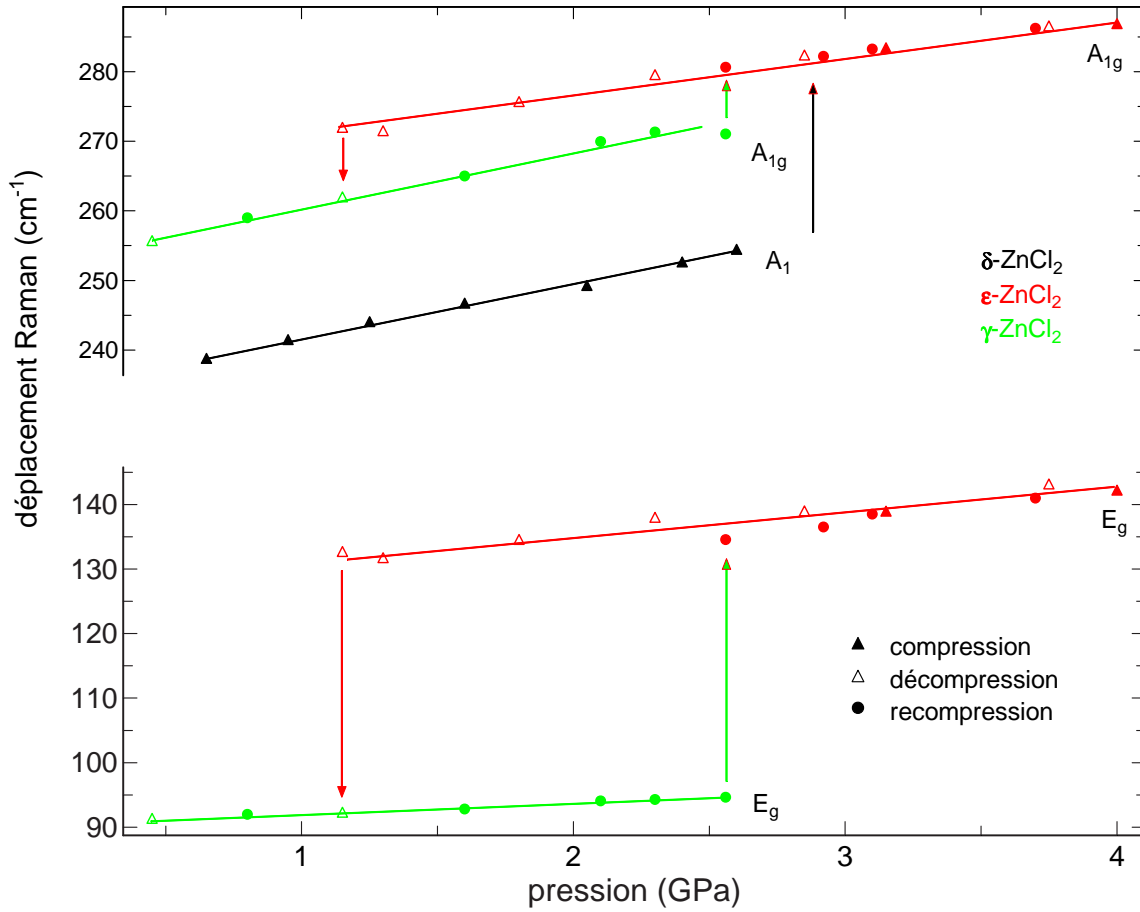


Figure 4.27 : Évolution du nombre d'onde des modes Raman du chlorure de zinc cristallin en fonction de la pression, à température ambiante. On observe les séquences de transition suivantes : $\delta \rightarrow \epsilon$ lors de la compression, $\epsilon \rightarrow \gamma$ lors de la décompression, puis $\gamma \rightarrow \epsilon$ lors de la deuxième compression. Les flèches pointent les pressions de transition.

que durant la compression. A la pression $P = 1.1$ GPa, on observe un mélange des phases γ -ZnCl₂ et ϵ -ZnCl₂. Puis la phase γ est conservée jusqu'à 0.4 GPa. Cette phase est comprimée à nouveau jusqu'à 3.7 GPa. Comme dans le cas des phases précédentes, les nombres d'onde des modes Raman de la phase γ -ZnCl₂ augmentent linéairement avec la pression. La pente est de $1.6 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ pour le mode E_{1g} et $8.3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ pour A_{1g} .

Comme nous l'avons montré au début de ce chapitre, le chlorure de zinc déshydraté δ -ZnCl₂ se transforme en γ -ZnCl₂ lorsqu'il se trouve en présence de particules d'eau. On peut donc se poser la question de savoir si la phase obtenue après la décompression n'est pas le résultat d'une hydratation de l'échantillon. Dans l'éventualité où de l'eau serait entrée dans la CED, cela signifierait que la cellule serait ouverte. On pourrait

alors « déshydrater » l'échantillon en le chauffant, de la même manière que dans le paragraphe 4.1. Or, en chauffant la cellule, on constate que la phase γ est conservée jusqu'à la fusion. De plus, nous n'avons observé aucun pic Raman caractéristique de OH ou H_2O . Nous pouvons donc en conclure que la phase $\gamma\text{-ZnCl}_2$ n'est pas uniquement le résultat d'une hydratation du chlorure de zinc. Elle peut aussi être obtenue après la compression puis la décompression de $\delta\text{-ZnCl}_2$.

La pression de transition lors de la compression de $\delta\text{-ZnCl}_2$ est comprise entre 2.6 et 3.1 GPa. La phase haute pression obtenue est la même que lors de la compression de α , γ ou $v\text{-ZnCl}_2$.

Lors de la décompression, la phase $\gamma\text{-ZnCl}_2$ est obtenue aux environs de 1.1 GPa, puis elle transite vers 2.6 GPa lorsqu'elle est comprimée. Les valeurs des pressions de transitions et des nombres d'onde des modes Raman, ainsi que leur évolution en fonction de la pression sont en bon accord avec les expériences précédentes de diffusion Raman et diffraction de rayons X [5, 9], pour les phases $\gamma\text{-ZnCl}_2$ et $\epsilon\text{-ZnCl}_2$. En revanche, aucune donnée n'est disponible en ce qui concerne la phase $\delta\text{-ZnCl}_2$.

Lors des transitions $\delta \rightarrow \epsilon$ puis $\epsilon \rightarrow \gamma$ on observe un hystérésis d'amplitude 2.5 GPa, à température ambiante (voir figure 4.27). Celui-ci est dû à deux facteurs :

- le fait que les deux phases cristallines à basse pression possèdent des structures différentes implique qu'il existe deux lignes distinctes de coexistence des phases (une lors de la compression et une lors de la décompression).
- l'existence d'une barrière cinétique empêche la nouvelle phase de nucléer aux pressions et températures auxquelles les enthalpies libres des deux phases sont égales. Une augmentation de la température peut alors permettre de favoriser la transition par « saut thermique », et donc de diminuer la pression de transition lors de la compression et de l'augmenter lors de la décompression.

4.3.3 Effet de la température

Spectroscopie Raman

Lorsque l'on fait varier un deuxième paramètre thermodynamique tel que la température, on peut s'attendre à observer des changements dans les spectres de diffusion Raman. De manière générale, les pics s'élargissent en raison de l'agitation

thermique et pour certains composés, la fréquence des pics varie à cause de l'expansion thermique. D'autre part, comme nous l'avons évoqué précédemment, les pressions de transition varient en fonction de la température à laquelle se trouve l'échantillon. Puisque nous connaissons les spectres Raman de chaque phase cristalline, la réalisation d'expériences de diffusion Raman le long d'isothermes peut nous permettre de déterminer les lignes de coexistence des phases du diagramme (P, T) .

Le même type d'expérience que celles effectuées à température ambiante ont donc été réalisées avec une cellule à enclumes de diamant munie d'un four.

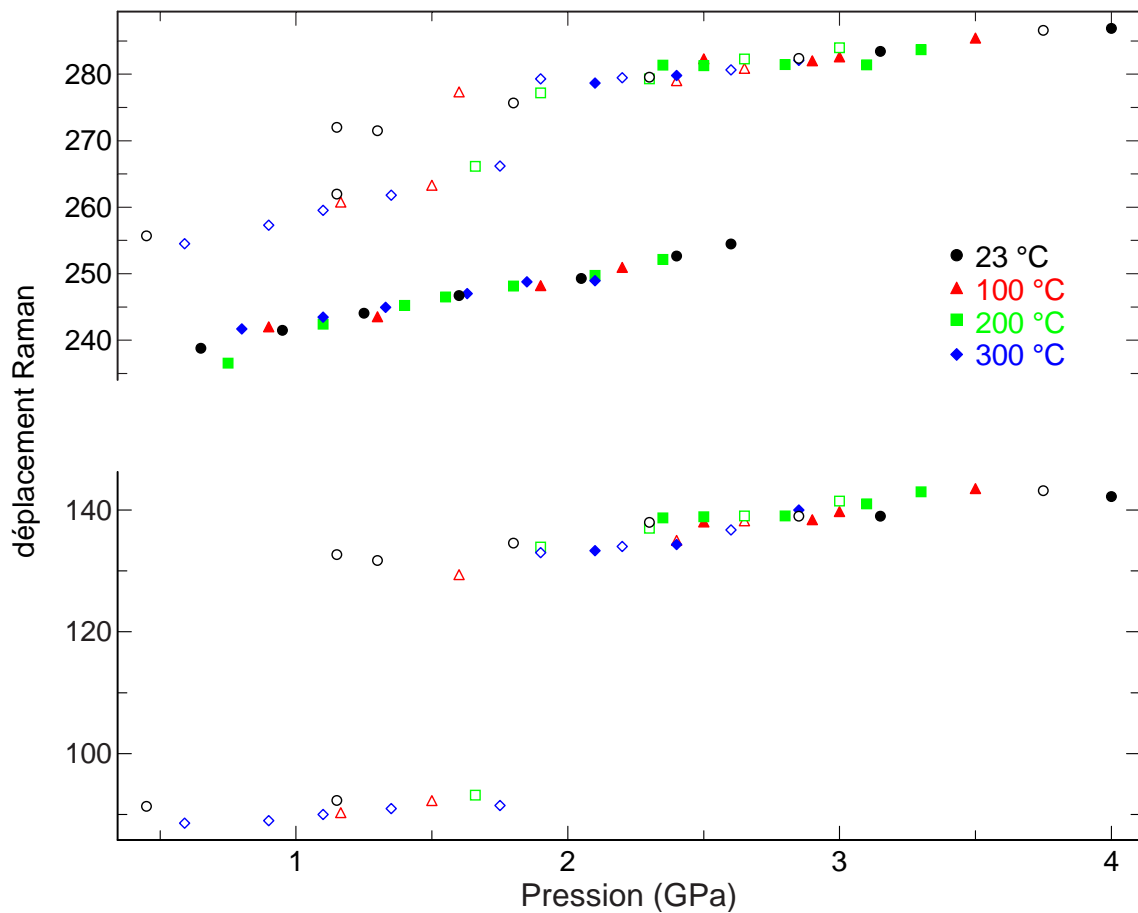


Figure 4.28 : Évolution du nombre d'onde des modes Raman de δ -ZnCl₂ en fonction de la pression, pour 4 isothermes. Les symboles pleins représentent la compression et les symboles ouverts la décompression. On observe la séquence de transition : $\delta \rightarrow \epsilon \rightarrow \gamma$.

Différentes isothermes ont été effectuées entre 0 et 4 GPa, à température ambiante, 100 °C, 200 °C et 300 °C. Deux compressions successives sont systématiquement réalisées, afin d'étudier le comportement à haute pression et haute température de la

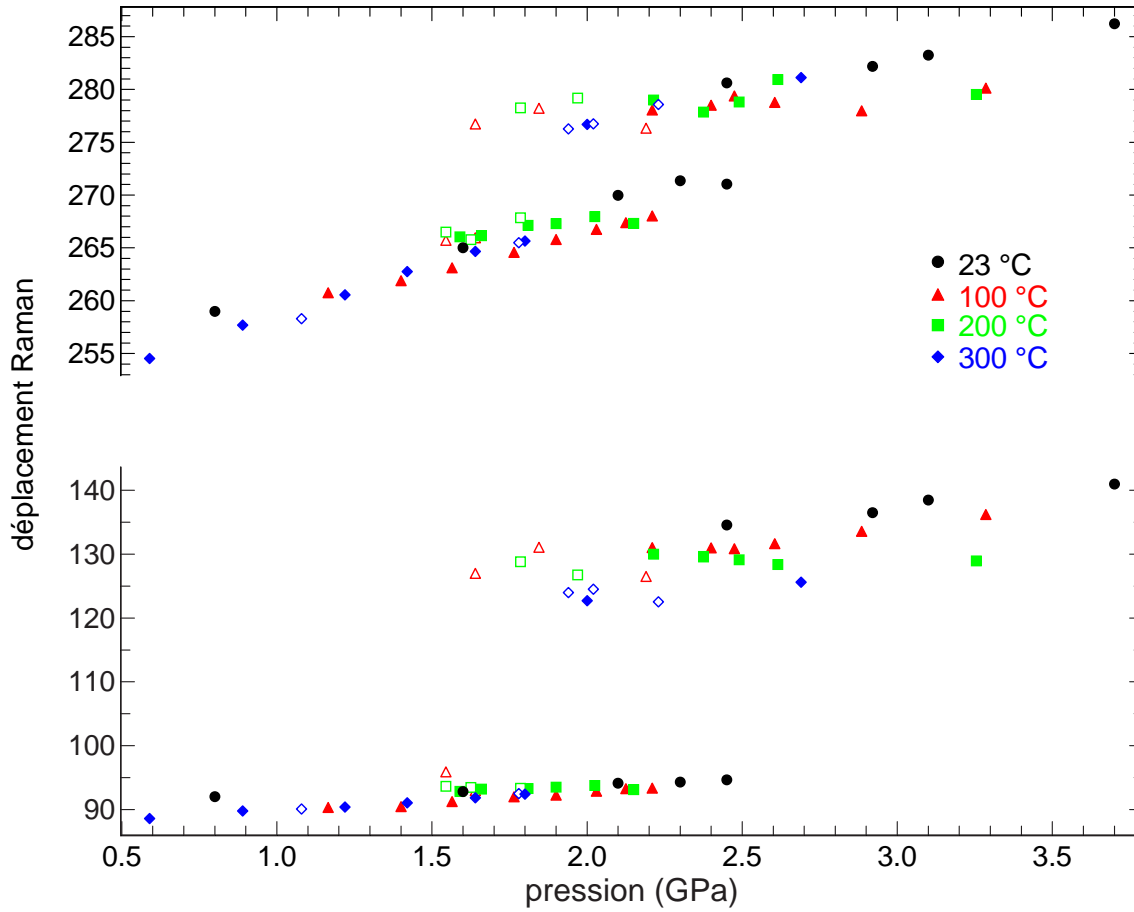


Figure 4.29 : Évolution du nombre d'onde des modes Raman de $\gamma\text{-ZnCl}_2$ en fonction de la pression, pour 4 isothermes. Les symboles pleins représentent la compression et les symboles ouverts la décompression. On observe la séquence de transition : $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \gamma$.

phase $\delta\text{-ZnCl}_2$ mais aussi de $\gamma\text{-ZnCl}_2$ obtenue après la décompression. Comme la phase orthorhombique $\delta\text{-ZnCl}_2$ n'est pas récupérable après avoir été comprimée, il est indispensable de charger un nouvel échantillon dans la cellule à enclumes de diamant pour chaque isotherme.

Dans un soucis de clarté, nous avons représenté les résultats des deux compressions successives sur deux figures distinctes. L'évolution, en fonction de la pression, des nombres d'onde des modes Raman est représentée sur la figure 4.28 pour $\delta\text{-ZnCl}_2$ (première compression) et sur la figure 4.29 pour $\gamma\text{-ZnCl}_2$ (deuxième compression). Dans un premier temps, on constate que la variation du nombre d'onde en fonction de la température est négligeable devant la variation en fonction de la pression. Les pentes des variations des nombres d'onde en fonction de la pression sont donc les mêmes pour l'ensemble des isothermes, pour chaque phase. Cela confirme les résultats de Yanno-

poulos *et al.*, qui ont montré que les nombres d'onde des modes Raman de δ -ZnCl₂ ne variaient pas avec la température, à pression ambiante [4].

Dans un deuxième temps, on observe, comme prévu, une diminution de l'hystérésis lorsque la température augmente, pour les deux compressions. A 300 °C, les transitions lors de la compression et lors de la décompression se produisent quasiment à la même pression.

Les évolutions des pressions de transition en fonction de la température seront reportées sur le diagramme de phase de ZnCl₂, à la fin de ce chapitre.

EXAFS

Un des buts des expériences à haute pression et haute température est de déterminer l'effet de la température sur les différentes phases cristallines observées, mais aussi de transiter dans la phase liquide et d'étudier son évolution en fonction de la pression. Pour cela, les expériences d'absorption de rayons X sont les mieux adaptées. En effet, cette technique d'investigation nous permet de sonder la structure locale d'un cristal comme d'un liquide (ou un amorphe).

Les expériences d'EXAFS ont été réalisées au LURE, sur la ligne de lumière de spectroscopie d'absorption de rayons X en dispersion d'énergie D11, en utilisant une cellule à enclumes de diamant. La préparation est donc la même que pour les expériences de spectroscopie Raman à haute pression et haute température.

Une première isobare est effectuée à partir de la phase basse pression δ -ZnCl₂, à $P = 0.8$ GPa, entre 25 °C et 390 °C. Les spectres d'absorption obtenus au cours de cette expérience sont superposés sur la figure 4.30. Nous avons observé, à l'aide d'une caméra, la fusion du composé aux environs de 380 °C. Le spectre d'absorption à 390 °C correspond donc à celui du chlorure de zinc liquide (l -ZnCl₂).

A mesure que la température augmente, on observe une décroissance de l'amplitude des oscillations. D'autre part, les oscillations hautes fréquences sont amorties dans le spectre du chlorure de zinc liquide en raison de la disparition de l'ordre à grande distance.

Les spectres EXAFS ont été analysés avec le logiciel GNXAS selon la méthode évoquée au préalable, ce qui nous permet d'obtenir l'évolution des paramètres struc-

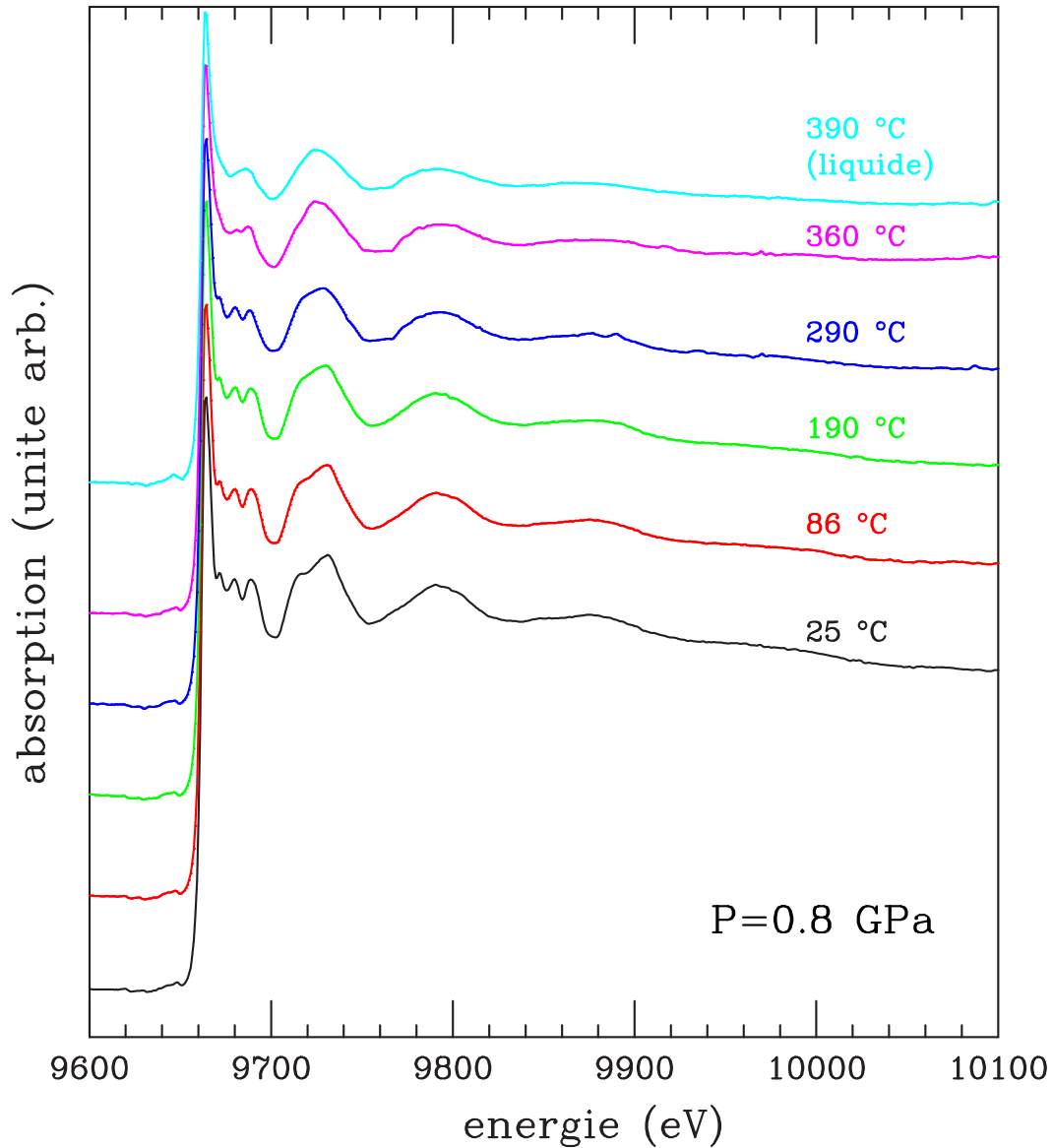


Figure 4.30 : Spectres d'absorption de rayons X de $\delta\text{-ZnCl}_2$ au seuil K du zinc, à différentes températures et $P = 0.8 \text{ GPa}$.

turaux de la première couche de $\delta\text{-ZnCl}_2$ en fonction de la température, pour l'isobare $P = 0.8 \text{ GPa}$. En ce qui concerne la phase cristalline, la procédure d'analyse est la même que celle que nous avons détaillée précédemment. En revanche, le dépouillement des signaux EXAFS de $l\text{-ZnCl}_2$ est similaire à celui de la phase vitreuse et sera expliqué dans le paragraphe suivant, consacré au chlorure de zinc liquide.

L'évolution de la distance moyenne premiers-voisins de $\delta\text{-ZnCl}_2$ est représentée sur le panneau supérieur de la figure 4.31 en fonction de la température, et l'évolution de la variance de cette distance sur le panneau inférieur. Les résultats sont reportés dans le

4.3. Transition de phase du composé cristallin à haute pression

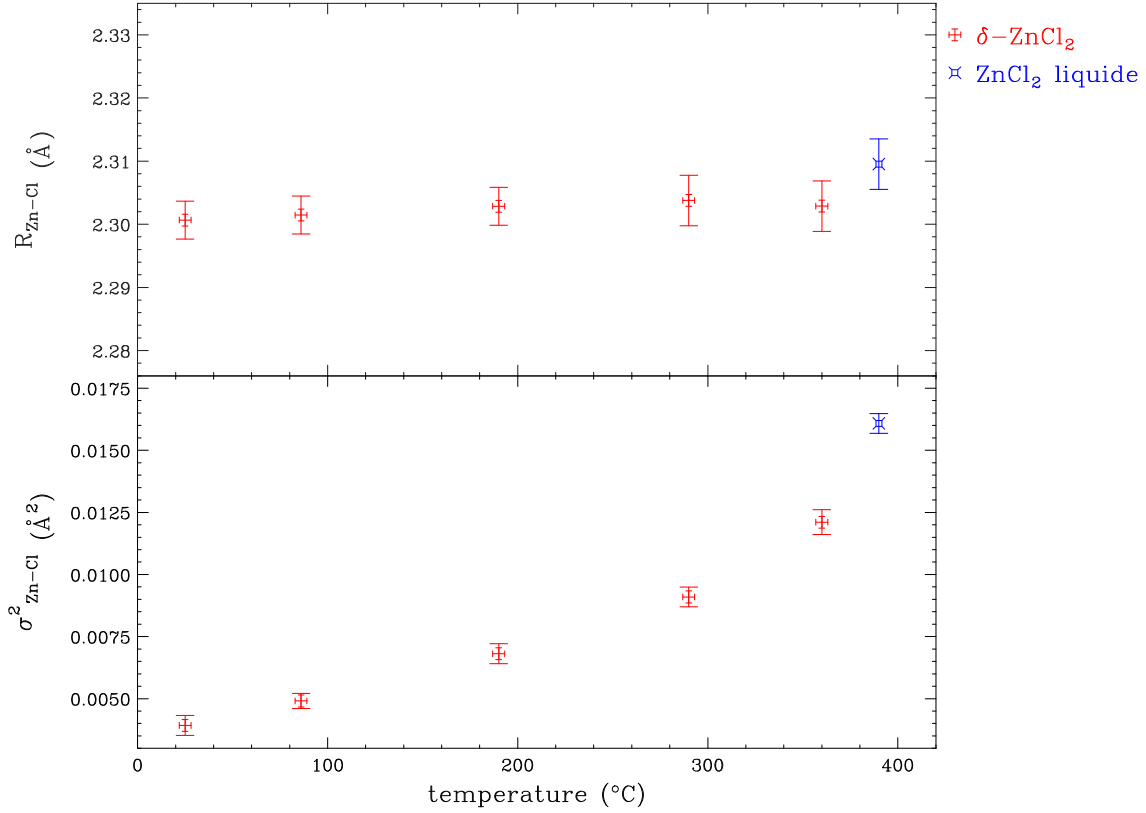


Figure 4.31 : Distance moyenne premiers voisins et sa variance de δ -ZnCl₂ en fonction de la température, ainsi que de l -ZnCl₂ à 0.8 GPa.

T (°C)	N	R_{Zn-Cl} (Å)	σ^2_{Zn-Cl} (Å ²)
25(5)	4.0(1)	2.301(3)	0.0039(4)
86(5)	4.0(1)	2.301(3)	0.0049(3)
190(5)	4.0(1)	2.303(4)	0.0068(4)
290(5)	4.0(1)	2.304(4)	0.0091(3)
360(5)	4.0(1)	2.303(5)	0.0121(5)
390(10)	3.9(1)	2.309(4)	0.0161(4)

Tableau 4.8 : Résultats structuraux pour la première couche du chlorure de zinc cristallin, puis liquide (à 390 °C), à $P = 0.8$ GPa. N : coordinence, R : distance interatomique, σ^2 : variance de la distance interatomique.

tableau 4.8.

Les valeurs de R et σ^2 à température ambiante sont en bon accord avec les résultats obtenus le long de l'isotherme à température ambiante et présentés dans le paragraphe 4.3.1. La variation de la distance interatomique Zn-Cl en fonction de la température est inférieure à l'erreur commise sur le calcul de cette dernière. Il n'y a donc pas, ou quasiment pas, d'expansion thermique pour la première couche de δ -ZnCl₂. En revanche,

σ^2 croît en raison de l'augmentation de l'agitation thermique et donc du désordre dynamique.

Le même type d'expérience est réalisé à $P = 1.8$ GPa, entre 20 °C et 540 °C, à partir de la phase haute pression $\epsilon\text{-ZnCl}_2$. Comme nous l'avons déjà précisé, nous utilisons en même temps un four externe et un four interne. L'ensemble de la cellule à enclumes de diamant est, par conséquent, chauffé jusqu'à une certaine température. L'hélium présent dans la membrane de la CED est alors comprimé, ce qui a pour effet d'augmenter la pression sur l'échantillon. Dans le cas présenté ici, la pression membrane était nulle à $P = 1.8$ GPa, c'est pourquoi nous n'avons pas pu contrôler la pression au cours du chauffage. Celle-ci passe de 1.8 à 2.0 GPa au cours de l'expérience.

La fusion n'a pas été atteinte le long de cette « isobare », en revanche nous avons observé une transition de la phase hexacoordonnée à une phase tétracoordonnée à $P = 2.0$ GPa et $T = 524$ °C. Le spectre d'absorption de la phase obtenue est caractéristique d'une phase cristalline. Nous n'avons pas pu déterminer si cette phase correspond à δ ou $\gamma\text{-ZnCl}_2$. Cependant, comme la transition a lieu à partir de la phase $\epsilon\text{-ZnCl}_2$, il est fort probable que l'on obtienne $\gamma\text{-ZnCl}_2$. En effet, d'après les résultats précédents, on a : $\epsilon \rightarrow \gamma$ lors de la décompression.

Le comportement des liaisons Zn-Cl et Zn-Zn dans la phase hexacoordonnée est similaire à celui de la phase $\delta\text{-ZnCl}_2$. En effet, on n'observe pas de variation des distances en fonction de la température, excepté au moment de la transition structurale.

Les données d'absorption confirment celles obtenues par diffusion Raman. En effet, dans les deux cas, on constate que la température n'a pas d'influence sur les propriétés structurales ou vibrationnelles des phases cristallines γ , δ et ϵ .

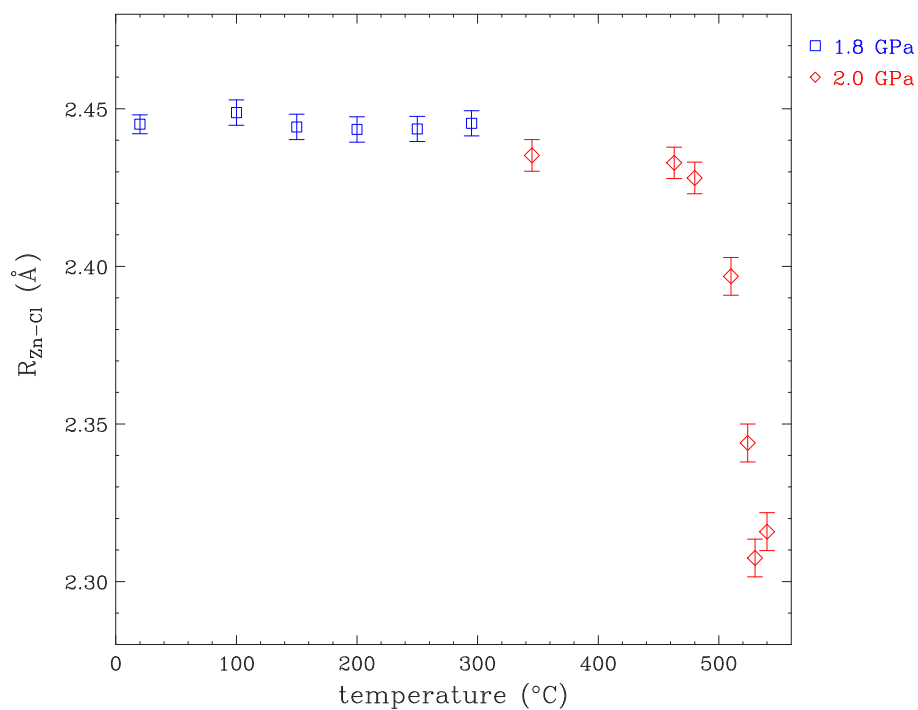


Figure 4.32 : Distance moyenne Zn-Cl pour la première couche en fonction de la température, le long d'une quasi-isobare.

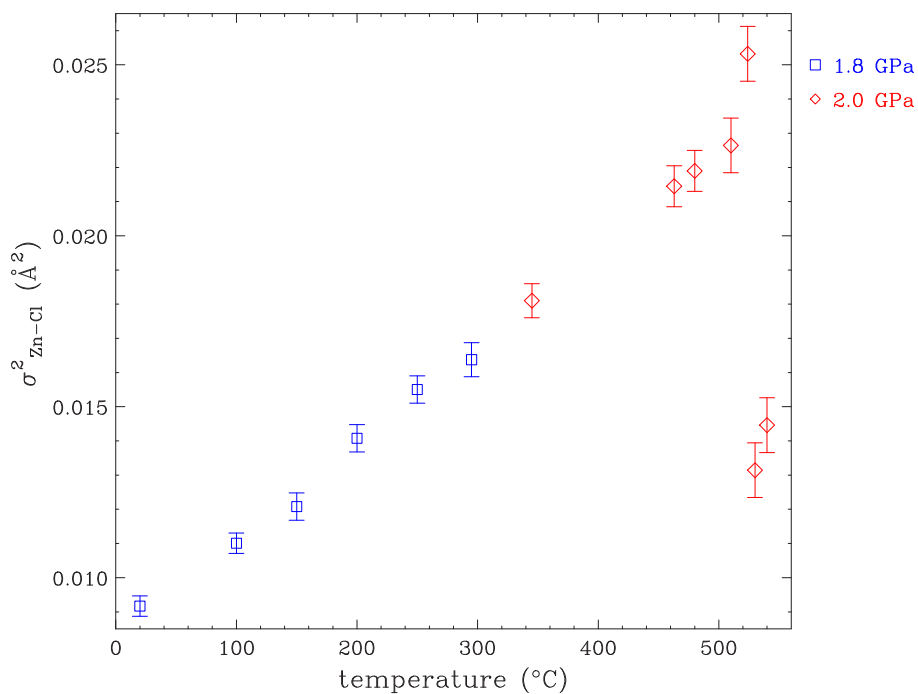


Figure 4.33 : Variance de la distribution de la distance Zn-Cl pour la première couche, en fonction de la température, le long d'une quasi-isobare.

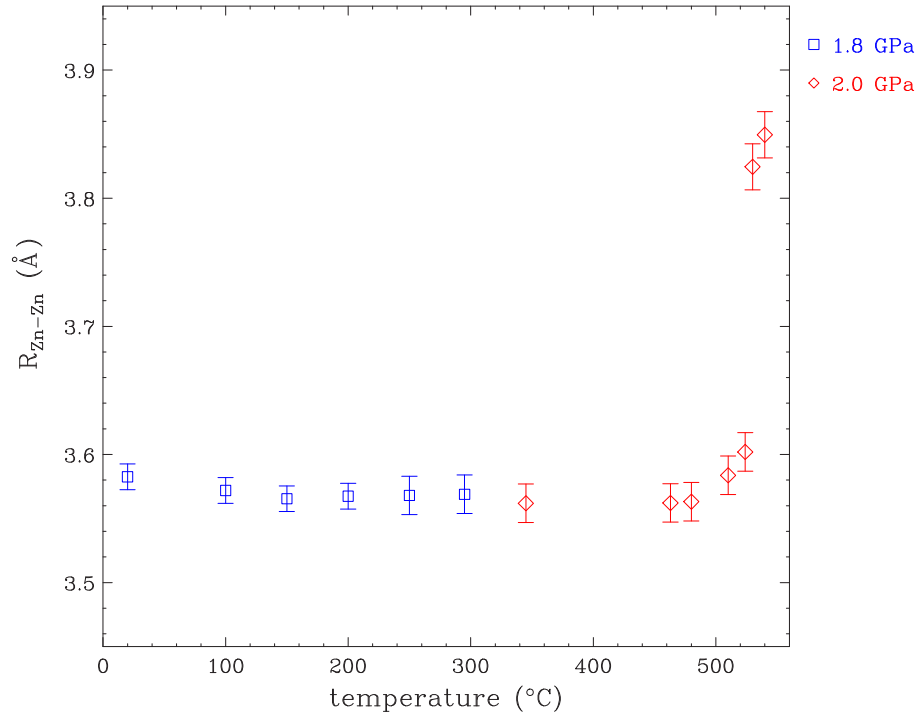


Figure 4.34 : Distance moyenne Zn-Zn pour la deuxième couche en fonction de la température, le long d'une quasi-isobare.

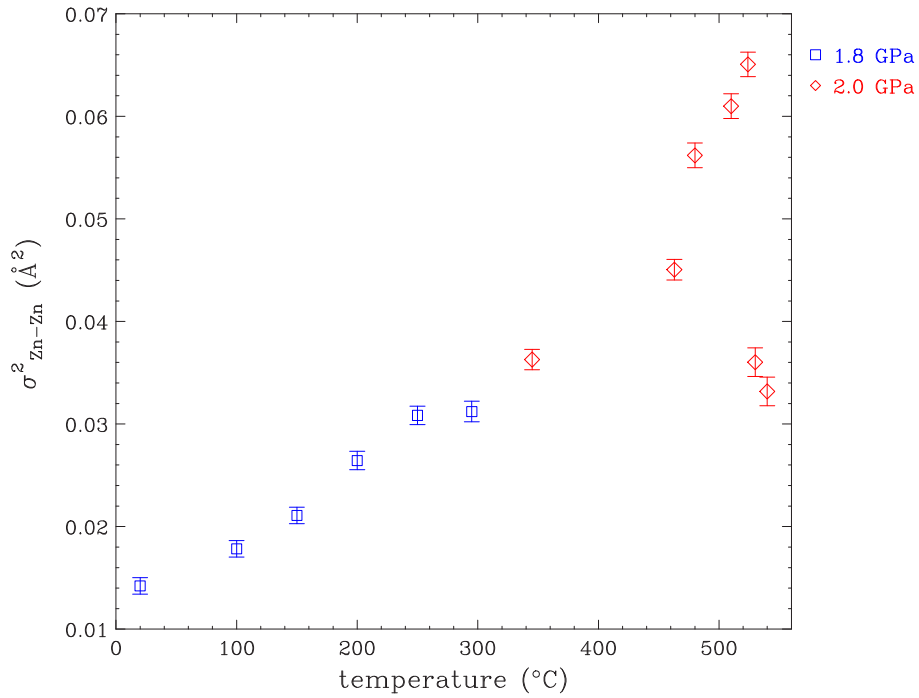


Figure 4.35 : Variance de la distribution de la distance Zn-Zn pour la deuxième couche, en fonction de la température, le long d'une quasi-isobare.

4.3. Transition de phase du composé cristallin à haute pression

T (°C)	P (GPa)	N	R_{Zn-Cl} (Å)	σ_{Zn-Cl}^2 (Å ²)
20(5)	1.8(1)	6.0(1)	2.445(3)	0.0092(3)
100(5)	1.8(1)	6.0(1)	2.449(3)	0.0110(3)
150(5)	1.8(1)	6.0(1)	2.444(4)	0.0121(4)
200(5)	1.8(1)	6.0(1)	2.443(4)	0.0141(4)
250(5)	1.8(1)	6.0(1)	2.444(5)	0.0155(4)
296(5)	1.8(1)	6.0(1)	2.445(5)	0.0164(5)
345(5)	2.0(1)	6.0(1)	2.435(5)	0.0181(5)
463(10)	2.0(1)	6.0(1)	2.433(5)	0.0214(6)
480(10)	2.0(1)	6.0(1)	2.428(5)	0.0219(6)
510(10)	2.0(1)	6.0(1)	2.397(6)	0.0226(8)
524(10)	2.0(1)	5.8(1)	2.344(6)	0.0253(8)
530(10)	2.0(1)	4.3(1)	2.307(6)	0.0131(8)
540(10)	2.0(1)	4.3(1)	2.316(6)	0.0145(8)

Tableau 4.9 : Résultats structuraux pour la première couche du chlorure de zinc cristallin, en fonction de la température. R : distance interatomique, σ^2 : variance de la distance interatomique.

T (°C)	P (GPa)	N	R_{Zn-Zn} (Å)	σ_{Zn-Zn}^2 (Å ²)
20(5)	1.8(1)	6.0(1)	3.582(10)	0.0142(8)
100(5)	1.8(1)	6.0(1)	3.572(10)	0.0178(8)
150(5)	1.8(1)	6.0(1)	3.565(10)	0.0211(8)
200(5)	1.8(1)	6.0(1)	3.567(10)	0.0264(9)
250(5)	1.8(1)	6.0(1)	3.568(15)	0.0308(9)
296(5)	1.8(1)	6.0(1)	3.569(15)	0.0312(10)
345(5)	2.0(1)	6.0(1)	3.562(15)	0.0363(10)
463(10)	2.0(1)	6.0(1)	3.562(15)	0.0450(10)
480(10)	2.0(1)	6.0(1)	3.573(15)	0.0562(12)
510(10)	2.0(1)	6.0(1)	3.584(15)	0.0610(12)
524(10)	2.0(1)	5.9(1)	3.602(15)	0.0651(12)
530(10)	2.0(1)	5.9(1)	3.824(18)	0.0360(14)
540(10)	2.0(1)	4.4(1)	3.849(18)	0.0332(14)

Tableau 4.10 : Résultats structuraux pour la deuxième couche du chlorure de zinc cristallin, en fonction de la température. R : distance interatomique, σ^2 : variance de la distance interatomique.

4.4 Le chlorure de zinc liquide à haute pression

Nous avons mis en évidence l'existence d'une transition du premier ordre induite par la pression dans le chlorure de zinc cristallin. En particulier, cette transition engendre un changement de coordinence 4 à 6 pour la première couche atomique. On peut donc se poser la question de savoir si le même changement a lieu dans la phase liquide du chlorure de zinc, et si ce changement est brusque, c'est-à-dire synonyme d'une transition liquide-liquide du premier ordre, ou progressif.

Afin de tenter de répondre à cette question, nous avons effectué des mesures EXAFS de la phase liquide du chlorure de zinc, à différentes pressions. Dans un premier temps, les expériences ont été réalisées avec une cellule à enclumes de diamant, puis avec une presse Paris-Edimbourg afin d'atteindre des températures plus élevées.

4.4.1 Mesures en cellule à enclumes de diamant

En ce qui concerne la phase liquide, plusieurs spectres ont été enregistrés, à différentes pressions, à des températures proches de la cristallisation. Les différents spectres sont très similaires entre eux, comme nous pouvons le constater sur la figure 4.36.

Par ailleurs, la figure 4.37 montre que le spectre EXAFS de la phase liquide est très proche de celui de la phase cristalline basse pression (δ - $ZnCl_2$). En effet, la fréquence des oscillations est quasiment la même et leur amplitude est atténuée en raison de la température élevée. Cela signifie que l'ordre local du liquide est semblable à celui de δ - $ZnCl_2$. On peut donc en conclure que le chlorure de zinc liquide est composé d'unités tétraédriques $ZnCl_4^{2-}$, dans lesquels la distance moyenne Zn-Cl est proche de celle du cristal basse pression.

D'après l'observation des différents spectres EXAFS, on peut dire que la phase liquide ne montre pas de signe évident d'une augmentation de la coordinence ou des distances à l'ordre locale, en fonction de la pression.

La méthode d'analyse des signaux EXAFS est la même que celle détaillée dans le cas de l'échantillon vitreux. Le modèle utilisé pour calculer le signal de la contribution à grande distance (tail) est la fonction de distribution obtenue par diffraction de neutrons

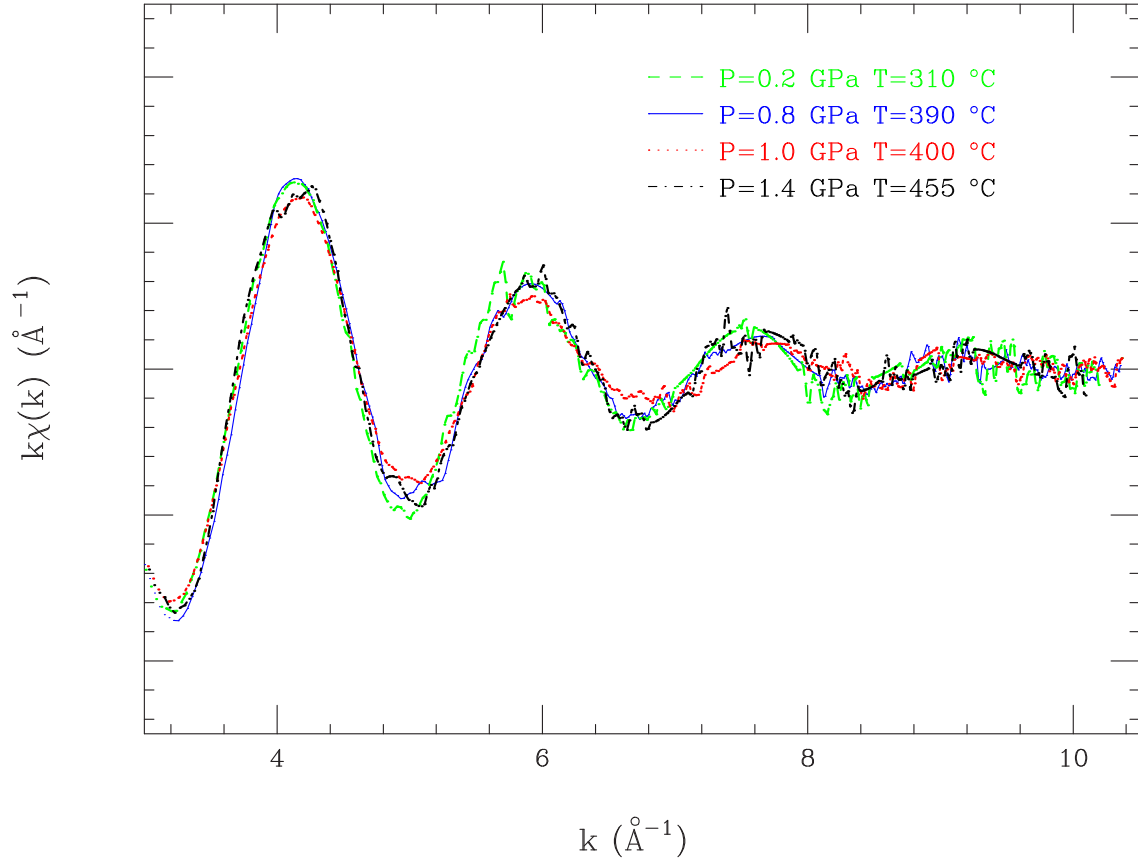


Figure 4.36 : Superposition des spectres EXAFS obtenus dans la phase liquide de ZnCl_2 , dans des conditions différentes de pression et de température.

par Biggin *et al.* [15]. Le signal théorique est décomposé en une somme d'un signal représentant la contribution à courte distance (prépondérant dans le signal EXAFS) et de la « queue » (contributions à grande distance). Le signal total est obtenu en additionnant ces contributions, mais seule celle à courte distance est ajustée au signal expérimental (l'autre est maintenue constante).

Un des ajustements est représenté sur la figure 4.38, à titre d'exemple. On peut constater que la prise en compte d'une seule couche (la première) est suffisante pour avoir un ajustement satisfaisant.

Chacun des spectres EXAFS est analysé de manière analogue. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 4.11.

On remarque, dans un premier temps, que la distance interatomique Zn-Cl est plus sensible à l'effet de la pression qu'à celui de la température. En effet, cette distance diminue légèrement lorsque la pression et la température augmentent. Comme dans le

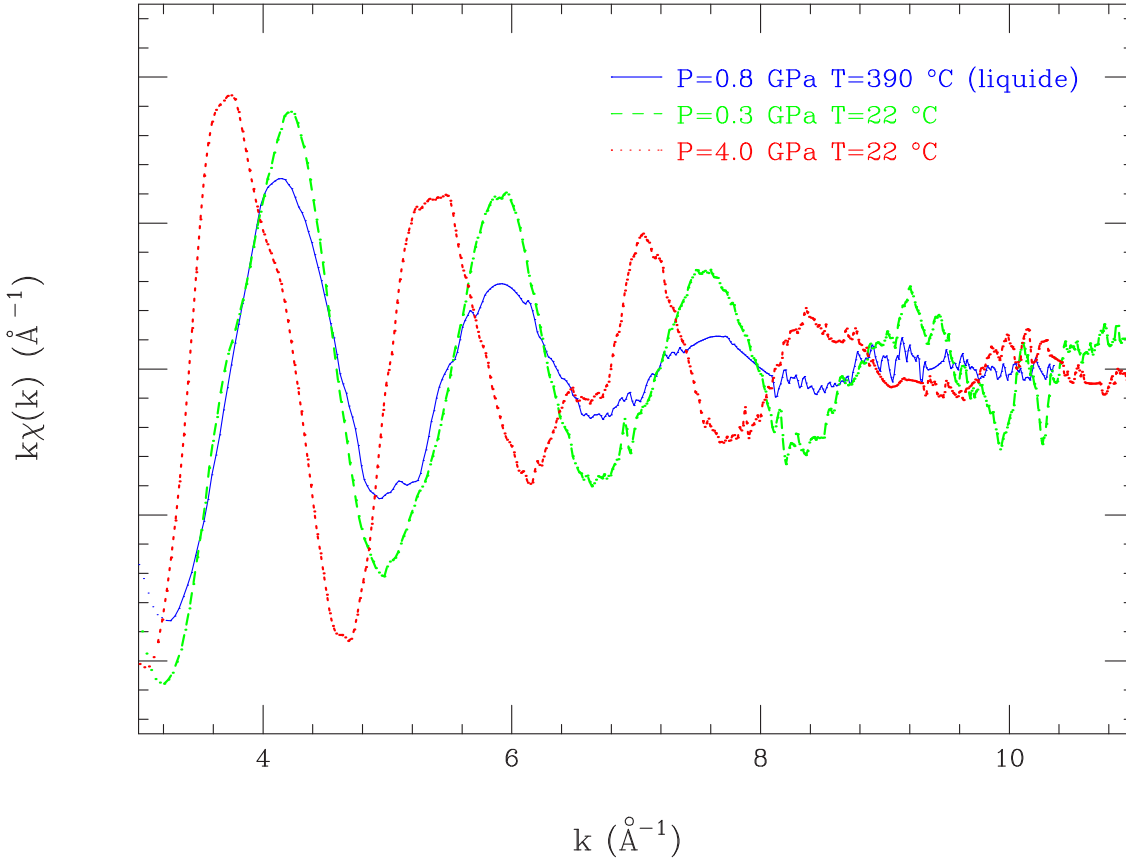


Figure 4.37 : Comparaison des spectres EXAFS obtenus dans la phase cristalline basse pression ($\delta\text{-ZnCl}_2$), la phase cristalline haute pression ($\epsilon\text{-ZnCl}_2$) et dans le liquide, au seuil K du zinc.

P (GPa)	T ($^{\circ}\text{C}$)	N	$R_{\text{Zn-Cl}}$ (\AA)	$\sigma_{\text{Zn-Cl}}^2$ (\AA^2)
0.2(1)	310(5)	3.9(1)	2.316(3)	0.0116(3)
0.8(1)	390(10)	3.9(1)	2.309(3)	0.0161(3)
1.0(1)	400(10)	3.9(1)	2.308(3)	0.0177(3)
1.4(1)	455(10)	3.9(1)	2.304(3)	0.0203(4)

Tableau 4.11 : Coordinence, distance interatomique et variance à courte distance, dans le chlorure de zinc liquide, en fonction de la pression et de la température.

cas des phases solides, il ne semble pas y avoir une forte expansion thermique dans le liquide. D'autre part, il semble que les unités tétraédriques persistent sous pression.

Les fonctions de distribution $g_{\text{ZnCl}}(r)$ ont été reconstruites pour le chlorure de zinc liquide, en utilisant les paramètres structuraux obtenus après l'analyse des signaux EXAFS expérimentaux. Elles sont superposées sur la figure 4.39 avec celle obtenue à pression ambiante, par diffraction de neutrons, par Biggin *et al.* [15].

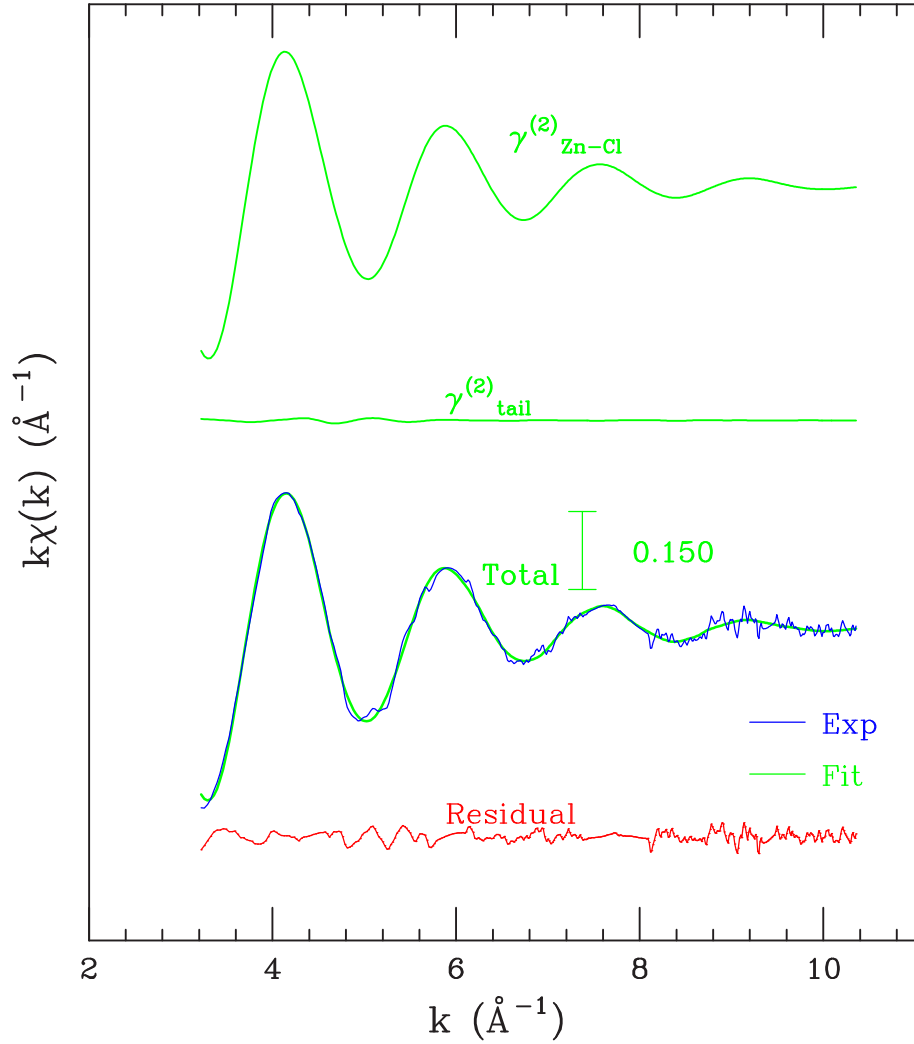


Figure 4.38 : Ajustement optimisé du signal EXAFS de *l*-ZnCl₂ à 0.8 GPa et 390 °C. $\gamma_1^{(2)}$ correspond à la contribution à 2 corps Zn-Cl et $\gamma_{tail}^{(2)}$ est la composante à grande distance extraite de la $g(r)$ modèle. Signal expérimental en bleu et théorique en vert.

Lorsque P et T augmentent, le maximum de la fonction de distribution se déplace vers de plus courtes distances, sa hauteur diminue et l'asymétrie du pic augmente.

Jusqu'à la pression maximale obtenue ($P = 1.4$ GPa), nous n'avons vu aucun indice annonçant une transition (brusque ou progressive) dans le chlorure de zinc liquide. Seule une légère diminution de la distance premiers-voisins à lieu lorsque la pression augmente.

Nous avons vu, par spectroscopie Raman, que la transition solide-solide se produit aux environs de 2 GPa, à 300 °C. Il faudrait donc atteindre cette pression dans la phase liquide, afin de constater si une transition liquide-liquide a lieu. Pour obtenir

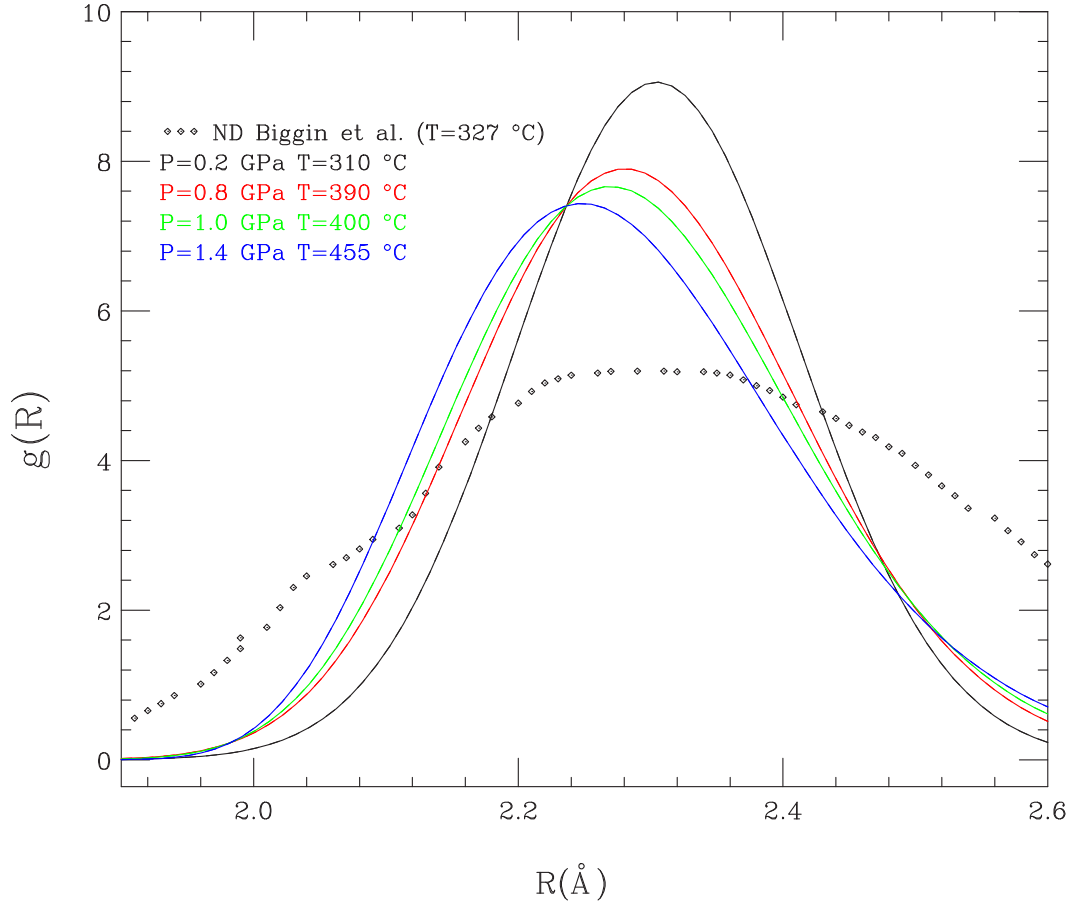


Figure 4.39 : Comparaison entre la $g_{\text{ZnCl}}(r)$ déterminée par diffraction de neutrons, à pression ambiante [15], et celles obtenues par affinement EXAFS au cours de ce travail.

des données de la phase liquide à plus haute pression, nous avons choisi d'utiliser une presse Paris-Edimbourg. En effet, ce dispositif permet d'atteindre rapidement de très hautes températures, à des pressions modérées (inférieures à 8 GPa).

4.4.2 Mesures en presse Paris-Edimbourg

Les expériences d'absorption X en presse Paris-Edimbourg ont été effectuées sur la ligne de lumière d'EXAFS classique BM29 à l'ESRF. Le chargement de l'échantillon se fait dans une boîte à gants, grâce au système de « clamp » décrit dans le chapitre 2. Il est ensuite caractérisé par diffraction X sur la même ligne BM29 (description du montage expérimental dans le chapitre 3).

Afin de compléter les données obtenues en cellule à enclumes de diamant, nous avons étudié plus particulièrement la région du diagramme (P, T) telle que $P > 2$

GPa. Cependant, nous avons auparavant effectué quelques mesures dans la région déjà explorée, afin de vérifier la cohérence des résultats.

Nous ne présenterons pas la totalité des résultats obtenus dans les domaines de pressions $0 \leq P \leq 5$ GPa et de températures $22 \leq T \leq 300$ °C. Cependant, les transitions observées, ainsi que l'évolution de la structure locale en fonction de la pression et de la température sont en accord avec les expériences effectuées en cellule à enclumes de diamant.

Un des buts de ces expériences était de faire fondre la phase ϵ -ZnCl₂ et d'étudier la structure locale du liquide ainsi obtenu. Dans un premier temps, nous avons augmenté la pression jusqu'à 2.3 GPa, en maintenant la température à 150 °C, afin d'obtenir la phase haute pression ϵ -ZnCl₂. Puis, nous avons chauffé l'échantillon jusqu'à observer un changement de phase. La figure 4.40 montre les spectres d'absorption enregistrés le long de ce chemin thermodynamique.

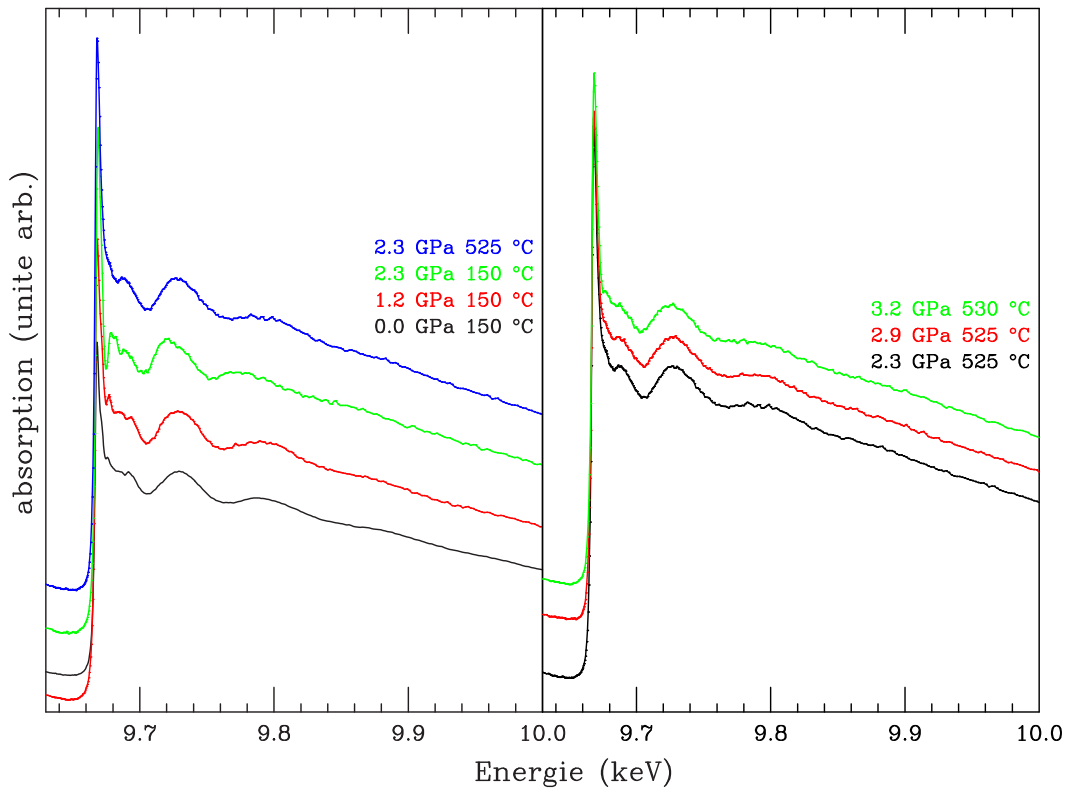


Figure 4.40 : Spectres d'absorption de ZnCl₂ obtenue sur la ligne de lumière BM29 (ESRF), dans une presse Paris-Edimbourg.

En ce qui concerne les phases cristallines (δ -ZnCl₂ et ϵ -ZnCl₂), les spectres d'ab-

sorption sont semblables à ceux observés avec une CED. On observe la transition induite par la pression à environ 2.3 GPa et $T = 150$ °C. Puis, lorsqu'on augmente la température en conservant $P = 2.3$ GPa, on obtient un spectre d'absorption ressemblant fortement à celui de la phase vitreuse ou liquide tétracoordonnée (voir paragraphes 4.2.2 et 4.3.3).

D'autre part, comme nous l'avons vu précédemment, il est possible d'enregistrer des spectres de diffraction, permettant de caractériser chacune des phases. Rappelons que la technique utilisée est appelée ESXD (Energy Scanning X-ray Diffraction), et consiste à faire varier l'énergie du faisceau incident et à recueillir le faisceau diffracté au moyen de plusieurs détecteurs, placés à des angles différents les uns des autres [16]. Cela revient donc à effectuer plusieurs spectres de diffraction en dispersion d'énergie à différents angles et permet de balayer une gamme de distances interréticulaires d supérieure à la gamme d'énergie couverte.

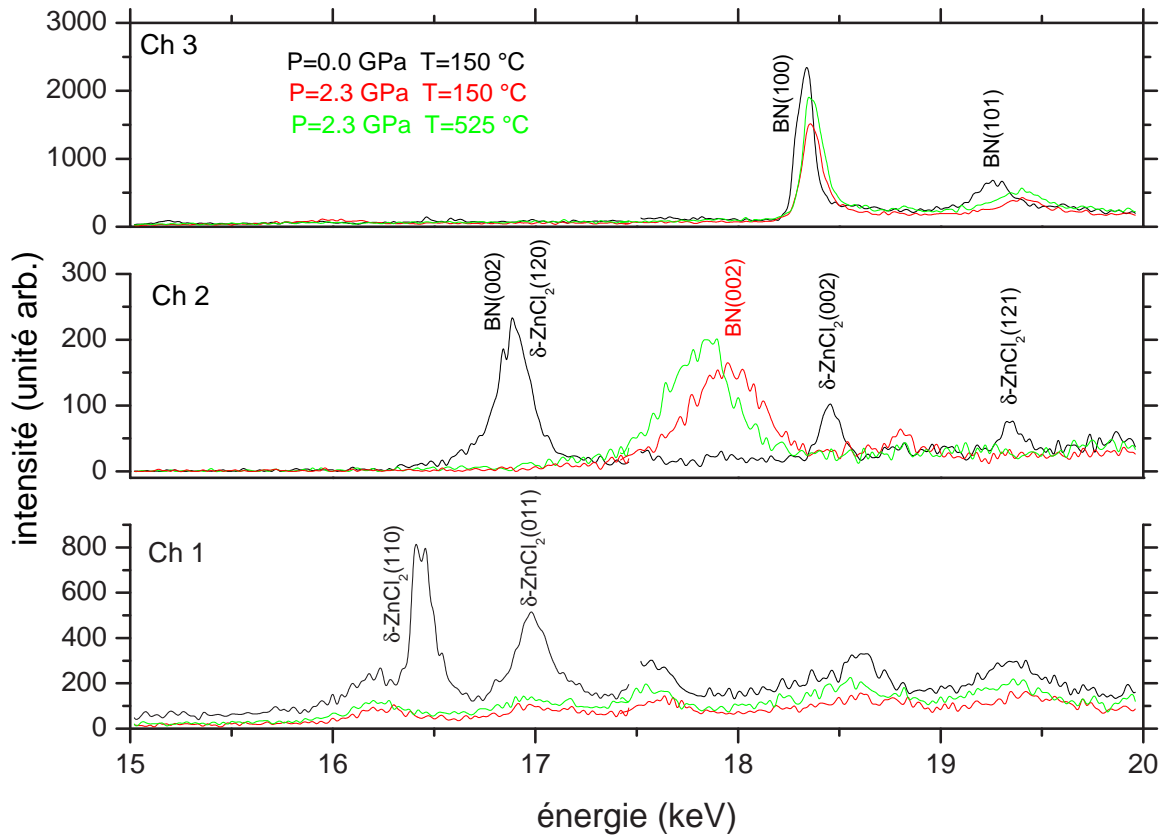


Figure 4.41 : Spectres de diffraction de rayons X recueillis sur 3 détecteurs, entre 15 et 20 keV, à différents P et T .

Les figures 4.41 et 4.42 représentent les spectres obtenus sur chaque détecteur (Ch1,

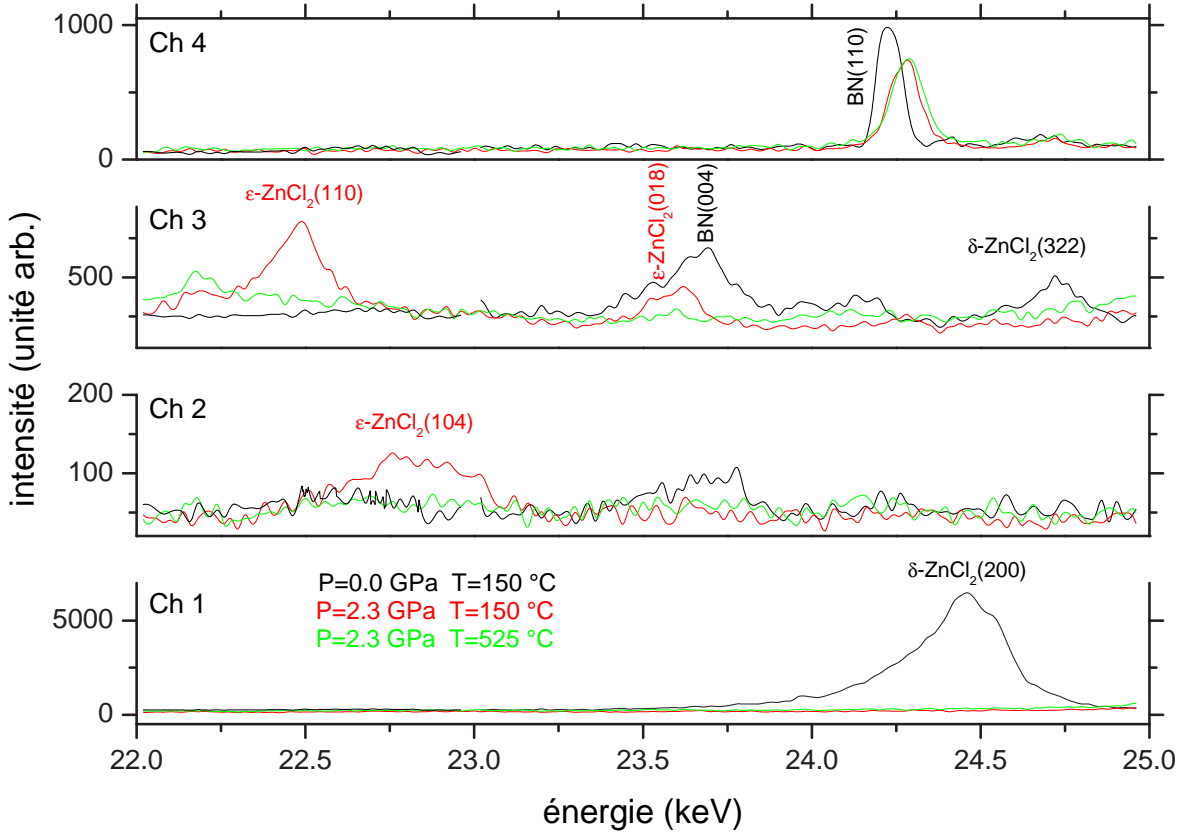


Figure 4.42 : Spectres de diffraction de rayons X recueillis sur 4 détecteurs, entre 22 et 25 keV, à différents P et T .

Ch2, Ch3 et Ch4), pour les gammes d'énergie étudiées. $15 \leq E \leq 20$ keV pour la figure 4.41 et $22 \leq E \leq 25$ keV pour la figure 4.42.

Ainsi, on peut d'une part mesurer la pression *in situ* grâce aux pics de Bragg de h-BN, d'autre part caractériser les échantillons cristallins. Les gammes d'énergie couvertes ont été choisies de telle manière que l'on puisse calculer les paramètres de maille du nitrure de bore, mais aussi afin d'obtenir quelques pics caractéristiques des phases cristallines étudiées. Ainsi, nous avons vérifié qu'à pression ambiante, l'échantillon était déshydraté (δ -ZnCl₂). Par ailleurs, les pics obtenus à 2.3 GPa correspondaient à ceux de la phase type CdCl₂.

En revanche, le spectre de diffraction du mélange h-BN + échantillon à $P = 2.3$ GPa et $T = 525$ °C montre une absence de pics de diffraction, exceptés ceux attribués à la jauge de pression. Sur la figure 4.42, on observe la disparition des pics de ϵ -ZnCl₂. Afin de vérifier qu'aucune nouvelle phase cristalline n'est apparue, nous avons effectué un spectre de diffraction X sur une gamme d'énergie plus étendue. Aucun pic de Bragg

n'a été détecté, en plus de ceux de h-BN. Ceci confirme que la phase obtenue est désordonnée, mais nous ne savons pas si elle est liquide ou vitreuse.

En augmentant la pression jusqu'à 3.2 GPa, aucune transition n'est observée (voir figure 4.40). En revanche, si l'on diminue la température, l'échantillon redevient cristallin et l'on retrouve le spectre d'absorption de la phase $\epsilon\text{-ZnCl}_2$, ainsi que son spectre de diffraction. Cette transition induite par la température est donc réversible.

Afin d'étudier la transition de phase mise en évidence ci-dessus, nous avons utilisé une technique disponible sur la ligne BM29 : **l'absorption de rayons X à balayage en température**.

Les expériences d'absorption X effectuées en presse Paris-Edimbourg permettent d'atteindre des températures plus élevées qu'en CED. Cependant, le temps d'acquisition des spectres est relativement long (EXAFS classique), ce qui rend difficile la détermination précise de la pression et la température auxquelles s'effectue la transition de phase.

Ces dernières années, la technique de l'absorption de rayons X à balayage en température a été développée sur la ligne BM29 à l'ESRF [17]. Cette méthode permet de déterminer avec précision la température à laquelle se produit une transition de phase. Le principe est de mesurer l'absorption $\alpha(T, E_1)$ à une énergie donnée E_1 , en fonction de la température, au cours de cycles thermiques. Les transitions de phase du premier ordre, telles que la fusion, sont caractérisées par une discontinuité ou un changement de pente dans la courbe $\alpha(T)$.

La première étape de ce type de mesures consiste à choisir, de manière pertinente, l'énergie E_1 à laquelle nous allons travailler. Dans notre cas, l'évolution de cette énergie en fonction de la température doit témoigner de la transition entre la phase $\epsilon\text{-ZnCl}_2$ et la phase désordonnée, mise en évidence précédemment, à $P = 2.3$ GPa et $T = 525$ °C. E_1 doit donc correspondre à l'énergie à laquelle la différence entre les spectres XAS des deux phases est la plus importante.

La figure 4.43 présente les mesures effectuées afin d'obtenir l'énergie E_1 adéquate. Le spectre XAS de $\epsilon\text{-ZnCl}_2$ ($\alpha_S(E)$) est superposé à celui de la phase inconnue ($\alpha_L(E)$), autour du seuil d'absorption. La différence entre ces deux spectres (représentée en-dessous) nous permet d'obtenir l'énergie pour laquelle le contraste entre les deux phases

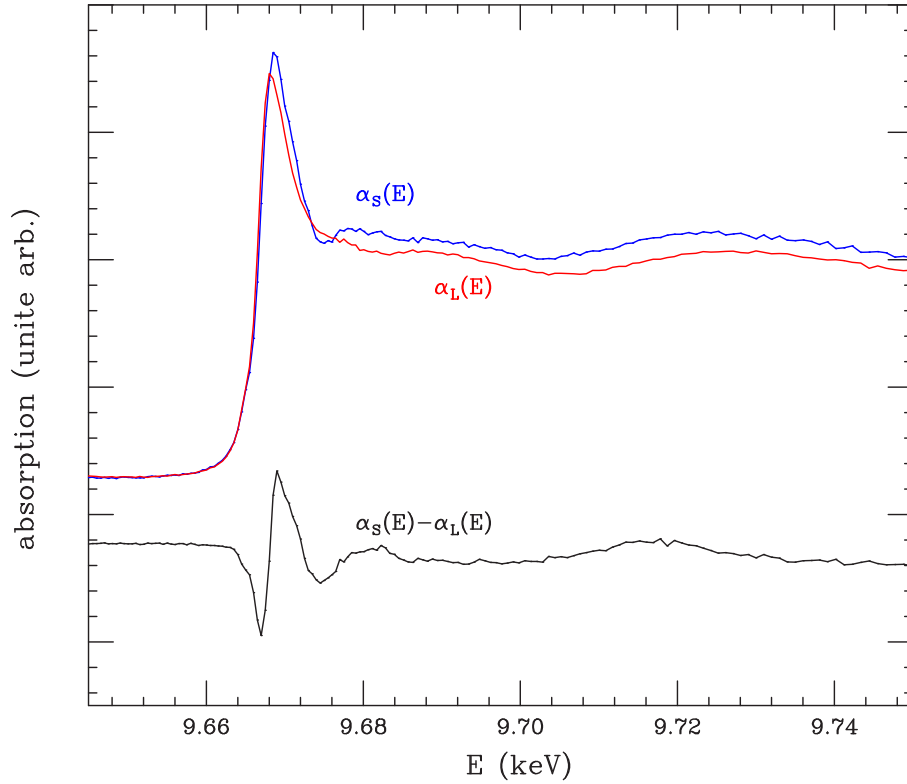


Figure 4.43 : Spectres XAS au seuil K du zinc de ϵ -ZnCl₂ α_S (bleu) ($P = 2.3$ GPa et $T = 150$ °C) et de la phase obtenue à haute température α_L (rouge) ($P = 2.3$ GPa et $T = 525$ °C), ainsi que leur différence (noir).

est maximal. Dans le cas présenté ici, on effectuera les cycles thermiques à l'énergie 9.669 keV (voir figure 4.43).

Sur la figure 4.44, nous montrons un exemple de courbe $\alpha(T)$ obtenue à $E_1 = 9.669$ keV et $P = 3.7$ GPa, entre 200 et 800 °C. En répétant ces cycles thermiques à différentes pressions, on obtient l'évolution de la température de transition en fonction de la pression.

A chaque cycle, effectué à différentes pressions, on observe deux ruptures de pente, excepté à 1.5 GPa où il n'existe qu'une seule rupture de pente. On peut donc définir trois (deux pour $P = 1.5$ GPa) régions dans lesquelles les phases du chlorure de zinc sont différentes. Par ailleurs, les courbes $\alpha(T)$ se superposent parfaitement lorsqu'on augmente puis qu'on diminue la température. Les transitions de phases sont donc réversibles, sans hystérésis (voir figure 4.44).

Les températures T_1 et T_2 auxquelles se produisent les transitions sont reportées dans le tableau 4.12, en fonction des pressions. Comme nous le verrons dans le paragraphe

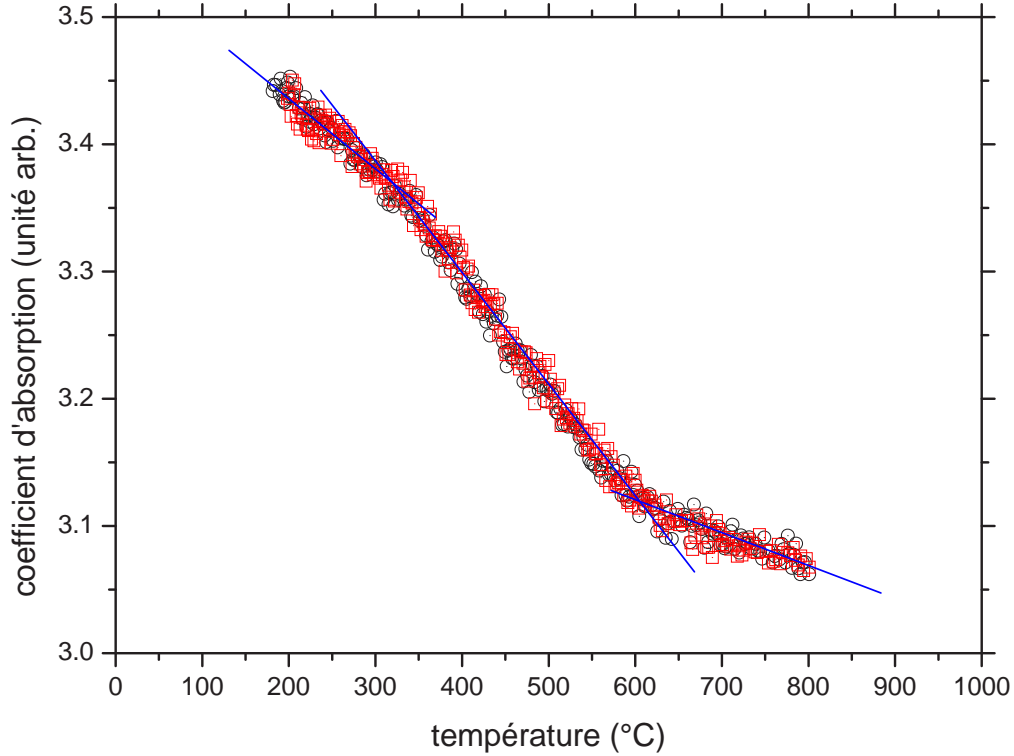


Figure 4.44 : Courbe $\alpha(T)$ obtenue grâce à la technique de l'absorption X à balayage en température, à $P = 3.7$ GPa et $E_1 = 9.669$ keV. Les cercles noirs sont obtenus lorsqu'on augmente la température et les carrés rouge lorsqu'on la diminue.

P (GPa)	T_1 (°C)	T_2 (°C)
1.5	–	480
3.0	310	600
3.2	320	610
3.5	330	615
3.7	330	630
4.2	340	650

Tableau 4.12 : Températures correspondant aux ruptures de pentes observées dans les courbes $\alpha(T)$, à différentes pressions.

4.5.2 dédié à la courbe de fusion, la transition observée à $P = 1.5$ GPa correspond à la fusion et est cohérente avec les résultats observés avec une cellule à enclumes de diamant. En revanche, le domaine $P \geq 3$ GPa n'a pas encore été étudié à haute température.

Afin d'analyser ces phases, nous nous plaçons successivement dans chacune des trois régions, puis nous enregistrons un spectre d'absorption de bonne qualité.

Nous présentons ici l'étude des différentes phases observées le long de l'isobare $P \simeq 3.1$ GPa. La figure 4.45 montre les trois spectres d'absorption obtenus dans les trois régions déterminées grâce au balayage en température. Puis les spectres EXAFS qui en sont extraits sont superposés sur la figure 4.46.

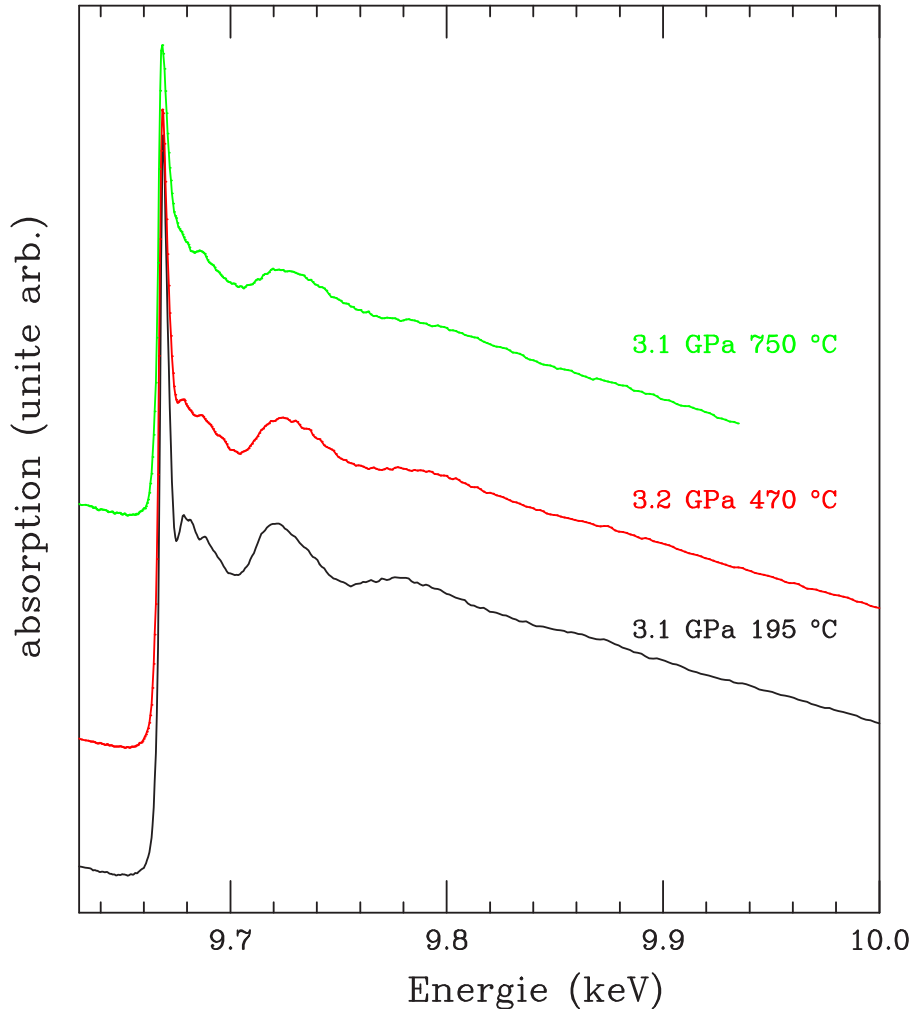


Figure 4.45 : Spectres d'absorption X observés le long de l'isobare $P \simeq 3.1$ GPa.

La différence entre le spectre à 190 °C et celui à 470 °C n'est pas uniquement un amortissement des oscillations dû à la température. On observe aussi un décalage de la ligne blanche, ainsi qu'une diminution de son intensité, comme lors de la transition ϵ -ZnCl₂ → γ -ZnCl₂. De plus, l'observation des spectres EXAFS permet de constater une nette diminution des distances moyennes Zn-Cl entre la phase observée à 190 °C et celle à 470 °C (voir figure 4.46). Lorsqu'on augmente à nouveau la température, l'amplitude des oscillations EXAFS continue à diminuer, mais on n'observe aucun décalage de la

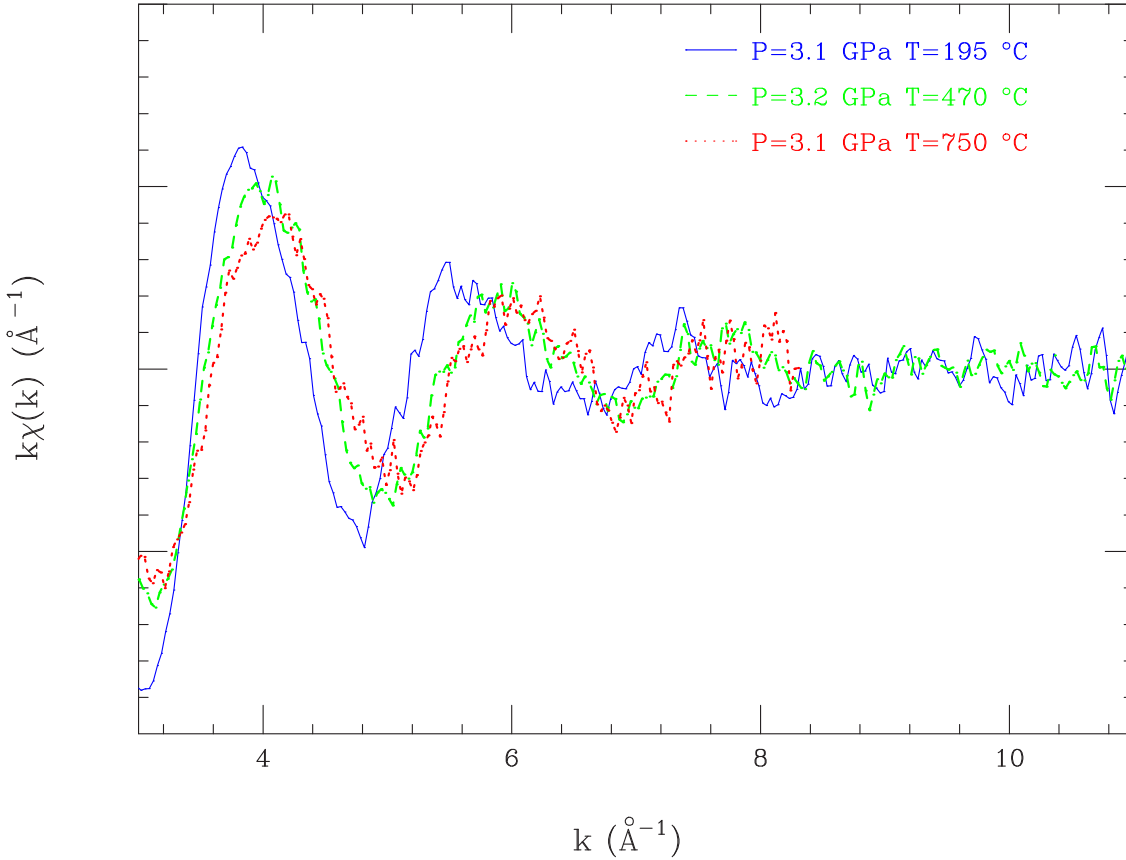


Figure 4.46 : Spectres EXAFS observés le long de l'isobare $P \simeq 3.1$ GPa.

ligne blanche.

De même qu'à 2.3 GPa et 525 °C, le spectre de diffraction X enregistré à 3.2 GPa et 470 °C ne présente aucun pic de diffraction provenant de l'échantillon. Comme nous l'expliquerons dans le paragraphe suivant, aucun spectre de diffraction n'a été enregistré à 750 °C, en raison d'une diminution dramatique du saut d'absorption au cours du temps. Néanmoins, nous pouvons remarquer que le spectre d'absorption ressemble fortement à ceux du liquide tétracoordonné obtenus en CED (voir figure 4.30).

On peut donc supposer qu'il s'agit, dans les deux cas (à $T = 470$ °C et $T = 750$ °C), de phases désordonnées, tétracoordonnées. Cependant, nous ne sommes pas en mesure de déterminer si elles correspondent au composé vitreux ou liquide. Compte tenu des points de fusion obtenus précédemment en CED, on peut supposer que la phase présente à $P = 3.2$ GPa et $T = 470$ °C est solide (amorphe ou mal cristallisée) et qu'à $P = 3.1$ GPa et $T = 750$ °C la phase est liquide.

Par ailleurs, une différence importante existe entre les deux phases désordonnées haute température. En effet, lorsque l'on se place dans la région en température intermédiaire, le spectre de la phase obtenue ne varie pas au cours du temps. En revanche, dès que l'on se place dans la troisième région, à plus haute température, le saut du spectre d'absorption diminue extrêmement rapidement au cours du temps. Ce phénomène est illustré par la figure 4.47, sur laquelle nous avons superposé deux spectres XANES du chlorure de zinc à $P = 3.1$ GPa et $T = 750$ °C, enregistrés à 5 minutes d'intervalle. Une nette diminution du saut d'absorption est visible, et se poursuit si l'on continue à enregistrer des spectres à cette température.

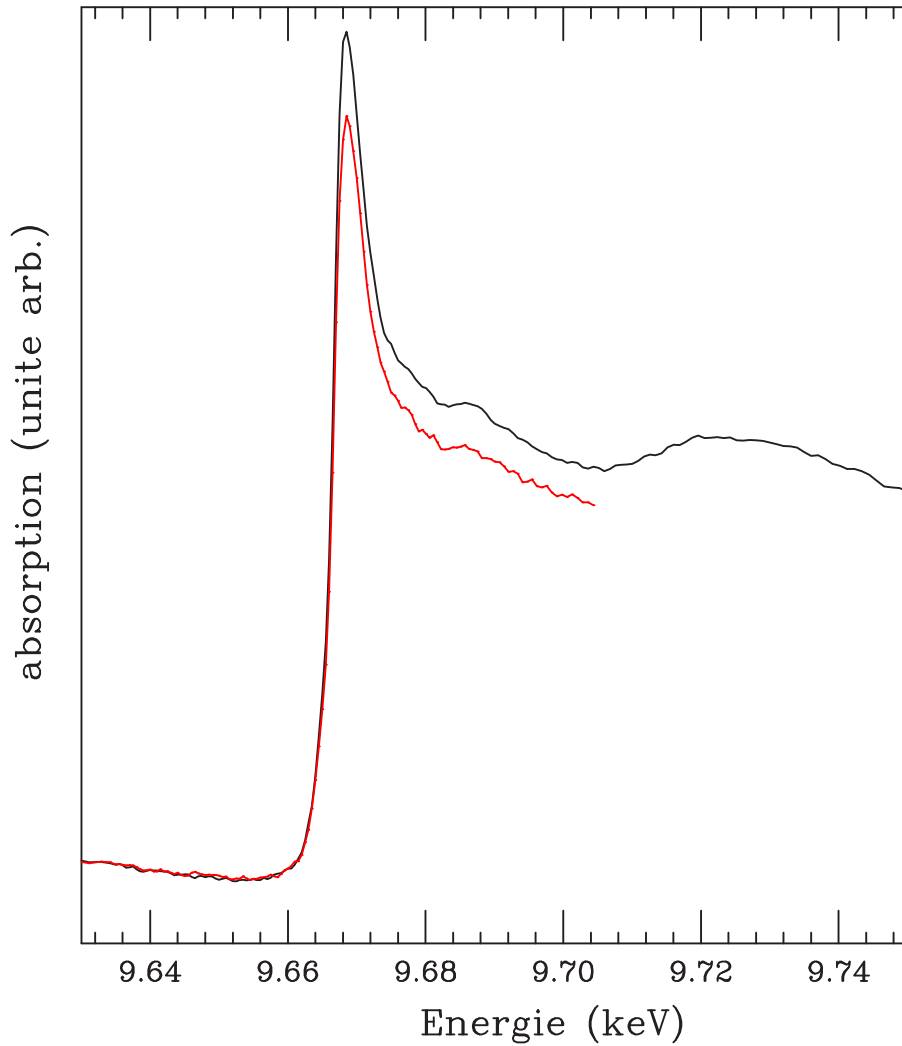


Figure 4.47 : Spectres XANES enregistrés à 5 minutes d'intervalle, à $P = 3.1$ GPa et $T = 750$ °C. On constate que le saut diminue au cours du temps.

Ce phénomène a été observé pour toutes les isobares étudiées et exclue toute pos-

sibilité d'enregistrer de longues acquisitions. Notons aussi que lorsqu'on diminue la température afin de se trouver dans la phase désordonnée à plus basse température ou dans la phase $\epsilon\text{-ZnCl}_2$, l'intensité du saut se stabilise à nouveau, mais reste inférieure à celle du saut initial.

Si le saut du spectre d'absorption diminue, cela signifie que le nombre d'atomes de zinc diminue à l'endroit où le faisceau de rayons X est focalisé. La pression sur l'échantillon n'a pas été mesurée dans cette phase, afin d'éviter que le saut d'absorption ne diminue trop. Cependant, nous avons observé que la pression est la même avant d'augmenter la température, puis lorsqu'on la diminue. Ceci semble montrer que l'échantillon ne s'échappe pas du joint, par diffusion à travers les parois, par exemple.

En revanche, comme le saut ne varie pas lorsque la température est moins haute, cela peut vouloir dire que le composé est encore solide lors de la première transition. Puis, lorsqu'on augmente la température, le saut d'absorption diminue en raison d'une « fuite » des atomes de zinc, probablement due au fait que le composé a transité dans la phase liquide.

Des expériences d'absorption X, de diffraction X et de spectroscopie Raman, en cellule à enclumes de diamant, ont été réalisées, avant et après ces expériences en presse Paris-Edimbourg. Le domaine exploré en température était $22 \leq T \leq 540$ °C et en pression : $P \leq 5$ GPa. Cependant, aucune transition de la phase $\epsilon\text{-ZnCl}_2$ vers une phase tétracoordonnée, désordonnée n'a jamais été observée, même en suivant un chemin thermodynamique identique à celui des expériences décrites ci-dessus. En revanche la phase $\epsilon\text{-ZnCl}_2$ a été caractérisée entre 2 et 4 GPa, à $P = 2.5$ GPa et $T = 500$ °C, $P = 2.7$ GPa et $T = 440$ °C ou encore $P = 4.0$ GPa et $T = 380$ °C. Les résultats obtenus dans le domaine $2.5 \leq P \leq 4.0$ GPa et $T \geq 310$ °C ne sont donc pas cohérents entre eux selon la technique haute pression utilisée.

Une des principales différences entre les deux types d'expériences est la présence de nitrure de bore mélangé au chlorure de zinc dans le cas des expériences en presse Paris-Edimbourg. Ce mélange est indispensable afin de diluer ZnCl_2 , de manière à ce que le faisceau de rayons X ne soit pas entièrement absorbé (voir chapitre 2). Étant données les difficultés du chargement en atmosphère contrôlée, le volume de

l'échantillon est relativement grand. Nous avons donc utilisé le mélange suivant : 10% de ZnCl_2 + 90% de h-BN. La faible proportion de chlorure de zinc peut entraîner une mauvaise cristallisation de ZnCl_2 , sur une longue distance. Cela pourrait expliquer pourquoi on n'observe pas de pic de diffraction dans la phase intermédiaire (aux alentours de 400 °C). Cependant, on devrait tout de même observer la signature du cristal dans le spectre d'absorption.

D'autre part, le composé h-BN a été choisi car il permet de mesurer la pression, mais aussi parce qu'il est connu pour être très inerte. Le chlorure de zinc étant un composé extrêmement réactif, il n'est donc pas exclu qu'une réaction se produise entre $\epsilon\text{-ZnCl}_2$ et h-BN, favorisée par la température. Cependant, après avoir effectué un cycle complet en température, le long d'une isobare, nous avons vu que nous retrouvions le même spectre d'absorption, ainsi que les mêmes pics de diffraction caractéristiques de la phase $\epsilon\text{-ZnCl}_2$. Ces observations montrent donc que le chlorure de zinc est conservé durant l'expérience. Il n'y a, a priori, pas de réaction chimique entre ZnCl_2 et la jauge de pression. Cependant, il peut exister des interactions physiques, avec h-BN, qui engendrent des modifications de la pression ou la température de transition selon que l'on utilise une presse Paris-Edimbourg ou une CED.

4.5 Diagramme de phase de ZnCl_2

Ce paragraphe permet de résumer l'étude effectuée sur le chlorure de zinc au cours de cette thèse. Nous présenterons, dans un premier temps, les domaines de stabilité des phases cristallines. Puis nous aborderons les mesures effectuées sur la courbe de fusion de ce composé.

4.5.1 Domaines de stabilité des phases solides

La figure 4.48 représente le diagramme de phase délimitant les domaines des solides tétracoordonnés à basse pression et du solide hexacoordonné à haute pression. Les points expérimentaux sont obtenus à partir des données d'absorption et de diffraction X, ainsi que celles de spectroscopie Raman.

Comme nous l'avons vu lors de l'analyse des données Raman, la transition de phase induite par la pression $\delta\text{-ZnCl}_2 \rightarrow \epsilon\text{-ZnCl}_2$ n'est pas réversible. En effet, après la transition lors de la décompression, on obtient la phase tétracoordonnée $\gamma\text{-ZnCl}_2$

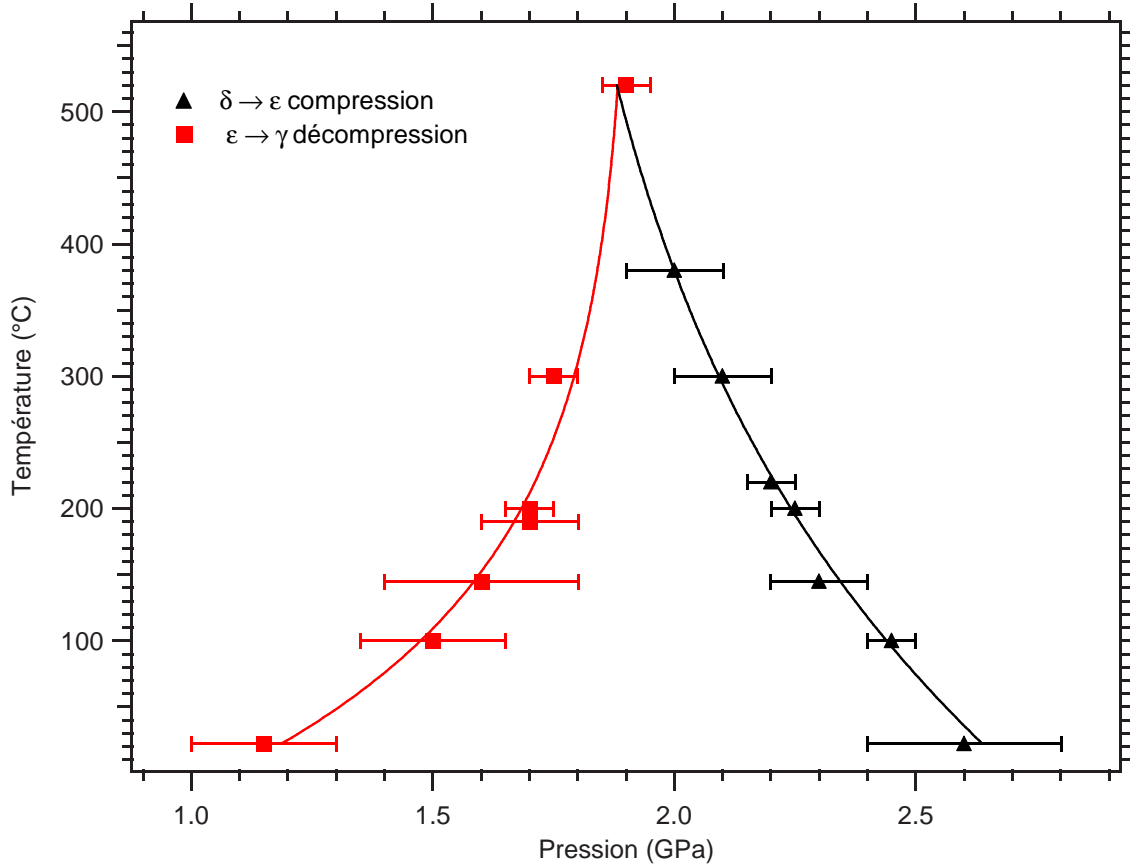


Figure 4.48 : Lignes de transition $\delta\text{-ZnCl}_2 \rightarrow \epsilon\text{-ZnCl}_2$ lors de la compression (triangles noirs), et $\epsilon\text{-ZnCl}_2 \rightarrow \gamma\text{-ZnCl}_2$ lors de la décompression (carrés rouges).

de structure tétragonale. Puis, lorsqu'on comprime cette phase, on obtient à nouveau $\epsilon\text{-ZnCl}_2$. La transition $\gamma\text{-ZnCl}_2 \rightarrow \epsilon\text{-ZnCl}_2$ est donc réversible.

Nous avons également mesuré, par spectroscopie Raman, quelques points de transition (P , T) lors de la compression de la phase $\gamma\text{-ZnCl}_2$, à diverses températures. Ces données sont reportées sur la figure 4.49, puis superposées à celles sur la compression de $\delta\text{-ZnCl}_2$ (voir figure 4.50).

Lors de la décompression, on observe dans tous les cas la transition $\epsilon\text{-ZnCl}_2 \rightarrow \gamma\text{-ZnCl}_2$. La pression de transition est donc toujours la même, quel que soit le nombre de compressions que l'on ait effectué.

Les résultats obtenus au cours de ce travail sont en bon accord avec la littérature [5, 9], en ce qui concerne les transitions $\gamma\text{-ZnCl}_2 \rightarrow \epsilon\text{-ZnCl}_2$ et $\epsilon\text{-ZnCl}_2 \rightarrow \gamma\text{-ZnCl}_2$, à température ambiante. En revanche, il n'existe aucune référence concernant la transition de $\delta\text{-ZnCl}_2$.

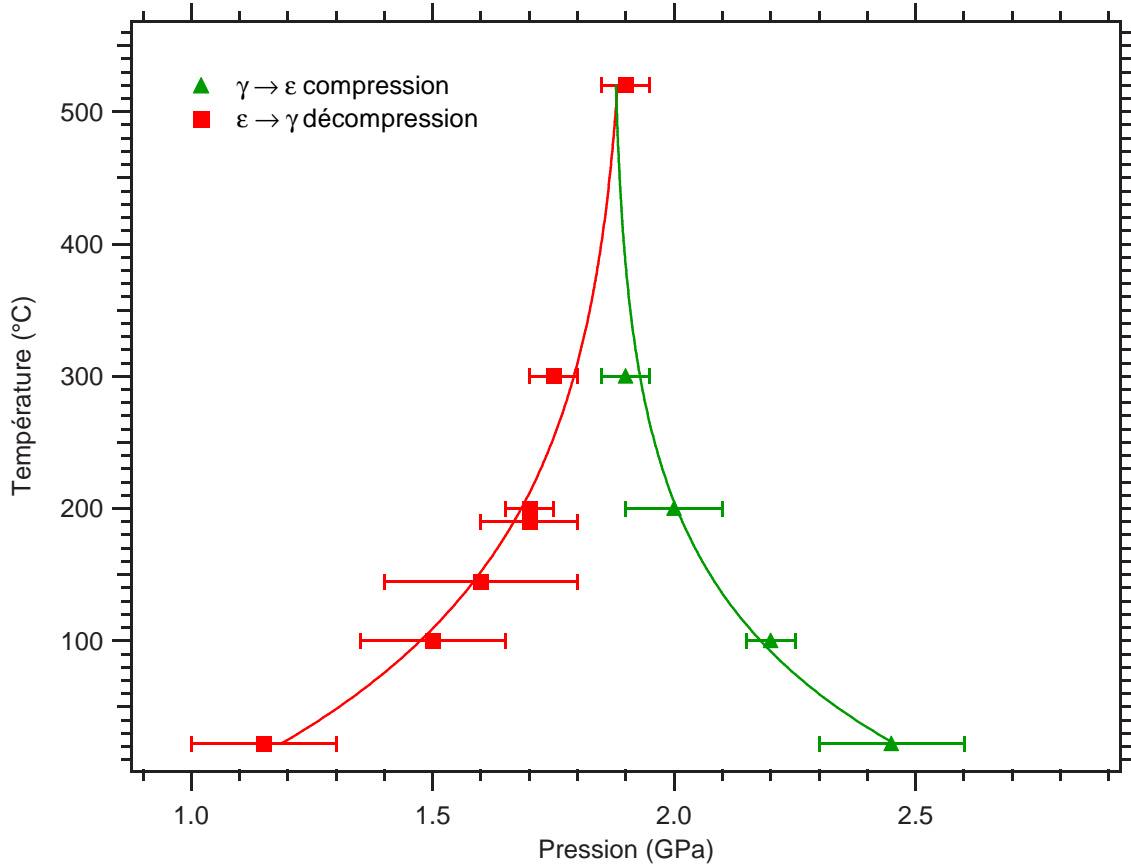


Figure 4.49 : Lignes de transition $\gamma\text{-ZnCl}_2 \rightarrow \epsilon\text{-ZnCl}_2$ lors de la compression (triangles verts), et $\epsilon\text{-ZnCl}_2 \rightarrow \gamma\text{-ZnCl}_2$ lors de la décompression (carrés rouges).

Dans le cas des deux transitions étudiées, l'hystérésis entre la pression de transition lors de la compression et celle lors de la décompression diminue lorsque la température augmente. Si l'on extrapole les courbes de transition, en ajustant les points expérimentaux, on constate que les courbes se rejoignent toutes au point $P = 1.9$ GPa et $T = 520$ °C. Ce dernier correspond à la température maximale atteinte lors d'expériences en CED.

En ce qui concerne les expériences en presse Paris-Edimbourg, les pressions de transition ont été mesurées, à température ambiante, 150 °C et 210 °C. Les résultats obtenus lors de la compression ($\delta\text{-ZnCl}_2 \rightarrow \epsilon\text{-ZnCl}_2$) et lors de la décompression ($\epsilon\text{-ZnCl}_2 \rightarrow \gamma\text{-ZnCl}_2$) sont cohérents avec ceux obtenus en CED.

En revanche, lorsqu'on se place dans le domaine d'existence de la phase $\epsilon\text{-ZnCl}_2$, les résultats diffèrent selon la technique haute pression employée. Sur la figure 4.50, nous avons ajouté la courbe de transition induite par la température entre la phase hexa-

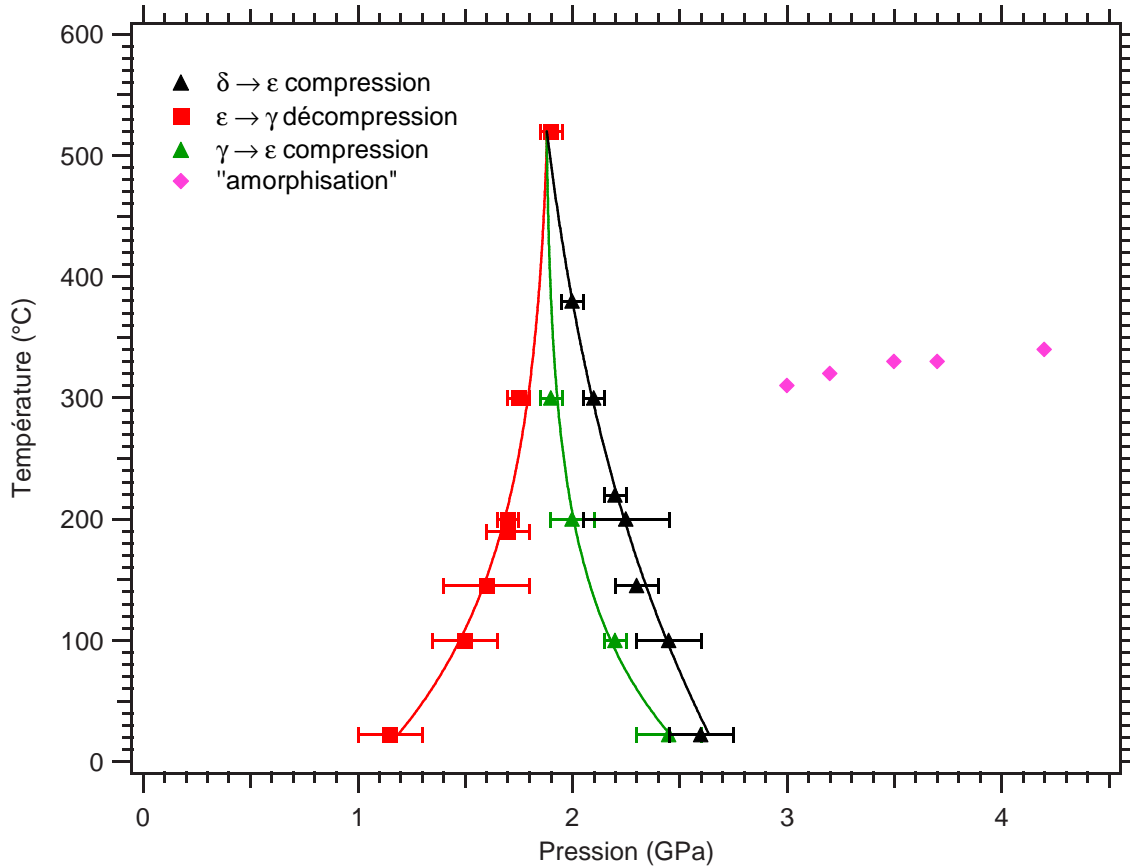


Figure 4.50 : Superposition des lignes de transition de phase obtenues en CED lors de la première compression (noir), de la deuxième (vert), puis de la décompression (rouge). La ligne de transition induite par la température obtenue en presse Paris-Edimbourg est superposée (magenta).

coordonnée $\epsilon\text{-ZnCl}_2$ et une phase tétracoordonnée, vitreuse ou mal cristallisée, évoquée dans le paragraphe 4.4.2. Aucun des points appartenant à cette courbe n'a été mis en évidence en CED, par spectroscopie Raman, absorption ou diffraction X.

Actuellement, nous ne sommes pas capables d'expliquer ces différences. Il faudrait, pour cela, pouvoir atteindre des températures supérieures à 600 °C dans une cellule à enclumes de diamant, afin d'explorer la courbe de fusion de la phase $\epsilon\text{-ZnCl}_2$.

4.5.2 Courbe de fusion

Les points de la courbe de fusion de $\delta\text{-ZnCl}_2$ ont été obtenus selon trois méthodes :

1. L'observation visuelle de l'équilibre solide-fluide dans le cellule à enclume de diamant (voir figure 4.51).
2. La disparition à la fusion des pics de Bragg caractéristiques de l'ordre à grande

distance dans le solide, lors d'expériences de diffraction de rayons X.

3. L'absorption de rayons X à balayage en température dans une presse Paris-Edimbourg. Cette technique a été décrite dans le paragraphe précédent.

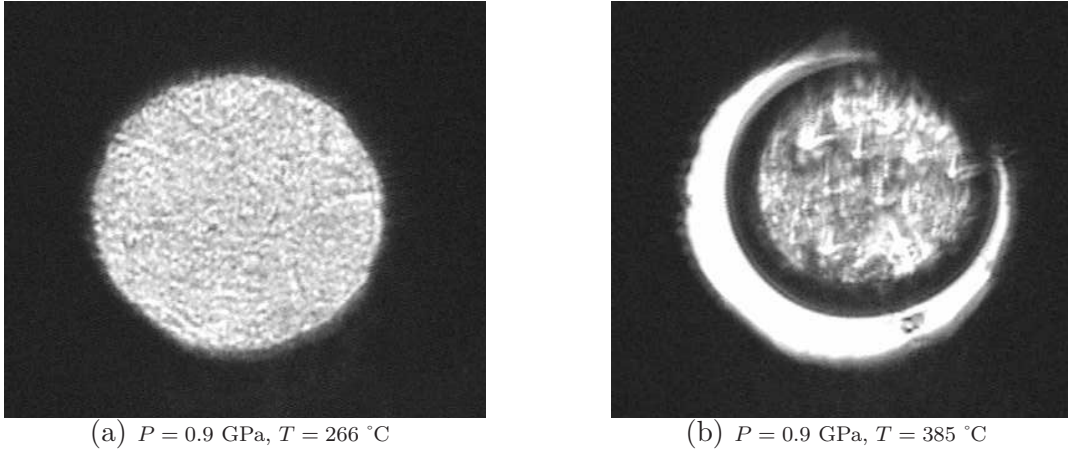


Figure 4.51 : Photos du volume expérimental de la cellule à enclumes de diamant. (a) : poudre de $\delta\text{-ZnCl}_2$ tassée. (b) : équilibre solide-liquide.

Les données obtenues par absorption X, diffraction X et spectroscopie Raman, en CED, sont reportées sur la figure 4.52. Les points de fusion, à différentes pressions, peuvent être ajustés par une droite dont la pente est : $dT/dP \simeq 110 \text{ }^\circ\text{C/GPa}$ ($dP/dT \simeq 91 \text{ bar/K}$).

La courbe de fusion mesurée à basse pression, au cours de ce travail, correspond à la fusion de $\delta\text{-ZnCl}_2$. La fusion de la phase $\gamma\text{-ZnCl}_2$ n'a pas été étudiée, néanmoins il est probable que la pente de la courbe de fusion soit différente de celle de $\delta\text{-ZnCl}_2$. En effet, d'après l'équation de Clapeyron, on a :

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{T\Delta V}{\Delta H} \quad (4.1)$$

où S est l'entropie et H l'enthalpie.

Où dans le cas de la transition d'une phase 1 à une phase 2, $\Delta V = V_2 - V_1$ et $\Delta S = S_2 - S_1$.

Comme nous pouvons le constater sur la figure 4.52, le point de fusion maximum que nous avons pu mesurer est à $P = 1.3 \text{ GPa}$ et $T = 435 \text{ }^\circ\text{C}$. Nous n'avons pas pu atteindre des températures supérieures à $540 \text{ }^\circ\text{C}$, en CED. Nous n'avons donc pas pu

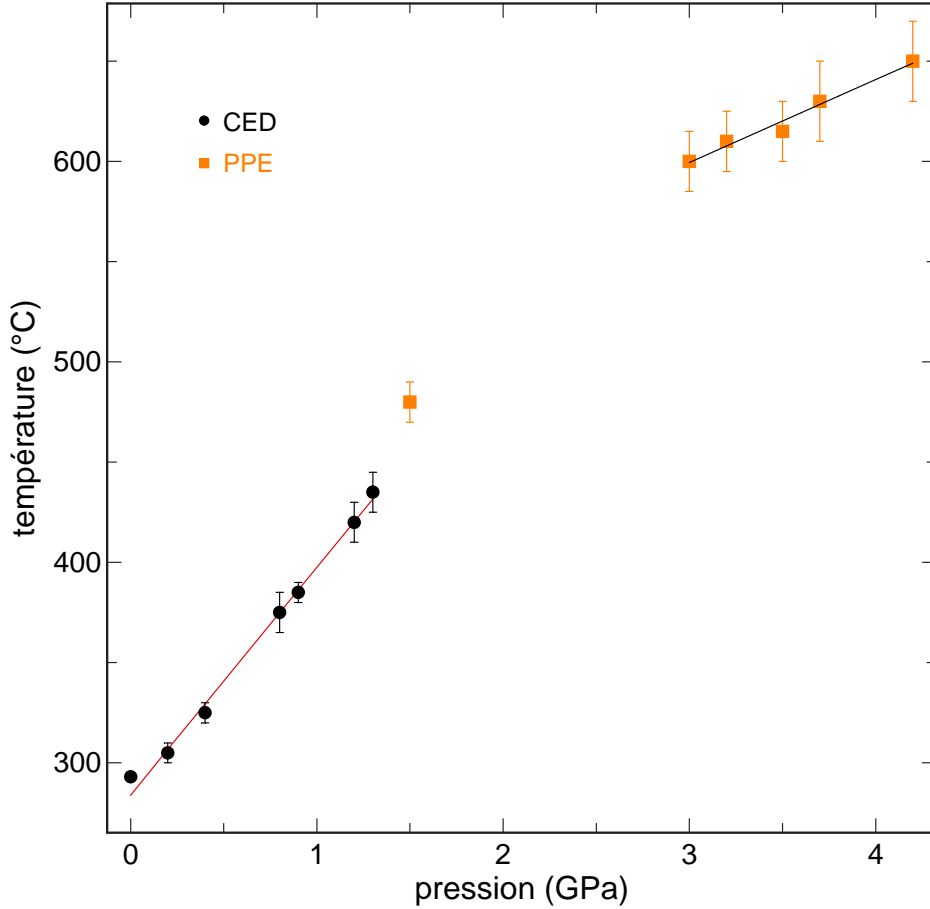


Figure 4.52 : Courbe de fusion du chlorure de zinc entre 22 et 435 °C, mesurée dans une CED (ronds noirs) et entre 480 et 650 °C, dans une presse Paris-Edimbourg (carrées oranges).

déterminer la position du point triple, ni le comportement de la courbe de fusion dans le domaine de pression où la phase hexacoordonnée $\epsilon\text{-ZnCl}_2$ existe.

Les expériences réalisées avec la presse Paris-Edimbourg avaient pour but de déterminer la courbe de fusion dans le domaine de la phase $\epsilon\text{-ZnCl}_2$. Dans le paragraphe décrivant ces expériences, nous avons émis l'hypothèse que la deuxième transition induite par la température correspondait à la fusion (voir tableau 4.12). Nous avons donc superposé ces résultats à ceux obtenus en CED sur la figure 4.52.

Le point de fusion à $P = 1.5$ GPa semble cohérent avec les points de fusion obtenus à partir de $\delta\text{-ZnCl}_2$, dans une CED. Entre 3.0 et 4.2 GPa, la courbe de fusion n'a plus la même pente qu'à basse pression : $dT/dP \simeq 40$ °C/GPa ($dP/dT \simeq 250$ bar/K).

S'il existe réellement une rupture de pente dans la courbe de fusion, elle aurait lieu aux alentours de 2 GPa, ce qui correspond à la pression à laquelle se rejoignent les courbes de transition solide-solide à la compression et à la décompression.

Cependant, les diagrammes de phase en CED et en presse Paris-Edimbourg ne sont pas superposables dans les domaines de température et de pression : $2 \leq P \leq 4$ GPa et $300 \leq T \leq 540$ °C. En effet, certaines transitions ont été observées en presse Paris-Edimbourg et pas en CED. Nous pouvons donc émettre des doutes sur l'exactitude de la position des points de fusion aux pressions supérieures à 3.0 GPa. De plus, nous n'avons aucune donnée entre 1.5 et 3.0 GPa, ce qui ne nous permet pas d'observer l'évolution de la courbe de fusion à la pression à laquelle a lieu la transition dans le solide.

4.5.3 Conclusion

La figure 4.53 représente le diagramme de phase du chlorure de zinc obtenu à l'issue de ce travail, en cellule à enclumes de diamant et en presse Paris-Edimbourg.

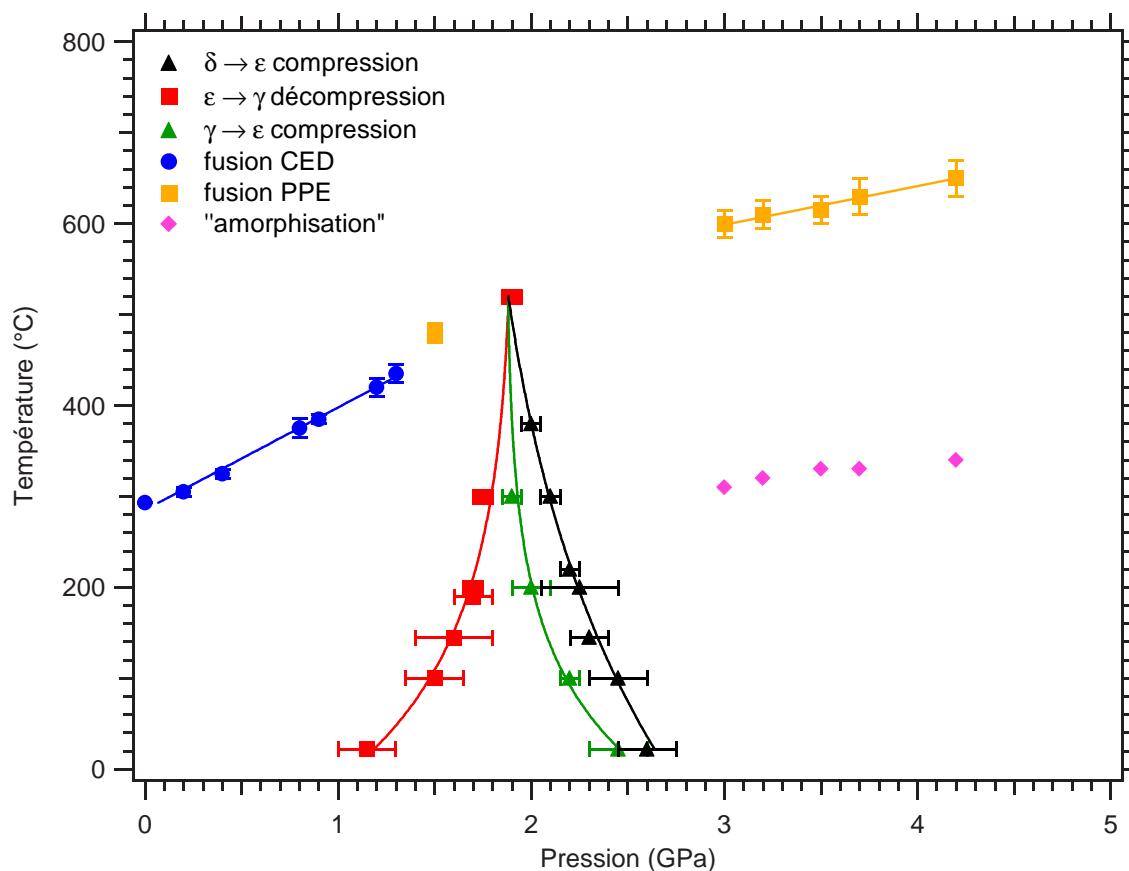


Figure 4.53 : Diagramme de phase de $ZnCl_2$ obtenu en cellule à enclumes de diamant et en presse Paris-Edimbourg.

Les résultats obtenus entre 0 et 3 GPa sont tous cohérents. Le domaine situé à

basse pression, en dessous de la courbe de fusion, représente le domaine dans lequel la phase cristalline est tétracoordonnée. Si on étudie le chlorure de zinc **déshydraté**, cette phase possède une structure orthorhombique lors de la première compression ($\delta\text{-ZnCl}_2$) ou une structure tétragonale lamellaire, lors de la décompression ($\gamma\text{-ZnCl}_2$). Le domaine à haute pression, pour $T \leq 300$ °C, correspond à une phase hexacoordonnée, dont la structure n'a pas été déterminée avec précision, mais qui pourrait correspondre à une structure de type CdCl_2 ou CdI_2 ou un mélange des deux.

Lorsqu'on se place dans le domaine $P \geq 3$ GPa, des différences apparaissent selon la technique haute pression-haute température utilisée (CED ou PPE). La frontière appelée « amorphisation » a été déterminée en presse Paris-Edimbourg. En revanche, nous n'avons pas pu la reproduire en CED. D'après les spectres d'absorption obtenus dans cette phase, nous avons supposé quelle était tétracoordonnée, proche de $\delta\text{-ZnCl}_2$ ou $v\text{-ZnCl}_2$. Nous n'avons pas pu analyser sa structure de manière précise, cependant, il semble qu'elle soit amorphe ou mal cristallisée.

Les expériences en CED sur le chlorure de zinc liquide ($0 \leq P \leq 1.3$ GPa) n'ont pas mis en évidence de changements considérables dans la structure locale de $l\text{-ZnCl}_2$. Les spectres EXAFS du chlorure de zinc, enregistrés au cours d'expériences en presse Paris-Edimbourg ($3.0 \leq P \leq 4.2$ GPa), n'ont pas pu être analysés en raison des problèmes rencontrés (diminution de l'intensité du saut d'absorption). Néanmoins, si on les compare à ceux obtenus en CED, ils montrent une grande ressemblance. Les XANES sont similaires et les fréquences des oscillations EXAFS très proches. La structure locale du liquide pour $3.0 \leq P \leq 4.2$ GPa semble donc être proche de celle pour $0 \leq P \leq 1.3$ GPa. Ceci n'est pas illogique dans la mesure où l'on a vu que l'on transiterait dans une phase tétracoordonnée avant d'arriver à la fusion, pour $3.0 \leq P \leq 4.2$ GPa.

Bibliographie

- [1] H. M. O'Bryan Jr, L. G. Van Viter, H. J. Guggen, et W. H. Grodkiewicz *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 1979.
- [2] J. A. E. Desa, A. C. Wright, J. Wong, et R. N. Sinclair *J. Non-Crystalline Solids*, **51**, p. 57, 1982.
- [3] J. Brynestad et H. L. Yakel *Inorg. Chem*, **17**, p. 1376, 1978.
- [4] S. N. Yannopoulos, A. G. Kalampounias, A. Chrissanthopoulos, et G. N. Papatheodorou *J. Chem. Phys.*, **118**, p. 3197, 2003.
- [5] M. Sakai, N. Kuroda, et Y. Nishina *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54**, p. 4081, 1985.
- [6] G. Aquilanti, W. A. Crichton, et S. Pascarelli *High Pressure Research*, **23**, p. 301, 2003.
- [7] M. Wilson, F. Hutchinson, et P. A. Madden *Phys. Rev. B*, **65**, p. 94109, 2002.
- [8] M. Wilson *J. Chem. Phys.*, **118**, p. 9838, 2003.
- [9] C. H. Polsky, L. M. Martinez, K. Leinenweber, M. A. VerHelst, C. A. Angell, et G. H. Wolf *Phys. Rev. B*, **61**, p. 5934, 2000.
- [10] Q. Williams et R. Jeanloz *Science*, **239**, p. 902, 1988.
- [11] J. P. Itié, A. Polian, G. Calas, J. Petiau, A. Fontaine, et H. Tolentino *Phys. Rev. Lett.*, **63**, p. 398, 1989.
- [12] C. Meade, R. J. Hemley, et H. K. Mao *Phys. Rev. Lett.*, **69**, p. 1387, 1992.
- [13] L. Pusztai et R. L. McGreevy *J. Non-Cryst. Solids*, **117**, p. 627, 1990.
- [14] H. L. Yakel et J. Brynestad *Inorg. Chem*, **17**, p. 3294, 1978.
- [15] S. Biggin et J. E. Enderby *J. Phys. C*, **14**, p. 3129, 1981.
- [16] A. Filipponi, V. M. Giordano, S. De Panfilis, A. Di Cicco, E. Principi, A. Trapananti, M. Borowski, et J. P. Itié *Review of Scientific Instruments*, **74**, p. 2654, 2003.

- [17] A. Filipponi, M. Borowski, P. W. Loeffen, S. De Panfilis, A. Di Cicco, F. Sperandini, M. Minicucci, et M. Giorgetti *J. Phys. : Condens. Matter*, **10**, p. 235, 1998.

Conclusion et perspectives

Une étude détaillée du chlorure de zinc vitreux, cristallin et liquide a été menée à hautes pressions et hautes températures. Cette étude a concerné une analyse structurale par absorption X - et partiellement par diffraction X -, ainsi qu'une analyse vibrationnelle par diffusion Raman, dans les domaines de pression $0 \leq P \leq 5$ GPa et de température $22 \leq T \leq 800$ °C.

Pour réaliser cela nous avons utilisé deux dispositifs haute pression-haute température : la cellule à enclumes de diamant et la presse Paris-Edimbourg.

Dans un premier temps, nous nous sommes appliqués à déterminer avec précision la phase déshydratée du chlorure de zinc, à pression et température ambiantes. Pour cela, un important effort a été porté sur la qualité du chargement en CED comme en PPE. En effet, les expériences sur ce composé sont difficiles à préparer. Il existe donc très peu d'études effectuées, même dans des conditions normales de pression et de température. De plus, ces études n'aboutissent pas toutes au même résultats. Ce travail a montré que le chlorure de zinc anhydre cristallise selon une unique structure tétracoordonnée, orthorhombique, appelée δ -ZnCl₂, à P et T ambiantes.

L'étude de l'évolution de la phase vitreuse de ZnCl₂ en fonction de la pression, à température ambiante, n'a pas montré de transition de phase vers un verre de haute densité. En revanche, nous avons observé une cristallisation de v -ZnCl₂ en une phase lamellaire, dans laquelle les ions Zn²⁺ sont hexacoordonnés par les ions Cl⁻.

On peut supposer qu'une étude à basse température pourrait montrer une transition polyamorphe dans le chlorure de zinc vitreux, car la nucléation de la phase cristalline haute pression devrait être supprimée.

Par ailleurs, l'étude de δ -ZnCl₂ a montré l'existence d'une transition à la même

pression que $v\text{-ZnCl}_2$, et vers la même phase cristalline $\epsilon\text{-ZnCl}_2$. Cette transition n'est pas réversible puisque la structure obtenue après la décompression est tétragonale, lamellaire ($\gamma\text{-ZnCl}_2$).

Lors de la compression, nous avons donc une transition d'une phase tridimensionnelle, de coordinence 4 vers une phase bidimensionnelle (lamellaire), de coordinence 6 : $\delta\text{-ZnCl}_2 \rightarrow \epsilon\text{-ZnCl}_2$.

Alors qu'à la décompression, la phase lamellaire, de coordinence 6 transite vers une autre phase lamellaire de coordinence 4 : $\epsilon\text{-ZnCl}_2 \rightarrow \gamma\text{-ZnCl}_2$. Contrairement à la précédente, cette transition est réversible.

Il semble donc que quelle que soit la phase solide de départ (δ , γ ou $v\text{-ZnCl}_2$), elle se transforme en $\epsilon\text{-ZnCl}_2$ lorsqu'on la comprime.

En faisant varier la pression et la température, nous avons obtenu des données précises sur les zones de stabilité des différentes phases, leurs structures et leurs dynamiques vibrationnelles. La courbe de fusion a été mesurée jusqu'à $P = 1.3$ GPa et la ligne de transition solide-solide jusqu'à $T = 540$ °C.

Les résultats obtenus dans le domaine basse pression ($P \leq 3.0$ GPa) du diagramme de phase sont tous cohérents entre eux, ainsi qu'avec les données bibliographiques à température ambiante.

En revanche, dans le domaine supérieur à 3 GPa, certains résultats obtenus en presse Paris-Edimbourg n'ont pas pu être reproduits en cellule à enclumes de diamant. Ainsi, une phase intermédiaire entre $\epsilon\text{-ZnCl}_2$ et le liquide a été observée lors d'expériences en presse Paris-Edimbourg. Le domaine d'existence de cette phase est accessible avec une CED. Cependant, nous n'avons jamais pu l'obtenir avec ce dispositif. Il persiste donc des problèmes non-résolus dans cette région du diagramme de phase.

La courbe de fusion entre 3.0 et 4.2 GPa a été déterminée en PPE, et posséderait une pente inférieure à celle obtenue à plus basse pression. Néanmoins, étant donné le manque de cohérence dans cette région (P, T), ces résultats restent à confirmer.

Une autre motivation de ce travail était l'exploration de la phase liquide du chlorure de zinc, afin de constater, ou non, l'existence d'un changement de coordinence dans le liquide. Des mesures EXAFS sur $l\text{-ZnCl}_2$, en fonction de la pression, n'ont

pas montré d'important changement dans la structure locale, jusqu'à $P = 1.3$ GPa, exceptée une légère diminution des distances premiers voisins.

En ce qui concerne l'étude du liquide entre 3.0 et 4.2 GPa, les spectres d'absorption montrent une grande ressemblance avec ceux obtenus à des pressions inférieures. Le liquide serait donc toujours tétracoordonné. Cependant, pour les mêmes raisons que précédemment, ces conclusions doivent être nuancées.

Nous avons vu que le chlorure de zinc est un composé intéressant en raison de sa faible température de fusion. Cependant, à cause de problèmes techniques, nous n'avons pas réussi à obtenir des résultats fiables sur l -ZnCl₂ au-delà de $P = 1.5$ GPa. Un effort technologique important doit maintenant être effectué, afin d'accéder à des températures de l'ordre de 800 à 1000 °C, dans une CED, de manière fiable. Cet effort devra, par ailleurs, s'accompagner d'un progrès important dans la métrologie des hautes pressions et hautes températures.

La réactivité de ZnCl₂ à haute température et haute pression, en particulier avec le nitrure de bore, devra être analysée pour expliquer la décroissance de l'intensité des spectres d'absorption ainsi que les différences entre CED et PPE.

Un développement très récent devrait permettre de faire des progrès importants dans la détermination de l'évolution structurale de ZnCl₂ : il a été montré que des mesures d'absorption X étaient possibles sous pression au seuil K du chlore. De telles mesures sur le chlorure de zinc permettront de mieux comprendre la transition $\delta \rightarrow \epsilon$ tridimensionnelle \rightarrow bidimensionnelle, les liaisons faibles (van der Waals) interfeuillettes étant des liaisons Cl-Cl.

Finalement, l'évolution en fonction de la pression, de la courbe de fusion de ZnCl₂, ainsi que de la structure locale de sa phase liquide pourrait fournir des éléments de comparaison avec la théorie. En effet, les calculs *ab initio* ont très nettement progressé et permettent à présent de prédire le domaine des structures stables avec une assez bonne précision. Dans ce cadre, l'obtention de données expérimentales fiables constitue un test crucial pour ce type de calcul.

Index des auteurs

- Abello L., 57
Aliotta F., 25
Allen D. A., 25, 27
Anastassakis E., 57
Angell C. A., 16, 23, 25–27, 91, 95, 97, 101, 122, 124, 126, 152
Aquilanti G., 90
- Barnett J. D., 48
Bell P. M., 33, 48
Besson J. M., 33, 41, 42, 53
Biggin S., 25, 27, 28, 137
Biggin, S., 138, 140
Block S., 48
Bondot P., 67
Boppart H., 57
Borowski M., 142, 144
Boyce J. B., 67
Bruni G., 16
Brynstad J., 16, 20–23, 90, 112
Burstein E., 57
- Calas G., 67, 97
Cappelli M. A., 57
Cardona M., 57
Chateau C., 50
Cheeseman P., 26
Chrissanthopoulos A., 16, 22, 90, 91, 95, 124
Crichton W. A., 90
Crozier E. D., 67
- Datchi F., 48–50
De Panfilis S., 142, 144
Debord R., 55
Desa J. A. E., 20, 25–27, 90
Di Cicco A., 73, 142, 144
- Eggert J. H., 47
- Enderby J. E., 25, 27, 28, 137, 138, 140
- Fayette L., 57
Ferrari A., 16
Filipponi A., 73, 142, 144
Fisher M., 55
Fontaine A., 67, 97
Forman R. A., 48
- Gauthier M., 42
Giordano V. M., 142
Giorgetti M., 144
Goettel K. A., 47
Grima P., 42
Grodkiewicz W. H., 89
Guggen H. J., 89
- Häusermann D., 42
Hamel G., 41
Hammi Y., 45, 55
Hanfland M., 42, 57
Harrison N. M., 24
Hayes T. M., 67
Hefeng L., 25
Hemley R. J., 97
Herchen H., 57
Howe R. A., 25, 27
Howells W. S., 25, 27
Hull S., 41
Hutchinson F., 90
- Ingalls R., 67
Itié J. P., 42, 53, 97, 142
- Jeanloz R., 97
Jun D., 25
- Kalamounias A. G., 16, 22, 90, 91, 95, 124

- Krishnan R. S., 57
Kunquan L., 25
Kuroda N., 16, 23, 90, 91, 97, 110,
111, 118, 124, 126, 152
- Lacam A., 50
Lagarde P., 67
Le Godec Y., 43, 44, 53
Le Toullec R., 49, 50
Leguillon D., 55
Leinenweber K., 16, 23, 25, 27, 91,
95, 97, 101, 122, 124, 126, 152
Levitz P., 67
Lippincott E. R., 33
Loeffen P. W., 144
Loubeyre P., 49, 50
Loupias G., 67
Loveday J. S., 41
Lucazeau G., 57
Lytle F. W., 25, 27, 67, 73
- Madden P. A., 28, 90
Maisano G., 25
Mao H. K., 33, 48, 97
Marcus B., 57
Martinez L. M., 16, 23, 25, 27, 91,
95, 97, 101, 122, 124, 126, 152
Martinez-Garcia D., 53
McGreevy R. L., 101
Meade C., 97
Mermoux M., 57
Mezouar M., 42, 44, 53
Migliardo P., 25
Minicucci M., 144
- Narten A. H., 25, 27
Natoli C. R., 73
Nelmes R. J., 41
Nishina Y., 16, 23, 90, 91, 97, 110,
111, 118, 124, 126, 152
- O'Bryan Jr H. M., 89
Overly M. J., 53
- Papatheodorou G. N., 16, 22, 90, 91,
95, 124
Pascarelli S., 90
- Pease R. S., 53
Pedro Smith G., 25
Petiau J., 67, 97
Piermarini G. J., 48
Pinceaux J. P., 33
Pinczuk A., 57
Pirgon O., 53
Polian A., 42, 97
Pollak F. H., 57
Polsky C. H., 16, 23, 25, 27, 91, 95,
97, 101, 122, 124, 126, 152
Price D. L., 25
Principi E., 142
Pusztai L., 101
- Raoux D., 67
Rehr J. J., 67
Rosman N., 57
- Saboungi M. L., 25
Sadoc A., 67
Sakai M., 16, 23, 90, 91, 97, 110, 111,
118, 124, 126, 152
Saunders V. R., 24
Sayers D. E., 67, 73
Seary A. J., 67
Silvera I. F., 47, 57
Sinclair R. N., 20, 25–27, 90
Sperandini F., 144
Stern E. A., 67, 73
Susman S., 25
Syassen K., 57
Syfosse G., 42, 53, 55
- Tolentino H., 97
Trapananti A., 142
Triolo R., 25, 27
- Van Straaten J., 57
Van Vitert L. G., 89
VanValkenburg A., 33
Vasi C., 25
VerHelst M. A., 16, 23, 25, 27, 91, 95,
97, 101, 122, 124, 126, 152
Volin K. J., 25
- Wanderlingh F., 25

Weil G., 41, 42
Weir C. E., 33
Williams Q., 97
Wilson M., 16, 28, 90
Wolf G. H., 16, 23, 25, 27, 91, 95, 97,
101, 122, 124, 126, 152
Wong J., 20, 25–27, 90
Wood N. D., 25, 27
Woodcock L. V., 26
Wright A. C., 20, 25–27, 90
Wyckoff R. W. G., 16, 20

Xu J., 48

Yakel H. L., 16, 20–23, 90, 112
Yannopoulos S. N., 16, 22, 90, 91, 95,
124
Yates B., 53

Zhonghua W., 25

Table des figures

1.1	Maille primitive de la structure α -ZnCl ₂ . Grosses sphères bleues : Zn ²⁺ , petites sphères vertes : Cl ⁻	17
1.2	Maille primitive de la structure β -ZnCl ₂ . Grosses sphères bleues : Zn ²⁺ , petites sphères vertes : Cl ⁻	18
1.3	Maille primitive de la structure γ -ZnCl ₂ . Grosses sphères bleues : Zn ²⁺ , petites sphères vertes : Cl ⁻	19
1.4	Maille primitive de la structure δ -ZnCl ₂ . Grosses sphères bleues : Zn ²⁺ , petites sphères vertes : Cl ⁻	21
1.5	Spectres Raman de ZnCl ₂ cristallin, contenant différentes quantités d'eau. Le panneau supérieur représente le spectre Raman du chlorure de zinc anhydre (δ -ZnCl ₂). Les effets de la contamination de ZnCl ₂ par l'eau sont visibles sur les panneaux inférieurs, pour deux quantités d'eau différentes x et y (où $x > y$).	22
1.6	Structures proposées pour la phase haute pression de ZnCl ₂	24
1.7	Chlorure de zinc vitreux modélisé par la méthode Reverse Monte Carlo : un tétraèdre central (ZnCl ₄) partageant ses atomes de chlore avec neuf autres tétraèdres [21].	26
1.8	Simulation de ZnCl ₂ fondu [24].	28
1.9	Diagramme de phase de ZnCl ₂ antérieur à ce travail.	29
2.1	Schéma d'une CED à membrane.	34
2.2	Caractéristiques des diamants taillés pour une CED. C : culasse, X : table, E : gaine, H : hauteur.	35
2.3	Coeur d'une cellule à enclumes de diamants.	36
2.4	Photo d'une CED enveloppée d'un manchon chauffant, branché au régulateur de température.	37

2.5	Vue de dessus du corps de la cellule ouverte, munie d'un four interne.	38
2.6	Diagramme de phase du carbone. Dans notre environnement, le graphite est une phase stable, alors que la phase diamant est métastable. En raison de la barrière d'activation élevée pour la transformation du diamant en graphite, le diamant peut exister à température ambiante.	40
2.7	Vues en coupe, de face et de profil, de l'enceinte à vide utilisée lors de ce travail. 1 : manchon chauffant, 2 : support inox, 3 et 4 : céramique isolante, 5 : CED, 6 : fenêtre en mylar, 7 : passages électriques étanches.	41
2.8	Vue en coupe de la presse Paris-Edimbourg V3.	43
2.9	Vue en coupe de l'environnement de l'échantillon, dans le cas de notre étude.	44
2.10	Vue éclatée du clamp.	46
2.11	Vue en coupe du clamp.	47
2.12	Exemple de spectres de luminescence d'une bille de rubis à différentes pressions et températures.	49
2.13	Raie 5D_0 - 7F_0 de $SrB_4O_7 : Sm^{2+}$ à différentes pressions et températures.	51
2.14	Évolution de la fréquence du mode T_{2g} du diamant en fonction de la température.	57
3.1	Condition de Bragg pour des plans cristallins d'indice de Miller (hkl) et de distance inter-réticulaire d_{hkl} . La différence de marche entre les photons X réfléchis par des plans successifs correspond à un multiple de la longueur d'onde du faisceau incident.	63
3.2	Dispositif expérimental d'une expérience de diffraction X en dispersion d'énergie, sous pression.	65
3.3	Représentation du phénomène : l'onde émergeant de l'atome central absorbeur (cercles pleins) est diffusée par les atomes voisins (cercles hachurés).	69
3.4	Spectre XAS d'une feuille de zinc à pression et température ambiantes, au seuil K du zinc (9659 eV).	70
3.5	Représentation schématique des équations (3.14).	74
3.6	Schéma du montage dispersif de la ligne D11 du LURE, transférée à SOLEIL.	76

3.7	Schéma des principaux composants optiques de la station expérimentale BM29, à l'ESRF.	78
3.8	Photographie de la station expérimentale BM29, à l'ESRF. Sur cette photo, on ne peut voir que 3 détecteurs pour la diffraction des rayons X, de part et d'autre du faisceau transmis (2 à droite et 1 à gauche). . .	79
3.9	Schéma du dispositif micro-Raman en rétrodiffusion. 1 : cube séparateur, 2 : objectif, 3 : CED, 4 : filtre spatial, 5 : lentilles, 6 : spectromètre, 7 : détecteur CCD.	85
4.1	Spectre Raman du chlorure de zinc cristallin déshydraté dans une cellule à enclumes de diamant, $P = 0.6$ GPa et $T = 22$ °C.	90
4.2	Spectre de diffraction de rayons X, en dispersion d'énergie, du chlorure de zinc cristallin déshydraté dans une cellule à enclumes de diamant, $P = 0.6$ GPa et $T = 22$ °C.	91
4.3	Évolution du chlorure de zinc après chargement, au contact de l'air (CED ouverte, température ambiante), puis lors de la déshydratation (CED ouverte, $T = 230$ °C).	93
4.4	Spectre Raman du chlorure de zinc vitreux à pression et température ambiantes.	95
4.5	Spectres Raman après chargement du chlorure de zinc vitreux dans une CED. a) : la cellule est fermée de façon étanche. b) : la cellule est ouverte, l'eau peut pénétrer à l'intérieur.	96
4.6	Évolution des spectres Raman pendant la compression du chlorure de zinc vitreux à température ambiante [9].	98
4.7	Spectres d'absorption de rayons X des différentes phases observées entre 0 et 4 GPa, à température ambiante.	99
4.8	Spectres EXAFS expérimentaux mesurés le long de l'isotherme à température ambiante.	100
4.9	Ajustement optimisé du signal EXAFS de ν -ZnCl ₂ à 1.3 GPa. $\gamma_1^{(2)}$ correspond à la contribution à 2 corps Zn-Cl et $\gamma_{tail}^{(2)}$ est la composante à grande distance extraite de la $g(r)$ modèle. Signal expérimental en bleu et théorique en vert.	102

4.10	Décomposition du signal théorique total en signaux à 2 corps ($\gamma^{(2)}$) et à 3 corps ($\gamma^{(3)}$). a) : ajustement du signal EXAFS de la phase cristalline basse pression (après la décompression) $P = 0.5$ GPa. b) : ajustement du signal EXAFS de la phase cristalline haute pression (après la cristallisation) $P = 3.2$ GPa.	103
4.11	Distance moyenne Zn-Cl pour la première couche en fonction de la pression.	104
4.12	Variance de la distribution de la distance Zn-Cl pour la première couche, en fonction de la pression.	104
4.13	Observation de la coexistence de la phase vitreuse à 1.3 GPa et de la phase cristalline à 2.5 GPa. Le spectre XANES c (2.5 GPa) est bien reproduit par d , qui est une combinaison linéaire des spectres XANES du verre (a) et du cristal (b).	106
4.14	Évolution du spectre de diffraction de rayons X, en dispersion d'énergie, du chlorure de zinc vitreux lors du chauffage de l'échantillon.	107
4.15	Spectres d'absorption de rayons X au seuil K du zinc de ZnCl_2 , pour trois pressions différentes, à température ambiante.	111
4.16	Signaux EXAFS expérimentaux obtenus lors de la compression, à température ambiante.	113
4.17	Signaux EXAFS expérimentaux obtenus lors de la décompression, à température ambiante.	113
4.18	Ajustement optimisé du signal EXAFS de $\delta\text{-ZnCl}_2$ à 0.3 GPa et 23 °C. $\gamma_1^{(2)}$ correspond à la contribution à 2 corps Zn-Cl et $\gamma_{tail}^{(2)}$ est la composante à grande distance extraite de la $g(r)$ modèle. Signal expérimental en bleu et théorique en vert.	115
4.19	Distance moyenne Zn-Cl pour la première couche en fonction de la pression.	116
4.20	Variance de la distribution de la distance Zn-Cl pour la première couche, en fonction de la pression.	116
4.21	Distance moyenne Zn-Zn pour la deuxième couche en fonction de la pression.	117

4.22	Variance de la distribution de la distance Zn-Zn pour la deuxième couche, en fonction de la pression.	117
4.23	Spectre de diffraction de rayons X, en dispersion d'énergie, du chlorure de zinc cristallin, à $P = 6.8$ GPa et $T = 23$ °C. les pics de diffraction sont indexés à partir de la structure type CdCl ₂	120
4.24	Spectres de diffusion Raman de ZnCl ₂ à différentes pressions et à température ambiante. On observe la transition δ -ZnCl ₂ \rightarrow ϵ -ZnCl ₂ lors de la compression et ϵ -ZnCl ₂ \rightarrow γ -ZnCl ₂ lors de la décompression.	122
4.25	Modes Raman actifs A_{1g}	123
4.26	Modes Raman actifs E_g	123
4.27	Évolution du nombre d'onde des modes Raman du chlorure de zinc cristallin en fonction de la pression, à température ambiante. On observe les séquences de transition suivantes : $\delta \rightarrow \epsilon$ lors de la compression, $\epsilon \rightarrow \gamma$ lors de la décompression, puis $\gamma \rightarrow \epsilon$ lors de la deuxième compression. Les flèches pointent les pressions de transition.	125
4.28	Évolution du nombre d'onde des modes Raman de δ -ZnCl ₂ en fonction de la pression, pour 4 isothermes. Les symboles pleins représentent la compression et les symboles ouverts la décompression. On observe la séquence de transition : $\delta \rightarrow \epsilon \rightarrow \gamma$	127
4.29	Évolution du nombre d'onde des modes Raman de γ -ZnCl ₂ en fonction de la pression, pour 4 isothermes. Les symboles pleins représentent la compression et les symboles ouverts la décompression. On observe la séquence de transition : $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \gamma$	128
4.30	Spectres d'absorption de rayons X de δ -ZnCl ₂ au seuil K du zinc, à différentes températures et $P = 0.8$ GPa.	130
4.31	Distance moyenne premiers voisins et sa variance de δ -ZnCl ₂ en fonction de la température, ainsi que de l -ZnCl ₂ à 0.8 GPa.	131
4.32	Distance moyenne Zn-Cl pour la première couche en fonction de la température, le long d'une quasi-isobare.	133
4.33	Variance de la distribution de la distance Zn-Cl pour la première couche, en fonction de la température, le long d'une quasi-isobare.	133

4.34	Distance moyenne Zn-Zn pour la deuxième couche en fonction de la température, le long d'une quasi-isobare.	134
4.35	Variance de la distribution de la distance Zn-Zn pour la deuxième couche, en fonction de la température, le long d'une quasi-isobare. . .	134
4.36	Superposition des spectres EXAFS obtenus dans la phase liquide de ZnCl_2 , dans des conditions différentes de pression et de température. .	137
4.37	Comparaison des spectres EXAFS obtenus dans la phase cristalline basse pression ($\delta\text{-ZnCl}_2$), la phase cristalline haute pression ($\epsilon\text{-ZnCl}_2$) et dans le liquide, au seuil K du zinc.	138
4.38	Ajustement optimisé du signal EXAFS de $l\text{-ZnCl}_2$ à 0.8 GPa et 390 °C. $\gamma_1^{(2)}$ correspond à la contribution à 2 corps Zn-Cl et $\gamma_{tail}^{(2)}$ est la composante à grande distance extraite de la $g(r)$ modèle. Signal expérimental en bleu et théorique en vert.	139
4.39	Comparaison entre la $g_{ZnCl}(r)$ déterminée par diffraction de neutrons, à pression ambiante [15], et celles obtenues par affinement EXAFS au cours de ce travail.	140
4.40	Spectres d'absorption de ZnCl_2 obtenue sur la ligne de lumière BM29 (ESRF), dans une presse Paris-Edimbourg.	141
4.41	Spectres de diffraction de rayons X recueillis sur 3 détecteurs, entre 15 et 20 keV, à différents P et T	142
4.42	Spectres de diffraction de rayons X recueillis sur 4 détecteurs, entre 22 et 25 keV, à différents P et T	143
4.43	Spectres XAS au seuil K du zinc de $\epsilon\text{-ZnCl}_2$ α_S (bleu) ($P = 2.3$ GPa et $T = 150$ °C) et de la phase obtenue à haute température α_L (rouge) ($P = 2.3$ GPa et $T = 525$ °C), ainsi que leur différence (noir).	145
4.44	Courbe $\alpha(T)$ obtenue grâce à la technique de l'absorption X à balayage en température, à $P = 3.7$ GPa et $E_1 = 9.669$ keV. Les cercles noirs sont obtenus lorsqu'on augmente la température et les carrés rouge lorsqu'on la diminue.	146
4.45	Spectres d'absorption X observés le long de l'isobare $P \simeq 3.1$ GPa. . .	147
4.46	Spectres EXAFS observés le long de l'isobare $P \simeq 3.1$ GPa.	148

4.47	Spectres XANES enregistrés à 5 minutes d'intervalle, à $P = 3.1$ GPa et $T = 750$ °C. On constate que le saut diminue au cours du temps.	149
4.48	Lignes de transition δ -ZnCl ₂ → ϵ -ZnCl ₂ lors de la compression (triangles noirs), et ϵ -ZnCl ₂ → γ -ZnCl ₂ lors de la décompression (carrés rouges).	152
4.49	Lignes de transition γ -ZnCl ₂ → ϵ -ZnCl ₂ lors de la compression (triangles verts), et ϵ -ZnCl ₂ → γ -ZnCl ₂ lors de la décompression (carrés rouges).	153
4.50	Superposition des lignes de transition de phase obtenues en CED lors de la première compression (noir), de la deuxième (vert), puis de la décompression (rouge). La ligne de transition induite par la température obtenue en presse Paris-Edimbourg est superposée (magenta).	154
4.51	Photos du volume expérimental de la cellule à enclumes de diamant. (a) : poudre de δ -ZnCl ₂ tassée. (b) : équilibre solide-liquide.	155
4.52	Courbe de fusion du chlorure de zinc entre 22 et 435 °C, mesurée dans une CED (ronds noirs) et entre 480 et 650 °C, dans une presse Paris-Edimbourg (carrées oranges).	156
4.53	Diagramme de phase de ZnCl ₂ obtenu en cellule à enclumes de diamant et en presse Paris-Edimbourg.	157

Table des tableaux

1.1	Paramètres structuraux de α -ZnCl ₂ . R_{12} et R_{13} sont les plus courtes distances interatomiques, impliquant les atomes 1, 2 et 3. θ_{213} est l'angle défini par ces deux distances.	17
1.2	Paramètres structuraux de β -ZnCl ₂ . R_{12} et R_{13} sont les plus courtes distances interatomiques, impliquant les atomes 1, 2 et 3. θ_{213} est l'angle défini par ces deux distances.	18
1.3	Paramètres structuraux de γ -ZnCl ₂ . R_{12} et R_{13} sont les plus courtes distances interatomiques, impliquant les atomes 1, 2 et 3. θ_{213} est l'angle défini par ces deux distances.	20
1.4	Paramètres structuraux de δ -ZnCl ₂ . R_{12} et R_{13} sont les plus courtes distances interatomiques, impliquant les atomes 1, 2 et 3. θ_{213} est l'angle défini par ces deux distances.	20
1.5	Paramètres structuraux de CdCl ₂ -ZnCl ₂ , dans le cas où les paramètres de maille sont : $a = 3.50$ et $c = 16.59$. R_{12} et R_{13} sont les plus courtes distances interatomiques, impliquant les atomes 1, 2 et 3. θ_{213} est l'angle défini par ces deux distances.	25
1.6	Paramètres structuraux de CdI ₂ -ZnCl ₂ , dans le cas où les paramètres de maille sont : $a = 3.50$ et $c = 11.06$. R_{12} et R_{13} sont les plus courtes distances interatomiques, impliquant les atomes 1, 2 et 3. θ_{213} est l'angle défini par ces deux distances.	25
1.7	Études structurales du chlorure de zinc vitreux, antérieures à ce travail.	27
1.8	Études structurales du chlorure de zinc liquide antérieures à ce travail.	28
4.1	Modes Raman du chlorure de zinc vitreux obtenus dans la littérature et au cours de ce travail.	96

4.2	Résultats structuraux pour la première couche du chlorure de zinc vitreux, puis cristallin. R : distance interatomique, σ^2 : variance de la distance interatomique.	105
4.3	Énergies observée et calculée des pics de la phase cristalline, ainsi que leur intensité relative à $P = 0.5$ GPa et $T = 130^\circ\text{C}$. Les calculs ont été faits à partir de la structure tétragonale $\gamma\text{-ZnCl}_2$, avec les paramètres de maille $a = 3.67$ et $c = 10.39$ Å.	108
4.4	Résultats structuraux pour la première couche du chlorure de zinc, à température ambiante. R : distance interatomique, σ^2 : variance de la distance interatomique. (*) A 2.3 GPa, la transition a déjà commencé.	114
4.5	Résultats structuraux pour la deuxième couche du chlorure de zinc, à température ambiante. R : distance interatomique, σ^2 : variance de la distance interatomique.	114
4.6	Énergies observées et calculées des pics de la phase cristalline haute pression type CdCl_2 , ainsi que leur intensité relative à $P = 6.8$ GPa et $T = 23^\circ\text{C}$. Les calculs ont été faits à partir de la structure hexagonale CdCl_2 , avec les paramètres de maille $a = 3.47$ et $c = 16.08$ Å.	119
4.7	Énergies observées et calculées des pics de la phase cristalline haute pression type CdI_2 , ainsi que leur intensité relative à $P = 6.8$ GPa et $T = 23^\circ\text{C}$. Les calculs ont été faits à partir de la structure hexagonale CdI_2 , avec les paramètres de maille $a = 3.46$ et $c = 10.68$ Å.	119
4.8	Résultats structuraux pour la première couche du chlorure de zinc cristallin, puis liquide (à 390°C), à $P = 0.8$ GPa. N : coordinence, R : distance interatomique, σ^2 : variance de la distance interatomique. . .	131
4.9	Résultats structuraux pour la première couche du chlorure de zinc cristallin, en fonction de la température. R : distance interatomique, σ^2 : variance de la distance interatomique.	135
4.10	Résultats structuraux pour la deuxième couche du chlorure de zinc cristallin, en fonction de la température. R : distance interatomique, σ^2 : variance de la distance interatomique.	135

4.11	Coordinance, distance interatomique et variance à courte distance, dans le chlorure de zinc liquide, en fonction de la pression et de la température.	138
4.12	Températures correspondant aux ruptures de pentes observées dans les courbes $\alpha(T)$, à différentes pressions.	146

RÉSUMÉ

La silice vitreuse est le plus abondant, le plus utilisé, et donc le plus important des matériaux vitreux. Néanmoins, ses propriétés à haute pression et haute température ne sont pas faciles à étudier de façon expérimentale en raison des valeurs élevées de la température de transition vitreuse et de la température de fusion. Le chlorure de zinc vitreux est connu pour avoir une structure analogue et possède un point de fusion relativement bas. Pour ces raisons, ce composé s'avère être un modèle utile à la compréhension des propriétés de la silice vitreuse ou d'autres composés analogues, dans des conditions extrêmes de température et de pression.

Le travail présenté dans cette thèse est à caractère expérimental. Il concerne, d'une part, l'étude de l'évolution structurale et vibrationnelle des phases vitreuse, cristalline et liquide du chlorure de zinc, en fonction de la pression et de la température. Pour cela, des expériences d'absorption et de diffraction de rayons X (en cellule à enclumes de diamant et en presse Paris-Edimbourg), ainsi que des expériences de spectroscopie Raman (en CED) ont été menées à bien. D'autre part, la combinaison de ces trois techniques complémentaires (absorption et diffraction de rayons X, spectroscopie Raman), nous a permis de déterminer les domaines de stabilité des différentes phases et d'obtenir les lignes de transitions de phase. Le diagramme de phase (P, T) du chlorure de zinc a ainsi pu être déterminé pour des pressions allant jusqu'à 10 GPa et dans le domaine de températures compris entre 22 et 800 °C.

MOTS-CLÉS

Systèmes désordonnés, transitions de phase, absorption de rayons X, spectroscopie Raman, diffraction de rayons X, haute pression, haute température.

TITLE

Structural and vibrational study of zinc chloride at high pressure and high temperature.

ABSTRACT

Silica glass is the most abundant, most used and therefore the most important of all the glass materials. However, its high pressure-high temperature properties are not easy to measure, because of the high values of the glass transition temperature and melting temperature. Vitreous zinc chloride is known to have a similar structure with relatively low glass transition and melting temperatures. It is therefore a useful model for studying the properties of AB_2 -type glass-former, as a function of pressure and temperature.

The work presented in this thesis is mainly experimental. It regards the study of the structural and vibrational evolution of zinc chloride in its crystalline, vitreous and liquid phases, as a function of pressure and temperature. Hence, X-ray absorption and diffraction experiments (in diamond anvil cell and Paris-Edimbourg press) as well as Raman spectroscopy (in DAC) have been performed. Furthermore, the combination of these three complementary experimental methods allowed us to obtain several phase transition lines. The (P, T) phase diagram of zinc chloride has been determined up to 10 GPa, between 22 and 800 °C.

KEY-WORDS

Disordered systems, phase transitions, X-ray absorption spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, high pressure, high temperature.

Physique des Milieux Condensés

Université Pierre et Marie Curie – 4, place Jussieu 75005 Paris