

T0050
1969/DS

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

pour obtenir

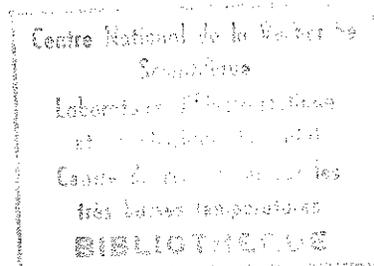
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS - SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Alex WAITAL

MAITRE - ASSISTANT

PREMIÈRE THÈSE



**ÉTUDE A HAUTE ET TRÈS HAUTE PRESSION
DE QUELQUES TRANSFORMATIONS CRISTALLOGRAPHIQUES
ET CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MACLES PARFAITES**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 19 Décembre 1969, devant la Commission d'Examen

MM. L NÉEL

E. F. BERTAUT

P. DUCROS

M. MAREZIO

Président

Examineurs

Les travaux faisant l'objet de ce mémoire ont été effectués au Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal à Grenoble, dirigé par M. le Professeur NEEL, Membre de l'Institut. M. NEEL a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et me faire l'honneur de présider cette commission d'examen. Qu'il veuille bien être assuré de ma respectueuse gratitude.

M. BERTAUT, Directeur Scientifique au C.N.R.S., a suivi le développement de mes recherches. Je suis heureux de dire combien la sollicitude qu'il n'a cessée de me prodiguer, ainsi que ses conseils éminents ont fortement stimulé mon travail d'initiation à la recherche. C'est de cette aide de tous les jours que je suis heureux de le remercier ici.

Ma reconnaissance va également à M. le Professeur DUCROS, qui m'a initié par son enseignement à la cristallographie et qui a bien voulu accepter la charge de faire partie de cette thèse.

Je remercie M. MAREZIO, Maître de Conférence Associé, qui a bien voulu faire partie du jury de cette thèse et dont les nombreuses discussions scientifiques m'ont beaucoup appris.

Mes remerciements vont aussi à M. LAURENT, Directeur du Centre de la D.A.M. à Bruyères-Le-Châtel, pour m'avoir permis de manipuler dans ses laboratoires. Que Messieurs FRANCOIS et CONTRE, Ingénieurs à la D.A.M. soient assurés de mes remerciements pour leurs contributions à l'appareillage haute pression de Grenoble.

Je tiens à remercier les chercheurs, MM. CAPPONI, CHENAVAS, JOUBERT, Mlle GONDRAND, et les techniciens, MM. ARGOUID et PERROUX, du groupe Haute Pression, pour leurs contributions aux recherches et leurs collaborations efficaces, ainsi que M. SIVARDIERE pour l'aide dont il a fait preuve au cours du travail portant sur la théorie des groupes.

Je remercie aussi les chimistes du laboratoire, Mesdames AVERBUCH et MARTIN, ainsi que Madame QUEZEL, chimiste au C.E.N.-G. pour les nombreuses préparations qu'elles ont bien voulu effectuer.

Je remercie, enfin, tous les membres du laboratoire des R-X qui, par leurs nombreux conseils et leurs compétences, ont rendu plus facile et plus agréable l'accomplissement de cette étude.

Une partie de l'appareillage haute pression a été installée avec l'aide financière de la D.R.M.E., que cet organisme soit remercié pour les contrats qu'il a bien voulu accorder aux groupes haute pression du L.E.P.M.

Madame BENAÏOUN a assuré avec compétence et rapidité la tâche difficile de dactylographier ce mémoire, qu'elle soit assurée de ma reconnaissance.

LISTE DES PROFESSEURSDOYEN HONORAIRE : M. MORETDOYEN : M. BONNIERPROFESSEURS TITULAIRES :

MM. NEEL Louis	Chaire de Physique Expérimentale
HEILMANN René	Chaire de Chimie
KRAVTCHENKO Julien	Chaire de Mécanique Rationnelle
CHABAUTY Claude	Chaire de Calcul Différentiel et Intégral
BENOIT Jean	Chaire de Radioélectricité
CHENE Marcel	Chaire de Chimie Papetière
FELICI Noël	Chaire d'Electrostatique
KUNTZMANN Jean	Chaire de Mathématiques Appliquées
BARBIER Reynold	Chaire de Géologie Appliquée
SANTON Lucien	Chaire de Mécanique des Fluides
OZENDA Paul	Chaire de Botanique
FALLOT Maurice	Chaire de Physique Industrielle
KOSZUL Jean-Louis	Chaire de Mathématiques
GALVANI O.	Mathématiques
MOUSSA André	Chaire de Chimie Nucléaire
TRAYNARD Philippe	Chaire de Chimie Générale
SOUTIF Michel	Chaire de Physique Générale
CRAYA Antoine	Chaire d'Hydrodynamique
REULOS R.	Théorie des Champs
BESSON Jean	Chaire de Chimie
AYANT Yves	Physique Approfondie
GALLISSOT	Mathématiques
Melle LUTZ Elisabeth	Mathématiques
BLAMBERT Maurice	Chaire de Mathématiques
BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
MICHEL Robert	Chaire de Minéralogie et Pétrographie
BONNIER Etienne	Chaire d'Electrochimie et d'Electrométallurgie
DESSAUX Georges	Chaire de Physiologie Animale
PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et Electrotechnique
YOCCOZ Jean	Chaire de Physique Nucléaire Théorique
DEBELMAS Jacques	Chaire de Géologie Générale
GERBER R.	Mathématiques
PAUTHENET R.	Electrotechnique
VAUQUOIS B.	Chaire de calcul électronique

PROFESSEURS TITULAIRES (Suite)

MM.	BARJON R.	Physique Nucléaire
	BARBIER Jean-Claude	Chaire de Physique
	SILBER R.	Mécanique des Fluides
	BUYLE-BODIN Maurice	Chaire d'Electronique
	DREYFUS B.	Thermodynamique
	KLEIN J.	Mathématiques
	VAILLANT F.	Zoologie et Hydrobiologie
	ARNAUD Paul	Chaire de Chimie
	SENGEL P. C	Chaire de Zoologie
	BARNOUD F.	Chaire de Biosynthèse de la Cellulose
	BRISSONNEAU P.	Physique
	GAGNAIRE	Chaire de Chimie Physique
Mme	KOFLER L.	Botanique
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	PEBAY-PEROUCLA J.C.	Physique
	RASSAT A.	Chaire de Chimie Systématique
	DUCROS P.	Chaire de Cristallographie Physique
	DODU Jacques	Chaire de Mécanique Appliquée I.U.T.
	ANGLES D'AURIAC P.	Mécanique des Fluides
	LACAZE A.	Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	GIDON P.	Géologie et Minéralogie
	GIRAUD P.	Géologie
	PERRET R.	Servomécanisme
Mme	BARBIER M.J.	Electrochimie
Mme	SOUTIF J.	Physique
	COHEN J.	Electrotechnique
	DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides
	GASTINEL A.	Mathématiques Appliquées
	GLENAT R.	Chimie
	BARRA J.	Mathématiques Appliquées
	COUMES A.	Electronique
	PERRIAUX J.	Géologie et Minéralogie
	ROBERT A.	Chimie Papetière
	BIAREZ J.P.	Mécanique Physique
	BONNET G.	Electronique
	CAUQUIS G.	Chimie Générale
	BONNETAIN L.	Chimie Minérale
	DEPOMMIER P.	Etude Nucléaire et Génie Atomique
	HACQUES Gérard	Calcul Numérique
	POLOUJADOFF M.	Electrotechnique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	NAPP-ZINN	Botanique
	RODRIGUES Alexandre	Mathématiques Pures
	STANDING Kenneth	Physique Nucléaire

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	LANCIA Roland	Physique Atomique
Mme	KAHANE J.	Physique
	DEPORTES C.	Chimie
Mme	BOUCHE L.	Mathématiques
	SARROT-REYNAUD	Géologie Propédeutique
Mme	BONNIER M.J.	Chimie
	KAHANE A.	Physique Générale
	DOLIQUE J.M.	Electronique
	BRIERE G.	Physique M.P.C.
	DESRE G.	Chimie S.P.C.N.
	LAJZEROWICZ J.	Physique M.P.C.
	VALENTIN P.	Physique M.P.C.
	BERTRANDIAS J.P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
	LAURENT P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
	CAUBET J.P.	Mathématiques Pures
	PAYAN J.J.	Mathématiques
Mme	BERTRANDIAS F.	Mathématiques Pures M.P.C.
	LONGEQUEHE J.P.	Physique
	NIVAT M.	Mathématiques Appliquées
	SOHM J.C.	Electrochimie
	ZADWORNY F.	Electronique
	DURAND F.	Chimie Physique
	CARLER G.	Biologie Végétale
	AUBERT G.	Physique M.P.C.
	DELPUECH J.J.	Chimie Organique
	PFISTER J.C.	Physique C.P.E.M.
	CHIBON P.	Biologie Animale
	IDELMAN S.	Physiologie Animale
	BOUVARD Maurice	Hydrologie
	RICHARD Lucien	Botanique
	PELMONT Jean	Physiologie Animale
	BLOGH D.	Electrotechnique I.P.
	BOUSSARD J. Claude	Mathématiques Appliquées I.P.
	MOREAU René	Hydraulique I.P.
	BRUGEL L.	Energétique I.U.T.
	SIBILLE R.	Construction Mécanique I.U.T.
	ARMAND Yves	Chimie I.U.T.
	BOLLIET Louis	Informatique I.U.T.
	KUHN Gérard	Energétique I.U.T.
	GERMAIN Jean-Pierre	Construction Mécanique I.U.T.
	CONTE René	Thermodynamique
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	PIERY Yvette	Biologie Animale

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. SAWCZUK A.	Mécanique des Fluides
CHEEKE J.	Thermodynamique
YAMADA O.	Physique du Solide
NATR Lubomir	B.M.P.V.
NAYLOR Arch	Physique Industrielle
SILBER Léo	Radioélectricité
NAZAKI Akihiro	Mathématiques Appliquées
RUTLEDGE Joseph	Mathématiques Appliquées
DONOHU Paul	Physique Générale
EGGER Kurt	B.M.P.V.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

A - HISTORIQUE

=0=0=0=0=0=0=0

L'un des plus vieux rêves de l'homme était de transformer du charbon en diamant. Le moyen-âge nous offre des images pittoresques d'alchimistes penchés sur des cornues, essayant de percer le secret de cette transmutation. Cette transformation paraissait irréalisable aux esprits pondérés.

Vers 1955, la *Général Electric Company* annonça qu'elle avait réussi à synthétiser sous haute pression, en milieu solide, du diamant à partir de graphite. Les techniques permettant d'obtenir de très hautes pressions commencèrent alors à intéresser fortement le monde scientifique et de très nombreux laboratoires axés sur ces techniques virent le jour (principalement aux U.S.A. et en U.R.S.S.).

De nouvelles perspectives de recherche s'ouvraient aux scientifiques, tant en physique fondamentale qu'en physique appliquée.

Un nouveau paramètre devenait accessible et pouvait aider à élargir nos connaissances dans des domaines aussi différents que la physique de l'état solide (magnétisme, cristallographie...) que la géophysique (étude de la croûte terrestre...).

Au 19ème siècle, quelques précurseurs AMAGAT, SPRING, tentèrent de compresser des solides. Des pressions de l'ordre

de 5 000 bars furent atteintes.

Au début du 20ème siècle, EVE et ADAMS dépassèrent les 20 000 atmosphères.

Mais, c'est le professeur BRIDGMAN qui développa le premier des techniques originales en vue d'obtenir des hautes pressions, et c'est lui qui, à juste titre, est considéré comme le précurseur, dans ce nouveau domaine de la physique. Il obtint d'ailleurs le prix Nobel de Physique en 1946 pour l'ensemble de ses travaux.

De 1930 à 1950, la recherche dans le domaine des hautes pressions ne s'est faite pratiquement que dans les laboratoires du Professeur BRIDGMAN et s'est limitée aux comportements électriques et thermodynamiques des corps simples sous pression.

Les techniques du Professeur BRIDGMAN, qui allaient s'affiner par la suite, pour donner naissance à une nouvelle génération d'appareils, demandaient à être élaborées afin de pouvoir accéder à une connaissance plus large des propriétés de la matière sous pression.

Cet affinement de technique allait de pair avec un développement technologique, acier et alliage à très grande résistance à la compression, connaissance de nouveaux matériaux transmetteurs de pression...

Ce n'est que dans un passé très proche qu'il a été possible d'atteindre des pressions supérieures à 100 kb à des températures de l'ordre de 1 000°C pendant des temps suffisamment longs et d'une manière quasi-hydrostatique.

Le domaine des hautes pressions est d'ailleurs en pleine évolution, et les performances réalisées s'améliorent d'année en année, en attendant une nouvelle idée qui permettra de passer à une autre génération d'appareils.

Les appareils actuels permettent cependant l'étude de très nombreuses propriétés physiques sous une pression de plus en plus hydrostatique.

B - APPAREILLAGE ADOPTE PAR LE LABORATOIRE EN VUE DES APPLICATIONS CRISTALLOGRAPHIQUES SOUS HAUTES PRESSIONS.

Actuellement l'éventail des appareils permettant d'obtenir des hautes pressions à des températures élevées, est largement ouvert.

L'appareillage choisi a pu s'insérer dans le cadre des recherches qui s'effectuent habituellement au Laboratoire des R-X. La pression représente alors un paramètre supplémentaire pour des synthèses et des transformations de nouveaux composés, spécialement inorganiques. Le domaine des pressions nécessaire pour ces expérimentations, comme nous le verrons plus loin, doit atteindre 100 kb à

des températures de l'ordre de 1 000°C.

Les idées principales qui ont guidé le choix de l'appareillage sont les suivantes :

- Prix accessible.
- Performances assez élevées.
- Robustesse et facilité d'emploi.
- Assez bonne définition de la pression et de la température.
- Possibilité de suivre une transformation au moyen de grandeurs physiques.
- Appareil aussi souple que possible permettant une reconversion ultérieure pour d'autres types d'études.

L'étude exhaustive des appareils existants, ainsi que les différentes visites effectuées dans les laboratoires étrangers et français nous ont conduits à adopter un appareil à enclumes annulaires du type "Belt" remplissant assez bien les conditions énumérées ci-dessus.

Le Laboratoire des R-X n'a pas la vocation de la recherche dans les sciences de l'ingénieur et de ce fait, l'aide technique des Laboratoires de la Direction des Armements Militaires a été importante. Bien des tâtonnements et beaucoup d'argent ont pu être ainsi économisés pour la mise en place de l'appareillage.

Théoriquement, les publications étrangères pouvaient permettre sa construction. Ce n'était qu'un leurre, car les données expérimentales précises et les "tours de mains" qui sont absolument fondamentaux dans ces techniques empiriques et se prêtant mal au calcul, ne sont jamais explicités.

Qu'il me soit permis de remercier Messieurs FRANCOIS et CONTRE, Ingénieurs à la D.A.M., qui, par leurs conseils m'ont aidé à réaliser l'appareillage dont nous disposons à Grenoble.

C - PLAN DU MEMOIRE

=0=0=0=0=0=0=0=0=0=

Le *Chapitre II* décrit l'appareillage permettant l'obtention des hautes pressions. Nous insisterons sur les principes, sans cependant nous appesantir sur les problèmes purement technologiques. A l'heure actuelle, nous disposons de deux appareils qui montent respectivement à (60 kb - 1000°C) et (100 kb - 1000°C). Nous nous bornerons à la description du premier.

Dans le *Chapitre III* sont exposées les idées fondamentales de thermodynamique et de cristallographie sous hautes pressions nécessaires à la compréhension des changements de phases.

Dans les *Chapitre IV* et *V*, les résultats scientifiques obtenus avec le premier type d'appareillage, sont donnés.

Dans le *Chapitre VI*, les résultats scientifiques obtenus avec le deuxième type d'appareillage, qui a des performances plus élevées, sont donnés.

CHAPITRE II

TECHNIQUES DES HAUTES PRESSIONS

La description schématique, que nous donnons des différents organes, ne mentionne pas les aléas, mises au point, essais souvent négatifs, qui ont été nécessaires avant le fonctionnement routinier de l'appareillage.

A - LE GENERATEUR DE PRESSION
=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=

Il se compose principalement des parties suivantes :

1. UN BATI de forme trapézoïdale* :

Il a été spécialement étudié pour recevoir un vérin industriel BLAKHAWK, l'appareillage hautes pressions proprement dit (BELT), les arrivées de courant et leur isolation. D'autre part, il a été prévu que sa déformation soit minimum sous une force appliquée de 100 tonnes (pour un encombrement acceptable donné).

2. UN VERIN BLAKHAWK

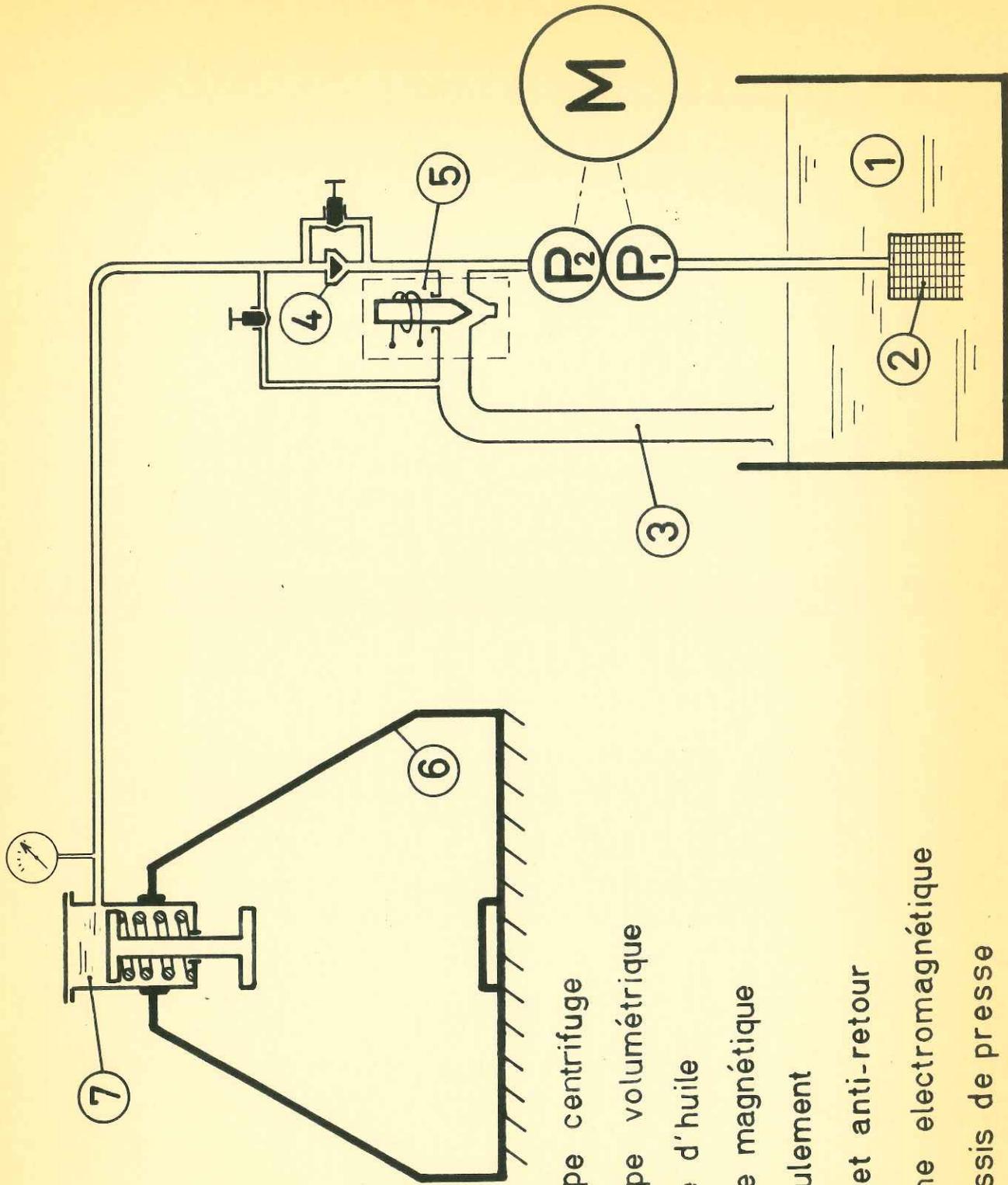
Il s'agit d'un vérin industriel qui permet d'atteindre des forces de 100 tonnes pour une pression d'huile dans le pôt de 700 bars.

La course du piston est de l'ordre de 50 cm.

Le rappel du piston se fait à l'aide d'un ressort très puissant.

* Le bâti et le montage du vérin ont été réalisés par la Maison du Cric à Grenoble.

SCHEMA GENERAL



- (P₁)
- (P₂)
- (1)
- (2)
- (3)
- (4)
- (5)
- (6)
- (7)

- Pompe centrifuge
- Pompe volumétrique
- Cuve d'huile
- Filtre magnétique
- Refoulement
- Clapet anti-retour
- Vanne électromagnétique
- Chassis de presse
- Verin hydraulique

La longueur de course permet de disposer d'un grand volume de travail, donc d'une grande accessibilité à la "belt".

Un manomètre branché sur le circuit d'huile permet une mesure de la pression et de la force développée par le vérin

3. EQUIPEMENT HYDRAULIQUE*

Les montées et surtout les descentes en pression à l'intérieur de la "Belt" doivent être parfaitement contrôlées et ajustables par l'opérateur afin d'éviter les compressions et décompressions trop rapides des joints de la cellule qui peuvent conduire à leurs ruptures.

a) Principe du maintien en pression

L'huile prise dans la cuve⁽¹⁾, filtrée par ⁽²⁾, est mise sous pression par une pompe à double étage (P₁)(P₂) actionnée par un moteur (M) de 3 KW tournant à 750 t/mn.

A la sortie de (P₂), la pression maximum de l'huile peut être de 700 bars et le débit de 6 l/mn.

La vanne électro-magnétique ⁽⁵⁾, suivant son degré de fermeture permet une dérivation plus ou moins importante de l'huile vers la cuve ⁽¹⁾ par l'intermédiaire de ⁽³⁾ ; de cette façon, l'huile qui arrive en ⁽⁷⁾, après avoir traversé le clapet anti-retour ⁽⁴⁾ qui sert de protection, peut être mise à la pression voulue.

* L'équipement hydraulique a été réalisé conjointement par la Maison BILLAUD à Grenoble et la Société REDAM-TOWLER à Livry-Gargan.

L'échauffement considérable dû au laminage de l'huile par (5) nécessite une cuve (1) à grande capacité et un refroidisseur qui n'est pas indiqué sur le schéma.

b) Principe de la montée et de la descente en pression d'huile

La vanne électro-magnétique (5), par son degré de fermeture, commande la pression dans le pôt du vérin.

Elle est constituée par un piston cylindrique terminé en forme de cône pouvant s'enfoncer dans un logement approprié. Le piston se trouve à l'intérieur d'un solénoïde à tension variable, à commande progressive et linéaire. L'enfoncement du piston est proportionnel à la tension aux bornes du solénoïde. On remplace ainsi une variable mécanique par une variable électrique et tous les problèmes de commande et d'automatisme deviennent ainsi classiques.

La montée et la descente progressives sont obtenues par l'alimentation à tension constante d'un moteur à courant continu qui commande un curseur de potentiomètre. Celui-ci délivre une tension croissante durant la montée en pression, constante pendant le palier, décroissante durant la descente en pression, aux bornes du solénoïde

Les temps de montée et de descente sont proportionnels à la tension du moteur de commande et ainsi parfaitement réglables.

Nota : Ce système est employé industriellement dans les presses de laminoire.

B - L'APPAREILLAGE HAUTES PRESSIONS
=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=

1. LA "BELT"

La "Belt" a été réalisée suivant des plans fournis par la D.A.M. , par la Société S.I.C.T.A.M. à Boulogne-Billancourt.

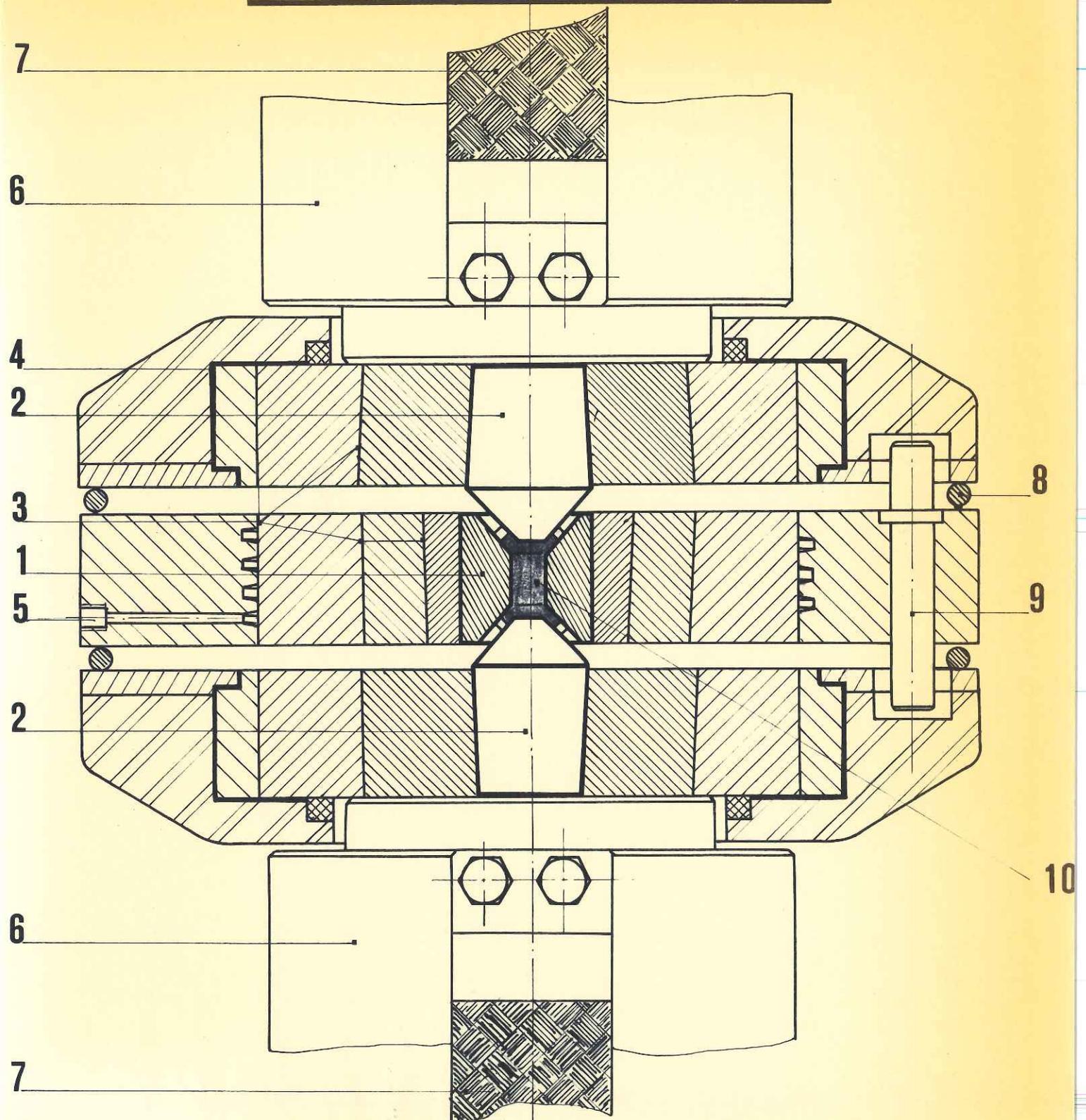
Elle est constituée d'une chambre annulaire (1) et de deux pistons (2) situés de chaque côté de la chambre.

La chambre et les pistons sont en carbure de tungstène (CW) et sont frettés par les pièces (3) en acier très dur près de leur limite élastique. La forme de ces différents organes, les taux de serrages et les conicités des différents frettes, leurs duretés, ont été spécialement étudiés pour permettre une utilisation optimum du carbure de tungstène.

Les arrivées de courant de chauffage se font par des gros pistons (6) à l'aide de tresses en cuivre (1000 A) (7). L'isolation électrique s'effectue d'une part au moyen de press-pahn (4) qui isole les pistons CW et leurs frettes de leurs protections et d'autre part, au moyen des joints de la cellule qui isolent les pistons CW de la chambre.

Le refroidissement de la chambre se fait par une énergique circulation d'eau.

BELT MONTEE - Echelle 0,5



- | | | |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1 . Chambre carbure | 4 . Isolant | 7 . Tresses (1000 A) |
| 2 . Pistons carbure | 5 . Circulation d'eau | 8 . Torre caoutchouc |
| 3 . Frettages | 6 . Piston | 9 . Doigt de guidage |
| | 10 . Cellule | |

Le guidage entre chambre et piston est assuré par 4 doigts (9) en acier dur ; en plus, deux torres de caoutchouc (8) évitent un porte à faux des pistons par rapport à la chambre.

2. LA CELLULE

Elle comporte essentiellement deux parties

- les joints
- le corps cylindrique

a) Les joints

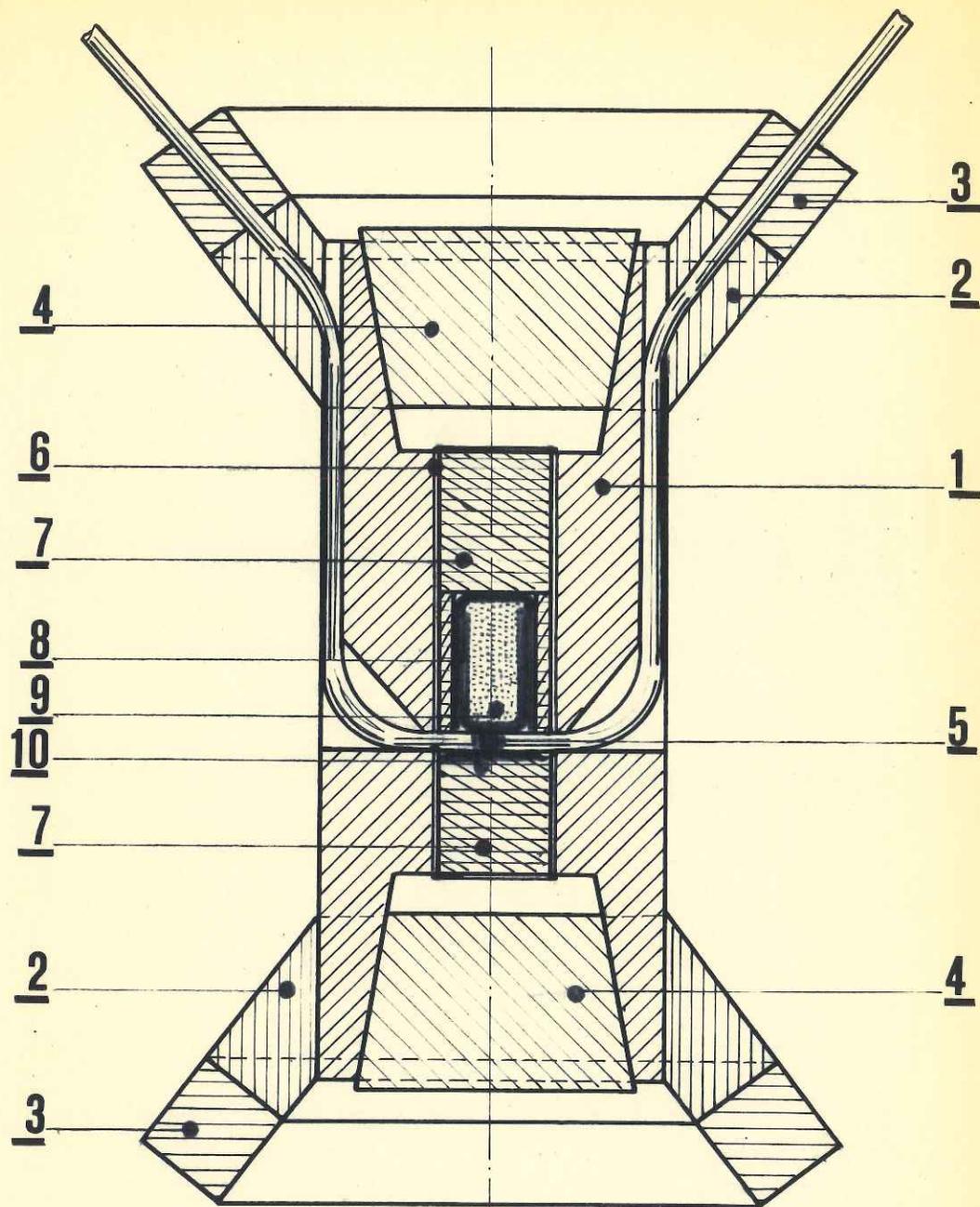
Ils sont constitués d'un anneau de pyrophyllite (2) et d'un anneau de téflon (3). Ils sont situés de part et d'autre du corps central.

b) Le corps central

Il est constitué d'un cylindrique de pyrophyllite usiné pour recevoir le volume de travail et les différents organes nécessaires au chauffage du produit (9) (pistons en K.O.R. (4), thermocouple (5), four (6), pièces en alumine (7)) et à sa protection chimique (creuset en platine (8)).

CELLULE MONTEE — Echelle: 4

Coupe longitudinale



1 . Corps en pyrophyllite

2 . Bague en pyrophyllite

3 . Joint en téflon

4 . Piston en KOR

5 . Thermo-couple C.A soudé bout à bout

6 . Fours en molybdène

7 . Piston en alumine biscuitée

8 . Creuset en platine

9 . Produit à presser

10 . Pastille en platine

3. LA MONTEE EN PRESSION

a) Le vérin délivre une force qui a pour effet de rapprocher les pistons CW et de comprimer l'ensemble de la cellule.

Le corps cylindrique doit donc transmettre la pression de la façon la plus hydrostatique possible.

Lorsqu'il s'agit d'un solide, cette condition ne peut-être réalisée qu'approximativement et le matériau choisi doit se rapprocher le plus possible d'un matériau qui ne transmet pas les efforts de cisaillement, donc d'un matériau à faible coefficient de friction interne (le cas idéal est celui d'un fluide).

En plus, le milieu doit être peu compressible afin que ses déformations n'entraînent pas de distorsions trop importantes pour l'échantillon. D'autre part, le corps cylindrique doit être énergiquement contenu et ne doit pas fluer. Cette fonction est assurée par les joints qui doivent être peu compressibles et qui doivent s'agripper fortement sur les pistons et la chambre, elle est antagoniste de celle imposée par l'avance des pistons, qui commande la montée en pression et qui demande un écrasement suffisant des joints, donc une assez grande compressibilité ou une possibilité de fluage.

En outre, la limite de résistance du CW est en gros de 500 Kg/mm^2 et l'on désire atteindre des pressions bien supérieures. Pour cela, les pistons doivent être supportés pour travailler au-delà de leur limite de résistance. L'effort d'écrasement des joints a pour

effet un autofrettage des pistons qui les rend plus durs et plus résistants. Il s'agit donc de trouver des matériaux qui remplissent, le mieux possible, ces conditions.

b) Choix des matières premières

De nombreux auteurs ont fait des mesures systématiques des caractéristiques des matières premières susceptibles de servir de milieu transmetteur et de joints.

Pour le milieu transmetteurs de pression le coefficient de friction interne doit être de l'ordre de 30% alors qu'il doit être de 60% pour les joints.

En fait, un compromis doit être accepté car il faut, pour le corps central, un matériau à faible compressibilité, ce qui est incompatible avec un coefficient de friction peu élevé et pour les joints un matériau qui soit à la fois compressible et qui puisse être suffisamment résistant pour pouvoir supporter les pistons.

Le matériau universellement employé tant pour le corps central que pour les joints, est la *PYROPHILLITE*.

Cette matière se présente sous forme de blocs à grains très fins ayant la consistance du talc. On peut l'usiner facilement. C'est un bon isolant électrique et thermique. Sa formule chimique est $\text{Al}_2\text{O}_3, 4\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}$, le point de fusion 1400°C , le coefficient de friction interne 0,47 en bloc.

Pour augmenter le coefficient de friction des joints, on les enduit d'oxyde de fer (rouge d'angleterre) qui a un coefficient de 0,71. Ils sont prévus pour tenir énergiquement le corps central.

Le rôle de l'anneau de TEFLON est de servir de passage aux fils de mesure et d'empêcher un effritement des joints en pyrophyllite.

Pour diminuer le coefficient de friction du corps central, on l'enduit de *molykotte* (bisulfure de molybdène) qui est un excellent lubrifiant.

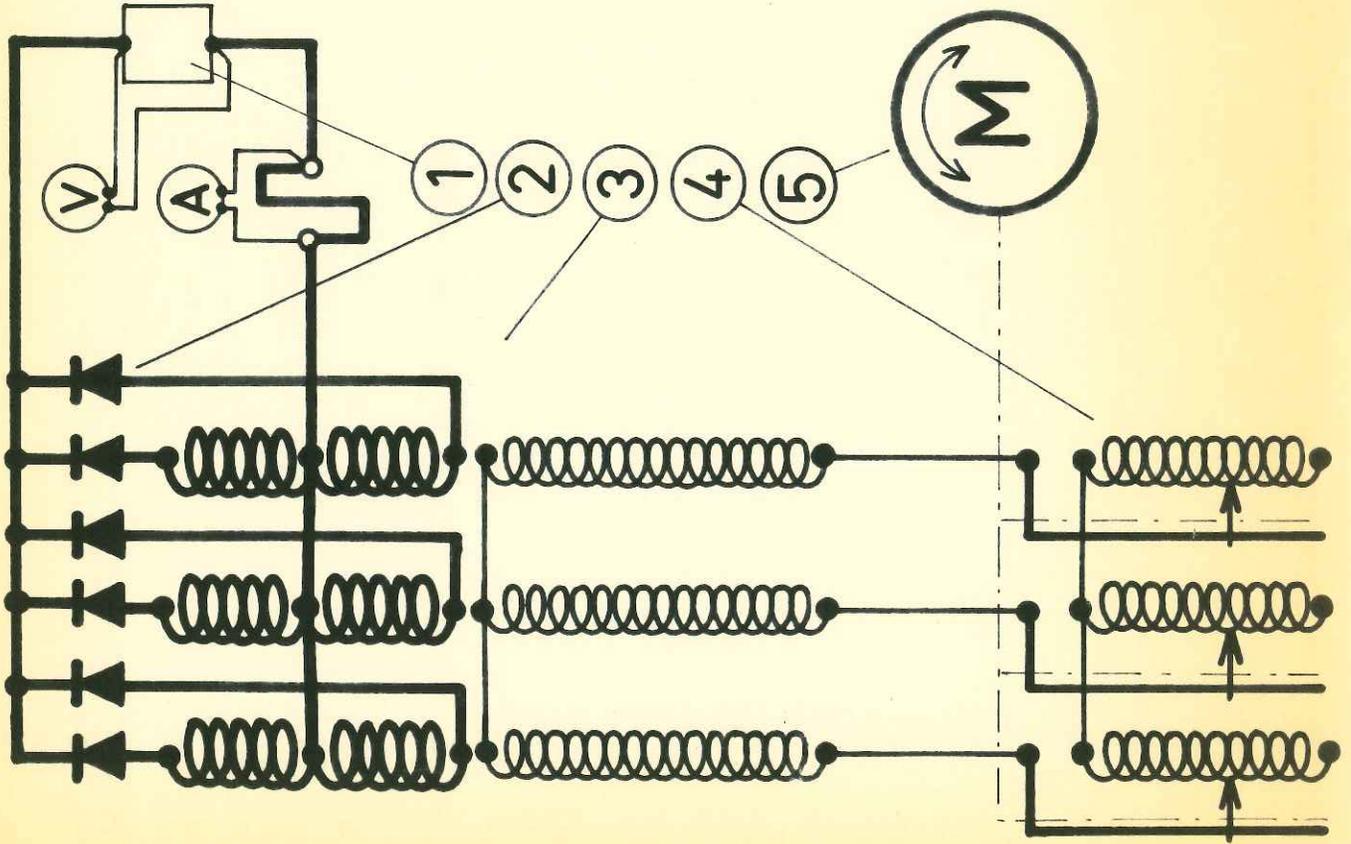
Pour certaines manipulations, il est possible d'enrober le produit à étudier dans du chlorure d'argent (coefficient de friction interne 0,03) ce qui augmente l'hydrostaticité de la pression.

De même, le four en molybdène est enrobé dans l'alumine biscuité, ce qui a pour effet, d'une part, de diminuer le coefficient de friction de l'ensemble (alumine, coefficient de friction = 0,39) et d'autre part d'augmenter la tenue chimique du four en molybdène qui est attaqué par la pyrophyllite à haute température.

Le rôle des petits pistons en KOR est, d'une part de servir d'arrivée de courant, d'autre part, de diminuer la compressibilité de la cellule, donc de permettre une montée plus élevée de pression.

c) Il n'est pas possible de calculer mathématiquement une cellule et seules des études empiriques peuvent faire connaître les épaisseurs des joints, les formes, qui donnent les meilleurs résultats

ALIMENTATION du FOUR



- ①
- ②
- ③
- ④
- ⑤

Four molybdène

Diode

Transformateur hexaphasé

Autotransformateur variable

Moteur deux sens de marche

vitesse variable

b) Le passage du courant

Les arrivées de courant, sur le piston du vérin et sur la table de travail, qui sont isolés du bâti par des feuilles de press-pahn, se font à l'aide de grosses tresses en cuivre.

Le courant traverse les pistons CW qui sont isolés de leurs protections par du press-pahn et de la chambre par les joints en pyrophyllite et téflon.

Les pistons CW touchent les petits pistons KOR qui servent de bornes au four tout en assurant un excellent contact lors de la mise en pression.

Le four est généralement constitué de deux demi-cylindres de molybdène d'épaisseur 2mm. Le produit à étudier est placé au centre du four. L'espace compris entre les demi-cylindres sert au passage des fils de thermocouple qui sont ainsi isolés du four.

Les fils de thermocouple, généralement en chromel-alumel de $\phi = 0,50$ mm, sont soudés bout-à-bout, la perle se trouvant au centre de l'échantillon. Ils sont tirés dans une gorge creusée dans corps central et sortent perpendiculairement aux joints de téflon et de pyrophyllite, ce qui assure leur isolation. La gorge est ensuite remplie de poudre de pyrophyllite afin d'éviter les déformations et cassures lors de la mise en pression. Les fils doivent être laches dans leurs logements.

5. LE CONDITIONNEMENT DE L'ECHANTILLON

La poudre est mise en forme dans une matrice en acier, sous une pression de quelques centaines d'atmosphères au moyen d'une petite presse à main de 10 Tonnes.

Cette phase de préparation est très importante car il importe d'avoir un produit bien compact, ceci afin d'éviter une trop grande compressibilité du corps central.

Le produit, préparé sous forme de cylindre, est ensuite inséré dans un creuset en platine, fermé par une pastille. De cette façon, le produit est entièrement isolé et il n'y a pas de risque de contamination par la pyrophillite ou l'alumine.

C - LES MESURES PHYSIQUES

=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=

1. ETALONNAGE EN PRESSION

a) Points fixes de l'échelle des pressions

Il n'est pas possible de mesurer directement la pression au niveau de l'échantillon. Les seules grandeurs accessibles sont soit la pression d'huile dans le pôt du vérin, soit la mesure de déformations mécaniques par jauges de contraintes d'un cylindre de métal servant de piston inférieur à la "belt".

Il est donc nécessaire d'établir une correspondance entre la pression au niveau de l'échantillon et une des grandeurs physiques mentionnées plus haut.

Il est à noter que cette correspondance n'est valable que pour un montage de cellule bien déterminé et de plus n'est pas rigoureuse, car les conditions de remplissage et de température ne sont jamais identiques à celles de l'étalonnage .

On se sert pour étalonner l'appareil des transitions allotropiques sous pression de métaux qui présentent lors de la transition une variation appréciable de résistivité électrique.

De nombreux chercheurs dans le monde essaient de définir avec précision ces points afin de pouvoir établir avec précision une échelle de pression analogue à l'échelle de température.

Les points servant de repère dans l'échelle des pressions sont considérés comme sûrs jusqu'à 100 kb et ne sont pas encore définis avec précision au-delà. (Certains auteurs indiquent des valeurs différant de plus de 30%)

Les points que nous avons utilisés sont les suivants :

Bi I → Bi II	25,3 kb
Bi II → Bi III	26,8 kb
Tl II → Tl III	37 kb
Cs I → Cs II	41,8 kb

La transition du Césium n'est pas indiquée dans les courbes que nous donnons : elle n'est pas parfaitement reproductible. Cela est dû à la très grande réactivité chimique du Césium et à la difficulté que nous avons rencontrée à préparer les échantillons.

b) Méthode expérimentale

Elle consiste à envoyer un courant constant, relativement faible afin de ne pas chauffer l'échantillon, à travers un petit ruban de métal. La variation de potentiel aux bornes du ruban est pratiquement proportionnelle à la variation de résistance.

L'enregistrement du potentiel ou sa mesure point par point en fonction des grandeurs directement mesurables (pression d'huile ou déformation mécanique) donnent un point d'étalonnage.

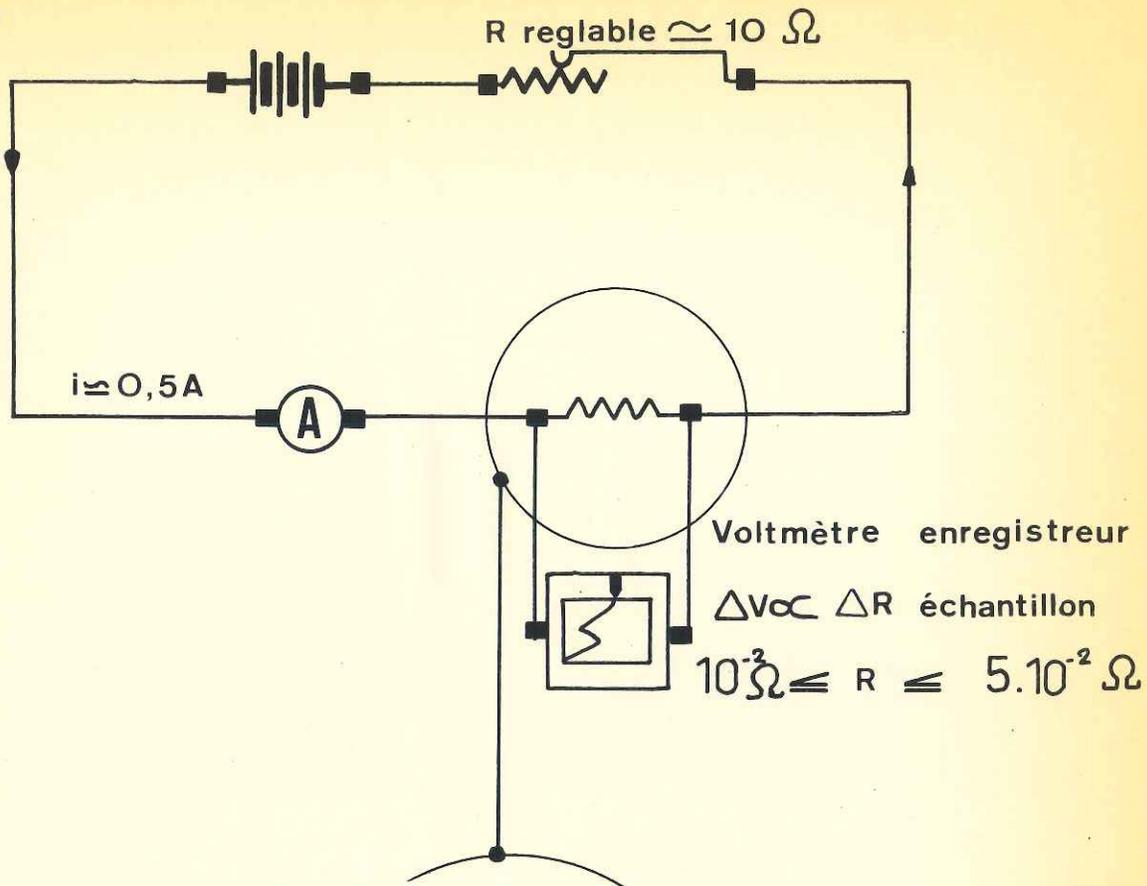
Le ruban de métal peut être placé soit dans l'axe du corps central, soit perpendiculairement à cet axe.

La largeur de la transition pour le bismuth donne une idée approximative du gradient de pression qui règne à l'intérieur du corps central. Le gradient de pression est très faible perpendiculairement à l'axe et est un peu plus important suivant l'axe de révolution, la pression peut être quand même considérée comme quasi-hydrostatique dans le volume occupé par l'échantillon.

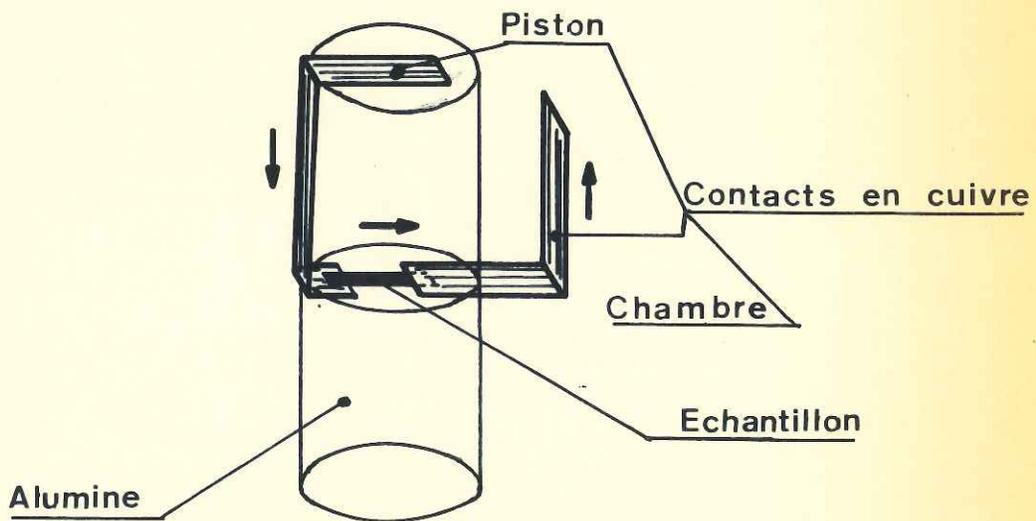
Il est possible de cette manière de tracer la carte des isobares à l'intérieur du volume de travail.

PRINCIPE D'ETALONNAGE EN PRESSION

. Schéma



. Montage de la cellule



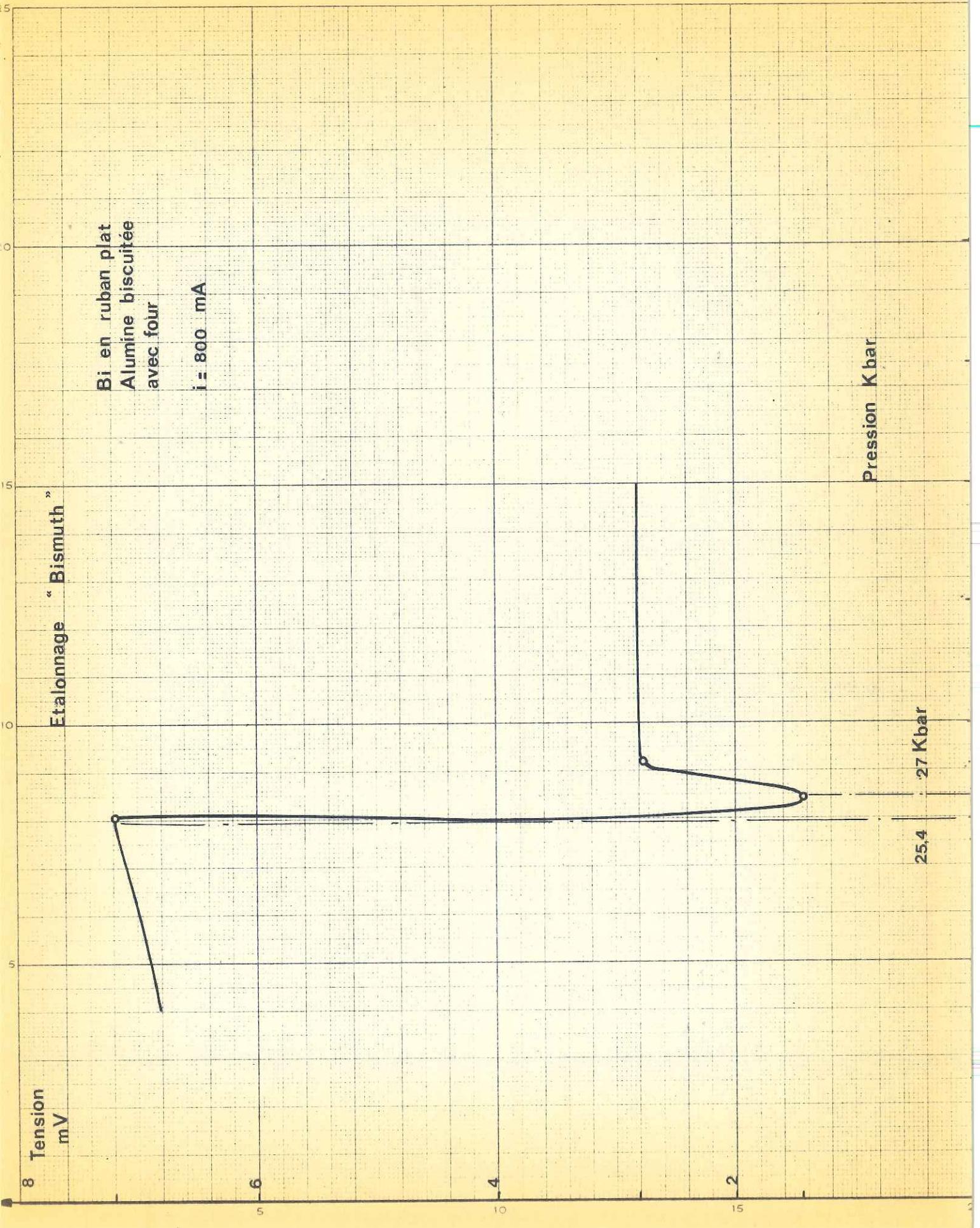
8 Tension
mV

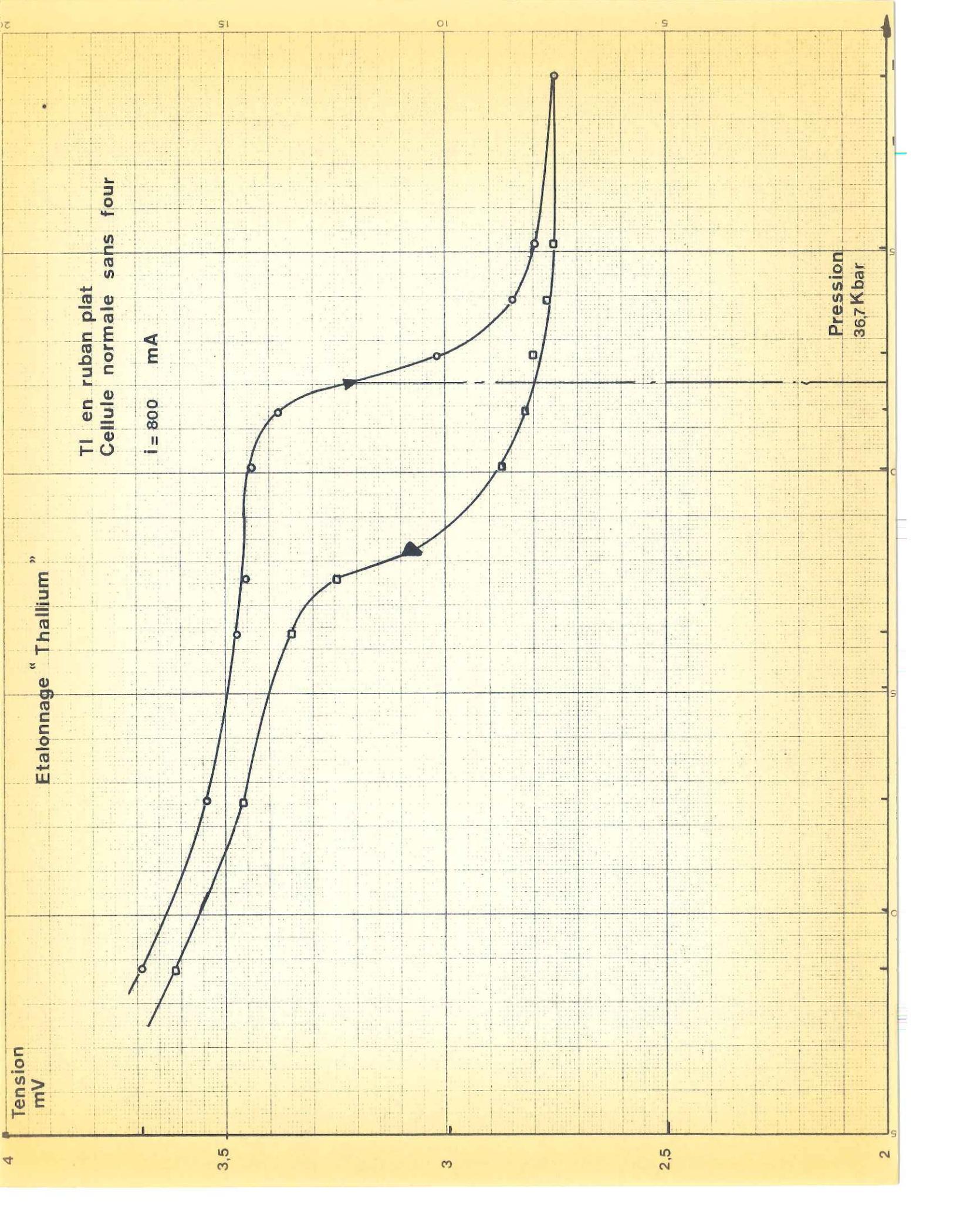
Etalonnage " Bismuth "

Bi en ruban plat
Alumine biscuitée
avec four
i = 800 mA

Pression Kbar

25.4 27 Kbar





La position du point d'étalonnage dépend également du nombre de cycles auxquels on soumet l'échantillon et la mesure est différente selon qu'elle s'effectue à la montée ou à la descente en pression. La pression à laquelle se fait la transition diminue avec le nombre de cycles pour se stabiliser au bout de deux ou trois.

Pour le thallium, par exemple, on remarque la très grande hystérésis et l'importance de la largeur de la zone de transition (non due au gradient de pression) pendant la montée et la descente.

Les points d'étalonnages sont toujours pris pendant la montée, à mi-largeur de la transition, et sont joints par une droite.

c) Le capteur de pression*

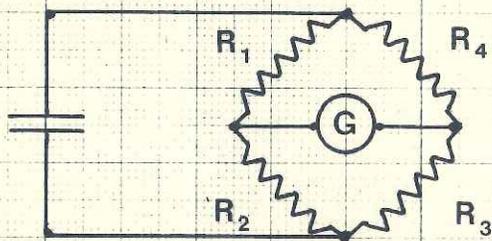
Les grandeurs directement accessibles sont la pression d'huile dans le pôt du vérin (ou la force) et les déformations mécaniques du cylindre inférieur de la "Belt".

Nous avons fait réaliser par la Maison BUDD un dispositif à jauge de contraintes qui délivre une tension proportionnelle à l'effort appliqué. Cet appareil, dérivé des ponts d'extensométrie classiques, est robuste et fidèle, et une fois étalonné permet un enregistrement continu de la pression.

* Le capteur de pression a été réalisé par la Maison BUDD à Neuilly-sur-Seine. Il s'agit d'un prototype.

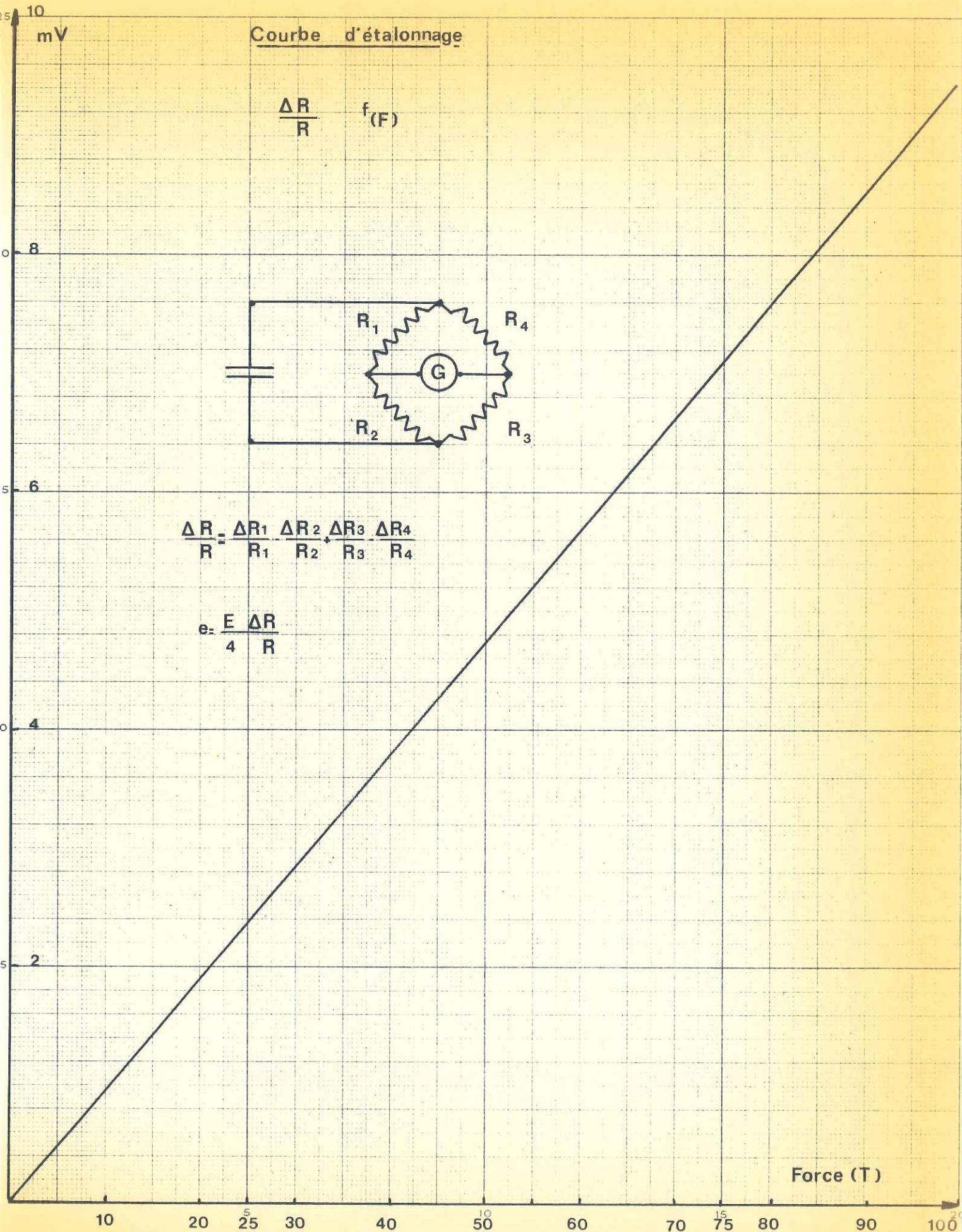
Courbe d'étalonnage

$$\frac{\Delta R}{R} = f(F)$$



$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta R_1}{R_1} + \frac{\Delta R_2}{R_2} + \frac{\Delta R_3}{R_3} + \frac{\Delta R_4}{R_4}$$

$$e = \frac{E}{4} \frac{\Delta R}{R}$$



Force (T)

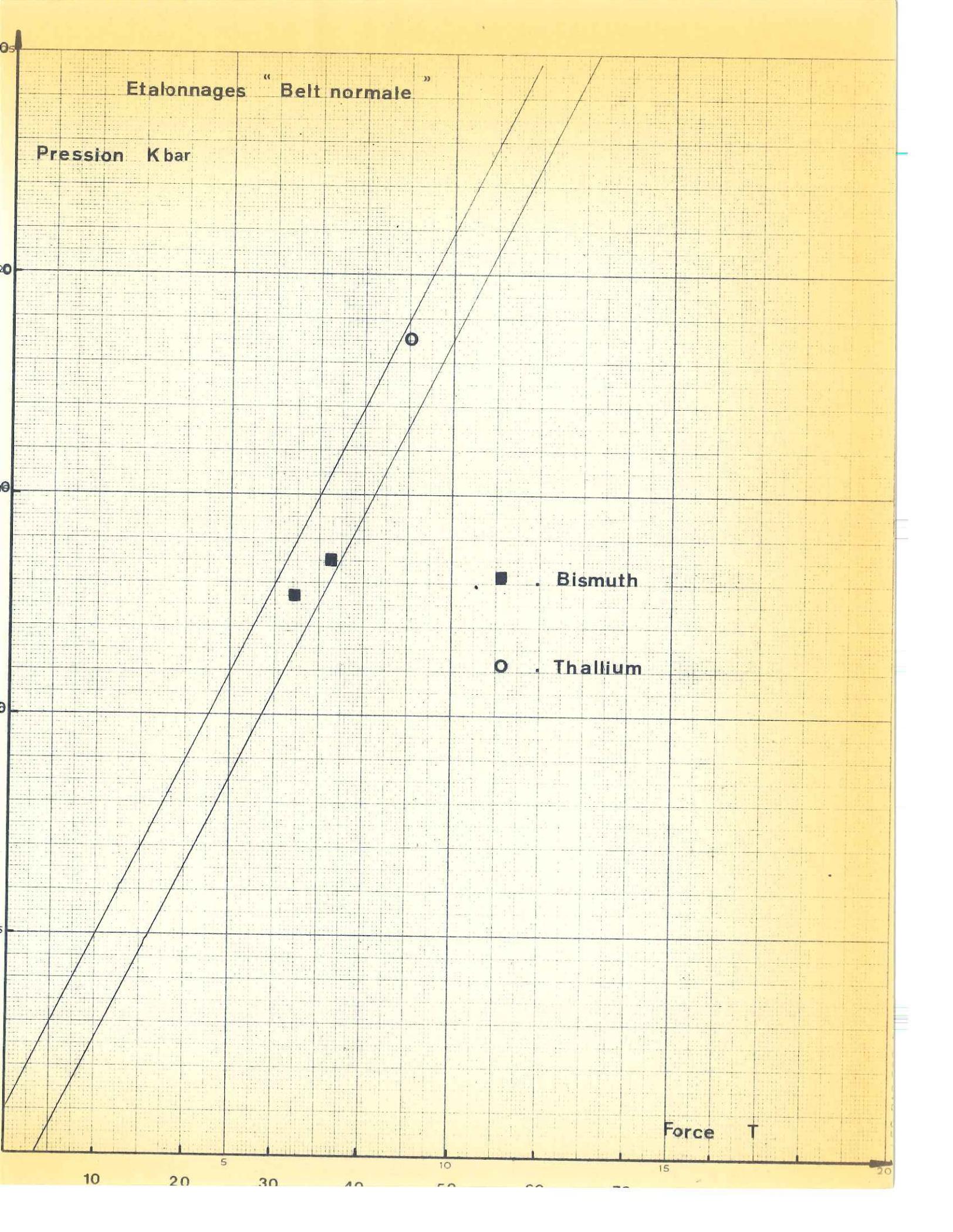
Etalonnages "Belt normale"

Pression Kbar

Force T

■ . Bismuth

○ . Thallium



2. ETALONNAGE EN TEMPERATURE

La méthode de mesure des températures a été décrite plus haut. Le tirage des fils de thermocouple est très délicat et il arrive souvent que les fils se cassent au niveau des coudes.

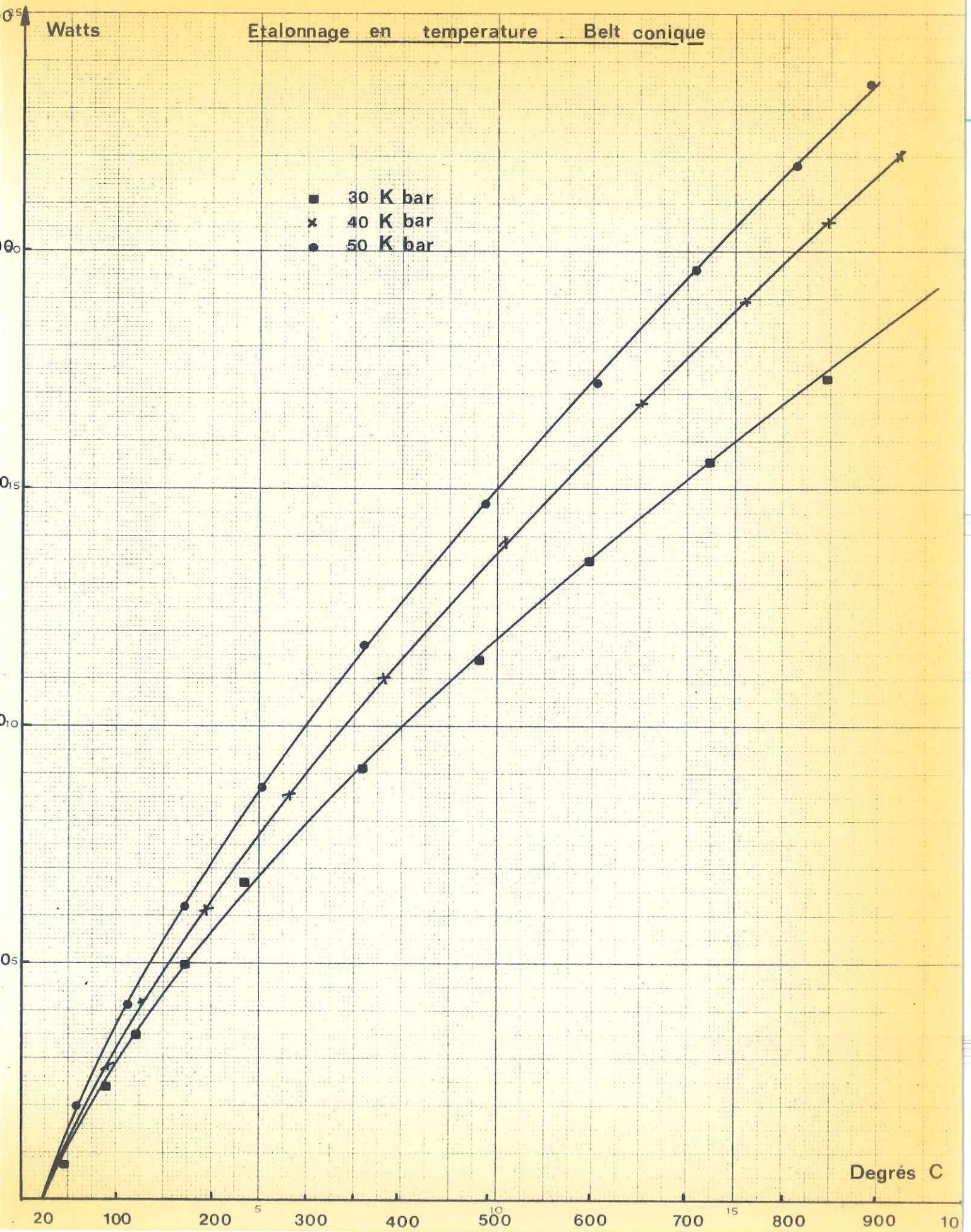
Pour des manipulations routinières qui ne demandent pas une grande précision sur la température, nous préférons étalonner l'appareil en température. Pour cela, nous traçons la courbe $T = f(W)$, W étant la puissance délivrée par le générateur de chauffage, compte tenu des pertes en lignes.

En faisant varier la position de la perle à l'intérieur de la cellule de travail, on peut, pour une puissance donnée, tracer la carte des isothermes ; l'existence d'un assez grand gradient de température fait que nos températures sont données avec une incertitude de 50°C.

3. LA MANIPULATION

a) Le prix

La confection d'une cellule demande quatre heures de travail à un technicien expérimenté. L'usinage du corps central, la confection du four, la mise en place des différents éléments nécessitent aussi 4 heures d'un travail très minutieux.



La manipulation proprement dite, à cause des montées et descentes lentes en pression (environ 2T/mn) impose une surveillance continue d'une demi-journée.

Compte-tenu des autres facteurs tels que le prix du platine, de la pyrophyllite, du CW, et du gros matériel mis en jeu, ces expérimentations sont très coûteuses et nous obligent à limiter le nombre d'expériences et à ne pas chercher à raffiner trop nos résultats.

b) La manipulation

Les montées et les descentes en pression doivent se faire lentement si on veut éviter les explosions dues aux ruptures de joints.

Les montées et les descentes en température sont réglables à volonté. Un arrêt brusque du courant de chauffage permet une chute instantanée de la température à cause de la très faible inertie thermique du four.

Les montées et les descentes en température ne peuvent se faire que lorsque le corps central est sous pression, autrement le fort ampérage nécessaire au chauffage, donnerait naissance à des arcs électriques au niveau des contacts four-pistons en acier K.O.R.

Les quantités de poudre que l'on peut presser et chauffer sont de l'ordre de quelques milligrammes, ce qui est largement suffisant pour l'analyse par rayons-X.

CHAPITRE III

THERMODYNAMIQUE ET CRISTALLOCHIMIE SOUS PRESSION

A - GENERALITES

=0=0=0=0=0=0=

La chimie sous haute pression ne diffère pas essentiellement de la chimie classique. En effet, la matière peut gagner, dans le domaine des hautes pressions, des énergies de l'ordre de 1 Kilocalorie par molécule gramme, énergie relativement faible si on la compare aux énergies de liaison qui sont de l'ordre de 20 à 80 Kilocalories par molécule gramme.

Cependant, si un changement de volume est associé à une réaction, le terme $\int pdv$ dans la fonction enthalpie libre modifie la constante d'équilibre pour une température donnée. Il est évident que les réactions qui donnent naissance à des produits gazeux seront ralenties par application d'une pression (Loi de LE CHATELLIER) alors que les condensations ou les polymersations seront favorisées.

Ainsi, l'application d'une haute pression peut provoquer une réaction qui ne serait pas possible à la pression atmosphérique.

Pour un système thermodynamique qui subit une transformation quelconque, la méthode d'étude des conditions d'équilibre consiste à chercher une fonction d'état du système qui ne puisse varier que dans un sens pour toute transformation compatible avec les conditions expérimentales imposées.

Le *tableau suivant* résume les fonctions d'état associées à la nature de la transformation et les conditions qu'elles doivent remplir pour atteindre un état d'équilibre.

A chacune des phases, on peut attacher une fonction $G(P,T)$; on admet alors que les fonctions $G_A(P,T)$ et $G_B(P,T)$ de ces deux phases sont indépendantes.

Si à une certaine pression, les deux courbes $G_A(T)$ et $G_B(T)$ se coupent en un point, la transition est parfaitement définie pour une température et une pression donnée.

Si la transition $A \rightleftharpoons B$ est possible dans une zone température-pression, la température de transition sera définie comme celle qui correspond à une variation maximum de chaleur spécifique pour une pression donnée. En fait, dans les transitions solide-solide, on rencontre souvent une superposition de ces deux types de transformation et l'importance de la zone d'équilibre entre A et B dépendra de la nature de la discontinuité de G et de ses dérivées.

Pour des raisons de clarté et de compréhension, on a l'habitude de classer les transformations solide-solide en deux types :

- Les transformations du premier type sont dites transformations du 1° ordre ou discontinues.

- Les transformations du 2° type sont dites des transformations du 2° ordre ou continues.

Ainsi, par exemple, la transformation de l'étain gris en étain blanc se fait vers $+ 20^\circ\text{C}$. Cette transformation doit être considérée comme étant du premier ordre car elle fait intervenir un changement de structure cristalline et par là un changement brutal d'énergie.

Cependant, on peut noter dans cette transformation, une certaine hystérésis qui n'est pas due uniquement à la cinétique. Il en est de même pour la transformation du thallium qui admet un changement de phase sous pression et qui sert à l'étalonnage de la "Belt". La courbe donnant l'allure de cette transformation est donnée dans le paragraphe étalonnage.

De nombreux auteurs (UBBEHOLDE, en particulier) ont essayé d'interpréter théoriquement ces transformations en faisant intervenir d'autres termes énergétiques (énergie de contrainte, énergie de surface...) dans la fonction G.

A l'heure actuelle, il n'existe pas de théorie générale qui puisse expliquer de façon satisfaisante les transformations solide-solide.

La thermodynamique classique dans laquelle on ne tient compte que des paramètres fondamentaux P, T ne reflète la réalité que d'une façon plus ou moins exacte selon les composés étudiés.

b) Variance d'un système à un constituant

On rappelle que la variance d'un système thermodynamique est le nombre de variables indépendantes qui peuvent être modifiées sans que soient changés le nombre des phases et des constituants.

La variance d'un système en équilibre est égale au nombre des constituants augmenté du nombre de variables extérieures et diminué du nombre de ses phases. (*Règle de GIBBS*).

$$V = C + n - \phi \quad \left\{ \begin{array}{l} C : \text{nombre de constituants indépendants} \\ \phi : \text{nombre de phases} \\ n : \text{variables extérieures} \end{array} \right.$$

En première approximation, on prend $n = 2$ (pression et température).

Dans le cas d'un système à un constituant $V = 1$; les deux phases peuvent exister simultanément, c'est-à-dire que dans le diagramme d'équilibre P-T, il existe une courbe $P = f(T)$ qui sépare les régions d'existences de ces deux phases.

En fait, si on considère d'autres termes énergétiques dans la fonction G, on ne peut appliquer strictement cette règle, et la variance peut prendre n'importe quelles valeurs supérieures à 1.

2. TRANSFORMATION DU 1^o ORDRE

Comme les transformations induites par pression sont à prédominance du 1^o ordre, nous insisterons surtout sur ce type de transformation.

a) Equation de CLAUSIUS-CLAPEYRON

On demontre facilement que

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{équilibre}} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

b) Evolution d'une réaction

Supposons que pour une température et une pression données, il y ait coexistence des deux phases, c'est-à-dire que $G_A = G_B$; si nous modifions la température et la pression respectivement de δT , δP , les enthalpies libres deviennent pour le système constitué par les éléments initiaux $G_A + \delta G_A$ et pour le système constitué par les éléments finaux $G_B + \delta G_B$.

Une réaction aura lieu de A vers B, si

$$G_A + \delta G_A > G_B + \delta G_B$$

$$\delta G_A > \delta G_B \quad \text{ou} \quad \delta(\Delta G) < 0$$

$$\delta(\Delta G) = -(\Delta S)\delta T + (\Delta V)\delta P$$

donc $-(\Delta S)\delta T + (\Delta V)\delta P < 0$

ou $-\left(\frac{\Delta H}{T}\right)\delta T + (\Delta V)\delta P < 0$

a) Modification de la température à pression constante

La condition précédente s'écrit :

$$-\left(\frac{\Delta H}{T}\right)\delta T < 0 \quad \text{ou} \quad (\Delta H) \cdot \delta T > 0$$

C'est-à-dire que la transformation s'accompagne d'une absorption de chaleur.

REMARQUE :

La transformation s'accompagne donc d'une augmentation d'entropie qui peut être de nature très différente suivant les composés (*ex* : une occupation désordonnée des sites, ou une occupation de sites plus symétriques).

β) Modification de la pression à température constante.

La condition précédente s'écrit :

$$(\Delta V)\delta P < 0$$

c'est-à-dire que la transformation s'accompagne d'une diminution de volume.

γ) Modification simultanée de la pression et de la température.

Il faut envisager deux cas :

- *La phase B est une phase haute pression et haute température.*

Dans ces conditions

$$\Delta V < 0 \quad \text{et} \quad \Delta H > 0$$

La température de la transformation diminue quand la pression augmente

$$\frac{dP}{dT} < 0$$

La forme haute pression a une plus grande entropie que la forme basse pression.

- La phase B est une phase haute pression et basse température

Dans ces conditions

$$\Delta V < 0 \quad \text{et} \quad \Delta H < 0$$

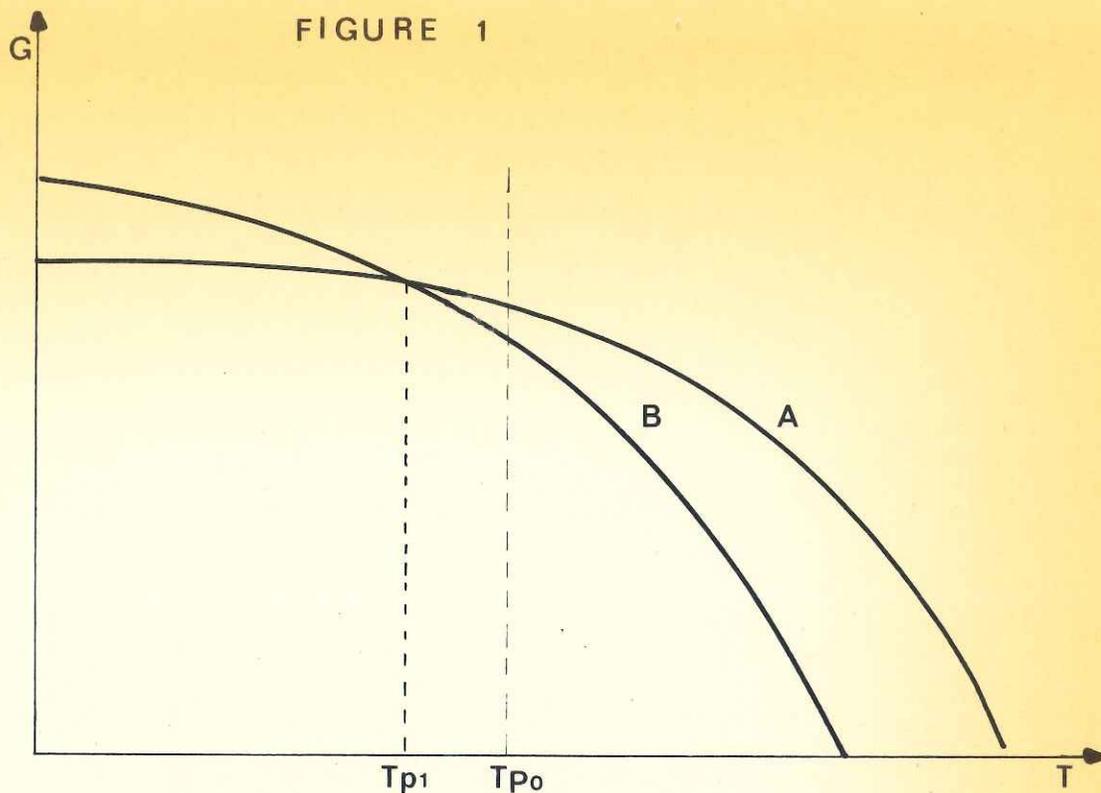
La température de la transformation augmente quand la pression augmente.

La forme haute pression a une plus petite entropie que la forme basse pression.

La température de transformation de la phase A \rightarrow B à pression ordinaire peut être inférieure à la température de cristallisation de la phase B de telle sorte que la phase B est impossible à obtenir dans les conditions normales de pression.

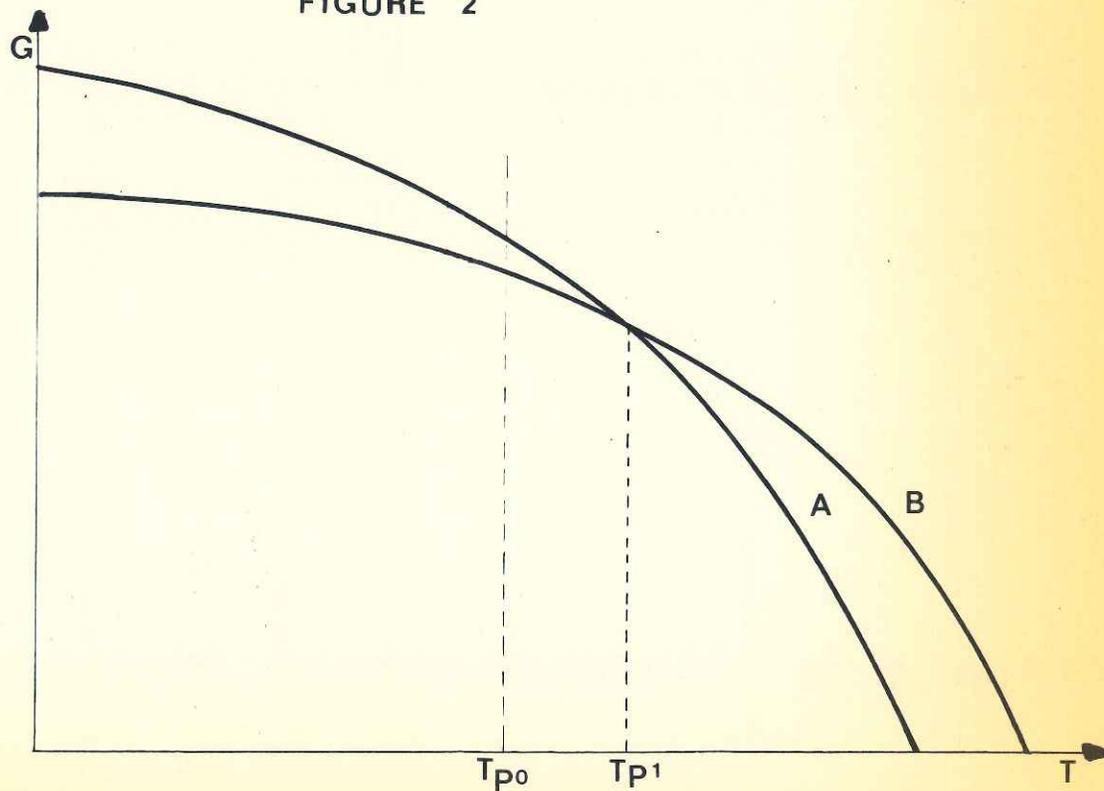
Dans les figures 1 et 2 sont indiquées de façon schématique les allures des fonctions G qui correspondent aux deux types de transformation sous pression pour un système monovariant.

FIGURE 1



Coupe G-P-T a la pression $P_1 > P_0$

FIGURE 2



Coupe G-P-T a la pression $P_1 > P_0$

T_{P_1} représente la température de transition entre les phases A et B à la pression P_1 .

T_{P_0} représente la température de transition à la pression P_0 .

Dans la *figure 1*, B est la phase haute température et haute pression, alors que dans la *figure 2*, B est la phase basse température et haute pression.

3. COURBES D'EQUILIBRE P(T)

A l'équilibre, la courbe $P(T)$ partage l'espace en 2 régions d'existence des phases A et B.

La tangente à la courbe est donnée par l'équation de CLAPEYRON

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

En général, les différences de volume entre les deux phases sont de l'ordre de 10% ou plus et sont prépondérantes par rapport aux autres phénomènes tels que la dilatation et la compressibilité.

D'autre part, pour des températures suffisamment élevées par rapport à la température de Debye, on peut considérer que la chaleur spécifique d'un solide est à peu près constante, donc $\frac{\Delta H}{T}$ est indépendant de la pression et de la température. En première approximation

$$\frac{dP}{dT} = c \frac{t}{T^2}$$

par conséquent, la frontière entre les deux phases est une ligne droite.

A $T = 0^\circ\text{K}$, d'après le 3ème principe de la thermodynamique $\Delta S = 0$ pour des substances pures. Par conséquent, si la frontière entre les deux phases coupe l'axe des pressions

$$\frac{dP}{dT} = 0$$

a) La phase B est une phase HP-HT

Dans ces conditions $\frac{dP}{dT}$ est négatif, la frontière entre les deux phases A et B ne peut avoir que la forme de la courbe A.

On peut distinguer deux régions I et II.

Dans la région I : $\frac{dP}{dT}$ varie avec la température jusqu'à une température supérieure à la température de DEBYE.

Dans la région II, on peut considérer que $\frac{dP}{dT}$ est constant.

b) La phase B est une phase HP-BT

Dans ces conditions $\frac{dP}{dT}$ est positif. Deux cas possibles sont à considérer.

a) La courbe intersecte l'axe des pressions : alors, de même que précédemment, on ne peut avoir comme frontière entre les phases A et B, que la courbe B.

β) La courbe n'intersecte pas l'axe des pressions : on ne peut avoir comme frontière entre les phases A et B que la courbe C.

Dans la littérature, on trouve de très nombreux exemples de transformation du type a, b(α) et b(β) ; (courbes A, B et C).

4. CINÉTIQUE DES REACTIONS

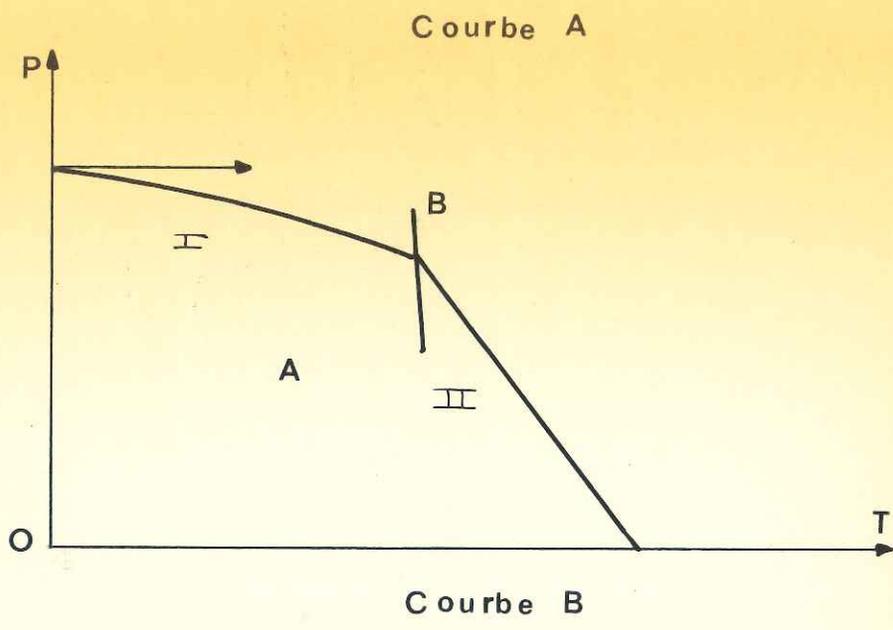
Le taux de transformation d'une phase A en une phase B est déterminé par la barrière énergétique qu'il faut franchir pour que la réaction se fasse.

La définition de la cinétique dans une réaction solide-solide présente les mêmes difficultés que pour la classification des transformations, car le mécanisme en est inconnu. Seule, une étude empirique et un modèle adapté à chaque cas est possible. On peut quand même dégager quelques idées qualitatives.

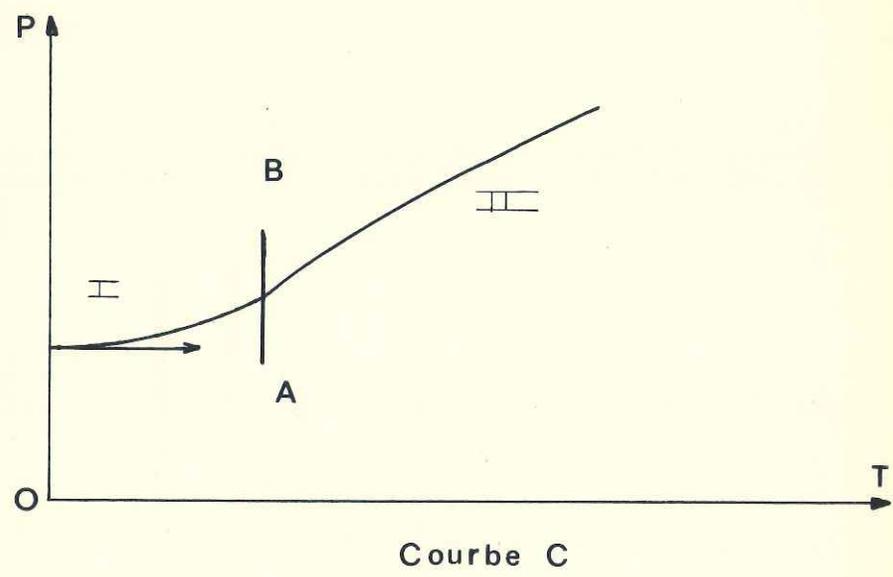
a) Cinétique des transformations à pression atmosphérique

L'équation de base est celle classique d'ARRHÉNIUS

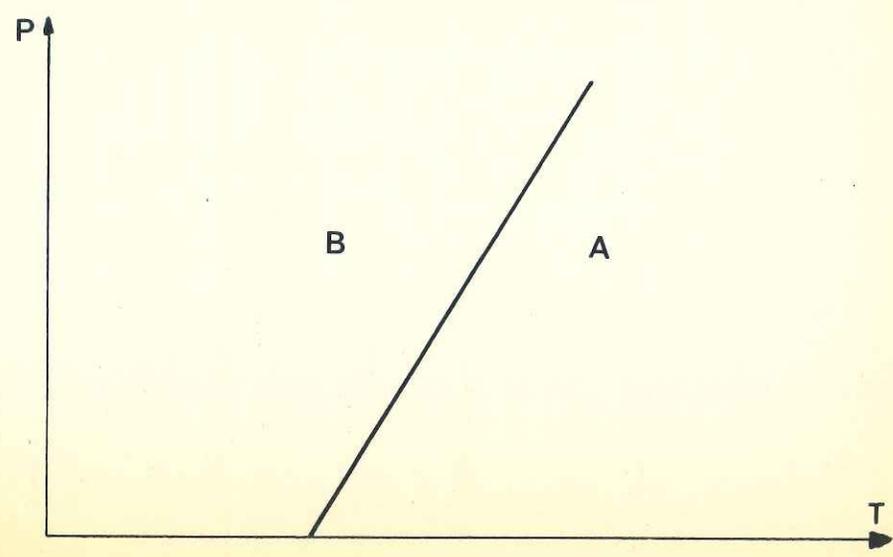
$$k_0 = A \exp \left(-\frac{E_a}{kT} \right) \quad \left\{ \begin{array}{l} E_a : \text{énergie d'activation} \\ A : \text{constante dépendant de la transformation} \\ k_0 : \text{taux de transformation} \end{array} \right.$$



a



b(α)



b(β)

b) Cinétique des transformations sous pression

De la même façon, on peut définir une équation de base pour une transformation sous pression :

$$k_p = k_o \exp \left(-\frac{p\Delta V^*}{kT} \right) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta V^* : \text{Volume d'activation} \\ k_o : \text{taux de transformation à } p = 0 \text{ atmosphère} \\ k_p : \text{taux de réaction à } p \text{ atmosphère} \end{array} \right.$$

On se heurte aux mêmes difficultés que précédemment car on ne sait si ΔV^* est dû à un processus de diffusion ou à tout autre phénomène.

Instinctivement, on peut penser que si le processus de diffusion est assez important, la pression aura une influence retardaire sur la cinétique.

Si, il existe dans la littérature de nombreux travaux théoriques qui tentent d'expliquer ces phénomènes de cinétique, il semble bien que de nombreuses études soient encore nécessaires pour rendre compte de façon satisfaisante de la cinétique des transformations.

c) Rétention d'une forme métastable

Lors d'une transformation du 1^o ordre, deux cas peuvent se produire en ce qui concerne les positions relatives des domaines de stabilité des phases A et B dans le diagramme de CLAPEYRON.

Il peut s'agir soit de transformations énantiotropes ou monotropes. Seules, les premières peuvent être mises en évidence avec

notre appareillage.

Chacun des états solides A et B a un domaine de stabilité propre. Dans les conditions de température et de pression définies par le point S, on est dans le domaine du solide A.

Si l'on augmente la pression à température constante, le point figuratif se déplace en M qui appartient toujours au domaine de la phase A.

Si l'on augmente maintenant doucement la température à pression constante, le point figuratif franchit la courbe d'équilibre et vient en L ou en Q, domaine de la phase B. (sur la *figure 1*, la courbe d'équilibre correspond à une transformation phase BT-BP \rightarrow phase HT-HP).

Si on avait chauffé brusquement, on aurait pu passer de M en Q et ainsi ne pas mettre en évidence la transformation A \rightarrow B.

De même, en refroidissant brusquement à partir de L ou Q, il peut y avoir un retard à la transformation de B \rightarrow A et on observe ainsi en S la forme B.

C'est le phénomène de trempe que l'on utilise couramment pour obtenir à la température ambiante des formes qui n'y sont pas stables.

Dans le cas où la phase de départ est une forme HT-BP (*figure 2*), le processus est le même si ce n'est que le point figuratif franchit la courbe d'équilibre lors de la montée en pression.

Cependant, il est nécessaire de chauffer jusqu'en L de façon à atteindre la température de cristallisation du produit.

Figure 1

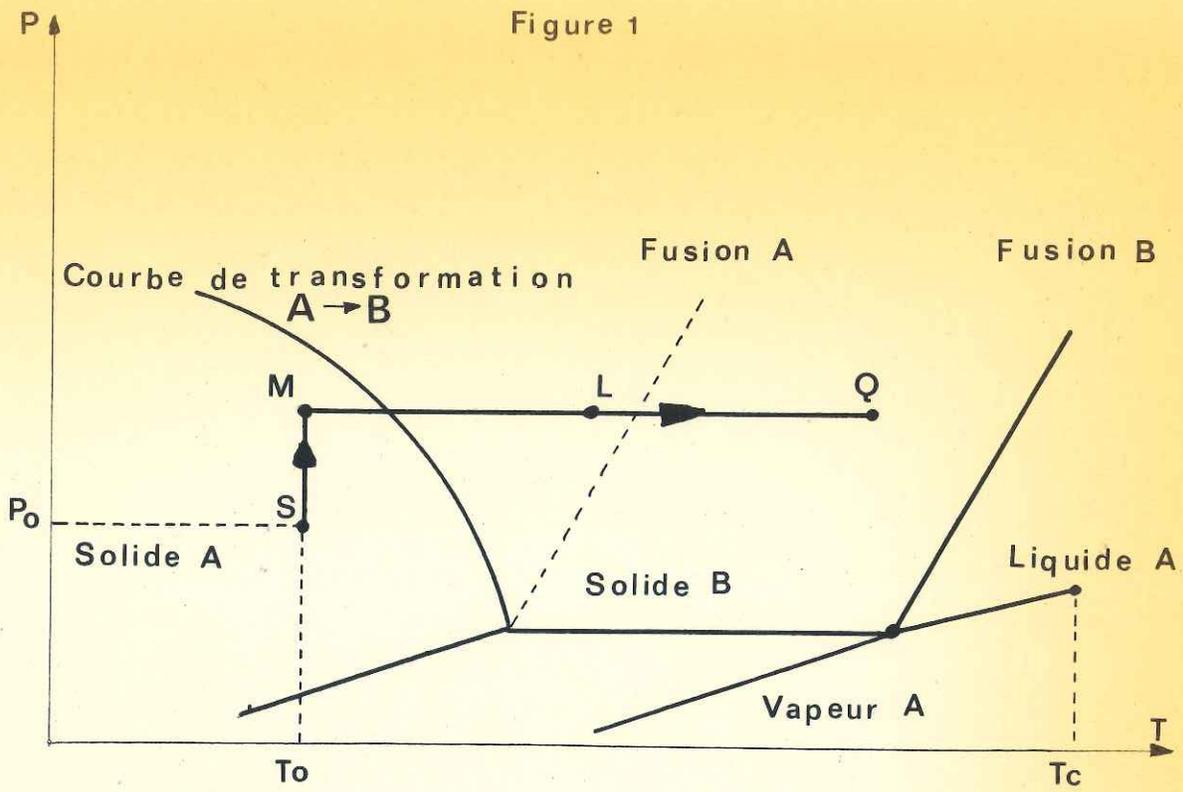
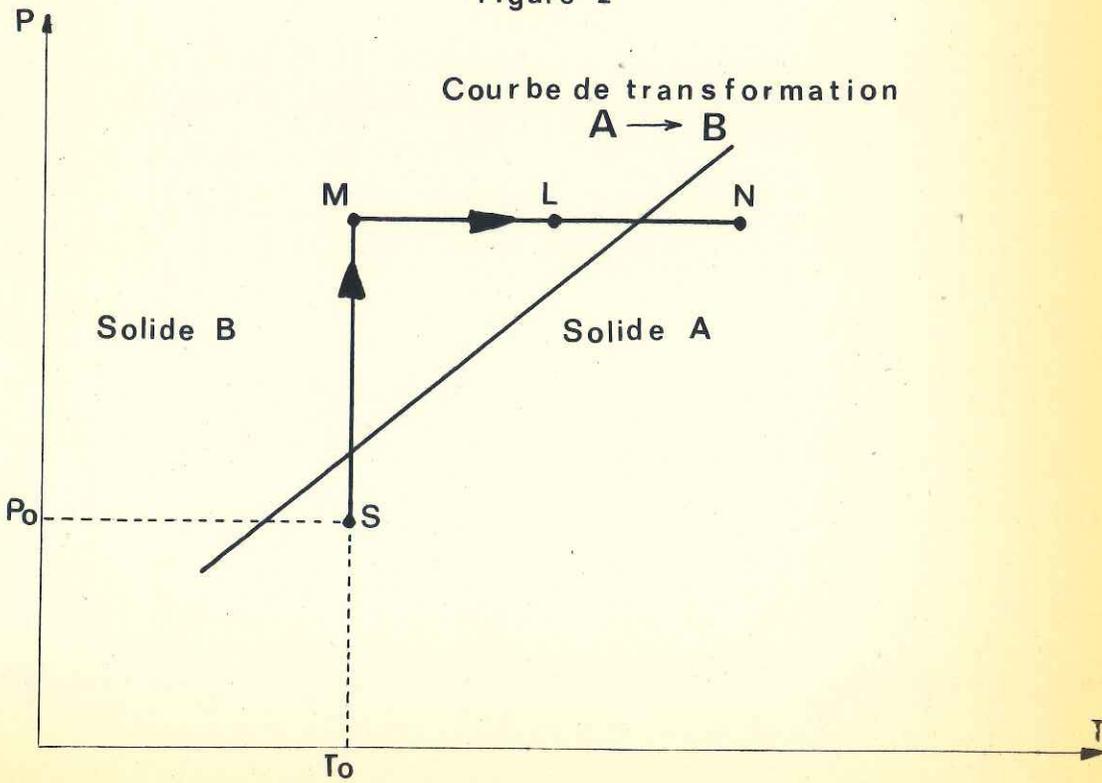


Figure 2



C'est à postériori, une fois les conditions de température et de pression déterminées que l'on pourra classer thermodynamiquement les transformations induites par pression et obtenir des données thermodynamiques intéressantes pour des études à pression ordinaire.

Il est donc nécessaire de faire appel à d'autres critères plus ou moins empiriques qui permettent de prévoir des transformations hautes pressions.

1. AUGMENTATION DE LA COORDINENCE

Si on considère un système de sphères de même rayon et d'égale compressibilité, il est facile de voir que le pourcentage de l'espace occupé est maximum pour une structure du type cubique face centrée et va en augmentant du cubique simple, en passant par le cubique centré. (le pourcentage d'espace occupé pour un hexagonal compact est évidemment le même que pour un cubique face centrée).

En même temps, la coordinence passe de 4 (cubique simple) à 8 (cubique centrée) pour aller à 12 (cubique face centrée).

On peut donc penser que la pression va favoriser une augmentation de la coordinence.

On trouve dans la littérature de nombreuses transformations de corps simples qui vérifient cette loi avec aussi quelques exceptions pour des corps simples, car les hypothèses de départ peuvent être discutées. Cependant, on peut la considérer comme générale quand il s'agit de transformations d'oxydes ou de chalcogénures. En effet, les gros anions

(oxygènes,...) ont une plus grande compressibilité que les cations (métaux) qui sont situés dans les interstices des gros ions, le rapport rayon ionique oxygène/rayon ionique métal va diminuer et ainsi le nombre de coordinence pour les cations métalliques doit augmenter. Il n'a pas encore été trouvé d'exceptions à cette règle pour les transformations d'oxydes sous pression.

2. AUGMENTATION DES DISTANCES INTER-ATOMIQUES AVEC LA COORDINENCE

GOLDSCHMIDT a calculé expérimentalement, pour de nombreux composés existants, les distances inter-atomiques et a montré que ces distances diminuent quand la coordinence diminue, en gros de 3% pour une coordinence 8, de 4% pour une coordinence 6 et de 12% pour une coordinence 4, par référence aux rayons des ions libres.

Pour les composés ioniques, cette règle empirique peut être expliquée par la forme que prend l'énergie de réseau

$$U = -NA \frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

A : constante de Madelung

B : constante dépendant du cristal

Le terme $-NA \frac{e^2}{r}$ représente l'énergie électrostatique et ne dépend que du type de structure et de la charge des ions.

Le terme $\frac{B}{r^n}$ représente l'énergie de répulsion de BORN entre une paire d'ions (pour toutes les paires) n étant de l'ordre de 9.

ZACHARIASEN a montré que pour deux réseaux P et Q de constantes de Madelung A_p et A_q et de nombres de coordinences K_p et K_q :

$$\left(\frac{r_p}{r_q} \right)^{n-1} = \frac{K_p A_q}{K_q A_p}$$

Si on connaît les valeurs des constantes de Madelung pour une certaine valeur de n , on peut calculer la variation de distances atomiques en fonction de la coordinence.

Les valeurs trouvées par cette méthode sont en excellent accord avec celles calculées expérimentalement par GOLDSCHMIDT et en première approximation, on peut identifier le nombre n avec le nombre de coordinence.

3. UTILISATION DU TABLEAU PERIODIQUE

Comme il a été vu plus haut, la pression a pour effet, dans les composés ioniques, de diminuer le rapport rayon ionique oxygène/rayon ionique métal.

La structure sous pression va donc se rapprocher d'une structure à pression ambiante où le rayon ionique du métal est plus grand (toutes choses chimiques égales par ailleurs). Cette simple remarque peut donner des indications pour la prévision de nouvelles formes haute-pression.

Si on regarde le tableau périodique par colonnes, on s'aperçoit que les rayons ioniques vont en augmentant de haut en bas. *Ex* : on pouvait espérer que sous-pression SiO_2 pourrait avoir une structure isomorphe de GeO_2 .

Cette nouvelle structure a en effet été mise en évidence simultanément par COES et SHISTOV.

Si, maintenant on regarde le tableau périodique par ligne, on s'aperçoit que les rayons ioniques vont en augmentant de la gauche vers la droite.

Par exemple : on pouvait espérer que sous-pression, ZnO (wurtzite à pression ambiante) pourrait se transformer en une forme isomorphe de $NiO(ClNa)$. Cette nouvelle structure a en effet été mise en évidence par DRICKAMER.

REFERENCES DES CHAPITRES I - II - III

=====
=====

I - OUVRAGES GENERAUX

1. *High Pressure Technology* by Edward W. COMINGS, Mac Graw Hill, Co. Inc. NY, Toronto, London.
2. *Moderne very high pressure technique* by R.H. WENTORF, Butterworth, London, 1962.
3. *Advances in high pressure Research* by R.S. BRADLEY, School of chemistry, the University of Leeds, England.
4. *Physics of Solids at high pressure* by C.T. TOMIZVKA and R.M. EMERICK, Academic Press, N.Y. and London (1965)
5. *A Survey of high pressure effects of Solid* by K.L. VRIES, G.S. BAKER, P. GIBBS, University de UTAH, Oct. 1960.
6. *Annotated bibliography on high pressure technology* compiled by A. ZEITLEN, Butterworth.
7. *High Pressure measurements* by A.A. GIARDINI, E.C. LLOYD, Butter worth, Scientific publication Inc, Washington, 1963.
8. *The Physics of high pressure* by BRIDGMAN, London, G. Bell and Sons, Ltd, 1952
9. *The Physics and chemistry of high pressure* (papers read at the Symposium held at Olympia, London 27-29 June 1962; Edited by Soc. of Chem. industry 14 Belgrave square London
10. *Physics of high pressure and the condensed phase* by VAN ITTERBEEK, Amsterdam, North Holland publishing Cy (1965)
11. *Progress in very high pressure research* by BUNNY, W.R. HIBBARD, H.M. STRONG John Wiley and son's Inc, N.Y. and London

12. *High Pressure Physics and Chemistry* by R.S. BRADLEY, Academic Press, 1963, London and N.Y. (2 volumes).
13. *Phase transitions in Solids* by SMOLUCHOWSKY and all., John Wiley and Sons, 1951
14. *Physico-chemical effect of pressure* by S.S. HAMANN, Butterworth, 1957, London
15. *Solids under pressure* by Paul WILLIAMS and Douglas M. WARSCHAUER, Mc Graw Hill book comp. Inc.

II - RAPPORTS DU COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE DU GROUPE HAUTE PRESSION

1. *Etude systématique d'un appareil générateur de haute pression statique dans un milieu solide* par M. CONTRE
2. *Etalonnage de 0 à 100 kbar de divers appareils générateurs de pression statique en milieu solide*, par M. CONTRE, C. ROUX, M. RAPIN.
3. *Enclume annulaire X* par M. CONTRE
4. *Enclume du type annulaire du type "Belt" simple* par M. CONTRE
5. *Rapports de missions de différents membres de la D.A.M.*

III - THESES

1. *2° Sujet de Diplôme de Mme Le FUR, Grenoble, 1965*
2. *Structural investigations on some oxides and other chalcogenides at normal and very high pressures* by J.M. ROOYMANS, Philips Laboratory Eindhoven.

IV - SEMINAIRE

Séminaire de Mme ALEONARD, Grenoble (1968)

CHAPITRE IV

TRANSFORMATION SOUS HAUTE PRESSION DE LA FORME HEXAGONALE
DE $MnT'O_3$ ($T' = Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) EN UNE FORME PEROVSKITE

A - INTRODUCTION
 =0=0=0=0=0=0=0

Les composés de formule $MnTO_3$, dans lesquels T est la terre rare (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) sont des pérovskites à déformation franchement orthorhombique, du type $GdCoO_3$ cristallisant dans le groupe d'espace centro-symétrique Pbnm. Par contre, les composés $MnT'O_3$, dans lesquels T' est une terre rare à rayon ionique plus petit (Ho, Er, Tm, Yb, Lu ainsi que Y) cristallisent dans une structure hexagonale du type $MnLuO_3$ appartenant au groupe d'espace non centro-symétrique $P6_3cm$, douée de propriétés ferroélectriques intéressantes, totalement différente de la structure pérovskite.

Alors que Mn et T ont dans la pérovskite les coordinences respectives 6 et 8 (au moins), celles-ci sont dans la structure hexagonale 5 et 7 respectivement. Le *tableau I*, qui rassemble les rayons ioniques (de GOLDSCHMIDT) des terres rares correspondant à la coordinence 6, met en évidence la coupure intervenant au niveau du dysprosium.

Tableau I

Rayon des ions trivalents

T^{+3}	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Y*	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
r_T	1,18	1,16	1,15	1,13	1,11	1,07	1,06	1,05	1,04	1,04	1	0,99

* Un bimorphisme a été signalé par FORRAT.

On considère généralement le paramètre t de GOLDSCHMIDT

$$t = r_T + r_O / (r_{Mn} + r_O)\sqrt{2}$$

r_T : rayon ionique de la terre rare,

r_{Mn} : rayon ionique de $Mn^{+3} = 0,70 \text{ \AA}$

r_O : rayon ionique de $O^{-2} = 1,32 \text{ \AA}$

comme une mesure du degré de déformation des sites dans la structure pérovskite.

Lorsque $t = 1$, on a affaire à une pérovskite cubique ; pour des déviations faibles de t , la structure est déformée.

B - APPLICATION DES REGLES DE CRISTALLOCHIMIE SOUS PRESSION A $MnHoO_3$

La valeur de t qu'on attribuerait à une structure hypothétique pérovskite de $MnHoO_3$ serait très légèrement inférieure à $t = 0,835$, ce qui correspond approximativement à $MnDyO_3$. Il n'y aurait donc, à priori, aucun empêchement théorique à l'existence d'une telle structure. Par ailleurs, partant des paramètres de $MnTO_3$, on peut assigner des paramètres a , b , c extrapolés à la maille de $MnHoO_3$.

Le *tableau II*, nous permet de voir que d'une part l'adoption par $MnHoO_3$ de la structure pérovskite entraînerait une diminution de volume de $61,6 - 56,5 \text{ \AA}^3$ par molécule soit d'environ 10%. D'autre part, l'examen des structures hexagonale et pérovskite montre que la règle générale des composés ioniques est vérifiée, c'est-à-dire qu'une augmentation de la densité est

Tableau II
Paramètres de $MnTO_3$

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$V_{mol} (Å^3)$
MnCeO ₃	5,537	5,557	7,812	60
MnPrO ₃	5,477	5,477	7,731	58
MnNdO ₃	5,378	5,554	7,653	57
MnSmO ₃	5,376	5,788	7,520	59
MnGdO ₃	5,338	5,879	7,450	58,5
MnDyO ₃	5,295	5,847	7,399	57
MnHoO ₃ (forme hypothétique)	5,27	5,84	7,36	56,5
Composé	a (Å)	a (Å)	c (Å)	$V_{mol} (Å^3)$
MnHoO ₃ (forme hexagonale)	6,14	6,14	11,4	61,5

accompagnée par une plus grande coordinence des cations. On peut donc maintenant avancer que la forme pérovskite de $MnHoO_3$ doit pouvoir exister ($t \neq 0,835$) comme une forme haute pression de la forme hexagonale.

C - CONDITIONS EXPERIMENTALES DE LA TRANSFORMATION DE $MnHoO_3$
=0=

$MnHoO_3$ a été pressé au moyen de l'appareil décrit dans le *chapitre II*. De nombreux essais ont été effectués à des pressions et des températures différentes.

La transformation, la plus nette, a eu lieu pour une pression de $P = 45$ kb à une température de $T = 950^\circ C$. Le produit a été soumis à la pression pendant deux heures environ, puis a été trempé par arrêt du courant de chauffage.

L'examen du diagramme de R.X., du produit final, obtenu au moyen d'une chambre à focalisation (λ du fer) a montré que la transformation a été quasi-totale, et que le produit était bien cristallisé. Les raies ont pu être indexées dans le groupe d'espace orthorhombique Pbnm, avec les paramètres

$$\begin{aligned} a &= 5,26 \overset{\circ}{\text{A}} ; \\ b &= 5,84 \overset{\circ}{\text{A}} ; \\ c &= 7,35 \overset{\circ}{\text{A}} ; \end{aligned}$$

peu différents des valeurs extrapolées du *tableau II*.

Une isomorphie complète est observée entre $MnHoO_3$, forme haute pression, et les composés $MnTO_3$, forme pérovskite, orthorhombique déformée.

L'étude du diagramme P-T, d'au moins un des composés de la famille $MnTO_3$, s'impose si l'on veut connaître la nature thermodynamique de la transformation cristallographique. L'appareillage, dont nous disposons, ne permet pas de suivre une réaction entre solides et par là, d'arriver au point exact P-T de la transformation. Une amélioration envisagée est la mise au point d'un dispositif d'analyse thermique différentielle sous pression.

Le processus pour cette étude a consisté à effectuer de nombreux essais dans lesquels on faisait varier les paramètres expérimentaux, P et T, de façon presque systématique.

Dans le *tableau IV*, nous donnons les conditions expérimentales sur lesquelles on peut tirer des conclusions thermodynamiques sûres.

Tableau IV
Conditions expérimentales

	Pression (k b)	Température (° C)	Durée de chauffage (h)	Remarques
α)	42	20	2	Aucune transformation
β)	45	950	1 h 30	Produit non identifié, mal cristallisé. Pas de transformation.
γ)	45	900	3	Produit assez mal cris- tallisé. Transformation.
δ)	35	650	2	Transformation Produit bien cristallisé.
ε)	35	1000	2	Aucune transformation

$\alpha) P = 42 \text{ kb}, T = 20^\circ\text{C}$

Nous ne notons aucune transformation. Ce point peut appartenir à la région d'existence de la phase haute pression, mais la température de l'expérience est très au dessous de la température de cristallisation des manganites, d'où une cinétique très lente. Il serait intéressant de pouvoir faire varier les temps de pressage de plusieurs heures jusqu'à quelques jours, en étudiant les quantités de produit transformé, car, comme il sera vu plus loin, le point α appartient au domaine de la phase H.P. ; ceci n'est pas possible avec notre appareillage.

$\beta) P = 45 \text{ kb}, T = 950^\circ\text{C}$

Nous ne notons aucune réaction alors qu'au point

$\gamma) P = 45 \text{ kb}, T = 900^\circ\text{C}$

La transformation a lieu, bien que le produit final soit mal cristallisé. Le point γ appartient au domaine de la phase H.P. Entre les points γ et β , on traverse donc la courbe d'équilibre, le point β appartenant à la phase haute température.

Pour les points $\delta) P = 35 \text{ kb}, T = 1000^\circ\text{C}$ et $\epsilon) P = 35 \text{ kb}, T = 650^\circ\text{C}$

le même phénomène est observé. Le point δ appartient au domaine de la phase H.T., alors que le point ϵ appartient au domaine de la phase B.T. - H.P.

On peut donc conclure, sans ambiguïté, que la courbe d'équilibre $P(T)$ est de la forme $b(\alpha)$ ou $b(\beta)$ du *chapitre III*.

La phase hexagonale est une phase H.T., B.P. et la phase pérovskite est une phase B.T. - H.P.

Tableau VI

h	k	l	I	$\sin^2\theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2\theta_{\text{cal.}}$	$\sin^2\theta_{\text{obs.}} - \sin^2\theta_{\text{cal.}}$
1	0	1	f	.050990	.051131	-.000141
1	1	0	f	.061100	.061291	-.000191
0	0	2	f	.069180	.069200	-.000020
1	1	1	F	.078400	.078591	-.000191
0	2	0	F	.109790	.109839	-.000049
0	2	1	M	.126970	.127139	-.000169
1	1	2	FF	.130480	.130491	-.000011
2	0	0	F	.135220	.135326	-.000106
1	2	0	f	.143680	.143670	.000010
1	2	1	f	.161240	.160970	.000270
2	1	1	M	.180280	.180085	.000195
1	0	3	M	.189770	.189532	.000238
2	0	2	M	.204700	.204526	.000174
1	2	2	M	.213210	.212870	.000340
1	1	3	M	.217520	.216991	.000529
2	1	2	f	.232080	.231985	.000095
2	2	0	F	.245480	.245164	.000316
2	2	1	F	.262570	.262464	.000106
0	2	3	F	.266040	.265539	.000501
0	0	4	F	.276900	.276800	.000100
1	3	0	M	.281210	.280969	.000242
1	3	1	F	.298230	.298268	-.000038
1	1	4	f	.338040	.338091	-.000051
1	3	2	M	.349650	.350168	-.000518
0	2	4	M	.386250	.386639	-.000389
3	1	2	F	.400740	.401143	-.000403
2	0	4	M	.411890	.412126	-.000236
1	3	3	M	.436470	.436668	-.000198
0	4	1	f	.456420	.456654	-.000234

(FF : très forte ; F : forte ; M : moyenne ; f : faible).

a) Conditions expérimentales

Nous avons effectué de nombreux essais de transformation, mais sans essayer de tracer systématiquement les courbes expérimentales P(T). Ces essais permettent néanmoins d'affirmer que l'allure des courbes P(T) est la même que pour MnYO_3 .

Nous donnons, dans le *tableau VII*, les conditions expérimentales qui ont conduit aux résultats les plus satisfaisants.

Il est à noter que pour MnLuO_3 , nous n'avons jamais obtenu une forme parfaitement cristallisée.

Tableau VII

Conditions expérimentales

Composés	Pression en kb	Température en °C	Durée en h	Remarques
MnHoO_3	45	950	2	Bien cristallisé
MnErO_3	42	675	2	Bien cristallisé
MnTmO_3	42	780	2	Bien cristallisé Impuretés
MnYbO_3	42	700	2	Bien cristallisé traces d'impureté
MnLuO_3	42	750	2	Mal formé Impuretés

b) Paramètres des formes pérovskites

Les produits finaux ont été examinés aux rayons X au moyen d'une chambre

à focalisation ($\lambda_{Fe} = 1,937 \text{ \AA}$). Dans tous les cas, les raies ont pu être indexées dans le système orthorhombique, groupe d'espace Pbnm.

A titre d'exemple, le *tableau VIII* donne l'indexation de $MnLuO_3$.

Tableau VIII

Indexation de $MnLuO_3$ forme pérovskite

h k l	I	$\sin^2 \theta_{obs.}$	$\sin^2 \theta_{cal.}$	$\sin^2 \theta_{obs.} - \sin^2 \theta_{cal.}$
1 1 0	M	.062690	.062591	.000099
0 0 2	M	.070300	.070281	.000019
1 1 1	F	.080190	.080162	.000028
0 2 0	M	.111980	.111899	.000081
0 2 1	M	.129300	.129469	-.000169
1 1 2	FF	.132840	.132872	-.000032
2 0 0	F	.138520	.138467	.000053
0 2 2	f	.181960	.182180	-.000220
2 1 1	f	.184320	.184012	.000308
2 0 2	F	.208940	.208748	.000192
1 2 2	f	.216800	.216797	.000003
1 1 3	F	.220760	.220724	.000036
2 2 0	F	.250380	.250366	.000014
2 2 1	FF	.267960	.267936	.000024
0 2 3	F	.270290	.270031	.000259
0 0 4	M	.280810	.281124	-.000314
1 3 0	ff	.286320	.286389	-.000069
1 3 1	F	.303830	.303959	-.000129
3 1 0	f	.339280	.339526	-.000246
1 1 4	f	.342830	.343715	.000115
1 3 2	M	.357160	.356670	.000490
0 2 4	M	.393060	.393023	.000037
3 1 2	F	.409740	.409807	-.000067
2 0 4	F	.419630	.419591	.000039
1 3 3	F	.444270	.444521	-.000251
0 4 1	M	.465120	.465165	-.000045

(FF très forte; F forte; M moyenne, f faible, ff très faible)

en forme hexagonale. Ces expériences avaient été faites en 1967, dans notre laboratoire, où l'on avait noté que tous les produits pressés, chauffés à 1 000°C pendant une durée de 4 heures et refroidis lentement, se retransforment en formes hexagonales.

Cependant, les travaux de SZABO et PARIS, permettent de montrer sans ambiguïté, la nature de la transformation. En effet, les phases pérovskites sont des formes basse température et les phases hexagonales des formes haute température.

En outre, SZABO et PARIS, par une extrapolation linéaire analogue à la nôtre, déterminent à partir des transformations obtenues sur YMnO_3 et HoMnO_3 , les températures θ où doit se produire la transformation pour les terres rares voisines.

T	Tb	Dy	Ho	Y	Er
$\theta^\circ\text{C}$	2200	1600	1050	900	400

Ainsi pour l'erbium, la transformation, phase pérovskite \rightarrow phase hexagonale, devrait se produire à 400°C, température qui est, de loin, inférieure à la température de cristallisation. Par conséquent, il est impossible par cette méthode d'obtenir la forme pérovskite pour Er et les autres lanthanides à rayons ioniques plus petits.

Par contre, on peut maintenant affirmer avec certitude que les courbes P(T) pour les manganites coupent toutes l'axe des températures en des points qui diminuent avec le rayon ionique de la terre rare considérée.

L'extrapolation, faite sur les températures de transition des phases basse et haute températures et la détermination des points de transition entre

forme basse et haute pression, ne sont pas suffisamment précises pour un tracé quantitatif de la courbe d'équilibre P(T). Ces données permettent cependant de montrer sans ambiguïté l'allure de la courbe d'équilibre qui est du type b(β).

G - CONCLUSION

=0=0=0=0=0=0=0

a) Cette étude a permis de montrer que tous les manganites de terres rares peuvent cristalliser sous une forme pérovskite.

b) L'étude des transitions sous-pression a permis de déceler quelle était la phase haute température et a ainsi apporté des renseignements thermodynamiques intéressants pour l'étude à pression ambiante .

c) L'étude sur les manganites de terres rares illustre de façon très claire, les considérations générales de thermodynamique et de cristalochimie énoncées au *chapitre II*.

REFERENCES DU CHAPITRE IV

=====
=====

1. F. FORRAT, *Thèse d'Etat, Université de Grenoble* (1958).
2. E.F. BERTAUT et F. FORRAT, *J. Phys. Rad.* 17, 129 (1956)
3. H. YAKEL, W.C. KOEHLER, E.F. BERTAUT et F. FORRAT, *Acta Cryst.* 16, 957 (1963)
4. A. WAIN TAL, J.J. CAPPONI, E.F. BERTAUT, M. CONTRE, D. FRANCOIS,
Solid State Comm. 4, 125 (1965).
5. A. WAIN TAL, J. CHENAVAS, *C. R. Acad. Sci.* 264, 168 (1967).
6. E.F. BERTAUT, F. FORRAT et P. FANG, *C. R. Acad. Sci.* 256, 1958 (1964)
7. GYORGI SZABO, R.A. PÂRIS (à paraître)
8. A. WAIN TAL et J. CHENAVAS, *Mat. Research* 2, 819-822 (1967)

CHAPITRE V

TRANSFORMATION SOUS TRES HAUTE PRESSION ET A TRES HAUTE

TEMPERATURE DES COMPOSES SmLiO_2 , EuLiO_2 , GdLiO_2 , TbLiO_2

Tableau II

Description des structures des composés $T\text{LiO}_2$ connus

	$\delta\text{-TLiO}_2$	$\gamma\text{-TLiO}_2$	$\beta\text{-TLiO}_2$	$\alpha\text{-TLiO}_2$
Forme	monoclinique	orthorhombique	monoclinique	quadratique
Groupe d'espace	$P2_1/c$	Pbmm	$P2_1/c$	D_{4h}^{19}
Structure type	en cours de publication	AlOOH (4)	FeLiO_2 (déformé)	FeLiO_2 (1)
Réf. (TLiO_2)	(7) (8) (12)	(5) (6)	(2)	(2) (3)

Nous avons représenté dans la *figure 1* les volumes moléculaires des divers composés $T\text{LiO}_2$ en fonction du rayon ionique de la terre rare. Cette courbe met en évidence la différence de volume ΔV ($\frac{\Delta V}{V} \approx 10\%$) entre les formes γ et δ de SmLiO_2 ou de EuLiO_2 .

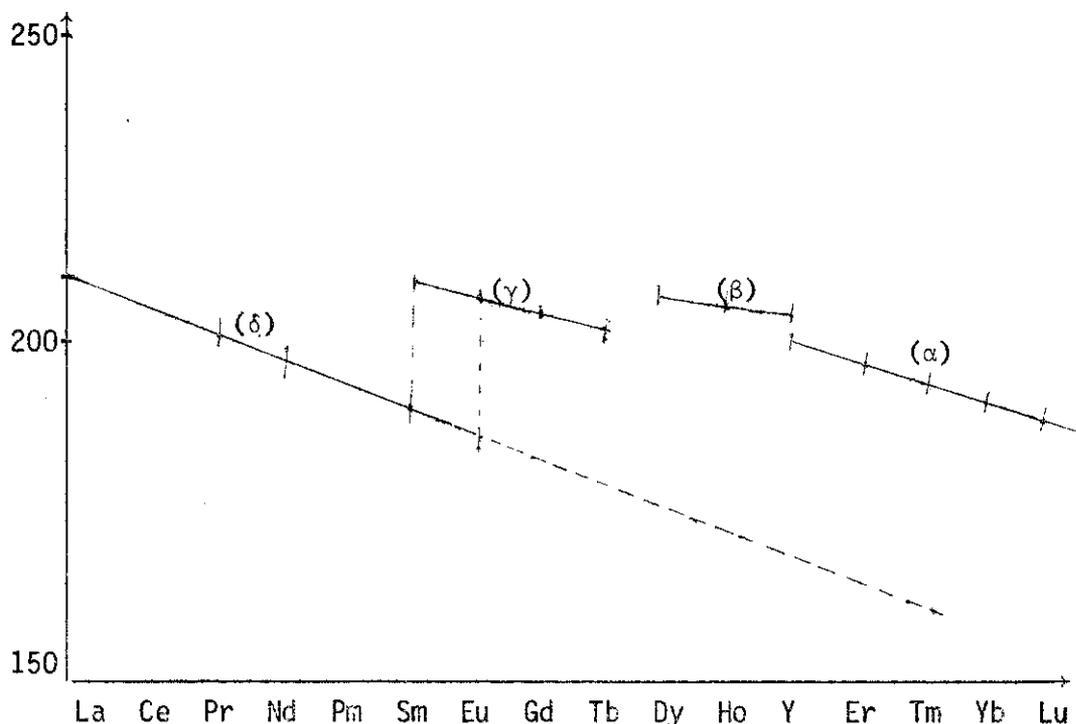
V en Å^3 

Figure 1

Volume des différentes formes en fonction du rayon ionique de la terre rare.

Tableau III

Conditions expérimentales et Analyse des produits obtenus

Produit départ	N°	P (KB)	T°C	Durée h	γ-TLiO ₂	δ-TLiO ₂	T ₂ O ₃ (M)	T ₂ O ₃ (C)	Impu- retés	ε
δ-SmLiO ₂	1	45	700	2	0	F	F	0	0	0
γ-EuLiO ₂	2	45	675	2	0	0	f	0	0	FF
	3	31	450	2	0	FF	0	0	0	ff
γ-GdLiO ₂	4	45	700	2	0	F	F	0	ff	ff
	5	45	600	2	0	F	F	0	ff	ff
γ-TbLiO ₂	6	48	300	2h30	FF	0	0	0	ff	0
								Tb ₄ O ₇ =0		

(0 : nulle, ff : trace, f : faible, F : importante, FF : très importante)
(M) : monoclinique ; (C) : cubique. ε : nouvelle forme.

E - RESULTATS EXPERIMENTAUX

=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=

Ils sont résumés dans le *tableau III* ; γ-EuLiO₂ s'est transformé en la forme δ (P₂/c) mise en évidence par BARNIGHAUSEN (7). Nous avons trouvé les mêmes paramètres de maille que lui, pour le composé pressé. γ-GdLiO₂ et γ-TbLiO₂ se sont transformés en des nouveaux composés isomorphes de δ-EuLiO₂. Dans tous les cas, une nouvelle forme haute pression que nous noterons forme ε est apparue, mis en évidence également pour d'autres composés TLiO₂. L'étude de la forme ε a fait l'objet d'une publication et fait partie du travail de thèse de Mademoiselle GONDRAND (12). A titre de vérification, nous avons pressé δ-SmLiO₂ (préparé à la pression atmosphérique) ; nous n'avons observé aucune transformation, mais une décomposition partielle du produit. Le *tableau IV* résume les mailles, volumes et variations de volume des formes δ et γ.

Tableau IV

Mailles et volumes des composés $T\text{LiO}_2$ étudiés

Composé	forme	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	$V(\text{Å}^3)$	$\frac{\Delta V}{V}$
SmLiO_2	γ	5,34	11,45	3,48	$103^\circ 05$	53,3	11,5%
	δ	5,70	6,02	5,64		47,2	
EuLiO_2	γ	5,34	11,41	3,48	$103^\circ 16$	53,0	12 %
	δ	5,68	5,98	5,62		46,5	
GdLiO_2	γ	5,33	11,34	3,45	$103^\circ 32$	52,0	11,5%
	δ	5,68	5,94	5,62		46	
TbLiO_2	γ	5,27	11,16	3,41	$103^\circ 27$	45,5	11,2%
	δ	5,65	5,91	5,56			

Nous reproduisons dans le *tableau V* l'indexation de $\delta\text{-TbLiO}_2$ (forme haute pression).

Tableau V

Indexation de TbLiO_2 (forme $\delta\text{-P2}_1/c$)

h k l	$\sin^2 \theta_c$	$\sin^2 \theta_o$	I	h k l	$\sin^2 \theta_c$	$\sin^2 \theta_o$	I
1 0 0	0,03105	0,03136	f	$\bar{1}$ 1 2	0,15677	-	-
1 1 0	0,05791	0,05771	f	1 2 1	0,18466	-	-
0 1 1	0,05894	0,05852	f	$\bar{1}$ 0 2	0,18806	0,18806	m
$\bar{1}$ 1 1	0,07528	0,07551	F	2 0 2	0,19423	-	-
1 1 1	0,10439	0,10385	F	2 1 1	0,21178	-	-
0 2 0	0,10734	0,10734	f	$\bar{1}$ 1 2	0,21464	0,21428	m
2 0 0	0,12408	0,12408	m	$\bar{2}$ 1 2	0,22113	0,22113	m
0 0 2	0,12784	0,12784	m	2 2 0	0,23172	0,23172	M
$\bar{1}$ 0 2	0,12989	0,13018	m	0 2 2	0,23541	0,23467	M
0 2 1	0,13942	0,13851	M	$\bar{2}$ 2 1	0,23467	0,23467	M
1 2 0	0,13852	0,13851	M	1 2 2	0,23764	0,23689	M
2 1 0	0,15079	-	-	1 3 0	0,27262	0,27184	M
0 1 2	0,15487	-	-	0 3 1	0,27378	-	-
$\bar{2}$ 1 1	0,15393	0,15487	F	3 0 0	0,27925	0,27964	m
$\bar{1}$ 2 1	0,15582	0,15550	F	1 3 1	0,29027	-	-

à la température ambiante. Il est intéressant de remarquer que les formes de sesquioxides de terre rare, présente lors des transformations sous haute pression et lors de la décomposition des corps pressés, sont celles décrites par HOCKSTRA⁽¹⁰⁾

Les formes δ -EuLiO₂, GdLiO₂, TbLiO₂ se décomposent par chauffage. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus pour δ -SmLiO₂ préparé à la pression ordinaire et refroidi lentement. Chauffé à 900°C pendant deux heures, il s'est décomposé partiellement en oxydes, Sm₂O₃ étant sous la forme monoclinique.

Dans tous les cas, nous n'avons jamais obtenu la transformation inverse δ -TlLiO₂ \rightarrow γ -TlLiO₂.

CHAPITRE VI

UNE NOUVELLE FORME TRES HAUTE PRESSION In_2O_3

A - INTRODUCTION

=0=0=0=0=0=0=0

GELLER en 1960, SHANNON et PREWITT en 1968, MAREZIO en 1969, ont étudié le polymorphisme de InGaO_3 . Ce composé peut cristalliser sous quatre variantes selon la pression à laquelle a été effectuée la synthèse.

- A la pression atmosphérique, InGaO_3 cristallise dans la structure de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ monoclinique qui peut être caractérisé par un empilement compact distordu d'oxygène, les atomes de Gallium occupant les sites tétraédriques, ceux d'Indium les sites octaédriques.

- A 65 kb, 1250°C , $\beta\text{-InGaO}_3$ se transforme en une phase hexagonale dans laquelle la coordinence de In est toujours 6 alors que celle de Ga devient égale à 5.

- En plus, MAREZIO a mis en évidence deux nouvelles formes de InGaO_3 (InGaO_3 III et InGaO_3 IV), la synthèse s'effectuant alors à des pressions beaucoup plus élevées.

InGaO_3 III cristallise dans une structure du type corindon dans laquelle In et Ga ont la coordinence 6. InGaO_3 IV cristallise dans une structure isomorphe de GdFeO_3 analogue aux composés qui ont été étudiés dans le *chapitre III*.

En 1966, SHANNON a montré qu'à 60 kb, 1000°C , $\text{In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ cristallisait sous une forme corindon quel que soit x. Nous avons alors pensé qu'il était possible de synthétiser $\text{In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ sous une forme pérovskite dans les conditions analogues de pression et de température, nécessaires pour les synthèses de InGaO_3 .

B - ETUDES EXPERIMENTALES DE In-Fe-O_3

Le produit de départ consistait en un mélange équi-moléculaire de In_2O_3 et de Fe_2O_3 . In_2O_3 cristallise dans la forme C des sesquioxides de terres rares alors que Fe_2O_3 cristallise dans une structure du type corindon.

Nous avons chauffé ce produit à l'air libre pendant 24 heures à 1100°C . L'analyse aux R.X. faite au moyen d'une chambre de Guinier ($\lambda \text{ Fe}$) a permis de mettre en évidence, comme on pouvait s'y attendre, la présence de 2 phases. Une phase corindon, riche en fer de formule approximative $\text{In}_{0,15} \text{Fe}_{1,85} \text{O}_3$ et une phase C, riche en indium de formule $\text{In}_{1,85} \text{Fe}_{0,15} \text{O}_3$.

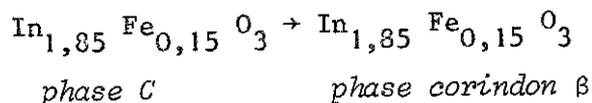
1. LES EXPERIENCES SOUS PRESSION ONT ETE CONDUITES COMME IL A ETE INDIQUE DANS LE CHAPITRE II.

Le mélange équi-moléculaire a été pressé à 95 kb et à température de 1000°C pendant deux heures et ensuite a été trempé à la température ordinaire. L'analyse aux R.X. a montré la présence de 3 phases, respectivement deux phases corindon α et β et une phase spinelle.

Le produit trempé a été ensuite chauffé à 1000°C pendant 24 heures. Les phases corindon α et β demeurent alors que la phase spinelle se transforme en la forme corindon α .

La détermination des paramètres des différentes phases ainsi que la considération des intensités de raies conduisent aux résultats suivants :

a) Les paramètres de la phase corindon β correspondent à un produit $\text{In}_x \text{Fe}_{2-x} \text{O}_3$ riche en indium. Nous avons donc la transformation



b) La phase spinelle existe en petite quantité. Ses paramètres sont légèrement plus grands que ceux de la magnétite Fe_3O_4 , par conséquent la phase spinelle contient un peu d'indium.

c) Les paramètres de la phase corindon α sont les mêmes que ceux de la phase riche en Fe. Il n'y a pas eu transformation de cette phase, mais seulement une réduction de quelques ions Fe^{+3} en Fe^{+2} .

d) SHANNON a mis en évidence une phase solide corindon de $\text{In}_x \text{Fe}_{2-x} \text{O}_3$, sous pression, pour toute valeur de x. Ceci n'est pas en contradiction avec nos résultats car la méthode de préparation des produits de départ de SHANNON est une méthode très élaborée (précompactage, lavage à l'alcool...)

2. LE MEME PRODUIT DE DEPART A ETE ENSUITE PRESSE A 110 kb SOUS UNE TEMPERATURE DE 1200°C PENDANT 1 HEURE, ET A ETE ENSUITE TREMPE A LA TEMPERATURE ORDINAIRE.

L'analyse aux R.X. a montré alors la présence de 4 phases, les mêmes phases corindons α β et spinelle ainsi qu'une nouvelle phase qui a été par la suite identifiée comme étant du type pérovskite déformé.

Le produit trempé a été ensuite chauffé à 800°C pendant 12 heures. Les phases corindon α β demeurent. La magnétite se transforme en la forme corindon α et la nouvelle phase se transforme dans la phase C des sesquioxides de terres rares. Les valeurs des paramètres de cette phase C, qui sont très légèrement inférieures à In_2O_3 pur, indiquent que la composition de la phase

pérovskite déformée est très peu différente de $\text{In}_{1,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$.

A titre d'exemple, nous donnons les résultats de l'analyse pour cette manipulation.

L'indexation de la forme nouvelle sera donnée plus loin.

Tableau 1

*Identification des différentes phases de In Fe O_3
très haute pression d'après un diagramme de Guinier (λ Fe)*

θ	I	d	phase	θ	I	d	phase
14,25	M	3,936	C β	25,83	f	2,222	P
15,10	f	3,718	C α	27,38	f	2,106	S
16,33	F	3,444	P	29,50	F	1,967	C β
18,98	M	2,977	S	31,28	f	1,865	P
19,80	FF	2,860	C β	31,43	f	1,857	C α
10,45	M	2,772	P	32,63	M	1,796	C β
20,90	FF	2,715	C α	33,38	F	1,759	P
21,40	f	2,654	P	34,18	f	1,724	S
21,65	f	2,625	P	34,55	f	1,708	C α
22,40	F	2,541	S	35,18	f	1,681	C β
23,83	f	2,397	C β	37,45	M	1,592	C β
24,18	f	2,364	C β	38,18	M	1,566	C β

f : faible ; M : moyenne ; F : forte ; FF : très forte

C α : phase corindon riche en fer

C β : phase corindon riche en In

S : phase spinelle

P : phase pérovskite

Nous avons pu indexer In_2O_3 III dans une maille quadratique, mais seul des cristaux de In_2O_3 III pourront nous permettre de résoudre la structure dans le détail. Des essais sont en cours pour faire pousser des monocristaux par des méthodes hydrothermales mises au point par MAREZIO.

Tableau II

Indexation de la forme très haute pression de
 In_2O_3 et paramètres de mailles

θ	$\sin^2\theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2\theta_{\text{cal.}}$	$\sin^2\theta_{\text{obs.}} - \sin^2\theta_{\text{cal.}}$	h k l
6,53	0,0790	0,0788	0,0002	2 0 1
20,45	0,1221	0,1212	0,0009	2 2 0
21,40	0,1331	0,1334	-0,0003	2 0 2
21,65	0,1361	0,1364	-0,0003	3 0 0
25,83	0,1796	0,1790	0,0006	1 0 3
31,28	0,2695	0,2698	-0,0003	4 0 2
33,38	0,3026	0,3030	-0,0004	4 2 0

Paramètres de maille

$$a = 7,84 \text{ \AA}$$

$$c = 7,18 \text{ \AA}$$

D'un point de vue purement cristallographique, il était possible de prévoir qu' In_2O_3 pouvait posséder une forme haute pression du type pérovskite.

En 1967, SHANNON a réussi la synthèse des indiates de terres rares TInO_3 dans une forme pérovskite déformée, sous une pression de 65 kb et 1000°C.

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DES MACLES PARFAITES

A - CLASSIFICATION DES MACLES PARFAITES

=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=

Soit H, le groupe ponctuel d'ordre h d'un cristal, G l'holoédrie correspondante, symétrie ponctuelle du réseau simple ou d'un réseau multiple entier simple du réseau primitif qui possède des éléments de symétrie n'appartenant pas au réseau.

Si H est moins symétrique que G, il y a possibilité de mâtage : le motif peut prendre plusieurs positions équivalentes par rapport au réseau simple ou multiple, 2, 4 ou 8 suivant que H est une hémiedrie, tétrartoédrie ou octoédrie de G.

- Dans le premier cas, on dit qu'on a affaire à des mâcles par mériédrie;

- Dans le deuxième cas, à des mâcles par mériédrie réticulaire.

B - METHODE DE CURIEN ET LE CORRE

=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=0=

CURIEN et LE CORRE ont montré comment décrire une macle parfaite par mériédrie ou mériédrie réticulaire à l'aide du formalisme des groupes magnétiques.

"Etant donné un groupe cristallographique, on écrit d'abord tous les groupes cristallographiques d'ordre double contenant les éléments de départ et compatibles avec le même réseau, c'est-à-dire appartenant au même système cristallin que le groupe de départ. On affecte ensuite des primes à tous les éléments introduits pour doubler l'ordre du groupe en

Tableau 1

Classes holoèdres G	Classes hélièdres	Classes té tartoèdres	Classes ogdoèdres
$\bar{1}$	1		
$\frac{2}{m}$	2 ; m		
m m m	222 ; mm2		
$\frac{4}{m}$ m m	422 ; $4mm$; $\bar{4}2m$; $\frac{4}{m}$	4 ; $\bar{4}$	
$\bar{3}m$ (Réseau R)	32 ; 3 m ; $\bar{3}$	3	
$\frac{6}{m}$ m m	622 ; $6mm$; $\bar{6}2m$; $\frac{6}{m}$	6 ; $\bar{6}$	
	$\bar{3}m$ (Réseau H)	32 ; 3m ; $\bar{3}$	3
m 3 m	432 ; $\bar{4}3m$; m 3	23	

en respectant naturellement les règles de multiplication propres aux groupes de couleur¹⁾.

CURIEN et LE CORRE peuvent décrire ainsi toutes les mâcles parfaites.

On peut énoncer les résultats d'une autre manière. Soit K un groupe d'ordre $2h$ contenant H (H est alors un invariant d'indice 2 dans K) et compatible avec le même réseau ou un réseau multiple : K est identique à G si H est un hémioédrie, c'est un sous-groupe invariant de G d'indice 2 ou 4, si H est une tétartoédrie ou une octoédrie.

On peut montrer algébriquement que K est nécessairement un produit direct ou semi-direct de la forme :

$$K = H \wedge 2 ; H \wedge m ; H \times \bar{1}$$

K est décomposable en deux complexes :

$$K = H + \alpha H \quad (\alpha = 2, m, \bar{1})$$

Exemples :

$$-H = 222 \text{ ou } 2 m m ; K = G = m m m.$$

$$-H = 4 ; K = \frac{4}{m} (4 \times \bar{1}) , 422 (4 \wedge 2) \text{ ou } 4 m m (4 \wedge m)$$

$$G = \frac{4}{m} m m = \frac{4}{m} \wedge 2 \text{ ou } \frac{4}{m} \wedge m \text{ ou } 422 \times \bar{1}$$

$$-H = 32 , K = \bar{3} m = (32 \times \bar{1}) \text{ ou } 622 (32 \wedge 2) \text{ ou } \bar{6}2 m (32 \wedge m)$$

dans le cas d'un réseau H

$$G = \bar{3}m \text{ (Réseau R) ou } \frac{6}{m} mm \text{ (Réseau H).}$$

Cette remarque permet cependant une énumération très rapide des mâcles : ainsi (*tableau 2*) aux représentations du groupe $\frac{2}{m}$ (holoédrie monoclinique) correspondent des mâcles par mériédrie, car les noyaux de ces représentations sont tous des groupes ponctuels du système monoclinique. Le *tableau 3* est relatif au groupe $\bar{6}2m$.

L'utilisation des représentations réelles de dimension un permet d'autre part de décrire la symétrie de la mâcle complète lorsque H est une té tartoédrie ou une ogdoédrie de G : (Pour les hémédries, il suffit d'envisager les représentations des groupes G centrosymétriques).

Exemple :

Té tartoédrie $H = 4$

H est invariant d'indice 4 dans l'holoédrie $G = \frac{4}{m} m m$, le groupe facteur $\frac{G}{H}$ est isomorphe de 222, G est décomposable en 4 complexes.

$$\frac{4}{m} m m = 4 + 4 \wedge 2 + 4 \wedge m + 4 \times \bar{1}$$

H est l'intersection de 3 sous-ensembles K_i d'indice 2 de G : c'est aussi l'ensemble des éléments de G ayant le caractère +1 dans les représentations réelles de dimension un Γ_i admettant pour noyaux respectifs ces sous-groupes.

A chacune de ces représentations $\Gamma_i, \Gamma_j, \Gamma_{ij}$ ($A_{2g} = A_{1u} \cdot A_{2u}$) correspond une mâcle définie par le groupe magnétique K_i, K_j, K_{ij} . Il y a autant de mâcles distinctes, superposables ou énantiomorphes, que de complexes.

Tableau 2

$\frac{2}{m}$	ϵ	2_z	$\bar{1}$	m_{xy}	K'	H
B_g	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\frac{2}{m'}$	2
A_u	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	$\frac{2'}{m'}$	$\bar{1}$
B_u	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	$\frac{2'}{m}$	m

Le tableau 3 est relatif au groupe $\bar{6}2m$.

Tableau 3

$\bar{6}2m$	ϵ	$\bar{6}$	3	2	m	m'	K'	H
A'_2	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{6}2'm'$	$\bar{6}$
A''_1	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	$\bar{6}'2' m$	3m
A''_2	1	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{6}'2m'$	32

Puisque $\Gamma_{ij} = \Gamma_i \cdot \Gamma_j$, on peut aussi définir le produit de 2 mâcles et à l'ensemble des 3 représentations $\Gamma_i, \Gamma_j, \Gamma_{ij}$ correspond la mâcle complète.

Exemple :

La mâcle compound du quartz est le produit de la mâcle électrique par la mâcle optique.

Le *tableau 4*, relatif à l'holoédrie $\frac{4}{m} m m$ permet d'étudier simultanément les hémédries ($\frac{4}{m}, 422, 4mm, \bar{4}2m$) et les tétartoédries (4 et $\bar{4}$) :

Une hémédrie est associée à une représentation, une tétartoédrie à trois représentations (les représentations B_{1g} et B_{2g} sont à écarter, leur noyau ne contenant pas d'axe 4 ou $\bar{4}$).

De même, le *tableau 5* relatif à l'holoédrie $\frac{6}{m} m m$, permet d'étudier les hémédries, les tétartoédries ($6, \bar{6}, 32, 3m, \bar{3}$) et l'ogdoédrie (3) : l'ogdoédrie 3 est définie par l'ensemble des représentations réelles de dimension un.

D - MACLES PAR MERIEDRIE RETICULAIRE POUR LES CRISTAUX CUBIQUES
~~=0=~~

Pour étudier les mâcles par mériédrie réticulaire dans le système cubique, il suffit de se ramener à un groupe rhomboédrique, les réductions sont les suivantes :

- 23 → 3
- m3 → 3
- 432 → 32
- $\bar{4}3m$ → 3m
- m3m → $\bar{3}m$

$\frac{4}{m} m \bar{m}$	$\epsilon, 2_z, 4_z^3, 4_z^3, 2_x, 2_y, 2_{xy}, 2_{xy}$	$\bar{1}, m_{xy}, \bar{4}_z^3, \bar{4}_z^3, m_{yz}, m_{xz}, m_{110}, m_{110}$	hémiedries K' H	tétartoédrie H = 4 K K'	tétartoédrie H = 4 K K'
A_{1g}	1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1	$\frac{4}{m} m' m'$	$\frac{4}{m}$	$\frac{4}{m}$
A_{2g}	1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1	$\frac{4}{m} m' m'$	$\frac{4}{m}$	$\frac{4}{m}$
B_{1g}	1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1	$\frac{4}{m} m' m'$	$\frac{4}{m}$	$\frac{4}{m}$
B_{2g}	1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1	$\frac{4}{m} m' m'$	$\frac{4}{m}$	$\frac{4}{m}$
A_{1u}	1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1	$\frac{4}{m} m' m'$	422	42'2'
A_{2u}	1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1	$\frac{4}{m} m' m'$	4 m m	4 m' m'
B_{1u}	1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1	$\frac{4}{m} m' m'$	$\bar{4} 2 m$	$\bar{4} 2' m'$
B_{2u}	1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1	$\frac{4}{m} m' m'$	$\bar{4} m 2$	$\bar{4} m' 2'$

Tableau 5

$\frac{6}{m} m m$	Hémiédries		Tétartoédries						
	K'	H	6	$\bar{6}$	321	312	3 m 1	31 m	$\bar{3}$
A _{2g}	$\frac{6}{m} m' m'$	$\frac{6}{m}$	$\frac{6}{m'}$	$\frac{6'}{m'}$					$\frac{6'}{m'}$
B _{1g}	$\frac{6'}{m'} m m'$	$\bar{3} m 1$			$\bar{3}' m'$		$\bar{3}' m$		$\bar{3} m' 1$
B _{2g}	$\frac{6'}{m'} m' m'$	$\bar{3} 1 m$				$\bar{3}' m'$		$\bar{3}' m$	$\bar{3} 1 m'$
A _{1u}	$\frac{6}{m'} m' m'$	622	62'2'		6'22'	62'2			
A _{2u}	$\frac{6}{m'} m m$	6 m m	6 m'm'				6' m m'	6' m'm'	
B _{1u}	$\frac{6'}{m'} m m'$	$\bar{6} 2 m$		$\bar{6} m' 2'$	$\bar{6}' 2 m'$			$\bar{6}' 2' m$	
B _{2u}	$\frac{6'}{m'} m' m'$	$\bar{6} m 2$		$\bar{6} m' 2'$		$\bar{6}' m' 2'$	$\bar{6}' m 2'$		

Tableau 5 (suite et fin).

$\frac{6}{m} m m$	Ogdoédrie H = 3			Groupe dont 3 est une tétartoédrie	Macles associées		
	K _i	K _j	K _{ij}				
A _{2g}	6	$\bar{6}$	$\bar{3}$	$\frac{6}{m}$	6'	$\bar{6}'$	$\bar{3}'$
B _{1g}	321	3m1	$\bar{3}$	$\bar{3} m 1$	32'1	3m'1	$\bar{3}'$
B _{2g}	312	31m	$\bar{3}$	$\bar{3} 1 m$	312'	31m'	$\bar{3}'$
A _{1u}	6	321	312	622	6'	321'	312'
A _{2u}	6	3m1	31m	6mm	6'	3m'1	31m'
B _{1u}	$\bar{6}$	321	31m	$\bar{6} 2 m$	$\bar{6}'$	32'1	31m'
B _{2u}	$\bar{6}$	312	3m1	$\bar{6} m 2$	$\bar{6}'$	312'	3m'1

E - CONCLUSION

=0=0=0=0=0=0=0

Ainsi, la notation des mâcles à l'aide des représentations réelles de dimension un des groupes ponctuels est strictement équivalente à la notation à l'aide des groupes magnétiques.

Cette notation nous semble cependant plus avantageuse car elle permet d'envisager simultanément toutes les mâcles possibles dans une holoédrie donnée, ainsi qu'une classification globale des mâcles.

Une partie de ce travail a consisté à mettre au point un appareillage haute pression adapté pour des synthèses et des transformations cristallographiques. Il serait intéressant, dans un stade ultérieur, de le perfectionner afin de pouvoir suivre une réaction solide-solide et obtenir des données thermodynamiques L'analyse thermique différentielle sous pression et la diffraction par RX "*in situ*" semblent être les moyens les plus sûrs convenant à ces études futures.

L'étude des manganites de terres rares, outre les renseignements thermodynamiques et cristallographiques qu'elle a apportés, a permis de dégager une nouvelle voie d'étude pour des synthèses de composés préparés à pression ordinaire. En effet, il est quelques fois possible, dans des familles de composés cristallisant sous différentes formes selon l'atome considéré (terres rares, ions de même valence et à rayons ioniques peu différents...) de savoir quelles sont les formes HP - BT : les chimistes peuvent alors chercher des méthodes très fines, comme celles mises au point par SZABO et PARIS, qui permettent d'abaisser les températures de cristallisation pour obtenir, ainsi, des composés impossibles à synthétiser par les méthodes usuelles.

L'application des règles de cristalochimie sous pression, aux oxydes doubles de terres rares et lithium synthétisés sous haute pression a apporté des renseignements pour la détermination des structures δ et γ : (augmentation du nombre de coordinence, augmentation des distances inter-atomiques... avec la pression).

La mise en évidence d'une nouvelle forme de In_2O_3 est intéressante d'un point de vue chimique et géologique. Si, à l'heure actuelle, les données cristallographiques sont très approchées, il est presque certain que In_2O_3 III cristallise dans une forme pérovskite déformée.

Ce serait le premier composé du type ABO_3 dans lequel les sites A et B seraient occupés ensemble par le même ion. En plus, la synthèse de ce composé pourrait confirmer l'hypothèse que les anomalies de densité observées dans la croûte terrestre seraient dues à la présence de Fe_2O_3 sous forme pérovskite. Par comparaison des rayons ioniques de In^{+3} et de Fe^{+3} , il semblerait que, plusieurs centaines de kb soient nécessaires pour obtenir cette forme hypothétique de Fe_2O_3 .

Une autre partie de ce travail a consisté à envisager une nouvelle notation des mâcles parfaites à l'aide des représentations réelles de dimension un des groupes cristallographiques. Cette notation permet d'envisager simultanément toutes les mâcles possibles dans une holoédrie donnée, et de les classer globalement. Cette même méthode peut être étendue à la notation des mâcles des cristaux magnétiquement ordonnés à l'aide du formalisme des groupes à double antisymétrie ; ce travail a été entrepris en collaboration avec Monsieur SIVARDIERE.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I : Introduction

A - Historique	1
B - Appareillage adopté par le laboratoire en vue des applications cristallographiques sous haute pression	3
C - Plan du mémoire	5

CHAPITRE II : Techniques des hautes pressions

A - Le générateur de pression	6
1. Le bâti	6
2. Le vérin	6
3. L'équipement hydraulique	7
B - L'appareillage haute pression	9
1. La "Belt"	9
2. La cellule	10
3. La montée en pression	11
4. La montée en température	14
5. Le conditionnement de l'échantillon	16
C - Les mesures physiques	16
1. Etalonnage en pression	16
2. Etalonnage en température	20
3. La manipulation	20

CHAPITRE III : Thermodynamique et cristalochimie sous pression

A - Généralités	22
B - Types de transformations induites par pression	23

1. Thermodynamique des transformations	23
2. Transformation du 1 ^o ordre	26
3. Courbes d'équilibre P(T)	30
4. Cinétique des réactions	32
C - Caractéristiques des phases hautes pressions	35
1. Augmentation de la coordinence	37
2. Augmentation des distances inter-atomiques avec la coordinence	38
3. Utilisation du tableau périodique	39

CHAPITRE IV : Transformation sous haute pression de la forme hexagonale de $MnT'O_3$ ($T' = V, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) en une forme pérovskite

A - Introduction	43
B - Application des règles de cristalochimie sous pression A $MnHoO_3$	44
C - Conditions expérimentales de la transformation de $MnHoO_3$	46
D - Thermodynamique de la transformation de $MnVO_3$	47
E - Transformation de la série $MnT'O_3$	50
F - Allure des courbes d'équilibre des composés $MnT'O_3$	55
G - Conclusion	57
Références du chapitre IV	58

CHAPITRE V : Transformation sous très haute pression et à très haute température des composés $SmLiO_2, EuLiO_2, GdLiO_2, TbLiO_2$

A - Introduction	59
B - Nomenclature des formes existantes	59
C - Hypothèse d'une forme haute pression	61
D - Conditions expérimentales	61
E - Résultats expérimentaux	62
F - Stabilité de δ - $SmLiO_2, EuLiO_2, GdLiO_2, TbLiO_2$	65
Références du chapitre V	67

CHAPITRE VI : Une nouvelle forme très haute pression In_2O_3

A - Introduction	68
B - Etudes expérimentales de InFeO_3	69
C - Etude sous très haute pression de In_2O_3	72
D - Nomenclature de In_2O_3 - Conclusion	74
Références du chapitre VI	75

XXXXXXXXXX

CONTRIBUTIONS A L'ETUDE DES MACLES PARFAITES

A - Classification des macles	77
B - Méthode de Curien et Le Corre	77
C - Notations des macles à l'aide des représentations de dimension un	80
D - Macles par mérièdrie réticulaire pour les cristaux cubiques	83
E - Conclusion	86
Références	87

CONCLUSION

89

VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse

VU

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

VU, et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie
de Grenoble