

# THÈSE

présentée à

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

pour obtenir le grade

DOCTEUR-INGENIEUR

par

**Boualem BELLARBI**

SUJET

Appareillage de très haute pression  
pour les mesures de transport  
à basse température .

---

Soutenue le 9 Décembre 1983 devant la commission d'Examen

Président M. SOUTIF

Examineurs D. BLOCH

M. CONDAT

D. JACCARD

J.M. MIGNOT



I N S T I T U T   N A T I O N A L   P O L Y T E C H N I Q U E   D E   G R E N O B L E

Président : Daniel BLOCH

Vice-Présidents : René CARRE  
Hervé CHERADAME  
Marcel IVANES

Année universitaire 1982-1983

Professeurs des Universités

ANCEAU	François	E.N.S.I.M.A.G.	LACOUME	Jean Louis	E.N.S.I.E.G.
BARRAUD	Alain	E.N.S.I.E.G.	LATOMBE	Jean Claude	E.N.S.I.M.A.G.
BAUDELET	Bernard	E.N.S.I.E.G.	LESIEUR	Marcel	E.N.S.H.G.
BESSON	Jean	E.N.S.E.E.G.	LESPINARD	Georges	E.N.S.H.G.
BLIMAN	Samuel	E.N.S.E.R.G.	LONGUEUE	Jean Pierre	E.N.S.I.E.G.
BLOCH	Daniel	E.N.S.I.E.G.	MAZARE	Guy	E.N.S.I.M.A.G.
BOIS	Philippe	E.N.S.H.G.	MOREAU	René	E.N.S.H.G.
BONNETAIN	Lucien	E.N.S.E.E.G.	MORET	Roger	E.N.S.I.E.G.
BONNIER	Etienne	E.N.S.E.E.G.	MOSSIERE	Jacques	E.N.S.I.M.A.G.
BOUVARD	Maurice	E.N.S.H.G.	PARIAUD	Jean, Charles	E.N.S.E.E.G.
BRISSONNEAU	Pierre	E.N.S.I.E.G.	PAUTHENET	René	E.N.S.I.E.G.
BUYLE BODIN	Maurice	E.N.S.E.R.G.	PERRET	René	E.N.S.I.E.G.
CAVAIGNAC	Jean François	E.N.S.I.E.G.	PERRET	Robert	E.N.S.I.E.G.
CHARTIER	Germain	E.N.S.I.E.G.	PIAU	Jean Michel	E.N.S.H.G.
CHENEVIER	Pierre	E.N.S.E.R.G.	POLOUJADOFF	Michel	E.N.S.I.E.G.
CHERADAME	Hervé	U.E.R.M.C.P.P.	POUPOT	Christian	E.N.S.E.R.G.
CHERUY	Arlette	E.N.S.I.E.G.	RAMEAU	Jean Jacques	E.N.S.E.E.G.
CHIAVERINA	Jean	U.E.R.M.C.P.P.	RENAUD	Maurice	U.E.R.M.C.P.P.
COHEN	Joseph	E.N.S.E.R.G.	ROBERT	André	U.E.R.M.C.P.P.
COUMES	André	E.N.S.E.E.G.	ROBERT	François	E.N.S.I.M.A.G.
DURAND	Francis	E.N.S.E.E.G.	SABONNADIERE	Jean Claude	E.N.S.I.E.G.
DURAND	Jean Louis	E.N.S.I.E.G.	SAUCIER	Gabrielle	E.N.S.I.M.A.G.
FELICI	Noël	E.N.S.I.E.G.	SCHLENKER	Claire	E.N.S.I.E.G.
FOULARD	Claude	E.N.S.I.E.G.	SCHLENKER	Michel	E.N.S.I.E.G.
GENTIL	Pierre	E.N.S.E.R.G.	SERMET	Pierre	E.N.S.E.R.G.
GUERIN	Bernard	E.N.S.E.R.G.	SILVY	Jacques	U.E.R.M.C.P.P.
GUYOT	Pierre	E.N.S.E.E.G.	SOHM	Jean Claude	E.N.S.E.E.G.
IVANES	Marcel	E.N.S.I.E.G.	SOUQUET	Jean Louis	E.N.S.E.E.G.
JAUSSAUD	Pierre	E.N.S.I.E.G.	VEILLON	Gérard	E.N.S.I.M.A.G.
JOUBERT	Jean Claude	E.N.S.I.E.G.	ZADWORNY	François	E.N.S.E.R.G.
JOURDAIN	Geneviève	E.N.S.I.E.G.			

Professeurs associés

BASTIN	Georges	E.N.S.H.G.	GANDINI	Alessandro	U.E.R.M.C.P.P.
BERRIL	John	E.N.S.H.G.	HAYASHI	Hirashi	E.N.S.I.E.G.
CARREAU	Pierre	E.N.S.H.G.			

Professeurs Université des Sciences Sociales (Grenoble II)

BOLLIET	Louis		CHATELIN	Françoise	
---------	-------	--	----------	-----------	--

Professeurs E.N.S. Mines de Saint Etienne

RIEU	Jean		SOUSTELLE	Michel	
------	------	--	-----------	--------	--

Chercheurs du C.N.R.S.

FRUCHART	Robert	Directeur de recherche	HOPFINGER	Emil	Maître de recherche
VACHAUD	Georges	Directeur de Recherche	JOUD	Jean Charles	Maître de recherche
ALLIBERT	Michel	Maître de recherche	KAMARINOS	Georges	Maître de recherche
ANSARA	Ibrahim	Maître de Recherche	KLEITZ	Michel	Maître de recherche
ARMAND	Michel	Maître de recherche	LANDAU	Joan-Dore	Maître de recherche
BINDER	Gilbert		LASJAUNIAS	J.C.	
CARRE	René	Maître de recherche	MERMET	Jean	Maître de recherche
DAVID	René	Maître de recherche	MUNIER	Jacques	Maître de recherche
DEPORTES	Jacques		PIAU	Monique	
DRIOLE	Jean	Maître de recherche	PORTESEIL	Jean Louis	
GIGNOUX	Damien		THOLENCE	Jean Louis	
GIVORD	Dominique		VERDILLON	André	
GUELIN	Pierre				

Chercheurs du Ministère de la Recherche et de la Technologie

(Directeurs et Maîtres de recherche - E.N.S. Mines de Saint Etienne)

LESBATS	Pierre	Directeur de recherche	LALAUZE	René	Maître de recherche
BISCONDI	Michel	Maître de recherche	LANCELOT	François	Maître de recherche
KOBYLANSKI	André	Maître de recherche	THEVENOT	François	Maître de recherche
LE COZE	Jean	Maître de recherche	TRAN MINH	Canh	Maître de recherche

.../...

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche  
(Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

ALLIBERT	Colette	DIARD	Jean Paul	NGUYEN TRUONG	Bernadette
BERNARD	Claude	EUSTATOPOULOS	Nicolas	RAVAINE	Denis
BONNET	Roland	FOSTER	Panayotis	SAINFORT	(CENG)
CAILLET	Marcel	GALERIE	Alain	SARRAZIN	Pierre
CHATILLON	Catherine	HAMMOU	Abdelkader	SIMON	Jean Paul
CHATILLON	Christian	MALMEJAC	Yves (CENG)	TOUZAIN	Philippe
COULON	Michel	MARTIN GARIN	Régina	URBAIN	Georges (Laboratoire des ultra-réfractaires ODEILLO)

E.N.S.Mines Saint Etienne

GUILHOT	Bernard	THOMAS	Gérard	DRIVER	Julien
---------	---------	--------	--------	--------	--------

E.N.S.E.R.G.

BARIBAUD	Michel	CHEHIKIAN	Alain	HERAULT	Jeanney
BOREL	Joseph	DOLMAZON	Jean Marc	MONLLOR	Christian
CHOVET	Alain				

E.N.S.I.E.G.

BORNARD	Guy	KOFMAN	Walter	MAZUER	Jean
DESCHIZEAUX	Pierre	LEJEUNE	Gérard	PERARD	Jacques
GLANGEAUD	François			REINISCH	Raymond

E.N.S.H.G.

ALEMANY	Antoine	MICHEL	Jean Marie	ROWE	Alain
BOIS	Daniel	OBLED	Charles	VAUCLIN	Michel
DARVE	Félix			WACK	Bernard

E.N.S.I.M.A.G.

BERT	Didier	COURTOIS	Bernard	FONLUPT	Jean
CALMET	Jacques	DELLA DORA	Jean	SIFAKIS	Joseph
COURTIN	Jacques				

U.E.R.M.C.P.P.

CHARUEL	Robert
---------	--------

C.E.N.G.

CADET	Jean	JOUVE	Hubert (LETI)	PERROUD	Paul
COEURE	Philippe (LETI)	NICOLAU	Yvan (LETI)	PEUZIN	Jean Claude (LETI)
DELHAYE	Jean Marc (STT)	NIFENECKER	Hervé	TAIEB	Maurice
DUPUY	Michel (LETI)			VINCENDON	Marc

Laboratoires extérieurs :

C.N.E.T.

DEMOULIN	Eric	GERBER	Roland	MERCKEL	Gérard
DEVINE	R.A.B.			PAULEAU	Yves

I.N.S.A. Lyon

GAUBERT	C.
---------	----

\*\*\*\*\*

Président de l'Université : M. TANCHE

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G

PROFESSEURS DE 1<sup>ère</sup> CLASSE

M <sup>lle</sup> AGNIUS DELOYS Claudine	Biophysique	M. JANIN Bernard	Géographie
ALARY Josette	Chimie analytique Fac. LA TRONCHE	JEANNIN Charles	Pharmacie galénique Fac. MEYLAN
M. AMBLARD Pierre	Clinique dermatologique CHR LES SABLONS	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
AMEROTSE THOMAS Pierre	Parasitologie CHR LES SABLONS	JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
ARNAUD Paul	Chimie organique	KAHANNE André détaché	Physique
ARVIEU Robert	Physique nucléaire I.S.N.	M <sup>me</sup> KAHANNE Josette	Physique
AUBERT Guy	Physique C.N.R.S.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
AVANT Yves	Physique approfondie	KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
M <sup>me</sup> BARSTER Marie - Jeanne	Electrochimie	KUPTA Yvon	Mathématiques pures
M. BARSTER Jean - Claude	Physique expérimentale C.N.R.S. (labo. de magnétisme)	LACAZE Albert	Thermodynamique
	physique nucléaire I.S.N.	LACHARNE Jean	Biologie cellulaire Fac. MEYLAN
BARJON Robert	Biosynthèse de la cellulose-Biologie	M <sup>me</sup> LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
BARNOUD Fernand	Statistiques - Maths appliquées	M. LAJZEROWICZ Joseph	Physique
BARRA Jean - René	Clinique pédiatrie et périculture-LATREILLE-	LATREILLE René	Chirurgie thoracique CHR LES SABLONS
BEAUDOUING André	Physique C.E.N.G. - D.R.F.	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique Fac. LA TRONCHE
BELORTSKY Elie	Mathématiques pures	LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
BEVIAKEN Claude	Pharmacodynamie Fac. LA TRONCHE	DE LEJTS Joll	Biologie
M <sup>me</sup> BERTEL Hélène	Mathématiques pures	LE NOC Pierre	Bactériologie virologie Fac. "La Mercé"
M. BERNARD Alain	Mathématiques pures	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
M <sup>me</sup> BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures	LOTSEUX Jean-Marie	Sciences nucléaires I.S.N.
M. BERTRANDIAS Jean - Paul	Mathématiques pures	LOUP Jean	Géographie
BEZES Henri	Clinique chirurgicale & traumat. Hôp. SUD	LUU DUC Quanq	Chimie générale et minérale Fac. LA TRONCHE
BITLET Jean	Géographie	MACHE Régis	Physiologie végétale
BONNET Jean - Louis	Clinique ophtalmo-gastro Fac. LES SABLONS	MALINAS Yves	Clinique obstétricale CHR pav. maternité
BONNET EYWARD Joseph	Clinique hépato-gastro-entéro Fac SABLONS	M <sup>me</sup> MARIOTTE Anne-Marie	Pharmacognosie Fac. LA TRONCHE
M <sup>me</sup> BONNIER Jane Marie	Chimie générale	M. MAYNARD Roger	Physique du solide
M. BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie Fac. MEYLAN	- MAZARE Yves	Clinique médicale A CHR pav. D. Villard
BOUCHET Yves	Anatomie Fac. "La Mercé"	MICHEL Robert	Minéralogie et pétrographie (géologie)
M. BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire I.S.N.	MICLOUD Max	Clinique maladie infectieuses CHR LES SABLONS
BRAVARD Yves	Géographie	MOURQUAND Claude	Histologie Fac. "La Mercé"
SUTEL Jean	Orthopédie CHR LES SABLONS	MEGRE Robert	Génie civil IUT 1
CASANEL Guy	Clinique rhumatologie et hydro. SABLONS -	MOZIERES Philippe	Spectrométrie - Physique
CARLIER Georges	Biologie végétale	OHONT Alain	Astrophysique
CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie Fac. SABLONS	OZENOA Paul	Sotanique (biologie végétale)
CAUQUIS Georges	Chimie organique	PAYAN Jean-Jacques détaché	Mathématiques pures
CHARACHON Robert	Clinique O.R.L. CHR LES SABLONS	PEBAV PEYROULA Jean-Claude	Physique
CHAMPETIER Jean	Anatomie topographique et-app. Fac. "La Mercé"	PERRET Jean	Sémiologie médicales (neurologie)
CHATEAU Robert	Clinique neurologique CHR LES SABLONS	FERRIAUX Jacques	Géologie
CHIBON Pierre	Biologie animale	PERRIER Guy	Géophysique
COLIN DE VERDIERE Yves	Mathématiques pures	PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
COMBERC Pierre	Anatomie pathologique CHR LES SABLONS	RACHAÏL Michel	Clinique médicale B CHR Calmettes Guérin
CRASSE Pierre détaché	C.E.R.M.O.	RASSAT André	Chimie systématique
CUSSAC Max	Chimie thérapeutique Fac. LA TRONCHE	RENARD Michel	Thermodynamique
CYROT Michel	Physique du solide	M <sup>me</sup> RENAUDET Jacqueline	Bactériologie Fac. LA TRONCHE
DAUBAS Max	Géographie	M. REVOL Michel	Urologie CHR LES SABLONS
DEBELMAS Jacques	Géologie générale	RICHARD Lucien	Biologie végétale
DEGRANGE Charles	Zoologie	M <sup>me</sup> RINAUDO Marguerite	Chimie CERNAV
DELOBEL Claude	M.T.A.G. Mathématiques appliquées	M. ROCHAT Jacques	Hygiène et hydrologie Fac. LA TRONCHE
DELOMAS Pierre	Pneumo-physiologie CHR Pav. D1	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie CHR LES SABLONS
DEHENGE Charles	Pharmacodynamie Fac. LA TRONCHE	SARRAZIN Roger	Clinique chirurgicale B CHR LES SABLONS
DEMS Bernard	Clinique cardiologique CHR LES SABLONS	M <sup>me</sup> SETGLE MURANDI Françoise	Botanique et cryptomanie Fac. MEYLAN
DEPORTES Charles	Chimie minérale	M. SENDEL Philippe	Biologie animale
DESSE Pierre	Electrochimie	SERGERAERT Francis	Mathématiques pures
DODU Jacques	Mécanique appliquée IUT 1	STILLIE Robert	Construction mécanique IUT 1
DULTIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas	SOUTIF Michel	Physique
DUCROS Pierre	Cristallographie	TANCHE Maurice	Physiologie Fac. "La Mercé"
FAURE Jacques	Médecine légale (interne & toxicologie) SABLON	VAILLANT François	Zoologie
FONTAINE Jean-Marie	Mathématiques pures	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire I.S.N.
GAGNAIRE Pédica	Chimie physique	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées
GASTINEL Noël	Analyse numérique Mathématiques appliquées	VAUQUOIS Bernard	Mathématiques appliquées
GAYARD Jean-Michel	Pharmacologie Fac. "La Mercé"	M <sup>me</sup> VERAIN Alice	Pharmacie galénique Fac. MEYLAN
GEINDRE Michel	Electro-radiologie CHR LES SABLONS	M. VERAIN André	Biophysique Fac. "La Mercé"
GERBER Robert	Mathématiques pures	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale Fac. "La Mercé"
GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique	VIALLEON Pierre	Géologie
GIRAUD Pierre	Géologie		
IDELMAN Simon	Physiologie animale		

PROFESSEURS DE 12<sup>me</sup> CLASSE

MM. ADISA Michel  
ARNAUD Yves  
ARNAUD Gilbert  
AURIAULT Jean-Louis  
BEGUIN Claude  
BOENLER Jean-Paul  
BOITET Christian  
BORNAREL Jean  
BOUTHINON Michel  
BRUGEL Lucien  
BRUN Gilbert  
CASTANG Bernard  
CHARDON Michel  
MM. CHENIKIAN Alain  
CHENAVAS Jean  
COHENADDAD Jean-Pierre  
CONTE René  
DENEUVILLE Alain  
DEPASSEL Roger  
DOLCE Roland  
DUPRESNOY Alain  
GASPARD Francis  
GAUTRON René  
GIBON Maurice  
GIGNOUX Claude  
GOSSE Jean-Pierre  
GROS Yves  
GUITTON Jacques  
HACHUES Gérard  
HERBIN Jacky  
HICTER Pierre  
JOSELEAU Jean-Paul  
KERCKOVE Claude  
KLUHN Gérard  
LEBRETON Alain  
Hme LONGEQUEUE Nicole  
MM. LUCAS Robert  
LUNA Domingo  
MASCLE Georges  
MICHOUILLER Jean  
Hme MINTER Colette  
MM. MENOZ Alain  
MUSCARET Marcel  
OUDET Bruno  
PEFFEN René  
PELHONT Jean  
PERARD Jacques  
PERRAUD Robert  
PERKIN Claude  
PFISTER Jean-Claude détaché  
PISOULE Michel  
PIERRE Jean-Louis  
MM. RAYNAUD Hervé  
ROBERT Gilles  
ROBERT Jean-Sernard  
RUSSI André  
SANKOVITCH Michel  
SARROT REYNAUD Jean  
SAROD Raymond  
Hme SOUTIF Jeanne  
MM. SCHOOL Pierre-Claude  
STUITZ Pierre  
SUBRA Robert  
VIDAL Michel  
VIVIAN Robert

Mathématiques pures  
Chimie IUT 1  
Géographie  
Mécanique  
Chimie organique  
Mécanique  
Mathématiques appliquées  
Physique  
EEA IUT 1  
Énergétique IUT 1  
Biologie  
Physique  
Géographie  
EEA IUT 1  
Physique IUT 1  
Physique  
Physique IUT 1  
Physique  
Mécanique des fluides  
Physiologie végétale  
Mathématiques pures  
Physique  
Chimie  
Géologie  
Sciences nucléaires I.S.N.  
EEA IUT 1  
Physique IUT 1  
Chimie  
Mathématiques appliquées  
Géographie  
Chimie  
Biochimie  
Géologie  
Physique IUT 1  
Mathématiques appliquées  
Sciences nucléaires I.S.N.  
Physiques  
Mathématiques pures  
Géologie  
Physique IUT 1  
Physique IUT 1  
Thermodynamique (CHRS - CRTBT)  
Automatique IUT 1  
Mathématiques appliquées  
Métallurgie IUT 1  
Biochimie  
EEA IUT 1  
Chimie IUT 1  
Sciences nucléaires I.S.N.  
Physique du solide  
Géologie  
Chimie organique  
Mathématiques appliquées  
Mathématiques pures  
Chimie physique  
Physiologie végétale  
Mathématiques appliquées  
Géologie  
Biologie animale  
Physique  
Mathématiques appliquées  
Mécanique  
Chimie  
Chimie organique  
Géographie

PROFESSEUR SANS CHAIRE (médecine)

MM. BARGE Michel  
BOST Michel  
BOUCHARLAT Jacques  
CHAUSAZ Edmond  
COLONS Maurice  
COULONS Max  
Hme ETERRADOSSI Jacqueline  
MM. GROULADE Joseph  
HOLLAND Daniel  
HUGONOT Robert  
JALBERT Pierre  
MAGVIN Robert  
PHÉLIP Xavier  
RACINET Claude  
REYMOND Jean-Charles  
STIEGLITZ Paul  
VROUSOS Constantin

Neuro-chirurgie CHR LES SABLONS  
Pédiatrie CHR Enfants 1  
Psychiatrie Hôpital Sud  
Biochimie (homéologie) CHR Pav. P. G. 10  
Biochimie Hôpital Sud  
Radiologie Hôpital Sud  
Physiologie Fac. "La Merci"  
Biochimie (A) CHR LES SABLONS  
Hématologie CHR LES SABLONS  
Généraliste CHR Pav. Châlain  
Histologie Fac. "La Merci"  
Hygiène Fac. "La Merci"  
Rhumatologie CHR LES SABLONS  
Gynécologie obstétrique Hôpital Sud  
Chirurgie générale 1, rue de La Liberté  
Anesthésiologie CHR LES SABLONS  
Radiothérapie CHR LES SABLONS

MAÎTRES DE CONFÉRENCES AGREGÉS (médecine)

MM. BACHELOT Yvon  
BENASTI Alain Louis  
BERNARD Pierre  
CONTAMIN Charles  
CUXDORNIER Daniel  
MM. CRUJNET Guy  
DEBRU Jean-Luc  
DUPRE Alain  
DYON Jean-François  
FAURE Claude  
FAURE Gilbert  
FLOYRAC Roger  
FOURNET Jacques  
GIARDET Pierre  
GUIDICELLI Henri  
GUTENIER Michel  
JUNTIEN-LAVILLAUROY Claude  
KOLODIE Lucien  
DETROUBLON Christian  
MASSOT Christian  
MOUTILLON Michel  
PATAHELLE Bernard  
RAMBAUD Pierre  
RAPHAËL Bernard  
SCHAERER René  
SEIGNEURIN Jean-Marie  
SUTTO Jean-Jacques  
STOEBNER Pierre

Endocrinologie CHR LES SABLONS  
Médecine et chirurgie CHR LES SABLONS  
Gynécologie obstétrique CHR Pav. P. G. 10  
Chirurgie thoracique CHR LES SABLONS  
Néphrologie CHR LES SABLONS  
Radiologie CHR LES SABLONS  
Médecine interne CHR LES SABLONS  
Chirurgie générale CHR LES SABLONS  
Chirurgie infantile CHR LES SABLONS  
Anatomie et organogénèse Fac. "La Merci"  
Urologie CHR LES SABLONS  
Biophysique Fac. "La Merci"  
Hépatogastro-entérologie CHR LES SABLONS  
Anesthésiologie CHR LES SABLONS  
Chirurgie générale CHR LES SABLONS  
Thérapeutique (réanimation) CHR LES SABLONS  
Clinique ORL CHR LES SABLONS  
Hématologie biologique CHR LES SABLONS  
Chirurgie générale CHR LES SABLONS  
Médecine interne CHR Pav. D. Villars  
Ophthalmologie CHR LES SABLONS  
Pneumologie CHR Pav. D2  
Pédiatrie CHR Médecine Néonatale  
Stomatologie CHR LES SABLONS  
Cancérologie CHR LES SABLONS  
Bactériologie-virologie Fac. "La Merci"  
Hématologie CHR LES SABLONS  
Anatomic-pathologie CHR LES SABLONS

*A mon pays*

L'ALGERIE



## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures de Grenoble. Je remercie Monsieur R. TOURNIER de m'avoir accueilli dans ce laboratoire que dirige actuellement Monsieur D. THOULOZE.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur M. SOUTIF pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur le Professeur D. BLOCH, Président de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, d'avoir bien voulu honorer ce jury de sa présence ainsi que Messieurs M. CONDAT et D. JACCARD qui ont accepté de faire partie de la commission d'examen.

Monsieur J.M. MIGNOT a suivi de très près cette thèse. Je lui suis très reconnaissant tant pour l'aide efficace que pour l'amitié qu'il m'a apportées.

Monsieur J. FLOUQUET a beaucoup apporté à ce travail dans son aspect physique ; sa grande compétence et ses multiples suggestions ont été déterminantes pour ce travail. Je l'en remercie vivement.

Pour la partie Mesure de Pouvoir Thermoélectrique, j'ai bénéficié quotidiennement de la compétence, tant sur le côté expérimental que physique, de Monsieur D. JACCARD. Qu'il soit assuré de mon amicale reconnaissance.

Dans la préparation de cette thèse, j'ai eu la chance de pouvoir bénéficier de la collaboration de J. WITTIG (K.F.A. Jülich R.F.A.).

Je remercie tout le personnel, chercheurs et techniciens du laboratoire qui m'a toujours témoigné un grand dévouement pour les réalisations technologiques.

Je remercie enfin Mesdemoiselles F. MAHIEUX et V. BUTKOVIC pour la frappe de cette thèse et Mme TREVISSON pour la rapidité et la qualité du tirage.



## TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>CHAPITRE I</u> - INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE II</u> - PRODUCTION ET MESURE DE PRESSION	6
II.1. Production de pressions	9
II.1.1. Les hautes pressions	9
1. Chambre et compresseur à gaz	9
2. Système à piston-cylindre	9
II.1.2. Les très hautes pressions	26
1. Enclumes de Bridgman	26
2. Enclumes de Drickamer	28
3. Appareils en ceintures ou "Belts"	28
4. Appareils à enclumes multiples	28
5. Enclumes diamant	29
6. Enclumes diamant fritté	33
II.2. Mesures des hautes pressions	35
II.2.1. Manomètres primaires	35
1. Loi de Pascal	35
2. Equation d'état	37
II.2.2. Manomètres secondaires	37
1. Jauges de contraintes	38
2. Jauges résistives	38
3. Fluorescence du rubis	40
4. Supraconductivité du plomb $T_c < 7,2$ K	42
5. Points fixes	44
<u>CHAPITRE III</u> - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	45
III.1. Cellule de pression	46
III.1.1. Répartition de la pression (modèle théorique)	47
III.1.2. Optimisation du joint	54
III.1.3. Réalisation expérimentale	58

III.2. Les enclumes	60
III.2.1. Rappels théoriques : principe du support massif	60
III.2.2. Résultats expérimentaux	64
III.2.3. Réalisation des enclumes	66
III.3. Construction de la presse	69
III.3.1. Description de la presse	70
III.3.2. Vérification de la résistance mécanique des organes de la presse	72
1. Vis	72
2. Corps de la presse	75
3. Rondelles ressorts	77
III.4. Cryostat et environnement	84
III.4.1. Cryostat	84
III.4.2. Intérieur du cryostat	86
III.5. Principe des mesures	88
III.5.1. Mesure de la force	
1. Principe et réalisation du capteur	88
2. Performances	92
III.5.2. Mesure de la pression	94
1. Principe de la mesure	94
2. Précision de la mesure	94
3. Largeur de la transition - homogénéité de la pression	96
III.5.3. Caractéristique force-pression	96
III.5.4. Mesure de résistivité	100
1. Principe de la mesure	100
2. Préparation des échantillons	101
3. Construction de la cellule	101
4. Mesure de résistivité à P = cste et T variable	102
III.6. Applications	105
III.6.1. Etalonnage de pression : points fixes	105
1. Bismuth (Bi)	105
2. Phosphure de gallium (GaP)	108
III.6.2. Etude d'un composé de valence intermédiaire : $CeCu_2Si_2$ (High-Pressure Valence Instability and $T_c$ Maximum in Superconducting $CeCu_2Si_2$ . B. BELLARBI, A. BENOIT, D. JACCARD, J.M. MIGNOT and H.F. BRAUN ).	113

<u>CHAPITRE IV</u> - MESURE DE POUVOIR THERMOELECTRIQUE	114
IV.1 Principe de la méthode	116
IV.2 Description de la cellule	121
IV.3 Mesure de PTE en fonction de P (0-240 Kb) et T (1,2 - 300 K)	123
1. Mesure de PTE à T = 300 K et P variable	124
2. Mesure de PTE à P = cste et T variable :	125
étude d'un échantillon de plomb	
IV.4 Etude du PTE sous pression de l'ytterbium à T = 300 K	129
IV.5 Conclusion	131
<u>CHAPITRE V</u> - CONCLUSIONS	133
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	137



CHAPITRE I

---

INTRODUCTION

---



Depuis les travaux de Bridgman, le domaine des hautes pressions s'est considérablement développé. Le présent travail a pour but la réalisation d'un appareillage de très hautes pressions pour mesures de transport utilisant le principe des enclumes de Bridgman.

Nos enclumes sont en diamant polycristallin synthétique. Par rapport au diamant naturel, les avantages sont :

- la possibilité d'avoir de "grandes dimension" à coût relativement bas ;
- l'absence de zones de clivage rendant la mise en oeuvre moins contraignante.

La cellule expérimentale comprimée entre ces deux enclumes se compose d'un milieu transmetteur de pression solide (Steatite) de diamètre 1 mm confiné à l'intérieur d'un joint de pyrophyllite de diamètre 2 mm. Un usinage précis des organes de la presse permet d'atteindre un bon parallélisme des deux facettes d'appui. Les échantillons mesurés ont typiquement une épaisseur de 25  $\mu\text{m}$  pour une longueur de 0,8 mm et une largeur de 0,1 mm. Un effort tant particulier a été fait pour travailler sur des échantillons massifs et non sur des poudres ce qui permet d'avoir accès directement à la résistivité ou tout au moins d'éviter le compactage des poudres lors de la mise en pression. Différents essais sur des échantillons présentant des transitions de phase ont montré qu'une pression de 250 kbar peut être réalisée sans dommage pour les enclumes. Les mesures décrites s'étendent dans la gamme 300 K - 1,2 K. Elles sont facilement réalisables dans la gamme du milliKelvin.

En ce qui concerne la résistivité, le premier domaine d'application a été celui des composés à instabilité de valence. La pression y est un outil de choix pour observer le passage d'un état de valence entière à un état de valence intermédiaire où il y a fluctuation entre deux configurations de la couche 4f présentant une différence de volume d'environ 10 %. Le composé étudié  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  présente à pression nulle la

propriété singulière d'être supraconducteur avec une valence trois des ions cérium (fortes interactions magnétiques). Sous l'effet de la pression ( $P > 20$  Kbar), l'état de valence intermédiaire est atteint. Le maximum de la température supraconductrice est observé dans ce régime pour  $P \sim 50$  Kbar. A très hautes pressions, on retrouve le caractère usuel des matériaux de Cérium non magnétique comme la phase  $\alpha$  du cérium métallique. Ceux-ci ont été considérés pendant longtemps comme des composés trivalents.

Nous avons d'autre part vérifié la possibilité d'effectuer des expériences de pouvoir thermoélectrique PTE en étudiant le plomb bien au-dessous de sa transition supraconductrice. Une expérience de PTE a été réalisée sur l'Ytterbium à température ambiante jusqu'à 230 kbar.

Le chapitre suivant est un rappel des techniques générales de haute pression. Puis, la réalisation de l'appareillage est décrite avec les différents essais effectués à chaque étape. Un chapitre entier présente la réalisation d'expériences de PTE et les difficultés rencontrées. Enfin, nous avons présenté les travaux faits sur  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  en joignant l'article soumis à publication.

CHAPITRE II

---

PRODUCTION ET MESURE DE PRESSION



## Introduction

Le domaine des hautes pressions est caractérisé par une grande diversité des techniques expérimentales qui se manifeste dans le choix des matériaux et la recherche des géométries les mieux adaptées. Il ne saurait être question dans ce chapitre de retracer en détail tous les progrès réalisés au cours des dernières décennies. Nous nous sommes volontairement limités aux techniques qui sont d'un usage courant dans les laboratoires de physique de la matière condensée, en mettant l'accent sur celles qui se prêtent aux expériences à basse température.

La gamme des hautes pressions statiques accessibles actuellement s'étend jusqu'à près de 2 Mbar. On peut distinguer schématiquement deux régions en fonction des techniques utilisées.

- Les hautes pressions :  $P < 50$  Kbar

Dans ce domaine, la pression peut être parfaitement hydrostatique. L'échantillon est soumis à des contraintes isotropes.

Le milieu transmetteur de pression est généralement un gaz ou un liquide. La mise en oeuvre de ces pressions se fait à l'aide de systèmes pistons-cylindres.

- Les très hautes pressions :  $P < 2$  Mbar

L'échantillon est le plus souvent enrobé dans un milieu transmetteur de pression solide. Ce dernier doit avoir un coefficient de frottement interne très faible pour réduire au maximum les contraintes de cisaillement et s'approcher ainsi des conditions d'une pression hydrostatique.

Ces pressions sont obtenues à l'aide d'enclumes de type Bridgman ou de leurs dérivées (enclumes de Drickamer, appareils en ceintures ou "belts", enclumes diamant, etc...).

L'échelle des pressions est définie à partir de manomètres primaires utilisant soit directement la loi de Pascal  $P = F/S$ , soit l'équation d'état  $f(P,V,T) = 0$  d'un matériau donné (NaCl). Cependant, dans la plupart

des cas, on a recours à des méthodes indirectes (manomètres secondaires) basées sur la variation de certaines propriétés physiques (résistivité, déformation, etc...) en fonction de la pression. Un étalonnage préalable par rapport à un manomètre primaire (jauges résistives, jauges de contrainte,...) permet de les utiliser comme jauges de pression.

Nous allons d'abord exposer brièvement les principales techniques de production des hautes pressions. Nous présenterons ensuite les dispositifs les plus couramment utilisés pour la mesure de la pression.

## II.1. PRODUCTION DE PRESSIONS

### II.1.1. Les hautes pressions

#### II.1.1.1. Chambre et compresseur à gaz :

La pression est dans ce cas parfaitement hydrostatique.

Cet appareillage se compose d'un compresseur à gaz, d'un capillaire de raccordement et d'une chambre de compression. La pression maximale atteinte est d'environ 18 Kbar en utilisant un compresseur à 3 étages avec une chambre en cuivre-béryllium (réf.1). L'étanchéité de la chambre est généralement assurée par des bagues en cuivre-béryllium. Avec cet appareil, il est possible de faire varier indépendamment la température et la pression. Néanmoins, son utilisation à basse température est limitée par la solidification des gaz qui bouchent le capillaire. Par exemple avec l'hélium gazeux, il est impossible de descendre en dessous de 77 K (température de l'azote liquide) avec une pression de 15 Kbar. Cette technique nécessite des mesures de sécurité particulières en raison de l'énergie élastique emmagasinée.

#### I.1.1.2. Systèmes à pistons-cylindres ("clamps") :

Ce type d'appareil se compose essentiellement d'un cylindre constituant la chambre de pression, d'un piston sur lequel on applique la force pour comprimer le milieu transmetteur et d'un joint assurant l'étanchéité entre le piston et le cylindre.

L'échantillon à étudier baigne alors dans le liquide\* sous pression.

La pression est en général obtenue à l'aide d'une presse puis maintenue au moyen d'un écrou de blocage.

---

\* Ce liquide peut éventuellement se solidifier au cours de la montée en pression (voir § II.1.1.2.).

Nous allons décrire ces systèmes de façon un peu plus détaillée bien que notre travail ait porté sur les dispositifs à enclumes (à une exception près : voir chapitre III.6.2). En effet, ils constituent l'appareillage le plus répandu dans les laboratoires de Physique des Solides et l'étude de leur fonctionnement permet d'introduire dans un cas classique un certain nombre de notions (résistance du matériau, théorie de la plasticité, autofrettage, etc...) qui nous seront utiles dans la suite de l'exposé.

a. Cylindres :

. Cylindre complètement élastique :

Les contraintes principales en un point d'un cylindre soumis à une pression interne P sont données par les relations de Lamé et Clapeyron :

$$\sigma_{\theta} = \frac{P}{K^2 - 1} \left( 1 + \frac{b^2}{r^2} \right) \quad (\text{tangentielle})$$

$$\sigma_r = \frac{P}{K^2 - 1} \left( 1 - \frac{b^2}{r^2} \right) \quad (\text{radiale})$$

$$\sigma_z = \frac{\sigma_r + \sigma_{\theta}}{2} = \frac{P}{K^2 - 1} = \text{Cste (axiale)}$$

où K est le rapport du diamètre extérieur b sur le diamètre intérieur a et r le rayon considéré.

La pression maximale à laquelle peut résister le cylindre tout en restant élastique est obtenue en exprimant que la contrainte de cisaillement  $\tau = \frac{\sigma_{\theta} - \sigma_r}{2}$  ne peut dépasser la contrainte de cisaillement admissible  $\tau_y$  du matériau. En remarquant que  $\tau$  est maximale pour  $r = a$ , nous obtenons :

$$P = \tau_y \left( \frac{K^2 - 1}{K^2} \right)$$

Les variations des contraintes en fonction du rayon sont représentées sur la figure II.1.

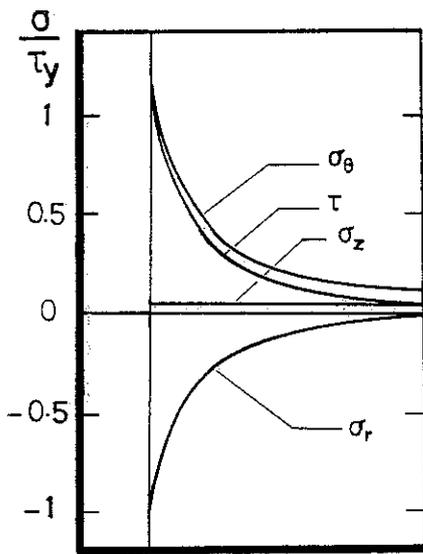


Figure II.1 : Répartition de  $\sigma_r$ ,  $\sigma_\theta$  et  $\sigma_z$  cas élastique.

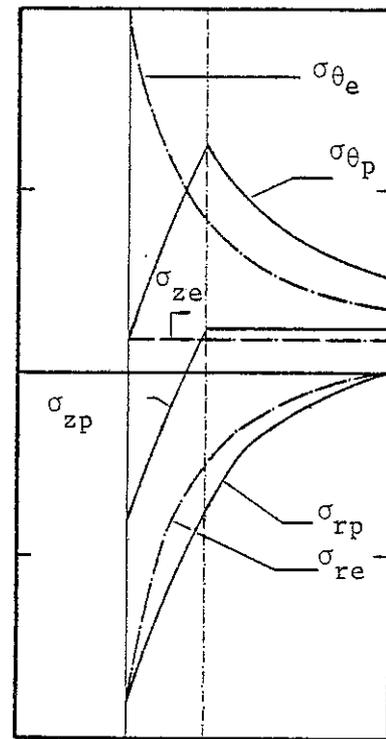


Figure II.2a : Etat de contrainte sous pression.

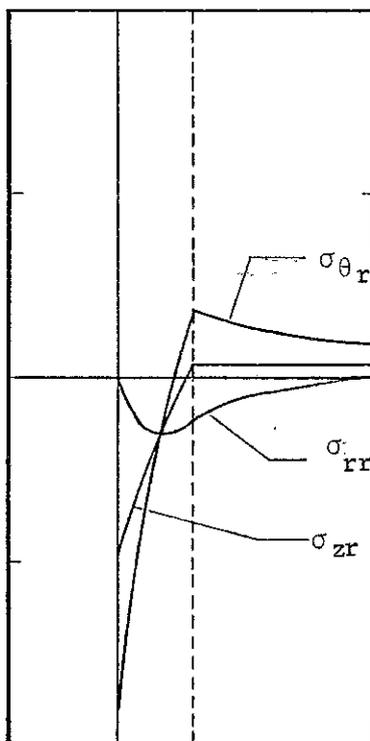


Figure II.2b : Contraintes résiduelles.

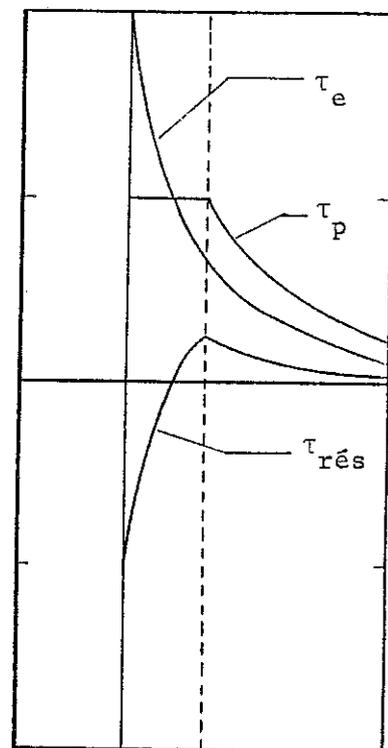


Figure II.3 : Contraintes de cisaillement.

L'utilisation des cylindres dans le domaine élastique ne permet pas d'avoir des pressions élevées (exemples : CuBe :  $P_{\max} \approx 10$  Kbar ; carbure de tungstène :  $P_{\max} \approx 22$  Kbar,...). C'est pourquoi il est intéressant d'étudier leur résistance dans le domaine plastique.

. Cylindres partiellement plastifiés :

Pour des pressions supérieures à  $\tau_y \left( \frac{K^2 - 1}{K^2} \right)$ , le cylindre commence à se plastifier de l'intérieur vers l'extérieur. Nous distinguons ainsi deux régions ; à l'extérieur, une partie élastique et à l'intérieur une partie plastique. A l'interface  $r = ma$ , la région élastique est soumise à une pression :

$$P_m = \tau_y \left( \frac{K^2 - m^2}{K^2} \right)$$

où  $m$  est un facteur compris entre 1 et  $K$ .

Et nous supposons que la plastification se fait suivant le critère de Tresca :

$$\sigma_\theta - \sigma_r = 2\tau_y$$

La pression  $P$  nécessaire pour plastifier le cylindre jusqu'à  $r = ma$  est :

$$P = \tau_y \left( \frac{K^2 - m^2}{K^2} \right) + 2 \tau_y \text{Log } m$$

En écrivant que  $m = K$  est la condition de rupture du cylindre, on calcule la pression maximale

$$P_c = 2\tau_y \text{Log } K$$

La distribution des contraintes dans la région plastique ( $r < ma$ ) s'obtient de la même façon que dans le cas élastique avec une condition supplémentaire de plasticité :  $\sigma_\theta - \sigma_r = 2\tau_y$ .

Nous obtenons alors en un point de la région plastique :

$$\sigma_{\theta} = 2 \tau_y \operatorname{Log} \frac{r}{ma} + \tau_y \left( \frac{K^2 + m^2}{K^2} \right)$$

$$\sigma_r = 2 \tau_y \operatorname{Log} \frac{r}{ma} - \tau_y \left( \frac{K^2 - m^2}{K^2} \right)$$

$$\sigma_z = 2 \tau_y \operatorname{Log} \frac{r}{ma} + \tau_y \left( \frac{m^2}{K^2} \right)$$

Dans la région élastique, la distribution des contraintes est obtenue à l'aide des expressions de  $\sigma_{\theta}$ ,  $\sigma_r$  et  $\sigma_z$  dans le cas où tout le cylindre est élastique en remplaçant uniquement  $P$  par  $P_m$  et  $a$  par  $ma$  (ou  $K$  par  $K/m$ ). Ceci conduit à :

$$\sigma_{\theta} = \tau_y \frac{m^2}{K^2} \left( 1 + \frac{b^2}{r^2} \right)$$

$$\sigma_r = \tau_y \frac{m^2}{K^2} \left( 1 - \frac{b^2}{r^2} \right)$$

$$\sigma_z = \tau_y \frac{m^2}{K^2}$$

La figure II.2 donne l'allure des contraintes en fonction de  $r$  dans les deux cas précédents. La contrainte de cisaillement  $\tau = \frac{\sigma_{\theta} - \sigma_r}{2}$  est représentée sur la figure II.3. Elle fait apparaître un palier  $\tau = \tau_y$  suivi d'une faible décroissance en fonction du rayon. La zone de cisaillement maximum n'est plus concentrée sur la partie interne comme dans le cas élastique mais répartie sur toute l'épaisseur du cylindre. Le matériau travaille ainsi de manière plus homogène.

Ceci constitue l'idée de base de toutes les techniques existantes et plus particulièrement la technique d'autofrettage qui sera traitée dans le paragraphe suivant.

. Cylindres autofrettés :

Lorsqu'un cylindre a été déformé plastiquement sous l'effet d'une pression intérieure (voir § précédent), des contraintes résiduelles de compression apparaissent à sa partie interne après dépressurisation. On peut ensuite, sans nouvelle déformation plastique, porter ce cylindre à une pression plus élevée que dans le cas du cylindre vierge avec une meilleure répartition des contraintes suivant l'épaisseur.

C'est le principe de la technique d'autofrettage, telle qu'elle a été proposée par Malaval (réf.2) dans le cadre d'une étude sur la résistance des canons d'armes à feu.

Pour le calcul des contraintes résiduelles nous supposons que le cylindre surpressurisé ou autofretté est à nouveau élastique : on calcule les contraintes à l'état surpressurisé (état mixte plastique élastique) et on retranche les contraintes qu'aurait le cylindre s'il était encore entièrement élastique à la pression d'autofrettage. La figure (II.2.b) montre l'allure des contraintes résiduelles pour un autofrettage de 30 % de l'épaisseur.

L'optimisation du processus d'autofrettage fait apparaître deux limites: la première est triviale et exprime que la pression d'autofrettage ne doit pas dépasser la pression de rupture du cylindre calculée au § précédent :

$$P_c = 2 \tau_y \text{ Log } K$$

D'autre part, les contraintes résiduelles de cisaillement doivent être au plus égales à  $\tau_y$  (en valeur absolue), faute de quoi une déformation plastique "inverse" se produit à la dépressurisation. Pour calculer la pression d'autofrettage correspondante, on peut remarquer qu'au cours du relâchement de la pression de  $P_{\max}$  à 0, les contraintes de cisaillement à la surface interne du cylindre passent de  $\tau_y$  à  $-\tau_y$ . Avec l'hypothèse d'un comportement élastique faite , on en déduit la valeur de  $P_{\max}$  d'après les formules du paragraphe a. :

$$P_{\max} = 2 \tau_y \left( \frac{K^2 - 1}{K^2} \right)$$

Cette pression représente le double de celle qu'on aurait avec un cylindre non autofretté.

Nous remarquons que

1. pour  $K < 2,22$ ,  $P_{\max}(K)$  est supérieure à  $P_c(K)$ . La relation qui permet de calculer la pression maximale est donc  $P_c = 2\tau_y \text{Log } K$  et dans ce cas l'autofrettage complet ( $m = K$ ) du cylindre est possible ;
2. par contre, pour  $K > 2,22$ ,  $P_{\max}(K)$  est inférieure à  $P_c(K)$  et c'est la relation  $P_{\max} = 2\tau_y \left( \frac{K^2 - 1}{K^2} \right)$  qui donne la pression maximale. L'autofrettage dans ce cas ne peut être que partiel. Le rayon d'autofrettage ( $m_a$ ) est calculé en exprimant que la contrainte de cisaillement résiduelle doit être inférieure à  $\tau_y$ .

La figure II.4 représente la variation de  $\tau_{\text{res}}/\tau_y$  en fonction de  $m$  pour différentes valeurs de  $K$ . Elle nous permet de calculer le rayon d'autofrettage maximum pour un cylindre donné ( $K$  fixé).

Exemples :

- pour un cylindre dont le rayon extérieur est le double du rayon intérieur ( $K = 2$ ), l'autofrettage complet du cylindre est possible et la pression d'autofrettage est :

$$P_c = 2\tau_y \text{Log } 2 = (2 \times 0,69)\tau_y = 1,38 \tau_y$$

- pour un cylindre avec  $K = 3$ , l'autofrettage doit s'arrêter à  $r = m_a = 1,75 a$  avec une pression maximale

$$P = 2\tau_y \left( \frac{K^2 - 1}{K^2} \right) \approx 1,78 \tau_y$$

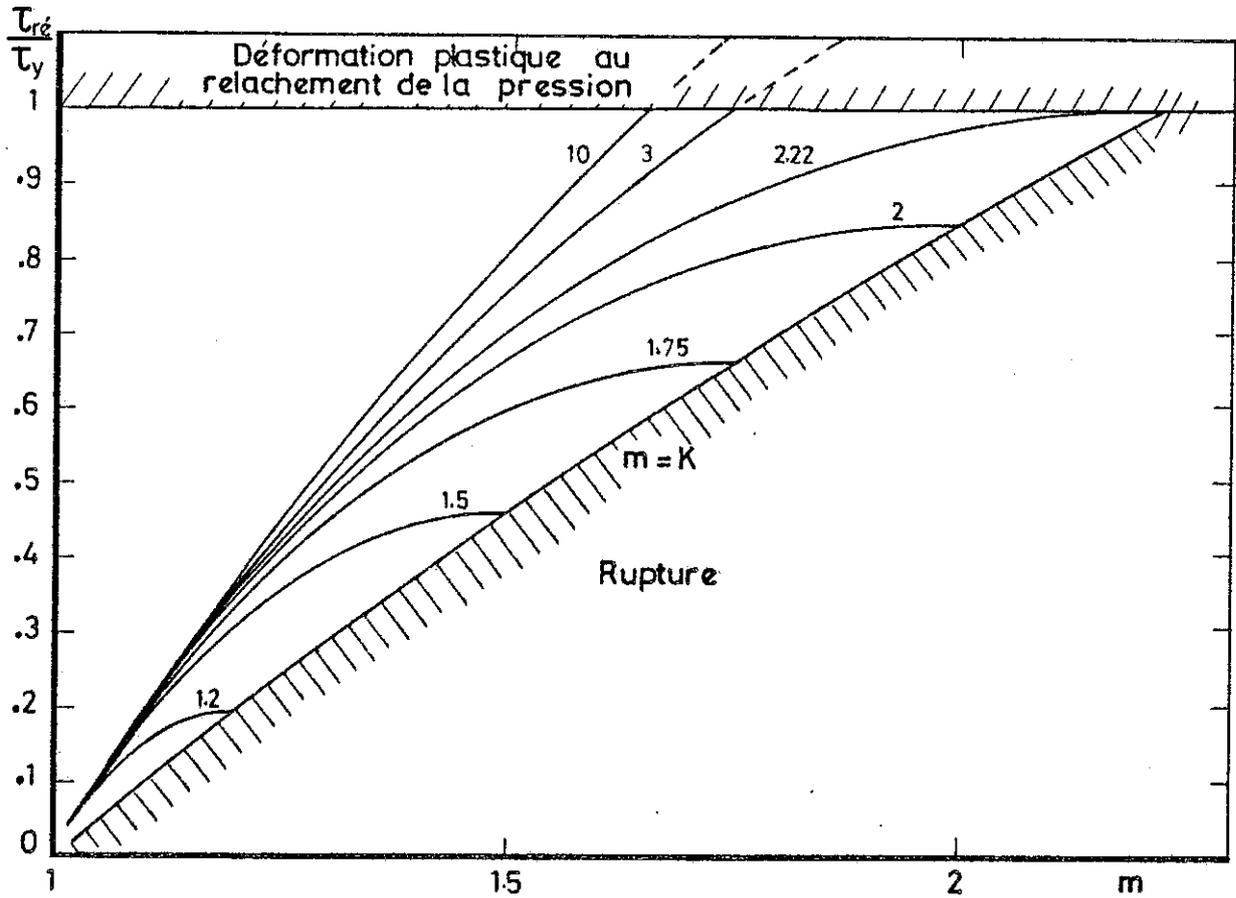


Figure II.4 :  $\frac{\tau_{rés}}{\tau_y}$  en fonction de  $m$  pour différentes valeurs de  $K$ .

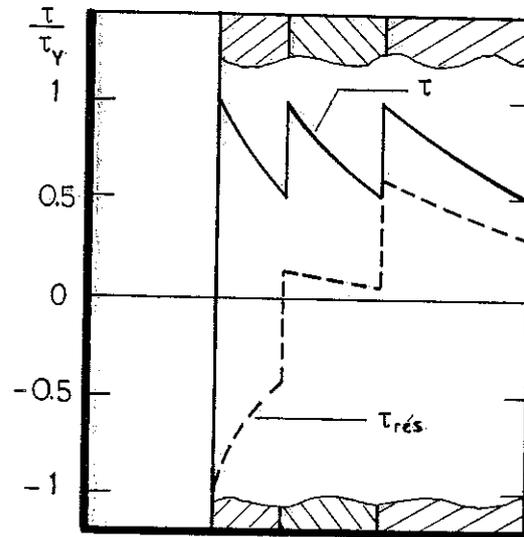


Figure II.6 : Répartition de  $\tau$  et  $\tau_{rés}$  pour un triplex.

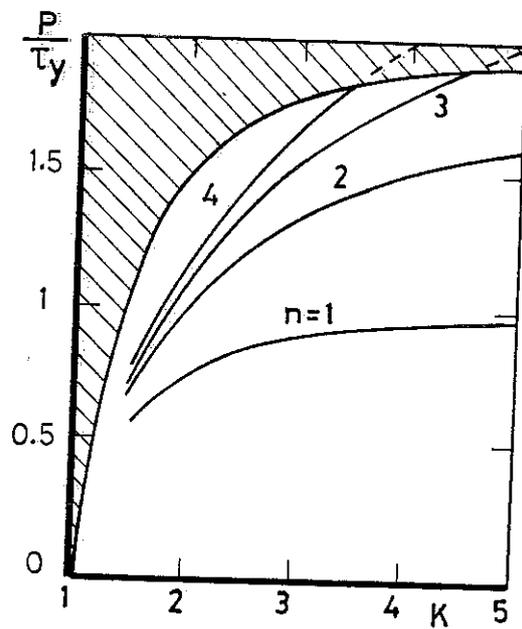


Figure II.5 : Pression interne maximale en fonction de  $n$  et  $K$ .

.Cylindres composés :

On peut réaliser plusieurs assemblages à partir de cylindres normaux et autofrettés : frettage de cylindres normaux, frettage de cylindres autofrettés et recombinaison des deux. Nous nous limitons au frettage de cylindres normaux.

. Cylindres frettés :

Le but de cette technique est de produire des contraintes tangentielles de compression dans l'élément interne et des contraintes tangentielles de traction dans l'élément externe. Ainsi le cylindre pourra travailler entre les contraintes tangentielles admissibles de compression et de traction du matériau.

Le cas le plus simple est celui où tous les éléments sont constitués d'un même matériau.

Selon Manning (réf.3), en négligeant les contraintes axiales, un cylindre composé de  $n$  éléments frettés entre eux serait optimal pour  $K_1 = K_2 = \dots = K_n = K$ .

La pression maximale à l'intérieur serait, dans ce cas, donnée par la plus petite des deux valeurs :

$$P = n\tau_y \left( \frac{K^{2/n} - 1}{K^{2/n}} \right) \quad \text{et} \quad P = 2\tau_y \left( \frac{K^2 - 1}{K^2} \right)$$

La première exprime que la contrainte maximale de cisaillement  $\tau_{\max}$  produite par la pression dans l'élément interne ne doit pas dépasser la contrainte admissible  $\tau_y$  du matériau.

La seconde est la condition pour qu'à pression nulle,  $\tau_{\max}$  soit inférieure à  $\tau_y$  sous l'effet du serrage.

La variation de ces deux expressions en fonction de  $K$  est représentée sur la figure (II.5). Nous remarquons que pour  $n = 3$  et  $K < 4,5$ , la pression maximale est inférieure à celle obtenue avec le cylindre

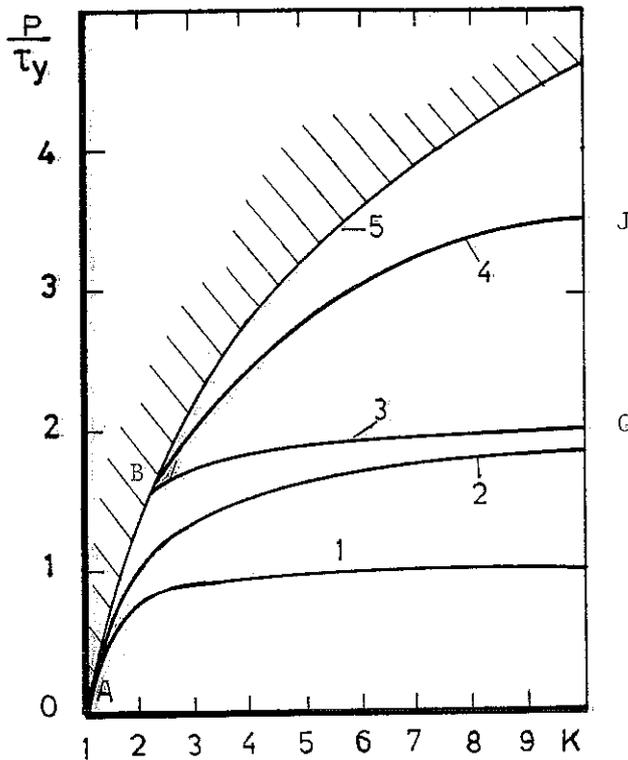


Figure II.7 : Comparaison des différentes techniques.

1. Cylindre élastique
2. Cylindre triplex
3. Cylindre autofretté
4. Cylindre : intérieur en carbure de tungstène, extérieur autofretté
5. Courbe de rupture

autofretté. Cependant, beaucoup de matériaux très durs sont fragiles (aciers à outils, carbure de tungstène,...) et ne se prêtent pas à l'autofrettage. Par ailleurs, l'utilisation d'un cylindre composé est un facteur de sécurité en cas de rupture de l'élément interne.

La figure (II.6) donne la distribution de la contrainte de cisaillement dans un cylindre composé de 3 éléments avec  $K = 3$ .

#### . Comparaison des différentes techniques :

La figure (II.7) résume la discussion précédente en comparant les pressions maximales que peut supporter un cylindre en fonction du rapport  $K$  des rayons avec les différentes techniques. Nous supposons que tous les éléments des cylindres composés sont constitués d'un même matériau de contrainte limite au cisaillement  $\tau_y$ .

Nous remarquons que pour un cylindre monobloc élastique, la pression ne peut dépasser  $\tau_y$ . Pour  $K > 3$  on ne gagne pratiquement rien sur la pression maximale interne.

La courbe ABC correspondant à un monobloc autofretté se compose de deux parties :

AB pour  $K < 2,22$  où la pression  $P$  est limitée par la pression de destruction  $P_c = 2\tau_y \text{Log } K$

BG pour  $K > 2,22$  où  $P$  est limitée par les déformations permanentes du cylindre au retour et ne peut dépasser

$P_{\text{max}} = 2\tau_y \left( \frac{K^2 - 1}{K^2} \right)$  qui tend vers  $2\tau_y$  quand  $K$  devient grand.

Il est à noter qu'un cylindre composé de trois éléments (Triplex) accepte la même pression interne qu'un cylindre monobloc autofretté pour  $K \gtrsim 4,4$  et une pression inférieure pour  $K < 4,4$ .

La courbe ABJ donne la pression pour un cylindre avec l'intérieur en carbure de tungstène et l'extérieur autofretté. Pour  $K < 2,22$ , l'utilisation du carbure de tungstène est inutile. Pour  $K > 2,22$ , la pression est limitée par la résistance du carbure de tungstène sous l'effet des contraintes résiduelles à l'interface.

## 2. Pistons :

Les pistons travaillent en compression. Le choix du matériau dépend de la gamme de pression :

- $P \leq 10,5$  Kbar : BeCu 2 % Be (non magnétique)
- $P \leq 12$  Kbar : alliages de Nickel Chrome Molybdène
- $P \leq 18$  Kbar : acier Maraging
- $P \leq 25$  Kbar : aciers durs
- $P \leq 50$  Kbar : carbure de tungstène (3 % cobalt)

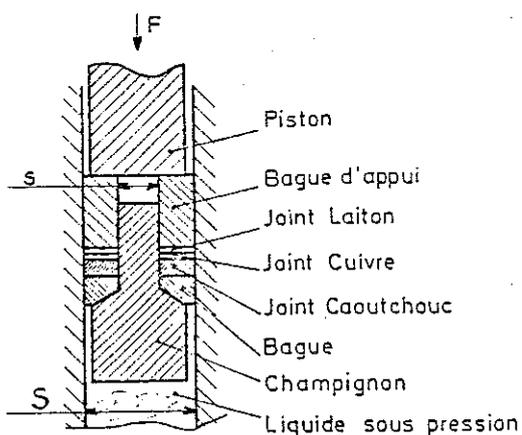
## 3. Joints :

Les techniques d'étanchéité à haute pression reposent principalement sur le travail de Bridgman, avec l'utilisation du "principe de la surface non supportée".

### a) Joint Bridgman : (réf. 4)

La figure (II.8) montre un joint de Bridgman.

Le principe consiste à créer dans le joint qui assure l'étanchéité du liquide sous pression une pression  $P_j$  supérieure et proportionnelle à celle qui règne dans le fluide. En effet, la pression sur le joint est :



$$P_j = \frac{F}{S - s}$$

la pression sur le liquide :

$$P_f = \frac{F}{S}$$

donc

$$P_j = P_f \cdot \frac{S}{S - s}$$

Figure (II.8) : Joint de Bridgman.

et la condition ci-dessus est bien réalisée.

b. Cellule Téflon : (réf. 4)

L'analyse détaillée de la cellule Téflon a été faite par R. Delaplace, G. Malfait et D. Jérôme en 1976.

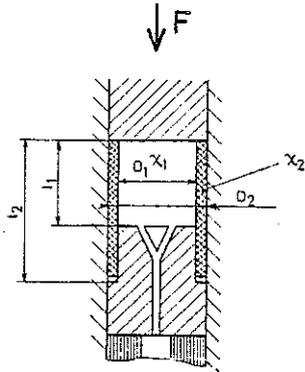


Figure II.9 : Modèle simplifié de la cellule téflon.

Ils utilisaient le modèle simplifié de la figure(II.9).

La force F agit sur le liquide ( $X_1, D_1$ ) et sur la couronne de téflon ( $X_2, D_2$ ) :  $F = F_1 + F_2$ . Or, il faut que le déplacement soit le même sous l'effet de la pression :

$$\Delta l_1 = \Delta l_2$$

$$\Delta l_1 = X_1 \cdot \frac{F_1 l_1}{S_1} \quad ; \quad \Delta l_2 = X_2 \frac{F_2 l_2}{S_2}$$

$$\text{Ceci donne: } F_1 = \frac{F}{1 + \frac{X_1}{X_2} \frac{S_2 l_1}{S_1 l_2}} \quad \text{et } F_2 = \frac{F}{1 + \frac{X_2}{X_1} \frac{S_1 l_2}{S_2 l_1}}$$

d'où les valeurs des pressions dans le fluide et au contact téflon-piston, téflon-obturateur :

$$P_1 = \frac{F_1}{S_1} \quad \text{et} \quad P_2 = \frac{F_2}{S_2}$$

Ces relations montrent que la pression  $P_2$  entre téflon et respectivement obturateur et piston est proportionnelle à F, ce qui prouve si l'ensemble est étanche au départ :  $P_2 > P_1$ , que le système fonctionne en joint automatique tout comme le joint de Bridgman.

Ce type de joint peut assurer une étanchéité sous une pression d'environ 45 Kbars.

4. Milieu transmetteur de pression :

Les milieux transmetteurs de pressions les plus utilisés sont des liquides. Les pressions sont donc limitées par leur solidification. Les

plus couramment utilisés sont l'isopentane et le mélange 1:1 isopentane-alcool isoamilique qui ont respectivement comme pressions de solidification à  $T = 300 \text{ K}$ , 25 et 40 Kbar.

Lors du refroidissement, la différence de contraction thermique entre le liquide et l'enceinte provoque une diminution de la pression (environ 4 Kbar entre 300 K et 4 K pour les liquides à base d'hydrocarbures), jusqu'à la température de solidification. Il peut être intéressant de choisir un milieu dont la pression de solidification à 300 K n'est que légèrement supérieure à la pression maximale accessible. La solidification se produit alors plus tôt au cours du refroidissement ce qui limite la perte de pression. En contrepartie, des contraintes uniaxiales plus importantes peuvent apparaître par suite des différences de contraction thermique entre les solides.

#### 5. Choix des matériaux :

Le choix du matériau se fait en fonction de plusieurs facteurs. Les plus importants sont la gamme de pression, le type d'expérience à réaliser et les contraintes de fabrication des éléments. Les matériaux les plus utilisés dans la construction des chambres de pression sont :

##### a. Les aciers :

- Catégorie des aciers du nickel-chrome-molybdène (type acier 819 B). Par exemple, avec le 35 NCD16, la contrainte admissible  $\sigma_m$  est d'environ 15 Kbar (après traitement thermique recommandé par fabricant). La pression maximale que nous pouvons atteindre, avec ce type de matériaux, dans un cylindre normal (régime élastique) est d'environ 7 Kbar. L'autofrettage peut étendre la gamme jusqu'à environ 14 Kbar.

##### - Aciers à outils :

$\sigma_m$  vaut, dans ce cas, environ 23 Kbar.

L'autofrettage des aciers très durs est difficile à cause de leur fragilité.

- Acier Maraging :

Il se distingue par sa forte concentration en nickel (18,4 %), cobalt (7,5 %) et molybdène (4,8 %). Ce matériau présente une contrainte admissible d'environ 18 Kbar.

L'utilisation des aciers se limite à des mesures non magnétiques.

b. Le cuivre-béryllium (à 2 % Be) :

Il s'agit d'un alliage à durcissement structural, dont le diagramme (réf. 5) de phase est représenté sur la figure II.10. A l'état de livraison, il se trouve dans la phase  $\alpha$  (solution solide de structure cubique). Cette phase hors d'équilibre est obtenue par refroidissement rapide (trempe à l'eau). Le traitement de revenu consiste à précipiter la phase  $\gamma$  (riche en Be), ce qui donne à l'alliage le maximum de dureté. Il se fait généralement à 315°C pendant 3 heures.

Dans ces conditions, le cuivre-béryllium a une contrainte admissible d'environ 10,5 Kbar (alliage type 25). Grâce à sa ductilité, il se prête bien à l'autofrettage et permet ainsi d'atteindre des pressions d'environ 20 Kbar (Hiroschi Fujiwara a atteint  $P = 30$  Kbar avec autofrettage). (réf. 5)

Cet alliage n'est pas magnétique, ce qui justifie son utilisation courante dans les mesures magnétiques.

c. Carbure de tungstène :

Dans le cas de ce matériau, il importe de distinguer les contraintes admissibles en contraction et en traction. La contrainte limite de compression  $\sigma_c$  dépend beaucoup de la concentration en cobalt. La contrainte limite à la traction  $\sigma_t$  est très inférieure à  $\sigma_c$ .

Concentration en % Cobalt	$\sigma_c$ (Kbar)	$\sigma_t$ (Kbar)
3	54	22
6	40	15

Le carbure de tungstène est malheureusement très difficile à usiner. Ce qui limite son utilisation dans les cylindres.

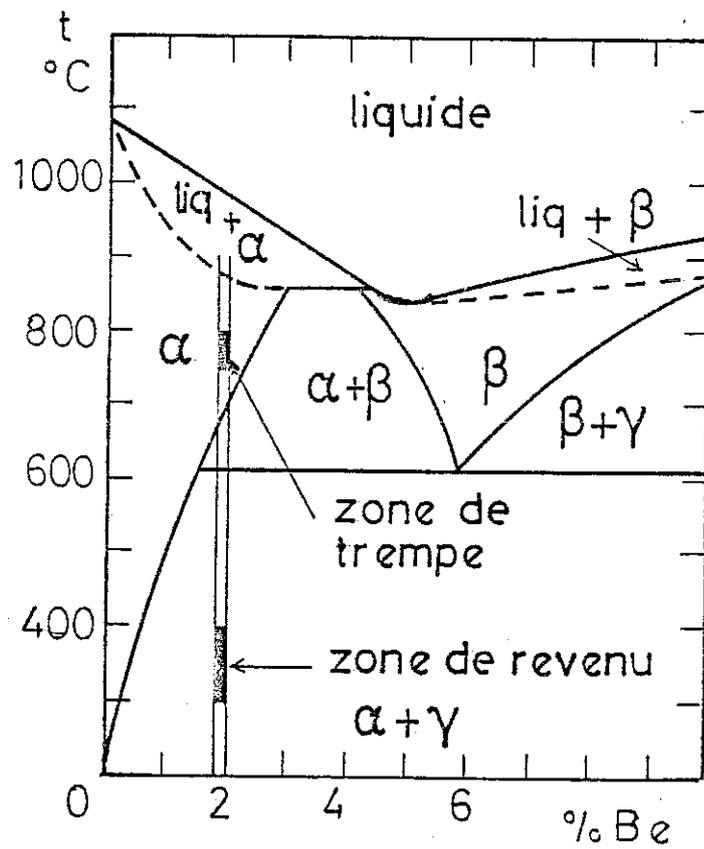


Figure II.10 : Diagramme d'équilibre du Cu-Be (réf. 5).

Comme on l'a vu, il est par contre souvent utilisé dans les pistons.

d. L'alumine :

Elle possède un  $\sigma_c$  d'environ 32 Kbar et un  $\sigma_t$  très faible d'environ 7 Kbar. Son utilisation (avec support) permet d'atteindre des pressions d'environ 45 Kbar (réf. 6). L'alumine est surtout utilisée dans les mesures de diffraction neutronique à cause de sa transparence aux neutrons.

II.1.2. Les très hautes pressions

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les chambres à piston-cylindre sont limitées à la production de pressions inférieures à 50 Kbar compte tenu des contraintes maximales admissibles des matériaux existants. Pour dépasser cette limite, il a fallu attendre les travaux de Bridgman vers 1950, avec notamment les premiers dispositifs à enclumes utilisant le "principe du support massif". Une discussion quantitative de cet effet sera donnée au chapitre III.2.1. L'idée de base est qu'une petite surface prise dans un bloc massif peut supporter une pression nettement supérieure à la contrainte de compression admissible du matériau considéré. La petite surface est supportée par la partie non chargée qui l'entoure, d'où le nom de support massif.

II.1.2.1. Enclumes Bridgman : (réf. 7)

La figure (II.11) montre le type d'enclumes en carbure de tungstène utilisé par Bridgman pour mesurer la conductivité électrique des métaux sous pression. L'appareil se composait simplement de deux enclumes opposées en carbure de tungstène frettées dans des bagues en acier. L'échantillon était enrobé dans du chlorure d'argent et comprimé entre les deux enclumes. La pression maximale atteignait environ 20 Kbar. Les diverses variantes proposées depuis lors ne diffèrent généralement du montage original que par la disposition de la cellule de pression et le matériau qui la constitue.

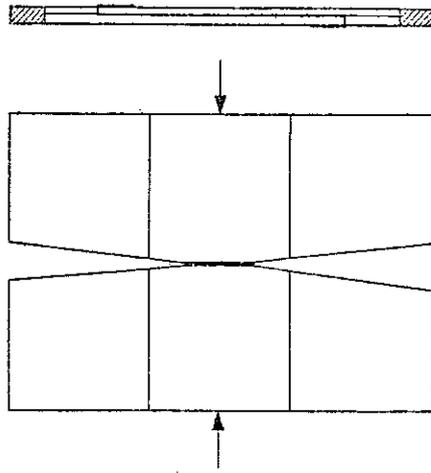


Figure II.11 :  
Enclumes Bridgman.  
(réf. 7)

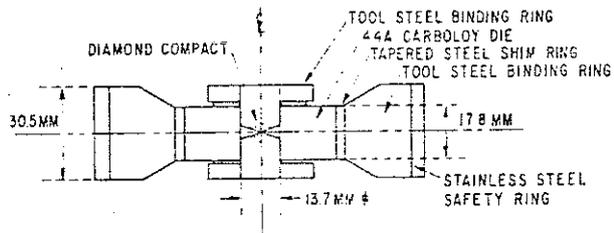


Figure II.12 :  
Enclumes Drickamer.  
(réf. 8)

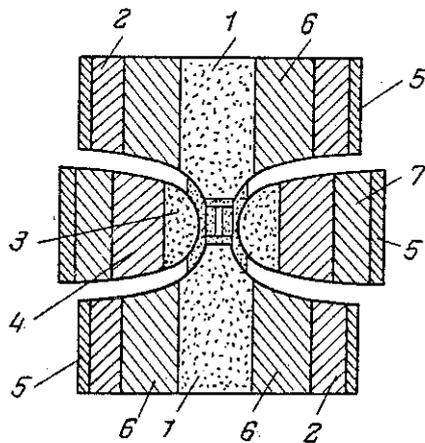


Figure II.13 :  
Appareils en ceintures  
ou "belts".  
(réf. 9)

La cellule de pression la plus utilisée maintenant est composée de deux disquettes de stéatite, chlorure d'argent ou nitrure de bore entre lesquelles est intercalé l'échantillon. L'ensemble est contenu dans un anneau de pyrophyllite et comprimé entre les deux enclumes.

#### II.1.2.2. Enclumes de Drickamer : (figure II.12)

Dans ce dispositif conçu par Drickamer et Balchan (1961), les deux facettes d'appui et la partie conique des enclumes sont en contact avec une pièce en pyrophyllite qui épouse exactement leur forme. Quand la force est appliquée sur les pistons, la pyrophyllite supporte la surface conique des enclumes et augmente ainsi leur résistance mécanique. L'extraction de la pyrophyllite est freinée par un cylindre en carbure de tungstène placé autour des enclumes. Dans ce montage, la pyrophyllite entourant l'échantillon sert également de milieu transmetteur de pression. La pression maximale atteinte avec ce dispositif est d'environ 250 Kbar.

#### II.1.2.3. Appareils en ceintures ou "Belts" : (figure II.13)

Ils ont été développés par Hall (réf. 10) , Bundy (réf.9) et Strong pour la fabrication du diamant synthétique. Leur conception répondait à trois conditions principales :

- un grand volume expérimental,
- de très hautes pressions ( $P > 60$  Kbar),
- de très hautes températures ( $t > 2000^{\circ}\text{C}$ ).

Ces appareils sont intermédiaires entre les chambres à piston-cylindre et les enclumes de Bridgman. Ils sont composés essentiellement de deux pistons tronconiques qui viennent s'emboîter de part et d'autre d'une chambre de pression de forme appropriée. Cette chambre et les cylindres lui servant de frette constituent une ceinture torique autour de l'échantillon, d'où le nom donné à ces dispositifs.

#### II.1.2.4. Appareils à enclumes multiples (tétraédriques, cubiques ou autres)

Ils constituent une extension tridimensionnelle des enclumes de Bridgman.

Leur intérêt est d'augmenter le volume expérimental (plusieurs  $\text{cm}^3$ ) et d'assurer une meilleure isotropie de la pression.

La figure (II.14) montre la géométrie d'une presse tétraédrique avec l'échantillon à comprimer au centre.

Etant donné la géométrie des enclumes (demi-angle du cône inférieur à  $71^\circ$ ), ce type d'appareil n'utilise pas au maximum le principe de support massif (un facteur d'environ 2 seulement). La pression maximale d'environ 130 Kbar (enclumes en WC) est limitée par la résistance mécanique des enclumes.

#### II.1.2.5. Enclumes diamants :

L'utilisation du diamant monocristallin dans les enclumes de Bridgman a été introduite en 1959 par Jamieson et Lawson (réf. 11) pour des expériences de rayons X. La même année, Weir et Lippincott, Van Valkenburg et Butting (réf.12) l'ont utilisé dans des expériences optiques (absorption infrarouge). Cette version a été adoptée par le National Bureau of Standards (NBS) avec le faisceau de rayons X parallèle à la direction de la force appliquée contrairement au montage initial de Jamieson et Lawson où le faisceau était perpendiculaire à la direction de la force.

La figure (II.15) montre la disposition très simple de la cellule. Elle se compose d'un joint métallique (gasket) très mince (épaisseur  $\sim 0,25$  mm) percé d'un trou ( $\phi = 0,25$  mm) au centre. L'échantillon est placé dans ce trou central. Le tout est comprimé entre les facettes parallèles des deux enclumes.

Dans ce type d'appareils, les dimensions des facettes d'appui (0,2 à 0,3 mm de diamètre) et l'alignement des enclumes sont très déterminants dans la pression maximale à atteindre.

Les appareils construits depuis diffèrent essentiellement par le moyen d'obtention de la force, le dispositif d'alignement des enclumes et l'environnement imposé par le type d'expérience à réaliser. Depuis 1959,

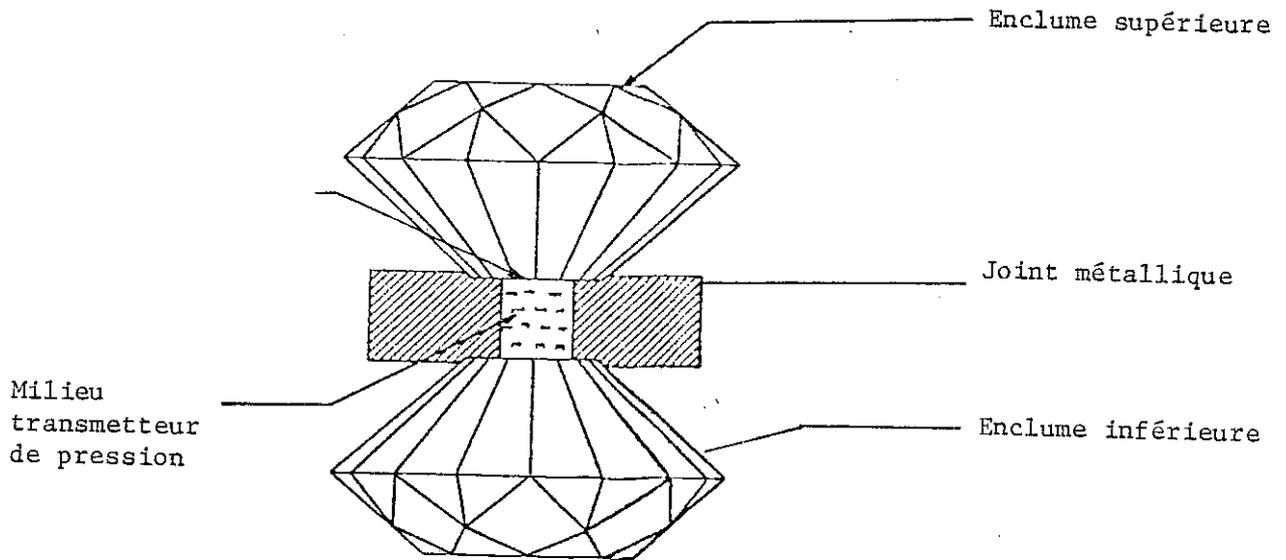


Figure II.15 : Enclumes en diamant.

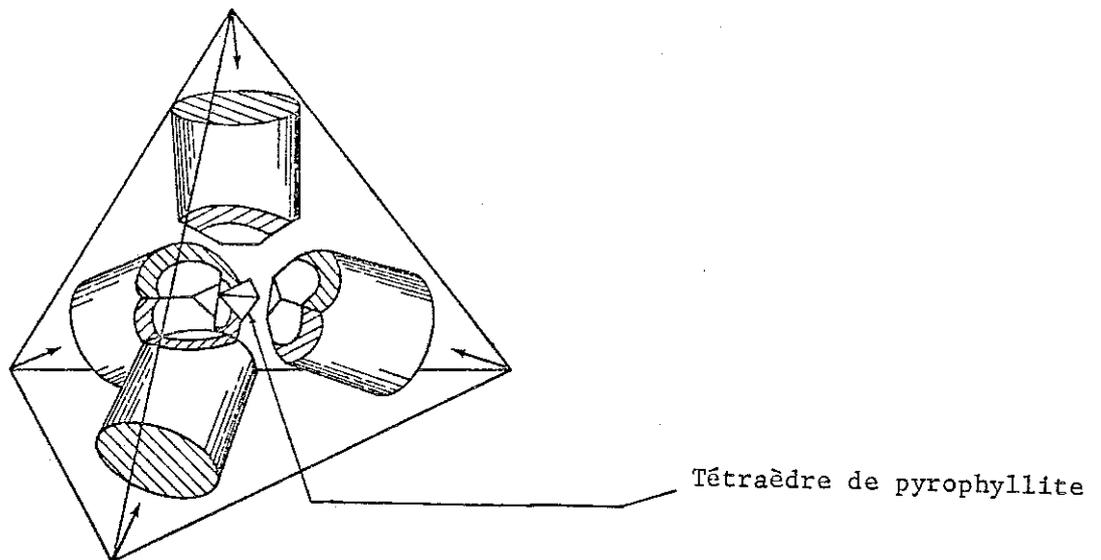


Figure II.14 : Géométrie d'une presse tétraédrique.

l'instrument initial du NBS n'a cessé d'être modifié et perfectionné pour des utilisations diverses. C'est ainsi qu'en 1975 Piermarini et Block au NBS ont mis au point un appareil (réf. 13) atteignant une pression de 500 Kbar pour l'étude des transitions de phases de certains semiconducteurs (Si, ZnSe, ZnS et GaP) par diffraction des rayons X.

Grâce à la transparence des enclumes, ils ont pu mesurer dans la même expérience le spectre de fluorescence d'un cristal de rubis placé dans la cellule.

Les résultats ont fait apparaître un écart entre les pressions indiquées par l'échelle révisée en 1970 et celles mesurées à l'aide de la fluorescence du rubis (voir II.2.2.3.). En 1978, Mao et Bell ont développé un appareil similaire à celui de Piermarini et Block mais permettant d'appliquer des forces beaucoup plus importantes. Ils ont atteint ainsi une pression de 1,7 Mbar. Pour ce qui est de l'utilisation de ce type d'appareils à très basses températures, il convient de citer le cryostat réalisé par Webb, Gubser et Towle (réf. 14) qui est montré dans la figure (II.16). Celui-ci permet de faire varier la pression à l'aide d'une presse hydraulique ( $P_{\max} = 25 \text{ bar}$  à  $T = 1,5 \text{ K}$ ) incorporée, fonctionnant avec de l' $^4\text{He}$  liquide sous pression.

Les températures de transition supraconductrices d'un échantillon d'aluminium ont été déterminées ainsi à partir de mesures magnétiques (variation de l'aimantation détectée par un SQUID) en faisant varier simultanément pression et température ( $T > 0,03 \text{ K}$  et  $P < 100 \text{ Kbar}$ ).

Skelton, Spain, Yu, Liu et Carpenter (réf. 15) ont adapté, en 1977, ce type d'appareil à des expériences de rayons X à très basses températures et sous très hautes pressions. En 1982, Mao et Bell ont eux aussi adapté leur dispositif à des mesures à très basses températures pour réaliser des expériences sur l'hydrostaticité de certains gaz (He,  $\text{H}_2$ , Ne et Ar) piégés et condensés dans la cellule ( $P < 150 \text{ Kbar}$ ,  $T = 4,2 \text{ K}$ ).

Comme dans tous les dispositifs à enclumes, l'hydrostaticité de la pression sur l'échantillon à étudier est une donnée essentielle. Aussi,

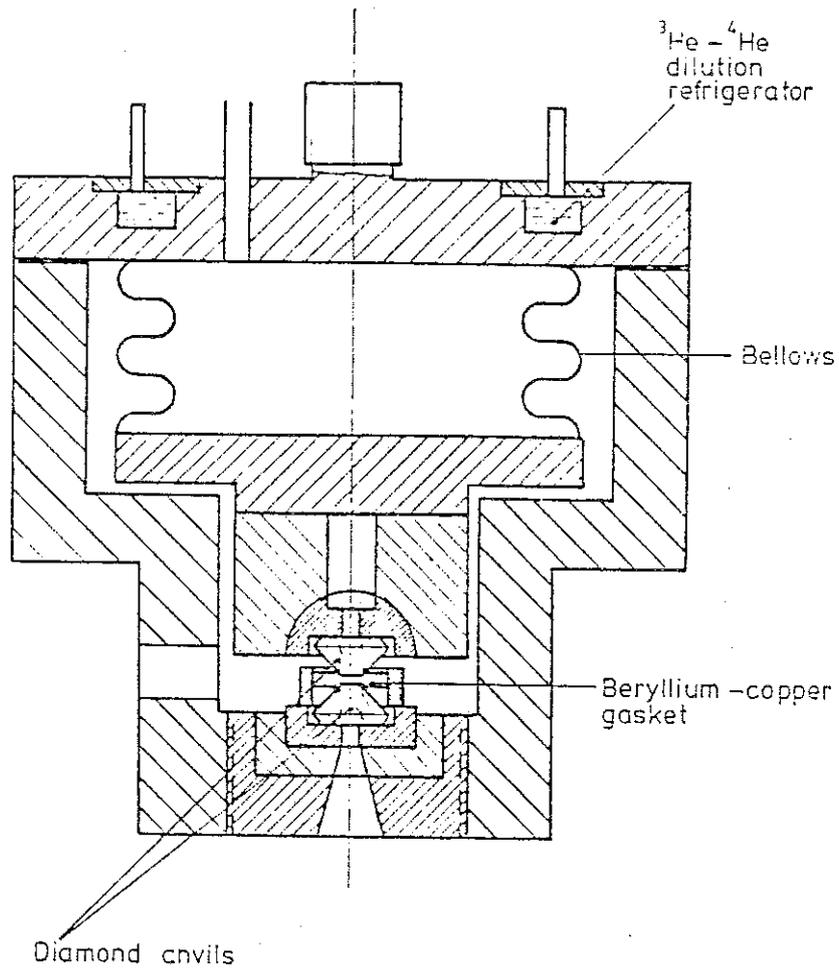


Figure II.16.: Cellule haute pression pour les très basses températures (Webb et al., 1976) (réf. 14).

plusieurs travaux ont été effectuées pour rechercher de nouveaux milieux transmetteurs de pression. Un certain nombre de résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Milieu	Pression de solidification à 300 K (Kbar)	Domaine de quasi-hydrostaticité (Kbar)
4:1 Methanol - éthanol	104	~ 200
Methanol- Ethanol-eau 16:3:1	145	~ 200
He	118	> 600
H <sub>2</sub>	57	> 600

#### II.1.2.6. Enclumes diamant compacté :

Nous avons vu au paragraphe précédent que le diamant naturel permet d'atteindre des pressions extrêmement élevées mais au prix d'un volume expérimental très réduit (typiquement  $\varnothing$  0,5 mm x 0,25 mm d'épaisseur). Le prix des diamants de plus grande taille ( $\varnothing$  2 mm x 0,3 mm) devient rapidement prohibitif. D'autre part, avec le carbure de tungstène, le volume expérimental est convenable mais la pression très inférieure ( $P_{\max} \approx 160$  Kbar). Un progrès très sensible a pu être réalisé récemment grâce à l'apparition du diamant polycristallin synthétique. Celui-ci permet, en effet, d'atteindre des pressions de plus de 300 Kbar dans un volume sensiblement plus important et pour un prix nettement moindre qu'avec le diamant naturel. L'élaboration de ce matériau sera décrite au paragraphe III.2.3.

La première application de ce matériau pour la production de très hautes pressions a été réalisée par Bundy en 1975 dans un dispositif du type Drickamer.

Les faces des enclumes sont en diamant COMPAX, le reste étant en carbure de tungstène. Ceci a permis d'atteindre 400 Kbar. Après une étude de l'effet du joint ou "gasket" sur les performances de l'appareil, Bundy et Dunn (réf. 16) ont optimisé la géométrie du joint et ont atteint avec le même dispositif une pression de 500 Kbar (transition  $\alpha \rightarrow \epsilon$  du Fe - 20 V à 510 Kbar).

Cet appareil a été adapté en 1980 (réf. 17) pour des mesures à très basses températures ( $T > 2$  K et  $P < 500$  Kbar). Signalons aussi l'utilisation du diamant COMPAX pour la fabrication d'enclumes de Bridgman par Wittig en 1979.

## II.2. MESURES DES HAUTES PRESSIONS

Les méthodes de mesure de pressions peuvent être divisées en deux catégories :

On parlera de mesures primaires, lorsque la dépendance en pression de la grandeur mesurée peut être calculée à partir des premiers principes (moyennant éventuellement certaines hypothèses simples). Les manomètres secondaires, au contraire, seront ceux qui nécessitent un étalonnage préalable et ne font en fait que garantir la reproductibilité de l'échelle de pression d'une expérience à l'autre. Un cas particulier de ce second groupe est celui des points fixes qui permettent de vérifier la concordance de plusieurs déterminations de la pression.

Contrairement à l'échelle de température adoptée en 1927 et révisée depuis à plusieurs reprises (la dernière en 1968), l'adoption d'une échelle internationale des pressions fait encore l'objet de discussions.

### II.2.1. Manomètres primaires

L'idéal serait d'avoir une technique permettant de mesurer la pression directement, sans considérations théoriques complexes, dans l'échelle primaire des pressions. C'est avec cette idée de simplicité que deux directions de recherches ont été suivies.

- a. La pression P peut être mesurée à partir de la loi de Pascal :

$$P = \frac{F}{S}$$

où F est la force appliquée sur la section S.

Les systèmes les plus courants basés sur cette loi sont le manomètre à mercure et la balance manométrique. Le premier peut être utilisé pour les basses pressions ( $p < 10$  bar).

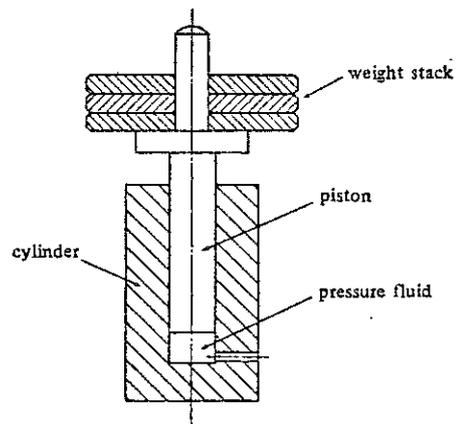


Figure II.17 : Principe de la balance manométrique.

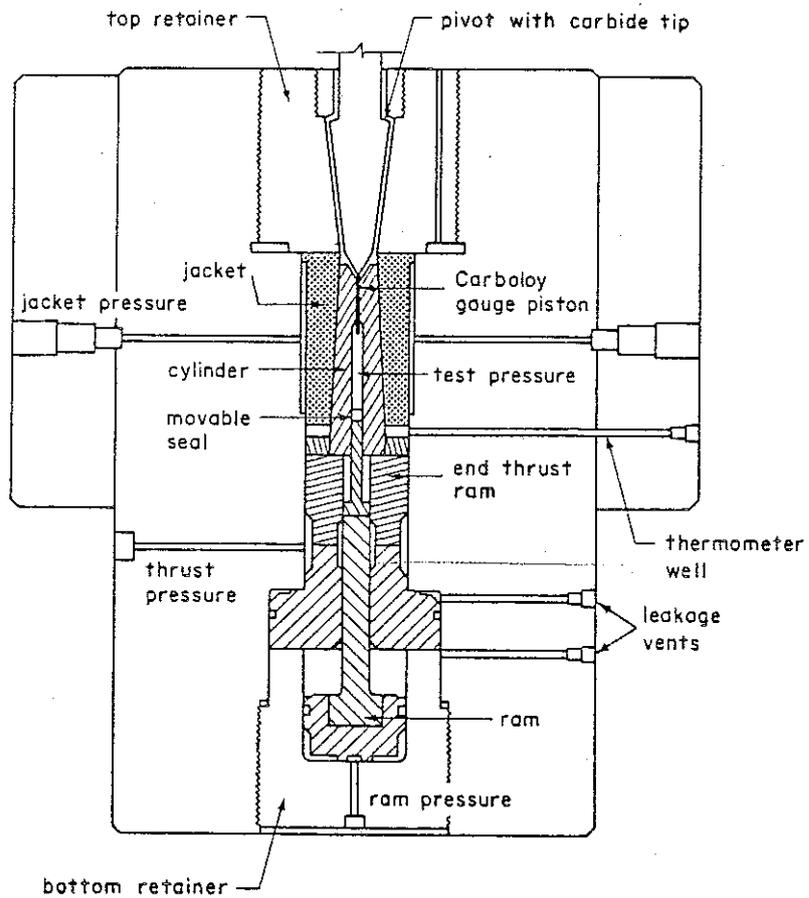


Figure II.18 : Balance manométrique du NBS.

Le second dont le principe est montré sur la figure (II.17) permet de mesurer des pressions jusqu'à environ 30 Kbar. Les difficultés principales sont les frottements entre le piston et le cylindre et l'étanchéité. Plusieurs travaux ont été faits pour réaliser un compromis entre ces deux dernières conditions.

La version finale est celle construite par le NBS et Harwood Engineering Company (voir figure II.18).

L'erreur maximale dans la mesure est de  $\pm 25$  bar à la pression limite. Ce qui représente une précision d'environ 0,1 %.

b. Equation d'état :  $f(P,V,T) = 0$

Pour des pressions supérieures à 30 Kbar, la mesure utilise les équations d'état d'une substance appropriée pouvant couvrir tout le domaine de pressions et de températures qui nous intéresse.

L'équation d'état d'une substance calculée à partir des premiers principes serait l'idéal pour une mesure absolue de la pression. Malheureusement, les équations d'état sont souvent très difficiles sinon impossibles à calculer. Le meilleur matériau à ce jour est le chlorure de sodium (NaCl) dont l'équation d'état semi-empirique a été établie par Decker en 1964. Ses calculs sont basés sur l'équation d'état de Mie-Grüneisen avec des termes de répulsion de type Born-Mayer entre les six premiers et les douze seconds voisins. Certains paramètres macroscopiques sont déterminés expérimentalement et injectés dans les expressions théoriques.

En pratique, la mesure directe de la pression à partir du paramètre de maille de NaCl est possible dans les expériences de diffraction de rayons X ou de neutrons.

I.2.2. Manomètres secondaires

Dans la majorité des expériences, les pressions sont mesurées à l'aide de jauges secondaires.

Nous ne présenterons ici que les plus couramment utilisées :

a. Jauges de contraintes

Collées sur le corps sous pression, elles permettent de mesurer la déformation d'où l'on déduit la pression au moyen d'un étalonnage. On les utilise souvent sur les appareils du type piston-cylindre ( $P < 50$  Kbar).

Pour les très hautes pressions (enclumes de Bridgman), l'utilisation des jauges de contraintes n'est pas précise pour la mesure de la pression entre les enclumes.

b. Jauges résistives

L'idéal est évidemment d'avoir un matériau dont le coefficient de pression  $\frac{1}{R} \left( \frac{\partial R}{\partial P} \right)_T$  est très grand devant son coefficient de température  $\frac{1}{R} \left( \frac{\partial R}{\partial T} \right)_P$ .

Les résistances en manganin sont couramment utilisées depuis les travaux de P.W. Bridgman (1911).

La figure (II.19) montre la variation de sa résistance en fonction de la pression (réf. 18). Le domaine de linéarité s'étend jusqu'à environ 60 Kbar.

Le manganin est souvent utilisé pour des mesures de pression à la température ambiante ( $T = 300$  K). A basse température, il présente deux inconvénients : une forte variation thermique de la résistivité et une grande sensibilité à la non-hydrostaticité des contraintes (surtout pour  $P > 15$  Kbar et  $T < 77$  K où la non-hydrostaticité se manifeste).

Il est clair que des précautions doivent être prises quant à la nature du fluide en contact avec la jauge (attaque chimique, court-circuit de la jauge, etc...).

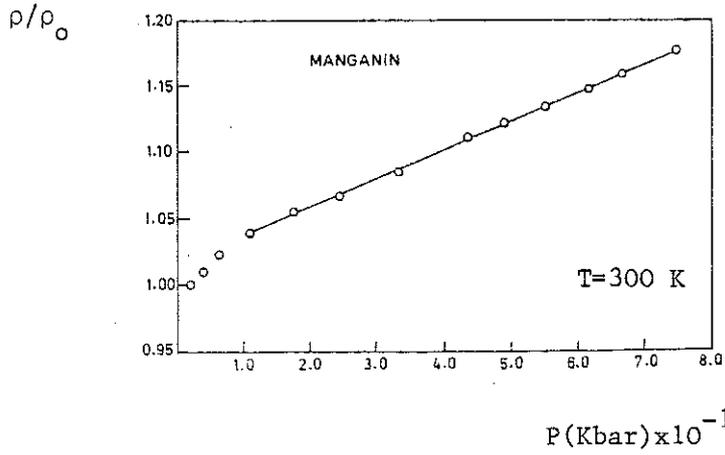


Figure II.19 :  $\rho/\rho_0(P)$  du manganin (réf. 18)

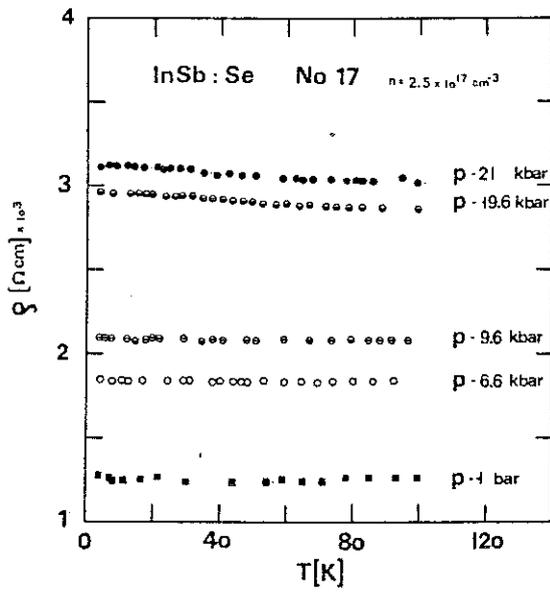


Figure II.20 a : Dépendance en température de la résistivité de InSb (dopé au Se). (réf. 19)

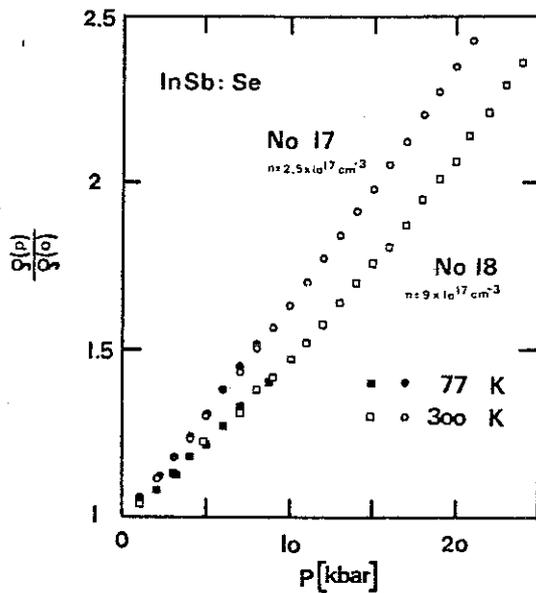


Figure II.20 b : Dépendance en pression de la résistivité de l'InSb.

En dehors du mangagnin, ils ont proposé d'utiliser le zéranin, l'alliage AuCr 2,1 % et récemment l'InSb dopé avec Se, S ou Te (réf. 19). Ce dernier matériau est caractérisé par une sensibilité relativement grande. Sa résistance est pratiquement indépendante de la température (voir fig. II.20.a). Il est peu sensible à la non-hydrostaticité des contraintes dans la chambre de pression. L'allure de la courbe R(P) est donnée sur la figure (II.20 b).

### c. Fluorescence du rubis

Le manomètre secondaire le plus récent (1972) est celui qui repose sur le déplacement quasi-linéaire du spectre de fluorescence d'un cristal de rubis avec la pression. Ceci a été déterminé par Piermarini, Block, Barnett et Forman (réf. 20) du NBS (voir figure II.21a).

Les pressions ont été déterminées en utilisant l'équation d'état du NaCl (réf. 21) comprimé avec un cristal de rubis (5 à 10  $\mu\text{m}$ ). La fluorescence est excitée par un faisceau de lumière très intense (ou laser). La linéarité entre le déplacement de la raie de fluorescence et la pression a été établie jusqu'à 300 Kbar et la relation

$$P = 2,746 \Delta\lambda$$

(où  $\Delta\lambda$  est la variation de la longueur d'onde en  $\text{\AA}$ ) a été proposée pour déterminer la pression.

La dépendance en température du spectre de fluorescence a été étudiée en 1979 par Noack et Holzapfel ; la linéarité est conservée pour toute température même au-dessous de 4,2 K et  $dP/d\lambda$  a la même valeur qu'à la température ambiante. (réf. 22).

Un certain écart à la linéarité a été mis en évidence par Mao et al. (fig. II.21.b) en 1978 ; la pression est sous-estimée. Les auteurs ont (réf. 23) proposé d'introduire une correction à la loi précédente sous la forme :

$$P = 3,808 \left[ (\Delta\lambda/694,2 + 1)^5 - 1 \right]$$

P est exprimée en Mbar ( $10^3$  Kbar) et  $\Delta\lambda$  en nanomètre ( $10^{-9}$  m).

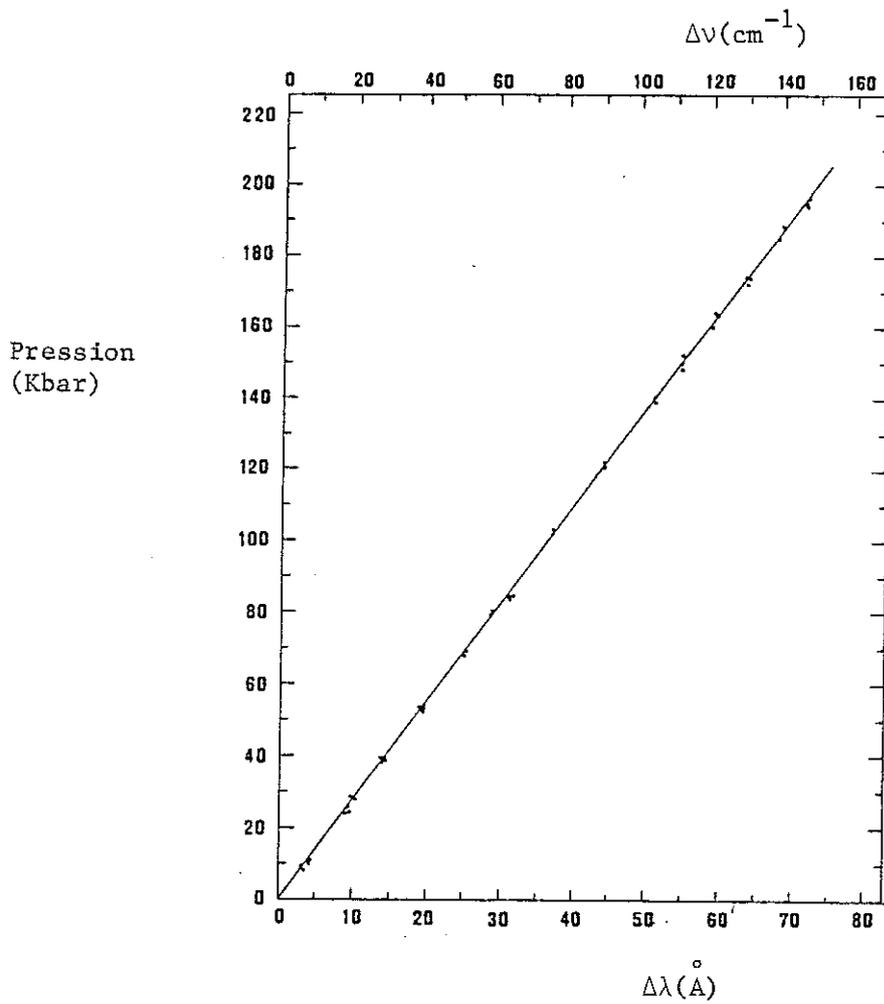


Figure II.21a : Dépendance en pression de la raie de fluorescence du rubis ( $t = 25^\circ\text{C}$ ). (réf. 20)

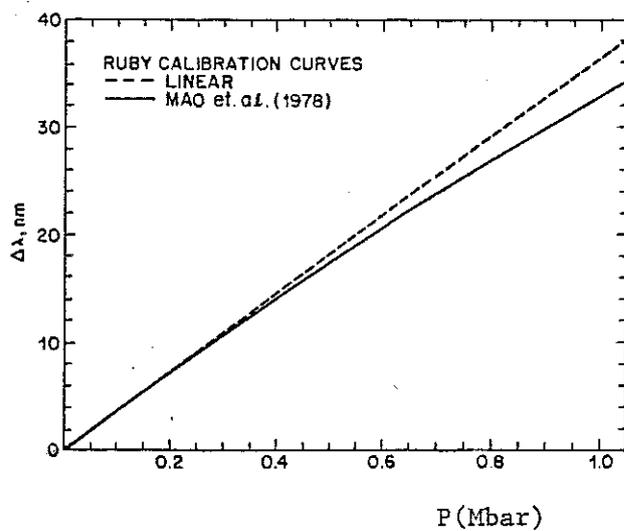


Figure II.21b : Raie de fluorescence du rubis en fonction de la pression. (réf. 23)

L'écart (voir figure II.21b) est négligeable pour des pressions inférieures à 200 Kbars et ne dépasse pas 3 % pour les pressions supérieures.

L'équation ci-dessus est considérée comme la meilleure approximation actuelle pour les pressions supérieures à 300 Kbar.

#### d. Supraconductivité du plomb ( $T_c < 7,2$ K)

Ce manomètre est basé sur la variation de la température critique  $T_c$  de supraconductivité du plomb avec la pression. L'étude a été faite par J. WITTIG (réf.24) avec un appareil à enclumes de type Bridgman. Sa cellule de pression contient en même temps un échantillon de plomb et un autre élément (Bi, Te, Sm, etc...) présentant une transition de phase à l'ambiante sous une pression connue (voir paragraphe suivant).

La pression est appliquée à 300 K jusqu'à la transition de l'élément étalon détectée par une mesure de résistance. Après refroidissement à l'hélium liquide, la température critique  $T_c$  du plomb est mesurée, ce qui fournit un point de la courbe  $T_c(P)$ . L'opération est ensuite répétée avec les autres éléments.

La principale cause d'erreur expérimentale est que la pression mesurée à la température ambiante à l'aide de la transition de l'élément étalon n'est pas exactement celle à laquelle est soumis le plomb à basse température. En effet, au cours du refroidissement, la variation du module de Young du CuBe (augmentation d'environ 10 %) et la différence des contractions thermiques des différents organes de la presse provoquent un changement de la pression de l'ordre de quelques pour cent.

La courbe  $T_c(P)$  obtenue (voir figure II.22 ) peut être assimilée à une droite de pente  $- 3,65 \times 10^{-2}$  K/Kbar (réf.25) jusqu'aux environs de 50 Kbar. Au-delà, la décroissance de  $T_c$  devient plus lente. Certaines incertitudes subsistent au-dessus de 100 Kbar et une comparaison directe de cette échelle avec celle du rubis serait très souhaitable.

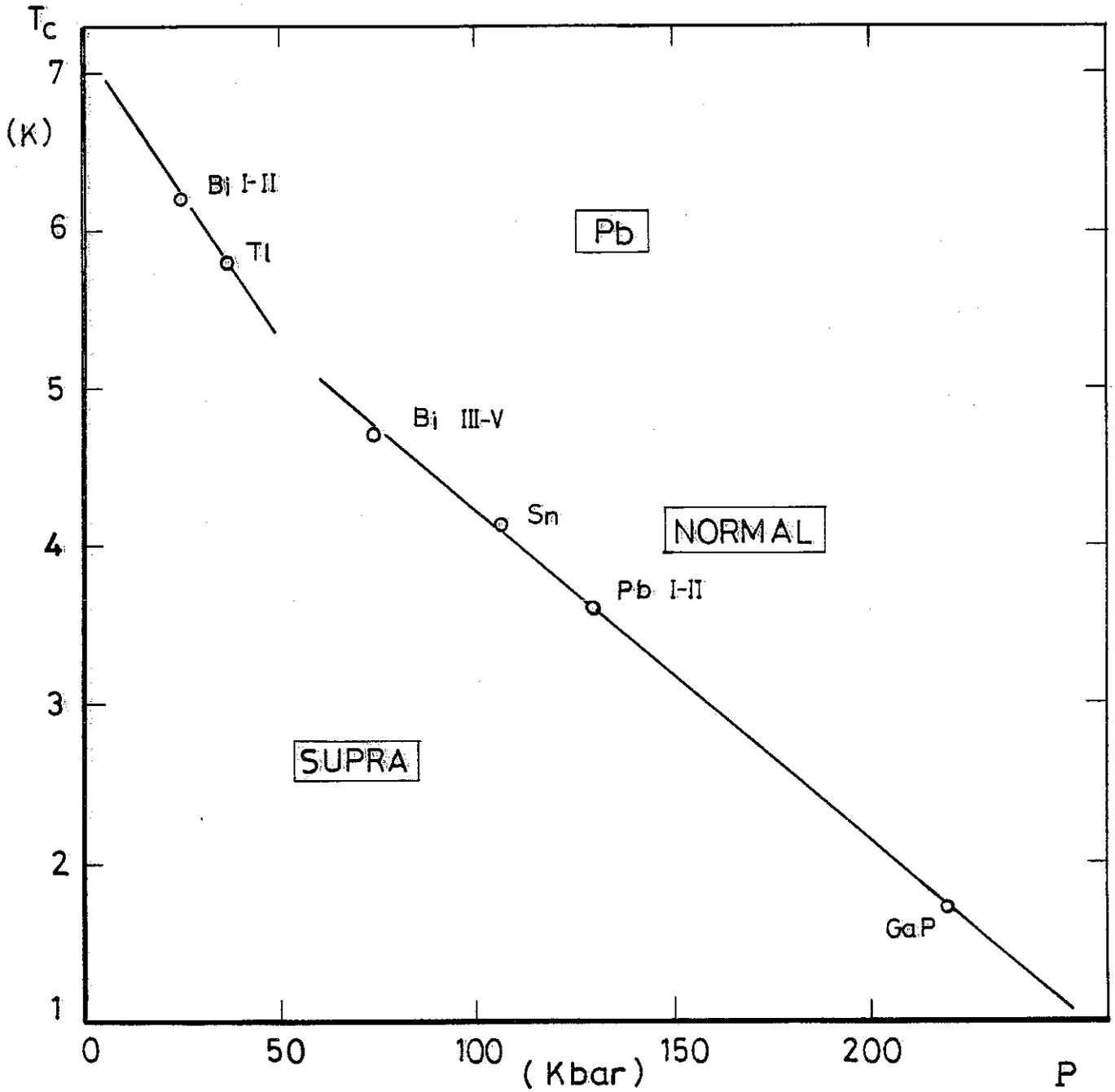


Figure II.22 : Température critique  $T_c$  du plomb en fonction de la pression.  
(réf. 24)

e. Points fixes

Les points fixes reposent sur la mesure des discontinuités de conductivité électrique associées à des transitions structurales dans divers éléments ou composés.

Les premiers points (Bi, Te, Cs, Ba, etc...) ont été proposés par P.W. Bridgman en 1952

Depuis plusieurs révisions ont été faites avec le développement théorique et expérimental des hautes pressions. Les principaux points fixes (réf. 16) sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Elément	Bi(I-II)	Ba(I-II)	Bi(III-V)	Fe( $\alpha$ - $\epsilon$ )	Ba(II-III)	Pb(I-II)
P(Kbar)	25	53	74	112	120	130

GaP	Fe-12 V	Fe-16V( $\alpha$ - $\epsilon$ )	Fe-20V( $\alpha$ - $\epsilon$ )
220	250	385	510

CHAPITRE III

---

TECHNIQUES EXPERIMENTALES



### III.1 . CELLULE DE PRESSION

La technique utilisée est celle des enclumes de Bridgman (voir chapitre II.1.2 (ref. 7) . Elle consiste essentiellement à comprimer entre deux enclumes un joint annulaire contenant un milieu transmetteur de pression dans lequel est noyé l'échantillon (figure III.1).

Le matériau constituant le joint doit remplir les conditions suivantes :

- confiner le milieu transmetteur de pression et par conséquent résister à un gradient de pression le plus élevé possible entre sa surface interne qui est à la pression maximale et sa surface extérieure à la pression atmosphérique ;
- avoir une limite élastique la plus faible possible pour pouvoir s'aplatir dès l'application de faibles forces et permettre ainsi au milieu transmetteur de pression d'être comprimé.

D'autre part, la géométrie du joint joue un rôle déterminant quant à la pression maximale à atteindre, la distribution de la pression et la stabilité du fluage. Plusieurs travaux ont été consacrés à ce sujet ces dernières années .

Pour mettre en évidence l'influence de ces différents facteurs, nous allons traiter dans le paragraphe suivant un modèle théorique et faire une comparaison avec des résultats expérimentaux trouvés par ailleurs.

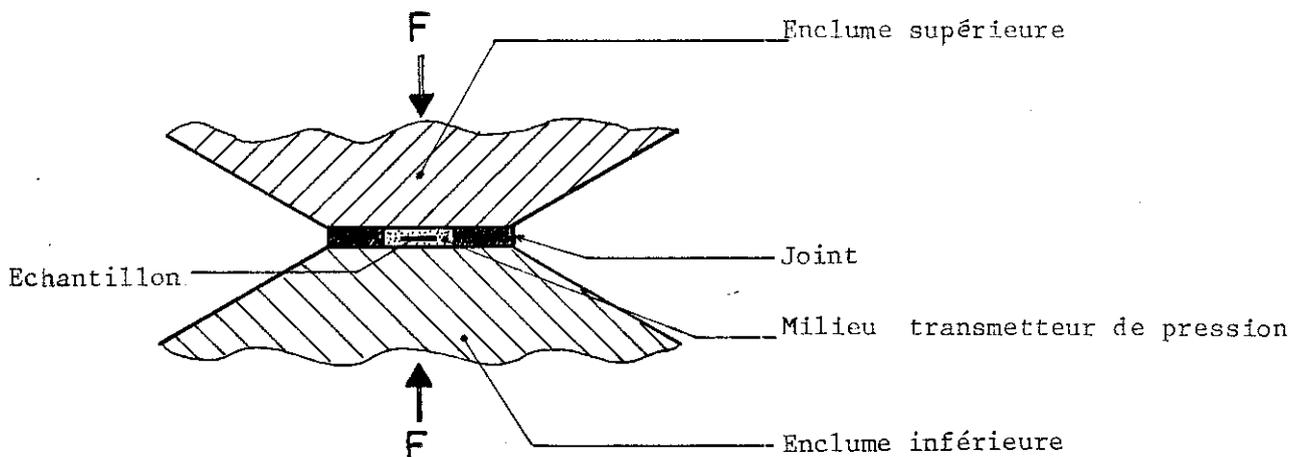


Figure III.1 : Technique des enclumes de Bridgman



### III.1.1 - Répartition de la pression (modèle théorique) (Ref. 26)

Considérons un disque de diamètre extérieur  $2a$  soumis à une force axiale  $F$  comme l'indique la fig. III.2 et isolons par la pensée un élément de volume  $dv$  du disque. Il sera soumis aux différentes forces qui le maintiennent en équilibre. La projection suivant le rayon du système de forces nous donne :

$$\frac{d\sigma_r}{dr} + \frac{\sigma_r - \sigma_\theta}{r} = \frac{-2\tau(\sigma_z)}{h} \quad (1)$$

où  $\sigma_r$ ,  $\sigma_\theta$ ,  $\sigma_z$  sont respectivement la contrainte radiale, tangentielle et axiale, et  $\tau$  la contrainte de frottement.

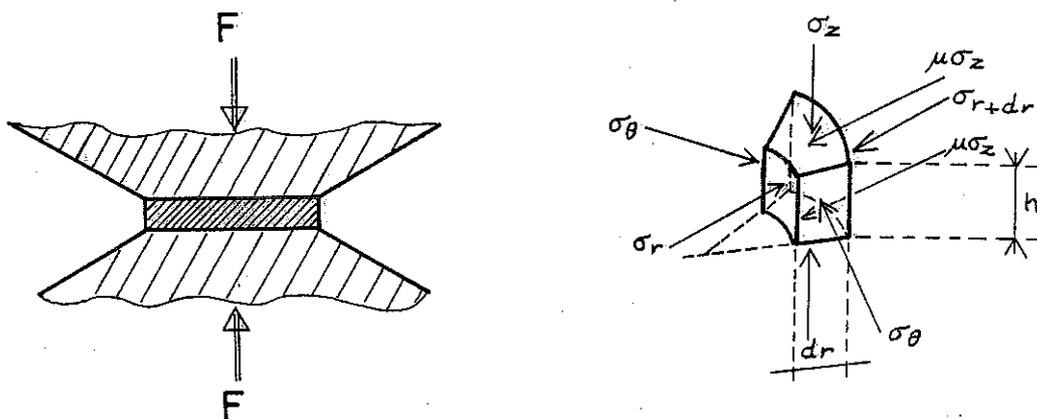


Figure III.2 : Joint entre enclumes et élément de volume  $dv$ .

#### a) Disque complètement élastique

La résolution de l'équation (1) donne dans le cas où tout le disque est élastique, avec  $\tau(\sigma_z) = \mu\sigma_z$  :

$$\sigma_r = \frac{2}{3} \frac{\mu}{h} \sigma_z (a - r)$$

$$\sigma_\theta = \frac{2}{3} \frac{\mu}{h} \sigma_z (a + r)$$

$$\sigma_z = \frac{F}{\pi a^2}$$

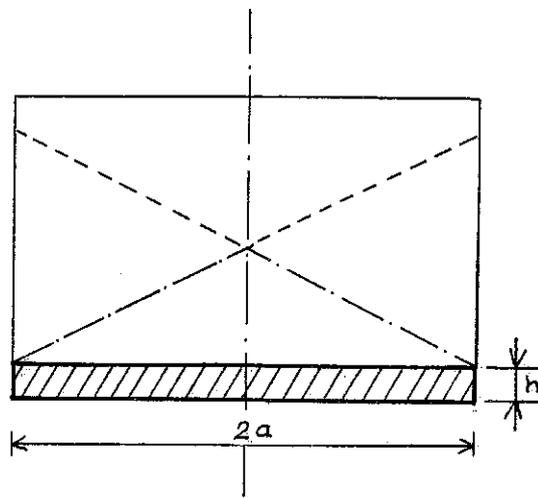


Figure III.3 : Répartition des contraintes dans le régime élastique

— · — · :  $\sigma_r$   
 - - - :  $\sigma_\theta$   
 — :  $\sigma_z$

Nous supposons que le coefficient de frottement  $\mu$  ne varie pas avec  $h$ . Ceci est presque vérifié en pratique.

L'allure des différentes contraintes est donnée par la figure III.3.

La contrainte  $\sigma_z$  est constante suivant  $r$ ,  $\sigma_r$  passe par un maximum

$$\sigma_{r=0} = \frac{2}{3} \frac{\mu}{h} a \sigma_z \text{ et s'annule pour } r = a.$$

La contrainte tangentielle  $\sigma_\theta$  passe par un minimum pour  $r = 0$ ,

$$\sigma_\theta = \frac{2}{3} \frac{\mu}{h} a \sigma_z = \sigma_{(r=0)} \text{ et devient maximale pour } r = a, \quad \sigma_{\theta\max} = \frac{2}{3} \frac{\mu}{h} (2a) \sigma_z$$

#### b) Disque complètement plastique

D'après le paragraphe précédent, les contraintes  $\sigma_z$  et  $\sigma_\theta$  sont maximales à  $r = a$ . La plastification commence donc de l'extérieur et se propage vers le centre.

Ce qui nous intéresse le plus est la distribution de la pression quand le disque est complètement plastifié, car, en réalité, notre disque devient plastique pour de faibles valeurs de la force appliquée.

Si nous supposons que le matériau est incompressible ( $dv = 0$ ) et isotrope, les déformations plastiques sont reliées par  $\varepsilon_r + \varepsilon_\theta + \varepsilon_z = 0$  où  $\varepsilon_r$ ,  $\varepsilon_\theta$  et  $\varepsilon_z$  sont respectivement la déformation radiale, tangentielle et axiale. L'isotropie se traduit par  $\varepsilon_r = \varepsilon_\theta$ . Dans ces conditions, le problème se ramène à une compression simple suivant  $z$  et un état de contrainte plan avec  $\sigma_r = \sigma_\theta$ . Si la plastification se fait suivant le critère de Tresca  $|\sigma_z - \sigma_r| = \sigma_0$  où  $\sigma_0$  est la limite élastique du matériau en traction ou compression, nous aurons  $d\sigma_z = d\sigma_r$ .

L'équation (1) nous donne donc :  $\frac{d\sigma_z}{dr} = -\frac{2\mu\sigma_z}{h}$

Ce qui correspond à une dépendance exponentielle de  $\sigma_z$  en fonction du rayon. La constante d'intégration est déterminée en posant que  $\sigma_r = 0$  à  $r = a$  dans le critère de Tresca qui nous donne  $\sigma_z(r=a) = \sigma_0$

$$\sigma_z = \sigma_0 \exp \left[ \frac{2\mu}{h} (a - r) \right] \quad (2)$$

$$\sigma_r = \sigma_\theta = \sigma_0 \left[ \exp \frac{2\mu}{h} (a - r) - 1 \right]$$

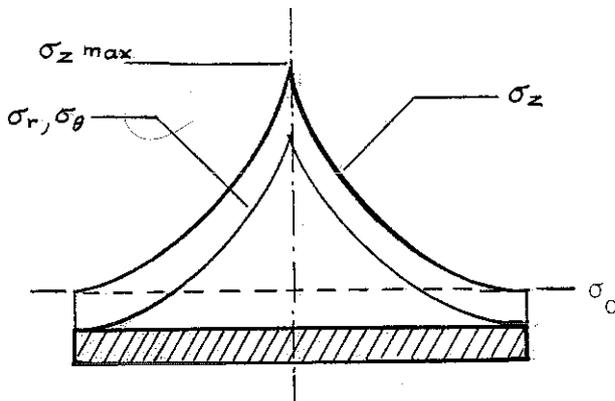


Figure III.4 : Répartition des contraintes dans le régime plastique

La relation (2) décrit l'allure exponentielle du profil de la pression  $P$ , mais relie aussi directement la valeur de  $P$  et l'épaisseur  $h$  du disque.

Dès que la zone plastique a atteint le centre (en fait dès  $P \simeq 1$  Kbar), la diminution de  $h$  est dominée par le fluage de la matière vers le pourtour. Cependant, des travaux expérimentaux ont montré que ce mécanisme s'arrête aux environs de  $P_c = 80$  Kbar. Aux pressions supérieures, la diminution de  $h$  et par suite l'augmentation de pression sont associées à la compressibilité de la matière restante. Cet effet a été analysé théoriquement par Johan F. Prins (1983) (Ref. 27).

Si le disque était maintenu latéralement (donc sans fluage), la pression dans le disque serait uniforme et donnée par :

$$P = - \int_{h_0}^h \frac{dh}{\chi h} \quad (3)$$

où  $\chi$  : compressibilité du disque

$h_0$  : hauteur initiale

$h$  : distance entre les enclumes

Tant que la plastification n'a pas atteint le centre du disque, la pression en ce point est donnée par cette dernière formule. Dans le diagramme P-h de la figure III.5, ce régime correspond à la courbe (C) dite "courbe de compression", allant du point  $(0, h_0)$  au point A.

Lors d'une augmentation ultérieure de la force, il se produit une extrusion de matière à partir du centre du disque vers l'extérieur. Ce phénomène est décrit par la relation (2) et représenté par la portion AB de la courbe (F) ("courbe de fluage"). On constate qu'il n'existera que si l'épaisseur initiale  $h_0$  est supérieure à la valeur limite  $H_0$  correspondant à la courbe de compression limite  $C_0$ , qui est tangente à (F) au point B pour une pression  $P_C$  au centre.

Au delà du point B, le fluage s'arrête et il s'ensuit un nouveau régime de compression suivant la courbe  $C_0$ , quelle que soit la valeur initiale  $h_0 > H_0$ . Ce modèle peut expliquer, au moins qualitativement, les observations expérimentales des auteurs des références (28-29). Le résultat essentiel est qu'une épaisseur initiale importante entraîne une grande vitesse de fluage dès les faibles pressions ce qui risque d'endommager ou même de détruire la cellule.

L'auteur du modèle précédent considère  $\sigma_z$  et par conséquent  $\mu\sigma_z$  comme invariant suivant l'épaisseur h du disque et, selon lui, le fluage existe au centre. Cette approche néglige l'effet de grippage qui prend naissance au contact des enclumes et que nous allons discuter maintenant.

Etudions d'abord le cisaillement avec la détermination de l'allure des lignes de cisaillement ou lignes de glissement.

Si nous supposons que les frottements avec la surface des enclumes sont nuls, nous trouvons que les facettes où le cisaillement est maximal sont celles inclinées de  $45^\circ$  par rapport à l'axe z (fig. III.6a). Quand le disque est plastifié, la contrainte  $\sigma_z$  est uniforme et égale à  $\sigma_0$ .

Au contraire, dans notre cas, les frottements sont très importants et ils modifient les lignes de glissement en leur donnant l'allure (cycloïdes orthogonales) montrée dans la figure III.6b (Réf. 30)

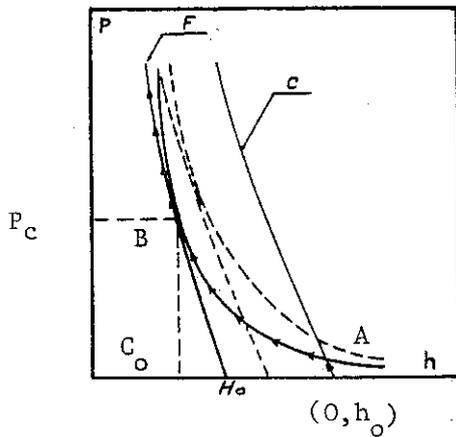


Figure III.5  
Pression en  
fonction de  
h initiale

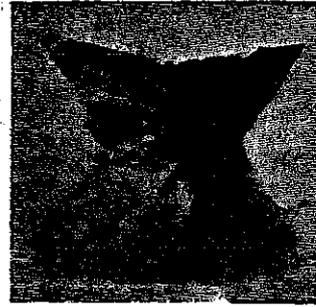


Figure III.7  
Rupture d'un  
matériau minéral

Ce phénomène est illustré expérimentalement par le type de rupture observée dans les matériaux minéraux au cours d'essais en compression (fig. III.7)(Réf. 31).

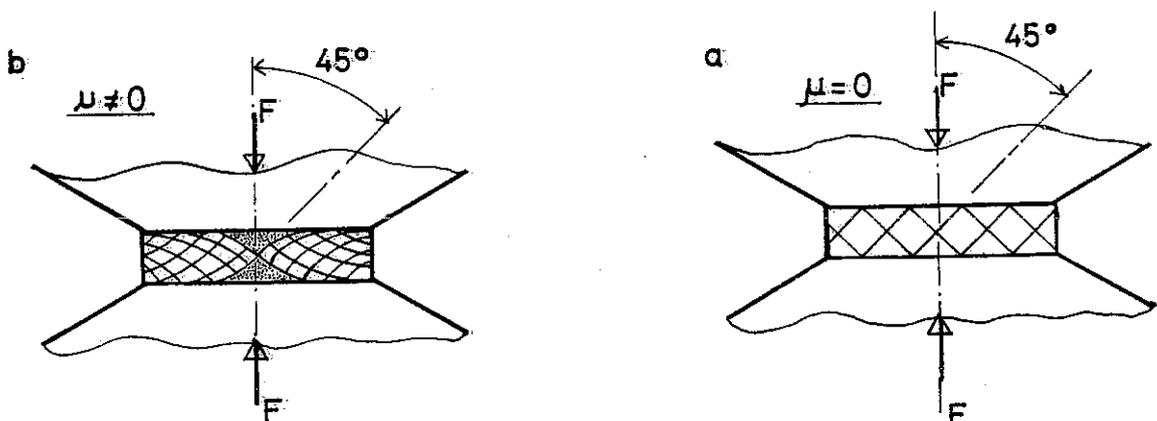


Figure III.6 : Lignes de glissement à : a :  $\mu = 0$ , b :  $\mu \neq 0$ .

Les lignes de cisaillement maximal deviennent presque parallèles aux surfaces des enclumes lorsqu'on se rapproche de celles-ci. Dans la région centrale, les lignes limites s'approchent de la surface des enclumes avec un angle inférieur à  $45^\circ$ .

Dans la partie centrale les lignes de glissement n'existent pas. La contrainte limite de cisaillement  $\tau_y$  du matériau n'y est jamais atteinte, quelle que soit la force appliquée  $F$  (ou la pression  $P$ ), et par conséquent, le glissement entre grains n'y existe pas. Cette région reste donc rigide. Le fluage ne peut exister au centre que dans le plan médian ( $h/2$ ).

Avec l'augmentation de la force sur les enclumes, la matière s'extrude en suivant les lignes de glissement, l'épaisseur diminue et les deux zones centrales finissent par se rejoindre. Cette région centrale où il n'y a pas glissement est celle où les conditions sont les plus proches de l'hydrostaticité. Pour définir ses dimensions, on peut calculer le rayon critique  $r_c$  à l'intérieur duquel la contrainte de frottement  $\mu \sigma_z$  déduite de la relation (2) dépasserait la contrainte de cisaillement admissible du matériau.

$$r_c = a - \left(\frac{h}{2\mu}\right) \ln \left(\frac{1}{2\mu}\right) \quad (4)$$

Jusqu'à maintenant, nous avons considéré un disque plein. Si dans la partie centrale nous mettons une disquette d'un matériau ayant un très faible coefficient de frottement  $\mu$  (steatite par exemple), nous aurons des conditions qui s'approchent du cas cité ci-dessus où  $\mu = 0$  et la contrainte  $\sigma_z$  y sera uniforme. L'absence de glissement et l'uniformité de la contrainte axiale  $\sigma_z$  sont des conditions qui s'approchent des conditions de pression hydrostatique où l'échantillon est soumis à un état de contrainte uniforme dans l'espace (fig. III.8). Nous supposons donc dans ce qui suit que la région est hydrostatique et que  $\sigma_z = Ph$  est constant.

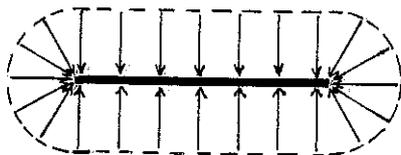


Figure III.8 : Pression hydrostatique autour de l'échantillon

Dans ces conditions, la répartition de la pression a la forme indiquée par la figure III.9.

La force totale appliquée est :

$$F_{\text{totale}} = F_h + F_p$$

$F_h$  est la force appliquée sur la partie quasi-hydrostatique,  $F_p$  celle sur la partie plastique.

$$F_{\text{totale}} = P_h \int_0^{r_c} 2\pi r dr + \int_{r_c}^a \sigma_z 2\pi r dr$$

avec, tous calculs faits :

$$F_h = \pi r_c^2 \cdot P_h$$

$$F_p = \frac{2\pi\sigma_o \exp\left[\frac{2\mu a}{h}\right]}{\left(\frac{2\mu}{h}\right)^2} \left[ \exp\left(-\frac{2\mu}{h} \cdot r\right) \cdot \left(-\frac{2\mu}{h} r - 1\right) \right]_{r_c}^a$$

En pratique, on verra (§ III.1.2a) que la quasi-totalité de la force  $F_{\text{totale}}$  est appliquée sur la région hydrostatique.

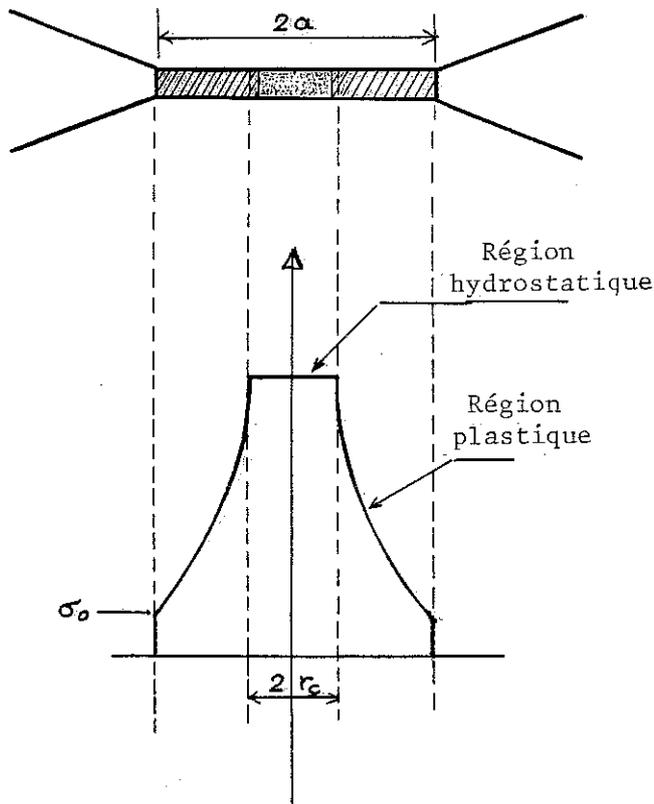


Figure III.9 : Répartition de la pression dans la cellule selon le modèle théorique

les expériences faites sur la répartition de la pression dans la zone dite hydrostatique donne une homogénéité meilleure que 4 Kbar pour des pressions de l'ordre de 250 Kbars. A notre connaissance, la détermination expérimentale du profil radial de pression n'a jamais été faite dans un ensemble joint + milieu transmetteur de pression.

L'expérience a été réalisée sur un disque d'un autre matériau, la fayalite : ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) et a donné le profil montré dans la figure III.10. Ces résultats ne peuvent pas être transposés directement à notre configuration qui est très différente. Nous remarquons néanmoins l'allure exponentielle de la courbe en allant vers le centre (Réf. 32).

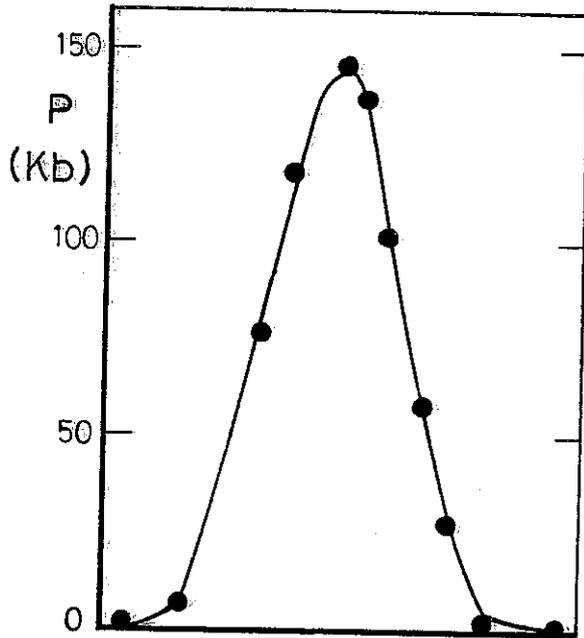


Figure III.10 : Distribution expérimentale de la pression dans un joint de fayalite

### III.1.2 - Optimisation des caractéristiques mécaniques et géométriques du joint

#### a) Résultats à partir du modèle théorique précédent

La principale caractéristique du matériau constituant le joint est le coefficient de frottement . Il doit être le plus élevé possible. C'est ainsi que nous avons choisi la pyrophyllite qui possède, à notre connaissance, le coefficient de frottement le plus élevé (0.47). Ceci nous permet d'une part d'obtenir, d'après la relation (2), une contrainte  $\sigma_z$  très importante et de là, une très grande pression pour une force donnée et, d'autre part, grâce aux frottements élevés au contact des enclumes, un fluage réduit.

Par contre, le milieu transmetteur de pression doit avoir un coefficient de frottement très faible pour que  $\sigma_z$  soit le plus uniforme possible. Dans notre cas, nous utilisons la stéatite avec  $\mu \approx 0.17$ . Dans l'expression (4) de  $r_c$ , nous remarquons que ce dernier est fonction de l'épaisseur initiale  $h_0$  du joint : quand  $h_0$  croît,  $r_c$  diminue et la force tend à se concentrer sur une aire plus petite. Il en résulte une pression plus élevée. Mais, comme indiqué

dans le paragraphe précédent, si  $h_o$  est grand, le fluage au centre est important et se traduit, en général, par la destruction de la cellule. Une optimisation des dimensions du joint est donc nécessaire.

Nous avons vu, précédemment, que la région hydrostatique est celle comprise entre 0 et  $r_c$  (voir figure III.11). L'idéal serait donc d'avoir un rayon critique  $r_c$  un peu plus grand (il nous est difficile d'évaluer de combien exactement) que le rayon interne du joint pour que le milieu transmetteur de pression de rayon  $b$  soit confiné par un anneau de la région rigide de pyrophyllite. En particulier, si  $r_c$  coïncide avec le rayon  $b$  et pour  $b = a/2$ , nous calculons à l'aide de (4) l'épaisseur du joint telle que

$$h_o/2a = \mu/2 \ln(1/2\mu) = 0.098$$
 en prenant pour  $\mu$  une valeur de 0.19 intermédiaire entre celles pour la pyrophyllite (0.47) et pour la steatite (0.17) (réf. 28).

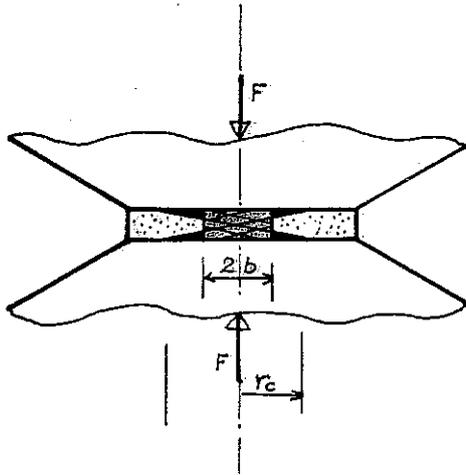


Figure III.11 : Position du rayon critique  $r_c$  par rapport au rayon interne  $b$  du joint.

La représentation (à l'échelle) de la répartition de  $\sigma_z$  suivant  $r$ , selon le modèle théorique précédent est indiquée dans la figure III.12. L'aire hachurée représente la force appliquée sur la région plastique et l'autre représente celle appliquée sur la région hydrostatique en supposant  $r_c = 1.2 b$ . Nous remarquons que 20 % seulement de la force totale est exercée sur la partie plastique et que 80 % s'applique sur la partie hydrostatique.

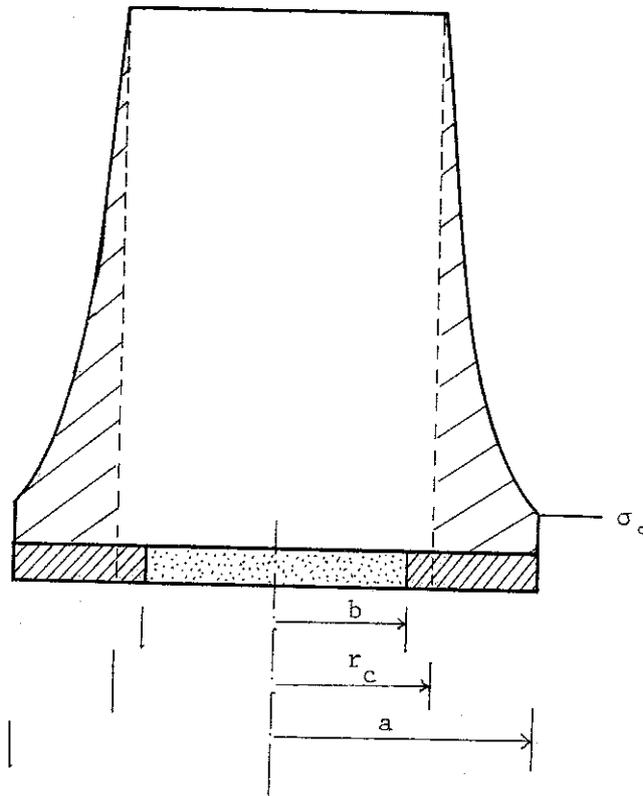


Figure III.12 : rapport force appliquée sur la région hydrostatique/force appliquée sur la région plastique

Nous pouvons donc écrire, avec une erreur de 20 %, que :

$$F_{\text{totale}} \approx \pi r_c^2 \cdot P_h$$

L'existence d'une relation linéaire entre la force appliquée et la pression à l'intérieur de la cellule suppose donc que  $r_c$  reste constant au cours du fluage. Mais, comme nous allons le voir ultérieurement (§ III.5.3), cette linéarité est vérifiée expérimentalement jusqu'à  $P \approx 80$  Kbar seulement.

#### b) Résultats expérimentaux

Les travaux expérimentaux sur des configurations comme la nôtre sont très limités.

Les auteurs de la réf. (28) ont montré expérimentalement (fig. III.13) pour un joint en pyrophyllite de 4 mm. de diamètre extérieur et 2 mm de diamètre intérieur rempli de steatite que :

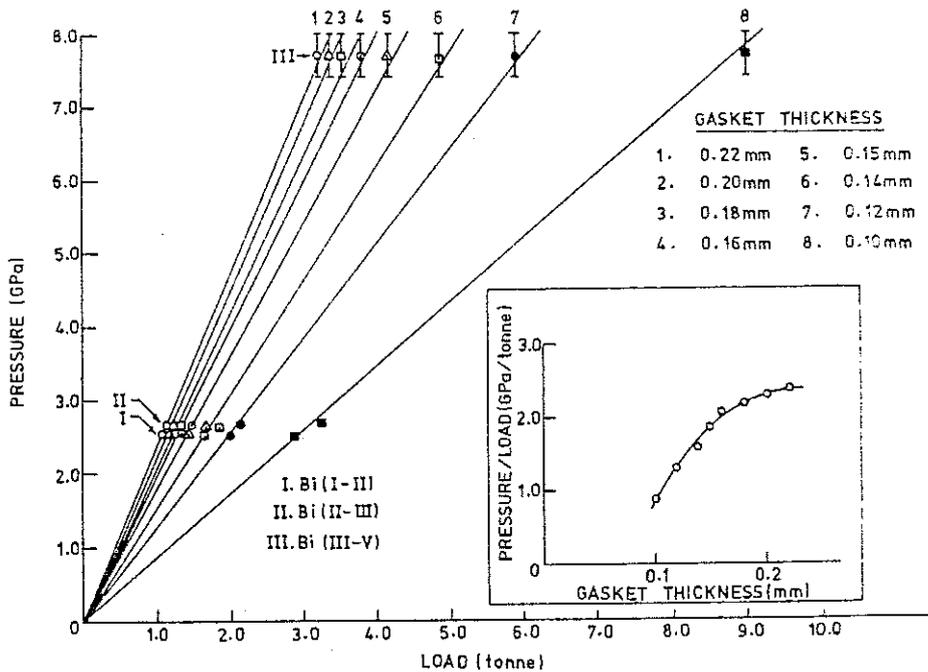


Figure III.13 : la pression en fonction de la force pour différentes épaisseurs du joint (Réf. 28)

- quand l'épaisseur initiale du joint croît, la pression par unité de force croît de façon très sensible et se sature pour une certaine valeur critique  $h_c$  de l'épaisseur du joint.
- quand ils dépassent la valeur  $\frac{h_c}{2a} = 0.055$ , la cellule se détruit
- la caractéristique force-pression est linéaire (leurs mesures s'arrêtent à 80 Kbar).

La valeur de  $\frac{h_c}{2a}$  prévue par la théorie est 0.098. Cette valeur a été calculée en considérant le cas où le rayon critique  $r_c$  coïncide avec le rayon interne du joint. Ceci est impossible, car, comme vu précédemment,  $r_c$  doit être plus grand que le rayon interne  $b$  pour assurer le confinement de la stéatite à l'aide d'un anneau de la partie rigide en pyrophyllite et par conséquent,  $h_c$  doit être plus petit. La question de savoir de combien  $h_c$  doit être plus petit que  $h_{cth}$  théorique reste encore posée.

Par ailleurs, Wakatzuki (Réf. 33) donne une valeur expérimentale de  $h_{\text{optimum}}$  telle que le rapport  $\frac{h}{2a}$  soit égal à 0.057. Ceci est en très bon accord avec les résultats précédents.

### III.1.3 - Réalisation expérimentale

Comme dans les travaux expérimentaux décrits précédemment, notre cellule se compose d'un joint de pyrophyllite et d'un milieu transmetteur en stéatite. Outre ses propriétés mécaniques, le choix d'un matériau isolant pour le joint facilite l'isolation des fils de mesure. Le diamètre extérieur du joint de 2 mm a été choisi en fonction de la force maximale que peut développer la presse (voir § III.3.1) et de la pression maximale escomptée ( $\sim 250$  Kbar), compte tenu de la résistance mécanique des enclumes et du volume de la chambre de pression qui doit rester suffisant pour y installer les éléments de mesure.

La fabrication des rondelles de pyrophyllite se fait par usinage au tour à partir de tiges de diamètre 2 mm prises dans un bloc massif. Ces tiges sont percées d'un trou de 1 mm, puis tronçonnées suivant l'épaisseur de la rondelle. Lors du tronçonnage, il est important que les deux faces soient bien parallèles entre elles. L'utilisation d'un outil spécial est nécessaire pour obtenir une surface bien plane, car avec les outils ordinaires, les surfaces sont plutôt bombées (ou pointues). L'épaisseur de la rondelle est ensuite ramenée à 0,14 mm par polissage.

Quant aux disquettes de stéatite, elles sont usinées de la même façon sur des petites tiges de diamètre 1 mm et tronçonnées suivant des épaisseurs de l'ordre de 0,07 mm que nous ramènon à 0,05 mm par polissage.

Le jeu entre le diamètre extérieur de la stéatite et le diamètre intérieur de la pyrophyllite est réduit au maximum pour éviter d'éventuels déplacements de la stéatite qui modifieraient la disposition des éléments à l'intérieur de la cellule lors de l'application de la force.

Notre configuration correspond donc à un rapport  $h/2a = 0.14/2 = 0,07$  sensiblement supérieure à la valeur limite trouvée par d'autres auteurs sur des cellules plus grosses. Ceci provient sans doute de ce que le volume intérieur au joint de pyrophyllite n'est pas complètement rempli de stéatite (l'épaisseur totale des deux disquettes n'est que de 0.10 à 0.12 mm).

### III.2 - LES ENCLUMES

#### III.2.1 - Rappels théoriques : principe du support massif

Avant d'aborder la description de nos enclumes, il nous semble utile de rappeler une notion fondamentale dans la technique des très hautes pressions.

Si nous appuyons avec une force  $F$  sur une section isolée  $s$  d'un matériau donné ce dernier commence à se déformer plastiquement à partir d'une valeur  $F_0$  de la force ou d'une contrainte de compression  $\sigma_0$ . Si nous appuyons sur la même section  $s$ , mais prise dans un bloc du même matériau, il nous faut une valeur de la force 2 à 3 fois plus grande que  $F_0$  (ou une contrainte de compression  $\sigma$  égale à 2 à 3 fois  $\sigma_0$ ) pour avoir des déformations permanentes sur la section  $s$ .

Le premier à avoir constaté ce phénomène est P.W. Bridgman.

Il lui donna le nom de principe du support massif.

Nous allons dans ce qui suit présenter brièvement la théorie de ce principe avec quelques résultats expérimentaux.

La théorie de ce problème a été traitée dans toute sa généralité par Boussinesq (Réf. 34).

Considérons une répartition de forces s'exerçant sur un cercle de diamètre  $2a$  et présentant une symétrie de révolution autour de l'axe  $Ox$  (fig. III.14). Le tenseur des contraintes en un point  $M$  du matériau est donné, dans le repère  $(0, x, y)$ , par :

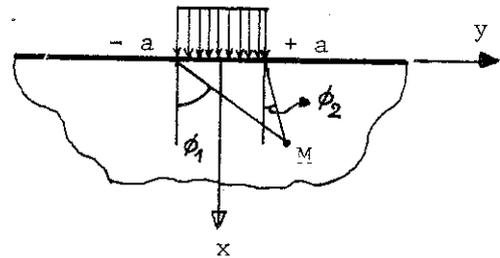


Figure III.14 :  
Principe du support massif

$$\sigma_x = \frac{-2}{\pi} \int_{-a}^{+a} p(u) \frac{x^3 du}{[x^2 + (y - u)^2]^2}$$

$$\sigma_y = \frac{-2}{\pi} \int p(u) \frac{x(y-u)^2 du}{[x^2 + (y-u)^2]^2}$$

$$\tau_{xy} = \frac{-2}{\pi} \int p(u) \frac{x^2(y-u) du}{[x^2 + (y-u)^2]^2}$$

où  $\sigma_x$  est la contrainte suivant l'axe x,  $\sigma_y$  la contrainte suivant y et  $\tau_{xy}$  la contrainte de cisaillement dans le plan (0,x,y).

Supposons  $p(u)$  constante et utilisons les variables  $\phi_1$  et  $\phi_2$  définies dans la figure (III.14) pour repérer le point M. Dans ces conditions, les contraintes sont :

$$\sigma_x = \frac{P}{2\pi} [2(\phi_2 - \phi_1) + \sin 2\phi_2 - \sin 2\phi_1]$$

$$\sigma_y = \frac{P}{2\pi} [2(\phi_2 - \phi_1) + \sin 2\phi_1 - \sin 2\phi_2]$$

$$\tau_{xy} = \frac{P}{2\pi} (\cos 2\phi_1 - \cos 2\phi_2)$$

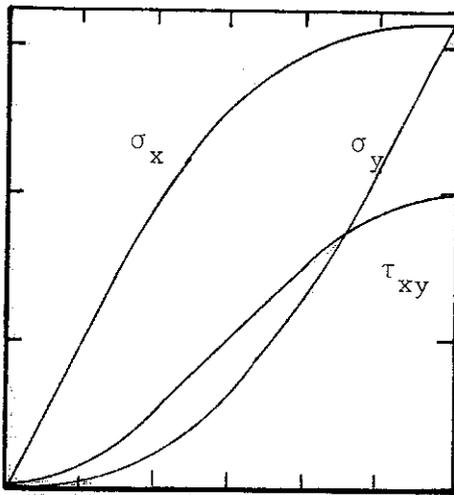
Ces contraintes sont représentées dans la fig.III.15 pour trois valeurs de  $\phi_1$  : 0,  $\pi/4$  et  $\pi/2$ .

Les relations ci-dessus n'ont aucun sens physique au voisinage des points d'applications de la force, car on se trouve en dehors du domaine élastique.

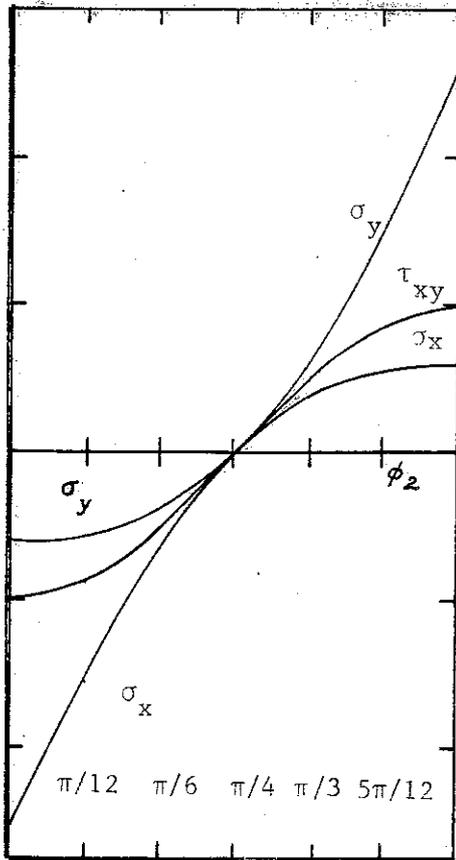
Nous remarquons que la contrainte de cisaillement dans le plan (0,x,y) est maximale pour  $\phi_1 = \pi/2$  et  $\phi_2 = 0$  (ou inversement  $\phi_2 = \pi/2$  et  $\phi_1 = 0$ ), c'est-à-dire à la surface.

Dans le cas où la force est répartie sur la section d'un tronç de cône de demi-angle  $\alpha$  (voir fig. III.16), on peut introduire approximativement l'effet de l'angle en remplaçant  $\pi$  par  $[2\alpha + \sin 2\alpha]$  dans les expressions de  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  et  $\tau_{xy}$ .

Il faut noter que cette approximation n'est pas valable trop près de la surface des enclumes ni pour  $\alpha$  tendant vers 0 (où on devrait retrouver le cas d'une contrainte de compression simple).



(a)



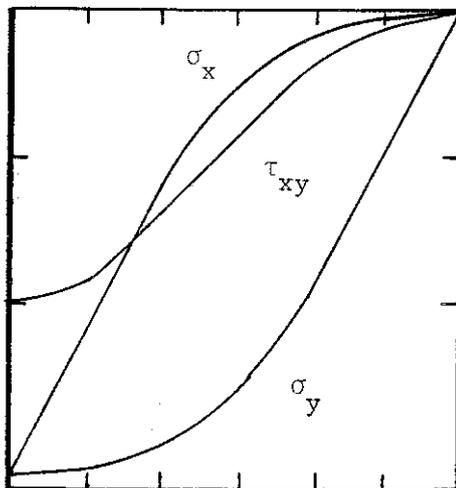
(b)

Figure III.15 :  
Répartition des contraintes  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  et  $\tau_{xy}$

a :  $\phi_1 = 0$

b :  $\phi_1 = \pi/4$

c :  $\phi_1 = \pi/2$



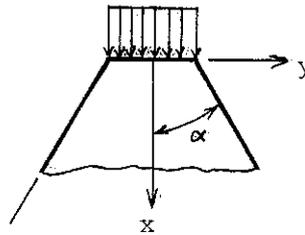
(c)

La contrainte de cisaillement en un point M est divisée, dans ce cas, par l'expression  $[2\alpha + \sin 2\alpha]$ .

Nous remarquons qu'elle est minimale quand  $[2\alpha + \sin 2\alpha]$  est maximal, c'est-à-dire pour  $\alpha = \pi/2$  (cas d'une surface plane) et qu'elle est maximale quand  $\alpha$  tend vers zéro.

Un calcul simple montre que le passage des faibles valeurs de  $\alpha$  aux fortes diminue théoriquement la contrainte de cisaillement maximal d'un facteur 6 environ.

Figure III.16 : force répartie sur la section d'un cône



Exemple :

$$\text{Si nous posons } \tau_{\max} = \frac{F(\phi_1, \phi_2, P)}{[2\alpha + \sin 2\alpha]}$$

où  $F(\phi_1, \phi_2, P)$  est une fonction indépendante de  $\alpha$ .

$$\text{Pour } \alpha = \pi/24 \quad \tau_{1\max} = 1.921 F(\phi_1, \phi_2, P)$$

$$\alpha = \pi/2 \quad \tau_{2\max} = 0.318 F(\phi_1, \phi_2, P)$$

$$\text{le rapport } \frac{\tau_{2\max}}{\tau_{1\max}} = \frac{0.318}{1.921} = 0,166$$

Il en résulte que si la surface circulaire de diamètre  $2a$  résiste, sans déformation permanente, à une force  $F_1$ , dans le cas où  $\alpha = \pi/24$ , elle résistera théoriquement à une force  $F_2 \sim 6 F_1$ , si  $\alpha = \pi/2$ .

### III.2.2. Résultats expérimentaux

L'effet du demi-angle du cône sur la résistance mécanique des enclumes a été étudié expérimentalement par Tabot (1951) pour le cuivre, Levey et Huddleston (1964) pour l'acier et Gérard (1962) pour des cônes en carbure de tungstène avec 4 à 6 % de cobalt.

Ces résultats sont regroupés dans la figure (III.17) et montrent bien que la contrainte admissible du matériau est multiplié par 3 à 4.

Par ailleurs, A.L. Ruoff, et J. Wanagel ont montré (Réf. 36) qu'avec le diamant monocristallin ( $\sigma_0 \simeq 350$  Kbar) ils peuvent atteindre, sans déformation permanente des pressions de l'ordre de 1 Mbar, sur des surfaces infiniment petites ( $\phi 40 \mu\text{m}$ ) (fig. III.18.a)

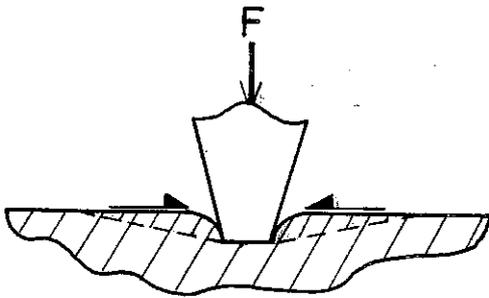


Figure III.18b

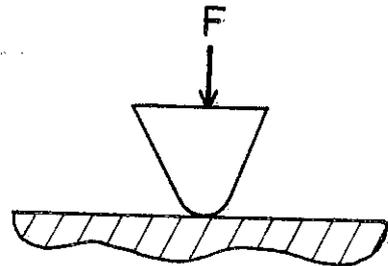


Figure III.18a

Dans notre cas (avec un demi-angle du cône de  $86^\circ$ ), la contrainte admissible  $\sigma_0$  du diamant compax est de 70 Kbar. Or, ce n'est qu'à une pression d'environ 230 kbar que des fissurations se sont produites suivant un cercle tout près de la facette d'appui. Ceci confirme bien le principe du support massif qui nous permet d'avoir une pression égale à environ  $3 \sigma_0$ .

En conclusion, pour gagner au maximum sur la résistance mécanique des enclumes, il faudrait avoir le demi-angle du cône le plus proche possible de  $\pi/2$  (enclumes plates). Cependant, de telles enclumes seraient peu pratiques (sortie des fils de mesure). Lors de l'application de la force sur la petite surface  $s$  (fig. III.18b), la déformation élastique (quelques 1/100 mm) créerait une zone travaillant en traction au voisinage de  $s$  et ceci risquerait de provoquer l'amorçage de fissures du fait que la contrainte admissible en traction est très inférieure (moins de la moitié) à celle en compression pour les matériaux très durs tels que le diamant et le carbure de tungstène.

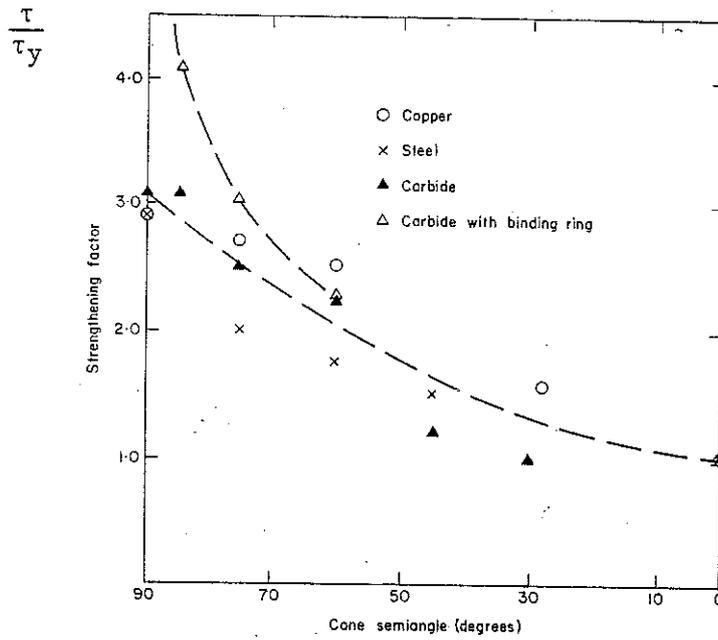


Figure III.17 : Effet du demi-angle du cône sur la résistance mécanique des enclumes (Réf. 35).

L'angle optimal serait donc celui qui, avec la force maximale, ne crée pas de zone soumise à des contraintes de traction.

En pratique, les demi-angles du cône sont pris en général égaux à  $84^\circ$  dans les enclumes type Bridgman.

### III.2.3 - Réalisation des enclumes

La pièce maîtresse des enclumes est un cylindre de diamant polycristallin (COMPAX) entouré d'un autre cylindre de carbure de tungstène. Les deux cylindres sont frittés ensemble à haute pression et haute température selon un processus mis au point par General Electric Company.

Rappelons que la synthèse du diamant a été obtenue il y a un peu plus de vingt-cinq ans.

Il existe certains diamants naturels qui sont polycristallins (carbonado et ballas). L'examen de ces derniers a montré l'existence de liaisons de type carbone-carbone entre les cristaux. Le diamant que nous utilisons est une synthèse du polycristallin qui présente par rapport au diamant naturel monocristallin les avantages suivants :

- avec le diamant polycristallin synthétique, nous pouvons avoir des tailles beaucoup plus grandes (pour des raisons évidentes de coûts) dans un espace d'expérience plus important ;
- il ne nécessite pas d'orientation particulière pour améliorer ses caractéristiques mécaniques contrairement à l'autre qui se clive facilement sous l'effet de chocs ou d'un mauvais alignement des enclumes.

Cependant, le diamant synthétique est loin d'avoir les propriétés mécaniques du "carbonado", parce que les liaisons ne sont plus du type carbone-carbone, mais carbone-métal (Cu, Ti, W, Co, Ni, etc ...). Contrairement au diamant naturel qui est isolant électrique, ce type de diamant est conducteur nécessitant ainsi des précautions supplémentaires pour les mesures de propriétés de transport.

Il est à signaler que les pièces fabriquées, citées en début de ce paragraphe, par General Electric, sont destinées à la fabrication de filières. Elles sont livrées suivant la géométrie décrite par la figure III.19a. Dans notre cas, le cylindre a été rectifié (K.F.A. Jülich, RFA), d'une part sur une section droite de façon à avoir une facette de 2,1 mm de diamètre au sommet d'un cône faisant, en vertu du principe du support massif, un angle de  $6^\circ$  avec le plan de cette facette (fig. III.19b) et, d'autre part sur la surface latérale pour obtenir une surface conique (de demi-angle  $\alpha = 6^\circ$ ) qui sera frettée dans un anneau en cuivre-beryllium. Ce frettage a été effectué avec un serrage d'environ 120  $\mu\text{m}$  (limite de la résistance du Cu-Be).

La transmission de la force au diamant se fait à l'aide d'un cylindre de carbure de tungstène supporté par un anneau en cuivre-beryllium. Pour que la force soit appliquée uniquement sur le diamant, une disquette de Cu-Be de 0,1 mm d'épaisseur et de 5 mm de diamètre est intercalée entre le diamant et le carbure de tungstène comme le montre la figure III.20. Comme nous le verrons dans la suite, l'appareil que nous décrivons permet d'atteindre une pression maximale d'environ 250 kbar. On peut se demander si l'application d'une force supérieure ou, ce qui revient au même, une diminution des dimensions de la cellule permettrait d'améliorer encore les performances. Récemment (1983), en travaillant avec une cellule de diamètre extérieure 1,3 mm, Wittig (Réf. 37) a observé la rupture du COMPAX sous une pression d'environ 380 Kbar, mais des fissurations apparaissent beaucoup plus tôt.

En pratique, il semble préférable, sauf cas exceptionnel, de se limiter aux environs de 220 Kbar pour prolonger la durée de vie des enclumes.

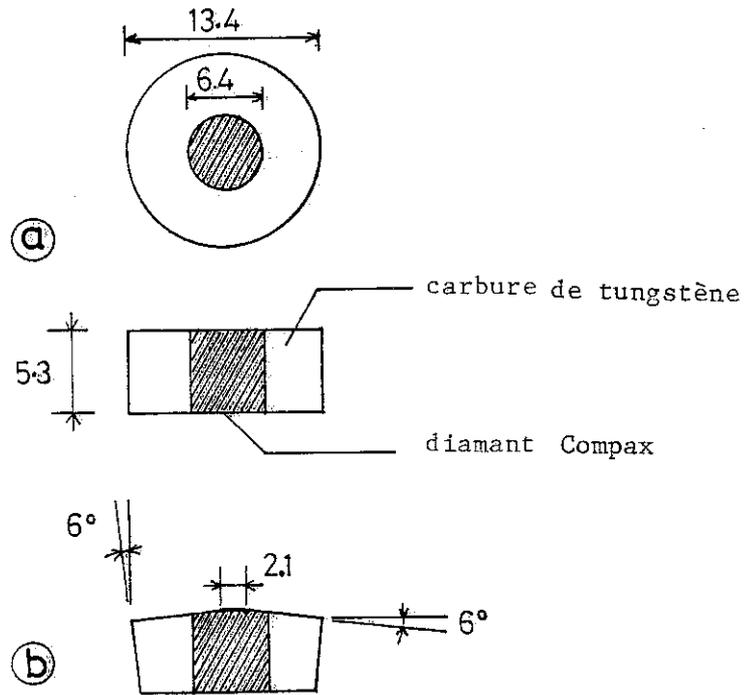


Figure III.19 : pièce fournie par G.E. et sa rectification  
 a) non rectifiée      b) rectifiée

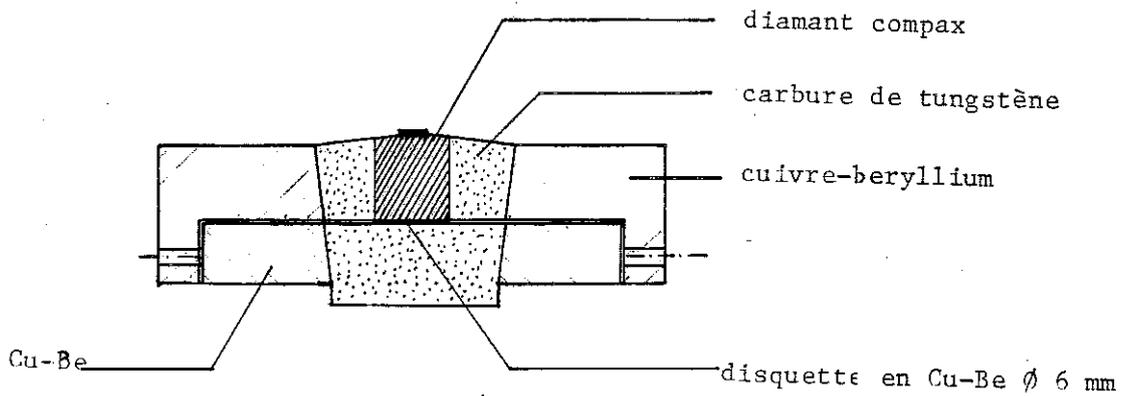


Figure III.20 : enclume complète

### III.3 - CONSTRUCTION DE LA PRESSE

Dans le dispositif choisi (WITTIG) la force s'exerçant sur les enclumes est obtenue par simple serrage de vis. Il présente l'avantage de générer et maintenir lui-même la force contrairement à d'autres appareils où l'obtention de la force se fait sous une presse d'atelier et qui s'accompagne souvent d'une perte de force lors de l'enlèvement.

Le fait de maintenir la force et de là, la pression à une valeur fixe présente un grand intérêt lorsqu'on étudie des matériaux présentant une transition de phase en fonction de la pression. Par ailleurs, le faible encombrement de ce dispositif est bien adapté aux expériences à très basses températures.

La presse est fabriquée exclusivement dans un alliage de cuivre-beryllium à 2 % de beryllium (BERYLCO25-CABOT) choisi pour ses caractéristiques mécaniques à basses températures. Ce matériau est aussi diamagnétique. Il est livré à l'état trempé mou pour les gros diamètres ( $\phi > 74$  mm) et à l'état 4/4 dur pour les petits diamètres ( $\phi < 25$  mm).

Toutes les pièces ont subi un traitement thermique de durcissement structural pendant 3 heures à 315°C. Il est bien connu que cette opération s'accompagne d'un rétrécissement linéaire moyen de 0,2 %. C'est pourquoi les plus petites pièces ont été tournées directement à partir de matériau déjà traité (revenu effectué dans notre laboratoire). Pour les plus grosses (corps de presse, piston,...), des ébauches ont d'abord été préparées, puis traitées par les établissements UGINE-INFRA à Fontaine avant d'être ramenées aux cotes définitives. Les essais de dureté que nous avons effectués donnent une dureté moyenne de 43 Rockwell C ( $\sim 423$  en dureté Vickers).

Toutes les opérations d'usinage (sauf celles concernant les rondelles Belleville) ont été effectuées dans les ateliers du CRTBT. Comme nous le verrons dans la suite, un positionnement correct des enclumes suppose une excellente précision dans la réalisation des différents éléments mécaniques.

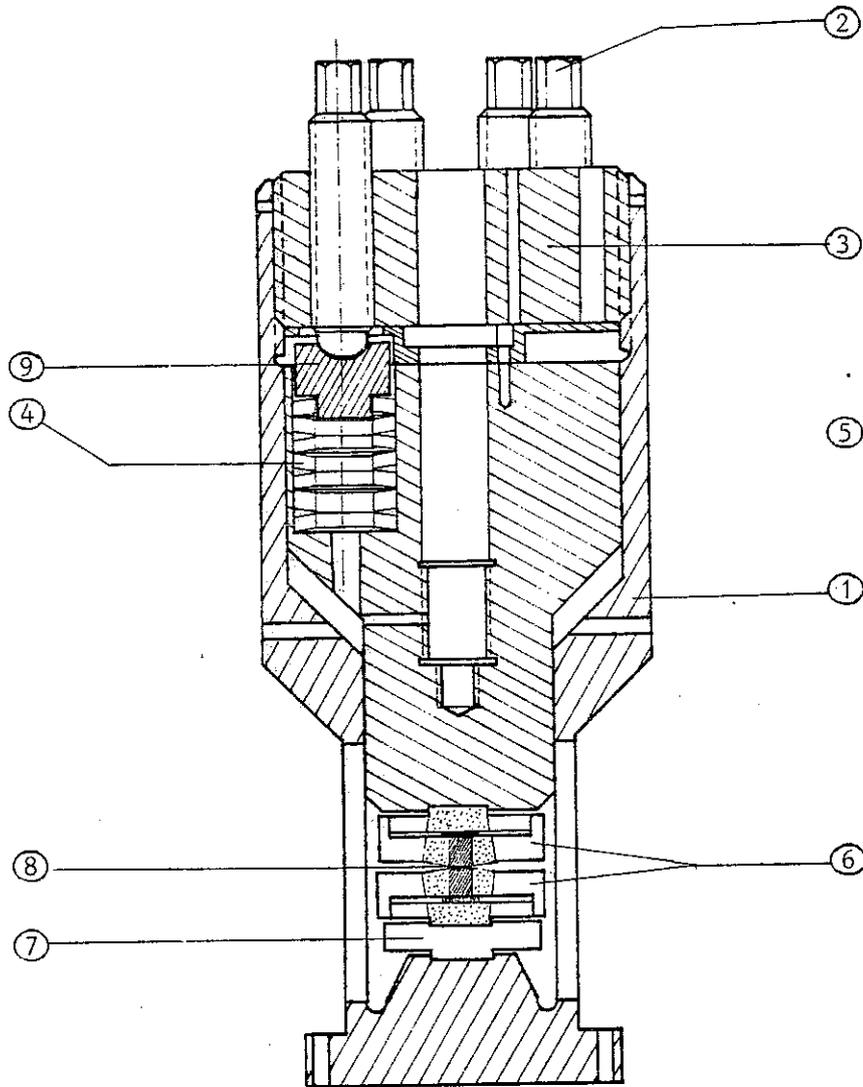
### III.3.1 - Description de la presse (fig. III.21)

L'organe externe est le corps de la presse (Rep ①) qui assure le guidage du piston (Rep ⑤) et contient tous les autres éléments de la presse. Le corps peut résister à une force de traction de 12 tonnes avec un allongement de 0,2 % (2000  $\mu\text{m}/\text{m}$ ). Il est taraudé sur sa partie supérieure pour permettre de loger un "chapeau" fileté (Rep ③). Il est pourvu, dans sa partie inférieure, de quatre fentes pour la sortie des fils de mesure.

Cette partie est la plus délicate du point de vue réalisation: une précision de l'ordre de 1/100 mm est impérative pour avoir les deux facettes des enclumes bien l'une en face de l'autre et bien parallèles entre elles.

Une vérification (au  $\mu\text{m}$  près) des différents éléments réalisée à l'E.L.A.G. a montré que l'usinage a respecté ces tolérances.

La force est créée par simple serrage manuel des six vis dans le cylindre fileté qui leur sert d'écrou fixe. Les filetages de 2 vis diamétralement opposées ont des sens inverses l'un de l'autre. Le serrage se fait ainsi de façon symétrique, ce qui évite d'exercer un couple sur le piston et surtout sur la tige de suspension de la presse qui entraînerait la destruction de la cellule. Les vis sont lubrifiées avec du bisulfure de molybdène (molykote) qui résiste aux très hautes pressions et réduit les frottements pour permettre la transmission du maximum de force aux enclumes. Les vis appuient sur des coupelles (Rep ⑨) et la force est transmise au piston par l'intermédiaire de 6 colonnes de 7 rondelles ressorts de type Belleville. Ces dernières jouent un rôle essentiel dans la presse. Elles servent à répartir la force de façon uniforme sur le piston et les différentes vis. Par exemple, en l'absence de rondelles, le passage d'une paire de vis à la suivante entraîne le déchargement de la première paire et la concentration de toute la force sur la seconde qui, pour résister, doit avoir des dimensions beaucoup plus importantes. Grâce à leur faible raideur, elles permettent aussi de réduire les variations de force dues à la différence de contraction thermique des différents organes au refroidissement. Sous les enclumes se trouve le porte thermomètres en cuivre-beryllium où



- ① : Corps
- ② : Vis de serrage
- ③ : Ecrou
- ④ : Rondelles ressorts
- ⑤ : Piston
- ⑥ : Enclumes
- ⑦ : Porte thermomètres
- ⑧ : Cellule de pression
- ⑨ : Coupelles

sont logés dans deux cavités deux thermomètres résistifs, l'un en platine et l'autre en germanium. Le bon contact thermique est assuré par des lamelles ressorts appuyant sur les thermomètres (voir fig. III.22). Une tige en acier inoxydable vient se visser à l'intérieur du piston et sert pour la suspension de la presse dans le cryostat.

### III.3.2 - Vérification de la résistance des organes de la presse

Nous allons dans ce paragraphe vérifier la résistance mécanique des principaux organes de la presse soumis aux différentes sollicitations.

#### III.3.2.1 - Calcul des vis

La vis est soumise au couple exercé par la clé de serrage et à une force axiale qui en est la conséquence. Les effets de ces efforts sont :

- contrainte à la torsion du noyau de la vis due à l'action du couple appliqué,
- contrainte à la traction du noyau de la vis due à la force axiale développée,
- contrainte du cisaillement des filets de la vis due aussi à la force axiale.

##### a) Dimensionnement du noyau

- Résistance du noyau à la torsion :

Le couple de torsion  $M_t$  est égal au couple destiné à vaincre le frottement des filets de vis.

Il faut satisfaire à la relation (voir fig. III.23)

$$\tau = M_t / (I_o / V) < \tau_a \quad \text{avec} \quad \frac{I_o}{V} = \frac{\pi d_1^3}{16}$$

qui exprime que la contrainte de torsion  $\tau$  doit rester inférieure à la contrainte de torsion admissible  $\tau_a$ .

$$M_t = Q \left( \frac{\Delta}{2} \right) \operatorname{tg}(\alpha + \phi')$$

$\alpha$  est l'angle d'inclinaison des filets de la vis, d'où la condition :

$$\tau = \frac{8Q\Delta \cdot \operatorname{tg}(\alpha + \phi')}{\pi d_1^3} < \tau_a$$

$Q = 2$  tonnes

$\Delta = 10,863$  mm ;  $d = 12$  mm

$P = 1,75$  mm       $d_1 = 9,54$  mm

$\operatorname{tg} \phi' \simeq \operatorname{tg} \phi / \cos \beta$  ;  $\operatorname{tg} \phi = f$  avec  $f$ , coefficient de frottement du filet de la vis en mouvement sur filet de l'écrou.

$\beta = 30^\circ$

On prendra (résultat empirique) :  $f = 0,12$

Nous savons aussi que  $\operatorname{tg} \alpha = \frac{P}{\pi \cdot \Delta} = \frac{1,75}{\pi \times 10,863}$  d'où  $\alpha = 2,94^\circ$

$\operatorname{tg} \phi' = \frac{0,12}{0,5}$ , donc  $\phi' = 13,5^\circ$ .

L'expression  $(\alpha + \phi')$  est donc égale à  $16,44^\circ$

Finalement,  $\tau = \frac{8 \times 2 \cdot 10^3 \times 1,0863 \times \operatorname{tg}(16,44^\circ)}{\pi \times (0,95)^3} = 1550$  Kgf/cm<sup>2</sup>

ou  $\tau = 15,49$  Kgf/mm<sup>2</sup>

Cette contrainte est bien inférieure à la contrainte  $\tau_a$  du matériau égale à environ  $74$  Kgf/mm<sup>2</sup>.

- Résistance du noyau à la traction

Il faut que la contrainte de traction  $n = \frac{4Q}{\pi d_1^2}$  soit inférieure à la contrainte de traction admissible du matériau  $n_a$

$$n = \frac{4 \times 2 \cdot 10^3}{\pi (0,95)^2} = 28,22 \text{ Kgf/mm}^2,$$

ce qui est bien inférieur à  $n_a = 140$  Kgf/mm<sup>2</sup>

- Contrainte résultante totale :  $n_t$

Celle-ci est due à la traction et à la torsion et devra être inférieure à  $n_a$ .

$$\begin{aligned} n_t &= \frac{4Q}{\pi d_1^2} \left[ 0,35 + 0,65 \sqrt{1 + 16 \operatorname{tg}^2(\alpha + \phi')} \right] \\ &= \frac{4 \cdot 2 \cdot 10^3}{\pi (0,95)^2} \left[ 0,35 + 0,65 \sqrt{1 + 16 \operatorname{tg}^2(16^\circ)} \right] \simeq 37 \text{ Kgf/mm}^2 \end{aligned}$$

Nous vérifions bien que  $n_t$  est inférieur à  $n_a = 140$  Kgf/mm<sup>2</sup>.

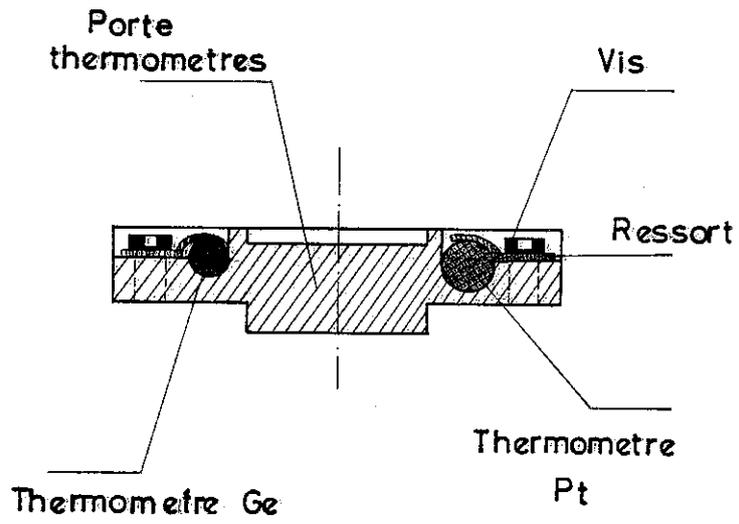


Figure III.22 : Porte thermomètres

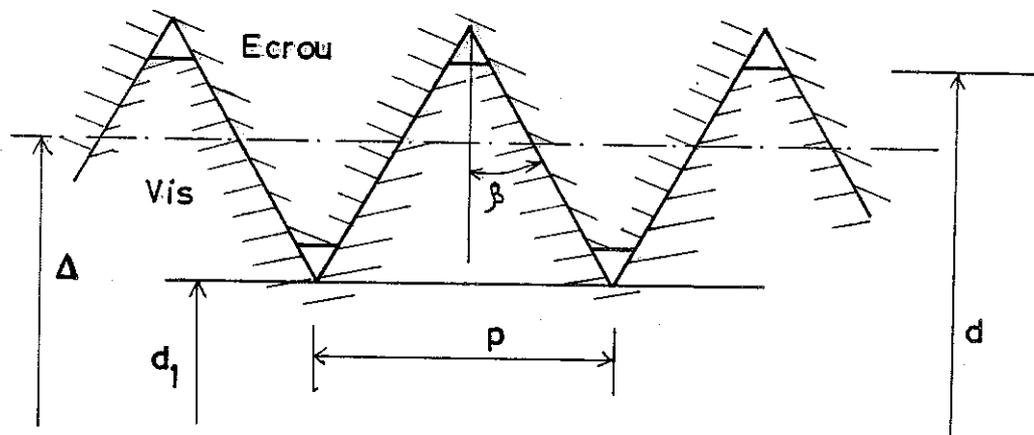


Figure III.23 : schéma coupe de filetage

b) Dimensionnement des filets : résistance au cisaillement

Il faut satisfaire à la relation :

$$\sigma = \frac{2Q}{\pi \cdot \Delta \cdot p \cdot m} < \sigma_{ad}$$

m : nombre de filets en prise = 19

$\sigma_{ad}$  : contrainte de cisaillement admissible

$$\sigma = \frac{2 \times 2 \cdot 10^3}{\pi \cdot 10,86 \cdot 1,75 \cdot 19} \sim 3,6 \text{ Kgf/mm}^2$$

La valeur de  $\sigma$  est effectivement inférieure à  $\sigma_{ad} = 70 \text{ Kgf/mm}^2$ .

III.3.2.2 - Calcul du corps de la presse

Le corps de la presse travaille essentiellement en traction. La partie la plus sensible est celle où sont percées les quatre fentes.

En absence de fentes, l'épaisseur minimale serait :

$$e_{omin} = \frac{F}{\pi d_{moy} \cdot \sigma_{ad}}$$

où F est la force de traction de 12 tonnes.

$d_{moy}$  : diamètre moyen de la couronne circulaire égal à 40 mm

$\sigma_{ad}$  : la contrainte admissible du matériau égale à 130 Kgf/mm<sup>2</sup>.

$$e_{omin} = \frac{12 \cdot 10^3}{\pi \cdot 40 \cdot 130} \sim 0,73 \text{ mm}$$

Or, l'existence des fentes crée une concentration de contraintes à leur voisinage. Le facteur de concentration  $\frac{\sigma_{maximale}}{\sigma_{moyenne}}$  est d'environ 3, ce

qui impose une épaisseur environ trois fois plus grande

$$e_{min} = 2,2 \text{ mm}$$

La valeur réelle est de 4 mm.

La partie conique travaille en torsion et notre situation peut se ramener à un cas connu (fig. III.24) plus défavorable où l'on peut calculer facilement l'épaisseur minimale.

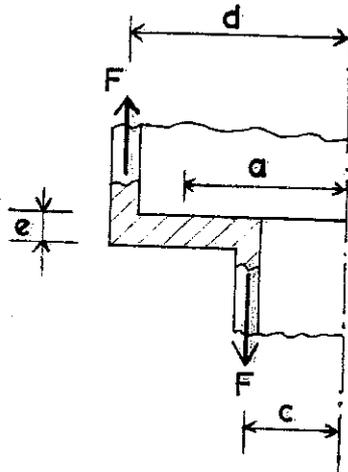


Figure III.24 : anneau circulaire soumis à une répartition uniforme de couples de torsion

Ceci revient au calcul d'un anneau circulaire de section rectangulaire soumis à une répartition uniforme de couples de torsion.

La déformation est une rotation de la section d'un angle  $\theta$  petit.

D'après TIMOSHENKO (Réf. 31), la contrainte est maximale aux angles intérieurs de l'anneau et est donnée par :

$$\sigma_{\max} = \frac{6M_t \cdot a}{e \cdot c \cdot \ln(d/c)}$$

$e$  : l'épaisseur (ou hauteur) de la section)

$d$  : rayon extérieur

$c$  : rayon intérieur

$M_t$  : moment de torsion par unité de longueur de la ligne moyenne :

$$M_t = \frac{F \cdot (d - c)}{2\pi a}$$

$a$  étant la distance de la ligne moyenne de la section rectangulaire à l'axe  $z$ .

Donc, l'épaisseur minimale sera :

$$e_{\min} = \frac{6F(d - c)}{2\pi c \ln\left(\frac{d}{c}\right) \cdot \sigma_{ad}} = \frac{6 \cdot 12 \cdot 10^3 (35,5 - 20)}{2\pi \cdot 20 \ln\left(\frac{35,5}{20}\right) \cdot 130}$$

$$e_{\min} = 11 \text{ mm}$$

La valeur retenue est  $e = 15 \text{ mm}$ .

### III.3.3 - Calcul des rondelles ressorts

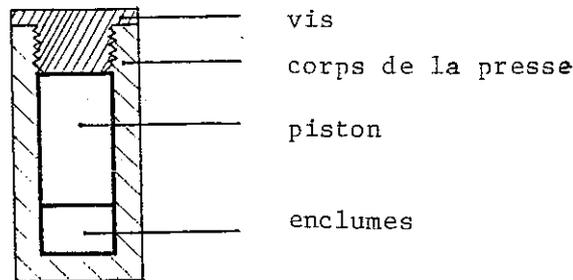
#### a) Variation de la force lors du refroidissement

Nous allons dans ce qui suit montrer d'une part l'existence d'une variation de la force lors du refroidissement de la presse sans rondelles et, d'autre part, l'intérêt d'utiliser des rondelles ressorts pour réduire au maximum le changement de la force.

Nous faisons ensuite le calcul des rondelles.

Notre cas peut être schématisé par la configuration indiquée par la figure III.25.

Figure III.25



La différence de contraction thermique longitudinale intervient juste au niveau des enclumes et de la partie cylindrique du corps de la presse leur faisant face. Le reste est entièrement en CuBe et se contracte homothétiquement. La partie qui nous intéresse est analogue à un système de deux ressorts de raideur  $K$  et  $K'$  de telle façon que la force qui tire sur l'un est exactement celle qui comprime l'autre.

Le ressort tiré est l'analogue du corps de la presse en traction, l'autre comprimé celui des enclumes en compression.

Au refroidissement, les enclumes et le corps de presse se contractent thermiquement et indépendamment l'un de l'autre. Ceci correspond à des compressions  $x_K$  et  $x_{K'}$ , des ressorts  $K$  et  $K'$ .

La contraction du corps de la presse s'accompagne d'une augmentation de force  $\delta F = Kx_K$  et celle des enclumes par une diminution de :

$$\delta F' = K'x_{K'}$$

Pour réduire  $\delta F'$ , on peut agir sur la raideur  $K'$  ( $Kx_K$  est imposée par le matériau) en mettant en série un ressort  $K''$  (fig. III.26). Donc pour une même contraction  $x_{K'}$ , la nouvelle perte de force  $\delta F''$  sera :

$$\delta F'' = \delta F' \frac{K''}{K' + K''}$$

$\delta F''$  sera d'autant plus petite que  $K''$  sera très petit devant  $K'$ .  
D'où l'idée de mettre en série des rondelles ressorts avec les enclumes.

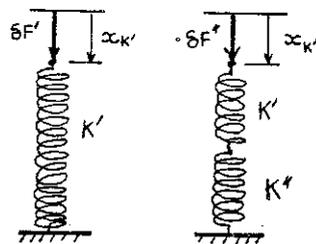


Figure III.26

Il est à signaler que la variation de force lors du refroidissement n'est pas due seulement à la différence de contraction thermique des différents organes de la presse : même pour un système entièrement homogène, l'augmentation d'environ 10 % du module d'Young du CuBe en cours de refroidissement entraîne inévitablement un accroissement de la force d'environ 10 %.

#### b) Calcul des rondelles .....

La différence de contraction thermique en absence de rondelles est :

$$\Delta C = \Delta C_{(WC)} - \Delta C_{(CuBe)}$$

La contraction thermique linéaire en % des deux matériaux est pour  $0 < T < 300$  K

Carbure de tungstène : 1,75 %

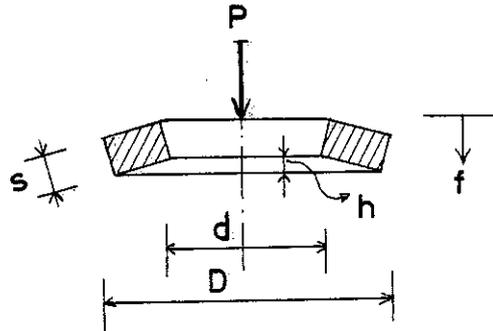
Cuivre beryllium : 0,32 %

Ceci donne avec les dimensions des enclumes :  $\Delta C = 0,36$  mm. Les deux principales conditions que doivent remplir les rondelles sont :

- la raideur de la colonne de rondelles la plus faible possible,
- pouvoir supporter la charge de 2 tonnes par rondelle sans mise à plat ni déformation plastique.

Les formules principales ont été établies par ALMEN-LASZLO

. Charge-flèche :



f : flèche

s : épaisseur

h : hauteur libre

d : diamètre intérieur

D : diamètre extérieur

P : charge répartie sur la circonférence interne

E : module d'Young du matériau

$\mu$  : coefficient de Poisson

$\alpha'$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  : paramètres dépendants du rapport  $(\frac{D}{d})$

Figure III.27 : rondelles Belleville

$$P = \frac{4E}{1 - \mu^2} \frac{s^4}{\alpha D^2} \frac{f}{s} \left[ \left( \frac{h}{s} - \frac{f}{s} \right) \left( \frac{h}{s} - \frac{f}{2s} \right) + 1 \right]$$

. Contraintes théoriques tangentielles

$$\sigma_{\text{I}} = \frac{4E}{1 - \mu^2} \frac{s^2}{\alpha D^2} \frac{f}{s} \left[ -\beta \left( \frac{h}{s} - \frac{f}{2s} \right) - \gamma \right]$$

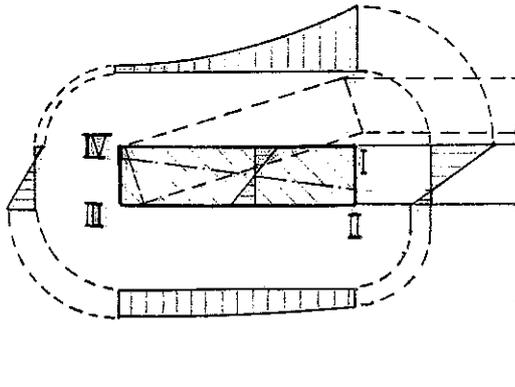
$$\sigma_{\text{II}} = \frac{4E}{1 - \mu^2} \frac{s^2}{\alpha D^2} \frac{f}{s} \left[ -\beta \left( \frac{h}{s} - \frac{f}{2s} \right) + \gamma \right]$$

$$\sigma_{\text{III}} = \frac{4E}{1 - \mu^2} \frac{s^2}{\alpha \cdot \delta \cdot D^2} \frac{f}{s} \left[ (2\gamma - \beta) \left( \frac{h}{s} - \frac{f}{2s} \right) + \gamma \right]$$

$$\sigma_{\text{IV}} = \frac{4E}{1 - \mu^2} \frac{s^2}{\alpha \cdot \delta \cdot D^2} \frac{f}{s} \left[ (2\gamma - \beta) \left( \frac{h}{s} - \frac{f}{2s} \right) - \gamma \right]$$

Les résultats positifs représentent des efforts de traction, les résultats négatifs étant des efforts de compression.

La répartition des contraintes théoriques est représentée sur la figure III.28.



- Application à notre cas :
- Le matériau est du cuivre-beryllium
- ST 25 trempé et revenu
- La contrainte admissible à la traction est de  $\sigma_0 = 140 \text{ Kgf/mm}^2$ .

Figure III.28 : répartition des contraintes théoriques sur la rondelle

Vu les dimensions de notre piston, les diamètres intérieur et extérieur ont été fixés à :

$$D = 20 \text{ mm} \quad d = 10 \text{ mm}$$

Nous avons fixé une flèche maximale de 0,3 mm par rondelle sous une charge de 2 tonnes et une hauteur libre de  $h = 0,53 \text{ mm}$ . Nous obtenons, en appliquant (1) une épaisseur  $s = 3,2 \text{ mm}$ .

#### Vérification des contraintes

La contrainte tangentielle maximale se situe au point I. Elle ne doit pas dépasser la contrainte de compression admissible du matériau  $\sigma_0 = 140 \text{ Kgf/mm}^2$  (d'après doc. Berylco).

Avec les dimensions ci-dessus de la rondelle, la contrainte théorique au point I est :

$$\sigma_I = 300 \text{ Kgf/mm}^2$$

Il apparaît donc que  $\sigma_0$  est largement dépassée en ce point.

Pour expliquer comment même avec cette valeur de la contrainte la rondelle peut supporter la charge de 2 tonnes et donner une flèche d'environ 0,3 mm, il faut revenir à la fabrication même de la rondelle : le fabricant commence d'abord par usiner une rondelle plate prise sur un rondin de CuBe ST25 à l'état trempé. Dans cet état, le ST25 a une excellente aptitude à la mise

en forme, la rondelle plate sera donc emboutie suivant une profondeur  $h$  (dont la détermination est purement empirique) telle que la hauteur  $h$  soit plus grande que la hauteur libre finale de la rondelle.

Après l'écroutissage lors de l'emboutissage, la rondelle subit un revenu à la température de  $320^{\circ}\text{C}$  pendant deux heures et acquiert ainsi un durcissement structural.

Pour ramener la hauteur de la rondelle à la côte demandée, cette dernière est soumise à une série d'applications et de relachements d'une charge d'environ 1,25 fois la charge nominale.

Ainsi, la partie supérieure interne, où la contrainte admissible est dépassée, se plastifie et il en résulte en quelque sorte un autofrettage (voir chap. II). La région plastifiée ne recouvre pas son diamètre initial. La partie élastique reste ainsi soumise à une compression par la partie plastifiée et inversement la région plastique reste soumise à une traction par la région élastique. Il résulte de cette situation un état d'auto-contrainte.

Après réapplication de la charge nominale, la contrainte tangentielle sera diminuée de la contrainte résiduelle et nous aurons ainsi une contrainte très inférieure à celle de l'état initial.

- Vérification expérimentale de la caractéristique charge-flèche :

Une fois les rondelles fabriquées, nous avons vérifié expérimentalement leurs caractéristiques et notamment la courbe de charge en fonction de la flèche et la résistance mécanique, sans déformation permanente, à la charge maximale de 2 tonnes.

Les essais ont été faits entre 2 plateaux avec une lubrification (bisulfure de Molybdène) des contacts entre rondelle et plateaux. La flèche est lue à l'aide d'un comparateur et la force à l'aide d'un capteur de force placé en série avec la rondelle comme l'indique la figure III.29.

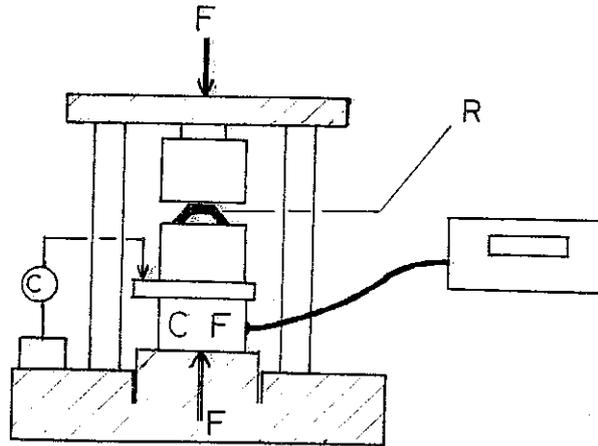


Figure III.29 : schéma du dispositif de mesure de  $P(f)$   
 CF : capteur de force  
 C : comparateur  
 R : rondelle

Vu la faible flèche de la rondelle, une mesure précise est nécessaire. Nous avons donc fait une première mesure avec la rondelle entre les 2 plateaux et relevé ainsi les flèches en fonction des charges progressives. La flèche mesurée est la somme des flèches des différents éléments de la pile et notamment du capteur de force par construction même. Pour isoler seule la flèche de la rondelle, nous avons effectué les mêmes opérations que précédemment en l'absence de rondelle et retranché la flèche trouvée de celle mesurée avec rondelle. Nous obtenons la caractéristique  $P(f)$  indiquée par la fig. III.30.

#### Résultats expérimentaux

- 1) La caractéristique  $P(f)$  est linéaire et élastique jusqu'à une charge  $P = 23,5$  KN pour une flèche de 0,24 mm. Nous estimons les frottements à environ 5 % de la force appliquée. La force verticale réellement appliquée sur la rondelle est de 22,3 KN, ce qui représente une augmentation de 13 % par rapport à la charge nominale de 19,8 KN déterminée théoriquement, mais pour une flèche moindre de 0,24 mm au lieu de 0,30 mm.

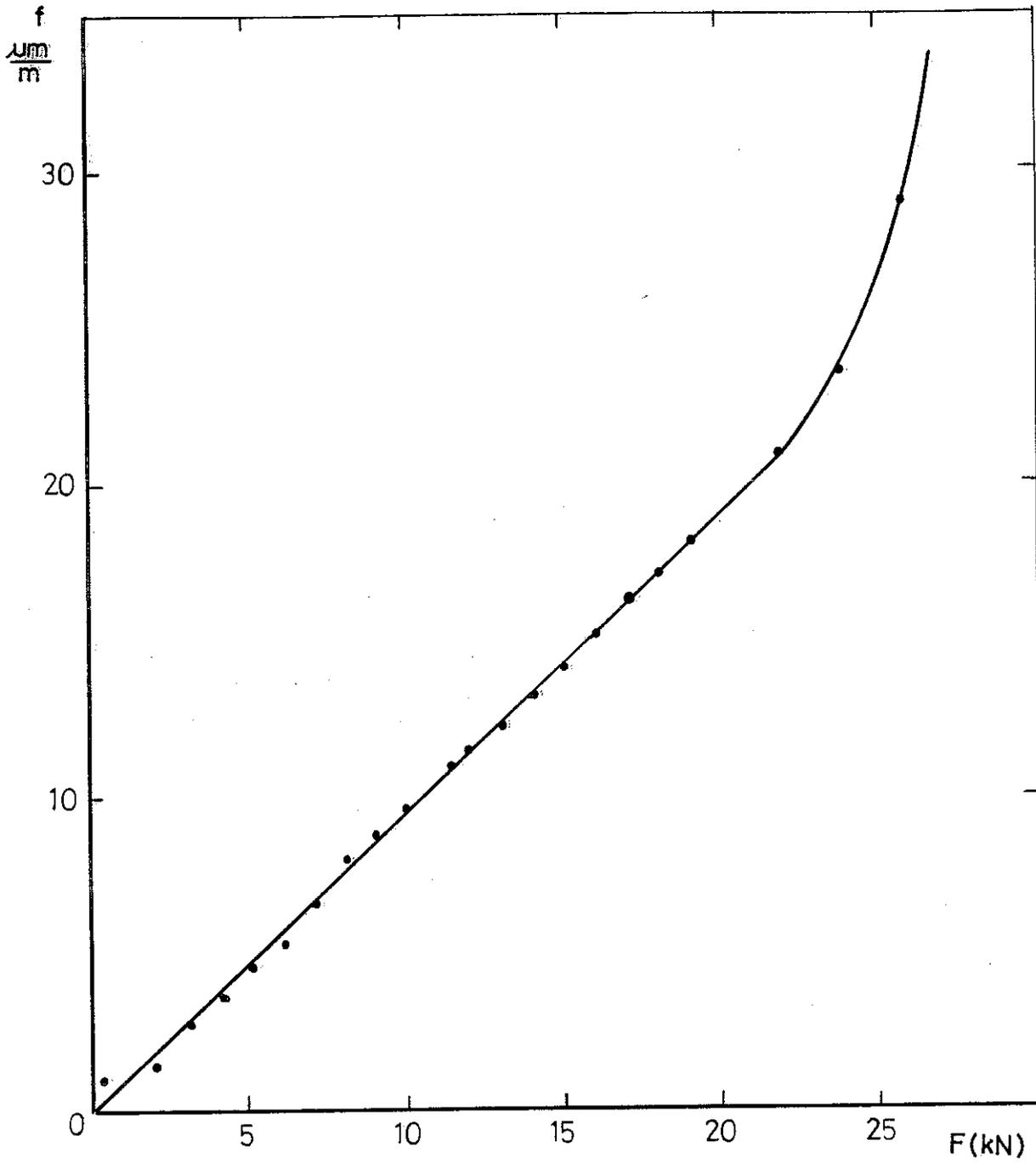


Figure III.30 : caractéristiques charge-flèche de la rondelle

- 2) Le point I considéré théoriquement comme critique ne présente aucune déformation permanente ou début de fissuration. La contrainte au point I calculée avec les formules d'ALMEN et LASZLO pour une flèche de 0,24 mm (valeur mesurée sous 22,3 KN) est de  $240 \text{ Kgf/mm}^2$  et dépasse de loin la contrainte de cisaillement admissible du matériau égale à  $140 \text{ Kgf/mm}^2$ .

Nous pensons que ceci est la résultante de plusieurs facteurs intervenant lors de la fabrication des rondelles. Le premier est la plastification d'une partie de la rondelle créant des contraintes résiduelles qui modifient favorablement l'état de contrainte dans la région du point critique I, le second étant que la charge P n'est jamais concentrée sur une circonférence, mais répartie sur une surface d'appui. Ceci donne, pour une charge de 22,3 KN, une flèche diminuant d'environ 5 % et de là une contrainte théorique  $\sigma_I$  plus petite (d'environ 5 %).

### III.4 - CRYOSTAT ET ENVIRONNEMENT

L'environnement du cryostat est montré dans la figure (III.31). Celui-ci repose sur un socle roulant qui vient s'ajuster dans un cadre se situant en dessous d'un système de guidage du dispositif interne au cryostat et nous permet ainsi de le faire rentrer et ressortir de façon très aisée.

Autour de ce dernier, nous trouvons une pompe primaire (ALCATEL), une pompe secondaire à diffusion, un réservoir d'azote liquide avec alimentation automatique du cryostat, une bouteille d'hélium gazeux sous pression pour pressuriser le réservoir d'hélium lors du transfert d'hélium liquide, un tableau de vannes contrôlant les circuits d' $^4\text{He}$ .

#### III.4.1 - Cryostat

Il est composé de deux vases de Dewar en verre argenté avec bandes visuelles se faisant face [KGW]. Ce choix a été fait pour deux raisons principales : la première est la faible consommation d'hélium, la deuxième est la visibilité du niveau d'hélium liquide qui permet d'ajuster en hauteur la position de la presse par rapport au bain et facilite ainsi la régulation en température pour les mesures à température constante.

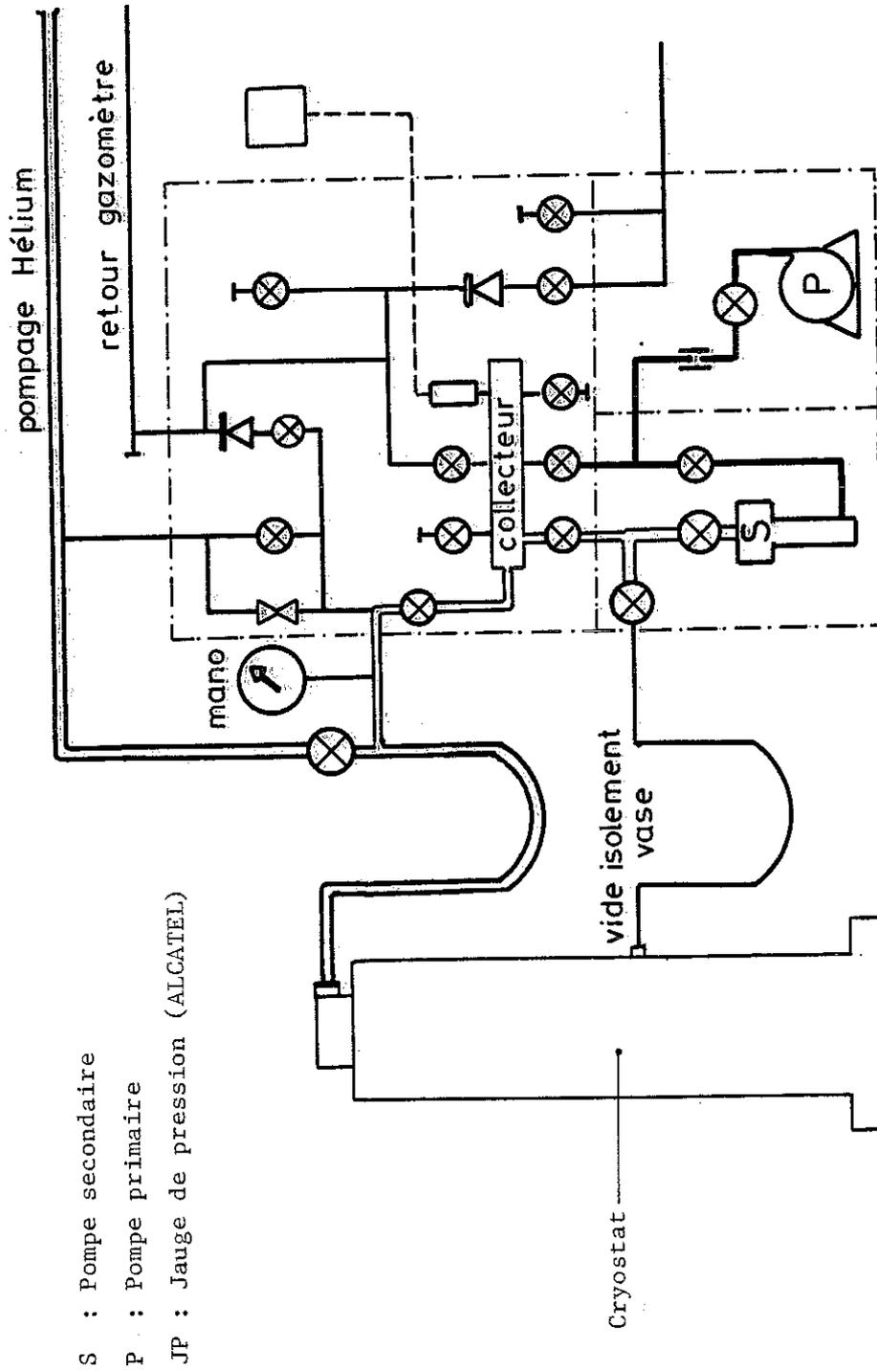


Figure III.31 : Schéma général du montage

Pour éviter d'exposer au choc la portée de joint du cryostat d'hélium, nous avons adapté une contrebride en laiton qui reste solidaire du vase en verre.

Afin de permettre une utilisation plus souple pour des cycles rapides en température, et pour éviter à terme les problèmes de diffusion d'hélium dans le vide d'isolement, la préférence a été donnée à un Dewar d'hélium à vide non permanent.

L'ensemble du cryostat est entièrement entouré d'un écran en polycarbonate assurant ainsi la sécurité en cas d'implosion.

#### III.4.2. Intérieur du cryostat

Les différents éléments constituant la partie froide du montage sont suspendus à un chapeau en laiton assurant la fermeture étanche du vase d'hélium.

Deux cannes de serrage traversant la tête du cryostat par deux presse-étoupes à double joints toriques permettent d'appliquer la pression depuis l'extérieur du cryostat. Elles portent à leur partie inférieure deux sixpans en creux qui s'adaptent exactement sur les vis de serrage de la presse.

Le passage d'une paire de vis à l'autre se fait très facilement grâce au système de positionnement en rotation représenté sur la figure III.32.

Afin de limiter la consommation en hélium par convection des gaz d' $^4\text{He}$ , nous avons installé des écrans en cuivre tout le long des cannes de serrage des vis.

Les fils de mesure remontent dans les vapeurs d' $^4\text{He}$  jusqu'à la tête du cryostat et sortent par des connecteurs hermétiques type JAEGER

Le Cu-Be est connu pour sa mauvaise conductivité thermique à basse température ( $T < 30 \text{ K}$ ), aussi nous avons installé un écran en cuivre OFHC de très grande conductivité thermique ( $\sim 3,5 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) autour de la presse pour homogénéiser la température à l'intérieur de celle-ci. L'élément de chauffage pour la régulation en température se compose de deux résistances ( $2 \times 60 \Omega$ ) fixées sur l'écran.

La vaporisation du bain d' $^4\text{He}$  est assurée par une résistance de  $240 \Omega$  suspendue sur le fond de l'écran et repose au fond du vase d'hélium. Cette résistance est soudée sur une feuille en cuivre et enroulée à l'intérieur de celle-ci pour augmenter la surface d'échange avec l'hélium liquide.

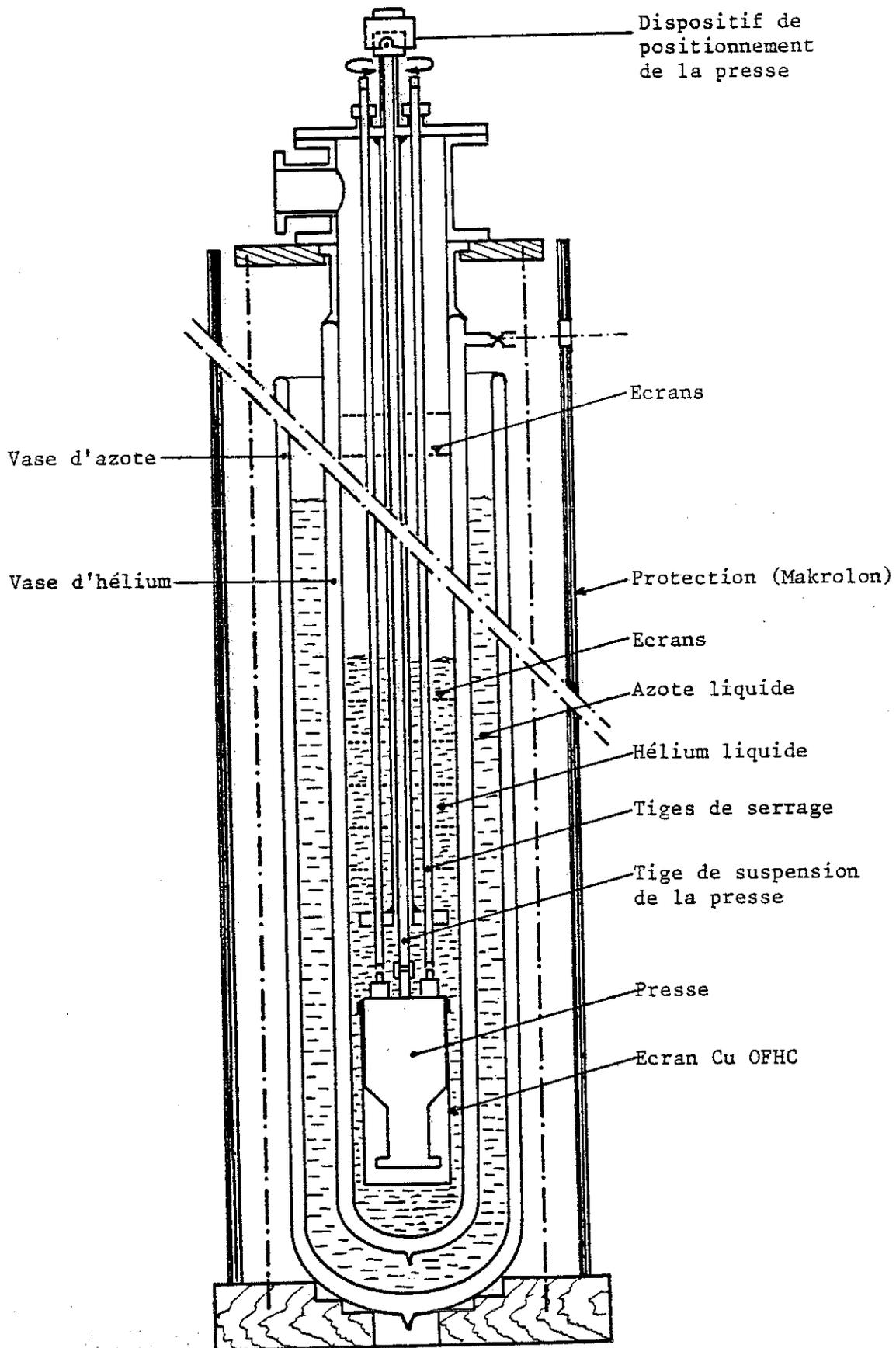


Figure III.32 : Schéma du cryostat

### III.5. PRINCIPE DES MESURES

#### III.5.1. Mesure de la force :

La méthode la plus directe pour déterminer la pression consiste à la déduire de la relation  $P = F/S$  (voir chap. II). Malheureusement, nous avons vu au paragraphe III.1.1. que la distribution de la pression dans la cellule et, plus particulièrement le rayon critique  $r_c$  à l'intérieur duquel elle est principalement concentrée, ne sont pas connus avec précision. C'est pourquoi, il est préférable de mesurer directement la pression qui règne au niveau de l'échantillon à l'aide d'un manomètre approprié (supraconductivité du plomb, voir III.5.2.).

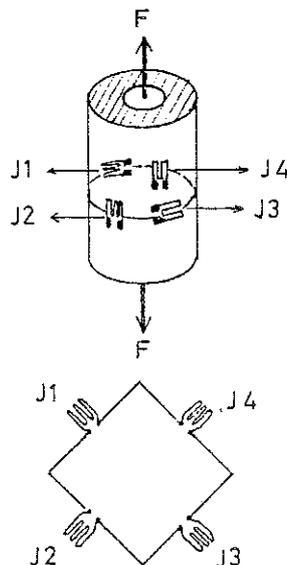
Il faut noter que, par cette méthode, la mesure de  $P$  se fait à basse température, c'est-à-dire dans la gamme la plus intéressante pour la plupart de nos expériences.

Cependant, une mesure directe de la force reste importante pour contrôler son application à la température ambiante, et, dans une certaine mesure, pour prévoir approximativement la pression résultante. La technique utilisée est décrite au paragraphe suivant.

#### 1. Principe et réalisation du capteur

La force est déterminée à partir de la déformation en traction du corps

Figure III.3.3.  
Disposition des  
jauges de  
contraintes.



de la presse qui en résulte. La déformation est mesurée à l'aide d'un capteur constitué de quatre jauges de contraintes de  $350 \Omega$  chacune. Elles sont entièrement encapsulées dans un support époxy-phénolique renforcé de fibre de verre. La trame est constituée d'un alliage de nickel-chrome (voisin du Karma). Le facteur de jauge (voir définition plus loin) est  $k = 2,08$  avec autocompensation en température

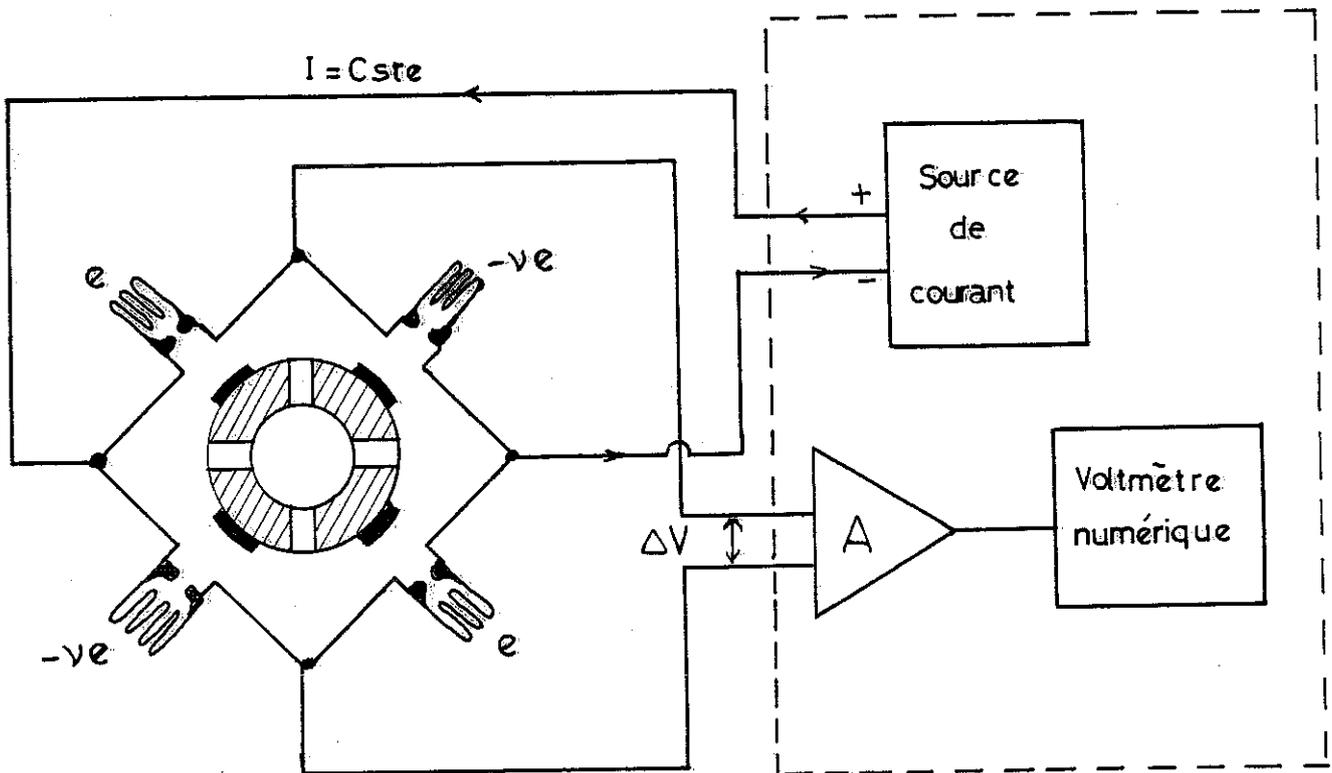


Figure III.34 : Schéma synoptique - mesure de la force.

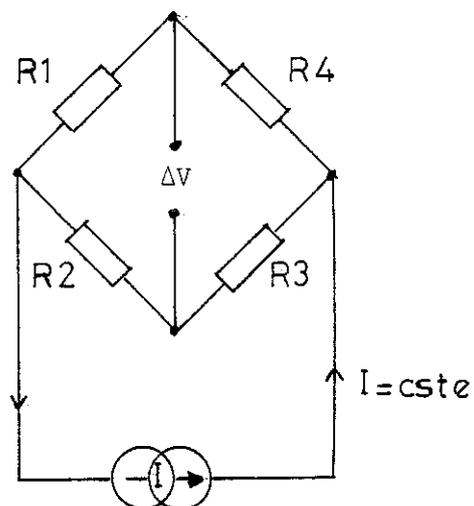


Figure III.35 : L'équivalent électrique.

(à  $\pm 3\%$  près pour  $t > -60^\circ\text{C}$ ). Ce type de jauges est bien adapté pour des mesures à basses températures.

Elles sont disposées en pont complet (fig. III.33), avec 4 jauges actives. Les jauges  $J_1$  et  $J_3$  sont disposées longitudinalement et  $J_2$  et  $J_4$  transversalement d'une part pour compenser les effets thermiques dont nous supposons qu'ils agissent de la même façon sur les quatre branches et d'autre part pour avoir le maximum de signal  $\Delta V$  (fig. III.34) prélevé entre deux bornes opposées du pont.

Un calcul simple montre que le signal  $\Delta V$  est proportionnel à la déformation  $(\frac{\Delta \ell}{\ell})$  du corps d'épreuve. En effet, sous l'effet de la force  $F$  les jauges  $J_1$  et  $J_3$  s'étirent de  $(\frac{\Delta \ell}{\ell})$  et  $J_2$  et  $J_4$  se contractent de  $-\nu(\frac{\Delta \ell}{\ell})$  ( $\nu$  = coefficient de Poisson). Les variations relatives de résistances  $(\frac{\Delta R}{R})$  sont alors respectivement  $-k(\frac{\Delta \ell}{\ell})$  et  $-\nu k(\frac{\Delta \ell}{\ell})$ ,  $k$  étant le facteur de jauge. Supposons que les quatre jauges ont des résistances quelconques  $R_1, R_2, R_3$  et  $R_4$  (fig. III.33) et des variations  $\Delta R_1, \Delta R_2, \Delta R_3$  et  $\Delta R_4$ . Si nous alimentons un pont avec un courant  $I$  constant, nous avons au repos ( $F = 0$ ) :

$$\frac{V}{I} = \frac{R_1 R_3 - R_2 R_4}{R_1 + R_2 + R_3 + R_4}$$

Sous l'effet de la force  $F$ , nous aurons :

$$\frac{\Delta V}{I} = \frac{(R_1 + \Delta R_1)(R_3 + \Delta R_3) - (R_2 - \nu \Delta R_2)(R_4 - \nu \Delta R_4)}{R_1 + \Delta R_1 + R_2 + \Delta R_2 + R_3 + \Delta R_3 + R_4 + \Delta R_4}$$

Ou en prenant  $\Delta R_1 = \Delta R_2 = \Delta R_3 = \Delta R_4 = \Delta R$  et  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R$

$$\frac{\Delta V}{I} = \frac{\Delta R}{2} (1 + \nu)$$

Ceci peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\Delta V}{I} = k \frac{R}{2} \left( \frac{\Delta \ell}{\ell} \right) (1 + \nu) \text{ avec } \frac{\Delta R}{R} = k \cdot \frac{\Delta \ell}{\ell}$$

Finalement :

$$\Delta V = \frac{R}{2} \cdot I \cdot k (1 + \nu) \left( \frac{\Delta \ell}{\ell} \right) \quad (1)$$

L'alimentation des jauges à courant constant donne un domaine de linéarité de la mesure plus grand que l'alimentation à tension constante.

La valeur du courant est fixée par la puissance dissipée autorisée de 1 W par  $\text{cm}^2$  de grille de la jauge. La surface de la grille est  $5 \text{ mm}^2$  ce qui donne un courant maximal de 12 mA. L'amplification du signal  $\Delta V$  (fig. III.34) se fait à l'aide d'un amplificateur à courant continu peu sensible aux effets capacitifs des câbles de liaison entre les jauges et l'instrument de mesure. Une isolation électrique entre les jauges et le corps d'épreuve ( $> 2 \cdot 10^{10} \Omega$ ) est indispensable. L'amplificateur, la source à courant continu et le voltmètre sont intégrés dans un même boîtier et avec un réglage approprié les valeurs des déformations sont affichées directement en ( $\mu\text{m}/\text{m}$ ).

Dans notre cas :

$$\begin{aligned} R &= 350 \Omega & I &= 5,8 \text{ mA} \\ k &= 2,08 & \nu &= 0,34 \\ F &= 12 \cdot 10^3 \text{ Kgf} & E &= 12\,700 \text{ Kgf/mm}^2 \\ S &= 440 \text{ mm}^2 \end{aligned}$$

S = section transversale du corps de la presse ;  
E = module de Young du CuBe.

Nous aurons donc une déformation relative sous  $10^3 \text{ Kgf}$  :

$$\left( \frac{\Delta \ell}{\ell} \right) = \frac{F}{E \cdot S} = \frac{10^3}{12\,700 \times 440} = 180 \mu\text{m}/\text{m}$$

Ceci correspond à un  $(\Delta V)_{\text{max}}$  :

$$(\Delta V) = \frac{350}{2} \times 5,8 \times 2,08 \times (1 + 0,34) \times 180$$

$$(\Delta V)_{\max} = 453 \mu V \quad \text{par tonne}$$

## 2. Performances :

Pour vérifier le bon fonctionnement du système de mesures extensométriques, nous avons cherché à comparer la déformation  $\frac{\Delta l}{l}$  déduite de l'indication des jauges à celle qu'on peut prévoir à partir des dimensions du corps d'épreuve et des coefficients d'élasticité du matériau. Ceci suppose évidemment que l'on puisse déterminer indépendamment la force appliquée.

Pour des raisons de commodité, nous avons procédé à un essai de compression entre les plateaux d'une presse hydraulique en intercalant un capteur de force étalonné . Cette méthode suppose une répartition uniforme de la force sur une section droite du corps d'épreuve. Nous avons constaté effectivement que les mesures dépendent beaucoup (jusqu'à un facteur 2) du positionnement du corps entre les plateaux de la presse. En améliorant le parallélisme des surfaces d'appui, nous avons pu obtenir la courbe représentée sur la figure III. 37a. La pente moyenne est proche de la prévision théorique mais il subsiste une différence qui tend à s'accroître pour les grandes valeurs de F.

Un essai identique réalisé sur un corps d'épreuve de faibles dimensions (rondin de CuBe  $\varnothing$  12 mm,  $l = 80$  mm) a donné au contraire les résultats attendus (fig. III. 42). Nous pensons donc que les problèmes rencontrés ne proviennent pas de la mesure extensométrique mais du type d'essai réalisé. La meilleure façon de s'en assurer serait de répéter l'étalonnage en utilisant cette fois un capteur de force miniature situé à l'emplacement même des enclumes.

Quoi qu'il en soit, ces difficultés ne devraient pas se manifester dans les conditions réelles d'utilisation où le point d'application de la force transmise entre les enclumes est situé pratiquement sur l'axe de la presse. Nous supposons donc par la suite que le facteur d'étalonnage est celui qui est donné par la relation (1).

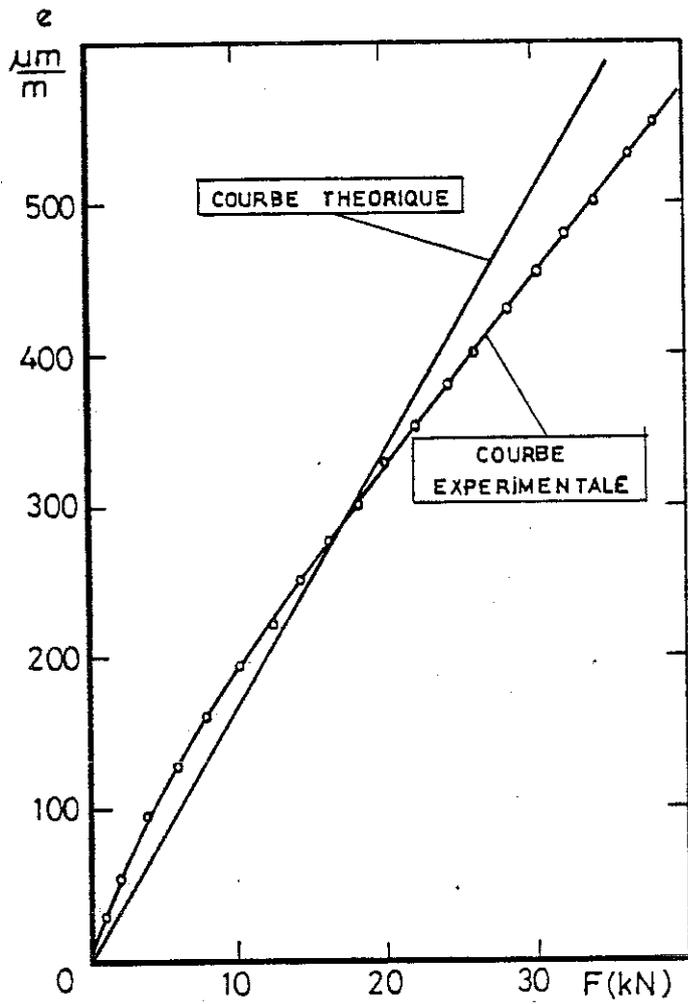


Figure III.37a : Courbes déformation - force du corps de la presse.

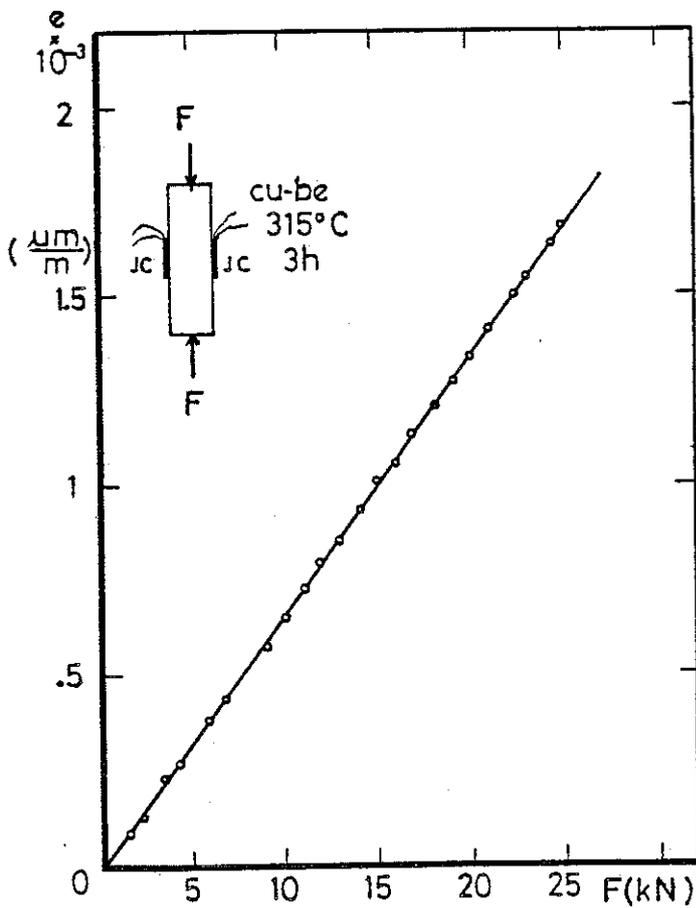


Figure III.37b : Courbe déformation-force d'un rondin de Cu-Be.

### III.5.2. Mesure de la pression :

#### a) Principe de la mesure

La pression est déduite de la température critique de supraconductivité d'un échantillon de plomb situé dans la cellule. La courbe d'étalonnage  $T_c(P)$  a été établie par Wittig (voir chap. II) et corrigée ultérieurement pour tenir compte des modifications apportées à l'échelle internationale des pressions (1975). La courbe ainsi obtenue a été présentée sur la figure (II.22).

#### b) Précision de la mesure

Les problèmes liés à l'établissement de la loi d'étalonnage ont été discutés par Wittig (réf. 24) et rappelés brièvement au chap. II. En ce qui concerne son utilisation dans nos expériences, la principale difficulté consiste à maintenir la pression constante dans toute la gamme de température  $1,2 \leq T \leq 300$  K. Le rôle joué par les rondelles ressorts pour atténuer l'effet des différences de contraction thermique a été exposé au paragraphe III.3.2. Par ailleurs, le module de Young du CuBe subit une augmentation de l'ordre de 10 % entre l'ambiante et les basses températures, ce qui entraîne une augmentation de la force et donc de la pression. Cependant, d'après nos résultats, nous estimons que l'augmentation de la pression au refroidissement n'excède pas 3 kbar pour  $P < 30$  kbar et 8 kbar aux très hautes pressions.

Une autre source d'erreur est la sensibilité de la supraconductivité à un champ magnétique ( $dT_c/dH = -4,2$  mK/Oe, dans le cas du plomb). Le champ magnétique régnant dans le laboratoire est d'environ 3 Gauss. Nous avons pris soin dans la construction du cryostat d'éviter l'utilisation de matériaux fortement magnétiques.

En ce qui concerne les enclumes, l'application répétée de contraintes uniaxiales peut faire apparaître des domaines magnétiques non compensés, notamment dans le carbure de tungstène. C'est pourquoi nous les avons systématiquement désaimantées dans un champ magnétique alternatif d'environ 2 kOe à la fin de chaque cycle en pression.

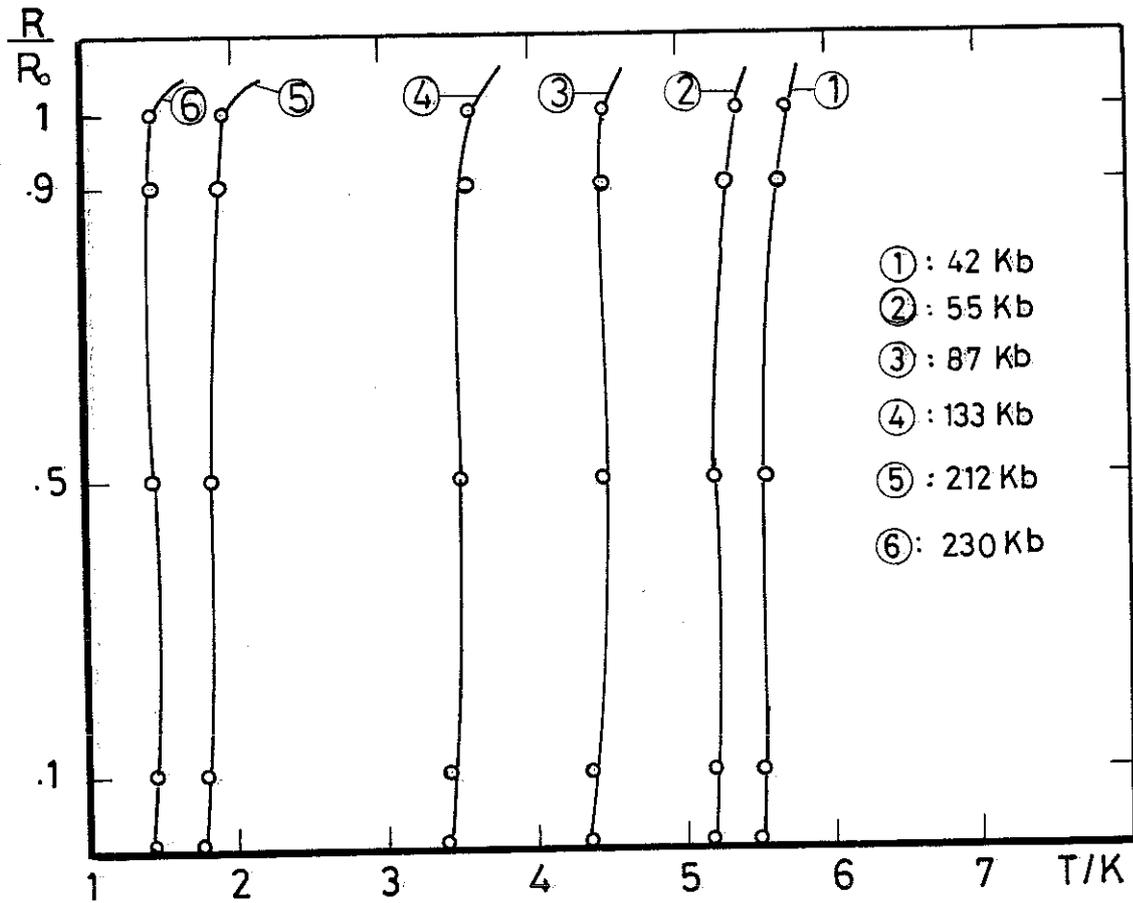


Figure III.38 : Courbes de transition du Pb pour différentes pressions.

N° de la courbe	$T_c$ Pb/K	P(Kbar)	$\Delta P$ (Kbar)
1	5,63 + 0,07 - 0,02	4,25 + 0,5 - 1,5	2
2	5,25 + 0,11 - 0,02	55 + 1,5 - 3	4,5
3	4,49 + 0,05 - 0,07	87 + 4 - 2	6
4	3,54 + 0,05 - 0,11	133 + 5 - 3	8
5	1,87 + 0,07 - 0,07	212 3,5	7
6	1,48 0,01	230 0,5 0,5	1

c) Largeur de la transition - homogénéité de la pression

La figure III.38 montre une série de courbes de transition pour différentes pressions. La largeur de transition reflète l'inhomogénéité de la pression vue par l'échantillon. Nous définissons la température  $T_c$  comme celle qui correspond à 50 % de la valeur de la résistance avant la transition. L'intervalle d'erreur sur  $T_c$  est fixé par les températures (voir fig. III.39)  $T_{c_{\min}}$  et  $T_{c_{\max}}$  correspondant à 10 % et 90 % de la transition. Le tableau ci-dessous donne les valeurs correspondant aux courbes précédentes. Il est à noter que l'inhomogénéité de pression observée dans ces expériences n'excède jamais 8 kbar.

III.5.3. Caractéristique force-pression :

Cette caractéristique (fig. III.40) peut servir dans une certaine mesure à estimer la pression à l'intérieur de la cellule à partir de la mesure de la force appliquée. Néanmoins sa validité est conditionnée par la reproductibilité d'une expérience à l'autre des paramètres géométriques et des caractéristiques mécaniques de tous les éléments constituant la cellule. Il faut souligner surtout l'influence :

- 1) de l'épaisseur de l'échantillon car une surépaisseur de quelques microns peut entraîner un décalage de la courbe F-P vers les hautes pressions ( $\Delta P \approx 15$  kbar) ;
- 2) la manière d'appliquer la force : pour que la relation force-pression soit bien définie, il est préférable d'appliquer la force par paliers avec un temps suffisant pour la stabilisation de la pression entre deux paliers successifs.

La courbe obtenue expérimentalement est représentée dans la figure (III.40). Elle présente une partie linéaire jusqu'à environ 80 kbar, suivie d'un fléchissement pour des pressions supérieures. Des courbes analogues ont été obtenues antérieurement mais aucune interprétation claire n'en a été donnée.

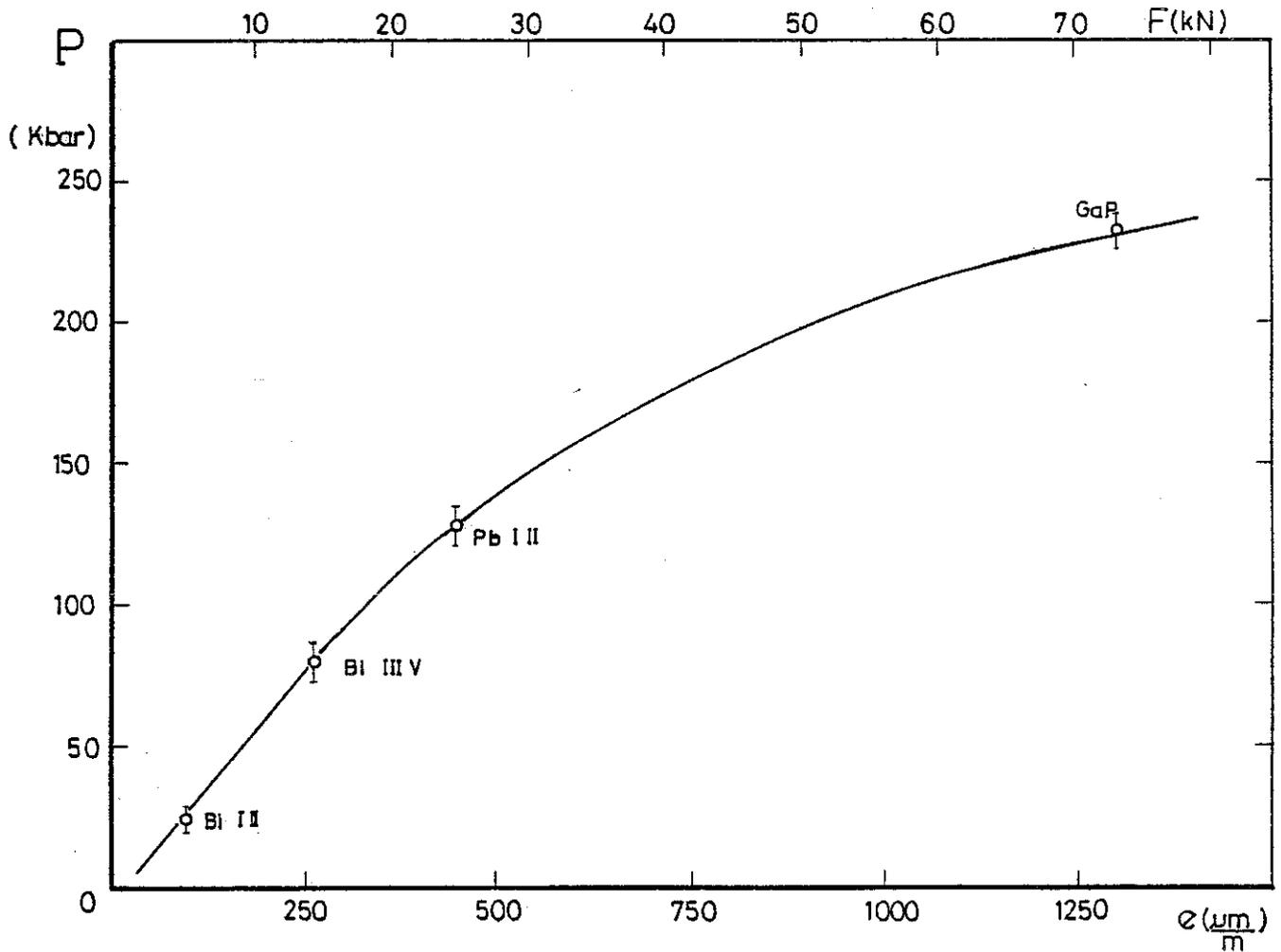


Figure III.40 : Caractéristique force-pression.

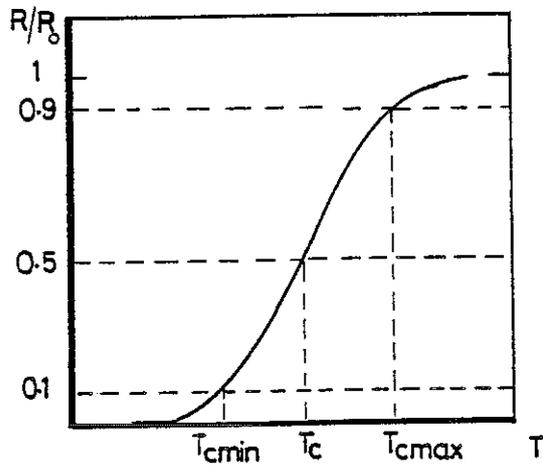


Figure III.39 : Méthode de détermination de la température de transition.

Interprétation :

Nous proposons ici une explication fondée sur les idées développées au chapitre III.1.

Tout d'abord, il faut noter que le régime de déformation élastique de la cellule représente une partie infime de la courbe. En effet, avec  $\sigma_0 = 0,7 \text{ kbar} = 7 \text{ Kgf/mm}^2$ , la force au début de plastification est

$$F = \int \sigma_z ds = \sigma_z \cdot \pi a^2 ; a = 1 \text{ mm}$$

pour  $\sigma_z = \sigma_0$  ;  $F = 7 \times \pi \times 1 \approx 22 \text{ Kgf}$

La partie quasi linéaire allant jusqu'à 80 kbar a été observée par différents auteurs(28-29). Elle peut être expliquée à l'aide du modèle théorique du paragraphe III.1.1. en supposant le rayon critique  $r_c$  constant. Dans ce cas,  $F = \pi r_c^2 \times P_h$  et ceci exprime bien une linéarité entre  $F$  et  $P_h$ . Considérons un point de la courbe expérimentale, par exemple :

$$\begin{aligned} P &= 60 \text{ Kbar} & F &= 10^3 \text{ Kgf} \\ &= 600 \text{ Kgf/mm}^2 \end{aligned}$$

Si nous supposons que 80 % de  $F$  est appliqué sur la section  $\pi r_c^2$ , le rayon critique  $r_c$  sera donc égal à

$$r_c = \left( \frac{0,8 F}{\pi P_h} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{800}{\pi \times 600}} = 0,63 \text{ mm}$$

ce qui est une valeur tout à fait acceptable.

Le fait que la droite obtenue ne passe pas par l'origine provient du remplissage incomplet de la cellule avant la montée en pression : en effet, l'épaisseur totale des disquettes de stéatite n'est que de 0,10 mm contre 0,14 pour le joint. La force appliquée sert donc d'abord à comprimer la pyrophyllite sans créer de pression sur l'échantillon.

Quand le fluage se stabilise, l'augmentation de la pression est due uniquement à la compressibilité de la matière restant entre les enclumes.

Nous aurons donc :

$$\Delta P = - \frac{1}{\chi} \frac{\Delta V}{V} = - \frac{1}{\chi} \frac{\Delta h}{h}$$

où  $\chi$  est la compressibilité combinée de l'ensemble stéatite + pyrophyllite.

Si nous supposons que la compressibilité varie peu avec la pression, l'intégration donne :

$$P(r) - P_o(r) = - \frac{1}{\chi} \text{Log} \left( \frac{h}{h_o} \right)$$

avec  $P_c(r)$  la distribution de la pression à l'arrêt du fluage et  $h_o$  l'épaisseur correspondante du joint. Ceci peut s'écrire sous la forme :

$$P(r) = P_o(r) + \Delta P \quad \text{avec } \Delta P = \Delta F / \pi r_c^2$$

Dans cette hypothèse, l'augmentation de la force produit donc une augmentation de pression uniforme répartie sur toute la surface de la cellule et non plus seulement concentrée à l'intérieur du rayon critique  $r_c < a$ . Il est évident que dans la réalité on s'attend à une transition continue du régime basse pression (fluage) au régime haute pression (compression), ce qui peut expliquer la diminution progressive de la pente  $dP/dF$  qu'on observe expérimentalement.

En conclusion, la caractéristique force-pression nous permet d'estimer la pression à basse température avec la précision suivante :

Pour les basses pressions ( $p < 30$  Kbar), les dimensions des différents organes de la cellule diffèrent un peu d'une expérience à l'autre. L'estimation de la pression est donc grossière : environ 50 %.

Pour des hautes pressions, l'effet de l'irreproductibilité de la cellule est négligeable. Si la pression est appliquée en une seule fois, nous pouvons l'estimer à environ 10 %. Par contre, si elle est mesurée, après refroidissement, à des pressions intermédiaires, l'estimation est plus précise ; environ 5 %.

### III.5.4. Mesure de résistivité :

#### 1. Principe de la mesure

La disposition des différents éléments de la cellule est présentée sur la figure (III.41) . L'échantillon est connecté en série avec le manomètre de plomb. La mesure de la résistance du manomètre et de l'échantillon se fait par une méthode à 4 fils. Ces deux éléments sont traversés par un courant  $i$ , et on mesure successivement la tension aux bornes de chacun d'eux. Pour nos mesures, nous avons utilisé un pont en courant alternatif mis au point par le service Electronique du CRTBT qui élimine l'effet des f.e.m. thermoélectriques et offre une meilleure résolution ( $< 1$  nV) que les dispositifs à courant continu.

Cet appareil fonctionne suivant le principe suivant :

Un transformateur injecte un courant  $i$  dans un circuit comprenant la résistance à mesurer  $X$  et une résistance étalon  $R$ . La tension qui apparaît aux bornes de  $R$  est prélevée par un amplificateur différentiel, inverseur, à haute impédance d'entrée, de gain  $-2$ , puis appliquée à un diviseur de tension (inductif ou à résistances).

La tension  $V_d$  délivrée par le diviseur de tension est :  $V_d = -2NRi$  avec  $N$  le nombre affiché sur le diviseur.

Cette tension est ensuite atténuée, dans un rapport  $A$ , au moyen d'un diviseur résistif et appliquée à l'une des bornes de la résistance  $X$ . Sur l'autre borne apparaît une tension  $V_s$  :

$$V_s = Xi - 2ANRi$$

$V_s$  est la tension de sortie du pont. Elle est amplifiée puis détectée au moyen de deux détecteurs synchrones, l'une en phase et l'autre en quadrature.

Un circuit complémentaire permet d'annuler la composante en quadrature due aux capacités des fils de liaisons et à l'inductance mutuelle entre

les 2 fils de tension et les 2 fils de courant.

Ce pont est équipé aussi d'un dispositif de régulation de type PID et peut être utilisé comme régulateur de température en utilisant une sonde thermométrique appropriée (sonde de platine, thermistance, etc...).

## 2. Préparation des échantillons

Nos échantillons doivent avoir approximativement les dimensions suivantes :

Longueur = 0,7 mm	Epaisseur = 16 à 35 $\mu\text{m}$
Largeur = 0,1 mm	

Ils sont très délicats à préparer, notamment dans le cas de matériaux fragiles. C'est pourquoi de nombreux résultats publiés ont été obtenus sur des poudres compactées, avec tous les inconvénients que cela suppose. Dans ce domaine, nous avons fait un net progrès grâce à l'utilisation d'une scie à fil de tungstène; nous avons pu préparer ainsi directement des échantillons massifs, voire monocristallins, avec des épaisseurs de 60  $\mu\text{m}$  que nous ramenons par polissage à environ 20 à 30  $\mu\text{m}$  (exemple : GaP,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ , Yb, etc...). Les dimensions de l'échantillon sont connues avec une précision meilleure que 10 %.

Cependant, étant donné la largeur des contacts des fils de mesure avec l'échantillon ( $\approx 50 \mu\text{m}$ ), la détermination du facteur géométrique n'est pas très précise. Pour connaître la valeur absolue de la résistivité d'un échantillon donné, il est donc préférable de normaliser les valeurs à  $P = 0$  à partir d'une mesure effectuée séparément sur un échantillon de plus grande taille. Grâce à l'utilisation d'échantillons massifs, la variation du facteur géométrique sous pression, sans être négligeable, ne joue qu'un rôle secondaire dans les cas qui nous intéressent.

## 3. Construction de la cellule

La rondelle de pyrophyllite est d'abord centrée puis collée sur une des facettes en diamant. La colle utilisée est le silicate de sodium choisi

parce qu'il ne lubrifie pas le joint et augmente les frottements entre le joint et la surface de l'enclume. Le type de colle utilisée joue un rôle important dans la vitesse de fluage du joint. Autour de la rondelle ainsi collée et sur toute la surface des enclumes, nous étalons une résine (Araldite) pour isoler électriquement les enclumes des fils de mesure. Nous taillons ensuite six gorges en forme de V de façon symétrique pour faire passer les fils (platine  $\varnothing$  35  $\mu\text{m}$ ) à l'intérieur de la cellule tout en évitant les contacts électriques avec les enclumes (le diamant Compax est conducteur !). Avant d'introduire les fils dans les gorges, nous posons une disquette de stéatite ( $\varnothing = 1 \text{ mm}$  ;  $t = 0,05 \text{ mm}$ ) indiqué dans la figure (III.41), nous posons les fils, avec les extrémités aplaties au préalable, en contact avec ces derniers. Signalons que les contacts ne sont pas soudés mais pressés. Une deuxième disquette, identique à la première, vient recouvrir l'ensemble de façon à enrober l'échantillon et le manomètre dans le milieu transmetteur de pression (stéatite).

Il faut noter qu'outre ses avantages mécaniques, la pyrophyllite assure l'isolation électrique des fils (nus) de mesure (des précautions spéciales seront prises dans le cas de joints métalliques).

L'application de la pression se fait toujours à l'ambiante, car à basse température elle risque d'entraîner la destruction de la cellule par suite de la perte de plasticité des matériaux qui la constituent.

#### 4. Mesure de résistivité à $P = \text{Cste}$ en fonction de $T$

Après application de la pression désirée, l'ensemble est refroidi jusqu'à la température de l' $^4\text{He}$  liquide (4,2 K). La pression est déterminée à l'aide de la mesure du  $T_c$  du plomb. Le principe de la mesure est décrit au paragraphe 1.

Afin d'éviter les apports de chaleur parasites aux différents éléments de mesures (thermomètres, manomètres,...), tous les fils sont thermalisés dans le bain d'hélium puis dans un bloc de cuivre (voir figure III.42 ) avant d'être connectés aux organes de mesures.

La mesure de résistivité se fait généralement en laissant dériver lentement la température. Les températures inférieures à 4,2 K sont obtenues en pompant sur le bain d' $^4\text{He}$  et ceci jusqu'à 1,2 K. Dans ce cas, les mesures de résistances se font indifféremment au refroidissement ou au réchauffement. Au-dessus de 4,2 K et jusqu'à 300 K, on utilise des résistances de chauffage placées sur l'écran. Les mesures de résistances dans cette gamme de température se font au réchauffement en sortant la presse du bain d' $^4\text{He}$  (un positionnement précis est possible grâce aux bandes visuelles sur les deux cryostats en verre).

La température est déduite de la résistance de deux thermomètres, l'un en germanium ( $T < 30 \text{ K}$ ) et l'autre en platine ( $T > 30 \text{ K}$ ). Ceux-ci sont installés le plus près possible de l'échantillon (voir fig. III.22). En utilisant un second thermomètre de germanium placé à l'extérieur de la presse, nous avons vérifié que les gradients thermiques n'excèdent pas quelques centièmes de Kelvin à 10 K dans les conditions normales d'utilisation.

Pour les mesures de pouvoir thermoélectrique, la température est stabilisée à l'aide d'une régulation PID en utilisant une sonde de température externe mieux couplée thermiquement à l'élément de chauffage.

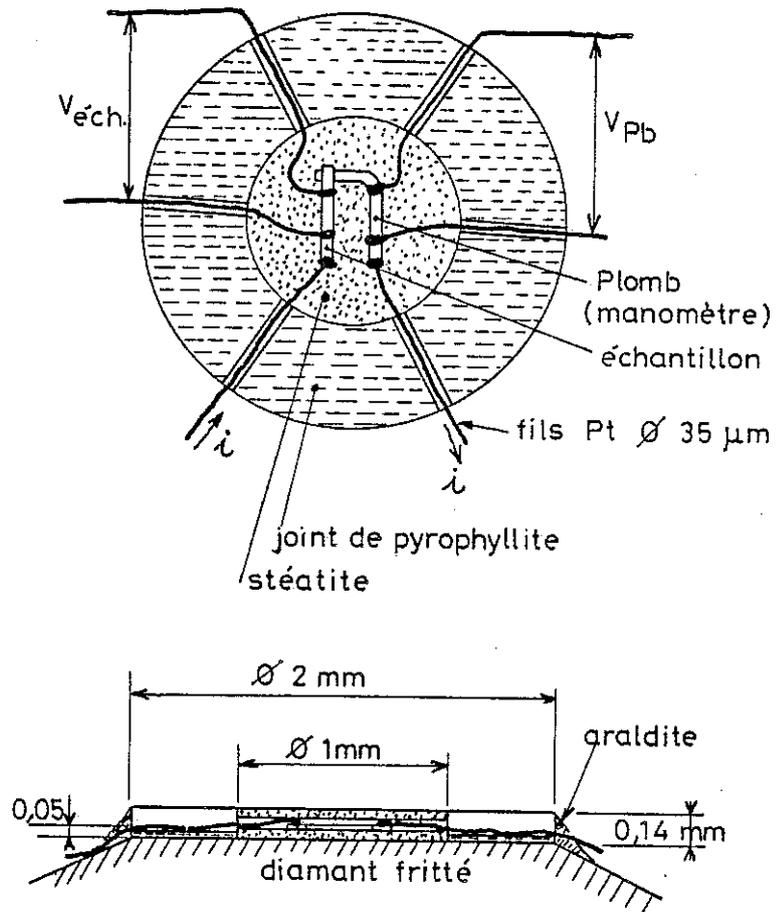


Figure III.41 : Cellule de pression.

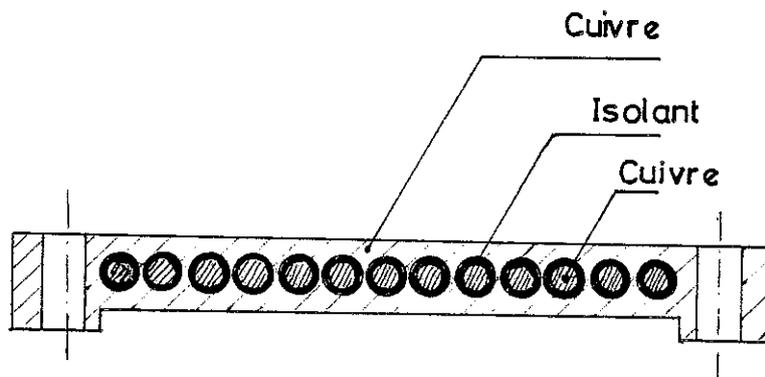


Figure III.42 : Pièce de thermalisation des fils de mesure.

### III.3 - APPLICATIONS

#### III.6.1 - Etalonnage de pression : points fixes

##### 1) Bismuth : Bi

L'étude faite sur le bismuth a consisté à mesurer d'une part la variation de la résistance en fonction de la pression en observant les différentes transitions à  $T = 300$  K et, d'autre part, la variation de sa température de supraconductivité en fonction de la pression dans sa phase V.

##### a) Courbe $R(P)$ à $T = 300$ K

La figure (III.43) montre l'allure de la courbe avec les différentes transitions de phases prévues dans le diagramme  $(P,T)$  du bismuth (voir encart fig. III43) (Réf. 39).

Lorsqu'on applique la pression, la résistance du bismuth commence par croître dans la phase I. A la transition  $Bi_I - Bi_{II}$ , elle chute brusquement d'environ 80 %. La phase II est très étroite en pression et le passage dans la phase III s'accompagne d'une augmentation de R.

La résistance décroît ensuite d'environ 16 % jusqu'à la transition  $Bi_{III} - Bi_V$  où une nouvelle chute se produit.

L'allure générale de la courbe est en bon accord avec les résultats publiés antérieurement. Les pressions critiques pour les transitions I - II et II-III sont connues avec précision et se situent à 25,4 Kbar et 28 Kbar (Réf. 40) respectivement. Pour la transition III-V, la valeur généralement admise est de 74 Kbar .

##### $T_c$ du plomb

Nous avons mesuré le  $T_c$  du plomb pour une pression aussi proche que possible de la transition III-V du bismuth. La valeur trouvée est de  $(8,08 \pm 0,06)^\circ K$ ,

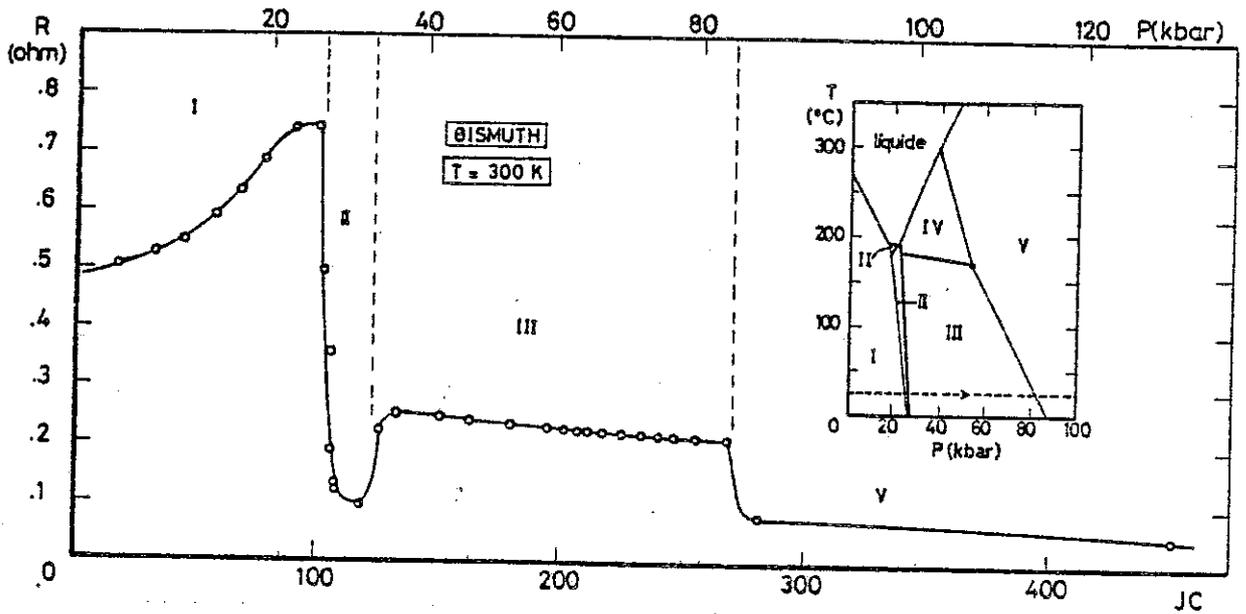


Figure III.43 : Différentes transitions du Bi sous pression à  $T = 300 \text{ K}$ .

Encart : diagramme P-T du Bi (Réf. 38)

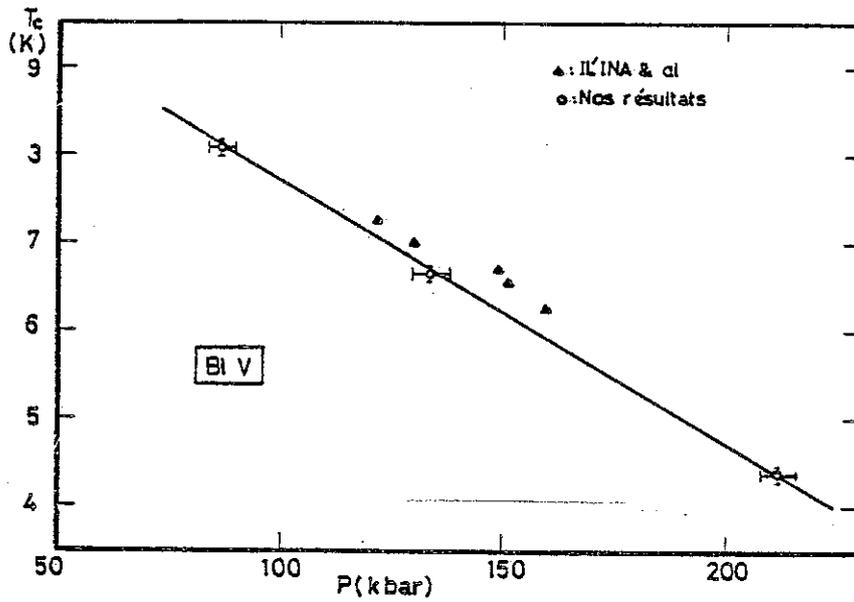


Figure III.45 :  $T_c$  du bismuth V en fonction de la pression

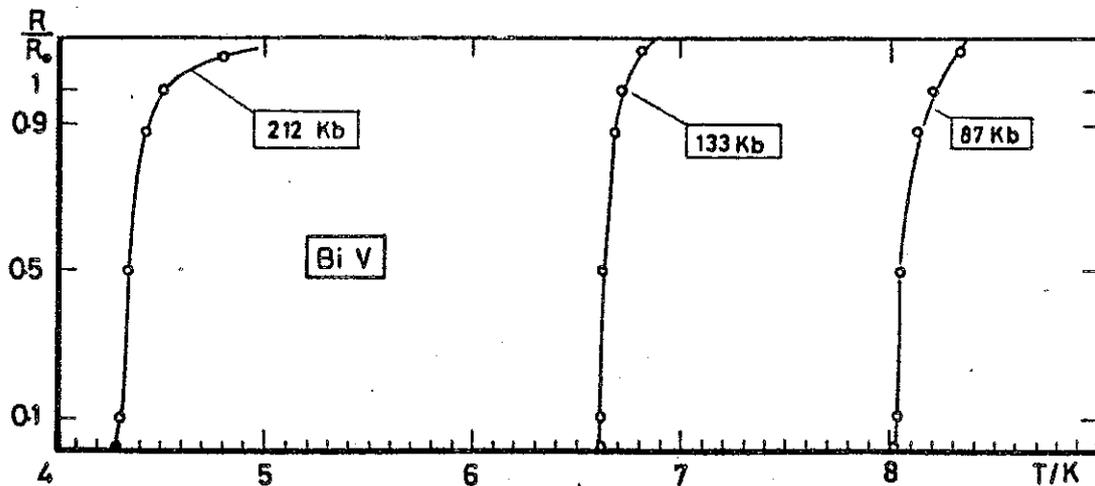


Figure III.44 : Différentes pressions de transitions du Bi (V).

ce qui correspondrait à une pression d'environ  $(87 \pm 2)$  Kbar, légèrement supérieure aux 74 kbar attendus. Cet écart est probablement dû au fait que la pression appliquée à 300 K est un peu supérieure à celle qui correspondrait au milieu de la transition. Il peut également traduire une augmentation de la pression au cours du refroidissement.

b) Supraconductivité du bismuth dans sa phase V  
.....

L'étude a été déjà faite par Il'ina et al en 1971 (Réf. 41-42) dans un domaine de pression compris entre 120 et 160 Kbar (valeurs corrigées d'après points fixes de l'échelle de pression 1975). Nous avons profité de l'expérience en cours pour étendre ce domaine jusqu'à 212 Kbar.

La figure (III.44) représente l'allure des courbes de transitions avec en abscisse la température en °K et en ordonnée la résistance normalisée arbitrairement au début de la transition.

Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous et les valeurs de  $T_c$  trouvées pour le bismuth sont portées sur la figure III.45 avec celles de Il'ina et collaborateurs.

Ces auteurs ayant mesuré dans les mêmes conditions la variation du  $T_c$  du plomb en fonction de P, nous avons pu corriger leurs valeurs de pression conformément à l'échelle actuelle.

Courbe n°	$T_c$ (K) $B_i$	P (Kbar)	$T_c$ (K) (Pb)
1	8,08 + 0,06	87 + 4 - 2	4,49 + 0,05
	- 0,02		- 0,07
2	3,54 + 0,05	133 + 5 - 3	3,54 + 0,05
	- 0,11		- 0,11
3	4,362 + 0,06	212 $\pm$ 3,5	1,87 + 0,07
	- 0,04		- 0,07

## 2) Phosphure de Gallium (GaP) :

Le but de cette expérience était l'étalonnage de notre appareil pour des pressions plus élevées que celles atteintes avec le bismuth. Notre choix s'est porté sur le phosphure de gallium pour lequel une transition semi-conducteur-métal a été prédite par Van Vechten (Réf. 43) à 220 Kbar avec  $T = 300$  K. Ceci a été confirmé expérimentalement par Bundy (Réf. 44) C.G. Homan, D.P. Kendall, T.E. Davidson et J. Frankel (Ref. 45) et G.J. Piermarini et Block (Ref. 46).

Nous avons profité du cycle à basse température pour étudier la supraconductivité de ce composé dans la phase métallique. Les premiers travaux sur ce sujet ont été faits par L.F. Vereschagin et ses collègues en 1977 (Réf. 47). Leur montage ne permettait pas de mesurer la résistance de l'échantillon seul ; ils l'ont mesuré en série avec la résistance des enclumes. Leurs résultats se résument à une chute de 5% de la résistance à une température  $T_c = (6,6 \pm 0,1)K$  qu'ils considèrent comme température de transition normal supraconducteur du GaP.

### a) Transition semiconducteur-métal à $T = 300$ K

Contrairement aux mesures faites antérieurement sur le GaP sous forme de poudres compactées, notre échantillon présente l'avantage d'être massif. Il a été taillé à l'aide d'une scie à fil dans un monocristal, suivant des dimensions très petites :  $(0,04 \times 0,08 \times 0,1)mm^3$ .

A la température ambiante, la mesure de la résistance a été faite par une méthode à deux fils. La résistance mesurée inclut donc les résistances de contacts entre fils de mesure et échantillons qui peuvent être très élevées dans la phase semiconductrice et dépendre de la pression. Les valeurs des résistances (fig. III.46) avant la transition ne représentent en aucun cas la résistance de l'échantillon seul. L'isolement entre l'échantillon et les enclumes a été contrôlé à chaque mesure (toujours supérieur à  $10^{11}\Omega$ ).

L'application de la pression a été faite d'une manière très progressive en attendant à chaque point un temps suffisant pour la stabilisation de la pression. Ceci a donné lieu à la courbe de la figure III.46 présentant

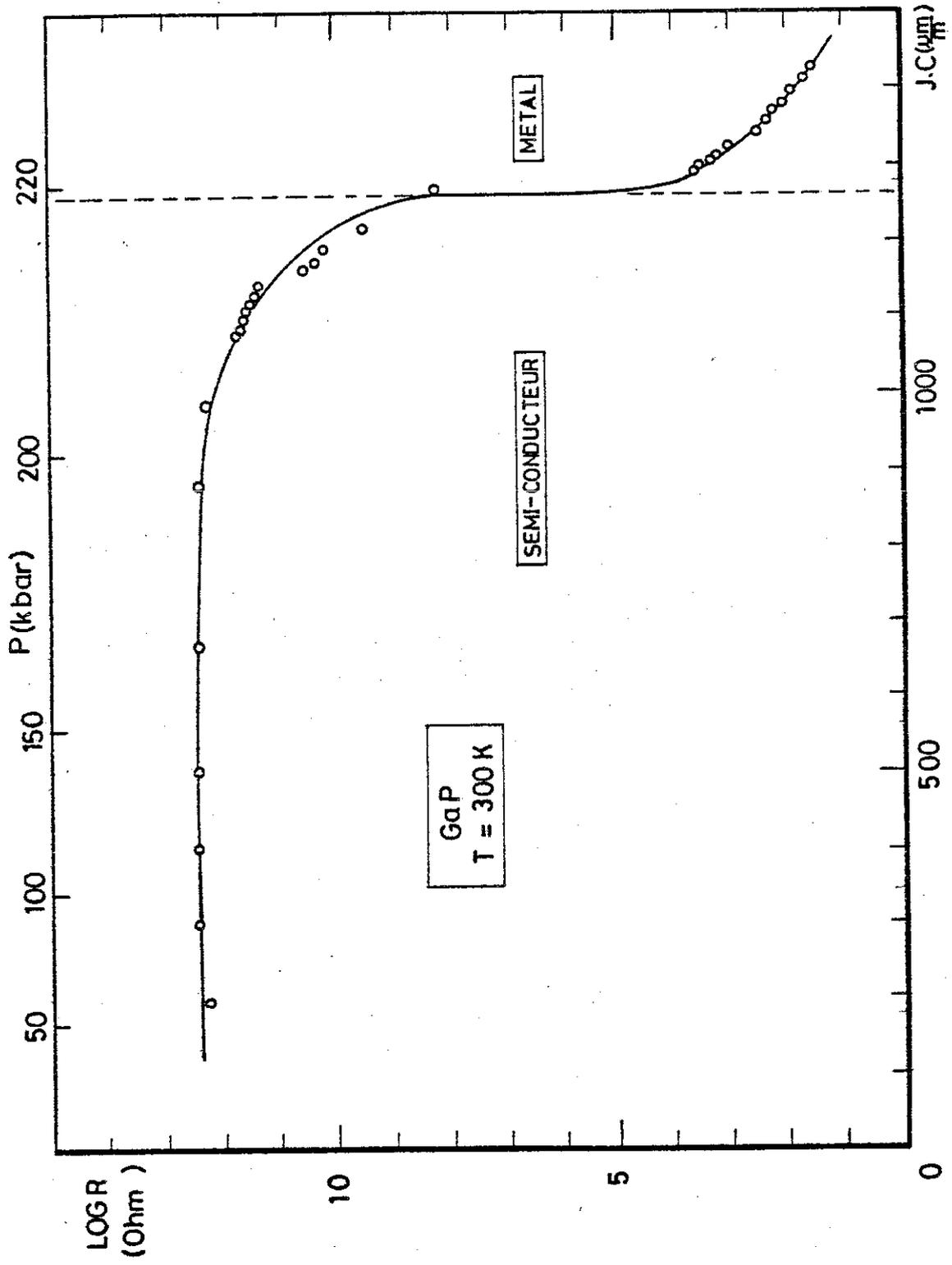


Figure III.46 : Transition semiconducteur → métal du GaP sous pression à  $T = 300$  K

un plateau à  $R \approx 10^{14} \Omega$  suivi de la transition qui se termine dans l'état métallique avec une résistance de l'échantillon (mesurée cette fois en 4 fils) d'environ  $7,3 \Omega$ . Simultanément, les résistances de contact chutent à des valeurs de l'ordre de la dizaine d'Ohm .

b)  $T_c$  du plomb ; détermination de P  
.....

Après l'achèvement de la transition (fig. III.47), nous avons refroidi la cellule et mesuré la température critique du plomb. La valeur trouvée  $T_c = (1,4 \pm 0,01)K$  correspond, d'après l'étalonnage de Wittig, à une pression de 230 kbar, ce qui est en bon accord avec une pression de transition de 220 kbar à l'ambiante.

c) Variation de la résistance du Gap métallique entre l'ambiante et 10 K  
.....

Le tableau ci-dessous donne quelques valeurs de R en fonction de T à 230 kbar.

T(K)	300	77	32,4	15	10
R( $\Omega$ )	7,262	6,955	6,947	6,942	6,941

Ces résultats se caractérisent par le faible rapport de résistivité du matériau. Ceci peut indiquer qu'il existe dans l'échantillon des zones non transitées (réf. 49).

Un début de décomposition du matériau dans la phase métallique (voir § suivant) peut aussi être dû à l'origine d'une forte concentration de défauts de structure.

d) Supraconductivité du GaP dans sa phase métallique  
.....

La résistivité du GaP métallique à basse température ( $2 K \leq T \leq 8 K$ ) est présentée sur la figure III.47 avec les résultats antérieurs de Vereschagin et collab.. Nos mesures confirment l'existence d'une transition autour de 6 K, mais l'utilisation d'une méthode à 4 fils nous permet d'affirmer que

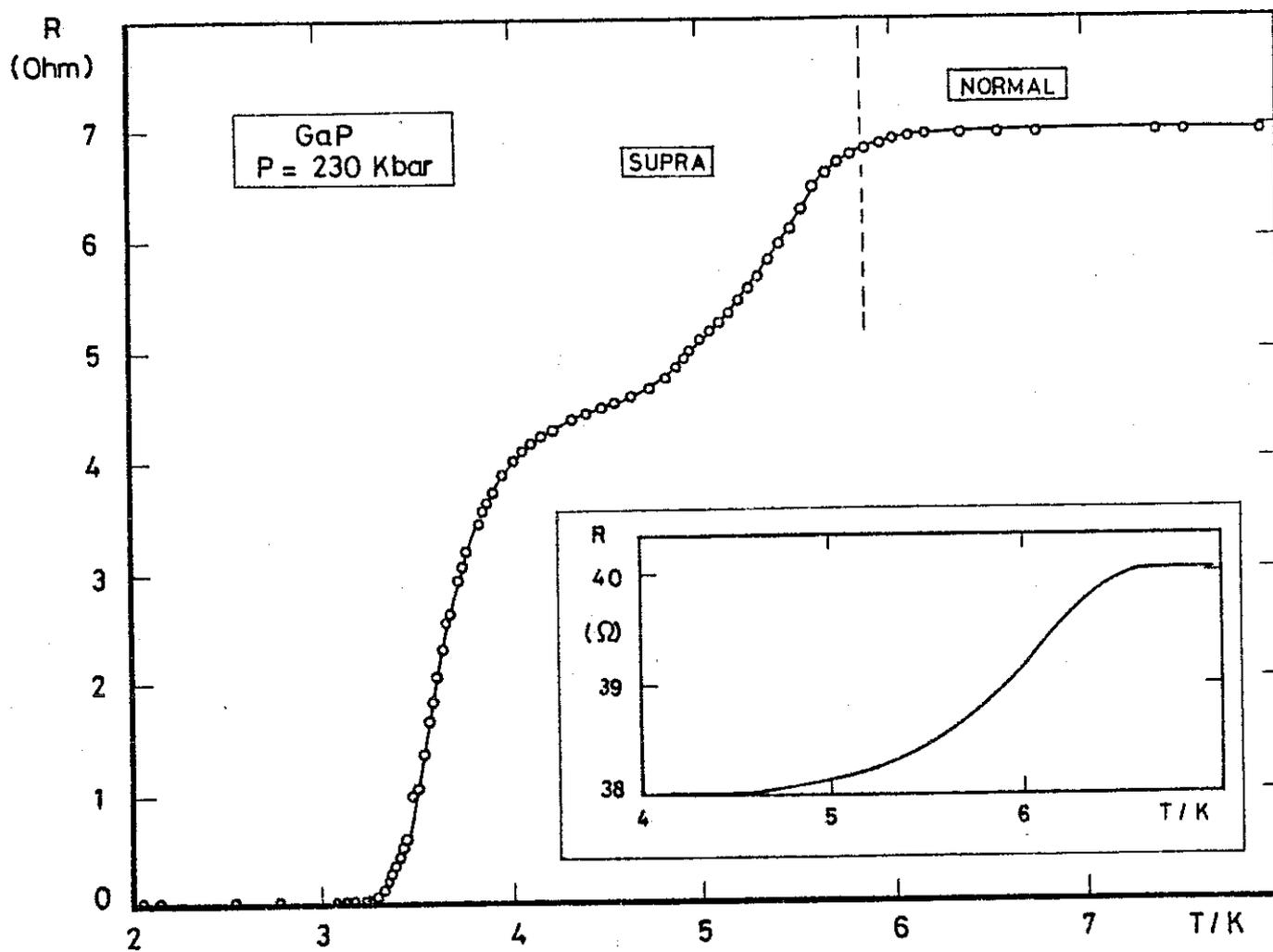


Figure III.47 : Courbe  $R(T)$  de GaP sous pression. Encart : Résultats Vereshagin et collab. (Réf. 47).

la résistance ne tombe pas à zéro. D'ailleurs, l'étude au-dessous de 4,2 K révèle une seconde transition centrée à  $T_c = 3,7$  K avec une résistance inférieure au milliohm pour  $T < T_c$ .

L'existence de cette seconde transition avait déjà été signalée par Wittig et collab. (Réf. 48), qui donnaient  $T_c = 3,85$  K pour  $P = 220$  kbar avec un échantillon en poudre. Cependant, ces auteurs ne retrouvaient pas la transition à 6 K annoncée par le groupe soviétique. Aucune explication n'était proposée pour résoudre ce désaccord.

En s'appuyant sur des mesures optiques effectuées dans une cellule diamant, Pinceaux et collab. (Réf. 49) ont émis l'hypothèse que le passage de GaP à l'état métallique s'accompagne d'une décomposition progressive du cristal résultant d'un réarrangement des liaisons atomiques. Ce phénomène pourrait expliquer l'existence d'une supraconductivité associée à la présence de gallium libre. Celui-ci a un  $T_c$  d'environ 7,6 K à pression nulle. La température critique du gallium sous pression est connue jusqu'à 35 kbar d'après les travaux de Buckel et Gey (Réf. 50) et le  $dT_c/dP$  vaut  $-(30 \pm 2)$  mK/kbar. Nous n'avons pas connaissance de résultats expérimentaux pour la gamme de pressions qui nous intéresse.

Une autre éventualité intéressante est la supraconductivité du phosphore (Réf. 51) : d'après des travaux très récents de Wittig (Réf. 52) le  $dT_c/dP$  pour  $P > 200$  kbar est positif et très fort. Pour  $P = 230$  kbar, la température critique se situerait aux environs de 7,5 K.

Il est important de remarquer qu'une mesure de résistivité est très sensible à la présence de faibles concentrations de phases parasites supraconductrices.

Les résultats que nous avons présentés sont trop fragmentaires pour permettre une conclusion définitive. On peut, cependant, retenir les points suivants :

- la transition s.c. métal à 300 K est confirmée sur un échantillon massif ;
- il existe certains indices d'une décomposition du cristal dans la phase métallique ;
- la transition (non reproductible) autour de 6 K pourrait être due à la supraconductivité d'une faible fraction de phosphore libre ;
- l'origine du  $T_c$  de 3,7 K est douteuse et son caractère intrinsèque reste à confirmer.

III.6.2. Etude d'un composé de valence intermédiaire :  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ HIGH-PRESSURE VALENCE INSTABILITY AND  
 $T_c$  MAXIMUM IN SUPERCONDUCTING  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ 

B. Bellarbi, A. Benoît, D. Jaccard\* and J.M. Mignot

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,  
C.N.R.S., BP 166 X, 38042 Grenoble-Cédex, France

and

H.F. Braun

Département de Physique de la Matière Condensée,  
Université de Genève, 24 Quai Ernest-Ansermet,  
1211 Geneve 4, Switzerland

(voir annexe)



CHAPITRE IV

---

MESURE DE POUVOIR THERMOELECTRIQUE



Ce chapitre décrit la mise au point d'une méthode de mesure du pouvoir thermoélectrique sous pression (0 - 240 Kbar) en fonction de la température (1,2 - 300 K).

Nous allons scinder notre travail en deux parties. La première est la mise au point de la méthode en faisant varier la pression à la température ambiante. La seconde consiste à faire un balayage en température à pression constante.

#### IV.1 - PRINCIPE DE LA METHODE

##### a) Méthode différentielle

Le pouvoir thermoélectrique (PTE) absolu  $S$  d'un matériau est défini par :

$$S = \frac{1}{|e|} \frac{d\bar{\mu}}{dT} \quad (1)$$

où  $\bar{\mu}$  est le potentiel électrochimique,  $T$  la température et  $e$  la charge de l'électron.

Expérimentalement,  $S$  est généralement déterminé à partir de la mesure de la force électromotrice d'un couple composé du matériau étudié  $X$  et d'une référence  $A$  de pouvoir thermoélectrique connu (figure IV.1). Cela suppose évidemment que l'on connaisse le gradient de température appliqué à l'échantillon.

Etant données les dimensions des cellules de pression,  $\Delta T$  ne peut pas être obtenu par la simple mesure de deux thermomètres. Au lieu de cela, nous utilisons à nouveau une mesure de thermocouple en introduisant une seconde référence  $B$ .

Le résultat est le montage représenté sur la figure IV.2 connu sous le nom de méthode des deux thermocouples

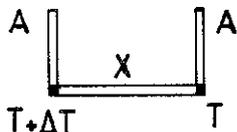


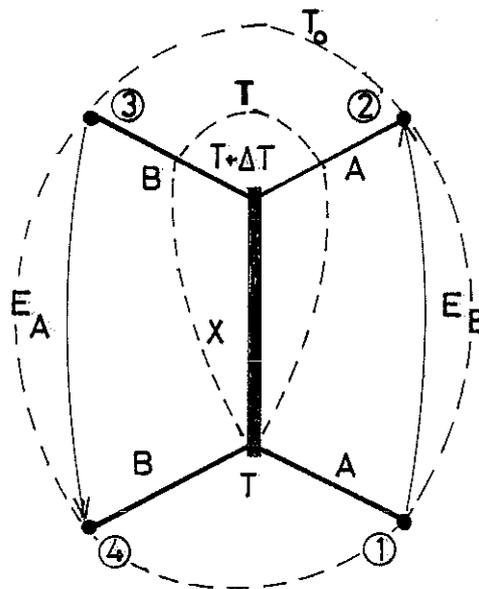
Figure IV.1 : méthode différentielle de mesure de PTE



b) Calcul des tensions thermoélectriques

Soient  $E_A$  et  $E_B$  les tensions apparaissant aux bornes des branches A-X-A et B-X-B respectivement (figure IV.2). Les extrémités 1, 2, 3 et 4 sont à la même température  $T_0$ . Calculons le potentiel électrochimique dans chacune des deux branches précédentes.

Figure IV.2 : Méthode des deux thermocouples proposée par A. Conan et al. (Réf. 53).



. Branche A-X-A :

L'intégration de la relation (1) le long de A-X-A donne en tenant compte de la continuité de  $\bar{\mu}$  aux jonctions :

$$\bar{\mu}_2(T_0) - \bar{\mu}_1(T_0) = \bar{\mu}_A(T) - \bar{\mu}_X(T) = |e| \int_T^{T + \Delta T} (S_X - S_A) dT$$

Or,  $\bar{\mu} = \mu - |e| V$

où  $\mu$  est le potentiel chimique et  $V$  l'énergie potentielle électrostatique.

Nous aurons donc :

$$\bar{\mu}_2(T_0) = \mu_2(T_0) - |e| V_2(T_0)$$

$$\bar{\mu}_1(T_0) = \mu_1(T_0) - |e| V_1(T_0)$$

Finalement, la différence de potentiel entre les points 1 et 2 est :

$$V_2 - V_1 = \int_T^{T + \Delta T} (S_X - S_A) dT$$

. Branche B-X-B :

Un calcul analogue donne :

$$V_A - V_B = \int_A^{T + \Delta T} (S_X - S_B) dT$$

Si nous supposons que le gradient de température entre les deux extrémités de X est petit, nous pouvons écrire :

$$E_A = (V_2 - V_1) = (S_X - S_A) \cdot \Delta T \quad (2)$$

$$E_B = (V_4 - V_3) = (S_X - S_B) \cdot \Delta T$$

De ces deux relations, nous pouvons tirer :

$$S_X - S_A = \frac{E_A}{E_B - E_A} (S_A - S_B)$$

ou, en posant  $S_X - S_A = S_{A/X}$  et  $S_A - S_B = S_{B/A}$

$$S_{X/A}(\bar{T}) = \frac{E_A}{E_A - E_B} S_{B/A}(\bar{T}) \quad (3)$$

avec  $\bar{T} = T + \frac{\Delta T}{2}$ , la température moyenne de l'échantillon X.

Il suffit donc de choisir deux métaux A et B constituant un thermocouple étalonné pour déterminer  $S_{X/A}$  après avoir mesuré  $E_A$  et  $E_B$ . Si  $S_A$  est connu, nous accédons ainsi à  $S_X$ .

Nous remarquons donc qu'à l'aide de cette méthode la mesure de  $\Delta T$  n'est pas nécessaire.

### c) Incertitude sur $S_X$

Si nous supposons que l'erreur sur  $S_A$  et  $S_B$  est négligeable, la différentiation de la relation (3) donne :

$$dS_X = \frac{E_A dE_B - E_B dE_A}{(E_A - E_B)^2} (S_A - S_B)$$

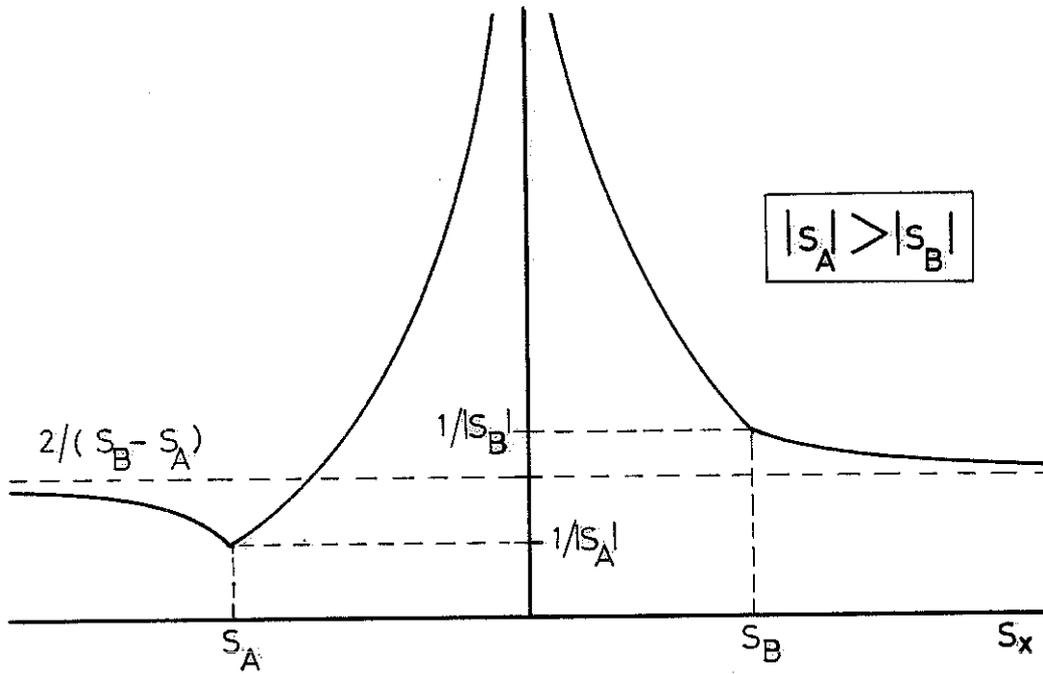


Figure IV.3a : Variation de l'erreur relative  $\frac{\Delta S_x}{|S_x|}$  en fonction de  $S_x$ .

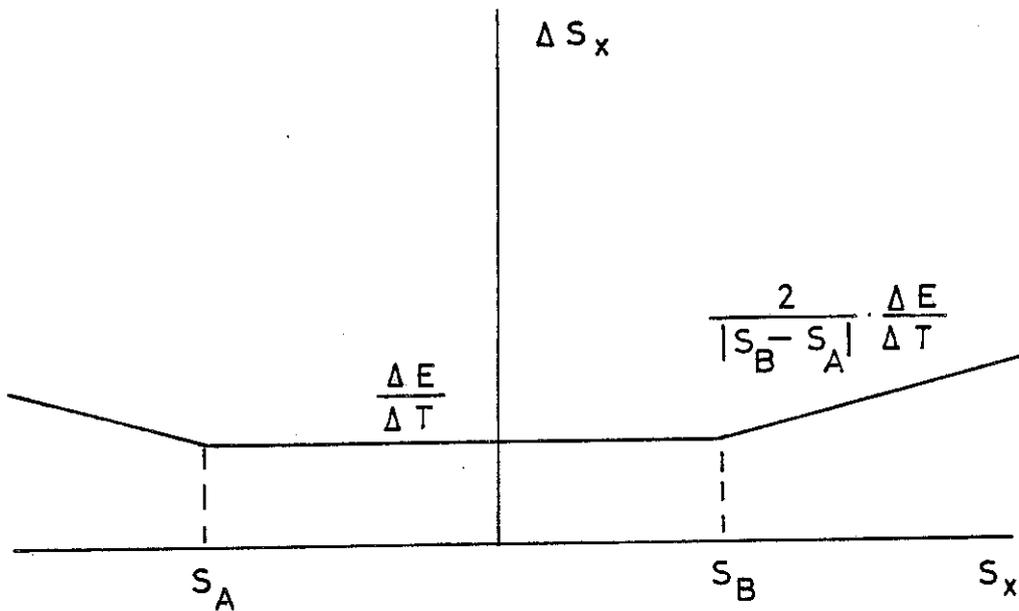


Figure IV.3b : Variation de l'erreur absolue  $\Delta S_x$  en fonction de  $S_x$

$dS_x$  est majorée par :

$$S_x = \frac{|E_A| \Delta E_B + |E_B| \Delta E_A}{(E_A - E_B)^2} (S_A - S_B) \quad ; \quad \text{si } \Delta E_1 = \Delta E_2 = \Delta E$$

$$S_x = \frac{|E_A| + |E_B|}{(E_A - E_B)^2} \cdot \Delta E (S_A - S_B)$$

Les variations de l'erreur relative  $\frac{\Delta S_x}{S_x}$  est donnée par la courbe a de la figure IV.3.

L'erreur absolue  $\Delta S_x$  représentée sur la figure IV.3b est constante et égale à  $\frac{\Delta E}{\Delta T}$  (de l'ordre de 0,5  $\mu\text{V/K}$ ) quand  $S_x$  est compris entre  $S_A$  et  $S_B$ . En dehors de cet intervalle,  $\Delta S_x$  est proportionnel à  $S_x$  avec une pente égale (en valeur absolue) à  $\frac{2^x}{|S_B - S_A|} \cdot \frac{\Delta E}{\Delta T}$  (de l'ordre de 0,07).

#### d) Convention de signe du PTE

Le pouvoir thermoélectrique absolu  $S$  d'un matériau sera compté négativement (fig. IV 4a), si l'extrémité chaude de l'échantillon est au potentiel électrique le plus élevé.

Cette situation est celle d'un métal pour lequel on peut négliger la dépendance en énergie du libre parcours moyen. On peut se la représenter comme une "accumulation" d'électrons à l'extrémité froide de l'échantillon.

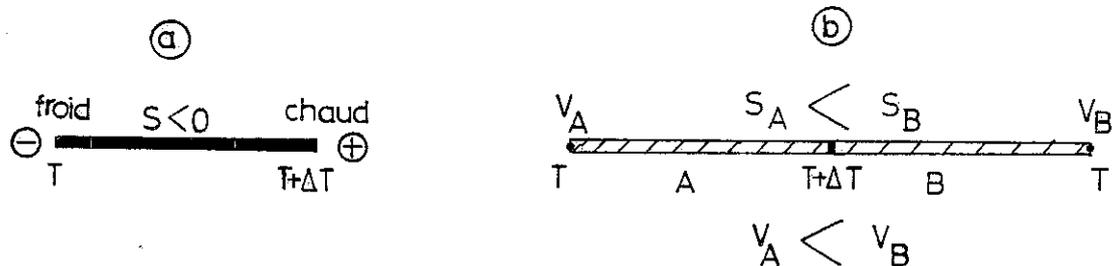
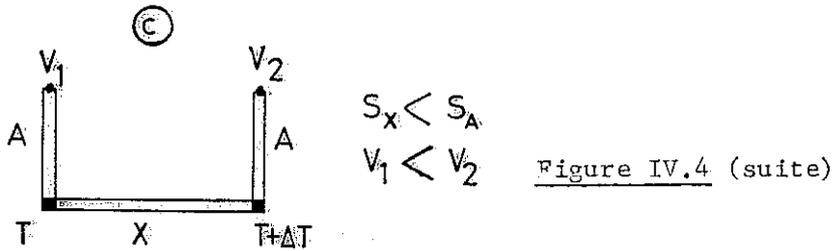


Figure IV.4 : convention de signe du PTE

Il en résulte que dans le cas d'un thermocouple composé de deux matériaux de pouvoirs thermoélectriques  $S_A < S_B$ , si les extrémités sont à la température  $T$  (fig. IV 4b) et la jonction à la température  $T + \Delta T$ , alors  $V_A$  est inférieur à  $V_B$ .

Dans le cas de notre configuration, si  $S_x < S_A$  (fig. IV.4c), les tensions thermoélectriques apparaissant aux points 1 et 2 sont telles que  $V_2 < V_1$ .



#### IV.3 - DESCRIPTION DE LA CELLULE

La cellule de pression est la même que celle utilisée pour les mesures de résistivités présentées au chapitre précédent. Seuls diffèrent les éléments de mesure à l'intérieur de la cellule (fig. IV.5). La cellule contient essentiellement l'échantillon à étudier, l'élément de chauffage permettant de créer le gradient  $T$  dans l'échantillon et les deux thermocouples pour mesurer les f.e.m  $E_1$  et  $E_2$ . Pour sa grande sensibilité à basse température (voir fig. IV.6), nous utilisons le couple (Au + 0,07 at % Fe/chromel). Le fil de chromel est disponible dans un diamètre convenable d'environ 20  $\mu\text{m}$ . En revanche, le plus petit diamètre de fil d'Au-Fe disponible actuellement est de 80  $\mu\text{m}$  (Leico Industry, New York). Nous avons donc dû aplatir l'extrémité du fil sur une longueur d'environ 10 mm pour lui donner la forme d'un ruban d'épaisseur environ 0,04 mm qu'on retaille ensuite longitudinalement pour obtenir une largeur de 0,06 mm. Les fils ainsi préparés ont ensuite été recuits sous vide à 350°C pendant 20 mn. D'après les mesures de Rosenbaum (Réf. 54-55), l'effet du laminage sur le PTE de l'AuFe à l'ambiante est selon toute vraisemblance négligeable.

L'élément de chauffage est un alliage de nickel-chrome (Karma) choisi pour sa résistivité élevée (130  $\mu\Omega\text{cm}$ ) et peu dépendante de la température. Les dimensions sont d'environ 0,5 x 0,1 x 0,02 mm<sup>3</sup> et la résistance obtenue de l'ordre de 0,3  $\Omega$ . Avec un courant de 20 à 500 mA, la puissance dissipée peut atteindre 75 mW.

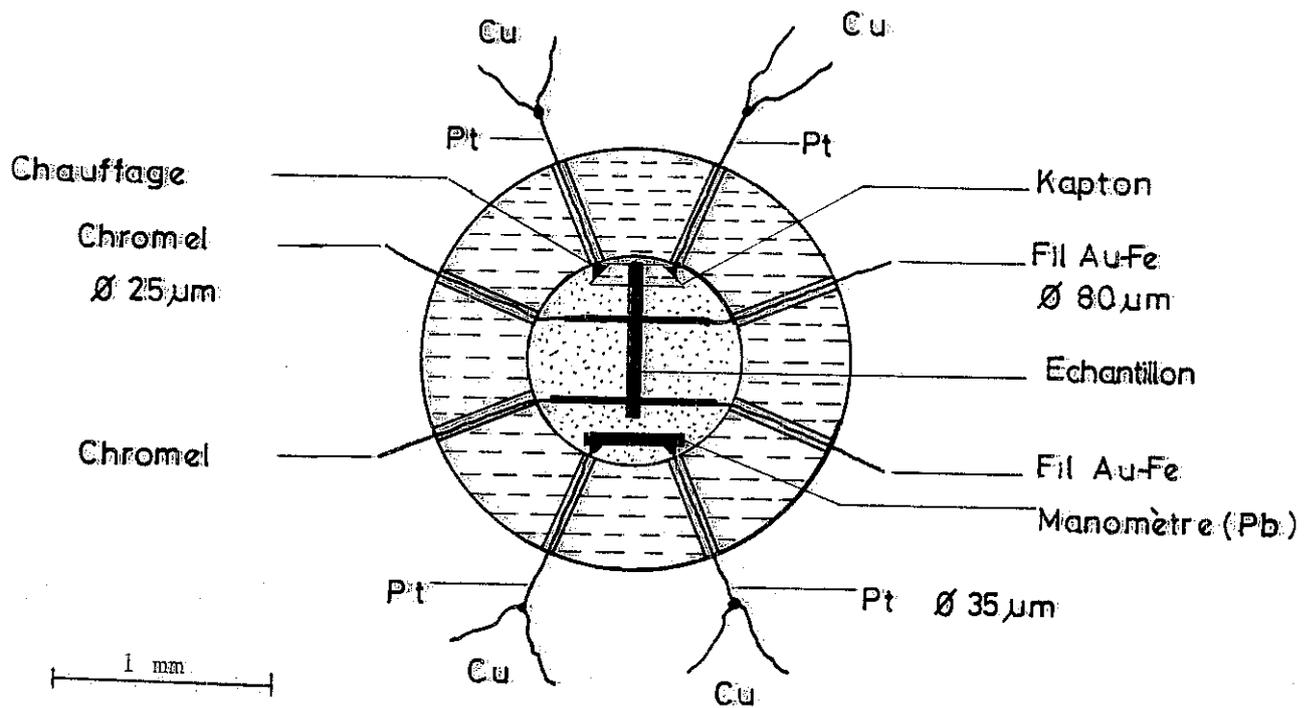


Figure IV.5 : cellule de pouvoir thermoélectrique sous pression

Pour avoir un gradient suffisant, une extrémité de l'échantillon est mise en bon contact thermique avec l'élément de chauffage. L'isolation électrique est obtenue en intercalant une feuille en Kapton très mince ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ). Les deux extrémités de l'échantillon sont intercalées entre les contacts des thermocouples afin d'avoir une bonne thermalisation entre les deux.

Des précautions ont été prises pour disposer l'échantillon perpendiculairement au chauffage afin que l'ensemble échantillon + contacts du thermocouple soit approximativement sur une même isotherme. La largeur des contacts a été réduite au maximum ( $60 \mu\text{m}$  sur une longueur de l'échantillon d'environ  $0,8 \text{ mm}$ ).

A l'extérieur de la cellule, les fils des thermocouples sont raccordés par soudure indium à des fils de cuivre de  $\varnothing 0,1 \text{ mm}$ . Ces contacts sont fixés sur la bague de Cu-Be qui frette l'enclume et isolés électriquement par une couche de résine époxy.

Les tensions thermoélectriques  $E_1$  et  $E_2$  sont mesurées avec un nanovoltmètre numérique KEITHLEY 181 ayant une grande impédance d'entrée ( $> 10 \Omega$ ) et une sensibilité d'environ  $10 \text{ nV}$ . Pour chaque mesure, les valeurs résiduelles  $E_1^0$  et  $E_2^0$  en l'absence de gradient sont déterminées et retranchées à  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

Les deux fils de chauffage qui sont parcourus par des courants importants sont complètement séparés des quatre fils de mesure des tensions thermoélectriques.

#### IV.3 - MESURE DE PTE EN FONCTION DE P (0 - 240 Kbar) ET T (1,2 - 300 K)

L'étude que nous avons menée comporte deux volets :

- la mesure de PTE à pression variable et  $T = 300 \text{ K}$
- la mesure de PTE à  $P = \text{Cste}$  et  $T$  variable.

#### IV.3.1 - Mesure de PTE à T = 300 K et P variable

Notre objectif final étant la mesure du PTE à basse température, nous avons exclusivement travaillé avec le thermocouple Au.Fe 0.07 at %-chromel qui présente la meilleure sensibilité dans cette gamme. L'effet de la pression est mal connu. D'après les travaux faits par Bundy (Réf. 56) le couple chromel-alumel est presque constant entre 0 et 100 kbar (variation d'environ 1 %). Nous pensons donc qu'un éventuel effet de la pression sur notre thermocouple serait dû principalement à la variation du PTE de l'AuFe.

A la température ambiante (T = 300 K), le pouvoir thermoélectrique absolu de l'AuFe est d'environ 0,35  $\mu\text{V}/\text{K}$  contre 23  $\mu\text{V}/\text{K}$  pour le chromel. Par conséquent, même si l'AuFe varie de 100 % sous pression, nous ne commettrons qu'une erreur de 1,5 % sur ( $S_K - S_X$ ) en le supposant constant.

Le gradient de température  $\Delta T$  dans l'échantillon est établi en envoyant un courant dans l'élément de chauffage. La différence de température T, pour un courant donné, dépend de plusieurs facteurs. Les plus importants, sont dans notre cas, les conductivités thermiques du diamant compax (très élevée) et de l'échantillon.

A titre d'exemple, avec un courant de 100 mA, nous obtenons un  $\Delta T = 350$  mK avec un échantillon d'ytterbium à pression nulle. Quand la pression croît, le gradient diminue de façon importante et n'est plus que de 10 mK à 60 kbar. En augmentant le courant jusqu'à 250 mA, nous obtenons  $\Delta T = 20$  mK à 200 kbar, ce qui est, en général, suffisant pour mesurer avec une bonne précision les tensions  $E_1$  et  $E_2$ .

La forte chute du gradient T en fonction de P est due essentiellement à la conductivité thermique du diamant compax. En effet, quand la pression augmente, la distance entre l'élément de chauffage et la surface des enclumes (égale à l'épaisseur de la stéatite) diminue et la plus grande partie de la chaleur produite se dissipe ainsi dans les enclumes.

Les séquences de la mesure de PTE en fonction P sont les suivantes : le courant de chauffage étant coupé, nous appliquons la pression désirée. Après stabilisation de la pression, nous alimentons en courant continu l'élément de

chauffage. Nous suivons l'évolution de la f.e.m. thermoélectrique sur le nanovoltmètre. Quand l'indication se stabilise, nous relevons les deux f.e.m  $E_1$  et  $E_2$ . La pression suivante ne sera appliquée qu'après le retour à l'équilibre thermique.

IV.3.2 - Mesure de PTE à  $P = \text{cte}$  et  $T$  variable (1,2-300 K) : étude d'un échantillon de plomb

a) Mesures à pression nulle

L'échantillon test que nous avons choisi est le plomb. Son pouvoir PTE mesuré par Christian et al (1958) et R.B. Roberts (1977) est faible et négatif sur toute la gamme de température (voir fig. IV.6). Le Pb est, en outre, supraconducteur en dessous de 7,2 K ( $P = 0$ ) et son PTE absolu est alors rigoureusement nul (Réf. 57).

Dans un premier temps, nous nous sommes assurés que la f.e.m. thermoélectrique relevée était bien proportionnelle à la puissance dissipée pour créer le gradient de température. Cela nous permet de vérifier que pour de faibles écarts de températures, le PTE est constant.

Ces essais ont été effectués à la température ambiante, à l'azote liquide (77 K) et à l'hélium liquide (4,2 K). Les résultats sont rassemblés dans la figure (IV.7a et b) avec en ordonnée la f.e.m. thermoélectrique  $E$  et en abscisse le carré du courant qui est proportionnel à la puissance dissipée.

Nous remarquons que la tension thermoélectrique Au-Fe/Pb/AuFe  $E_1$  est linéaire en fonction de la puissance dissipée jusqu'à des courants d'environ 50 mA.

La f.e.m  $E_2$  chromel/Pb/chromel présente un domaine de linéarité plus restreint ( $T = 4,2$  K) jusqu'à environ 40 mA.

Le changement de la pente d'une température à l'autre s'explique par la variation du PTE de l'AuFe et du chromel et par la modification des échanges thermiques en fonction de la température.

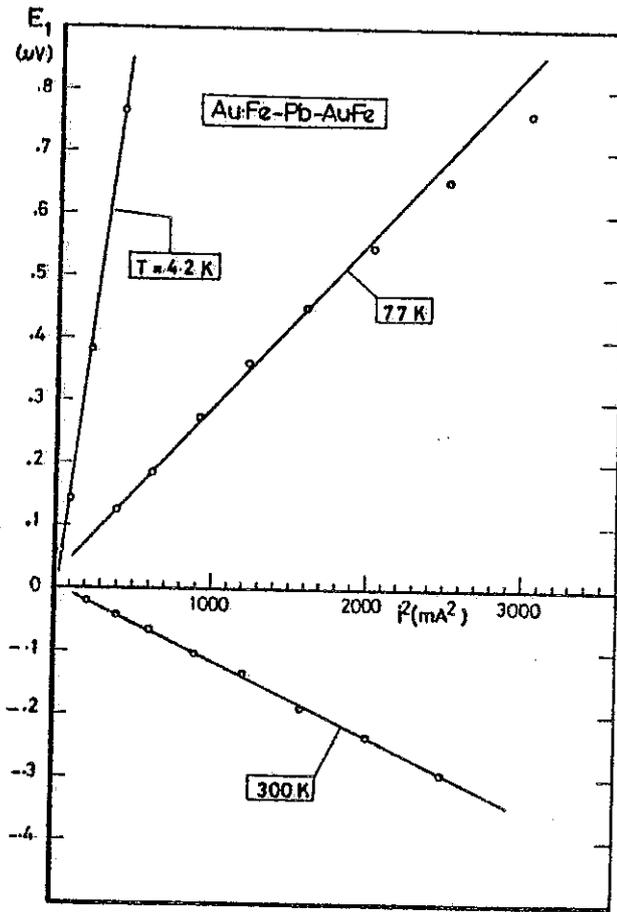


Figure IV.7a : Tension thermoélectrique  $E_1$  en fonction du carré du courant de chauffage  $i^2$

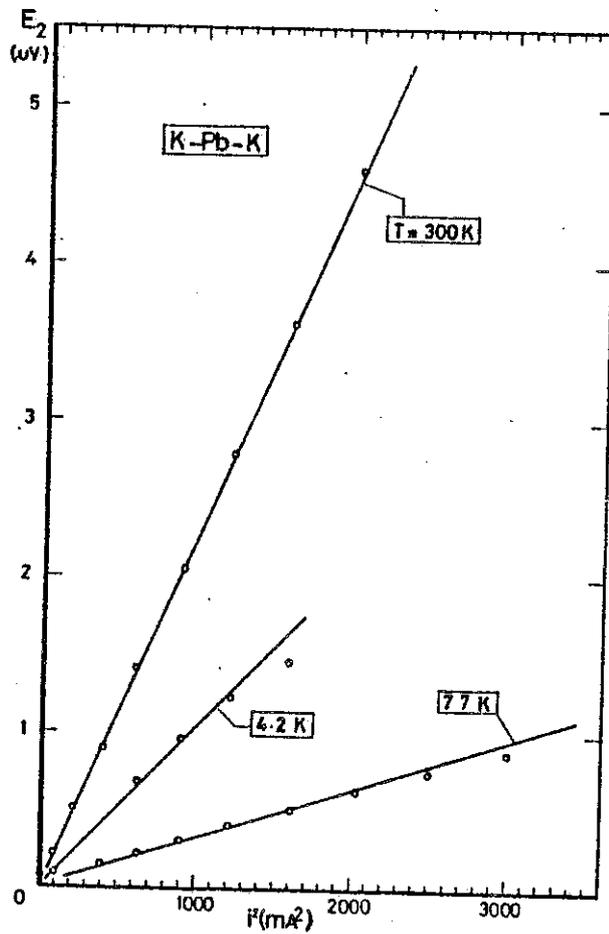


Figure IV.7b : Tension thermoélectrique  $E_2$  en fonction du carré du courant de chauffage  $i^2$

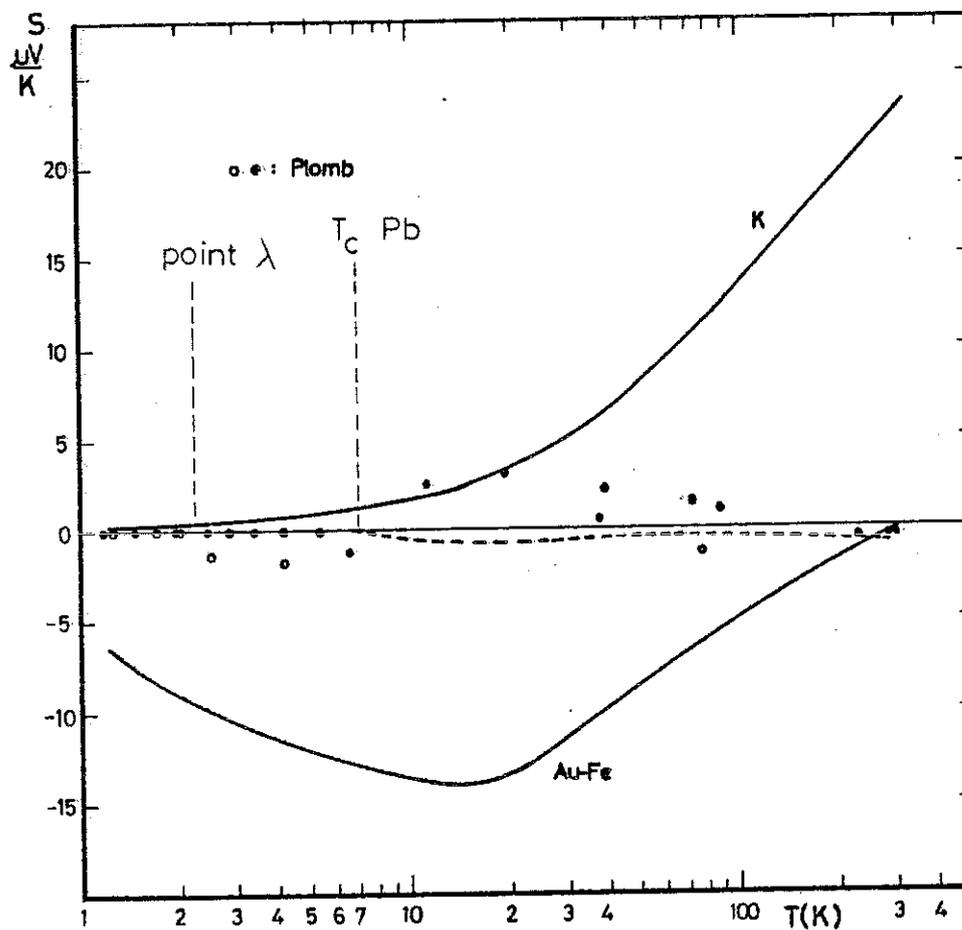


Figure IV.6 : Pouvoir thermoélectrique du plomb.

En trait plein : PTE chromel (K) et Au-Fe

En pointillés : PTE du plomb (d'après R.B. Robert)

o ● : Nos mesures de PTE du Pb

Le PTE du plomb tel que nous l'avons mesuré en fonction de la température est présente sur la figure IV.6. Nous avons reporté également les PTE du chromel et de l'AuFe utilisés comme références, ainsi que les résultats obtenus antérieurement par Roberts (Réf. 57) sur des échantillons beaucoup plus grands (mesurés à  $P = 0$ ). On voit que l'allure générale de la courbe correspond bien aux résultats publiés précédemment. Un excellent accord quantitatif est même obtenu à la température ambiante ( $S(300\text{ K}) = -1 \pm 0,4 \mu\text{V/K}$ ). En revanche, les déviations observées, notamment vers 20 K et à très basse température dépassent largement l'incertitude des mesures ( $\Delta S \sim 0,5 \mu\text{V/K}$ ). L'analyse des résultats obtenus au-dessous de 4,2 K avec la cellule immergée dans l'hélium liquide permet de mieux cerner l'origine de ces problèmes. Avec des fils d'AuFe laminés et non recuits, le PTE mesuré à 4,2 K pour le plomb dans l'état supraconducteur était d'environ  $-4 \mu\text{V/K}$ . Après recuit des fils (20 mn à  $350^\circ\text{C}$ ), cette valeur passe à  $-2 \mu\text{V/K}$ , voire à 0 pour une des cellules étudiées. En revanche, pour  $T < 2,17\text{ K}$ , le PTE mesuré est nul dans tous les cas. La figure IV.6 montre clairement le changement de régime qui s'opère autour du point lambda. Il est évident que ce comportement est dû à l'amélioration brutale des échanges thermiques lorsque l'hélium devient superfluide.

On peut remarquer que notre méthode de mesure suppose que les jonctions Au-Fe-Cu (ou chromel-Cu) à l'extérieur de la cellule soient toutes les deux à la même température, sinon les f.e.m.  $E_1$  ou  $E_2$  mesurées contiennent un terme supplémentaire,  $(S_{\text{Cu}} - S_{\text{K}}) \cdot \delta T$  (ou  $(S_{\text{Cu}} - S_{\text{Au-Fe}}) \cdot \delta T$ ) où  $\delta T$  est la différence de température entre les deux jonctions et  $S_{\text{Cu}}$  le PTE absolu du cuivre.

Pour connaître l'importance de cet effet, on pourrait court-circuiter les 2 fils de chromel (ou les 2 fils d'Au-Fe) entre eux à l'intérieur de la cellule et mesurer le signal résiduel.\*

L'espace très réduit entre les enclumes ne permet pas de thermaliser les jonctions sur un bloc de cuivre tout près de la sortie de la cellule. Un essai effectué en collant les jonctions sur un anneau de cuivre très mince (épaisseur : 0,2 mm) lui-même collé à la partie en CuBe de l'enclume ne s'est pas traduit par une amélioration nette dans les valeurs mesurées.

---

\* Pour vérifier que les problèmes ne proviennent pas du passage du courant dans le circuit de chauffage, nous avons ajouté un fil supplémentaire à une extrémité de l'élément de Karma. Lorsque le courant circule sans traverser la résistance, aucune tension thermoélectrique n'apparaît dans le circuit de mesure.

## b) Mesures sous pression

La réalisation des expériences à basse température ne pose pas de problèmes nouveaux. En revanche, l'analyse des résultats suppose que l'on connaisse la dépendance en pression des PTE de référence. Celle-ci est probablement faible pour le chromel, comme c'était déjà le cas à 300 K. Dans le cas de l'AuFe, la propriété mise à profit pour obtenir un PTE absolu important à basse température est l'effet Kondo d'impuretés magnétiques diluées (0,07 % at de Fe  $\sim$  0,4 K). Ceci se manifeste par une anomalie dans la courbe  $S(T)$  passant par un maximum très étalé autour de 15 K. Par ailleurs, des mesures de résistivité ont montré que  $T_K$  augmente avec la pression et double sa valeur aux environs de 70 kbar (Réf. 58). Dans ces conditions, l'hypothèse d'un PTE indépendant de la pression n'est évidemment pas justifiée, en particulier aux très basses températures. Au-dessus de 20 K, D. Jaccard a comparé les résultats obtenus sur un échantillon de  $CeCu_2Si_2$  en utilisant jusqu'à 70 kbar la courbe  $S_{AuFe}(T)$  à  $P = 0$  avec des mesures faites indépendamment à l'aide d'un couple Chromel/Constantan (supposé lui-même indépendant de  $P$ ) : l'accord entre les deux séries de résultats est satisfaisant, ce qui suggère que l'approximation faite sur le PTE de l'AuFe reste acceptable pour une étude semi-quantitative (évolution des courbes  $S(T)$  avec la pression). L'étape suivante consiste évidemment à entreprendre un véritable étalonnage du couple AuFe/K sous pression.

## IV.4 - ETUDE DU PTE SOUS PRESSION DE L'YTTERBIUM A T = 300 K

Ce système a été choisi parce qu'il présente une succession d'anomalies très caractéristiques en fonction de la pression dans la gamme accessible à nos mesures. L'étude a été effectuée sur un échantillon de pureté 3N. Les résultats sont présentés sur la figure (IV.8). Le premier maximum autour de 10 kbar correspond au début de la transition semi-métal  $\rightarrow$  semi-conducteur (Réf. 59). Il est suivi d'une décroissance continue du PTE qui devient négatif au-dessus de  $\approx$  25 kbar. La transition structurale fcc  $\rightarrow$  bcc à 40 kbar s'accompagne d'un nouveau changement de signe. Le PTE diminue ensuite dans la phase haute pression. L'origine du très large maximum vers

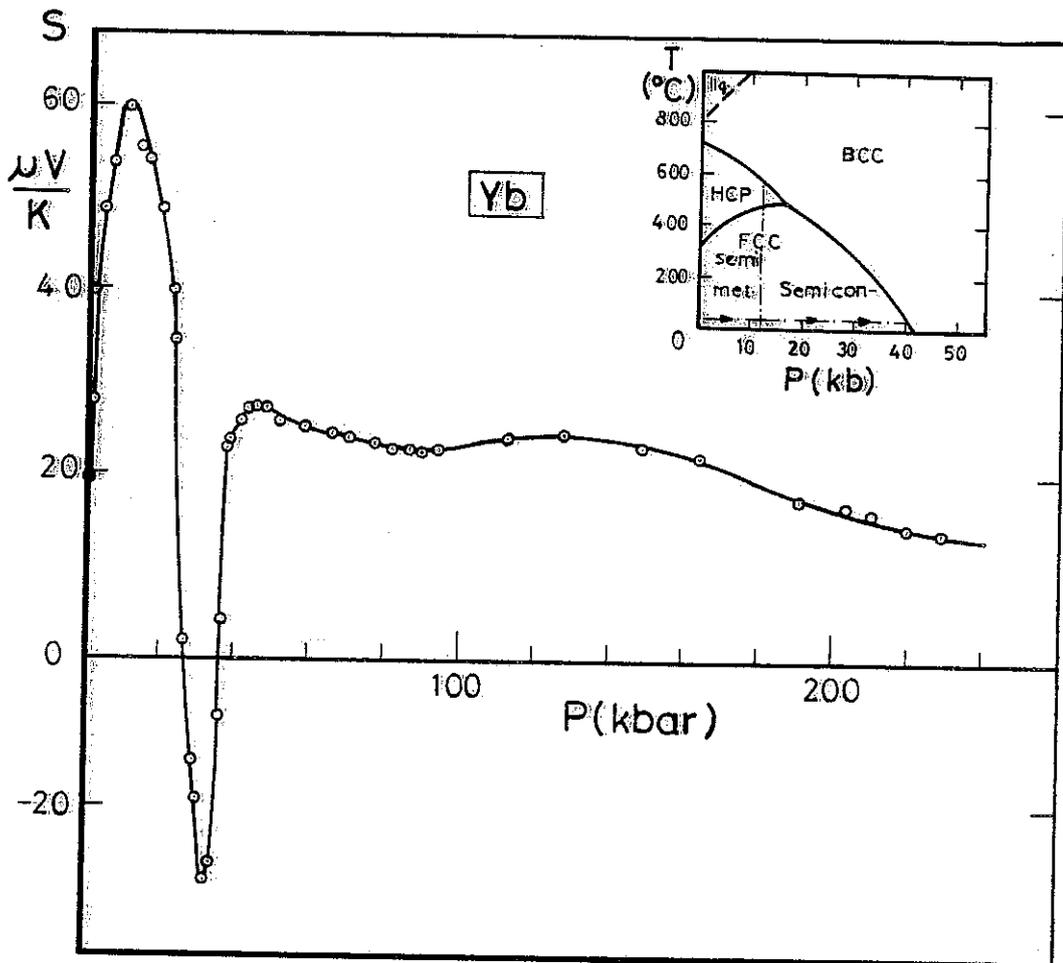


Figure IV.8 : Pouvoir thermoélectrique de l'Ytterbium sous pression. Encart : diagramme P-T de l'Ytterbium. La phase H.C.P. stable de 0 à 300 K jusqu'à 2 kbar en l'absence de défauts n'est pas représentée. (Réf. 59).

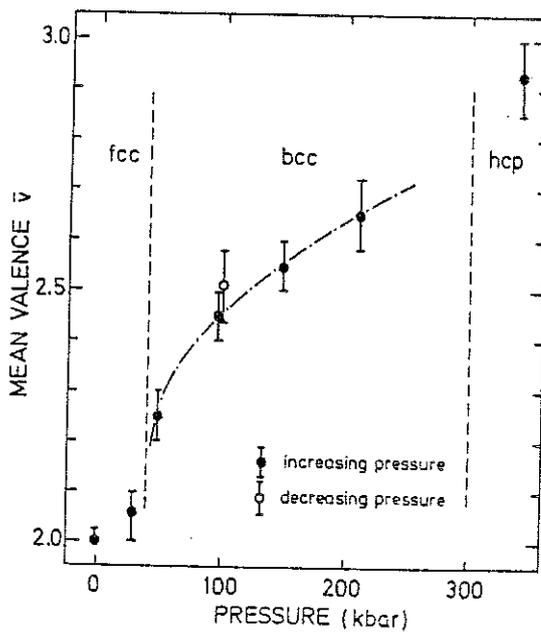


Figure IV.9 : Valence moyenne de l'Ytterbium en fonction de la pression. (Seuils d'absorption X, Réf. 60).

130 kbar est inconnue. Il ne peut en aucun cas correspondre à la transition bcc  $\rightarrow$  hcp trouvée par Holtzapfel et collaborateurs qui se situe, d'après eux, aux environs de 300 kbar et n'est pas observée dans nos mesures. Par contre, des expériences d'absorption (Réf. 60) indiquent une augmentation continue de la valence de l'ytterbium sous pression dans la phase bcc. (fig. IV.9)

Nos mesures sont en bon accord avec les résultats trouvés par ailleurs (Réf. 61,62) en ce qui concerne la séquence et la position en pression des différentes anomalies. Par contre, il existe une forte dispersion entre les valeurs absolues des PTE mesurées par les différents auteurs. L'amplitude du maximum à 10 kbar varie notamment de 20  $\mu\text{V}/\text{K}$  (Réf. 61) à 30  $\mu\text{V}/\text{K}$  (Réf. 62) et même à 60  $\mu\text{V}/\text{K}$  pour nos mesures. M.V. Vedernikov et collab. ont montré (Réf. 63) que l'histoire thermique de l'échantillon a une influence notable sur les valeurs trouvées à  $P = 0$ . Des concentrations d'impuretés différentes peuvent également expliquer une partie des écarts.

#### IV.5 - CONCLUSION

Les premiers résultats obtenus sont très encourageants, puisque le pouvoir thermoélectrique de l'ytterbium a pu être mesuré jusqu'à 230 kbar à la température ambiante. La sensibilité obtenue permet une étude sérieuse de matériaux ayant des PTE de l'ordre de 10  $\mu\text{V}/\text{K}$ .

Néanmoins, certains problèmes de thermalisation doivent encore être résolus pour permettre les mesures de tels PTE jusqu'à la température de l'hélium liquide.

L'application de la méthode à des mesures réellement quantitatives passe par une étude soignée du PTE de l'AuFe sous pression. Ce travail serait d'ailleurs intéressant en lui-même pour tester les modèles théoriques du PTE des alliages Kondo.



C H A P I T R E V

---

CONCLUSION



L'appareillage réalisé a permis d'obtenir une pression de 250 kbar. En réduisant d'un facteur deux les dimensions de la cellule, une pression de 350 kbar pourra être atteinte. Le dispositif se refroidissant facilement jusqu'à 1,2 K, il peut être utilisé à plus basse température par simple suspension à la chambre de mélange d'un réfrigérateur à dilution.

L'effort fait pour préparer des échantillons amincis massifs a été très fructueux dans l'étude du composé  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ . Ce progrès est important, notamment pour des composés très sensibles aux défauts structuraux.

Des nombreux essais et mesures de contrôles effectués, il faut retenir l'observation de la transition semiconducteur métal de GaP à 220 kbar pour  $T = 300$  K. L'étude de sa phase métallique à basse température confirme l'hypothèse émise par Pinceaux et al. d'une décomposition en deux zones, l'une riche en gallium et l'autre en phosphore.

A température ambiante, nous avons réussi à réaliser de bonnes mesures de PTE sous pression. L'exemple difficile du Plomb montre qu'à basse température restent à résoudre des problèmes de thermalisation. Une autre inconnue est la variation sous pression du pouvoir thermoélectrique des alliages AuFe. Il n'existe pas actuellement de théorie assez précise pour prévoir la variation du PTE d'un alliage dont la température de Kondo varie sous pression.

Dans le futur, les expériences à projeter sont la mesure comparative directe des échelles de pression basées sur la fluorescence du rubis et sur la variation de la température de supraconductivité du plomb. Un point important nous semble être la possibilité d'effectuer des changements isothermes de pression, notamment à basse température. Les essais faits par ailleurs ont conduit souvent à la destruction de la cellule. L'étude du comportement des milieux transmetteurs de pressions à basse température s'avère primordiale.

Enfin, il faut souligner que grâce à la haute précision des mesures de tension, les expériences de transport peuvent être le moyen idéal

d'observation de phénomènes difficilement détectables par des mesures théoriquement plus directes. Par exemple, on connaît la difficulté d'extraire un signal magnétique à très hautes pressions, une mesure d'effet Hall anormal sous pression peut suppléer les techniques usuelles une fois vaincues les difficultés communes d'opérer sur des cellules non magnétiques. Il y a donc dans le domaine des hautes pressions un grand intérêt à utiliser la simplicité et la richesse des expériences de transport dont les mécanismes ont été très étudiés ces dernières années.

Dans le domaine des valences intermédiaires, on ne connaît que peu de cas où une transition de phase ait pu être caractérisée expérimentalement alors que des situations variées peuvent être attendues.

ANNEXE



HIGH-PRESSURE VALENCE INSTABILITY AND  $T_c$  MAXIMUM IN  
SUPERCONDUCTING  $CeCu_2Si_2$

B. BELLARBI, A. BENOIT, D. JACCARD<sup>x</sup> and J.M. MIGNOT

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS, B.P. 166 X,  
38042 GRENOBLE Cédex, FRANCE

and

H.F. BRAUN

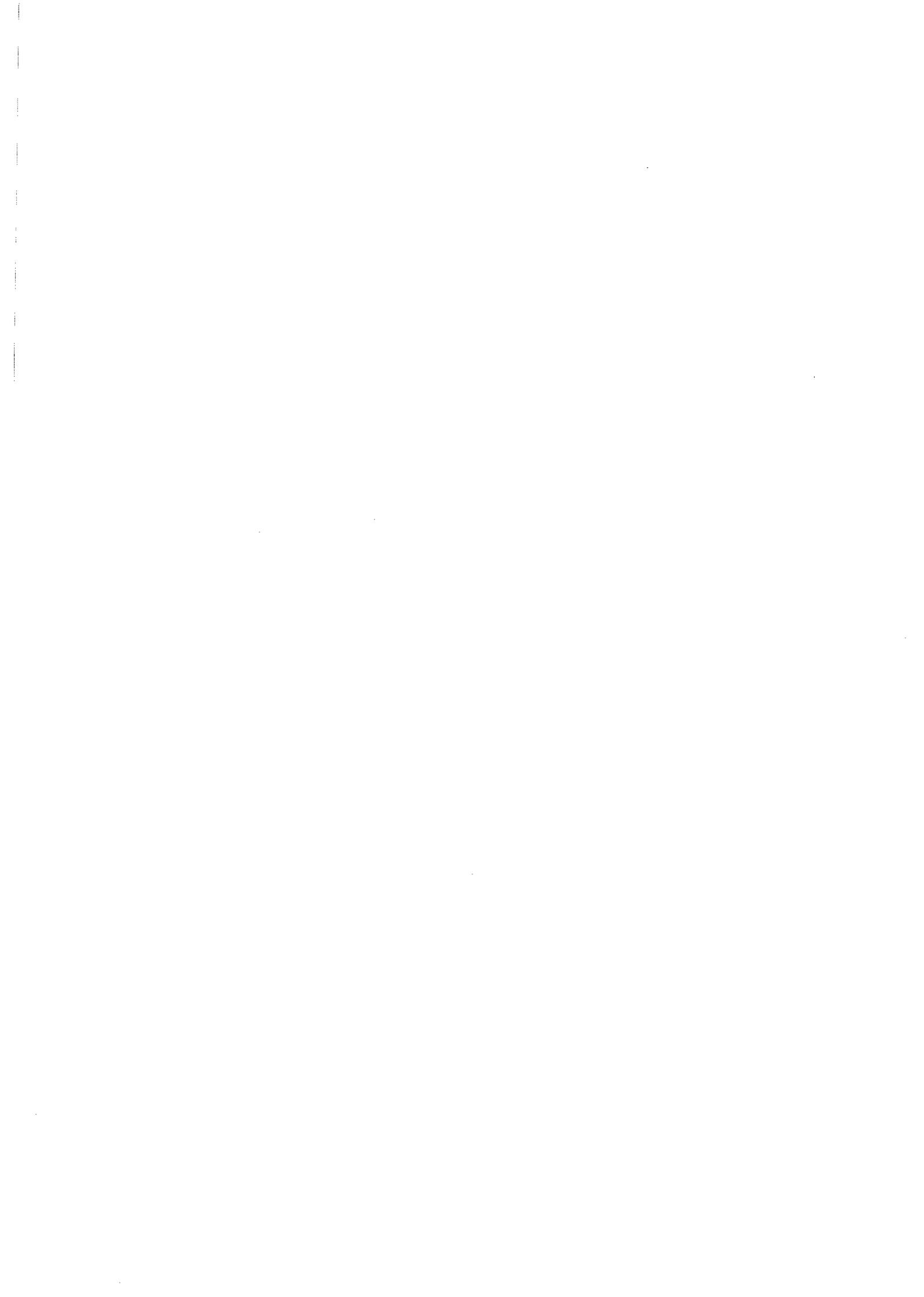
Département de Physique de la Matière Condensée, Université de Genève,  
24, quai Ernest-Ansermet, 1211 Genève 4, SUISSE.

---



## ABSTRACT

The high-pressure electrical resistivity of the Kondo compound  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  was investigated down to the subKelvin temperature range. The main result is the occurrence of a valence transition around 25 kbar, associated with a steep increase of the superconducting critical temperature  $T_c$  to about 2 K. In the intermediate valent phase,  $\partial T_c / \partial P$  is negative, and no evidence for superconductivity is found above 1.2 K for  $P > 100$  kbar. At pressures of the order of 200 kbar, the  $\rho(T)$  curves between 0 and 300 K are similar to those for  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$  at ambient pressure. The preceding results are discussed in terms of a two component (sd + f) picture.



INTRODUCTION

The anomalous physical properties of many RE compounds and alloys are due to the mixing of the localized 4f wavefunction with the conduction band states (1). While a general solution of the so-called "valence instability" problem is not yet at hand, considerable effort has been devoted by experimentalists to building a phenomenology that could account for the variety of practical situations. Taking single-impurity effects as a starting point, one generally discriminates (2) between integral-valent systems in which the resonant scattering of conduction electrons on the impurity site can lead to a strong coupling regime at 0 K (the Kondo effect), and intermediate valent ( $\pm IV$ ) systems whose properties are dominated by quantum fluctuations between two configurations  $4f^n$  and  $4f^{n-1} + [5d6s]$ . In the case of periodic compounds, genuine lattice effects develop at low temperatures and different ground states can result (magnetic ordering, "Fermi liquid", "Fermi gas", superconducting). In the case of cerium, the occurrence of superconductivity was long restricted to compounds with markedly non-magnetic properties ( $CeRu_2$ ,  $CeCo_2$ ), which were considered to be tetravalent.

The observation of bulk superconductivity in the trivalent system  $CeCu_2Si_2$  below  $T_c \approx 0.6$  K (3) therefore raised considerable interest for this system. The normal-state properties are characterized by a very high density of states at the Fermi energy as indicated by the large linear electronic contribution to the specific heat and the strong quadratic term in the electrical resistivity for  $T \rightarrow 0$  (4). In the absence of superconductivity, the low temperature ground state would thus be a Fermi liquid consisting of strongly correlated 4f quasi-particles, very similar to what is observed in  $CeAl_3$  below 0. K. In this study, the stability of this extraordinary state with respect to a pressure-induced valence instability was investigated. The question of the origin of superconductivity in  $CeCu_2Si_2$  was also addressed by tracking the critical temperature and transition width up to 100 kbar.

## EXPERIMENT

The samples used in this study were  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  polycrystals prepared from the elements by arc melting measured amounts of Ce metal (4N Rare Earth Products, Ltd), Cu (4N8, Materials Research Corporation) and Si (5N, Goodfellow Metals). They actually belong to a series of fifteen off-stoichiometric samples synthesized and investigated by Ishikawa et al. (5). Details on the preparation and characterization procedures can be found in that reference. The selected compositions (sample I :  $\text{Ce}_{19.3}\text{Cu}_{42}\text{Si}_{38.7}$  ; sample II :  $\text{Ce}_{19.7}\text{Cu}_{41}\text{Si}_{39.3}$ ) correspond to a slight nominal excess of copper, which is believed to result in more stoichiometric specimens (6). The platelets for the high-pressure experiments (length  $\times$  width = 0.8  $\times$  0.1 mm) were cut from the ingots using a precision tungstene-wire saw (7), then polished on sand-paper to a thickness of approximately 35  $\mu\text{m}$ .

Two experimental setups corresponding to different temperature and pressure ranges were used for measurements on samples I and II respectively. In the first one, a pressure up to 40 kbar was generated between two opposed, Bridgman-type, WC anvils. This assembly could be cooled down to 50 mK in a few hours by use of a fast  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  dilution unit (8). The second device (9) was similar to the one developed by Wittig (10), with synthetic-diamond anvils (11) loaded by a compact cryogenic CuBe press. The maximum pressure was as high as 200 kbar and the lowest accessible temperature about 1.2 K.

In both cases, the samples were embedded in a soft solid material (steatite) providing quasi-hydrostatic conditions (pressure homogeneity better than 10 %). The pressure was deduced from the superconducting transition of a lead strip located very close to the sample inside the pressure cell. True 4-lead resistivity measurements were performed with aid of a high sensitivity ( $< 0.5$  nV) ac bridge (12).

## RESULTS AND DISCUSSION

A major difficulty in using Bridgman anvils for resistivity measurements is to determine the geometrical factor  $\ell/s$  of the specimen. This quantity can actually vary under pressure as a result of contact sliding, closing of cracks and dimensional changes. In our case, the latter term was hopefully limited to the normal compressibility effect by using bulk samples rather than compacted powders. However, one should be careful in assuming  $\ell/s = \text{constant}$  with pressure, especially in the low-pressure regime where the entire (steatite + pyrophyllite) pressure cell builds up with appreciable plastic flow. We therefore measured the room-temperature (RT) resistivity of a larger specimen from the same batch as sample I by the Van der Pauw method in a maraging-steel piston-cylinder clamp. The results up to 20 kbar are presented in figure 1 (inset). The experiment  $\rho$ -P dependence can be represented quite accurately by a straight line of equation  $\rho = \rho_0 + \lambda P$  (1) with  $\rho_0 = 110 \mu\Omega\text{cm}$  and  $\lambda = 1.58 \mu\Omega\text{cm/kbar}$ . The geometrical factor for sample I can now be determined by fitting the Bridgman-anvil data at 15 and 19 kbar to the preceding curve (stars in fig. 1). The fact that the next points (at 24.6, 32.3 and 38.5 kbar) approximately follow the extrapolation of equation (1) suggests that

- i) the variation of  $\ell/s$  is weak in this pressure range and
- ii) the  $\rho$ -P curve does not show a strong curvature up to 40 kbar.

All the very-high-pressure data (i.e. for sample II) were therefore normalized with a constant  $\ell/s$  as indicated on the figure.

### 1. Concentrated-Kondo to intermediate-valence transition :

A selection of  $\rho$ -T curves covering the entire pressure range is presented in figure 2. The ambient-pressure results are in good agreement with those of other authors (13,14), with a negative thermal coefficient of resistivity (TCR) below RT, a flat maximum at about 67 K and a stronger one at  $T_{\text{max}} = 23$  K. The corresponding curve for sample II (not presented for clarity) shows essentially the same behavior ; the lower maximum is still located at 24 K but the other one is now slightly more pronounced and shifted to 92 K. Below  $T_{\text{max}}$ ,  $\rho$  steeply decreases down to 0.67 K where superconductivity sets in. Assuming a quadratic temperature dependence of the normal-state

resistivity below 1 K with a coefficient  $\beta = 10 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$  (4), our data (fig. 3) extrapolate to a residual resistivity  $\rho_n$  ( $T = 0$ ) of only  $6 \mu\Omega\text{cm}$ , comparable to that found by other authors in good polycrystalline materials (15). Upon applying the pressure,  $T_{\text{max}}$  gradually increases, and for  $P > 15$  kbar, both maxima merge into a very broad structureless anomaly. The maximum of this anomaly increases steadily with pressure, reaching RT for  $P \approx 120$  kbar. Above 120 kbar, the  $\rho$ - $T$  curves have a positive TCR over the entire temperature range and tend to a normal phonon-scattering behavior. The pressure dependence of  $T_{\text{max}}$  is summarized in table I. It can also be noted that the amplitude of the resistivity maximum is enhanced by a factor  $\sim 1.7$  between 0 and 80 kbar, then saturates or slowly decreases at higher pressures. The  $\rho$ - $P$  curve at room temperature shown in figure 1 merely reflects the variation in amplitude and position of the resistivity anomaly. The large values of  $\rho_{\text{RT}}(P)$  and its pressure derivative  $\partial\rho_{\text{RT}}/\partial P$  up to 200 kbar suggest that even at the highest pressure, the resistivity still contains an appreciable contribution from anomalous  $k$ - $f$  scattering. Our results are therefore in contradiction with the conclusion of Aliev et al. (16) that cerium is in a  $4+$  valence state above 90 kbar. We remark however that the general trends of the  $\rho(T,P)$  dependence presented here agree qualitatively with the experimental results up to 140 kbar previously reported by the same authors. Their observation of an initial decrease of  $\rho_{\text{RT}}(P)$  up to 40 kbar (not seen in figure 1) is most likely due to undesired changes in the geometrical factor of the sample with pressure. Other discrepancies, like the lower values of  $T_{\text{max}}$  in their experiment, can be due to sample problems, especially in view of the differences already existing between the curves at ambient pressure ( $T_{\text{max}}(p=0) < 10$  K and  $\rho_n(T=0) > 50 \mu\Omega\text{cm}$  (16)).

The low-temperature regime ( $T < T_{\text{max}}$ ) is most interesting because it reflects the emergence of a coherent ground state dominated by heavy quasi-particle excitations in the strongly correlated  $4f$  resonance. At low pressures, the  $\beta T^2$  term which is a genuine Fermi-liquid (FL) property (4), can be observed only below 1 K in a magnetic field sufficient to quench superconductivity. On the other hand, a strong  $\alpha T$  term is observed above  $T_c$  for  $0 \leq P \leq 40$  kbar. Applying pressure results in a steep decrease of  $\alpha$  as reported in

table I. A similar term was actually found in several anomalous cerium compounds. Representative data are collected in table II, together with the corresponding values of  $\gamma$ , the coefficient of the linear specific heat term. The correlation existing between the two sets of data suggests that the coefficient  $\alpha$  qualitatively tracks the variations of the renormalized 4f density of states. In the case of  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ , this remark implies a drastic depression of the 4f resonance under pressure, as  $\alpha$  decreases from 20.3 to less than 5  $\mu\Omega\text{cm}/\text{K}$  between 0 and 50 kbar.

Above 50 kbar, the  $\rho$ -T curves begin to exhibit appreciable upwards curvature, with an inflexion point at increasingly high temperatures. Such S-shaped curves like those shown in figure 2 for  $P = 80$  and 112 kbar are typical for IV cerium compounds. A  $\beta T^2$  regime is clearly observed over a significant temperature range for  $P = 80, 112$  and 160 kbar. The values of  $\beta$  decrease steadily with increasing pressure (see table I)\*. They are several orders of magnitude smaller than the  $P=0$  value of Lieke et al. (4), but comparable to that found for instance in  $\text{CeBe}_{13}$  (table II). Our results therefore indicate a transition from dense-Kondo to IV as pressure increases. Such a phenomenon was already reported for  $\text{CeAl}_2$  and  $\text{CeIn}_3$ . However, those systems are known to have a magnetically ordered ground state at ambient pressure, and the low-temperature properties essentially reflect the competition between magnetic ordering and 4f delocalisation. On the other hand the present situation corresponds to a more subtle cross-over between two non-magnetic ground states namely : from a strongly interacting,  $\text{CeAl}_3$ -like Fermi liquid, to an IV state with relatively weak correlations and properties more similar to those of a Fermi gas.

The residual resistivity  $\rho_n(0)$  extrapolated from the normal state also exhibits an unusual pressure dependence : it first increases from  $\approx 6\mu\Omega\text{cm}$  at  $P = 0$  to more than 30  $\mu\Omega\text{cm}$  at 80 kbar, just before the disappearance of superconductivity. The additional scattering cannot be due solely to the cold working produced by non-hydrostatic pressure components, since a decrease of  $\rho_n(0)$  by more than 50 % follows at even

\* In order to separate the electronic contribution to the resistivity, the curve at 197 kbar was taken to represent pure phonon scattering. Although this assumption is obviously not fully justified (see discussion above), the values of  $\beta$  reported in the table are only slight underestimated, especially at 80 and 112 kbar where s-f scattering prevails.

higher pressures. This variation probably involves effects of both impurity scattering and band structure of the host In dilute alloys like for instance  $\underline{Y}\text{Ce}$ , cerium impurities can contribute about  $12 \mu\Omega\text{cm/at } \%$  in the strong coupling limit ( $T \ll T_K$ ) (17). A concentration of a few percent cerium atoms in distorted lattice sites is quite possible in this system, considering the aforementioned stoichiometry problems. On the other hand, studies of the IV compound  $\text{CePd}_3$  (18) have shown that the impurity scattering cannot be treated in a simple Mathiessen-rule picture. Semimetal-like situations should be considered in the complicated narrow-band structure of such compounds.

## 2. Superconducting properties :

Figure 3 shows the superconducting transition of  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  at different pressures. For clarity, the data for samples I and II (also, corresponding to different pressure ranges) are plotted as separate diagrams. In the case of sample I, the transitions were checked to be independent of the measuring current, so long as Joule heating remained negligible. This observation ensures that the resistive transition is not a spurious percolative effect due to tenuous superconducting channels, but affects large regions of the sample.

At ambient pressure, the resistivity curves for samples I and II coincide within 0.5 % below 5 K. This remarkable agreement confirms the observation by Ichikawa et al. (5) that superconductivity is quite insensitive to stoichiometry on the copper-rich side of the phase diagram. The critical temperature taken at the midpoint of the resistivity drop is  $T_c = 0.70 \pm 0.01$  K, for both samples, in good agreement with the susceptibility results ( $T_c = 0.67$  K). The transition width  $\Delta T_c \approx 50$  mK is indicative of a good sample homogeneity.

Upon increasing pressure,  $T_c$  first raises slowly between 0 and 15 kbar, then seems to level off up to  $\approx 20$  kbar (see inset in figure 3a). The transition width is about the same as at zero pressure, but the resistivity drop is strongly reduced. The latter feature actually corresponds to a smaller normal-state resistivity at  $T_c$ , in accordance with the decrease of  $\beta$  (observed) and  $\alpha$  (anticipated) under pressure.

Between 20 and 30 kbar, both the critical temperature and the shape of the transition change drastically. This crossover region is best characterised by the 24.6 kbar curve : the original transition below 1 K has completely disappeared and a new faint knee appears on the curve around 2 K. Below this temperature, the resistivity decreases very gradually and vanishes only for  $T < 1$  K.

At higher pressures the transition becomes more pronounced with a sharp kink at  $\approx 2.5$  K. However, its width ( $\Delta T_c \sim 0.5$  K) is still about one order of magnitude larger than at ambient pressure. Above 50 kbar the  $\rho$ - $T$  characteristics have a downwards curvature in the transition region. At 80 kbar, the transition extends from  $\sim 2$  K to less than 1 K, and the zero-resistivity state is not achieved in our experimental window. For  $T > 100$  kbar, the results give no evidence for a superconducting transition down to 1.2 K.

The results are summarized in the inset of fig. 3a where the superconducting transition temperatures is plotted as a function of pressure. Above 20 kbar, defining  $T_c$  becomes ambiguous and two characteristic temperatures were taken to represent the shape of the transition (see curve at 42.5 kbar in fig. 3b).  $T_b$  corresponds to the initial departure from the normal-state behavior, and  $T_a$  to the linear extrapolation of the transition curve to  $\rho = 0$ . The values of  $T_a$  and  $T_b$  at various pressures are also listed in table I.

Three distinct pressure regions can be defined, according to their superconducting properties. In region I ( $P < 20$  kbar),  $T_c$  is low, the transition is narrow and  $\partial T_c / \partial P$  is small. The cerium ions are trivalent, as noted previously, and  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  can be regarded as a Kondo lattice. Region II ( $20 < P < 40$  kbar) is characterized by the increase of  $T_c$  and, more specifically, by the large value of  $\partial T_c / \partial P$  and the considerable broadening of the transition. At  $P \sim 40$  kbar,  $T_c$  goes through a maximum, then decreases steadily in region III up to 80 kbar. The transition remains very broad in this pressure range too.

In region I, the relative insensitivity of  $T_c$  to pressure contrasts with the drastic decrease of the Kondo coupling revealed by the normal-state resistivity (see variations of  $\alpha$  in table I). It seems therefore unlikely that superconductivity in this system be primarily due to heavy 4f quasi-particles. We rather suggest to describe it in terms of two components with sd and f character

respectively. The strong magnetic fluctuations on the trivalent cerium ions preclude superconductivity even at 1 K, so long as the 4f states at different sites remain essentially uncorrelated. As the coherent Fermi-liquid ground state builds up for  $T \sim T^* \approx 0.3$  K, the pair-breaking rate decreases and superconductivity can set in. The correlation of both mechanisms - formation of heavy fermions and superconductivity - is substantiated by the drop of  $\gamma$  at  $T_c$  and its gradual reappearance as the normal state is restored in a magnetic field (19).

The rapid changes observed in region II are ascribed to a valence transition of the cerium ions from 3 to  $3+\epsilon$ . This interpretation is supported by the change of sign of the low-temperature thermoelectric power from negative to positive (20) in the same pressure range. The pressure limits assigned here are indeed somewhat arbitrary, and the crossover might be even more localized around 25 kbar. In the event of a large volume decrease accompanying the partial 4f delocalisation, changes in the phonon spectrum of the host can play a role in the observed enhancement of  $T_c$ .

In the IV phase (region III), the  $T_c$  values are comparable to those found in lanthanum and, more recently, in the high-temperature phase of  $\text{LaIr}_2\text{Si}_2$  ( $T_c = 1.6$  K) (21). The negative  $dT_c/dP$  in this region is the usual effect of a d-band broadening. The high-pressure phase of  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  may therefore correspond to the zero-pressure phase of  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$  which is not superconducting.

The enormous broadening of the superconducting transition is a puzzling issue. It cannot be due to structural disorder induced by pressure since a sharp transition was recovered after releasing the pressure from 38 kbar to zero. It is also noteworthy that the same effect was obtained in two separate pressure-cells with different dimensions. If the linewidth of about 1 K at 40 kbar is representative of the inhomogeneities of the material, one must invoke a sharp increase of the pair-breaking rate to explain the narrow transition at  $P = 0$ . Conversely, the effect of disorder may become critical in the 40-80 kbar range: the properties of  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  in this region are indeed similar to those of  $\text{CePd}_3$  at ambient pressure, a situation where the drastic scattering produced by low impurity concentrations remains unexplained. This question is certainly related with the anomalous enhancement of  $\rho_n(0)$  discussed precedingly. It would be interesting to extend the experiments

to  $T < 1$  K for  $P > 80$  kbar and look for a possible narrowing of the superconducting transition.

#### CONCLUSION

The present study substantiates the occurrence of a valence transition in  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  around 25 bar. The quite unusual pressure dependence of  $T_c$  was tentatively interpreted in a two-component picture. Isothermal compression or high-pressure L-edge experiments should be undertaken to look for anomalous volume changes in this system. Critical field measurements above 40 kbar would help clarify the mechanisms of superconductivity in the IV phase of this compound.

#### ACKNOWLEDGMENTS

It is a pleasure to thank J. FLOUQUET for many stimulating discussions, as well as M. KONCZYKOWSKI for kindly performing the piston-cylinder experiment. Two of us (B.B. and J.M.M.) would like to acknowledge experimental support by J. WITTIG and the KFA Jülich in designing the sintered-diamond anvil apparatus. The post-doctoral fellowship of D.J. was supported by a grant of the Swiss National Science Foundation.

## FIGURE CAPTIONS

Figure 1 : Pressure dependence of  $\rho$  at room temperature for  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  I ( $\times$ ) and II (o). The dashed line is a linear extrapolation of the low-pressure data (see text). Inset : measurements up to 20 kbar in a hydrostatic pressure cell (sample from same batch as I).

Figure 2 :  $\rho$ -T isobars of  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  I (solid lines) and II (dashed lines).

Figure 3a : Low temperature resistivity and superconducting transition of  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  I as a function of pressure. Inset : pressure dependence of  $T_a$  (o) and  $T_b$  ( $\nabla$ ) as defined in figure 3b (see text also). The apparent discontinuity at 40 kbar is a mismatch between the two different samples.

Figure 3b : Low temperature resistivity and superconducting transitions of  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  II at very high pressures.

## REFERENCES

\* Permanent address : Département de Physique de la Matière Condensée,  
Université de Genève, 24 quai Ernest-Ansermet, 1211 Genève 4, SWITZERLAND.

1. Valence instabilities, P. WACHTER and H. BOPPART eds. (North-Holland, Amsterdam, 1982).
2. J. FLOUQUET, P. HAEN and C. VETTIER, *J. Magn. Magn. Mat.* 29, 159 (1982).  
J. FLOUQUET, *J. Physique Colloq.* (to be published).
3. F. STEGLICH, J. AARTS, C.D. BREDL, W. LIEKE, D. MESCHEDÉ, W. FRANZ and H. SCHÄFER, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1892 (1979).
4. F. STEGLICH, K.H. WIENAND, S. HORN, W. KLÄMKE and W. LIEKE, *Proc. IV Int. Conf. Crystal Field and Structural Effects in f-Electron Systems*, Wroclaw, Poland, 1981 (to be published).
5. M. ISHIKAWA, H.F. BRAUN and J.L. JORDA, *Phys. Rev.* B27 (rapid communications), 3092 (1983).
6. W. ASSMUS, M. HERRMANN, U. RAUCHSCHWALBE, S. RIEGEL, W. LIEKE, H. SPILLE, S. HORN, G. WEBER, F. STEGLICH, G. CORDIER and T. PENNEY, *Phys. Rev. B* (to be published).
7. WS 10, Unipress, Warsaw (Poland).
8. A. BENOIT and S. PUJOL (unpublished).
9. B. BELLARBI, Docteur Ingénieur Thesis. University of Grenoble, 1983 (unpublished).
10. J. WITTIG and C. PROBST, in High-Pressure and Low-Temperature Physics, C.W. CHU and J.A. WOOLLAM eds. (Plenum New-York, 1978), p. 433.
11. COMPAX<sup>(R)</sup>, General Electric Company.
12. FR bridge, Barras Provence, Manosque (France).
13. W. FRANZ, A. GRIESSEL, F. STEGLICH and D. WOHLLEBEN, *Z. Phys.* B31, 7 (1978).
14. D. JACCARD, Ph. D. Thesis, University of Geneva, 1981 (unpublished).
15. F.G. ALIEV, N.B. BRANDT, V.V. MONSHCHALCOV and S.M. CHUDINOV, *Solid State Commun.* 47, 693 (1983).
16. F.G. ALIEV, N.B. BRANDT, V.V. MONSHCHALCOV and S.M. CHUDINOV, *Solid State Commun.* 45, 215 (1983).
17. T. SUGAWARA and S. YOSHIDA, *J. Phys. Soc. Jap.* 24, 1399 (1968).
18. P. SCOBORIA, J.E. CROW and T. MIHALISIN, *J. Appl. Phys.* 50, 1893 (1979).

19. C.D. BREDL, H. SPILLE, U. RAUCHSCHWALBE, W. LIEKE, F. STEGLICH, G. CORDIER, W. ASSMUS, M. HERRMANN and J. AARTS, *J. Magn. Magn. Mat.* 31-34, 373 (1983).
20. D. JACCARD and J. SIERRO (to be published).
21. H.F. BRAUN, N. ENGEL and E. PARTHE, *Phys. Rev. B* (to be published).
22. F. LAPIERRE and J. JACCARD, unpublished data.
23. K. ANDRES, J.E. GRAEBNER and H.R. OTT, *Phys. Rev. Lett.* 35, 1779 (1975).
24. H. STIOUL, D. JACCARD and J. SIERRO, in ref. 1, p. 443.
25. M.J. BESNUS, J.P. KAPPLER and A. MEYER, *J. Phys.* F13, 597 (1983).
26. J.P. KAPPLER, G. KRILL, M.F. RAVET, M.J. BESNUS and A. MEYER, in Valence Fluctuations in Solids, L.M. Falicov, W. Hanke and M.B. Maple eds. (North-Holland, Amsterdam, 1981), p. 271.  
M.J. Besnus, J.P. Kappler and A. Meyer, to be published.

TABLE I

Resistivity data for  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  at different pressures

P (Kbar)	$T^a$ (K)	$T^b$ (K)	$\alpha$ ( $\mu\Omega\text{cm}/\text{K}$ )	$\beta$ ( $\mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ )	$T^{\text{max}}$ (K)
0	0.68	0.72	20.3	$10^a$	23-67
15	0.86	0.91	17.2	-	? -68
19	0.84	0.92	12.7	-	72
24.6	1.06	2.18	11.8	-	78
32.3	1.7	2.53	8.4	-	83
38	1.95	2.55	7.4	-	88
42.5	1.69	2.45	5	-	111
55	1.5	2.49	?	?	120
80	$\sim 0.85$	$\sim 1.6$	-	0.072	145
112	<1.2	<1.2	-	0.01	266
160	<1.2	<1.2	-	$\sim 0.001$	-
197	<1.2	<1.2	-	?	-

<sup>a</sup> See Ref. 4.

TABLE 2

Comparison between electronic properties of different Kondo-lattice and IV systems

	$\alpha$ ( $\mu\Omega\text{cm}/\text{K}$ )	$\beta$ ( $\mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ )	$\gamma$ J/mole $\text{K}^2$	$\alpha/\gamma$	$T_{\text{max}}$ (K)
CeAl <sub>3</sub>	30 <sup>a</sup>	35 <sup>b</sup>	1.62 <sup>b</sup>	18.5	34
CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	20.3 <sup>c</sup>	10 <sup>c</sup>	1.0 <sup>d</sup>	20.3	23-67 <sup>c</sup>
CePd <sub>3</sub>	1.1 <sup>e,f</sup>	-	0.038 <sup>f</sup>	28.9	130 <sup>e,f</sup>
CeBe <sub>13</sub>	-	$1.96 \cdot 10^{-3}$ <sup>g</sup>	0.059 <sup>g</sup>		245

<sup>a</sup> See Ref. 22

<sup>b</sup> See Ref. 23

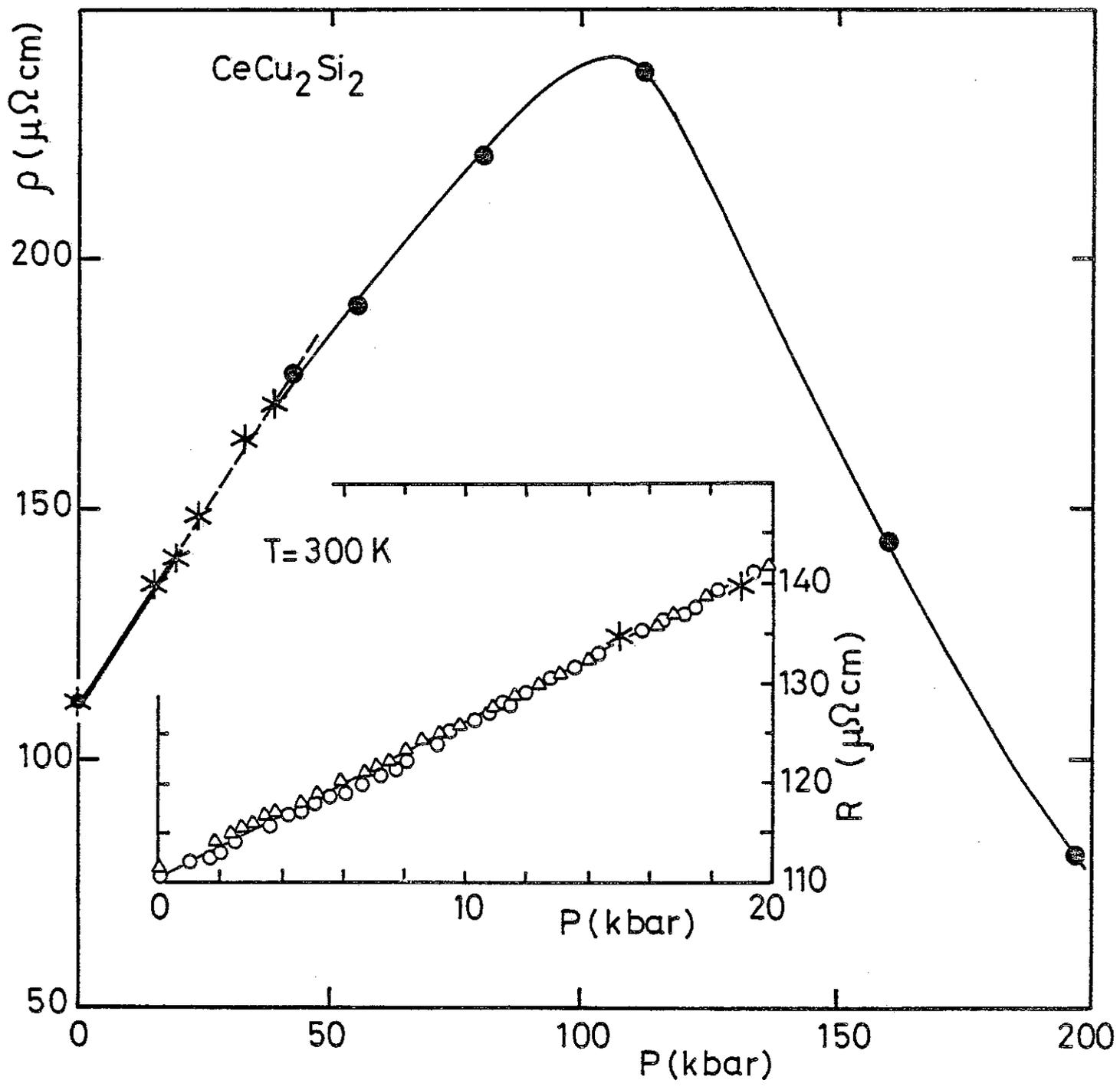
<sup>c</sup> Present work

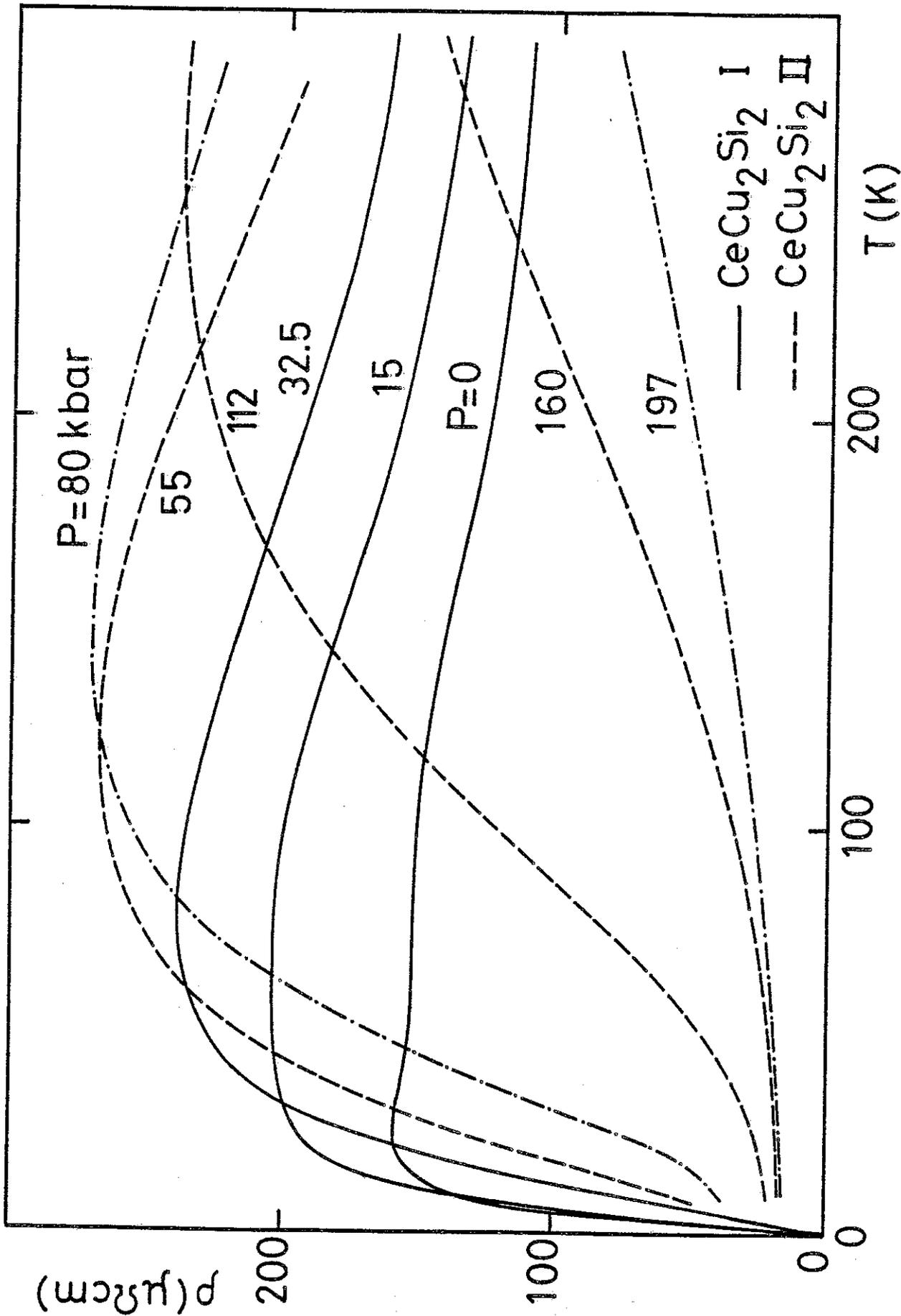
<sup>d</sup> See Ref. 4

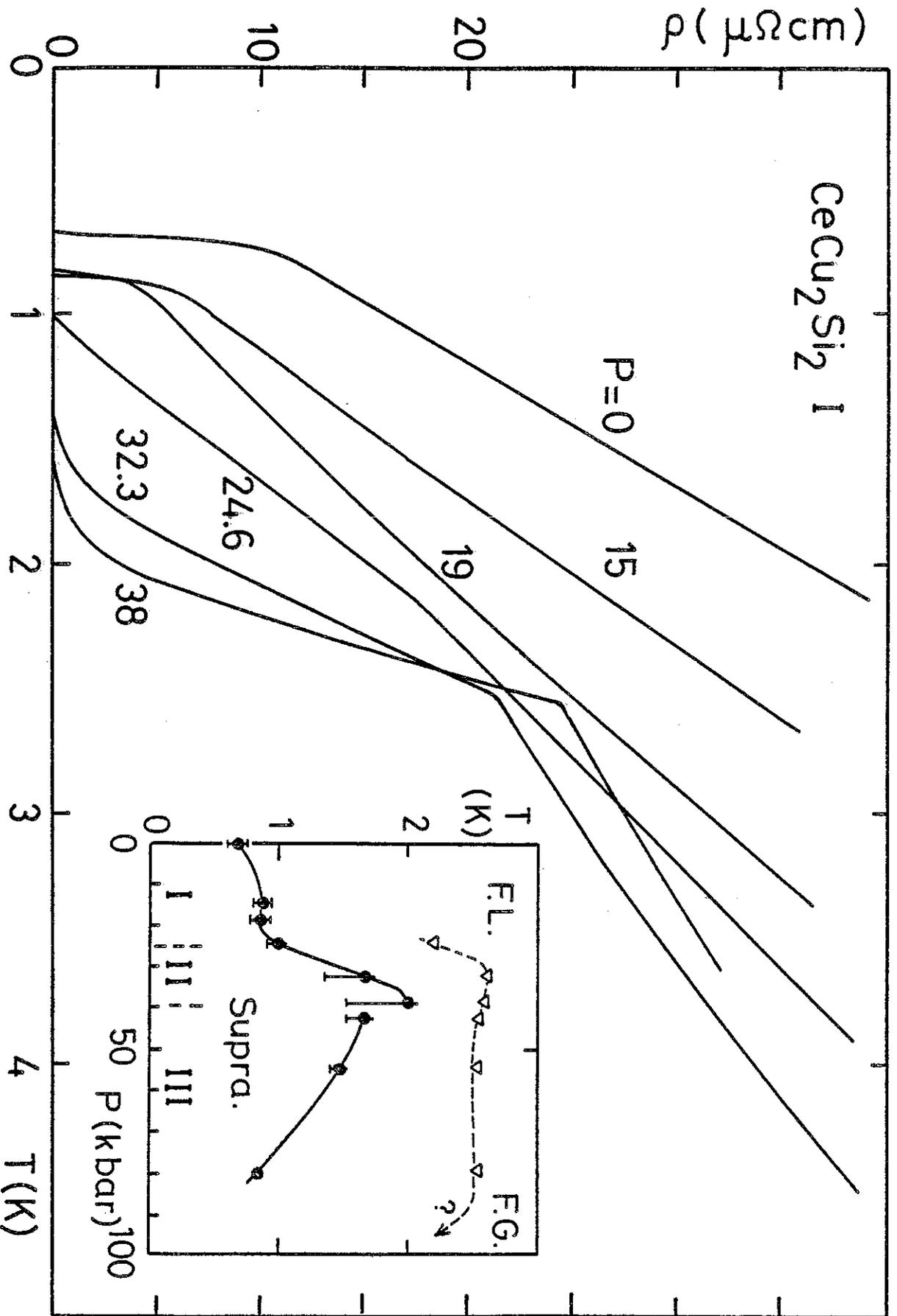
<sup>e</sup> See Ref. 24

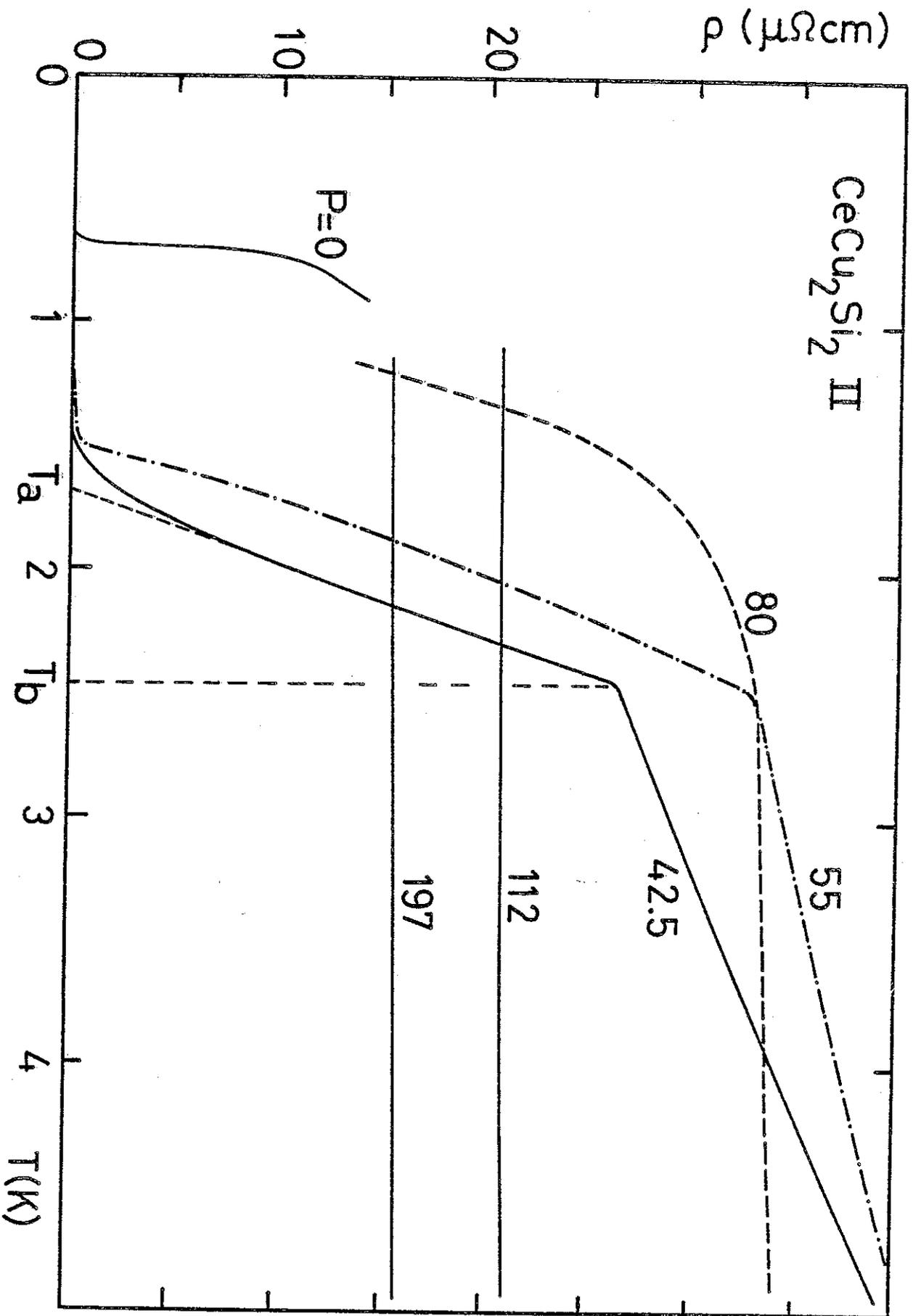
<sup>f</sup> See Ref. 25

<sup>g</sup> See Ref. 26









B I B L I O G R A P H I E



BIBLIOGRAPHIE

1. Pour une introduction générale aux techniques de haute pression et notamment aux compresseurs à gaz, voir "High Pressure Technology" I.L. Spain et J. Paauwe ed. (Dekker, New-York-Bâle, 1977), Vol. 1.
2. "Note sur les principes des calculs d'autofrettage"  
P. MALAVAL  
Méml. Artill. Fr. 15, 347 (1936).
3. "The design and construction of containers"  
W.R.D. MANNING  
Bulleid Memorial Lectures, High pressure engineering (University of Nottingham), Vol. 2.
4. R. DELAPLACE, G. MALFAIT et D. JEROME  
Revue Phys. Appl. 11, 327 (1976).
5. Manuel BERYLCO-CABOT  
Métaux Spéciaux 76-78, Champs-Élysées, 75008 Paris, France.
6. D.B. Mc WHAN, D. BLOCH et G. PARISOT  
Rev. Sci. Instrum. 45, 643 (1974).
7. P.W. BRIDGMAN  
J. Appl. Phys. 12, 461 (1941).
8. A.S. BALCHAN et H.G. DRICKAMER  
Rev. Sci. Instrum. 32, 308 (1961).
9. "General principles of high pressure Apparatus Design"  
F.P. BUNDY  
"Modern Very High Pressure Techniques", R.H. Wentorf ed.  
(Butterworths, 1962).
10. H.T. HALL  
Rev. Sci. Instrum. 31, 125 (1960).
11. J.C. JAMIESON, A.W. LAWSON et N.D. NACHTRIEB  
Rev. Sci. Instrum. 30, 1016 (1959).
12. C.E. WEIR, E.R. LIPPINCOTT, A. VAN VALKENBURG et E.N. BUNTING  
J. Res. Natl. Bur. Stand. Sec. A63, 55 (1959)

13. G.J. PIERMARINI et S. BLOCK  
Rev. Sci. Instrum. 46, 973 (1975).
14. A.W. WEBB, D.U. GEBSER et L.C. TOWLE  
Rev. Sci. Instrum. 47, 59 (1976).
15. E.F. SKELTON, I.L. SPAIN, S.C. YU et C.Y. LIU, et E.R. CARPENTER Jr.  
Rev. Sci. Instrum. 48, 879 (1977).
16. K.J. DUNN et F.P. BUNDY  
Rev. Sci. Instrum. 49, 365 (1978).
17. F.P. BUNDY et K.J. DUNN  
Rev. Sci. Instrum. 51, 753 (1980).
18. A.J. BANDYOPATHYAY, A.V. NALINI, E.S.R. GOPAN et S.V. SUBRAMANYAM  
Rev. Sci. Instrum. 51, 136 (1980).
19. M. KONCZYKOWSKI, M. BAJ, E. SZAFARKIEWICZ, L. KONCZEWICZ et  
S. POROWSKI  
Conf. on High Pressure and Low Temperature Physics (Plenum Press,  
New-York - London, 1977).
20. G.J. PIERMARINI, S. BLOCK, J.D. BARNETT et R.A. FORMAN  
J. Appl. Phys. 46, 2774 (1975).
21. D.L. DECKER  
J. Appl. Phys. 36, 157 (1965).
22. R.A. NOACK et W.B. HOLZAPFEL  
"High Pressure Science and Technology" (Plenum Press, New-York ed.,  
1979), Vol. 1, p. 748.
23. H.K. MAO, P.M. BELL  
Science 200, 1145 (1978).
24. A. EICHLER et J. WITTIG  
Z. Angew. Phys. 25, 319 (1968).
25. A. EILING et JKS. SHILLING  
J. Phys. F 11, 623 (1981).
26. J.W. JACKSON et M. WAXMAN  
A. Giardini, E. Lloyd Ed., Butterworth (1963).
27. J.F. PRINS  
High Temp. - High Press 15, 21 (1983).
28. A.K. BANDYOPADHYAY, S. CHATTERJEE, E.S.R. GOPAL et S.V. SUBRAMANYAM  
Rev. Sci. Instrum. 52, 1232 (1981).

29. B. OKAI, J. YOSHIMOTO  
High Temp. - High Pressures 5, 675 (1973).
30. A.H. COTTRELL  
The Mechanical Properties of Matter, John Wiley & Sons, Inc.,  
New-York, London, Sydney 1978.
31. S. TIMOSHENKO  
Résistance des Matériaux (t. I et II) (Dunod, Paris, 1968).
32. CHIEN-MIN SUNG et C. GOETZE  
Rev. Sci. Instrum. 48, 1386 (1977).
33. M. WAKATSUKI  
Jpn. J. Appl. Phys. 4, 540 (1965).
34. J. BOUSSINESQ  
Compte rendu 114, 1465 (Paris, 1892).
35. R.S. BRADLEY  
Advances in High Pressure Research (Academic Press, London et New-York,  
1966).
36. A.L. RUOFF et J. WANAGEL  
Science 198, 1038 (1977).
37. J. WITTIG  
Communication privée.
38. J.O. ALMEN et A. LASZLO  
Trans. Am. Soc. Mech. Engrs 58, 305 (1936).
39. R.J. ZETO, H.B. VANFLEET  
J. Appl. Phys. 42, 1001 (1971).
40. G.G. KENNEDY et P.N. LA MORI  
Progress in Very High Pressure Research, F.P. Bundy, W.R. Hibbard Jr.  
et H.M. Strong Ed. (Wiley, New-York 1961), p. 304.
41. M.A. IL'INA et E.S. ITSKIVICH  
Zh. ETF Pis 12, 218 (1971).
42. M.A. IL'INA, E.S. ITSKEVICH et E.M. DIZHUR  
Soviet Physics JETP 34, 1263 (1972).
43. VAN VECHTEN  
J.A. Phys. Rev. 7, 1479 (1973).
44. F.P. BUNDY  
Résultat cité par C.G. HOMAN et Collab. (réf. suivante).

45. C.G. HOMAN, D.P. KENDALL, T.E. DAVIDSON et J. FRANKEL  
Solid State Commun. 17, 831 (1975).
46. G.J. PIERMARINI and S. BLOCK  
Rev. Sci. Instrum. 46, 973 (1975).
47. L.F. VERESHAGIN, E.N. YAKOVLEV, YU.A. TIMOFEEV et B.V. VINOGRADOV  
JETP Lett. 26, 56 (1977).
48. J. WITTIG, C. PROBST, F.A. SCHMIDT et K.A. GSCHNEIDER Jr.  
Phys. Rev. Lett. 42, 469 (1979).
49. J.P. PINCEAUX, J.M. BESSON, A. RIMSKY et G. WEIL  
High Pressure Science and Technology, B. Vodar et Ph. Marteau Ed.  
(Pergamon Press, 1980) p. 231.
50. W. BUCKEL et W. GEY  
Z. Phys. 176, 336 (1963).
51. Cette éventualité nous a été signalée par J. WITTIG.
52. Non publiés.
53. A. CONAN, G. GOUREAUX et M. ZOATER  
Rev. Phys. Appl. 6, 383 (1971).
54. R.L. ROSENBAUM  
Rev. Sci. Instrum. 39, 890 (1968).
55. R.L. ROSENBAUM  
Rev. Sci. Instrum. 40, 577 (1969).
56. F.P. BUNDY  
Progress in Very High Pressure Research, F.P. Bundy, W.R. Hibbard Jr.  
et H.M. Strong Ed. (Wiley, New-York, 1961) p. 256.
57. R.B. ROBERTS  
Phil. Mag. 36, 91 (1977).
58. J.S. SCHILLING  
Adv. Phys. 28, 657 (1979).
59. T.G. RAMESH, V. SHUBBA et S. RAMASESHMAN  
J. Phys. F 7, 981 (1977).
60. G. WORTMANN, K. SYASSEN, K.H. FRANK, J. FELDHAUS et G. KAINDL  
"Valence Instabilities", P. Wachter, H. Boppart Ed. (North-Holland,  
Amsterdam, 1982).
61. D. JACCARD  
Résultats non publiés.
62. A.K. SINGH et GEETHA RAMANI  
Rev. Sci. Instrum. 49, 1324 (1978).
63. M.V. VEDERNIKOV, A.T. BURKOV, V.G. DVUNITKIN et N.I. MOREVA  
J. Less-Common Metals 52, 221 (1977).

DERNIERE PAGE D'UNE THESE

3È CYCLE, DOCTEUR INGÉNIEUR OU UNIVERSITÉ

Vu les dispositions de l'arrêté du 16 avril 1974,

Vu les rapports de M. FLOUQUET.....

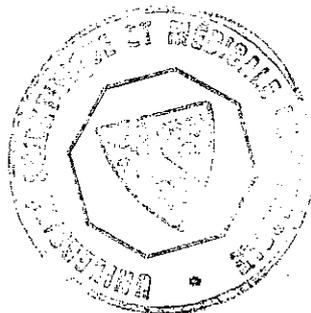
M. ....

M. BELARDI Bonald..... est autorisé  
à présenter une thèse en vue de l'obtention du grade de DOCTEUR Ingénieur  
Instrumentation et Nerveux

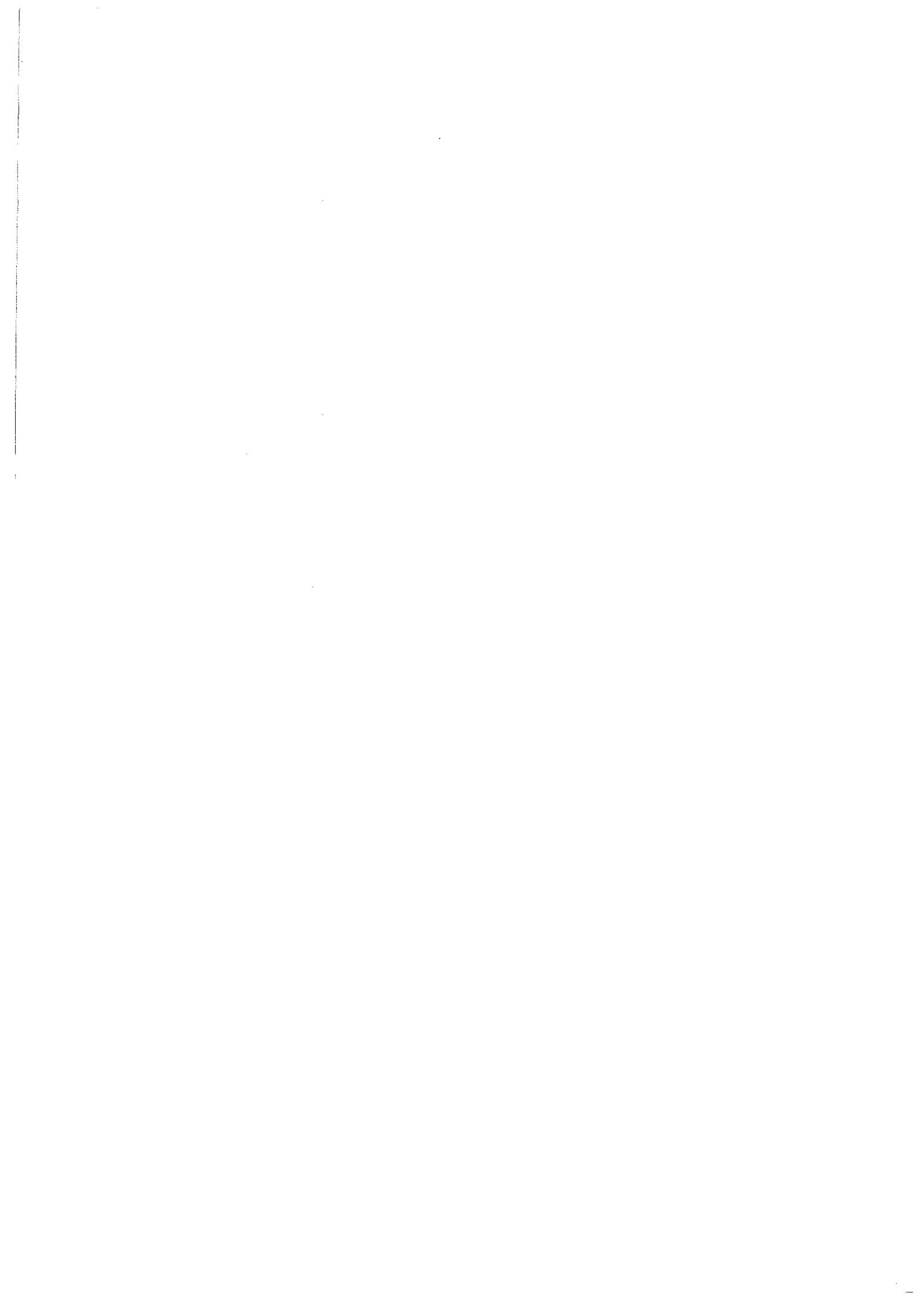
Grenoble, le 28-11-83

Le Président de l'Université Scientifique  
et Médicale

M. TANCHE



Tanche



## RESUME

Ce mémoire décrit le principe et la réalisation d'un appareillage de très hautes pressions destiné aux mesures de transport électrique à basse température. La production de pressions de l'ordre de 250 kbar a été rendue possible par l'emploi d'enclumes de Bridgman en diamant synthétique polycristallin.

La technique a été appliquée à des mesures de résistivité jusqu'à 1,2 K, notamment sur le supraconducteur à valence instable  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ .

Des résultats préliminaires montrent que le même appareil peut également servir aux mesures de pouvoir thermoélectrique sous pression.

## MOTS-CLES

Hautes pressions - enclumes de Bridgman - pouvoir thermoélectrique - résistivité - valence intermédiaire.

