

**MÉTROLOGIE.** — *Détermination des pressions élevées aux basses températures : étalonnage d'une cellule pour spectrométrie Raman à 4,2 K et sous pression.* Note (\*) de M<sup>lles</sup> Denise Fabre, Marie-Madeleine Thiéry et M. Boris Vodar, présentée par M. René Lucas.

Une méthode de détermination de pression basée sur la variation d'une fréquence de luminescence, principalement développée récemment pour des mesures aux températures normales, a été étendue aux basses températures (4,2 K) en utilisant la luminescence des fenêtres mêmes de la cellule. Discussion des résultats.

L'exploitation des résultats sur les propriétés physiques de solides aux basses températures en fonction de la pression nécessite la connaissance soit de la densité, soit de la pression, qui sont généralement difficilement accessibles. Dans le cas actuel il s'agit d'expériences réalisées à l'aide d'une cellule de type piston-cylindre (fig. 1) munie de quatre

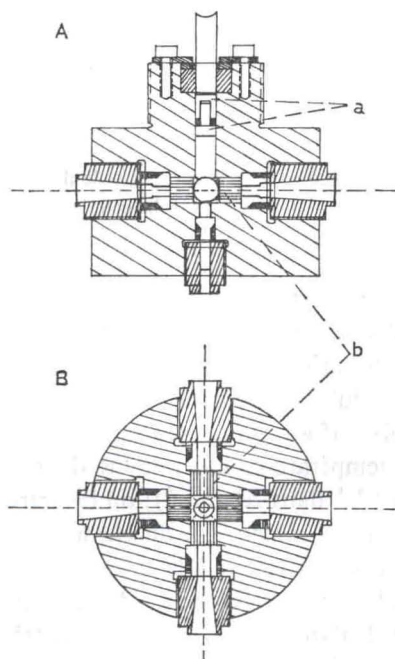


Fig. 1. — Cellule de mesure.

A, courbe verticale; B, coupe horizontale; a, piston; b, fenêtre de saphir.

fenêtres en corindon (saphir blanc) analogue à celle utilisée en infrarouge (<sup>1</sup>). Étant donné qu'un appareil de ce type n'est pas adapté à une mesure directe de la densité, notamment en raison de la présence des fenêtres, nous discuterons ici uniquement la détermination de la pression.

Dans le cas d'études d'absorption en infrarouge de l'hydrogène solide, la pression était déterminée *in situ* par l'observation du déplacement du bord d'absorption d'un semi-conducteur (GaSb) noyé dans l'échantillon <sup>(2)</sup>. Cette méthode n'est cependant applicable que dans le domaine spectral infrarouge.

On sait que la difficulté principale de la détermination de la pression aux basses températures vient des frottements, et que l'on est obligé de recourir à la méthode des cycles selon Bridgman [<sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>]. On dispose ainsi d'un moyen d'étalonnage applicable à un détecteur dont le signal sera utilisé comme repère de pression dans des expériences ultérieures dont les conditions se prêtent mal à la réalisation de cycles de pression.

Nous avons d'abord tenté de repérer la pression dans la cellule par ses effets sur le spectre Raman librationnel des fenêtres; mais l'intensité de diffusion du saphir est trop faible pour permettre des mesures précises. En revanche, la fluorescence des fenêtres,

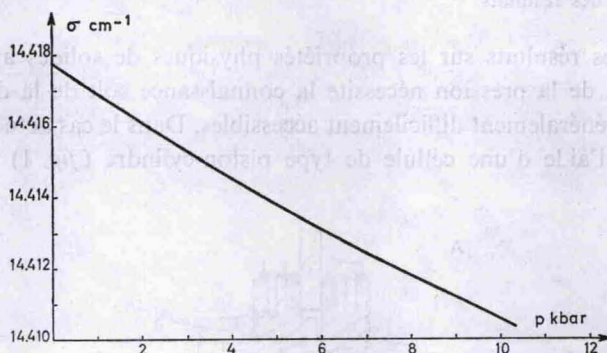


Fig. 2. — Courbe d'étalonnage.  $\sigma$  = nombre d'onde de la raie de fluorescence  $R_1$  des fenêtres de saphir;  $p$  = pression dans la cellule.

excitée par la lumière incidente, a une intensité notable et son déplacement spectral sous l'effet de la pression peut être mesuré avec précision. La méthode utilisée rejoint alors celle de Barnett, Block et Piermarini <sup>(5)</sup> qui utilisent les raies de fluorescence  $R_1$  et  $R_2$  d'un rubis introduit dans la cellule : l'étalonnage de ce détecteur a été fait à température ambiante à l'aide de points fixes (fusion ou transition de phase solide) et n'est pas directement utilisable à très basse température. Les raies R du rubis correspondent aux transitions  ${}^2E - {}^4A_2$  de l'ion  $\text{Cr}^{+++}$  dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  <sup>(6)</sup>; on les retrouve dans le spectre de fluorescence des fenêtres de saphir qui renferment du chrome à l'état de trace : nous avons vérifié que leur largeur est alors plus faible, à la même température, que dans le cas d'un rubis; en outre, à 4,2 K, seul se peuple, au cours de la première étape de désexcitation, le niveau inférieur de  ${}^2E$ , et il n'apparaît que la raie  $R_1$ , très fine : la largeur du profil enregistré se réduit à la largeur instrumentale ( $0,8 \text{ cm}^{-1}$ ).

La courbe étalonnage (fig. 2) a été établie en prenant comme milieu transmetteur de pression, de l'hélium solide pour assurer des conditions de pression hydrostatiques; en effet, si l'on déplace le piston à 4,2 K sur de l'azote, par exemple, très peu plastique à cette température, la contrainte uniaxiale se conserve et entraîne un dédoublement de la raie  $R_1$  (fig. 3). La valeur de la pression portée sur la figure 2 a été prise selon la référence <sup>(4)</sup> comme correspondant à la moyenne des charges dans les cycles de compression et décompression; l'on doit noter que cette valeur moyenne est très voisine ( $\pm 40$  bar)



entre des cycles obtenus avec des pistons différents; une légère variation de température n'entraîne pas d'erreur comme à la température ordinaire, car le coefficient de température, qui est de  $-0,14 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  vers 300 K, est pratiquement négligeable entre 4 et 20 K; on estime l'erreur moyenne de l'ordre de  $\pm 150 \text{ bar}$ . Dans ces conditions, la non linéarité

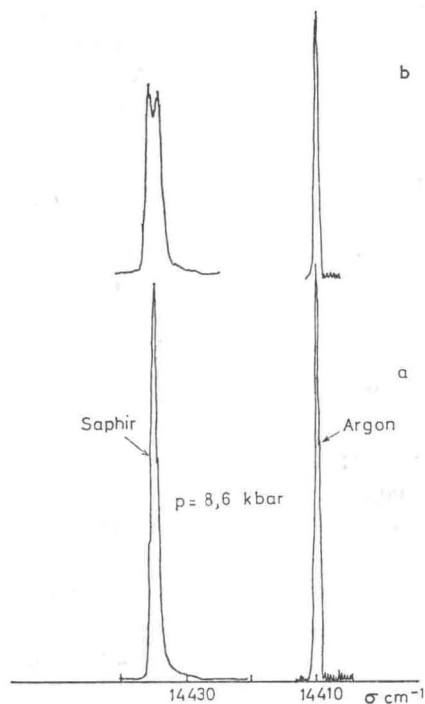


Fig. 3. — Profil de la raie de fluorescence des fenêtres de saphir, pour une charge produisant, en milieu plastique, une pression de 8 kbars. (a) pression hydrostatique; (b) pression non hydrostatique. La raie d'argon est une raie de référence.

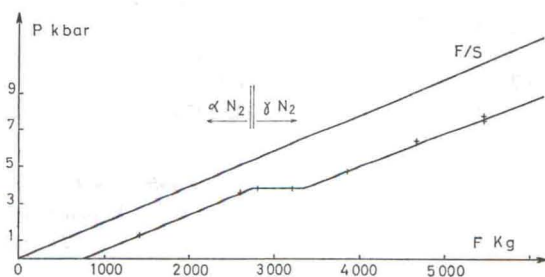


Fig. 4. — Variations de la pression dans un échantillon d'azote solide à 4,2 K, en fonction de la charge F sur le piston. La droite « F/S » représente la valeur de la pression dans le cas idéal d'absence de frottement; S = section du piston.

constatée (fig. 2) n'est peut être pas significative; il reste cependant à préciser si elle n'est pas spécifique des basses températures ou de l'utilisation des fenêtres dont certaines parties sont dans des conditions de contraintes complexes, car elle ne semble pas avoir été observée pour le rubis aux températures ordinaires (7). Dans nos conditions, le déplacement de  $R_1$  est d'environ  $0,85 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  vers 1 kbar, et de  $0,6 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  vers 9 kbar, tandis que

pour le rubis à la température ambiante, il est de  $0,93 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  d'après Paetzold (entre 0 et 1 kbar), ou de  $0,77 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  selon Forman et coll. entre 0 et 70 kbar (7).

On sait que la détermination d'une pression de transformation de phase peut être en principe plus précise que la mesure des variations continues de pression; bien que les pressions de transformations de phase aux basses températures ne soient pas connues aussi bien qu'on pourrait le souhaiter, nous avons cherché à tester notre méthode en étudiant la transformation  $\alpha - \gamma$  de l'azote à 4,2 K. La pression est appliquée à 70 K alors que le solide est encore plastique, puis on procède au refroidissement; la pression doit, comme on sait, changer, mais cela n'a pas d'importance puisqu'elle est déterminée directement à 4,2 K à partir de la courbe d'étalonnage. Dans ces conditions, on repère le début de la transition de phase vers 3,65 kbar (soit  $3 \frac{65}{100}$  atm); à 3,8 kbar le solide est entièrement dans sa phase  $\gamma$ . D'après Swenson (8) la phase  $\gamma$  existe à basse température au-dessus de 3 500 atm. Shuch et Mills (9) ont mesuré la pression de transition des isotopes de l'azote à 20 K, par une méthode de cycles de pression à cette température, et trouvent  $3\,945 \pm 70$  et  $3\,535$  atm respectivement pour  $^{28}\text{N}_2$  et  $^{30}\text{N}_2$ .

A titre d'application et pour montrer l'importance des frottements dans l'appareil, on a déterminé, dans le cas de l'azote solide (et pour un piston donné), la pression en fonction de la charge sur le piston; la figure 4 met en évidence l'écart de la courbe obtenue à la droite « F/S » correspondant au cas idéal d'absence de frottement ( $F/S = \text{charge/unité de surface}$ ). On voit que la transition  $\alpha - \gamma$  s'accompagne d'une augmentation des frottements. La pression a été établie comme indiqué plus haut, pour lui assurer le caractère hydrostatique qu'implique l'utilisation de la courbe d'étalonnage : à chaque point de la courbe correspond donc une expérience distincte.

(\*) Séance du 21 mai 1975.

(1) M. JEAN-LOUIS, M. BAHREINI et H. VU, Colloques Internat. C. N. R. S. Paris, 188, 1969, p. 75.

(2) M. JEAN-LOUIS, M. M. THIÉRY, H. VU et B. VODAR, *J. Chem. Phys.*, 55, 1971, p. 4657.

(3) P. W. BRIDGMAN, *Proc. Amer. Acad. Arts Sc.*, 74, 1942, p. 425.

(4) J. W. STEWART, *J. Phys. Chem. Solids*, 1, 1956, p. 146-158; *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 578.

(5) J. D. BARNETT, S. BLOCK et G. J. PIERMARINI, *Rev. Sc. Instrum.*, 44, 1973, p. 1.

(6) J. MARGERIE, *J. Phys.*, 26, 1965, p. 268.

(7) R. A. FORMAN, G. J. PIERMARINI, J. D. BARNETT et S. BLOCK, *Science*, 176, 1972, p. 284.

(8) C. A. SWENSON, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1963.

(9) A. F. SCHUCH et R. L. MILLS, *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, p. 6000.

Laboratoire des Hautes pressions du C. N. R. S.,  
1, place Aristide-Briand,  
92190 Bellevue.