

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diagramme de phase du baryum sous très haute pression.* Note (\*) de M. JEAN-PIERRE BASTIDE, Mlle CHRISTIANE SUSSE et M. RAYMOND EPAIN, présentée par M. René Lucas.

Le diagramme P-T du baryum a été exploré entre 60 et 100 kb par analyse thermique différentielle. On délimite principalement le domaine d'existence de la forme Ba II par la courbe de fusion (maximum à  $T = 525^{\circ}\text{C}$  et  $P = 75$  kb), la frontière de phases Ba I-II (pente =  $+0,017$  kb/ $^{\circ}\text{C}$ ) et une seconde frontière entre la variété Ba II et une troisième forme encore inconnue. On localise ainsi à la jonction de ces différentes frontières deux points triples, respectivement à  $500^{\circ}\text{C} - 67$  kb et  $380^{\circ}\text{C} - 85$  kb.

Depuis les travaux de Bridgman (1952) <sup>(1)</sup>, un certain nombre d'auteurs [<sup>(2)</sup> à <sup>(12)</sup>] se sont attachés à déterminer le diagramme de phase du baryum sous pression. Leurs différents résultats sont consignés dans la figure 1.

Le but du présent travail est principalement de combler une partie de la lacune qui apparaît sur le diagramme de la figure 1, entre les domaines de pression 0-65 et 144-400 kb et en particulier de déterminer si la courbe de fusion de Ba II, jusqu'à présent totalement inconnue, est compatible avec l'hypothèse émise par Stager et Drickamer <sup>(6)</sup> selon laquelle la transformation de phase à 144 kb serait due à la fusion.

L'appareil haute pression que nous avons utilisé est du type « belt », à pistons profilés [<sup>(13)</sup>, <sup>(14)</sup>] et permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 100 kb. Nous avons mis au point une cellule haute pression destinée au repérage des températures de fusion sous pression par analyse thermique différentielle. L'échantillon est contenu dans une capsule étanche en téflon. Les thermocouples utilisés sont en platine/platine-rhodium (10%).

La technique utilisée s'est avérée suffisamment sensible pour permettre aussi la détection de transformations de phase à l'état solide. La fusion du baryum (en provenance des Établissements Billault : 99,5 %) se manifeste par l'apparition d'un pic endotherme très prononcé sur la courbe  $\Delta T = f(t)$  et d'une discontinuité sur la courbe  $T = f(t)$  que nous avons enregistrée simultanément. Nous avons pu aussi repérer sur la courbe  $\Delta T$  la transition I-II du baryum (c.c.  $\rightarrow$  h.c.), à la fois au cours d'une compression isotherme à  $100^{\circ}\text{C}$  et au cours d'un chauffage isobare à 65 kb. La droite qui joint les deux points expérimentaux (frontière I-II) a une pente ( $+0,017$  kb/ $^{\circ}\text{C}$ ), dont le signe et la grandeur sont en bon accord avec la plupart des résultats mentionnés précédemment [<sup>(3)</sup>, <sup>(8)</sup>, <sup>(9)</sup>, <sup>(12)</sup>]. La figure 2 donne le diagramme P-T du baryum que nous avons obtenu entre 65 et 100 kb.

Compte tenu de l'effet différent de la pression sur la f. é. m. des thermocouples platine/platine rhodium (10 %) et chromel/alumel <sup>(15)</sup>, le point de fusion à 65 kb que nous repérons à l'aide d'un couple platine/platine rhodié est, aux erreurs de mesure près, le même que celui trouvé par Jayaraman et coll. <sup>(5)</sup> qui ont utilisé un couple chromel/alumel. Ceci

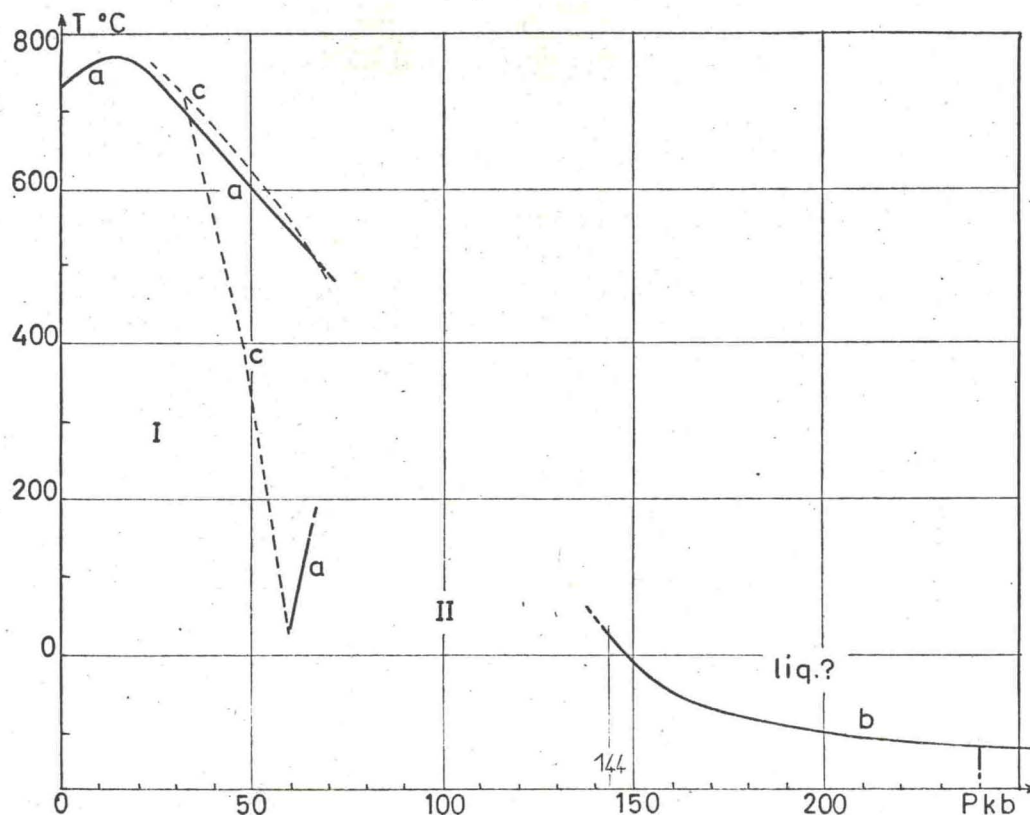


Fig. 1. — Diagramme de phase du baryum.

(a) Jayaraman et coll. <sup>(5)</sup>; (b) Drickamer et coll. [<sup>(2)</sup>, <sup>(6)</sup>]; (c) Deaton et Bowen <sup>(7)</sup>.

permet de raccorder valablement nos résultats à ceux de ces auteurs. La courbe de fusion présente un second maximum pour  $T = 525^{\circ}\text{C}$  et  $P = 75\text{ kb}$  (fusion de la forme Ba II). Nous localisons ainsi un point triple à l'intersection des frontières Ba I-II, fusion de Ba I et fusion de Ba II à  $T = 500^{\circ}\text{C}$  et  $P = 67\text{ kb}$ . La température de fusion de la forme II diminue ensuite assez rapidement pour  $P > 75\text{ kb}$ . Deux arguments sont alors en faveur de l'existence d'un second point triple : la remontée brusque de la température de fusion pour des pressions supérieures à 85 kb et la mise en évidence d'un signal A. T. D. (étalé de 83 à 86 kb pour  $T = 100^{\circ}\text{C}$ ) de même nature, semble-t-il, que celui que nous observons entre 59 et 65 kb pour la transformation I-II. On peut donc avancer l'existence d'une seconde frontière de phase à l'état solide, limitant

ainsi le domaine d'existence de la forme Ba II. Le point triple correspondant se situe alors à  $T = 380^\circ\text{C}$  et  $P = 85 \text{ kb}$ .

La précision des mesures de températures (abstraction faite de l'effet de la pression sur les thermocouples) est de  $\pm 1^\circ\text{C}$  sur la courbe de fusion. L'hystérésis de la transition Ba I-II au voisinage de  $400^\circ\text{C}$  est d'environ  $10^\circ\text{C}$ .

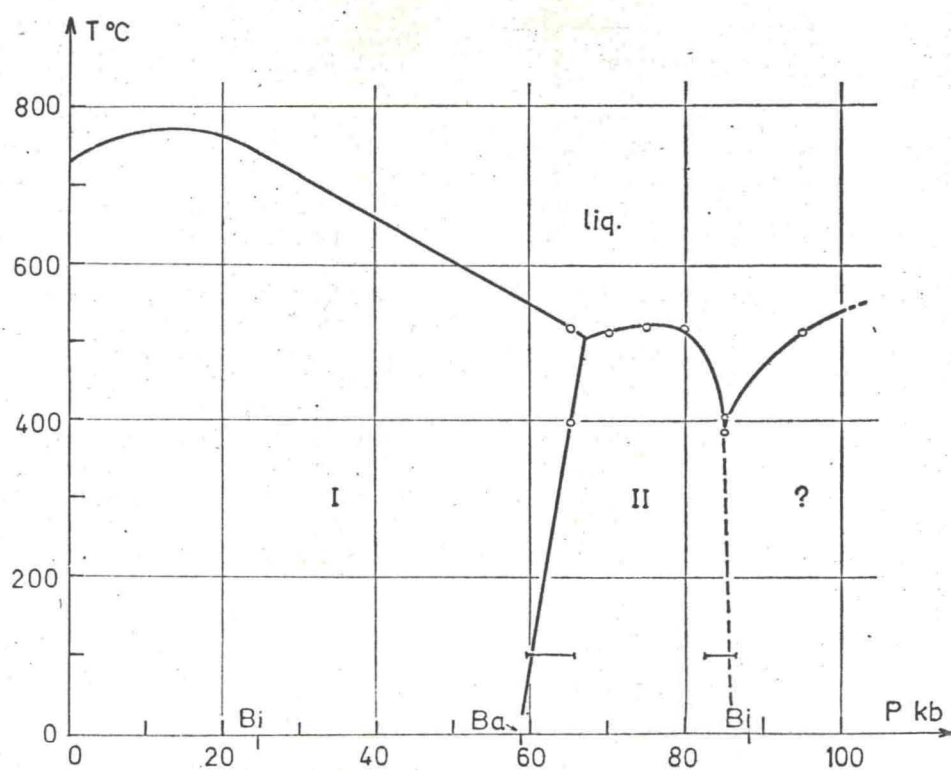


Fig. 2. — Diagramme de phase du baryum : notre travail.

La précision des mesures de pressions est estimée à  $\pm 2 \text{ kb}$ , sans tenir compte d'un réajustement éventuel de l'échelle de pressions adoptée.

*En conclusion*, nous pouvons d'ores et déjà affirmer qu'il n'est pas possible de joindre directement la courbe de fusion de Jayaraman et coll. <sup>(3)</sup> à la frontière obtenue, à des pressions supérieures à  $144 \text{ kb}$ , par Balchan et Drickamer <sup>(2)</sup>. Bien que l'on ne puisse se prononcer définitivement tant que la liaison avec les travaux de ces derniers auteurs n'est pas faite, il semble peu probable que le baryum soit liquide, à température ordinaire, à des pressions supérieures à  $144 \text{ kb}$ . Bien entendu, la forme cristalline de la troisième variété polymorphique du baryum sous très haute pression reste à préciser.

Enfin, la forme du diagramme de phase que nous obtenons laisserait supposer un comportement du baryum sous pression ressemblant à celui

du césium. Nous rejoignons en ce sens les conclusions de Jayaraman et coll. <sup>(3)</sup>. Si l'on se réfère à la classification de Mendeleev, il existerait donc, tout au moins pour ces éléments, une analogie « en ligne » ( $Cs = 6s^1$ ,  $Ba = 6s^2$  pour les couches électroniques externes) plutôt qu'« en colonne », comme le suggère Evdokimova <sup>(16)</sup> dans sa revue des diagrammes P-T des éléments.

(\*) Séance du 30 septembre 1968.

<sup>(1)</sup> P. W. BRIDGMAN, *Proc. Amer. Acad. Arts. Sc.*, 81, n° 4, 1952, p. 166.

<sup>(2)</sup> A. S. BALCHAN et H. G. DRICKAMER, *Rev. Sc. Inst.*, 32, n° 3, 1961, p. 308.

<sup>(3)</sup> G. C. KENNEDY et P. N. LAMORI, *Prog. in Very High Pressure Research*, ed. by BUNDY, HIBBARD STRONG, J. Wiley and Sons, 1961, p. 304.

<sup>(4)</sup> J. D. BARNETT, R. B. BENNION et H. T. HALL, *Science*, 141, n° 358, 1963, p. 534.

<sup>(5)</sup> A. JAYARAMAN, W. KLEMENT Jr et G. C. KENNEDY, *Phys. Rev. Lett.*, 10, n° 9, 1963, p. 387.

<sup>(6)</sup> R. A. STAGER et H. G. DRICKAMER, *Phys. Rev.*, 132, n° 1, 1963, p. 124.

<sup>(7)</sup> B. C. DEATON et D. E. BOWEN, *Appl. Phys. Lett.*, 4, n° 6, 1964, p. 97.

<sup>(8)</sup> C. SUSSE et R. EPAIN, *J. Chim. Phys.*, nos 11-12, 1966, p. 1580.

<sup>(9)</sup> B. P. TCHOUZAGOULOFF, E. M. FEKLITCHEFF, Y. A. KALACHNIKOFF et L. F. VERESCHAGIN, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 163, n° 6, 1965, p. 1437.

<sup>(10)</sup> R. N. JEFFERY, J. D. BARNETT, H. B. VANFLETT et H. T. HALL, *J. Appl. Phys.*, 37, n° 8, 1966, p. 3172.

<sup>(11)</sup> L. F. VERESCHAGIN, E. V. ZUBOVA, I. P. BUIMOVA et K. P. BURDINA, *Sov. Phys. Dokl.*, 11, n° 7, 1967, p. 585.

<sup>(12)</sup> J. C. HAYGARTH, I. C. GETTING et G. C. KENNEDY, *J. Appl. Phys.*, 38, n° 12, 1967, p. 4557.

<sup>(13)</sup> H. T. HALL, *Rev. Sc. Inst.*, 31, 1960, p. 125.

<sup>(14)</sup> C. SUSSE, R. EPAIN et B. VODAR, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4513.

<sup>(15)</sup> R. E. HANNEMAN et H. M. STRONG, General Electric Report, R. L. 4033 X, 1965.

<sup>(16)</sup> V. V. EVDOKIMOVA, *Sov. Phys.*, U. S. P., 9, n° 1, 1966, p. 54.

(Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S.,  
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)