

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la courbe de fusion du sélénium par analyse thermique différentielle sous pression entre 9 et 40 kbars.* Note (\*) de M<sup>lle</sup> CHRISTIANE SUSSE et M. RAYMOND EPAIN, présentée par M. René Lucas.

La courbe de fusion du sélénium gris a été déterminée entre 9 et 40 kbars (kb) par analyse thermique différentielle dans un appareil du type « belt ». Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données de la littérature dans l'intervalle commun de pression (au voisinage de 10 kb) mais diffèrent notablement de ceux qu'on peut déduire de l'équation de Simon. Par ailleurs la transformation de phase découverte par Bridgman dans le sélénium solide à environ 42 kb à température ambiante n'a pas été retrouvée.

Des travaux récents (1) ont montré que la courbe de fusion sous haute pression des éléments est susceptible de présenter une complexité qu'on n'avait pas soupçonnée jusqu'alors (2) et que la forme des théories existantes (3) ne permettait pas de prévoir. L'étude expérimentale de la courbe de fusion des solides sous haute pression présente donc un intérêt fondamental pour l'établissement d'un critère de fusion et de façon plus générale pour la connaissance des forces de cohésion dans l'état solide.

Le sélénium dans sa variété grise, la seule stable à pression atmosphérique, appartient au système hexagonal type  $A_3$ ; chaque cristal est formé de longues chaînes d'atomes (de 100 à 1000) de sélénium unies par liaisons covalentielles et enroulées en hélice, les axes des hélices étant parallèles à l'axe  $c$  et de sens alterné (4). Au moment de la fusion, à pression atmosphérique, ce parallélisme disparaîtrait et les chaînes d'atomes s'imbriqueraient les unes dans les autres ou se refermeraient sur elles-mêmes pour former des anneaux conférant ainsi au liquide (dans le voisinage du point de fusion) une très grande viscosité.

On ne sait pas actuellement dans quelle mesure la structure du sélénium gris subsiste sous haute pression; cependant, il est plus que probable que la transformation de phase du premier ordre (5) qui marquerait, d'après les travaux récents de Drickamer (6), son passage à l'état métallique à 120 kb à température ordinaire, s'accompagne d'un réarrangement des atomes dans une structure plus compacte. Il est également probable qu'un autre réarrangement ait lieu à 42 kb (7) où Bridgman (8) signale la présence d'une transformation de phase (9) également du premier ordre mais sans apparition des caractères métalliques.

Dans la présente Note qui ne constitue évidemment qu'une première étape, nous nous sommes proposés de déterminer la courbe de fusion jusqu'à 40 kb et de vérifier éventuellement l'existence d'une transformation de phase au voisinage de 42 kb à température ordinaire.

Les mesures ont été effectuées dans un appareil à pistons profilés du type « Belt » (10), la fusion de l'échantillon étant repérée par une méthode

d'analyse thermique différentielle décrite précédemment (<sup>11</sup>). La figure 1 *a* représente la disposition de l'échantillon, des éléments chauffants et des thermocouples au sein de la cellule haute pression-haute température. L'appareil est étalonné à température ordinaire en observant les discontinuités de la résistance électrique de métaux possédant des transformations de phase à des pressions bien définies : 25,4 kb pour le bismuth, 36,69 kb pour le thallium, 41,80 kb pour le césium et 59 kb pour le baryum (<sup>10</sup>). Ce procédé d'étalonnage peut conduire dans les mesures à haute température à des erreurs que, compte tenu des frottements dans la presse, nous estimons au maximum à 3 %. La précision des mesures de température est estimée à  $\pm 0,5$  à  $2^\circ\text{C}$  suivant les cas.

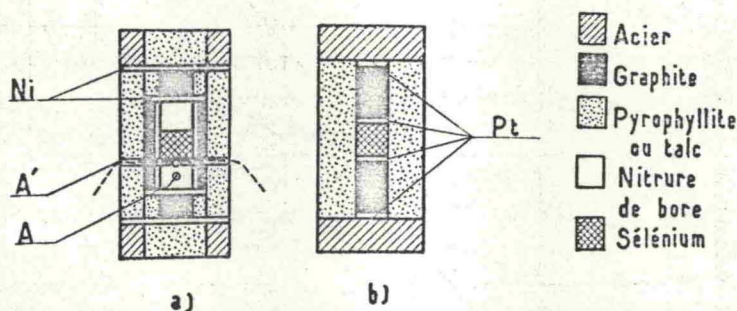


Fig. 1. — Coupe d'une cellule de mesure : *a*, par analyse thermique différentielle; *b*, par repérage de la résistance électrique.

Le sélénium utilisé, en provenance de la maison Johnson Matthey (selon le fournisseur, impureté principale Si dans la proportion de  $2 \cdot 10^{-6}$ ), nous a été fourni sous forme de sphérulites vitreux noirs. Préalablement portés à  $200^\circ\text{C}$  pendant 5 h pour permettre leur transformation en sélénium gris, ces sphérulites ont ensuite été finement broyées au mortier et compactées dans de minces capsules en platine sous une pression de 10 kb environ.

Les résultats sont représentés sur la figure 2 avec ceux de Babb (<sup>12</sup>) considérés comme définitifs et obtenus en milieu fluide par repérage de la discontinuité de volume à température constante. On observe un accord remarquable entre les deux groupes de résultats au voisinage de 10 kb. Cet accord ne saurait être attribué au hasard — puisque les valeurs de  $dT_f/dp$  concordent également — et semble indiquer que les appareils du type « Belt » sont susceptibles d'être utilisés dans de bonnes conditions à des pressions plus basses qu'on ne le pense généralement.

La recherche de la transformation de phase découverte par Bridgman (<sup>8</sup>) à 42 kb a été effectuée dans le même appareil que les mesures de température de fusion, par enregistrement de la résistance d'un échantillon polycristallin en fonction de la pression. La disposition de la cellule utilisée dans ces mesures est représentée sur la figure 1 *b*. Tous les essais aboutirent à un résultat négatif, les courbes enregistrées étant parfaitement

régulières jusqu'à 47 kb. Cependant, les conditions étaient telles qu'une discontinuité de 1 % de la résistance n'aurait pu passer inaperçue. La vitesse de montée en pression était de l'ordre de 0,1 kb/mn dans le voisinage de 42 kb.

Il est actuellement difficile de dire si le désaccord entre nos constatations et celles de Bridgman provient des méthodes utilisées (présence plus ou moins importante d'efforts de cisaillement dans l'échantillon) ou du fait que cet auteur utilisait un monocristal orienté d'une façon déterminée.

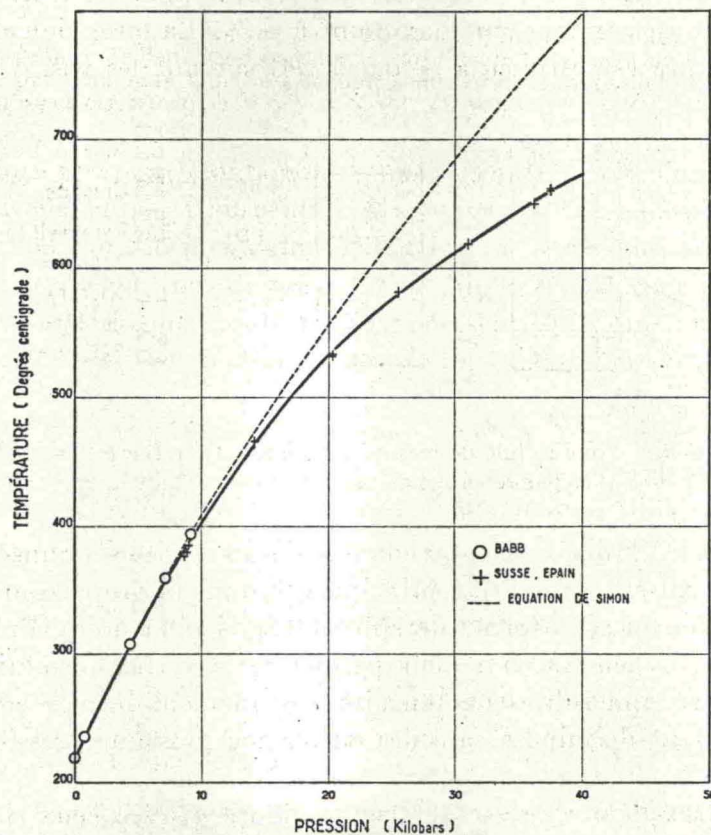


Fig. 2. — Courbe de fusion du sélénium.

*Discussion.* — L'extrapolation des valeurs obtenues pour  $dT_f/dp$  à basse pression jusqu'à la pression atmosphérique conduit au même résultat que les travaux de Babb, à savoir 0,047 kb/°C. En utilisant les meilleures valeurs actuelles de  $\Delta V$  (fusion) <sup>(13)</sup> on obtient pour la variation d'entropie à pression atmosphérique  $3,28 \pm 0,58$  cal/°C.at-g au lieu de la valeur 2,56 qui a été adopté récemment par le National Bureau of Standards <sup>(14)</sup>.

Du point de vue théorique, le sélénium constitue un nouvel exemple d'élément dont la courbe de fusion ne satisfait pas à l'équation de Simon <sup>(3)</sup> :  $p/\alpha = (T/T_0)^C - 1$  où  $\alpha$  est une pression interne et C un coefficient numérique,  $T_0$  étant la température de fusion à 1 atm (voir fig. 2 où la courbe en pointillé a été tracée en utilisant les valeurs de  $\alpha$  et C calculées par Babb

d'après ses résultats). On trouve donc là encore un nouvel avertissement contre les dangers d'une extrapolation de la courbe de fusion aux pressions élevées à partir de cette équation et une confirmation de l'opinion générale actuelle <sup>(15)</sup> qui tend à ôter toute signification fondamentale aux paramètres  $\alpha$  et C — du moins pour les solides à haut point de fusion — et à considérer plutôt l'équation de Simon comme une formule d'interpolation sur un intervalle réduit.

On remarque sur la figure 2 dans la région 10-30 kb une courbure prononcée de la courbe de fusion qui est un indice d'une augmentation de compressibilité du liquide dans cet intervalle, augmentation qui pourrait être due à un changement progressif d'association des atomes. On sait, en effet, qu'à pression ordinaire le sélénium liquide contient à la fois des chaînes  $Se_n$  et des anneaux  $Se_8$  dont la proportion varie avec la température. Il est probable que lorsque la température et la pression s'élèvent le long de la courbe de fusion, les anneaux  $Se_8$  sont progressivement remplacés par des chaînes  $Se_n$  de plus en plus courtes et occupant un volume plus faible.

Des mesures préliminaires effectuées par nous jusqu'à 60 kb montrent que la courbe de fusion présente dans l'intervalle 40-60 kb un maximum, la température de fusion du sélénium à 58 kb se trouvant au voisinage de 640°C seulement. Elles montrent également l'existence probable dans cet intervalle d'un point de rebroussement qui correspondrait à la transformation de phase observée par Bridgman à 42 kb.

(\*) Séance du 9 novembre 1964.

(1) F. P. BUNDY, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 274; G. C. KENNEDY, A. JAYARAMAN et R. C. NEWTON, *Ibid.*, 126, 1962, p. 1363; A. JAYARAMAN, W. KLEMENT, et G. C. KENNEDY, *Phys. Rev. Lett.*, 10, 1963, p. 387; W. KLEMENT, A. JAYARAMAN et G. C. KENNEDY, *Phys. Rev.*, 131, 1963, p. 632.

(2) P. W. BRIDGMAN, *The Physics of High Pressure*, G. Bell and Sons, Londres, 1952, p. 201.

(3) F. E. SIMON, M. RUHEMANN et W. EDWARDS, *Z. Phys. Chem.*, B 6, 1929, p. 62; F. E. SIMON, *Nature*, 172, 1953, p. 746.

(4) TANAKA, *Mem. Coll. Sc. Tokyo Univ.*, A 17, 1934, p. 59; STRAUMANIS, *Z. Krist.*, 102, 1940, p. 432; M. L. HUGGINS, *J. Chem. Phys.*, 13, 1945, p. 37.

(5) Discontinuité de la résistance électrique d'un facteur de 1000 environ.

(6) A. S. BALCHAN et H. G. DRICKAMER, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1948.

(7) La valeur de la pression de transformation a été corrigée selon la nouvelle échelle de pression.

(8) P. W. BRIDGMAN, *Proc. Amer. Acad. A. Sc.*, 81, 1952, p. 165.

(9) Discontinuité de la résistance électrique de 25 %.

(10) T. HALL, *Rev. Sc. Instr.*, 31, 1960, p. 125.

(11) C. SUSSE, R. EPAIN et B. VODAR, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4513.

(12) BABB, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 922.

(13) La densité du sélénium gris à 220°C a été calculée à partir des valeurs du coefficient de dilatation thermique de Borelius et Paulson (*Arkiv. Astronom. Fysik*, A, 33, n° 7, 1946) et celle du sélénium liquide à 220°C d'après les valeurs données par Mondain-Monval (*Nouveau Traité de Chimie minérale*, 13, 2<sup>e</sup> fasc., 1961, p. 1684).

(14) National Bureau of Standards, Circ. 500, Washington, 1952.

(15) J. J. GILVARRY, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 325; C. PISTORIUS, M. PISTORIUS, J. P. BLAKEY et L. J. ADMIRAAL, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 600.