



CHAPITRE IV

DISPOSITIFS À ENCLUMES OPPOSÉES :

Jean-Michel BESSON

Directeur de Recherche au CNRS,
Physique des Milieux Condensés, URA 782,
Université Pierre et Marie Curie, (Paris 6) T13, E4, B77
4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.



Dans les dispositifs à enclumes opposées, la force appliquée aux faces arrières des enclumes, sur une surface relativement grande, est transmise au volume expérimental, entre les enclumes, sur une surface beaucoup plus faible, ce qui engendre la multiplication de la pression recherchée. Dans tous ces dispositifs, la pression interne sur l'échantillon est considérablement plus élevée que la limite élastique, ou que la résistance au cisaillement du matériau des enclumes lui-même à pression ambiante. Différents dispositifs fournissent le support mécanique nécessaire au matériau des enclumes pour éviter leur rupture. C'est une caractéristique commune aux différents systèmes examinés ici, qui sera discutée à chaque exemple.

Une autre caractéristique de ces dispositifs est que la compression, et donc la pression maximum est limitée par le fluage de joints déformables de différentes géométries. C'est une différence fondamentale avec les dispositifs piston-cylindre où c'est la compression de l'échantillon qui engendre la pression, pression qui n'est donc limitée que par les caractéristiques mécaniques des matériaux de construction. Donc dans les dispositifs à enclumes opposées la géométrie de départ est critique; elle est déterminée par la pression maximum à atteindre ainsi que par les propriétés mécaniques et les dimensions de l'échantillon et des joints.

Les dispositifs décrits ici sont :

A) Les dispositifs de gros volume

- . Les enclumes de Bridgman, plates et profilées,
- . Les enclumes toroïdales, qui en dérivent,
- . Les enclumes de type Drickamer qui font le lien entre les enclumes de Bridgman et les «girdles», puis les «belts», traitées dans un autre article (J.M. Léger) de cet ouvrage,
- . Les presses utilisables indifféremment pour ces quatre types d'enclumes de gros volume.

B) Les enclumes de diamant

Bien que le principe de fonctionnement, des cellules à enclumes de diamant monocristallin (C.E.D.) participe des mécanismes de confinement et de support des enclumes de Bridgman plates et des enclumes de Drickamer, leur technologie est suffisamment particulière pour être décrite à part. Leur importance dans le domaine de la recherche hyperbare est d'autre part devenue prépondérante depuis 1974 et actuellement, la très grande majorité des publications en physicochimie fondamentale sous haute pression utilisent ce type de dispositifs. Ici ne seront examinés que :

- . Les éléments de construction des CED,
- . Les dispositifs de compression,
- . Leur utilisation à température variable.



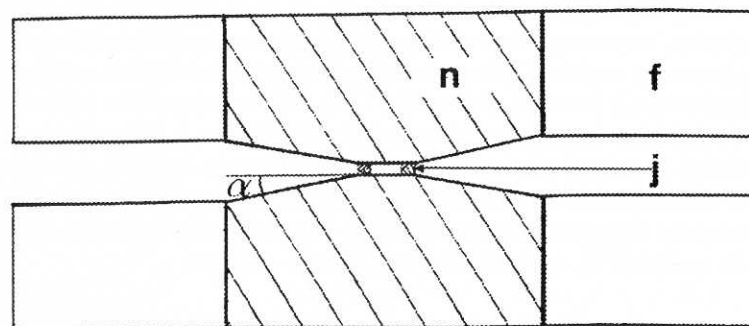


Figure 1: Schéma d'enclumes de Bridgman planes

n : Noyau de carbure de tungstène
 f : Frette d'acier traité
 j : Joint contenant l'échantillon
 α : Angle au sommet de l'enclume.

Les techniques et les méthodes de mesure physicochimique en CED ne sont pas abordées.

A) Les dispositifs de gros volume

1) LES ENCLUMES DE BRIDGMAN PLANES

Le principe de fonctionnement des enclumes de Bridgman est indiqué sur la figure 1. L'échantillon est comprimé entre deux enclumes de matériau dur, carbure de tungstène ou diamant fritté, supporté par des frettes d'acier. Les joints de confinement peuvent être en pyrophyllite, catlinite, ou en métal selon les mesures à faire. Ce dispositif utilise le principe du support massif fourni aux enclumes par le matériau de l'enclume, et dépend donc de façon importante de l'angle α . Pour $\alpha = 5^\circ$ le facteur de renforcement est de 4 c'est-à-dire qu'avec un matériau (carbure de tungstène) ayant une résistance à la compression de 5 GPa, des pressions de 20 GPa pourront être maintenues. Pour $\alpha = 20^\circ$, ce facteur décroît à 2. Les enclumes planes ne permettent de comprimer que des échantillons relativement minces, dont l'épaisseur n'est contrôlée que par la nature des joints et la friction entre les matériaux comprimés et la surface des enclumes.

2) LES ENCLUMES DE BRIDGMAN PROFILÉES

Les enclumes planes se trouvent être souvent déformées plastiquement donc irréversiblement au centre, là où la contrainte est la plus élevée. Le calcul montre que les lignes d'égal contrainte (isomises) ont une forme quasi hémisphérique⁽²⁾ dans l'enclume. L'introduction d'une coupelle contenant le volume expérimental dans des

conditions quasi-hydrostatiques ne modifie donc pas radicalement leur tenue mécanique (fig. 2). Le profil conoïdal⁽³⁾ représenté sur cette figure assure une tenue mécanique meilleure que la calotte de sphère, et fournit une bien meilleure hydrostaticité de la contrainte⁽⁴⁾.

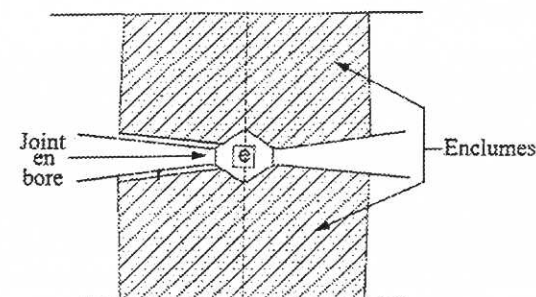


Figure 2: Partie centrale d'enclumes de Bridgman profilées en conoïde (ref. 3). L'échantillon e est au centre d'un joint transmetteur de pression en bore amorphe lié à la colle époxy. Les rainures r à gauche sont le logement de thermocouples pour des mesures de diffraction x à hautes pression et température.

(de la référence 4)

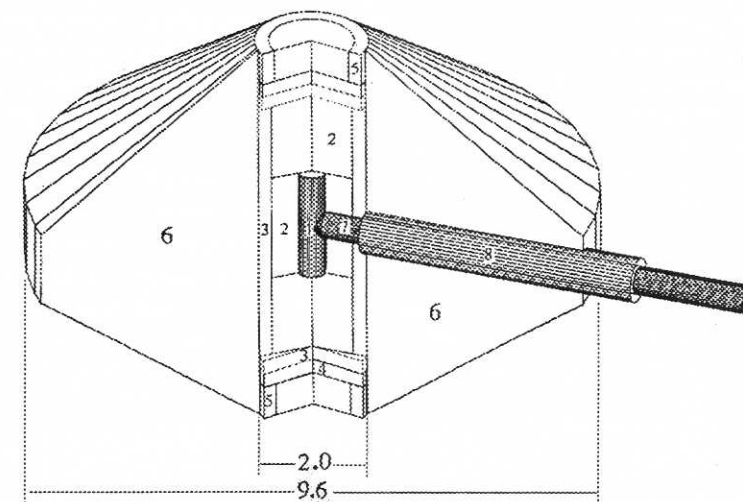


Figure 3: Vue éclatée d'un montage expérimental entre les enclumes profilées de la figure 3

- 1) Echantillon
 - 2) Nitrure de bore hexagonal, conducteur thermique et isolant électrique
 - 3) Graphite de haute résistivité constituant le four de chauffage par effet Joule
 - 4) Contacts de molybdène
 - 5) Amenées de courant d'acier inox
 - 6) Bore amorphe
 - 7) Thermocouple
 - 8) Gaine du thermocouple en céramique
- Les dimensions du four et de la cellule sont en mm.



Ce type d'enclumes peut être utilisé jusqu'à 8 GPa avec un milieu transmetteur isolant (bore, pyrophyllite) et, au-delà de 10 GPa, avec des joints externes métalliques. Il est très bien adapté aux dispositifs de haute température à chauffage interne (fig. 3) et est utilisé, jusqu'à des volumes de l'ordre de 100 cm³ pour la synthèse des matériaux durs, en Europe de l'Est.

Le matériau des enclumes est le plus souvent du carbure de tungstène, mais le diamant et le nitrure de bore cubique frittés peuvent être utilisés pour des applications spéciales (diffraction x, effet Mössbauer). Ce type de profil a aussi été utilisé avec succès pour des enclumes de saphir monocristallin entre autres pour des mesures de neutronique, mais la pression maximum est alors sévèrement limitée par les effets de taille du matériau dont les qualités mécaniques décroissent rapidement avec les dimensions linéaires.

3) LES ENCLUMES TOROÏDALES

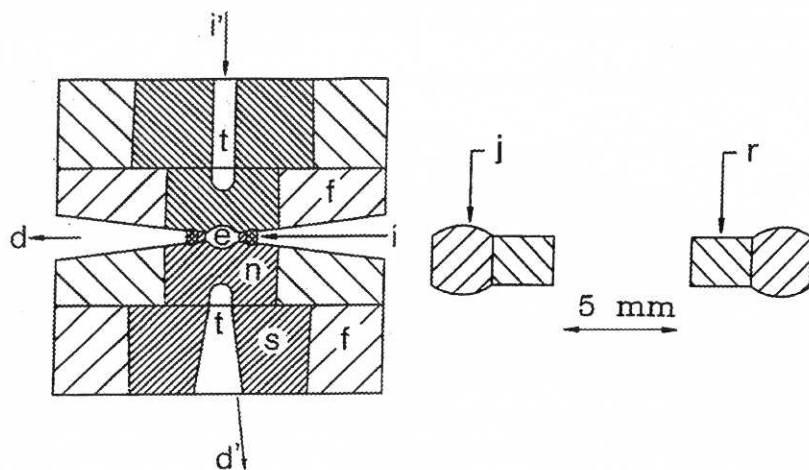


Figure 4 À gauche : Montage de l'échantillon et des joints entre deux enclumes toroïdales et leurs sièges.

- e : Échantillon
- n : Noyau des enclumes, en CW pour la diffraction de neutrons ou de rayons x en géométrie i d., en diamant fritté pour la diffraction x en géométrie i'd'.
- s : Sièges de carbure de tungstène
- f : Frettes d'acier traité
- t : Trous borgnes réduisant l'absorption des faisceaux
- i, i' : Faisceaux incidents
- d, d' : Faisceaux diffractés.

À droite : détail des joints

- j : Joint toroïdal
- r : Rondelle plate

Ce type d'enclumes (fig. 4) a été mis au point il y a 20 ans⁽⁶⁾. C'est un perfectionnement notable des enclumes de Bridgman profilées puisque le joint toroïdal se s'oppose efficacement à l'extrusion de la rondelle plate r qui contient le volume expérimental.

La distribution de pression est très homogène dans ce volume⁽²⁾, au détriment bien entendu du joint toroïdal qui supporte la plus grande partie du gradient de contrainte. Ce joint toroïdal est, de plus, un réservoir de matériau qui encaisse les variations de pression, par exemple lors de la décompression ou quand des transitions de phase entraînant une forte variation de volume, sont présentes.

Ces dispositifs sont communément utilisés en Europe de l'Est, principalement la Russie et l'Ukraine, plus encore que les enclumes à coupelle simple, pour la synthèse haute pression haute température jusqu'à des volumes de 200 cm³. Pourtant, à l'Ouest, ils ont été totalement délaissés jusqu'en 1991, à partir du postulat non vérifié que «ça ne pouvait pas marcher»... Depuis, cependant, ils ont été utilisés très largement, en liaison avec des presses miniaturisées (paragraphe A 5) pour des mesures de diffraction x^(4,5), de diffraction de neutrons⁽⁷⁾, d'absorption x ou de diffusion inélastique.

Le matériau des joints et des enclumes est très variable selon les applications. Les enclumes dont le noyau n est en carbure de tungstène peuvent être utilisées couramment jusqu'à 10 GPa et exceptionnellement jusqu'à 14 GPa. Elles ne permettent cependant pas l'incidence i' pour la diffraction x à cause de l'absorption des photons X par le CW. Les noyaux de diamant fritté sont par contre suffisamment transparents aux x d'énergie supérieure à 30 keV pour permettre la diffraction i'd'. De plus, avec une géométrie un peu plus compliquée (deux rondelles r et deux toroïdes j au lieu d'un seul) des pressions dépassant 25 GPa ont pu être engendrées⁽⁸⁾ sur des échantillons de 30 mm³ avec une force de seulement 200 tonnes (2 MN). Les joints utilisés pour la diffraction de neutrons, dans la géométrie i'd et id ou pour la diffraction x dans la géométrie i'd' sont métalliques (Bronze au béryllium ou alliage Ti:Zr). Pour les rayons x, dans la géométrie id, il faut utiliser des matériaux légers : bore amorphe, pyrophyllite ou LiF. Les milieux transmetteurs de pression sont le plomb pour la neutronique, le bore amorphe ou la pyrophyllite pour les rayons x.

Dans les dispositifs toroïdaux à joints métalliques la composante hydrostatique de la contrainte P dépend de la distance au centre r, et de la pression maximum au centre de façon presque parabolique

$$P = P_{max} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \quad (1)$$

R étant le rayon externe du joint après compression. La force totale requise pour la compression est donc



$$F = \int_0^R P_{\max} \left(1 - \frac{r^2}{R_2}\right) 2 \Pi r dr \quad (2)$$

$$F = \frac{\Pi}{2} R^2 P_{\max} \quad (3)$$

Ainsi sur un diamètre de 16 mm, une force de 2 MN (200 tonnes) est nécessaire pour engendrer une pression de 20 GPa dans l'échantillon. Le profil parabolique de la pression est approximativement vérifié pour des enclumes toroïdales simples à joints métalliques. Avec des enclumes à double toroïde, il est possible d'obtenir des profils beaucoup plus pointus en appliquant la compression successivement à la région centrale, puis vers l'extérieur, en ajustant l'épaisseur des joints successifs. Le rendement pression/force s'en trouve augmenté. A l'inverse, avec des joints friables en bore ou pyrophyllite, le profil de pression est beaucoup plus étalé⁽²⁾ et le rendement diminué.

4) LES ENCLUMES DE DRICKAMER

Ce type d'enclumes est représenté sur la figure 5 dans une version «optique». Dans ce type de dispositifs, le volume expérimental, entre les deux pistons-enclumes opposés est contenu par une ceinture biconique C. De plus, les pistons coniques P₁ et P₂ avec leurs frettes F viennent progressivement en contact avec la chambre C à mesure que la force augmente, par l'intermédiaire d'un matériau de joint adéquat, pyrophyllite en principe. Ceci assure un support radial progressif aux pistons qui s'ajoute au support massif du matériau des pistons lui-même. Ainsi, les enclumes de Drickamer sont-elles intermédiaires, dans leur construction et leur principe de fonctionnement entre les enclumes de Bridgman et les belts.

Pour des mesures électriques, ou toutes autres mesures ne requérant pas d'accès optique, la chambre C peut être en pyrophyllite et joue le rôle de matériau de confinement et de joint. Sur la figure 5, la chambre biconique est en acier dur genre acier à outils surcarburé au cobalt. On peut ainsi, comme sur l'appareil d'origine, ménager un accès optique. Actuellement, pour un tel appareil, l'accès optique A se ferait avec une fibre optique. C'est une des caractéristiques intéressantes des dispositifs de type Drickamer, qu'à la différence de tous les autres systèmes de gros volume il offre un accès optique, par exemple pour la mesure de la pression par la luminescence du rubis, ce qui pourrait se révéler dans le futur, extrêmement précieux.

Un autre avantage potentiel réside dans le support étagé fourni au piston, qui a permis⁽¹⁾ d'atteindre des pressions de 24 GPa dans un tel dispositif optique avec des pistons de carbure de tungstène. En utilisant du diamant fritté, et en optimisant le

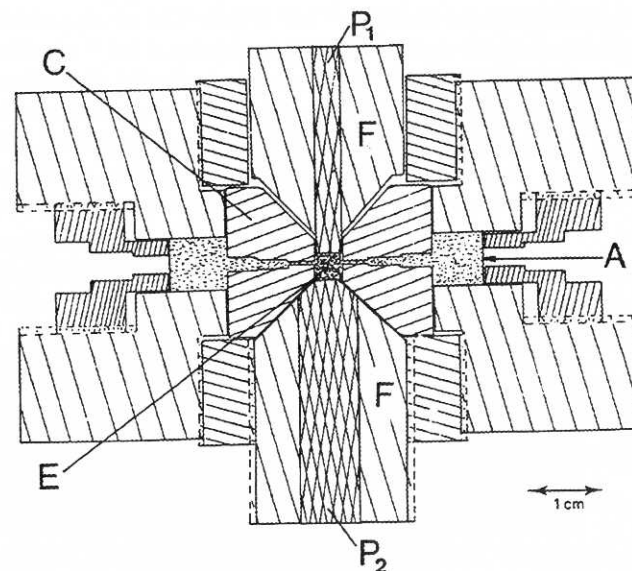


Figure 5: Cellule Drickamer optique

- C : Ceinture biconique
- P₁, p₂ : Pistons mobile et fixe
- F : Frettes des pistons
- E : Echantillons
- A : Accès optique

D'après S. Fitch, W. Slykhouse et M. Drickamer J.O.S.A. 47, 1015 (1957) cité en référence 1.

support étagé fourni par la forme conique des pistons, W. Sherman⁽¹⁾ envisage la possibilité d'atteindre des pressions de 50 à 100 GPa avec ce type de cellule. Ainsi, bien que les enclumes de type Drickamer ne soient plus utilisées actuellement dans leur configuration d'origine, elles peuvent, dans le futur, connaître un regain d'intérêt pour des mesures optiques ou très haute pression en gros volume.

5) LES PRESSES

Tous les dispositifs à enclumes opposées requièrent l'utilisation de vérins hydrauliques pour exercer la force requise. En utilisant les enclumes toroïdales qui sont les dispositifs les plus performants du point de vue du volume comprimé, la force requise F est donnée par la loi pratique:

$$F = A P^{3/2} V^{2/3} \quad (4)$$

avec F en tonnes, P en GPa et V en cm³.

Selon les montages, A est compris entre 18 et 25. Dans le meilleur des cas



(A = 18) la force à exercer est de :
 105 tonnes pour 80 mm^3 à 10 GPa,
 210 tonnes pour 28 mm^3 à 25 GPa,
 5500 tonnes pour 50 cm^3 à 8 GPa.

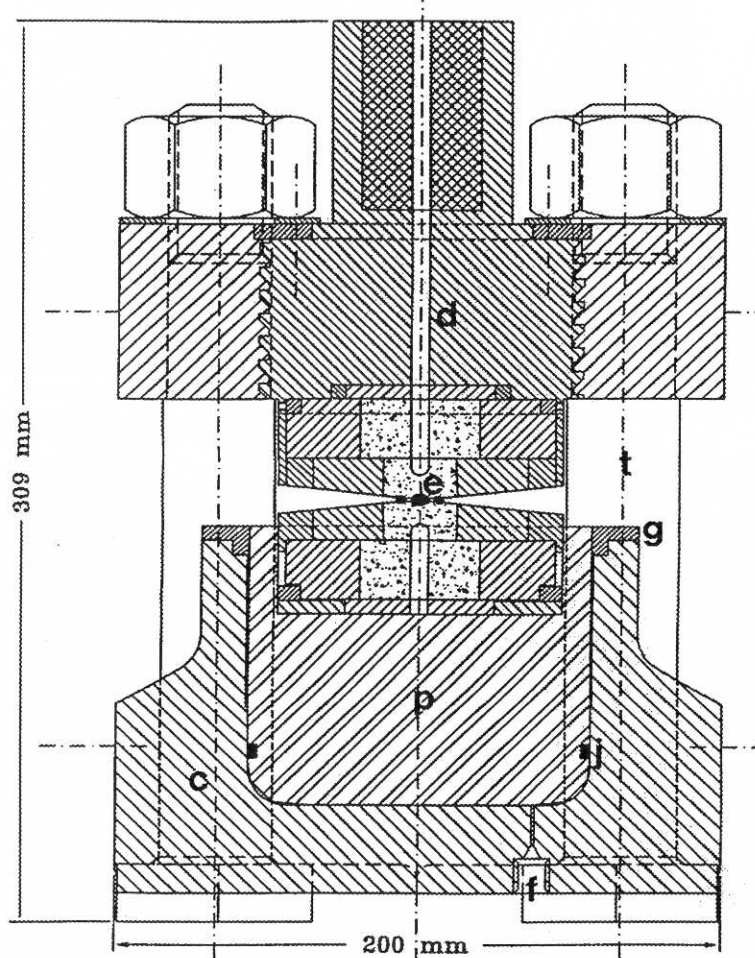


Figure 6: Presse Paris-Edimbourg V3

- e : Echantillon
- p : Piston
- c : Corps de vérin
- j : Joint torique
- f : Entrée du fluide hydraulique
- g : Guide du piston
- d : Culasse
- t : Colonnes tirantes

Communiqué par G. Hamel (Département des Hautes Pressions de l'Université P. & M. Curie)

Pour les usages de laboratoire, des presses de quelques centaines de tonnes de capacité suffisent. Pour la synthèse industrielle, on utilise en pratique des presses de quelques milliers de tonnes au maximum. Au-dessus de 10.000 tonnes, leur intérêt est faible : il n'existe pas de noyaux de carbure de tungstène de dimensions suffisantes et de qualité satisfaisante pour être utilisés au-delà. D'autre part, à conception identique la masse des presses varie comme la puissance 1.5 de la capacité ce qui limite forcément la capacité optimale des dispositifs.

Les presses nécessaires pour la compression d'enclumes opposées n'ont pas besoin de fournir un grand déplacement : quelques millimètres suffisent ce qui en simplifie très considérablement la conception et en réduit aussi les dimensions et la masse.

Trop souvent, en laboratoire, on utilise des presses commerciales qui fonctionnent avec une pression primaire d'huile faible (30 à 70 MPa) et sont conçues pour fournir un déplacement considérable (plusieurs centaines de millimètres) qui est, en fait, parfaitement inutile.

En concevant des presses précisément adaptées aux besoins des enclumes opposées en laboratoire, il a été possible de minimiser considérablement l'encombrement et la masse des presses qui fonctionnent sous des pressions d'huile primaire de 200 à 300 MPa ce qui réduit le rapport masse/force dont le minimum se situe vers 350 MPa. Leur schéma est montré sur la figure 6 pour un dispositif adapté à la diffraction de neutrons⁽⁹⁾. Le piston p est soumis à l'action de fluide hydraulique f sous 250 MPa et transmet une force de 250 tonnes sur l'échantillon e. La forme de la chambre de compression c est telle qu'il n'y a, sous charge, aucune variation du diamètre aux niveaux critiques du joint d'étanchéité j et de la bague de guidage g. Cette géométrie originale due à Gérard Hamel (DHP, Paris 6) permet de minimiser les dimensions et de maintenir la masse de cette presse à 50 kg.

Un avantage qu'apporte la réduction de taille est que ces dispositifs peuvent être et ont été refroidis jusqu'à 110 K tels quels⁽⁷⁾, et au prix d'une modification du joint d'étanchéité, jusqu'à 77 K en utilisant l'hélium comme fluide hydraulique. Il est ainsi possible de travailler en enclumes opposées à basse température.

B) Les cellules à enclumes de diamant

Les dispositifs décrits jusqu'ici permettent de comprimer des volumes importants, de plus de 1 mm^3 . Les cellules à enclumes de diamant (C.E.D.) au contraire ne permettent de comprimer que des volumes plus petits de plusieurs ordres de grandeur, mais à des pressions considérablement plus élevées. Cependant ce sont, et de loin, les dispositifs les plus utilisés pour la recherche à cause de leur simplicité, de leurs performances, et de leur sécurité. Les CED sont apparues dès 1959 mais ne



sont devenues un outil performant qu'en 1974 avec l'utilisation de joints métalliques, d'un milieu transmetteur adéquat (mélange éthanol-méthanol) et de l'échelle métrologique de la fluorescence du rubis. Pratiquement toutes les méthodes physicochimiques ont été utilisées avec les enclumes de diamant sauf les mesures dans l'ultraviolet jusqu'aux x mous, puisque le diamant est opaque de 5 à 5000 eV, et dans l'infrarouge lointain, où la diffraction du trou dans le joint limite excessivement la transmittance pour des longueurs d'onde de plusieurs centaines de micromètres. Des articles de revues historiques sur les méthodes⁽¹⁰⁾ et les techniques⁽¹¹⁾ applicables aux CED existent ainsi qu'un guide pratique⁽¹²⁾. La meilleure référence est à l'heure actuelle le livre de M. Eremets (référence 2).

1) ÉLÉMENTS DE CONSTRUCTION DES CED

Le principe de la CED est représenté sur la figure 7. Les pierres sont taillées en brillant, ou, le plus souvent, pourvues d'une taille plus simple, adaptée aux CED (Standard DRUKKER). Leur culasse est tronquée par une face soit plane, comme sur la figure 7, ou bien biseautée, à deux pentes. La table repose sur un siège de matériau dur. Entre les culasses, un joint métallique percé forme le volume expérimental, cylindrique, qui subit la compression. Si l'échantillon est un monocristal, il est immergé dans un fluide transmetteur de pression. Dans un fonctionnement correct, la force appliquée est transmise par les culasses au joint métallique qui se déforme et comprime le volume expérimental. La pression est mesurée par un calibrant qui peut être la fluorescence d'un éclat de rubis ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) ou le paramètre de réseau d'un cristal étalon (diffraction x).

a) Les diamants

Les enclumes sont taillées à 8 ou 16 facettes. Pour des culasses planes, la pression maximum P_{max} pour une culasse de diamètre d est, pour une utilisation "sûre et régulière" :

$$P_{\text{max}} = 10/d \text{ GPa}\cdot\text{mm}^{-1} \quad (5)$$

ce qui donne, par exemple $d = 0.5 \text{ mm}$ pour 20 GPa. Cette relation est valable pour des pierres d'environ 60 mg (0.3 carat) et une table de 3 mm, la taille la plus souvent utilisée. Des pierres plus grosses, sont chères et fragiles : le coût des enclumes varie à qualité égale comme la puissance sept des dimensions linéaires, pour les pierres assez grosses : une enclume de diamètre 4 mm, de 0.35 carat peut coûter 10 000 francs. Une augmentation de 27 % seulement des dimensions linéaires donnera une enclume de diamètre 5,1 mm, de 0.7 carat qui coûtera 50.000 francs. L'équation (5) est valable de 5 à 50 GPa. Au-delà, quand des culasses biseautées sont utilisées, tout dépend du type d'échantillon, de la géométrie et de la pression maximum. D'autre part, au-delà de 100 GPa les ruptures sont fréquentes à la première montée ou descente. Au-delà de 150 GPa, c'est presque toujours le cas.

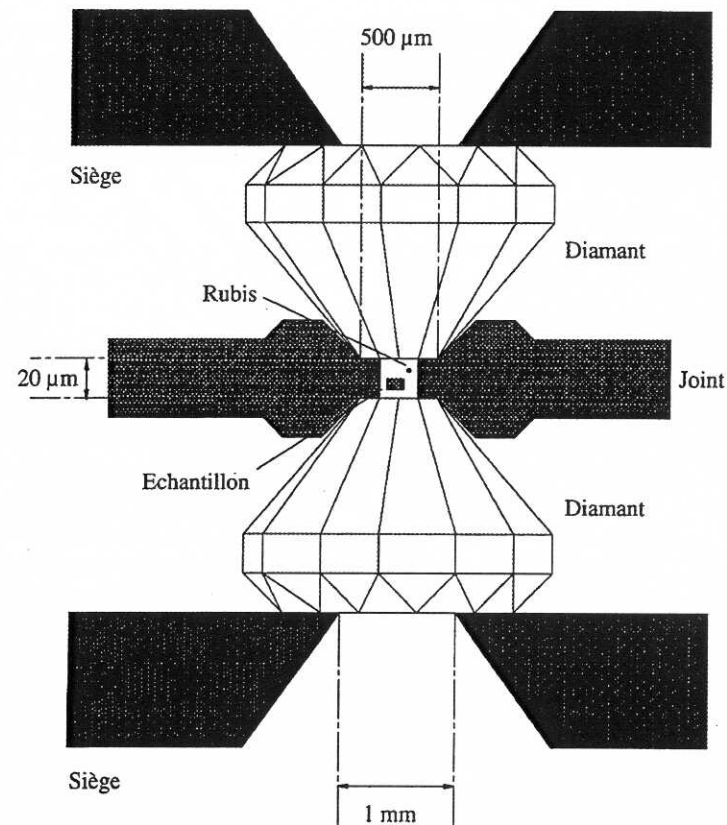


Figure 7: Principe de la cellule à enclumes de diamant

Les diamants de type I, contenant de l'azote, ont des bandes d'absorption intenses entre 1300 et 1500 cm^{-1} . Ceux de type II sans azote qui sont beaucoup plus coûteux n'ont que l'absorption intrinsèque du diamant, par phonons couplés, autour de 2000 cm^{-1} . La luminescence du matériau des enclumes, qui pose problème pour les mesures de Raman ou de Brillouin varie selon les échantillons et doit être spécifiée en passant commande, ainsi que le taux de biréfringence optique.

b) Les sièges

Les sièges des enclumes doivent transmettre aux tables une force de l'ordre de 15 kN. Ils sont ainsi soumis à une contrainte normale de l'ordre de 2 GPa pour une table de 3 mm de diamètre. Il faut donc les fabriquer en carbure de tungstène, la face d'appui étant polie. Pour la diffraction x, on peut utiliser le béryllium, peu résistant et soumis à des restrictions de sécurité pour l'usinage, ou bien le bore fritté à chaud⁽¹³⁾.



Les enclumes peuvent être maintenues en place avec des colles epoxy mais ceci ne convient pas pour les mesures à basse température. Il faut alors les sertir dans une plaque de sertissage. Comme le parallélisme des enclumes et leur centrage sont des paramètres critiques la forme des sièges doit permettre leur rotation et l'alignement x-y (figure 8).

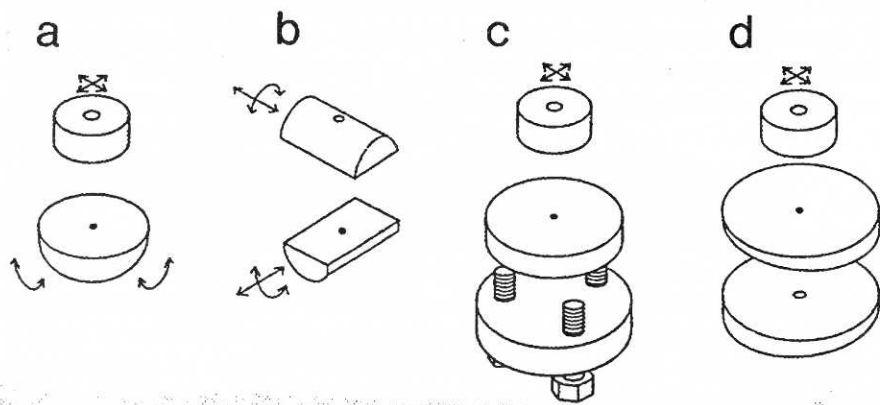


Figure 8: Alignement des sièges en orientation et en position

- a) Hémisphères
- b) Demi-cylindres
- c) Vis de réglage
- d) Sièges biais

(d'après la référence 12)

Les sièges de forme hémisphérique ou hémicylindrique sont souvent utilisés bien que, pour des pressions modérées, des cellules tout à fait simples comme les cellules Merrill-Bassett (figure 13) n'ont pas d'ajustement de parallélisme.

c) Les joints

Ils ont deux fonctions : le trou intérieur délimite le volume expérimental, et le matériau du joint fournit un support latéral aux faces du pavillon (fig. 9). Ils sont faits d'acier inoxydable ou de bronze au béryllium. Pour les très hautes pressions, le rhénium est utilisé. La feuille de départ, de 100 à 250 μm , est préindentée entre les enclumes, à une épaisseur de 40 à 80 μm , percée avec une microperceuse, ou par électroérosion, puis replacée sur les enclumes. Quand le joint est serré entre les enclumes son épaisseur décroît jusqu'à 25 ± 5 microns entre 20 et 40 GPa, quels que soient le matériau et l'épaisseur de départ. La stabilité du montage dépend bien entendu des diamètres du trou et de la culasse, des compressibilités relatives de l'échantillon et du joint, et de l'épaisseur de départ. Il n'existe pas de règle générale mais les points suivants peuvent être notés :

- Le diamètre du trou central diminuera sous charge pour un échantillon très compressible: c'est évident dans le cas extrême d'un trou vide : il se refermera.

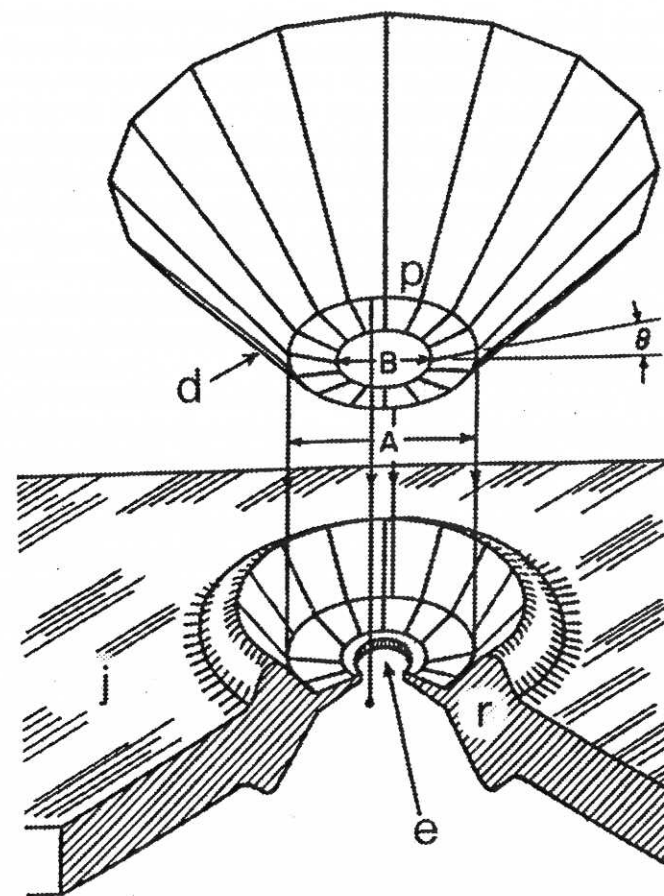


Figure 9: Joint empreinté par une enclume à double pente

- d : Diamant
- A : Diamètre de la culasse : 250 à 400 μm
- B : Diamètre de la partie plane : 40 à 150 μm
- θ : Angle du biseau 4 à 8°
- j : Joint métallique
- r : Renflement du joint dû à l'empreinte, enserrant le pavillon p et lui fournissant un support étagé
- e : Volume cylindrique pour l'échantillon

(de la référence 14)

- Par contre pour un échantillon très incompressible le diamètre augmentera puisque la diminution d'épaisseur doit être compensée par une augmentation de diamètre.

- Il est toujours avantageux d'utiliser le plus petit diamètre possible pour l'échantillon. Un très petit trou perturbera faiblement le joint et un joint sans trou est évidemment stable dans tous les cas.



- En pratique, jusqu'à ~ 50 GPa le diamètre initial du trou doit être de 1/3 d pour une épaisseur de 40 µm après empreintage.

d) Milieux transmetteurs

Si l'échantillon est un liquide ou un gaz à l'ambiante, on peut le charger directement ou le condenser dans le trou du joint. Si c'est un monocristal un transmetteur de pression sera utilisé. Le plus connu est le mélange 4 : 1 méthanol-éthanol⁽¹⁵⁾ qui reste visqueux jusqu'à 10 GPa mais se solidifie ensuite en un verre très dur qui peut présenter des gradients de pression de 3 GPa ou plus sur 100 µm à une pression moyenne de 40 GPa (300 GPa cm⁻¹). Au-dessus de ~ 15 GPa, l'huile aux silicones est préférable car elle a, sous haute pression, une plus faible résistance au cisaillement que le mélange éthanol-méthanol.

Les gaz rares sont les meilleurs milieux de compression quasi-hydrostatiques, surtout à basse température. Les plus lourds (Ar, Kr) peuvent être chargés dans la cellule par condensation à la température de l'azote liquide, mais pour le néon et surtout l'hélium, qui est le meilleur transmetteur, il faut recourir à un chargement sous pression, de 100 à 200 MPa. Pour cela la cellule tout entière peut être introduite dans une enceinte de gros volume contenant le gaz sous pression, chargée, fermée puis extraite de l'enceinte⁽¹⁶⁾. Pour des gaz disponibles en faible quantité le montage de la figure 10 permet le chargement avec un minimum de perte. Ce type de montage est aussi applicable au chargement de gaz moyennement condensables.

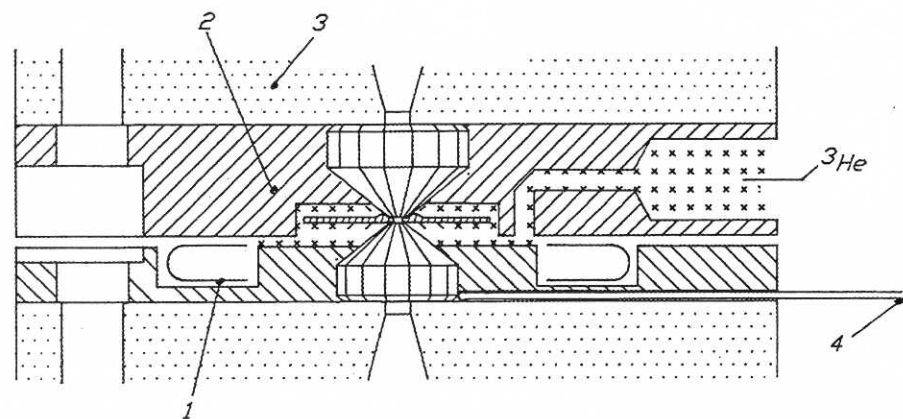


Figure 10: Chargement sous pression et à basse température d'une C.E.D. d'hélium³ en petites quantités (J.P. Pinceaux, R. Le Toullec et P. Loubeyre)

- 1 : Joint métallique de chargement
- 2 : Support de titane
- 3 : Support de carbure de tungstène
- 4 : Thermocouple

e) Mesure de la pression

La méthode la plus répandue est celle de la fluorescence du rubis ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$). La fluorescence associée aux transitions R_1 et R_2 de l'ion chrome, vers 14400 cm⁻¹ à l'ambiante décroît de 7.57 cm⁻¹ GPa⁻¹ sous pression. Il suffit de quelques milliwatts de puissance d'un laser argon pour obtenir un signal mesurable avec des grains de rubis de 1000 µm³. La concentration de Cr^{3+} peut varier de 500 à 5000 ppm sans affecter le coefficient de pression. A basse température l'intensité augmente ainsi que la précision à cause de la diminution de la largeur de raies. Par contre, à haute température au-dessus de 400°C les raies R s'élargissent rapidement et d'autres matériaux fluorescents doivent être utilisés comme SrB_4O_7 dopé au samarium⁽¹⁷⁾ et surtout le YAG dopé au samarium qui est utilisable jusqu'à 700°C et a un très faible coefficient de température.

L'échelle du rubis n'est qu'une échelle secondaire de pression. Elle a été établie par comparaison avec les balances manométriques jusqu'à 1.4 GPa, avec l'équation d'état de NaCl de Decker⁽¹⁸⁾ jusqu'à 29 GPa et avec les équations d'état de différents métaux obtenues par des mesures dynamiques et ramenées par le calcul à l'isotherme 300 K jusqu'à 100 GPa. Au-dessus de 50 GPa, le déplacement des raies du rubis est sensiblement différent⁽¹⁴⁾ selon que les conditions sont «hydrostatiques» ou «non-hydrostatiques». Il serait donc nécessaire dans ces conditions de citer, dans les rapports de mesure, non seulement le déplacement des raies, mais aussi leur élargissement.

Une autre méthode de mesure de la pression est la mesure par diffraction x de la variation sous pression du paramètre de réseau d'un cristal étalon, en principe⁽¹⁸⁾ NaCl jusqu'à 29 GPa, et Au au-dessus. A haute température, MgO est un étalon utilisable. Quelle que soit la méthode de mesure de la pression utilisée, la difficulté principale n'est pas d'obtenir une lecture précise de la variation des propriétés du calibrant sous pression, mais bien de la relier à la pression dans l'échantillon. Au-dessus de 11.5 GPa à 300 K, pression de solidification de l'hélium tous les corps sont solides et les conditions sont, au mieux, quasi-hydrostatiques seulement. L'hélium solide cependant est un bon transmetteur de pression⁽²⁾ jusqu'à 70 GPa mais il est loin d'être universellement utilisé. Dans l'argon, des gradients de 1 GPa sur 100 µm ont été observés à 25 GPa. Un autre problème se pose lorsqu'est utilisé un mélange de poudres échantillon-calibrant : celui de la continuité des contraintes ou des déformations aux joints de grains. Dans le premier cas (conditions de Reuss) la pression est la même dans les deux corps, mais dans le second (conditions de Voigt) ce n'est pas le cas, surtout quand leurs constantes élastiques (compressibilités) sont différentes, d'autant plus que les conditions aux joints de grains évoluent avec la pression⁽¹⁹⁾ de façon, pour l'instant, mal comprise. Tout ceci est valable, bien évidemment aussi pour les dispositifs de gros volume décrits dans la partie A.

En conclusion, dans un milieu solide, soumis à des contraintes non-hydrostatiques, la mesure, même précise, de la déformation du réseau d'un calibrant ne permet que



difficilement d'évaluer la composante scalaire du tenseur des contraintes dans l'échantillon auquel il est mélangé, c'est-à-dire la pression hydrostatique à laquelle il est soumis.

2) LES PRESSES POUR CED

Dans la section précédente, il a été noté que des forces de 1.5 kN, ou, au maximum, 2.5 kN pour les très hautes pressions, étaient suffisantes en pratique pour comprimer l'ensemble échantillon-joint. Une foule de dispositifs à cet effet - plus d'une centaine - ont été publiés depuis 1965 et on ne peut en donner ici que quelques exemples caractéristiques.

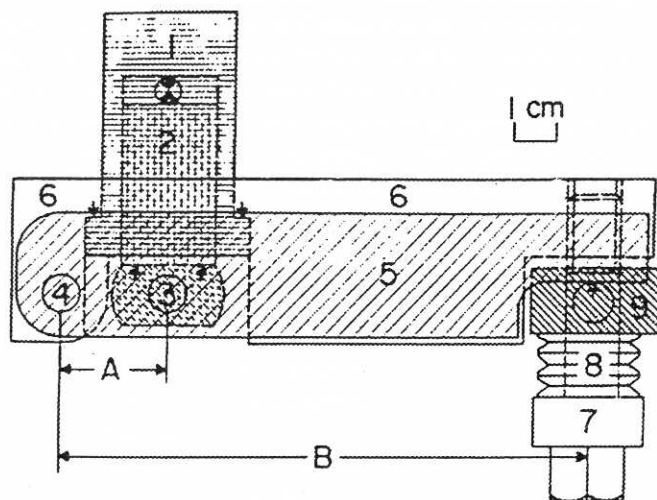


Figure 11: CED très haute pression

- 1 : Cylindre de guidage
- 2 : Piston
- 3 : Axe de poussée de piston
- 4 : Axe de rotation
- 5 : Levier
- 6 : Corps de cellule
- 7 : Vis
- 8 : Rondelles élastiques Belleville
- 9 : Axe de poussée de la vis

Le rapport de multiplication de la force engendrée par la vis est ici de $B/A = 5$ (de la référence 21).

Outre les critères de choix évidents pour choisir un dispositif de compression c'est-à-dire la force maximum, l'encombrement, et la nature des sièges, trois points particuliers doivent être pris en compte :

- La stabilité de l'axe de poussée. Le cisaillement normal à cet axe et le non-paral-

lélisme des enclumes sont les premières causes de rupture.

- La possibilité de faire varier la pression de façon continue. Cette possibilité n'existe pas souvent dans les dispositifs mécaniques (fig. 11) qui doivent être déplacés à chaque palier de pression et donc subir un réalignement (optique, rayons x).

- L'ouverture de la cellule. Plus l'accès angulaire est grand, plus la performance est élevée. Ceci est vrai aussi bien pour les mesures optiques ou infrarouge que pour les mesures en rayons x, quoique pour des raisons différentes. Comme l'augmentation de l'ouverture angulaire amène une diminution de la tenue mécanique des sièges et de la qualité du guidage du piston, c'est un paramètre délicat à définir.

a) Systèmes mécaniques

La pince «casse-noix» de G.J. Piermarini et S. Block a été, il y a quinze ans un des dispositifs les plus utilisés⁽²⁰⁾. Une version améliorée en est représentée sur la figure 11, où le guidage et l'axialité de la poussée sont excellents, mais dont l'encombrement et la masse (plusieurs kg) sont considérables. Un principe très différent est représenté sur la figure 12. La force est appliquée par un axe fileté (Th) et une multiplication de l'effort importante est assurée par le dispositif To, en genouillère. Le couple de torsion nécessaire est suffisamment faible pour qu'on puisse modifier la pression sans faire bouger la cellule. Sur cette version un accès de $2 \times 45^\circ$ pour les rayons x est assuré par des sièges hémisphériques de béryllium (Be).

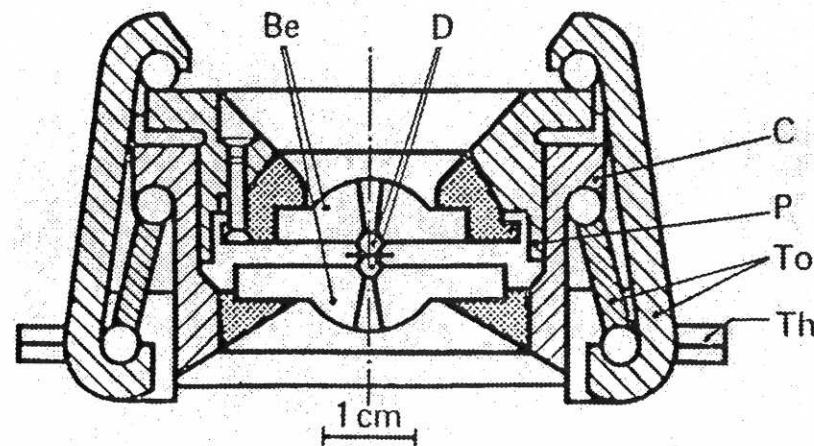


Figure 12: CED à genouillère

- D : Diamants
- Be : Sièges de béryllium, transparents aux rayons x
- C : Corps de cellule
- P : Piston
- To : Genouillère multipliant la force.
- Th : Barre filetée avec pas à droite et à gauche aux deux extrémités (de la référence 22)

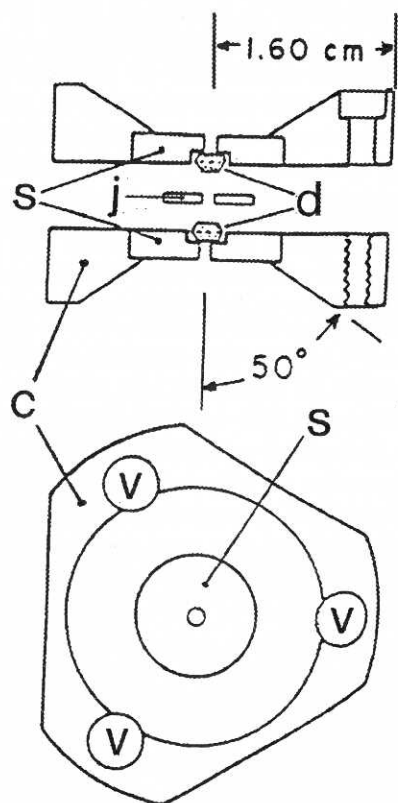


Figure 13: CED clamp pour diffraction x

- d : Diamants
 - j : Joints métalliques
 - s : Sièges de béryllium
 - c : Corps de cellule en acier inox
- La force est appliquée en serrant successivement les trois vis v.
(de la référence 23)

Des cellules beaucoup plus simples ont été mises au point pour travailler à pression fixe (clamps). La plus utilisée a été la cellule Merrill-Bassett (ffig. 13) dont la simplicité de conception est évidente puisque le serrage des diamants se fait en vissant successivement les trois vis de maintien. Elle est suffisamment petite pour être placée sur une tête de goniomètre x et offre une ouverture de $2 \times 50^\circ$. Des centaines d'exemplaires en existent actuellement et en pratique, elle est utilisable jusqu'à 10 GPa. Des CED clampées ultraminiaturisées⁽²⁾ ont été conçues par M. Eremets pour les mesures x, basse température, optiques, ou sous champ magnétique qui sont toutes basées sur un principe original d'alignement des enclumes par rotation sur leur siège, qui permet d'éviter l'utilisation de sièges en rotule et de vis de fixation⁽²⁴⁾. Ces cellules, malgré leur taille très réduite (fig. 14) ont pu être utilisées jusqu'à 100 GPa.

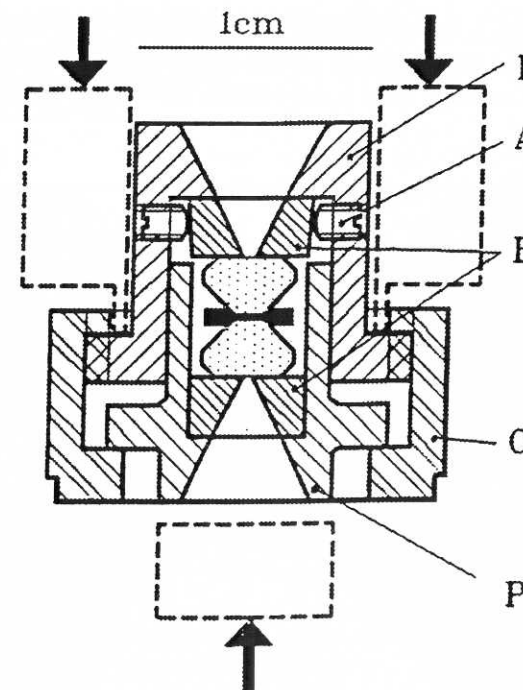


Figure 14: CED miniaturisée

- A : Vis de réglage x-y
- B : Sièges de carbure de tungstène
- C : Vis de clampage
- D : Corps de cellule
- P : Piston

L'alignement axial des enclumes se fait par rotation sur des sièges biais (ref. 2 et figure 8d plus haut).
La force est appliquée (flèches) par des blocs de chargement (tiretés) comprimés par une presse extérieure, qui sont retirés après clampage.
(de la référence 2)

b) Systèmes pneumatiques

Les CED les plus performantes à l'heure actuelle utilisent des systèmes de vérins pneumatiques ou hydrauliques qui permettent de faire varier la poussée de façon beaucoup plus fine que les systèmes mécaniques. De plus, en utilisant l'hélium comme fluide hydraulique le fonctionnement à basse température ne pose pas de problème. Les premiers dispositifs ont utilisé des joints coulissants⁽¹⁶⁾ puis des soufflets soudés pour le vérin. Ces derniers ont été simplifiés par l'utilisation de membranes métalliques simples qui sont des soufflets à une seule paroi⁽²⁵⁾. Cette disposition permet de ménager des ouvertures angulaires importantes sur chaque enclume, par exemple pour la diffraction x (fig. 15) ou les mesures optiques et infrarouge (fig. 16). La CED de la figure 15 est limitée surtout par le fluage sous pression des siège de béryllium,



qui, au dessus de ~ 8 kN entraîne la déformation et la fracture des enclumes. Récemment ils ont été remplacés par des sièges de bore fritté sous pression, transparent aux x et très dur. Ainsi la diffraction x sur monocristaux a pu être faite jusqu'à 130 GPa.

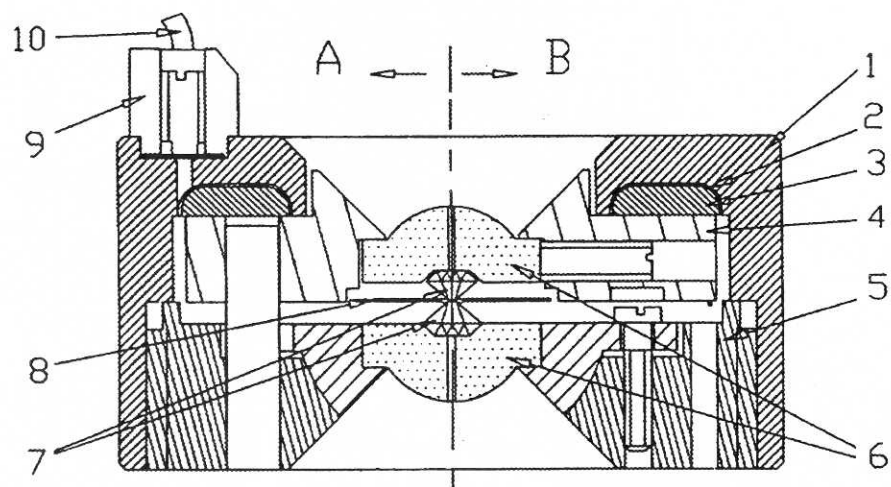


Figure 15: Cellule à membrane pour rayons x

- 1) Capot vissé
- 2) Membrane
- 3) Pièce de poussée tonique
- 4) Piston
- 5) Corps de cellule
- 6) Sièges de béryllium
- 7) Enclumes de diamant
- 8) Joint
- 9) Connexion biconique avec une microvanne d'amenée
- 10) Tube capillaire de la référence 26)

La cellule de la figure 16 est remarquablement simple. Elle n'est pas destinée aux mesures au dessus de 50 GPa en pratique. Elle est surtout adaptée aux mesures optiques et infrarouge, particulièrement à basse température.

3) UTILISATION DES CED

Les performances des CED sont difficiles à évaluer et à présenter objectivement car il y a tant de variables indépendantes dans une mesure donnée que, pour donner des chiffres significatifs sur un dispositif il faudrait, outre la pression maximum atteinte, spécifier aussi :

- la nature du milieu transmetteur,
- l'homogénéité de la pression et la précision de sa mesure,

- le volume comprimé et le volume de l'échantillon,
- la nature même de l'échantillon,
- l'homogénéité de la température,
- et bien d'autres points...

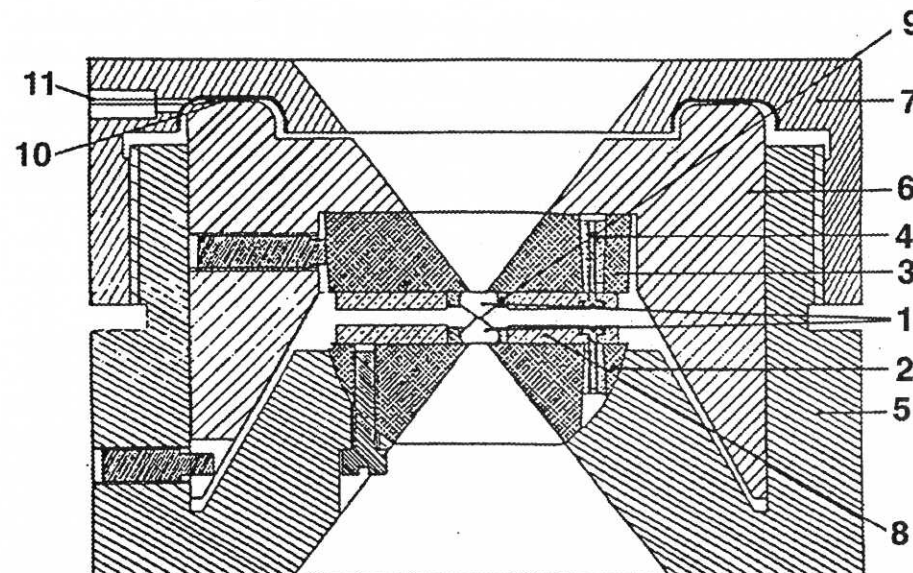


Figure 16: Cellule optique infrarouge à membrane

- 1) Diamants
- 2) Siège hémisphérique réglable de WC
- 3) Siège fixe
- 4) Vis de fixation des plaques de sertissage
- 5) Corps
- 6) Piston
- 7) Capot vissé
- 8) Plaque de sertissage
- 9) Bague de sertissage en cuivre recuit
- 10) Membrane
- 11) Amenée de gaz

Ainsi les publications de records des hautes pressions qui ont fleuri dans la presse scientifique sont rarement significatifs. Comprimer un échantillon de métal dur de quelques microns de diamètre à 200 ou 300 GPa est à la portée de n'importe quel laboratoire, avec des enclumes à double pente pas trop mal alignées. Par contre, comprimer un monocristal d'hydrogène à 100 GPa est un tour de force technologique qui a été réalisé ... une fois⁽²⁸⁾.

Un autre exemple est le chauffage laser des échantillons sous pression. Chauffer un échantillon à 5000 K sous 100 GPa ne pose guère de problème, et cela a été réalisé il y a plus d'une décennie. Par contre la mesure de la pression et de la température dans ces conditions est un problème redoutable qui n'est pas du tout résolu et



qui, peut-être, n'a tout simplement pas de solution satisfaisante eu égard aux gradients de température ($500 \text{ K par } \mu\text{m} = 500\,000 \text{ K/mm !}$) qui existent au voisinage de l'échantillon.

a) Génération de la pression

Les CED sont d'habitude pourvues d'enclumes de 0.2 à 0.45 carat, ce qui correspond à des tables de 2.6 à 3.6 mm, dans la géométrie standard DRUKKER. Ainsi les dimensions linéaires sont les mêmes pour toutes les enclumes à ~20 % près et cela assigne des limites assez précises à la taille des échantillons qui peuvent être comprimés dans les CED. Le volume V qu'on peut comprimer sera proportionnel au cube des dimensions linéaires de la culasse, donc de son diamètre d et on trouve expérimentalement, effectivement :

$$V = d^3/100 \quad (6)$$

Si l'on y joint l'équation (5) : $P = 10\,000/d$, on obtient :

$$P^3 V = 10^{10} \quad (7)$$

avec d en μm et P en GPa. Cette dernière relation est très bien vérifiée⁽¹⁴⁾ expérimentalement, même au-delà de 100 GPa. Elle introduit des limitations incontournables au type de mesures qui peuvent être faites sous pression. Par exemple, à 100 GPa, le volume pressurisé (échantillon) sera de $10^4 \mu\text{m}^3$. Il est entouré du matériau des enclumes dont le volume est 10^6 à 10^7 fois plus élevé, et de plus soumis à des contraintes hautement inhomogènes ce qui peut induire des phénomènes parasites importants par exemple dans les mesures optiques. Avec toutes ces précautions on peut dire que les pressions maximum qui ont été mesurées dans les CED se situent entre 300 et 500 GPa sans pouvoir être plus précis. Les mesures de routine, qui permettent la réutilisation des enclumes se font entre 40 et 60 GPa. De toute façon aux pressions très élevées, le problème des gradients de pression peut devenir redoutable surtout quand l'échantillon est un solide dur, ce qui est le plus souvent le cas, sauf pour les gaz rares ou l'hydrogène. Dans une feuille métallique (inox) il a été trouvé⁽²⁹⁾ des gradients de l'ordre de : $P_{\text{max}}/100$ en GPa/ μm , jusqu'à $50 \mu\text{m}$ du centre de la cellule. Pour un $P_{\text{max}} = 100 \text{ GPa}$, le gradient sera donc de $1 \text{ GPa}/\mu\text{m}$ ce qui peut être gênant même pour un échantillon de $10 \mu\text{m}$ de diamètre. Il est tout à fait impossible de réduire ces gradients en augmentant la taille des enclumes qui est fixée à 20 % près, comme il a été dit.

b) Fonctionnement à basse température

La plupart des CED peuvent être utilisées à basse température : même les systèmes à pince (figures 11 et 12) l'ont été, quoique de façon malaisée. Cependant une solution élégante à la transmission mécanique de la force, à basse température, est d'utiliser des câbles de vélo⁽³⁰⁾, (câbles Bowden). Cela dit, les systèmes pneumatiques à gaz hélium sont beaucoup plus appropriés puisqu'il suffit d'introduire dans le cryostat un fin capillaire d'amenée de gaz à la cellule. Un exemple de montage basse température est donné sur la figure 17. Il permet des mesures optiques ou Raman⁽³¹⁾ jusqu'à 10 K, avec une cellule à membrane⁽²⁵⁾. Pour atteindre des températures plus

basses, tout en gardant la possibilité de faire varier la pression à basse température, il faut prendre en compte la solidification de ^4He qui est de 3.3 MPa à 2 K.

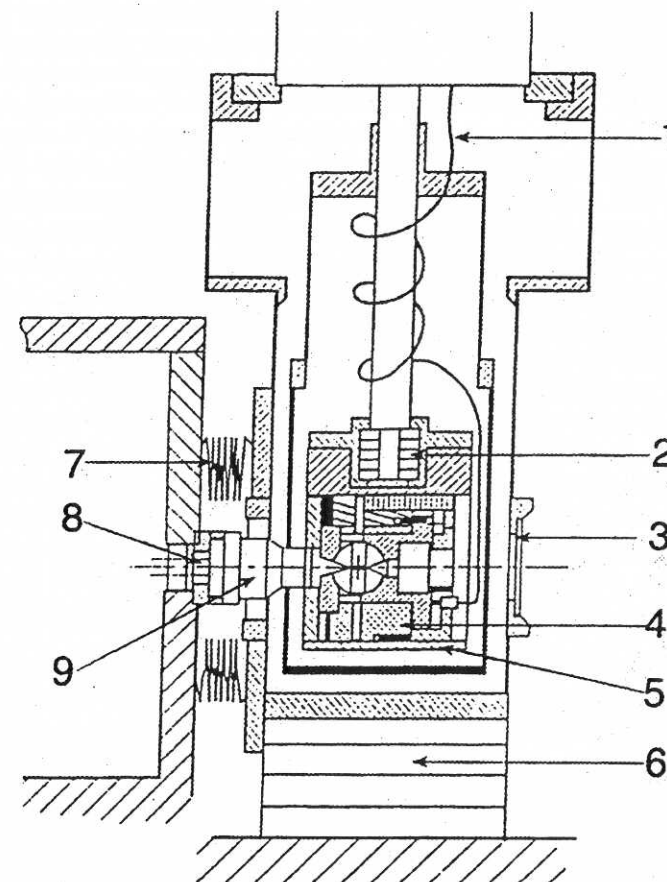


Figure 17: CED à membrane dans un cryostat à circulation d'hélium, pour mesures optiques

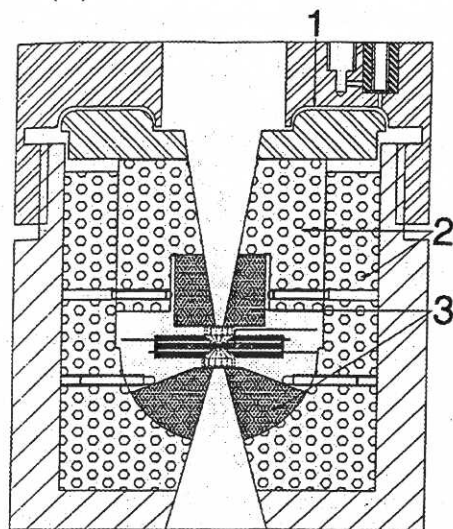
- 1) Capillaire d'amenée du gaz à la membrane
 - 2) Echangeur thermique
 - 3) Fenêtre optique extérieure
 - 4) CED
 - 5) Enveloppe de cuivre
 - 6) Translation x-y-z-
 - 7) Soufflets
 - 8) Fenêtre d'entrée du spectromètre
 - 9) Objectif d'entrée
- (de la référence 31)

Ainsi pour produire une force suffisante, de l'ordre de 10 kN, il faudrait des soufflets (membranes) de 30 cm^2 .

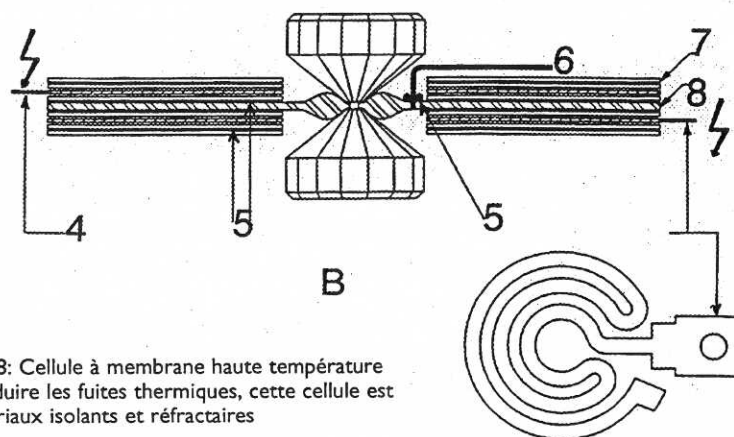


c) Fonctionnement à haute température

Deux types de chauffage sont utilisés à l'heure actuelle : par un four externe, ou par chauffage laser de l'échantillon seul. Le chauffage interne du volume expérimental, ou de l'échantillon seul par effet Joule a été tenté sans grand succès avec des échantillons conducteurs (Fe). Il est maintenant abandonné.



A



B

Figure 18: Cellule à membrane haute température
Pour réduire les fuites thermiques, cette cellule est en matériaux isolants et réfractaires

A) Coupe de la cellule

- 1 : Membrane
- 2 : Céramique
- 3 : Zirconne frittée, isolant thermique

B) Coupe du joint chauffant

- 4 : Résistance de chauffage
- 5 : Ciment céramique
- 6 : Thermocouple
- 7 : Mica
- 8 : Joint métallique

(de la référence 32)

La façon la plus simple de chauffer la cellule est d'entourer la pointe des diamants d'un élément chauffant, en isolant thermiquement au mieux la table des enclumes (Fig. 18 A). Le problème principal avec ce type de montage, même placé sous vide est la mesure de la température. Si proche que soit le thermocouple de l'échantillon (fig. 18, B) les diamants sont suffisamment bons conducteurs thermiques pour que la température de l'échantillon soit très sensiblement différente (dizaines de K) de celle du thermocouple. Il faut donc, pour avoir une température contrôlée chauffer l'ensemble de la cellule ce qui pose des problèmes mécaniques certains. De tels dispositifs à chauffage intégral de la cellule ont pu être utilisés⁽³³⁾ jusqu'à 1000 K et 7 GPa. Au-delà, il faut utiliser des cellules à pression fixe construites en rhénium, donc de construction très chère et délicate⁽³⁴⁾. Des températures de 1500 K sous près de 10 GPa ont ainsi pu être obtenues, au prix, il est vrai, de la destruction des diamants. Le diamant réagit en effet avec l'oxygène au-delà de 1000 K et, même sous vide, réagit avec les matériaux de la cellule, et se soude au rhénium. De plus sa résistance décroît catastrophiquement avec la température de sorte qu'on ne peut guère dépasser 10 GPa au-dessus de 1200 K. En pratique donc, le chauffage externe permet de travailler jusqu'à 1200 K et 10 GPa au maximum, ou bien 1000 K et 25 GPa.

Le chauffage laser permet d'aller très au-delà puisqu'il a été possible de dépasser⁽³⁵⁾ 4000 K à 100 GPa. Son principe est représenté sur la figure 19. Les lasers les plus utilisés sont les YAG : Nd et les lasers CO₂. Les premiers émettent à 1.064 μm où beaucoup d'échantillons sont transparents. Pour chauffer ces échantillons-là, comme les minéraux ou les oxydes, la longueur d'onde de 10,6 μm du CO₂ est plus adéquate.

Le problème principal avec le chauffage laser est le gradient longitudinal de température. A 100 GPa, la distance entre diamants est de 10 μm et le gradient longitudinal de température⁽³⁵⁾ est donc, à 5000 K, de 1000 K/ μm . Pour le réduire il est possible de séparer l'échantillon des enclumes par de l'argon, et de chauffer les deux faces de l'échantillon simultanément. La différence entre la température au centre de la cellule⁽³⁶⁾ (centre de la tache focale du laser) et à 15 μm de distance est typiquement de 10 % vers 2000 K. La région «homogène» en température, à 1 % près, c'est-à-dire à ± 20 K n'excède pas 5 μm de rayon. Ceci pose problème puisque la mesure de température se fait par pyrométrie optique, et est limitée par la diffraction, si la tache mesurée devient de l'ordre du μm .

Les mesures pyrométriques se font classiquement dans la région de l'infrarouge proche, par des détecteurs de photodiodes de silicium. Ainsi cette technique est bien adaptée aux mesures à très hautes températures (3000 K) où le pic de l'émission du corps noir est proche de 1 μm mais assez mal aux mesures inférieures à 1500 ou 2000 K. Ainsi, dans la région intermédiaire entre le chauffage Joule externe et le chauffage laser, c'est-à-dire, en gros de 700 à 1400°C les mesures en CED sont difficiles. Dans ce domaine, les dispositifs de gros volume (enclumes toroïdales ou multi enclumes) au contraire, sont parfaitement adaptés bien qu'ils ne disposent pas d'accès optique.



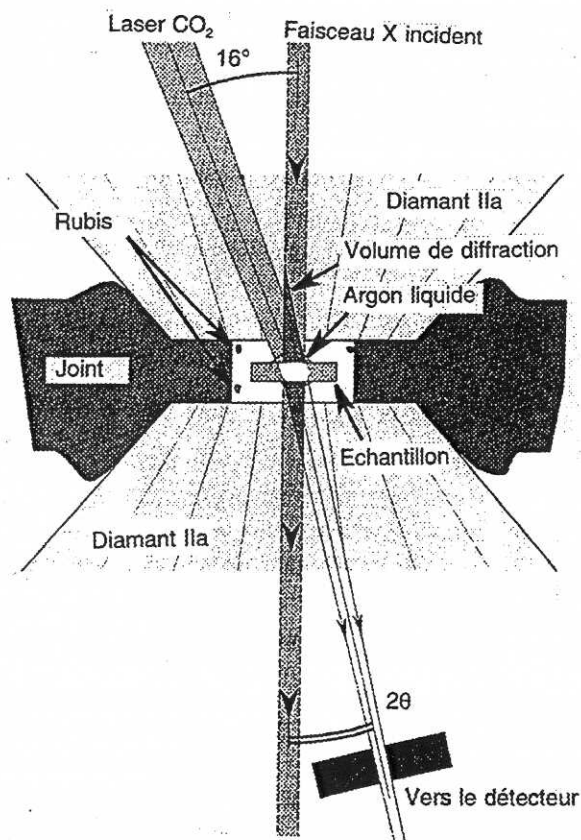


Figure 19: Schéma de chauffage par laser d'un échantillon entre deux enclumes de diamant. L'argon fournit des conditions de pression quasi hydrostatiques. A hautes températures, l'argon solide sous pression, devient liquide.
(Tiré de la référence 37)

4) ENCLUMES DE SAPHIR

Le saphir blanc (Al_2O_3 cristallin) est parfois utilisé comme matériau d'enclumes. Il présente par rapport au diamant des avantages et des inconvénients. Ses avantages sont :

- Sa transparence dans des régions spectrales où le diamant est opaque. Le saphir blanc est transparent dans l'ultraviolet moyen jusqu'à 150 nm et, dans l'infrarouge jusqu'à 6 μm sans présenter les bandes d'absorption multiphonons du diamant.
- La possibilité d'en obtenir des échantillons de forte taille, de plusieurs centimètres cubes, de qualité bien contrôlée. C'est un avantage important par exemple pour des

mesures de diffraction neutronique, ou des mesures électriques.

- La facilité de son usinage qui n'est pas, comme pour le diamant restreint à une taille facettée. En particulier des billes de roulement de saphir de tous diamètres sont disponibles en précision du micromètre.

- Son faible coût comparé au diamant. L'inconvénient majeur de ce matériau est sa relative fragilité, comparée au diamant qui ne permet guère de dépasser 15 GPa, même en lui appliquant des traitements de surface et des recuits assez longs et délicats.

Les enclumes utilisées sont en principe cylindriques avec des pointes de un à plusieurs millimètres de diamètre. L'angle du biseau le plus favorable semble être de quelques degrés, 2° pour les plus hautes pressions. Cependant des angles de biseau de 20° (angle au sommet de 140°) ont été utilisés avec succès jusqu'à 10 GPa et au-delà⁽²⁾.

A cause de sa fragilité, les enclumes de saphir ne supportent pas les matériaux durs pour les joints. On utilise souvent les bronzes ou les bronzes au béryllium non durcis, ou au maximum l'acier inoxydable. Même ainsi, les angles vifs doivent être remplacés par des arrondis aussi bien sur la face haute pression que sur la face d'appui.

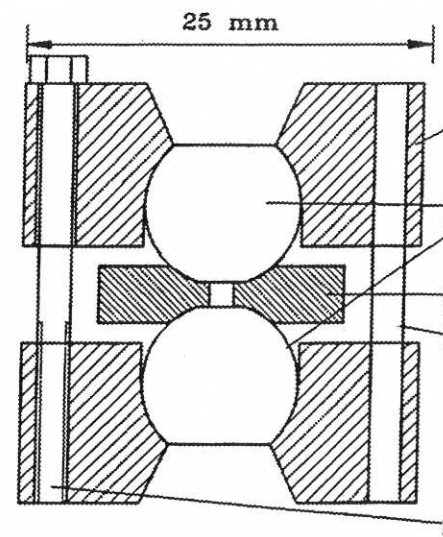


Figure 20: Schéma d'un dispositif à enclumes de saphir utilisant des sphères de roulement commerciales.

- 1 : Support
- 2 : Sphères de saphir tronquées de 9 mm de diamètre
- 3 : Joint métallique
- 4 : Quatre pîges de guidage
- 5 : Quatre boulons de serrage
(de la référence 38)

Une solution extrême pour cela est l'utilisation (figure 20) de billes de saphir où

le contact haute pression aussi bien que le contact d'appui se font sur une surface sphérique.⁽²⁾

C) Pour en savoir plus

Sur les dispositifs de gros volume en général, le livre de W.F. Sherman et A.A. Stadtmuller (référence 1) est l'ouvrage de référence le plus récent et le plus complet, mais il traite surtout des dispositifs antérieurs à 1980. Les dispositifs à enclumes opposées modernes sont un peu oubliés : les enclumes de diamant sont traitées en 25 pages seulement sur 460 et les enclumes toroïdales totalement absentes. Pour le reste, c'est un ouvrage de référence très utile. Le livre de M. Eremets (référence 2) plus récent, traite par contre ces deux sujets de façon complète. C'est une référence indispensable, entre autres par sa bibliographie exhaustive.

Une grande partie de cet article est tirée du chapitre I de la référence 39. Dans cet ouvrage, on pourra trouver des renseignements pratiques, pour les physiciens ou les chimistes sur la mise en oeuvre des techniques haute pression, et sur les paramètres physicochimiques mesurables sous haute pression.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) W.F. Sherman et A.A. Stadtmuller. Experimental techniques in high pressure research. Wiley, Chichester (1987).
- 2) M. Eremets. High pressure experimental methods. Oxford University Press, Oxford (1996).
- 3) I. Makarenko (communication privée).
- 4) M. Mézouar. Thèse de l'Université Paris VII, Paris (Janvier 1997).
- 5) J.M. Besson, P. Grima, M. Gauthier, J.P. Itié, M. Mézouar, D. Häusermann et M. Hanfland. Phys. Stat. Sol.(b) **198**, 419 (1996).
- 6) L.G. Khvostantsev, L.F. Vereshchagin et N. Novikov. High Temp. High Press. **9**, 637 (1977).
- 7) J.M. Besson et R.J. Nelmes. Physica **B 213 & 214**, 31 (1995).
- 8) S. Klotz, J.M. Besson, G. Hamel, R.J. Nelmes, J.S. Loveday, W.G. Marshall et R.M. Wilson. Appl. Phys. Lett **66**, 1735 (1995).
- 9) J.M. Besson, R.J. Nelmes, G. Hamel, J.S. Loveday et G. Weill. Physica **B 180 & 181**, 907 (1992).
- 10) A. Jayaraman. Rev. Mod. Phys. **55**, 65 (1983).
- 11) A. Jayaraman. Rev. Sci. Instrum. **57**, 1013 (1986).
- 12) D.J. Dunstan et I.L. Spain. J. Phys. E **22**, 913 (1989).
- 13) P. Loubeyre. (communication privée).
- 14) H.K. Mao. in «Simple molecular systems at high density». NATO ASI - Series B = Physics Vol. **186**, Editeurs : A. Polian et P. Loubeyre, Plenum Press, New-York (1989).
- 15) G.J. Piermarini, R.A. Forman et S. Block. Rev. Sci. Instrum. **49**, 1061 (1979).
- 16) J.M. Besson et J.P. Pinceaux. Science **206**, 1073 (1979).
- 17) J.M. Léger, C. Château et A. Lacam. J. Appl. Phys. **68**, 2351 (1990).
- 18) J.L. Decker. J. Appl. Phys. **12**, 3239 (1971).
- 19) N. Funamori, T. Yagi et T. Ushida. J. Appl. Phys. **75**, 4327 (1994).
- 20) G.J. Piermarini, S. Block. Rev. Sci. Instrum. **46**, 973 (1975).
- 21) H.K. Mao et P.M. Bell. Carnegie Institution Wash. Year-book **76**, 646 (1977).
- 22) R. Keller et W.B. Holzapfel. Rev. Sci. Instrum. **48**, 517 (1977).
- 23) L. Merrill et W. Bassett. Rev. Sci. Instrum. **45**, 290 (1974).
- 24) M.I. Eremets et Yu.A. Timofeev. Rev. Sci. Instrum. **63**, 1123 (1992).
- 25) R. Le Toullec, J.P. Pinceaux et P. Loubeyre. High Press. Res. **1**, 77 (1988).
- 26) R. Le Toullec, P. Loubeyre et J.P. Pinceaux. High Press. Res. **8**, 691 (1993).
- 27) J.C. Chervin, B. Canny, J.M. Besson et Ph. Pruzan. Rev. Sci. Instrum. **56**, 2695 (1995).
- 28) P. Loubeyre, R. Le Toullec, D. Häusermann, M. Hanfland, R.J. Humley, H.K. Mao, L.W. Finger. Nature **383**, 702 (1996).
- 29) L. Goettel, H.K. Mao et P.M. Bell. Rev. Sci. Instrum. **56**, 422 (1985).
- 30) D.J. Dunstan et W. Schena. Rev. Sci. Instrum. **59**, 627 (1988).
- 31) J.C. Chervin, B. Canny, M. Gauthier et Ph. Pruzan. Rev. Sci. Instrum. **64**, 203 (1993).
- 32) R. Le Toullec, F. Datchi, P. Loubeyre, N. Rambert, B. Sitard et Th. Thevenin. in «High pressure science and technology» Proceedings of the XV AIRAPT and XXXIII EHPRG Conference (Warsaw 1995). W.A. Trzeciakowski, ed. World Scientific Publishing, Singapore 1996 - p. 54.
- 33) H. Arashi et M. Ishigame. Jap. Jnl Appl. Phys. **21**, 1647 (1982).
- 34) D. Schiferl. Rev. Sci. Instrum. **58**, 1316 (1987).
- 35) S. Bodea et R. Jeanloz. J. Appl. Phys. **65**, 4688 (1989).
- 36) R. Boehler, N. von Bargen et A. Chopelas. J. Geophys. Res. **B95**, 21731 (1990).
- 37) G. Friquet, D. Andrault, J.P. Itié, P. Gillet et P. Richet. Physics of the Earth and Planetary

