

Composés inter-halogènes sous pression: étude des transformations structurales dans le monobromure d'iode sous forme dense

Alexandre Bouchard

Mémoire soumis à la
Faculté des études supérieures et postdoctorales
en vue de l'obtention du grade de
M. Sc. en physique

Département de physique
Faculté des sciences
Université d'Ottawa

Résumé

La famille des composés halogènes et inter-halogènes représentent des solides moléculaires adoptant des phases denses communes avec des solides moléculaires diatomiques comme l'azote et l'hydrogène. Parmi les transformations structurales et électroniques induites sous haute pression et observées dans ces solides, on note, entre autres, la dissociation moléculaire et la métallisation. De plus, l'étude des phases denses de l'iode a permis récemment l'observation d'une structure cristalline possédant une modulation dite *incommensurable*, c'est-à-dire une modulation possédant une périodicité différente de celle de la structure cristalline, jetant ainsi une lumière nouvelle sur le processus de dissociation moléculaire dans les solides halogènes. Dans ce mémoire, on propose d'étudier les changements structuraux dans monobromure d'iode (IBr), un composé inter-halogène possédant des propriétés structurales semblables à celles de deux composés halogènes, soit l'iode (I_2) et le brome (Br_2) sous leur forme solide. Des expériences de diffraction des rayons X de poudres en utilisant un rayonnement synchrotron ont été réalisées à température ambiante sur l'IBr en variant la pression jusqu'aux environs de 60 GPa. La nature chimique particulière du composé IBr a nécessité la mise au point de techniques de chargement d'échantillon destinées à préserver l'intégrité chimique de la substance utilisée. On rapporte également l'observation d'une phase de l'IBr présentant une modulation incommensurable. Les phases observées dans l'IBr permettent d'établir des parallèles avec les phases denses rapportées dans I_2 et Br_2 par le biais d'un modèle phénoménologique décrivant la séquence structurale des solides halogènes sous forme condensée.

Déclaration d'originalité

Le travail présenté dans ce mémoire est, au meilleur de la connaissance de l'auteur, est original dans le domaine de la physique des hautes pressions. La préparation des échantillons étudiés dans ce travail et les expériences de diffraction des rayons X ont été réalisés par l'auteur du travail avec l'aide de son superviseur, le Professeur Serge Desgreniers au laboratoire de physique des solides denses (LPSD) à Ottawa et au Centre canadien de rayonnement synchrotron à Saskatoon, respectivement. L'interprétation des résultats et l'analyse des données ont été uniquement effectuées par l'auteur. L'analyse des données s'est faite par l'entremise de logiciels développés au LPSD et commerciaux. Dans ce travail, on présente des avancées quant à l'étude des composés inter-halogènes sous forme dense grâce à l'observation de phases cristallines inconnues à ce jour et ayant été indexées avec succès. L'observation d'une phase comprenant une modulation incommensurable constitue également un progrès significatif pour l'étude des composés inter-halogènes, en comparaison avec les observations publiées dans la littérature scientifique.

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier le Professeur Serge Desgreniers pour l'ensemble de l'aide qui m'a été donnée. Les nombreuses heures passées en sa compagnie au cours des deux dernières années m'a permis d'amasser un bagage de connaissances précieux, tant au niveau scientifique qu'académique. Sa patience, sa camaraderie et son enthousiasme vis-à-vis les différents aspects de la recherche scientifique m'ont permis de traverser les périodes difficiles où, avouons-le, j'ai fait preuve d'un certain découragement vis-à-vis la charge de travail qui m'avait été confiée. J'aimerais également le remercier de m'avoir donné la chance de voyager plusieurs fois au Centre canadien de rayonnement synchrotron, où j'ai eu l'opportunité de travailler avec des installations uniques au Canada et d'accomplir les expériences qui m'ont permis par la suite d'écrire ce mémoire. Son opinion éclairée sur les différents aspects de mon mémoire (en incluant les vagues successives de corrections) m'a permis de réaliser le travail le plus exigeant qu'il m'ait jamais été donné de faire, à savoir celui-ci. Encore une fois, merci patron!

Deuxièmement, j'aimerais également souligner la contribution des anciens membres de l'équipe du laboratoire de physique des solides denses dans ma formation de scientifique. J'aimerais remercier le Docteur Jesse Smith d'avoir consacré du temps à me montrer les nombreuses procédures nécessaires pour bien réaliser les expériences. Les longues nuits passées avec lui et le Professeur Desgreniers dans le climat glacial des prairies ont été pour moi une expérience mémorable. J'aimerais également remercier la camaraderie des anciens étudiants supérieurs de l'équipe LPSD : Daniel " Le pirate" Pohl, Catherine Aldous et Laura Downie, mes voisins de bureau que j'ai côtoyé pendant plus d'une année et qui m'ont offert une aide précieuse pour les cours supérieurs.

De plus, j'aimerais souligner le soutien indéfectible de ma mère, Mme Jacynthe Bouchard et de mes sœurs, Myriam et July Bouchard, durant ces deux dernières années. Votre motivation et votre amour m'ont porté dans les moments difficiles, et je suis éternellement redevable devant vous. Merci

également à mes sœurs pour m'avoir donné un regain de vie en me cuisinant sur le sujet de mes recherches, même si, j'en suis sûr, cela a été difficile à comprendre parfois!

Puis, j'aimerais remercier mes colocataires passés et présents, François Dumont, Olivier Thériault et Peter Wright pour m'avoir toujours gardé sur la bonne voie et m'avoir donné leur opinion sur les différentes présentations orales que j'ai dû faire au cours des deux dernières années. Mention honorable à Olivier Thériault, frère d'armes depuis l'époque du baccalauréat, avec qui discuter de nos recherches n'est jamais chose ennuyante! Cheers, boys.

Table des matières

Résumé.....	ii
Déclaration d'originalité.....	iii
Remerciements	iv
Table des matières	vi
Liste des figures.....	ix
Liste des tableaux.....	xv
Chapitre 1: Introduction	1
1.1 Physique des hautes pressions.....	1
1.2 Motivation scientifique	2
1.3 Structure du mémoire	3
Chapitre 2 : Motivation, aspects théoriques et revue de la littérature	6
2.1 Transitions de phase.....	6
2.2 Famille des composés inter-halogènes	9
2.2.1 Propriétés des inter-halogènes	10
2.3 Iode moléculaire sous forme solide (I_2).....	11
2.3.1 Phase I_2 -I.....	11
2.3.1.2 État métallique	12
2.3.3 Phase de dissociation moléculaire (I_2 -II)	13
2.3.4 Phase incommensurable (I_2 -V)	15
2.3.5 Phase I_2 -III.....	17
2.3.6 Phase I_2 -IV.....	17
2.4 Brome sous forme solide (Br_2)	18
2.4.1 Phase Br_2 -I	18
2.4.2 État métallique et phase de dissociation moléculaire (Br_2 -II)	19
2.4.3 Phase incommensurable (Br_2 -V).....	20
2.4.4 Similarités avec l'iode.....	21
2.4.5 Séquence structurale sous pression.....	21
2.5 Monobromure d'iode (IBr)	22
2.5.1 Phase IBr-I.....	23
2.5.2 Phase de dissociation moléculaire (IBr-II)	24

Chapitre 3: Méthode expérimentale	28
3.1 La cellule à enclumes de diamant	28
3.1.1 Configuration de la CED hydrostatique	29
3.1.2 Alignement des enclumes de diamant.....	31
3.1.3 Fenêtres optiques pour les expériences de spectroscopie et diffraction des rayons X.....	32
3.1.4 Application de la pression	33
3.1.5 Jauge de pression : la luminescence du rubis	34
3.2 Préparation de l'échantillon.....	37
3.2.1 Préparation du joint métallique	37
3.2.2 Chargement d'un échantillon de monobromure d'iode	38
3.3 Diffraction des rayons X	40
3.3.1 Diffraction de Bragg.....	40
3.3.2 Diffraction d'un échantillon sous forme poudreuse	42
3.3.3 Diffraction à l'intérieur de la CED.....	44
3.3.4 Diffraction des rayons X de poudres en utilisant le rayonnement synchrotron	47
3.3.4.1 Rayonnement synchrotron.....	47
3.3.4.2 Configuration de la ligne 06ID-1 HXMA.....	49
3.3.4.3 Processus d'acquisition de données.....	51
 Chapitre 4: Résultats expérimentaux et analyse	 54
4.1 Analyse de la structure de la phase IBr-I.....	55
4.1.1 Indexation du diffractogramme de la phase IBr-I	56
4.1.2 Équation d'état de la phase IBr-I.....	60
4.1.3 Distance inter-réticulaires	62
4.1.4 Présence d'impuretés.....	63
4.1.5 Indication d'une transition de phase induite par la pression.....	64
4.2 Analyse de la phase IBr-II : phase inconnue.....	65
4.2.1 Effet d'une modulation incommensurable sur un diffractogramme	66
4.2.2 Diffractogramme calculé d'une structure présentant une modulation.....	67
4.2.3 Présence d'une bande diffuse dans le diffractogramme de la phase IBr-II	70
4.2.4 Caractère moléculaire ou atomique de la structure observée	72
4.3 Analyse de la phase IBr-III : phase inconnue.....	72
4.3.1 Diffractogramme de la phase IBr-III	76
4.4 Analyse de la phase IBr-IV : phase inconnue.....	80

4.4.1 Description qualitative du spectre de diffraction.....	80
4.4.2 Tendence vers une transition de phase	82
4.5 Analyse récapitulative	83
4.5.1 Diagramme de phase et description de la séquence structurale du solide dense d'I ₂ Br.....	85
4.5.2 Distances inter-réticulaires vs P pour toutes les phases observées.....	86
Chapitre 5 : Sommaire	90
5.1 Rappel des résultats importants	90
5.2 Contribution scientifique à la problématique initiale	91
5.3 Perspectives de recherche	92

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1.1: Schéma du noyau terrestre illustrant les pressions à différentes profondeurs. On notera que la pression du noyau interne, où prévaut une température de 5500 °C, est de 364 GPa, tandis qu'à 660 km de profondeur, la pression n'est que de 24 GPa.

Chapitre 2

Figure 2.1: Évolution de l'énergie libre de Gibbs G en fonction de la pression P . À la frontière d'une transition de phase (droite verticale pointillée), le changement de pente dans la courbe correspond au passage de la phase A vers la phase B. La courbe en rouge (tirets) représente le prolongement de la phase A.

Figure 2.2: Variation du volume en fonction de la pression. On note qu'à la transition de phase A-B (ligne verticale pointillée), un saut dans la courbe de volume correspond à un changement de la variation de l'énergie libre de Gibbs par rapport à la pression.

Figure 2.3: La cellule unité de l'iode de la phase I_2-I à pression et température ambiante : orthorhombique à faces centrées ayant comme groupe d'espace $Cmca$ (64) avec quatre molécules. Les deux perspectives différentes illustrent le type d'empilement des molécules dans la structure.

Figure 2.4: Dissociation moléculaire de l'iode induite sous haute pression. (a) Cellule unité de la phase I_2-I où l'empilement des molécules se fait en plans selon le groupe d'espace $Cmca$ (64). Les numéros représentent les atomes que constituent la cellule unité tandis que les liens 1-2 (trait plein, longueur moléculaire) et 1-7 (trait pointillé, distance intermoléculaire) représentent le rapprochement des atomes dans la cellule unité. (b) cellule unité sous compression à 19.8 GPa. La distance 1-2 se rapproche de plus en plus de la distance 1-7 suite à la contraction de la cellule unité. (c) Cellule unité de la phase I_2-II , montrant la dissociation moléculaire à 30 GPa. La distance 1-2 n'est plus discernable de la distance 1-7 en raison du caractère entièrement atomique du cristal. Ces images proviennent de la figure 2 de [Takemura *et al.*]¹⁵.

Figure 2.5: La structure cristalline de la phase I_2-V , intermédiaire entre les phases I_2-I et I_2-II . On remarque que la phase I est caractérisée par une cellule unité orthorhombique à caractère moléculaire où il y a absence de modulation périodique de la position d'un atome. La phase V est représentée ici de telle façon à faire ressortir la modulation périodique de la position d'un atome (atome au centre du carré formé par les traits noirs) à l'aide de parallélogrammes dont l'orientation suit le sens de la modulation. Cette modulation permet ainsi le calcul d'un vecteur de propagation k . En comparaison, la phase II ne possède aucune périodicité mise à part celle associée à la cellule unité. Image tirée de [Takemura *et al.*]¹⁷

Figure 2.6 : Cellule unité de la phase I_2-III de l'iode. La cellule unité est tétragonale de groupe d'espace $I4/mmm$ comportant deux atomes par cellule unité. Le caractère atomique de cette structure lui confère des propriétés métalliques.

Figure 2.7: Cellule unité de la phase I_2-IV de l'iode. Cette cellule unité cubique à faces centrées de groupe d'espace $Fm-3m$ (225) comporte quatre atomes et possède un caractère monoatomique et métallique.

Figure 2.8: Cellule unité de la phase Br₂-I. La cellule unité orthorhombique à faces centrées de groupe d'espace *Cmca* (64) comporte quatre molécules. Cette phase possède un volume de la cellule unité par atome de 33.98 Å³, ce qui est plus faible comparaison avec l'iode (40.9 Å³).

Figure 2.9: Cellule unité de la phase Br₂-II. La cellule unité est une orthorhombique à faces centrées de groupe d'espace *Immm* (71) comportant deux atomes.

Figure 2.10: Dynamique structurale de l'iode sous haute pression.

Figure 2.11: Cellule unité de la phase IBr-I identifiée comme étant orthorhombique à faces centrées comportant quatre molécules, de groupe d'espace *Cmc2₁* (36). Les atomes en vert et en gris représentent les atomes d'iode et de brome, respectivement.

Figure 2.12: Comparaison entre le processus de dissociation moléculaire de l'iode et du monobromure d'iode. Le passage du caractère moléculaire à monoatomique se fait de façon similaire pour I₂ et IBr; le rapprochement des molécules dans le plan montré ci-haut cause un changement de la configuration atomique lorsque la distance *a* devient égale à *c*. Image tirée de [Fujii *et al.*]²⁴.

Chapitre 3

Figure 3.1: Vue schématique en coupe d'une cellule à enclumes de diamant. Le piston et le siège sont assemblés à l'aide de vis qui permettent d'appliquer la force sur les deux enclumes de diamant, et ainsi d'appliquer la pression sur l'échantillon.

Figure 3.2: Vue de haut des composantes de la CED. Les vis de compression sont installées sur le corps de la cellule et sont par la suite fixées avec le piston pour refermer la cellule. La compression de l'échantillon se fait par l'application d'une rotation sur les vis, appliquant ainsi une pression sur l'échantillon par le déplacement du piston.

Figure 3.3: Explication schématique de la concentricité (traits rouges) et du parallélisme (traits bleus). La concentricité se vérifie directement par la transmission optique des enclumes lorsqu'ils sont suffisamment rapprochés (~20 µm). Le parallélisme se vérifie par l'observation du nombre réduit de franges de Fizeau en illumination quasi-monochromatique.

Figure 3.4: Courbe de transmission optique à travers 4 mm de diamant dans la gamme spectrale des rayons X. (1) : Longueur d'onde du faisceau rayons X obtenue au Centre canadien de rayonnement synchrotron. (2) et (3) : Longueurs d'onde d'émission d'un tube à rayons X de molybdène et de cuivre. La transmission à travers une fenêtre de diamant est de loin meilleure pour une longueur d'onde d'émission inférieure à 0.5 Å.

Figure 3.5: Diagramme des niveaux d'énergie du rubis (Al₂O₃:Cr³⁺) illustrant le mécanisme optique associé à la luminescence. Un électron initialement dans le niveau fondamental est excité dans les niveaux ⁴T₁ (bande Y, flèche bleue) ou ⁴T₂ (bande U, flèche orange) pour ensuite se relaxer à travers un processus non-radiatif dans les niveaux R₁ et R₂. La désexcitation dans le niveau fondamental se traduit par l'émissions de photons, observés à travers les raies de luminescence R₁ et R₂ Image adaptée à partir de ⁵.

Figure 3.6: Comparaison des calibrages pour la jauge de rubis établis par [Mao *et al.*]⁶, [Mao *et al.*]⁷ et [Dewaele *et al.*]⁸. Les trois calibrages de pression présentés donnent la même valeur de pression lorsque celle-ci est inférieure à ~ 20 GPa. Le désaccord entre les courbes devient plus prononcé au fur et à mesure que la pression est augmentée. Au-delà de 1 Mbar (100 GPa), la fiabilité de la jauge de rubis devient plus difficile en raison des effets de luminescence de l'enclume de diamant ainsi que par la diminution du signal luminescence correspondant aux raies R₁ et R₂¹.

Figure 3.7: Gauche : Spectre de luminescence du rubis à 0.1 MPa et 295 K. On choisit la longueur d'onde de la raie R_1 comme paramètre λ_0 dans l'équation (3.1). Droite : Effet de la pression sur le spectre de rubis. La raie R_1 se décale vers les longueurs d'onde supérieure due à l'accroissement de la pression. Le spectre de luminescence à 23.4 GPa montre l'effet des conditions non-hydrostatiques de pression sur le spectre de fluorescence. L'élargissement des raies R_1 et R_2 peut rendre l'évaluation de la longueur d'onde de la raie R_1 difficile à très haute pression.

Figure 3.8: Feuillard métallique après impression et perçage par électroérosion. La taille de la culasse sur la figure est de 200 μm tandis que la cavité est de 75 μm . Le choix de la taille de la cavité est directement influencé par la pression maximale voulue en raison la déformation plastique du métal à haute pression. Ce problème se traduit par une modification de la taille de la cavité, ce qui peut affecter l'étanchéité.

Figure 3.9: Schéma du montage d'électro-érosion.

Figure 3.10: Sac à gants étanche utilisée pour le chargement de l'I₂. Deux embouts sont connectés à l'extérieur, l'un pour le pompage de l'air à l'intérieur du sac, et l'autre pour le remplissage du sac par un gaz inerte. Afin de faciliter la manipulation d'échantillons à l'intérieur, le manipulateur s'équipe de gants en latex. Étant donné la présence de neige carbonique à l'intérieur, on doit pomper une certaine quantité de gaz en cas d'une trop grande dilatation du sac.

Figure 3.11: Diffraction de Bragg d'un échantillon monocristallin. Deux faisceaux incidents monochromatiques interagissent avec un atome de chacun des plans cristallographiques. Les faisceaux diffractés interfèrent en raison de la différence de parcours entre les deux. Les conditions d'interférence constructive imposent à cette différence d'être égale à un multiple entier de la longueur d'onde incidente.

Figure 3.12: Représentation 2D du réseau réciproque à l'intérieur duquel la sphère d'Ewald est représentée. Les vecteurs définis comme e_1^* et e_3^* sur le digramme représentent les vecteurs de base du réseau réciproque de la structure cristalline. Les vecteurs provenant de la sphère d'Ewald correspondent à l'interférence constructive du faisceau avec les plans cristallographiques du réseau.

Figure 3.13: Construction d'Ewald dans un échantillon poudreux. Gauche : L'intersection de la sphère d'Ewald avec la sphère du réseau réciproque, qui représente un cristal en trois dimensions, forme un cercle qui constitue le signal d'interférence constructive observé. Droite : un vecteur incident k interfère avec un échantillon poudreux possédant des orientations aléatoires. Le signal d'interférence constructive provenant d'une famille de plans forme un cône de diffraction.

Figure 3.14: Schéma de la diffraction rayons X à l'intérieur de la CED. Un faisceau incident perpendiculaire à la fenêtre de diamant interagit avec les plans cristallographiques de l'échantillon sous forme poudreuse. L'orientation hypothétiquement aléatoire des cristallites forme un cône de diffraction. La dispersion angulaire maximale limitée par l'ouverture conique de la CED est de 24°.

Figure 3.15: Gauche : Image de diffraction de l'hexa borure de lanthane utilisé comme standard de calibration. Le premier pic de diffraction correspond au plus petit cercle dans l'image et permet de calculer les paramètres expérimentaux à partir de ces coordonnées (x, y). L'avantage principal d'utiliser cet étalon peut être perçu dans l'image : les cercles de diffraction sont bien définis et possèdent une très forte intensité comparativement au bruit de fond de l'image, associé à l'effet Compton. Droite : spectre de diffraction de l'hexa borure de lanthane obtenu à partir de l'intégration de l'image. La structure cristalline possède une cellule unité cubique simple avec un paramètre de maille égal à 4.15691 Å, ce qui lui permet d'être utilisée comme standard de calibration pour les mesures de diffraction.

Figure 3.16 : Haut: Configuration d'une source de rayonnement synchrotron. Les électrons présents dans l'anneau de stockage sont acheminés dans un dispositif d'insertion qui permet l'émission de rayonnement synchrotron pouvant ensuite être utilisé par la ligne de lumière. Bas: Schéma du dispositif d'insertion de type "wiggler". Un électron à vitesse ultra-relativiste ayant initialement une trajectoire rectiligne (trait pointillé) pénètre dans une série de champs magnétiques produits par des aimants d'orientation alternée. La trajectoire provoquée par la force de Lorenz (trait plein) est dans le plan de l'orbite (parallélogramme turquoise) favorise l'émission du rayonnement synchrotron dans une direction tangentielle au rayon de courbure (flèches). On a choisi ici représenter ici le rayonnement synchrotron dirigé dans la direction de propagation de l'électron. L'amplitude d'oscillation a été exagérée sur la figure afin de bien démontrer l'effet de la courbure. Ce schéma n'est pas à l'échelle.

Figure 3.17: Schéma de la ligne HXMA au Centre canadien de rayonnement synchrotron. L'image a été adaptée à partir de ¹³. L'accès à la cage optique est limité au personnel spécialisé à HXMA. La cage expérimentale est composée de plusieurs montages expérimentaux, absents sur le schéma. Les ordinateurs qui contrôlent tous les réglages sont situés à l'extérieur de la cage en raison de la forte puissance du faisceau. Ce schéma n'est pas à l'échelle.

Figure 3.18 : Photographie du montage de diffraction des rayons X de poudre utilisée au Centre canadien de rayonnement synchrotron. (1) tube de plomb (2) collimateur de 30 μm (3) CED (4) écran de métal (5) goniomètre motorisé et contrôlé par ordinateur (6) arrêt du faisceau et diode de Si (7) détecteur planaire Mar345.

Chapitre 4

Figure 4.1: Diffractogramme de la phase IBr-I, aux conditions ambiantes. Le diffractogramme a été calculé à partir des paramètres de structure de [Swink *et al.*] ¹ et reproduits au tableau 4.1.

Figure 4.2: Diffractogramme d'un échantillon d'IBr chargé dans la CED à 16 GPa. L'histogramme en bleu au bas de la courbe représente les angles de Bragg pour les différents (*hkl*) de la cellule unité de la phase IBr-I. Les raies utilisées pour l'affinement des paramètres de maille de la cellule unité sont indiquées sur la figure. Au-delà de 15 degrés (2θ), la largeur importante des raies combinée au nombre important de correspond à des valeurs (*hkl*) élevées complique l'utilisation de ces pics du diffractogramme dans l'affinement des paramètres de maille de la cellule unité.

Figure 4.3 : Comparaison entre les paramètres de maille normalisés en fonction du volume normalisé pour les phases IBr-I (cercles vides) et I₂-I (carrés pleins). La variation de l'axe c de l'IBr est moins prononcée en raison de la répulsion coulombienne le long de l'axe c en comparaison avec les axes a et b, qui suivent la compression mesurée dans l'iode. Les données sur l'iode ont été tirées de [Fujihisa *et al.*] ³.

Figure 4.4 : Gauche : Paramètre de maille en fonction de la pression. Les données obtenues expérimentalement (symboles pleins) sont en accord avec ceux présents dans la [Fujii *et al.*] ⁴ (symboles vides) ; Droite : volume par atome de la cellule unité en fonction de la pression.

Figure 4.5: Graphique du volume en fonction de la pression normalisé par sa valeur à pression ambiante. Les données utilisées proviennent de la combinaison des données expérimentales et celles de la littérature [Fujii *et al.*] ⁴. La courbe représente l'ajustement à l'équation d'état Birch-Murnaghan du 2^e ordre du paramètre K_0 , où nous avons fixé le paramètre K_0' à 4. L'équation d'état a permis d'obtenir le module de compressibilité $K_0=16.8 \pm 0.34$ GPa.

Figure 4.6 : Courbes de pression en fonction du volume pour les composés halogènes I₂ (carrés) et Br₂ (cercles) comparées aux données obtenues pour la phase IBr-I (triangles). L'équation d'état a été ajustée de la même façon pour les trois ensembles de points, où les valeurs du module de compressibilité isothermique pour l'iode et le brome sont de 17.70±0.08 GPa et 23.60±0.02 GPa respectivement.

Figure 4.7 : Distances inter-réticulaires en fonction de la pression pour la phase IBr-I.

Figure 4.8: Haut: diffractogramme d'IBr obtenu à 30.6 GPa, le nombre de pics observés ainsi que le changement d'intensité relative indiquent une transition de phase dans le solide. Bas: Diffractogramme de l'IBr enregistré à 28.8 GPa.

Figure 4.9 : Diffractogrammes de la phase IBr-II à différentes pressions.

Figure 4.10 : Diffractogramme de la phase IBr-II à 30.6 GPa. La cellule unité proposée est orthorhombique à faces centrées de groupe d'espace *Pmna* (53) possédant quatre atomes dans la cellule unité et son histogramme correspondant apparaît au bas de la courbe. La présence de pics non-identifiés est associée à la modulation incommensurable de la phase IBr-II.

Figure 4.11 : Diffractogramme calculé d'une structure cristalline possédant une modulation incommensurable. Le diffractogramme de la structure à 3 dimensions (traits verticaux longs) a été calculé à partir des données du tableau 4.3. Les pics satellites correspondant à la modulation incommensurable (traits verticaux courts) ont été calculés avec un vecteur de modulation de coordonnées (0.25, 0, 0).

Figure 4.12 : Diffractogramme de la phase IBr-II pour une gamme de pression allant de 30 à 43 GPa. La largeur de la bande diffuse correspondant au mélange des raies provenant de la structure et de la modulation incommensurable diminue avec la pression, indiquant une diminution de l'importance de la modulation incommensurable.

Figure 4.13 : Bas : Diffractogramme de la phase IBr-III à 44.6 GPa. Haut : Diffractogramme de la phase IBr-IV à 49 GPa, montrant la réduction du nombre de pics discernables entre 10 et 13 degrés (2θ), suggérant la disparition de la modulation incommensurable au profit d'une transition vers une phase à plus haute symétrie.

Figure 4.14 : Diffractogramme calculé pour la phase IBr-III à 49 GPa. On remarque la présence des paires rapprochées des raies [(100) ;(001)], [(011) ;(110)], [(031) ;(130)], [(200) ;(002)] et [(012) ;(210)] résultant de la proximité des longueurs des axes a et c de la cellule unité proposée. Les caractéristiques structurales utilisées pour le calcul de ce diffractogramme sont reproduites au tableau 4.4. Pour calculer les raies de ce diffractogramme, nous avons utilisé un profil gaussien avec une largeur à mi-hauteur de 0.1 degré (2θ), ce qui ne représente pas la largeur des raies obtenues expérimentalement.

Figure 4.15 : Diffractogramme mesuré de la phase IBr-III à 49 GPa. L'histogramme au bas de la courbe correspond à celui de la phase IBr-III calculée avec les paramètres de réseau suivants : a=2.79 Å ; b=4.95 Å ; c=2.93 Å. Le volume par atome de la cellule unité est de 20.23 Å³.

Figure 4.16 : Haut : Diffractogramme de la phase IBr-III calculé en utilisant les taux d'occupation des sites atomiques de la façon suivante : 50% d'occupation pour I₁ et Br₁ à la position 1a (0 ; 0 ; 0) respectivement, et 50% d'occupation pour I₂ et Br₂ à la position 1d (0.5 ; 0.5 ; 0.5) respectivement.

Figure 4.17: Effet de l'orientation préférentielle sur l'intensité des pics de diffraction. L'intensité relative des raies du diffractogramme calculé sans orientation préférentielle (en noir) provient uniquement de la position des sites atomiques. L'intensité relative des pics du diffractogramme

calculé avec orientation préférentielle (en rouge) a été obtenue à partir du modèle de March-Dolase¹² pour représenter qualitativement l'effet de l'orientation préférentielle sur l'intensité des pics du diffractogramme.

Figure 4.18 : Diffractogramme de la phase IBr-IV à 60 GPa. Les paramètres de réseau utilisés pour le calcul de l'histogramme (traits au bas de la courbe) sont présentés dans le tableau 4.7.

Figure 4.19 : Comparaison entre les diffractogrammes mesurés à 63 et 65 GPa. Bas : Diffractogramme de la phase IBr-IV mesuré à 63 GPa. On note la présence d'une épaulement à la raie $(200)_t$, suggérant l'émergence d'une nouvelle raie associée à une nouvelle phase. Haut : Diffractogramme de la phase IBr-IV mesuré à 65 GPa. On remarque le déplacement des raies $(002)_t$ et $(002)_c$ menant à une phase CFC, en analogie avec ce qui est rapporté par [Fujii *et al.*]¹³. Note : les indices t et c représentent les raies associées à la phase tétragonale et cubique, respectivement.

Figure 4.20 : Figure 4.20 : Diagramme de volume moyen par atome en fonction pour le solide d'IBr pour des pressions allant de 16 à 65 GPa.

Figure 4.21 : Distances inter-réticulaires du solide d'IBr en fonction pour de la pression entre 15 et 65 GPa. Les différents symboles représentent les distances inter-réticulaires soupçonnées d'être associées aux mêmes distances interatomiques pour toutes les phases observées dans ce travail. Les traits en gris sont tracés pour illustrer le rapprochement des atomes de la structure.

Chapitre 5

Figure 5.1 : Diffractogramme de la phase I2-V de l'iode répondant aux critères de qualité permettant d'effectuer une analyse quantitative approfondie des diffractogrammes. Image tirée de [Takemura *et al.*]¹.

Liste des tableaux

Chapitre 2

Tableau 2.1: Résumé des composés possibles obtenu à partir des halogénures. On notera que les cases marquées d'un x représentent les combinaisons ne pouvant être produites en raison de la plus grande électronégativité du cation. Informations obtenues à partir de [Saxena, 2007]³.

Tableau 2.2: Valeurs d'électronégativité et rayon atomiques pour les quatre premiers atomes halogènes. L'échelle d'électronégativité utilisée est celle définie par Pauling^{4 5}.

Tableau 2.3: États de la matière pour les différents composés inter-halogènes à TPA. Information obtenue à partir de [Saxena, 2007]³.

Tableau 2.4: Longueur moléculaire de différents composés halogènes et inter-halogènes en phase gazeuse.

Chapitre 4

Tableau 4.1 : Comparaison des caractéristiques de structure de l'iode et de l'IBr aux conditions ambiantes. On remarque que le volume par atome est plus faible pour IBr en raison de la longueur moléculaire plus faible. De plus, les coordonnées atomiques sont différentes en raison de la nature chimique différente des atomes qui composent la cellule unité d'IBr.

Tableau 4.2 : Comparaison entre les valeurs calculées et mesurées pour le double de l'angle de Bragg des pics utilisés pour l'affinement de la cellule unité de la phase IBr-I. Les angles mesurés proviennent du diffractogramme présenté à la figure 4.2. On remarque un excellent accord pour les pics d'indice de Miller (111), (020), et (112), tandis que les pics (110) et (113) ont une différence acceptable compte tenu de la largeur des pics du spectre de diffraction. Le pic (002) possède une différence notable, mais qui reste tout de même dans les limites acceptables.

Tableau 4.3 : Caractéristiques structurales de la phase I₂-V servant de point de départ pour la détermination des paramètres de la phase IBr-II.

Tableau 4.4: Caractéristiques structurales de la phase IBr-II utilisés pour le calcul de l'histogramme présenté à la figure 4.10.

Tableau 4.5 : Caractéristiques structurales de la phase I₂-II à 21 GPa. Informations tirées de [Takemura *et al.*]¹¹

Tableau 4.6 : Caractéristiques structurales proposées pour le calcul du diffractogramme de la phase IBr-III. Ces paramètres ont permis de calculer le diffractogramme présenté à la figure 4.14.

Tableau 4.7 : Caractéristiques structurales de la phase IBr-IV utilisée dans le calcul de l'histogramme de la figure 4.15. Les données sont celles ont été tirées de [Fujii *et al.*]¹² pour I₂-III.

Tableau 4.8 : Caractéristiques structurales de la phase IBr-IV à 60 GPa utilisées pour le calcul de l'histogramme de la figure 4.18.

Chapitre 1: Introduction

1.1 Physique des hautes pressions

La physique des hautes pressions est un aspect très important de l'étude des solides parce qu'elle permet de relier les changements des propriétés physiques et chimiques en fonction de la densité d'un solide. Pour ce faire, il faut bien sûr atteindre des pressions élevées, de l'ordre du gigapascal (GPa), ce qui est équivalent à environ 10 000 fois la pression ambiante. À titre indicatif, la pression présente au fond de la faille océanique la plus profonde sur terre (fosse des Mariannes) est de 0.1 GPa à 10 km de profondeur, tandis que la pression au centre de la Terre est d'environ 364 GPa, tel qu'illustré à la figure 1.1.

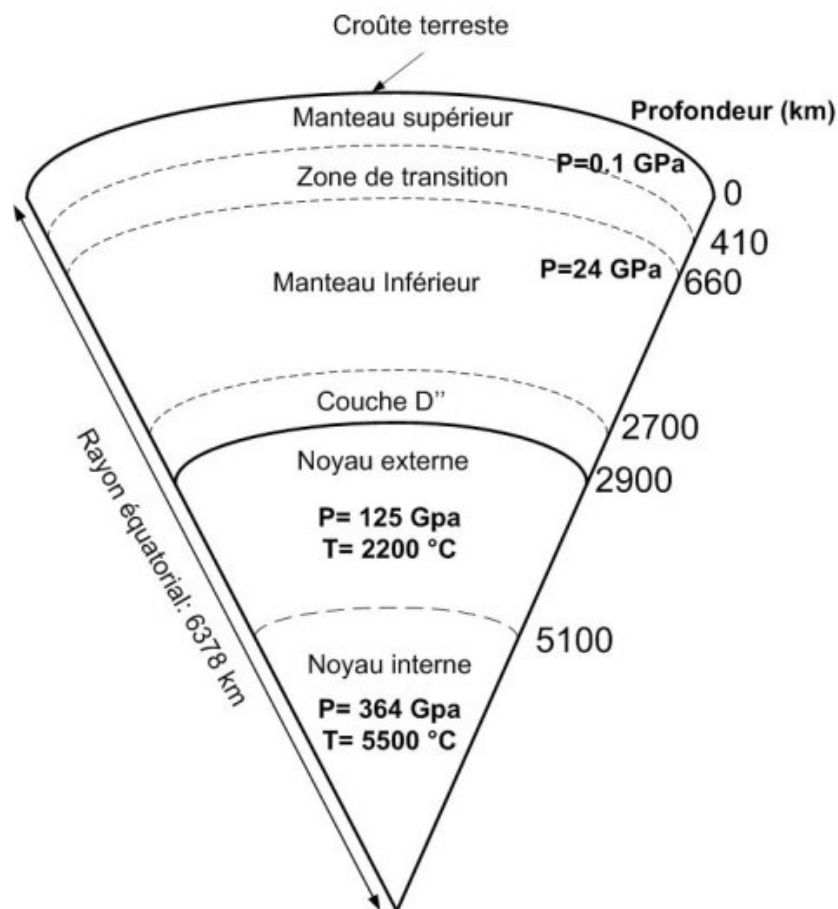


Figure 1.1: Schéma du noyau terrestre illustrant les pressions à différentes profondeurs. On notera que la pression du noyau interne, où prévaut une température de 5500 °C, est de 364 GPa, tandis qu'à 660 km de profondeur, la pression n'est que de 24 GPa.

L'étude des matériaux sous haute pression est utilisée de façon très variée en physique. Comme en témoigne la figure 1.1, elle est naturellement utilisée en géophysique et minéralogie, et notamment dans l'étude des propriétés physiques des géomatériaux présents dans les profondeurs terrestres. La capacité de générer de hautes pressions permet aussi la synthèse de nouveaux matériaux et composés difficiles à réaliser en raison de l'importante quantité d'énergie nécessaire pour les former ¹. Parmi les sujets de recherche qui ont fait l'objet de nombreuses publications, notons les études sur la supraconductivité induite sous haute pression ², la formation de l'azote polymérique ³, ainsi que la recherche de l'hydrogène dense sous sa forme métallique ⁴. L'utilisation des cellules à enclumes de diamant (CED) a permis des avancées importantes dans le domaine, résultant ainsi en une meilleure compréhension des transitions de phase structurelle et électronique dans les matériaux solides. Combiné à l'amélioration considérable des instruments de mesures ainsi qu'à la mise au point de techniques expérimentales modernes d'une grande précision, la physique des hautes pressions permet aujourd'hui de repousser les limites de l'étude des molécules et des matériaux très denses. L'utilisation des techniques de hautes pressions pour l'étude de la matière condensée constitue l'objet premier de ce travail de maîtrise.

1.2 Motivation scientifique

L'étude des composés halogènes a connu un essor considérable vers la fin des années 1970. Plusieurs groupes de recherches ont investigué les transitions de phase structurelles et électroniques induites par la pression afin de mieux de comprendre la dynamique des phases denses de ces composés. Plus particulièrement, l'iode sous forme solide a été au cœur de nombreuses études durant les 30 dernières années. À travers l'exploration des propriétés électroniques et structurelles de ce solide, un ensemble de phénomènes tels que la métallisation, la dissociation moléculaire et la supraconductivité ont été mises à jour. Les processus de métallisation et la dissociation moléculaire seront approfondis dans ce travail; nous n'allons pas aborder l'aspect de la supraconductivité car aucune expérience n'a été effectuée à cet égard. Néanmoins, les mesures et résultats qui seront

présentés ici permettront de comprendre la nature même des interactions entre atomes halogènes dans une structure cristalline dense.

Dans ce travail, on propose d'étudier un composé inter-halogène, le monobromure d'iode (IBr), sous sa forme dense comme extension de tout ce qui a été fait sur l'iode (I_2) et le brome (Br_2) solide. Une des difficultés majeures avec ce composé est de parvenir à préserver son intégrité chimique tout en le soumettant aux hautes pressions et à la panoplie des mesures expérimentales. Sur le plan technique, cela a représenté un défi important, car il aura fallu adapter les différentes procédures de manipulation communément utilisées dans le domaine de la physique des hautes pressions à ce type de composé. Suite à ce travail, nous avons confirmé certaines propriétés chimiques et physiques de l'IBr dense déjà connues, en plus d'atteindre une pression de plus de 60 GPa. En effet, il fut intéressant de refaire certaines mesures rapportées dans la littérature datant de plusieurs années avec les outils et méthodes plus avancés mis à notre disposition. L'utilisation de techniques plus récentes a aussi permis de révéler des résultats additionnels jusqu'ici inconnus. Ces nouveaux résultats nous ont permis de non seulement éclaircir certains aspects des solides inter-halogènes, mais aussi de les confronter avec les découvertes récentes faites sur les composés halogènes, notamment l'iode sous forme solide.

1.3 Structure du mémoire

Tout d'abord, les transitions de phases induites sous pression seront décrites à l'aide d'arguments thermodynamiques. Nous introduirons par la suite la famille chimique des composés inter-halogènes ainsi que les propriétés physiques et chimiques intéressantes dans le cadre de cette étude. Par la suite, on présentera les résultats obtenus dans le passé qui portent sur les composés halogènes parents, à savoir l'iode et le brome. La description des différentes phases de ces composés nous servira ensuite de base pour présenter les résultats obtenus sur IBr. Tous ces aspects seront présentés au Chapitre 2.

L'aspect expérimental de ce travail sera abordé au Chapitre 3. Nous débuterons par la description de la cellule à enclumes de diamant, appareillage central de ce travail. Les détails des outils pour mesurer la pression ainsi que certains éléments théoriques sur les transitions de phase seront également abordés. Afin de pouvoir étudier la dynamique structurale du composé IBr, des expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées sur des échantillons à l'intérieur de la cellule à enclumes de diamant. Par la suite, une revue des procédures expérimentales pour le chargement des échantillons sera donnée en soulignant par quelques précisions la problématique de la stabilité chimique de l'IBr. Enfin, une présentation de la technique de la diffraction des rayons X avec l'utilisation du rayonnement synchrotron sera abordée ainsi que le montage expérimental et la technique de prise de données qui ont été utilisés.

Les résultats expérimentaux et leur analyse seront présentés et discutés au Chapitre 4. Les mesures de diffraction des rayons X seront présentées dans leur ensemble à partir de différentes phases identifiées successivement dans l'IBr avec l'accroissement de la pression. Nous présenterons les caractéristiques des cellules unités associées aux phases cristallines d'IBr. Au cours de l'analyse, plusieurs parallèles seront établis entre IBr et I₂ afin de justifier l'utilisation du modèle d'analyse des données. Nous terminerons la discussion par la description de la dynamique structurale observée dans IBr dense et de quelle façon celle-ci ressemble (ou diffère) des observations présentes sur les composés halogènes.

Le sommaire de cette étude sera présenté au Chapitre 5. Nous terminerons ce mémoire en mentionnant des pistes pour la suite de ce travail qui permettront sans doute de répondre aux questions que cette recherche laissera sans réponses.

Références

- ¹ R.J. Hemley and N.W. Ashcroft, *Physics Today* **51**, 26 (1998).
- ² L.F. Lundegaard, G. Weck, M.I. McMahon, S. Desgreniers, and P. Loubeyre, *Nature* **443**, 201 (2006).
- ³ L.E. Downie, *Pathways to Recovering Single-Bonded Nitrogen at Ambient Conditions : High Pressure Studies of Molecular and Ionic Azides*, M. Sc. Thesis, University of Ottawa (2010).
- ⁴ T.W. Barbee, A. Garcia, M.L. Cohen, and J.L. Martins, *Physical Review Letters* **62**, 1150 (1989).

Chapitre 2 : Motivation, aspects théoriques et revue de la littérature

Dans ce chapitre, nous aborderons les aspects expérimentaux et théoriques importants reliés à la physique des hautes pressions. Tout d'abord, nous passerons en revue le concept de transition de phase à partir de considérations thermodynamiques. Ensuite, nous introduirons la famille chimique des composés inter-halogènes en décrivant quelques propriétés physiques et chimiques utiles à cette étude. Puis, nous effectuerons une revue de littérature des deux composés halogènes qui ont servi de base de comparaison dans ce travail, soient l'iode et le brome. Pour ce faire, nous ferons la description de la séquence structurale de ces deux éléments à partir des travaux qui ont été faits auparavant. À partir de l'information présentée sur l'iode et le brome, nous décrirons finalement le monobromure d'iode, le composé inter-halogène à partir duquel nous avons basé toute cette étude.

2.1 Transitions de phase

La description d'un état de la matière condensée (ou solide) s'obtient à travers l'information contenue dans l'arrangement, périodique ou non, des atomes ou molécules présents dans la substance étudiée. Ces informations font référence à ce qu'on nomme la **phase** de la matière, ce qui permet, par le biais d'une foule de techniques, de comprendre la nature physique et chimique de la matière. Une **transition de phase** s'associe au changement discontinu d'un paramètre thermodynamique extensif (volume, entropie, énergie, enthalpie) provoqué par une variation d'un paramètre thermodynamique intensif (pression, température, potentiel chimique). Il se manifeste en général par le changement des propriétés physiques et/ou chimiques du système. L'importance de l'étude des transitions de phase se manifeste particulièrement à travers la construction de diagrammes de phases, qui permettent de donner une idée d'ensemble du comportement

microscopique et macroscopique des matériaux. L'étude des composés sous haute pression permet justement cela.

Afin d'être en mesure de prédire de quelle façon nous pouvons induire une transition de phase sous haute pression, nous devons avoir recours à un argument thermodynamique. Le critère de Gibbs-Duhem permet de décrire les conditions thermodynamiques pour lesquelles une transition de phase se produit ¹. La stabilité d'une phase lors d'une transition est caractérisée par le critère de stabilité suivant :

$$\Delta U + p\Delta V - T\Delta S , \quad (2.1)$$

où ΔU , ΔV et ΔS sont les variations de l'énergie interne du système, du volume et de l'entropie, respectivement, tandis que p et T sont les paramètres de pression et de température. La relation 2.1 indique qu'une transition de phase est associée à un minimum de la fonction d'énergie libre appropriée à un système donné. Considérons un système thermodynamique dans lequel la température est fixe et la pression est modifiée. Ce faisant, on effectue un travail pour changer le volume du système ce qui correspond à une variation dans l'énergie libre de Gibbs, G , du système. On peut écrire l'énergie libre de ce système de la façon suivante :

$$dG = VdP - SdT$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) dP - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) dT$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) = V ; \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = S \quad (2.2)$$

La relation 2.2 révèle que le changement de volume dans ce système correspond à un changement de l'énergie libre de Gibbs. Un changement dans la variation l'énergie libre de Gibbs correspond à une variation discontinue du volume, ce qui indique une transition de phase du premier ordre, tel qu'illustré par les figures 2.1 et 2.2. L'utilisation de l'énergie libre de Gibbs constitue un très bon

moyen d'étudier la séquence des transformations de phase, ce qui est le cas pour les mesures présentées dans cette étude.

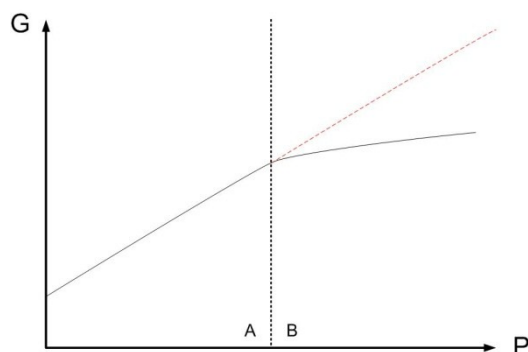


Figure 2.1: Évolution de l'énergie libre de Gibbs G en fonction de la pression P . À la frontière d'une transition de phase (droite verticale pointillée), le changement de pente dans la courbe correspond au passage de la phase A vers la phase B. La courbe en rouge (tirets) représente le prolongement de la phase A.

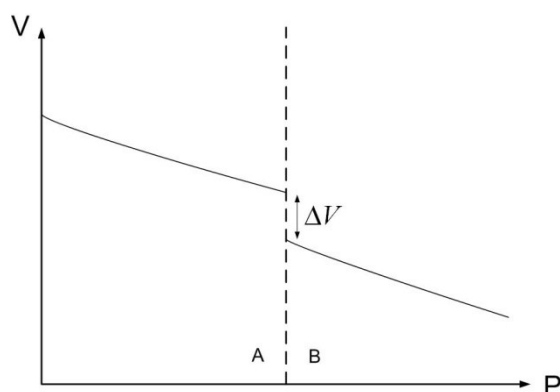


Figure 2.2: Variation du volume en fonction de la pression. On note qu'à la transition de phase A-B (ligne verticale pointillée), un saut dans la courbe de volume correspond à un changement de la variation de l'énergie libre de Gibbs par rapport à la pression.

Expérimentalement, l'énergie libre de Gibbs n'est pas la variable thermodynamique qui est utilisée, car elle est très difficile à contrôler. Malgré cela, il est possible d'induire une transition de phase en utilisant la pression comme variable intensive. La paire de variables conjuguées associée à la pression et le volume permet de modifier l'énergie libre de Gibbs en variant la pression appliquée (variable intensive) sur échantillon pour ensuite mesurer le changement de volume (variable extensive) de cet échantillon. Les données de pression-volume obtenues expérimentalement peuvent être ajustées à une équation d'état dans le but d'en extraire le module de compressibilité

volumique isostatique. L'équation d'état utilisée dans les expériences à hautes pressions est l'équation de Birch-Murnaghan du 2^e ordre :

$$P(V) = \frac{3K_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \quad (2.3)$$

Par conséquent, un changement discontinu de volume est une indication claire d'une transition de phase du premier ordre, associée en général à un changement dans la structure atomique du matériau étudié ². Dans ce travail, nous étudierons les transitions de phases solide-solide induites sous pression.

2.2 Famille des composés inter-halogènes

Les composés inter-halogènes proviennent des éléments du groupe VII dans le tableau périodique. Dans le cas qui nous intéresse, nous limiterons la description aux quatre premiers éléments, c'est-à-dire le fluor (F), le chlore (Cl), le brome (Br) et l'iode (I), en mettant de côté l'élément peu commun qu'est l'astate (At). Tous ces éléments possèdent une configuration électronique ns^2np^5 , ce qui implique qu'ils possèdent sept électrons dans leur couche de valence. Bien que ces quatre éléments soient reconnus pour leur forte capacité à arracher un électron à un autre atome, une propriété que l'on nomme **électronégativité**, une grande panoplie de composés peut être formée, tel que montré au tableau 2.1. Par exemple, la règle de l'octet impose que pour former un composé diatomique, il faille que l'un des deux halogénures donne un électron à l'autre. L'anion nécessaire pour former le composé est appelé *ion halogénure*. Les composés inter-halogènes sont regroupés selon la formule chimique XY_n , où n peut prendre la valeur 1, 3, 5, ou 7 dépendamment si le composé est diatomique, tétra-atomique, hexa-atomique, ou octa-atomique, respectivement.

	F	Cl	Br	I
F	F ₂	x	x	x
Cl	ClF, ClF ₃ , ClF ₅	Cl ₂	x	x
Br	BrF, BrF ₃ , BrF ₅	BrCl	Br ₂	x
I	IF, IF ₃ , IF ₅ , IF ₇	ICl, I ₂ Cl ₆	IBr	I ₂

Tableau 2.1: Résumé des composés possibles obtenu à partir des halogénures. On notera que les cases marquées d'un x représentent les combinaisons ne pouvant être produites en raison de la plus grande électronégativité du cation. Informations obtenues à partir de [Saxena, 2007]³.

2.2.1 Propriétés des inter-halogènes

Les composés inter-halogènes possèdent des propriétés chimiques qui découlent directement du caractère électronégatif des atomes qui les constituent. Tout d'abord, les composés inter-halogènes ont une plus forte réactivité que les composés halogènes en raison du fait que le lien chimique entre A-A (halogènes identiques) est plus faible que celui entre A-B (halogènes différents), favorisant ainsi une réaction chimique avec une substance environnante. Deuxièmement, la plupart des composés inter-halogènes se comportent comme des agents oxydants en attaquant la plupart des éléments du tableau périodique pour former des composés halogénures. De plus la stabilité chimique va de pair avec la différence d'électronégativité des deux atomes formant le composé. Autrement dit, plus la différence d'électronégativité est grande, plus la force de la liaison chimique est forte, et donc meilleure est la stabilité du composé en question, comme en témoignent les valeurs présentées au tableau 2.2. Par exemple, étant donné que la différence entre l'iode et le fluor est de 1.32, le composé d'iodure de fluor (IF) est beaucoup plus stable que le chlorure de bromure (BrCl), dont la différence d'électronégativité est de seulement 0.2.

Halogène	Électronégativité
F	3.98
Cl	3.16
Br	2.96
I	2.66

Tableau 2.2: Valeurs d'électronégativité et rayons atomiques pour les quatre premiers atomes halogènes. L'échelle d'électronégativité utilisée est celle définie par Pauling^{4 5}.

L'état de la matière dans laquelle se trouve un inter-halogène dépend fortement de quel type de composé il s'agit. À température et pression ambiantes, on retrouve à la fois des gaz, des liquides et des solides, tel que présenté au tableau 2.3. La différence d'électronégativité a une incidence directe sur les températures de fusion et d'ébullition de ces composés : plus la différence est grande, plus la température de fusion est basse. À titre d'exemple, le monofluorure d'iode (IF) possède un point de fusion de 228 K (-45 °C)⁶ pour un différence d'électronégativité de 1.32 alors que le monochlorure d'iode (ICl) possède un point de fusion de 304 K (27 °C)⁷ pour un différence de 0.5.

	Gaz	Liquide	Solide
Inter-halogène	ClF BrF ClF ₃ IF ₇	BrF ₃ BrF ₅ IF ₅	ICl IBr ICl ₃ IBr ₃

Tableau 2.3: États de la matière pour les différents composés inter-halogènes à TPA. Information obtenue à partir de [Saxena, 2007]³.

2.3 Iode moléculaire sous forme solide (I₂)

Bien que l'iode ne fasse pas partie de la famille des composés inter-halogènes, il révèle une foule de phénomènes qui sont d'une importance capitale dans cette étude. L'iode est également très utilisé dans d'autres domaines scientifiques, tels en biologie, en médecine et en chimie. Certaines propriétés qui ne seront pas abordées dans cette étude méritent néanmoins d'être mentionnées, notamment l'apparition d'une phase supraconductrice induite sous pression⁸. L'iode possède également une certaine valeur historique dans le développement de la physique des hautes pressions car il fut l'un des premiers solides moléculaires étudiés sous sa forme dense. Dans ce travail, plusieurs parallèles seront établis entre le monobromure d'iode (IBr) et l'iode (I₂) en raison du nombre important de travaux effectués sur ce dernier.

2.3.1 Phase I₂-I

Les premières mesures physiques sur l'iode remontent à 1935, alors que Percy Williams Bridgman, un des pionniers de la physique des hautes pressions ayant reçu pour l'ensemble de ses travaux le prix Nobel de physique de 1946, a effectué des mesures de volume à l'intérieur de l'une

des premières cellules à haute pression⁹. L'iode constitue un solide moléculaire à pression et température ambiante (phase I). Tel qu'illustré à la figure 2.3 et 2.4 (a), la structure cristalline de la phase I est formée d'une cellule unité orthorhombique à faces centrées possédant quatre molécules (huit atomes) disposées en plans, conformément au groupe d'espace **Cmca** (64), tel qu'obtenues par des mesures de diffraction de neutrons¹⁰. À la pression ambiante, la longueur de liaison moléculaire est de 2.72 Å¹¹. La liaison chimique de la molécule est covalente en raison de la nature identique des atomes qui la composent.

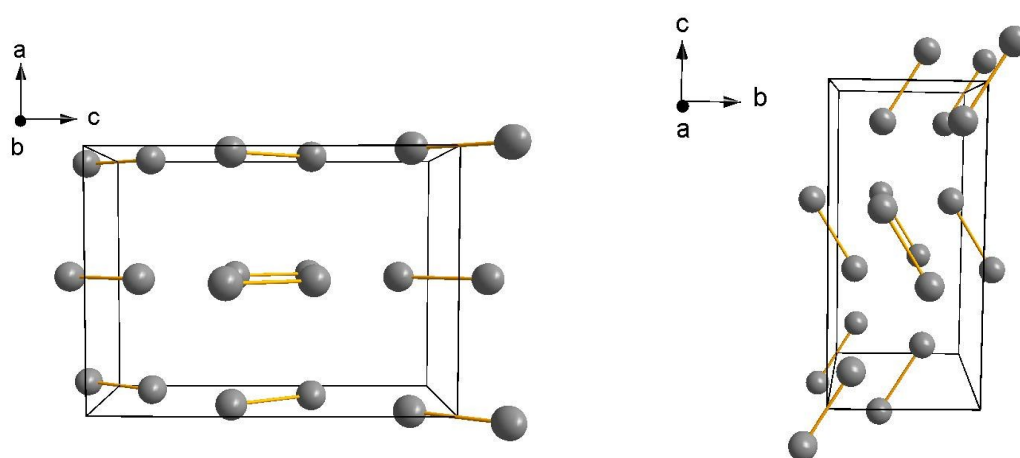


Figure 2.3: La cellule unité de l'iode de la phase I₂-I à pression et température ambiante : orthorhombique à faces centrées ayant comme groupe d'espace Cmca (36) avec quatre molécules. Les deux perspectives différentes illustrent le type d'empilement des molécules dans la structure.

2.3.1.2 État métallique

Des mesures d'absorption optique et de résistivité électrique ont par la suite révélé la présence d'un état métallique dans l'iode vers 16 GPa et à température ambiante^{12,13}. Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer le phénomène de métallisation. Le premier mécanisme fait intervenir le caractère moléculaire de la structure. Dans ce premier cas, le recouvrement des fonctions d'onde moléculaires provoqué par la contraction de la structure donne un caractère métallique au solide. Dans le deuxième mécanisme, les électrons de l'orbitale 5p des atomes d'iode participent à la conduction électrique et ainsi donnent lieu à une phase métallique. La différence fondamentale entre ces deux modèles proposés est donc liée à la nature même de la structure

cristalline, à savoir si celle-ci présente un caractère moléculaire ou atomique, tel qu'illustré à la figure 2.4 (b).

Des mesures de diffraction des rayons X ont par la suite démontré que la structure se rapproche d'une cellule orthorhombique à faces centrées jusqu'à 20.6 GPa¹⁴, démontrant le caractère moléculaire de la phase métallique. Cependant, le rapprochement des molécules à l'intérieur de la cellule unité fait apparaître un caractère métallique différent au-delà de 20.6 GPa en raison du changement du caractère moléculaire à atomique.

2.3.3 Phase de dissociation moléculaire (I₂-II)

La détermination de la phase dite dissociative (phase I₂-II) est essentielle pour l'étude de la séquence structurale parce qu'elle confère un caractère atomique à la structure de l'iode. Le rapprochement des molécules se fait par la contraction de la cellule unité jusqu'à ce que la distance intermoléculaire devienne comparable à la longueur moléculaire; ce phénomène est communément appelé *dissociation moléculaire*. L'iode fut le premier solide moléculaire où a été identifié la phase dissociative avec succès; ceci a constitué une étape importante de l'étude des solides moléculaires. À 21 GPa, la structure cristalline de l'iode fut identifiée comme étant celle d'une orthorhombique à corps centré de groupe d'espace **Immm** (71), comportant seulement deux atomes par cellule unité¹⁵, tel qu'illustré à la figure 2.4 (c).

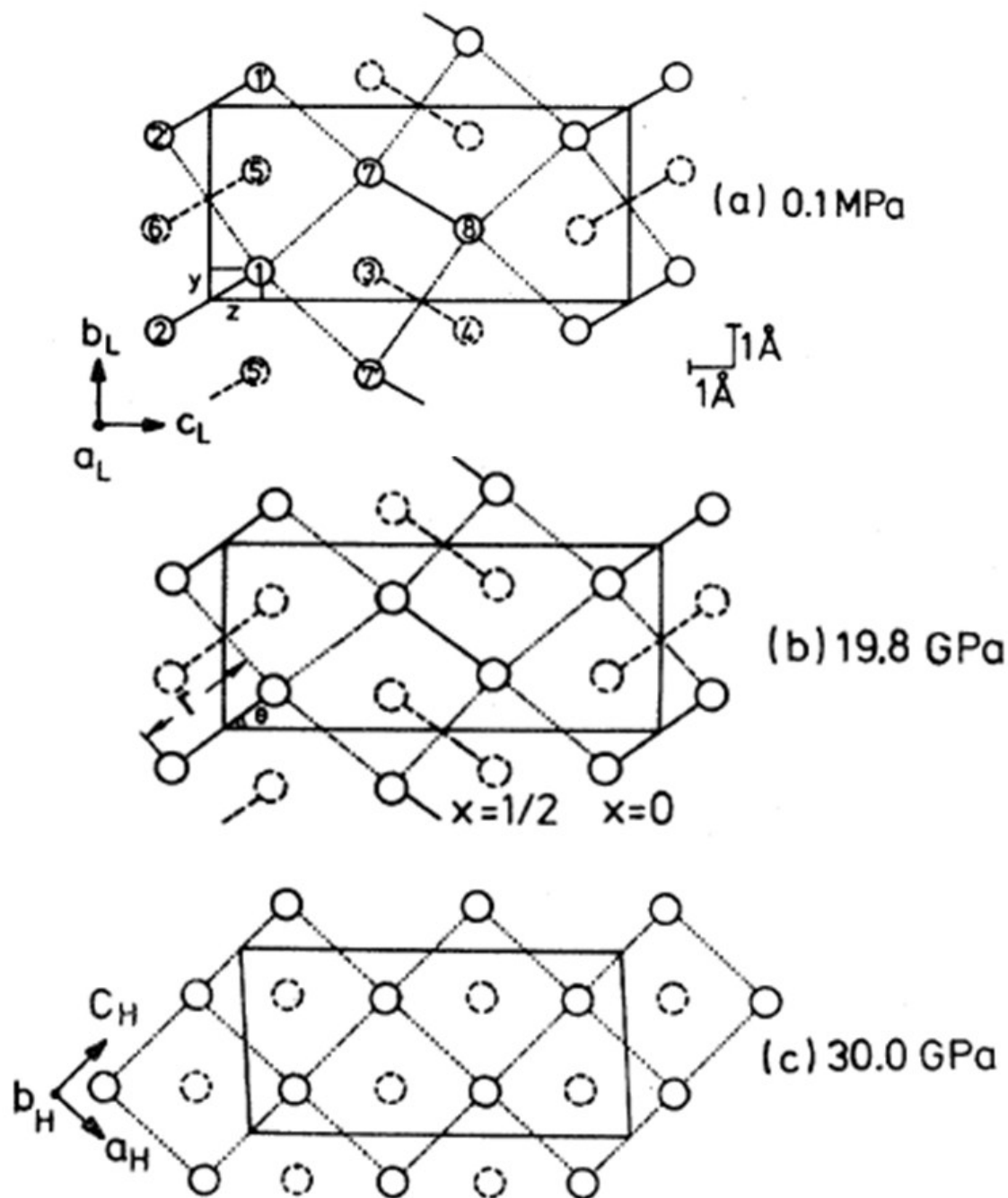


Figure 2.4: Dissociation moléculaire de l'iode induite sous haute pression. (a) Cellule unité de la phase I_2-I où l'empilement des molécules se fait en plans selon le groupe d'espace $Cmca$ (64). Les numéros représentent les atomes que constituent la cellule unité tandis que les liens 1-2 (trait plein, longueur moléculaire) et 1-7 (trait pointillé, distance intermoléculaire) représentent le rapprochement des atomes dans la cellule unité. (b) cellule unité sous compression à 19.8 GPa. La distance 1-2 se rapproche de plus en plus de la distance 1-7 suite à la contraction de la cellule unité. (c) Cellule unité de la phase I_2-II , montrant la dissociation moléculaire à 30 GPa. La distance 1-2 n'est plus discernable de la distance 1-7 en raison du caractère entièrement atomique du cristal. Ces images proviennent de la figure 2 de [Takemura *et al.*]¹⁵.

2.3.4 Phase incommensurable (I_2-V)

Une phase intermédiaire, la phase I_2-V , a été identifiée il y a quelques années grâce à l'amélioration significative de techniques expérimentales utilisées en cristallographie par diffraction des rayons X. Il s'agit d'une structure qui se produit à même la structure de la phase I_2-II , qui résulte dans l'apparition d'une modulation périodique de la position d'un des atomes de la cellule unité. La périodicité associée à la modulation n'étant pas la même que celle reliée à la cellule unité de base, on dit donc que cette modulation est *incommensurable* avec la périodicité du cristal. La phase incommensurable, dénommée phase I_2-V , est observée entre 21 et 29 GPa par l'apparition de pics satellites observés en diffraction des rayons X^{16 17} se superposant au patron de diffraction provenant de la phase I_2-II . La phase I_2-V est très intéressante en ce sens où elle agit en tant que structure intermédiaire entre la phase I et II à travers la présence d'une superstructure, tel qu'illustrée à la figure 2.5. Les détails expérimentaux ayant permis d'observer la phase I_2-V seront discutés au Chapitre 4.

La cellule unité contenant ce genre de modulation a été proposée comme étant orthorhombique à face centrée, similairement à celle qui a été obtenue pour la phase I_2-I . La phase I_2-V se révèle donc comme étant une structure cristalline transitoire menant à la phase I_2-II sous l'effet d'une augmentation de la pression.

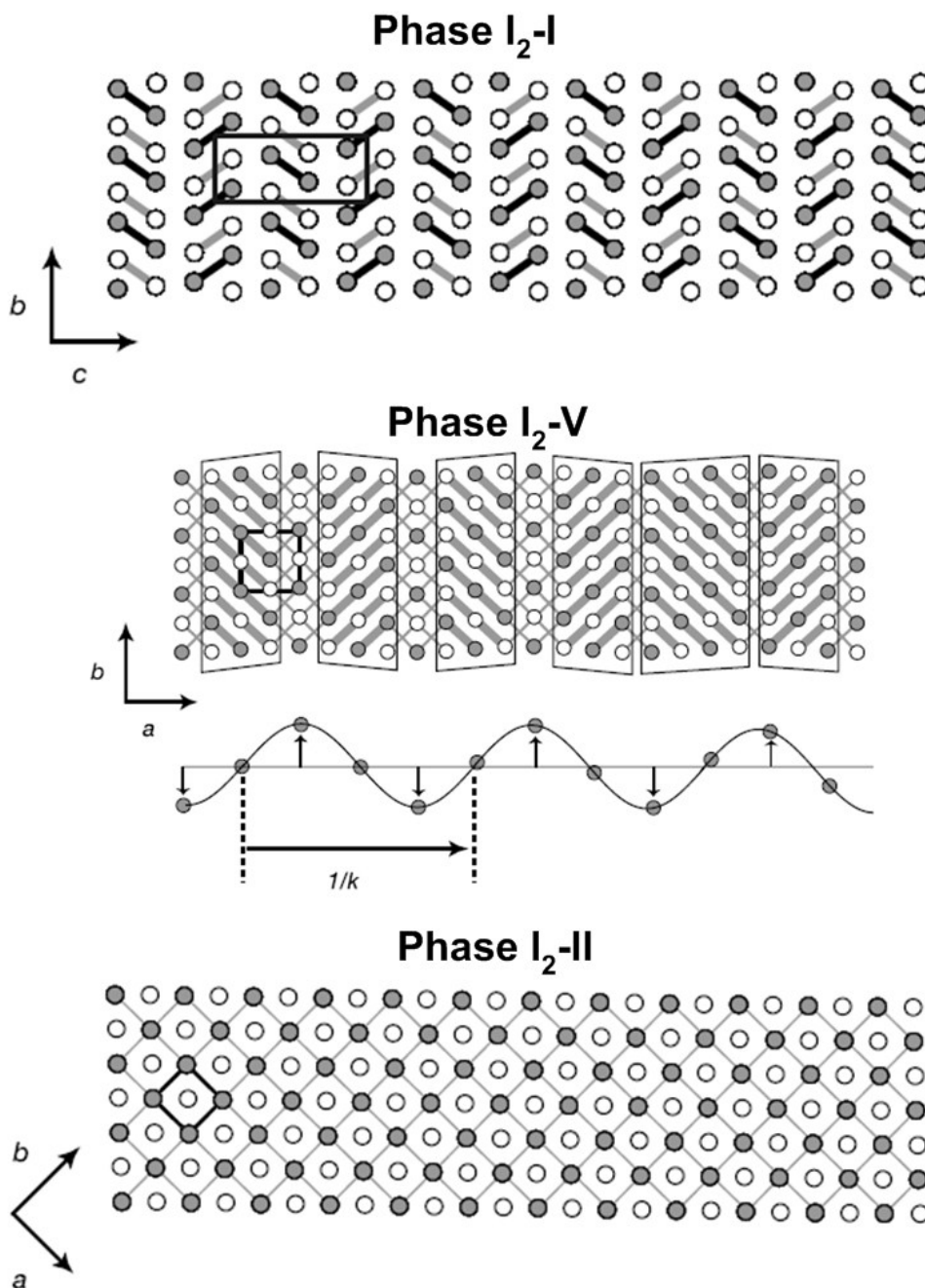


Figure 2.5: La structure cristalline de la phase I₂-V, intermédiaire entre les phases I₂-I et I₂-II. On remarque que la phase I est caractérisée par une cellule unité orthorhombique à caractère moléculaire où il y a absence de modulation périodique de la position d'un atome. La phase V est représentée ici de telle façon à faire ressortir la modulation périodique de la position d'un atome (atome au centre du carré formé par les traits noirs) à l'aide de parallélogrammes dont l'orientation suit le sens de la modulation. Cette modulation permet ainsi le calcul d'un vecteur de propagation k . En comparaison, la phase II ne possède aucune périodicité mise à part celle associée à la cellule unité. Image tirée de [Takemura *et al.*]¹⁷.

2.3.5 Phase I₂-III

La compression de l'axe b de la cellule unité de la phase I₂-II entraîne une transition de phase à une pression de 43 GPa. Cette transition de phase est identifiée comme étant une cellule unité tétragonale à corps centré (phase I₂-III) obéissant au groupe d'espace **I4/mmm** (139)¹⁸. Cette transition de phase orthorhombique à corps centré à celle tétragonale à corps centré est du 2^e ordre car aucun changement de volume n'a été observé lors de la transition d'une structure à l'autre. Similairement à la phase I₂-II, la cellule unité comporte également deux atomes d'iode et possède un caractère fortement métallique, tel qu'observé dans la phase I₂-II. Cette structure est présentée à la figure 2.6.

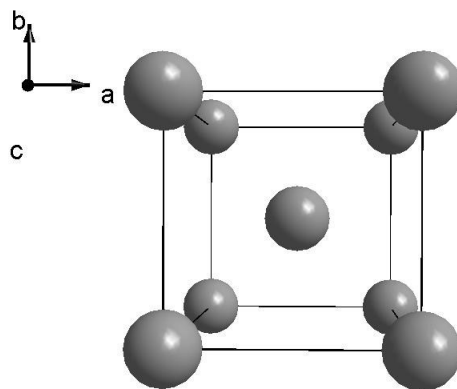


Figure 2.6 : Cellule unité de la phase I₂-III de l'iode. La cellule unité est tétragonale de groupe d'espace I4/mmm comportant deux atomes par cellule unité. Le caractère atomique de cette structure lui confère des propriétés métalliques.

2.3.6 Phase I₂-IV

La compression de l'axe c entraîne une autre transition de phase à haute pression. Cette transition de phase a été observée vers 55 GPa lors de la transformation de la structure tétragonale à corps centré en une cubique à faces centrées (phase I₂-IV). Tel qu'illustré à la figure 2.7, la cellule unité de la phase I₂-IV comporte quatre atomes par cellule unité, conformément au groupe d'espace **Fm-3m** (225)¹⁹ ; elle possède un caractère métallique et monoatomique, tel que rapporté dans les phases précédentes (Phases I₂-V, I₂-II et I₂-III). Ce résultat, qui constitue la première observation

d'une structure cubique à faces centrées dans les solides moléculaires diatomiques, permet de dresser un portrait relativement complet de la séquence structurale du solide d'iode.

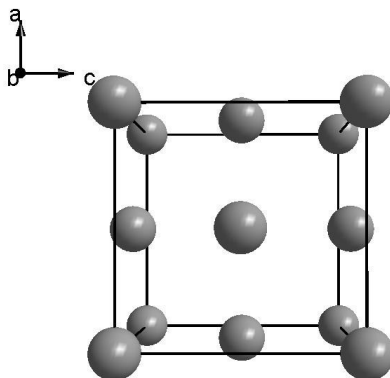


Figure 2.7: Cellule unité de la phase I₂-IV de l'iode. Cette cellule unité cubique à faces centrées de groupe d'espace Fm-3m (225) comporte quatre atomes et possède un caractère monoatomique et métallique.

2.4 Brome sous forme solide (Br₂)

Le brome constitue le troisième élément de la colonne des halogènes, il possède donc une électronégativité plus faible que celle de l'iode. Bien que le brome n'ait pas fait l'objet d'une investigation aussi poussée que celle qui a été faite sur l'iode, il est important de s'attarder sur sa séquence structurale en fonction de la pression, ce qui permettra de mettre en lumière le comportement commun des halogènes sous leurs formes denses. La nature moléculaire de ce solide permet d'établir plusieurs points de comparaison avec l'iode. Il existe plusieurs similarités de phase entre le brome et l'iode sous leur forme solide, et c'est pourquoi nous ne détaillerons pas le brome de façon aussi exhaustive dans la section suivante.

2.4.1 Phase Br₂-I

La structure cristalline de la phase I du brome (phase Br₂-I) est en plusieurs points identique à celle de la phase I₂-I. Toutefois, il est à noter que la longueur moléculaire est plus petite que celle de

la molécule d'iode en raison du plus faible rayon atomique de l'atome de brome, tel que décrit au tableau 2.4. Tel qu'illustré à la figure 2.8, la cellule unité de la phase $\text{Br}_2\text{-I}$ est un orthorhombique à faces centrées de groupe d'espace Cmca (64) possédant quatre molécules (huit atomes)²⁰. Similairement, ce solide est de nature moléculaire tout comme la phase $\text{I}_2\text{-I}$, par ailleurs.

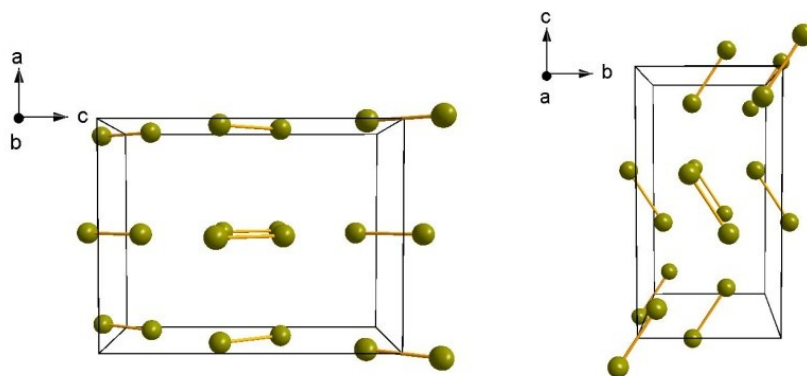


Figure 2.8: Cellule unité de la phase $\text{Br}_2\text{-I}$. La cellule unité orthorhombique à faces centrées de groupe d'espace Cmca (64) comporte quatre molécules. Cette phase possède un volume de la cellule unité par atome de 33.98 \AA^3 , ce qui est plus faible comparaison avec l'iode (40.9 \AA^3).

Composé chimique	Longueur du lien moléculaire (\AA)
ClF	1.628
BrCl	2.138
Br_2	2.28
IBr	2.47
I_2	2.66

Tableau 2.4: Longueur moléculaire de différents composés halogènes et inter-halogènes en phase gazeuse.

2.4.2 État métallique et phase de dissociation moléculaire ($\text{Br}_2\text{-II}$)

La longueur moléculaire du brome influence directement sur la transition de phase associée à la dissociation moléculaire, c'est-à-dire que la pression nécessaire pour induire la dissociation moléculaire est beaucoup plus haute que celle rapportée sur l'iode. En effet, la dissociation moléculaire du brome a été observée vers 80 GPa^{21} , tandis que la métallisation a été prédite à 75 GPa^{22} . La cellule unité de la phase $\text{Br}_2\text{-II}$ a été indexée comme étant une orthorhombique à corps centré possédant deux atomes et obéissant au groupe d'espace Immm (71), tel qu'illustré à la figure

2.9. Bien que dans le cas de l'iode, plusieurs mesures aient clairement établi la différence entre la métallisation et la dissociation moléculaire induites sous pression, le même travail expérimental n'a pas aussi bien fait pour le cas du brome jusqu'à présent. Une des raisons qui explique ce manque de résultats est probablement relié à la forte réactivité chimique du brome, une contrainte technique parfois difficile à contourner dans les expériences de haute pression. Par conséquent, on peut affirmer que la métallisation, soit de même nature que celle observée dans l'iode et donc qu'elle puisse se produire à une pression légèrement plus basse.

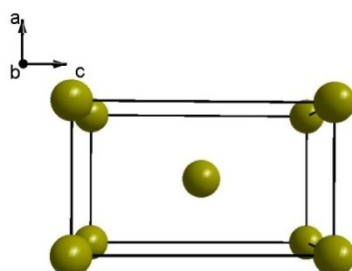


Figure 2.9: Cellule unité de la phase Br₂-II. La cellule unité est une orthorhombique à faces centrées de groupe d'espace *Immm* (71) comportant deux atomes

2.4.3 Phase incommensurable (Br₂-V)

La présence d'une phase possédant une modulation incommensurable a également été observée dans le brome. La modulation incommensurable de la structure cristalline a été identifiée par spectroscopie Raman grâce à l'identification d'une vibration à basse fréquence correspondant à la modulation incommensurable²³. La phase Br₂-V a été observée entre 80 et 115 GPa, constituant ainsi l'étape intermédiaire à la formation de la phase Br₂-II. L'observation de cette phase valide ainsi l'argument selon lequel la modulation incommensurable de la structure cristalline joue un rôle prépondérant dans le processus de dissociation moléculaire présent dans les solides halogènes.

2.4.4 Similarités avec l'iode

Comme mentionné précédemment, les phases Br₂-I et Br₂-II sont à plusieurs égards similaires à celles de l'iode, malgré que la longueur moléculaire soit plus petite pour le cas de molécule du brome. Ce point de divergence à lui seul modifie les pressions nécessaires pour induire les transitions de phase similairement observées dans l'iode. Par contre, on peut clairement établir un portrait d'ensemble de la séquence structurale du brome en comparant aux informations obtenues sur l'iode²³. Un modèle semi-phénoménologique a été élaboré à partir de ces similitudes et différences afin d'établir un portrait global regroupant d'autres types de solides moléculaires, tels l'hydrogène et l'oxygène sous leur forme solide²⁰.

2.4.5 Séquence structurale sous pression

L'illustration de la séquence structurale sous pression est illustrée à la figure 2.10. À pression ambiante (0.1 MPa), la phase I₂-I de l'iode adopte une structure dont la cellule unité orthorhombique à faces centrées qui comporte 8 atomes. À 20.6 GPa, le recouvrement d'orbitales moléculaires induit par la compression de la structure donne naissance à un état métallique. À 21 GPa, la distance entre les molécules devient comparable à la longueur moléculaire, il y a dissociation moléculaire, révélant ainsi la nature monoatomique du cristal. La phase I₂-V possède une modulation incommensurable à la périodicité de la structure orthorhombique à faces centrées, que l'on peut associer à un processus intermédiaire à la formation de la phase I₂-II. La structure associée à la phase I₂-II possède une cellule unité orthorhombique à corps centré comportant deux atomes et possédant à la fois un caractère monoatomique et métallique. Ces dernières caractéristiques s'appliquent à la phase I₂-III, formée à 43 GPa par l'entremise d'une transition de phase du 2^e ordre menant à une structure tétragonale à corps centrée. La phase I₂-IV se produit à une pression de 55 GPa et possède les mêmes caractéristiques que la phase I₂-III mis à part la cellule unité cubique à faces centrées.

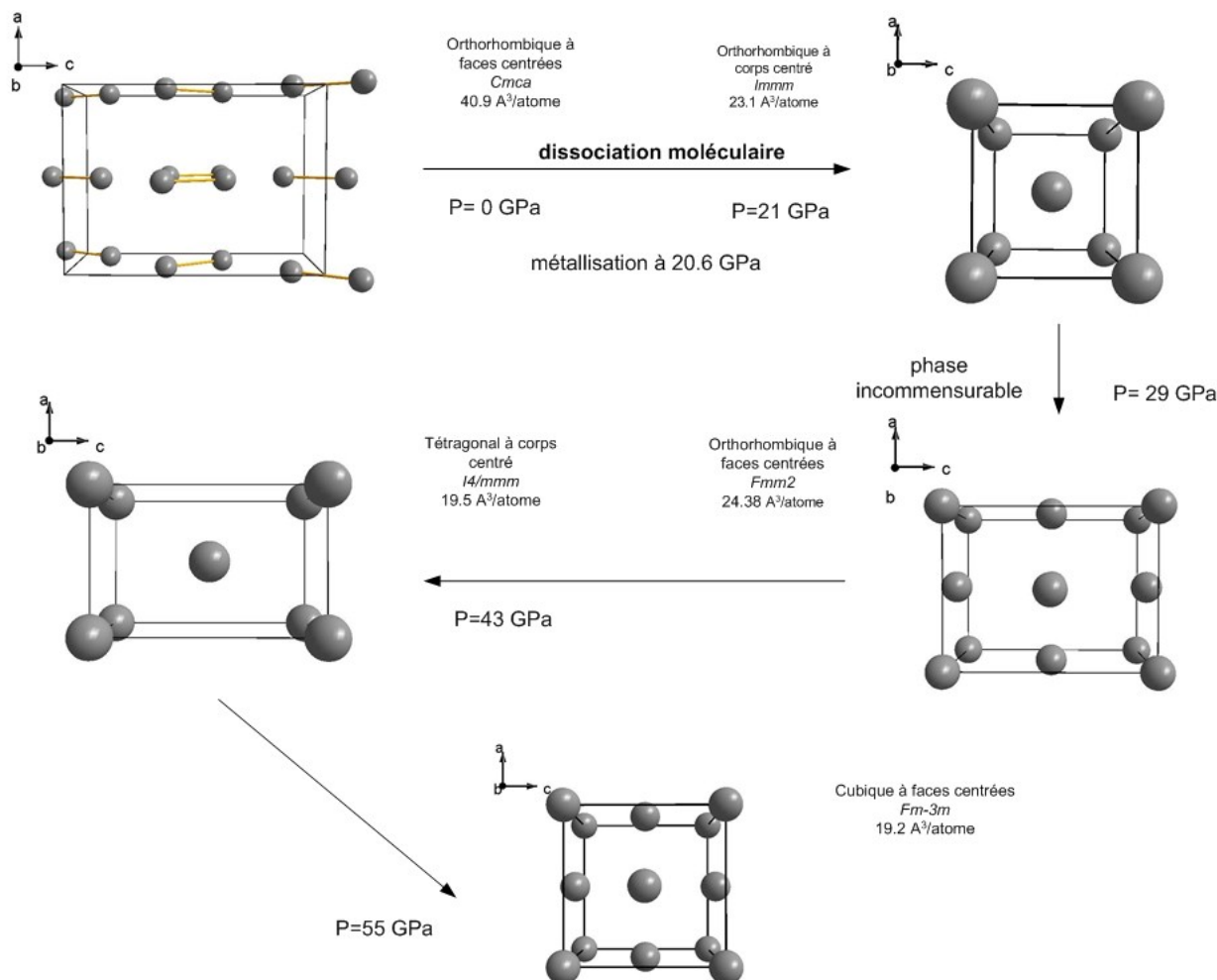


Figure 2.10: Séquence structurale de l'iode sous haute pression.

2.5 Monobromure d'iode (IBr)

Le monobromure d'iode constitue l'élément central de cette étude, et ce, pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la nature même de la liaison chimique que constitue IBr dans le solide est différente car il s'agit d'un système comportant deux types d'atomes halogènes. Deuxièmement, peu de mesures ont été effectuées sur ce solide en fonction de la pression, notamment en raison de son instabilité chimique et du défi technique que cela représente expérimentalement. Troisièmement, la découverte récente d'une phase intermédiaire dans l'iode et le brome (voir les sections 2.3.4 et 2.4.3) a apporté des précisions supplémentaires sur le mécanisme de dissociation moléculaire dans l'iode et le brome, ce qui nous procure une piste de recherche supplémentaire.

Le monobromure d'iode s'obtient directement par combinaison du brome avec l'iode. Il est synthétisé à partir du mélange des deux halogènes condensés à très basse température. La faible différence d'électronégativité de la molécule d'IBr, égale à 0.3, affecte la stabilité chimique en ce sens que la présence d'une substance étrangère peut aisément en provoquer la décomposition. C'est pourquoi la stabilité chimique constitue un obstacle majeur pour la manipulation de ce composé. Dans la molécule d'IBr, l'iode agit en tant que cation pour donner un électron au brome qui agit en tant qu'anion halogénure. De plus, le point de fusion est situé à 42 C tandis que le point d'ébullition est situé à 116 °C³. En comparaison, ces températures sont de 113.7 °C et 184.4 °C pour l'iode et -7.2 °C et 58.8 °C pour le brome, respectivement.

2.5.1 Phase IBr-I

Le solide d'IBr peut être considéré comme un solide d'iode "dopé" au brome et décrit par la formule chimique I_xBr_{1-x} , avec $x=50\%$. La structure cristalline à pression ambiante de la phase IBr-I est une cellule unité orthorhombique comprenant quatre molécules obéissant au groupe d'espace **Cmc2₁** (36)²⁴, tel qu'illustré à la figure 2.11. Cette phase est similaire à la phase I₂-I de l'iode, à la différence que l'arrangement moléculaire à l'intérieur de la cellule unité et la symétrie sont différents en raison de la nature chimique de la molécule. La longueur de la molécule à en phase solide est de 2.52 Å, soit légèrement supérieure à celle de la phase gazeuse (2.48 Å). Ceci indique notamment un transfert de charge qui affaiblit la liaison interatomique dans l'état condensé.

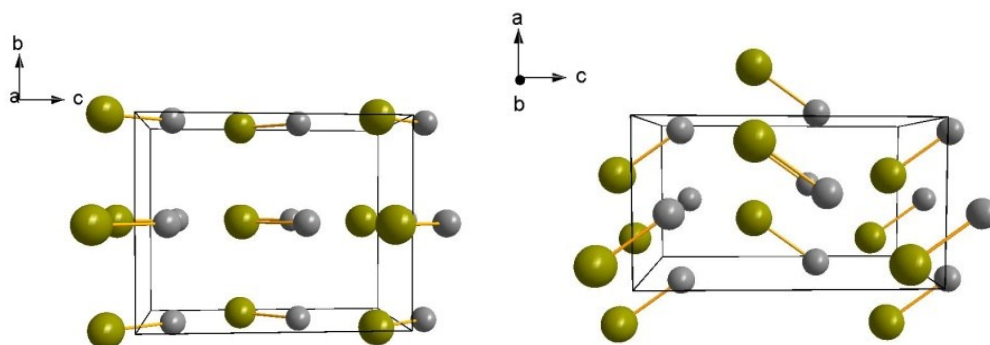


Figure 2.11: Cellule unité de la phase IBr-I identifiée comme étant orthorhombique à faces centrées comportant quatre molécules, de groupe d'espace $Cmc2_1$ (36). Les atomes en vert et en gris représentent les atomes d'iode et de brome, respectivement.

Bien que la longueur moléculaire de la moléculaire d'IBr se situe à mi-chemin entre celles du brome et de l'iode, il faut souligner une autre différence entre ces molécules: la nature de la liaison chimique. Pour une molécule diatomique qui possède deux halogènes identiques, la liaison est de nature covalente. Cependant, une molécule diatomique possédant deux halogènes différents présente un certain caractère ionique en raison de la différence d'électronégativité. Une caractéristique notable de la molécule d'IBr est donc qu'elle possède un dipôle électrique, ce qui suggère la possibilité d'un ordre à longue portée donnant lieu à une phase ferroélectrique.

2.5.2 Phase de dissociation moléculaire (IBr-II)

Tel qu'observé dans les composés halogènes purs, les composés inter-halogènes sont aussi sujets à une dissociation moléculaire induite sous pression. En tant que tel, le monobromure d'iode devrait en principe présenter une telle transition. La longueur moléculaire joue donc un rôle prépondérant en ce qui a trait la frontière de phase, qui a été observée à 39 GPa²⁵. Par le fait même, le processus de dissociation moléculaire devrait être analogue à celui rapporté dans l'iode et le brome. Les mesures de diffraction de rayons X ont permis d'identifier cet état comme appartenant à une cellule unité monoclinique de groupe d'espace $C2/m$ (12). Cependant, la qualité des données

n'étant pas optimale, on retiendra que les groupes d'espaces $P2/c$ (13) et $P2_1/c$ (14) ont aussi été proposés pour la Phase IBr-II, illustrée à la figure 2.12.

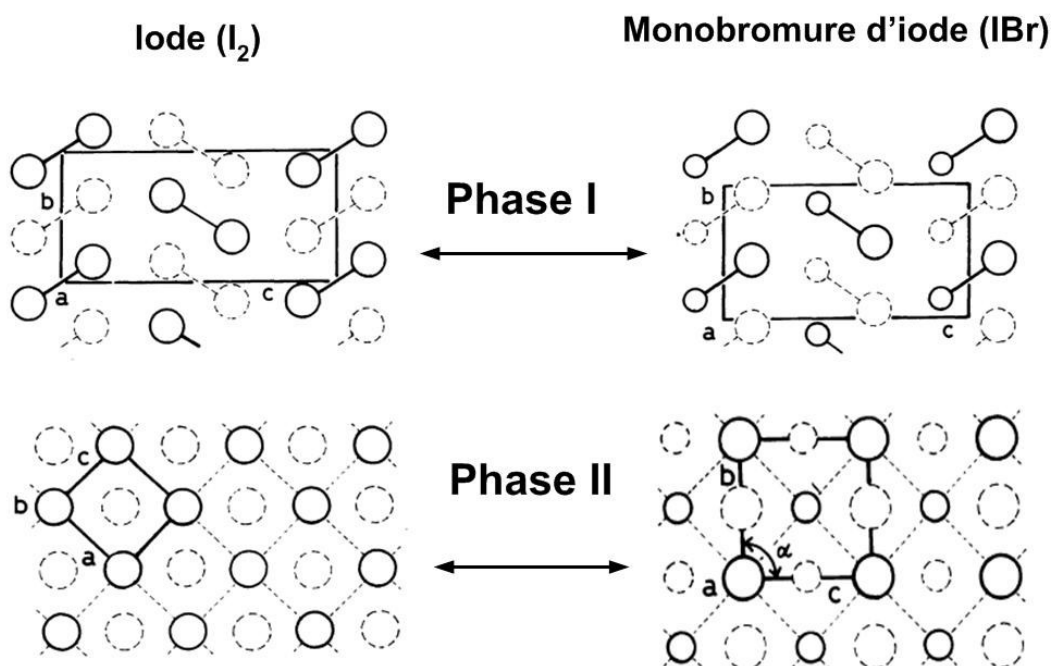


Figure 2.12: Comparaison entre le processus de dissociation moléculaire de l'iode et du monobromure d'iode. Le passage du caractère moléculaire à monoatomique se fait de façon similaire pour I_2 et IBr; le rapprochement des molécules dans le plan montré ci-haut cause un changement de la configuration atomique lorsque la distance a devient égale à c . Image tirée de [Fujii *et al.*]²⁵.

Des mesures de spectroscopie Raman à basse température ont aussi été faites sur le monobromure d'iode. Ces mesures cryogéniques à haute pression ont révélé la présence d'une transition semblable à une transition de dissociation moléculaire. À 100 K, une transition de phase à 9 GPa a été rapportée par la disparition de modes d'étirement associé au caractère moléculaire de la phase IBr-I²⁶. En combinant le caractère ionique de la molécule d'IBr avec la configuration atomique de la phase IBr-I, il est soupçonné que la nature de la dissociation moléculaire dans IBr comporte des divergences avec celle observée dans I_2 et Br_2 .

Références

- ¹ P.H.E. Papon, Pierre Leblond, Jacques Meier, *Physics of Phase Transitions : Concepts and Applications*, p. 418 (2006).
- ² R.J. Angel, in *High Pressure Crystallography* (Nato Science Series), pp. 21 (2004).
- ³ P.B. Saxena, *Chemistry of Interhalogen Compounds* (Discovery Publishing House, New Delhi), p. 307 (2007).
- ⁴ David R. Lide and D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th ed. (CRC Press Inc) (2009).
- ⁵ L. Pauling, *Journal of American Chemical Society* **481**, 3570 (1932).
- ⁶ Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Iodine_monofluoride (2011).
- ⁷ Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Iodine_monochloride (2011).
- ⁸ K. Shimizu, N. Tamitani, N. Takeshita, M. Ishizuka, K. Amaya, and S. Endo, *Physica B: Condensed Matter* **194-196**, 1959 (1994).
- ⁹ P.W. Bridgman and P. Rev, *Physical Review* **48**, 893 (1935).
- ¹⁰ R.M. Petrillo C. Moze, O. Ibberson, *Physica B* **181**, 639 (1992).
- ¹¹ http://www.webelements.com/iodine/atom_sizes.html.
- ¹² H.G. Lynch, R. W. Drickamer, *Journal of Chemical Physics* **45**, 1020 (1966).
- ¹³ H.G. Riggelman, B. M. Drickamer, *Chemical Physics* **38**, 2721 (1963).
- ¹⁴ S. Shinomura, O. Takemura, K. Fujii, y. Minomura, *Physical Review B*, 713 (1978).
- ¹⁵ J.D. K. Takemura Minormura, S. Shinomura, O. Fujii, Y. Axe, *Physical Review B* **26**, 998 (1982).
- ¹⁶ T. Kenichi, S. Kyoko, F. Hiroshi, and O. Mitsuko, *Nature* **423**, 971 (2003).
- ¹⁷ K. Takemura, *Z. Kristallogr.* **219**, 749 (2004).
- ¹⁸ A. Fujii, Y. Hase, K. Ohishi, Y. Fujihisa, H. Hamaya, N. Onodera, *Solid State Communications* **59**, 85 (1986).
- ¹⁹ A. Fujii, Y. Hase, K. Hamaya, N. Ohishi, Y. Onodera, *Physical Review Letters* **58**, 796 (1987).
- ²⁰ T. Fujii, Y. Hase, K. Ohishi, Y. Fujihisa, H. Hamaya, N. Takemura, K. Shinomura, O. TKikegawa, T. Amemiya, Y. Matsushita, *Physical Review Letters* **63**, 536 (1989).

- ²¹ O. Fujihisa, H. Fujii, Y. Takemura, K. Shinomura, *Journal of Physical Chemistry Solids* **56**, 1 (1995).
- ²² D. Duan, Y. Liu, Y. Ma, Z. Liu, T. Cui, B. Liu, and G. Zou, *Physical Review B* **76**, 1 (2007).
- ²³ T. Kume, T. Hiraoka, Y. Ohya, S. Sasaki, and H. Shimizu, *Physical Review Letters* **94**, 1 (2005).
- ²⁴ L.N. Swink and G.B. Carpenter, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **24**, 1702 (1968).
- ²⁵ R.L. Fujii, Y. Ohishi, Y. Onodera, A. Takeura, K. Reichlin, *Japanese Journal of Applied Physics* **24**, 606 (1985).
- ²⁶ M. Wakob, P.G. Johansen, and W.B. Holzapfel, *Physica* **139 & 140B**, 523 (1986).

Chapitre 3: Méthode expérimentale

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord les différents outils qui ont été utilisés dans ce travail de recherche. Nous débuterons par la description de la cellule à enclumes de diamant, en y incluant la procédure de chargement des échantillons, la préparation des enclumes de diamant et du feuillard métallique, ainsi que le mécanisme de compression. Nous enchaînerons ensuite avec la méthode élaborée pour le chargement du monobromure d'iode, en insistant sur les précautions à prendre pour préserver la nature chimique du composé. Nous introduirons par la suite les principes physiques de la diffraction des rayons X afin de poursuivre la discussion sur la technique de diffraction des rayons X sur échantillons poly cristallins ou en poudre.

3.1 La cellule à enclumes de diamant

La première cellule à haute pression a été élaborée par Percy Williams Bridgman dans les années 1930. Bien que le matériau utilisé pour les enclumes afin de réaliser les premières expériences à haute pression fût d'abord le carbure de tungstène (WC), c'est en 1958 que le diamant fut utilisé la première fois pour générer de très hautes pressions. Le diamant étant le matériau le plus dur connu, il fut par la suite utilisé à grande échelle par une majorité de scientifiques œuvrant dans le domaine de la science des hautes pressions.

La cellule à enclumes de diamant (CED) constitue l'élément central de nos expériences : elle permet la génération des hautes pressions et la caractérisation des propriétés physiques de la matière comprimée. Le principe de fonctionnement de la CED est relativement simple : il consiste à appliquer une force sur un compartiment i.e. la chambre de compression dans lequel on place un échantillon par l'entremise de deux enclumes de diamant. Comme la

pression est le rapport de force et de la surface sur laquelle elle s'applique, on parvient aisément à générer et modifier la haute pression sur l'échantillon pour ensuite procéder à des mesures physiques. Il existe de nombreuses variétés de CED, destinées à s'adapter aux exigences de certaines expériences. Il n'est pas question ici de faire une liste exhaustive de tous les types de CED, mais bien de concentrer notre attention sur les CED qui ont été utilisées pour ce travail.

3.1.1 Configuration de la CED hydrostatique

Le design de la CED utilisée dans notre laboratoire dans le cadre de nos expériences s'apparente à un système piston- cylindre. Elle a été conçue dans le but de favoriser à la fois des expériences de spectroscopie laser et celles de diffraction des rayons X. Les diamants naturels utilisés sont obtenus commercialement et sont taillés spécifiquement pour les besoins expérimentaux. La présence d'impuretés à l'intérieur du diamant monocristallin peut parfois nuire à sa capacité de supporter de très hautes pressions, bien qu'il ait été avancé que sa dureté puisse être augmentée par un certain pourcentage d'impuretés dans le réseau cristallin ¹. Néanmoins, les enclumes utilisées sont issues de pierres possédant de faibles quantités d'impuretés conférant ainsi une très faible luminescence induite par ces impuretés. À ceci s'ajoute une très faible densité d'imperfections de structure telle que mesurée par une faible biréfringence.

Des schémas de la configuration de la CED sont présentés aux figures 3.1 et 3.2. Chacune des enclumes de diamant est montée sur un siège métallique, fixée sur le corps (le cylindre) et le piston. La forme géométrique des enclumes de diamant est constituée de deux faces; la face du diamant fixée sur le cylindre et le piston (la **table**) possède une plus grande que la face sur laquelle on pose le feuillard métallique ainsi que l'échantillon (la **culasse**). Les dimensions du cylindre et du piston sont telles qu'ils s'emboîtent l'un avec l'autre en coulissant avec précision sous l'action d'une force extérieure, de sorte que les enclumes que le rapprochement se fasse de façon axiale. Les vis de compression permettent le mouvement du piston dans le cylindre et ainsi appliquer la pression, et donc l'application d'une rotation des vis influe directement la pression appliquée sur l'échantillon.

Dans des conditions optimales d'opération, la pression appliquée sur l'échantillon est hydrostatique, alors que la force transmise par les enclumes sur l'échantillon et le joint qui le retient se fait de façon isotrope. Cependant, les conditions d'opération de la CED dépendent fortement de la réponse du matériau étudié à l'application d'une force, plus particulièrement en raison de la présence ou non d'un milieu de transmission de pression. La CED qui a été utilisée dans nos expériences possède deux enclumes de diamant avec des culasses de 200 ou 300 μm taillées à 8 ou 16 faces.

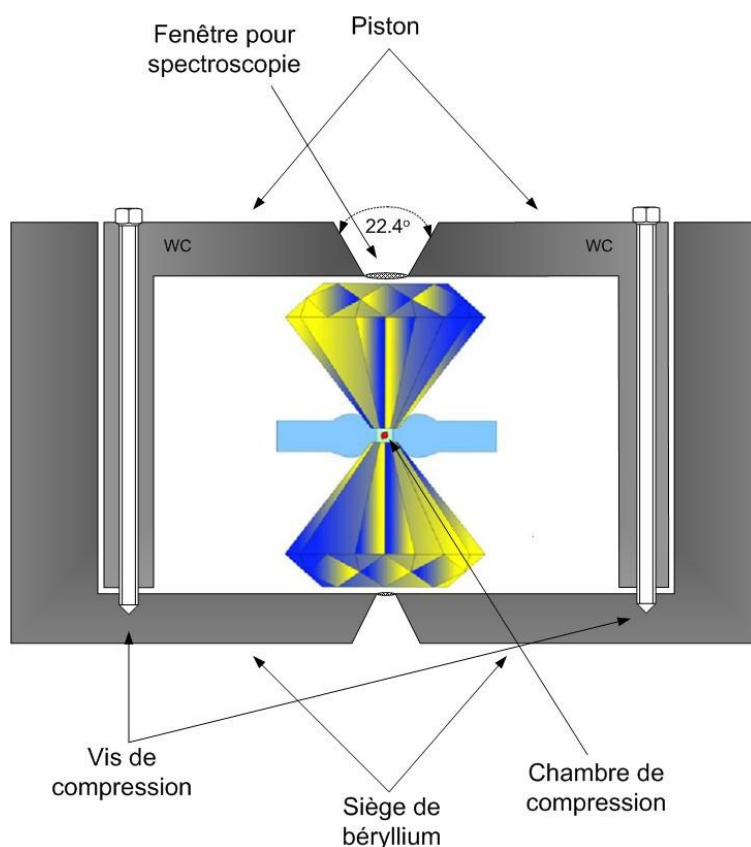


Figure 3.1: Vue schématique en coupe d'une cellule à enclumes de diamant. Le piston et le siège sont assemblés à l'aide de vis qui permettent d'appliquer la force sur les deux enclumes de diamant, et ainsi d'appliquer la pression sur l'échantillon.

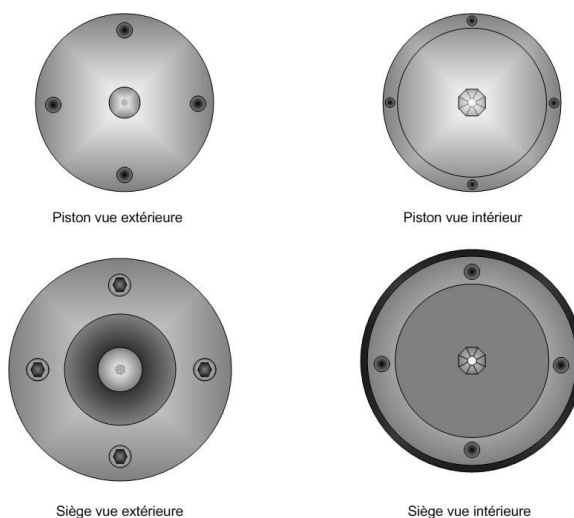


Figure 3.2: Vue de haut des composants de la CED. Les vis de compression sont installées sur le corps de la cellule et sont par la suite fixées avec le piston pour refermer la cellule. La compression de l'échantillon se fait par l'application d'une rotation sur les vis, appliquant ainsi une pression sur l'échantillon par le déplacement du piston.

3.1.2 Alignement des enclumes de diamant

Les enclumes de diamant sont alignées pour assurer la stabilité mécanique à haute pression. L'alignement des enclumes de diamant se fait en deux temps : l'inspection et la correction de la concentricité d'une part, suivi des mêmes opérations pour le parallélisme. Ces deux caractéristiques sont illustrées à la figure 3.3. Premièrement, pour vérifier la concentricité des enclumes, il faut les rapprocher les deux enclumes d'une distance d'environ $20\ \mu\text{m}$ pour les observer au microscope. Étant donné que la CED doit être en mesure d'appliquer des pressions extrêmes, un mauvais alignement des enclumes causera un déplacement de l'échantillon vers les parois du joint métallique, résultant ainsi en une perte d'étanchéité de l'ensemble. Pire encore, elle pourrait causer la cassure des enclumes, dans l'éventualité où les deux enclumes entreraient en contact l'une avec l'autre ².

Deuxièmement, l'inspection du parallélisme se fait par le biais de l'observation franges d'interférence (franges de Fizeau). L'explication de ce phénomène est en fait assez simple : lorsque les deux enclumes sont inclinées l'une par rapport à l'autre, un faisceau de lumière monochromatique réfléchi par la première surface de diamant interfère avec celui réfléchi par la deuxième surface de diamant. Étant donné que l'un des deux faisceaux parcourra une distance

supplémentaire (ou moindre, dépendamment de l'inclinaison relative), cela produira des franges d'interférence. Pour visualiser ces franges, on utilise une lampe au sodium comme source quasi monochromatique (le doublet intense du Na est à une longueur d'onde d'environ 589 nm) d'illumination au microscope et l'on ajuste la tension dans les vis de réglage du parallélisme afin d'observer des franges de Fizeau aussi larges que possible.

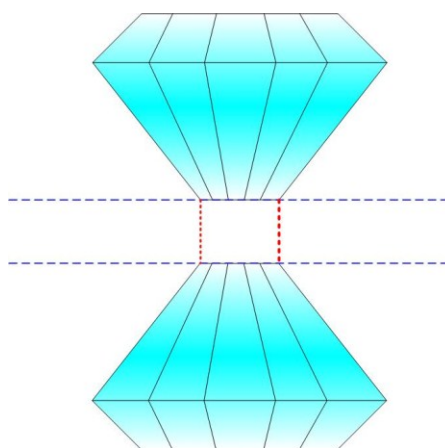


Figure 3.3: Explication schématique de la concentricité (traits rouges) et du parallélisme (traits bleus). La concentricité se vérifie directement par la transmission optique des enclumes lorsqu'elles sont suffisamment rapprochées ($\sim 20 \mu\text{m}$). Le parallélisme se vérifie par l'observation du nombre réduit de franges de Fizeau en illumination quasi-monochromatique.

3.1.3 Fenêtres optiques pour les expériences de spectroscopie et diffraction des rayons X

Le type de cellule à enclumes de diamants utilisé dans ce travail permet de sonder l'échantillon par l'utilisation d'un rayonnement électromagnétique. Dans les d'expériences que nous avons effectuées, les enclumes de diamant ont été utilisées comme fenêtres optiques, car le diamant absorbe très peu de rayonnement électromagnétique dans la gamme spectrale du visible et des rayons X, tel qu'illustré à la figure 3.4. On constate que pour une épaisseur de 4 mm de diamant, la transmission optique est plus optimale pour une longueur d'onde de 0.5 \AA que pour une longueur d'onde de 1.54 \AA ³. Cette dernière correspond au rayonnement provenant d'un tube à rayons X commercial (cible de Cu). Nous verrons dans une section ultérieure que l'utilisation d'une source de

rayonnement synchrotron pour les expériences de diffraction des rayons X est beaucoup plus avantageuse et permet justement d'obtenir une longueur d'onde de 0.5 Å.

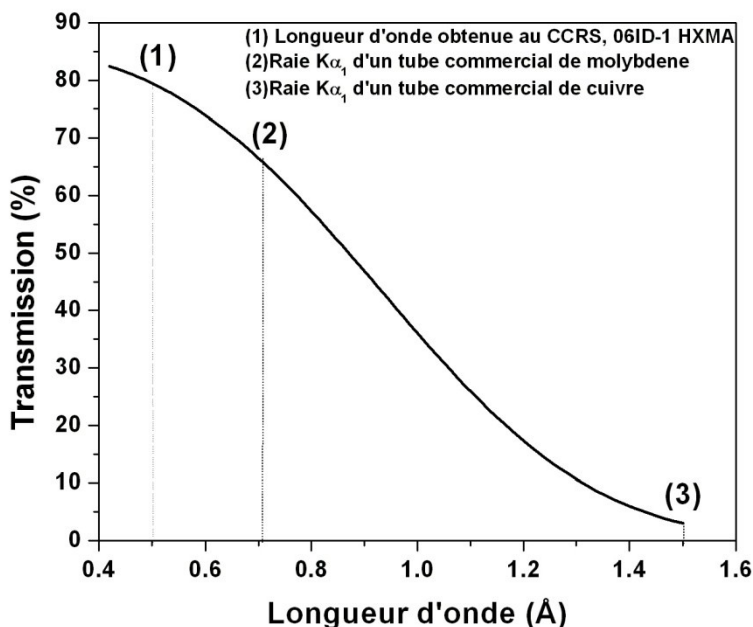


Figure 3.4: Courbe de transmission optique à travers 4 mm de diamant dans la gamme spectrale des rayons X. (1) : Longueur d'onde du faisceau rayons X obtenue au Centre canadien de rayonnement synchrotron. (2) et (3) : Longueurs d'onde d'émission d'un tube à rayons X de molybdène et de cuivre, respectivement. La transmission à travers une fenêtre de diamant est de loin meilleure pour une longueur d'onde d'émission inférieure à 0.5 Å.

3.1.4 Application de la pression

Le mécanisme de compression consiste essentiellement à rapprocher les deux enclumes à l'aide des vis de compression, et ainsi appliquer une force qui se traduira en pression appliquée sur l'échantillon. Dépendamment de la taille de la culasse de l'enclume, la pression appliquée sur l'échantillon sera plus ou moins importante en réponse à la force appliquée par la rotation des vis. Cependant, la relation qui existe entre la rotation des vis de compression et la pression appliquée sur l'échantillon n'est pas exactement linéaire. En effet, la déformation subie initialement par le piston, le joint métallique ainsi que la chambre de compression et éventuellement les enclumes n'est pas

proportionnelle à la rotation appliquée sur les vis. Évidemment, la pression sur l'échantillon dépend de tous ces facteurs, mais aussi de la nature même de l'échantillon étudié.

3.1.5 Jauge de pression : la luminescence du rubis

L'utilisation du rubis ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) constitue la jauge de pression la plus utilisée dans les expériences impliquant les CED car elle permet une évaluation *in situ*, par un moyen optique, de la pression que subit l'échantillon. La mesure du signal de luminescence est relativement facile à effectuer et prend généralement peu de temps, ce qui lui permet d'être intégrée à des mesures spectroscopiques subséquentes. Dans ce travail, les jauges rubis présentes dans la chambre de compression sont de forme sphérique ayant une taille d'environ $10\ \mu\text{m}$. Le calibrage de la jauge établie a été obtenu à partir de la correspondance entre les diagrammes pression-volume de métaux connus et les mesures d'ondes de choc ⁴.

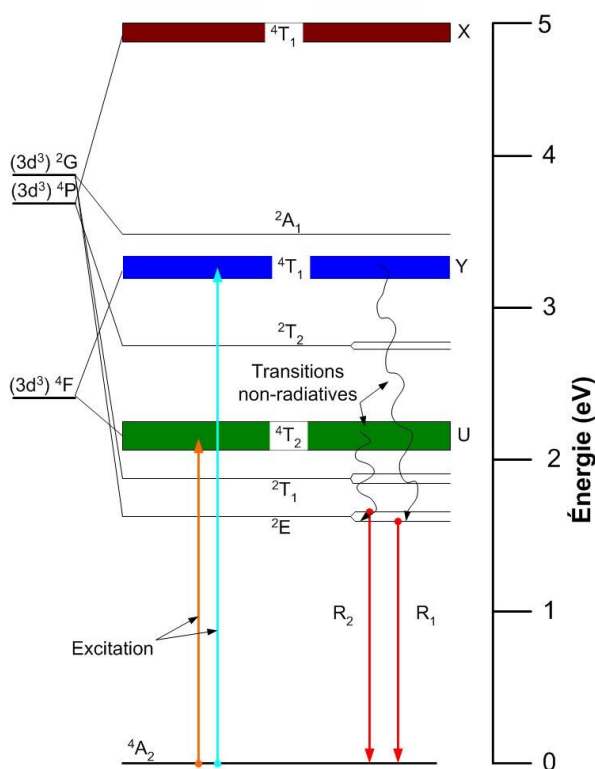


Figure 3.5: Diagramme des niveaux d'énergie dans le rubis ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) illustrant le mécanisme optique associé à la luminescence. Un électron initialement dans le niveau fondamental est excité dans les niveaux ⁴T₁ (bande Y, flèche bleue) ou ⁴T₂ (bande U, flèche orange) pour ensuite se relaxer à travers un processus non-radiatif dans les niveaux R₁ et R₂. La désexcitation dans le niveau fondamental se traduit par l'émission de photons, observés à travers les raies de luminescence R₁ et R₂. Image adaptée de [Syassen, 2008] ⁵.

Tel qu'illustré à la figure 3.5, le signal de luminescence correspond aux raies R_1 et R_2 , émettant, dépendamment de la concentration de chrome, aux longueurs d'onde de 694.25 nm et 692.86 nm respectivement, à température et pression ambiante. La valeur de la pression enregistrée par la jauge s'obtient à partir du déplacement de la position de la raie R_1 par rapport à la valeur à pression ambiante et d'après la relation empirique suivante :

$$P = \frac{1904}{A} \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^A - 1 \right] \quad (3.1)$$

Dans l'équation (3.1), λ_0 est la longueur d'onde (en nm) de la raie R_1 à pression ambiante, λ la longueur de la raie R_1 à la pression P (en GPa), A est une constante qui dépend de la nature hydrostatique ou non-hydrostatique des conditions de pression. Lorsque la pression est hydrostatique, il a été établi que $A=7.665$ tandis que $A=5$ est utilisé dans le cas où la pression est non-hydrostatique⁶. Les courbes des différents calibrages pour les jauges de rubis couramment utilisés sont présentées à la figure 3.6. La différence entre les conditions de pression hydrostatiques et non-hydrostatiques réside dans le signal lui-même, car il la présence de contraintes dans le rubis est une cause de l'élargissement des raies R_1 et R_2 ⁵. Cette situation est illustrée à la figure 3.7.

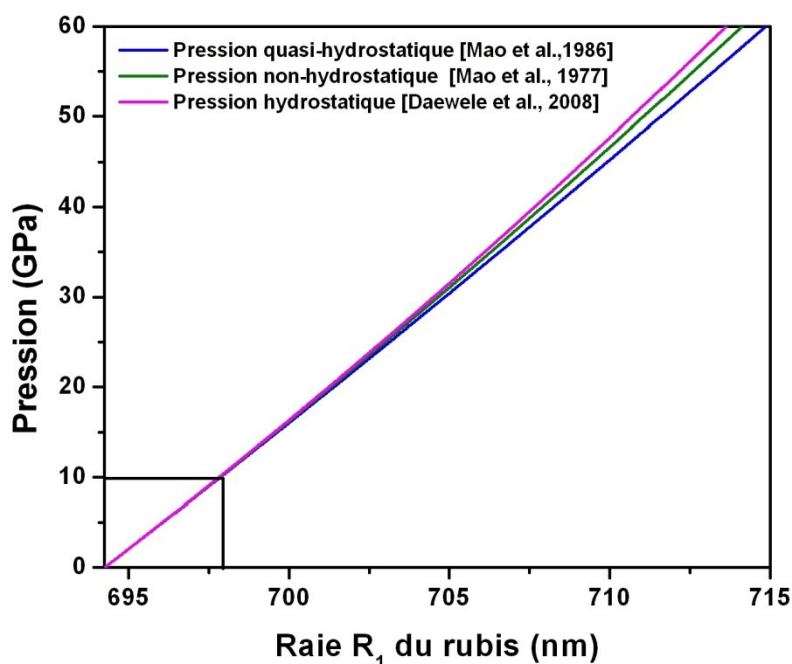


Figure 3.6: Comparaison des calibrages pour la jauge de rubis établis par [Mao *et al.*]⁶, [Mao *et al.*]⁷ et [Dewaele *et al.*]⁸. Les trois calibrages de pression présentés donnent la même valeur de pression lorsque celle-ci est inférieure à ~ 20 GPa. Le désaccord entre les courbes devient plus prononcé au fur et à mesure que la pression est augmentée. Au-delà de 1 Mbar (100 GPa), la fiabilité de la jauge de rubis devient plus difficile en raison des effets de luminescence de l'enclume de diamant ainsi que par la diminution du signal de luminescence correspondant aux raies R_1 et R_2 ¹.

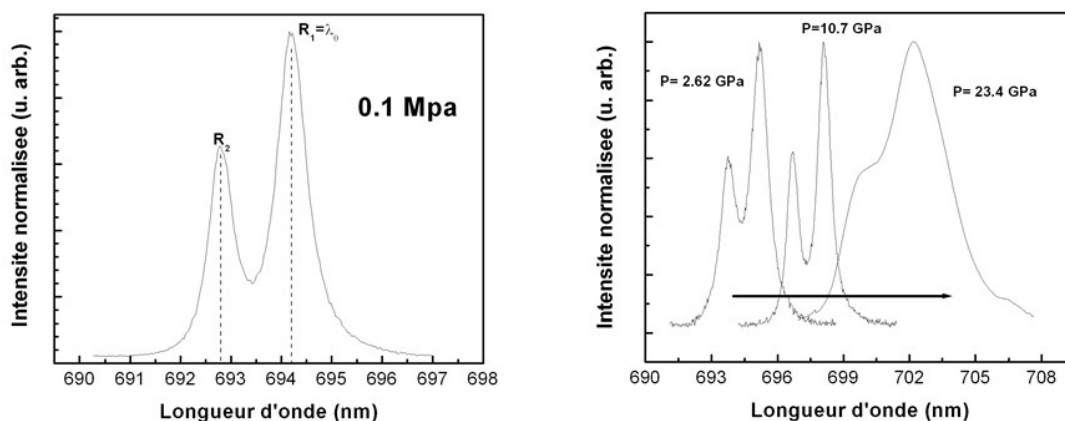


Figure 3.7: Gauche : Spectre de luminescence du rubis à 0.1 MPa et 295 K. On choisit la longueur d'onde de la raie R_1 comme paramètre λ_0 dans l'équation (3.1). Droite : Effet de la pression sur le spectre de rubis. La raie R_1 se décale vers les longueurs d'onde supérieures dues à l'accroissement de la pression. Le spectre de luminescence à 23.4 GPa montre l'effet des conditions non-hydrostatiques de pression sur le spectre de fluorescence. L'élargissement des raies R_1 et R_2 peut rendre l'évaluation de la longueur d'onde de la raie R_1 difficile à très haute pression.

3.2 Préparation de l'échantillon

La grande variété des échantillons étudiés en physique des hautes pressions a donné lieu à l'élaboration d'une foule de techniques expérimentales facilitant la manipulation d'échantillons sous forme gazeuse, liquide, ou solide. Certains aspects de la procédure de chargement demeurent néanmoins les mêmes, telle la préparation du feillard métallique, cruciale pour assurer l'étanchéité de la chambre de l'échantillon. La présence d'un fluide dense agissant comme *milieu de transmission de pression* est aussi idéal pour obtenir des conditions de pression hydrostatiques⁹, qui n'ont pas été réalisées dans la présente étude et ce par manque de temps.

3.2.1 Préparation du joint métallique

Un feillard métallique d'épaisseur initiale de 250 μm , dans ce cas-ci constitué de rhénium ou d'acier inoxydable (ANSI T301), est installé et centré entre les culasses des enclumes. Afin de contenir l'échantillon, il faut préalablement faire une impression par application de la poussée des enclumes dans le joint métallique pour en réduire l'épaisseur jusqu'à environ 100 μm et percer une microcavité par électroérosion au centre de cette impression, tel qu'illustrée à la figure 3.8

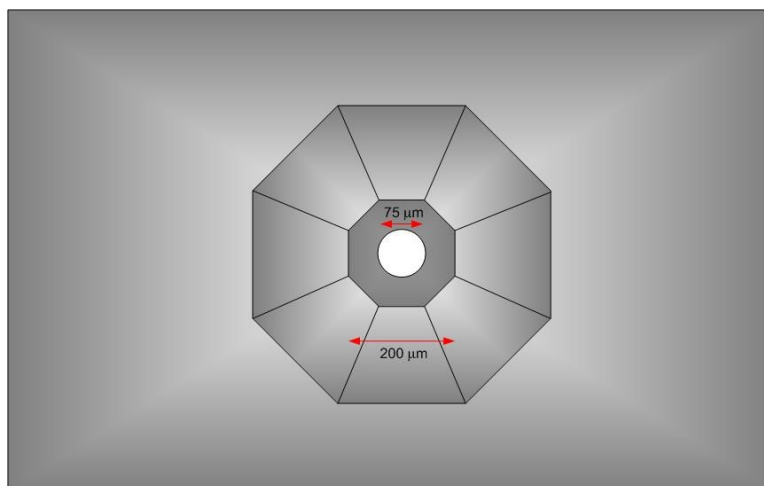


Figure 3.8: Feillard métallique après impression et perçage par électroérosion. La taille de la culasse sur la figure est de 200 μm tandis que la cavité est de 75 μm . Le choix de la taille de la cavité est directement influencé par la pression maximale voulue en raison la déformation plastique du métal à haute pression. Ce problème se traduit par une modification de la taille de la cavité, ce qui peut affecter l'étanchéité.

Dans le cas où le joint est fait d'un métal réfractaire comme le rhénium, la méthode de perçage par électroérosion est la seule qui puisse donner de bons résultats. Un résumé de la procédure est illustré à la figure 3.9. Une électrode connectée à une source de tension continue approche la pièce métallique, elle-même à la même tension électrique, mais de polarité inversée. Lorsque la distance h devient suffisamment faible, l'effet d'arc électrique apparaît entre l'électrode et le joint métallique. L'effet de l'arc électrique pulvérise une portion de matériau du joint métallique, et le maintien de la distance h requise pour l'arc électrique permet ainsi de percer lentement et avec précision une microcavité cylindrique aux parois bien définies. Afin de favoriser un perçage uniforme, l'électrode est mise en rotation et plongée dans un liquide diélectrique lors de l'électroérosion. Un programme (rédigé en langage Labview) contrôle un moteur afin d'automatiser la procédure de perçage.

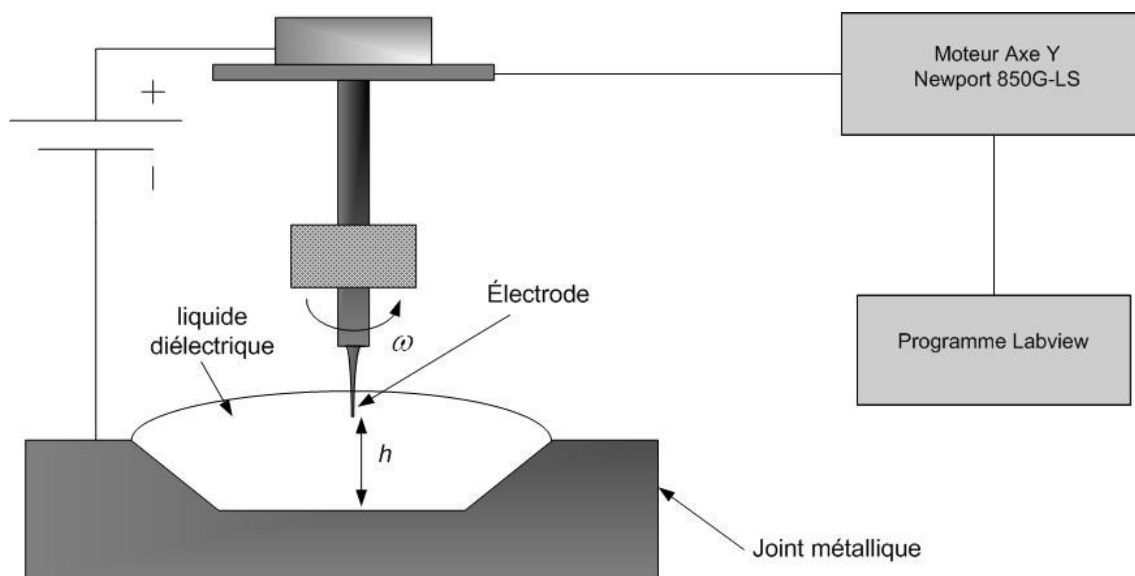


Figure 3.9: Schéma du montage d'électroérosion.

3.2.2 Chargement d'un échantillon de monobromure d'iode

En raison de la nature instable de l'échantillon, il faut faire attention aux facteurs qui peuvent causer la décomposition de l'IBr. En effet, ce composé est sensible à l'air ambiant, l'humidité

et à la chaleur ($T_{\text{fusion}} \sim 41 \text{ }^{\circ}\text{C}$). L'échantillon provient de la compagnie SIGMA-ALDRICH™ et est livré dans une fiole scellée sous atmosphère inerte. Le matériau est sous forme poly cristalline, initialement aggloméré en un seul morceau dans la fiole. Avant de pouvoir le manipuler et charger un microéchantillon dans la cellule, il est nécessaire de casser l'aggloméré en petits morceaux microscopiques à l'aide d'une tige pointue refroidie dans la neige carbonique ou dans l'azote liquide.

Afin de préserver l'I₂, il faut avant tout travailler sous une atmosphère inerte, purgée de son contenu en oxygène et en vapeur d'eau. Pour ce faire, nous avons utilisé un système permettant de relier une pompe à vide mécanique et une bombonne d'argon à un sac à gants étanche, tel qu'illustré à la figure 3.10. Nous effectuons plusieurs cycles de pompage-remplissage avant de procéder à la manipulation du monobromure d'iode afin d'assurer un niveau d'oxygène et d'humidité minimum. Le niveau d'humidité résiduel a été grossièrement estimé à 20%, ce qui a engendré quelques complications sur le processus de chargement, compte tenu de la condensation de la vapeur sur les surfaces froides.



Figure 3.10: Sac à gants étanche utilisé pour le chargement de l'I₂. Deux embouts sont connectés à l'extérieur, l'un pour le pompage de l'air à l'intérieur du sac, et l'autre pour le remplissage du sac par un gaz inerte. Afin de faciliter la manipulation d'échantillons à l'intérieur, le manipulateur s'équipe de gants en latex. Étant donné la présence de neige carbonique à l'intérieur, on doit évacuer une certaine quantité de gaz en cas d'une trop grande dilatation du sac.

Deuxièmement, il est nécessaire d'utiliser de la neige carbonique ($\sim 194 \text{ }^{\circ}\text{K}$) afin de s'assurer de maintenir l'échantillon à température assez basse pour éviter la décomposition ou la sublimation sous l'éclairage du microscope. La neige carbonique est aussi utilisée pour refroidir la CED ainsi que

les outils nécessaires pour manipuler l'échantillon. Étant donné que les composantes de la cellule constituent des points froids dans le sac à gants, il faut donc s'attendre à ce que de la vapeur d'eau restante condense sur les parois de la cellule. Pour empêcher une accumulation d'eau à l'intérieur et à l'extérieur du joint métallique, on recouvre la chambre de l'échantillon de neige carbonique et l'on attend que celle-ci se soit complètement évaporée. Ce faisant, on laisse le temps à la vapeur d'eau de condenser à d'autres endroits moins critiques. Une fois que la température du joint métallique est assez basse, on dépose quelques grains d'échantillons sur la microcavité du joint métallique ayant plus ou moins une taille semblable à celle de la cavité. Une fois l'échantillon chargé et qu'une pression minimale est appliquée pour assurer l'étanchéité de la chambre de compression, la cellule est prête pour l'étude de l'échantillon par la diffraction des rayons X ou par la spectroscopie.

3.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX ou XRD en anglais) constitue à plusieurs égards une technique expérimentale très puissante. Le phénomène fut découvert au début du 20^e siècle par le duo Bragg, père et fils (prix Nobel de physique de 1915). La polyvalence de cette technique réside dans le fait qu'elle peut être appliquée à un grand éventail d'échantillons, qu'ils soient mono cristallins (un seul cristal) ou poly cristallins (multitudes de microcristaux, nommés cristallites), constitués d'atomes ou de molécules organiques ou inorganiques. Le développement technologique des sources de rayons X a considérablement progressé depuis son apparition, des tubes classiques à rayons X jusqu'aux sources modernes et intenses de rayonnement synchrotron.

3.3.1 Diffraction de Bragg

Le principe fondamental derrière la diffraction des rayons X repose sur la loi de Bragg, comme illustrée à la figure 3.11. Un faisceau de rayonnement électromagnétique incident avec un certain angle sur un réseau cristallin. L'interférence constructive ou destructive entre ondes diffusées par deux plans cristallins provient de la différence de parcours entre ces deux ondes, comme

représentée sur le schéma de la figure 3.11. Lorsque ce parcours supplémentaire correspond à un multiple entier de la longueur d'onde incidente, il y a alors interférence constructive. Cette condition d'interférence amène à définir la relation suivante :

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (3.2)$$

où d est la distance inter-réticulaire (plans d'atomes), λ la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique incident et θ (angle de Bragg) l'angle auquel le signal d'interférence constructive est émis. La mesure de ce signal permet donc de reconstituer l'information sur le plan cristallographique, et donc sur la structure cristalline elle-même.

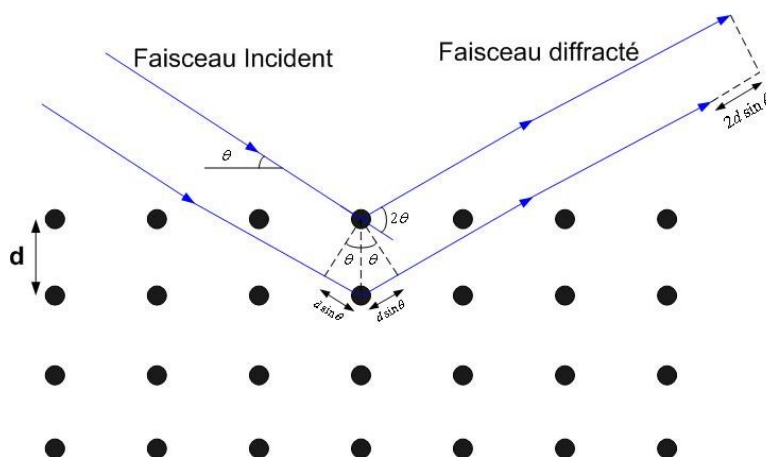


Figure 3.11: Diffraction de Bragg d'un échantillon monocristallin. Deux faisceaux incidents monochromatiques interagissent avec un atome de chacun des plans cristallographiques. Les faisceaux diffractés interfèrent en raison de la différence de parcours entre les deux. Les conditions d'interférence constructive imposent à cette différence d'être égale à un multiple entier de la longueur d'onde incidente.

La construction de la sphère d'Ewald pour un échantillon monocristallin est un argument géométrique permettant de représenter la provenance de la lumière diffractée; elle est présentée à la figure 3.12. Cette construction géométrique se fait à l'intérieur du réseau réciproque, c'est-à-dire le réseau tridimensionnel formé à travers par la transformée de Fourier spatiale de la structure cristalline. À l'intérieur de ce réseau, les vecteurs de base peuvent former l'ensemble des plans cristallographiques de la structure cristalline. Par conséquent, le signal obtenu par la loi de Bragg est

directement relié à cette représentation. Un faisceau incident possédant un vecteur d'onde \vec{k} génère des faisceaux diffractés de vecteur d'onde \vec{k}' . Par construction, on définit un vecteur $\vec{Q} = \vec{k}' - \vec{k}$ avec lequel on construit une sphère de rayon Q , la sphère d'Ewald. Les conditions d'interférence constructive de la loi de Bragg imposent que l'extrémité de la sphère d'Ewald doive rencontrer un point du réseau réciproque.

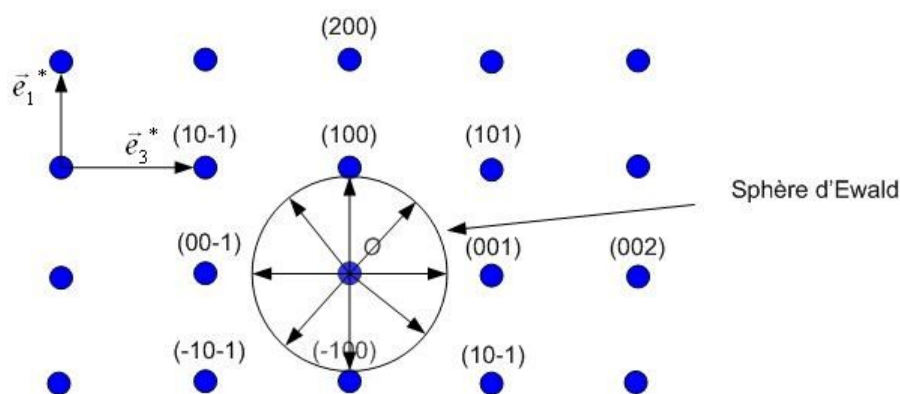


Figure 3.12: Représentation 2D du réseau réciproque à l'intérieur duquel la sphère d'Ewald est représentée. Les vecteurs définis comme e_1^* et e_3^* sur le digramme représentent les vecteurs de base du réseau réciproque de la structure cristalline. Les vecteurs provenant de la sphère d'Ewald correspondent à l'interférence constructive du faisceau avec les plans cristallographiques du réseau.

3.3.2 Diffraction d'un échantillon sous forme poudreuse

Pour la diffraction des rayons X d'un échantillon sous forme poudreuse, les conditions d'interférence constructive sont sensiblement les mêmes que celles illustrées à la figure 3.11. Dans un échantillon sous forme poudreuse, les cristallites sont orientées de façon aléatoire. Dans ce cas, la construction d'Ewald est modifiée car toutes les familles de plans sont sous incidence à l'angle de Bragg, ce qui signifie que le faisceau monochromatique interagissant avec l'échantillon engendre tout le signal provenant des familles de plans. Dans cette configuration, le signal provenant d'une famille de plans forme un cône de diffraction, tel qu'illustré à la figure 3.13. Un détecteur planaire situé à une certaine distance de l'échantillon enregistre les différents cercles concentriques correspondant aux cônes de diffraction (de Debye) provenant de l'échantillon.

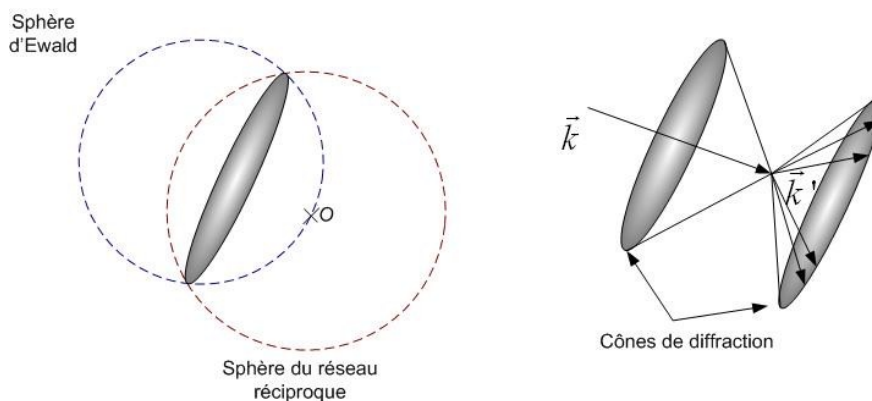


Figure 3.13: Construction d'Ewald dans un échantillon poudreux. Gauche : L'intersection de la sphère d'Ewald avec la sphère du réseau réciproque, qui représente un cristal en trois dimensions, forme un cercle qui constitue le signal d'interférence constructive observé. Droite : un vecteur incident \vec{k} interfère avec un échantillon poudreux possédant des orientations aléatoires. Le signal d'interférence constructive provenant d'une famille de plans forme un cône de diffraction.

D'une part, la technique de DRX sous forme poudreuse permet l'identification des différentes phases cristallines d'un solide à partir des informations sur les positions en 2θ des pics observés. D'autre part, l'interaction photon-électron modulant le signal rend possible l'obtention d'informations beaucoup plus spécifiques quant à l'arrangement atomique dans la structure à partir de l'intensité relative des pics de diffraction, ce qui permet d'approfondir la compréhension des interactions microscopiques à l'intérieur de la structure. Lorsque combinée à une CED, la technique XRD sous haute pression permet de suivre les changements structurels d'un échantillon en fonction de la pression appliquée.

La technique de diffraction des rayons X qui a été utilisée est celle de dispersion angulaire en utilisant une source de rayonnement monochromatique, à l'instar de la diffraction des rayons X à dispersion en énergie, qui est réalisée grâce à une source de rayonnement polychromatique et qui possède une moins bonne résolution. Cette technique, adaptée pour les besoins spécifiques à la CED, consiste à envoyer des rayons X issus d'une source de rayonnement synchrotron et rendus monochromatiques sur l'échantillon poudreux situé dans la chambre de compression de la CED. Le signal de diffraction provenant des familles de plans de l'échantillon est ensuite enregistré sur un

détecteur planaire. Conséquemment, l'effet d'une augmentation de pression appliquée sur l'échantillon se manifeste sur l'image de diffraction enregistrée sur le détecteur en raison du changement des distances inter-réticulaires.

3.3.3 Diffraction à l'intérieur de la CED

L'utilisation d'une CED entraîne un certain nombre de contraintes en raison de la géométrie de la cellule, des enclumes de diamant, du feuillard métallique et de l'échantillon même à étudier. La configuration géométrique du système restreint le signal de diffraction contenant un maximum d'informations possible. La configuration géométrique utilisée dans le cadre de nos mesures consiste à envoyer un faisceau de rayons X d'énergie à 24.35 keV, correspondant à une longueur d'onde de 0.509176 Å (à noter que cette énergie est accordable), de taille comparable mais inférieure à l'échantillon et de façon perpendiculaire à la fenêtre optique de diamant. La faible absorption du diamant dans la gamme d'énergie comprise entre 20 et 50 keV permet à un nombre important de photons d'interagir avec l'échantillon. Les faisceaux diffusés par l'échantillon sont émis à travers l'ouverture conique de 24° (2θ) de la CED pour ensuite intercepter le détecteur, tel qu'illustré à la figure 3.14. La contrainte associée à l'ouverture conique limite donc le signal récolté sur le détecteur planaire en ce sens que les distances inter-réticulaires mesurées ne peuvent être inférieures à 1.22 Å, ce qui correspond au paramètre d correspond à un double angle de Bragg égal à 24°.

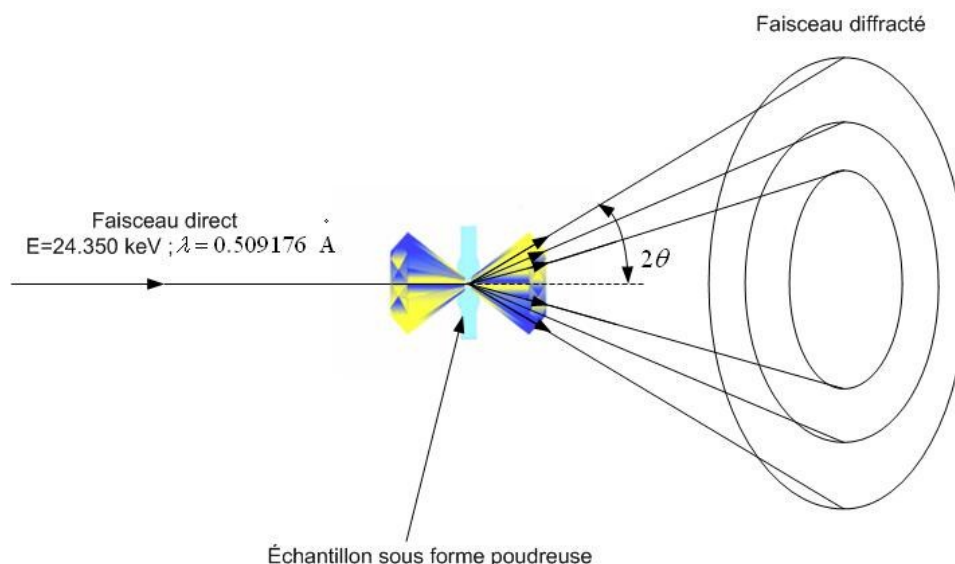


Figure 3.14: Schéma de la diffraction rayons X à l'intérieur de la CED. Un faisceau incident perpendiculaire à la fenêtre de diamant interagit avec les plans cristallographiques de l'échantillon sous forme poudreuse. L'orientation hypothétiquement aléatoire des cristallites forme un cône de diffraction.

Pour des conditions expérimentales optimales, le faisceau illumine l'échantillon à incidence normale, et ainsi les cônes de diffraction forment des cercles concentriques sur le détecteur planaire. Malheureusement, les différentes composantes du montage expérimental ne peuvent être parfaitement alignées les unes avec les autres. Pour compenser les conditions non-optimales, il est nécessaire de calibrer l'orientation du plan du détecteur par rapport au faisceau direct et non diffracté à partir d'un étalon de diffraction largement utilisé dans ce type d'expérience : l'hexa borure de lanthane (LaB_6). Cet étalon est le SRM660B du NIST (National Institute of Standards and Technology)¹⁰.

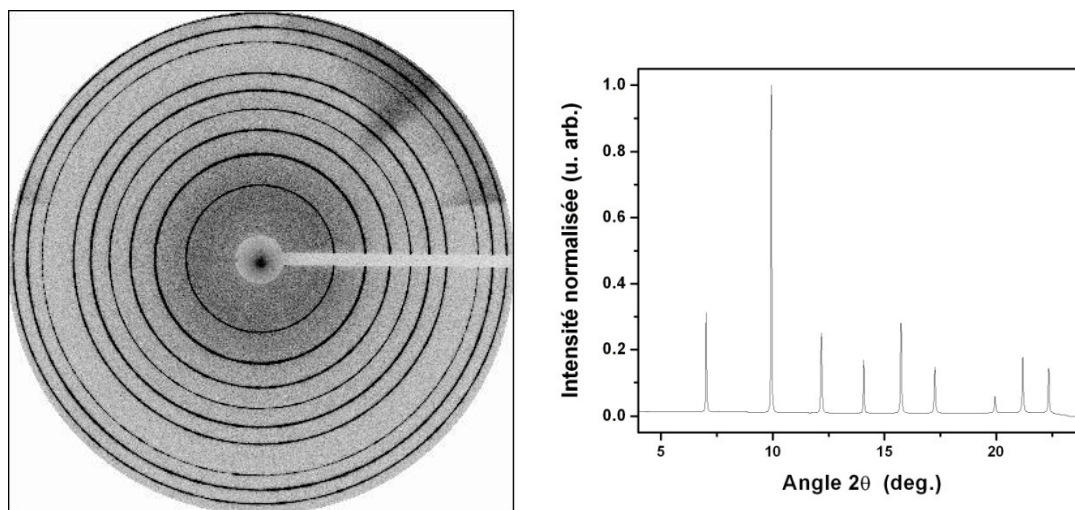


Figure 3.15 : Gauche : Image de diffraction de l'hexa borure de lanthane utilisé comme standard de calibration. Le premier anneau de diffraction correspond au plus petit cercle dans l'image et permet de calculer les paramètres expérimentaux à partir de ces coordonnées (x, y). L'avantage principal d'utiliser cet étalon peut être perçu dans l'image : les cercles de diffraction sont bien définis et possèdent une très forte intensité comparativement au bruit de fond de l'image, associé à l'effet Compton. Droite : spectre de diffraction de l'hexa borure de lanthane obtenu à partir de l'intégration de l'image. La structure cristalline possède une cellule unité cubique simple avec un paramètre de maille égal à 4.15691 Å.

Ce matériau comporte plusieurs avantages au niveau de la diffraction : il possède un nombre important d'électrons en raison de la présence du lanthane (cercles très intenses), sa structure cristalline possède une très haute symétrie i.e. cubique (résolution facile du spectre), le paramètre de maille réseau est connu avec exactitude et il offre une excellente qualité de poudre (pics de diffraction très minces et de largeurs connues)¹¹, tel qu'illustré à la figure 3.15. Cette calibration permet de calculer des paramètres expérimentaux nécessaires au calcul subséquent à faire sur tous les spectres de diffraction. Un algorithme de calcul est ensuite effectué, à travers le programme de cristallographie FIT2D¹² pour calculer les paramètres suivants :

- coordonnées du centre du faisceau direct sur le détecteur (pixel x, pixel y),
- les angles d'inclinaison du plan du détecteur par rapport à la direction du faisceau direct (degrés) ($\pm 10^{-6}$)
- distance détecteur-échantillon (mm) ($\pm 10^{-4}$).

3.3.4 Diffraction des rayons X de poudres en utilisant le rayonnement synchrotron

3.3.4.1 Rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron, dans sa définition générale, provient du rayonnement électromagnétique produit par un électron accéléré à des vitesses ultra-relativistes. Lorsqu'un électron est accéléré dans le régime ultra-relativiste, c'est-à-dire que sa vitesse se rapproche très près de la vitesse de la lumière, le rapport entre son énergie totale et son énergie de masse γ devient très grand ($\gamma \approx 5800$ dans le cas du Centre canadien de rayonnement synchrotron). Dans ce régime, le rayonnement dipolaire produit par l'électron tend à être émis asymptotiquement vers la direction de déplacement. L'application d'un champ magnétique courbe la trajectoire de l'électron de façon à ce que le rayonnement synchrotron soit émis dans une direction tangentielle à la trajectoire circulaire de l'électron. Typiquement, l'énergie des électrons utilisés dans la plupart des sources de rayonnement synchrotron est de l'ordre du GeV (10^9 eV), ce qui produit un rayonnement à large bande spectrale.

Ce rayonnement à large bande spectrale peut être aussi produit par un dispositif d'insertion utilisé afin d'exploiter le caractère ultra relativiste de l'électron. Les électrons qui sont injectés dans ce dispositif doivent posséder une vitesse ultra-relativiste. C'est pourquoi les électrons traversent une série de dispositifs servant à changer leur trajectoire jusqu'à leur entrée dans le dispositif d'insertion. Bien qu'il existe différents types de dispositif d'insertion, nos expériences de DRX ont été rendues possibles grâce à l'utilisation d'un oscillateur qui a permis la génération du rayonnement synchrotron. Un oscillateur est un assemblage en série d'aimants où la polarité est alternée de part et d'autre, ce qui alterne la direction du champ magnétique auquel seront soumis les électrons. Ce faisant, la trajectoire de l'électron est légèrement courbée en alternance afin d'engendrer l'émission de rayonnement vers la direction de propagation. La forme du cône de radiation dans ce régime est elliptique, avec des dispersions angulaires horizontales et verticales qui dépendent de γ . Un schéma du principe est illustré à la figure 3.16.

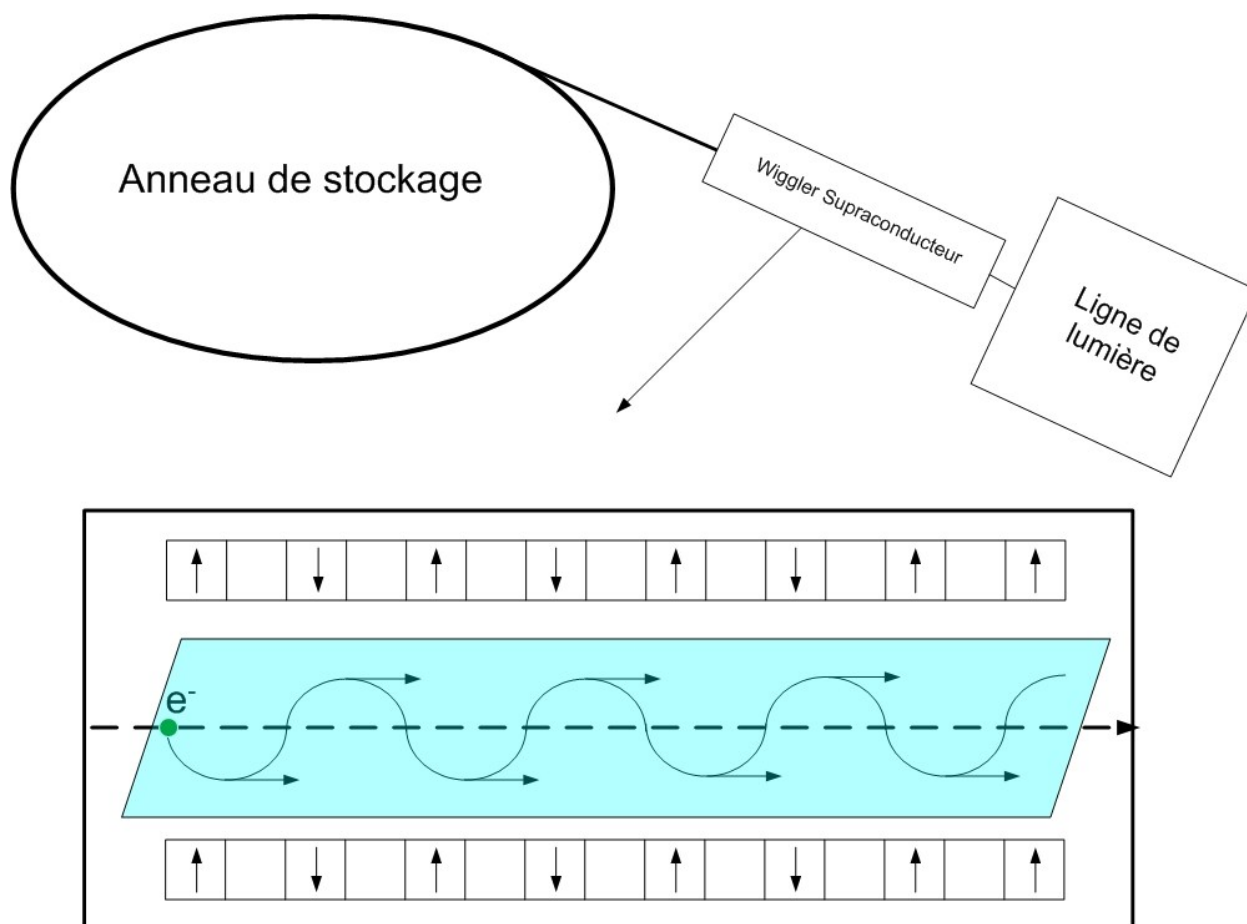


Figure 3.16 : Haut: Configuration d'une source de rayonnement synchrotron. Les électrons présents dans l'anneau de stockage sont acheminés dans un dispositif d'insertion qui permet l'émission de rayonnement synchrotron pouvant ensuite être utilisé par la ligne de lumière. Bas: Schéma du dispositif d'insertion de type "wiggler". Un électron à vitesse ultra-relativiste ayant initialement une trajectoire rectiligne (trait pointillé) pénètre dans une série de champs magnétiques produits par des aimants d'orientation alternée (les flèches verticales). La trajectoire provoquée par la force de Lorentz (trait plein) est dans le plan de l'orbite (parallélogramme turquoise) donne l'émission du rayonnement synchrotron dans une direction tangentielle au rayon de courbure (flèches). On a choisi ici représenter ici le rayonnement synchrotron dirigé dans la direction de propagation de l'électron (flèches horizontales). L'amplitude d'oscillation a été exagérée sur la figure afin de bien démontrer l'effet de la courbure. Ce schéma n'est pas à l'échelle.

Le rayonnement synchrotron possède plusieurs avantages par rapport aux tubes à rayons X de laboratoire. Tout d'abord, l'utilisation d'un monochromateur permet de sélectionner précisément et avec une grande stabilité l'énergie du rayonnement synchrotron afin de l'utiliser comme signal pour les expériences de diffractométrie. De plus, le flux de photons provenant du rayonnement

synchrotron est typiquement huit ordres de grandeur ou plus supérieure à celui produit par un tube à rayons X. Enfin, la divergence du faisceau de lumière est de $1/\gamma$, ce qui est très faible en comparaison avec ce que l'on retrouve dans les tubes à rayons X.

3.3.4.2 Configuration de la ligne 06ID-1 HXMA

Les expériences de XRD ont été effectuées au Centre canadien de rayonnement synchrotron (CCRS), situé à Saskatoon, en Saskatchewan. La ligne de lumière 06ID-1 ou HXMA (Hard X-Ray Microanalysis) du Centre de recherche permet l'utilisation de photons d'énergie allant de 5 à 40 keV. Le faisceau produit par le rayonnement synchrotron provient d'un dispositif d'insertion de type "wiggler" utilisant des aimants supraconducteurs refroidis par l'hélium liquide (~ 4.2 °K). Ce dispositif à 63 pôles magnétiques consécutifs et alternés accélère les électrons provenant de l'anneau de stockage pour générer un rayonnement polychromatique. Le dispositif expérimental installé par la suite dans la chambre d'optique utilise une série de fentes et de filtres pour réduire la taille du faisceau en x et en y. À l'aide d'un miroir focalisant horizontalement, le rayonnement est acheminé vers le monochromateur qui agit en sélectionnant l'énergie du faisceau de photons. Le monochromateur utilise deux cristaux parallèles de silicium taillés selon une orientation cristallographique [111] avec lesquels on sélectionne, par diffraction de Bragg, l'énergie du faisceau avec une bande passante en énergie de l'ordre $\Delta E/E = 10^{-4}$. Un miroir toroïdal redirige le faisceau vers l'entrée de la cage expérimentale.

La cage expérimentale inclut à la fois des dispositifs optiques servant à acheminer le faisceau jusqu'à notre montage, tel qu'illustré à la figure 3.17. Une première série de fentes diminue encore la taille du faisceau; celui-ci passe ensuite à travers une chambre à ionisation qui en mesure le flux de photons incident et un dispositif amovible servant à mesurer l'énergie du rayonnement à partir de la courbe d'absorption du palladium. Une série de tubes remplies d'un gaz dont le nombre atomique est faible (He) permet de minimiser la diffusion due à l'air durant la traversée du faisceau dans la cage.

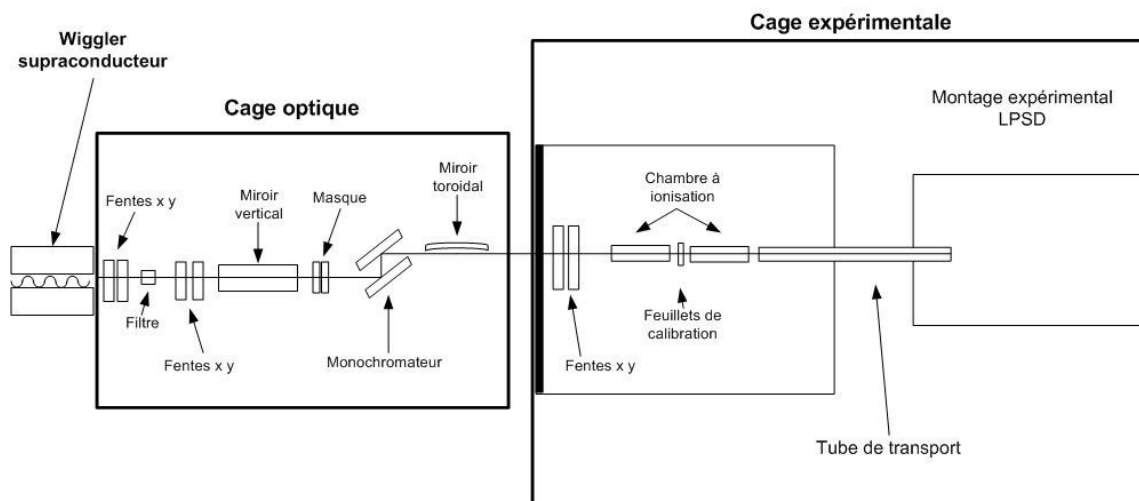


Figure 3.17 : Schéma de la ligne HXMA au Centre canadien de rayonnement synchrotron. L'image a été adaptée à partir de ¹³. L'accès à la cage optique est limité au personnel spécialisé à HXMA. La cage expérimentale est composée de plusieurs montages expérimentaux, absents sur le schéma. Les ordinateurs qui contrôlent tous les réglages sont situés à l'extérieur de la cage en raison de la forte puissance du faisceau. Ce schéma n'est pas à l'échelle.

Le montage de diffraction des rayons X de poudres de la ligne HXMA est illustré à la figure 3.18. Le faisceau passe tout d'abord à travers un tube de plomb afin de réduire au maximum l'interaction des rayons X avec que l'air ambiant, ce qui causerait un bruit de fond dans les images. On utilise ensuite un collimateur qui permet de réduire la taille du faisceau à 30 μm , ce qui nous permet par la suite de choisir un endroit précis sur l'échantillon où envoyer ce faisceau. La CED est fixée sur un goniomètre (élaboré et conçu par les membres du Laboratoire de physique des solides denses, Université d'Ottawa) qui permet son déplacement en trois dimensions ainsi que selon les angles azimutal et sagittal. On place ensuite un arrêt de plomb permettant d'empêcher le faisceau de toucher directement le détecteur, ce qui causerait des dommages importants en raison de la forte intensité du faisceau. Combiné à l'arrêt de plomb, une diode de silicium enregistre en permanence l'intensité du faisceau direct ayant traversé les enclumes et l'échantillon. Enfin, un détecteur planaire Mar345 (Mar Research™) à plaque image est installée à une certaine distance de l'échantillon et enregistre de façon bidimensionnelle l'intensité de lumière diffusée par les enclumes de diamant et

l'échantillon. Enfin, on place un écran en métal percé d'un micro-trou devant la CED afin de réduire une fois de plus le rayonnement diffusé et non voulu.

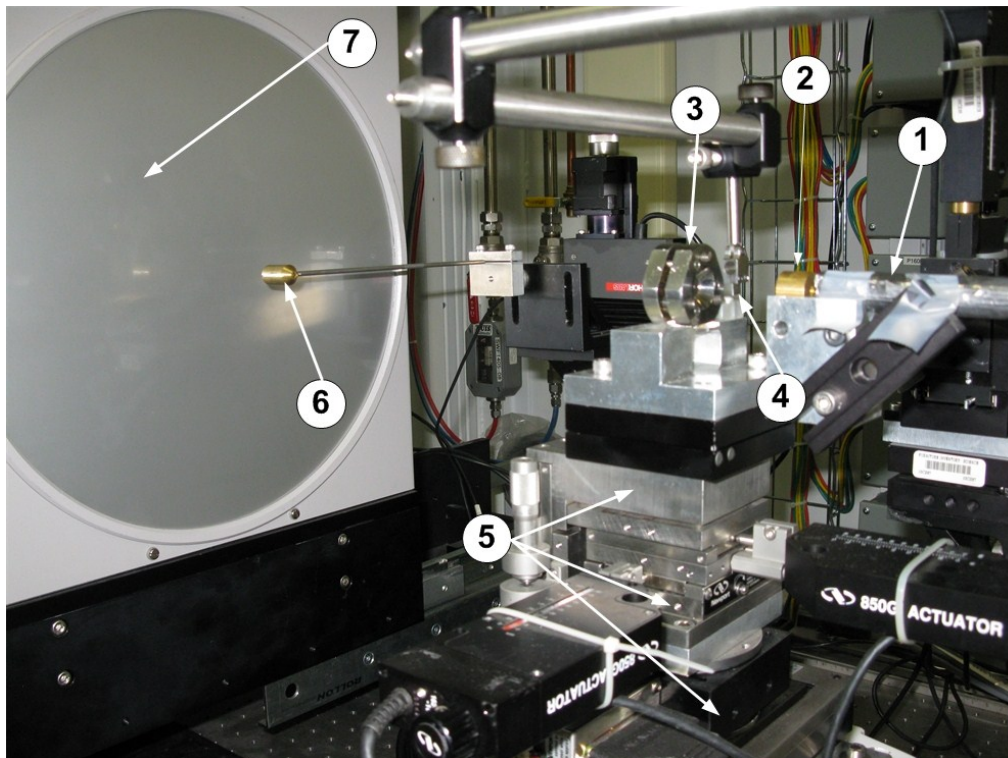


Figure 3.18 : Photographie du montage de diffraction des rayons X de poudre utilisée au Centre canadien de rayonnement synchrotron. (1) Tube de plomb, (2) collimateur de 30 μm , (3) CED, (4) écran de métal, (5) goniomètre motorisé et contrôlé par ordinateur, (6) arrêt du faisceau et diode de Si, (7) détecteur planaire Mar345.

3.3.4.3 Processus d'acquisition de données

Une fois l'installation du matériel complétée, il faut tout d'abord prendre une image de l'étalon de LaB_6 afin de s'assurer que le faisceau soit bien centré sur le détecteur. Le processus d'acquisition de données nécessite tout d'abord un positionnement de l'étalon (et éventuellement de l'échantillon) par rapport au faisceau et à l'axe de rotation du goniomètre à l'aide des moteurs de celui-ci. Le profil de transmission de l'échantillon permet non seulement de régler la position du centre en x et y, mais aussi la position par rapport au centre de rotation. Le positionnement par rapport au centre de rotation est un réglage important car il permet de tourner l'échantillon pendant la prise de données sans que l'échantillon se déplace et situer l'échantillon à une distance fixe et

connue par rapport au plan du détecteur. Les positions relatives sont spécifiques à chaque type de cellule, et sont enregistrées à l'aide de programmes Labview. La prise de données i.e. l'acquisition d'une image de diffraction consiste à ouvrir et fermer les obturateurs à l'entrée de la cage expérimentale durant un laps de temps qui dépend du pouvoir de diffusion de l'échantillon. En effet, un échantillon possédant un faible nombre d'électrons nécessite une acquisition beaucoup plus longue que disons, un composé halogène tel l'iode (qui comprend 53 électrons). Une fois l'image latente enregistrée par le détecteur balayé, l'image de diffraction produite est ensuite intégrée à partir des paramètres de calibrage pour en obtenir un diffractogramme de poudre; i.e. les intensités de diffraction en fonction du double de l'angle de Bragg.

Références

- ¹ M. Eremets, *High Pressure Experimental Methods* (Oxford Science Publications, 1996), p. 381.
- ² A.C. Adams, David M Shaw, *Journal of Physics D: Applied Physics* **15**, 1609 (1982).
- ³ http://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html.
- ⁴ H.K. Mao, P.M. Bell, *Journal of Applied Physics* **49**, 3276 (1978).
- ⁵ K. Syassen, *High Pressure Research* **28**, 75 (2008).
- ⁶ H.K. Mao and J. Xu, *Journal of Geophysical Research* **91**, 4673 (1986).
- ⁷ H.K. Mao, *Journal of Applied Physics* **49**, 3276 (1978).
- ⁸ A. Dewaele, M. Torrent, P. Loubeyre, and M. Mezouar, *Physical Review B* **78**, 1 (2008).
- ⁹ S. Klotz, J.-C. Chervin, P. Munsch, and G. Le Marchand, *Journal of Physics D: Applied Physics* **42** (2009).
- ¹⁰ D.R. Black, D. Windover, A. Henins, J. Filliben, and J.P. Cline, *Powder Diffraction* **26**, 155 (2011).
- ¹¹ C. Chantler, C. Tran, and D. Cookson, *Physical Review A* **69**, 1 (2004).
- ¹² P. Taylor, A.P. Hammersley, S.O. Svensson, M. Hanfland, and A.N. Fitch, *High Pressure Research* **14**, 235 (1995).
- ¹³ <http://exshare.lightsource.ca/hxma/Pages/HXMATEchnicalDetails.aspx>.

Chapitre 4: Résultats expérimentaux et analyse

Dans ce chapitre, nous présenterons les données expérimentales obtenues par la diffraction des rayons X sous forme poudreuse sur le monobromure d'iode. Nous débuterons par la présentation des propriétés connues de l'IBr ainsi que par une comparaison entre le diffractogramme de ce dernier et celui de l'iode. Nous présenterons également les données ayant servi à faire correspondre la courbe volume-pression de la phase IBr-I. La qualité des données sera discutée dans la mesure où il est nécessaire d'établir l'approche utilisée pour extraire l'information pertinente des diffractogrammes obtenus

Des transitions de phases à haute pression ont été observées dans l'IBr. Nous tenterons d'identifier la nature cristalline de ces phases observées à l'aide de la séquence cristalline de l'iode présentée au Chapitre 2. Nous allons expliquer l'impact d'une modulation incommensurable, possiblement observée dans l'IBr dense, sur son diffractogramme obtenu en décomposant le signal de diffraction associé à la structure cristalline et celui associé à la modulation. Cette approche nous permettra d'établir, au moins qualitativement, les caractéristiques majeures de la structure cristalline observée dans ce cas.

Enfin, nous ferons une analyse récapitulative des résultats provenant de l'analyse de l'ensemble des données obtenues par diffraction des rayons X. Ainsi, une analyse comparative avec l'iode sera réalisée, ce qui nous permettra d'extraire les tendances observées dans le composé de monobromure d'iode. Plus particulièrement, nous nous intéresserons à l'impact des propriétés chimiques et physiques et de leur influence sur les transformations encourues par la structure cristalline de l'IBr lors d'un changement de pression; i.e. la séquence structurale des composés interhalogènes sous leurs formes denses.

4.1 Analyse de la structure de la phase IBr-I

Un échantillon d'IBr a été chargé dans la CED selon les procédures spécifiques à ce type de matériau (section 3.2.2). Le composé de monobromure d'iode a été obtenu commercialement de Sigma-Aldrich® dans un flacon scellé et gardé à basse température. Deux microbilles de rubis ont été placées les culasses des enclumes de 200 μm de diamètre afin d'améliorer la possibilité d'avoir un bon signal de luminescence de la jauge optique de pression. La nature opaque de l'échantillon rend l'optimisation du signal de luminescence parfois plus difficile en raison du déplacement possible des microbilles à l'intérieur de la chambre de l'échantillon lors du chargement. La quantité d'échantillon sous forme poly-cristalline a été variée d'une préparation à l'autre afin de l'ajuster à la taille de la cavité percée dans le joint métallique.

La structure cristalline de l'IBr à pression et température ambiantes possède une cellule unité orthorhombique à faces centrées comprenant quatre molécules diatomiques obéissant au groupe d'espace $Cmc2_1$ ¹. Le volume moyen par atome est de 76.55 \AA^3 avec une longueur moléculaire de 2.52 \AA . La pression initiale obtenue du signal de luminescence mesuré dans la chambre de compression a été évaluée à 16.7 GPa pour être augmentée par incréments d'environ 2 GPa par la suite. Notons qu'une mauvaise évaluation de la réponse de l'échantillon à la force appliquée par les enclumes de la CED nous a empêchés d'obtenir une pression initiale plus basse, ce qui aurait permis d'obtenir un plus grand nombre de points de pression pour les mesures de DRX. La faiblesse de la liaison chimique de la molécule d'IBr lui confère une sensibilité à la lumière laser. En effet, nous avons observé qu'un faisceau laser à 532 nm, tel qu'utilisé pour la mesure de pression par la luminescence du rubis, peut causer par absorption un apport de chaleur sur l'échantillon, causant ainsi la décomposition non désirée de l'échantillon. Pour cette raison, il fut nécessaire de caractériser la nature chimique du solide d'IBr à l'aide du diffractogramme, avant toute chose, plutôt que par la spectroscopie laser. Parmi les tentatives de chargement d'un échantillon d'IBr, nous avons réussi à appliquer le processus de chargement à la lettre pour un échantillon en particulier, ce qui nous a

	I_{Br}	I₂
Cellule unité	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	Cmc2₁ (# 36)	Cmca (#64)
Axes cristallographiques a : b : c (Å)	4.903 : 6.993 : 8.931	7.119 : 4.66 : 9.796
Volume/ atome (Å³/atome)	38.25	40.62
Coordonnées atomiques (élément, position Wyckoff (x,y,z))	I, 4a, (0.4412, 0, 0.1155) Br, 4a, (0.1432, 0, -0.1146)	I, 8f, (0, 0.1585, 0.1175)
Longueur moléculaire (Å)	2.52	2.72

Tableau 4.1 : Comparaison des caractéristiques de structure de l'iode et de l'IBr aux conditions ambiantes. On remarque que le volume par atome est plus faible pour IBr en raison de la longueur moléculaire plus faible. De plus, les coordonnées atomiques sont différentes en raison de la nature chimique différente des atomes qui composent la cellule unité d'IBr.

Le diffractogramme obtenu par les mesures DRX en utilisant le rayonnement synchrotron d'une longueur d'onde de 0.509176 Å est présenté à la figure 4.2. Les conditions de pression sur l'échantillon ont affecté la largeur des pics observés et leurs angles de Bragg, ce qui a rendu l'affinement des paramètres de structure plus difficile à réaliser. La présence du pic (1 1 0) à 8.96 degrés (2θ) a permis de confirmer la conservation de la stabilité chimique du solide d'IBr. Le calcul de la position de cette raie et de quelques autres nous ont permis de suivre l'évolution des paramètres de maille ainsi que le volume en fonction de la pression pour la phase IBr-I grâce à l'affinement des distances inter-réticulaires provenant des raies du diffractogramme. Afin de calculer les paramètres de maille, nous avons utilisé le programme XRDA² pour extraire l'information des diffractogrammes. Le nombre de pics requis pour affiner les paramètres de maille de la cellule unité dépend de sa symétrie. En général, plus le nombre de pics utilisés est grand, meilleur est l'affinement des paramètres du réseau cristallin. Dans notre cas cinq à six pics de diffraction ont été utilisés afin d'obtenir les paramètres de maille de la structure. Nous avons ainsi utilisé les pics les mieux résolus, à savoir les six premiers. Ces valeurs d'angles de Bragg (2θ) correspondant à ces six pics sont présentées au tableau 4.2. Ces angles de Bragg nous ont permis d'obtenir les valeurs suivantes pour les paramètres de maille et, par conséquent, le volume de la cellule unité de la phase IBr-I à 16.7 GPa: $a=3.9423\pm 0.0027$ Å ; $b=5.8177\pm 0.008$ Å ; $c=8.6993\pm 0.0000$ Å ; $V = 199.52$ Å³. L'incertitude

associée aux valeurs des paramètres de mailles proviennent de l'algorithme utilisé dans logiciel XRDA dans lequel on effectue un affinement des pics observés.

Tout d'abord, l'affinement des pics dans le diffractogramme se fait par optimisation du chi-carré. Les positions en degrés 2θ obtenus sont par la suite converties en distances inter-réticulaires par l'entremise de la loi de Bragg (relation 3.2). Puis, les données sur la cellule unité sont entrées manuellement afin de calculer le facteur de structure, ce qui permet de calculer l'histogramme de la cellule unité proposée. Enfin, on assigne à chaque pic affiné les valeurs hkl appropriées afin d'ajuster les paramètres de maille. Ce calcul procède par moyenne pondérée, ce qui implique que les pics les plus intenses utilisés dans le calcul des paramètres de maille possèdent un poids plus important, ce qui peut biaiser les valeurs obtenues. Le pic (1 1 2) étant le pic le plus intense dans la figure 4.2, sa présence a introduit un biais dans l'incertitude associée au calcul du paramètre c .

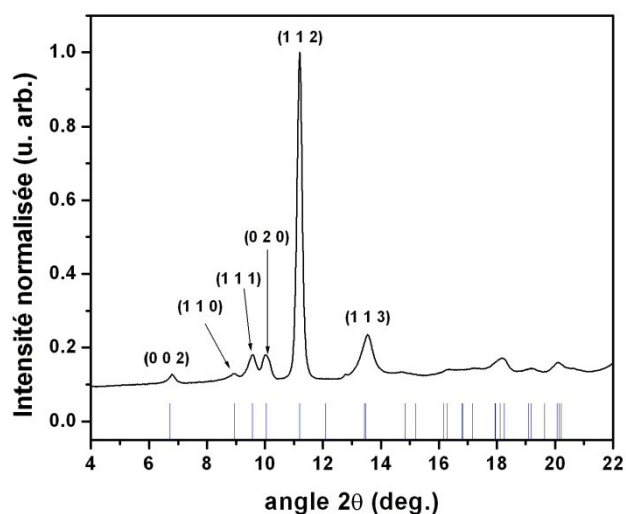


Figure 4.2 : Diffractogramme d'un échantillon d'IBr chargé dans la CED à 16 GPa. L'histogramme en bleu au bas de la courbe représente les angles de Bragg pour les différents (hkl) de la cellule unité de la phase IBr-I. Les raies utilisées pour l'affinement des paramètres de maille de la cellule unité sont indiquées sur la figure. Au-delà de 15 degrés (2θ), la largeur importante des raies combinée au nombre important de correspond à des valeurs (hkl) élevées complique l'utilisation de ces pics du diffractogramme dans l'affinement des paramètres de maille de la cellule unité.

(h k l)	2θ mesuré (deg.)	2θ calculé (deg.)	Différence (deg.)
(0 0 2)	6.792	6.8443	0.0523
(1 1 0)	8.957	8.9606	0.0036
(1 1 1)	9.557	9.557	0.0000
(0 2 0)	10.041	10.041	0.0000
(1 1 2)	11.192	11.192	0.0000
(1 1 3)	13.505	13.5078	0.0028

Tableau 4.2 : Comparaison entre les valeurs calculées et mesurées pour le double de l'angle de Bragg des pics utilisés pour l'affinement de la cellule unité de la phase IBr-I. Les angles mesurés proviennent du diffractogramme présenté à la figure 4.2. On remarque un excellent accord pour les pics d'indice de Miller (111), (020), et (112), tandis que les pics (110) et (113) ont une différence acceptable compte tenu de la largeur des pics du spectre de diffraction. Le pic (002) possède une différence notable, mais qui reste tout de même dans les limites acceptables.

La présence d'un caractère ionique dans la molécule d'IBr entraîne un transfert de charge dans le plan formé par les axes a et b de la phase IBr-I. Cela entraîne, en vertu de la symétrie du groupe d'espace $Cmc2_1$ (36), une configuration moléculaire en couches suivant l'axe c. Cette configuration ajoute une composante de répulsion coulombienne le long de l'axe c, ce qui implique une compressibilité de l'axe c moins importante, comparativement à la phase I₂-I. Les paramètres de réseau de la phase IBr-I en comparaison avec ceux de la phase I₂-I sont illustrés à la figure 4.3.

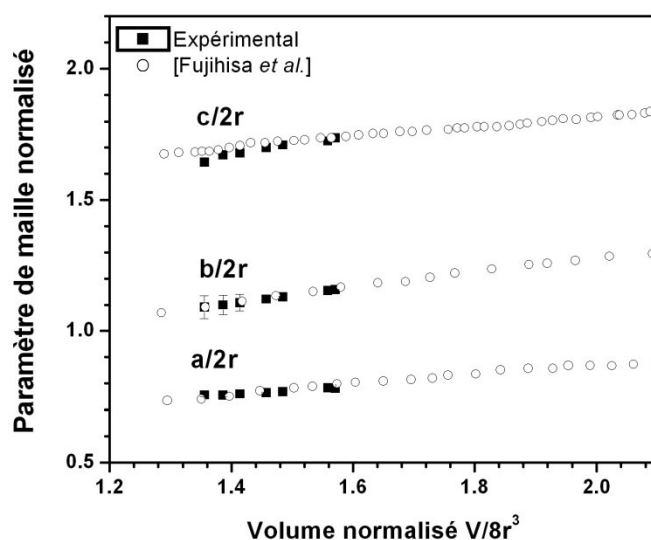


Figure 4.3 : Comparaison entre les paramètres de maille normalisés en fonction du volume normalisé pour les phases IBr-I (cercles vides) et I₂-I (carrés pleins). La variation de l'axe c de l'IBr est moins prononcée en raison de la répulsion coulombienne le long de l'axe c (ensemble de points au haut de la figure) en comparaison avec les axes a et b, qui suivent la compression mesurée dans l'iode. Les données sur l'iode ont été tirées de [Fujihisa *et al.*]³.

4.1.2 Équation d'état de la phase IBr-I

Les données de volume en fonction de la pression ont été obtenues à partir des diffractogrammes enregistrés sur un intervalle de pression allant de 16 à 29 GPa, i.e. pour la phase IBr-I; elles sont présentées à la figure 4.4. En utilisant les mêmes angles des plans hkl que ceux indiqués au tableau 4.2 pour reconstituer la cellule unité, nous observons une décroissance du volume moyen occupé par atome en fonction de la pression. Les valeurs de volume de la cellule unité permettent de calculer l'équation d'état dans le but d'en extraire le module de compressibilité isostatique.

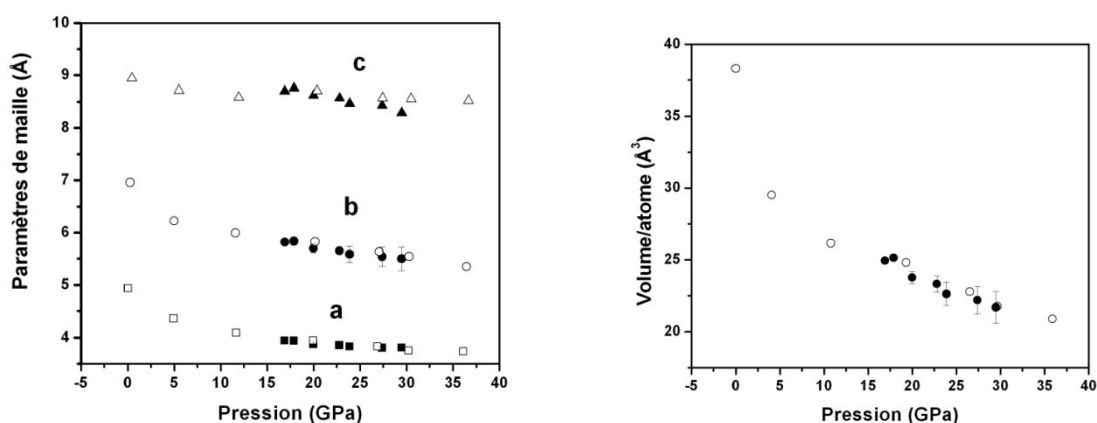


Figure 4.4 : Gauche : Paramètre de maille en fonction de la pression. Les données obtenues expérimentalement (symboles pleins) sont en accord avec ceux présents dans la [Fujii *et al.*]⁴ (symboles vides) ; Droite : volume par atome de la cellule unité en fonction de la pression.

L'équation d'état de la phase IBr-I est présentée à la figure 4.5. Afin d'utiliser un plus grand nombre de points pour l'ajustement de l'équation d'état, nous avons utilisé des points provenant de la littérature⁴ en plus des points obtenus lors de nos mesures. L'objectif de cette manœuvre est d'inclure des points de pression allant de 0 à 16 GPa, une gamme de pression non couverte dans le présent travail, afin améliorer la fiabilité des paramètres obtenus pour l'équation d'état. L'équation d'état de Birch-Murnaghan du 2^e ordre⁵ (équation 2.3) a été utilisée comme modèle pour extraire le module de compression isostatique, K_0 , de l'IBr. Cette équation est couramment utilisée⁶. En fixant le

volume par atome de la cellule unité extrapolé à pression nulle V_0 à 38.32 \AA^3 et la dérivée du module de compressibilité isostatique par rapport à la pression K_0' à 4, ce qui correspond à négliger l'impact des contraintes uniaxiales sur la compression du solide, le paramètre K_0 obtenu par ajustement de l'équation d'état est égal à $16.8 \pm 0.34 \text{ GPa}$. À cette valeur de K_0 , on compare les valeurs de K_0 obtenues en utilisant le même modèle pour les autres solides halogènes: l'iode possède un module d'élasticité de 17.7 GPa et le brome de 23.6 GPa , ce qui à première vue diffère de notre résultat. Il appert que, en vertu des parallèles établis entre l'iode, le brome, et le monobromure d'iode, le module d'élasticité devrait se situer entre 17.7 et 23.6 GPa , telle qu'illustré à la figure 4.6. Or la valeur de la sous-estimation de K_0 pourrait être due aux conditions non-hydrostatiques de pression présentes dans l'échantillon combinées au fait que le paramètre K_0' a été fixée à une valeur de 4.

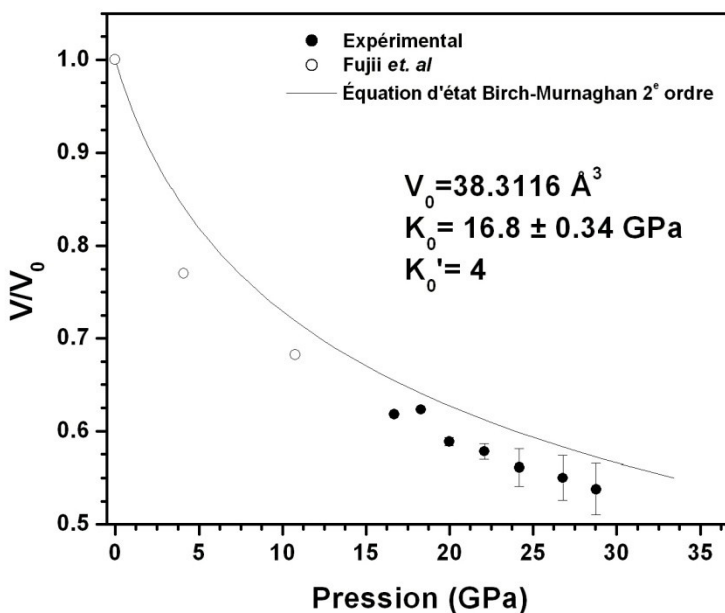


Figure 4.5: Graphique du volume en fonction de la pression normalisé par rapport à sa valeur à pression ambiante. Les données utilisées proviennent de la combinaison des données expérimentales et celles de la littérature [Fujii et al.]⁴. La courbe représente l'ajustement à l'équation d'état Birch-Murnaghan du 2^e ordre du paramètre K_0 , où nous avons fixé le paramètre K_0' à 4. L'équation d'état a permis d'obtenir le module de compressibilité $K_0 = 16.8 \pm 0.34 \text{ GPa}$.

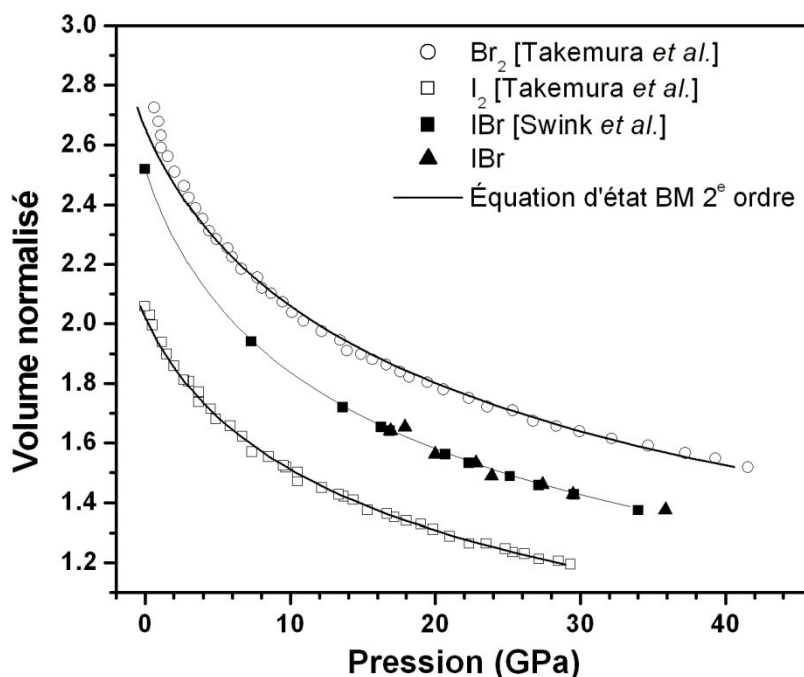


Figure 4.6 : Courbes de volume en fonction de la pression pour les composés halogènes I₂ (carrés vides) et Br₂ (cercles) comparées aux données obtenues pour la phase IBr-I (triangles et carrés pleins). L'équation d'état a été ajustée de la même façon pour les trois ensembles de points, où les valeurs du module de compressibilité isothermique pour l'iode et le brome sont de 17.70 ± 0.08 GPa et 23.60 ± 0.02 GPa respectivement.

4.1.3 Distance inter-réticulaires

Le calcul de la distance entre les molécules nous informe sur la compression de la structure, et en particulier sur la tendance vers la dissociation moléculaire qui pourrait être induite sous pression. L'affinement de l'intensité relative des pics présents dans les spectres de diffraction permettent de calculer la position des atomes à l'intérieur de la cellule unité, et ainsi de suivre le rapprochement des molécules les unes avec les autres en fonction de la pression. L'affinement se fait en général par une méthode d'optimisation, telle la méthode de Rietveld⁷, en tenant compte de tout le diffractogramme à la fois. Cependant, la qualité des données affectée dans nos expériences par les conditions non-hydrostatiques que rencontre un échantillon (résultant en des raies de diffraction élargies) rend l'affinement très difficile à bien réaliser. Ceci oblige à contourner ce type d'analyse afin de déduire autrement les paramètres de structure. Pour ce faire, on utilise l'évolution des distances

inter-réticulaires du solide en fonction de la pression, telles que calculées directement à partir de la loi de Bragg (section 3.3.1). Ces données sont présentées à la figure 4.7.

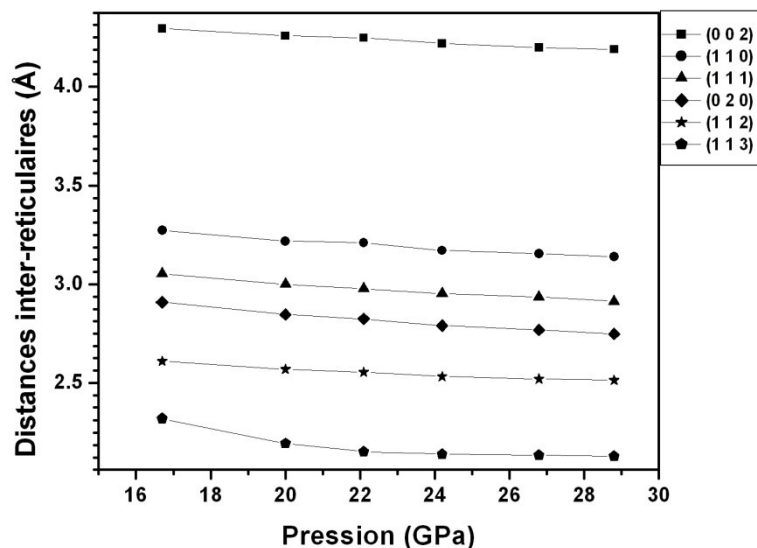


Figure 4.7 : Distances inter-réticulaires en fonction de la pression pour la phase IBr-I.

4.1.4 Présence d'impuretés

La présence de phases additionnelles reliées à des impuretés dans les échantillons peut expliquer l'apparition de pics supplémentaires dans les diffractogrammes. Tel que mentionné au Chapitre 2, la stabilité chimique de l'IBr est souvent en défaut en raison de la différence d'électronégativité des atomes de la molécule. La présence de condensation d'eau à l'intérieur de la chambre de l'échantillon a souvent causé la décomposition chimique du composé lors de chargements infructueux à l'intérieur de la CED. Toutefois, l'échantillon étudié dans ce travail a conservé sa stabilité chimique lors du processus de chargement, ce qui indique que la chambre de l'échantillon n'a pas été contaminée par la condensation d'eau (aucune indication de la glace dans le diffractogramme). De plus, nous n'avons pas détecté de signal de diffraction imputable à la présence des deux microbilles de rubis pouvant interférer avec le signal diffracté provenant de l'échantillon.

Cependant, un certain nombre d'images de diffraction ont été prises afin de pouvoir identifier les pics très intenses et très uniformes provenant du joint métallique de rhénium.

Les diffractogrammes correspondant à la phase IBr-I ont permis de calculer le changement des paramètres de réseau et du volume de la cellule unité en assumant l'absence d'un mélange de phases. Les raies provenant de la phase IBr-I ont été indexées avec succès, ce qui permet de suggérer l'absence d'un mélange de phases pour les diffractogrammes de la phase IBr-I. Bien que cette hypothèse ait été validée pour cette section de l'analyse des résultats expérimentaux, il sera important de discuter de sa validité pour les phases découvertes à plus haute pression.

4.1.5 Indication d'une transition de phase induite par la pression

À une pression d'environ 30 GPa, des changements nets dans le diffractogramme de l'IBr ont été observés, résultat d'un changement de phase; la situation est illustrée à la figure 4.8. La disparition de certains pics du diffractogramme combinée à l'apparition de nouveaux pics s'associe à une variation importante des distances inter-réticulaires dans le solide; ceci indique une transition de phase structurale. La frontière de phase associée au changement de la phase IBr-I vers la phase IBr-II survient à 30 GPa avec une incertitude de 2 GPa provenant de la variation de la pression appliquée sur l'échantillon. Cette transition de phase et la nature de celle-ci seront explorées plus en détail dans la section suivante.

4.2 Analyse de la phase IBr-II : phase inconnue

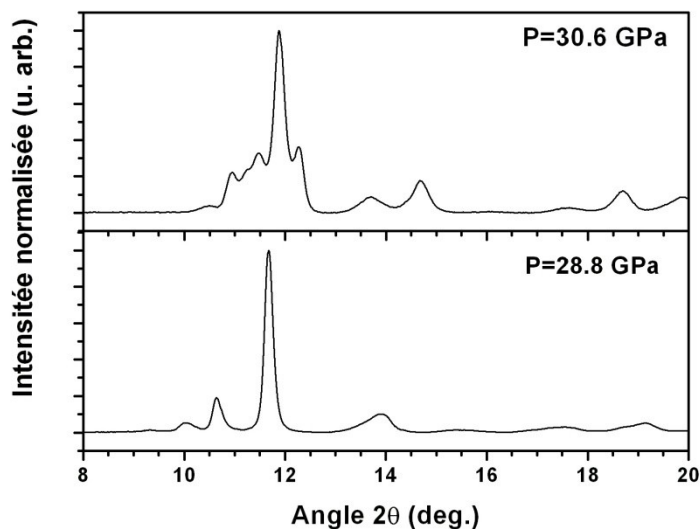


Figure 4.8: Haut: diffractogramme d'IBr obtenu à 30.6 GPa, le nombre de pics observés ainsi que le changement d'intensité relative indiquent une transition de phase dans le solide. Bas: Diffractogramme de l'IBr enregistré à 28.8 GPa.

L'évolution du diffractogramme à différentes pressions de la phase IBr-II est illustrée à la figure 4.9. Les raies dans le diffractogramme se déplacent vers la droite à mesure que la pression est augmentée, indiquant une diminution des distances inter-réticulaires dans la structure cristalline correspondant à la phase IBr-II. Cette première observation permettra d'apporter un argument qualitatif quant à l'évolution de la distance inter-voisin en fonction de la pression, sujet qui sera traité dans cette section. Le diffractogramme correspondant à la présence d'une phase incommensurable dans l'iode (voir Chapitre 2) est non sans rappeler la présence de raies de l'IBr entre 10 et 13 *degrés* (2θ), illustrées à la figure 4.9. Comme mentionnée à la section 4.1, la largeur des raies rend l'affinement de la structure de la phase IBr-II difficile à réaliser. Une fois de plus, il sera nécessaire de procéder à une analyse qualitative de la phase IBr-II afin d'en extraire les principales caractéristiques de structure.

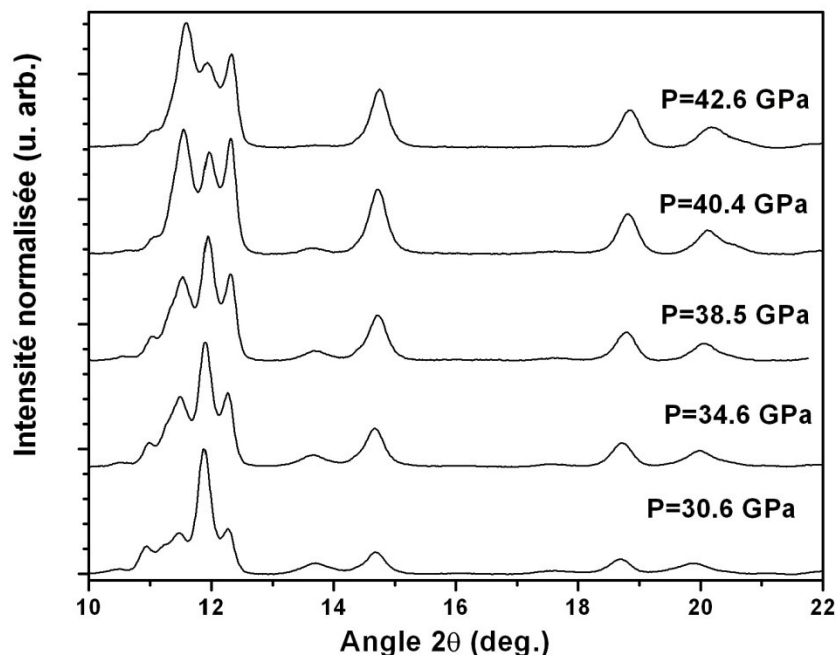


Figure 4.9 : Diffractogrammes de la phase IBr-II à différentes pressions.

4.2.1 Effet d'une modulation incommensurable sur un diffractogramme

La présence d'une modulation incommensurable, semblable à celle observée pour l'iode cause l'apparition de raies de diffraction n'appartenant pas aux plans du réseau cristallin. Les raies associées à la modulation incommensurable ne peuvent en aucun cas être représentées par les indices de Miller (hkl). En effet, l'affinement d'une structure comportant une modulation incommensurable nécessite l'utilisation d'un réseau réciproque comprenant trois vecteurs de base plus un représentant la modulation⁸. Pour cette raison, on parle d'un groupe d'espace à (3+1) dimensions. Par conséquent, il est nécessaire d'assigner certaines raies par quatre indices au lieu de trois i.e. ($hklm$). Qui plus est, l'indexation d'un groupe d'espace comportant une modulation incommensurable nécessite tout d'abord l'assignation d'un groupe à trois dimensions suivi de l'assignation un super-groupe d'espace associé à des raies que l'on nomme *pics satellites*. Ces pics satellites sont ceux qui correspondent aux indices ($hklm$) associés la modulation incommensurable. L'analyse de la phase IBr-II est basée en grande partie sur les observations rapportées dans la phase I₂-V par [Takemura *et al.*]⁹.

Ainsi, les pics satellites associés à la modulation incommensurable sont identifiés par les indices $(hklm)$, où m est différent de 0. La variation en degrés (2θ) des pics satellites en fonction de la pression n'est pas analogue au déplacement d'une raie de diffraction provenant d'une structure ne possédant aucune modulation. Les pics satellites peuvent tout aussi bien se déplacer vers la droite ou la gauche en fonction de la pression en raison du caractère incommensurable de la modulation. Les pics satellites assignés par les indices $(hklm)$ ont tendance se rapprochent des raies de la structure cristalline ayant les mêmes indices (hkl) , ce qui amenuise l'effet de la modulation incommensurable avec l'augmentation de la pression. L'effet de la modulation incommensurable n'est donc mesuré que pour un intervalle limité de pression, en accord avec l'argument selon lequel cette phase joue un rôle d'étape intermédiaire dans le processus de dissociation moléculaire dans les solides halogènes et inter-halogènes, tel que mentionné au Chapitre 2.

4.2.2 Diffractogramme calculé d'une structure présentant une modulation

Dans cette analyse, nous allons adopter une approche qualitative pour expliquer l'allure du diffractogramme de la phase IBr-II. Afin d'évaluer l'impact de la présence d'une modulation incommensurable, nous allons supposer en première approximation que le vecteur ne possède qu'une seule composante non nulle, ce qui n'affectera qu'une seule coordonnée de la position relative des atomes de la cellule unité. De plus, nous allons procéder par analogie avec le cas de la phase I₂-V afin d'identifier les caractéristiques structurales de la phase IBr-II. Ces caractéristiques sont présentées au tableau 4.3, les caractéristiques structurales associées à la modulation incommensurable ne sont pas données au tableau 4.3.

Caractéristiques structurales	Phase I ₂ -V
Cellule unité	Orthorhombique à faces centrées
Paramètres de maille (a ; b ; c) (Å)	4.2280±0.0006 ; 4.2039±0.0006 ; 5.4868±0.0008
Groupe d'espace	Fmm2 (42)
Coordonnées atomiques (élément, positions Wyckoff ; coordonnées atomiques (x, y, z))	I ₁ , 4a (0, 0, 0)
Volume par atome (Å³)	24.381

Tableau 4.3 : Caractéristiques structurales de la phase I₂-V servant de point de départ pour la détermination des paramètres de la phase IBr-II.

Comme hypothèse de départ, nous allons supposer que la cellule unité de la phase I₂-V est la même que la phase IBr-II en raison de parallèles établis entre la phase I₂-I et la phase IBr-I i.e. une orthorhombique à faces centrées. De plus, nous savons que la nature différente de deux atomes qui composent la molécule d'IBr nécessite deux positions Wyckoff différentes ou plus afin de générer tous les atomes de la cellule unité, à l'instar d'une seule pour la phase I₂-V. Parmi les groupes d'espace associés à la structure orthorhombique (16 à 74)¹⁰, nous proposons le groupe d'espace **Pmna** (53) comme candidat pour la phase IBr-II en raison des positions Wyckoff 2a à (0, 0, 0);(0.5, 0, 0.5) et 2c à (0.5, 0.5, 0);(0, 0.5, 0.5). L'indexation de la structure de la phase IBr-II suivant ce groupe d'espace est illustrée dans la figure 4.10, tandis que les caractéristiques structurales sont présentées dans le tableau 4.4.

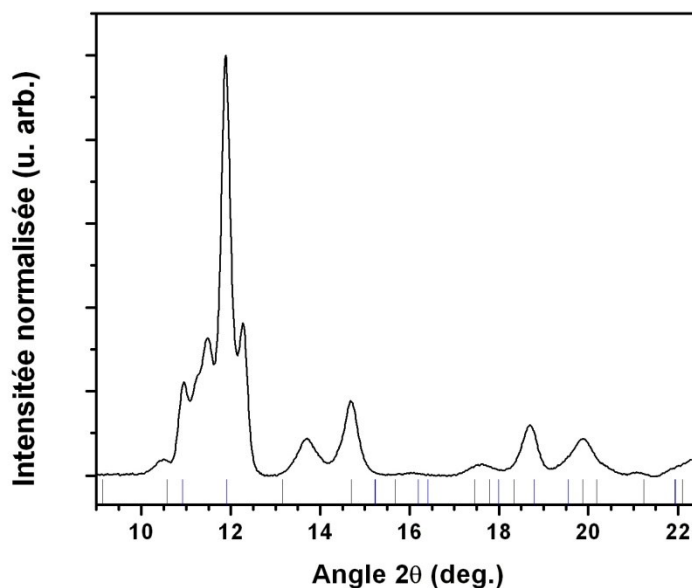


Figure 4.10 : Diffractogramme de la phase IBr-II à 30.6 GPa. La cellule unité proposée est orthorhombique à faces centrées de groupe d'espace $Pmna$ (53) possédant quatre atomes dans la cellule unité et son histogramme correspondant apparaît au bas de la courbe. La présence de pics non-identifiés est associée à la modulation incommensurable de la phase IBr-II.

Caractéristiques structurales	Phase IBr-II
Cellule unité	Orthorhombique à faces centrées
Paramètres de maille (a ; b ; c) (Å)	3.84 ± 0.0006 ; 5.35 ± 0.0006 ; 3.98 ± 0.0008
Groupe d'espace	$Pmna$ (53)
Coordonnées atomiques (élément, positions Wyckoff ; coordonnées atomiques (x, y, z))	I, 2a, (0, 0, 0);(0.5, 0, 0.5) Br, 2c (0.5, 0.5, 0);(0, 0.5, 0.5)
Volume par atome (Å ³)	20.441

Tableau 4.4: Caractéristiques structurales de la phase IBr-II utilisées pour le calcul de l'histogramme présenté à la figure 4.10.

Le diffractogramme a été calculé à partir du logiciel Jana2006¹¹; il est présenté à la figure 4.11. Afin de discuter qualitativement de la présence des pics non identifiés sur le diffractogramme, nous avons calculé un spectre de diffractogramme comprenant un vecteur de modulation à une dimension de coordonnées (0.25, 0, 0), similairement à ce qui a été calculé pour l'iode⁹. Pour les besoins du calcul nous avons proposé le groupe d'espace à (3+1) dimensions comme étant $Pmna(\alpha 00)000$ (53.1), ce qui correspond au groupe d'espace à trois dimensions $Pmna$ (53) auquel on

ajoute un vecteur de modulation le long de l'axe a . Le nombre important de pics satellites dans le diffractogramme calculé de la phase IBr-II ne se reflète pas dans le diffractogramme mesuré pour deux raisons : la faible intensité *a priori* des pics satellites combinée au changement de l'intensité relative des pics observés dû à l'échantillon causé par les effets d'orientation préférentielle.

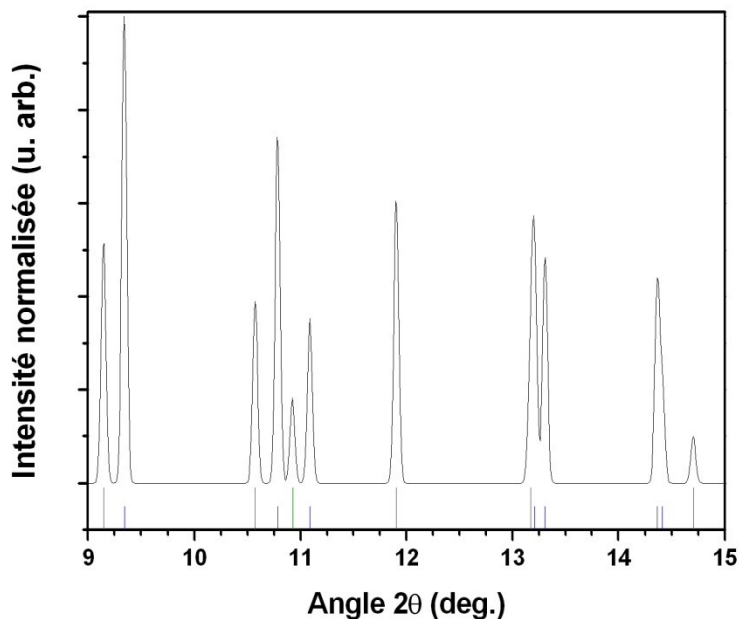


Figure 4.11 : Diffractogramme calculé d'une structure cristalline possédant une modulation incommensurable. Le diffractogramme de la structure à 3 dimensions (traits verticaux longs) a été calculé à partir des données du tableau 4.3. Les pics satellites correspondant à la modulation incommensurable (traits verticaux courts) ont été calculés avec un vecteur de modulation de coordonnées (0.25, 0, 0).

4.2.3 Présence d'une bande diffuse dans le diffractogramme de la phase IBr-II

La présence d'un nombre important de pics dans un intervalle de 10 à 13 *degrés* (2θ) a constitué la première indication de la présence d'une modulation incommensurable dans la phase IBr-II. La présence possible de raies satellites dans le diffractogramme suggère une modulation incommensurable qui ne peut, compte tenu de la qualité, être caractérisée de façon adéquate. On

peut néanmoins, et qualitativement, relier le déplacement de ces raies en fonction de la pression à la description faite précédemment de la phase I_2 -V. D'un premier coup d'œil, on remarque que la largeur de la bande comprise entre 10 et 13 degrés (2θ) diminue avec la pression, ce qui suggère que les pics satellites d'indices $hklm$ ($m \neq 0$) se rapprochent des pics de mêmes indices hkl ($m=0$) associés à la phase IBr-II, tel qu'illustré à la figure 4.12. Cette observation pourrait être une indication du caractère transitoire de la phase incommensurable, en accord avec les observations rapportées sur la phase I_2 -V⁹. Le recouvrement important des pics qui composent cette bande diffuse provient d'une part de la proximité en angle 2θ des raies et d'autre part de la largeur importante des raies causées par les conditions non-hydrostatiques de pression sur l'échantillon. C'est pourquoi, dans le cadre de ce travail, nous n'avons pu extraire les informations exactes sur la modulation incommensurable.

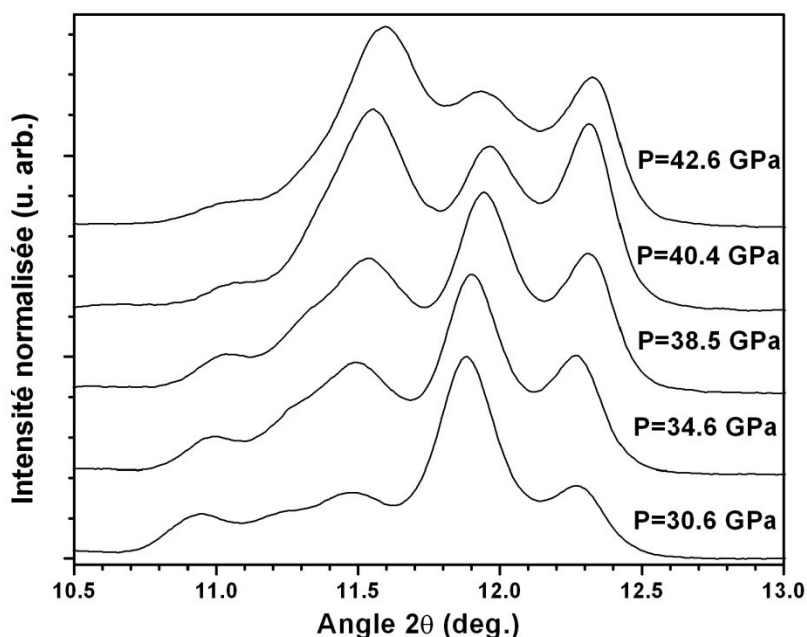


Figure 4.12 : Diffractogramme de la phase IBr-II pour une gamme de pression allant de 30 à 43 GPa. La largeur de la bande diffuse correspondant au mélange des raies provenant de la structure et de la modulation incommensurable diminue avec la pression, indiquant une diminution de l'importance de la modulation incommensurable.

4.2.4 Caractère moléculaire ou atomique de la structure observée

La phase IBr-II peut être considérée comme un régime transitoire dans la séquence structurale de ce solide inter-halogène. Le caractère atomique de la structure n'a pas été clairement établi, en raison du manque d'informations provenant des coordonnées atomiques. Cependant, la phase I₂-V, quant à elle, est de nature atomique car la dissociation moléculaire se produit à 21 GPa, pression où apparaît la modulation incommensurable de la structure. Pour cette raison, et aussi en raison des paramètres de structure de la phase IBr-II, on peut affirmer que cette phase présente également un caractère atomique. Bien que la détermination exacte de la pression à laquelle le solide moléculaire d'IBr devient atomique n'ait pu être déterminée avec exactitude, nous pouvons par contre établir la frontière plausible entre le caractère moléculaire et atomique du solide d'IBr à la pression correspondant à la transition de phase IBr-I vers IBr-II, soit à environ 30 GPa par correspondance avec la transition de phase I₂-I vers I₂-V.

4.3 Analyse de la phase IBr-III : phase inconnue

À une pression de 49 GPa, une nouvelle phase dans l'IBr a été observée dans le diffractogramme de l'IBr. Cette transition est marquée par la disparition d'un nombre de pics, ce qui suggère le passage vers une phase cristalline possédant une plus haute symétrie. De plus, les pics satellites identifiés dans la phase IBr-I s'amenuisent avec une augmentation de pression, ce qui suggère un retrait graduel de la modulation incommensurable, tel qu'illustré à la figure 4.13.

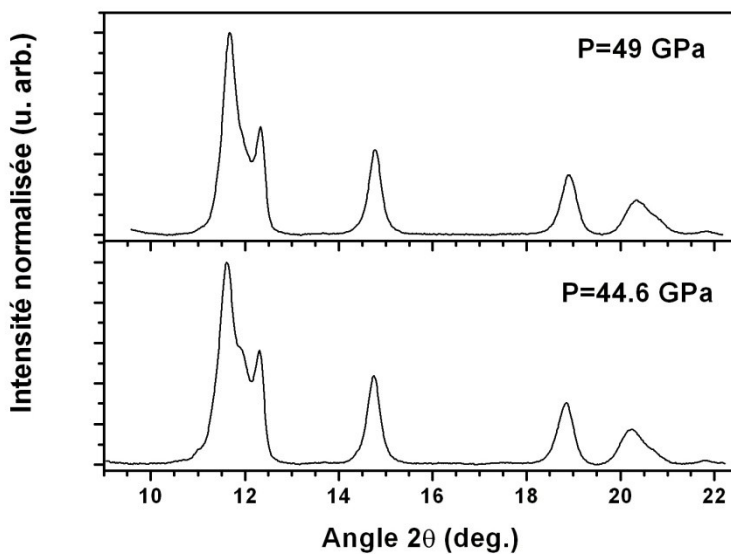


Figure 4.13 : Haut : Diffractogramme de la phase IBr-IV à 49 GPa, montrant la diminution du nombre de pics discernables entre 10 et 13 *degrés* (2θ), suggérant la disparition de la modulation incommensurable au profit d'une transition vers une phase à plus haute symétrie. Bas : Diffractogramme de la phase IBr-III à 44.6 GPa.

Afin de procéder à un affinement adéquat du diffractogramme de la phase IBr-III, il serait nécessaire d'utiliser une série d'analyses quantitatives permettant de calculer les différentes contributions à la diffraction reliées aux caractéristiques de la structure cristalline. Premièrement, il faut affiner les paramètres de maille d'une cellule unité (cubique, hexagonale, orthorhombique, etc..) à partir des raies du diffractogramme. Ensuite, il est nécessaire d'obtenir le groupe d'espace associé à la cellule unité. Puis, le raffinement de l'intensité permet de calculer les coordonnées atomiques des atomes de la cellule unité. Enfin, l'information récoltée à travers ces différentes étapes permet de reconstituer la structure de la phase. Toutefois, cela nécessite d'utiliser un diffractogramme provenant d'une image de diffraction ayant des anneaux de diffraction à la fois étroits et uniformes (similaires au diffractogramme de LaB_6 , figure 3.15), ce qui n'a pas été obtenu dans les mesures de DRX pour l'IBr.

Pour identifier la phase IBr-III, nous avons procédé par comparaison avec la phase $\text{I}_2\text{-II}$. Tel que mentionné précédemment, la phase $\text{I}_2\text{-II}$ possède une cellule unité orthorhombique à corps

centré (OCC) possédant un groupe d'espace **Immm** (71). Les caractéristiques structurales de la phase I₂-II sont présentées au tableau 4.5.

Caractéristiques structurales	Phase I ₂ -II
Cellule unité	Orthorhombique à corps centré
Paramètres de maille (a ; b ; c) (Å)	3.031±0.004 ; 5.252±0.009 ; 2.904±0.009
Groupe d'espace	Immm (71)
Coordonnées atomiques (élément, positions Wyckoff ; coordonnées atomiques (x, y, z))	I, 2a (0, 0, 0)
Volume par atome (Å ³)	23.114

Tableau 4.5 : Caractéristiques structurales de la phase I₂-II à 21 GPa. Informations tirées de [Takemura et al.]¹²

Si on se base sur les similarités qui ont été établies entre l'iode et l'IBr, on peut utiliser les informations présentées au tableau 4.5 afin de les adapter au diffractogramme de la phase IBr-III. Si l'on considère que la cellule unité de la phase IBr-III est également une cellule orthorhombique à corps centré (OCC), la relation existant entre les paramètres de maille des phases I₂-I et I₂-II ont été définies de la manière suivante [Takemura et al.]¹² :

$$a_{II} = \frac{1}{2} \sqrt{b_I^2 + \frac{c_I^2}{4}} ; b_{II} = a_I ; c_{II} = \frac{1}{2} \sqrt{b_I^2 + \frac{c_I^2}{4}} \quad (4.1)$$

Dans l'équation (4.1), les indices I et II sont les paramètres de maille des phases I₂-I et I₂-II, respectivement. D'emblée, on sait que les axes a et c ne sont pas égaux car la cellule unité de la phase I₂-II est orthorhombique (a≠b≠c). On note également que dans le groupe d'espace **Cmca** (71), le groupe d'espace de la phase I₂-I, les axes a et b de la cellule unité sont inversés comparativement au groupe d'espace de la phase IBr-I, **Ccm2₁** (36). Afin de faire correspondre les relations de l'équation (4.1) aux axes cristallographiques de la phase IBr-I, on effectue les transformations suivantes :

$$a_{III} = \frac{1}{2} \sqrt{a_I^2 + \frac{c_I^2}{4}} ; b_{III} = b_I ; c_{III} = \frac{1}{2} \sqrt{a_I^2 + \frac{c_I^2}{4}} \quad (4.2)$$

Dans l'équation (4.2), les indices I et III sont associés aux phases IBr-I et IBr-III, respectivement. Pour effectuer les transformations définies à l'équation (4.2), on utilise les paramètres de maille de la phase IBr-I à 28.6 GPa : $a_I=3.80 \text{ \AA}$; $b_I=5.50 \text{ \AA}$; $c_I=8.28 \text{ \AA}$. L'équation (4.2) nous donne les valeurs suivantes : $a_{III}=2.81 \text{ \AA}$; $b_{III}= 5.50 \text{ \AA}$; $c_{III}=2.81 \text{ \AA}$. Bien que ces valeurs de paramètres ne correspondent pas à une cellule unité orthorhombique à corps centré, ils constituent un point de départ pour l'affinement des paramètres de réseau de la phase IBr-III.

Étant donné que la molécule d'IBr est constituée de deux halogènes non identiques, cela implique que le groupe d'espace de la phase IBr-III est différent du groupe **Immm** (71). Pour ce faire, nous avons identifié le groupe d'espace **Pmm2** (25) comme celui possédant les positions Wyckoff associées aux coordonnées atomiques d'une cellule unité orthorhombique à corps centré, à savoir les positions 1a (0, 0, z) et 1d (1/2, 1/2, z), ou z est variable. En appliquant ces coordonnées aux atomes d'iode et de brome, respectivement, nous sommes en mesure de calculer un diffractogramme pouvant expliquer les raies mesurées expérimentalement. Le diffractogramme ainsi obtenu est présenté à la figure 4.14, et les paramètres structuraux correspondants sont présentés au tableau 4.6.

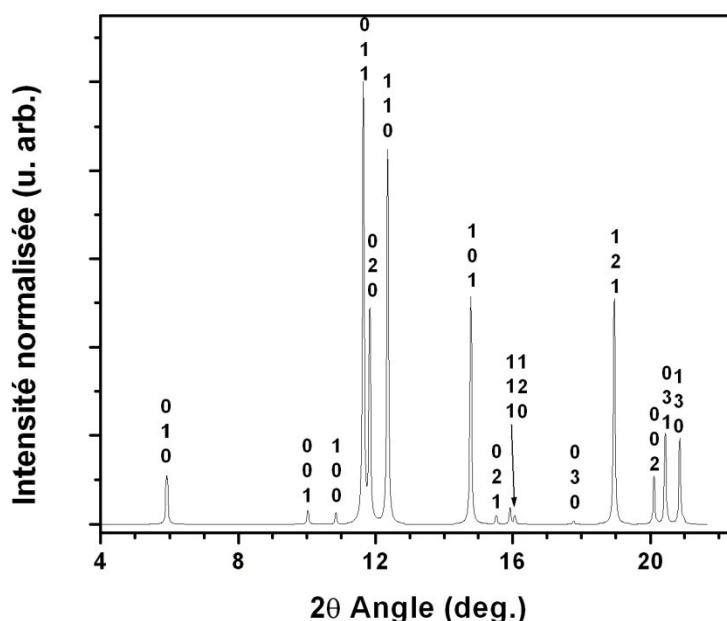


Figure 4.14 : Diffractogramme calculé pour la phase IBr-III à 49 GPa. On remarque la présence de paires rapprochées des raies $[(100);(001)]$, $[(011);(110)]$, $[(031);(130)]$, $[(200);(002)]$ et $[(012);(210)]$ résultant de la proximité des longueurs des axes a et c de la cellule unité proposée. Les caractéristiques structurales utilisées pour le calcul de ce diffractogramme sont reproduites au tableau 4.6. Pour calculer les raies de ce diffractogramme, nous avons utilisé un profil gaussien avec une largeur à mi-hauteur de 0.1 degré (2θ), ce qui ne représente pas la largeur des raies obtenues expérimentalement.

Caractéristiques structurales	Phase IBr-III
Cellule unité	Orthorhombique à corps centré
Paramètres de maille (a ; b ; c) (\AA)	2.7128 ± 0.0037 ; 4.9905 ± 0.0212 ; 2.9249 ± 0.0042
Groupe d'espace	$Pmm2$ (25)
Coordonnées atomiques (atome, positions Wyckoff ; coordonnées atomiques (x, y, z))	I, 1a, (0, 0, 0) Br, 1d, (0.5, 0.5, 0.5)
Volume par atome (\AA^3)	19.799

Tableau 4.6 : Caractéristiques structurales proposées pour le calcul du diffractogramme de la phase IBr-III. Ces paramètres ont permis de calculer le diffractogramme présenté à la figure 4.14.

4.3.1 Diffractogramme de la phase IBr-III

Le diffractogramme mesuré de la phase IBr-III est présenté à la figure 4.15. Tel mentionné précédemment, on propose une structure OCC de groupe d'espace $Pmm2$ (25) possédant deux atomes par cellule unité. Premièrement, on remarque l'absence des raies (010), (100), (001), (021) et

(111) sur le diffractogramme mesuré, ce qui ne peut être expliqué à partir des caractéristiques structurales données au tableau 4.6.

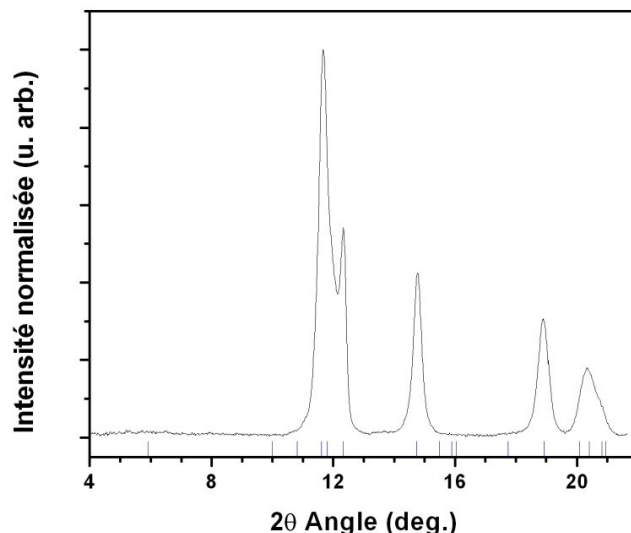


Figure 4.15 : Diffractogramme mesuré de la phase IBr-III à 49 GPa. L'histogramme au bas de la courbe correspond à celui de la phase IBr-III calculée avec les paramètres de réseau suivants : $a=2.79 \text{ \AA}$; $b=4.95 \text{ \AA}$; $c=2.93 \text{ \AA}$. Le volume par atome de la cellule unité est de 20.23 \AA^3 .

Afin d'expliquer l'absence des raies non-observées dans les diffractogrammes de la phase IBr-III, nous allons explorer l'hypothèse de la présence d'une solution solide qui permettrait d'expliquer la diminution importante de l'intensité de ces raies. Si l'on modifie le taux d'occupation du site cristallin de chacun des atomes, à savoir les positions I_1 et Br_1 , en ajoutant un atome Br_2 à la position I_1 et un atome I_2 à la position Br_1 , on observe alors que les raies absentes sur le diffractogramme observé disparaissent dans le diffractogramme calculé. Une comparaison entre ces deux diffractogrammes est présentée à la figure 4.16. La modification du taux d'occupation d'un site atomique correspond à modifier le nombre d'électrons de cet atome, modifiant ainsi l'intensité relative des raies de diffraction. Cependant, la conséquence physique de cette approche est l'indiscernabilité des atomes de la cellule unité, c'est-à-dire que la nature chimique des atomes à un site donné ne peut être spécifiée. Cet argument suggère donc la présence d'une structure désordonnée, pour laquelle la nature chimique de n'importe quel atome de la cellule unité est déterminée de façon aléatoire. En contrepartie, il n'a pas été clairement établi que l'absence des

raies sur le diffractogramme expérimental de la phase IBr-III puisse être expliquée totalement par la présence d'une structure désordonnée. Ceci oblige donc à explorer d'autres hypothèses pouvant expliquer l'absence des raies.

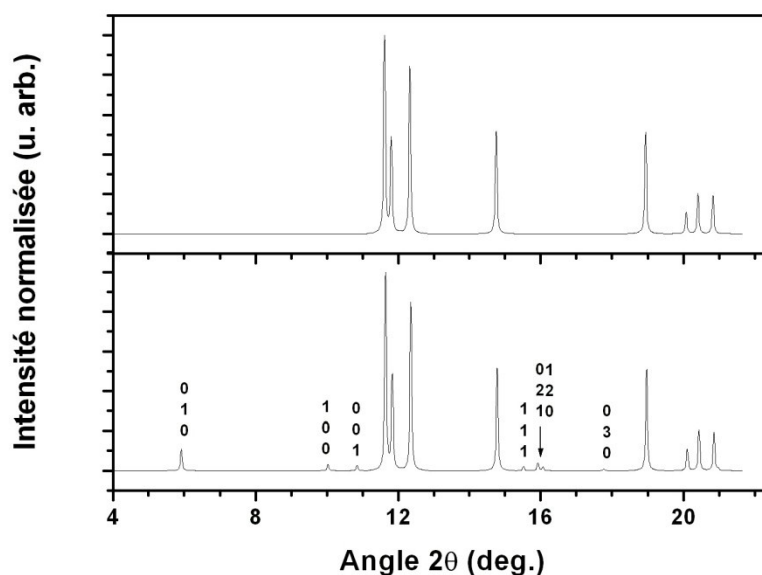


Figure 4.16 : Haut : Diffractogramme de la phase IBr-III calculé en utilisant les taux d'occupation des sites atomiques de la façon suivante : 50% d'occupation pour I_1 et Br_1 à la position 1a (0 ; 0 ; 0) respectivement, et 50% d'occupation pour I_2 et Br_2 à la position 1d (0.5 ; 0.5 ; 0.5), respectivement.

L'effet des conditions expérimentales non-optimales dans les mesures de DRX pourrait également expliquer le fait que des raies ne soient pas observées. En effet, la présence d'une orientation préférentielle dans l'échantillon affecte grandement l'intensité relative. Ceci est souvent le cas pour les solides fortement comprimés sous des conditions non-hydrostatiques de pression. Au Chapitre 3, nous avons mentionné que les anneaux de Debye enregistrés correspondant aux faisceaux diffractés par l'échantillon proviennent, en théorie, de l'orientation supposée aléatoire des cristallites dans la chambre de compression de la CED. Toutefois, cet argument repose sur la qualité de la poudre présente dans la chambre de compression, ce qui signifie qu'un échantillon possédant une moins bonne qualité de poudre présentera des cristallites orientées de manière non-aléatoire. Dans ce cas, le faisceau direct qui illumine l'échantillon aura tendance à interférer de façon plus importante avec une famille de plans en particulier que d'autres. Par conséquent, l'image de

diffraction enregistrée sur le détecteur comprendra des anneaux de diffraction non-uniformes, ce qui modifiera l'intensité relative des pics mesurée dans le diffractogramme. L'orientation préférentielle est une des causes les plus fréquentes d'une modification de l'intensité relative des raies de diffraction; sa prise en compte peut être délicate. Afin de préserver la nature chimique de l'IBr, nous n'avons pas été en mesure de préparer un échantillon ayant une fine qualité de poudre. Les paramètres qui définissent l'orientation préférentielle font, en règle générale, partie intégrante des paramètres d'affinement du diffractogramme. La comparaison d'un diffractogramme calculé contenant une orientation préférentielle et celle d'un diffractogramme calculé n'en présentant aucune est illustrée à la figure 4.17. L'effet de l'orientation préférentielle a été remarqué dès les premières images de diffraction mais n'a pas été considérée dans l'analyse de la phase IBr-I car nous n'avons pas effectué l'affinement des intensités dans les diffractogrammes de la phase IBr-I.

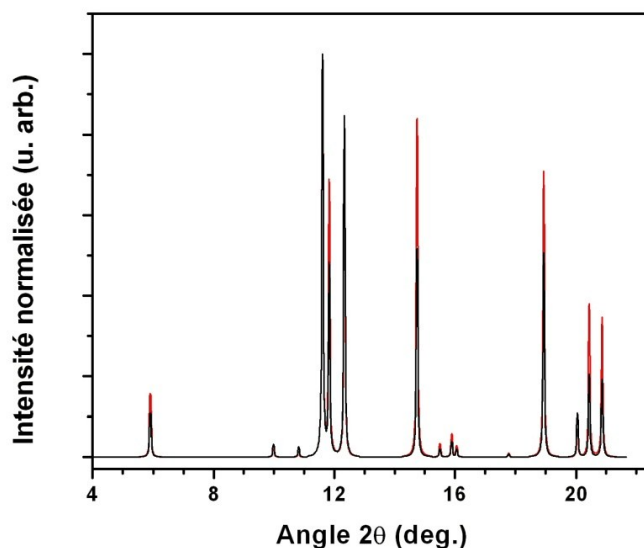


Figure 4.17: Effet de l'orientation préférentielle sur l'intensité des pics de diffraction. L'intensité relative des raies du diffractogramme calculé sans orientation préférentielle (en noir) provient uniquement de la position des sites atomiques. L'intensité relative des pics du diffractogramme calculé avec orientation préférentielle suivant le plan (111) (en rouge) a été obtenue à partir du modèle de March-Dolase¹³ pour représenter qualitativement l'effet de l'orientation préférentielle sur l'intensité des pics du diffractogramme

4.4 Analyse de la phase IBr-IV : phase inconnue

Une autre phase cristalline non-identifiée a été observée à 60 GPa, causé par les changements relatifs des axes a et c de la phase IBr-III. Cette transition de phase est associée aux des raies de diffraction possédant des indices de Miller h et l se rapprochant les uns des autres, ce qui correspond à un rapprochement de la longueur des axes cristallographiques a et c . Le nombre de pics observés dans le diffractogramme tend aussi à diminuer, menant à une structure cristalline possédant une symétrie plus élevée. La méthode d'analyse utilisée pour l'indexation des phases IBr-II et IBr-III a été réutilisée pour l'assignation de cette nouvelle phase, car la difficulté d'exécuter un affinement des paramètres de cette nouvelle structure est encore une fois de plus difficile en raison de la largeur des raies ainsi que des effets associés à l'orientation préférentielle.

4.4.1 Description qualitative du spectre de diffraction

La compression de l'axe c cause une transition de phase à une pression de 53 GPa, entraînant une transformation de la cellule unité orthorhombique à corps centré en une cellule unité tétragonale à corps centré. Afin d'indexer cette nouvelle phase (IBr-IV), on se base sur les caractéristiques structurales déjà rapportées pour la phase I_2 -III¹⁴; ces paramètres sont présentés au tableau 4.5. Étant donné que nous avons utilisé le même procédé d'analyse que ceux utilisés pour les phases IBr-II et IBr-III, il n'est pas nécessaire ici de décrire en détail toutes les étapes qui ont mené à la détermination des caractéristiques structurales de la phase IBr-IV.

Caractéristiques structurales	Phase I_2 -III
Cellule unité	Tétragonale à corps centré
Paramètres de maille ($a=b$; c) (Å)	2.732 ± 0.0723 ; 4.785 ± 0.1446
Groupe d'espace	$P4mm$ (99)
Coordonnées atomiques (atome, positions Wyckoff ; coordonnées atomiques (x, y, z))	I, 1a, (0, 0, z) Br, 1b (0.5, 0.5, z)
Volume par atome (Å ³)	17.913

Tableau 4.7 : Caractéristiques structurales de la phase IBr-IV utilisées dans le calcul de l'histogramme de la figure 4.15. Les données sont celles ont été tirées de [Fujii *et al.*]¹⁴ pour I_2 -III.

Tel que mentionné dans l'analyse de la phase IBr-III, il est nécessaire de choisir un groupe d'espace permettant la génération de deux différents types d'atomes dans la cellule unité. On propose le groupe d'espace ***P4mm*** (99) comme candidat pour la phase IBr-IV. Ce groupe d'espace possède entre autres les positions Wyckoff 1a (0, 0, z) et 1b (0.5, 0.5, z), permettant de générer les atomes de la cellule unité tétragonale à corps centré, donnant un diffractogramme tel qu'illustré à la figure 4.18. Les paramètres de maille de la cellule unité ont été obtenus avec une incertitude importante, ce qui suggère la présence de pics appartenant à la phase IBr-III en raison du profil des raies qui possèdent une certaine asymétrie. La valeur du volume moyen par atome obtenu est cependant en accord avec la tendance observée pour l'évolution du volume moyen par atome en fonction de la pression pour les phases IBr-I, IBr-II et IBr-III. L'évolution du volume moyen par atome en fonction sera néanmoins détaillée dans la prochaine section.

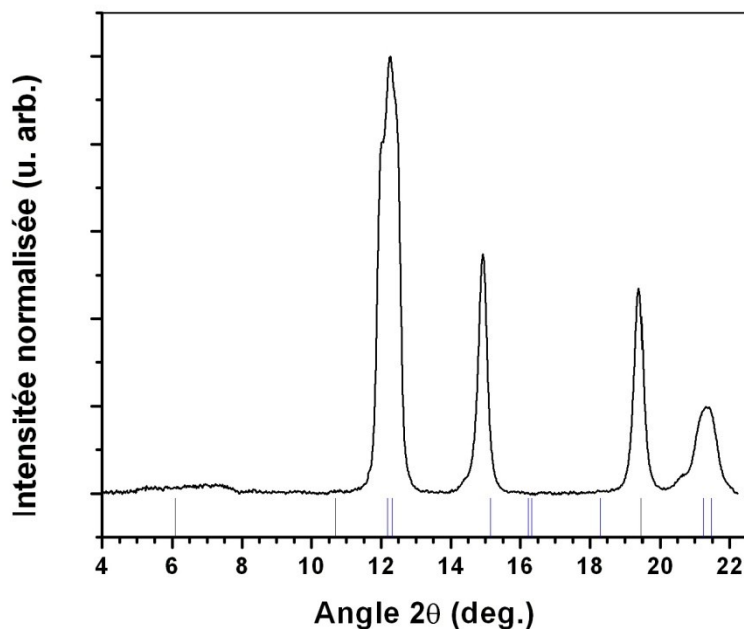


Figure 4.18 : Diffractogramme de la phase IBr-IV à 60 GPa. Les paramètres de réseau utilisés pour le calcul de l'histogramme (traits au bas de la courbe) sont présentés dans le tableau 4.7.

Caractéristiques structurales	Phase IBr-IV
Cellule unité	Tétraгонаle à corps centré
Paramètres de maille (a=b ; c) (Å)	2.7737±0.0026 ; 4.87±0.152
Groupe d'espace	P4mm (99)
Coordonnées atomiques (atome, positions Wyckoff ; coordonnées atomiques (x, y, z))	I ₁ , 1a, (0, 0, z) Br1, 1b (0.5, 0.5, z)
Volume par atome (Å ³)	17.913

Tableau 4.8 : Caractéristiques structurales de la phase IBr-IV à 60 GPa utilisés pour le calcul de l'histogramme de la figure 4.18.

4.4.2 Tendances vers une transition de phase

Au chapitre 2, nous avons mentionné que la dernière phase de la séquence structurale de l'iode, la phase I₂-IV, possède une cellule unité cubique à faces centrées. La transition d'une structure tétraгонаle à corps centré à une structure cubique à faces centrées (CFC) a été observée dans l'iode; cette transition a été observée à plus basse pression, est donc attendue dans le solide d'IBr à plus haute pression. Cette transition de phase correspond au rapprochement des raies du diffractogramme ayant comme indices de Miller (200) et (002) car pour une cellule cubique, a est égal à b qui est égal à c . La séquence structurale observée à travers les phases de l'IBr mentionnées précédemment permet de prédire une pression à laquelle cette transition se produirait : une valeur supérieure à 65 GPa i.e. la pression maximale atteinte dans nos expériences. Une valeur de pression supérieure n'a pu être atteinte en raison d'une déformation prononcée des enclumes de diamant qui, si la pression avait été augmentée davantage, aurait résulté en une cassure des enclumes. Par conséquent, on ne peut que discuter d'une tendance vers une phase cubique à faces centrées en vertu de la diminution du nombre de pics observés dans le diffractogramme en plus de l'analogie avec la séquence structurale de l'iode. Cette tendance est illustrée à la figure 4.19.

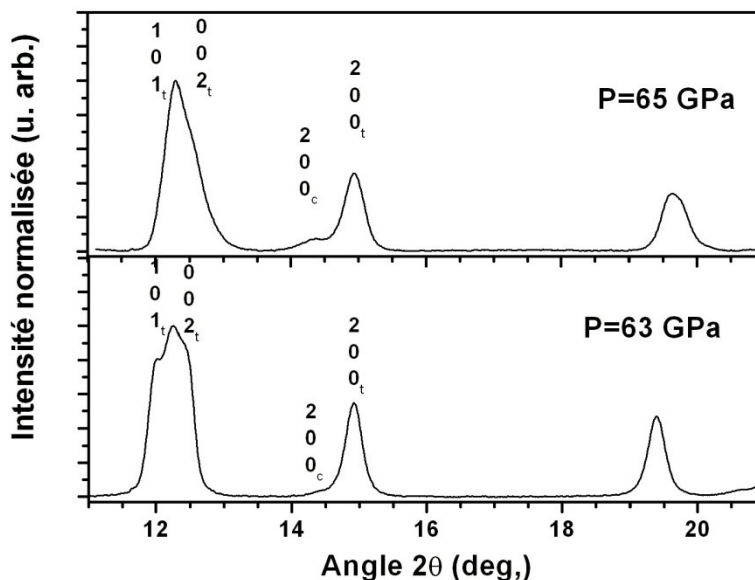


Figure 4.19 : Comparaison entre les diffractogrammes mesurés à 63 et 65 GPa. Bas : Diffractogramme de la phase IBr-IV mesuré à 63 GPa. On note la présence d'une épaule à la raie $(200)_t$, suggérant l'émergence d'une nouvelle raie associée à une nouvelle phase. Haut : Diffractogramme de la phase IBr-IV mesuré à 65 GPa. On remarque le déplacement des raies $(002)_t$ et $(002)_c$ menant à une phase CFC, en analogie avec ce qui est rapporté par [Fujii *et al.*]¹⁵. Note : les indices t et c représentent les raies associées à la phase tétragonale et cubique, respectivement.

4.5 Analyse récapitulative

L'indexation des diffractogrammes discutée dans ce chapitre permet de tracer l'évolution du volume moyen par atome en fonction afin de déterminer les frontières de phase délimitant les caractéristiques structurales des phases denses de l'IBr. À partir des informations obtenues sur les différentes structures cristallines identifiées, nous sommes maintenant en mesure de décrire la séquence structurale du monobromure d'iode sous forme dense, obtenue par l'application de la pression à température ambiante. L'hypothèse de départ selon laquelle le comportement de l'IBr sous haute pression est semblable à celui de l'iode a permis de procéder à une analyse des diffractogrammes a donné des résultats permettant d'établir les similarités et les différences présentes entre les composés halogènes et inter-halogènes.

Premièrement, la longueur moléculaire du monobromure d'iode entraîne une dissociation moléculaire à une pression supérieure à celle de l'iode, en raison de la compression nécessaire pour rendre la distance inter-voisin égale à la longueur moléculaire. Cependant, le processus de dissociation moléculaire résulte en une modulation incommensurable dans la structure, ce qui a été suggéré par la présence de pics satellites dans les diffractogrammes. Les transformations de phase subséquentes dans le solide d'IBr sont analogues à la séquence structurale observée dans l'iode car la substitution d'une molécule diatomique ayant deux atomes différents à une molécule diatomique ayant deux atomes identiques n'a pas semblé altérer la séquence de transformations structurales connue dans les composés halogènes.

Deuxièmement, un état métallique n'a pu être caractérisé en raison de l'absence de données pertinentes à cet effet. Par contre, nous savons que la métallisation de l'iode se produit à 20.6 GPa, soit à une pression inférieure de 0.4 GPa par rapport à la dissociation moléculaire¹². Dans le cas du brome, la métallisation a été prédite théoriquement pour survenir à 75 GPa¹⁶ et la dissociation moléculaire a été observée à 80 GPa¹⁷, ce qui représente une différence de 5 GPa entre ces deux transitions de phase. Pour le brome, la différence entre la métallisation et la dissociation moléculaire est associée à la courte longueur moléculaire de 2.28 Å aux conditions ambiantes, ce qui diffère de façon significative avec la longueur moléculaire de 2.72 Å de l'iode à conditions ambiantes. La longueur d'une molécule halogène ou inter-halogène devrait influencer de façon significative la pression nécessaire pour induire une métallisation par recouvrement des fonctions d'onde moléculaires. On peut donc supposer que la différence de pression entre la métallisation et la dissociation moléculaire pour l'IBr se situe quelque part entre 0.4 et 5 GPa, ce qui implique que la métallisation devrait se produire entre 23 et 27 GPa.

Troisièmement, la présence de conditions non-hydrostatiques de pression a, quant à elle, influencé de façon significative l'analyse des diffractogrammes de l'IBr en raison des effets d'élargissement de raies dû aux contraintes uniaxiales exercées sur l'échantillon; ceci a induit une

certaine marge d'erreur de l'évaluation de la pression imputable d'une part à la convolution des deux raies de luminescence rubis et d'autre part à la valeur locale de pression obtenue dans l'échantillon par la luminescence rubis. Par conséquent, les valeurs de pressions mesurées à 60 GPa possèdent une incertitude de l'ordre de quelques gigapascals, une valeur supérieure à l'incertitude associée à l'instrumentation, qui est de 0.1 GPa.

4.5.1 Diagramme de phase et description de la séquence structurale du solide dense d'IBr

Le graphique du volume moyen par atome en fonction de la pression est présenté à la figure 4.20. Afin d'établir une séquence structurale semblable à celle de l'iode, il est nécessaire de suggérer les frontières de phases associées aux différentes transitions de phase de l'IBr. La phase IBr-I subit une transformation de phase aux alentours de 30 GPa, où la compression provenant plus significativement des axes a et b transforme la cellule orthorhombique à faces centrées de groupe d'espace **Cmc2₁** (36) en une cellule unité orthorhombique à faces centrées de groupe d'espace proposé dans ce travail, soit **Pmm2** (25). Le caractère de la phase IBr-II est suggéré comme atomique en raison des similarités établies entre les séquences structurales de l'iode et de l'IBr. La structure cristalline de la phase IBr-II développe une modulation incommensurable associée à un ordre longue portée dans le solide. Cette modulation, identifiable par la présence de pics satellites dans le diffractogramme, diminue d'importance à mesure que la pression est augmentée sur l'échantillon. La disparition de la modulation est observée vers 49 GPa, où la cellule unité passe d'une cellule unité orthorhombique à faces centrées à une structure orthorhombique à corps centré. La cellule unité de la phase IBr-III obéit au groupe d'espace **Pmna** (53) et est caractérisée par des valeurs très semblables des longueurs des axes cristallins a et c , permettant de prédire le passage vers une structure tétragonale à plus haute pression. À 60 GPa, la cellule unité de la phase IBr-III se transforme en une tétragonale à corps centré. La phase IBr-IV possède un groupe d'espace **P4mm** (99) causé par le rapprochement des valeurs de paramètres de réseau a et c . À des pressions supérieures à 65 GPa,

il est raisonnable de dire que la phase IBr subisse une transition de phase vers une structure cubique à faces centrées. Nos données indiquent cette tendance.

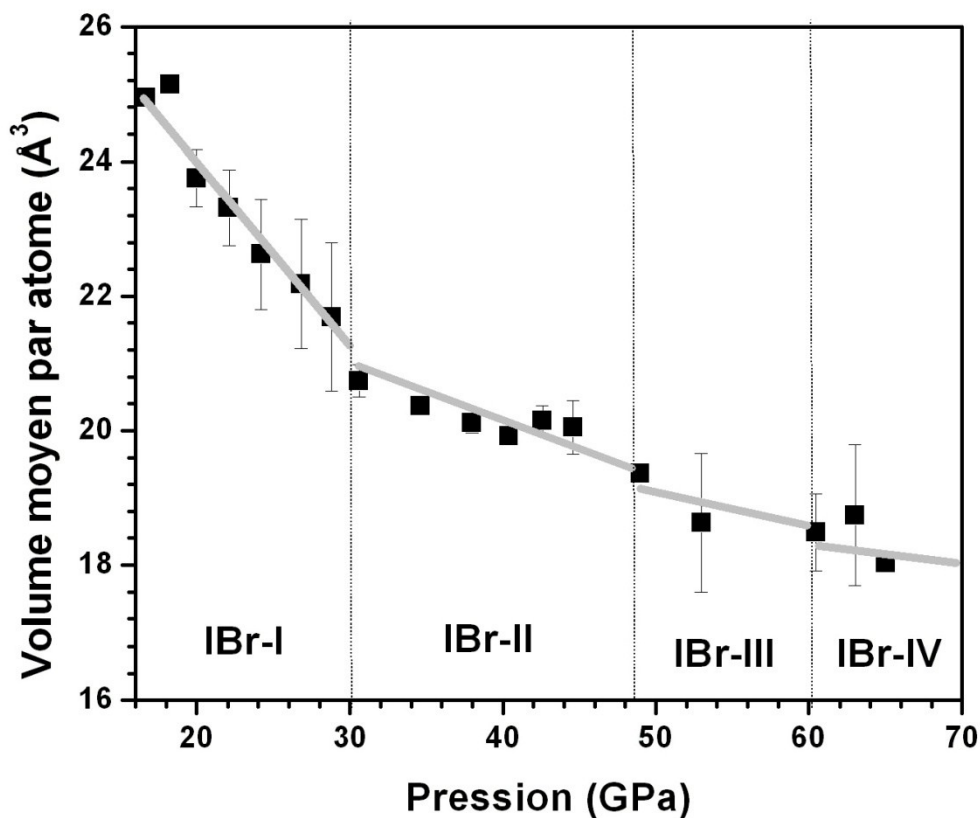


Figure 4.20 : Diagramme de volume moyen par atome en fonction pour le solide d'IBr pour des pressions allant de 16 à 65 GPa.

4.5.2 Distances inter-réticulaires vs P pour toutes les phases observées

Le graphique des distances inter-réticulaires en fonction de la pression est présenté à la figure 4.21. Tel mentionné dans la section 4.1.3, la distance des plans inter-réticulaires nous informe sur la variation des distances interatomiques des phases observées dans l'IBr. Bien qu'il nous soit impossible dans ce travail d'établir de façon quantitative la variation exacte des distances interatomiques en fonction de la pression, compte tenu de la qualité des diffractogrammes, nous pouvons faire correspondre le déplacement en degrés (2θ) des raies observées dans le

diffractogramme aux distances inter-réticulaires pour l'ensemble des diffractogrammes mesurés pour l'échantillon d'IBr. Pour une gamme de pression comprise entre 15 et 65 GPa, le nombre de distance inter-réticulaires varie selon les différentes phases observées dans la séquence structurale de l'IBr pour deux raisons : le changement du nombre d'atome par cellule unité des phases de la séquence et la contraction des axes cristallographiques subies par une augmentation de la pression appliquée sur l'échantillon.

Le solide d'IBr possède quatre molécules dans sa cellule unité à température et pression ambiantes, tel que spécifié auparavant pour la phase IBr-I. Lors de la dissociation moléculaire se produisant à 30 GPa, le nombre distances interatomiques est réduit en raison du passage de la phase IBr-I qui contient huit atomes à la phase IBr-II qui en contient quatre. La présence de la modulation incommensurable modifie les valeurs de certaines distances interatomiques, représenté par le quadrilatère sur la figure 4.21. Ce quadrilatère illustre l'intervalle des distances inter-réticulaires de la phase IBr-II affectées par la modulation en plus d'avoir une largeur diminuant en fonction de l'impression en raison de la diminution de la fréquence de la modulation incommensurable. Le passage de la phase IBr-II vers la phase IBr-III à 49 GPa entraîne également une diminution du nombre de distance interatomique en raison de la transition d'une structure comprenant quatre atomes à une structure en comptant deux. Le passage de la phase IBr-III vers la phase IBr-IV à 60 GPa se traduit par la conservation du nombre de distances interatomiques pertinentes en raison de la continuité du caractère corps centré des structures orthorhombique (IBr-III) et tétragonale (IBr-IV). Étant donné que la phase cubique à faces centrées a été prédite pour survenir à une pression supérieure à 65 GPa, le nombre de distances inter-réticulaires présentes dans la figure 4.21 devrait être réduit lors du passage vers la phase cubique pour montrer le rapprochement des atomes dans cette phase.

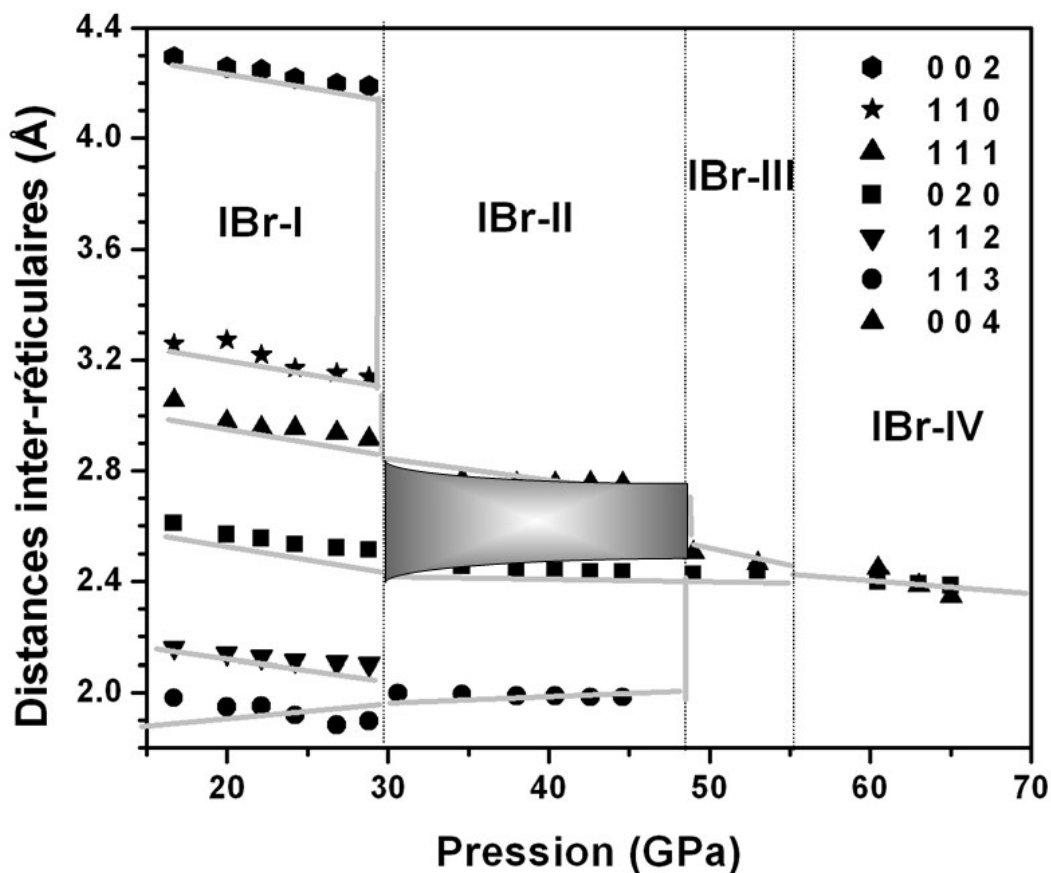


Figure 4.21 : Distances inter-réticulaires du solide d'IBr comprises entre 1.8 et 4.4 Å, pour le solide d'IBr en fonction entre 15 et 65 GPa. Les différents symboles représentent les distances inter-réticulaires soupçonnées d'être associées aux mêmes distances interatomiques pour toutes les phases observées dans ce travail. Les traits en gris sont tracés pour illustrer le rapprochement des plans d'atomes des phases IBr-I, IBr-II, IBr-III et IBr-IV.

Finalement, compte tenu que les informations provenant des figures 4.20 et 4.21 sont complémentaires, nous sommes parvenus à décrire qualitativement la séquence structurale du monobromure d'iode sous sa forme dense. Bien que les difficultés importantes rencontrées dans l'analyse des résultats, imputables à la qualité des données, nous sommes confiants que les différents arguments présentés dans cette analyse, en combinaison avec de futures mesures de DRX, permettront de dresser un portrait complet et exact de la séquence structurale de l'IBr.

Références

- ¹ L.N. Swink and G.B. Carpenter, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **24**, 1702-1702 (1968).
- ² S. Desgreniers and K. Lagarec, *Journal of Applied Crystallography* **27**, 432 (1994).
- ³ O. Fujihisa, H. Fujii, Y. Takemura, K. Shinomura, *Journal of Physical Chemistry Solids* **56**, 1 (1995).
- ⁴ R.L. Fujii, Y. Ohishi, Y. Onodera, A. Takeura, K. Reichlin, *Japanese Journal of Applied Physics* **24**, 606 (1985).
- ⁵ R.J. Angel, in *High Pressure Crystallography* (Nato Science Series, 2004), p. 21.
- ⁶ M. Eremets, *High Pressure Experimental Methods* (Oxford Science Publications, 1996), p. 381.
- ⁷ H.M. Rietveld, *Acta Crystallographica* **22**, 151 (1967).
- ⁸ H.Z. Cummins, *Physics Reports* **185**, 211 (1990).
- ⁹ K. Takemura, *Z. Kristallogr.* **219**, 749 (2004).
- ¹⁰ <http://www.cryst.ehu.es/>.
- ¹¹ M. Dušek, V. Petříček, M. Wunschel, R.E. Dinnebier, and S. van Smaalen, *Journal of Applied Crystallography* **34**, 398 (2001).
- ¹² J.D. K. Takemura Minomura, S. Shinomura, O. Fujii, Y. Axe, *Physical Review B* **26**, 998 (1982).
- ¹³ W. a Dollase, *Journal of Applied Crystallography* **19**, 267 (1986).
- ¹⁴ A. Fujii, Y. Hase, K. Ohishi, Y. Fujihisa, H. Hamaya, N. Onodera, *Solid State Communications* **59**, 85 (1986).
- ¹⁵ A. Fujii, Y. Hase, K. Hamaya, N. Ohishi, Y. Onodera, *Physical Review Letters* **58**, 796(1987).
- ¹⁶ D. Duan, Y. Liu, Y. Ma, Z. Liu, T. Cui, B. Liu, and G. Zou, *Physical Review B* **76**, 1(2007).
- ¹⁷ T. Fujii, Y. Hase, K. Ohishi, Y. Fujihisa, H. Hamaya, N. Takemura, K. Shinomura, O. TKikegawa, T. Amemiya, Y. Matsushita, *Physical Review Letters* **63**, 536 (1989).

Chapitre 5 : Sommaire

5.1 Rappel des résultats importants

Dans ce mémoire, nous avons étudié les caractéristiques structurales du composé d'IBr sous haute pression. Les mesures de DRX effectuées sur l'IBr à l'intérieur comprimé grâce à la CED nous ont permis de caractériser les différentes phases cristallines observées par les diffractogrammes mesurés expérimentalement. Ainsi, quatre différentes phases ont été identifiées et étudiées : Les phases IBr-I, IBr-II, IBr-III et IBr-IV. La phase IBr-I est présente dans une gamme de pression allant de la pression atmosphérique jusqu'à environ 30 GPa. Cette phase est caractérisée par la nature moléculaire de sa structure, causant ainsi une répulsion coulombienne supplémentaire selon l'axe c dû à l'empilement des molécules d'IBr dans le plan formé par les axes a et b .

À 30 GPa, nous avons observé une transition de phase du premier ordre présentant deux caractéristiques majeures: l'émergence du caractère monoatomique du solide d'IBr et la présence d'une modulation incommensurable dans la structure cristalline. L'indexation de la structure de la phase IBr-II a été effectuée sur base comparative avec la phase I_2 -V, phase analogue à IBr-II. La cellule unité proposée est une orthorhombique à faces centrées possédant quatre atomes et obéissant au groupe d'espace **Pmm2** (25). Nous avons été en mesure d'imputer la présence de pics observés dans les diffractogrammes et non-identifiés, en particulier ceux présents dans une bande de raies diffuses entre 10 et 13 degrés (2θ), aux raies satellites associées à la modulation incommensurable s'ajoutant à la structure. Nous suggérons par la suite que l'accroissement de la pression entraîne une diminution de l'importance de la modulation, ce qui en principe mène à la disparition de celle-ci; la disparition progressive des raies satellites dans les diffractogrammes mesurés permet d'en venir à cette conclusion.

À 49 GPa, nous avons identifié une troisième phase, la phase IBr-III en raison de la disparition complète des raies satellites combinée à la réduction du nombre de pics observés; les résultats

suggèrent l'apparition d'une phase de symétrie plus élevée. Nous avons proposé alors une cellule unité de la phase IBr-III comme étant une orthorhombique à corps centré possédant deux atomes et obéissant au groupe d'espace **Pmna** (53). Pour cette phase, nous avons également procédé de façon comparative avec la phase I₂-II.

La valeur rapprochée de deux axes *a* et *c* de la cellule unité de cette phase nous a permis de spéculer sur la présence éventuelle d'une phase à structure tétragonale. À 60 GPa, nous avons été en mesure d'identifier la présence de cette structure dans les diffractogrammes de l'IBr. Nous avons ainsi proposé une cellule unité de la phase IBr-IV comme en étant une de symétrie tétragonale à corps centré possédant deux atomes et obéissant au groupe d'espace **P4mm** (99). Là encore, nous avons procédé de façon comparative avec la phase I₂-III. La pression maximale atteinte a été 65 GPa, ce qui nous laisse présager l'émergence d'une phase cubique à faces centrées à plus haute pression.

5.2 Contribution scientifique à la problématique initiale

Dans ce travail, nous avons été en mesure de revisiter l'étude des composés inter-halogènes sous leur forme dense à l'aide de techniques de mesure modernes, ayant une meilleure précision. Notre étude a permis de découvrir un certain nombre de nouvelles phases analogues aux composés halogènes sous leurs formes denses. Cela suggère que la séquence structurale des composés inter-halogènes montre une phase moléculaire et des phases à caractère atomique, similaires à celles rapportées pour l'iode. À l'aide de la technique de diffraction des rayons X en utilisant le rayonnement synchrotron, nous avons réussi à mettre en évidence ce qui semble être une phase présentant une modulation incommensurable. L'observation de cette phase permet d'inscrire la séquence structurale du composé inter-halogène d'IBr dans la lignée directe des composés halogènes purs, entre les séquences structurales du brome et de l'iode, exception faite de certains cas particulier liés à la nature ionique de la liaison chimique. Les besoins spécifiques du solide d'IBr en termes de préparation d'échantillon pour

les mesures de DRX à l'intérieur de la CED ont aussi été satisfaites. La nature instable de la molécule d'IBr a nécessité l'adaptation des techniques de préparation conventionnelles afin de préserver l'intégrité chimique du composé. La caractérisation chimique de l'IBr par DRX a été couronnée de succès, ce qui donne une légitimité au processus de chargement des échantillons.

5.3 Perspectives de recherche

Toute étude n'est jamais complètement terminée. Pour la suite de la recherche, plusieurs améliorations devraient être apportées afin d'approfondir la compréhension de la séquence structurale du monobromure d'iode. Une partie des améliorations à apporter se situe dans la préparation des échantillons, ce qui permettra d'améliorer la qualité des images de diffraction obtenues et ainsi obtenir des diffractogrammes pouvant être analysés par les méthodes d'affinement conventionnelles. L'utilisation des méthodes d'affinement permettra par la suite faire une analyse entièrement quantitative des données. De plus, nous pourrions procéder à faire d'autres types de mesures destinés à déterminer les autres propriétés physiques de l'IBr dense. Entre autres, on suggère des mesures d'absorption des rayons X pour déterminer l'évolution de l'environnement chimique dans la structure cristalline en fonction de la pression, et des mesures de transport électrique en fonction de la pression afin de déterminer avec exactitude la métallisation de l'IBr. Le laboratoire de physique des solides denses se spécialise aussi en spectroscopie Raman, ce qui devrait être effectué afin d'étudier les vibrations atomiques du réseau en fonction en vue de décrire plus en détail les transitions de phases décrites dans ce mémoire.

Dans ce travail, la présence de conditions non-hydrostatiques de pression a causé un élargissement important des raies de diffraction, ce qui a empêché d'obtenir une qualité nécessaire de données afin de pouvoir extraire un maximum d'information. Pour remédier à ce problème, il faudra remédier aux contraintes uniaxiales par l'utilisation d'un milieu de transmission de pression adéquat. À

cet égard, l'addition d'un élément inerte tel l'hélium dans la chambre de compression permettrait d'obtenir des conditions hydrostatiques de pression, ce qui ne pourrait qu'améliorer la largeur des raies. De plus, la présence de conditions hydrostatiques améliorerait le signal de luminescence rubis, permettant ainsi une meilleure fiabilité dans l'évaluation de la pression à l'intérieur de la chambre de compression.

Ensuite, améliorer la qualité de la poudre pourrait ensuite aider à résoudre le changement d'intensité relative des raies de diffraction dû à l'orientation préférentielle des cristallites. Pour ce faire, une procédure destinée à diminuer la taille des cristallites a été initialisée, notamment grâce à l'installation d'un montage de vidéo-microscopie à l'intérieur d'une boîte à gants scellé hermétiquement et contenant un gaz inerte. Le développement de cette technique demeure cependant au stade embryonnaire, car la propension du solide à se décomposer pourrait également être affectée par le concassement des grains d'IBr à basse température.

Enfin, grâce aux changements suggérés précédemment, il serait sans doute possible d'obtenir des résultats permettant une étude approfondie de la séquence structurale de l'IBr. Afin de fixer un standard de qualité, le but d'un travail futur pourrait être celui d'obtenir des données de diffraction des rayons X aussi concluantes que celles obtenues pour l'iode à haute pression par Takemura et ses collaborateurs¹, tel qu'illustré à la figure 5.1.

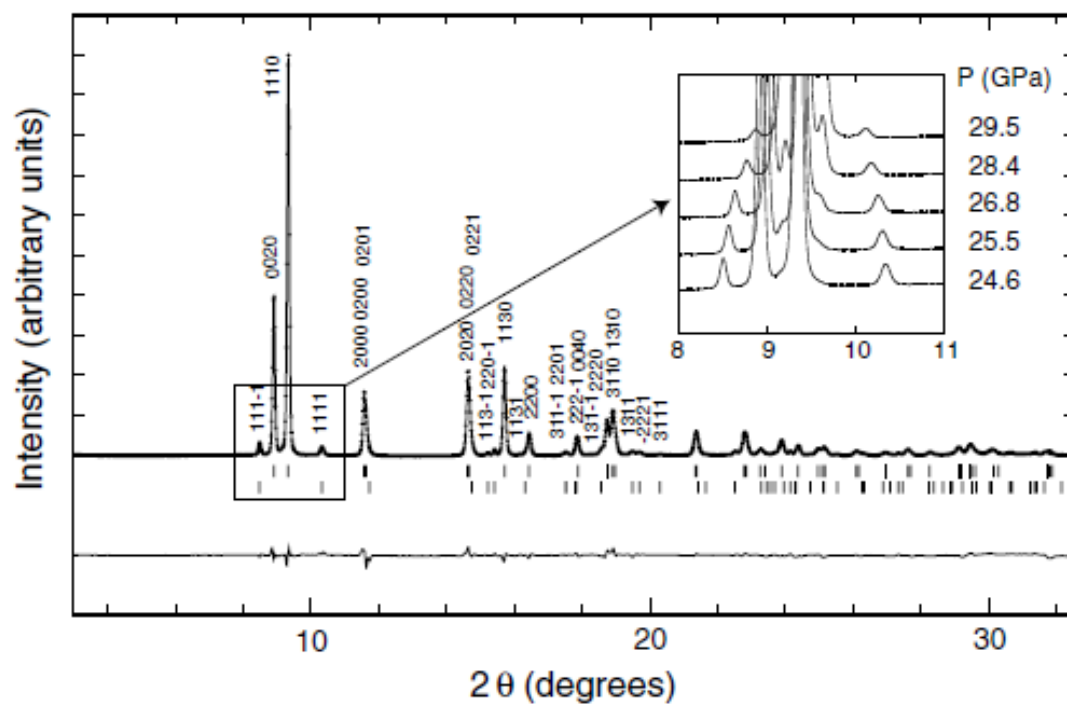


Figure 5.2 : Diffractogramme de la phase I₂-V de l'iode répondant aux critères de qualité permettant d'effectuer une analyse quantitative approfondie des diffractogrammes. Image tirée de [Takemura *et al.*]¹.

Références

¹ K. Takemura, Z. Kristallogr. **219**, 749 (2004).