
**Techniques expérimentales et
développements
méthodologiques**

Ce chapitre est consacré aux deux outils expérimentaux utilisés au cours de ce travail : les autoclaves à chauffage interne (ACI) et les cellules à enclumes de diamants (CED).

La première partie présente les deux types d'ACI que nous avons utilisés, l'un dit « classique » et l'autre « transparent ».

La deuxième partie présente les CED d'un point de vue général puis la CED de type Bassett utilisée pour cette étude. La fin de ce chapitre est dédiée à la technologie des diamants implantés adaptée aux CED, permettant un contrôle précis de la pression et de la température.

A. Les autoclaves à chauffage interne

Les autoclaves à chauffage interne (ACI) sont des enceintes haute pression hermétiques qui permettent d'amener un échantillon sous une pression de gaz et sous une température contrôlées. Ils sont appelés chauffage interne car le four lui-même est sous pression. Ce type d'outil est utilisé depuis les années 50 pour réaliser des expériences pour des pressions allant jusqu'à 10 kbar et des températures allant jusqu'à 1500°C (Holloway, 1971).

L'avantage majeur des ACI par rapport aux autres autoclaves est que le volume d'échantillon sous pression est grand, pouvant aller jusqu'à quelques cm³. Mais du fait de ce grand volume de gaz sous pression, les taux de refroidissement sont faibles, de l'ordre de 3°C.s⁻¹ pour les ACI classiques (Holloway & Wood, 1988). Des systèmes dits de « trempe rapide » ont été mis au point pour permettre un taux de trempe allant jusqu'à plusieurs centaines de degrés par secondes (Roux & Lefèvre, 1992 ; Holloway *et al.*, 1992).

Dans le cadre de ce travail, deux types d'autoclaves à chauffage interne ont été utilisés : l'un 'classique' équipé d'une trempe rapide, l'autre transparent.

A.1. Les autoclaves à chauffage interne à trempe rapide

Les ACI à trempe rapide que nous avons utilisés sont situés à l’Institut des Sciences de la Terre d’Orléans ISTO (Figure II.1). Ils ont été utilisés afin de réaliser des expériences d’hydratation à une pression de 3 kbar et une température de 1200°C (voir chapitre V.A).

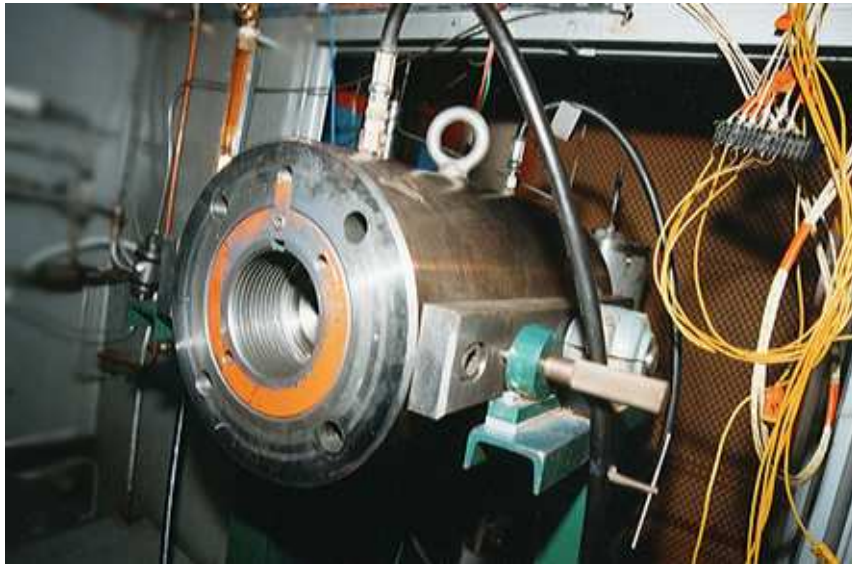


Figure II.1 – Photographie d’un autoclave à chauffage interne (ISTO)

Ces ACI sont constitués de deux cylindres en acier emboîtés entre lesquels passe un système de refroidissement d’eau. Les cylindres sont fermés par deux obturateurs à chaque extrémité. Ces obturateurs portent les différents passages pour les thermocouples et les alimentations du four, et assurent l’étanchéité de l’autoclave. Ils sont utilisés en position verticale. Le milieu de pression est l’argon (Ar). Le système de mise sous pression est constitué d’une pompe à air comprimé 0,5 kbar, d’un multiplicateur hydraulique 2 kbar et d’un deuxième multiplicateur hydraulique 10 kbar.

Afin d’assurer l’étanchéité de l’autoclave en pression, le corps de l’autoclave est scellé grâce à des joints de type Bridgman consistant en une alternance de joints téflon/caoutchouc/téflon (Bridgman, 1971). Cette configuration est optimale jusqu’à des pressions de 4 kbar, pression que nous n’avons pas dépassée. L’obturateur arrière possède un passage pour l’alimentation en gaz. L’obturateur avant possède 6 passages étanches pour les thermocouples (2), les alimentations du four (2) ainsi que l’alimentation des cannes de trempe (2). Ces passages sont réalisés grâce à des cônes métalliques en appui sur des cônes en plastique (PSU) pour assurer l’étanchéité sous pression.

La cellule sous pression est présentée schématiquement dans la Figure II.2. Celle-ci est située dans le corps de l'autoclave, elle est constituée d'un four et d'un système de trempe rapide.

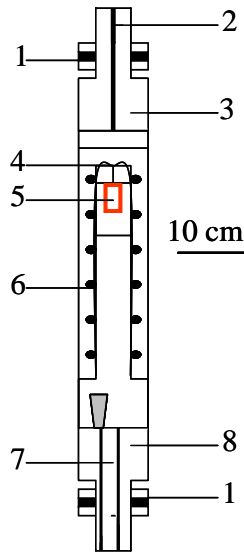


Figure II.2 – Schéma de la cellule sous pression : [1] joints Bridgman ; [2] alimentation en gaz ; [3] obturateur arrière ; [4] cannes de trempe rapide ; [5] chambre à échantillon ; [6] four (résistances de Mo) ; [7] connexions électriques (thermocouples, four et cannes de trempe) ; [8] obturateur avant

Les différents fours utilisés sont constitués de deux enroulements de fils de molybdène (Mo), en double spirale, autour d'un moufle Inconel 600 (voir Roux *et al.*, 1994 ; Champallier, 2005). Ce double enroulement permet de contrôler précisément la zone chaude du four. Deux thermocouples sont placés respectivement en haut et en bas de la zone chaude. Cela permet d'ajuster les résistances indépendamment l'une de l'autre pour diminuer au maximum les gradients thermiques dans la chambre à échantillons.

La zone chaude est longue de 5 cm, assurant sur cette longueur une température homogène à $\pm 1^\circ\text{C}$. Les capsules introduites dans les ACI ont une longueur de 5 cm au maximum. On peut ainsi supposer que la température est homogène sur tout le volume d'échantillon.

Le système de trempe rapide a été décrit dans Roux & Lefèvre (1992). Ce système est constitué d'un porte échantillon, dans lequel sont placées les capsules de l'expérience. Ce porte échantillon, placé dans la zone chaude du four, est relié par un fil de platine (Pt) à deux cannes de trempe conductrices électriquement.

Lorsque l'on veut tremper les échantillons, le four de l'autoclave est coupé. Simultanément, un courant électrique est envoyé dans les deux cannes de trempe, faisant chauffer le fil de Pt qui se rompt ; le porte échantillon 'tombe' alors dans la partie froide de l'autoclave, assurant ainsi une trempe de l'ordre de $900^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A.2. L'autoclave à chauffage interne transparent

A.2.1. Dispositif expérimental

L'autoclave à chauffage interne transparent (ACIT) est un autoclave prototype inspiré de la technologie des ACI classiques (Figure II.3). Il a été mis au point au Laboratoire Pierre Süe (Massare *et al.*, 1987) et a été modifié pour cette étude (voir Gondé *et al.*, 2006 en annexe). La remise en fonctionnement, les tests et calibrations ont été réalisés en collaboration avec Dominique Massare.

Son originalité réside dans le fait qu'il est équipé de fenêtres transparentes, ce qui permet l'observation directe de l'échantillon en pression et en température pendant les expériences. Il n'est pas équipé d'un système permettant un refroidissement rapide.

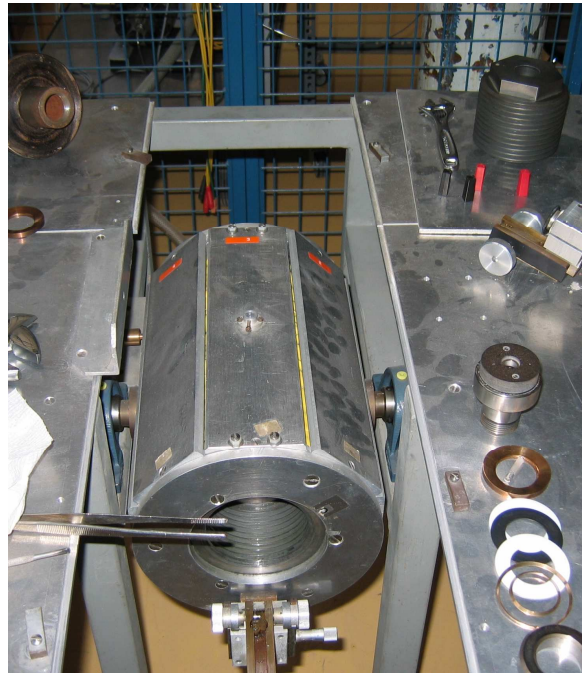


Figure II.3 – Photographie de l'autoclave à chauffage interne transparent (LPS)

L'autoclave est présenté schématiquement dans la Figure II.4, et consiste en un cylindre à parois fines en acier à hautes propriétés mécaniques (acier 819 AW). Il a un diamètre interne de 50 mm et un diamètre externe de 150 mm. Un système de refroidissement, constitué d'un tuyau en caoutchouc enroulé autour du cylindre externe, permet de maintenir le corps de l'autoclave à des températures inférieures à 100°C pendant les expériences, lorsque le four fonctionne. Le système de refroidissement est protégé par des plaques en acier fixées sur le corps de l'autoclave.

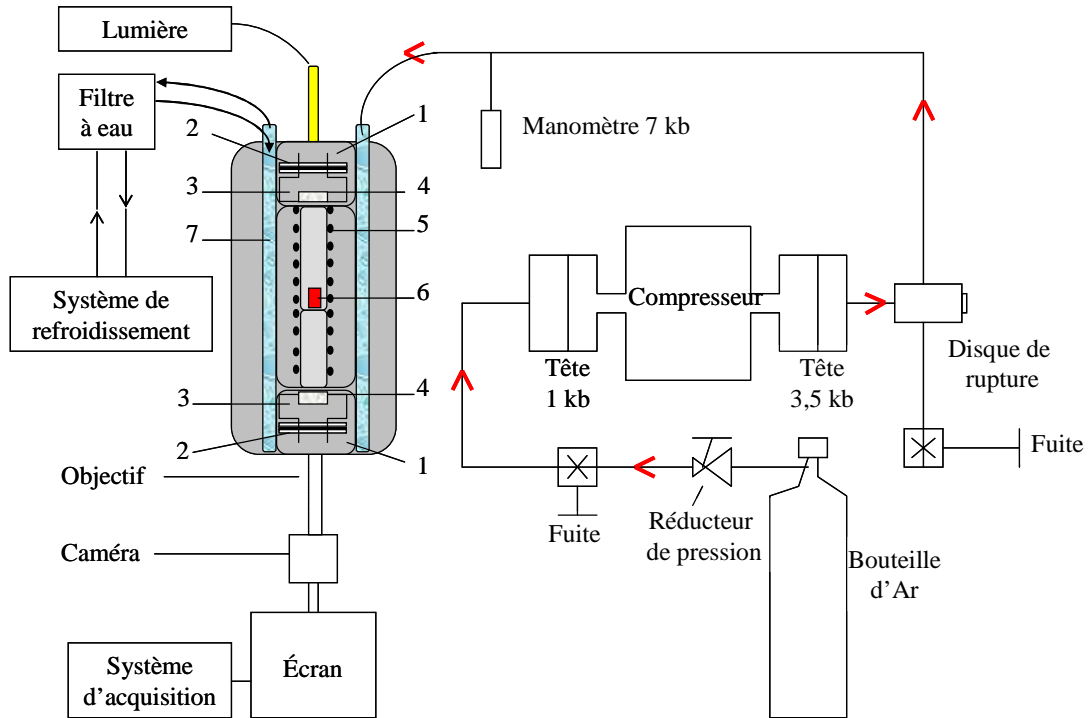


Figure II.4 – Schéma de principe du système de l'autoclave : [1] culasses ; [2] joints ; [3] obturateurs ; [4] fenêtres de saphir transparentes ; [5] four ; [6] échantillon ; [7] système de refroidissement

L'autoclave est scellé par des obturateurs et des joints de type Bridgman. Il est utilisé en position horizontale. Des fenêtres transparentes sont fixées sur les obturateurs le long de l'axe horizontal, et permettent l'observation de l'échantillon en pression et en température (Figure II.5).

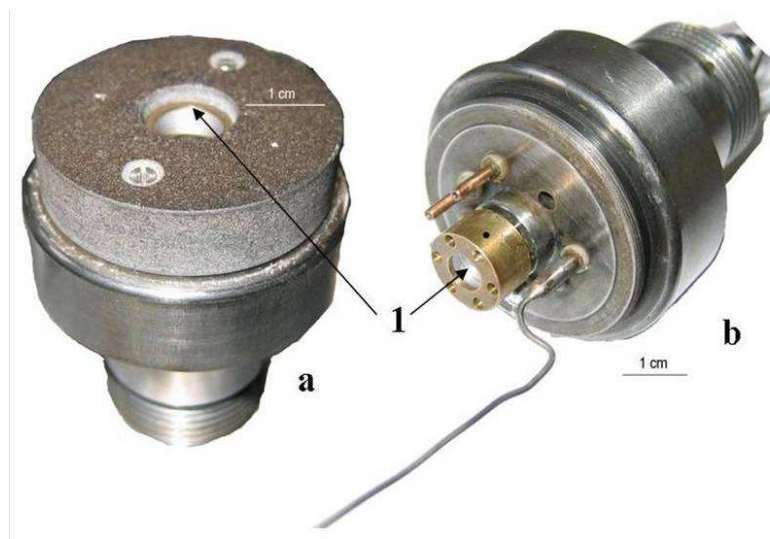


Figure II.5 – Photographies des deux obturateurs avant (a) et arrière (b) portant les fenêtres de saphir (1)

Pour l’observation, un objectif équipé d’un zoom variable (allant de 0,7x à 4,2x) et avec une distance de travail de 108 mm est positionné contre la fenêtre transparente de l’obturateur avant. L’objectif est couplé à un raccord vidéo qui permet un nouveau grossissement 2x. Le système d’acquisition vidéo est une caméra numérique noir et blanc avec un capteur 1/3'', de résolution 640x480. Ce système optique a été adapté à la configuration de l’autoclave, et notamment à l’encombrement de la culasse.

Le milieu de pression est l’Ar. La pression est obtenue par un surpresseur à membranes alimenté par de l’air comprimé. La pression du système est mesurée grâce à un capteur de pression positionné en sortie du surpresseur, et mesurée avec une précision de ± 20 bar.

La cellule sous pression de l’autoclave est constituée par deux obturateurs, un four et la chambre à échantillons (Figure II.6).

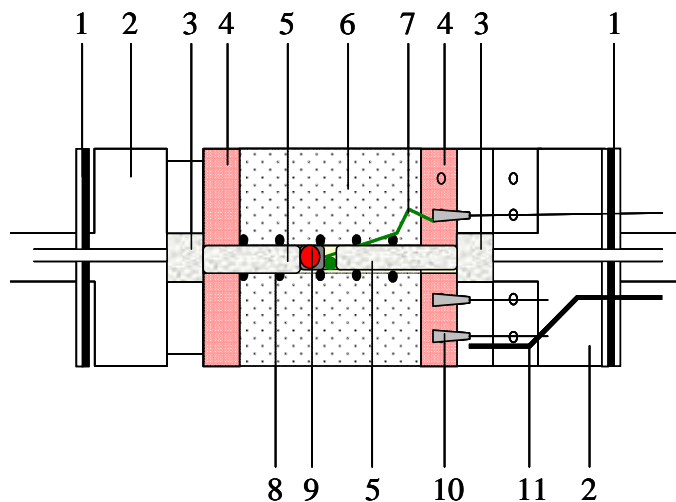


Figure II.6 – Schéma de la cellule haute pression : [1] joints Bridgman ; [2] obturateurs ; [3] fenêtres de saphir ; [4] pyrophyllite ; [5] barreaux de saphir ; [6] feuilles d’inox ; [7] thermocouple ; [8] résistance de tungstène-rhénium (WRe) ; [9] échantillon ; [10] contacts électriques (alimentation du four) ; [11] alimentation en gaz

Dans cet ACI, les obturateurs sont particuliers car ils sont percés en leurs centres pour porter des fenêtres de saphir transparentes et circulaires (8-12 mm de diamètre et 8 mm d’épaisseur) pour observer l’échantillon en pression et en température.

L’obturateur bas contient les ports pour deux thermocouples. L’un des thermocouples, de type S (Pt-PtRh10%), est positionné proche de la chambre à échantillons ; l’autre thermocouple, de type K (Chromel-Alumel) est placé sur la paroi externe de l’obturateur. L’obturateur contient

également 4 ports pour l'alimentation du four (dédoublé) et un port pour l'alimentation en gaz.

Les connexions se font par l'intermédiaire de cônes en cuivre-béryllium (Cu-Be), isolés électriquement du corps de l'obturateur par de petits cônes en plastiques emboîtés dans les passages.

Le four est constitué d'un tube d'alumine (Al_2O_3) de diamètre interne 5 mm, sur lequel on enroule une résistance chauffante de WRe (Figure II.7). Cette résistance chauffante est connectée à une alimentation électrique d'une puissance de 750 W (40 V - 19 A). Elle est isolée et fixée au tube d'alumine par une céramique résistante aux hautes températures. Des feuilles d'inox d'épaisseur 0,04 mm sont placées tout autour du tube afin de minimiser la convection du gaz et l'inertie thermique du four. Le four, dans l'obturateur arrière, est fixé à chaque extrémité par des rondelles en pyrophyllite, résistante aux hautes températures et à la compression.

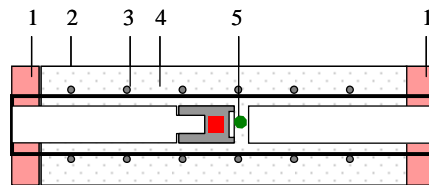


Figure II.7 – Schéma du four : [1] rondelles de pyrophyllite ; [2] four ; [3] résistance de WRe ; [4] feuilles d'inox ; [5] thermocouple

Au cours des expériences, on atteint communément des températures de l'ordre de 900°C à 1000°C. La température est mesurée par un thermocouple de type S, placé sur la fenêtre de saphir de la chambre à échantillons, avec une précision de $\pm 3^\circ\text{C}$. L'existence d'un gradient de température entre le point de mesure de la température et la chambre à échantillons est discutée dans le paragraphe A.2.2.

Différentes configurations de fours ont été testées afin d'obtenir les meilleures performances : faible inertie thermique (chauffe rapide) et résistance mécanique à la chauffe et à la pression (réalisation du plus grand nombre possible d'expériences avec un même four).

Pour cela, différents ciments résistants aux hautes températures (Al_2O_3 , magnésium MgO , nitrure d'aluminium NiAlO_3) et différents types de résistances chauffantes (WRe, W, Mo) ont été testées. La configuration optimale semble être une résistance chauffante en WRe,

recouverte par un ciment en NiAlO_3 . Des cylindres en pyrophyllite ont également été insérés autour du four dans l'obturateur, afin de limiter au maximum les espaces vides.

Le porte-échantillon est formé d'un tube de saphir stabilisé de 22 mm de long et 4 mm de diamètre (Figure II.8). En haut du tube supérieur, une tête faite en platine rhodié (Pt-PtRh10%) et percée pour porter une fenêtre en saphir forme une cavité dans laquelle on place l'échantillon. Le volume expérimental maximal correspond à un cylindre de 4 mm de diamètre et d'environ 3-4 mm d'épaisseur. Le tube supérieur est inséré dans le four, en contact avec le thermocouple, lui-même placé sur le tube inférieur de saphir.

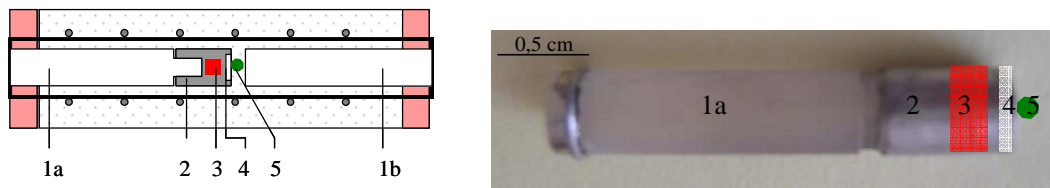


Figure II.8 - Schéma général de la chambre à échantillon : [1] a. barreau de saphir supérieur – b. barreau de saphir inférieur ; [2] tête en Pt-PtRh ; [3] échantillon ; [4] fenêtre de saphir ; [5] thermocouple

L'échantillon est placé dans la tête de la chambre à échantillons, entre deux fenêtres de diamant d'un diamètre 4 mm, d'épaisseur 500 μm (Figure II.9). Cette configuration permet de caler l'échantillon, et de minimiser les turbulences dues au gaz lors des expériences en P et T.

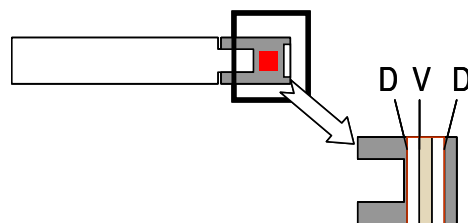


Figure II.9 – La chambre à échantillons

D = diamant, V = verre

Avant de réaliser les expériences de décompression, nous avons calibré la pression et la température de l'autoclave à chauffage interne en observant des transitions de phases de composés solides connus.

A.2.2. Calibration de la pression et de la température dans l'autoclave à chauffage interne transparent

Le thermocouple qui mesure la température est placé contre la rondelle de saphir de la chambre à échantillons, et n'est pas en contact direct avec la rondelle de verre silicaté. Il est donc probable qu'il existe un gradient de température entre ce point de mesure et l'échantillon (Figure II.8).

Deux séries d'expériences ont été réalisées. La première série de mesures concerne des transitions de phase dans des gammes de pression allant de 0 à 3 kbar et pour des températures allant jusqu'à 600°C. Ces conditions ne sont pas représentatives des conditions P-T de nos expériences, mais sont importantes pour déterminer la précision des mesures de la pression et de la température. Pour cela, nous avons observé la transition alpha-beta du Iodure d'Argent (AgI) pour une gamme de pression allant de 0 à 3 kbar et pour une température maximale de 150°C, et la transition de l'Aluminate de Lanthane (LaAlO_3), pour des températures de 500 à 600°C.

La deuxième série de mesures concerne la transition de composés dans des conditions P-T similaires à celles de nos expériences. Ainsi, la fusion de l'Argent (Ag) a été étudiée, pour des pressions allant de 0 à 3 kbar et des températures allant de 900 à 1000°C.

Les différentes transitions de phases étudiées, ainsi que leur domaine de pression (0-3 kbar) et de température (0-1000°C) sont résumées dans le Tableau II.1.

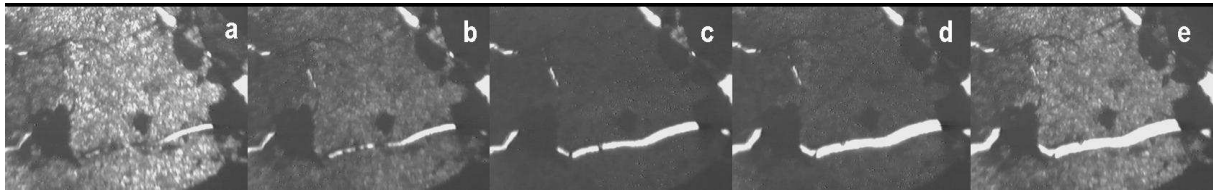
Tableau II.1 – Résumé des domaines P-T des composés utilisés pour la calibration

Composé	Iodure d'Argent AgI	Aluminate de Lanthane LaAlO_3	Argent Ag
Type de transition	Transitions α - β et β - α	Système rhomboédrique à cubique	Fusion
Gamme de P	0 – 3000 bar	800 – 3000 bar	500 – 3000 bar
Gamme de T	0 – 150 °C	500 – 600 °C	900 – 1000°C

A.2.2.1 Température de 20 à 150°C – Iodure d'argent

La vérification de la mesure de la pression, ainsi que la mesure du gradient de température pour $T < 150^{\circ}\text{C}$ a été réalisée en observant la transition de phase de AgI pour une pression allant de la pression atmosphérique à 3 kbar.

Des morceaux de AgI sont placés dans la chambre à échantillons de l'autoclave et les transitions α - β et β - α sont observées. On se place à une pression donnée et l'on fait varier la température. Deux cycles sont réalisés : le premier cycle consiste à augmenter la température pour observer la transition β - α ; le deuxième cycle consiste à diminuer la température pour observer la transition α - β . Le processus est instantané et dure typiquement 1 à 2 secondes (Figure II.10, Figure II.11, Tableau II.2).



**Figure II.10 – Transition $\alpha \rightarrow \beta$ de AgI
($P = 2,96$ kbar – $T = 100^{\circ}\text{C}$)**

La Figure II.11.a (triangles pleins et vides) présente les résultats obtenus pendant les cycles de température croissante. On observe un bon accord entre les valeurs théoriques (Mellander *et al.*, 1981) obtenues par conductivité électrique et par mesure par coloration différentielle et nos données expérimentales. Les deux courbes de la Figure II.11.a représentent les points expérimentaux pour deux fours différents. Pour le four n°0 (triangles vides), le gradient de température est de $\pm 5^{\circ}\text{C}$ au maximum. Pour le four n°5 (triangles pleins), le gradient de température est en moyenne de 4°C .

La Figure II.11.b présente les résultats obtenus pour les transitions de phase pendant les cycles de température décroissante. Les transitions de phase durant ce cycle se font avec un certain retard, la courbe est décalée : c'est un phénomène d'hystérésis. Le gradient de température pour le four n°0 est alors de 9°C en moyenne.

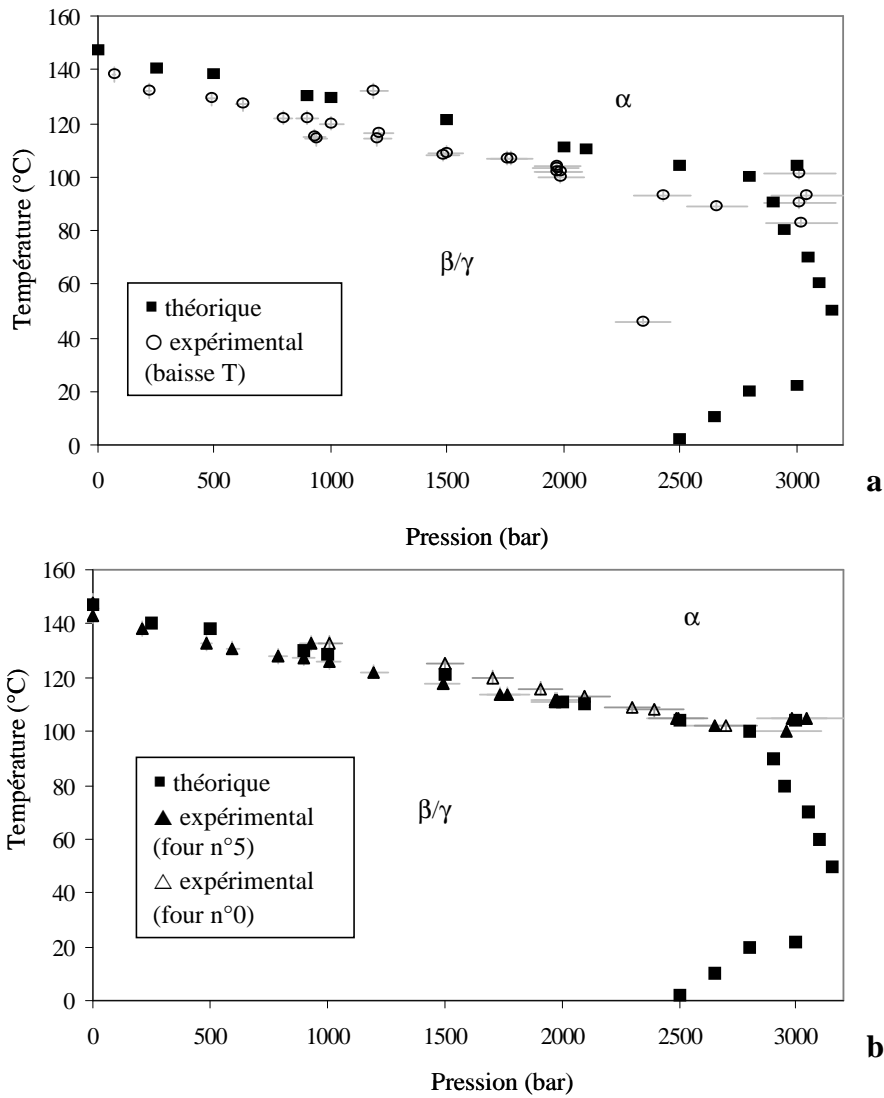


Figure II.11 – Diagrammes de phase P-T de AgI en fonction (a) de la hausse de température ou en fonction (b) de la baisse de température

La température mesurée dans la chambre à échantillons est très proche de la température théorique : le gradient de température, pour $T < 150^{\circ}\text{C}$, est inférieur à 10°C , et est indépendant de la pression. Ce gradient de température est spécifique à chaque four.

Tableau II.2 – Données théoriques et expérimentales sur les transitions de phase de AgI

Données théoriques		Données expérimentales					
Mellander <i>et al.</i> (1981)		T croissante four n°0		T croissante four n°5		T décroissante four n°0	
P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)
0	147	0	143	1011	133	3022	83
250	140	0	148	1503	125	2340	46
500	138	214	138	1706	120	2425	93
900	130	485	133	1909	116	1183	132
1000	129	598	131	2098	113	1207	116
1500	121	789	128	2301	109	936	114
2000	111	901	127	2398	108	929	115
2100	110	932	133	2494	105	3014	101
2500	2	1006	126	2700	102	3046	93
2500	104	1200	122			3014	90
2650	10	1492	118			2660	89
2800	20	1739	114			1988	100
2800	100	1771	114			1983	102
2900	90	1968	111			1974	102
2950	80	1970	112			1971	104
3000	22	1981	112			1967	103
3000	104	2485	105			1777	107
3050	70	2655	102			1758	107
3100	60	2960	100			1497	109
3150	50	2982	105			1482	108
3250	40	3046	105			1200	114
3500	35					1003	120
3500	119					899	122
3700	30					793	122
3900	20					619	127
4000	15					490	129
4000	129					217	132
4250	0					67	138
4500	140					3690	103
5000	150						

A.2.2.2. Température entre 500 et 600°C – Aluminate de lanthane

Afin de mesurer le gradient de température pour des températures intermédiaires entre 500 et 600°C, nous avons observé le changement de système cristallin de l'aluminate de lanthane (LaAlO_3), pour une pression variable allant de 800 à 3000 bar.

Cette transition de phase à pression atmosphérique a lieu à 540°C (Hayward *et al.*, 2005). Les données théoriques existantes montrent que la pente de la variation de la température de la transition de phase en fonction de la pression est négative (Bouvier & Kreisel, 2002 ; Angel *et al.*, 2005).

De la même manière que pour AgI, nous avons réalisé deux cycles à une pression donnée : un cycle de température croissante et un cycle de température décroissante.

Nos données expérimentales sont données dans le Tableau II.3 et présentées dans la Figure II.12.

Tableau II.3 – Données expérimentales des transitions de phase de LaAlO_3

Données expérimentales			
T croissante four n°0		T décroissante four n°5	
P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)
1006	561	1008	556
1013	562	1515	543
1516	558	2013	544
1518	558		
2011	555		
2015	554		
2500	550		
2505	549		
2995	545		
3000	545		

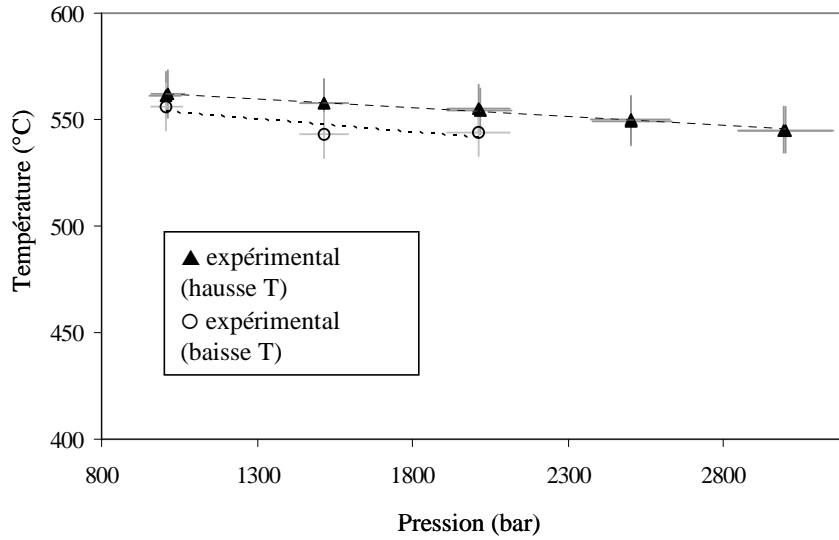


Figure II.12 – Diagrammes de phase P-T de LaAlO₃

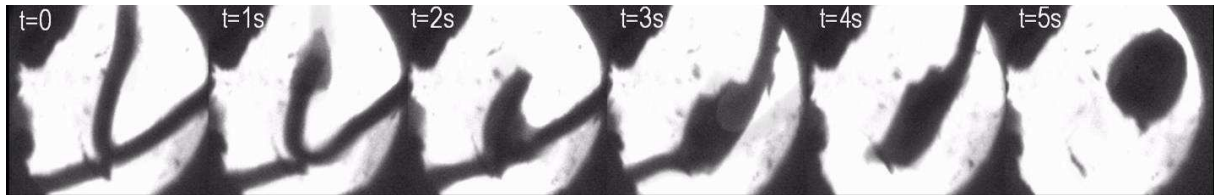
On observe une pente négative de la variation température de la transition de phase en fonction de la pression, pour une pression allant de 1 kbar à 3 kbar. L'hystérésis pour cette transition est de 10°C en moyenne.

Nos données expérimentales sont en accord avec les données de la littérature. Cependant, cette transition ne permet pas de mesurer précisément le gradient de température entre 500 et 600°C.

A.2.2.3. Température entre 900 et 1000°C – Argent

Pour mesurer le gradient de température dans les conditions P-T similaires à celles de nos expériences, nous avons utilisé la fusion de l'argent (Ag), pour une température de 900-1000°C et pour une pression variable allant de 500 à 3000 bar.

L'Ag a un point de fusion à pression atmosphérique de 961°C, au cours duquel il passe de l'état solide à l'état liquide. Pour réaliser cette calibration, un fil d'Ag a été placé dans la chambre à échantillons, étalé sur le maximum de surface pour vérifier les gradients possibles de température dans la chambre de diamètre 4 mm. Lorsque le fil d'Ag passe de l'état solide à l'état liquide, il forme une 'bille' dans la chambre (Figure II.13).



**Figure II.13 – Fusion de l'argent à HP et HT
(P = 821 bar – T = 912°C)**

Le point de fusion de Ag augmente d'environ 6°C par kbar de pression (Cohen *et al.*, 1966). Les données expérimentales et théoriques sont présentées dans le Tableau II.4.

Tableau II.4 – Données théoriques et expérimentales de la fusion de Ag

Données théoriques Cohen <i>et al.</i> (1966)		Données expérimentales T croissante four n°5	
P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)
0	961	2852	887
1000	967	821	912
2000	973	1541	915
3000	979		

Les points expérimentaux représentant les points de fusion à HP et HT de l'Ag sont présentés dans la Figure II.14, pour le four n°5 spécifiquement.

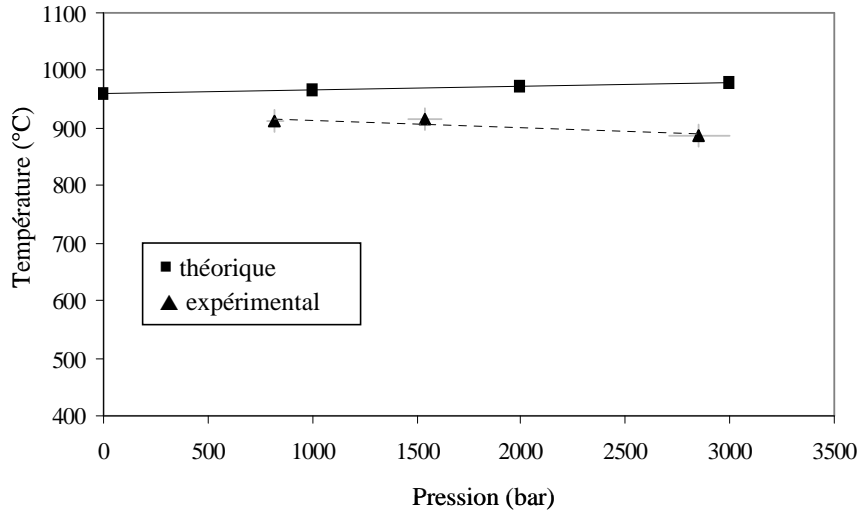


Figure II.14– Diagramme de phase P-T de Ag

Le processus de fusion n'est pas réversible, donc les expériences ne concernent que le cycle de température croissante pour une pression donnée (courbe pointillée, Figure II.14). Il existe une différence de 54 à 91°C entre les données de fusion théorique et expérimentale : plus la pression est élevée, plus la différence de température entre la température théorique et la température de fusion observée augmente.

A.2.2.4 Conclusion

Les différentes transitions de phase observées dans l'autoclave, pour une gamme de pression allant de 0 à 3 kbar et pour une gamme de température allant de 20 à 1000°C, montrent que la mesure de la pression par la jauge est précise quelle que soit la température, et est mesurée avec une incertitude de ± 20 bar. Lors de la calibration du four n°5, le gradient de température maximal mesuré est de 91°C à 3 kbar. Ce gradient diminue jusqu'à 50°C à 1,5 kbar. A la suite de ces résultats, il apparaît nécessaire d'utiliser un calibrant interne à chaque expérience pour vérifier les mesures de la température et la pression. Malheureusement l'utilisation d'un calibrant dans la chambre à échantillons générerait l'observation du processus de vésiculation des bulles d'eau pendant les expériences de décompression. C'est pourquoi nous avons choisi d'appliquer une correction systématique de +50°C sur la température lue par le thermocouple. Cette correction a été appliquée pour tous les fours, même lorsque le gradient n'a pu être mesuré. En conséquence la précision sur la mesure de la température est de l'ordre de ± 25 °C pour les expériences de décompression.

B. Les cellules à enclumes de diamants

La cellule à enclumes de diamants (CED) est l'un des outils expérimentaux qui permet de reproduire en laboratoire les conditions P-T de la Terre profonde, pour une large gamme de pression (de quelques dizaines de kbar au Mbar) et de température (jusqu'à 5000°C). Les enclumes étant transparentes, cette technique permet l'observation en temps réel pendant les expériences. Couplée à des techniques de micro-spectroscopies (diffraction X, Raman par exemple), elle permet d'étudier et de modéliser le comportement physique des matériaux sous ces conditions extrêmes. Le premier prototype a été créé aux Etats-Unis en 1959 (Weir *et al.*, 1959). Il existe aujourd'hui plus d'une centaine de types de cellules à enclumes de diamants, dont le fonctionnement diffère suivant les conditions de P et T que l'on souhaite atteindre.

B.1. Les cellules à enclumes de diamants

B.1.1. Principe

Le principe physique du fonctionnement d'une CED est présenté dans la Figure II.15 : une CED est formée par deux enclumes portant les deux diamants, qui sont pressés l'un contre l'autre. On applique une force sur l'une des deux enclumes, force qui est multipliée par la différence de surface entre l'enclume et le diamant, permettant d'atteindre la pression voulue. Pour fixer les enclumes sur les supports, on peut sertir directement le diamant ou le coller grâce à des ciments adaptés. Ces supports sont le plus souvent en WC, parce que très résistant.

Entre les deux enclumes, on place un joint métallique percé en son centre. C'est dans ce trou que l'on place l'échantillon. Le volume expérimental peut varier de quelques μm^3 à quelques milliers de μm^3 . L'épaisseur du joint dépend de la pression maximale que l'on souhaite atteindre, typiquement il a une épaisseur initiale de 100 à 250 μm pour des pressions correspondant à la croûte et au manteau supérieur. Il est le plus souvent en acier inoxydable. Pour des expériences à des pressions de l'ordre de 10 Mbar, ou des températures supérieures à 800°C, on utilise des joints en Re.

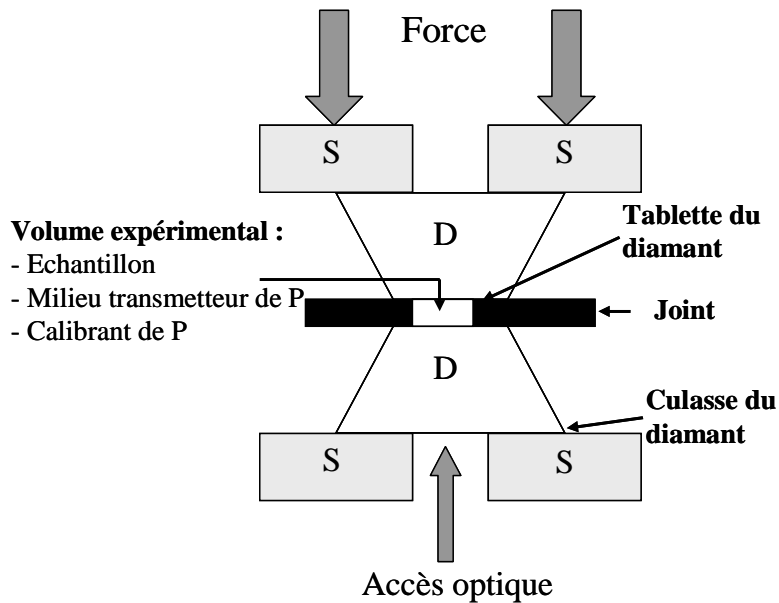


Figure II.15 – Schéma de principe de fonctionnement de la CED

Suivant la nature de l'échantillon (liquide, gaz, solide), le chargement de la cellule est différent. Pour un échantillon liquide, on introduit le volume souhaité grâce à une aiguille, directement dans la chambre à échantillons au centre du joint avant de fermer la cellule. Pour un échantillon gazeux, la cellule est placée dans une enceinte étanche contenant le gaz à injecter. Pour ces deux cas, c'est la force appliquée sur les enclumes qui comprimera le liquide ou le gaz et permettra d'atteindre la pression voulue.

Dans le cas d'échantillons solides, il faut rajouter un milieu transmetteur de pression pour générer la pression. Celui-ci doit avoir des propriétés hydrostatiques, mais il doit également être inerte vis-à-vis de l'échantillon et transparent pour les études optiques. Suivant les conditions de P à atteindre, il peut être liquide (mélanges d'alcool, huile siliconée) ou gazeux (Ar, He, N₂).

Pour réaliser des expériences en température, plusieurs systèmes chauffants existent, suivant les gammes de pression et de température à atteindre. Pour des pressions au-delà de 2 Mbar et des températures allant de 300 K à 3000 K, on utilise un système de four placé autour des enclumes ou des diamants (*e.g.* Arashi *et al.*, 1987 ; Bassett *et al.*, 1993) ou un système de manchons chauffants placés tout autour de la cellule (*e.g.* Dubrovinskaia & Dubrovinsky, 2003). Pour des températures allant de 1300 K à 5000 K, l'échantillon est chauffé par un laser (*e.g.* Andrault *et al.*, 2000).

B.1.2. Mesure de la température

La manière la plus simple et la plus utilisée pour mesurer la température effective au niveau de la chambre à échantillons, est de placer un thermocouple le plus près possible de l'échantillon. On utilise des thermocouples de type T (Cu-CuNi) pour les températures allant de -200 à 350°C ou de type K pour des températures allant jusqu'à 1250°C. Il est important de déterminer la différence de température entre le point de mesure et l'échantillon lui-même par une calibration.

On peut également utiliser des jauges internes de température, placées dans la chambre à échantillons et couplées à une technique de spectroscopie. On peut ainsi utiliser la luminescence du rubis pour des expériences à $T < 100$ K. Pour des $T > 300$ K, on utilise des jauges comme le c-BN ou le diamant, couplées au Raman.

B.1.3. Mesure de la pression

Si l'on connaît la force appliquée et la surface de la culasse du diamant sur laquelle cette force est appliquée, on peut calculer la pression théorique au niveau de la chambre à échantillons. Cependant, cette pression théorique n'est jamais réalisée à cause des frottements liés à la mécanique de la cellule, de la compressibilité du joint et de l'échantillon.

La mesure de la pression doit donc se faire *in situ*, elle est généralement réalisée à l'aide d'une technique de spectroscopie : une jauge interne est placée dans la chambre à échantillons et excitée par un rayonnement de type visible, X ou Raman pendant l'expérience en pression. En fonction de la réponse de la jauge (en fonction de P et T), qui a été calibrée par d'autres méthodes, il est possible de mesurer la pression dans la chambre à échantillons pendant l'expérience.

Pour les expériences à haute pression et des températures inférieures à 700 K, on utilise généralement la fluorescence du rubis (Mao *et al.*, 1986 ; Chervin *et al.*, 2002). Un faisceau laser est émis vers le rubis placé dans la chambre à échantillons. A l'aide d'un spectromètre, on mesure les longueurs d'ondes des deux raies de luminescence caractéristiques émises par celui-ci. Avec la pression, ces longueurs d'ondes se déplacent, et ce déplacement a été calibré par d'autres techniques jusqu'à plus de 1 Mbar (Piermarini & Block, 1975 ; Mao *et al.*, 1986 ; Datchi *et al.*, 1997).

Lorsque la température dépasse 700 K, les pics de fluorescence du rubis s'élargissent empêchant la mesure du déplacement de la raie de fluorescence du rubis et donc de la

pression. On utilise alors d'autres types de jauges comme la fluorescence du borate de strontium dopé au samarium (Lacam & Chateau, 1989) ou la diffraction des RX sur des sels comme NaCl ou h-BN (*e.g.* Lynch & Drickamer, 1966 ; Solozhenko & Peun, 1997 ; Le Godec *et al.*, 2000).

Dans le cas d'expériences impliquant des phases fluides, il peut y avoir une réaction chimique entre la jauge et le milieu transmetteur de pression. Dans ce cas-là, on utilisera plutôt des composés inertes par rapport à la charge expérimentale, par exemple des métaux nobles dont les équations d'état sont connues comme l'or (*e.g.* Heinz & Jeanloz, 1984) ou le platine. On mesure alors par diffraction des RX l'effet de la pression sur le paramètre de maille de ce composé de référence. Il est également possible d'utiliser l'équation d'état du milieu transmetteur de pression (*e.g.* Saul & Wagner, 1989 pour l'eau), comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

B.2. La cellule à enclumes de diamants de type Bassett

Au cours de ce travail, nous cherchons à étudier expérimentalement le dégazage d'un magma pendant sa remontée dans le conduit volcanique par la vésiculation de bulles d'eau dans un silicate liquide au cours d'une décompression et en température. Nous souhaitons donc reconstituer les conditions P-T correspondant à des pressions de quelques kbar et une température de 800 à 1000°C. C'est pour cela que nous avons choisi de travailler avec une cellule à enclumes de diamants hydrothermale de type Bassett où le milieu de pression est un fluide et qui permet d'atteindre des pressions adaptées aux magmas : le domaine P-T va jusqu'à 25 kbar pour la pression et jusqu'à 1200°C pour la température (Bassett *et al.*, 1993).

Les premières cellules à enclumes de diamants permettant l'étude des réactions entre une phase fluide et une phase solide ont été développées à partir des années 60 (Weir *et al.*, 1969) puis largement utilisées, pour étudier par exemple la solubilité de minéraux sous pression (Van Valkenburg *et al.*, 1971 ; 1987).

Cependant, ce n'est qu'à partir des années 90 que l'étude des fluides hydrothermaux et des silicates liquides en pression et à haute température a pu être possible grâce aux travaux de Shen *et al.* (1992), Bassett *et al.* (1993) qui ont développé une CED hydrothermale pouvant atteindre des températures jusqu'à 1200°C et des pressions jusqu'à 25 kbar. Cette cellule est aujourd'hui largement utilisée pour diverses applications (voir la revue de Bassett, 2003) et notamment pour l'étude des magmas silicatés sous conditions hydrothermales (*e.g.* Shen & Keppler, 1995 ; Bureau & Keppler, 1999 ; Audétat & Keppler, 2005).

B.2.1. Principe général

Le principe général de la CED de type Bassett est présenté dans la Figure II.16. Pour ce type de cellule dite hydrothermale, le milieu transmetteur de pression est l'eau. C'est ce fluide, chauffé, qui va générer la pression.

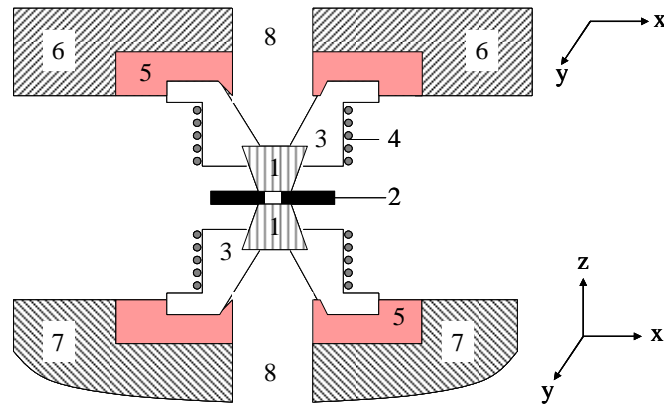


Figure II.17 – Schéma des enclumes supérieures et inférieures : [1] diamants ; [2] joint de Re ; [3] supports en WC ; [4] résistances chauffantes ; [5] rondelles de pyrophyllite ; [6] support de l’enclume supérieure ; [7] support de l’enclume inférieure ; [8] accès optique à la chambre à échantillons

Avant la mise sous pression, les diamants doivent être parfaitement parallèles, faces alignées pour éviter de les casser.

Les deux supports des enclumes sont percés en leurs centres pour permettre un accès optique à la chambre à échantillons. Le joint métallique placé entre les deux diamants est en Re, de forme carrée (côté allant de 4 à 5 mm), il a une épaisseur de 250 μm et le diamètre du trou central est de 500 μm .

Trois guides placés sur la platine inférieure ainsi que trois vis de serrage permettent de fermer la cellule en maintenant les deux platines l’une sur l’autre (Figure II.18).

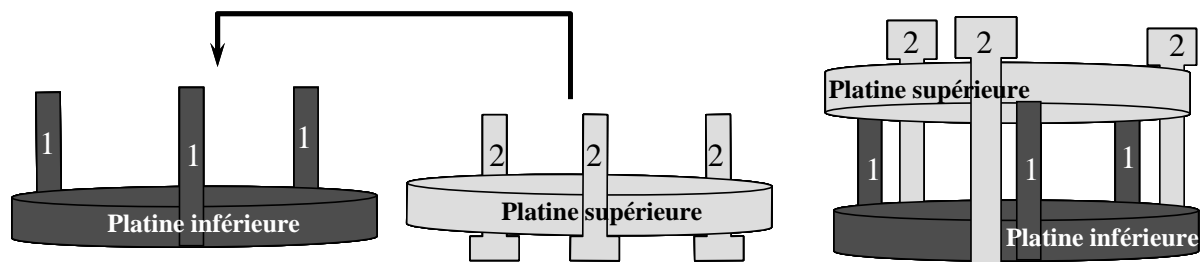


Figure II.18 – Schéma de fermeture de la cellule
[1] guides ; [2] vis de serrage

Un système de circulation de gaz réducteur (mélange argon + 1% hydrogène) est placé autour de la cellule, afin d’éviter l’oxydation des résistances chauffantes de Mo et des diamants en température. Des fenêtres de kapton, transparentes à la lumière, ferment les accès optiques des supports pour que la cellule soit hermétique. Un système de circulation d’eau, formé par un

manchon en acier dans lequel circule l'eau en système fermé, est placé autour de la cellule lorsque l'on travaille en température pour éviter que l'ensemble du système ne chauffe en cours d'expérience.

B.2.2. Mesure de la température

La mesure de la température se fait pendant l'expérience à l'aide de deux thermocouples de type K collés directement à mi-pente des diamants à l'aide du ciment en MgO (Figure II.19). Le diamant est un très bon conducteur thermique, on peut donc supposer que la température lue par chacun des thermocouples à mi-pente est proche de celle régnant sur la tablette du diamant, au niveau de l'échantillon.

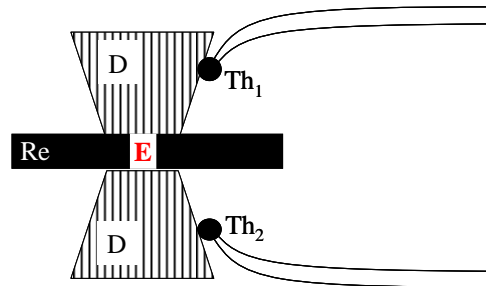


Figure II.19 – Schéma de la position des thermocouples sur les diamants : [Re] joint de rhénium ; [D] diamants ; [E] échantillon ; [Th₁, Th₂] thermocouples

Pour calibrer la mesure de la température par les deux thermocouples, on utilise des transitions de phase de composés purs dont la température est parfaitement connue. Les composés utilisés ont des températures de transitions de phase allant de la centaine de degrés à plus de 800°C, afin de calibrer la température aux conditions de P-T des expériences que l'on souhaite réaliser.

On utilise la fusion de S₂ (T_f = 112°C), NaNO₃ (T_f = 306,8°C), CsCl (T_f = 645°C) et NaCl (T_f = 801°C). On obtient une droite de calibration de température que l'on utilise pour chaque série d'expériences (Figure II.20). Chaque température lue par chacun des deux thermocouples est ainsi corrigée du facteur déterminé par la calibration. A chaque nouvelle configuration de cellule, il est nécessaire de refaire cette calibration.

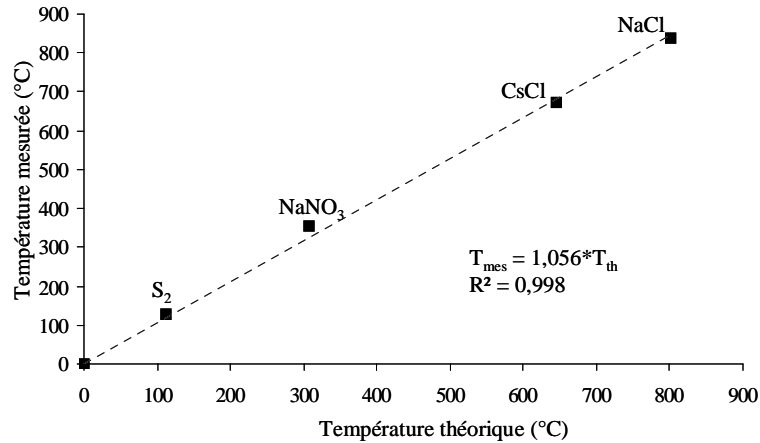


Figure II.20 – Exemple de courbe de calibration de la température

La calibration de la température dans la CED est effectuée à pression ambiante. Pour les expériences en P et T, on suppose que le gradient thermique entre les points de mesure des thermocouples et la température dans la chambre à échantillons est le même, quelle que soit la pression.

B.2.3. Calcul de la pression

Dans le cas de la CED de type Bassett, la détermination de la pression est indirecte et est calculée en utilisant l'équation d'état du milieu transmetteur de pression, ici l'eau pure (Saul & Wagner, 1989).

Le calcul de la pression est basé sur le postulat qu'au cours d'une expérience, après équilibre, le volume de la chambre à échantillons reste constant au cours de la trempe. Ceci a été vérifié expérimentalement par Chou *et al.* (1992) et Shen *et al.* (1992). Ils ont mesuré par interférométrie laser, en pression et en température, la variation de la distance entre les deux faces du diamant pendant le cycle de refroidissement depuis une température élevée, pour une gamme de P allant jusqu'à plus de 30 kbar et une gamme de T allant de 500 à 1200°C. Ils ont alors déterminé que la variation de volume était inférieure à 0,5 % vol, assurant ainsi que la trempe est un processus isochore. Ceci peut également être vérifié pour chaque expérience en mesurant le volume du trou dans le joint de Re avant et après la trempe.

Sachant que le refroidissement est isochore, connaissant la densité du fluide milieu de pression ainsi que la température de l'état d'équilibre du système, on peut, à l'aide d'une

équation d'état appropriée à ces conditions de T et P, calculer la pression de l'expérience (Shen *et al.*, 1993a ; 1993b ; Bassett, 2003).

Pour nos expériences, il s'agit de déterminer la densité de l'eau qui est le milieu transmetteur de pression : on utilise ainsi la transition de phase eau liquide - eau gazeuse.

Avant chaque expérience, pour vérifier que la chambre à échantillons est parfaitement étanche, il est nécessaire de stabiliser le joint qui sera utilisé. Pour cela, la cellule est chargée avec de l'eau pure et une bulle d'air, et on réalise quelques cycles de chauffage jusqu'à 600°C. On vérifie ainsi que les températures d'homogénéisation et de réapparition de la bulle d'air restent les mêmes pour tous les cycles, signifiant qu'il n'y a pas de fuite d'eau au niveau du joint. Pour l'expérience proprement dite, la chambre à échantillons de la CED est à nouveau remplie avec de l'eau et une bulle d'air, ainsi que l'échantillon. Au fur et à mesure de la chauffe, la bulle d'air se dissout dans l'eau et le joint métallique subit des contraintes. Si on atteint une température supérieure à celle de la stabilisation, le joint peut se déformer et le volume de la chambre à échantillons diminuer. Cependant, lorsque la température et la pression d'équilibre sont atteintes et que l'on trempe l'échantillon, le volume de la chambre à échantillons reste constant tout au long du refroidissement car le système est isochore (Shen *et al.*, 1993a). La pression est alors calculée grâce à la mesure de la densité du fluide aqueux final, obtenue par la température d'homogénéisation de la bulle de vapeur d'eau réapparue après la trempe.

B.2.4. Discussion sur la mesure de la température et de la pression

B.2.4.1. Discussion sur la mesure de la température

La mesure de la température en CED Bassett est précise, grâce à la lecture par les thermocouples de type K, à $\pm 1^\circ\text{C}$ près. Cependant la lecture de la température dépend de la position des deux thermocouples qui sont collés sur les pentes des diamants : celle-ci ne doit pas varier au cours de l'expérience et doit être régulièrement vérifiée.

De plus, même si le diamant est un excellent conducteur thermique, il existe un gradient de température entre le point de mesure par le thermocouple et l'échantillon, en général posé sur un diamant. Ce gradient de température est calibré à l'aide d'étalons, grâce à l'observation de changements de phases. Mais cette calibration est effectuée uniquement à pression ambiante.

Enfin, les deux diamants ne se touchant pas, il existe également un gradient de température entre les deux diamants, gradient que l'on ne sait pas mesurer. Lors de nos expériences en

température et où le milieu de pression est un fluide, la convection qui a lieu dans la chambre à échantillons minimise ce gradient, notamment pour des températures supérieures à 600°C. L'idéal serait de pouvoir mesurer la température au sein même de la chambre à échantillons.

B.2.4.2. Discussion sur le calcul de la pression

La détermination de la pression en CED de type hydrothermale par l'utilisation de l'équation d'état de l'eau pure établie par Saul & Wagner (1989), même lorsque le fluide aqueux n'est pas pur, est source de controverse. Cependant, c'est à l'heure actuelle le seul moyen connu permettant de calculer la pression dans ce type de CED, pour des pressions allant jusqu'à 20 kbar et des températures supérieures à 500°C, et pour des systèmes réactifs comme les fluides aqueux et/ou hydratés.

En effet, lorsque la pression est calculée en utilisant l'équation d'état du fluide transmetteur de pression, on suppose que le fluide (ici l'eau) est un corps pur. Ceci n'est pas le cas puisqu'au cours de l'expérience, avec l'augmentation de la pression et de la température, le silicate se dissout dans l'eau et vice versa.

Des expériences de dissolution de silice dans de l'eau en équilibre avec des grains de quartz en CED hydrothermale ont été menées par Zotov & Keppler (2002), pour une pression allant jusqu'à 14 kbar et une température allant jusqu'à 900°C. Ils ont montré que la spéciation de SiO₂ dissous dans un fluide aqueux est différente suivant les conditions de P et T, et notamment entre le début de la trempe à 900°C et la fin de la trempe à T ambiante (ce qui implique que les volumes d'eau et de silicate en pression et en température sont différents). Il semble donc qu'assimiler le fluide aqueux à un fluide pur est source d'incertitude dans le calcul de la pression si l'on travaille dans une CED avec des silicates liquides en équilibre avec de l'eau.

Néanmoins certaines études réalisées pour des systèmes similaires (fluides aqueux + silicates liquides) montrent que cette approximation est justifiée.

En 1999, Bureau & Keppler ont réalisé des expériences de miscibilité totale entre un liquide silicaté de composition haplogranitique et un fluide aqueux en CED hydrothermale pour des pressions allant de 12 kbar à 17 kbar et des températures de 600°C à 850°C, donc dans des conditions P-T-H₂O proches de celles de nos expériences. Ils ont mesuré la teneur en eau du

système *in situ*, en fonction de la pression, par spectroscopie infrarouge. Pour une pression de 15,5 kbar et une température de 750°C, ils ont mesuré une teneur en eau de 26 ± 8 %pds. Si l'on calcule une teneur en eau théorique pour ces conditions P-T par le modèle de Zhang (1999) extrapolé pour des pressions supérieures à 8 kbar, la teneur en eau est de ~ 25 %pds. Le bon accord entre les mesures de la solubilité de l'eau *in situ* et le calcul de la solubilité prouve que la pression calculée en utilisant l'équation du fluide est correcte.

Mysen & Cody (2004) ont eux aussi étudié la miscibilité totale entre un silicate de composition haplogranite et un fluide aqueux dans des conditions P-T similaires, ils ont déterminé les courbes critiques dans un diagramme P en fonction de T. Leurs expériences ont été réalisées dans un autoclave à chauffage externe où l'incertitude sur la mesure de la pression est de l'ordre de 1 kbar. Les courbes critiques de la miscibilité totale de l'haplogranite et de l'eau des deux études sont concordantes avec celles déterminées en cellules de type Bassett par Bureau & Keppler (1999), renforçant ainsi l'idée que le calcul de la pression en CED hydrothermale est correct.

De même, les résultats de Mysen & Wheeler (2000) montrent que les isochores d'un fluide aqueux saturé en silicates ne sont pas si différentes de celles d'un fluide aqueux pur pour la gamme P-T de nos expériences. En effet, ils ont réalisé des expériences de diffusion de l'eau dans un liquide silicaté de composition $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ avec des teneurs en Al_2O_3 variant de 0 %mol à 6 %mol, pour une pression de 8 à 20 kbar et une température de 1000 à 1300°C. Ils ont ainsi déterminé que pour une pression allant de 10 kbar à 16 kbar, la variation de l'isochore d'un fluide saturé en silicate varie de 0 à 1,6 kbar par rapport à de l'eau pure, pour les différentes teneurs en Al_2O_3 .

Ainsi, on peut dire que le calcul de la pression dans les cellules à enclumes de diamants hydrothermales en utilisant les équations d'état du fluide transmetteur de pression est correct avec une imprécision sur le calcul de l'ordre de 2 kbar. C'est, encore aujourd'hui, le seul moyen de calculer la pression dans ce type de cellule. Un moyen alternatif et idéal serait de pouvoir mesurer la pression *in situ*, pendant les expériences en P et T, en utilisant des sondes de pression adaptées.

B.3. Implantation de capteurs dans les enclumes de diamants ou « enclumes intelligentes »

La technologie d'implantation de capteurs dans des enclumes de diamants est relativement récente, elle date de la fin des années 90. Au cours de ce travail, j'ai pu participer au développement des enclumes de diamants implantées en tant que capteur de température, et de leur adaptation sur la cellule à enclumes de diamants de type Burchard-Zaitsev.

Le principe des enclumes de diamants implantées consiste à créer des microstructures piézo-résistives dans le réseau cristallin du diamant, structures sensibles aux conditions de pression, température et conductivité électrique appliquées sur le diamant. Ces structures se font par implantation d'ions dans le diamant.

L'implantation d'ions de faible masse atomique (bore B, carbone C, azote N) dans des diamants a été réalisée pour la première fois par Vavilov *et al.* (1966). Ils ont montré qu'en intégrant des ions dans le réseau cristallin du diamant, celui-ci pouvait être activé électriquement et se comporter comme un semi-conducteur. Depuis, de nombreuses études ont permis d'améliorer les techniques d'implantation afin d'optimiser au maximum les propriétés électroniques des diamants (*e.g.* Braunstein & Kalish, 1982 ; Prins, 1988 ; Zeidler *et al.*, 1993 ; Prins, 2002 ; Vogel *et al.*, 2004). Les techniques que nous avons utilisées ici sont directement inspirées des travaux des industriels, et notamment de Prins (*e.g.* 1982 ; 1986 ; 1988 ; 1989 ; Prins & Derry, 2000).

Nous allons présenter ici brièvement le principe des diamants semi-conducteurs ainsi que la technologie d'implantation ionique permettant de réaliser les enclumes de diamants implantées. Nous présenterons ensuite les différents types de capteurs implantés dans des enclumes de diamants, ainsi que le mode opératoire de leur fabrication.

B.3.1. Définition et principe des diamants semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau qui se conduit comme un isolant à $T = 0$ K mais qui conduit l'électricité quand la température augmente. Le diamant, lorsqu'il est parfaitement pur, est un cristal isolant. Cependant, les diamants naturels sont rarement purs, et possèdent des défauts dans leur réseau cristallin : des atomes étrangers sont placés dans le réseau, soit en position de substitution d'un atome de C, soit en position interstitielle. La présence de ces

atomes étrangers modifie les propriétés électriques du diamant et fait qu'il se comporte comme un semi-conducteur.

A un niveau microscopique, le diamant, comme tous les cristaux, possède des niveaux d'énergie dans lesquels se placent les électrons des atomes de son réseau. Le remplissage de ces niveaux d'énergie respecte le principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire que la dernière bande d'énergie remplie est celle d'énergie la plus haute : c'est la bande de valence. La première bande d'énergie inoccupée, située juste au dessus de la bande de valence, est appelée bande de conduction. C'est le remplissage des bandes de conduction et de valence qui va déterminer la conduction de l'électricité dans le diamant.

Lorsqu'un atome étranger possède un électron de valence de plus que l'atome du cristal auquel il se substitue, l'électron « en trop » va passer de la bande de valence à la bande de conduction par excitation thermique, et participer à la conduction dans le cristal. Dans ce cas là, le dopage est qualifié de type n, l'atome dopant se comporte comme un donneur d'électron (Figure II.21).

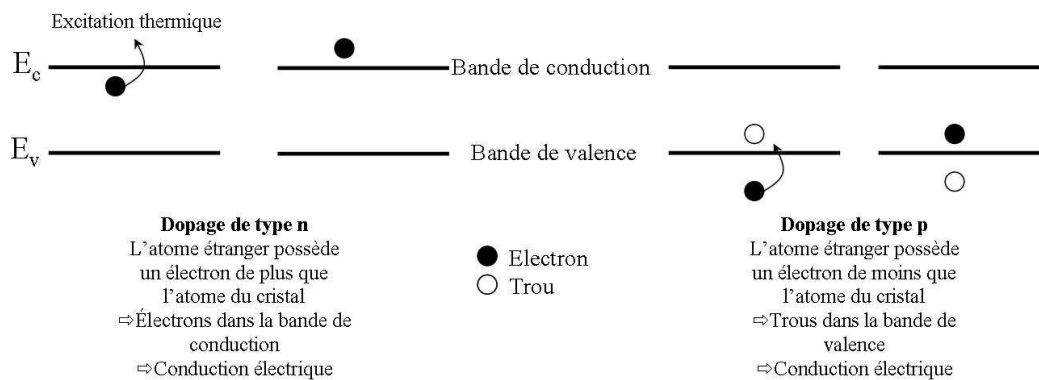


Figure II.21 – Schéma simplifié des différents types de dopage des semi-conducteurs
 {Tiré de Ngô & Ngô, 2007}

Au contraire, si l'atome étranger possède un électron de valence en moins que l'atome du cristal auquel il se substitue, il va se comporter comme un accepteur d'électron, et va prendre un électron de la bande de valence. Il y a alors création d'un trou dans la bande de valence. Le dopage est alors qualifié de type p (Figure II.21).

Pour un semi-conducteur, la conductivité est d'autant plus grande que le nombre d'électrons dans la bande de conduction est élevé.

Pour la fabrication des enclumes de diamants implantées, on introduit un circuit de bore sous la surface de l'enclume. Une dose d'ions B est implantée à une certaine profondeur, ces atomes vont se substituer aux atomes de C dans le réseau cristallin du diamant. Comme l'atome de B possède un électron de valence en moins par rapport à l'atome de C, l'atome de B devient une charge négative et se comporte comme un accepteur d'électrons. Le dopage des diamants par des ions B est de type p. Comme la dose d'ions B implantée est importante, de l'ordre de 10^{15} cm^{-2} , il y a création de bandes de trous dans le diamant qui permettent de former des couches conductrices électriquement. Plus la dose d'ions B implantée est forte, plus la concentration d'accepteurs d'électrons dans le diamant est forte, et plus la conductivité du diamant augmente.

Sous l'action d'un champ électrique, en appliquant une tension entre deux contacts du circuit implanté, on peut mesurer dans ce circuit la variation de la résistance du diamant induite par l'effet des contraintes appliquées sur le diamant (pression) ou par l'effet de la température, à la condition que les enclumes aient été préalablement calibrées pour différentes pressions ou températures.

B.3.2. Présentation de l'implantation ionique

La technique d'implantation d'ions consiste à projeter des ions de grande vitesse (de l'ordre du keV ou du MeV) sur un matériau cible afin de le modifier : les ions projetés s'intègrent dans le matériau et modifient sa composition chimique. La profondeur de l'implantation dépend de la masse de la particule accélérée et de l'énergie d'accélération.

Les applications majeures de cette technique sont la microélectronique, notamment le dopage des semi-conducteurs, la synthèse de nouvelles phases, le contrôle des dommages créés dans les réseaux cristallins et la modification des propriétés électroniques, optiques, magnétiques ou mécaniques des matériaux.

Pour accélérer des ions, on utilise des accélérateurs de particules, capables d'accélérer un faisceau de particules chargées sur un matériau cible et d'analyser les produits émis par l'interaction entre ces particules incidentes et les particules de la cible.

Il existe deux grands types d'accélérateurs de particules : les accélérateurs linéaires (par exemple les Van de Graaff ou les Tandems) et les accélérateurs circulaires (cyclotrons et synchrotrons).

Un accélérateur de particules est composé d'une source de particules, qui sont généralement des ions ou des électrons. Un champ électrique sert à accélérer ces particules, de la source vers la cible, elles sont donc chargées.

Afin de donner au faisceau des spécificités de géométrie ou de direction, plusieurs éléments sont introduits dans les lignes de faisceaux. Ainsi des combinaisons de lentilles (divergentes ou convergentes) permettent de focaliser le faisceau de particules pour obtenir une taille définie. Des déflecteurs composés le plus souvent d'aimants séparateurs permettent d'orienter le faisceau dans une direction donnée.

Enfin, un détecteur permet de « voir » les particules produites ; il est placé de manière stratégique par rapport au faisceau incident, suivant les particules à détecter.

La cible est constituée du matériau à étudier et sur lequel le faisceau va frapper. L'épaisseur de la cible dépend du type d'analyse que l'on effectue et de la portée de la particule incidente. Dans ce travail, nous avons utilisé la technique d'implantation ionique pour implanter des ions B et C dans des enclumes de diamants.

Les différentes implantations ont été réalisées sur deux accélérateurs présentés ci-dessous : l'accélérateur ARAMIS (CSNSM, Orsay, France) en collaboration avec Sylvain Henry et le projecteur d'ions RUBION (Bochum, Allemagne) en collaboration avec Michael Burchard.

L'accélérateur ARAMIS (Accelerator for Research on Astrophysics, Microanalysis and Implantation in Solids) est présenté schématiquement dans la Figure II.22. C'est un accélérateur électrostatique de type Tandem d'une tension maximale de 2 MV (Cottreau *et al.*, 1989 ; 1990). Il peut fonctionner soit en mode Tandem (lorsque la source d'ions est négative) soit en mode Van de Graaff (lorsque la source d'ions est positive).

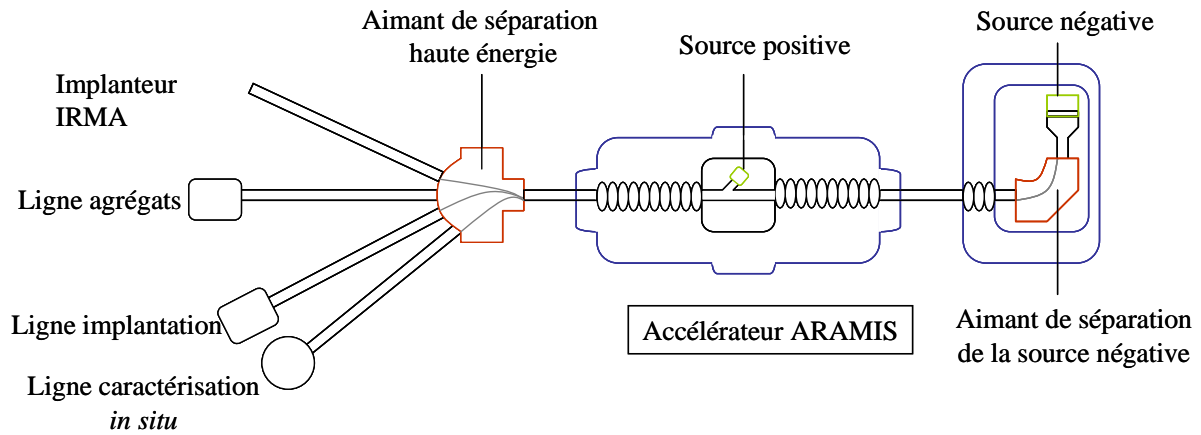


Figure II.22 – Schéma simplifié de l'accélérateur ARAMIS
 {tiré de Chauvin *et al.*, 2007}

Pour la fabrication des enclumes de diamants, l'implantation d'ions B a été réalisée en utilisant le mode Tandem et en utilisant la ligne d'expérience dédiée à l'implantation haute énergie, soit 1 MeV ou 2 MeV. Certaines des implantations ont été réalisées à une température de 800°C, nécessitant l'utilisation d'un porte-échantillon chauffant. Un système de masques en « pochoir » est positionné sur le diamant et permet d'implanter un motif spécifique sur la cible.

Nous avons utilisé le projecteur d'ions appelé RUBION afin de réaliser des micro-implantations de B et de C dans le diamant (Figure II.23). Ce projecteur d'ions est relié à un accélérateur de particules de type dynamitron DTL (Dynamitron Tandem Laboratory) fonctionnant en mode Tandem qui permet d'accélérer les particules avec une tension maximale de 4 MV et d'amener le faisceau d'ions vers le projecteur. Le faisceau d'ions de haute énergie est focalisé grâce à un solénoïde supraconducteur, amenant les ions de haute énergie vers le masque d'implantation placé devant la cible à implanter (Stephan *et al.*, 2001).

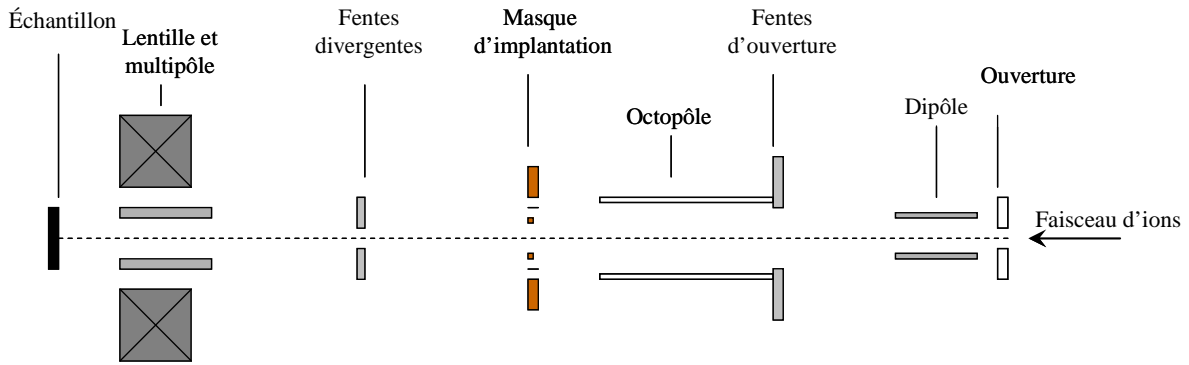


Figure II.23 – Schéma du projecteur d'ions RUBION
 { tiré de Stephan *et al.*, 2001 }

L'intérêt de cette installation est qu'elle permet de réaliser des micro-implantations de quelques μm avec une résolution spatiale inférieure à 40 nm tout en gardant une énergie initiale des ions élevée de l'ordre du MeV, indispensable pour l'implantation des ions dans les diamants.

B.3.3. Les différents types de capteurs existants

Grâce à la technologie d'implantation dans les diamants, plusieurs types de capteurs peuvent être fabriqués.

B.3.3.1. Les capteurs de pression et de température

Les premiers capteurs réalisés sont des structures sensibles à la pression. Les premiers tests, réalisés à température ambiante, ont permis de mettre au point un motif d'implantation optimal pour mesurer la variation de l'intensité ou de la résistance du diamant en fonction du motif implanté (Zaitsev *et al.*, 1999). Le premier motif d'implantation est une seule ligne de B. Le deuxième motif consiste en l'implantation de deux lignes de B sous la tablette du diamant à deux épaisseurs différentes, formant une diode de type p-i-p, où les deux couches p sont des couches de B implanté, et la couche i est la couche de compensation des accepteurs d'électrons (Zaitsev *et al.*, 2001 ; Figure II.24).

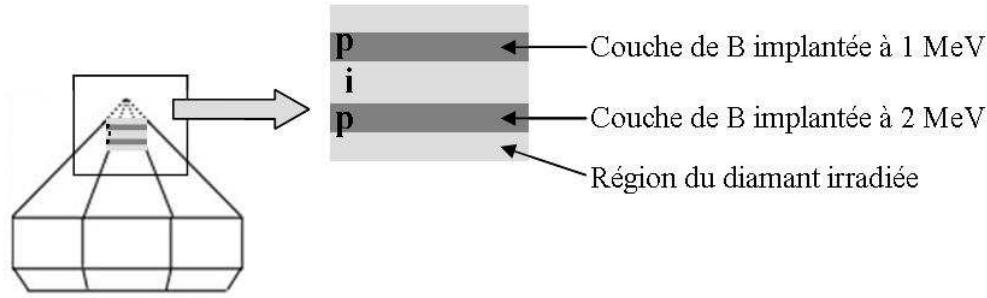


Figure II.24 – Schéma de la diode p-i-p
 { tiré de Zaitsev *et al.*, 2001 ; Bureau *et al.*, 2006 }

Le troisième motif consiste en la formation d'une diode p-i-p à laquelle est ajoutée une couche d'ions C.

Zaistev *et al.* (2001) ont alors étudié l'évolution de l'intensité au sein des structures implantées en fonction de la pression appliquée et suivant ces trois motifs d'implantations. Pour cela, ils ont choisi deux contacts entre lesquels ils ont appliqué une tension constante de 10 V. Puis ils ont augmenté la pression et observé l'intensité induite par l'augmentation de la contrainte mécanique sur l'enclume implantée (Figure II.25).

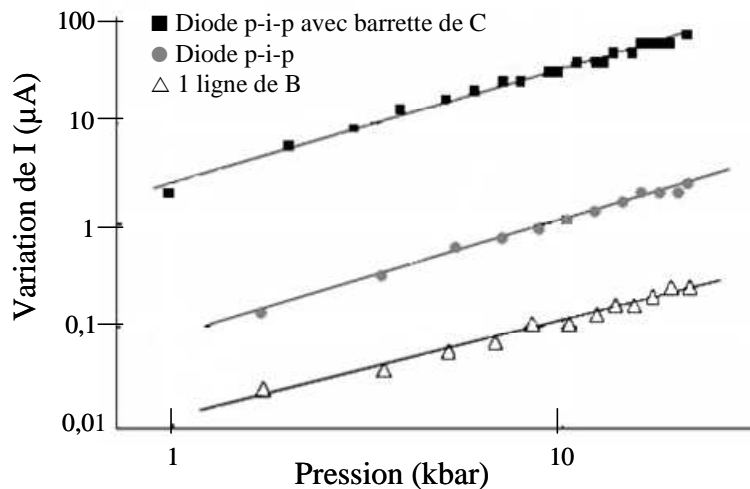


Figure II.25 – Mesure de la variation du signal d'intensité du courant électrique en fonction de la pression à température ambiante
 { tiré de Zaitsev *et al.*, 2001 }

Lorsqu'une seule ligne de B est implantée, les courants mesurés sont de l'ordre de la dizaine à la centaine de nA, et sont difficilement mesurables. Lorsque deux lignes de B sont implantées, créant la diode p-i-p, le courant mesuré augmente d'un facteur 10. Enfin lorsque l'on rajoute une barrette de C au-dessus des deux lignes de B, on gagne à nouveau un facteur 10 dans la

valeur du courant mesurée. L'amplitude de la réponse du diamant au changement de pression est alors plus élevée et devient raisonnablement mesurable, de l'ordre du μA .

Ainsi, pour utiliser ces capteurs en tant que capteurs de pression, Zaitsev *et al.* (1999) ont montré que la diode p-i-p avec la barrette de C était la meilleure configuration parmi celles testées.

Des tests ont également été réalisés sur pour étudier la stabilité des lignes de B implantées dans les diamants pour une température allant jusqu'à 1650°C . Vogel *et al.* (2004) ont montré qu'une ligne de B implantée reste stable mécaniquement, et que les performances électroniques des couches de B implantées sont inchangées avec la température si celle-ci reste inférieure à 1500°C , permettant donc d'utiliser les diamants implantés comme capteurs de température dans notre configuration expérimentale. Ce sont ces capteurs de température que nous avons développés dans des enclumes de diamants.

B.3.3.2. Autres applications

Le deuxième type de capteur consiste à implanter quatre lignes de B dans une enclume de diamants, avec quatre points de mesure (sorties des contacts) au niveau de la chambre à échantillons, afin de permettre des mesures de conductivité électrique de la charge expérimentale. Pour plus de détails sur ce capteur, le lecteur pourra se référer à Bureau *et al.* (2006).

Enfin, il est possible d'utiliser l'implantation de lignes de B dans les enclumes de diamants servant de filaments chauffants ; le diamant lui-même est utilisé comme un micro-four lorsqu'on injecte un courant électrique par l'intermédiaire des contacts sur les faces du diamant.

B.3.4. Préparation des capteurs de température

B.3.4.1. Fabrication de la diode

Afin de réaliser les capteurs de température, nous utilisons le motif d'implantation de la diode p-i-p. Pour cela, deux couches de B sont implantées à deux épaisseurs différentes sous la tablette du diamant : la couche la plus profonde est implantée à $1,2\ \mu\text{m}$ sous la surface avec une énergie de $2\ \text{MeV}$; la deuxième couche est implantée à $0,75\ \mu\text{m}$ de profondeur avec une énergie de $1\ \text{MeV}$. Les doses implantées sont de $2 \cdot 10^{16}\ \text{B.cm}^{-2}$. Ces deux implantations se

font à une température de 800°C pour éviter l'amorphisation du réseau cristallin du diamant induite par l'irradiation sous vide. Lors de l'implantation, les diamants sont placés dans un support en cuivre (Cu), car le Cu ne réagit pas avec le diamant lorsque l'on chauffe à 800°C. Les diamants sont ensuite recouverts par un système de masques (Meijer & Stephan, 1998) pour n'implanter que le « motif » voulu (Figure II.26.a) : on implante les deux lignes de B sur la tablette supérieure, avec un angle de 7° entre les deux lignes (Figure II.27).

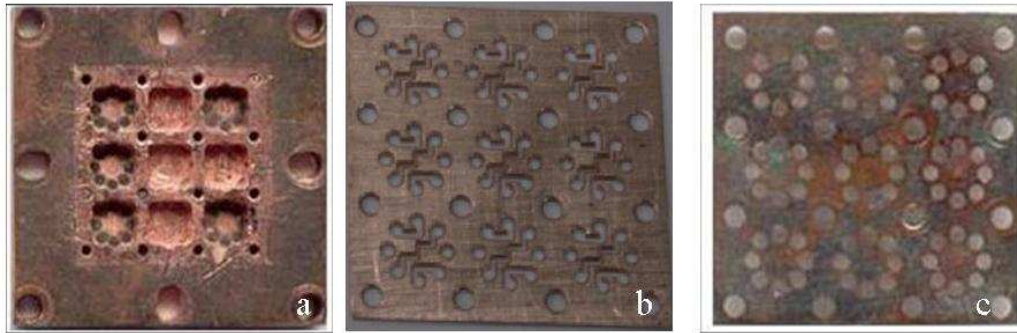


Figure II.26 – Support (a) et masque pour l'implantation des lignes de B (b) et des contacts entre capteurs et aiguilles de WC sur les pentes des diamants (c)

Une troisième ligne d'ions C est implantée dans le diamant, à une énergie de 5 MeV grâce au projecteur d'ions RUBION. Cette barrette de C de faible dimension et nécessitant une implantation à l'aide d'un faisceau focalisé est située au dessus des deux lignes de B (Figure II.27).

Après ces trois séries d'implantation, il est nécessaire de réaliser un recuit à 1500°C et sous vide pendant une heure, afin de stabiliser les atomes de B dans le réseau après l'implantation. Le recuit sert également à réparer le réseau cristallin du diamant qui a été endommagé lors de l'implantation, par recristallisation du diamant sur tout le parcours traversé par les ions.

Ce recuit entraîne une graphitisation de toute la surface du diamant. Par attaque acide d'un mélange $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_4$ à 80°C ou par abrasion grâce à un plasma à oxygène, la couche de surface oxydée du diamant est nettoyée. C'est une étape nécessaire pour que la surface du diamant ne soit pas conductrice, ce qui parasiterait le signal de résistance mesuré via les capteurs et rendrait impossible leur utilisation.

B.3.4.2. Fabrication des contacts

Pour connecter la diode vers l'extérieur, et notamment vers les systèmes de mesures du signal du courant (aiguilles conductrices en WC, voir paragraphe suivant), on réalise une implantation d'ions B sur les huit faces du diamant grâce à un deuxième masque (Figure II.26.b).

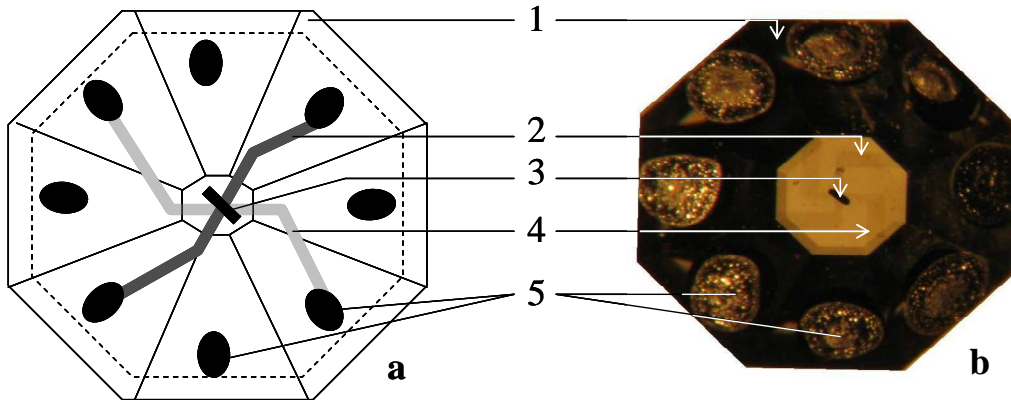


Figure II.27 – Schéma (a) {tiré de Bureau *et al.*, 2006} et photographie (b) d'un diamant implanté : [1] diamant ; [2] ligne d'implantation de B à 1 MeV ; [3] ligne d'implantation de C à 5 MeV ; [4] ligne d'implantation de B à 2 MeV ; [5] contacts extérieurs

Cette implantation se fait à température ambiante, entraînant l'amorphisation du diamant entre les couches de B implantées et les contacts, permettant donc de réaliser les contacts entre les capteurs et l'appareil de mesure. Afin de retirer la couche de diamant pur qui reste à la surface des contacts, formant une fine couche isolante électriquement, on abruse les faces du diamant. Enfin, afin d'améliorer la conductivité électrique entre ces contacts et le système de connexion vers la cellule, on ajoute de la colle de Pt sur chacun des contacts. Celle-ci est ensuite recuite à 1300°C sous vide pour évaporer l'éluant : les contacts sont donc constitués de Pt pur, qui a pénétré dans le diamant abrasé, et permet le contact électrique entre les lignes de B implantées et les systèmes de mesures de résistance (Figure II.27).

Ces enclumes de diamants implantées sont ensuite placées dans une CED de type Burchard-Zaistev, présentée dans la section suivante.

B.4. La cellule à enclumes de diamants de type Burchard-Zaitsev

B.4.1. Principe

La cellule à enclumes de diamants de type Burchard-Zaitsev (Burchard *et al.*, 2003) du nom de ces inventeurs, est une cellule de type hydrothermale permettant de travailler pour une gamme de pression allant de P ambiante à 45 kbar et jusqu'à 1200°C. Sa principale particularité est qu'elle a été conçue pour recevoir des diamants implantés, permettant ainsi tous types de mesures électriques (8 connexions possibles par diamant), ainsi que le chauffage de la charge expérimentale via les diamants. Cette cellule est optimisée par rapport à la cellule de type Bassett. Elle présente de manière compacte un circuit de refroidissement d'eau et un circuit de circulation de gaz réducteur pour éviter les oxydations. De plus, son système de fermeture avec un grand pas de vis permet une mise en pression plus homogène entre les deux enclumes que les trois vis de la cellule Bassett. Elle est présentée dans la Figure II.28.

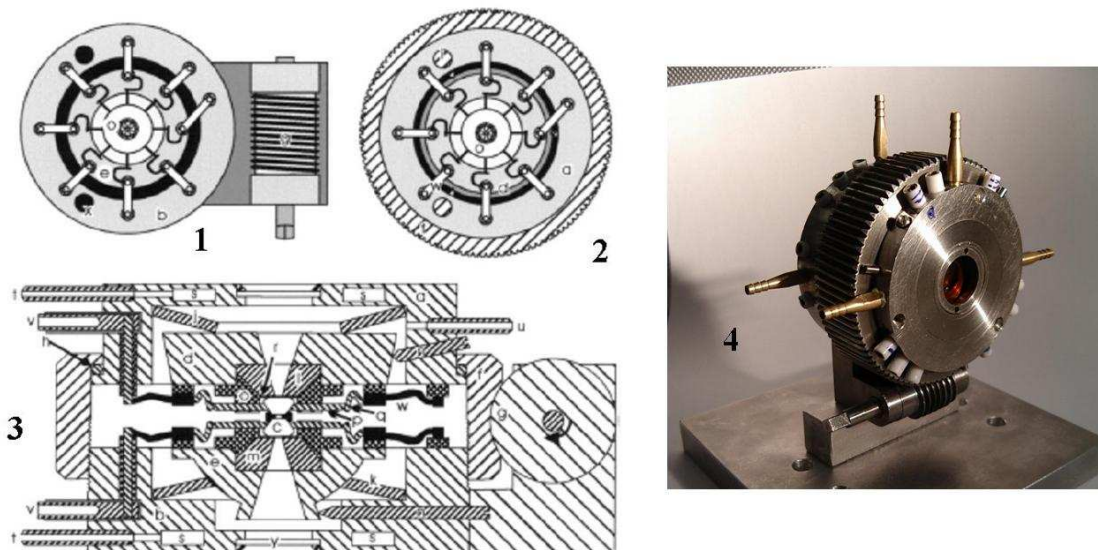


Figure II.28 – Schéma de principe de la CED de type Burchard {tiré de Burchard *et al.*, 2003} : (1) platine inférieure ; (2) platine supérieure ; (3) coupe ; (4) photographie [a,b] platines supérieure et inférieure ; [c] diamants implantés ; [d,e] porte-enclumes [f] vis de pression ; [l,m] enclumes [n] vis d'ajustement pour l'alignement ; [o] plateau ; [p] aiguilles ; [q] ressorts en acier ; [r] plaque isolante (mica) ; [s,t] système de refroidissement ; [u] système de circulation du gaz ; [v,w] connexions pour l'alimentation des fours ; [y] accès optique, fenêtre.

Dans cette cellule, les deux platines inférieure et supérieure portant les enclumes de diamants (qu'elles soient implantées ou non) sont maintenues sur des supports qui permettent de les aligner l'une par rapport à l'autre grâce à des vis. Dans ces enclumes, les diamants ne sont donc ni collés, ni sertis.

La principale originalité de ce concept est que le système de maintien des diamants assure également les connexions électriques. En effet, les diamants sont maintenus par huit aiguilles métalliques disposées en étoile. Ces aiguilles étant conductrices, elles assurent le contact avec les structures implantées et permettent les mesures de conductivité électrique ou le chauffage. Deux plateaux, en forme de demi disques, sont percés par quatre ouvertures radiales chacun et placés sur les enclumes autour du diamant. Les ouvertures radiales permettent de faire les contacts électriques entre l'enclume de diamant et le corps de la cellule. Pour cela, des aiguilles conductrices en WC, reliées à des ressorts en acier, eux-mêmes reliés à un système de vis, sont placées dans ces ouvertures (Figure II.29).

Lorsque les ressorts en acier et les aiguilles en WC sont bien disposés (de force égale sur les huit faces du diamant), le diamant est maintenu sur son support, parfaitement centré.

Les platines possèdent des connexions électriques pour l'alimentation des diamants en tant que fours, pour la mise en place de thermocouples de type K, ainsi que pour l'utilisation des enclumes en tant que capteurs de P et T.

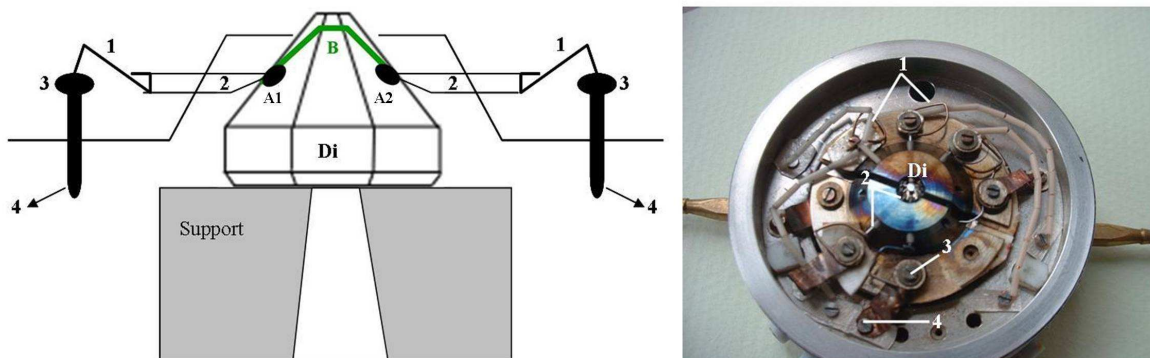


Figure II.29 – Schéma simplifié du montage central autour du diamant : [Di] diamant implanté ; [1] ressorts en acier ; [2] aiguilles en WC ; [3] vis ; [4] connexions vers le porte enclume ; [A1, A2] contacts extérieurs

Pour limiter l'expansion thermique lorsque l'on chauffe et les problèmes mécaniques qui en résultent, un système de refroidissement par circulation d'eau est intégré dans le corps de la cellule, permettant de garder la cellule à température ambiante pendant les expériences. Un système de circulation de gaz réducteur ($\text{Ar} + 1\% \text{H}_2$) est également intégré dans le corps de la cellule pour éviter l'oxydation des diamants.

Après l'alignement des diamants et le chargement de la cellule, la cellule est fermée en plaçant la platine supérieure sur la platine inférieure par l'intermédiaire d'une vis-guide et en fermant l'écrou placé autour de la cellule (Figure II.28).

B.4.2. Les premiers tests de la cellule à enclumes de diamants Burchard-Zaitsev

Les premiers tests réalisés avec la CED Burchard-Zaitsev ont été effectués par Zaitsev *et al.* (1999, 2001). Ils ont testé la réponse des capteurs implantés en fonction de la pression appliquée sur le diamant (voir paragraphe B.3.3.1). Pour cela, ils ont introduit une enclume de diamant implantée en face d'une enclume de diamant non implantée dans la cellule, et ont testé la variation de l'intensité du diamant par l'intermédiaire des aiguilles en WC après application d'un courant électrique par ces mêmes connexions et en fonction de la pression appliquée sur le diamant. Ces tests ont été réalisés jusqu'à une pression de plus de 10 kbar (Figure II.25).

D'autres tests, effectués à température ambiante et une pression de 4 kbar, ont couplé la CED Burchard-Zaitsev à la technique de diffraction des rayons X. Burchard *et al.* (2006) ont ainsi montré que les propriétés de transmission des rayons X à travers le diamant implanté sont les mêmes que pour un diamant non implanté, quelle que soit l'énergie du faisceau des rayons X incidents. Ils ont également pu montrer que pour une énergie incidente du faisceau allant de 10 à 18 keV, la réponse électrique du diamant (soit la résistance en Ω) est indépendante de l'énergie du faisceau incident. Ces tests prouvent que l'on peut utiliser des enclumes de diamants équipées de capteurs de pressions pour faire de la spectroscopie X *in situ* tout en mesurant la pression.

B.4.3. Modifications de la cellule Burchard-Zaitsev

Il a été montré qu'il y avait incompatibilité entre l'utilisation des diamants comme fours et comme capteurs de P et de T. En effet, la valeur du courant délivré dans les diamants pour les chauffer est trop importante, typiquement de 80 V à 150 V pour une température de 800°C, tandis que le courant injecté dans les capteurs de P et T est de l'ordre de 0,1 V à 10 V. De ce fait, le signal du capteur est fortement influencé par ce courant parasite, rendant impossible l'utilisation des diamants en tant que fours (Bureau *et al.*, 2006).

Nous avons donc décidé de modifier la cellule en lui ajoutant des petits fours externes inspirés de la technologie Bassett afin de chauffer les diamants par conduction thermique par leurs supports en WC. Les diamants implantés sont maintenus par les aiguilles sur ces supports, sur lesquels sont enroulées des résistances chauffantes en Mo. Pour l'alimentation des résistances

chauffantes, le fil de Mo est directement relié aux connexions des platines par l'intermédiaire d'une vis conductrice, mais isolée du corps même de la cellule par une feuille de mica. La température est lue par un thermocouple pressé par ressort contre chacune de deux enclumes. Grâce à cette modification, nous avons donc pu utiliser les enclumes de diamants implantées en tant que capteurs de T.

B.4.4. Protocole expérimental

B.4.4.1. Les premiers tests effectués en température

Les premiers tests réalisés en température ont consisté à étudier la stabilité mécanique et les propriétés électroniques des lignes de B implantées en fonction de la température, à pression ambiante. Vogel *et al.* (2004) ont testé l'effet d'une implantation à température ambiante plutôt qu'une implantation à froid par la technique CIRA Cold Implantation Rapid Annealing (*e.g.* Prins, 1993). Ces auteurs ont montré que le fait de réaliser l'implantation à T ambiante, suivie par différentes étapes de recuits jusqu'à 1650°C, augmentait l'efficacité du dopage d'un facteur ~ 10 ainsi que le nombre d'ions B implantés activés électriquement. Rappelons qu'ils ont également montré que la stabilité mécanique de la couche de B implantée n'est pas diminuée par les hautes températures des recuits nécessaires à la cicatrisation du réseau cristallin du diamant après implantation.

D'autres tests, réalisés à pression ambiante, ont permis d'étudier la variation de l'intensité du diamant dans une enclume implantée en fonction de la température (Burchard, comm. pers.). Pour cela, un diamant implanté avec une diode p-i-p et la barrette de C a été chauffé, de 100°C à 900°C, dans la cellule Burchard-Zaistev modifiée. La loi de variation de l'intensité du diamant avec la température est de type exponentiel (Figure II.41).

B.4.4.2. Description du montage expérimental

Pour mesurer les courants des diamants implantés, on utilise un picoampèremètre (Keithley®). La principale caractéristique de ce type d'appareil est qu'il peut mesurer de très faibles courants (de l'ordre de la centaine de nA). Le picoampèremètre délivre un courant électrique dans le diamant (source de 0,1 à 10 V), et mesure en retour sa réponse électrique, en intensité ou en résistance (Figure II.30).

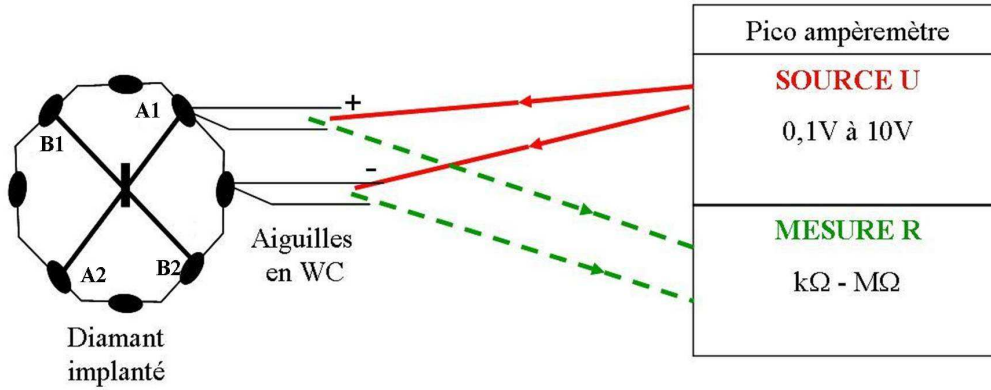


Figure II.30 – Montage de l'injection de courant et de la mesure de la résistance du diamant implanté

La stabilisation du signal de résistance n'étant pas immédiate, il est nécessaire d'attendre une dizaine de minutes la stabilisation de la mesure, réalisée manuellement avec un minuteur.

Plusieurs types de connexions sont possibles, suivant les paires de contacts utilisées (voir Burchard *et al.*, 2006) : soit on mesure la résistance du diamant sur chaque ligne de B implantée (contacts A1A2, B1B2), soit on mesure la résistance dans le diamant implanté via la diode p-i-p, ce sont les contacts A1B1, A1B2, A2B1, et A2B2 (Figure II.31).

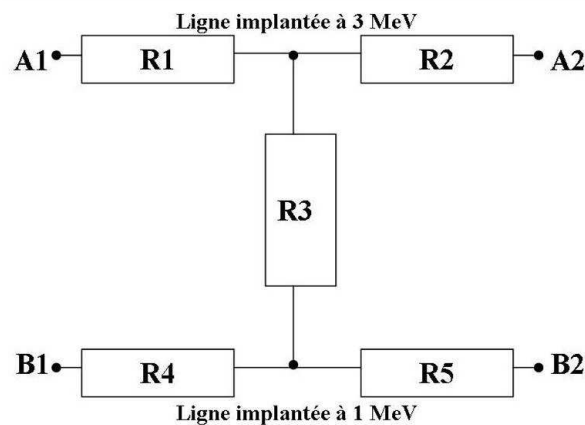


Figure II.31 – Schéma équivalent des résistances mesurées sur les contacts des diamants implantés {tiré de Burchard *et al.*, 2006}

B.4.4.3. Description des diamants implantés étudiés

Pour réaliser les capteurs, nous avons utilisé des diamants de type IA, contenant environ 0,1 % d'impuretés, notamment d'azote. Les deux diamants Di2 et Di3 utilisés pour cette étude sont taillés avec un biseau, ce qui empêche que les angles du diamant ne s'abîment au fur et à mesure des expériences. Cela permet également, pour les diamants implantés, de protéger les contacts extérieurs.

Pour cette étude, deux diamants implantés ont été calibrés à pression ambiante en fonction de la température dans la CED Burchard-Zaitsev (Figure II.32). Durant ces mesures, la température est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K maintenu contre la pente des diamants par pression des ressorts en acier (Figure II.29).

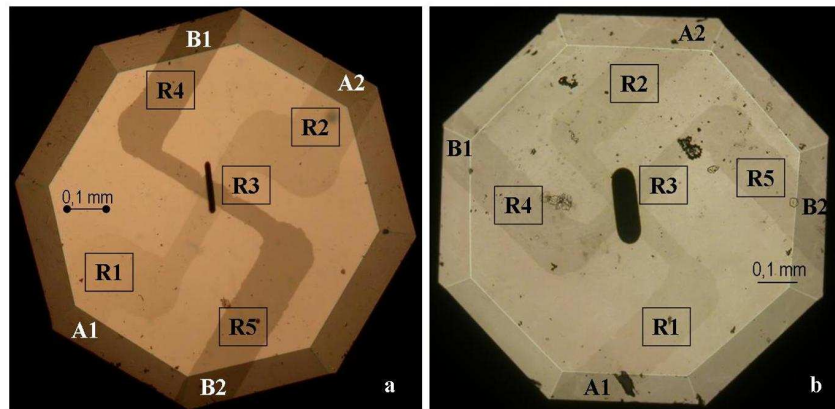


Figure II.32 – Photographies des diamants implantés Di2 (a) et Di3 (b)
A1, A2, B1, B2 = contacts extérieurs ; R1 à R5 = résistances équivalentes

Les caractéristiques des deux diamants implantés sont présentées dans le Tableau II.5.

Tableau II.5 – Caractéristiques des deux diamants implantés utilisés pour cette étude

Diamant	Di2	Di3
Type	IA avec biseau	IA avec biseau
Implantations de B	Lignes à 1 et 2 MeV Dose : $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Rubion, Bochum	Lignes à 1 et 2 MeV Dose : $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Aramis, Orsay
	Barrette à 5 MeV Dose : 10^{18} cm^{-2} Rubion, Bochum	Barrette à 5 MeV Dose : 10^{18} cm^{-2} Rubion, Bochum
Implantation des contacts	2 MeV Dose : $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Rubion, Bochum	2 MeV Dose : $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ Aramis, Orsay Réimplantation sur Rubion
Résistance de surface après traitement acide	~ 10 M Ω	~ 18 M Ω

B.4.5. Calibration de la température à pression ambiante

B.4.5.1. Caractéristiques électriques des diamants et des contacts à température ambiante

Nous avons tout d'abord déterminé les valeurs de la résistance des diamants implantés, à température et pression ambiantes, pour toutes les paires de contacts (Figure II.33).

La résistance mesurée dans les deux diamants via une ligne de B implantée varie de 30 k Ω à 100 k Ω . Lorsque la résistance est mesurée via la diode p-i-p, elle varie de 40 k Ω à plus de 2 M Ω . Il semblerait donc que la valeur de la résistance mesurée au sein d'une paire de contacts soit indépendante de la configuration de la mesure, entre deux contacts d'une ligne de B ou entre deux contacts passant par la diode p-i-p. Il ne semble pas y avoir de systématique sur la valeur de la résistance suivant la profondeur de l'implantation des lignes de B. Pour le diamant Di2, la résistance mesurée sur la ligne à 1 MeV (B1B2) est plus faible que celle mesurée sur la ligne à 2 MeV (A1A2). C'est l'inverse pour le diamant Di3.

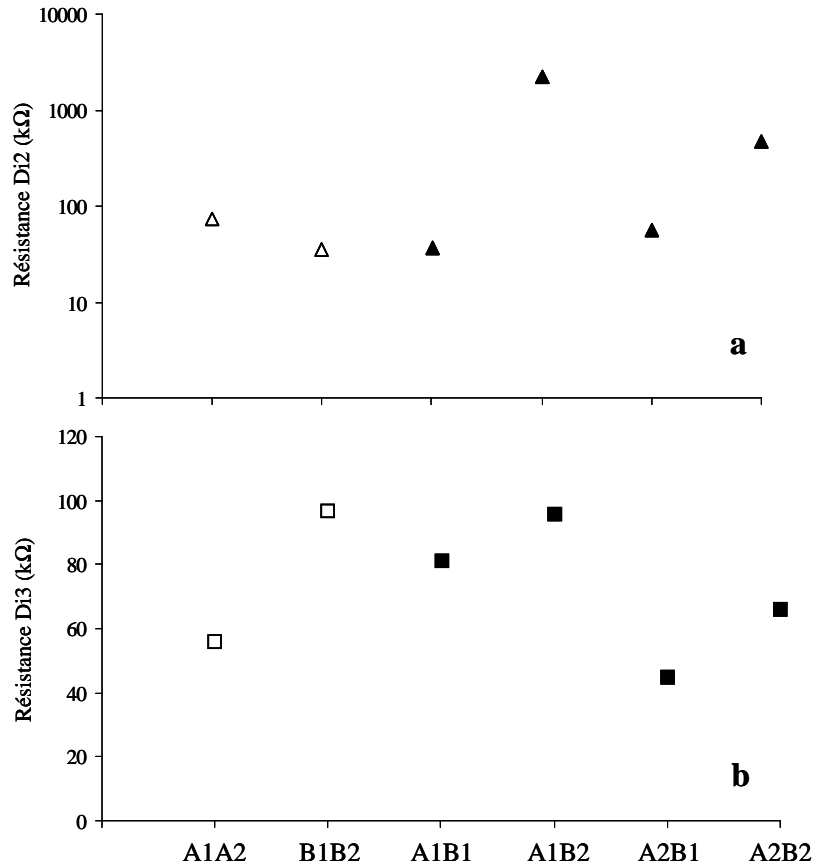


Figure II.33 – Résistance des diamants Di2 (a) et Di3 (b) mesurée sur les 6 paires de contacts extérieurs

[Δ = Di2 ; \square = Di3 ; symboles blancs = sur une ligne de B ; symboles noirs = via la diode p-i-p]

Le deuxième paramètre que nous avons testé est le sens de la mesure de la résistance, entre deux contacts (mesure i-j ou j-i). Nous avons effectué les mesures sur les contacts du diamant Di3, avec une source de 0,1 V. La résistance du diamant est la même quel que soit le sens de la mesure.

Le troisième paramètre que nous avons testé est la configuration de la cellule. En effet, les premiers tests ont été effectués sur une seule platine, en cellule ouverte, alors que les derniers tests ont été effectués en cellule fermée (voir Tableau II.6 et Tableau II.8).

Tableau II.6 – Résistance des diamants Di2 et Di3 en configuration de cellule ouverte ou fermée à P et T ambiantes

Contacts	Di2		Di3	
	Source = 0,1 V		Source = 0,1 V	
	R (kΩ)	R (kΩ)	R (kΩ)	R (kΩ)
	cellule ouverte	cellule fermée	cellule ouverte	cellule fermée
Sur une ligne implantée				
A1A2	72	nd ¹	56	56
B1B2	35	nd	97	96
Via la diode p-i-p				
A1B1	36	nd	81	80
A1B2	2176	2040	96	96
A2B1	55	nd	45	45
A2B2	468	nd	66	65

¹nd : non déterminé

Pour le diamant Di2, la résistance mesurée pour les contacts A1B2 diminue de 136 Ω lorsque l'on ferme la cellule. Pour le diamant Di3, pour les contacts A1A2, A1B2 et A2B1, la mesure de la résistance en configuration de cellule ouverte ou fermée ne change pas la valeur de R. Pour les trois autres contacts A1B1, A2B2 et B1B2, la valeur de R diminue de 100 Ω lorsque l'on ferme la cellule. Il semble donc important de comparer des séries de mesures réalisées avec la même configuration de cellule, puisque la résistance mesurée dans le diamant implanté en réponse à l'application d'un courant électrique semble très sensible à l'environnement de la cellule.

Enfin, nous avons testé l'influence de l'ajout de gaz réducteur dans le système, ainsi que l'ajout de l'eau par le système de refroidissement (Tableau II.7). Pour ces mesures, il faut que la température soit exactement la même, pour ne mesurer que la variation de la résistance en fonction des paramètres de gaz et d'eau et non de la température.

Tableau II.7 – Mesures de la résistance des diamants Di2 et Di3 en fonction de l’ajout de gaz et de la circulation d’eau à P ambiante via la diode p-i-p

Paire de contacts	Di2 cellule ouverte S = 10 V		Di3 cellule fermée S = 10 V	
	R (kΩ) sans gaz ni eau	R (kΩ) avec gaz et eau	R (kΩ) sans gaz ni eau	R (kΩ) avec gaz et eau
Contacts A1B2 T = 27°C	1410	1460	nd	nd
Contacts A1B1 T = 26,5 °C	nd ¹	nd	69,36	69,47
Contacts A1B1 T = 27,5 °C	nd	nd	69,28	69,35
Contacts A1B1 T = 28,5 °C	nd	nd	67,12	67,21

¹nd : non déterminé

Pour le diamant Di2, en configuration de cellule ouverte, nous avons mesuré la résistance pour les contacts A1B2, pour une température de 27°C, et une source de 10 V. La résistance mesurée sans gaz ni eau est de 1,41 MΩ ; après l’ajout du gaz réducteur et du système de refroidissement, la résistance mesurée est de 1,46 MΩ.

Pour le diamant Di3, en configuration de cellule fermée, nous avons mesuré la résistance pour les contacts A1B1, pour une température variant de 26,5°C à 28,5°C et pour une source de 10 V. La résistance sans gaz ni eau est toujours inférieure d’environ 100 Ω à la résistance mesurée avec le gaz et l’eau.

L’ajout de gaz réducteur dans la cellule, ainsi que du système de refroidissement, à température parfaitement identique, fait donc augmenter le signal de la résistance de 50 Ω à 100 Ω, pour les deux diamants. Ces valeurs sont très faibles, et ne sont pas forcément significatives. Ces mesures renforcent cependant le fait que la résistance mesurée dans le diamant implanté est très sensible à l’environnement extérieur de la cellule, nécessitant de réaliser des séries de mesures dans une configuration de cellule parfaitement identique.

B.4.5.2. Mesures de la résistance en fonction de la température

Afin de calibrer le signal de résistance en fonction de la température dans la cellule Burchard équipée de capteurs de T, nous avons réalisé des séries de mesures de la résistance du diamant en fonction de la température, à pression ambiante, jusqu'à 600°C. La température est mesurée par les thermocouples positionnés sur la pente du diamant.

Ces différentes séries de mesures ont été réalisées en utilisant différentes paires de contacts : A1B1, A1B2 et A2B1 pour le diamant Di2 ; A1B1 et A1B2 pour le diamant Di3. Ces cinq paires de contacts, passant par la diode p-i-p, ont été choisies car leur comportement à froid est le plus adapté aux mesures en température : le signal de résistance est le moins variable possible dans le temps, et la résistance à froid est de l'ordre de la centaine de k Ω voire du M Ω .

En effet, l'une des propriétés des semi-conducteurs est qu'ils se comportent comme des isolants aux basses températures, et que leur conductivité augmente avec la hausse de la température. On s'attend donc à ce que les valeurs de résistance mesurées dans les diamants implantés diminuent avec la température (la résistance est inversement proportionnelle à la conductivité). Lors des mesures en température, nous utiliserons donc préférentiellement une paire de contacts par lesquels la mesure de la résistance sera la plus stable et valeur élevée, de l'ordre du M Ω , afin de ne pas avoir à mesurer de trop faibles courants à haute température. Pour les deux diamants Di2 et Di3, les contacts qui remplissent ces deux critères sont des contacts passant par la diode p-i-p.

Deux montages ont été testés (Tableau II.8). Le premier montage a été réalisé en configuration de cellule ouverte : la platine inférieure est équipée d'un four en WC, du diamant implanté Di2 placé sur son support chauffant, ainsi que d'un thermocouple placé à mi-pente du diamant (voir section B.4.2). On mesure alors le signal de résistance en fonction de la température mesurée par le thermocouple, au fur et à mesure de la chauffe, après application d'une tension allant de 1 V à 10 V.

Le deuxième montage a été réalisé en configuration de cellule fermée : les deux platines sont équipées de fours en WC, le diamant de la platine supérieure est un diamant non implanté, tandis que le diamant de la platine inférieure est un diamant implanté, Di2 ou Di3. Sur chacun

des deux diamants on place un thermocouple. Un joint de Re (diamètre de 500 μm , épaisseur de 250 μm) est placé entre les deux diamants. La cellule est fermée grâce à sa vis de serrage, sans pression. De la même manière que pour le premier montage, on mesure la résistance entre deux contacts en fonction de la hausse de la température et pour une valeur de courant allant de 1 V à 10 V. De plus, lorsque cela a été possible, le gradient de température existant entre le thermocouple positionné sur la pente et la position du capteur (sous la surface de la chambre à échantillons) a été évalué à basse température par la mesure du point de fusion du soufre pur (S_2 , $T_f = 112,8^\circ\text{C}$).

Tableau II.8 – Résumé des tests en température réalisés en CED Burchard-Zaitsev

N° test	Date	Diamant	Platine où Di	Configuration de la cellule	de	Contacts	Source	Tmax	Processus observé
1	24/01/2005	Di2	plat inf	Ouverte		A2B1	1 et 10 V	206°C	
						A1B2	1 et 10 V	206°C	
2	10/02/2005	Di2	plat inf	Ouverte		A2B1	10 V	400°C	
						A1B2	10 V	475°C	
3	11/02/2005	Di2	plat inf	Ouverte		A2B2	10 V	477°C	
						A1B1	10 V	231°C	
4	15/04/2005	Di2	plat inf	fermée, joint sans pression	Re	A1B2	10 V	204°C	fusion S_2 $T_f = 116^\circ\text{C}$
5	01/09/2005	Di2	plat inf	fermée, joint sans pression	Re	A1B2	10 V	90°C	
6	02/09/2005	Di2	plat inf	fermée, joint sans pression	Re	A1B2	10 V	203°C	fusion S_2 $T_f = 119^\circ\text{C}$
7	06/09/2005	Di3	plat inf	fermée, joint sans pression	Re	A1B1	2 et 10 V	219°C	fusion S_2 $T_f = 75^\circ\text{C}$
8	07/09/2005	Di3	plat inf	fermée, joint sans pression	Re	A1B1	10 V	252°C	

Nous avons voulu vérifier que le fait d'attendre la stabilisation du signal de la résistance une dizaine de minutes pour chacune des mesures n'introduit pas d'incertitudes sur la mesure de la résistance.

Pour cela, nous avons mesuré le signal de tension (U en V) et d'intensité (I en A) dans le diamant Di3 grâce au picoampèremètre après application d'une tension de 10 V. Ces deux signaux sont beaucoup plus stables que le signal de résistance dans le temps. Grâce à la relation simple $U = RI$, nous pouvons recalculer la résistance théorique du diamant pour chaque U, I mesurés. Ces données calculées sont ensuite comparées aux mesures directes de la résistance par le picoampèremètre (Figure II.34).

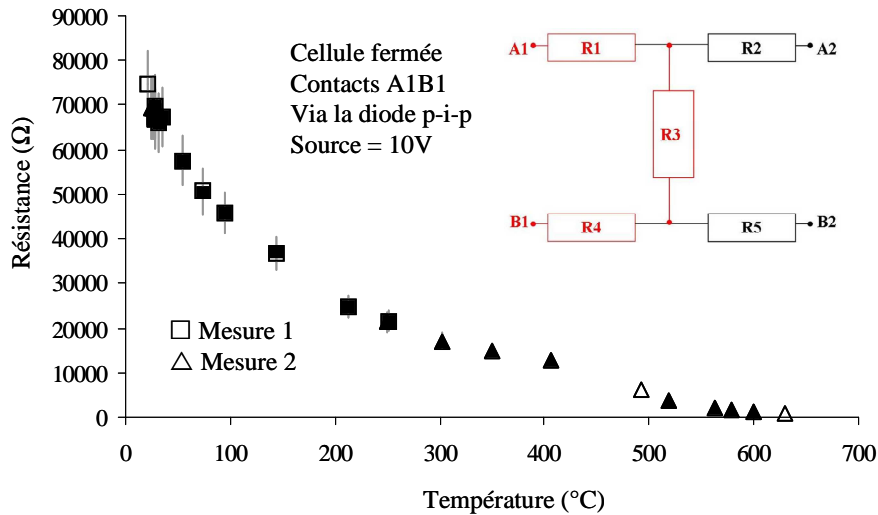


Figure II.34 – Résistance du diamant Di3 en fonction de la température pour deux séries de mesures, comparaison avec la résistance calculée
[symboles noirs = mesures de R, symboles blancs = calcul de R]

Les symboles noirs de la Figure II.34 représentent les mesures directes de la résistance par la picoampèremètre, alors que les symboles blancs représentent le calcul de la résistance. On observe que les mesures de R sont parfaitement identiques aux points théoriques calculés. Cela indique donc que la mesure de la résistance, même si le signal observé demande une stabilisation d'une dizaine de minutes, est une valeur précise.

Nous avons mesuré la résistance en fonction de la température en appliquant un courant électrique dans le diamant par l'intermédiaire du picoampèremètre relié aux aiguilles de WC. Lorsque l'on fait varier la valeur de la source de courant appliquée, de 1 V à 10 V, pendant l'expérience en température, on remarque qu'il n'y a aucun effet sur la résistance mesurée (Figure II.35). Dans la suite de ce travail, nous utiliserons préférentiellement une source de 10 V.

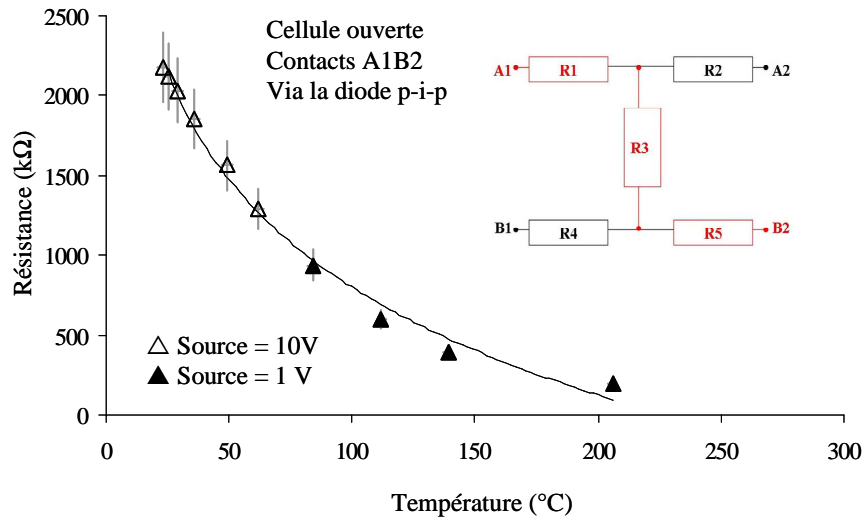


Figure II.35 – Effet d’un changement de la valeur de la source de courant sur la mesure de la résistance dans le diamant Di2

La Figure II.36 présente deux courbes de variation de la résistance du diamant Di2 en fonction de la température mesurée par le thermocouple, pour deux paires de contacts différentes passant par la diode p-i-p (A2B2, Figure II.36.a ; A1B1, Figure II.36.b), pour une source de 10 V et en configuration de cellule ouverte.

On observe que le signal de résistance du diamant diminue en fonction de la température suivant une loi logarithmique pour la gamme de T allant de 0 à 600°C. La variation de la résistance dans le cas des contacts A1B1 est de 40 kΩ, alors qu’elle est de 500 kΩ pour les contacts A2B2. Pour une calibration future, il sera donc préférable d’utiliser la paire de contacts A2B2 : la variation du signal est plus importante, donc la précision sur la mesure de R est meilleure.

Les points rouges représentent la valeur de la résistance mesurée à température ambiante, après un cycle de chauffe. Dans le cas des contacts A2B2, le point est un peu éloigné de la courbe de résistance, ce qui peut être dû à un phénomène d’hystérésis. Pour les contacts A1B1, on retrouve exactement la valeur initiale de la résistance.

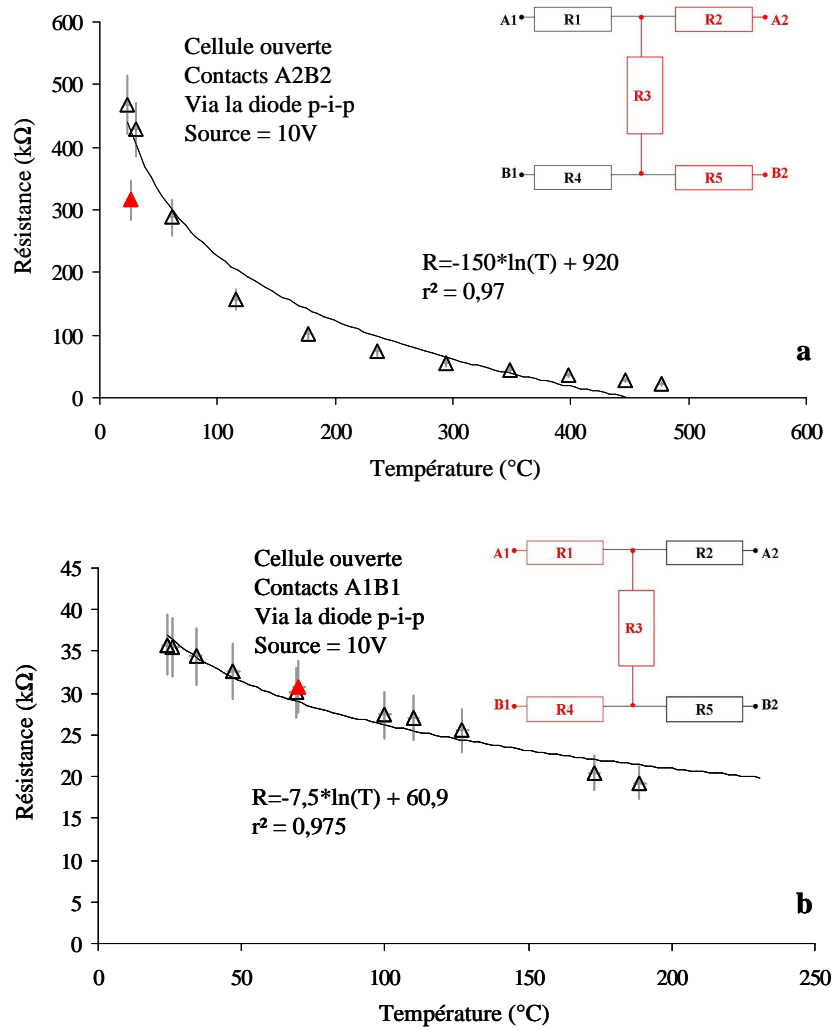


Figure II.36 – Résistance du diamant Di2 en fonction de la température pour les contacts A2B2 (a) et A1B1 (b)

La Figure II.37 présente les courbes de variation de la résistance en fonction de la température variant de 20°C à 500°C, pour le diamant Di2, en configuration de cellule ouverte et pour une paire de contacts passant par la diode p-i-p. Les deux mesures (mesure 1, mesure 2) ont été effectuées à quelques jours d'intervalle, sans changer la configuration de la cellule.

On remarque, comme pour les précédents contacts, que la résistance diminue de manière logarithmique avec la température, pour toutes les séries de mesures. De plus, les courbes entre les deux séries de mesures sont quasiment identiques. La résistance mesurée à température ambiante après le cycle de chauffe est exactement identique à la valeur initiale de la résistance.

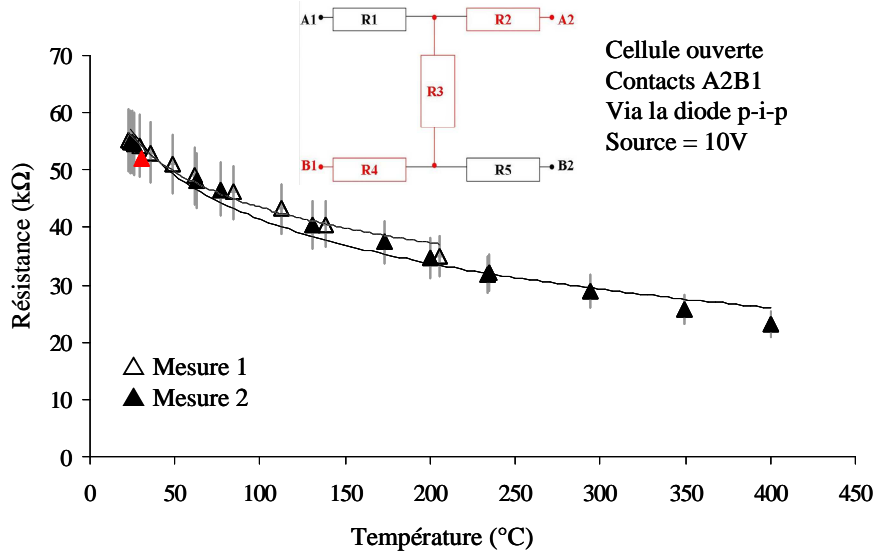


Figure II.37 – Résistance du diamant Di2 en fonction de la température entre deux séries de mesures sans démontage de la cellule

La Figure II.38 présente les courbes de variation de la résistance en fonction de la température pour deux séries de mesures pour le diamant Di2, en cellule ouverte, et pour une source de 10 V. Entre les deux séries de mesures 1 et 2, la cellule a été démontée puis remontée, le four de l’enclume de diamant implantée a été changé.

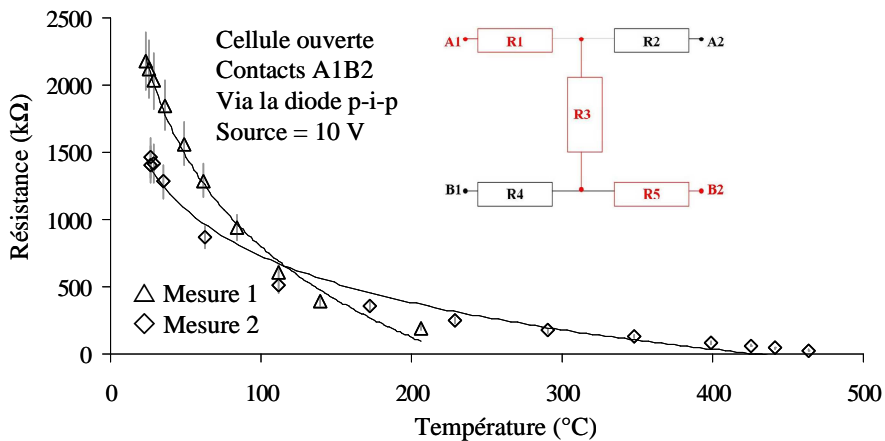


Figure II.38 – Résistance du diamant Di2 en fonction de la température entre deux séries de mesures après démontage de la cellule

On voit dans ce cas que les courbes de R sont de type logarithmique ; cependant, les courbes R-T sont différentes suivant les deux séries de mesures. Il semblerait que le démontage des enclumes de diamants implantées de la cellule influence de manière significative la valeur de la résistance mesurée par une paire de contacts. Cela peut être expliqué par le fait que les

aiguilles de WC maintenues contre les diamants par les ressorts et qui servent à la fois au maintien des diamants et aux contacts électriques sont très abrasives sur le diamant. Nous avons constaté qu’elles pouvaient endommager la couche de platine des contacts sur celui-ci. Il n’est donc pas étonnant que des démontages successifs de la cellule endommagent les connexions électriques et de ce fait modifient leur résistance au point de modifier la calibration.

Il est donc indispensable de garder parfaitement identique le montage des enclumes de diamants dans la cellule entre deux séries de mesures.

Nous avons réalisé ces mêmes mesures de la résistance en fonction de la température, sur les contacts A1B1 passant par la diode p-i-p du diamant Di3, en cellule fermée et pour une source de 10 V jusqu’à une température de 600°C (Figure II.39).

Les mesures 1 et 2 ont été réalisées sans changer la configuration de la cellule. Les deux séries de mesures de R en fonction de la température sont parfaitement reproductibles jusqu’à 400°C, température maximale de nos expériences.

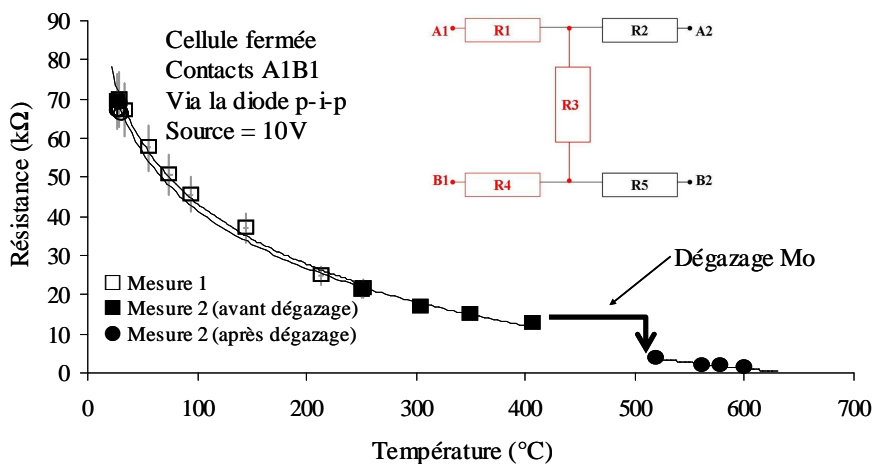


Figure II.39 – Résistance du diamant Di3 en fonction de la température pour les contacts A1B1

Cependant lors de la mesure 2, lorsque la température dépasse 400°C, nous avons observé un dégazage de Mo provenant du four sur lequel est posé le diamant implanté, accompagné d’une baisse significative de la résistance du diamant de 9 kΩ. Ce dégazage de Mo a pu être provoqué par une oxydation du milieu environnant. Ceci a alors provoqué un dépôt de Mo sur le diamant, changeant alors les caractéristiques électriques de celui-ci et gênant la mesure de

la résistance pour des températures supérieures à 400°C. Ceci montre également que le flux de gaz doit être suffisamment élevé pour protéger les fours et les diamants de l'oxydation à haute température, mais également que les contacts des diamants implantés sont très fragiles : la mesure via des aiguilles de WC maintenues par pression sur ces contacts ne semble pas être une technique optimale.

B.4.5.3. Calibration de la température dans la chambre à échantillons de la cellule à enclumes de diamants

Les expériences de calibration de la température ont été réalisées selon le même montage que précédemment (voir Tableau II.8). Afin de calibrer le signal de résistance régnant réellement dans la chambre à échantillons, nous avons réalisé des fusions de S₂ en température ($T_f = 112,8^\circ\text{C}$ à pression ambiante).

La Figure II.40 présente les courbes de mesure de la résistance du diamant Di2 aux contacts A1B2 passant par la diode p-i-p en fonction de la température, en configuration de cellule fermée et pour une source de 10 V. Trois séries de mesures ont été réalisées. Entre la série de mesures 1 et 2, la cellule a été démontée, les deux lois de R avec la température sont donc légèrement différentes. Entre les séries de mesures 2 et 3, la cellule est restée dans la même configuration, les deux courbes R-T sont parfaitement identiques. Cela montre à nouveau l'importance de garder une configuration de cellule identique entre plusieurs séries de mesures.

Pour les mesures 1 et 3, nous avons mis dans la chambre à échantillons un grain de S₂, afin d'observer sa fusion et de déterminer la température régnant effectivement dans la chambre à échantillons et lue par le thermocouple.

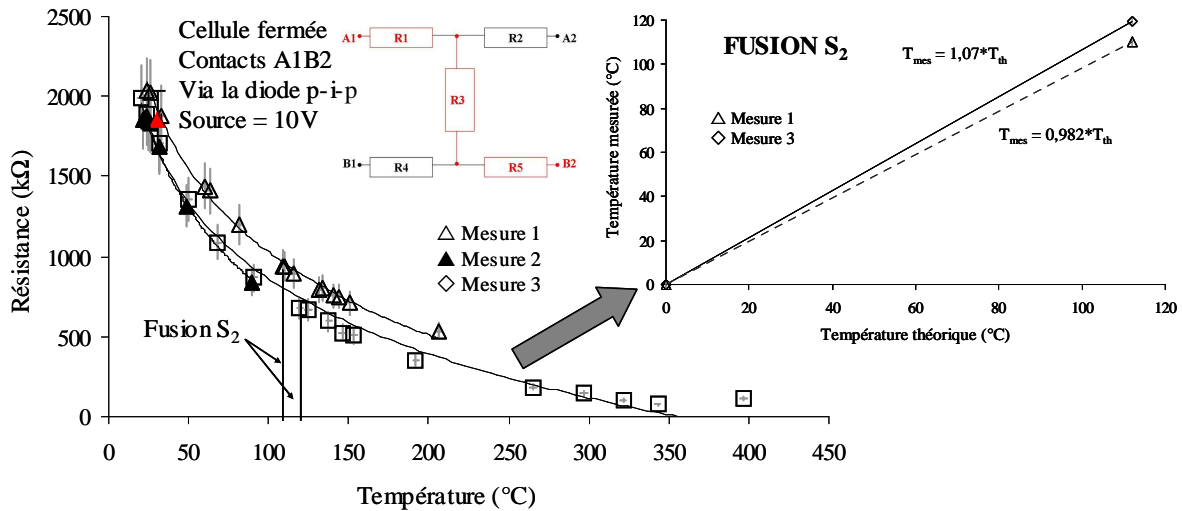


Figure II.40 – Résistance du diamant Di2 en fonction de la température pour les contacts A1B2, courbes de calibration du processus de fusion de S_2

Nous obtenons alors, pour les deux séries de mesures, une droite donnant la température théorique régnant dans la chambre à échantillons en fonction de la température mesurée par le thermocouple, grâce à l'observation et la détermination de la température de fusion de S_2 . Nous pouvons ainsi directement relier la température corrigée à la résistance du diamant mesurée. Pour une application en routine, il faudrait réaliser une calibration complète avec plusieurs points de fusion à des températures différentes, par exemple avec $NaNO_3$ ($T_f = 306,8^\circ C$) ou $CsCl$ ($T_f = 645^\circ C$). Cela permettrait d'obtenir des droites de calibration de la résistance en fonction de la température, mesurée au plus près de l'échantillon, via le capteur p-i-p.

B.4.5.4. Discussion sur le comportement des capteurs en fonction de la température

Au cours de ces différents tests, nous avons donc vu que le signal de résistance du diamant induit par l'application d'une tension, mesuré au sein d'une paire de contacts en passant par la diode p-i-p, diminue depuis des valeurs allant du $M\Omega$ avec la hausse de la température. Si l'on calibre la variation de cette résistance grâce à des points de fusion connus, on peut donc utiliser les enclumes de diamants implantées comme capteurs de température et mesurer la température au sein même de la chambre échantillons de la CED.

Les premiers tests effectués sur les capteurs de température ont été réalisés par Michael Burchard sur des enclumes de diamants implantées, dans la cellule Burchard-Zaitsev, avec des diamants de type IIA. Ces diamants sont parfaitement purs. Dans cette configuration, les mesures de la réponse du diamant en fonction de la température sont données en intensité et présentées dans la Figure II.41.a. La courbe $I = f(T)$ est de type exponentiel, avec des lois en $R = Ae^{B(T)}$.

Les mesures que nous avons effectuées ont été réalisées sur des enclumes de diamants implantées dans la cellule Burchard-Zaitsev modifiée, avec des diamants de type IA. Ces diamants possèdent environ 0,1 % vol d'impuretés, d'azote principalement. Les mesures sont ici données en résistance, donc l'inverse de l'intensité. Toutes les courbes de variation de la résistance avec la température sont de type logarithmique, avec des lois $R = A \ln(T) + B$ (Figure II.41.b)

On voit donc que quel que soit le type de diamant implanté, la réponse du capteur en fonction de la température est similaire : la résistance du diamant implanté diminue de manière logarithmique avec la température (ou l'intensité du diamant implanté augmente de manière exponentielle avec la température).

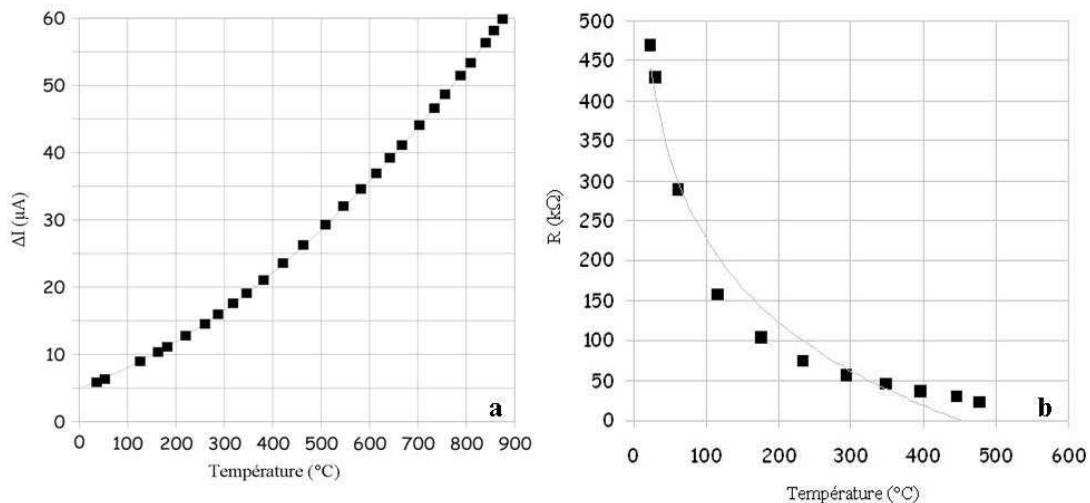


Figure II.41 – Lois de variation de l'intensité du courant (a) ou de la résistance (b) d'un diamant implanté en fonction de la température

Les résultats que nous avons obtenus montrent que suivant la paire de contacts que l'on utilise pour réaliser les mesures, la variation du signal de résistance est différente. Il semble que pour chaque diamant, chaque paire de contacts a une réponse spécifique, que l'on passe ou non par la diode p-i-p, et quelle que soit la profondeur de la ligne implantée. Nous avons cependant remarqué durant nos tests, pour les deux diamants Di2 et Di3, que la valeur de la résistance

que l'on mesure sur une ligne implantée (sans passer par la diode p-i-p) n'est pas assez élevée, à froid, pour pouvoir les utiliser en température. Dans certains cas, c'est la reop grande instabilité du signal dans le temps qui est trop forte. Ceci nous empêche donc de réaliser les mesurer par l'intermédiaire de ces constacts et nous a fait choisir les contacts via la diode p-i-p (Figure II.33).

Pour chaque série de mesures, il est donc nécessaire que les contacts soient stables dans le temps. Il faut déterminer quelle paire de contacts sera la plus adaptée et la plus efficace. Pour cela, il faut que la résistance mesurée à température ambiante soit suffisamment élevée, de l'ordre du $M\Omega$, pour éviter d'avoir à mesurer de trop faibles résistances à des températures de quelques centaines de degrés.

Nous avons vu que la valeur de résistance mesurée dans le diamant implanté est très sensible à l'environnement de la cellule : une calibration de la température doit être réalisée pour chaque montage expérimental.

Dans ce système de mesure par l'intermédiaire des aiguilles en WC, nous avons observé que le signal de résistance varie de manière sinusoïdale, nécessitant d'attendre pour chaque mesure que le signal se stabilise, ce qui peut prendre une dizaine de minutes. Afin de palier à cette difficulté, il serait nécessaire de relier le picoampèremètre à un système informatique pouvant faire une moyenne de la R mesurée en fonction du temps pour chacune des mesures.

Enfin, la sensibilité du capteur et donc du signal de résistance à la température est très grande. Lors des calibrations, il est donc indispensable de veiller à ce que seul le paramètre de température varie.

B.4.6. Conclusions et perspectives de l'utilisation de ces capteurs

La mesure de la résistance du diamant par une paire de contacts est facile à calibrer grâce aux transitions de phases des composés connus, comme dans le cas de la cellule Bassett avec des diamants classiques non implantés. Lorsque le signal de résistance est calibré, les enclumes de diamants implantées, très sensibles à la température, sont aujourd'hui le moyen le plus précis pour mesurer la température *in situ* directement au niveau de l'échantillon dans une cellule à enclume de diamants.

Cependant, l'une des difficultés de la mesure de la résistance est le système de mesure lui-même, c'est-à-dire l'utilisation des aiguilles conductrices en WC entre les contacts électriques du diamant et le picoampèremètre. Les différents tests effectués sur les enclumes de diamants impliquent de nombreuses manipulations (changements de fours, montage et démontage successifs de la cellule, des contacts), qui entraînent une détérioration progressive des contacts extérieurs des huit faces. Ceci rend la conductivité électrique des connexions contacts/aiguilles de moins en moins efficace au fur et à mesure des expériences et nécessite de re-calibrer le signal de R. Il serait donc nécessaire de changer ces connexions, afin d'éliminer cette source d'incertitudes au cours d'une expérience, et pour éviter d'avoir à recalibrer la cellule après chaque expérience. Un montage avec des connexions fixes et définitives serait plus adapté aux mesures de la résistance, comme des connexions avec un fil de Pt directement soudé aux contacts extérieurs par exemple. Ainsi on peut espérer obtenir des courants induits stables dans le circuit implanté.

La structure p-i-p a été créée pour augmenter la sensibilité du diamant implanté à la pression. Pour un capteur de température seul, une simple couche de bore implantée pourrait suffire, ce qui simplifierait la procédure de préparation du capteur. Les mesures de résistance que nous avons réalisées sur les deux diamants Di2 et Di3 en fonction de la température ne nous permettent pas de conclure quant à l'utilisation préférentielle d'une ligne de B implantée ou de la diode p-i-p pour les mesures en fonction de la température. En effet, seuls les contacts extérieurs passant par la diode p-i-p ont été utilisés lors de ces tests, car ce sont les seuls contacts dont la résistance initiale était suffisamment élevée pour pouvoir réaliser des mesures suffisamment précises à haute température avec l'appareillage dont nous disposons. Plus de tests seraient nécessaires pour trancher sur ce point.

L'utilisation de ces diamants implantés en tant que capteurs de pression est rendue délicate, notamment parce que ces capteurs sont très sensibles à la variation de la température. Ainsi Zaitsev *et al.* (2001) ont déterminé qu'une variation de la résistance pour un ΔT de 1°C , est le même que pour un ΔP de 1 kbar. Dans le cas de mesures en pression, le capteur est tellement sensible à la température qu'il est difficile de dissocier le signal de variation de la résistance due à la variation de pression de celui lié à la variation de la température.

Il reste encore des tests à réaliser afin de pouvoir utiliser ces enclumes de diamants implantées en tant que capteurs de P et de T, et de pouvoir mesurer *in situ* ces deux paramètres. C'est pourquoi il apparaît en conclusion de ce travail que si l'on souhaite utiliser ces capteurs de

type p-i-p pour la mesure de la pression *in situ* dans une cellule à enclumes de diamants, la calibration doit être réalisée à température constante, celle des expériences que l'on souhaite réaliser. On pourrait également imaginer de créer une diode dont le comportement serait moins sensible à la température et plus sensible à la pression.

A l'heure actuelle, la technologie d'implantation dans des enclumes de diamants permet la mesure précise de la température dans la chambre à échantillons et ouvre la voie d'une nouvelle méthode de mesure de la pression dans les cellules à enclumes de diamants. C'est un outil prometteur car simple à mettre en œuvre, qui ne nécessite que peu d'encombrement comparé à d'autres méthodes de mesures de la pression (e.g. sondes de pression couplées à une technique de spectroscopie).