

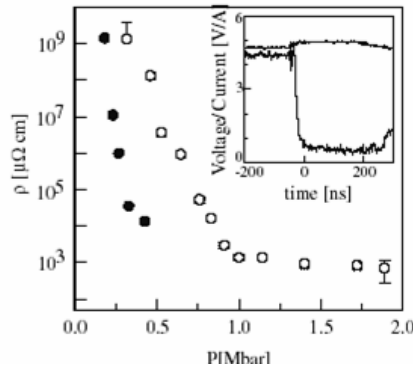
---

# Etude de l'oxygène solide à haute pression par diffraction de rayons X sur monocristaux

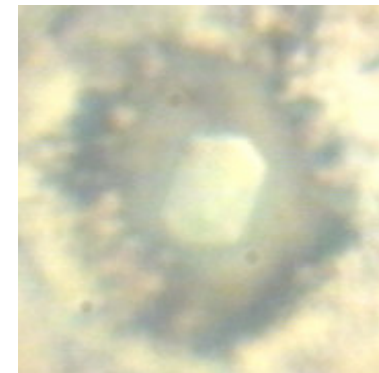
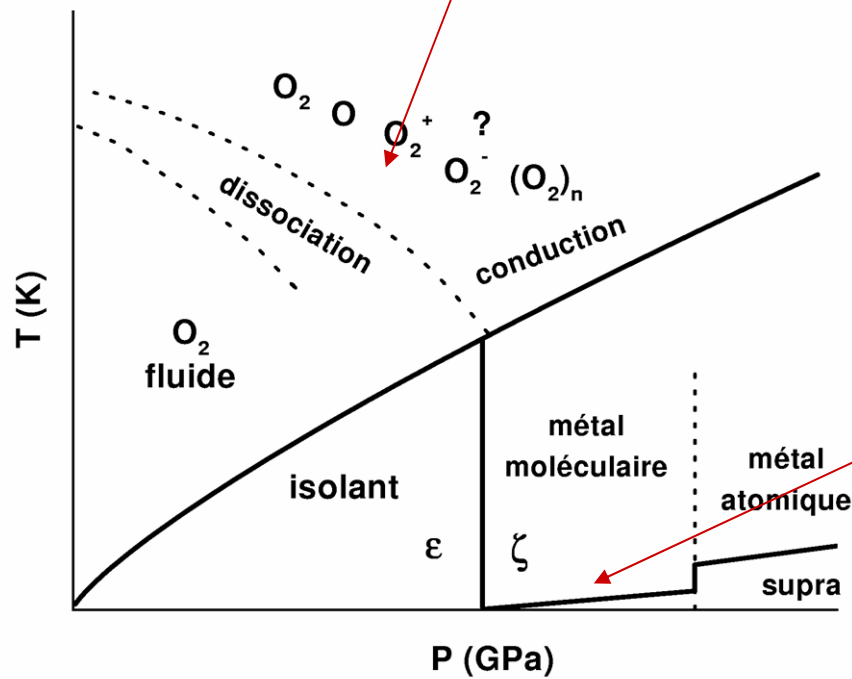
Gunnar Weck

Service de Physique de la matière condensée, CEA/DIF/DPTA

# Le diagramme de phase d'un système moléculaire

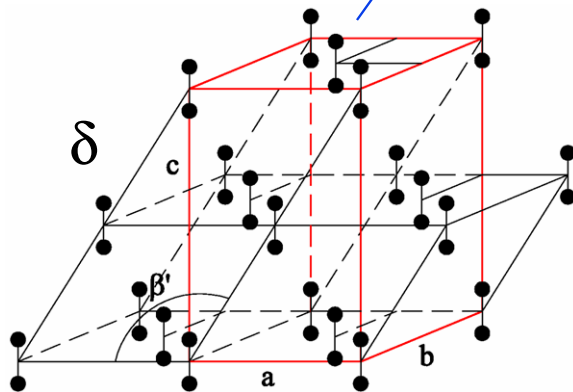
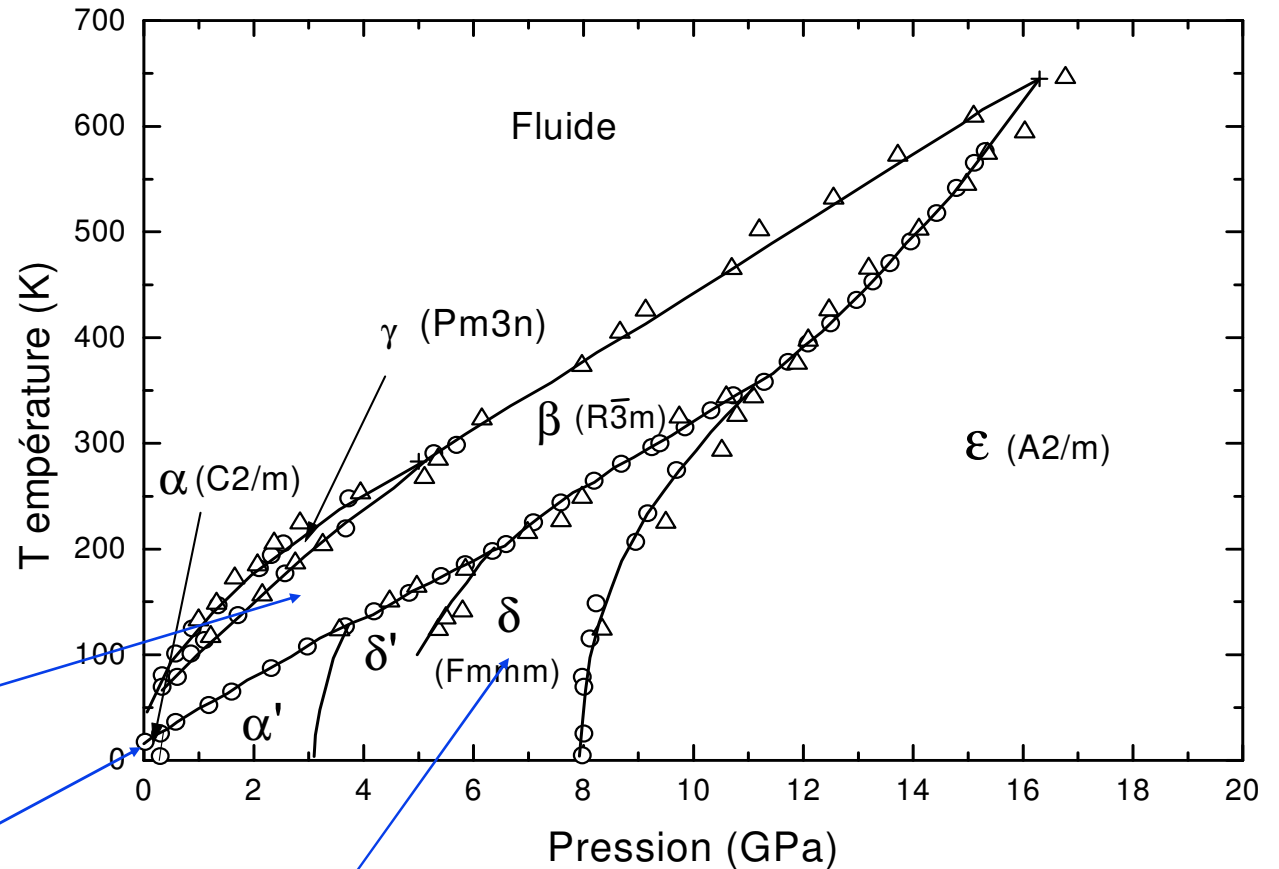
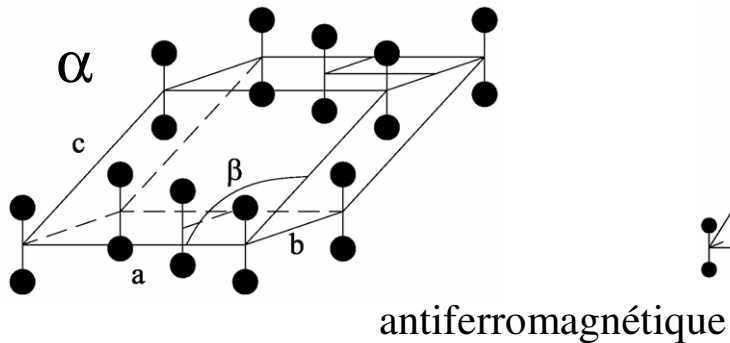
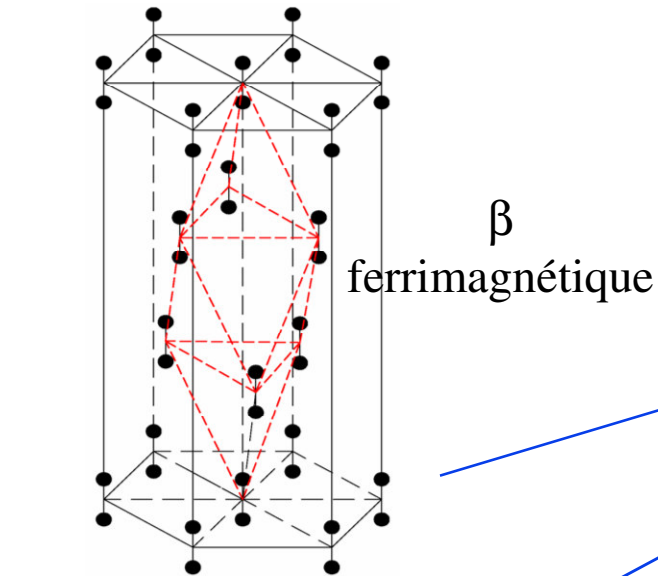


Conductivité de l'oxygène fluide  
1.2 Mbar, 4500K  
M.Bastea et al, PRL  
86, 3108 (2001)



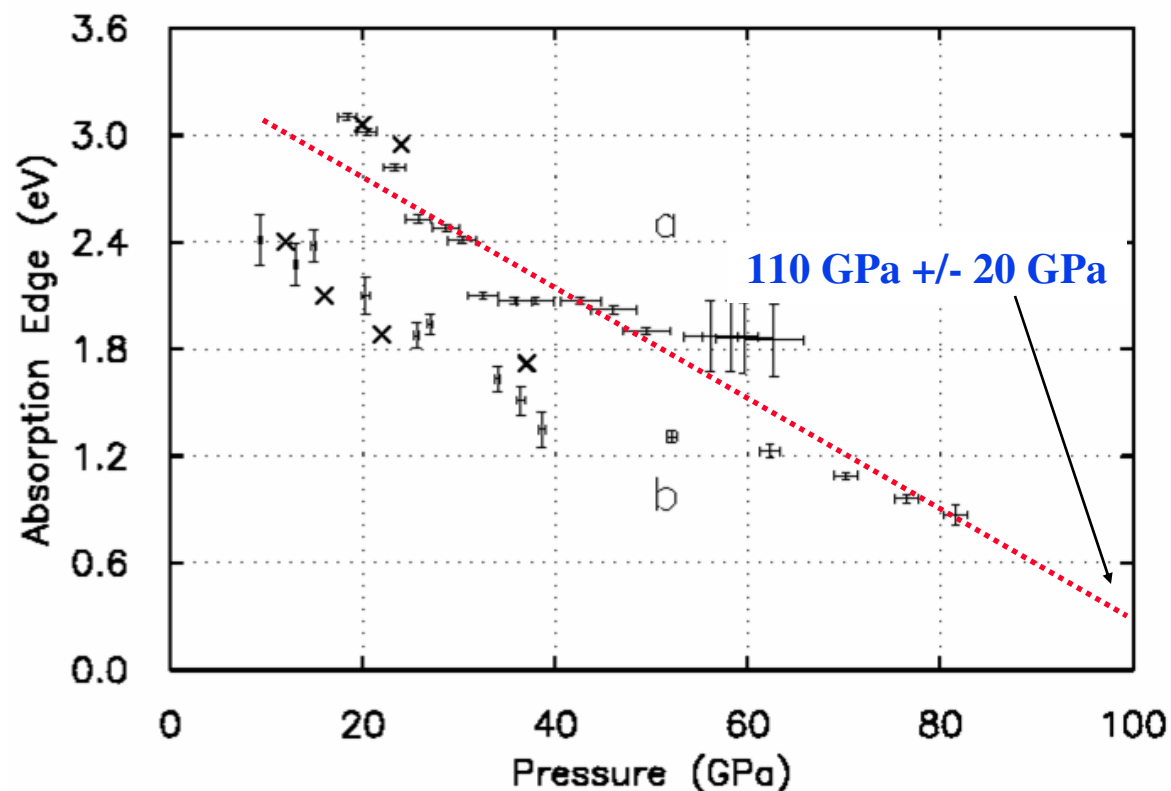
# L'oxygène à basse pression et basse température.

- $O_2$ : état fondamental  $^3\Sigma_g^-$
- **Moment magnétique** =  $1\mu_b$



# Avant la métallisation: la phase $\epsilon$ -O<sub>2</sub>

- $\Delta V=10\%$
- Forte anisotropie optique.
- Mesures spectroscopiques:
  - appariement des molécules: (O<sub>4</sub>)
- Fermeture du gap avec la pression.
- Calculs ab-initio:
  - chaîne (O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>



Evolution du seuil d'absorption optique avec la pression. Desgreniers et al. (91)

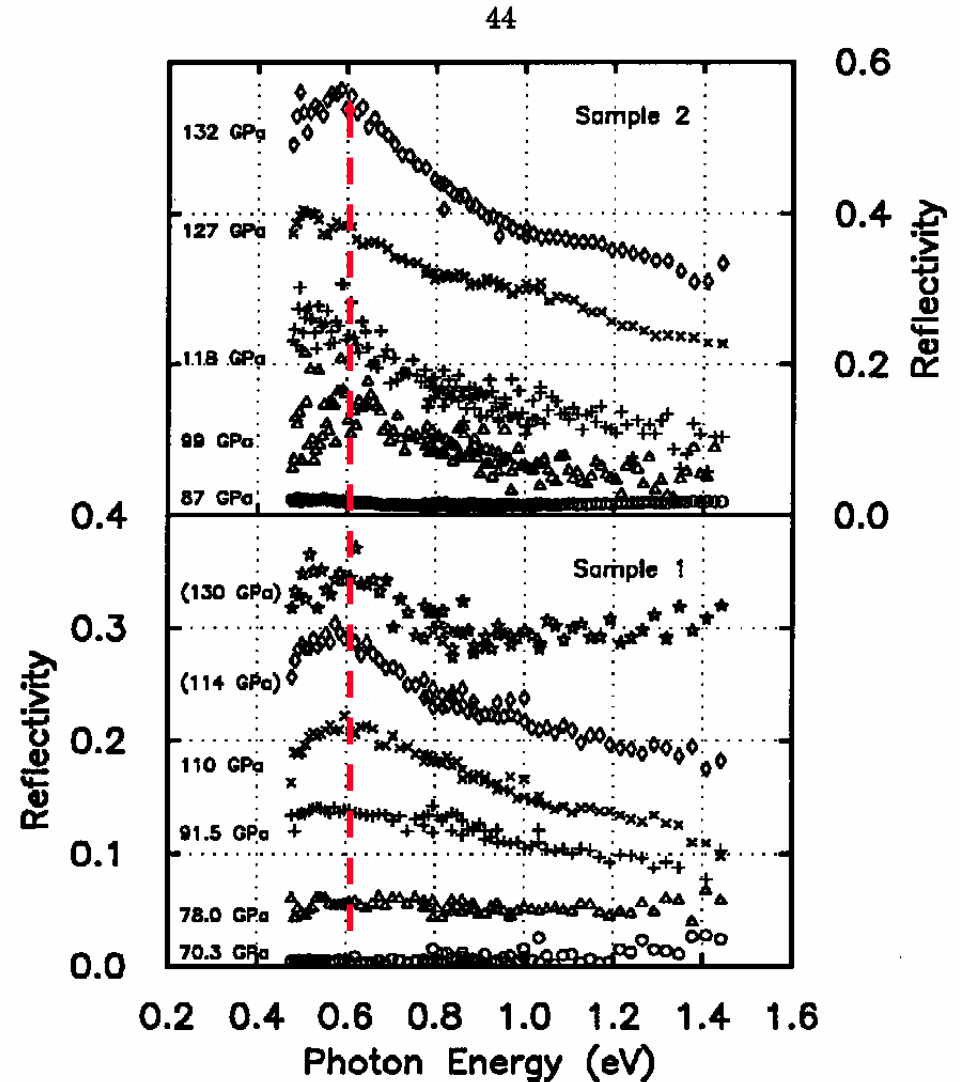
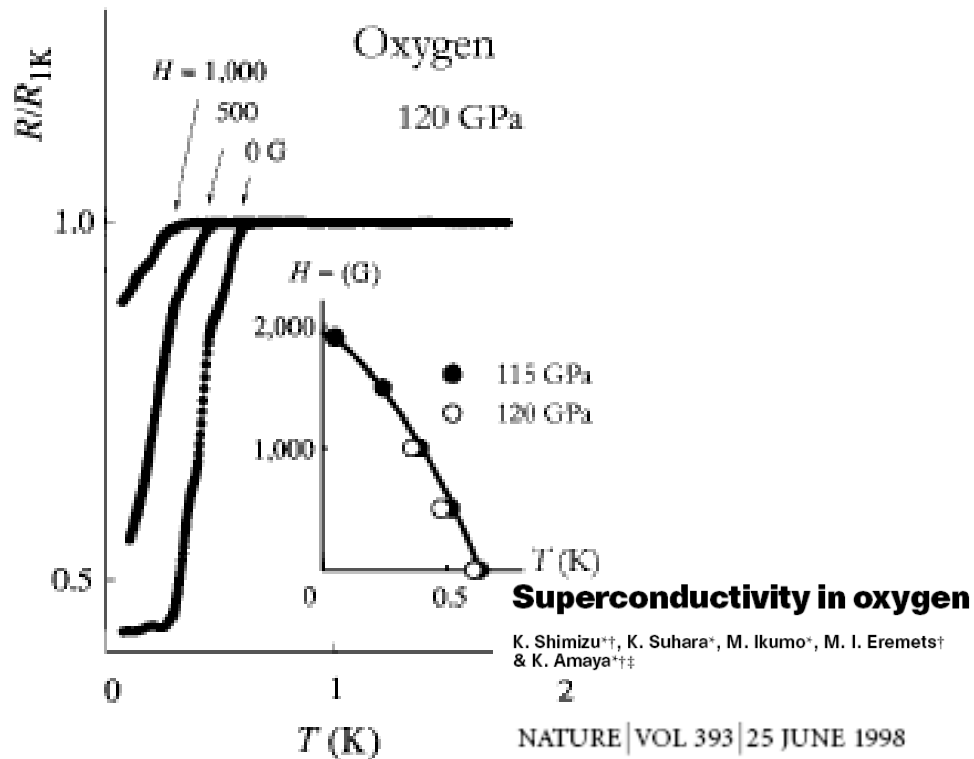
# La phase métallique $\zeta$ -O<sub>2</sub>

- Augmentation de la réflectivité à 0.6 eV au dessus de 96 GPa.

→ métallisation.

- Mesures de résistivité.

→ température de supraconductivité  
T<sub>c</sub>=0.5 K



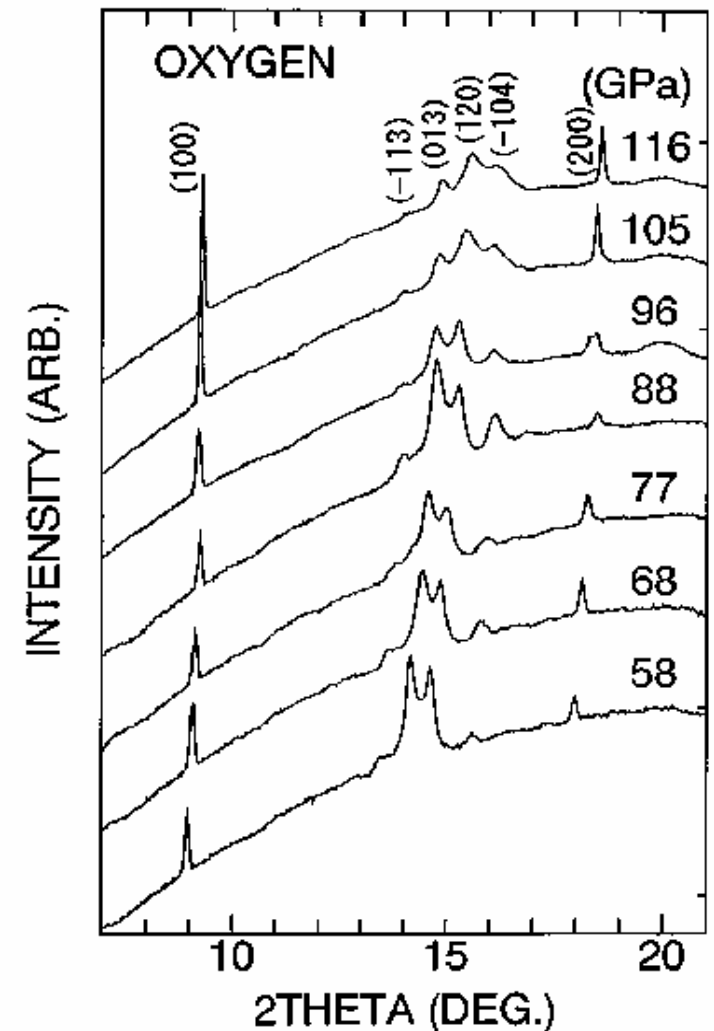
Spectres de réflectivité de l'oxygène avec la pression. Desgreniers et al. (91)

# Les structures des phase $\epsilon$ et $\zeta$

- Etudes précédentes sur des échantillons d'oxygène **pur**:

- Expérience de diffraction de rayons X en dispersion angulaire sur **poudre** → transition iso structurale du 1<sup>er</sup> ordre à 96 GPa:  $\zeta$ -O<sub>2</sub> monoclinique (C2/m).

→ Pics de diffraction faibles et corrélés.



Spectres de diffraction sur poudre en dispersion angulaire. Akahama et al. (95)

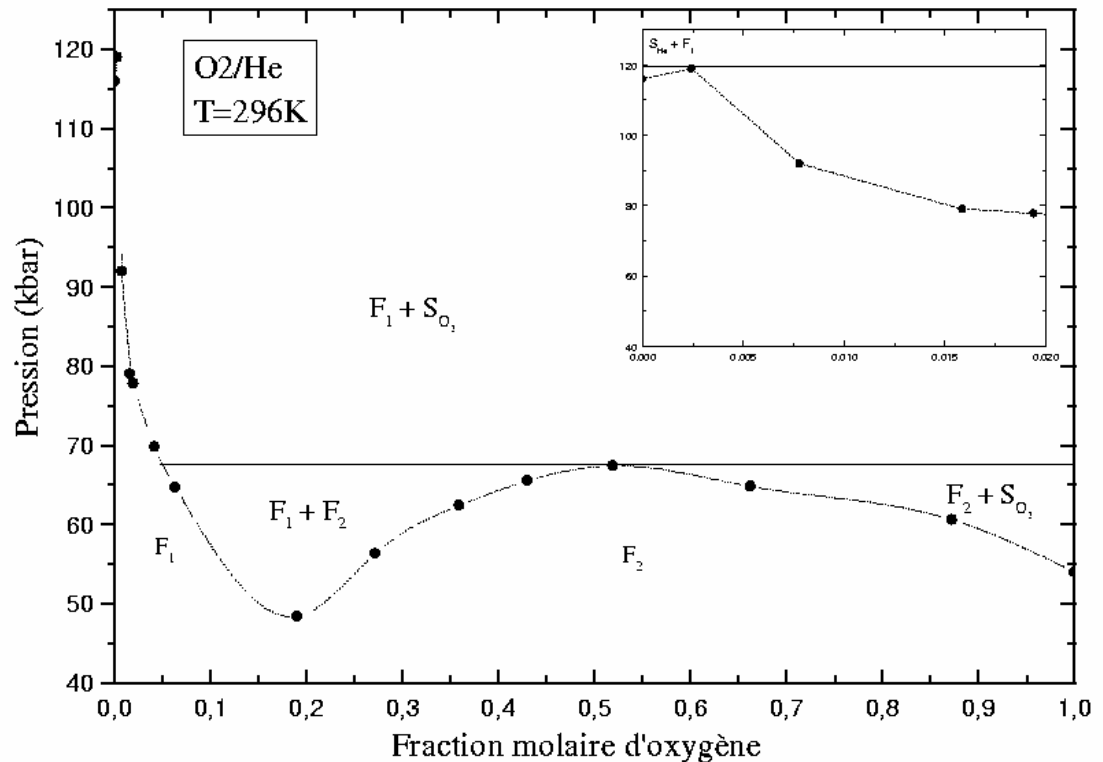
# Motivations

---

- Structure de la phase  $\epsilon$ -O<sub>2</sub>
- EOS de l'oxygène solide jusqu'à 1 Mbar
- Structure de la phase métallique
  
- Croissance d'un monocristal dans l'hélium
- Mesure de diffraction de Rayons X complétées par des mesures Raman.

# Les mélanges O<sub>2</sub>/He

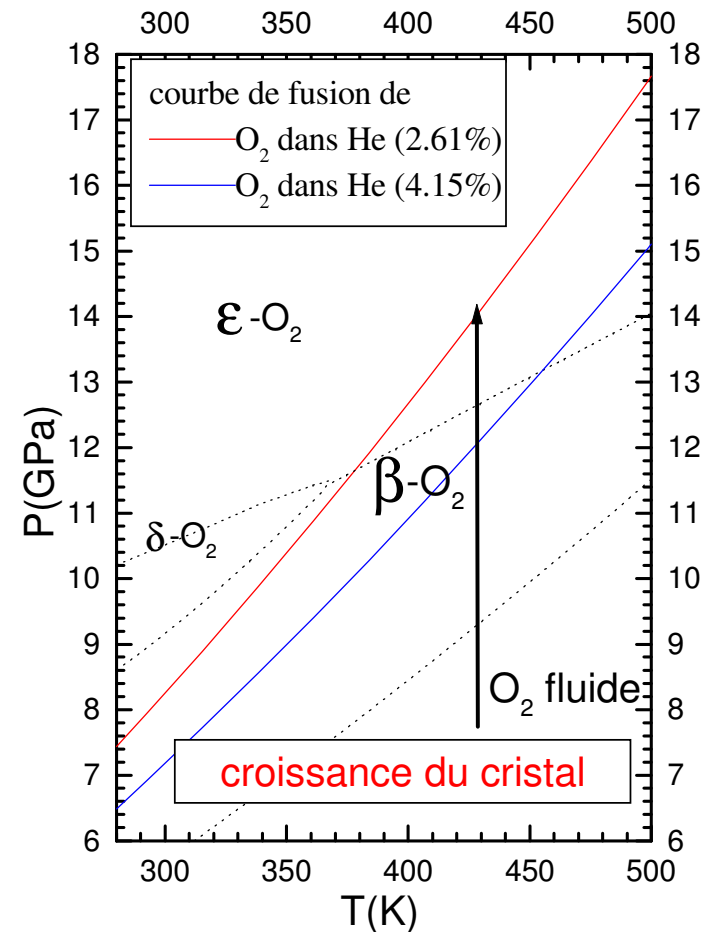
- Diagramme de phase de type eutectique avec démixtion fluide – fluide.
- Solubilité négligeable de l'hélium dans l'oxygène.
- Points eutectiques à 6.8 GPa ( $x_{O_2}=50\%$ ) et 12 GPa ( $x_{O_2}=0.25\%$ )
- Possibilité de faire croître un monocristal d'oxygène pur dans l'hélium.





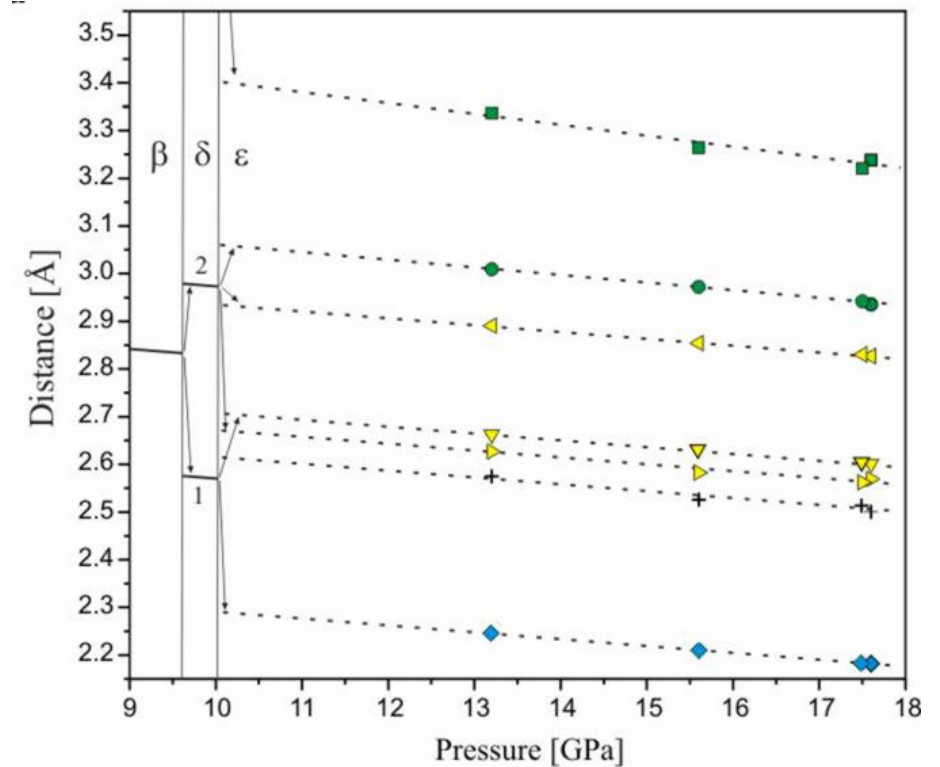
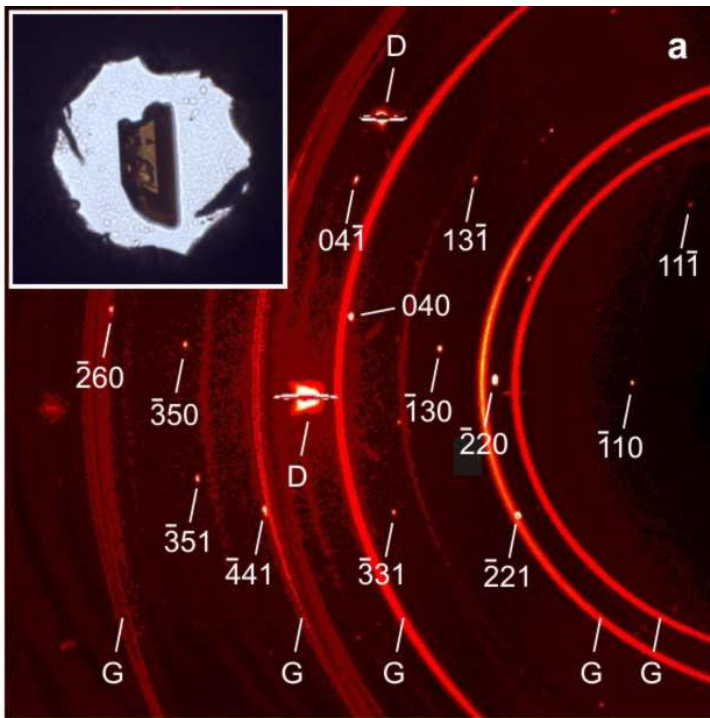
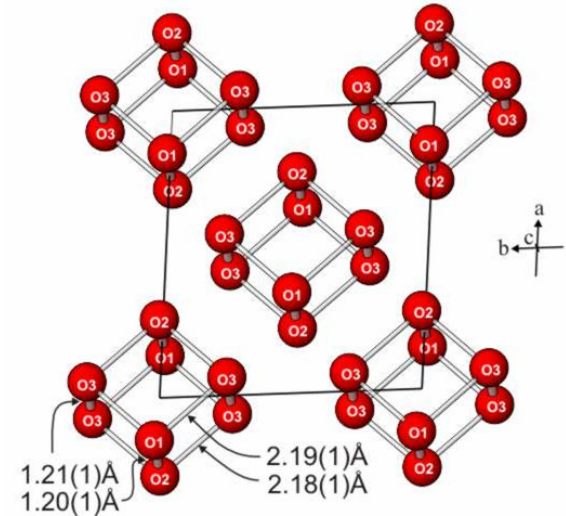
# Les courbes de fusion des mélanges O<sub>2</sub>/He

- Nécessité de faire croître le solide directement dans la phase  $\epsilon$ .
- obtention du monocristal d'oxygène pur dans l'hélium à 450 K et 15 GPa
  - Échantillon O<sub>2</sub>/He ( $X_{O_2}=2.6\%$ )



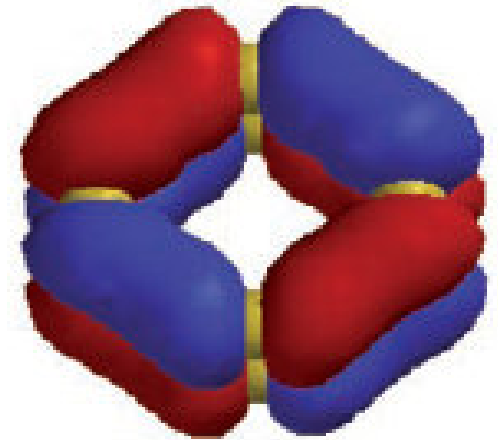
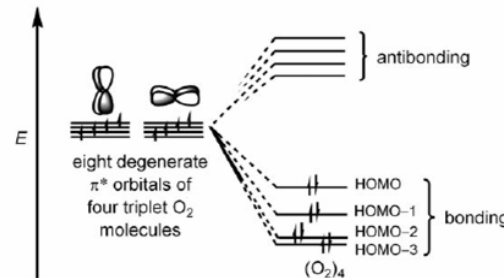
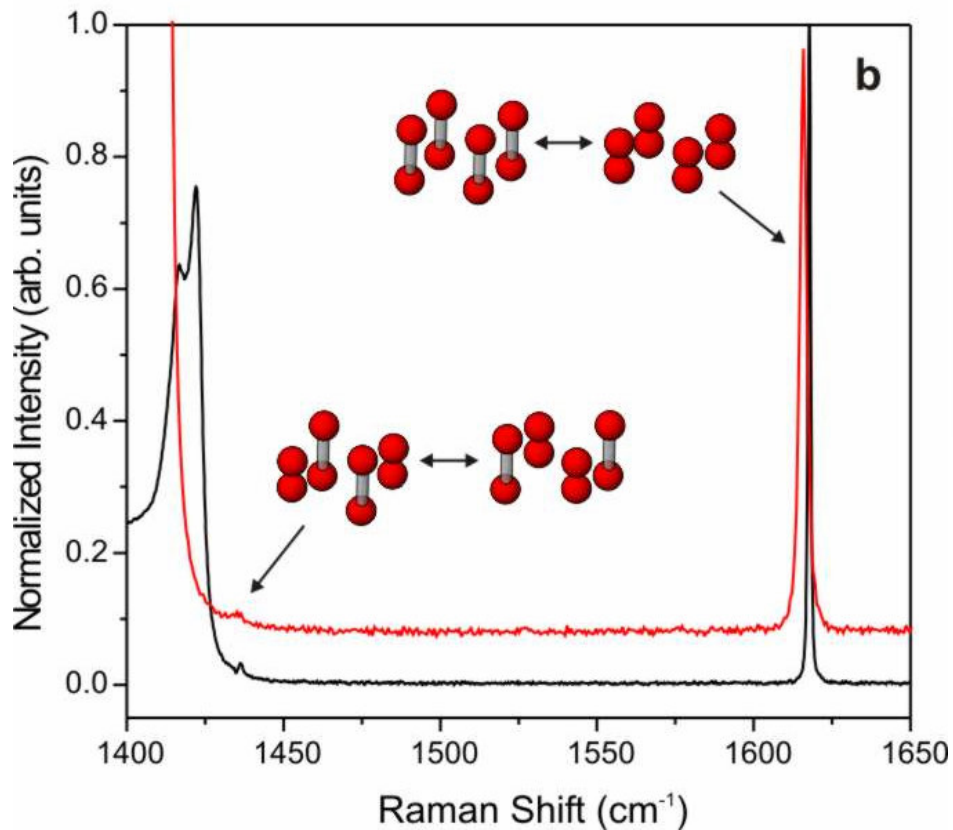
# La structure de la phase $\epsilon$ (Daresbury)

- Expérience effectuée à Daresbury avec un échantillon de 100  $\mu\text{m}$
- Maille monoclinique,  $C2/m$  constitué de « molécules »  $\text{O}_8$ .



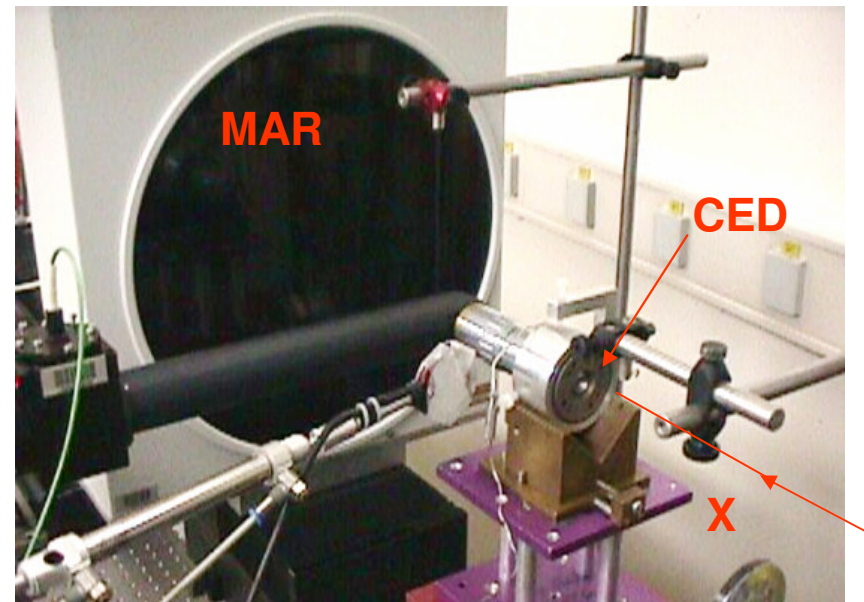
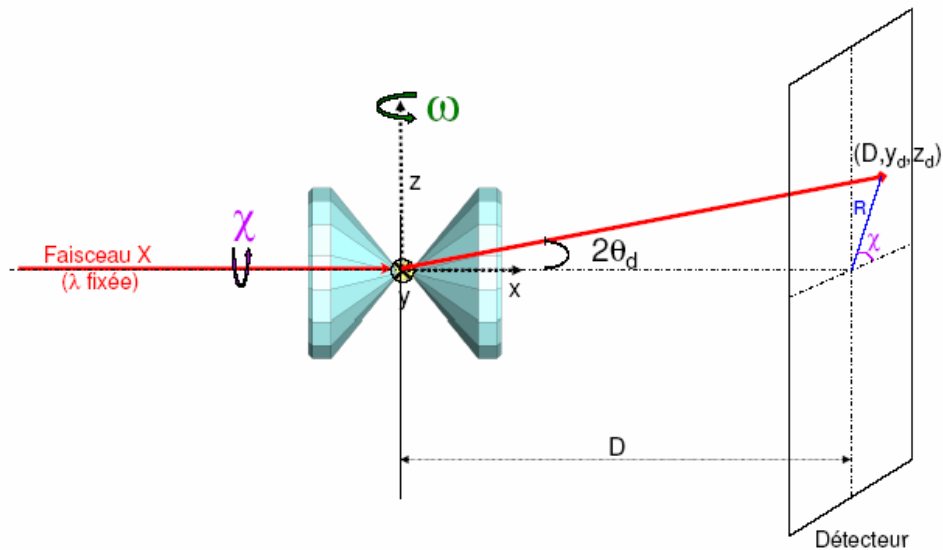
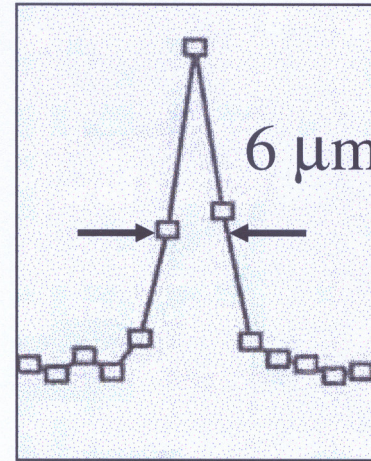
# La structure de la phase $\epsilon$ (mesures Raman)

- Mesure effectuées en transmission ( $\lambda_{\text{laser}}=1064$  nm) et réflexion ( $\lambda_{\text{laser}}=488$  nm)
- Observation d'un mode intra prédit pour la molécule  $O_8$ .
- Fréquence observée en bon accord avec les calculs de structure électronique.



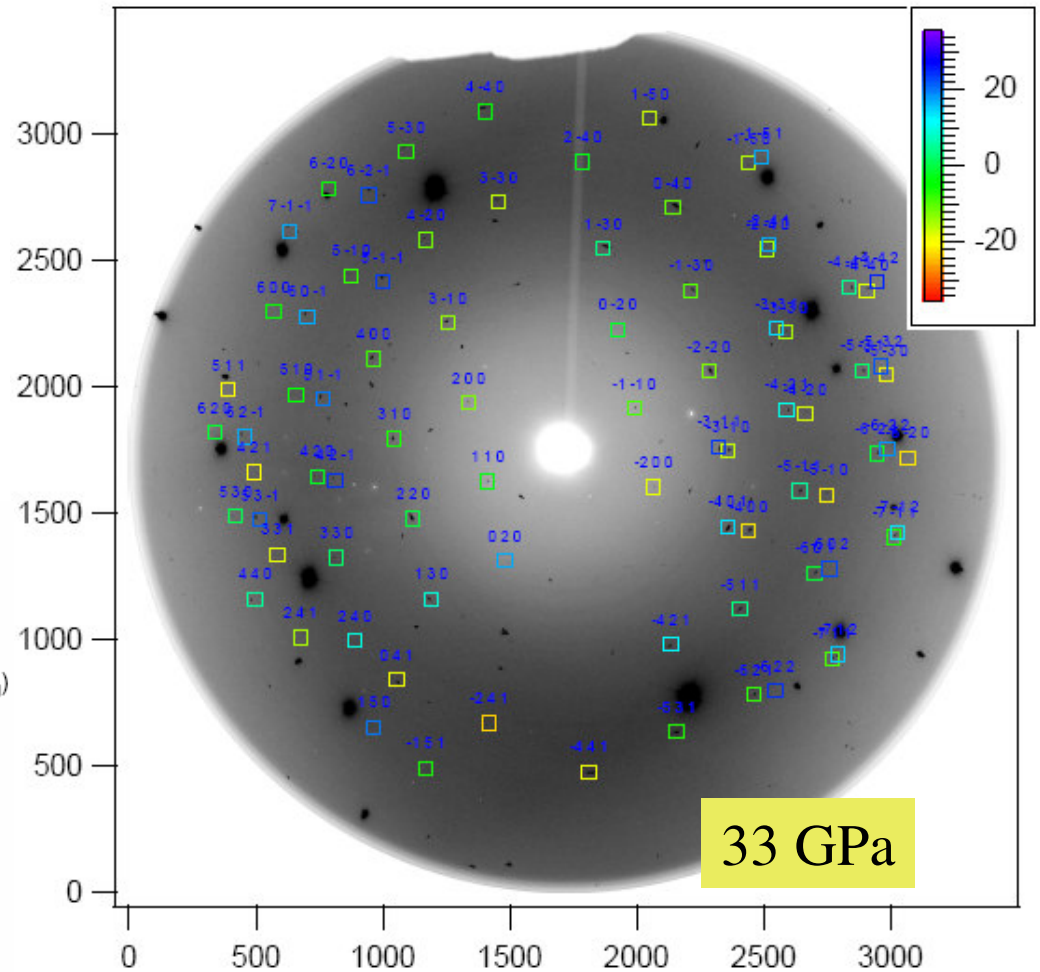
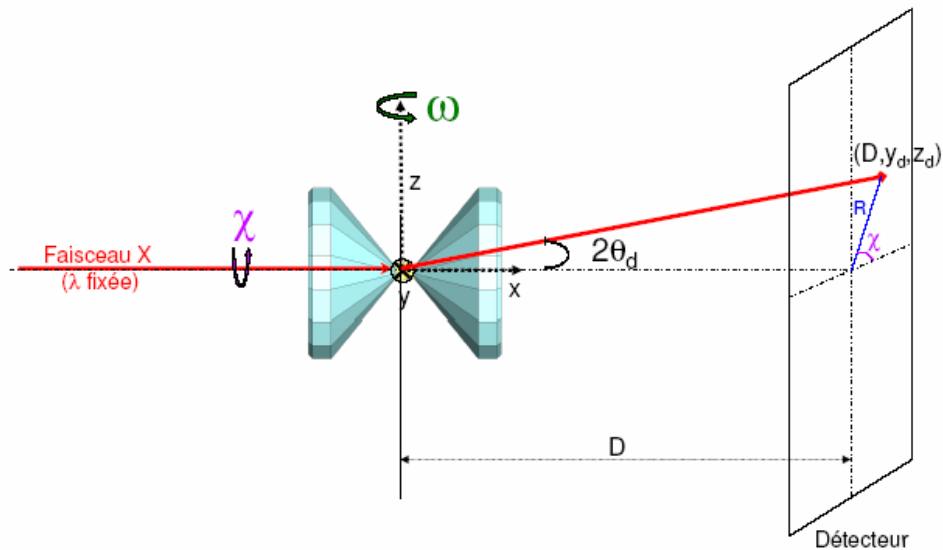
# Diffraction sur monocristal à l'ESRF.

- Ligne ID09 et ID27
- $E > 33 \text{ KeV}$
- Faisceau  $< 10 \times 10 \mu\text{m}$



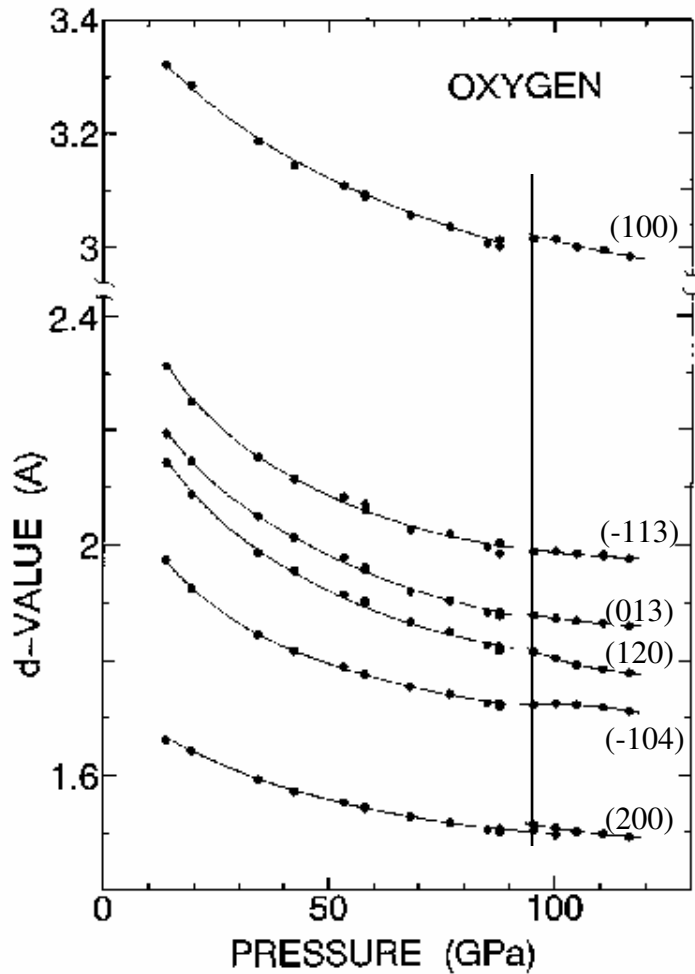
# Diffraction sur monocristal à l'ESRF.

- Ligne ID09 et ID27
- $E > 33 \text{ KeV}$
- Faisceau  $< 10 \times 10 \mu\text{m}$

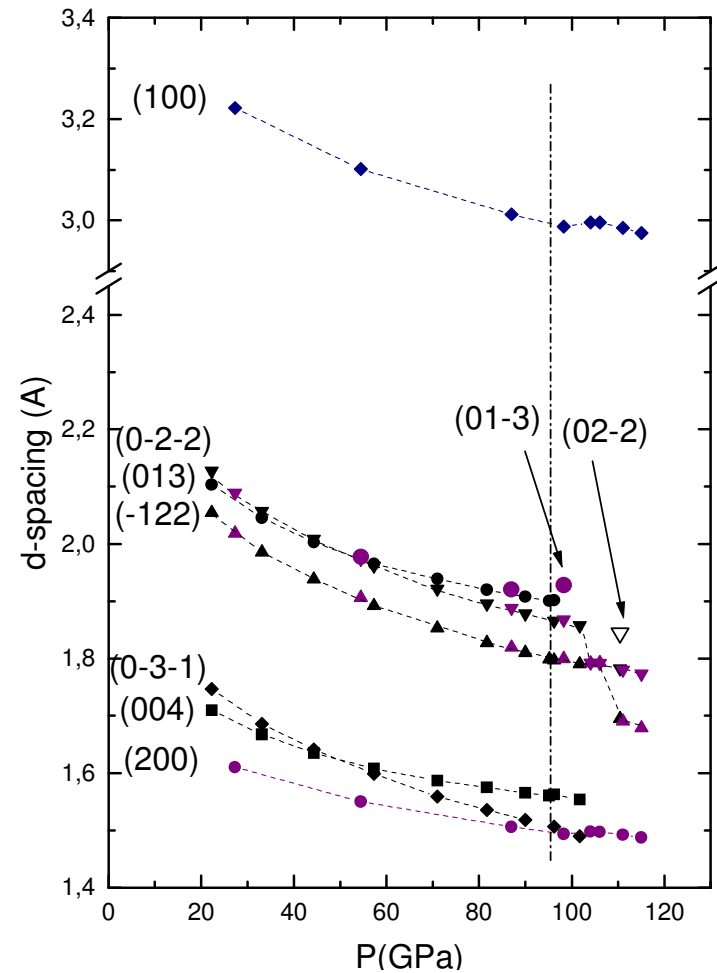


# Evolution des distances inter-réticulaires.

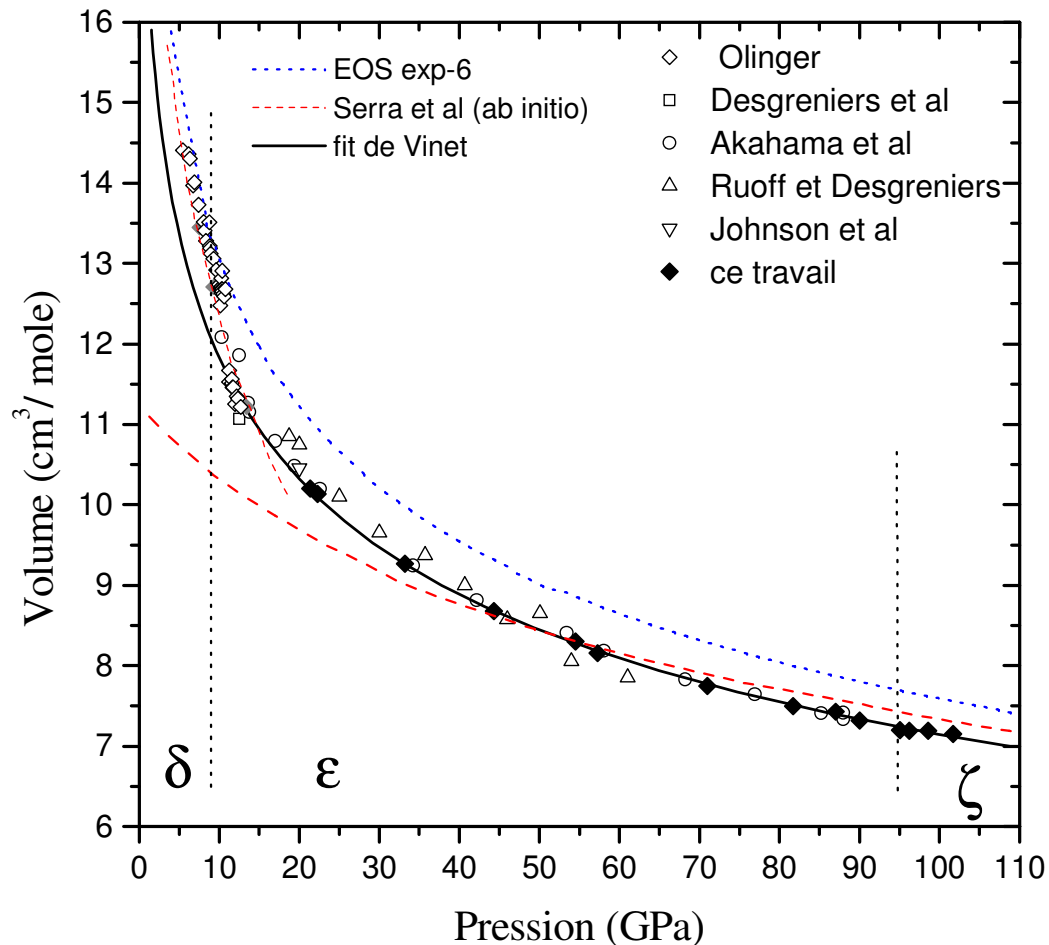
En dispersion angulaire sur poudre: Akahama (95)



Sur monocristal



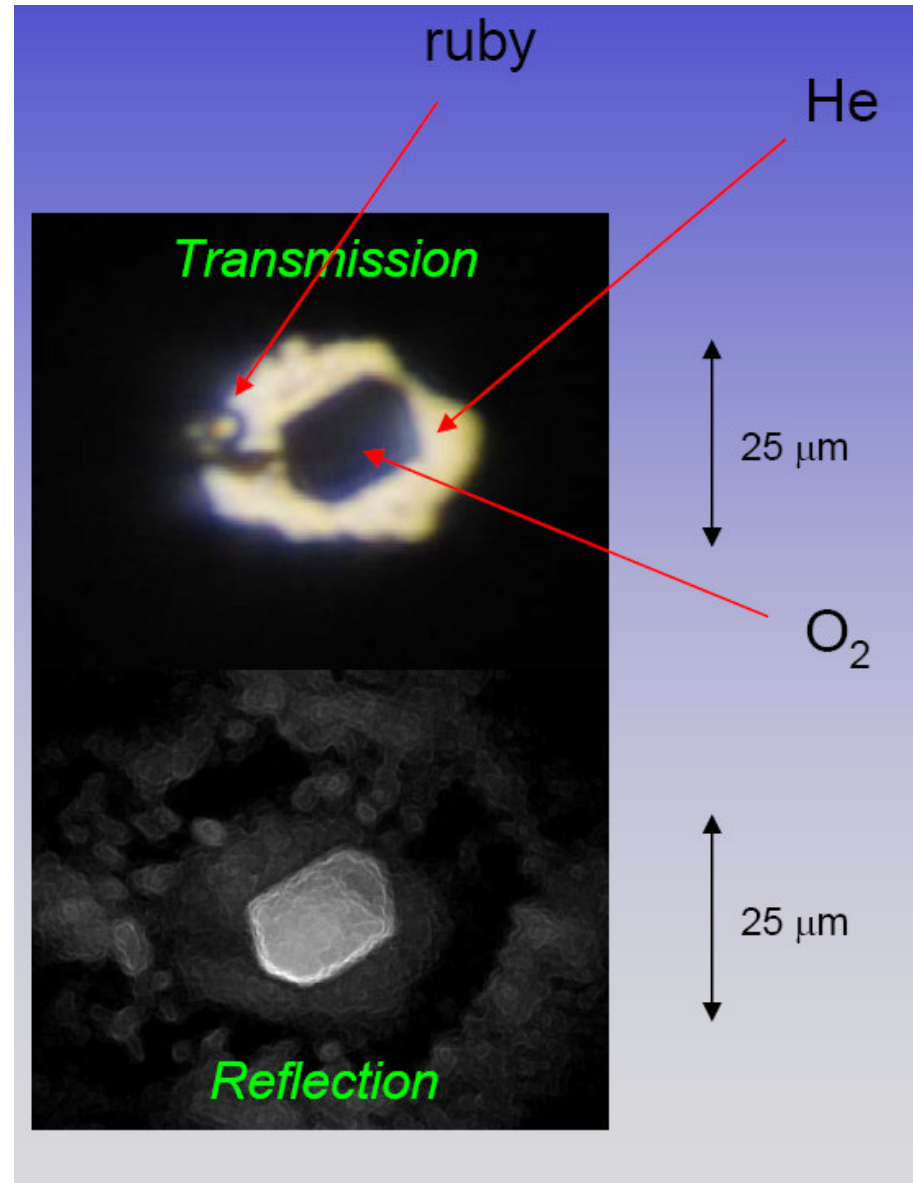
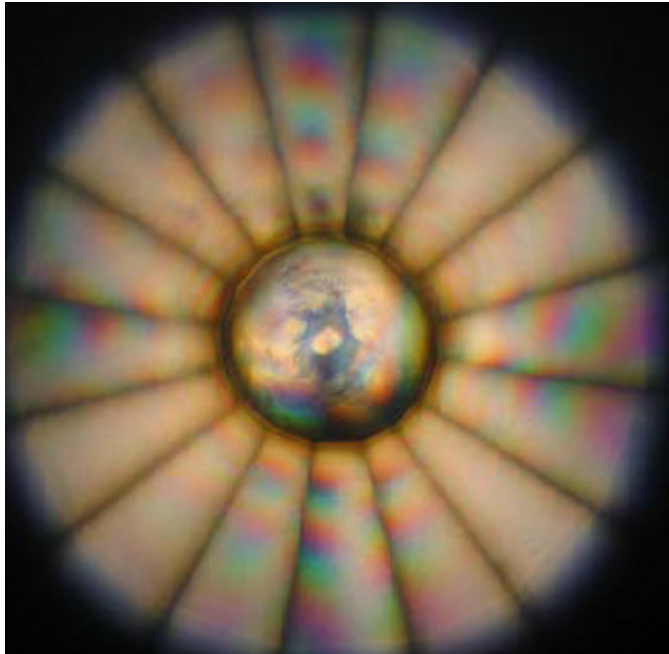
# Equation d'état de la phase $\epsilon$ .



→Equation d'état très précise.  
→Compressibilité mal reproduite par un calcul ab-initio.  
→Compressibilité bien reproduite par un potentiel exp-6 ajusté sur les données d'onde de choc.

EOS expérimentale:  $V_0=20.116 \text{ cm}^3/\text{mol}$   $K_0=2.57 \text{ GPa}$ ,  $K_0'=8.09$   
EOS ab-initio:  $V_0=11.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$   $K_0=86.5 \text{ GPa}$ ,  $K_0'=4.8$

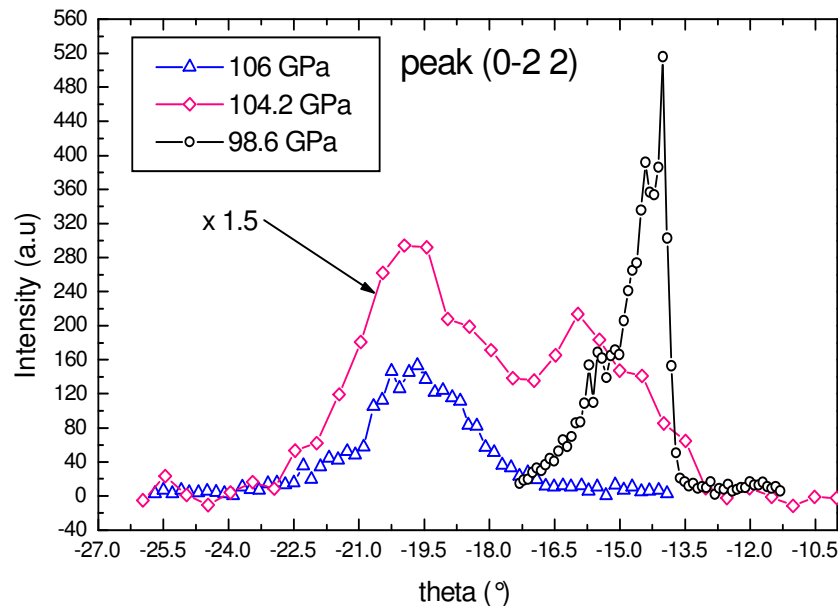
# La phase métallique



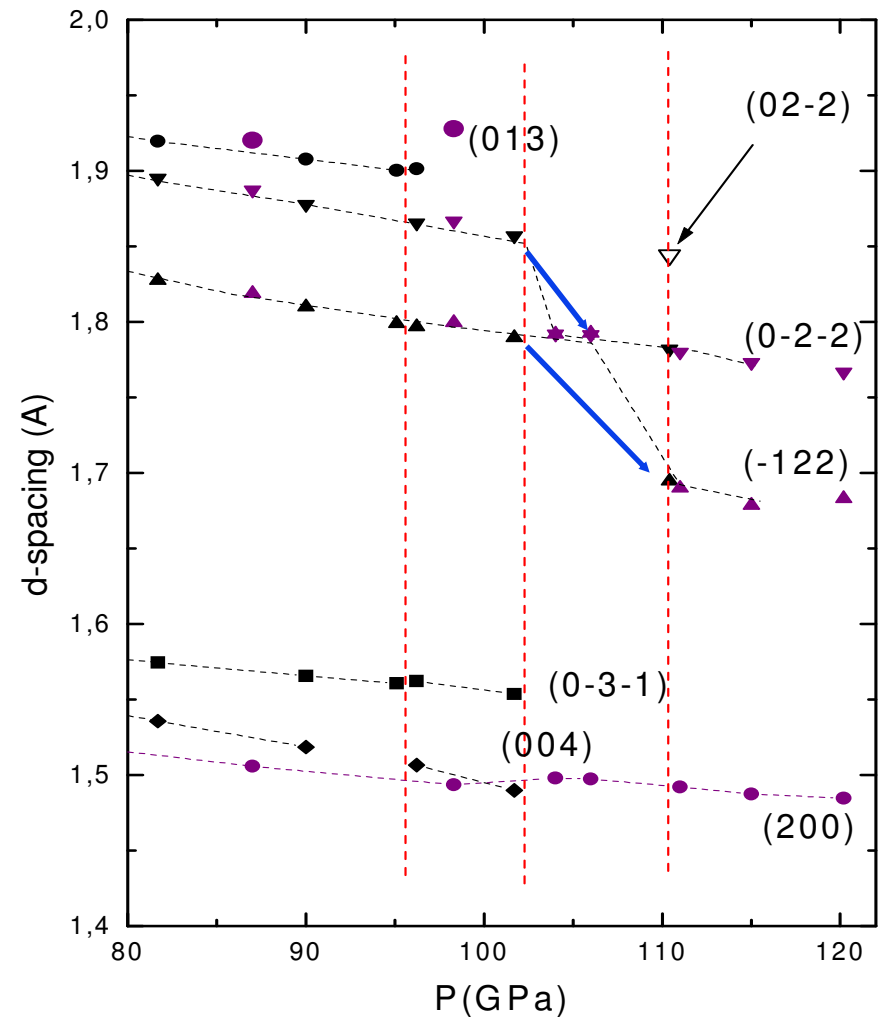


# Transition displacive entre 101 et 110 GPa.

- Evolution brutale du comportement des distances inter-réticulaires à la métallisation.
- Variation des rocking curve entre 98 et 116 GPa.
- Disparition de certaine famille de pics.
- Néanmoins le cristal n'est pas « cassé »

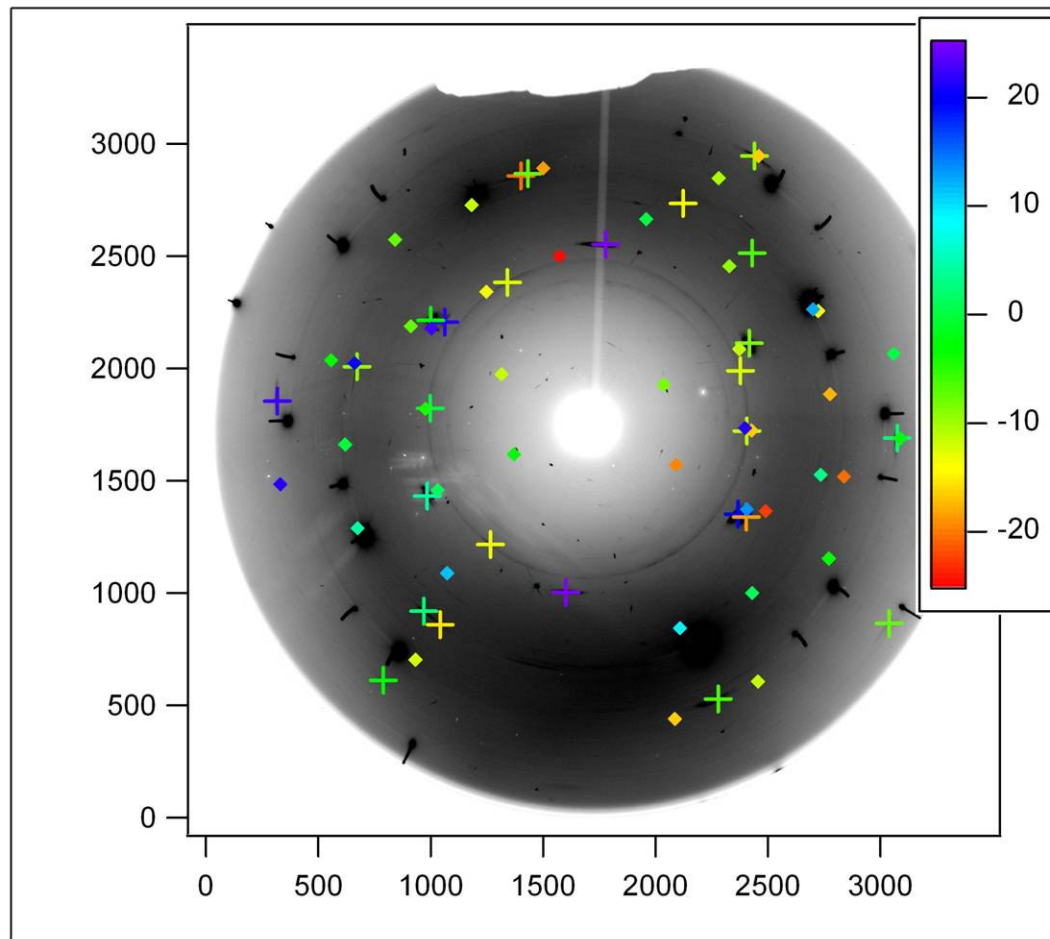


Rocking curve



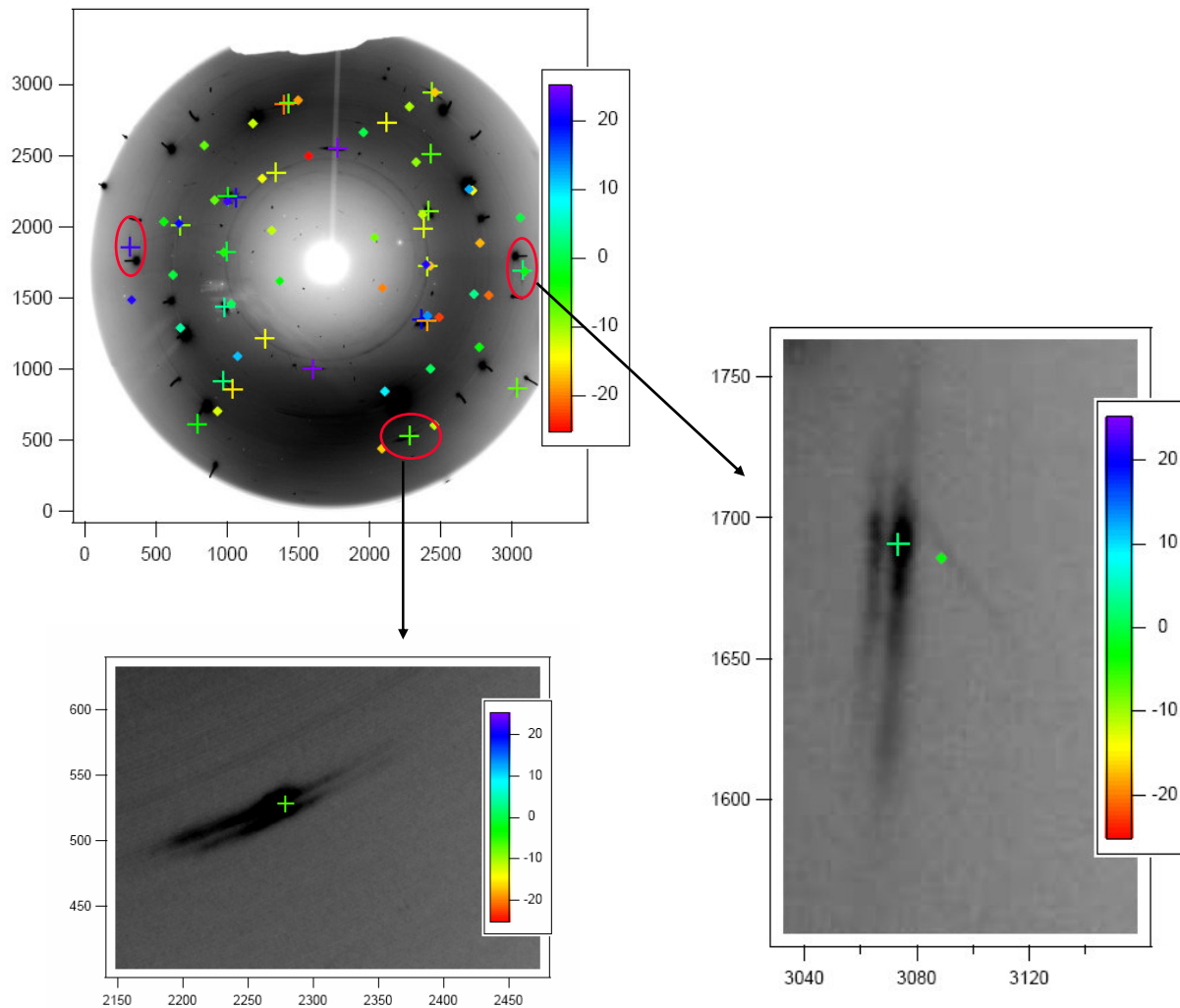
# Structure de la phase métallique.

- Au dessus de 101 GPa la structure de la phase  $\epsilon$  n'est plus valable.
- Néanmoins les pics restants peuvent toujours être indexés dans la maille monoclinique.



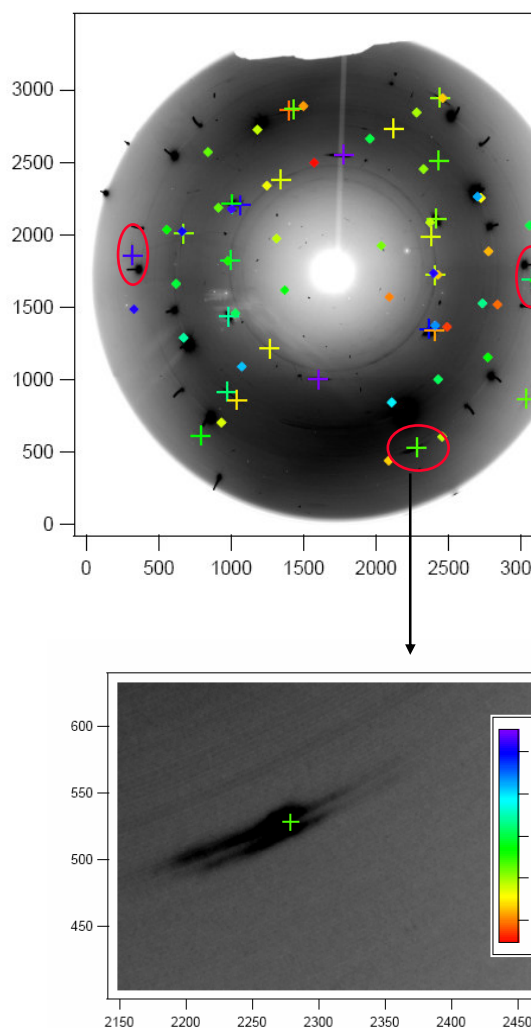
# Structure....

- Les données de diffraction invalident les structures prédites par les calculs ab-initio (Fmmm,R3/m)
- Présence de doublets: indication d'une structure incommensurable.

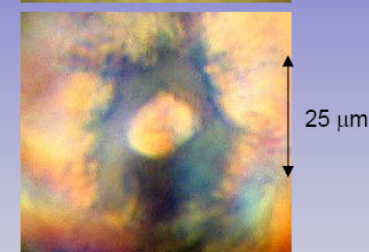
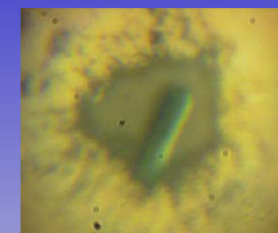
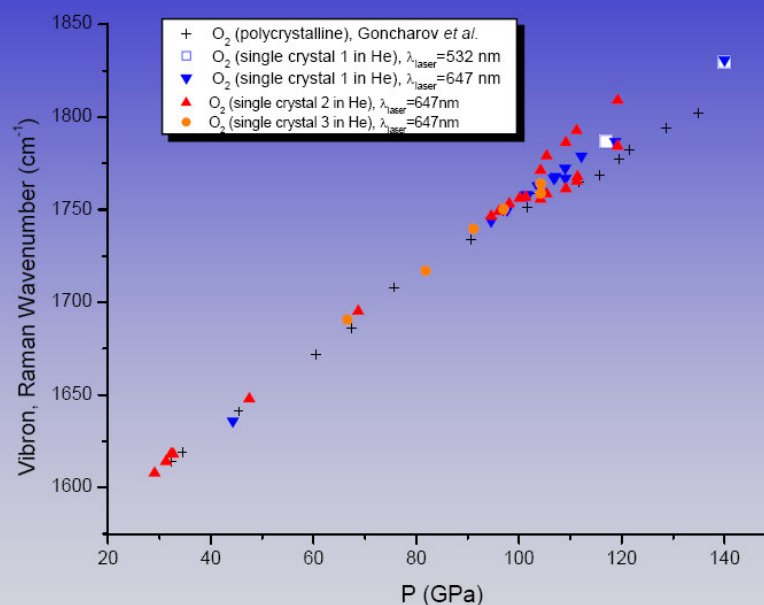


# Structure....

- Les données de diffraction invalident les structures prédites par les calculs ab-initio (Fmmm,R3/m)
- Présence de doublets: indication d'une structure incommensurable.



## O<sub>2</sub> Vibron as Function of Pressure at 300K



Raman wavenumber shift of oxygen stretching mode(s) as a function of pressure at room temperature

**Solid symbols:** Results plotted for three different single crystals in He.

**+ :** Similar data reported by Goncharov *et al.* (2003), polycrystalline pure oxygen.

**Open symbols** are data points obtained with λ<sub>laser</sub> = 532.1 nm for single crystal 1 in He.

# Conclusions

---

- La structure de la phase  $\epsilon$  déterminée.
- Transition isolant métal n'est pas iso-structurale.
- Néanmoins les pics restants peuvent toujours être indexés dans la maille monoclinique.
- Nécessité de coupler les données de RX avec des calculs ab-initio pour avoir un solution définitive.

# Collaborateurs

---

Paul Loubeyre

Service de Physique de la matière condensée,  
CEA/DIF/DPTA

Serge Desgreniers

Université d'Ottawa

Lars Lundergaards, M. McMahon

Université d'Edimburgh

Michael Hanfland, Mohamed Mezouar

ESRF