

N° d'ordre : 40680

UNIVERSITÉ DE LILLE 1

UMR CNRS 8207 Laboratoire Unité Matériaux Et Transformations

Ecole doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

THESE

en vue de l'obtention du grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

Spécialité : Physique des Matériaux

par

Carole Nisr

Caractérisation des dislocations *in situ* dans les minéraux sous haute pression

Directeurs de thèse :

Patrick Cordier et Sébastien Merkel

Soutenue publiquement le 1^{er} décembre 2011 devant la commission d'examen formée de :

Monsieur Patrick CORDIER	Directeur de thèse
Monsieur Benoit DEVINCRE	Rapporteur
Monsieur Guillaume FIQUET	Rapporteur
Monsieur Jannick INGRIN	Président du jury
Monsieur Sébastien MERKEL	Directeur de thèse
Madame Jette ODDERSHEDE	Examinatrice

Remerciements

Tout d'abord, je voudrais remercier mon jury de thèse : Benoît Devincré et Guillaume Fiquet pour avoir accepté d'être rapporteurs ainsi que Jette Oddershede pour avoir été examinatrice et Jannick Ingrin d'avoir aimablement accepté de présider mon jury de thèse. Je souhaite remercier tout particulièrement Guillaume Fiquet pour sa revue très constructive.

Je tiens à remercier de tout cœur mes directeurs de thèse : Patrick Cordier, un « Rheo-Man », et Sébastien Merkel, une star de la haute pression... mes guides au cours de ces trois années malgré leurs caractères «super» extrêmes.

Patrick, merci pour ton soutien, ton écoute et tes conseils scientifiques et humains. L'expert des relations humaines : un grand « Mayo »!! Merci aussi d'avoir été à l'origine de ma première rencontre avec une dislocation lors d'un cours de master 1, ce qui m'a donné l'envie de travailler sur le sujet.

Ce travail n'aurait sans doute pas abouti de la sorte sans l'existence de Seb. Tu as toujours su m'indiquer la bonne voie, m'aider quand c'était nécessaire, faire taire mes ardeurs dispersives... Ta disponibilité, ta franchise envers les bonnes et les moins bonnes choses ont plus que largement contribué au succès de cette thèse. C'est grâce à toi que je suis ce que je suis maintenant !

Je tiens également à remercier Tamás Ungár et Gábor Ribárik pour leur collaboration et leurs efforts à transmettre leur technique d'analyse fine des profils de pics de diffraction des rayons X en corrélation avec les microstructures de déformation, sur un domaine beaucoup plus mystérieux que le domaine de la métallurgie. Merci à Tamás pour son accueil à Eötvös University et à Gábor pour le travail d'équipe qui m'a ouvert bien des horizons remplis de ./ .sh et de « ideiglenes fajlok torlese » (commentaire en Hongrois).

Merci à Jean-Marc Lefebvre (ex-directeur du LSPES) et à Alexandre Legris (directeur de l'UMET) de m'avoir accueillie au laboratoire. Merci aussi au CNRS (ANR DIUP) de m'avoir permis d'accomplir ces travaux.

Un remerciement tout spécial à Julien et Jessy, collègues de bureau d'un temps; nos interactions m'ont énormément apporté et appris dans bien des domaines (scientifiques et humains). Julien, merci pour ton amitié au labo et à l'extérieur; toutes nos soirées et discussions de tout et de rien, Forza, « La FIFA »... et surtout merci pour ta confiance. Jessy, le tout et le rien était beaucoup plus philosophique avec toi!! C'est agréable de partager avec un être qui possède cette même passion! Merci à tous les deux pour ces deux années inoubliables qui ont permis aux FMGF « French mineralogists of the Grand Floor » d'exister, en 2008-2010 et jusqu'à aujourd'hui!

A tous les thésards d'hier et d'aujourd'hui : Elodie et Arnaud les « anciens », merci pour les bons moments passés ensemble. Arnaud, bravo pour tout et bon courage pour la suite. Elodie, merci d'avoir gardé contact et d'être revenue souvent aux nouvelles, et bonne continuation. Merci aux « non anciens » : Jonathan, que je connais depuis la licence et avec qui j'ai partagé beaucoup de choses, scientifiques et autres... Caroline, merci pour ta gentillesse et ta sérénité. Eric, merci de m'avoir supporté dans MON bureau :) et surtout durant les derniers mois; merci d'avoir été mon transporteur de tour! Peipei, très discrète, mais avec qui j'ai eu l'occasion de souvent échanger; merci pour ta gentillesse et ta serviabilité (translate it on iciba.com). Et merci aussi aux nouveaux : Boris, Niels, Priscille, Julie, François, Lys. Très bonne ambiance au labo!!! Persévérez! Bonne continuation à toutes et tous!

Je garderai un bon souvenir de toutes les personnes avec qui j'ai échangé au labo et à l'extérieur : Nadège, ton arrivée a rajouté une présence féminine au labo!! Merci de m'avoir fait part de tes idées (une vision de géologue), pour tes conseils et de m'avoir souvent soutenue dans les moments les plus difficiles. Je te remercie également pour ton amitié! Matthieu, let's speak english!! Thank you for everything... for your kind and close presence and your regular visits to the 010 room whether it was to discuss or just to reese's it!!!... it was a pleasure to know you and your family!! Matthieu, cette personnalité autant arrogante que courtoise : même si je n'étais pas toujours d'accord avec ton point de vue atypique, merci pour toutes les discussions qui n'étaient qu'intéressantes et instructives.

Damien, l'auteur humoriste du labo, que des bons moments... merci!!

Je voudrais également remercier l'ensemble du personnel du Laboratoire pour son accueil sympathique qui a rendu ces trois années si courtes : Ahmed, Sophie, Valérie, Greg, Franck, Brigitte S., Jean-Marc, Jean-Louis, Denise, Philippe, Hugues, Lena, Adeline, Jean-François... qui ont agrémenté les pauses clopes, café et couloir, de discussions souvent scientifiques, parfois non, mais toujours intéressantes qui font que l'on se sent bien quelque part.

Je remercie grandement la famille (Belgique, France et Liban) et les amis qui m'ont permis d'exister en dehors du labo. Un merci plus particulier à Irène, Feyrouz et Caroline F. Caroline! (très dur de trouver où te caser!!). Mon ex-colocataire et pseudo collègue de bureau, avec qui j'ai partagé beaucoup plus qu'un appartement!! Merci pour ton amitié, ton soutien, tes corrections... Enfin, merci pour tout. Je ne sais vraiment pas comment te remercier à part d'être toujours là pour toi :) Merci aussi à tous ceux que j'ai oubliés.

Un grand merci à mes parents et à ma sœur! C'est grâce à eux que j'ai pu arriver jusqu'ici, même si papa aurait préféré sa fille en thèse de littérature ou de philosophie, et même si maman aurait préféré sa fille juste avec un master, en comptant les jours pour que je revienne dans mon pays. Je les remercie de m'avoir constamment soutenu et d'avoir sans cesse cru en moi. Je suis sûre qu'ils en sont fiers maintenant.

Et pour finir, mais ce n'est pas ce qui compte le moins, un énorme remerciement à Maher, qui m'apporte son soutien inconditionnel, adoucit les moments amers, exacerbe les moments heureux et surtout supporte mes états d'âmes changeants : tout ce que le savoir être m'interdisait pendant la journée au labo, lui le subissait au téléphone le soir!! Sans oublier toutes ces années d'attente, seul dans le désert d'Arabie et maintenant pour partir avec moi à 14000 km dans le désert de Sonora pour de nouvelles témérités... Love you!

« J'ai écrit parce que c'était la seule façon de parler en se taisant »

Pascal Quignard

Table des matières

Introduction	1
I Du cœur de la Terre à la plasticité	5
1 Terre profonde et interface noyau manteau	7
1.1 Le modèle PREM et l'intérieur de la Terre	7
1.2 Minéralogie	9
1.3 Au delà de la Terre à symétrie sphérique	11
1.4 Anisotropie sismique	13
1.4.1 La couche D'' : observations d'anisotropie	14
1.4.2 La déformation à l'origine de l'anisotropie sismique	16
2 Plasticité cristalline	19
2.1 Contraintes et déformations	19
2.1.1 Contraintes	19
2.1.2 Déformations	20
2.1.3 Comportement élastique	21
2.1.4 Déformation plastique	21
2.2 Plasticité par dislocations	22
3 Matériaux étudiés	25
3.1 Post-perovskite	25
3.1.1 Généralités	25
3.1.2 Systèmes de glissement potentiels de la post-perovskite	27
3.2 Stishovite	28
3.2.1 Généralités	28
3.2.2 Systèmes de glissement potentiels et plasticité de la stishovite	29

II	Techniques expérimentales	31
4	Synthèse et déformation	35
4.1	La cellule à enclumes diamant	35
4.2	Contraintes non-hydrostatiques en cellule diamant	36
4.3	Préparation de la cellule	38
4.3.1	Mesure de la pression	38
4.3.2	Chauffage en cellule diamant	39
5	Préparations des expériences et mesures sur synchrotron	41
5.1	Principe de l'expérience	42
5.2	MgGeO ₃ post-perovskite	44
5.2.1	Préparation de l'échantillon	44
5.2.2	Données de diffraction	45
5.3	Stishovite	49
5.3.1	Préparation de l'échantillon	49
5.3.2	Données de diffraction	50
III	La diffraction-X 3D	55
6	Principe et Géométrie	59
6.1	Principe	59
6.2	Difficultés liées à la cellule diamants	60
6.3	Systèmes de coordonnées	61
7	Méthode d'indexation	67
7.1	Filtrage	69
7.1.1	Image médiane	69
7.1.2	Images filtrées	70
7.2	Pression au sein de l'échantillon	71
7.2.1	Ajustement	71
7.2.2	Calibration de la pression	71
7.3	Indexation de taches et de grains	72
7.3.1	Identification de taches	72
7.3.2	Indexation de grains individuels	73

8 Erreurs et corrections	79
8.1 Pseudo-grains	79
8.2 Grains équivalents	80
8.3 Erreurs d'indexation	81
8.3.1 Position du centre de masse des grains	81
8.3.2 Contraintes locales	82
8.4 Prise en compte de la position du centre de masse	83
8.5 Prise en compte de l'effet de contrainte	86
8.6 Algorithme de corrections	87
9 Application aux matériaux étudiés	91
9.1 MgGeO ₃ post-perovskite	91
9.1.1 Orientations des grains	91
9.1.2 Positions des grains	92
9.1.3 Contraintes subies par les grains	94
9.2 Stishovite	96
9.2.1 Orientations des grains	96
9.2.2 Positions des grains	97
9.2.3 Contraintes subies par les grains	99
IV Analyse fine des profils de pics de diffraction	103
10 Modèle théorique	107
10.1 Élargissement dû aux dislocations	109
10.1.1 Méthode de Warren & Averbach	110
10.1.2 Profils de pics en présence de dislocations	112
10.2 Anisotropie due à la déformation : concept de facteurs de contraste	113
10.3 Méthode qualitative de Williamson-Hall	115
11 Analyse expérimentale et facteurs de contraste	119
11.1 Données haute résolution : Corrélation	119
11.2 Distribution d'intensités	121
11.3 Élargissement dû à l'instrument de mesure	123
11.4 Profils de pics de diffraction	126

11.4.1	Méthode de Fourier	126
11.4.2	Méthode de Fourier améliorée	126
12	Détermination des systèmes de glissement	131
12.1	Facteurs de contraste théoriques	131
12.2	Optimisation des facteurs de contraste	132
12.3	Détermination de la densité de dislocations	136
13	Application à la post-perovskite	139
13.1	Corrélation des taches de diffraction	139
13.2	Analyse des profils de pics expérimentaux	140
13.3	Dislocations possibles dans la post-perovskite	141
13.4	Facteurs de contraste théoriques	144
13.5	Systèmes de glissement actifs dans MgGeO ₃ -pPv	146
13.5.1	Systèmes de glissement dans les grains de MgGeO ₃ -pPv	146
13.5.2	Systèmes de glissement dans l'échantillon de MgGeO ₃ -pPv	148
V	De la plasticité de pPv à l'anisotropie dans D''	151
14	Textures dans la post-perovskite	155
14.1	Textures expérimentales dans la post-perovskite	155
14.1.1	Représentation des textures	155
14.1.2	Observations antérieures de textures	155
14.1.3	Textures de transformation et de déformation	157
14.2	Simulation de textures	161
14.2.1	Identification de systèmes de glissement	161
14.2.2	Propriétés sismiques	162
14.3	Modèles de glissement	162
15	Comportement de la post-perovskite en compression	165
15.1	Introduction	165
15.2	Prise en compte de l'effet de la texture de synthèse	167
15.3	Simulations en compression partant d'une texture aléatoire	169
15.4	Simulations en compression partant d'une texture de transformation 001	170
15.5	Simulations en compression partant d'une texture de transformation 100–110	172

15.6 Conclusion	174
16 Comportement de la post-perovskite en cisaillement	177
16.1 Textures	177
16.2 Anisotropie dans D''	179
Conclusion	185
Annexe	191
Table des figures	212
Liste des tableaux	217
Bibliographie	219
Index	239

Introduction

La plupart des grands processus géologiques qui affectent la surface de la Terre trouvent leur origine dans la dynamique du manteau terrestre. Des mouvements convectifs animent l'intérieure de la Terre et sont à l'origine de nombreux phénomènes se manifestant à sa surface par le mouvement des tectoniques des plaques, à l'origine des séismes et de la plupart des volcans. De gros efforts sont donc actuellement consacrés à l'étude des mouvements de convection mantellique. Au niveau microscopique, ces mouvements sont gouvernés par le fluage à haute pression et haute température des silicates solides qui constituent le manteau.

Ces mouvements impliquent une déformation et, par conséquent, des orientations préférentielles dans les minéraux du manteau. Ces orientations préférentielles sont à l'origine d'une anisotropie des vitesses des ondes sismiques. Il est souvent admis que le mécanisme de déformation qui prédomine pour générer ces orientations préférentielles (donc cette anisotropie) est le fluage par dislocations.

Il semble donc incontournable de déterminer les propriétés rhéologiques, telles que les mécanismes de déformation, des minéraux du manteau. La nécessité de déterminer ces propriétés se heurte à des difficultés techniques importantes. En effet, une telle étude nécessite de réaliser des expériences de déformation sous haute pression et haute température. L'évolution de cette problématique a été toutefois très rapide ces dernières années. La technique employée jusqu'ici pour les études aux conditions de pressions du manteau inférieur consiste à analyser les textures issues d'expériences en cellule à enclumes de diamants. Ces expériences ne fournissent cependant qu'une signature assez indirecte des mécanismes microscopiques.

L'équipe hongroise du Professeur Tamás Ungár de Budapest est réputée internatio-

nalement pour sa technique d'analyse fine des profils de pics de diffraction des rayons X, en corrélation avec les microstructures de déformation. Une collaboration s'est ainsi développée entre nos deux équipes afin de combiner les expériences de haute pression à la technique d'analyse des profils de pics de diffraction. Contrairement aux mesures de textures, l'analyse des profils de pics de diffraction sur monocristaux permet une caractérisation directe des dislocations, *in situ*, à partir de leur contraste observé sur les profils de pics.

Dans les expériences de haute pression en cellule diamants, la synthèse de monocristaux n'est pas toujours possible. Grâce à la diffraction de rayons X 3D, il est possible de caractériser la position, la morphologie, l'orientation et le champ de déformation de grains au sein d'un échantillon polycristallin. De nombreuses études ont déjà été réalisées à l'aide de cette technique sous conditions ambiantes. Dans cette thèse, nous avons développé une nouvelle technique combinant la diffraction 3D appliquée à des échantillons dans les conditions de pression de la Terre profonde et la technique d'analyse des profils de pics, employée généralement dans le domaine de la métallurgie.

Dans le manteau inférieur, l'anisotropie sismique n'est observée que dans des régions très localisées telles que dans les plaques en subduction, la zone de transition et la couche D'' . Nous avons donc appliqué notre technique à MgGeO_3 post-perovskite, un analogue de la phase post-perovskite MgSiO_3 présente dans la couche D'' à l'interface noyau-manteau et à la stishovite, une phase de haute pression de la silice présentant la structure cristallographique caractéristique des minéraux du manteau et présente essentiellement dans les plaques en subduction.

La première partie du présent manuscrit est consacrée à la description de la Terre profonde, plus particulièrement en termes de composition et d'anisotropie sismique. Sont aussi introduites les notions fondamentales de physique des solides et les mécanismes de déformation qui sont utiles ultérieurement. Dans la deuxième partie, je présente la technique expérimentale utilisée dans ces travaux. La troisième partie décrit la méthode de diffraction 3D et les développements effectués afin de rendre son application plus pertinente. L'application de ces développements sur les matériaux étudiés est également présentée. La quatrième partie décrit la technique d'analyse des profils de pics de diffraction et son application sur MgGeO_3 post-perovskite. Devant les questions soulevées par le problème

de l'anisotropie sismique de la couche D'' , la cinquième partie présente quelques simulations de l'anisotropie dans la couche D'' effectuées à partir des résultats obtenus, afin de les comparer avec les observations d'anisotropie dans la plupart des régions de cette couche.

Première partie

Du cœur de la Terre à la plasticité

Chapitre 1

Terre profonde et interface noyau manteau

1.1 Le modèle PREM et l'intérieur de la Terre

Les principales observations géophysiques de l'intérieur de la Terre proviennent des données sismiques. Les séismes engendrent des ondes élastiques qui se propagent à la surface, mais aussi dans le volume de la Terre. Les ondes de volume sont de deux types : les ondes de compression ou longitudinales (ondes P pour « primary » car se sont les plus rapides) avec une polarisation parallèle à la direction de propagation. Elles se propagent dans tous les milieux. Les ondes de cisaillement (ondes S pour « secondary » car elles arrivent après les ondes P) ont une polarisation orthogonale à la direction de propagation. Elles ne se propagent que dans les solides. Les vitesses de ces ondes, appelées respectivement V_P et V_S , dépendent des propriétés physiques des milieux qu'elles traversent. En effet,

$$V_P = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}\mu}{\rho}} \quad \text{et} \quad V_S = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (1.1)$$

avec K : module de compressibilité, μ : module de cisaillement et ρ : masse volumique.

La compilation d'un grand nombre de données sismiques permet d'établir des modèles de Terre « moyenne », c'est à dire à symétrie radiale. La figure. 1.1 présente le modèle

PREM (Dziewonsky & Anderson, 1981) pour Preliminary Reference Earth Model qui décrit le profil radial des vitesses de propagation des ondes P et S . Comme l'ont montré en premier Adams & Williamson (1923), il est possible à partir de ces données de déduire le profil radial de masse volumique puis celui de la gravité et enfin celui de la pression. La figure 1.1 permet de mettre en évidence une structure interne de la Terre divisée en plusieurs grandes enveloppes.

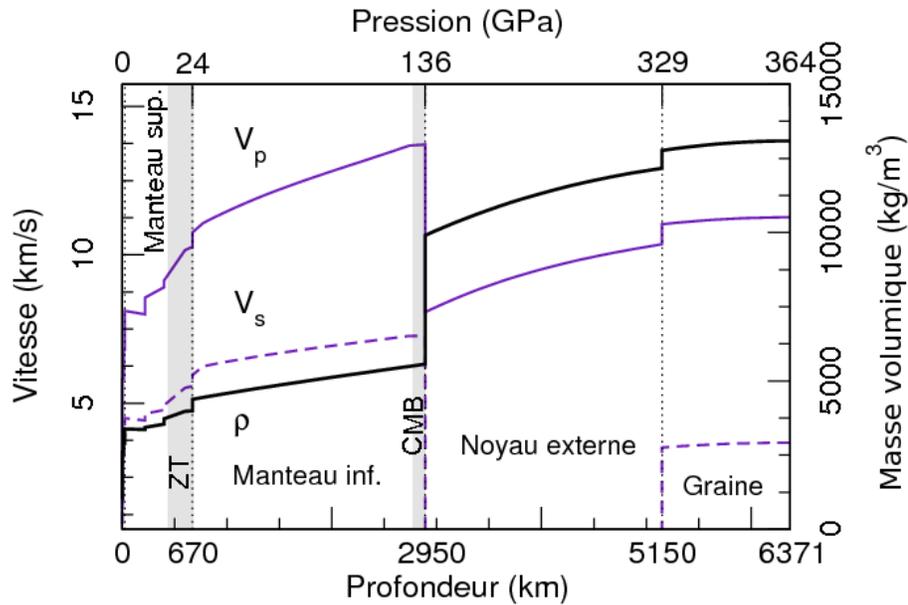


FIG. 1.1: Les données du modèle PREM (Dziewonsky & Anderson, 1981). Vitesses de propagation des ondes de compression, V_P , de cisaillement, V_S , et masse volumique ρ en fonction de la profondeur et de la pression. Les pointillés indiquent les discontinuités séparant les principales couches terrestres (20, 670, 2950 et 5150 km). A chaque discontinuité, on observe les ruptures de pente des vitesses ou de masse volumique avec la profondeur.

Les grandes structures qui émergent d'un modèle à symétrie radiale comme PREM sont un manteau solide (jusqu'à environ 2900 km de profondeur) puis un noyau externe liquide (les ondes S ne s'y propagent pas) jusqu'à 5150 km contenant la graine (solide).

Le manteau lui-même n'est pas uniforme. Les irrégularités des profils de vitesses sismiques et l'observation généralisée de réflecteurs sismiques à 410 et 670 km (et dans une moindre mesure 520 km) conduisent à distinguer un manteau supérieur et un manteau inférieur (entre 670 et 2900 km). Entre les deux se trouve la zone de transition (ZT) située entre 410 et 670 km. Le manteau représente la plus importante fraction du volume (90%)

et de la masse (70%) de la Terre.

1.2 Minéralogie

Si les données sismiques apportent des contraintes sur la nature des matériaux qui constituent l'intérieur de la Terre (au travers des propriétés physiques comme la masse volumique ou les propriétés élastiques), elles ne permettent pas d'apporter une réponse unique concernant la composition chimique. Il faut donc rechercher d'autres informations indépendantes qui doivent être confrontées aux données issues de modèles sismiques.

Certaines observations de surface donnent accès (partiellement) à la nature du tissu minéralogique du manteau supérieur. Par exemple, certains massifs ophiolitiques (péridotites ophiolitiques de type : lherzolites, harzburgite et éclogite, voir par exemple Caron *et al.* (1992)) exposent à la surface des roches mantelliques. Certains volcans remontent des inclusions (appelées xénolites) prélevées dans le manteau supérieur lors de l'ascension du magma. Ces observations soulignent l'importance d'une famille de roches : les péridotites. Elles sont principalement composées d'olivines, de pyroxènes et de grenats. On pense qu'elles sont représentatives des 300 premiers kilomètres du manteau (e.g. McDonough & Rudnick, 1998; Caron *et al.*, 1992).

Un autre type d'informations directes concernant la minéralogie de la Terre profonde provient des inclusions minérales trouvées dans certains diamants (e.g. Sautter & Gillet, 1994; Gillet *et al.*, 2002). Ces inclusions permettent un échantillonnage plus profond. Certains de ces minéraux sont identiques à ceux qui constituent les péridotites. Certains assemblages minéralogiques cependant (coexistence de magnésio-wüstite et de pyroxène) sont instables dans les conditions du manteau supérieur et doivent provenir de la zone de transition, voire du haut du manteau inférieur (e.g. Harris *et al.*, 1997). Cependant, les inclusions dans les diamants sont peu nombreuses et ne constituent pas un échantillonnage suffisant pour apporter une réponse à la question de la composition chimique et minéralogique du manteau.

Au delà des observations directes, un modèle désormais classique de composition globale du manteau supérieur a été proposé par Green & Ringwood (1963) : le modèle pyrolitique. Green & Ringwood (1963) se sont basés sur l'observation de la séquence de

roches observées dans la lithosphère océanique pour proposer une composition de roche hypothétique (la pyrolite) constituée d'olivines et de pyroxènes, qui par fusion partielle donne la composition des magmas basaltiques observés au niveau des rides océaniques, accompagnés d'un résidu réfractaire : la lithosphère. La pyrolite doit donc représenter la composition du manteau supérieur.

A partir des années 1950, des efforts importants ont été consentis afin de réaliser des expériences sous hautes pressions (Liebermann & Wang, 1992). Actuellement, il est possible de recréer au laboratoire les conditions de pression et de température de l'ensemble du manteau (e.g. Fiquet, 2001) et de la majeure partie du noyau (Tateno *et al.*, 2010).

Ces expériences ont été le socle d'une des voies les plus fructueuses de constitution d'un modèle minéralogique de la Terre interne. L'idée générale a consisté à porter des minéraux puis des assemblages minéralogiques représentatifs du manteau supérieur à des conditions représentatives du manteau profond. Un succès majeur de cette approche a été de trouver une origine minéralogique à l'existence des réflecteurs sismiques observés à 410, 520 et 670 km dans les transformations de phases successives de l'olivine et de ses polymorphes de plus hautes pressions (Ringwood, 1956; Akimoto & Fujisawa, 1966). Plus finement, on est capable aujourd'hui de mesurer les équations d'états et les propriétés de ces phases dans le but de les confronter aux profils moyens issus de PREM.

Cette approche est aujourd'hui enrichie par l'émergence des modèles numériques. Ces simulations sont basées sur des méthodes *ab initio* (e.g. Bukowinsky, 1994; Karki *et al.*, 2001), de physique statistique (e.g. Kieffer, 1979) et de thermodynamique (e.g. Ita & Stixrude, 1992; Ricard *et al.*, 2005).

Concernant la composition du manteau inférieur, une des hypothèses est de supposer qu'elle est identique à celle du manteau supérieur. Ceci est représenté sur la figure 1.2 qui montre un diagramme de phase basé sur une composition pyrolitique calculé par une approche thermodynamique par Ricard *et al.* (2005). Un manteau chimiquement homogène composé de pyrolite conduit à un modèle compatible avec un modèle de convection mantellique à grande échelle et reproduit les discontinuités sismiques (Fig. 1.1) à 410 et 670 km (e.g. Ringwood, 1991; Irifune & Isshiki, 1998).

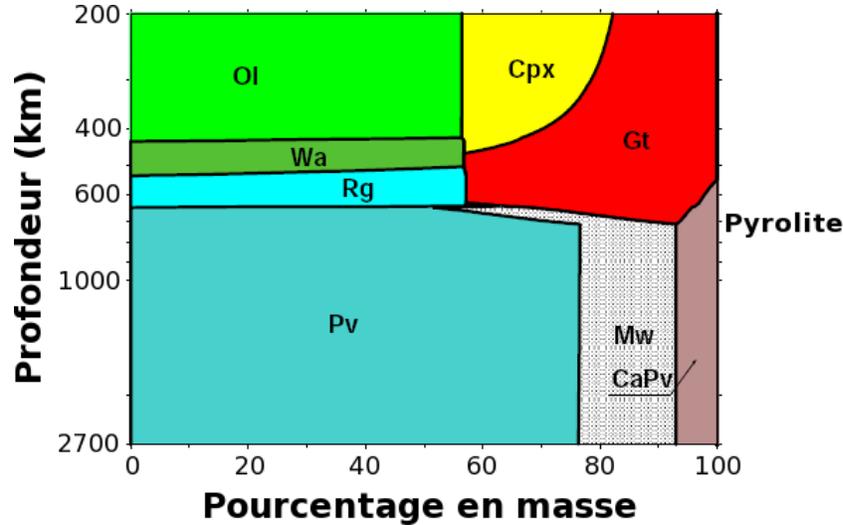


FIG. 1.2: Minéralogie du manteau calculée par Ricard *et al.* (2005) pour une composition moyenne de type pyrolitique. Les noms des phases abrégées : Ol : olivine, Wa : Wadsleyite, Rg : ringwoodite, Pv : perovskite, Cpx : clinopyroxène, Gt : grenat, Mw : magnésioiwüstite, CaPv : perovskite CaSiO₃.

D'après le modèle pyrolitique, le manteau supérieur est constitué d'olivine de composition $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, de pyroxènes : $(\text{Mg,Fe,Ca})(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ et de grenats de composition $(\text{Mg,Fe,Ca})_3(\text{Mg,Fe,Al})_2(\text{Si,Al})_3\text{O}_{12}$ (voir Fiquet (2001)). Dans la zone de transition, l'olivine se transforme en polymorphes de plus en plus denses : la wadsleyite et la ringwoodite alors que les pyroxènes se dissolvent progressivement dans les grenats qui s'enrichissent en silice. Vers 670 km de profondeur, les phases majeures de la zone de transition se transforment en assemblage constitué d'un silicate de composition $(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})\text{O}_3$ et de structure perovskite, de magnésioiwüstite $(\text{Mg,Fe})\text{O}$. Le calcium est incorporé dans une troisième phase de structure perovskite CaSiO_3 non miscible à la précédente.

Récemment, des expériences et des simulations numériques ont montré que la perovskite se transforme en une nouvelle phase aux conditions de pression et température proches de la frontière noyau-manteau : la post-perovskite (pPv) (Murakami *et al.*, 2004; Oganov & Ono, 2004) (§ 3.1).

1.3 Au delà de la Terre à symétrie sphérique

La Terre n'est pas un corps à symétrie sphérique (Fig. 1.3). La tomographie sismique permet de mettre en évidence des zones où les vitesses de propagation des ondes sis-

miques sont plus lentes ou plus rapides que dans le modèle radial de référence (comme le modèle PREM). Ces anomalies peuvent être interprétées en termes d'hétérogénéités thermiques et/ou compositionnelles. Les plaques lithosphériques en subduction par exemple, plus froides et chimiquement distinctes du manteau moyen environnant, ont été détectées jusque dans le manteau inférieur (pour une revue voir King (2007)). Ces plaques sont principalement composées de basaltes (MORB, pour Mid Ocean Ridge Basalt), qui sont les constituants majeurs de la croûte océanique. Portés aux conditions de pression et de température de la Terre profonde, ces basaltes conduisent à des assemblages distincts de ceux qui caractérisent le modèle minéralogique moyen du manteau. La figure 1.4 montre les proportions minéralogiques déduites expérimentalement d'un échantillon naturel de type MORB porté à près de 100 GPa par Ricolleau *et al.* (2010). Cette figure montre qu'aux conditions du manteau inférieur, les constituants majeurs d'un assemblage de type MORB sont la perovskite, la perovskite calcique et la stishovite qui est un polymorphe dense de la silice.

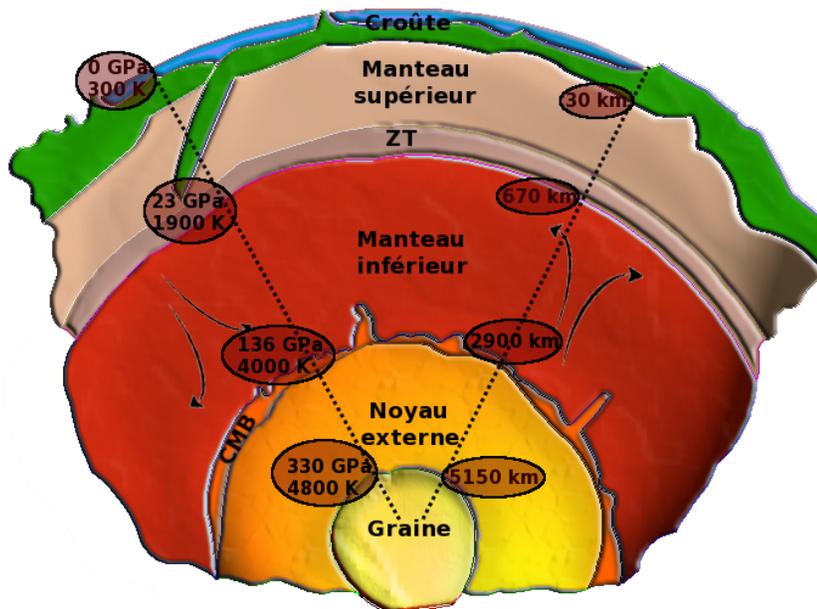


FIG. 1.3: L'intérieur de la Terre : géométrie, pression et température.

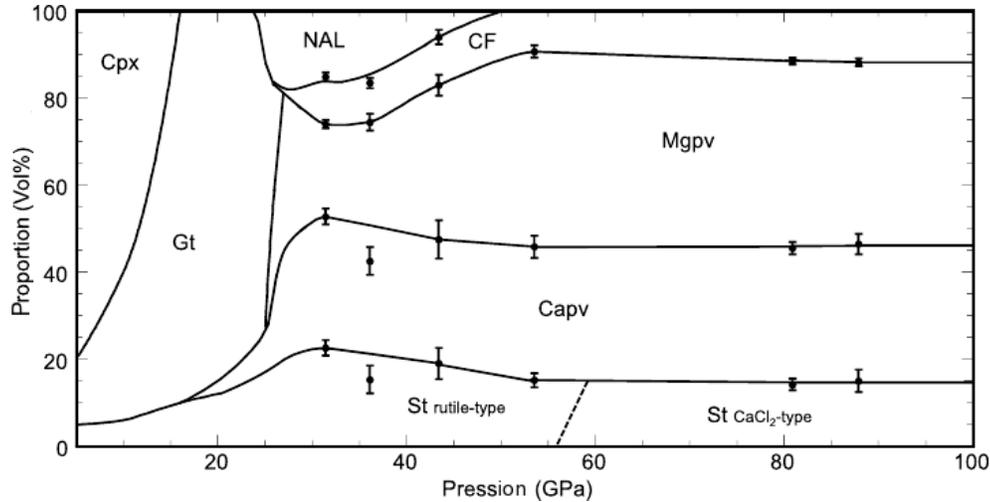


FIG. 1.4: Proportions en fonction de la profondeur obtenues par affinement Rietveld de données de diffraction sur un échantillon de composition moyenne de type MORB. Les noms des phases abrégées : Cpx : clinopyroxène, Gt : grenat, St : stishovite (structures de type rutile et CaCl_2), NAL : phase alumineuse, CF : phase de type ferrite de calcium, Capv : perovskite CaSiO_3 , Mgpv : perovskite. Expérience réalisée par Ricolleau *et al.* (2010). Les proportions aux pressions inférieures à 30 GPa sont celles déduites d'expériences en presse multi-enclumes (Irifune *et al.*, 1986; Irifune & Ringwood, 1993; Litasov & Ohtani, 2005).

1.4 Anisotropie sismique

Les observations sismologiques ont aussi mis en évidence des propriétés anisotropes de la Terre profonde vis-à-vis de la propagation des ondes sismiques. On observe deux types d'anisotropie : des variations azimutales de vitesses de propagation des ondes sismiques, et des effets de polarisation d'ondes se propageant sur un trajet unique.

Dans le manteau inférieur, les observations sismologiques révèlent une faible anisotropie entre 660 et 1000 km (Montagner & Kennett, 1996; Montagner, 1998). Plus en profondeur, il semble que la majeure partie du manteau inférieur soit isotrope (Meade *et al.*, 1995; Montagner & Kennett, 1996).

La variation radiale de la polarisation des ondes de cisaillement en fonction de la profondeur est illustrée sur la figure 1.5. Le manteau présente une anisotropie mesurable de la croûte jusqu'à 1000 km de profondeur et au voisinage de l'interface noyau-manteau. Pour une revue détaillée sur l'anisotropie observée dans le manteau, voir Mainprice *et al.* (2000) et Montagner & Guillot (2002).

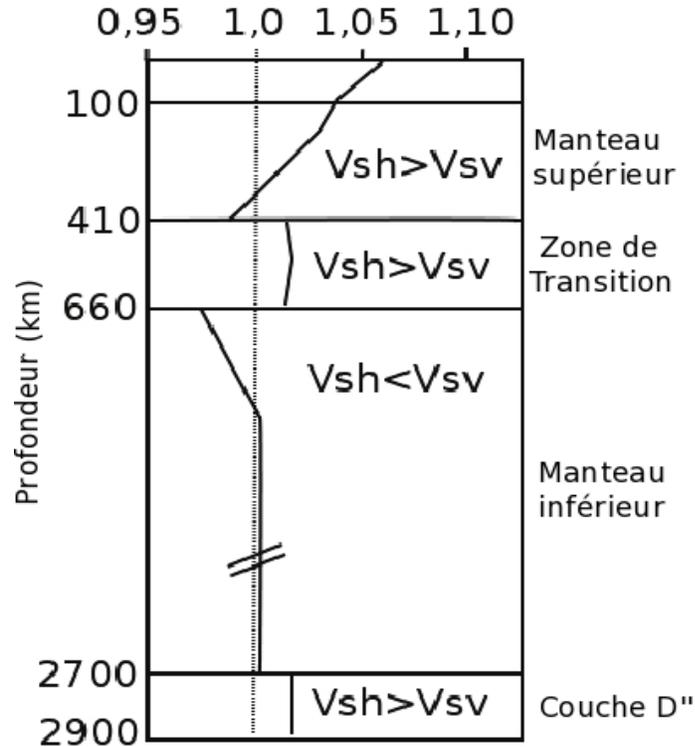


FIG. 1.5: Variation radiale de l'anisotropie de polarisation des ondes de cisaillement dans le manteau d'après le modèle de Montagner & Kennett (1996). SH sont les ondes polarisées horizontalement par rapport à la CMB et SV celles polarisées verticalement. $V_{SH} > V_{SV}$ signifie que les ondes polarisées horizontalement se propagent plus vite que celles polarisées verticalement.

Cette observation est en partie expliquée par des modélisations numériques des conditions de pression, température, contrainte et déformation dans le manteau inférieur qui indiquent que l'anisotropie sismique n'est possible que dans des régions très localisées du manteau inférieur telles que dans les plaques en subduction et la couche D'' (McNamara *et al.*, 2002).

1.4.1 La couche D'' : observations d'anisotropie

La couche D'' , située au-dessus de la limite noyau-manteau (CMB, pour Core Mantle Boundary), se distingue par une augmentation de l'anisotropie (en comparaison du manteau inférieur sus-jacent) et par d'importantes hétérogénéités radiales et latérales. Située au voisinage de l'interface manteau-noyau (importante couche limite thermique), elle joue un rôle important sur la dynamique de la Terre.

Les données sismiques issues de cette région révèlent une structure variée et complexe (Gurnis *et al.*, 1998; Lay *et al.*, 1998a; Sidorin *et al.*, 1999; van der Hilst *et al.*, 2007). Dans cette couche, des sauts de vitesse sismique et de densité sont observés. Ces sauts apparaissent en plusieurs endroits à la base du manteau, notamment au niveau de l'Amérique Centrale et de la mer des Caraïbes, au dessous du Pacifique Central et au niveau de l'Atlantique Sud. Cette discontinuité se situe au sommet de la couche D'' aux alentours de $\sim 2550 - 2700$ km, quelques centaines de kilomètres au-dessus de la limite noyau-manteau (e.g. Lay & Helmberger, 1983; Wysession *et al.*, 1998).

Une accélération des ondes sismiques se produit au niveau de cette discontinuité, de l'ordre de 2 à 3% pour les ondes S et de 0,5 à 3% pour les ondes P (par exemple à l'aplomb de la Sibérie et du Pacifique). Ces accroissements de vitesse ont longtemps été interprétés en terme d'anomalies chimiques ou thermiques (e.g. Wysession *et al.*, 1998) jusqu'à la découverte de la post-perovskite où il a été suggéré que cette discontinuité est plutôt l'effet d'une transition de phase.

La couche D'' présente également une forte anisotropie des vitesses de propagation des ondes de cisaillement (e.g. Panning & Romanowicz, 2004). Cette anisotropie est caractérisée par une anisotropie de polarisation des ondes de cisaillement SH et SV , où SH sont les ondes polarisées horizontalement par rapport à la CMB et SV celles polarisées verticalement.

La majorité des observations et modèles comparant les vitesses de propagation de SH et SV ont trouvé que cette anisotropie de polarisation engendre une différence de vitesse entre les deux ondes de l'ordre de 1 à 3% (pourcentage d'anisotropie), avec en moyenne $V_{SH} > V_{SV}$; i.e que pour les ondes traversant D'' , celles polarisées horizontalement se propagent plus vite que celles polarisées verticalement (e.g. Lay *et al.*, 1998b; Panning & Romanowicz, 2004, 2006; Wookey & Kendall, 2007; Nowacki *et al.*, 2011).

Le modèle de Panning & Romanowicz (2004) par exemple montre une anisotropie avec $V_{SH} > V_{SV}$ dans la plupart des régions de D'' (Fig. 1.6b). Ces régions correspondent aux zones où V_S est élevée, comme dans le circum-Pacifique (Fig. 1.6a). Les zones caractérisées par $V_{SV} > V_{SH}$ correspondent aux zones de faibles vitesses, comme dans le Pacifique central par exemple.

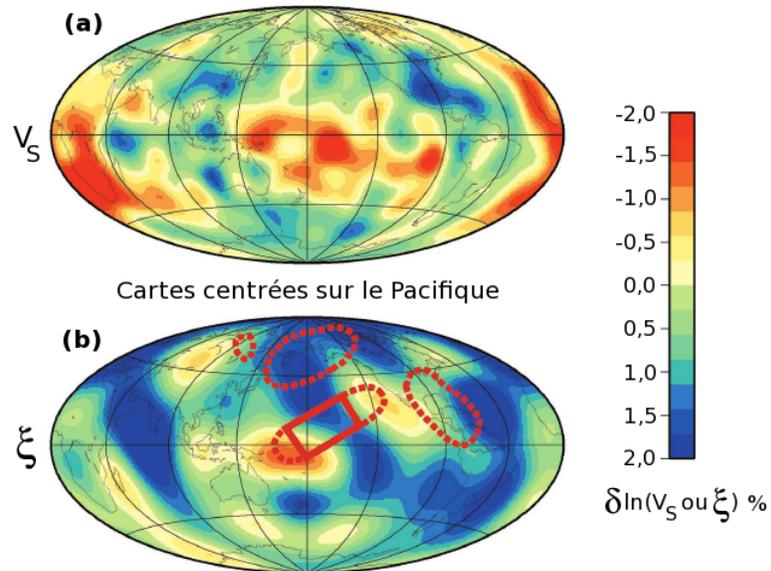


FIG. 1.6: Distribution de $\delta\ln(V_S)$, où V_S est la vitesse des ondes de cisaillement (a) distribution de $\delta\ln(\xi)$, où ξ est le paramètre d'anisotropie défini par $\frac{V_{SH}^2}{V_{SV}^2}$ (b) à une profondeur de 2800 km. Modélisation réalisée par Panning & Romanowicz (2004).

1.4.2 La déformation à l'origine de l'anisotropie sismique

L'origine de l'anisotropie sismique est complexe. Dans le but de comprendre les causes et les implications géodynamiques de cette anisotropie, il est important de connaître, les constantes élastiques, les mécanismes de déformation et la texture des matériaux présents dans la région où l'anisotropie est observée (Karato, 2007).

Kendall & Silver (1998) ont suggéré que l'anisotropie dans D'' peut être liée aux orientations préférentielles de forme* de matériaux possédant des propriétés élastiques différentes.

Karato (1998) a proposé l'hypothèse d'une anisotropie due aux orientations préférentielles cristallographiques de minéraux élastiquement anisotropes comme (Mg,Fe)O.

L'hypothèse de Karato (1998) a été validée par des études expérimentales de déformation de (Mg,Fe)O (Yamazaki & Karato, 2002; Long *et al.*, 2006) ainsi que par des modélisations numériques de convection (McNamara *et al.*, 2002, 2003), ce qui laisse suggérer que l'anisotropie sismique observée dans D'' est bien liée aux orientations préférentielles cristallographiques de ce constituant.

Plusieurs mécanismes peuvent engendrer des orientations préférentielles cristallographiques. Il est souvent admis que le mécanisme de déformation qui prédomine pour générer

*L'orientation préférentielle de forme résulte de l'aplatissement et de l'élongation des cristaux dus à la déformation.

ces orientations préférentielles (donc cette anisotropie) est le fluage par dislocations (Yamazaki & Karato, 2007) (§ 2.2).

Toutefois, ces analyses concernant les causes de l'anisotropie observée dans D'' ont été effectuées avant la découverte du minéral dominant dans cette couche : la post-perovskite (Murakami *et al.*, 2004; Oganov & Ono, 2004). Cette phase présente une structure et des propriétés élastiques très anisotropes et il est donc probable qu'elle contribue de manière significative à l'anisotropie de la couche D'' (Oganov & Ono, 2004; Iitaka *et al.*, 2004; Tsuchiya *et al.*, 2004; Stackhouse *et al.*, 2005; Shieh *et al.*, 2006; Guignot *et al.*, 2007).

Le pourcentage d'anisotropie enregistré nous renseigne alors sur l'organisation spatiale des cristaux d'un matériau donné à différents endroits de la Terre. Plus un matériau est texturé, plus l'anisotropie est marquée. Cette texture dépend des mécanismes de déformation du matériau en question, et plus particulièrement des systèmes de glissement dominants. Ceci explique l'importance de l'étude de la plasticité (chapitre 2) de la post-perovskite pour mieux comprendre l'anisotropie observée dans D'' .

Chapitre 2

Plasticité cristalline

Nous nous intéressons dans cette thèse aux mécanismes de déformation des matériaux dans l'intérieur de la Terre. L'étude de la plasticité cristalline permet de comprendre les mécanismes responsables des mouvements de convection qui permettent à la Terre d'évacuer sa chaleur interne. Dans ce chapitre, nous ne développerons que les notions fondamentales de physique des solides et les mécanismes de déformation qui nous seront nécessaires.

2.1 Contraintes et déformations

2.1.1 Contraintes

L'état de contrainte à l'intérieur d'un solide à l'équilibre élastique est défini par la connaissance en chaque point d'un tenseur de rang 2 appelé tenseur des contraintes.

$$\bar{\bar{\sigma}} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

Ce tenseur étant symétrique, on constate que l'état de contrainte local est défini par la connaissance de trois tensions (termes σ_{ii} de la diagonale) et de trois cisssions (σ_{ij} pour

$i \neq j$). Les composantes σ_{ii} du tenseur des contraintes correspondent à celles des forces qui s'exercent, au voisinage du point considéré, sur les faces d'un petit volume cubique aligné sur les axes de référence.

Plus généralement, le tenseur des contraintes permet d'accéder à l'élément de force qui s'exerce sur un petit élément de surface au voisinage d'un point M du solide :

$$d\vec{F}_M = \bar{\sigma}(M) \cdot d\vec{S}_M \quad (2.2)$$

Il est possible de décomposer le tenseur des contraintes en une partie hydrostatique (responsable d'une variation de volume) et une partie déviatorique (responsable d'un changement de forme à volume constant) :

$$\begin{aligned} \bar{\sigma} &= \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \sigma_h & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_h & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_h \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \sigma_{11} - \sigma_h & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} - \sigma_h & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} - \sigma_h \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

avec $\sigma_h = \frac{1}{3}Tr(\bar{\sigma}) = \frac{1}{3}\sigma_{ii}$.

Cette décomposition est importante dans l'étude de la Terre profonde. Le terme hydrostatique reflète essentiellement la pression qui augmente avec la profondeur. Le terme déviatorique est à l'origine des écoulements plastiques associés à la convection mantellique.

2.1.2 Déformations

Dans un corps déformé, un point géométrique peut voir sa position modifiée. Le champ de déplacement $\vec{u}(M)$ caractérise le déplacement de chaque point M. Le tenseur des déformations est défini à partir du champ de déplacement suivant la relation suivante :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.4)$$

2.1.3 Comportement élastique

Dans le domaine élastique, le comportement des matériaux est linéaire et réversible. Il est décrit par la loi de Hooke (e.g. Nye, 1985) qui relie linéairement les composantes des tenseurs $\bar{\sigma}$ et $\bar{\epsilon}$ par l'intermédiaire d'un tenseur de rang 4 appelé tenseur d'élasticité ou tenseur des constantes élastiques :

$$\bar{\sigma} = \bar{\bar{C}} \cdot \bar{\epsilon} \quad \text{ou} \quad \sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \quad (2.5)$$

où σ_{ij} et ϵ_{kl} sont les composantes cartésiennes des tenseurs de contraintes et de déformations, respectivement, et C_{ijkl} sont celles du tenseur des constantes élastiques caractérisant la rigidité élastique du matériau.

Le tenseur des constantes élastiques comporte 81 composantes. Étant donné que les tenseurs de contraintes et de déformations sont tous deux symétriques, le nombre de composantes indépendantes du tenseur des constantes élastiques se réduit de 36 à 21. La prise en compte de la symétrie cristalline permet de réduire encore le nombre de constantes élastiques indépendantes. Ainsi 9 constantes élastiques indépendantes sont nécessaires pour décrire le comportement élastique d'un cristal orthorhombique (comme la post-perovskite) alors que 6 sont suffisantes pour un cristal de symétrie quadratique comme la stishovite.

La loi de Hooke en élasticité anisotrope peut être exprimée grâce à une notation matricielle plus simple : la notation de Voigt. Dans ce cas, le tenseur des constantes élastiques prend la forme d'une matrice 6 x 6 symétrique et les tenseurs de contraintes et déformations sont représentés par des vecteurs à six composantes (e.g. Nye, 1985).

2.1.4 Déformation plastique

Au delà d'une contrainte seuil (appelée limite d'élasticité) les matériaux peuvent soit céder (rupture fragile), soit se déformer de manière irréversible dans le domaine plastique. Dans le cas des matériaux cristallins, la plasticité résulte du déplacement de défauts : joints de grains, dislocations, défauts ponctuels (e.g. Nicolas & Poirier, 1976; Poirier, 1985). En géophysique, il est d'usage de considérer deux grandes classes de modes de déformation des roches et des minéraux : le fluage par diffusion et le fluage par dislocations (Karato & Wu, 1993).

Le fluage par diffusion est contrôlé par le transport de matière par diffusion de défauts ponctuels. Il est donc particulièrement envisagé lorsque la température est élevée (au moins $0,5 T_f$) et pour de petites tailles de grains. Les équations de comportement associées sont linéaires en contrainte et il est généralement considéré que ce mode de déformation ne génère pas d'orientations préférentielles. Dans le cas du fluage par dislocations, la déformation résulte du transport de cisaillement par des défauts linéaires : les dislocations. Leur mouvement peut être conservatif (le glissement) ou non (la montée).

A haute température, les deux types de mouvement sont généralement activés ensemble. Seul le glissement de dislocations contribue à la formation d'orientations préférentielles ; c'est la raison pour laquelle nous mettrons l'accent dans cette étude sur ce mécanisme de déformation.

2.2 Plasticité par dislocations

Généralités

Une dislocation est un défaut linéaire qui, lors de son déplacement dans le cristal, propage le cisaillement plastique. Elle est caractérisée par sa direction de ligne et par un vecteur (appelé vecteur de Burgers) aligné selon la direction de cisaillement et dont la norme représente la quantité de cisaillement qu'elle engendre.

On distingue formellement deux types de dislocations : les dislocations coins, pour lesquelles le vecteur de Burgers est perpendiculaire à la ligne de dislocation, et les dislocations vis lorsque le vecteur de Burgers est parallèle à la ligne de dislocation. La figure 2.1 montre un exemple d'une dislocation de type coin.

La forme la plus générale d'une ligne de dislocation est courbe. Elle présente des portions à caractères coin, vis et mixte, de vecteur de Burgers \vec{b} formant un angle quelconque avec le vecteur unitaire de la ligne de dislocation. On peut cependant distinguer pour les dislocations mixtes, une contribution vis et une contribution coin (notamment en terme de champ de déplacement, cf. plus loin).

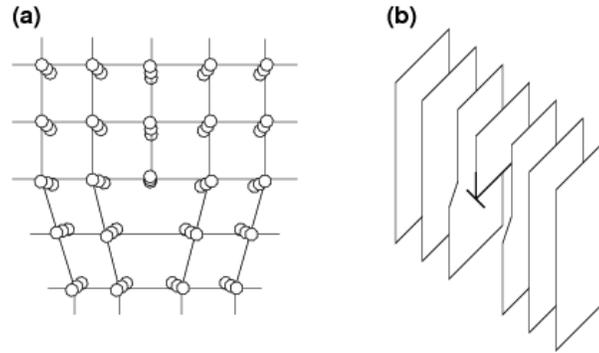


FIG. 2.1: Dislocation de type coin. a) La moitié supérieure du cristal comporte un demi-plan atomique supplémentaire. Le bord inférieur de ce demi-plan et son voisinage forment un défaut linéaire perpendiculaire au plan de la figure : la ligne de dislocation. b) Représentation simplifiée, où le symbole \perp représente une dislocation coin dont le demi-plan supplémentaire est vers le haut.

Glissement de dislocations

Sous l'influence d'une contrainte convenablement orientée, une dislocation se déplace dans un plan cristallographique (hkl) appelé plan de glissement. La direction de glissement $[uvw]$ qui appartient à ce plan est alignée suivant le vecteur de Burgers. Elle ne doit pas être confondue avec la direction du déplacement de la ligne (qui est toujours perpendiculaire au vecteur ligne). Le plan et la direction de glissement forment un système de glissement. Notons que ce plan de glissement est bien défini pour toute dislocation présentant un caractère coin, mais pas pour les vis.

Au niveau macroscopique, un système de glissement ne sera activé que si la contrainte projetée dans le plan de glissement et selon la direction de glissement dépasse une valeur critique appelée cission critique projetée (ou CRSS pour Critical Resolved Shear Stress). La CRSS est caractéristique d'un système de glissement donné et est susceptible de dépendre de la température, du taux de déformation et de la pression.

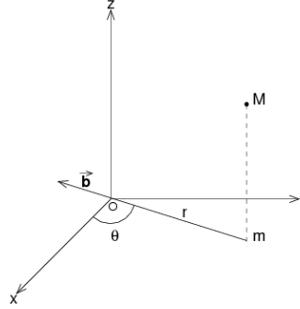
Modèle élastique des dislocations

La présence d'une dislocation dans un cristal génère d'importantes distorsions. La théorie élastique permet d'en donner une description satisfaisante pourvu que l'on ne soit pas au voisinage immédiat de la dislocation (on appelle cœur cette région comprise dans un rayon r_0 de l'ordre de 3 à $5b$ et qui réclame une description à l'échelle atomique).

Dans le cas général d'une dislocation mixte (Fig 2.2), le champ de déplacement d'une dislocation peut être décrit à l'aide de la formule générale suivante (Saada, 1966) :

$$\vec{u} = \frac{1}{2\pi} \left[\vec{b} \theta + \vec{b}_c \frac{\sin 2\theta}{4(1-\nu)} + \vec{b} \wedge \vec{l} \left(\frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \log \left| \frac{r}{b} \right| + \frac{\cos 2\theta}{4(1-\nu)} \right) \right] \quad (2.6)$$

FIG. 2.2: Trièdre de référence pour une dislocation mixte.



Cette forme du champ de déplacement en fonction du caractère de la dislocation nous sera utile dans une partie de notre analyse et sera utilisée dans la partie IV. Dans le cas d'une dislocation vis, le champ de déplacement est purement parallèle à \vec{b} . Dans le cas d'une dislocation coin, on retrouve un terme colinéaire à \vec{b} dans le champ de déplacement, et on peut montrer que ce terme est le plus important. Il est cependant accompagné d'un second terme parallèle à $\vec{b} \wedge \vec{l}$. Ce second terme peut donner lieu en MET (Microscopie Électronique à Transmission) à un contraste résiduel lorsque le critère d'extinction classique $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ (\vec{g} est le vecteur de diffraction) est appliqué. L'extinction rigoureuse du contraste de diffraction (que ce soit en microscopie électronique ou vis-à-vis de la diffraction des rayons X) d'une dislocation devra porter sur ces deux termes.

Chapitre 3

Matériaux étudiés

3.1 Post-perovskite

3.1.1 Généralités

La post-perovskite (pPv) est le résultat d'une transformation de phase du composant majeur du manteau inférieur, la perovskite, découverte vers 125 GPa (Murakami *et al.*, 2004; Oganov & Ono, 2004). MgSiO₃-perovskite, de structure orthorhombique *Pbnm*, se transforme en post-perovskite, de même composition chimique, mais plus dense et de groupe d'espace *CmCm* avec $a < c < b$.

La découverte de cette phase a révolutionné notre interprétation des observations sur la couche *D''*. Les conditions de stabilité de cette phase se situent à une pression et une température de transformation très élevées (Fig. 3.1). De plus, cette phase n'est pas trempable en pression. L'étude de la plasticité de la post-perovskite peut donc être réalisée uniquement *in situ*. C'est pour cette raison que beaucoup d'études se tournent vers des composés isostructuraux stables à plus basse pression comme MgGeO₃ (où la phase post-perovskite apparaît dès 63 GPa et 1800 K (Hirose *et al.*, 2005)), voire CaIrO₃ qui possède la même structure à pression ambiante.

MgSiO₃ post-perovskite est composée de couches d'octaèdres *SiO₆* reliées par leurs arêtes et orientées parallèlement au plan (010) (Fig. 3.2). Des simulations numériques ont montré que pPv présente une forte anisotropie élastique (Oganov & Ono, 2004; Iitaka

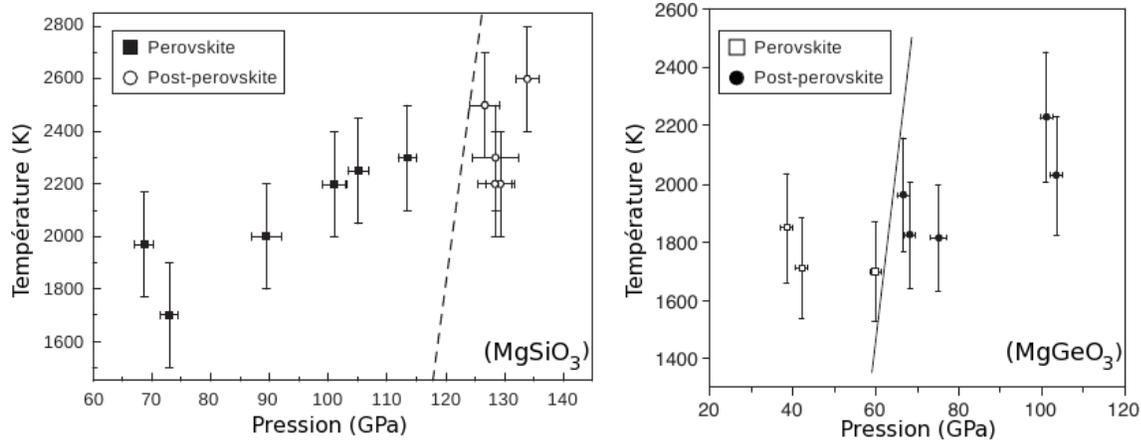


FIG. 3.1: Diagrammes de phase de MgSiO_3 -pPv et MgGeO_3 -pPv. a) MgSiO_3 d'après (Murakami *et al.*, 2004). b) MgGeO_3 d'après (Hirose *et al.*, 2005).

et al., 2004; Tsuchiya *et al.*, 2004; Stackhouse *et al.*, 2005), et des études expérimentales ont montré que l'axe b de cette structure est beaucoup plus compressible que les axes a et c (e.g. Murakami *et al.*, 2004; Shieh *et al.*, 2006; Guignot *et al.*, 2007).

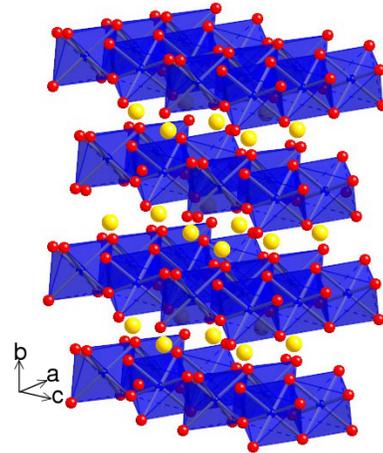


FIG. 3.2: Structure cristalline 3D de la phase post-perovskite. Les octaèdres SiO_6 , GeO_6 ou IrO_6 sont représentés en bleu et les atomes de Mg ou Ca en jaune.

Dans ce projet, nous avons étudié un des analogues de MgSiO_3 : MgGeO_3 . Étant donné que la pression de transition de MgGeO_3 en phase pPv est de l'ordre de 63 GPa (Fig. 3.1) (Hirose *et al.*, 2005), soit environ la moitié de celle de MgSiO_3 (~ 125 GPa), sa synthèse est beaucoup plus facile. Les germanates sont aussi considérés être de bons analogues des silicates (Ozima & Akimoto, 1983; Ross & Navrotsky, 1988; Dupas-Bruzek *et al.*, 1998; Lawlis *et al.*, 2001). Récemment, Miyagi *et al.* (2011) ont montré que MgGeO_3 -pPv est l'un des meilleurs analogues de MgSiO_3 -pPv.

3.1.2 Systèmes de glissement potentiels de la post-perovskite

Les systèmes de glissement impliqués dans la plasticité de la post-perovskite sont toujours sujet à controverse (§ 13.5.2). Plusieurs critères permettent généralement d'identifier des possibles systèmes de glissement dans un cristal :

- i) les plans de glissement sont les plans de plus forte densité atomique,
- ii) les directions de glissement (vecteurs de Burgers) sont les directions cristallographiques les plus denses, i.e. plus petites translations de réseau,
- iii) le système de glissement le plus facile correspond aux minimums des valeurs $\frac{b}{d_{hkl}}$ (critère de Chalmers-Martius), où b est le module du vecteur de Burgers et d_{hkl} la distance inter-réticulaire entre les plans de glissement, qui est la plus courte distance entre deux plans de la famille $\{hkl\}$.

A partir des deux premiers critères et de la structure de la post-perovskite, nous pouvons choisir les translations de réseau $[100]$, $[010]$, $[001]$ et $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ comme vecteurs de Burgers potentiels des dislocations dans ce matériau. Le troisième critère implique que les valeurs des distances inter-réticulaires sont élevées. Pour une structure orthorhombique telle que celle de la post-perovskite, ces distances s'écrivent :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.1)$$

Les distances inter-réticulaires les plus élevées correspondent aux plans de plus faibles indices de Miller h , k et l . Nous pouvons alors choisir les plans de glissement suivants : (100) , (010) , (001) , $\{011\}$, $\{101\}$ et $\{110\}$. La combinaison des quatre différents types de dislocations et des différents plans de glissement possibles conduit aux onze systèmes de glissement suivant (Fig. 3.3) : $[100](010)$, $[100](001)$, $[100]\{011\}$, $[010](100)$, $[010](001)$, $[010]\{101\}$, $[001](100)$, $[001](010)$, $[001]\{110\}$, $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle(001)$ et $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle\{\bar{1}10\}$ (Metsue, 2010).

Il faut noter que dans un solide donné, les systèmes de glissement actifs peuvent varier, selon les conditions extérieures et notamment la température. L'étude de la plasticité de la post-perovskite et les résultats obtenus dans cette étude seront présentés et discutés dans les parties IV et V du manuscrit.

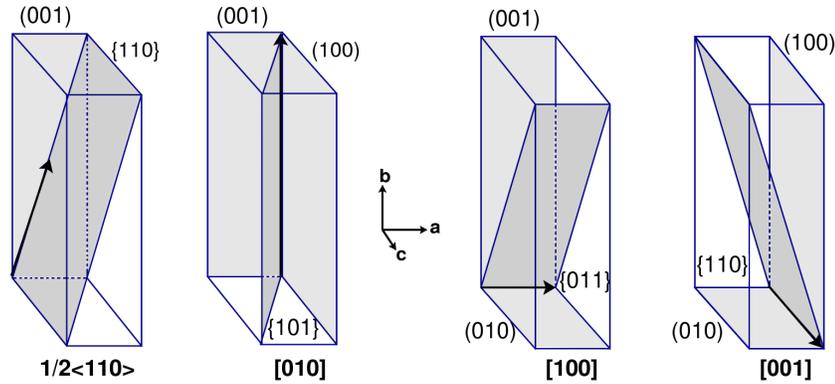


FIG. 3.3: Les systèmes de glissement possibles dans une structure orthorhombique et de groupe d'espace $Cmcm$, comme celui de la post-perovskite.

3.2 Stishovite

3.2.1 Généralités

La stishovite est la phase stable de SiO_2 à des pressions supérieures à 10 GPa. Elle a été synthétisée pour la première fois en laboratoire par Stishov & Popova (1961) et découverte plus tard dans la nature (Shoemaker & Chao, 1961; Chao *et al.*, 1962; Chao & Littler, 1963; Martini, 1978).

De structure quadratique, elle appartient au groupe d'espace $P4_2/mnm$ avec des liaisons SiO_6 octaédriques (Sinclair & Ringwood, 1978). Ses paramètres cristallins sont $a = b \neq c$. Sa structure présente une forte anisotropie élastique et l'axe a de cette structure est beaucoup plus compressible que c (e.g. Jiang *et al.*, 2009).

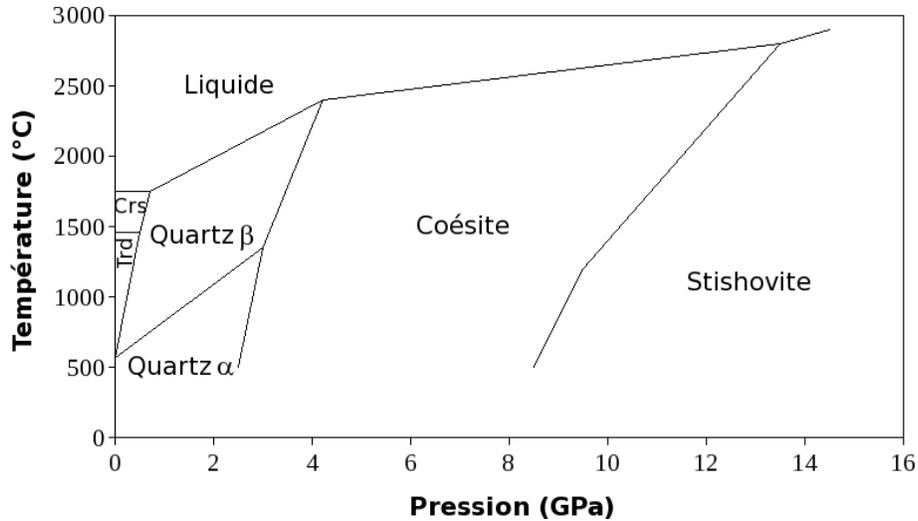


FIG. 3.4: Diagramme de phase simplifié de SiO₂ d'après (Presnall, 1995). Les noms des phases abrégées : Crs (Cristobalite) et Trd (Tridymite).

3.2.2 Systèmes de glissement potentiels et plasticité de la stishovite

La stishovite possède quatre différents types de dislocations : $[100]$, $[001]$, $\langle 101 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ (Cordier & Sharp, 1998). Les études concernant sa plasticité ne sont pas nombreuses. Les dislocations ont été caractérisées par microscopie électronique en transmission (Cordier & Sharp, 1998; Cordier *et al.*, 2004a; Texier & Cordier, 2006).

Dans l'étude la plus récente, les systèmes de glissement suivant ont été identifiés (Texier & Cordier, 2006) : $[100](001)$, $[100](010)$, $[100]\{021\}$, $[001](100)$, $[001]\{110\}$, $[001]\{210\}$ et $\langle 110 \rangle \{ \bar{1}10 \}$ (Fig. 3.5).

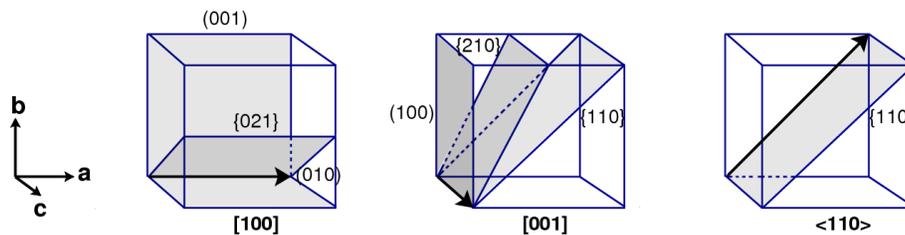


FIG. 3.5: Systèmes de glissement de la stishovite, identifiés par Texier & Cordier (2006).

Deuxième partie

Techniques expérimentales

Au delà d'une profondeur de quelques centaines de kilomètres, nous ne disposons plus d'échantillons naturels. Comment comprendre l'effet des conditions extrêmes de température et de pression sur les minéraux dans les kilomètres restant ? Actuellement, il est possible de recréer au laboratoire des conditions de pression et de température du manteau et de la partie supérieure du noyau (e.g. Fiquet, 2001).

A partir d'expériences en presses gros volume, cellules à enclumes de diamants (CED), technique des ondes de choc et des simulations numériques, de nombreuses propriétés des matériaux de la Terre profonde ont été déterminées. Citons par exemple la découverte de la post-perovskite (Murakami *et al.*, 2004; Oganov & Ono, 2004) (§ 3.1) ou encore les diagrammes de phase de certains pôles des olivines et des orthopyroxènes (Agee, 1998), les principaux composants du manteau supérieur (§ 1.2). Expérimentalement, ces propriétés ont été caractérisées grâce aux expériences de haute pression en cellule à enclumes de diamant et presse gros volume couplées à d'autres techniques de caractérisation telles que la diffraction de rayons-X et de neutrons, ou la spectroscopie Raman ou infrarouge.

Les presses gros volume couvrent le domaine de pression et de température du manteau supérieur. La CED quant à elle, couvre pratiquement tout le domaine de pression et de température de la Terre interne. Les matériaux présentés dans cette thèse nécessitent l'utilisation de la CED et du chauffage laser pour la synthèse. Nous utilisons ensuite un rayonnement synchrotron pour obtenir des mesures *in situ*.

Dans cette partie, nous allons commencer par présenter brièvement la CED et son utilisation. Nous allons ensuite décrire le principe de l'expérience que nous avons effectuée, ainsi que la méthode de préparation des échantillons et les mesures de diffraction réalisées.

Chapitre 4

Synthèse et déformation

4.1 La cellule à enclumes diamant

La cellule à enclumes diamant est un dispositif expérimental permettant d'atteindre des pressions dépassant celle du centre de la Terre (Ruoff *et al.*, 1992), et des conditions combinées de pression de 300 à 350 GPa et de température de 6000 K (e.g. Tateno *et al.*, 2010).

Le diamant possède de très bonnes propriétés mécaniques en compression et sa transparence sur une large gamme de longueur d'onde, de l'infrarouge aux rayons-X et gamma, permet de mesurer *in situ* les propriétés des matériaux à hautes pressions et températures.

Une cellule comporte deux diamants, taillés de sorte à former deux surfaces planes à la pointe de chacun d'entre eux : les culasses. L'angle de taille et la surface des culasses sont réalisés en fonction du type d'expérience et des conditions voulues. L'un des diamants est collé sur le piston de la cellule et l'autre sur le cylindre. Les sièges supportant les diamants sont en carbure de tungstène. Ils sont percés pour assurer un accès optique et disposent d'une large ouverture angulaire permettant les mesures de diffraction (Fig. 4.1).

L'échantillon est généralement placé dans un trou percé dans un joint posé entre les deux diamants de sorte à être maintenu entre les deux culasses. Quelques grains de rubis, pour la mesure de la pression, et un milieu transmetteur, pour limiter les contraintes non-hydrostatiques au sein de l'échantillon (Klotz *et al.*, 2009), sont également rajoutés dans la chambre à échantillon (Fig. 4.1). Selon le type de cellule, la compression se fait soit

mécaniquement, en poussant le piston dans le cylindre à l'aide d'un levier ou par serrage de vis, soit en gonflant une membrane métallique déformée par un gaz sous pression.

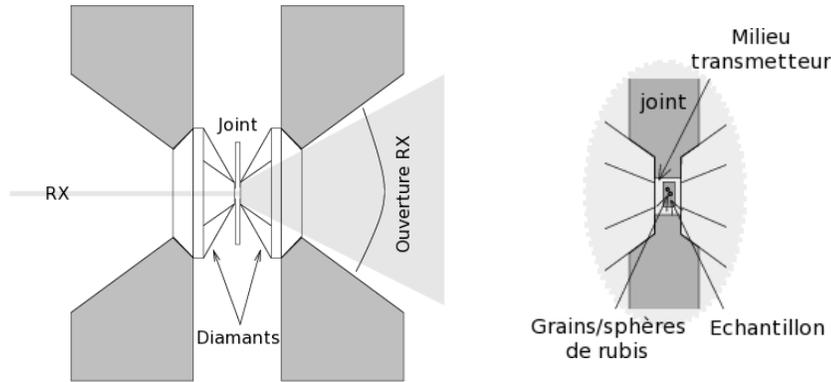


FIG. 4.1: Schéma d'une cellule à enclumes de diamant. L'échantillon est placé dans un trou de 50 à 200 μm percé dans un joint, généralement métallique, et comprimé entre les deux diamants.

4.2 Contraintes non-hydrostatiques en cellule diamant

Les échantillons placés dans une CED sont généralement dans un état de contrainte non-hydrostatique. En effet, la géométrie des expériences en CED impose un axe de contrainte maximale aligné avec l'axe des diamants. La pression que subit l'échantillon présente des gradients importants et dépend fortement de l'endroit où est prise la mesure. La mesure des conditions de pression dans lesquelles se trouve l'échantillon devient alors difficile.

Le tenseur des contraintes macroscopiques appliquées à l'échantillon peut être écrit sous la forme :

$$\bar{\sigma} = \begin{bmatrix} P & 0 & 0 \\ 0 & P & 0 \\ 0 & 0 & P \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -\frac{t}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{t}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2t}{3} \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

où t est la contrainte différentielle définie par :

$$t = \sigma_{33} - (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2 \quad (4.2)$$

σ_{33} est la contrainte axiale imposée par les diamants et σ_{22} et σ_{11} sont les contraintes latérales imposées par le joint. En moyenne, $\sigma_{22} = \sigma_{11}$. Plusieurs études ont permis de

déterminer la contrainte différentielle moyenne subie par un échantillon polycristallin sur base de cette hypothèse de contraintes moyennes (Singh *et al.*, 1998; Mao *et al.*, 1998; Merkel *et al.*, 2005; Mao *et al.*, 2008).

En revanche, au niveau microscopique, ces contraintes sont très hétérogènes. Merkel *et al.* (2009) ont modélisé ces contraintes en utilisant un modèle élasto-plastique (Turner & Tomé, 1994) tenant compte du fait que les grains sont plus ou moins favorablement orientés pour favoriser la déformation plastique*. Sur la figure 4.2, ils ont représenté les histogrammes de pressions, de contraintes différentielles $t = \sigma_{33} - (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2$, et des contraintes latérales $\sigma_{22} - \sigma_{11}$ dans les grains d'un échantillon de cobalt comprimé et déformé à 46,2 GPa. La moyenne des contraintes différentielles équivaut à la contrainte différentielle moyenne au sein de l'échantillon polycristallin. Ces distributions montrent que, pour des polycristaux ayant subi une déformation plastique, les contraintes locales au sein de l'échantillon sont très hétérogènes. Ceci est très important dans les expériences de déformation et ne doit pas être négligé dans l'analyse de ces dernières.

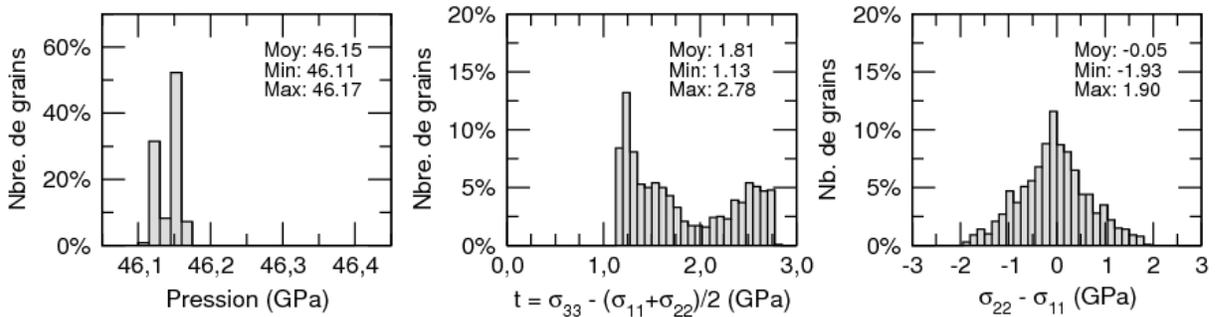


FIG. 4.2: Histogrammes des distributions des pressions, des contraintes différentielles ($t = \sigma_{33} - (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2$) et latérales ($\sigma_{22} - \sigma_{11}$) dans les grains d'un échantillon de cobalt déformé à 46,2 GPa. Résultats obtenus par Merkel *et al.* (2009) à l'aide d'un modèle élasto-plastique.

Plusieurs études ont été réalisées afin de modéliser les contraintes locales au sein d'un échantillon polycristallin. Néanmoins, aucune mesure expérimentale n'a permis de les évaluer sous des conditions de pression très élevée. Nous allons montrer par la suite comment, à partir de mesures de diffraction sur un échantillon polycristallin, obtenir les contraintes à l'échelle du grain.

*Certaines orientations ont tendance à se déformer en premier. Les grains correspondants voient une contrainte locale diminuer.

4.3 Préparation de la cellule

La préparation des expériences en CED comporte plusieurs étapes. Tout d'abord, il est très important de vérifier que les diamants sont parallèles et bien alignés. La négligence de cette étape entraîne la destruction de l'échantillon et des enclumes.

Ensuite, le joint sélectionné est pré-indenté entre les enclumes (pour être renforcé par écrouissage et supporter des pressions très importantes). Il est également percé au centre de l'empreinte des culasses, pour constituer le volume expérimental. Le perçage est réalisé à l'aide d'une microperceuse, par électroérosion, ou à l'aide d'un laser de forte puissance. L'épaisseur du joint après l'indentation et la taille du trou dépendent de la pression maximale souhaitée.

Le joint est ensuite placé sur un des diamants. L'échantillon est placé au centre du trou et le volume restant est rempli avec un milieu transmetteur de pression. Le milieu transmetteur le plus adéquat pour les expériences de haute pression doit présenter une faible résistance au cisaillement, ne pas réagir avec le joint ou l'échantillon et influencer le moins possible les mesures. En comprimant l'ensemble entre les deux diamants, le volume du trou diminue et la pression augmente.

4.3.1 Mesure de la pression

Il est très important de pouvoir mesurer la pression subie par l'échantillon lors des expériences de déformation en CED. Elle peut être mesurée à l'aide de la fluorescence de quelques grains de rubis placés dans le trou du joint (Mao *et al.*, 1986). Cette méthode de mesure de pression est la plus répandue et est très fiable. Toutefois, sa précision diminue si le système n'est pas très hydrostatique. Un autre moyen permet la mesure de la pression : la diffraction des rayons-X. Les paramètres de mailles d'un calibrant comme le platine (Pt), l'or, ou encore MgO, dont les paramètres d'équation d'état sont bien connus (Holmes *et al.*, 1989; Takemura & Dewaele, 2008; Speziale *et al.*, 2001), peuvent être mesurés.

4.3.2 Chauffage en cellule diamant

Les échantillons peuvent être chauffés soit à l'aide de fours résistifs entourant les diamants pour atteindre des températures de l'ordre de 1 500 K, soit à l'aide de lasers infra-rouge très intenses de longueur d'onde allant de 1 à 10 μm pour des températures de plus de 4000 K (Fig. 4.3).

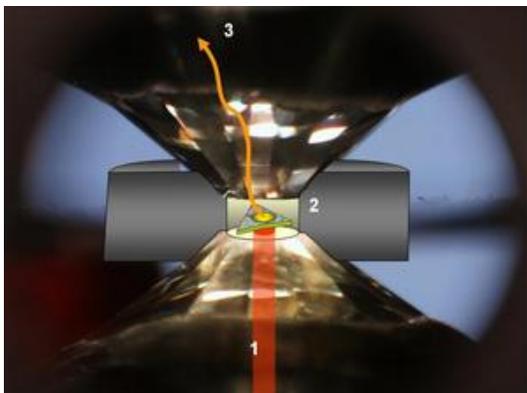


FIG. 4.3: Schéma de principe du chauffage laser. (1) Un faisceau laser infrarouge passe au travers de l'un des diamants. (2) La tache jaune correspond au point d'impact du faisceau laser qui chauffe l'échantillon. (3) L'échantillon chauffé émet un rayonnement qui permet d'estimer la température à laquelle il est porté. (Source : Philippe Gillet).

En effet, le diamant est transparent dans le domaine de l'infrarouge et permet ainsi le chauffage de l'échantillon à l'aide du laser, en chauffant le moins possible les diamants. Après chauffage, l'échantillon est trempé en température ; il refroidit rapidement par diffusion de la chaleur dans les diamants dès que le laser est éteint.

Chapitre 5

Préparations des expériences et mesures sur synchrotron

Pour toutes les expériences décrites dans ce manuscrit, les CED ont été préparées au sein de notre laboratoire où nous disposons de plusieurs types de cellules à enclumes de diamant, d'une microperceuse, d'une machine d'électroérosion pour le perçage des joints, ainsi que d'un spectromètre pour les mesures de fluorescence.

Nous ne disposons pas de système de chauffage laser. Par conséquent, nous avons utilisé les montages installés à l'IMPMC à Paris et sur la ligne ID09 du European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble pour la synthèse des échantillons.

Nous avons utilisé pour les mesures de diffraction des sources intenses disponibles à l'ESRF afin d'étudier, *in situ*, les propriétés physiques de nos échantillons, et en particulier leurs mécanismes de déformation élémentaires. Chaque expérience sur synchrotron s'est déroulée sur une période de cinq jours environ. Elles ont été réalisées sur la ligne ID11 de l'ESRF, suivant le principe de la diffraction de rayons-X 3D (3D-XRD pour 3D X-Ray Diffraction) (Partie III).

Toutes les mesures ont été effectuées en diffraction axiale avec des rayons-X traversant les diamants (Fig. 5.1). Les expériences ont été réalisées en dispersion angulaire : le faisceau RX incident est monochromatique, les maximums d'intensités de diffraction sont donc observés pour des valeurs discrètes de 2θ .

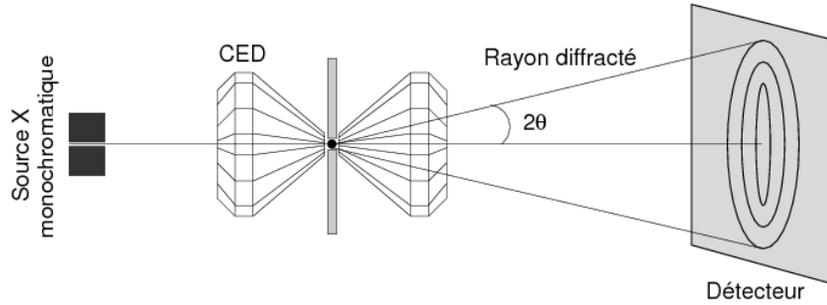


FIG. 5.1: Dispositif de diffraction axiale. Le faisceau incident traverse le diamant arrière, passe au travers l'échantillon qui diffracte au travers le deuxième diamant.

La présente étude a pour objectif l'étude des dislocations à partir de l'élargissement des pics de diffraction X (XLPA pour X-ray Line Profile Analysis). Cette technique est beaucoup plus quantitative avec des données obtenues sur monocristaux. En effet, avec des données sur polycristaux, la technique permet surtout de quantifier la densité de dislocations au sein de l'échantillon. Sur monocristaux, elle permet de corrélérer les élargissements des pics de diffraction en provenance d'un même grain afin de reconstruire un champ de déformation anisotrope permettant d'analyser les dislocations en terme de densité et aussi de vecteur de Burgers. Cette technique nécessite des données de diffraction de haute résolution angulaire. Sur la ligne ID11, l'utilisation d'un détecteur à différentes distances de l'échantillon, et l'acquisition de données de diffraction pour différentes orientations de la cellule par rapport au faisceau incident, donne à la fois, la résolution angulaire et spatiale (§ 5.1) nécessaires à l'analyse des dislocations à l'aide de XLPA, tout en couvrant une grande partie de l'espace réciproque.

5.1 Principe de l'expérience

Toutes les mesures ont été réalisées suivant le principe expérimental représenté sur la figure 5.2. L'échantillon, placé dans une CED, est fixé sur un support mobile qui permet des rotations ω autour d'un axe vertical perpendiculaire au faisceau RX incident. Les images sont collectées pour chaque pas de $\Delta\omega$, c'est-à-dire pour différentes orientations de la cellule.

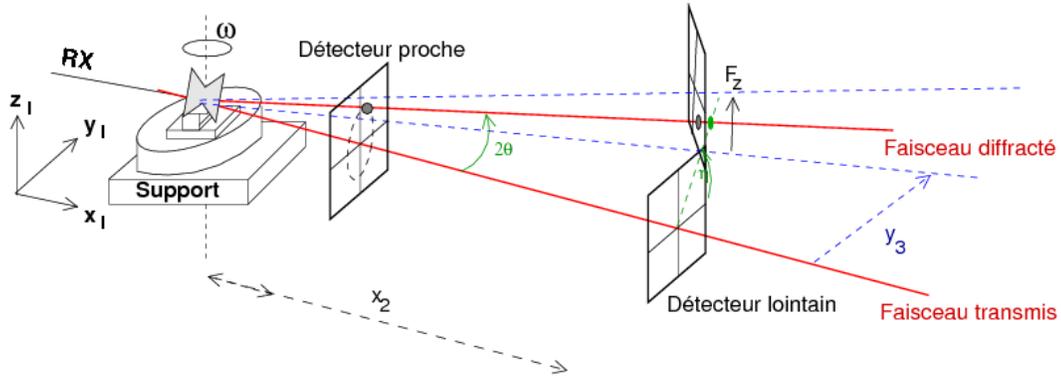


FIG. 5.2: Montage expérimental. L'échantillon est comprimé dans une CED placée sur un support rotatif. Le support effectue des rotations en ω autour d'un axe vertical perpendiculaire au faisceau RX incident. Les données sont collectées sur un détecteur plan en position proche pour les analyses de diffraction 3D, et en positions lointaines pour collecter des données de haute résolution nécessaires à l'analyse fine des profils de pics de diffraction. x_2 est la distance entre le détecteur et l'axe de rotation, F_z la translation verticale du détecteur et y_3 sa translation dans un plan proche de la perpendiculaire au faisceau incident (§ 11.1). x_1 , y_1 et z_1 sont les axes du référentiel du laboratoire (§ 6.3).

Le détecteur plan sur lequel sont collectées les images de diffraction est placé à deux distances différentes de l'axe de rotation : positions proche et lointaine. Il est fixé sur un mécanisme, situé à environ 2 m de l'échantillon, permettant sa translation en x_2 , y_3 et F_z (Fig. 5.3).

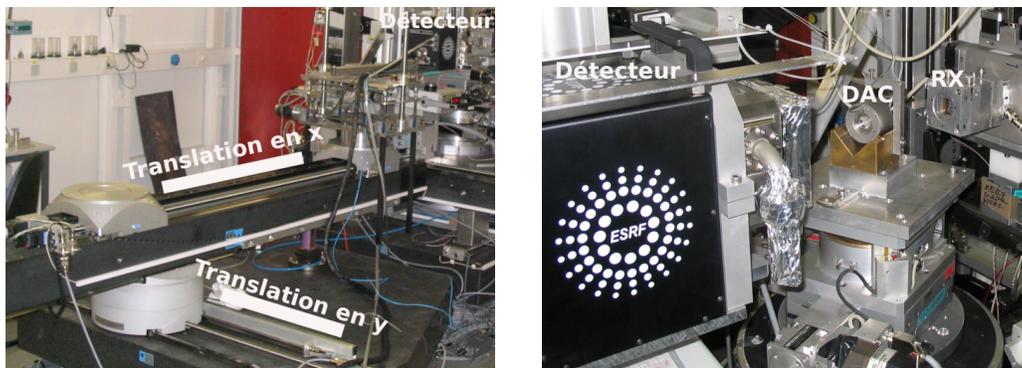


FIG. 5.3: Photos prises sur la ligne ID11 de l'ESRF. La photo de gauche présente le bras sur lequel le détecteur effectue les translations. La photo de droite montre le détecteur en position proche, devant la cellule à enclumes de diamants.

En position proche, le détecteur assure une large couverture de l'espace réciproque. Il sert à collecter des images de diffraction utiles pour l'extraction d'informations sur des grains individuels dans l'échantillon polycristallin, comme la position, l'orientation et la

déformation subie par chaque grain.

Le même détecteur placé plus loin (translation selon x_2) augmente la résolution angulaire des données et permet d'obtenir des taches de diffraction de haute résolution, ce qui est nécessaire pour l'analyse des dislocations à partir de la largeur des pics de diffraction. L'augmentation de la résolution angulaire en position lointaine du détecteur se fait au détriment de la résolution spatiale (Fig. 5.5 b et d). Avec le détecteur en position lointaine, les données ne couvrent qu'une partie de l'espace réciproque, ce qui nécessite sa translation en F_z et en y_3 (Fig 5.2) afin d'améliorer la couverture de l'espace réciproque.

5.2 MgGeO₃ post-perovskite

5.2.1 Préparation de l'échantillon

Nous avons réalisé des séries d'expériences sur deux cellules (C1 et C2), avec des culasses de diamants de 300 μm de diamètre. Nous avons utilisé des joints en rhénium indentés à 30 μm et une chambre à échantillon de 130 μm de diamètre. Pour les deux cellules, l'échantillon de départ était une orthoenstatite, MgGeO₃, de taille de grains de l'ordre du micromètre, obtenue à partir d'un mélange de MgO (périclase) et GeO₂ (quartz) chauffé à ~ 1000 K durant environ 40 heures. Ce matériau est le même que celui utilisé par Merkel *et al.* (2006), Kubo *et al.* (2006) et Kubo *et al.* (2008). Nous avons ensuite disposé les échantillons de la manière suivante (Fig. 5.4) :

- i) quelques grains de rubis pour la calibration de la pression,
- ii) une plaquette de poudre de MgGeO₃ disposée au fond de la chambre à échantillon,
- iii) une plaquette de poudre de MgGeO₃ mélangée avec 10 % en masse d'une poudre de platine qui a servi à la fois pour la calibration de la pression et l'absorption du laser,
- iv) une seconde plaquette de poudre de MgGeO₃ utilisée comme milieu transmetteur de pression.

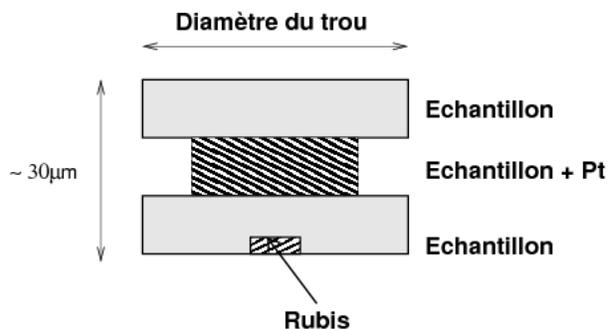


FIG. 5.4: Chargement de la cellule. Une première couche composée de l'échantillon pur remplissant toute la surface du trou du joint. Une deuxième couche composée de l'échantillon mélangé avec du Pt est posée sur une plus petite surface. Une troisième couche composée de l'échantillon pur est ajoutée.

Dans le cas de la cellule C1, la post-perovskite a été synthétisée à environ 87 GPa, compression effectuée en six étapes, et chauffée pendant 15 minutes jusqu'à ~ 1900 K. En ce qui concerne la cellule C2, la post-perovskite a été synthétisée à environ 77 GPa après sept étapes de compression, et chauffée durant 30 minutes jusqu'à ~ 2000 K. Toutes les mesures présentées dans ce manuscrit ne concernent que la cellule C2 et ont été réalisées après avoir trempé l'échantillon en température.

5.2.2 Données de diffraction

Nous avons utilisé un faisceau incident de longueur d'onde $\lambda = 0,31\text{\AA}$ pour l'échantillon de post-perovskite. Toutes les données ont été collectées sur un détecteur plan FReLon (Labiche *et al.*, 2007) d'ouverture $100 \times 100 \text{ mm}^2$ et de tailles de pixel $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. La calibration de la distance détecteur-échantillon et de l'inclinaison du détecteur a été effectuée à l'aide d'un échantillon standard d'hexaborure de lanthane (LaB₆).

Cellule C1

Les données des premières séries de mesures sur la cellule C1 n'étaient pas exploitables. Nous avons rencontré plusieurs problèmes pendant les mesures : plusieurs pannes informatiques, des problèmes de connexion avec le détecteur et beaucoup de temps consacré à l'optimisation du faisceau. Pour remédier à ce problème, nous avons effectué plusieurs tentatives, comme l'augmentation de l'énergie ou encore l'optimisation du faisceau, etc. Malgré cela, les données de diffraction ne montraient pas suffisamment de taches de diffraction distinctes utilisables pour notre étude (chapitre 7).

Cellule C2

La première série de mesures a été effectuée après synthèse de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$, à 77 GPa (§ 7.2.2). Nous avons collecté des images de diffraction pour différentes orientations de la cellule (différents ω , où ω est l'angle de rotation de la cellule) sur un détecteur plan placé à deux distances de l'échantillon.

1. Détecteur en position proche ($\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à 77 GPa)

Le détecteur plan en position proche a été placé à une distance $x_2 = 152,33$ mm de l'axe de rotation. Toutes les images de diffraction ont été collectées pour $82,125^\circ < \omega < 104,875^\circ$, et ont été prises avec un pas $\Delta\omega = 0,25^\circ$, soit 91 images. La figure 5.5a montre pour exemple une de ces images.

2. Détecteur en position lointaine ($\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à 77 GPa)

Pour l'acquisition de données haute résolution nécessaires à la caractérisation des dislocations (partie IV), le détecteur a été placé plus loin de l'échantillon, à ~ 800 mm. Les données collectées n'étaient pas exploitables en terme de dislocations. Les taches de diffraction de haute résolution n'étaient pas suffisamment larges (après synthèse) pour permettre d'analyser l'élargissement dû aux dislocations (Fig. 5.5c). Ceci s'explique par la faible densité de dislocations au sein de l'échantillon (chapitre 10).

Pour multiplier les dislocations au sein de l'échantillon, nous avons effectué plusieurs cycles de compression et de décompression de l'échantillon entre les deux diamants. La pression finale atteinte était de ~ 90 GPa (§ 7.2.2).

1. Détecteur en position proche ($\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à 90 GPa)

Nous avons ensuite collecté une deuxième série de mesures, à ~ 90 GPa. Notre objectif étant l'étude des dislocations induites par la déformation plastique, nous n'avons alors pas relaxé les contraintes au sein de l'échantillon avant les mesures de diffraction. Le détecteur en position proche a également été placé à une distance $x_2 = 152,33$ mm de l'axe de rotation (Fig. 5.2).

Nous avons réalisé deux balayages angulaires : $80,625^\circ < \omega < 101,875^\circ$ et $-99,875^\circ < \omega < -74,125^\circ$, avec un pas $\Delta\omega = 0,25^\circ$. Chacun a été répété pour accroître la reproductibilité lors du traitement des données. La figure 5.5b montre une des 380 images collectées de la deuxième série de mesures en position proche du détecteur.

Les résultats présentés par la suite ne concernent que les 190 dernières images (le double n'étant finalement pas pris en compte).

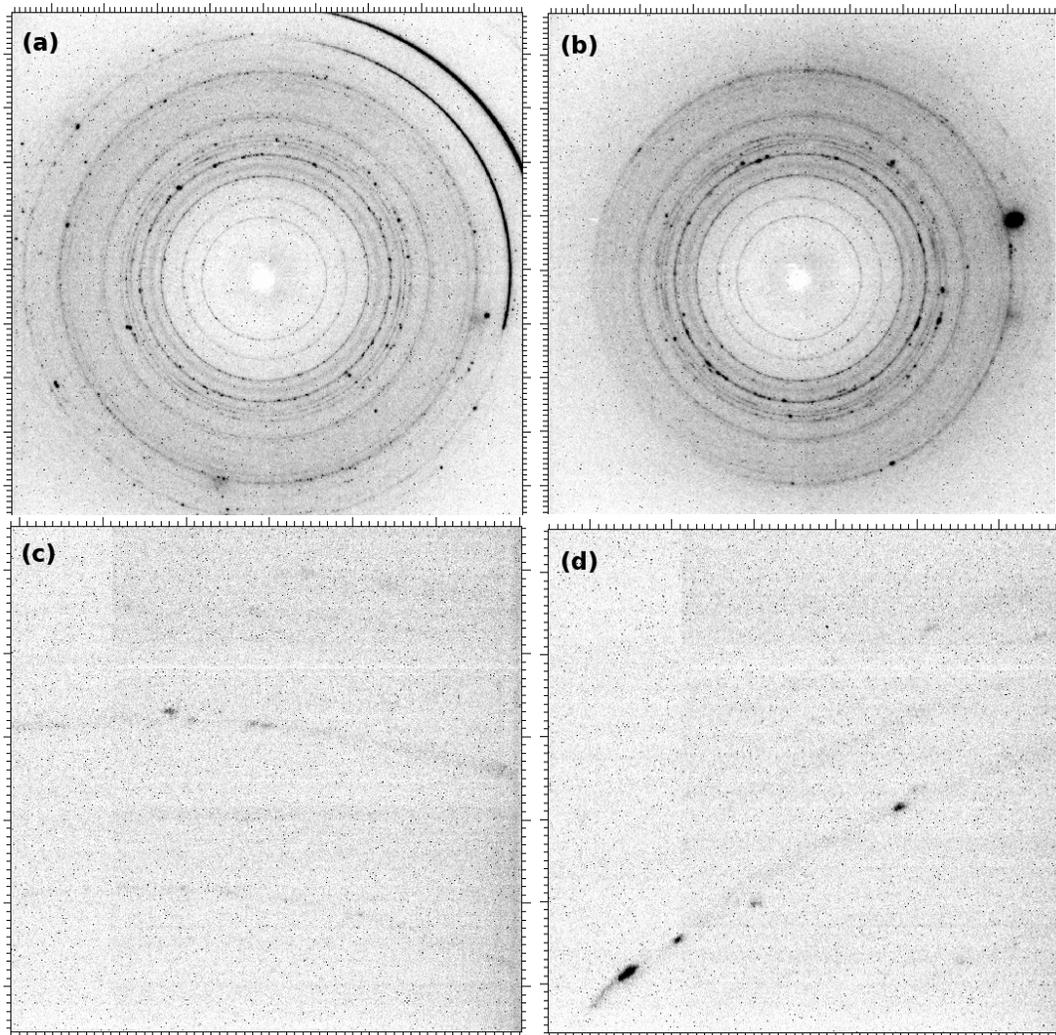


FIG. 5.5: Images de diffraction sur MgGeO₃-pPv de la cellule C2. (a) Image de diffraction en position proche du détecteur, collectée pour $\omega = 93,375^\circ$ à $P = 77$ GPa. (b) Image de diffraction en position proche du détecteur, collectée pour $\omega = 91,375^\circ$ à $P = 90$ GPa. (c) Image de diffraction en position lointaine du détecteur, collectée pour $\omega = -97,625^\circ$ à $P = 77$ GPa. (d) Image de diffraction en position lointaine du détecteur, collectée pour $\omega = -97,625^\circ$ à $P = 90$ GPa.

2. Détecteur en positions lointaines ($\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à 90 GPa)

Pour l'acquisition de données haute résolution, le détecteur a été aussi placé à ~ 800 mm. En raison des contraintes techniques et de temps de faisceau disponible, la distance détecteur-échantillon n'a pas été recalibrée. Pour améliorer la couverture spatiale des données collectées, le détecteur a été placé à sept positions différentes en F_z et y_3 , comme indiqué sur la figure 5.6.

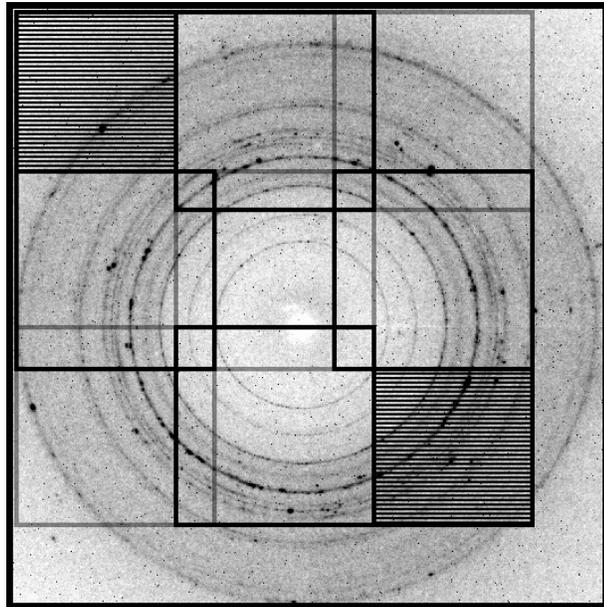


FIG. 5.6: Image de diffraction sur $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à $P = 90$ GPa en position proche du détecteur. Les cadres indiquent une approximation des sept différentes positions du détecteur en positions lointaines. Les surfaces hachurées indiquent les positions du détecteur où les données n'ont pas été collectées.

Au total, 2036 images ont été collectées. Pour quatre positions différentes du détecteur lointain, des images ont été collectées pour $80,625^\circ < \omega < 101,875^\circ$ et $-99,875^\circ < \omega < -74,125^\circ$ avec un pas $\Delta\omega = 0,25^\circ$. Pour les trois dernières positions, les images ont été collectées pour $80,625^\circ < \omega < 101,875^\circ$, avec un pas $\Delta\omega = 0,25^\circ$ (Tab. 5.1). La figure 5.5d montre en exemple l'une de ces images. Les résultats présentés par la suite ne concernent que les 1018 premières images (le double n'étant finalement pas pris en compte).

F_z (mm) \ y_3 (mm)	50	130	210
0		$80,625^\circ < \omega < 101,875^\circ$ (x2)	$80,625^\circ < \omega < 101,875^\circ$ (x2)
200	$80,625^\circ < \omega < 101,875^\circ$ (x2)	$80,625^\circ < \omega < 101,875^\circ$ (x2) $-99,875^\circ < \omega < -74,125^\circ$ (x2)	$80,625^\circ < \omega < 101,875^\circ$ (x2) $-99,875^\circ < \omega < -74,125^\circ$ (x2)
400	$80,625^\circ < \omega < 101,875^\circ$ (x2) $-99,875^\circ < \omega < -74,125^\circ$ (x2)	$80,625^\circ < \omega < 101,875^\circ$ (x2) $-99,875^\circ < \omega < -74,125^\circ$ (x2)	

TAB. 5.1: Les mesures effectuées, sur la cellule C2, pour sept différentes positions du détecteur (en F_z et y_3 : positions du moteur permettant le déplacement du détecteur) sur MgGeO₃-pPv à $P = 90$ GPa. Les mesures sont répétées pour une meilleure reproductibilité lors du traitement des données. A chaque position, des images ont été collectées pour chaque pas $\Delta\omega = 0.25^\circ$.

5.3 Stishovite

5.3.1 Préparation de l'échantillon

Concernant la stishovite, nous avons utilisé un faisceau incident de longueur d'onde $\lambda = 0,26 \text{ \AA}$. Toutes les données ont été collectées sur un détecteur plan FReLon (Labiche *et al.*, 2007) d'ouverture $100 \times 100 \text{ mm}^2$ et de tailles de pixel $50 \times 50 \text{ }\mu\text{m}^2$. La calibration de la distance détecteur-échantillon et de l'inclinaison du détecteur a été effectuée à l'aide d'un échantillon standard d'hexaborure de lanthane (LaB₆).

Nous avons, dans un premier temps, réalisé des séries d'expériences sur deux cellules (S1, S2) en utilisant comme échantillon de départ une poudre d'oxyde de silicium pur à 99.99 %, transformé en stishovite en cellule à enclume de diamants par chauffage laser. Nous avons utilisé des joints en rhénium et une chambre à échantillon de $80 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre pour les deux cellules. Nous avons ensuite disposé les échantillons de la manière suivante (Fig. 5.4) :

- i) quelques grains de rubis pour la calibration de la pression,
- ii) une plaquette de poudre de SiO₂ disposée au fond de la chambre à échantillon,

- iii) une plaquette de poudre de SiO_2 mélangée avec 10 % en masse d'une poudre de platine qui a servi à la fois pour la calibration de la pression et l'absorption du laser,
- iv) une seconde plaquette de poudre de SiO_2 utilisée comme milieu transmetteur de pression.

L'échantillon de la cellule S1 a été synthétisé à environ 47 GPa, compression effectuée en trois étapes, et chauffé pendant 5 minutes jusqu'à ~ 1000 K. Celui de la cellule S2 a été synthétisé à environ 15 GPa, compression effectuée en deux étapes, et chauffé pendant 5 minutes jusqu'à ~ 1000 K.

Nous avons ensuite utilisé une troisième cellule (S3), avec une poudre de SiO_2 en phase stishovite synthétisée auparavant en presse multi enclumes (Akaogi *et al.*, 1995). Le chargement de la cellule a été réalisé exactement comme dans le cas des cellules S1 et S2. La chambre à échantillon était de $100 \mu\text{m}$ de diamètre percée dans un joint en rhénium. L'échantillon a été ensuite déformé jusqu'à 26 GPa. Toutes les données ont été mesurées après avoir trempé l'échantillon en température et ne concernent que les cellules S2 et S3.

5.3.2 Données de diffraction

Les données collectées sur les cellules S1 et S2 paraissent au premier abord non utilisables, les grains étaient petits et ne pouvaient pas être traités individuellement, même après plusieurs tentatives de chauffage par laser pour promouvoir leur croissance. C'est la raison pour laquelle nous avons été amenés à utiliser la cellule S3. Malgré la mauvaise qualité des données de la cellule S2, nous avons pu extraire des informations sur des grains individuels.

Cellule S2

1. Détecteur en position proche (Stishovite à 15 GPa)

Les séries de mesures sur la cellule S2 ont été effectuées après synthèse de la stishovite, à 15 GPa. Le détecteur plan en position proche a été placé à une distance $x_2 = 130,87$ mm de l'axe de rotation. Toutes les images de diffraction ont été collectées pour $-104,9^\circ < \omega < -64,1^\circ$, et $75,1^\circ < \omega < 114,9^\circ$, avec un pas $\Delta\omega = 0,2^\circ$. La figure 5.7a) montre une des 405 images collectées.

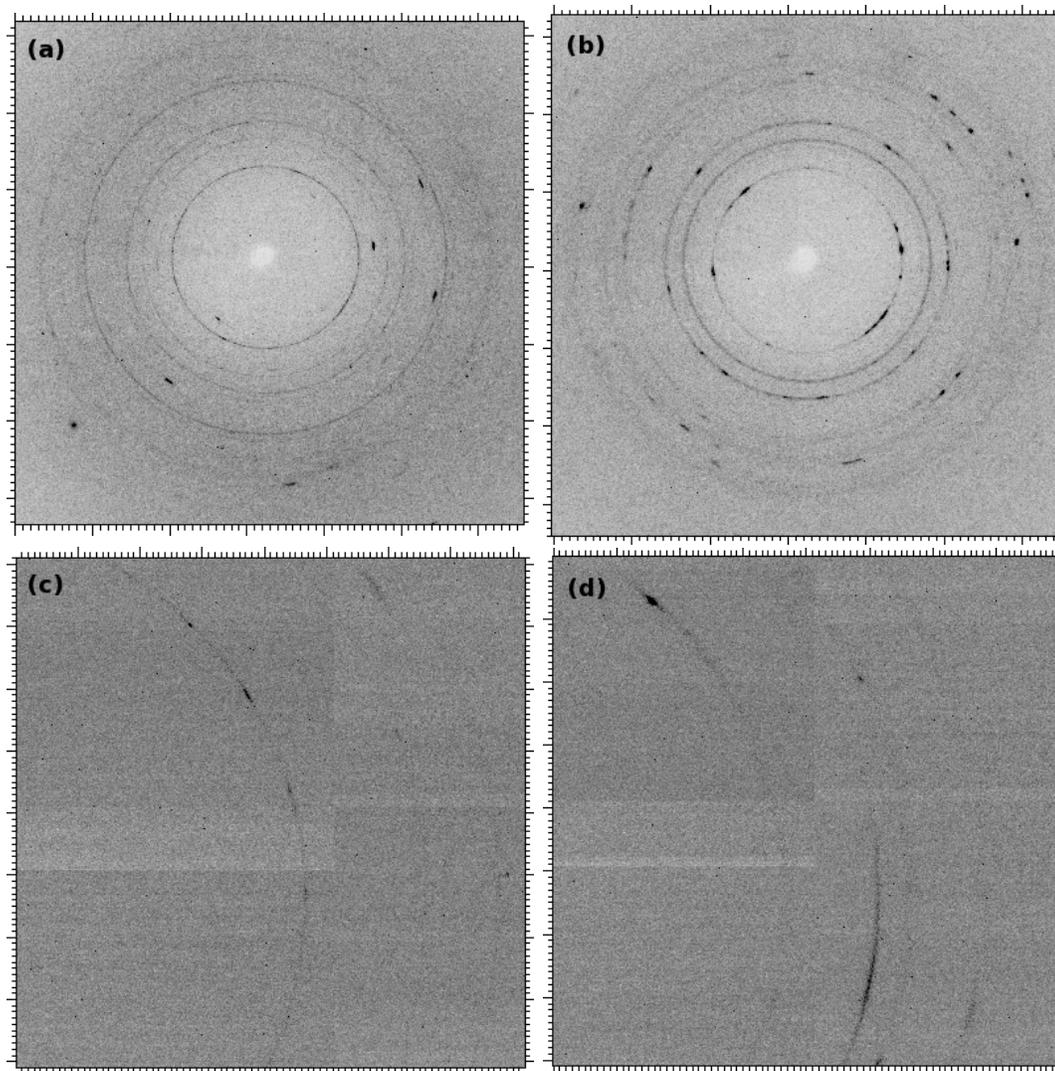


FIG. 5.7: Images de diffraction sur la stishovite dans les cellules S2 et S3. (a) Image de diffraction en position proche du détecteur, collectée pour $\omega = -94,9^\circ$ sur la cellule S2 à $P = 15$ GPa. (b) Image de diffraction en position proche du détecteur, collectée pour $\omega = -87,5^\circ$ sur la cellule S3 à $P = 26$ GPa. (c) Image de diffraction en position lointaine du détecteur, collectée pour $\omega = -81,25^\circ$ sur la cellule S2 à $P = 15$ GPa. (d) Image de diffraction en position lointaine du détecteur, collectée pour $\omega = 84,1^\circ$ sur la cellule S3 à $P = 26$ GPa.

2. Détecteur en position lointaine (Stishovite à 15 GPa)

Pour l'acquisition de données haute résolution nécessaires pour l'investigation de dislocations (partie IV), le détecteur a été placé plus loin de l'échantillon, à ~ 700 mm. Les données collectées n'étaient pas traitables en terme de dislocations (Fig. 5.7c). En effet, les taches de diffraction de haute résolution n'étaient pas suffisamment larges pour analyser l'élargissement des pics dû aux dislocations (chapitre 10).

Cellule S3

1. Détecteur en position proche (Stishovite à 26 GPa)

Dans la série de mesures que nous avons collectée sur la cellule S3 à ~ 26 GPa, le détecteur plan en position proche a été placé à une distance $x_2 = 130,87$ mm de l'axe de rotation. Nous avons réalisé deux jeux de données. Le premier pour $70,1^\circ < \omega < 114,9^\circ$ et le deuxième pour $-109,9^\circ < \omega < -65,1^\circ$, avec un pas $\Delta\omega = 0,2^\circ$. La figure 5.7b montre une de 450 images collectées.

2. Détecteur en position lointaine (Stishovite à 26 GPa)

Pour l'acquisition de données haute résolution, le détecteur a été placé aussi à ~ 700 mm. Les données collectées semblaient intéressantes pour l'investigation de dislocations à partir de l'analyse des pics de diffraction. Nous avons alors collecté des données pour différentes positions du détecteur afin d'améliorer la couverture spatiale. Le détecteur a été placé en huit différentes positions suivant F_z et y_3 , indiquées sur la figure 5.8.

Pour les huit différentes positions du détecteur lointain, nous avons collecté des images pour $70,3^\circ < \omega < 115,3^\circ$ et $-109,7^\circ < \omega < -64,7^\circ$ avec un pas $\Delta\omega = 0,6^\circ$ (Tab 5.2). La figure 5.7d montre une des 1216 images de diffraction en position lointaine du détecteur.

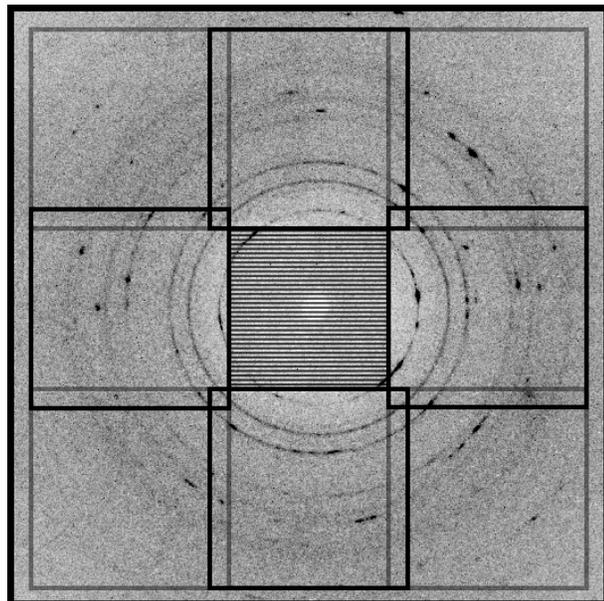


FIG. 5.8: Image de diffraction sur la stishovite à $P = 26$ GPa en position proche du détecteur. Les cadres indiquent une approximation des huit différentes positions du détecteur en positions lointaines. La surface hachurée indique les positions du détecteur où les données n'ont pas été collectées.

F_z (mm) \ y_3 (mm)	-75	15	105
-230	$70,3^\circ < \omega < 115,3^\circ$ $-109,7^\circ < \omega < -64,7^\circ$	$70,3^\circ < \omega < 115,3^\circ$ $-109,7^\circ < \omega < -64,7^\circ$	$70,3^\circ < \omega < 115,3^\circ$ $-109,7^\circ < \omega < -64,7^\circ$
15	$70,3^\circ < \omega < 115,3^\circ$ $-109,7^\circ < \omega < -64,7^\circ$		$70,3^\circ < \omega < 115,3^\circ$ $-109,7^\circ < \omega < -64,7^\circ$
105	$70,3^\circ < \omega < 115,3^\circ$ $-109,7^\circ < \omega < -64,7^\circ$	$70,3^\circ < \omega < 115,3^\circ$ $-109,7^\circ < \omega < -64,7^\circ$	$70,3^\circ < \omega < 115,3^\circ$ $-109,7^\circ < \omega < -64,7^\circ$

TAB. 5.2: Les mesures effectuées, sur la cellule S3, pour huit différentes positions du détecteur (en F_z et y_3) sur la stishovite à $P = 26$ GPa.

L'analyse de ces taches n'a pas donné suffisamment de pics de diffraction de haute résolution nécessaires pour l'analyse fine des profils des pics (§ 13.2). Nous n'avons alors pas réussi à identifier les dislocations présentes dans l'échantillon.

Troisième partie

La diffraction-X 3D

Les principales forces et caractéristiques de la diffraction X 3D (3D-XRD pour 3D X-Ray Diffraction) sont la caractérisation simultanée de la position, de la morphologie, de l'orientation et du champ de déformation de quelques centaines de grains dans un échantillon polycristallin.

Les premières utilisations de cette méthode remontent aux années 1995-1997 (Poulsen & Jensen, 1995; Poulsen *et al.*, 1997a; Lorentzen *et al.*, 1997; Poulsen *et al.*, 1997b). La méthode fut améliorée durant quelques années puis, en l'an 2000, un montage dédié à cette technique a été construit sur la ligne ID11 de l'ESRF à Grenoble. Il a été développé en collaboration entre l'ESRF et le laboratoire national de Risø (Risø DTU), au Danemark. Une ligne similaire à celle de ID11 est installée à APS (pour Argonne Photon Source) à Chicago (Pantleon *et al.*, 2004).

Plusieurs études, utilisant le principe de la 3D-XRD, ont été réalisées afin de déterminer l'orientation et la disposition de grains composant un échantillon polycristallin (e.g. Margulies *et al.*, 2001; Larson *et al.*, 2002; Jensen *et al.*, 2006). Cette méthode a été récemment utilisée pour déterminer les contraintes déviatoriques subies par les grains composant un polycristal (Oddershede *et al.*, 2010). Bernier & Miller (2006) ont combiné une mesure de l'orientation des grains composant l'échantillon et des contraintes locales subies par ces grains, en déterminant des fonctions de distribution de déformation de réseau (LSDF pour Lattice Strain Distribution Function).

Il existe d'autres techniques permettant également la caractérisation de grains en terme de position et d'orientation. Citons par exemple celle développée par Ice et Larson (Larson *et al.*, 2002; Ice & Larson, 2004), qui est une extension de la méthode de Laue sur monocristaux utilisant un faisceau RX polychromatique. Cette technique et celle de la diffraction 3D, ont été récemment combinées par Berveiller *et al.* (2011).

Dans cette partie, nous allons commencer par décrire le principe de la 3D-XRD et la technique de caractérisation de grains individuels composant un échantillon polycristallin. Nous allons ensuite présenter les développements que nous avons effectués afin d'améliorer nos résultats. Enfin, nous allons montrer comment cette méthode peut s'appliquer *in situ*, aux matériaux de haute pression en cellule diamant.

Chapitre 6

Principe et Géométrie

6.1 Principe

Les principes fondamentaux de la méthode 3D-XRD et ses applications ont déjà été décrits en détail (e.g. Lauridsen *et al.*, 2001; Poulsen, 2004). Dans ce chapitre, nous n'allons présenter que les éléments nécessaires à notre analyse.

Le principe de l'expérience est représenté sur la figure 5.2. La CED est fixée sur un support mobile qui permet une rotation ω autour d'un axe vertical perpendiculaire au faisceau RX incident. Les images de diffraction sont collectées pour chaque pas de $\Delta\omega$, avec un temps d'acquisition durant lequel la cellule oscille de $\pm\frac{\Delta\omega}{2}$ autour de ω .

La rotation de la cellule permet l'amélioration de la couverture de l'espace réciproque en augmentant la probabilité pour que certains plans cristallographiques se retrouvent en condition de Bragg. Pour une orientation donnée de la CED (en position proche ou lointaine du détecteur), les plans cristallographiques en condition de Bragg donnent naissance à des taches de diffraction. Ces dernières apparaissent ou disparaissent selon l'orientation ω (Fig. 6.1).

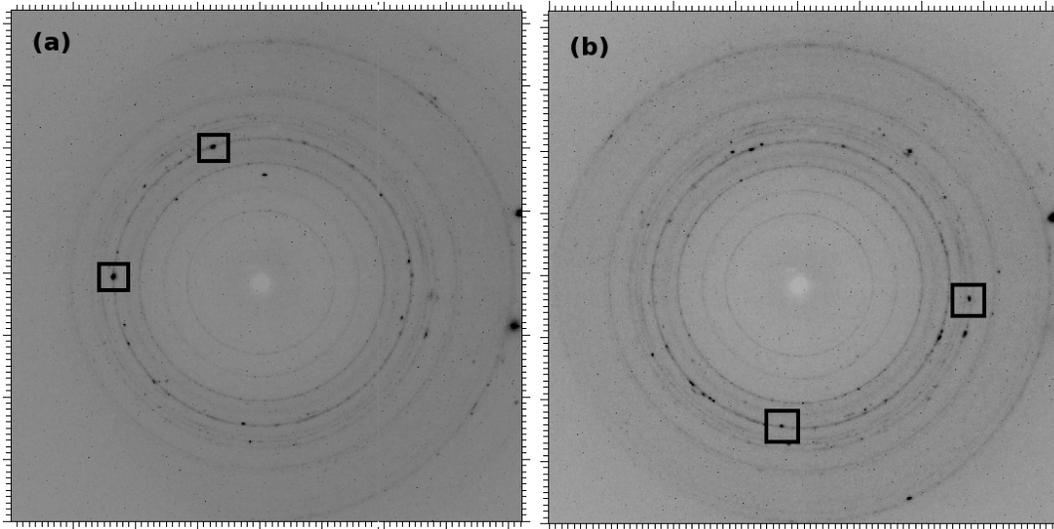


FIG. 6.1: (a) et (b) Exemple d'images de diffraction en position proche du détecteur, collectées sur un échantillon de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à $P = 90$ GPa pour $\omega = 88,375^\circ$ et $\omega = 97,625^\circ$ respectivement. Les taches de diffraction les plus intenses ne se trouvent pas à la même position sur le détecteur en fonction de l'orientation de la cellule par rapport au faisceau incident.

6.2 Difficultés liées à la cellule diamants

Le choix de l'intervalle de rotation doit être maximisé de sorte à obtenir un nombre suffisant de taches de Bragg pour chaque grain et est limité par l'ouverture de la cellule (Fig. 6.2). En effet, il existe plusieurs modèles de CED. Pour nos expériences, nous avons utilisé un modèle où les diamants sont collés sur les sièges, limitant ainsi l'ouverture des rayons-X collectés (Fig. 6.2a)

Ce problème est limité dans le cas des enclumes de type Boehler-Almax (Boehler, 2006) que nous utilisons actuellement pour ce type d'expériences (Fig. 6.2b)). Chacun des diamants dédiés est collé entre les extrémités de chaque siège, assurant ainsi une plus large ouverture angulaire. Les supports des sièges limitent l'effet de l'ombre de la cellule (e.g. Fig 6.3).

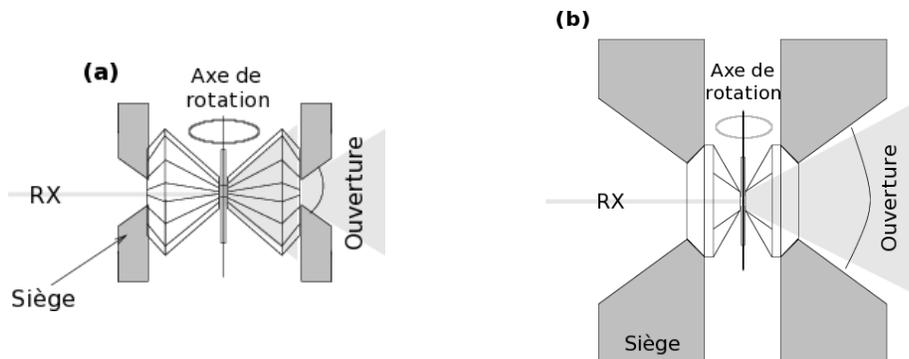


FIG. 6.2: Schéma d'une CED. a) L'angle de rotation maximal de la cellule est limité par l'ouverture. Plus l'ouverture est large, plus la couverture de l'espace réciproque est grande. b) Schéma d'une cellule à enclumes de diamants de type Boehler-Almax. L'ouverture est plus large. De ce fait, l'effet d'ombre est beaucoup plus faible.

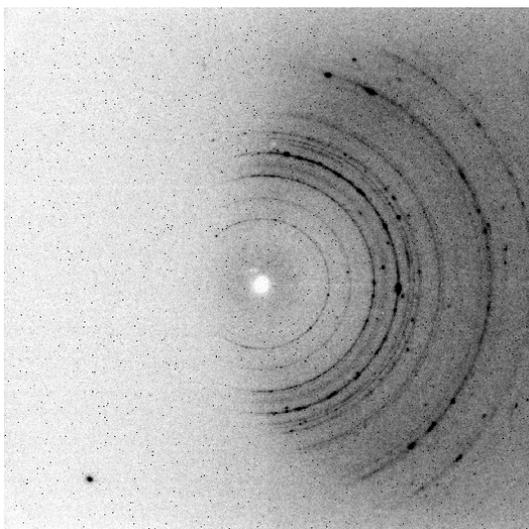


FIG. 6.3: Exemple d'image de diffraction collectée de l'échantillon de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à $P = 90$ GPa, pour $\omega = 80,625^\circ$. L'ombre de la cellule apparaît à gauche sur l'image et perturbe l'analyse.

6.3 Systèmes de coordonnées

Dans les expériences de diffraction, chaque rotation de l'échantillon par rapport au faisceau incident donne naissance à une nouvelle famille de taches de diffraction. La description d'un évènement se fait généralement à l'aide des propriétés de ces taches et de leur relation avec l'espace réciproque. Ces taches sont le résultat de diffraction des plans cristallographiques, en position de Bragg, de certains grains composant l'échantillon polycristallin. Pour décrire ces évènements, il est donc pratique d'exprimer le vecteur de diffraction correspondant à chaque tache, dans les systèmes de coordonnées du polycristal

contenant les grains, du grain lui même et de celui imposé par l'expérience.

La relation entre les observations de diffraction sur monocristaux et l'espace réciproque est décrite par Busing & Levy (1967). Dans le cas d'un polycristal, comme nos échantillons, où l'objet grain et l'objet échantillon sont distincts, le système de coordonnées du polycristal est un système supplémentaire à ceux décrits par Busing & Levy (1967). Nous définissons quatre systèmes de coordonnées. Pour chaque système, nous décrirons le vecteur de diffraction \mathbf{G} . Toutes les équations présentées par la suite nous seront utiles pour le calcul des positions des grains et de leur tenseur de déformation (chapitre 8). Ces équations suivent au plus près le formalisme de Busing & Levy (1967). Cependant, la convention que nous utilisons pour ω est opposée à la leur et suit celle utilisée par Lauridsen *et al.* (2001) et par les algorithmes fournis par l'ESRF. Les quatre systèmes de coordonnées introduits sont :

1. Le référentiel du laboratoire : K_l , défini sur la figure 5.2 par les axes (x_l, y_l, z_l) , où x_l est parallèle au faisceau incident, y_l perpendiculaire à x_l dans le plan horizontal et z_l dirigé vers le haut selon l'axe de rotation ω .
2. Le référentiel de rotation ω (Fig. 6.4), attaché au support sur lequel est placée la CED : K_ω , défini par les axes $(x_\omega, y_\omega, z_\omega)$. Pour $\omega = 0$, K_l et K_ω sont confondus, et pour $\omega \neq 0$ (rotation autour de z), le plan (x_ω, y_ω) change avec la rotation de la cellule. La relation entre ce référentiel et celui du laboratoire est définie par $\mathbf{G}_l = \mathbf{\Omega}\mathbf{G}_\omega$, où \mathbf{G}_l et \mathbf{G}_ω sont les vecteurs de diffraction exprimés dans K_l et K_ω , respectivement, et $\mathbf{\Omega}$ la matrice décrivant une rotation vectorielle telle que \mathbf{G}_l est le vecteur image de \mathbf{G}_ω . $\mathbf{\Omega}$ décrit une rotation directe autour de $z_l \equiv z_\omega$, et est définie par :

$$\mathbf{\Omega} = \begin{pmatrix} \cos \omega & -\sin \omega & 0 \\ \sin \omega & \cos \omega & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

3. Le référentiel de l'échantillon, attaché aussi au support sur lequel est placée la CED : K_s , défini par les axes (x_s, y_s, z_s) . Dans notre cas, la CED est fixe sur la platine. Nous considérons donc que $K_s \equiv K_\omega$.
4. Le référentiel du grain : K_c (Fig. 6.5), défini par les axes (x_c, y_c, z_c) , est caractéristique de chaque grain. L'orientation d'un grain dans son référentiel K_c est représentée

par la matrice \mathbf{U}^{-1} , avec :

$$\mathbf{G}_s = \mathbf{U}\mathbf{G}_c \quad (6.2)$$

où \mathbf{G}_c est le vecteur de diffraction dans le repère du grain K_c .

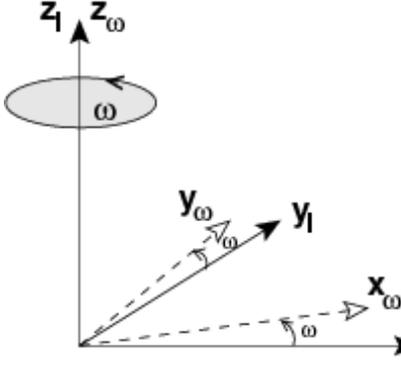


FIG. 6.4: Le référentiel du laboratoire (K_l) schématisé sur la figure 5.2 et le référentiel de rotation ω (K_ω). Pour $\omega = 0$, K_l et K_ω sont confondus. Pour $\omega \neq 0$ (rotation autour de z), le plan (x_ω, y_ω) tourne de ω par rapport à (x_l, y_l).

La matrice \mathbf{U} définit l'orientation cristallographique de chaque grain. Elle peut être décrite de plusieurs manières (Kocks *et al.*, 1998; Moerawiec, 2004). Nous utilisons l'une des représentations les plus répandues, où \mathbf{U} est fonction des trois angles d'Euler ($\varphi_1, \phi, \varphi_2$) exprimant des rotations consécutives autour de trois axes suivant la convention de Bunge (1969) (Fig. 6.6) :

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} c(\varphi_1)c(\varphi_2) - s(\varphi_1)s(\varphi_2)c(\phi) & -c(\varphi_1)s(\varphi_2) - s(\varphi_1)c(\varphi_2)c(\phi) & s(\varphi_1)s(\phi) \\ s(\varphi_1)c(\varphi_2) + c(\varphi_1)s(\varphi_2)c(\phi) & -s(\varphi_1)s(\varphi_2) + c(\varphi_1)c(\varphi_2)c(\phi) & -c(\varphi_1)s(\phi) \\ s(\varphi_2)s(\phi) & c(\varphi_2)s(\phi) & c(\phi) \end{pmatrix}, \quad (6.3)$$

avec $c \equiv \cos$ et $s \equiv \sin$.

\mathbf{G}_c est fixe par rapport au réseau réciproque (a^*, b^*, c^*) d'un grain. Nous utilisons la convention de Lauridsen *et al.* (2001), où x_c/a^* , y_c dans le plan de a^* et b^* , et z_c perpendiculaire à ce plan. La relation entre le référentiel d'un grain et l'espace réciproque est alors définie par une matrice \mathbf{B} dépendant des paramètres cristallins du grain telle que $\mathbf{G}_c = \mathbf{B}\mathbf{G}_{hkl}$, où $\mathbf{G}_{hkl} = [h \ k \ l]^T$ est le vecteur de diffraction défini dans l'espace réciproque, h, k et l sont les indices de Miller et \mathbf{B} est définie par :

$$\mathbf{G}_c = \mathbf{B}\mathbf{G}_{hkl} = \begin{pmatrix} a^* & b^* \cos(\gamma^*) & c^* \cos(\beta^*) \\ 0 & b^* \sin(\gamma^*) & -c^* \sin(\beta^*) \cos(\alpha) \\ 0 & 0 & c^* \sin(\beta^*) \sin(\alpha) \end{pmatrix} \mathbf{G}_{hkl} \quad (6.4)$$

où

$$\cos \alpha = \frac{\cos(\beta^*) \cos(\gamma^*) - \cos(\alpha^*)}{\sin(\gamma^*) \sin(\beta^*)} \quad (6.5)$$

avec $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ et $(a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*)$ les paramètres cristallins du grain dans les espaces direct et réciproque, respectivement. Pour une structure orthorhombique ou quadratique comme $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ et la stishovite, \mathbf{B} se simplifie et devient :

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 1/a & 0 & 0 \\ 0 & 1/b & 0 \\ 0 & 0 & 1/c \end{pmatrix} \quad (6.6)$$

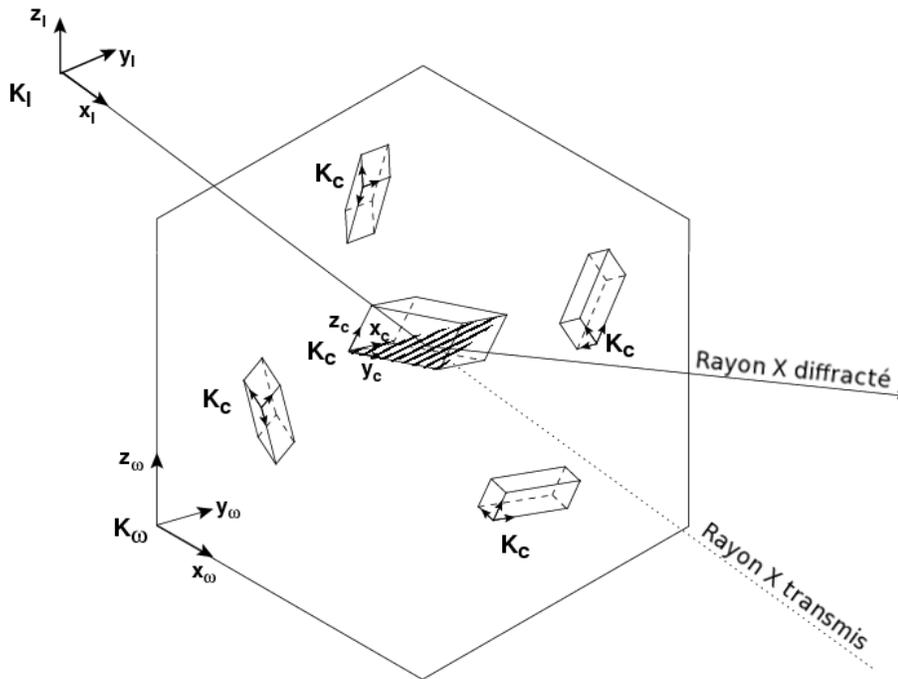


FIG. 6.5: Systèmes de coordonnées. L'expérience impose un système de coordonnées K_l , appelé le référentiel du laboratoire. L'échantillon impose un système de coordonnées K_s , appelé référentiel de l'échantillon dans lequel sont définies ses propriétés. Dans notre cas, le repère de rotation de la cellule K_ω et le repère de l'échantillon sont confondus : $K_s \equiv K_\omega$. Enfin, chaque grain composant l'échantillon polycristallin est caractérisé par son propre système de coordonnées, le référentiel du grain K_c , imposé par sa structure cristallographique.

A partir des équations de base de la diffraction, le vecteur de diffraction \mathbf{G} s'exprime dans K_l de la manière suivante (Fig. 6.7) :

$$\mathbf{G}_l = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{bmatrix} \cos(2\theta) - 1 \\ -\sin(2\theta) \sin(\eta) \\ \sin(2\theta) \cos(\eta) \end{bmatrix}, \quad (6.7)$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau monochromatique incident, 2θ l'angle de diffraction et η l'angle azimutal sur le détecteur. Pour chaque tache, connaissant 2θ , η et ω (d'où Ω), nous pouvons alors déterminer \mathbf{G}_ω , avec $\mathbf{G}_\omega = \Omega^{-1}\mathbf{G}_l$, où Ω^{-1} est la matrice inverse de 6.1 et \mathbf{G}_l défini au dessus :

$$\mathbf{G}_\omega = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{bmatrix} \cos \omega (\cos (2\theta) - 1) - \sin \omega \sin 2\theta \sin \eta \\ -\sin \omega (\cos (2\theta) - 1) - \cos \omega \sin 2\theta \sin \eta \\ \sin 2\theta \cos \eta \end{bmatrix} \quad (6.8)$$

En associant \mathbf{G}_ω à \mathbf{G}_{hkl} , nous avons :

$$\mathbf{G}_\omega = (\mathbf{UB})\mathbf{G}_{hkl} \quad (6.9)$$

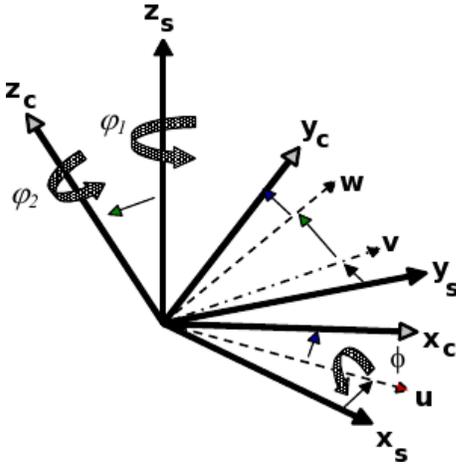


FIG. 6.6: Définition des angles d'Euler ($\varphi_1, \phi, \varphi_2$) selon la notation de Bunge (1969). Le système de l'échantillon, $(x_s, y_s, z_s) \equiv (x_\omega, y_\omega, z_\omega)$, subit une première rotation φ_1 autour de z_s et passe de (x_s, y_s, z_s) à (u, v, z_s) . Le système (u, v, z_s) effectue ensuite une rotation ϕ autour de u et passe de (u, v, z_s) à (u, w, z_c) . Enfin, (u, w, z_c) effectue une dernière rotation φ_2 autour de z_c et passe de (u, w, z_c) au repère du grain (x_c, y_c, z_c) .

Le processus d'indexation (§ 7.3) est basé sur la détermination de (\mathbf{UB}) . A partir de toutes ces définitions, et pour chaque $(h k l)$, la relation 6.9 exprimée dans le repère du laboratoire est :

$$\mathbf{G}_l = \Omega \mathbf{UB} \mathbf{G}_{hkl}, \quad (6.10)$$

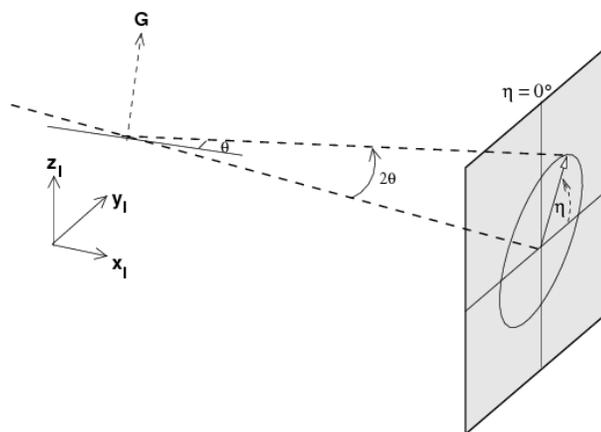


FIG. 6.7: Dans le repère du laboratoire, la projection d'un vecteur de diffraction \mathbf{G} quelconque sur x_l ne dépend que de l'angle de diffraction 2θ . Sa projection selon y_l et z_l dépend de 2θ et de l'angle d'azimut η .

Ces équations sont utilisées dans l'algorithme d'indexation fourni par l'ESRF ainsi que dans certains algorithmes que nous avons développés (chapitre 8).

Chapitre 7

Méthode d'indexation

Nous utilisons la technique de la 3D-XRD afin d'extraire des taches de diffraction provenant d'un même grain. Ces taches, couplées à des données de haute résolution, permettent de reconstruire un champ de déformation de chacun des grains et de déduire les dislocations qui leur ont donné naissance à partir de l'élargissement des pics de diffraction.

Une image typique de diffraction sur un échantillon polycristallin en cellule diamants contient différents types de données : les taches de diffraction proviennent de la diffraction de l'échantillon étudié, des diamants, ou encore dans certains cas, du joint et du milieu transmetteur utilisés.

L'analyse de la largeur des pics de diffraction, permettant de remonter aux dislocations, nécessite l'étude de grains individuels. Des images de diffraction contenant des taches visibles et distinctes sont alors nécessaires pour notre analyse. Ces taches peuvent ainsi être facilement identifiées et analysées.

Les taches de diffraction provenant des plus petits grains ne sont pas suffisamment visibles et distinctes pour être sélectionnées et traitées individuellement. Elles forment généralement des anneaux de Debye continus. En revanche, les données provenant de grains de taille plus grande et de la diffraction des diamants sont beaucoup plus visibles. Elles apparaissent clairement sur les images de diffraction (Fig. 7.1a). A partir de ces données, nous pouvons indexer des grains au sein d'échantillons polycristallins.

Pour extraire plus facilement ces données, il est nécessaire d'éliminer celles formant des anneaux continus. Un filtrage préalable des images est donc réalisé afin de conserver

les taches les plus visibles, suffisamment distinctes pour être sélectionnées et traitées individuellement.

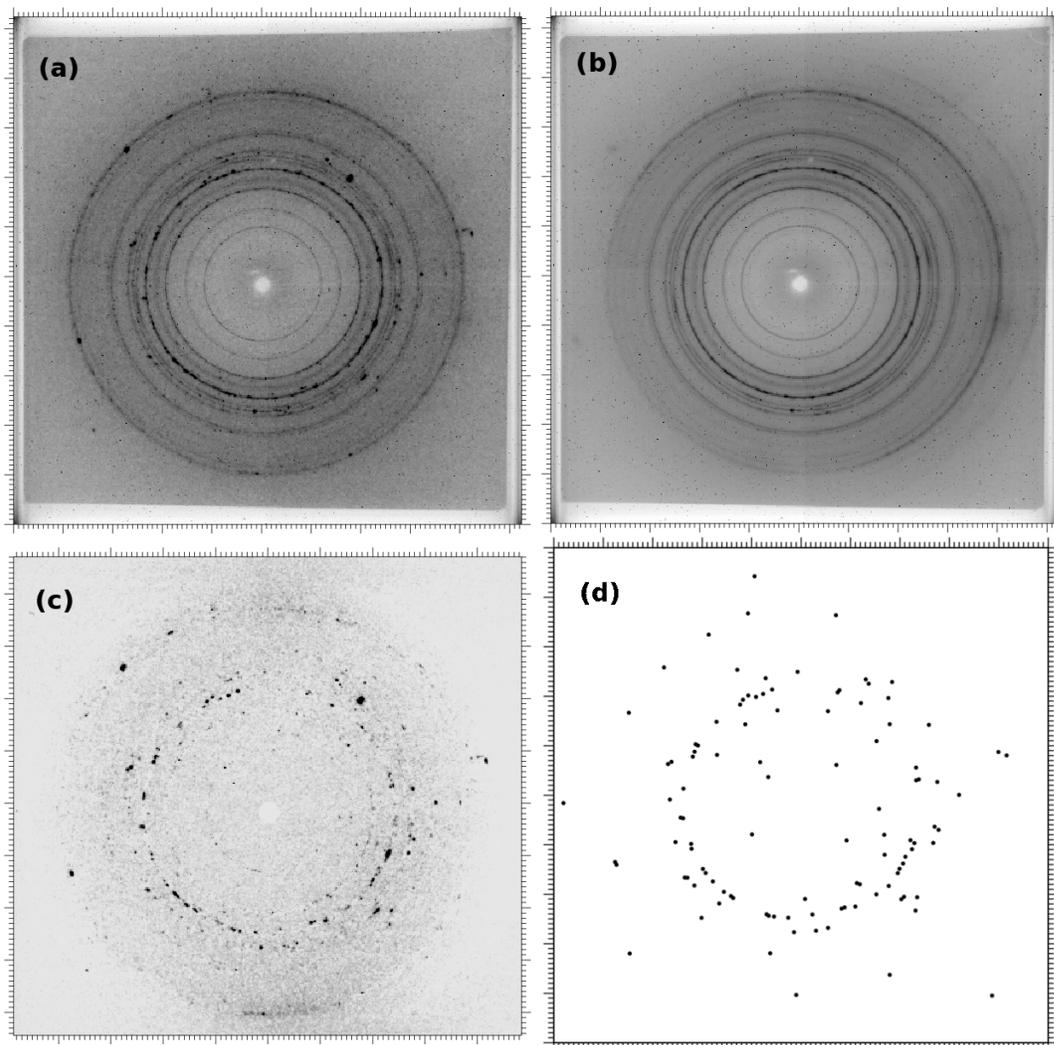


FIG. 7.1: (a) Exemple d'image de diffraction en position proche du détecteur, collectée pour $\omega = 92,875^\circ$ sur un échantillon de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à $P = 90$ GPa. Cette image contient des taches de diffraction intenses et distinctes, faciles à indexer. (b) Exemple d'image médiane des données collectées sur le même échantillon que *a*), calculée pour $80,625^\circ < \omega < 101,875^\circ$. (c) L'image de diffraction *a*) après soustraction de la médiane. (d) Taches de diffraction extraites de l'image *c*).

7.1 Filtrage

Nous nous intéressons aux taches de diffraction très intenses et distinctes. Il s'agit de les extraire, d'indexer leur grain d'origine pour travailler sur des données monocristallines. Il est donc nécessaire d'éliminer, de toutes les images, la partie qui forme des anneaux de Debye continus.

7.1.1 Image médiane

Considérons le même pixel sur toutes les images dans un intervalle ω donné. L'intensité d'un pixel est différente en fonction de ω , comme nous pouvons le voir sur la figure 7.2a. Sur cette figure, nous avons tracé la variation des intensités mesurées sur un même pixel en fonction de ω , pour plusieurs intervalles de ω .

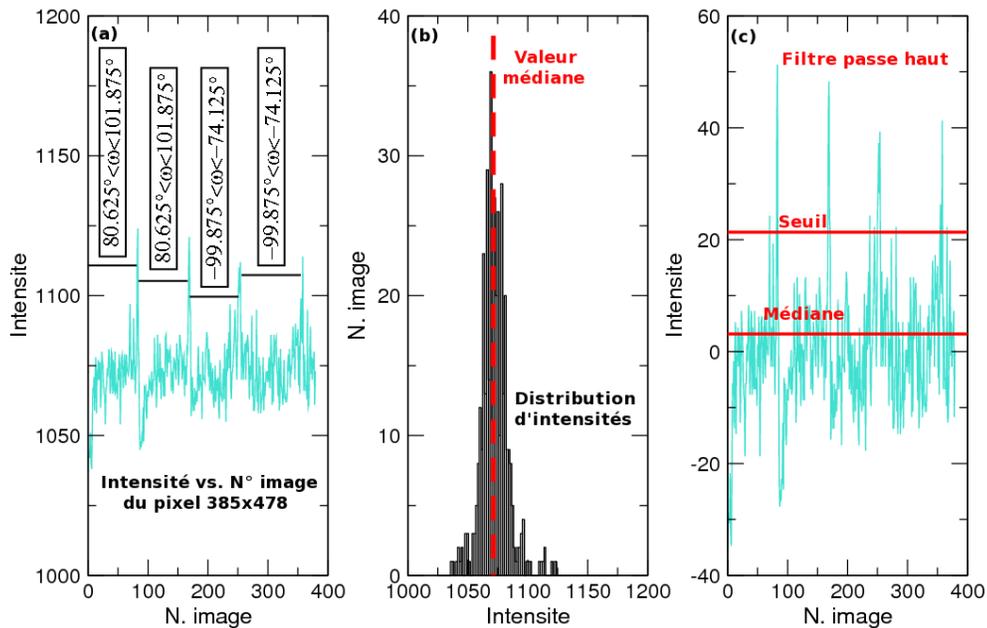


FIG. 7.2: (a) Exemple de variation des intensités du pixel 385x478 pour chaque orientation ω , pour les deux jeux de données réalisés sur l'échantillon de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à $P = 90$ GPa. Le premier jeu correspond à $80,625^\circ < \omega < 101,875^\circ$ et les images sont numérotées de 0 à 85. Le deuxième représente le même intervalle ω (images 86 à 171). Le troisième est la variation de l'intensité de ce pixel pour $99,875^\circ < \omega < -74,125^\circ$ (images numérotées de 172 à 275). Enfin, ce dernier est répété et correspond aux images 276 à 379. (b) Distribution des intensités pour ce même pixel. (c) Filtre passe haut pour extraire les taches les plus intenses.

La figure 7.2b illustre la distribution des intensités. Pour un pixel donné, la valeur médiane de cette distribution est égale à celle d'une intensité observée sur la majorité des images. Pour chaque pixel, nous calculons alors la valeur médiane des intensités de toutes les images (pour tous les ω). L'image médiane résultante (Fig. 7.1b) forme une image nette avec des lignes de diffraction continues, où les taches correspondant aux plus gros grains ont été retirées.

7.1.2 Images filtrées

L'image médiane est ensuite soustraite de toutes les images brutes. Les taches de diffraction intenses sont ainsi beaucoup plus visibles (Fig. 7.1c) et peuvent être traitées individuellement. Nous pouvons par la suite les extraire en appliquant un filtre passe haut (Fig. 7.1d) avec un seuil convenable pour éliminer le bruit de fond de sorte à ne conserver que les informations utiles.

Pour une partie de cette procédure de filtrage, nous utilisons des algorithmes du paquet Fable disponible en ligne sur <http://fable.wiki.sourceforge.net/>. Nous avons également développé des algorithmes supplémentaires pour améliorer et compléter ceux de Fable. En effet, pour certaines orientations ω , l'ombre de la CED apparaissait sur les images (§ 6.2). Ceci est gênant pour le calcul de la médiane et n'est pas pris en compte dans Fable.

Dans l'algorithme que nous avons développé, nous avons créé un masque afin de masquer l'ombre de la cellule à partir d'une valeur seuil. Cette dernière a été déterminée manuellement, en essayant de trouver la valeur seuil pour laquelle nous obtenons l'image la plus lisse. Les pixels, dont la moyenne de l'intensité dans un domaine bien défini autour du pixel considéré est inférieure au seuil, sont masqués et ne sont pas pris en compte dans le calcul de la médiane.

Après application du masque, l'image médiane résultante est calculée. Elle est plus lisse, et les images filtrées (après soustraction de l'image médiane) sont plus propres et contiennent des taches de diffraction distinctes et faciles à indexer.

7.2 Pression au sein de l'échantillon

7.2.1 Ajustement

L'image médiane résultante (Fig. 7.1b), nette et formant des anneaux de Debye continus, est idéale pour l'identification des pics de diffraction de l'échantillon étudié. Le diffractogramme de l'image médiane résultante (Fig. 7.3) est ainsi analysé pour identifier les pics de diffraction et déduire les paramètres de maille de l'échantillon et du calibrant de pression. Les paramètres de maille affinés sont par la suite utilisés pour calculer la pression au sein de l'échantillon.

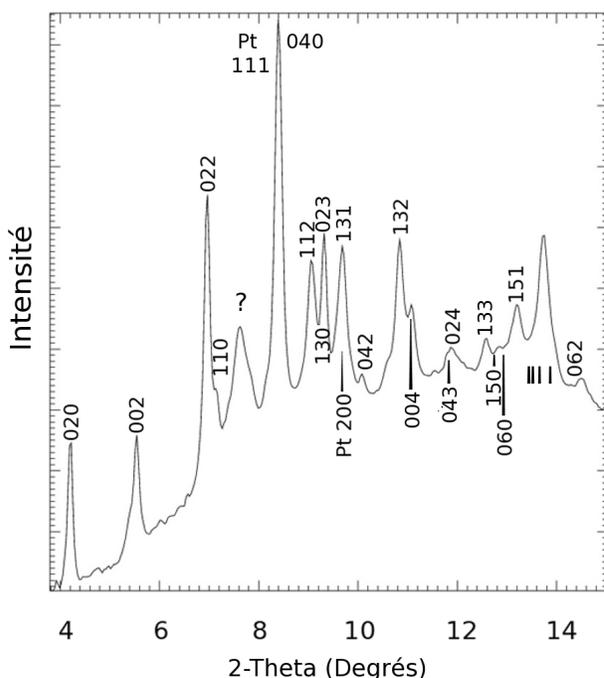


FIG. 7.3: Exemple de diffractogramme de l'image médiane de la figure 7.1b à 90 GPa et 300 K. Les pics de diffraction correspondant à $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ et Pt sont indiqués sur la figure.

7.2.2 Calibration de la pression

Post-perovskite

La pression au sein de l'échantillon a été estimée à partir de l'image médiane de la figure 7.1b. A l'aide de cette image médiane intégrée (Fig. 7.3), les paramètres de maille de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ et du platine (Pt) ont été affinés.

Après synthèse de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$, les paramètres de maille obtenus pour le Pt, de

structure cubique, sont $a=3.700 \text{ \AA}$, ce qui donne une pression de 79 GPa selon l'équation d'état de Holmes *et al.* (1989). Les paramètres de maille trouvés pour $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ sont : $a=2.622 \text{ \AA}$, $b=8.506 \text{ \AA}$ et $c=6.456 \text{ \AA}$, correspondant à une pression de 75 GPa d'après l'équation d'état de Hirose *et al.* (2005). Nous avons donc estimé la pression à $77 \pm 2 \text{ GPa}$.

Après les cycles de compression et de décompression effectués pour introduire plus de dislocations dans l'échantillon, la pression déduite du Pt est de 96 GPa avec $a=3.670 \text{ \AA}$, tandis que celle déduite de l'échantillon est de 84 GPa avec $a=2.601 \text{ \AA}$, $b=8.457 \text{ \AA}$ et $c=6.421 \text{ \AA}$. Nous avons alors défini la pression à $90 \pm 6 \text{ GPa}$.

Stishovite

La qualité des données collectées sur la stishovite était médiocre : plusieurs taches superposées et un bruit de fond important. L'ajustement de l'image médiane intégrée n'était pas satisfaisant. Nous avons donc utilisé la pression mesurée au sein de l'échantillon durant l'expérience à l'aide de la fluorescence du rubis. A partir de cette pression, nous avons calculé les paramètres de mailles correspondants (Andrault *et al.*, 2003). Ces derniers ont ensuite été ajustés à l'aide du logiciel d'indexation ImageD11 (§ 7.3.2). Les pressions obtenues au sein des échantillons des cellules S2 et S3 sont 15 GPa et 26 GPa respectivement.

7.3 Indexation de taches et de grains

Nous avons réalisé la procédure de filtrage sur toutes les images collectées sur $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ et sur la stishovite. Ensuite, à partir de toutes les images filtrées en position proche du détecteur, nous avons procédé à l'indexation des taches de diffraction en liaison avec leur grain d'origine.

7.3.1 Identification de taches

Fable contient des fonctions permettant l'identification des taches de diffraction à l'aide d'une valeur seuil. Ce seuil définit les pixels contribuant aux taches de diffraction. Chaque image est balayée ligne par ligne et chaque pixel est comparé à la valeur seuil

choisie. Le pixel possédant une intensité supérieure à ce seuil est défini comme tache de diffraction. Pour déterminer les taches, le pixel est comparé à ceux qui l'entourent. Si un pixel précédent a une intensité proche, ces pixels seront définis comme appartenant à la même tache de diffraction.

Le nombre de pixels et la position de leur centre de masse sont calculés pour chaque tache identifiée. Ensuite, une valeur de l'orientation de la cellule ω , un angle d'azimut η sur le détecteur, un angle de diffraction 2θ et une intensité I sont attribués à chaque tache. Les angles 2θ et η sont déterminés géométriquement à partir des coordonnées des taches sur le détecteur. Pour plus de détails sur la procédure d'extraction de taches (peak searching), le lecteur peut se référer à l'article de Lauridsen *et al.* (2001) ou en ligne sur <http://fable.wiki.sourceforge.net/>.

MgGeO₃ post-perovskite

A 77 GPa, nous avons extrait 13939 taches de diffraction des 91 images collectées sur l'échantillon de MgGeO₃-pPv de la cellule C2 en position proche du détecteur. A 90 GPa, 26021 taches ont été extraites des 190 images collectées en position proche du détecteur de la même cellule. Nous avons ensuite extrait 35436 taches à partir des 1018 images collectées pour les sept différentes positions lointaines du détecteur.

Stishovite

A 15 GPa, 22745 taches ont été extraites des 405 images collectées sur l'échantillon de stishovite de la cellule S2 en position proche du détecteur. Concernant la cellule S3, 21691 taches ont été extraites des 450 images collectées à 26 GPa, en position proche du détecteur. En position lointaine du détecteur, nous avons extrait 82143 taches.

7.3.2 Indexation de grains individuels

Méthode d'indexation

Nous utilisons ensuite le logiciel ImageD11 de Fable pour l'indexation. ImageD11 est capable de transformer les taches de diffraction extraites en vecteurs de diffraction définis

dans l'espace réciproque $[h \ k \ l]$.

Plusieurs paramètres sont nécessaires pour l'indexation et doivent être définis le plus correctement possible. L'image du calibrant (LaB6) a d'abord été traitée avec FIT2D (Hammersley, 1998). La distance détecteur-échantillon, les distorsions du détecteur, les coordonnées du faisceau transmis sur le détecteur, et la taille des pixels ont été calibrés avec FIT2D.

Connaissant le groupe d'espace et les paramètres cristallins (ajustés à partir de l'image médiane (§ 7.2)) de la structure étudiée, les paramètres calibrés avec FIT2D peuvent être re-ajustés avec le logiciel ImageD11. ImageD11 est ensuite capable de transformer les taches de diffraction identifiées en vecteurs de diffraction.

A partir des taches transformées en vecteurs de diffraction, nous pouvons déterminer l'orientation des grains de l'échantillon. La première étape de la procédure d'indexation est d'assigner des indices h, k et l à chacune des taches en se basant uniquement sur la distance inter-réticulaire (Fig. 7.4).

Ring	$h \ k \ l$	pks
Ring0	(0,0,-1)	0
Ring1	(0,-2,0)	781
Ring2	(0,-2,-1)	8
Ring3	(0,0,-2)	570
Ring4	(0,-2,-2)	1981
Ring5	(-1,1,0)	375
.		
.		
.		

FIG. 7.4: Exemple d'assignement d'indices h, k et l aux taches de diffraction de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à $P = 90$ GPa. Pour chaque anneau de Debye, sont indiqués les indices h, k et l du plan cristallographique correspondant et le nombre de taches assignées pour ce plan. Les calculs cristallographiques de ImageD11 sont simplifiés et peuvent identifier des pics n'appartenant pas à la structure étudiée. Les plans $(00\bar{1})$ et $(0\bar{2}\bar{1})$ par exemple, ne sont pas des plans de diffraction de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ de structure orthorhombique et de groupe d'espace $Cmcm$. Nous constatons, heureusement, que peu de taches leur sont assignées.

Ensuite, nous considérons que deux taches appartiennent au même grain. L'algorithme d'indexation (Fig. 7.5) tente ensuite de déterminer l'orientation de ce grain. A l'aide des angles $2\theta_0$, η_0 et ω_0 déterminés géométriquement, une matrice \mathbf{UB} est ajustée à partir de l'équation 6.9*. Pour toutes les autres taches, les h, k et l correspondant sont calculés

*Le facteur 2π n'est pas pris en compte par ImageD11. Il ne sera plus considéré dans le reste du manuscrit.

ensuite à partir de $\mathbf{G}_{hkl} = (\mathbf{UB})^{-1}\mathbf{G}_\omega$ en utilisant la matrice \mathbf{UB} trouvée. Si ces h, k et l sont entiers, avec une certaine tolérance imposée, ces tâches sont alors supposées provenir de ce même grain.

Inversement, et pour une meilleure estimation des erreurs sur les indices h, k et l , les indices entiers de chacune des autres tâches peuvent être utilisés pour calculer \mathbf{G}_ω et par la suite $2\theta_{calc}^0, \eta_{calc}^0$ et ω_{calc}^0 (Equ. 6.9). Si les valeurs de $2\theta_{calc}^0, \eta_{calc}^0$ et ω_{calc}^0 sont proches de celles de $2\theta_0, \eta_0$ et ω_0 déterminés géométriquement, avec une certaine tolérance imposée, ces tâches sont alors supposées provenir de ce même grain.

Enfin, si le nombre de ces tâches assignées au grain est supérieur à un seuil imposé, alors le grain est indexé et la matrice \mathbf{UB} est re-ajustée. Cette procédure est ensuite appliquée pour plusieurs paires de tâches.

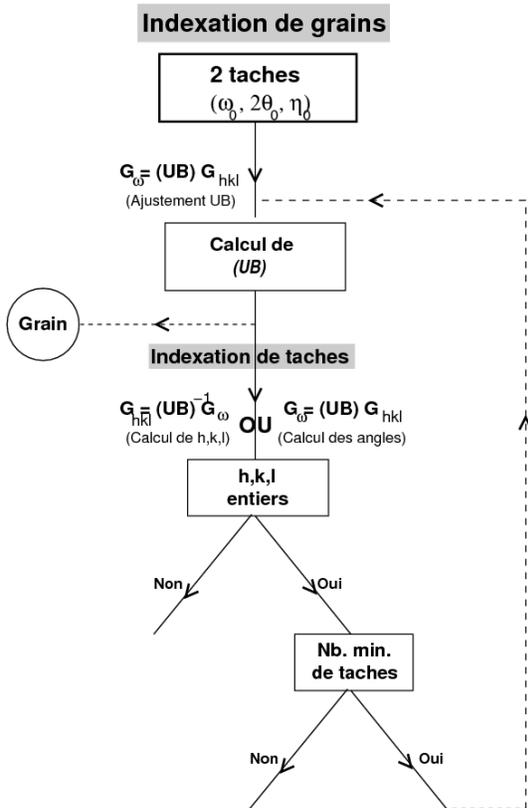


FIG. 7.5: Algorithme d'indexation utilisé par Fable. Ajustement d'une matrice \mathbf{UB} pour chaque paire de tâches (Equ. 6.9). Indexation des autres tâches à partir de \mathbf{UB} trouvée, en calculant pour chacune les indices h, k et l : $\mathbf{G}_{hkl} = (\mathbf{UB})^{-1}\mathbf{G}_\omega$. Si les $(h \ k \ l)$ calculés sont entiers, avec une certaine tolérance imposée, ces tâches sont alors supposées provenir de ce même grain. Si le nombre de ces tâches assignées au grain est supérieur à un seuil imposé, alors le grain est indexé et la matrice \mathbf{UB} est re-ajustée.

Résultat d'indexation

Le fichier d'indexation classe les grains trouvés avec toutes les informations correspondantes : l'orientation du grain (la matrice \mathbf{U}), ses paramètres de maille (la matrice \mathbf{B}) et la liste des taches associées. Pour chaque tache associée, nous trouvons aussi sa position sur le détecteur, son intensité et les angles $2\theta_0$, η_0 et ω_0 (déterminés géométriquement) et $2\theta_{calc}^0$, η_{calc}^0 et ω_{calc}^0 recalculés (Tab. 7.1).

Peak	h	k	l	x	y	ω_0	ω_{calc}^0	η_0	η_{calc}^0	$2\theta_0$	$2\theta_{calc}^0$
1671	(-0.0013	0.0036	-2.0029)	600.9	399.4	95.5533	95.6887	-40.3617	-40.4311	5.5419	5.5339
1833	(0.0076	-0.0008	2.0073)	366.6	399.0	-85.1250	-84.3113	-139.5368	-139.5689	5.5545	5.5339
1836	(0.0009	-0.0085	2.0075)	366.2	604.1	87.0054	87.1649	139.7465	139.5689	5.5547	5.5339
2873	(0.0019	-1.9885	2.0001)	525.7	308.4	98.2257	98.1334	-77.4382	-77.6045	6.9355	6.9499
2923	(-0.0042	-1.9945	-1.9977)	524.4	695.3	-89.2209	-88.9820	77.5746	77.6045	6.9379	6.9499
3552	(0.0030	1.9964	2.0047)	442.0	307.8	-82.0438	-81.8666	-102.4990	-102.3955	6.9558	6.9499
3736	(0.0072	-1.9987	2.0053)	290.7	489.5	-88.4944	-81.4412	-176.4758	-176.9987	6.9603	6.9499
7276	(-0.0044	3.9907	-0.0018)	635.6	684.4	92.8750	92.5920	49.5345	49.5521	8.3884	8.4080
7862	(-0.0039	4.0105	-0.0004)	636.1	318.1	-76.1250	-76.3737	-49.5584	-49.5521	8.4301	8.4080

TAB. 7.1: Exemple d'indexation du grain #21 de l'échantillon de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à 90 GPa. Pour chaque tache associée à ce grain, nous trouvons son numéro, les indices h , k et l calculés, ses coordonnées sur le détecteur et les angles ω , η et 2θ déterminés géométriquement et calculés à partir de la matrice \mathbf{UB} .

L'indexation n'est pas toujours correcte. Le choix de la valeur des tolérances est très délicat et peut conduire à des erreurs dans l'indexation. Le choix de ces tolérances a été réalisé manuellement. Les valeurs retenues sont celles pour lesquelles l'indexation semblait raisonnable sur base de la différence entre les angles observés et calculés ou encore en fonction des valeurs de paramètres cristallins ajustés. Nous avons imposé une tolérance de 0.05° pour la position des pics (2θ) et de 0,01 à 0,02 sur les indices h , k et l calculés à partir des angles. Les grains ont été indexés avec minimum 7 à 10 pics associés. En effet, avec des tolérances supérieures à $0,05^\circ$ sur 2θ et à 0,02 sur les indices ($h k l$), plus de 70% des grains indexés étaient mauvais.

Indexation des grains de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ et de la stishovite

En analysant les données à l'aide du logiciel ImageD11, nous avons indexé 113 grains de l'échantillon de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à 77 GPa et 400 grains à 90 GPa. Concernant la stishovite, nous avons réussi à indexer 184 grains de la cellule S2 à 15 GPa et 286 grains de la cellule S3 à 26 GPa.

Chapitre 8

Erreurs et corrections

8.1 Pseudo-grains

Malgré le choix prudent des tolérances sur les indices h, k et l , il se peut que des taches provenant de grains différents (ou n'appartenant pas à l'échantillon) soient attribués à un "pseudo-grain" donné. L'identification de ces "pseudo-grains" ne peut se faire manuellement, vu le nombre élevé de grains indexés. Toutefois, il est nécessaire de les éliminer dans la suite de l'analyse.

En effet, si des taches n'appartiennent pas au même grain, en participant à la procédure d'indexation, une matrice \mathbf{UB} est ajustée (§ 7.3.2). Si les tolérances choisies sont élevées, le "pseudo-grain" est indexé et la matrice \mathbf{UB} est re-ajustée mais est incorrecte. Par conséquent, les paramètres de mailles déterminés de la matrice \mathbf{B} sont erronés.

Nous avons donc calculé la pression de chaque grain à partir de la matrice \mathbf{B} en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan. Des valeurs de pression auxquelles étaient soumis quelques grains ne correspondaient pas à la pression attendue. Nous avons alors éliminé tous ces grains et nous n'avons conservé que ceux qui présentaient une distribution très uniforme (Fig 8.1).

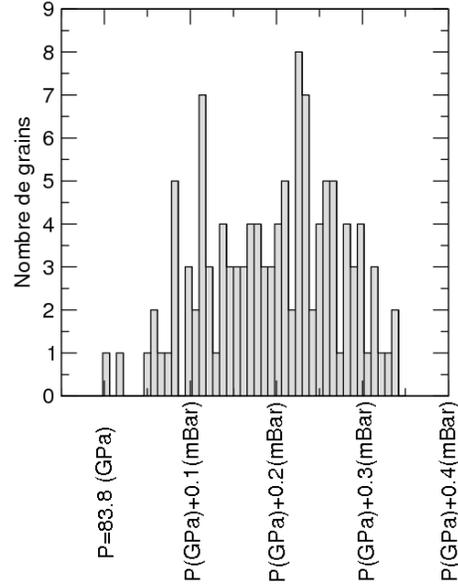


FIG. 8.1: Distribution des pressions au sein des grains d'un échantillon de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à ~ 84 GPa (pression déduite de l'échantillon : § 7.2.2). Les grains éliminés dépassaient de plus de 0.5 GPa le maximum de la distribution.

8.2 Grains équivalents

Il existe également des grains équivalents par symétrie, ou encore des grains équivalents indexés plusieurs fois. Nous connaissons l'orientation cristallographique définie par la matrice \mathbf{U} de l'équation 6.2 de chacun des grains indexés. Nous pouvons alors déterminer l'orientation entre deux grains.

Partons de l'orientation de deux grains quelconques :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{G}_s &= \mathbf{U}_i \mathbf{G}_c^i & (\mathbf{U}_i : \text{orientation cristallographique du grain } i) \\
 & & (\mathbf{G}_c^i : \text{vecteur de diffraction dans le repère du grain } i) \\
 \mathbf{G}_s &= \mathbf{U}_j \mathbf{G}_c^j & (\mathbf{U}_j : \text{orientation cristallographique du grain } j) \\
 & & (\mathbf{G}_c^j : \text{vecteur de diffraction dans le repère du grain } j)
 \end{aligned} \tag{8.1}$$

avec \mathbf{G}_s le vecteur de diffraction dans le repère de l'échantillon. L'orientation entre deux grains est alors définie par la matrice \mathbf{U}' telle que $\mathbf{U}' = \mathbf{U}_i^{-1} \mathbf{U}_j$ dans le repère du grain i . Si deux grains sont équivalents, alors \mathbf{U}' possède une diagonale de composantes égales à un. Nous avons calculé la matrice d'orientation entre chaque deux grains et nous avons ainsi éliminé les doubles.

8.3 Erreurs d'indexation

8.3.1 Position du centre de masse des grains

Pour chaque tache de diffraction, les angles η_0 et $2\theta_0$ sont déterminés géométriquement à partir de ses coordonnées sur le détecteur et de la position du centre de masse du grain diffractant. Le logiciel d'indexation ImageD11 détermine ces angles (η_0 et $2\theta_0$) en supposant le grain sur l'axe de rotation de la cellule, en $z_l = 0$ (Fig 8.2).

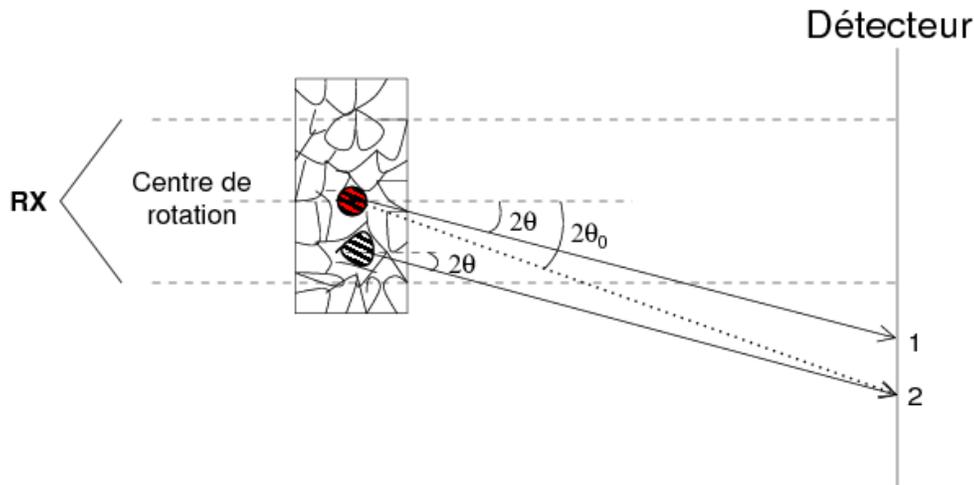


FIG. 8.2: Considérons un grain i avec une certaine orientation \mathbf{U} et situé au centre de rotation. Un plan cristallographique de ce grain, en condition de Bragg, donne naissance à une tache de diffraction à la position 1 sur le détecteur (vecteur diffracté en trait plein). L'angle de diffraction correspondant est 2θ . Soit un grain j , de même orientation, ne se situant pas au centre de rotation. Le même plan donne alors naissance à une tache à la position 2 (vecteur diffracté en trait plein) avec le même angle 2θ . Le logiciel ImageD11 détermine les angles η et 2θ en considérant le grain au centre de rotation (vecteur diffracté en pointillés). Les angles η et 2θ déterminés par ImageD11 sont alors différents pour ces deux grains.

Dans ce qui suit, nous allons utiliser les angles sans indice comme étant les angles réels, tenant compte de la position du centre de masse des grains. L'indice 0 indiquera tout ce qui est calculé en supposant que le centre de masse des grains est situé au centre de rotation.

Dans nos expériences, l'échantillon occupe le volume formé par le trou du joint et la distance entre les deux diamants. Les grains ne sont alors pas forcément situés au centre de rotation et sont distribués dans le volume occupé par l'échantillon. Ceci implique des

erreurs sur les valeurs de η_0 et $2\theta_0$ déterminés par ImageD11.

Les erreurs sur les valeurs des angles déterminés géométriquement influenceront l'indexation. Reprenons la procédure d'indexation présentée sur la figure 7.5 du chapitre précédent : considérons deux taches supposées appartenir au même grain et partons des angles $2\theta_0$, η_0 et ω_0 déterminés par ImageD11, donc présentant des erreurs. A partir de ces angles, une matrice **UB** est ajustée. Pour l'indexation des autres taches supposées provenir du même grain, les indices h, k et l correspondant sont calculés à partir des angles en utilisant la matrice **UB** trouvée. Ceci impliquera des erreurs dans la valeur des indices h, k et l calculés*.

L'indexation de taches provenant d'un même grain dépend de la valeur des indices h, k et l †. L'indexation du grain dépend ensuite du nombre de taches assignées à ce grain. Les erreurs sur les valeurs calculées des indices h, k et l impliqueront alors moins de taches assignées à chaque grain, ou encore moins de grains indexés. Par conséquent, pour une meilleure indexation, il est nécessaire de tenir compte de la vraie position du centre de masse des grains.

8.3.2 Contraintes locales

Les contraintes locales au sein des grains d'un échantillon sous pression sont très hétérogènes et induisent une hétérogénéité des déformations élastiques au sein des grains comme nous l'avons présenté dans le paragraphe 4.2. L'effet de ces contraintes subies par les grains n'a pas été pris en compte par le logiciel ImageD11 lors de l'indexation, ce qui est un paramètre critique dans nos expériences.

Les contraintes locales induisent une distorsion de la maille et donc une légère modification de la matrice **B**. Dans la procédure d'indexation (Fig. 7.5), une matrice **UB** est ajustée à partir des angles déterminés géométriquement. Si l'effet de contrainte n'est pas pris en compte pour l'indexation des autres taches supposées provenir du même grain, alors les indices h, k et l calculés comporteront des erreurs. Il en est de même pour les angles

*Inversement, **UB** peut être utilisée pour calculer les angles $2\theta_{calc}^0$, η_{calc}^0 et ω_{calc}^0 . Ce qui impliquera aussi des erreurs dans la valeur de ces derniers.

†Si les h, k, l sont entiers avec une certaine tolérance imposée, alors ces taches sont supposées provenir du même grain.

calculés, $2\theta_{calc}^0$, η_{calc}^0 et ω_{calc}^0 . Il est donc encore une fois nécessaire, pour une meilleure indexation, de tenir compte de l'effet de déformation de chaque grain.

8.4 Prise en compte de la position du centre de masse

Considérons un grain avec une orientation \mathbf{U} et situé en (x_s, y_s, z_s) dans le repère de l'échantillon K_s . Dans le repère du laboratoire K_l , sa position est $\Omega \begin{bmatrix} x_s \\ y_s \\ z_s \end{bmatrix}$, avec $K_l = \Omega K_s$ (cf. § 6.3).

Un plan cristallographique de ce grain, en condition de Bragg, donne naissance à une tache de diffraction. Les coordonnées de cette tache sur le détecteur sont définies par :

$$y_{det} = y_l - (L - x_l) \tan(2\theta) \sin(\eta) \quad (8.2)$$

$$z_{det} = z_l + (L - x_l) \tan(2\theta) \cos(\eta), \quad (8.3)$$

où x_l, y_l et z_l sont les coordonnées du centre de masse du grain dans le repère du laboratoire K_l . y_{det} et z_{det} sont les coordonnées horizontales et verticales, respectivement, de la tache de diffraction sur le détecteur, relativement à la position du faisceau incident. L est la distance entre l'échantillon et le détecteur, 2θ et η sont l'angle de diffraction et l'angle azimutal sur le détecteur respectivement (§ 6.3).

Pour chaque tache, le logiciel ImageD11 détermine les angles $2\theta_0$ et η_0 (§ 8.3.1) en considérant que le grain est situé au centre de rotation $((x_l, y_l, z_l) = (0, 0, 0))$ dans K_l . Dans ce cas, les coordonnées de chaque tache seront définies par :

$$y_{det} = -L \tan(2\theta_0) \sin(\eta_0) \quad (8.4)$$

$$z_{det} = L \tan(2\theta_0) \cos(\eta_0) \quad (8.5)$$

Rappelons que les angles sans indice sont définis comme étant les angles réels, tenant compte de la position du centre de masse des grains. Et l'indice 0 indique les angles déterminés en supposant que le centre de masse des grains se situe au centre de rotation.

Nous pouvons alors poser :

$$\begin{aligned} 2\theta &= 2\theta_0 + 2c_\theta \\ \eta &= \eta_0 + c_\eta \end{aligned} \quad (8.6)$$

où c_θ et c_η sont les différences entre les angles réels et ceux calculés (sans prendre en compte la position du centre de masse).

Le phénomène de diffraction donne naissance à une tache située en (y_{det}, z_{det}) sur le détecteur. Ces coordonnées sont fixes quelle que soit l'équation utilisée pour déterminer les angles 2θ et η .

L'égalité des équations 8.2 et 8.4 en tenant compte de 8.6 donne :

$$\tan(2\theta_0) \cos(\eta_0) c_\eta + 4 [1 + \tan^2(2\theta_0)] \sin(\eta_0) c_\theta - \tan(2\theta_0) \sin(\eta_0) \frac{x_l}{L} - \frac{y_l}{L} = 0 \quad (8.7)$$

Celle de 8.3 et 8.5, tenant compte aussi de 8.6 donne :

$$-\tan(2\theta_0) \sin(\eta_0) c_\eta + 4 [1 + \tan^2(2\theta_0)] \cos(\eta_0) c_\theta - \tan(2\theta_0) \cos(\eta_0) \frac{x_l}{L} + \frac{z_l}{L} = 0 \quad (8.8)$$

A partir des équations 8.7 et 8.8 nous pouvons alors déterminer c_θ et c_η :

$$c_\theta = \frac{1}{4} \left[\cos(2\theta_0) \sin(2\theta_0) \frac{x_l}{L} + \cos^2(2\theta_0) \sin(\eta_0) \frac{y_l}{L} - \cos^2(2\theta_0) \cos(\eta_0) \frac{z_l}{L} \right] \quad (8.9)$$

$$c_\eta = \frac{\cos(2\theta_0) \cos(\eta_0) y_l}{\sin(2\theta_0) L} + \frac{\cos(2\theta_0) \sin(\eta_0) z_l}{\sin(2\theta_0) L} \quad (8.10)$$

où $2\theta_0$ et η_0 sont déterminés par ImageD11, et x_l , y_l et z_l sont les positions des grains à ajuster.

Reste alors à calculer les coordonnées du vecteur de diffraction en tenant compte de ces conditions. Dans le repère du laboratoire, le vecteur de diffraction \mathbf{G}_l est :

$$\mathbf{G}_l = \frac{1}{\lambda} \begin{bmatrix} \cos(2\theta) - 1 \\ -\sin(2\theta) \sin(\eta) \\ \sin(2\theta) \cos(\eta) \end{bmatrix}, \quad (8.11)$$

Tenant compte de l'équation 8.6, \mathbf{G}_l devient :

$$\mathbf{G}_l = \frac{1}{\lambda} \begin{bmatrix} \cos(2\theta_0 + 2c_\theta) - 1 \\ -\sin(2\theta_0 + 2c_\theta) \sin(\eta_0 + c_\eta) \\ \sin(2\theta_0 + 2c_\theta) \cos(\eta_0 + c_\eta) \end{bmatrix}, \quad (8.12)$$

Les corrections c_θ et c_η sont relativement faibles. Un développement limité nous donne donc :

$$\mathbf{G}_l = \frac{1}{\lambda} \begin{bmatrix} \cos(2\theta_0) - 2 \sin(2\theta_0) 2c_\theta - 1 \\ [-\sin(2\theta_0) - 2 \cos(2\theta_0) 2c_\theta] [\sin(\eta_0) + \cos(\eta_0)c_\eta] \\ [\sin(2\theta_0) + 2 \cos(2\theta_0) 2c_\theta] [\cos(\eta_0) - \sin(\eta_0)c_\eta] \end{bmatrix}, \quad (8.13)$$

Cette équation peut être décomposée de la manière suivante :

$$\mathbf{G}_l = \mathbf{G}_l^0 + \Delta \mathbf{G}_l, \quad (8.14)$$

où \mathbf{G}_l^0 est le vecteur de diffraction calculé à partir des angles déduits dans la première phase d'indexation, ne tenant pas compte de la position du centre de masse des grains, et $\Delta \mathbf{G}_l$ est la correction à appliquer sur \mathbf{G}_l dans l'ajustement de (**UB**) :

$$\Delta \mathbf{G}_l = \frac{1}{\lambda} \begin{bmatrix} -4 \sin(2\theta_0)c_\theta \\ -\sin(2\theta_0) \cos(\eta_0)c_\eta - 4 \cos(2\theta_0) \sin(\eta_0)c_\theta \\ -\sin(2\theta_0) \sin(\eta_0)c_\eta + 4 \cos(2\theta_0) \cos(\eta_0)c_\theta \end{bmatrix}, \quad (8.15)$$

En introduisant les expressions de c_θ et c_η (Equ. 8.9 et 8.10) dans 8.15, cette dernière devient :

$$\Delta \mathbf{G}_l = \frac{1}{\lambda} \mathbf{A} \begin{bmatrix} \frac{x_l}{L} \\ \frac{y_l}{L} \\ \frac{z_l}{L} \end{bmatrix}, \quad (8.16)$$

avec \mathbf{A} une matrice symétrique, calculée à partir des angles déterminés sans tenir compte de la position du centre de masse des grains, telle que :

$$\begin{aligned} A_{11} &= -\cos(2\theta_0) \sin^2(2\theta_0) \\ A_{12} &= -\sin(2\theta_0) \cos^2(2\theta_0) \sin(\eta_0) \\ A_{13} &= \sin(2\theta_0) \cos^2(2\theta_0) \cos(\eta_0) \\ A_{22} &= -\cos(2\theta_0) [\cos^2(\eta_0) + \cos^2(2\theta_0) \sin^2(\eta_0)] \\ A_{23} &= -\cos(\eta_0) \sin(\eta_0) \cos(2\theta_0) [1 - \cos^2(2\theta_0)] \\ A_{33} &= -\cos(2\theta_0) [\sin^2(\eta_0) + \cos^2(2\theta_0) \cos^2(\eta_0)] \end{aligned} \quad (8.17)$$

Les coordonnées du centre de masse de chaque grain (x_s , y_s et z_s), dans le repère de l'échantillon K_s^\ddagger , sont ensuite optimisées à partir de l'équation suivante :

$$\Delta \mathbf{G}_l = \mathbf{G}_l - \mathbf{G}_l^0 = (\Omega \mathbf{U} \mathbf{B} \mathbf{G}_{hkl} - \mathbf{G}_l^0) = \left(\frac{1}{\lambda} \mathbf{A} \Omega \right) \begin{bmatrix} \frac{x_s}{L} \\ \frac{y_s}{L} \\ \frac{z_s}{L} \end{bmatrix} \quad (8.18)$$

8.5 Prise en compte de l'effet de contrainte

D'après la théorie de Barsch (1976), généralisée ensuite par Graafsma (1992), il est possible de prendre en compte le tenseur de déformation dans les équations présentées dans le paragraphe 6.3. Chaque vecteur du réseau réciproque, défini dans le repère du grain, devient sous l'effet d'une contrainte externe :

$$\mathbf{G}_c = \delta \mathbf{G}_c^i, \quad (8.19)$$

où \mathbf{G}_c est le vecteur de diffraction à l'état perturbé défini dans le repère du grain, et l'indice i réfère à l'état initial, avant perturbation. δ est une matrice définissant la déformation telle que :

$$\delta = [(1 + \epsilon)^{-1}]^T, \quad (8.20)$$

où ϵ est le tenseur de déformation (§ 2.1). Nous avons vu dans le paragraphe 6.3 que $\mathbf{G}_c = \mathbf{B} \mathbf{G}_{hkl}$ et que le vecteur de diffraction est défini dans le repère de l'échantillon par $\mathbf{G}_\omega = \mathbf{U} \mathbf{G}_c$. Tenant compte de δ , \mathbf{G}_ω devient alors :

$$\mathbf{G}_\omega = \mathbf{U} \delta \mathbf{B} \mathbf{G}_{hkl}, \quad (8.21)$$

Pour chaque tache de diffraction d'un grain indexé, nous cherchons à simuler un effet de déformation δ à partir de :

$$(\mathbf{U}^{-1} \mathbf{G}_\omega) = \delta (\mathbf{B} \mathbf{G}_{hkl}) \quad (8.22)$$

\ddagger Avec $K_l = \Omega K_s$. Donc $\begin{bmatrix} \frac{x_l}{L} \\ \frac{y_l}{L} \\ \frac{z_l}{L} \end{bmatrix} = \Omega \begin{bmatrix} \frac{x_s}{L} \\ \frac{y_s}{L} \\ \frac{z_s}{L} \end{bmatrix}$.

Afin d'obtenir un système d'équations linéaires pouvant être résolu par la méthode des moindres carrés, nous avons réexprimer l'équation 8.22. Nous avons enfin estimé un effet de déformation δ pour chaque grain. Le tenseur de déformation a ensuite été calculé, dans le repère de chacun, à partir de l'équation 8.20. Enfin, à l'aide de la loi de Hooke (§ 2.1.3), nous avons déduit le tenseur des contraintes subies par chaque grain.

Afin de simplifier le calcul du tenseur de déformation subi par chacun des grains, nous n'avons en effet calculé que sa partie déviatorique (§ 2.1.1). L'effet de pression hydrostatique a été pris en compte en ajustant le volume de la maille de chaque grain. Dans le cas de la post-perovskite, les paramètres de mailles hydrostatiques de chacun ont été calculés d'après l'équation d'état de (Kubo *et al.*, 2006) et utilisés dans la matrice \mathbf{B} .

8.6 Algorithme de corrections

Pour appliquer les corrections sur la position des grains indexés et tenir compte de leur déformation, nous avons développé un algorithme dont les principales étapes codifiées sont représentées sur la figure 8.3.

L'analyse a débuté sur base des grains indexés par le logiciel ImageD11. Comme nous l'avons déjà mentionné, ImageD11 fournit, pour chaque grain, la matrice \mathbf{U} , la matrice \mathbf{B} et la liste des taches associées. Pour chaque tache associée, il fournit aussi sa position sur le détecteur, son intensité et les angles ω_0 , η_0 et $2\theta_0$ et ω_{calc}^0 , η_{calc}^0 et $2\theta_{calc}^0$.

La position des grains et l'effet de déformation subie par chacun ont été ajustés itérativement. La position du centre de masse des grains a été ajustée à partir de l'équation 8.18

en tenant compte de l'effet de déformation, avec $(\mathbf{\Omega}\mathbf{U}(\delta)\mathbf{B}\mathbf{G}_{hkl} - \mathbf{G}_l^0) = (\frac{1}{\lambda}\mathbf{A}\mathbf{\Omega}) \begin{bmatrix} \frac{x_s}{L} \\ \frac{y_s}{L} \\ \frac{z_s}{L} \end{bmatrix}$.

L'effet de déformation subie par chaque grain a été ajusté à partir de l'équation 8.22 en tenant compte de la position du centre de masse des grains, en utilisant $\mathbf{M} = \mathbf{U}^{-1}\mathbf{G}_\omega = \mathbf{U}^{-1}[\mathbf{\Omega}^{-1}(\mathbf{G}_l^0 + \Delta\mathbf{G}_l)]$.

Pour chaque tache de diffraction de chaque grain, les angles 2θ et η déterminés géométriquement, ont été recalculés à partir de $\mathbf{G}_\omega = \Omega^{-1}\mathbf{G}_l = \Omega^{-1}(\mathbf{G}_l^0 + \Delta\mathbf{G}_l)$. Les angles ω_{calc} , η_{calc} et $2\theta_{calc}$ ont été recalculés à partir de \mathbf{G}_ω , avec $\mathbf{G}_\omega = \mathbf{U}\delta\mathbf{B}\mathbf{G}_{hkl}$ [§]. Nous avons répété la procédure de correction plusieurs fois afin d'obtenir la solution la plus stable.

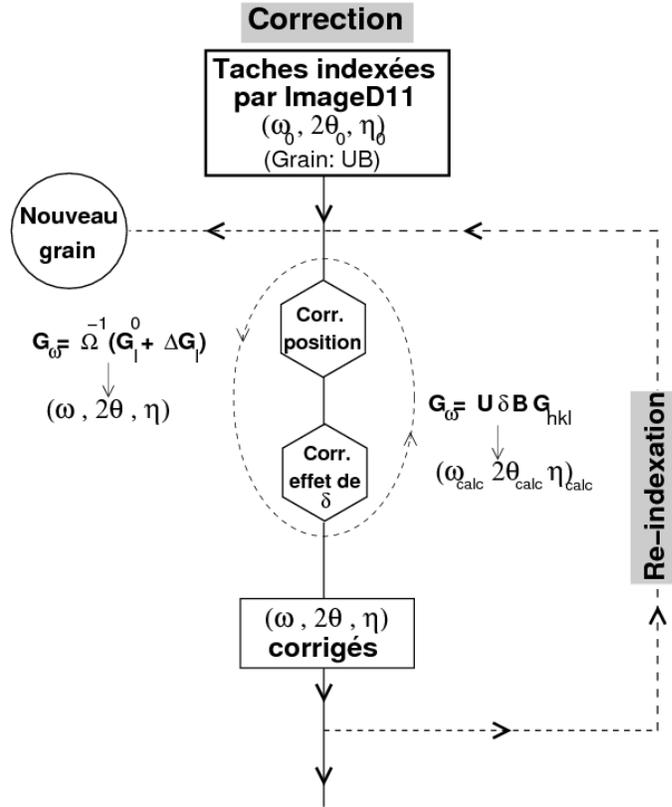


FIG. 8.3: Algorithme développé et utilisé pour tenir compte de la position du centre de masse des grains et de l'effet de contraintes subies par chacun. Après correction, les grains ont été re-indexés (Fig 7.5). La procédure a été répétée plusieurs fois, jusqu'à l'obtention d'une solution stable.

Après la prise en compte de la position des grains et de l'effet de contrainte, et en suivant la procédure d'indexation décrite dans le paragraphe 7.3.2, nous avons re-indexé les grains : à partir des angles 2θ et η corrigés, nous avons ajusté la matrice \mathbf{UB} de chacun. Nous avons ainsi réussi à indexer des taches de diffraction supplémentaires. Une tolérance de 0,015 a été choisie sur les indices h, k et l .

[§]Inversement, les indices h, k et l ont été recalculés à partir de $\mathbf{G}_{hkl} = \mathbf{U}\delta\mathbf{B}^{-1}\mathbf{G}_\omega$.

Après re-indexation, la même procédure de correction a été appliquée à nouveau sur les nouveaux grains indexés, et répétée plusieurs fois afin d'obtenir la solution la plus stable. Le tableau 8.1 montre le grain présenté dans le tableau 7.1 après re-indexation.

Peak	h	k	l	x	y	ω	ω_{calc}	η	η_{calc}	2θ	$2\theta_{calc}$
209	0.0154	-1.9928	0.0046	409.7	590.8	-82.6250	-84.5365	130.4371	130.3866	4.1821	4.1956
1671	0.0005	-0.0001	-2.0015	599.1	400.9	95.5533	95.4998	-40.3984	-40.3991	5.5519	5.5479
1833	0.0057	-0.0006	1.9986	368.4	400.5	-85.1250	-84.5002	-139.5750	-139.6009	5.5443	5.5479
1836	-0.0009	-0.0091	1.9994	368.0	602.5	87.0054	87.9489	139.8031	139.6009	5.5463	5.5479
2873	0.0028	-1.9951	-1.9996	525.1	311.3	98.2257	98.0734	-77.4183	-77.4904	6.9456	6.9527
2923	-0.0031	-2.0007	-1.9965	524.7	692.2	-89.2209	-89.0479	77.5584	77.4904	6.9460	6.9527
3552	0.0020	1.9991	1.9973	442.6	310.7	-82.0438	-81.9266	-102.4791	-102.5096	6.9456	6.9527
3564	-0.0049	1.9882	2.0046	441.7	692.5	91.2181	90.9521	102.7507	102.5096	6.9479	6.9527
3736	0.0044	-2.0009	1.9953	293.7	489.7	-88.4944	-84.1175	-176.5505	-176.7466	6.9537	6.9628
7276	-0.0027	3.9951	-0.0027	633.1	681.6	92.8750	92.7038	49.4736	49.5149	8.3868	8.3969
7862	-0.0021	4.0137	-0.0005	633.8	320.8	-76.1250	-76.2703	-49.5126	-49.5149	8.4259	8.3969
14348	0.0015	0.0124	-3.9954	719.9	299.7	99.8781	99.7993	-40.0202	-40.1602	11.0961	11.1088
14525	0.0146	-0.0091	3.9970	249.5	298.7	-81.0044	-80.2007	-139.8892	-139.8398	11.1014	11.1088
14651	-0.0018	-0.0086	4.0067	248.9	705.0	82.7031	82.6494	139.9403	139.8398	11.1276	11.1088

TAB. 8.1: Exemple de re-indexation du grain #21 de l'échantillon de MgGeO₃-pPv à 90 GPa (cf. tableau 7.1). Pour chaque tache associée à ce grain, nous trouvons son numéro, les indices h , k et l calculés, ses coordonnées sur le détecteur et les angles ω , η et 2θ déterminés géométriquement ainsi que les angles ω_{calc} , η_{calc} et $2\theta_{calc}$ calculés avec h , k et l entiers. Les angles η et 2θ ont été redéterminés en ajustant la position des grains. Les indices h , k et l et les angles ω_{calc} , η_{calc} et $2\theta_{calc}$ ont été recalculés en tenant compte de la position du centre de masse des grains et de l'effet de contraintes subies par chacun. La différence entre les angles déterminés géométriquement et calculés est moins marquée (cf. tableau 7.1). Ces corrections ont permis d'indexer des taches supplémentaires pour ce grain (lignes grisées sur la figure).

Chapitre 9

Application aux matériaux étudiés

Nous venons de montrer que la technique de diffraction 3D peut être appliquée, *in situ*, sur des matériaux de haute pression en cellule diamant. Nous avons réussi à indexer des grains individuels à partir d'images de diffraction sur échantillons polycristallins. Pour chaque grain, nous avons déterminé son orientation, sa position et son tenseur de déformation.

9.1 MgGeO₃ post-perovskite

La procédure de correction décrite dans le chapitre précédent a été appliquée sur les grains de l'échantillon de MgGeO₃-pPv à 77 et 90 GPa. Après élimination des grains identiques et de ceux qui ont été mal indexés (pseudo-grains*), seuls 61 et 117 grains subsistent à 77 et 90 GPa respectivement (Tab. 9.1).

9.1.1 Orientations des grains

Nous avons représenté l'orientation des grains restants à l'aide de figures de pôles. La figure 9.1 montre l'orientation des axes [100], [010] et [001], dans le repère de l'échantillon K_s , des 61 et 117 grains indexés à 77 GPa et à 90 GPa, respectivement.

*Notons que parmi ces pseudo-grains, existent des grains équivalents, qui ont été indexés plusieurs fois.

MgGeO₃-pPv (Cellule C2)	Nombre de grains (77 GPa)	Nombre de grains (90 GPa)
Première phase d'indexation	113	400
Grains équivalents (par symétrie)	42	199
Pseudo-grains	10	84
Grains restants	61	117

TAB. 9.1: Statistiques du nombre de grains dans l'échantillon de MgGeO₃-pPv à 77 et 90 GPa : nombre de grains juste après la première phase d'indexation, ceux qui sont équivalents par symétrie, les pseudo-grains et le nombre final de grains restants.

A 77 GPa, la plupart des grains ont l'axe [100] parallèle à la direction de compression (y_s) et [010] et [001] sont orientés aléatoirement dans le plan perpendiculaire (x_s, z_s). Cette texture est similaire à 90 GPa. La texture observée juste après la transition de MgGeO₃ en phase post-perovskite (à 77 GPa) semble peu évoluer malgré l'augmentation de la pression jusqu'à environ 90 GPa et les cycles de compression et de décompression appliqués à l'échantillon.

Ceci a déjà été observé par Merkel *et al.* (2006) : le passage de 104 à 130 GPa, sur un échantillon de MgGeO₃-pPv, n'a pas changé la texture observée après la transition. Récemment, plusieurs débats sont apparus dans la littérature mettant en évidence l'existence de deux types de texture (e.g. Okada *et al.*, 2010; Miyagi *et al.*, 2011) : "texture de transformation" et "texture de déformation". Ceci a des effets sur la détermination des propriétés plastiques de pPv, et sera discuté dans la partie V de ce manuscrit.

9.1.2 Positions des grains

L'échantillon de MgGeO₃-pPv occupe le volume formé par le trou percé dans le joint, de 130 μm de diamètre, et la distance entre les deux diamants, d'environ 20 μm . La position calculée du centre de masse des grains indexés est représentée sur la figure 9.2.

A 77 GPa, les positions ajustées des 61 grains de l'échantillon, dans le plan perpendiculaire à l'axe des diamants (x_s, z_s) (Fig. 9.2a), varient entre environ -45 et 70 μm selon x_s et entre -10 et 40 μm selon z_s . Selon la direction de compression y_s (Fig. 9.2b), les positions ajustées sont entre -375 et 300 μm .

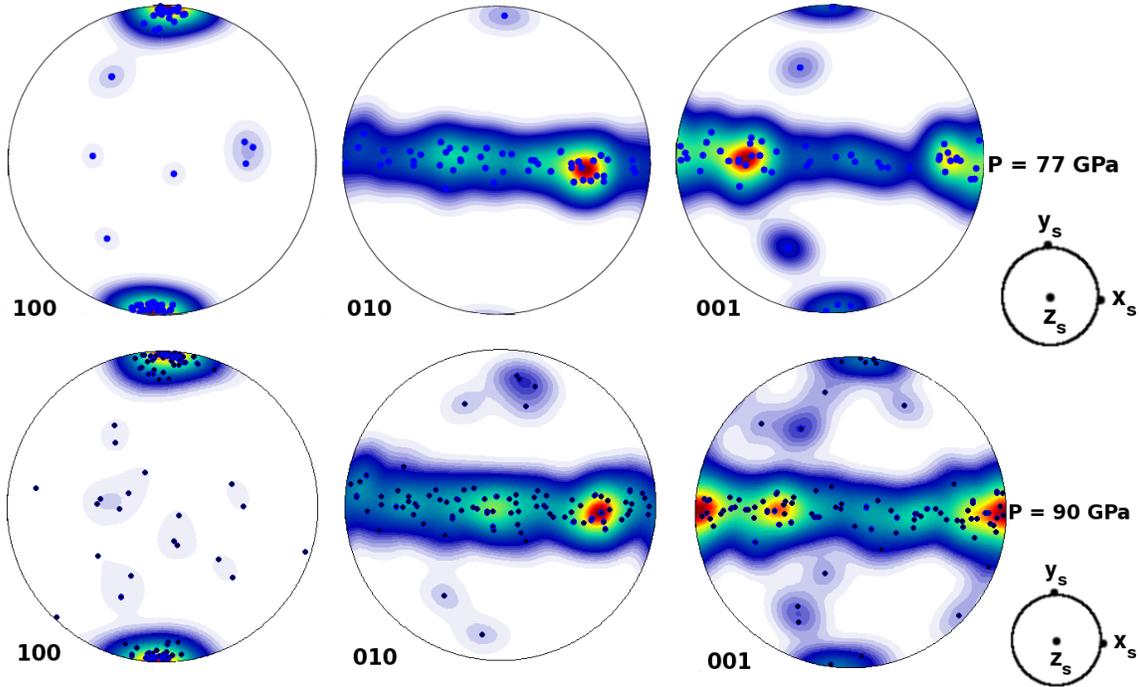


FIG. 9.1: Figures de pôles des axes [100], [010] et [001], présentant l'orientation des grains de MgGeO₃-pPv à 77 et 90 GPa dans le repère de l'échantillon. La direction de compression est parallèle à y_s . Les points sur la figure représentent l'orientation de chaque grain. Les couleurs sont recalculées à partir d'une fonction de distribution d'orientation ajustée à partir de l'orientation de chaque grain.

A 90 GPa, les positions ajustées des 117 grains, dans le plan perpendiculaire à l'axe des diamants (Fig. 9.2c), varient de -70 à $40 \mu\text{m}$ selon x_s et de -40 à $35 \mu\text{m}$ selon z_s . Selon la direction de compression y_s (Fig. 9.2d), les positions ajustées sont entre -400 et $350 \mu\text{m}$.

Dans les deux cas, à 77 et 90 GPa, les positions ajustées selon les directions perpendiculaires, horizontalement et verticalement, à l'axe des diamants (axe de compression), sont bien confinées dans un diamètre de $130 \mu\text{m}$, correspondant au diamètre du trou dans lequel se trouve l'échantillon.

Selon la direction de compression y_s , des erreurs importantes sont observées. En effet, la distance entre les deux culasses est estimée à environ $20 \mu\text{m}$. Nous trouvons une distribution qui dépasse considérablement cet intervalle.

Cette erreur importante dans la direction parallèle aux diamants est probablement due à l'ouverture limitée de la cellule. Ces erreurs peuvent diminuer par l'utilisation de cellules

à enclumes de diamants possédant une large ouverture, afin d'augmenter l'intervalle de rotation ω .

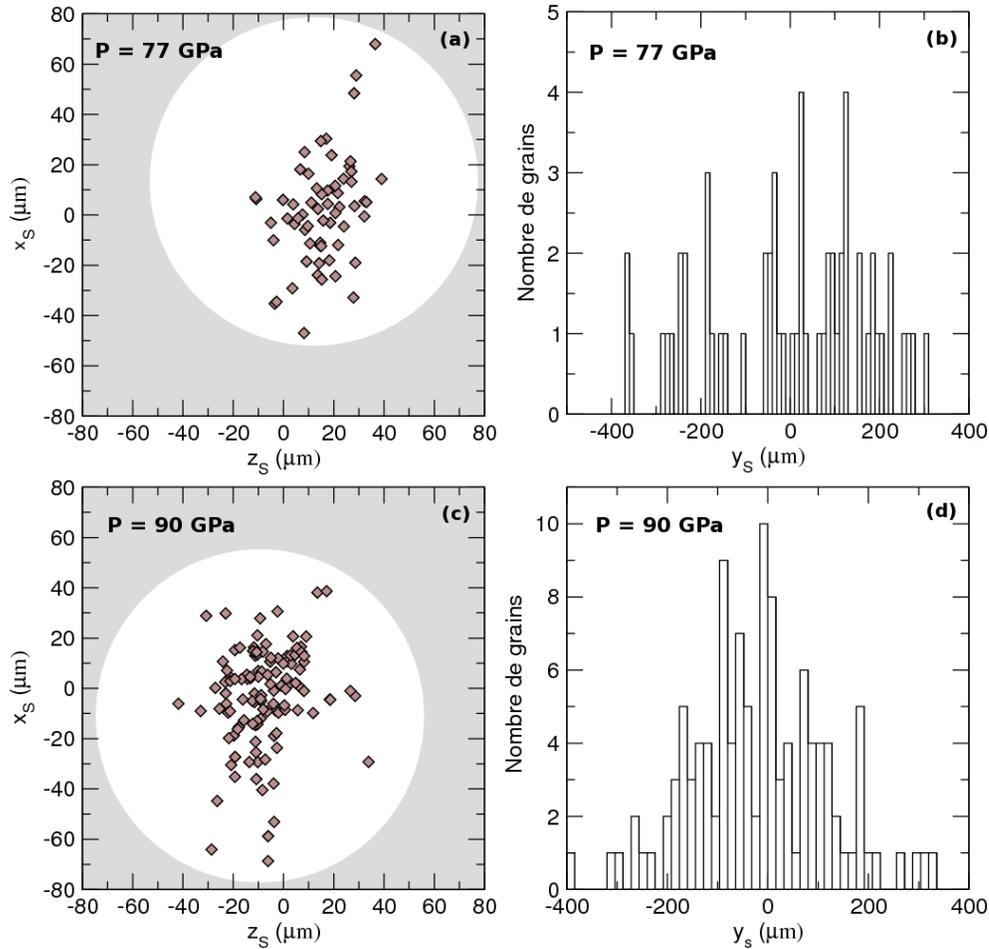


FIG. 9.2: Positions ajustées des grains de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ indexés à 77 et 90 GPa. Les axes x_s et z_s forment le plan défini par le joint. y_s est parallèle à l'axe de compression (l'axe des diamants). La partie grisée est un guide visuel montrant la taille du trou percé dans le joint (130 μm de diamètre).

9.1.3 Contraintes subies par les grains

Les contraintes dans les grains ont été calculées à partir des constantes élastiques de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à 80 GPa (Usui *et al.*, 2010). Les figures 9.3 et 9.4 présentent ces contraintes dans le repère de l'échantillon, à 77 et 90 GPa respectivement.

La distribution des contraintes selon les directions radiales x_s et z_s est très hétérogène pour les grains à 77 et 90 GPa. Cette hétérogénéité est beaucoup plus étalée selon la

direction de compression y_s . La déformation plastique induit donc une forte hétérogénéité des contraintes locales au sein des grains de l'échantillon.

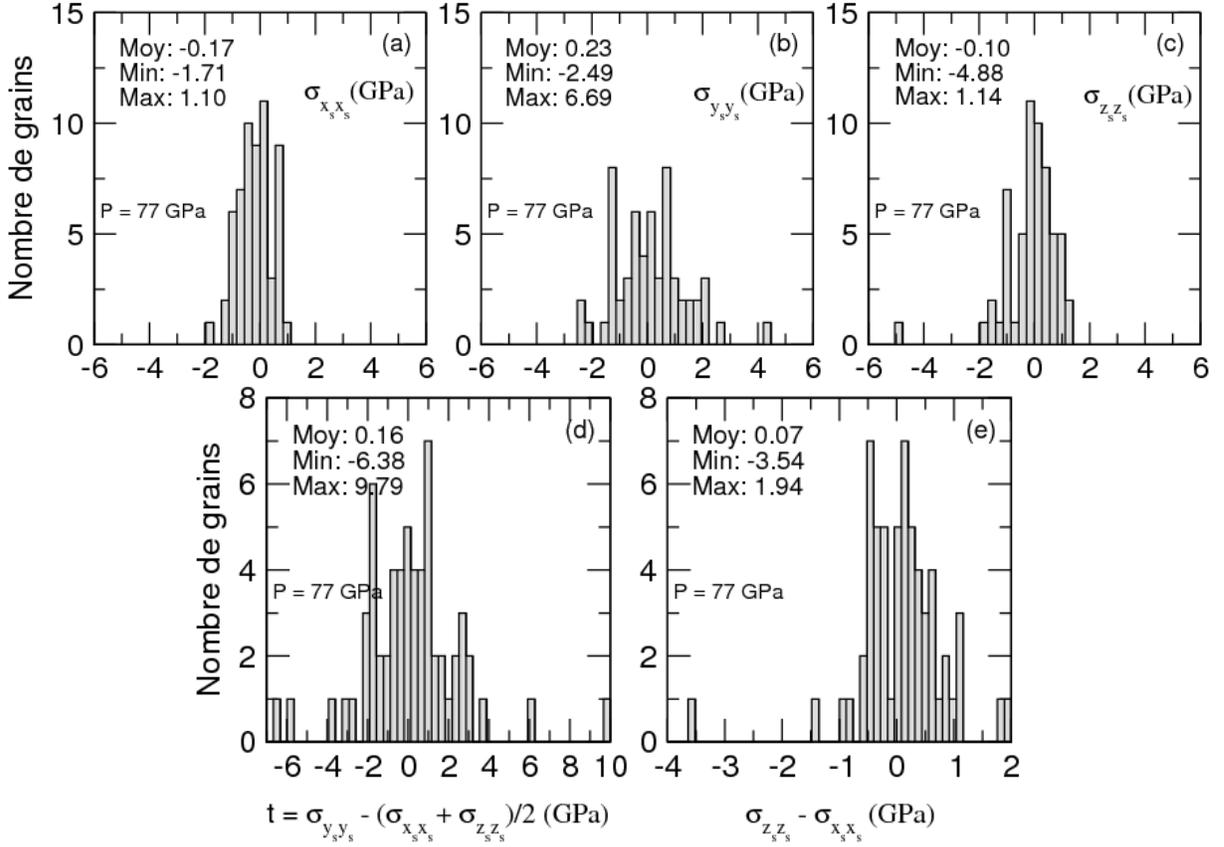


FIG. 9.3: Distribution des contraintes de MgGeO₃-pPv à 77 GPa dans le repère de l'échantillon. a) $\sigma_{y_s y_s}$ est la contrainte axiale imposée par les diamants (direction de compression) b) c) $\sigma_{x_s x_s}$ et $\sigma_{z_s z_s}$ sont les contraintes radiales imposées par le joint. d) Contraintes différentielles ($t = \sigma_{y_s y_s} - (\sigma_{x_s x_s} + \sigma_{z_s z_s})/2$). e) Contraintes latérales ($\sigma_{z_s z_s} - \sigma_{x_s x_s}$).

Les erreurs sur ces contraintes sont difficiles à estimer. Nous prévoyons qu'elles présentent des erreurs très importantes selon la direction de compression (comme pour le cas des positions ajustées). Toutefois, les valeurs obtenues sont raisonnables pour ce type d'expériences en cellule diamants (Miyagi *et al.*, 2009). De plus, l'hétérogénéité plus étalée selon y_s et le signe de la moyenne de $\sigma_{y_s y_s}$ montrent bien que l'axe de compression est selon cette direction.

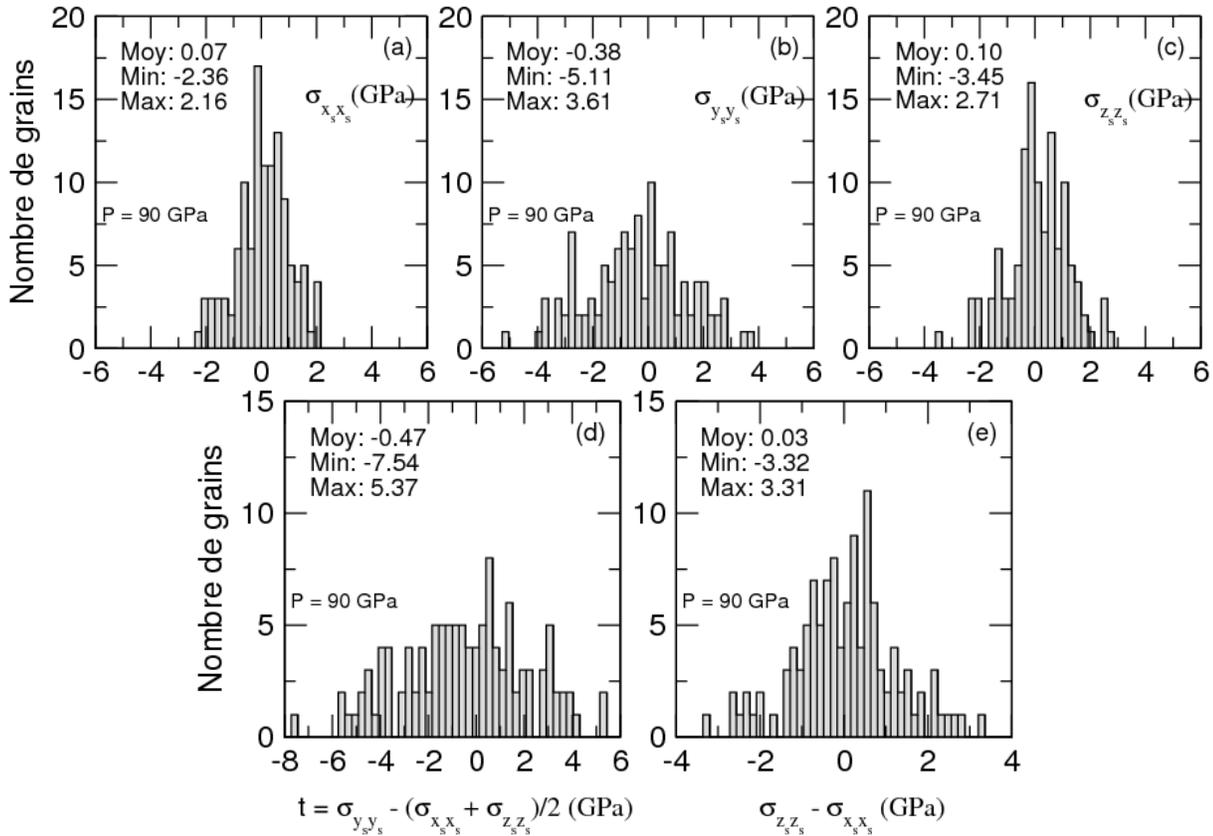


FIG. 9.4: Distribution des contraintes de MgGeO₃-pPv à 90 GPa dans le repère de l'échantillon. b) $\sigma_{y_s y_s}$ est la contrainte axiale imposée par les diamants (direction de compression) a) c) $\sigma_{x_s x_s}$ et $\sigma_{z_s z_s}$ sont les contraintes radiales imposées par le joint. d) Contraintes différentielles ($t = \sigma_{y_s y_s} - (\sigma_{x_s x_s} + \sigma_{z_s z_s})/2$). e) Contraintes latérales ($\sigma_{z_s z_s} - \sigma_{x_s x_s}$).

9.2 Stishovite

La procédure de correction a été appliquée sur les échantillons de la cellule S2 à 15 GPa et de la cellule S3 à 26 GPa. Après l'élimination des grains identiques et ceux qui ont été mal indexés, 53 grains à 15 GPa et 28 grains à 26 GPa subsistent (Tab. 9.2).

9.2.1 Orientations des grains

La figure 9.5 montre l'orientation des axes [100], [010] et [001], dans le repère de l'échantillon K_s , des grains indexés à 15 GPa et à 26 GPa.

A 15 GPa, nous trouvons que la plupart des grains de la cellule S2 ont l'axe [001] parallèle à la direction de compression y_s et que [100] et [010] distribués aléatoirement dans toutes les directions. A 26 GPa, l'orientation préférentielle des axes [001] de la cellule S3 est toujours observée, mais elle est beaucoup plus marquée avec la plupart des grains ayant l'axe [001] parallèle à la direction de compression, y_s et [100] et [010] distribués aléatoirement.

Stishovite	Nombre de grains (Cellule S2 : 15 GPa)	Nombre de grains (Cellule S3 : 26 GPa)
Première phase d'indexation	184	286
Grains équivalents par symétrie	83	123
Pseudo-grains	48	134
Grains restants	53	28

TAB. 9.2: Statistiques du nombre de grains dans les échantillons de stishovite à 15 et 26 GPa : nombre de grains juste après la première phase d'indexation, ceux équivalents par symétrie, les pseudo-grains et le nombre final de grains restants.

La plupart des dislocations observées par microscopie électronique à transmission par Texier & Cordier (2006) sont de vecteurs de Burgers [001] glissant dans (100) ou {210}. Nous nous attendions donc à obtenir une texture de nos échantillons caractérisée par une normale aux plans (100) ou {210} parallèle à la direction de compression. Ceci n'est pas le cas et devra être expliqué dans des expériences futures. Il semble cependant que des problèmes statistiques, i.e. pas assez de grains mesurés, puissent biaiser la mesure.

9.2.2 Positions des grains

L'échantillon de SiO₂ stishovite de la cellule S2 (à 15 GPa) était placé dans un trou de 80 μm de diamètre. L'échantillon de la cellule S3 (à 26 GPa) était dans un trou de 100 μm de diamètre. La position calculée du centre de masse des grains indexés, est représentée sur la figure 9.6.

A 15 GPa (cellule S2), les positions ajustées des 53 grains de l'échantillon, dans le plan perpendiculaire à l'axe des diamants (x_s, z_s) (Fig. 9.6a), varient entre environ -150 et 100 μm selon x_s et entre -80 et 75 μm selon z_s . Selon la direction de compression y_s

(Fig. 9.6b), les positions ajustées sont entre -700 et $500 \mu\text{m}$.

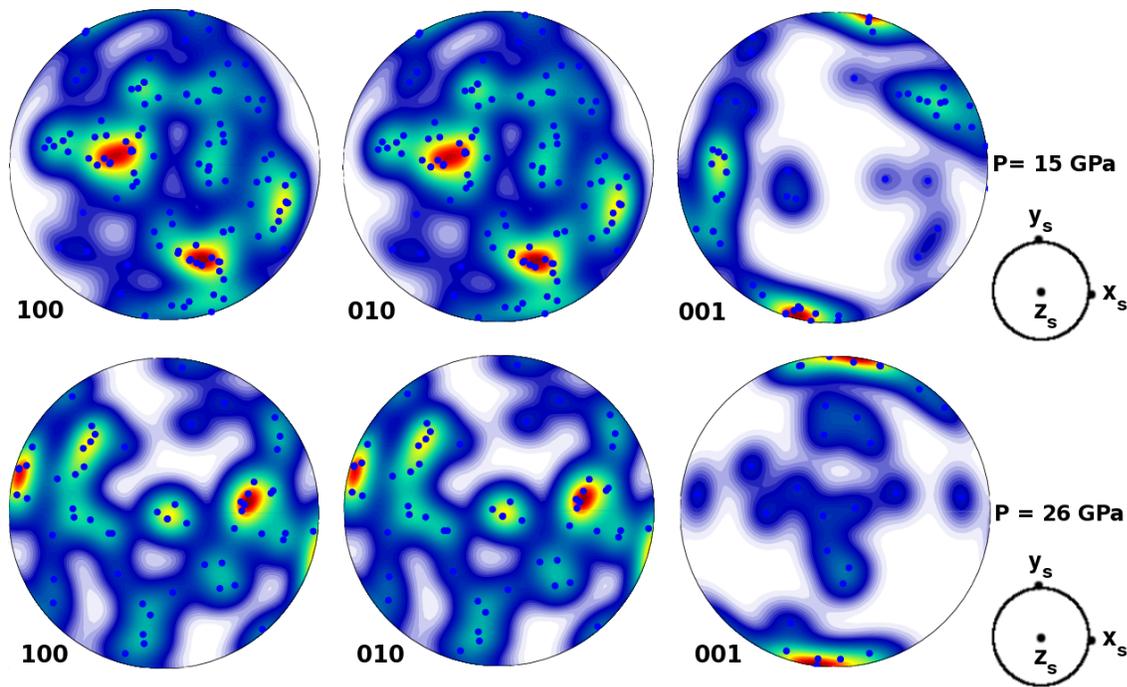


FIG. 9.5: Figures de pôles des axes $[100]$, $[010]$ et $[001]$, présentant l'orientation des grains indexés à 15 et 26 GPa, dans le repère de l'échantillon. La direction de compression est parallèle à y_s . Les points sur la figure représentent l'orientation de chaque grain. Les couleurs sont recalculées à partir d'une fonction de distribution d'orientation ajustée à partir de l'orientation de chaque grain.

A 26 GPa (cellule S3), les positions ajustées des 28 grains, dans le plan perpendiculaire à l'axe des diamants (Fig. 9.6c), varient de -190 à $160 \mu\text{m}$ selon x_s et de -75 à $75 \mu\text{m}$ selon z_s . Selon la direction de compression y_s (Fig. 9.6d), les positions ajustées sont entre -550 et $500 \mu\text{m}$.

Dans les deux cas, à 15 et 26 GPa, les positions ajustées selon les directions perpendiculaires, horizontalement et verticalement, à l'axe des diamants (axe de compression), s'étalent sur un diamètre qui dépasse le diamètre dans lequel se trouve l'échantillon. Les erreurs sont encore plus marquées selon la direction de compression y_s .

Contrairement aux résultats obtenus pour $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ (§ 9.1.2), les positions ajustées des grains de la stishovite montrent des erreurs significatives selon les directions perpendiculaires à la direction de compression.

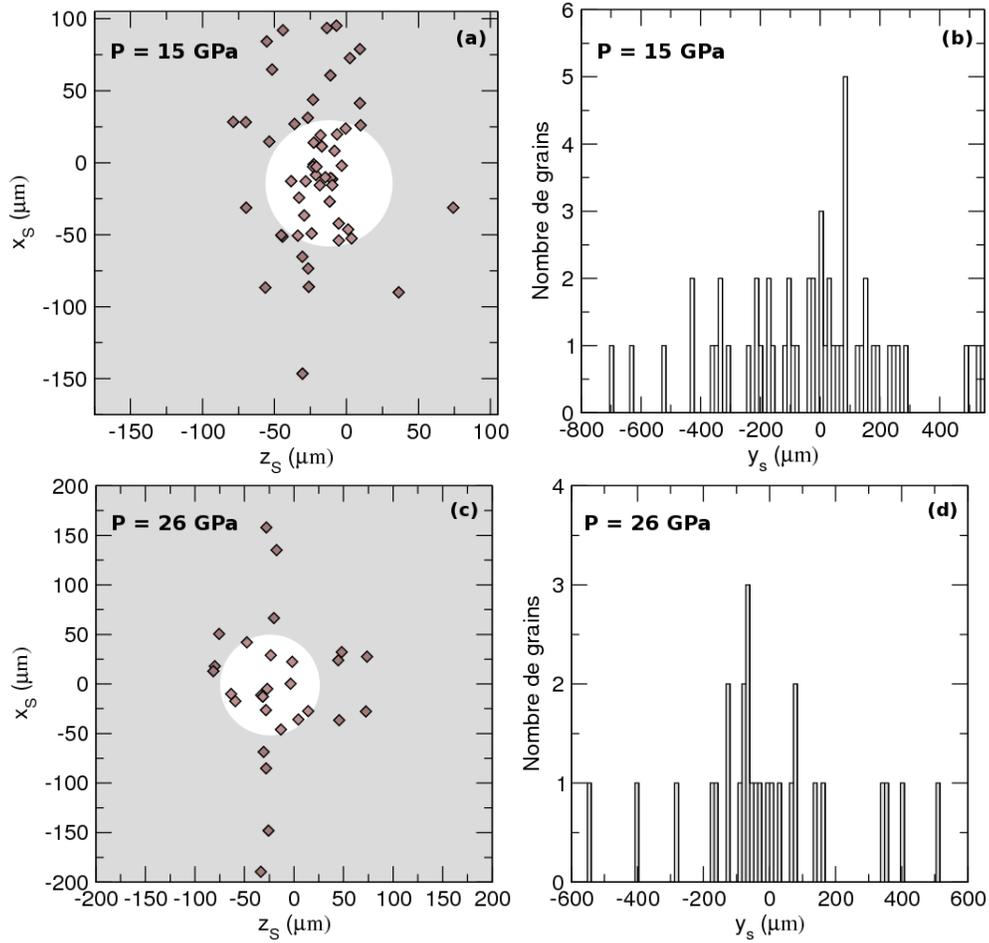


FIG. 9.6: Positions des 53 et 28 grains indexés de la stishovite à 15 et 26 GPa, respectivement. Les grains de l'échantillon sont placés dans le trou du joint, dans le plan (x_s, z_s) , et entre les 2 diamants, selon y_s . La partie grisée est un guide visuel montrant la taille du trou du joint (80 μm et 100 μm , à 15 et 26 GPa respectivement).

9.2.3 Contraintes subies par les grains

Les contraintes dans les grains ont été calculées à partir des constantes élastiques de la stishovite à 12 GPa (Jiang *et al.*, 2009). Les figures 9.7 et 9.8 montrent ces contraintes dans le repère de l'échantillon, à 15 (cellule S2) et 26 GPa (cellule S3) respectivement.

Nous pouvons encore une fois remarquer que la distribution des contraintes est très hétérogène. Des erreurs importantes existent probablement sur ces valeurs. Toutefois, l'hétérogénéité plus étalée selon y_s et le signe de la moyenne de $\sigma_{y_s y_s}$ montrent bien que l'axe de compression est selon cette direction.

La procédure d'estimation d'un tenseur de déformation locale pour chaque grain est au point mais nécessite sûrement une amélioration. A l'avenir, il sera nécessaire d'améliorer l'application de la diffraction 3D en cellule diamants : de l'utilisation de cellules avec une large ouverture à la mise en place de meilleures techniques permettant l'estimation de ces erreurs, ou encore l'analyse des données à l'aide de fonctions de distribution de déformation de réseau.

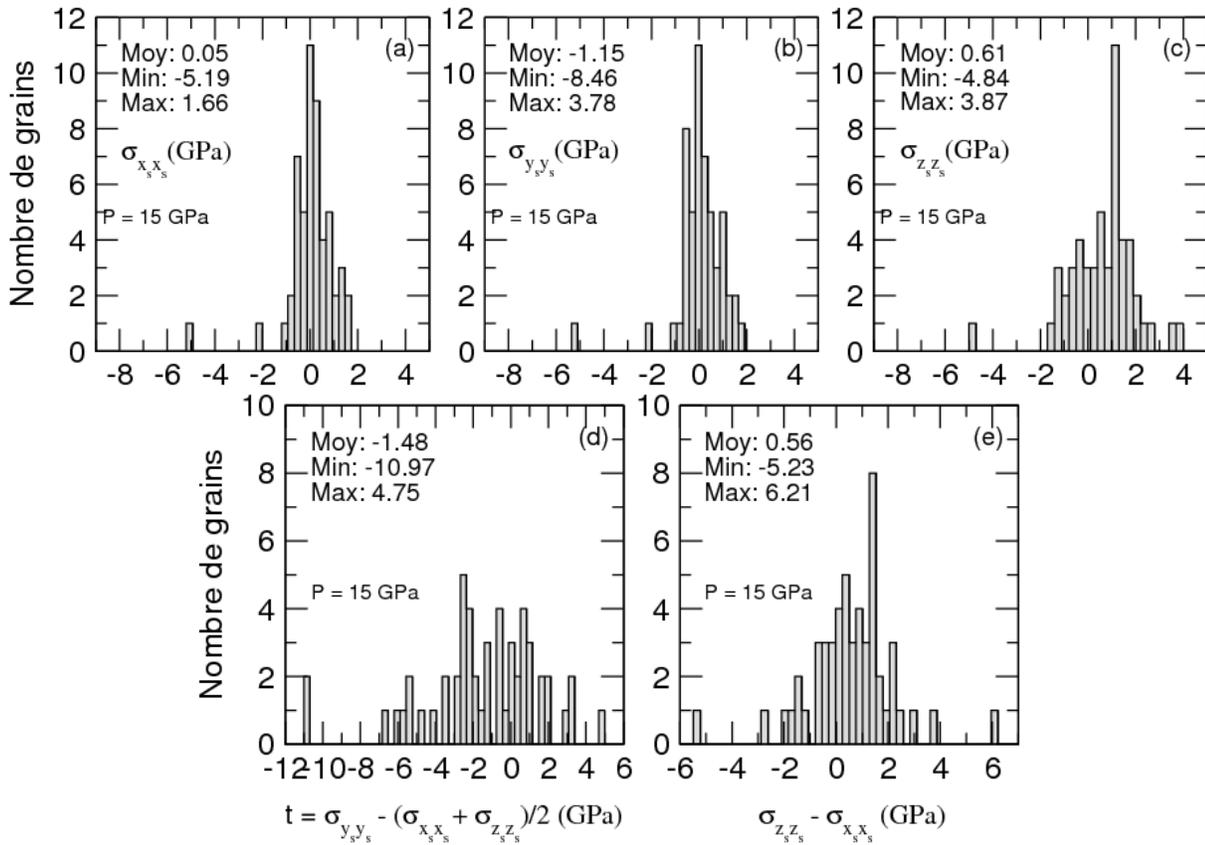


FIG. 9.7: Distribution des contraintes de la stishovite à 15 GPa dans le repère de l'échantillon. b) σ_{22} est la contrainteContrainte!stishovite axiale imposée par les diamants (direction de compression) a) c) σ_{11} et σ_{33} sont les contraintesContrainte!stishovite radiales imposées par le joint. d) Contraintes différentielles ($t = \sigma_{22} - (\sigma_{11} + \sigma_{33})/2$). e) Contraintes latérales ($\sigma_{33} - \sigma_{11}$).

La procédure d'indexation pourrait aussi être améliorée. La prise en compte de la position du centre de masse des grains et de l'effet de contraintes devrait être ajouté à l'algorithme d'indexation dans ImageD11.

Nous avons vu que la méthode développée ici a donné des résultats plus corrects sur la post-perovskite que sur la stishovite. En effet, les données de diffraction de la stishovite ne

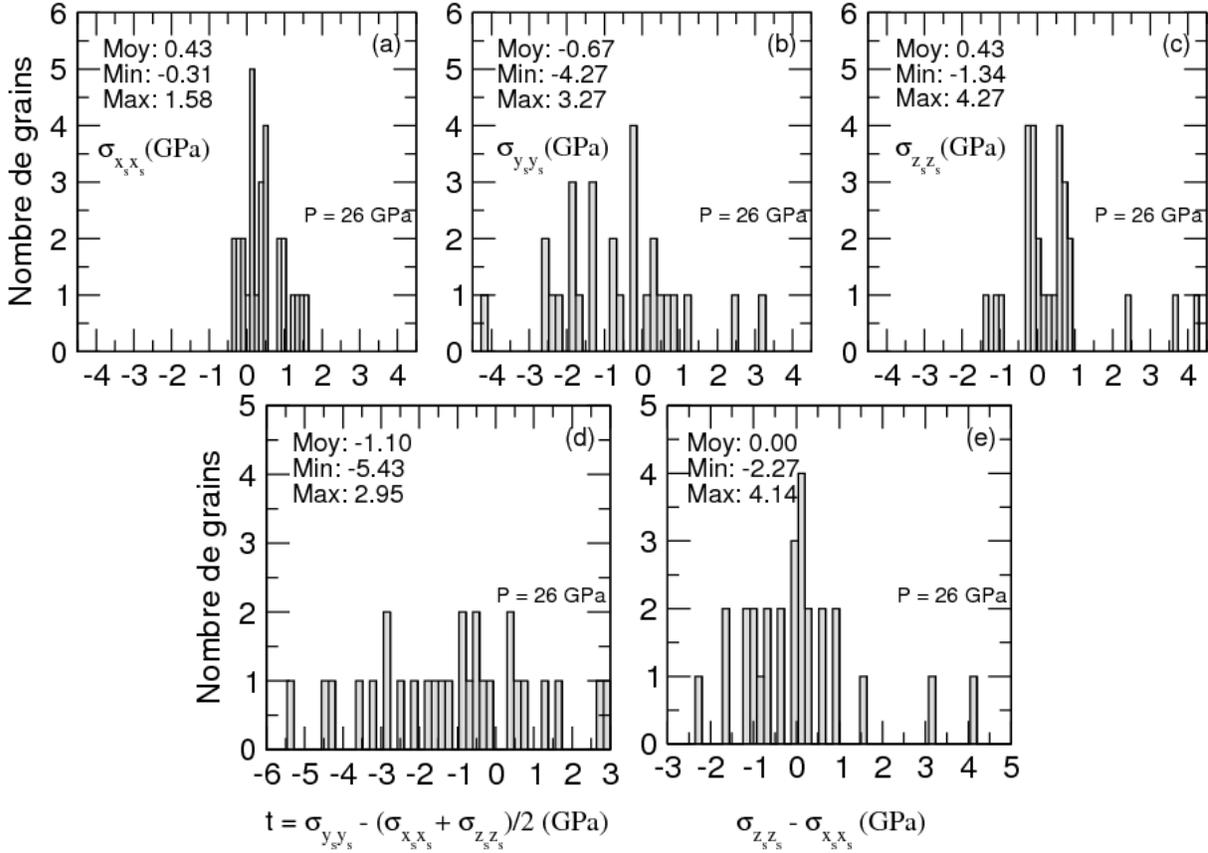


FIG. 9.8: Distribution des contraintes de la stishovite à 26 GPa dans le repère de l'échantillon. b) σ_{22} est la contrainte axiale imposée par les diamants (direction de compression) a) c) σ_{11} et σ_{33} sont les contraintes radiales imposées par le joint. d) Contraintes différentielles ($t = \sigma_{22} - (\sigma_{11} + \sigma_{33})/2$). e) Contraintes latérales ($\sigma_{33} - \sigma_{11}$).

présentaient pas suffisamment de taches distinctes (e.g. Fig 5.7a), contrairement à celles de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ (e.g. Fig 5.5a). Les grains des échantillons de la stishovite n'étaient probablement pas assez gros pour donner des taches intenses et distinctes, ce qui affecte la procédure de filtrage (§ 7.1). De plus, nous avons rencontré des problèmes lors de l'alignement de la cellule sur l'axe de rotation du support mobile.

Quatrième partie

Analyse fine des profils de pics de diffraction

L'analyse de profils de pics de diffraction, XLP pour X-ray Line Profile Analysis, est l'une des premières techniques de détermination de microstructure développée dans les années 1920 (Becker, 1927). Ses résultats incertains et les difficultés d'analyse et d'interprétation ont limité son application pendant une cinquantaine d'années. Cette technique a connu un regain d'intérêt après l'amélioration technologique de sources de rayons-X et l'avancée de la théorie de diffraction des cristaux contenant des défauts. Ces avancées, ainsi que les progrès informatiques, en ont fait une des méthodes les plus efficaces, après le MET, pour la caractérisation de microstructure de matériaux cristallins.

Plusieurs paramètres physiques de matériaux cristallins peuvent être étudiés à partir des profils de pics de diffraction. De l'étude de la taille de grains (e.g. Gubicza *et al.*, 2000; Ribárik *et al.*, 2001; Borbély & Groma, 2001; Scardi & Leoni, 2002; Ribárik *et al.*, 2004) et leur distribution (e.g. Scardi *et al.*, 2005) à l'étude des dislocations (e.g. Groma *et al.*, 1988; Cordier *et al.*, 2004b; Couvy *et al.*, 2004; Dragomir *et al.*, 2005; Kaganer *et al.*, 2005; Ungár *et al.*, 2010), des défauts planaires (e.g. Scardi & Leoni, 1999; Balogh *et al.*, 2006, 2008, 2009) ou encore ponctuels (e.g. Ungár *et al.*, 2007b). Cette technique a été récemment appliquée à des grains extraits à partir de la diffraction X-3D (Ungár *et al.*, 2010).

Nous allons présenter dans cette partie un résumé de l'aspect théorique, ainsi que l'aspect expérimental et numérique développé pour l'analyse des profils de pics de diffraction en termes de densité et de caractère de dislocations. Cet aspect a été développé par l'équipe du professeur Tamás Ungár de Budapest, et appliqué, dans le cadre de notre collaboration, aux matériaux "sous hautes pressions" étudiés dans ce projet.

Chapitre 10

Modèle théorique

Les mesures de diffraction X, en dispersion angulaire, permettent d'accéder aux profils des intensités $I(2\theta)$ des différentes réflexions de Bragg. Selon la théorie cinématique de la diffraction, un pic de diffraction d'un échantillon "parfait", sans aucune source de déformation, avec une taille de grains supérieure à quelques micromètres et sans aucun effet de l'instrument de mesure, est représenté par une fonction de Dirac en $2\theta_B$, l'angle de diffraction en position exacte de Bragg (Warren, 1969). Les écarts à ce profil "parfait" dépendent de la taille des cristallites de l'échantillon, de leur déformation ainsi que de l'instrument de mesure.

Il existe différentes sources de déformation : les dislocations, les fautes d'empilements, les macles, les joints de grain, les contraintes internes, les défauts ponctuels, les hétérogénéités chimiques, les précipités, les inclusions, etc. Leur présence est à l'origine d'un champ de déplacement de la structure cristalline, et par conséquent des écarts au profil "parfait" se manifestant sous forme d'un élargissement du pic ou d'une anisotropie de cet élargissement (§ 10.2) avec un décalage et une asymétrie du pic par rapport à $2\theta_B$ (Ungár, 2004) (Fig. 10.1).

Les dislocations sont des défauts qui jouent un rôle très important dans la déformation plastique. Les défauts planaires (fautes d'empilements et macles par exemple) ne perturbent le réseau cristallin qu'au voisinage de leur surface, et les défauts ponctuels sont caractérisés par un champ de déformation variant en $\frac{1}{r^3}$ avec la distance au défaut. Les dislocations, elles, induisent un champ de déformation qui décroît en $\frac{1}{r}$ avec la distance

au coeur de la dislocation (§ 2.2). Elles induisent donc un champ de déformation à longue distance et sont considérées comme une source potentiellement importante de distorsions. Leur existence et leur mobilité permettent d'expliquer les mécanismes physiques de la plasticité des matériaux cristallins.

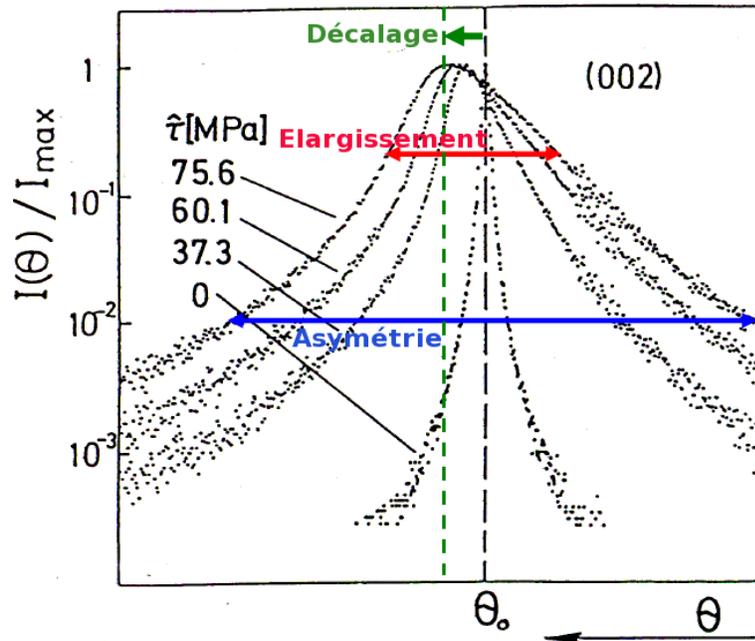


FIG. 10.1: Le profil du pic (002) montre un élargissement asymétrique et décalé en 2θ qui augmente avec la contrainte appliquée. Exemple de Mughrabi *et al.* (1986).

Dans ce projet, nous nous sommes intéressés aux dislocations (§ 2.1.4). L'effet des autres défauts cristallins sur les profils de diffraction ne sera pas discuté mais le lecteur peut se référer par exemple aux articles de Balogh *et al.* (2006), Ungár *et al.* (2007b), Ungár *et al.* (2007a) et Balogh *et al.* (2008).

Tous les échantillons étudiés sont composés de cristallites de taille suffisamment grande. Nous avons donc négligé l'effet de taille (§ 11.4) et nous ne nous sommes intéressés qu'aux profils des pics de diffraction résultant des dislocations présentes dans l'échantillon et de l'effet de l'instrument de mesure.

10.1 Élargissement dû aux dislocations

Considérons un cristal parfait* dans lequel une famille de plans réticulaires, en condition de Bragg, subit le phénomène de diffraction dans une direction faisant exactement $2\theta_B$ avec le faisceau transmis (Fig 10.2a).

En présence de dislocations, l'arrangement cristallin est perturbé. Le champ de déplacement résultant est à l'origine d'un relâchement des conditions exactes de Bragg. Le phénomène de diffraction n'est plus limité à une direction faisant $2\theta_B$ avec le faisceau transmis comme dans le cas du cristal parfait, mais est étendu sur un petit domaine en $2\theta_B \pm \Delta 2\theta$ (Fig 10.2b).

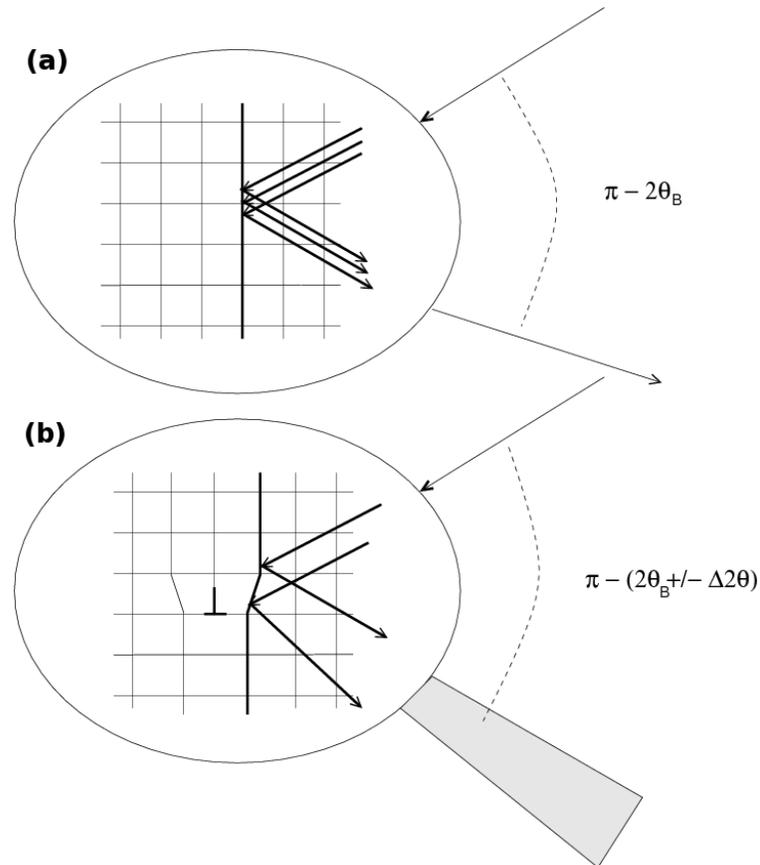


FIG. 10.2: (a) Cas d'un cristal parfait. La diffraction se fait en condition exacte de Bragg, en $2\theta_B$, avec θ_B l'angle de Bragg. (b) Même cristal, en présence d'une dislocation coin. La diffraction a lieu sur un volume à proximité de $2\theta_B$: en $2\theta_B \pm \Delta 2\theta$.

*Nous considérons aussi un instrument de mesure parfait.

Plusieurs méthodes ont été développées afin de séparer l'effet de taille des cristallites et l'effet de déformation dans l'analyse des profils des pics de diffraction. La méthode utilisée dans ce projet, est basée sur la théorie de Warren & Averbach (1952).

10.1.1 Méthode de Warren & Averbach

Les défauts cristallins présents dans un cristal introduisent un terme supplémentaire (un déphasage) dans l'expression de l'intensité totale diffractée par ce même cristal supposé parfait. Afin de comparer les intensités mesurées ($I(2\theta)$) avec la théorie, il est pratique de convertir la variable 2θ en une variable de l'espace réciproque comme G , par exemple, où $G = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ est le module du vecteur de diffraction, et λ la longueur d'onde des RX incidents. En présence de défauts, l'intensité devient :

$$I(G) = F^2 \sum_{mm'}^{cristal} \exp [i2\pi \mathbf{G} \cdot (\mathbf{R}_m^0 - \mathbf{R}_{m'}^0)] \exp [i2\pi \mathbf{G} \cdot (\delta \mathbf{R}_m - \delta \mathbf{R}_{m'})], \quad (10.1)$$

où F est le facteur de structure. \mathbf{R}_m^0 et $\mathbf{R}_{m'}^0$ sont les vecteurs positions de deux mailles élémentaires du cristal sans défauts cristallins, $\delta \mathbf{R}_m$ et $\delta \mathbf{R}_{m'}$ sont les vecteurs déplacements dûs aux défauts avec $\delta \mathbf{R}_m - \delta \mathbf{R}_{m'} = \Delta \mathbf{u}$, \mathbf{u} étant le champ de déplacement. Les indices m et m' sont des triplets entiers définissant les coordonnées de ces deux mailles selon les trois axes cristallographiques du cristal (Fig. 10.3a)). Enfin, $\exp [i2\pi \mathbf{G} \cdot (\delta \mathbf{R}_m - \delta \mathbf{R}_{m'})]$ est le terme supplémentaire introduit par la présence des défauts. Les vecteurs positions de la m -ième et la m' -ième maille du cristal contenant des défauts sont alors définis par :

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_m &= \mathbf{R}_m^0 + \delta \mathbf{R}_m \\ \mathbf{R}_{m'} &= \mathbf{R}_{m'}^0 + \delta \mathbf{R}_{m'} \end{aligned} \quad (10.2)$$

Warren & Averbach (1950) ont montré que dans le cas d'un élargissement dû à un effet de taille ou à la déformation, le profil d'un pic de diffraction $I(G)$ peut être représenté par une série de Fourier :

$$I(s) = N \sum_{n=-\infty}^{+\infty} [A(L) \cos 2\pi Ls + B(L) \sin 2\pi Ls], \quad (10.3)$$

où N est le nombre de mailles du cristal, $n = m_3 - m'_3$, avec m_3 et m'_3 les indices des deux mailles m et m' dans la direction de \mathbf{G} , L est la variable de Fourier définie par

$\mathbf{L} = \mathbf{R}_{m_3}^0 - \mathbf{R}_{m'_3}^0 = n\mathbf{a}_3$ (Warren, 1959), avec n un entier et \mathbf{a}_3 est le vecteur unitaire de la variable de Fourier dans la direction du vecteur de diffraction tel que :

$$a_3 = \frac{\lambda}{2(\sin \theta_2 - \sin \theta_1)}, \quad (10.4)$$

où le profil d'un pic est mesuré entre $2\theta_2$ et $2\theta_1$. La variable de l'intensité est exprimée cette fois en s , défini dans le réseau réciproque comme l'écart à la position exacte de Bragg :

$$s = G - G_B \approx \frac{2 \cos \theta_B}{\lambda} \Delta\theta, \quad (10.5)$$

avec $G_B = \frac{2 \sin \theta_B}{\lambda}$ le module du vecteur de diffraction à la position exacte de Bragg $2\theta_B$.

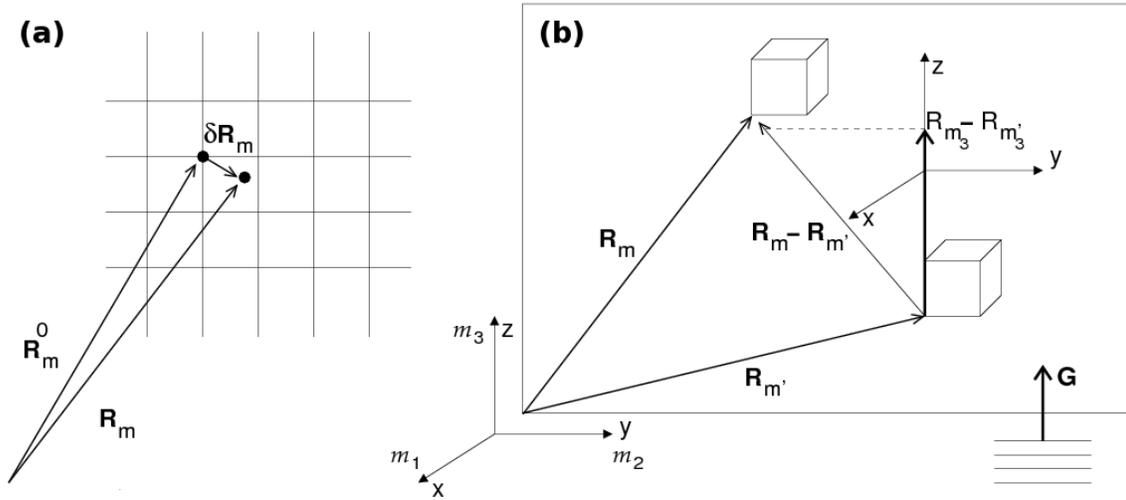


FIG. 10.3: (a) Dans un cristal contenant des défauts, la m -ième maille subit un déplacement δR_m par rapport à sa position idéale R_m^0 . (b) Vecteurs positions, R_m et $R_{m'}$, de deux mailles d'un cristal contenant des défauts. Dans le terme supplémentaire de l'équation 10.1, n'intervient que la composante selon la direction du vecteur de diffraction \mathbf{G} , donc $R_{m_3} - R_{m'_3}$.

Après plusieurs simplifications, et après avoir négligé le terme en \sin^\dagger , Warren & Averbach (1952) ont montré que dans le cas où les deux effets existent simultanément, ils peuvent être séparés. Ils ont montré que la transformée de Fourier $A(L)$ d'un profil de pic de diffraction X est le produit des coefficients de chaque effet :

$$A(L) = A^S(L)A^D(L), \quad (10.6)$$

[†]Le terme en \sin a pour effet de décaler la position d'un pic pour un matériau sans défauts. Ce décalage n'a pas été observé dans les mesures effectuées par Warren & Averbach (1950). Ils ont donc négligé ce terme.

où $A^S(L)$ sont les coefficients de l'effet de taille et $A^D(L)$ ceux de l'effet de déformation[‡]. La pente de la courbe $\ln A(L)$ vs. L^2 donne les coefficients de l'effet de déformation à partir desquels la déformation est déterminée (Warren & Averbach, 1952) :

$$A^D(L) = \exp(-2\pi^2 G^2 L^2 \langle \varepsilon_{\mathbf{G},L}^2 \rangle), \quad (10.7)$$

avec $\langle \varepsilon_{\mathbf{G},L}^2 \rangle$ la déformation dépendant du champ de déplacement :

$$\varepsilon_{\mathbf{G},L} = \frac{\frac{\mathbf{G}}{|\mathbf{G}|} \delta \mathbf{R}_{m_3} - \frac{\mathbf{G}}{|\mathbf{G}|} \delta \mathbf{R}_{m'_3}}{L}, \quad (10.8)$$

selon la direction du vecteur de diffraction (Wilkins, 1970a).

10.1.2 Profils de pics en présence de dislocations

Dans un cristal fauté contenant des dislocations, $\langle \varepsilon_{\mathbf{G},L}^2 \rangle$ vaut[§] (Krivoglaz, 1969; Wilkins, 1970a,b; Groma *et al.*, 1988) :

$$\langle \varepsilon_{\mathbf{G},L}^2 \rangle = (b/2\pi)^2 \pi \rho C f(\eta), \quad (10.9)$$

où b est le module du vecteur de Burgers des dislocations, ρ leur densité, C leur facteur de contraste (Ungár & Tichy, 1999; Ungár *et al.*, 1999) (§ 10.2) et $f(\eta)$ une fonction de la déformation appelée fonction de Wilkins, qui dépend de L et de l'arrangement des dislocations. Wilkins (1970b) a déterminé cette fonction pour des dislocations vis. Il a été par la suite démontré qu'elle est aussi valable pour des dislocations coins et mixtes (Kamminga & Delhez, 2000).

A partir des équations 10.7 et 10.9, les coefficients de l'effet de déformation deviennent :

$$A^D(L) = \exp[-(\pi b^2/2)(G^2 C) \rho L^2 f(\eta)] \quad (10.10)$$

La transformée de Fourier inverse de l'équation 10.6, définissant le profil physique d'un pic de diffraction, est une convolution des effets de taille et de déformation et est définie par :

$$I(s) = I^S(s) * I^D(s) \quad (10.11)$$

[‡]Les indices S et D réfèrent à "Size" et "Distortion", respectivement.

[§] $\langle \varepsilon_{\mathbf{G},L}^2 \rangle$ peut être utilisé pour différents types de défauts cristallins. Pour les dislocations, considérées comme la source principale de l'élargissement des pics de diffraction, $\langle \varepsilon_{\mathbf{G},L}^2 \rangle$ est défini par l'équation 10.9.

Ces équations sont utilisées dans le logiciel développé par l'équipe de Tamás Ungár (§ 11.4.2) pour l'ajustement des profils de pics expérimentaux et l'analyse des dislocations. Pour plus de détails concernant la théorie de l'élargissement des profils de pics de diffraction en présence d'un effet de taille et de déformation, se référer par exemple à Warren & Averbach (1950), Warren & Averbach (1952), Krivoglaz & Ryaboshapka (1963), Krivoglaz (1969), Wilkens (1970a), Wilkens (1970b) et Groma *et al.* (1988).

10.2 Anisotropie due à la déformation : concept de facteurs de contraste

L'élargissement des pics de diffraction décrit plus haut, a généralement un comportement anisotrope en fonction des indices h , k et l : ni la largeur ni les coefficients de Fourier des profils de pics de diffraction ne sont une fonction monotone de la norme du vecteur de diffraction ou de son carré (Caglioti *et al.*, 1958; Ungár & Borbely, 1996; Bail & Jouanneaux, 1997; Dinnebier *et al.*, 1999; Stephens, 1999; Scardi & Leoni, 1999; Cerný *et al.*, 2000). Ceci est expliqué par l'anisotropie du champ de déplacement donc de la déformation $\langle \varepsilon_{\mathbf{G},L}^2 \rangle$ (Equ. 10.9). Cette déformation dépend des indices h, k et l (du vecteur de diffraction \mathbf{G}). Cette dépendance est décrite par le facteur de contraste (ou d'orientation) C (Ungár & Borbely, 1996; Ungár & Tichy, 1999) et est prise en compte par $G^2 C$ dans l'équation 10.10 définissant les coefficients de Fourier de l'effet de déformation.

Le facteur de contraste C est fonction de l'orientation du vecteur de diffraction \mathbf{G} , du vecteur de Burgers \mathbf{b} , de la normale au plan de glissement \mathbf{n} et des constantes élastiques du matériau. C est ainsi caractéristique de chaque système de glissement. Il caractérise la sensibilité de la diffraction aux dislocations.

Cette sensibilité apparaît dans le terme supplémentaire de l'équation 10.1. Le déphasage supplémentaire introduit en présence de dislocations n'intervient pas dans l'expression de l'intensité si l'exposant de l'exponentielle du terme supplémentaire vaut 0. La présence de défauts n'affectera alors pas un profil de diffraction donné si le produit scalaire $\mathbf{G} \cdot \mathbf{u} = 0$ ou $2n\pi$.

La présence de dislocations induit un champ de déplacement \mathbf{u} . Comme nous l'avons déjà mentionné au § 2.1.2, la déformation est déterminée par les composantes du tenseur de déformation qui dépend de \mathbf{u} :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (10.12)$$

Dans le cas d'une dislocation vis, le champ de déplacement ne possède une composante non nulle que selon la direction parallèle au vecteur de Burgers \mathbf{b} (§ 2.2). La sensibilité de la diffraction aux dislocations vis dépend alors directement du produit scalaire $\mathbf{G} \cdot \mathbf{b}$ (Fig. 10.4).

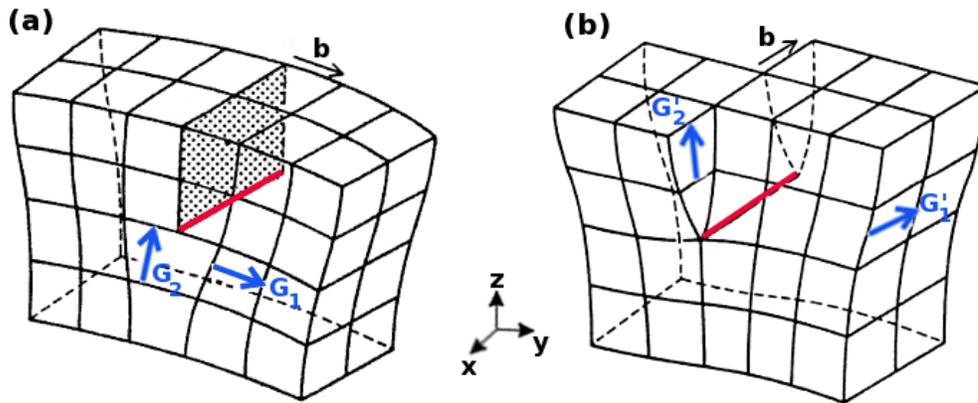


FIG. 10.4: Sensibilité de la diffraction aux dislocations qui dépend de $\mathbf{G} \cdot \mathbf{u}$. (a) Dislocation coin. La direction de la ligne est suivant x et le vecteur de Burgers \mathbf{b} lui est perpendiculaire suivant y , avec $\mathbf{u} \propto \mathbf{b} + \mathbf{b} \wedge \mathbf{l}$. Pour un vecteur de diffraction (\mathbf{G}_2) perpendiculaire à \mathbf{b} , la sensibilité de la diffraction aux dislocations dépend de $\mathbf{G} \cdot (\mathbf{b} \wedge \mathbf{l})$ et donne lieu à un contraste de diffraction résiduel. (b) Dislocation vis. La direction de la ligne et \mathbf{b} sont suivant x , avec $\mathbf{u} \propto \mathbf{b}$. Pour un vecteur de diffraction (\mathbf{G}'_2) perpendiculaire à \mathbf{b} , la dislocation n'est pas visible sur le pic de diffraction résultant et le facteur de contraste correspondant est nul. Dans le cas où $\mathbf{G} \cdot \mathbf{b} \neq 0$ (\mathbf{G}_1 sur (a) et \mathbf{G}'_1 sur (b)), une dislocation vis ou coin est visible sur le pic de diffraction résultant (élargissement du pic) et le facteur de contraste correspondant est élevé.

Dans le cas d'une dislocation coin, le champ de déplacement correspondant comporte un terme colinéaire à \mathbf{b} accompagné d'un second terme parallèle à $\mathbf{b} \wedge \mathbf{l}$ (§ 2.2). La sensibilité de la diffraction aux dislocations coins dépend alors du produit scalaire $\mathbf{G} \cdot \mathbf{u}$.

Lorsque le produit $\mathbf{G} \cdot \mathbf{b} = 0$, le facteur de contraste, décrivant la sensibilité de la diffraction aux dislocations, est alors nul pour des dislocations vis, i.e que la dislocation, de vecteur de Burgers \mathbf{b} , n'a aucun effet sur le profil d'un pic de diffraction. En revanche, pour une dislocation coin, le facteur de contraste n'est pas nul, dû au terme $\mathbf{b} \wedge \mathbf{l}$ (mais reste relativement faible) même si $\mathbf{G} \cdot \mathbf{b} = 0$.

10.3 Méthode qualitative de Williamson-Hall

La procédure de Williamson-Hall (Williamson & Hall, 1953) (Fig 10.5 a)) consiste à tracer la largeur à mi hauteur (FWHM pour Full Width at Half Maximum) des profils de pics expérimentaux normalisés, en fonction de G , où $G = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda}$ (tracé de Williamson-Hall) (Williamson & Hall, 1953). C'est une méthode qualitative pour connaître les causes physiques de l'élargissement des pics de diffraction, qui ne tient pas compte de l'effet du contraste des dislocations sur les pics de diffraction (§ 10.2).

Par analogie avec la méthode de Wilkens (1970b), où l'effet de déformation dépend du facteur G^2C dans l'équation 10.10, l'interprétation de la déformation à partir du tracé de Williamson-Hall modifié peut être aussi effectuée en terme de facteur de contraste des dislocations. Pour chaque système de glissement possible, les FWHM sont tracées en fonction de G^2C , où C sont les facteurs de contraste théoriques de chaque pic. Ceux qui montrent un comportement quasi-linéaire des FWHM en fonction de G^2C (Ribárik *et al.*, 2001; Ungár *et al.*, 2001), correspondent alors au système de glissement activé.

Sur la figure 10.5 b), nous avons tracé, pour un des grains étudiés, la largeur des pics en fonction de G^2C . Les facteurs de contraste utilisés sont ceux qui correspondent à un système de glissement sélectionné comme actif dans ce grain à partir de la méthode de Warren & Averbach (1952) utilisée dans le logiciel CMWP (§ 12.2). Cette procédure montre effectivement un comportement quasi-linéaire des FWHM.

Le tracé de Williamson-Hall modifié (Ungár & Borbely, 1996) (Ungár & Borbely, 1996) (Fig 10.5 b)) permet également d'estimer la taille des cristallites de l'échantillon étudié. A $G = 0$, aucun effet d'élargissement dû aux dislocations n'est présent. La valeur de la FWHM n'est due qu'à la taille du grain et est égale à $\frac{0.9}{D}$ où D est la taille de grain (formule de Scherrer, 1918). Cette valeur est déterminée par extrapolation des données mesurées vu qu'il n'existe pas de pic de diffraction à $G = 0$.

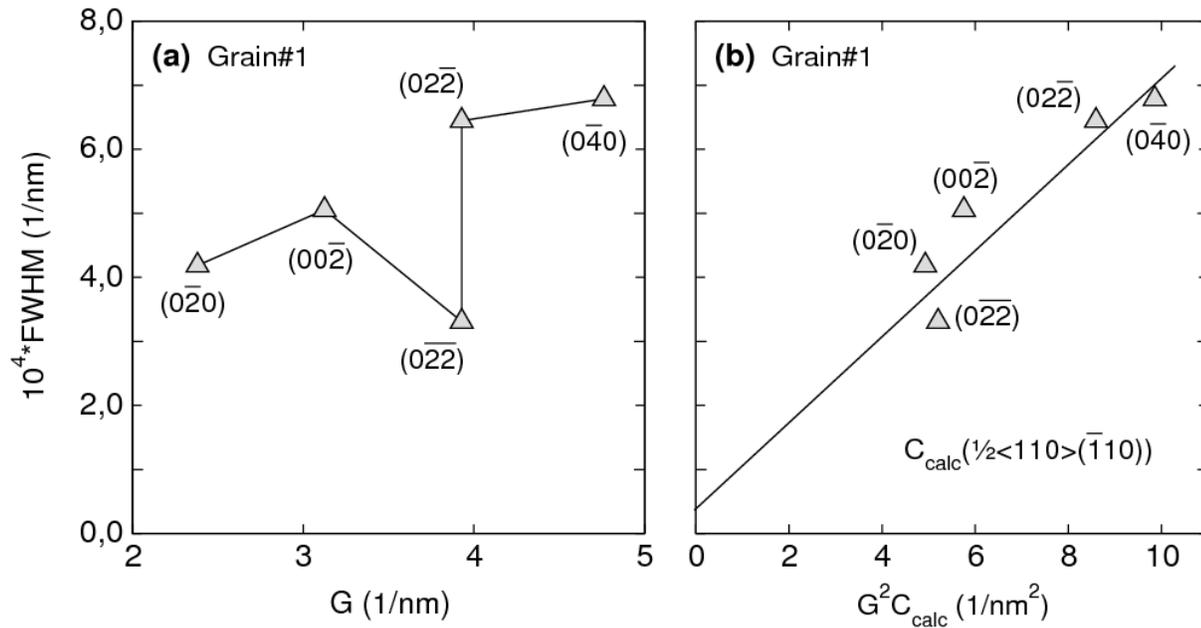


FIG. 10.5: Exemple de (a) Tracé de Williamson-Hall et (b) tracé de Williamson-Hall modifié du grain#1 de l'échantillon de MgGeO₃-pPv. Ils représentent la FWHM des profils de pics recomposés (§ 11.4) en fonction de $G = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ et $G^2 C$, respectivement. θ est l'angle de Bragg, λ la longueur d'onde et C le facteur de contraste théorique calculé pour le système de glissement $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle(\bar{1}10)$, identifié comme système de glissement activé dans ce grain (§ 13.5.1). Dans (a), la largeur à mi hauteur des pics de diffraction n'est pas une fonction monotone des hkl . Dans (b), ce comportement est corrigé, la FWHM varie ainsi quasi-linéairement avec les indices hkl . L'intersection de la régression avec l'axe des ordonnées donne une estimation de la taille du grain étudié.

La pente de la courbe donne aussi une information qualitative sur l'effet de déformation et peut être interprétée quantitativement pour déterminer la densité de dislocations. Toutefois, il est préférable de déterminer ces informations quantitatives à partir de la méthode de Warren & Averbach (1952). En effet, les méthodes de Williamson-Hall ne se basent que sur la largeur des profils de pic de diffraction et ne tiennent pas compte de la forme du pic comme dans le cas de la méthode de Warren & Averbach (1952) dé-

crite précédemment. La largeur ne constitue qu'une partie des informations nécessaires à l'étude de la microstructure. Toutefois, ces méthodes restent très efficaces pour une analyse qualitative des matériaux.

Chapitre 11

Analyse expérimentale et facteurs de contraste

11.1 Données haute résolution : Corrélation

Comme nous l'avons déjà expliqué au chapitre 5, la technique d'analyse des dislocations à partir de l'élargissement des pics de diffraction nécessite des données obtenues sur monocristaux. En effet, il s'agit de reconstruire un champ de déformation anisotrope de chaque grain, permettant l'analyse de chacun en termes de vecteur de Burgers et de densité de dislocations. C'est pour cette raison que nous avons effectué l'indexation de grains individuels de nos échantillons en position proche du détecteur. Les données collectées en positions lointaines du détecteur permettent, grâce à leur haute résolution angulaire, d'analyser les largeurs des pics de diffraction.

Nous avons développé un algorithme pour corrélérer les taches de diffraction de haute résolution à celles du détecteur en position proche afin d'identifier les taches de haute résolution diffractées par les grains indexés.

La translation en F_z du détecteur, en position lointaine, se fait parallèlement à l'axe z (Fig.11.1b). La translation en y_3 (Fig.11.1), s'effectue sur un cercle de centre $S(x_l = 0, y_l = 0, z_l = 0)$ et de rayon SD (distance entre l'échantillon et la tache sur le détecteur en position lointaine). De plus, la translation en x_2 n'est pas exactement parallèle au faisceau incident.

A partir des positions du détecteur, proche et lointaines, nous avons calculé les corrections nécessaires sur les positions des taches de haute résolution, dues aux translations en y_3 et x_2 . Les positions corrigées de ces taches ont ensuite été projetées sur un détecteur virtuel (Fig.11.1b), parallèle au détecteur proche tel que le faisceau transmis traverse son centre.

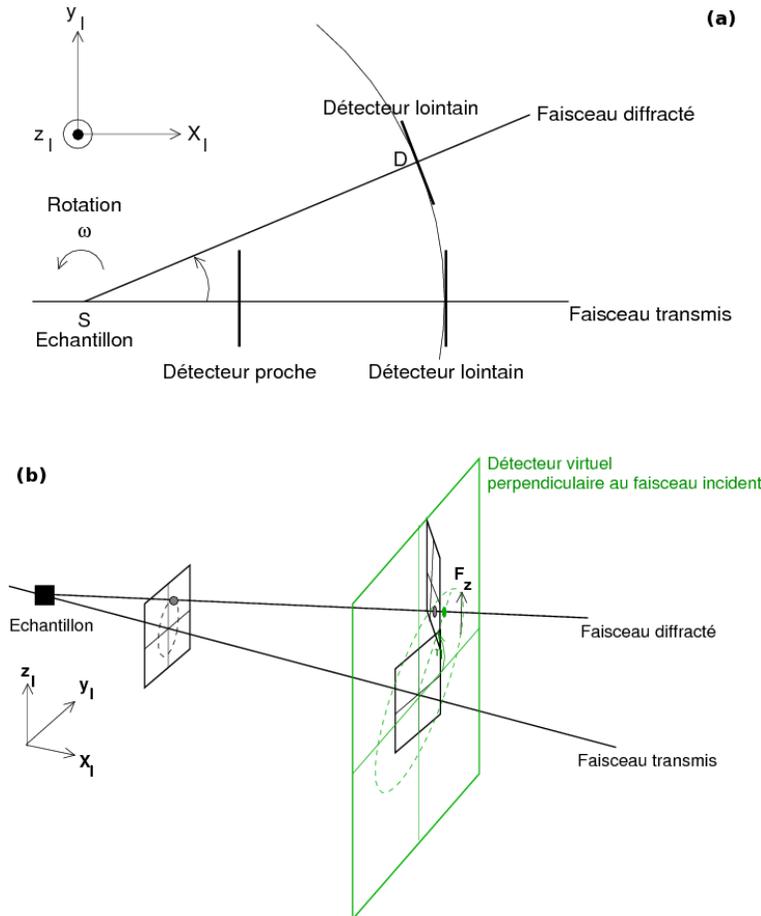


FIG. 11.1: (a) La translation du détecteur selon y_3 se fait suivant un arc de cercle de centre $S(x_l = 0, y_l = 0, z_l = 0)$ et de rayon SD . S est le centre de masse de l'échantillon et D est le centre de masse de la tache sur le détecteur en position lointaine. (b) Toutes les taches de haute résolution sont projetées sur un détecteur virtuel perpendiculaire au faisceau incident. Elles sont ensuite corrélées avec celle du détecteur en position proche afin d'identifier celles qui sont diffractées par les grains indexés.

Tenant compte de la position des taches sur le détecteur en positions proche et lointaine, de la distance entre les deux positions du détecteur, et des angles ω et η attribués à chaque tache (§ 7.3.1), les positions corrigées des taches de haute résolution ont été ajustées afin d'obtenir le plus grand nombre de paires de taches entre détecteur proche

et lointain. La figure 11.2 montre un exemple de corrélation de taches sur les données collectées sur $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à 90 GPa.

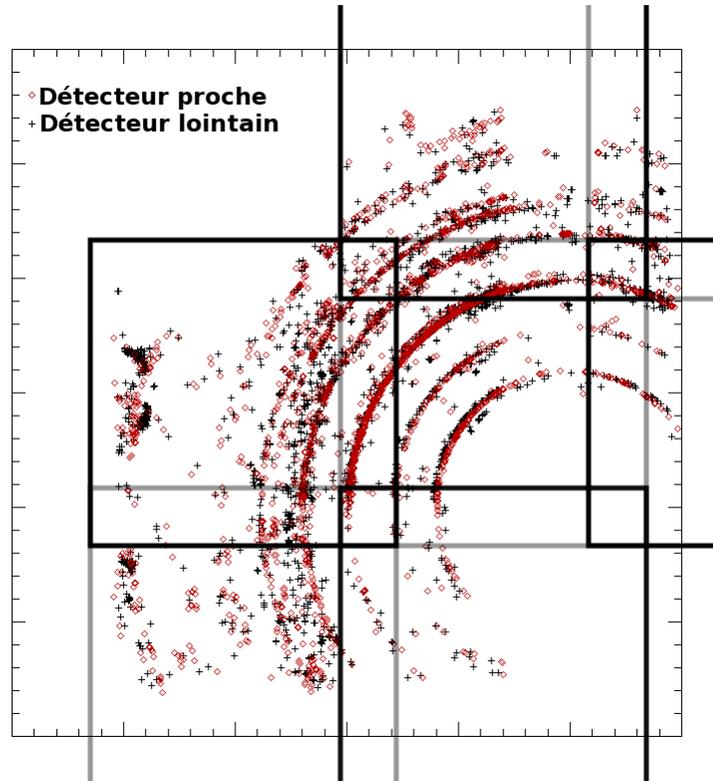


FIG. 11.2: Exemple de corrélation des données en position proche et lointaine du détecteur. Taches de diffraction de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à 90 GPa pour toutes les rotations ω . Les taches pour lesquelles nous n'avons pas trouvé de paires ont été supprimées de la figure. Les cadres indiquent une approximation des différentes positions lointaines du détecteur.

11.2 Distribution d'intensités

Nous utilisons les taches de diffraction de haute résolution et leurs grains d'origine déterminés après corrélation des données du détecteur en positions proche et lointaines (§11.1). Chaque tache est analysée en terme de dislocations à partir de la distribution d'intensité $I(2\theta)$ (Wilkins, 1970b), qui est déterminée en intégrant l'intensité $I(2\theta, \eta, \omega)$ de chacune des taches de haute résolution selon η et ω (Fig. 11.3) :

$$I(2\theta) = \int \int I(2\theta, \eta, \omega) d\eta d\omega \quad (11.1)$$

Nous avons ainsi, pour chacun des grains indexés avec suffisamment de taches de haute résolution, leur profils recomposés et les indices h , k , et l correspondants.

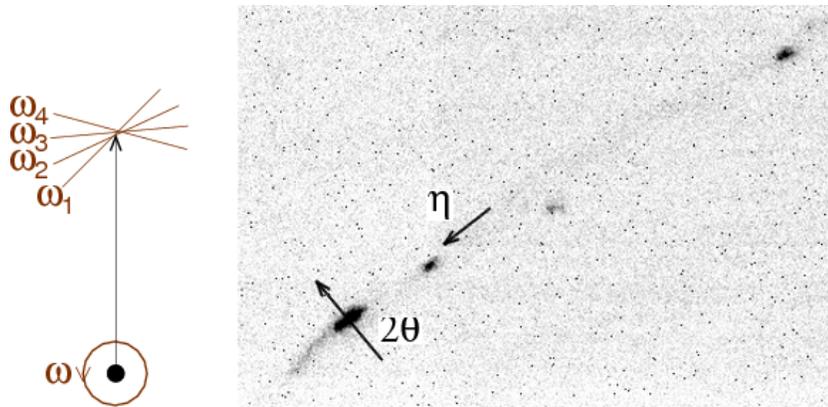


FIG. 11.3: Exemple d'image de détecteur lointain avec des taches de haute résolution. La distribution de l'intensité de chaque tache $I(2\theta)$ est déterminée en intégrant $I(2\theta, \eta, \omega)$ le long de l'anneau de Debye : selon η (l'azimut sur le détecteur) et selon ω (la rotation de la cellule).

La figure 11.4 montre un exemple de profils de pics provenant d'un grain de l'échantillon de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à 90 GPa. Ils sont obtenus à partir de l'intégration de $I(2\theta)$ sur chaque tache de haute résolution appartenant à ce grain. Les plans $(0\bar{2}\bar{2})$ et $(02\bar{2})$ sont des plans équivalents appartenant à la même famille, donc de même 2θ . Nous avons alors exprimé les profils en fonction de ΔG , où $G = 2 \sin \theta / \lambda$, montrant ainsi la largeur de chaque pic.

Les profils recomposés de chacun des grains sont ensuite ajustés (§ 11.4.2) à partir des équations présentées dans le chapitre 10, afin de reconstruire un champ de déformation de chaque grain, permettant de déduire les dislocations dominantes et leur densité, dans chacun.

La largeur d'un pic de diffraction expérimental contient aussi l'effet dû à l'instrument de mesure. Ce paramètre doit être déterminé et pris en compte dans l'ajustement des profils des pics expérimentaux.

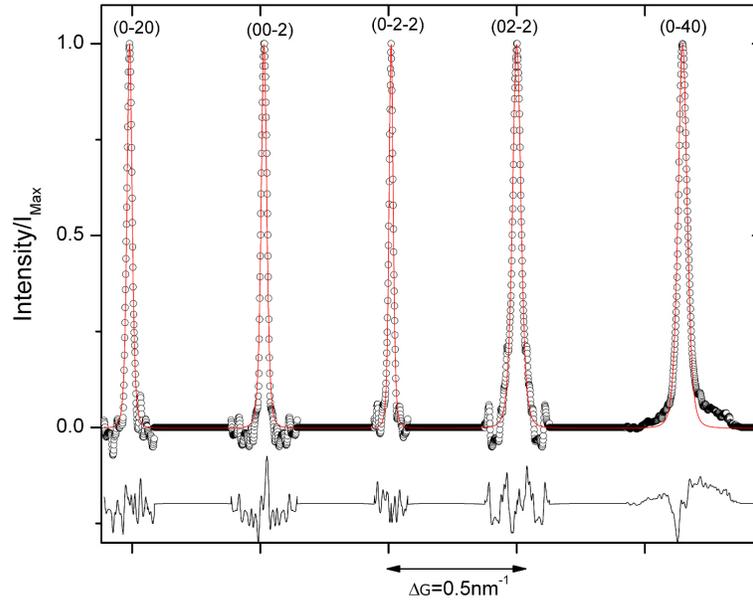


FIG. 11.4: Exemple de profil de pics de diffraction ($I(2\theta)$ normalisées) obtenu sur le grain#1 de l'échantillon de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à 90 GPa. Les cercles sont les points mesurés, et les traits continus sont le profil ajusté (§ 11.4.2) à l'aide du logiciel CMWP (Ribárik *et al.*, 2004). Les profils sont exprimés en fonction de ΔG , où $G = 2 \sin \theta / \lambda$. La ligne en dessous du spectre correspond à la différence entre les intensités mesurées et calculées.

11.3 Élargissement dû à l'instrument de mesure

La largeur observée d'un pic de diffraction dépend de la largeur physique (due à la déformation) et de celle due à l'instrument. Pour des profils de Gaussiennes, la largeur observée vaut :

$$W_{obs}^2 = W_{phys}^2 + W_{inst}^2, \quad (11.2)$$

où W_{obs} est la largeur observée d'un pic expérimental, W_{phys} est sa largeur physique due à la déformation et W_{inst} est celle due à l'instrument. La largeur observée sur le détecteur se traduit par un écart de la position exacte de Bragg (Fig. 11.5). En effet, dans un cristal fauté, une famille de plans réticulaires en condition de Bragg subit le phénomène de diffraction sur un domaine $\Delta 2\theta$. Sur le détecteur en position proche, ce domaine vaut $\Delta 2\theta_p$ et la largeur de la tache sur le détecteur vaut W_{obs} . Cette dernière est identique si le détecteur est placé plus loin. L'élargissement en 2θ (en degrés) est par conséquent différent et vaut $\Delta 2\theta_l$. Il ne dépend que de la distance L entre l'échantillon et le détecteur

et lui est inversement proportionnel.

W_{phys} est identique pour une même tache en position proche et lointaine du détecteur, et ne dépend que de chaque pic (de chaque hkl) : la densité de dislocations reste la même quelle que soit la position du détecteur (il en est de même pour la taille des grains).

La largeur W_{inst}^{px} , mesurée en pixels, ne dépend pas de la position du détecteur. Ceci se traduit par une largeur W_{inst}^{deg} constante. Mesurée en degrés, elle dépend de la distance échantillon-détecteur (L) et est inversement proportionnelle à L . Nous pouvons donc écrire :

$$\frac{W_{inst_p}^{deg}}{W_{inst_l}^{deg}} = \frac{L_l}{L_p}, \quad (11.3)$$

où W_{inst}^{deg} est la largeur instrumentale en degré, et les indices p et l correspondent au détecteur en position proche et lointaine, respectivement.

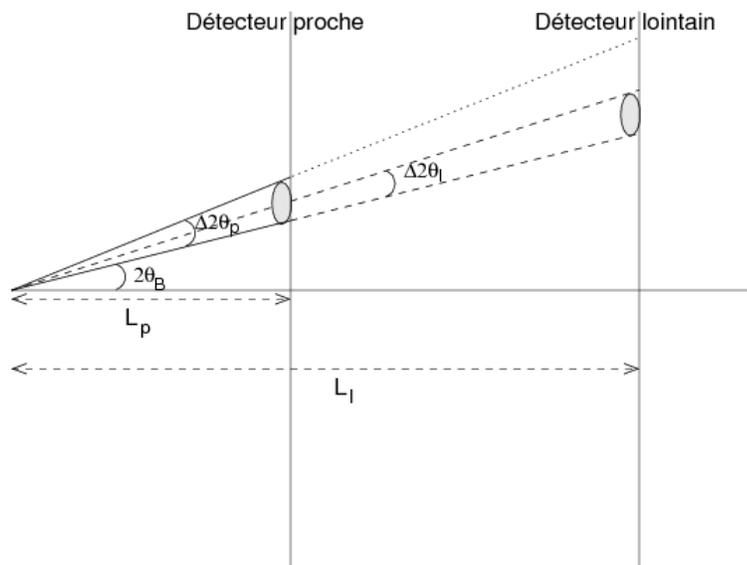


FIG. 11.5: Le système de mesure induit une largeur de pic qui, mesurée en pixels, est fixe. En revanche, mesurée en 2θ (en degrés), elle est inversement proportionnelle à la distance L entre l'échantillon et le détecteur.

A partir des équations 11.2 et 11.3, la largeur due à l'instrument peut être calculée en degré, en position proche et lointaine du détecteur :

$$(W_{inst_p}^{deg})^2 = \frac{(W_{obs_p}^{deg})^2 - (W_{obs_l}^{deg})^2}{1 - \left(\frac{L_p}{L_l}\right)^2} \quad (11.4a)$$

$$(W_{inst_l}^{deg})^2 = \frac{(W_{obs_l}^{deg})^2 - (W_{obs_p}^{deg})^2}{1 - \left(\frac{L_l}{L_p}\right)^2} \quad (11.4b)$$

Exemple de détermination de la largeur instrumentale

Considérons le pic 022 d'un des grains indexés de l'échantillon de $MgGeO_3$ -pPv à 90 GPa (Fig. 11.6a)). La largeur à mi-hauteur de ce profil est égale à $FWHM = 0,055^\circ$. Considérons le même pic, du même grain, obtenu en position lointaine du détecteur, et identifié après corrélation (Fig. 11.6a)). La largeur à mi-hauteur vaut dans ce cas $FWHM = 0,0183^\circ$.

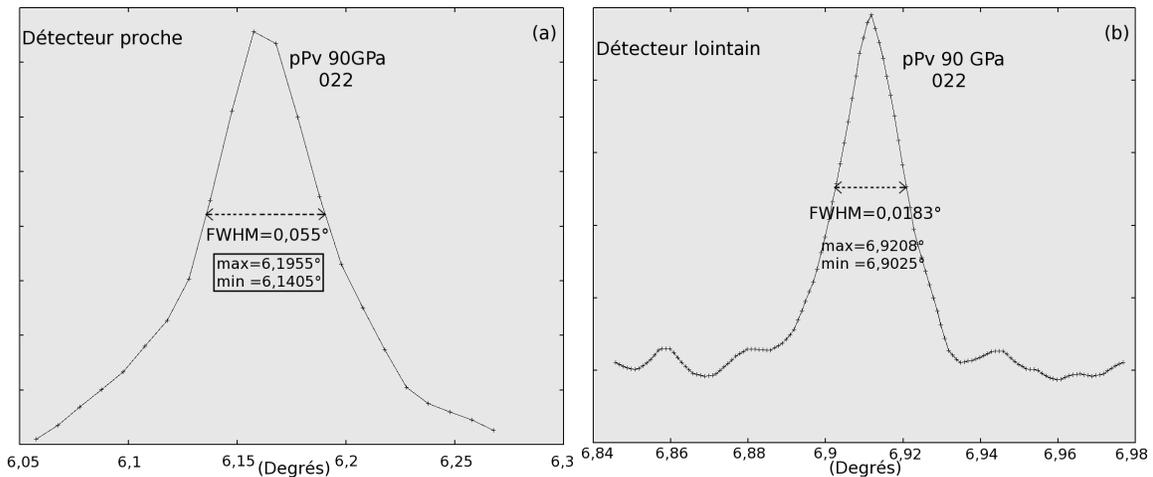


FIG. 11.6: Exemple de calcul de la largeur instrumentale des données de l'échantillon de $MgGeO_3$ -pPv à 90 GPa. Les valeurs en degrés représentées en abscisse ne sont pas interprétées physiquement. Toutefois, elles permettent de déterminer la largeur du pic. (a) Largeur à mi-hauteur de 022 du Grain #6. (b) Largeur à mi-hauteur du même pic de ce grain, obtenue à l'aide de l'intégration de l'intensité de la tache de haute résolution correspondante.

A partir de l'équation 11.4, nous pouvons calculer la largeur instrumentale en positions proche et lointaine du détecteur ainsi que la largeur physique. Ces dernières valent respectivement : $W_{inst_p}^{deg} = 0,052^\circ$, $W_{inst_l}^{deg} = 0,0098^\circ$ et $W_{phys} = 0,0154^\circ$.

Étant donné que la largeur instrumentale W_{inst} , exprimée en pixel, est la même quelle que soit la position du détecteur, elle est alors calculée afin d'être prise en compte dans l'analyse des profils de pics. Avec une taille de pixel de $r = 93,54 \mu\text{m}$, W_{inst}^{px} est calculée à partir de $W_{inst_p}^{deg}$ ou de $W_{inst_l}^{deg}$:

$$W_{inst}^{px} = W_{inst(p,l)}^{deg} \frac{\pi}{180} \frac{L_{(p,l)}}{r} = 1,5 \text{ px} \quad (11.5)$$

11.4 Profils de pics de diffraction

11.4.1 Méthode de Fourier

La méthode de Fourier basée sur la procédure de Warren & Averbach (1952) décrite dans le chapitre précédent, permet d'analyser la transformée de Fourier $A(L)$ d'un profil de pic de diffraction (Equ. 10.6) en tenant compte des expressions de $A^S(L)$ et de $A^D(L)$. La variation des logarithmes des $A(L)$ normalisées, en fonction de G^2 , pour des valeurs équidistantes de $L \in [0, L_{max}]$, donne le tracé de Warren & Averbach (Ribárik, 2008) (Fig.11.7a)) montrant un comportement anisotrope comme c'est le cas du tracé de Williamson-Hall (§ 10.3). Ce comportement est corrigé par le tracé de Warren & Averbach modifié (Fig.11.7b)) en traçant pour chacun des L , $\log A(L)$ en fonction de G^2C (C sont les facteurs de contraste théoriques relatifs à un système de glissement (cf.§ 10.3)).

L'application de cette méthode montre quelques limitations dans certains cas, ne permettant pas la détermination des paramètres de microstructure. Pour plus d'informations sur ce sujet, se référer à Ribárik (2008).

11.4.2 Méthode de Fourier améliorée

L'équipe de Tamás Ungár est une des équipes qui a contribué activement au développement d'une méthode pour l'étude de la microstructure de matériaux cristallins à partir de l'analyse des profils de pics de diffraction. La méthode utilisée est celle de Fourier, mais appliquée à la totalité des profils de pics de diffraction : les transformées de Fourier $A(L)$ des pics expérimentaux sont ajustées simultanément, ne nécessitant pas la discrétisation des valeurs de L (§ 11.4.1). Cette méthode est implémentée dans le logiciel MWP (pour

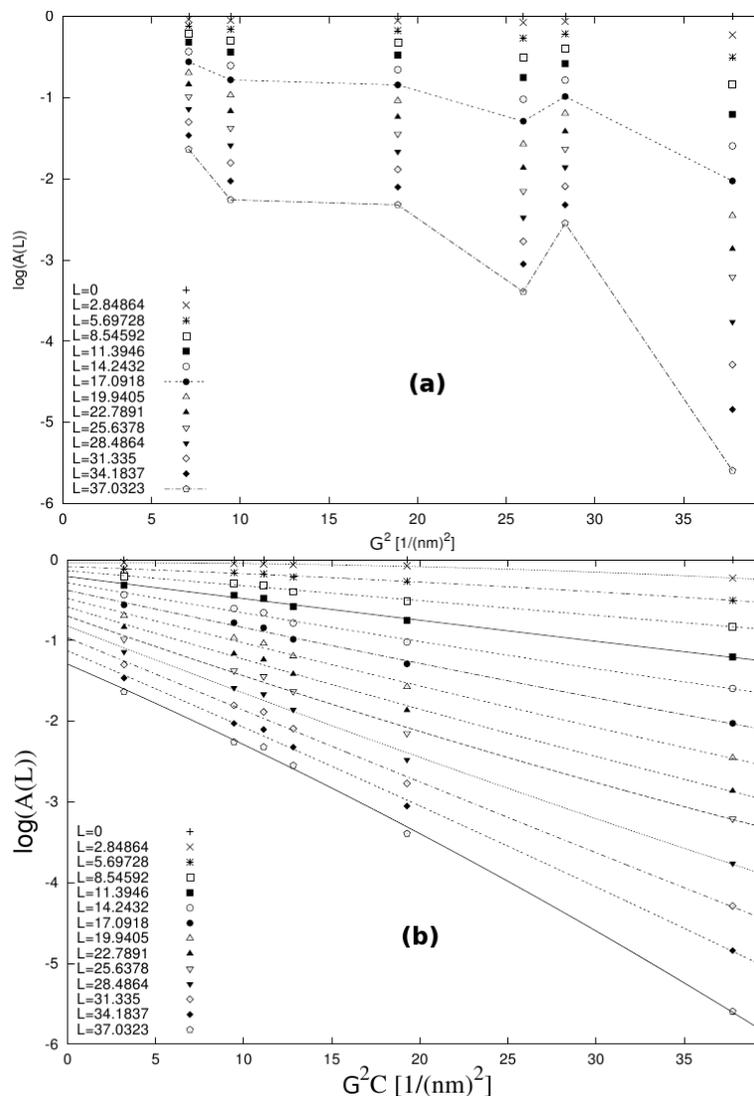


FIG. 11.7: Exemple de (a) tracé de Warren-Averbach et de (b) Warren-Averbach modifié d'un échantillon polycristallin de cuivre (Ungár & Borbely, 1996; Ribárik, 2008).

Multiple Whole Profile) (Ribárik *et al.*, 2001; Ungár *et al.*, 2001).

La méthode a été par la suite améliorée et implémentée dans le logiciel CMWP (pour Convolutional Multiple Whole Profile) (Ribárik *et al.*, 2004), que nous avons utilisé pour nos analyses de dislocations. Alors que la méthode MWP analyse les transformées de Fourier $A(L)$ de chaque pic, la CMWP s'applique directement sur les intensités mesurées et ne nécessite pas la séparation des profils. De plus, l'effet de l'instrument peut être ajouté par convolution (cf. Equ.10.11) au profil (physique) théorique utilisé pour l'ajustement.

Cette méthode a été appliquée pour étudier la microstructure de plusieurs matériaux différents, tels que le nitrure de silicium, la galène, le titane, l'hydrure de magnésium et le zirconium (e.g. Gubicza *et al.*, 2000; Ungár *et al.*, 2002; Ribárik *et al.*, 2005; Dragomir *et al.*, 2005; Fátay *et al.*, 2007; Ungár *et al.*, 2007a) et a été récemment appliqué à des grains de titane extraits à partir de la diffraction X-3D (Ungár *et al.*, 2010).

Effet de taille

Les grains de notre échantillon sont suffisamment grands pour que l'effet de taille sur la largeur des pics de diffraction soit négligé. L'introduction d'un effet de taille dans notre analyse a résulté en une densité de dislocations inférieure à $\sim 10^6 \text{ m}^{-2}$. Cette densité est nettement inférieure à la densité moyenne de $\sim 10^{12} \text{ m}^{-2}$ à partir de laquelle les dislocations ont un effet sur l'élargissement des pics de diffraction (Ungár, 2004).

Nous avons estimé la taille des grains de notre échantillon à l'aide des méthodes de Williamson-Hall décrites dans le § 10.3. La figure 10.5 montre un exemple de ces méthodes. La régression linéaire effectuée sur le tracé de Williamson-Hall modifié (Fig. 10.5b) montre un comportement quasi-linéaire des FWHM en fonction des hkl . L'extrapolation de cette droite en $K = 0$, donne une largeur à mi hauteur d'environ $0,2 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$. Nous avons alors estimé la taille de grain à environ $2 \text{ }\mu\text{m}$ pour l'échantillon de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ (formule de Scherrer (§ 10.3)) et nous avons négligé l'effet de taille durant l'analyse.

Ajustement de profils de diffraction

Avec le logiciel CMWP, nous analysons les profils de pics recomposés et normalisés (§ 11.2), déterminés à partir des taches de diffraction de haute résolution affectés à leurs grains d'origine. Les spectres contenant les profils des pics de diffraction mesurés sont ajustés à partir d'une fonction I_{th} (Equ. 11.6). Cette fonction est la somme d'une ligne de fond (background) et de fonctions théoriques I^{hkl} , contenant les effets de taille et de déformation. Les effets d'autres sources de déformation et de l'instrument peuvent être convolués aux autres effets dans la fonction théorique ajustée (Equ. 11.7).

$$I_{th} = BG(2\theta) + \sum_{hkl} I_{Max}^{hkl} I^{hkl}(2\theta - 2\theta_0^{hkl}), \quad (11.6)$$

$BG(2\theta)$ représente la ligne de fond, I_{Max}^{hkl} est l'intensité du pic, $2\theta_0^{hkl}$ est la valeur de l'angle de diffraction 2θ au centre du pic et I^{hkl} est le profil théorique exprimé sous la forme de l'équation 10.11. Dans notre cas, nous n'avons pris en compte que l'effet dû aux dislocations, auquel a été convolué l'effet de l'instrument. I^{hkl} s'écrit alors sous la forme :

$$I^{hkl} = I_{inst}^{hkl} * I_{disloc}^{hkl}, \quad (11.7)$$

où I_{inst}^{hkl} est le profil instrumental mesuré, déterminé à partir de la largeur instrumentale (§ 11.3) et I_{disloc}^{hkl} représente le profil théorique de déformation due aux dislocations.

Rappelons l'expression de l'équation 10.10 qui représente les coefficients de l'effet de déformation :

$$A^D(L) = \exp \left[- (\pi b^2 / 2) (G^2 C) \rho L^2 f(\eta) \right] \quad (11.8)$$

En tenant compte des équations 11.8 et 11.7, l'équation 11.6 s'écrit :

$$I_{th} = BG(2\theta) + \sum_{hkl} I_{Max}^{hkl} I_{inst}^{hkl} * TF^{-1} \{ (\exp \left[- (\pi b^2 / 2) (G^2 C) \rho L^2 f(\eta) \right]) (2\theta - 2\theta_0^{hkl}) \}, \quad (11.9)$$

Chacun des grains a été analysé avec CMWP, à partir de l'ajustement de l'équation 11.6. Le terme I^{hkl} de cette équation représente la transformée de Fourier inverse de l'équation 11.8 dans laquelle les paramètres de microstructure (C , ρ et η) sont dépendants. Nous ne pouvons alors pas les ajuster simultanément. Nous avons fixé les valeurs de la norme du vecteur de Burgers b^* , de la densité de dislocations ρ^* et des paramètres de la fonction de Wilkens $f(\eta)$. Nous avons ensuite réalisé un ajustement des profils de chaque grain (Equ. 11.6), afin d'ajuster, pour chaque pic de diffraction de chacun de ces grains individuels, un facteur de contraste expérimental C_{exp} satisfaisant l'équation 11.6 (Fig. 11.8). Les facteurs de contraste obtenus sur nos grains seront présentés au chapitre 13.

Les facteurs de contraste C_{exp} décrivent l'anisotropie du champ de déplacement obtenu à partir des profils de pics de diffraction mesurés. Afin d'interpréter l'anisotropie observée, l'effet des dislocations d'un système de glissement donné peut être calculé et représenté par un facteur de contraste théorique C_{th} . Ce dernier est calculé pour chaque type de dislocation potentiel à partir de la théorie de l'élasticité. Pour plus de détails sur le calcul

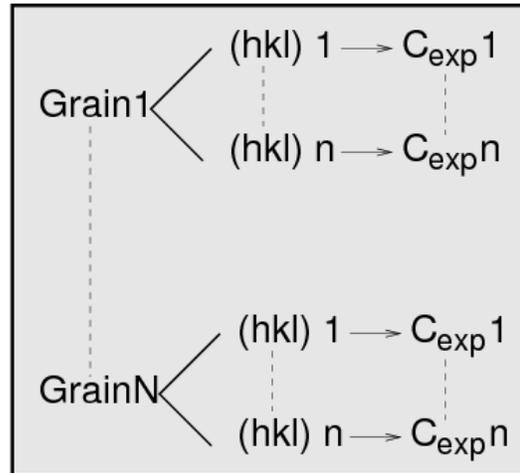


FIG. 11.8: Soit N le nombre de grains étudiés et n le nombre de pics dans chaque grain. A l'aide du logiciel CMWP, pour chacun des N grains, un facteur de contraste expérimental est déterminé pour chaque (hkl) .

des facteurs de contraste théoriques, le lecteur peut se référer au livre de Teodosiu (1982) et à l'article de Borbély *et al.* (2003).

Chapitre 12

Détermination des systèmes de glissement

12.1 Facteurs de contraste théoriques

Borbély *et al.* (2003) ont développé le logiciel ANIZC pour le calcul de facteurs de contraste théoriques, pour des structures cubique, hexagonale et trigonale, à partir des constantes élastiques du matériau, des paramètres de maille et des orientations des vecteurs \mathbf{b} , \mathbf{n} et \mathbf{g} et en se basant sur les théories de Wilkens (1987), Groma *et al.* (1988) et Klimanek & Kuzel (1988). \mathbf{b} , \mathbf{n} et \mathbf{g} sont le vecteur de Burgers de la dislocation, la normale au plan de glissement et le vecteur de diffraction, respectivement. Cordier *et al.* (2004b) et Nyilas *et al.* (2006) l'ont appliqué par la suite à une structure orthorhombique.

Nous pouvons ainsi calculer, pour une structure donnée, et pour chaque système de glissement possible dans cette structure, un facteur de contraste théorique C_{th} pour chaque h, k et l correspondant aux plans de diffraction possibles de cette même structure (Fig. 12.1).

Nous avons vu que l'anisotropie de la largeur à mi hauteur des profils expérimentaux en fonction de G est corrigée en traçant la largeur de chaque pic en fonction de G^2C dans le tracé de Williamson-Hall modifié (§ 10.3). Nous avons également vu que $\log A(L)$ en fonction de G^2 , est aussi corrigée en la traçant en fonction de G^2C dans le tracé Warren-Averbach modifié (§ 11.4.1). Les facteurs de contraste théoriques utilisés dans ces tracés

sont une signature du champ de déplacement permettant d'identifier les dislocations dominantes dans chacun des grains analysés et de remonter ainsi aux systèmes de glissement actifs. Nous allons montrer dans le paragraphe suivant comment les C_{exp} déterminés expérimentalement et décrivant l'anisotropie dans le terme \mathbf{G}^2C de l'équation 11.9, peuvent être comparés aux facteurs de contraste théoriques afin de déterminer les dislocations dominantes.

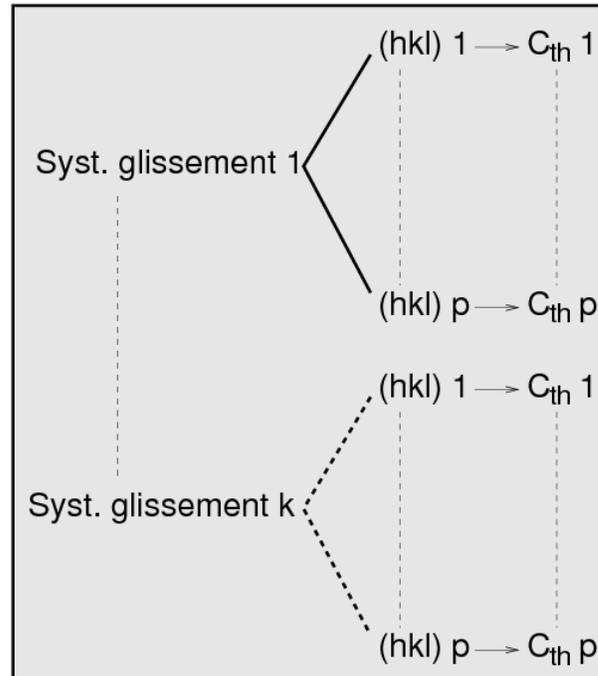


FIG. 12.1: Soit k le nombre de systèmes de glissement possibles dans une structure donnée et p le nombre de réflexions possibles de cette structure. A l'aide de la théorie de l'élasticité, pour chacun des k systèmes de glissement possibles de l'échantillon étudié, un facteur de contraste théorique peut être déterminé pour chaque réflexion (hkl) .

12.2 Optimisation des facteurs de contraste

Les facteurs de contraste expérimentaux C_{exp} décrits dans le chapitre précédent, sont déterminés à partir de l'anisotropie de la déformation observée à partir des pics de diffraction expérimentaux.

Dans notre analyse, nous avons fixé les valeurs des autres paramètres de microstructure pour l'ajustement de ces C_{exp} (§ 11.4.2). Les valeurs numériques obtenues des C_{exp} , sont

reliées à l'élargissement des profils expérimentaux dû aux dislocations, et peuvent être interprétées physiquement en les comparant aux facteurs de contraste théoriques C_{th} de chaque pic pour chaque système de glissement.

Considérons un grain donné, avec N réflexions. Pour chaque système de glissement possible, les facteurs de contraste théoriques $C_{th}(G, n)$ de chacune des N réflexions sont calculés. G est le module du vecteur de diffraction et n le nombre de systèmes de glissement possibles. Ils sont ensuite comparés aux facteurs de contraste expérimentaux $C_{exp}(G)$ à partir de la fonction $SSR(n)$ (pour Sum of the Squared Residuals) suivante :

$$SSR(n) = \sum_G \left[\frac{K_V C_{th}^V(G, n) + K_C C_{th}^C(G, n)}{C_{exp}(G)} - 1 \right]^2, \quad (12.1)$$

avec \sum_G indiquant la somme sur les N réflexions provenant de ce grain et K étant un facteur d'optimisation. Les indices V et C représentent les caractères vis et coin des dislocations, respectivement. En effet, les dislocations sont généralement de caractère mixte, présentant, avec une certaine proportion, les caractères coin et vis. Dans un grain donné, les facteurs de contraste $C_{exp}(G)$ déterminés expérimentalement décrivent l'effet des dislocations présentes dans ce grain sur chaque pic de diffraction. Pour une interprétation réelle des facteurs de contraste expérimentaux, les facteurs de contraste théoriques $C_{th}(G, n)$ devant être comparés aux $C_{exp}(G)$, devraient aussi décrire les deux caractères. Ceci n'avait jamais été pris en compte auparavant par l'équipe hongroise.

Du fait de la difficulté de l'évaluation numérique de l'équation 12.1, chaque système de glissement a été testé individuellement en supposant l'effet des autres systèmes négligeables. La fonction $SSR(n)$ (Equ. 12.1) est ensuite minimisée de sorte à optimiser les facteurs K_V et K_C , caractéristiques du grain et du système de glissement supposé activé. Cette minimisation est effectuée pour chaque système de glissement possible de la structure étudiée. Finalement, dans chacun des grains, les systèmes de glissement pour lesquels l'équation 12.1 est minimum sont sélectionnés comme systèmes de glissement possibles dans le grain considéré.

Exemple de minimisation

La figure 12.2 montre un exemple de résultat de minimisation de l'équation 12.1. Les figures 12.2a et 12.2b sont le résultat de l'optimisation effectuée sur le Grain #1 de l'échantillon de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à 90 GPa pour trois systèmes de glissement différents.

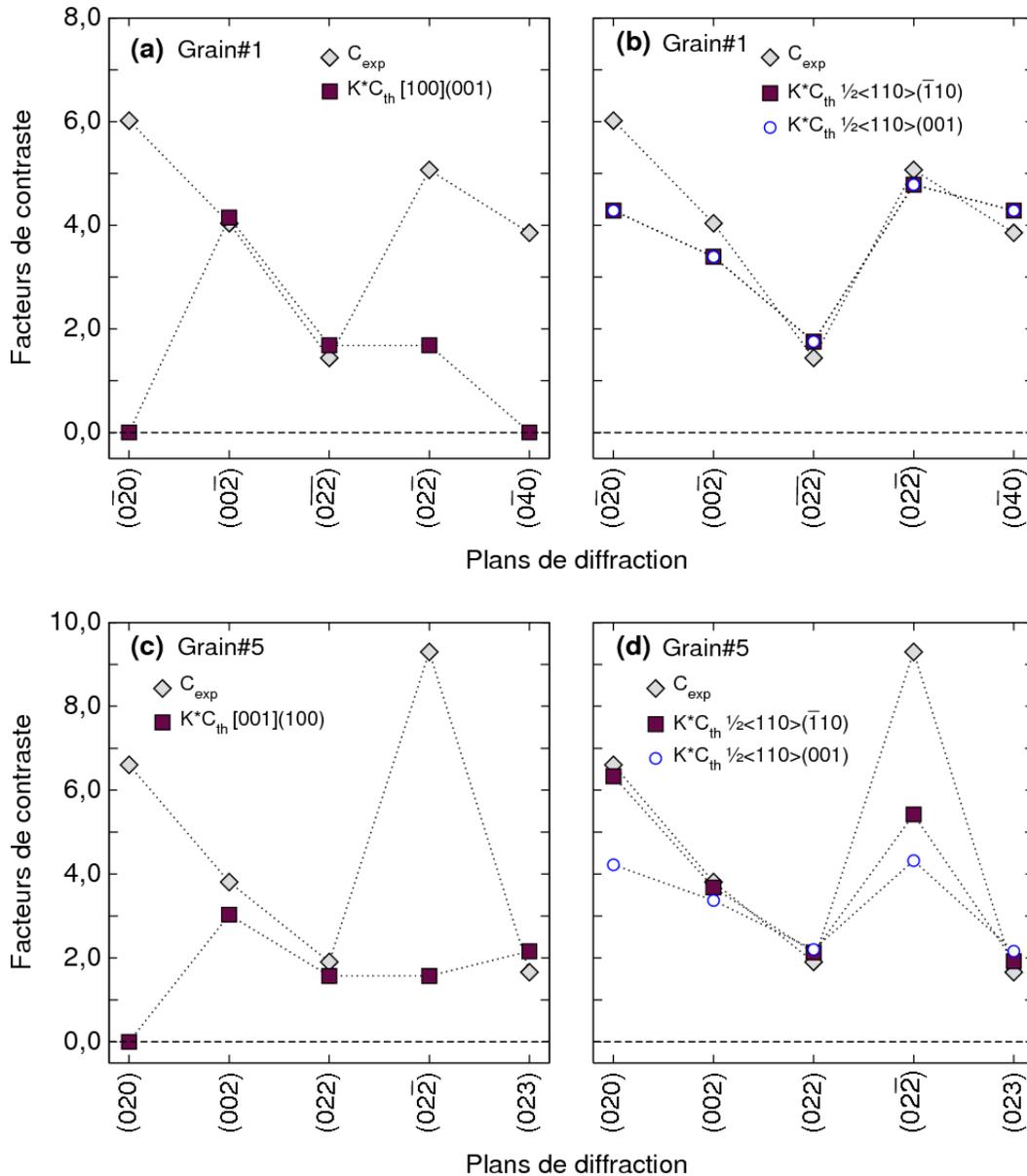


FIG. 12.2: Exemple d'optimisation des facteurs de contraste dans deux grains de l'échantillon de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à 90 GPa. Facteurs de contraste expérimentaux du Grain #1 (a,b) et le Grain #5 (c,d) et le résultat de l'optimisation pour les systèmes de glissement $[100](001)$ (a), $[001](100)$ (c), et $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle\{\bar{1}10\}$ ou $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle(001)$ (b,d). K^*C_{th} vaut $K_V C_{th}^V(G, n) + K_C C_{th}^C(G, n)$ (cf. Equ. 12.1).

La figure 12.2a montre le résultat de l'optimisation correspondant au système de glissement $[100](001)^*$. Pour chaque hkl , sont tracés les facteurs de contraste $C_{exp}(G)$ (le dénominateur dans l'équation 12.1) déterminés expérimentalement, ainsi que la combinaison $K_V C_{th}^V(G, n) + K_C C_{th}^C(G, n)$ (le numérateur dans l'équation 12.1). C_{th}^V et C_{th}^C sont les facteurs de contraste théoriques de chacun de ces (hkl) , correspondant au système de glissement $[100](001)$. K_V et K_C sont les paramètres d'optimisation pour lesquels l'équation 12.1 présente un minimum. Sur la figure, $K^* C_{th}$ représente la combinaison $K_V C_{th}^V(G, n) + K_C C_{th}^C(G, n)$.

La figure 12.2b est le résultat de l'optimisation correspondant aux systèmes de glissement $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle \{ \bar{1}10 \}$ et $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle (001)^\dagger$, montrant aussi les $C_{exp}(G)$ de chaque (hkl) de ce grain et $K_V C_{th}^V(G, n) + K_C C_{th}^C(G, n)$ correspondant à chacun des systèmes de glissement $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle \{ \bar{1}10 \}$ et $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle (001)$.

Nous observons sur ces deux figures que l'optimisation correspondant au système de glissement $[100](001)$ n'est pas satisfaisante. Le système de glissement $[100](001)$ peut alors être éliminé pour ce grain. En revanche, l'optimisation correspondant aux systèmes de glissement $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle \{ \bar{1}10 \}$ et $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle (001)$ est meilleure. Ces systèmes sont donc sélectionnés comme systèmes de glissement possibles dans ce grain.

Les figures 12.2c et 12.2d sont le résultat de l'optimisation effectuée sur un autre grain de l'échantillon de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à 90 GPa, le Grain #5. La figure 12.2c montre l'optimisation pour le système de glissement $[001](100)$, et la figure 12.2d montre l'optimisation pour les systèmes de glissement $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle \{ \bar{1}10 \}$ et $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle (001)$.

En suivant le même raisonnement que pour le Grain #1, le système de glissement $[001](100)$ peut être éliminé pour ce grain alors que $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle \{ \bar{1}10 \}$ et $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle (001)$ sont sélectionnés comme systèmes de glissement possibles.

Pour chacun des grains à analyser, cette optimisation est effectuée pour chaque système de glissement possible afin de sélectionner les systèmes de glissement possibles dans chacun des grains. Enfin, ceux qui se répètent régulièrement (dans la plupart des grains analysés) sont sélectionnés comme les systèmes de glissement possibles dans l'échantillon

* $[100](001)$ est un des systèmes de glissement possibles de la post-perovskite. Les systèmes de glissement possibles de cette structure sont listés dans le § 13.3.

† $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle \{ \bar{1}10 \}$ et $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle (001)$ sont aussi des systèmes de glissement possibles de la post-perovskite.

polycristallin étudié.

12.3 Détermination de la densité de dislocations

La méthode de minimisation décrite plus haut permet de sélectionner les systèmes de glissement les plus probables dans chaque grain analysé. Par ailleurs, à partir du résultat de l'optimisation, la densité de dislocations peut être déterminée pour chaque système de glissement sélectionné. En effet, les facteurs d'optimisation K_V et K_C , correspondant à un système de glissement sélectionné, sont proportionnels aux densités de dislocations ρ_V et ρ_C , respectivement.

Rappelons encore une fois l'expression des coefficients de Fourier de l'effet de déformation :

$$A^D(L) = \exp \left[- (\pi b^2 / 2) (G^2 C) \rho L^2 f(\eta) \right] \quad (12.2)$$

Considérons un système de glissement S_g sélectionné comme possible dans un des grains analysés. Pour une quantité de cisaillement b , égale au module du vecteur de Burgers des dislocations vis et coin de densités ρ_V et ρ_C , respectivement, et tenant compte de la combinaison $K_V C_{th}^V + K_C C_{th}^C$, et de la forme du terme de l'exponentielle de l'équation 12.2, nous pouvons alors écrire :

$$b^2 \rho_V C_{th}^V + b^2 \rho_C C_{th}^C = b^{*2} \rho^* C_{exp}, \quad (12.3)$$

où b^* et ρ^* sont respectivement les valeurs de départ des modules du vecteur de Burgers et de la densité de dislocations, imposées lors de l'ajustement des facteurs de contraste expérimentaux (§ 11.4.2). b et ρ sont leurs vraies valeurs physiques correspondant au système de glissement S_g considéré.

Pour un système de glissement S_g sélectionné, la fonction $SSR(S_g)$ (Equ. 12.1) est minimum. Nous avons :

$$C_{exp} = K_V C_{th}^V + K_C C_{th}^C \quad (12.4)$$

avec K_V et K_C les paramètres d'optimisation trouvés pour S_g

A partir des équations 12.3 et 12.4, les densités de dislocations réelles ρ_V et ρ_C sont alors déduites en utilisant :

$$\rho_V = \frac{b^{*2}}{b^2} K_V \rho^* \quad (12.5a)$$

$$\rho_C = \frac{b^{*2}}{b^2} K_C \rho^* \quad (12.5b)$$

Chapitre 13

Application à la post-perovskite

Devant les questions soulevées par l'incertitude sur les systèmes de glissement de la post-perovskite (§ 13.5.2), nous avons appliqué la méthode CMWP aux grains de l'échantillon de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$, afin de déterminer les systèmes de glissement dominants, directement à partir des profils des pics expérimentaux.

13.1 Corrélation des taches de diffraction

Nous avons analysé les 117 grains indexés de l'échantillon de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à 90 GPa. La première étape de l'analyse consiste à corrélérer les taches de diffraction de haute résolution à celles du détecteur en position proche afin d'identifier les taches de haute résolution provenant par les grains indexés (§ 11.1).

Nous avons appliqué la procédure de corrélation (Fig. 13.1) aux 26021 taches (p) extraites en position proche du détecteur et aux 35436 taches (l) extraites des sept différentes positions lointaines du détecteur (§ 7.3.1). Étant donné que les taches de détecteur lointain ne couvraient pas tout l'espace réciproque, et du fait des éventuelles erreurs lors de la corrélation, nous n'avons finalement pu identifier que 1805 paires $p - l$.

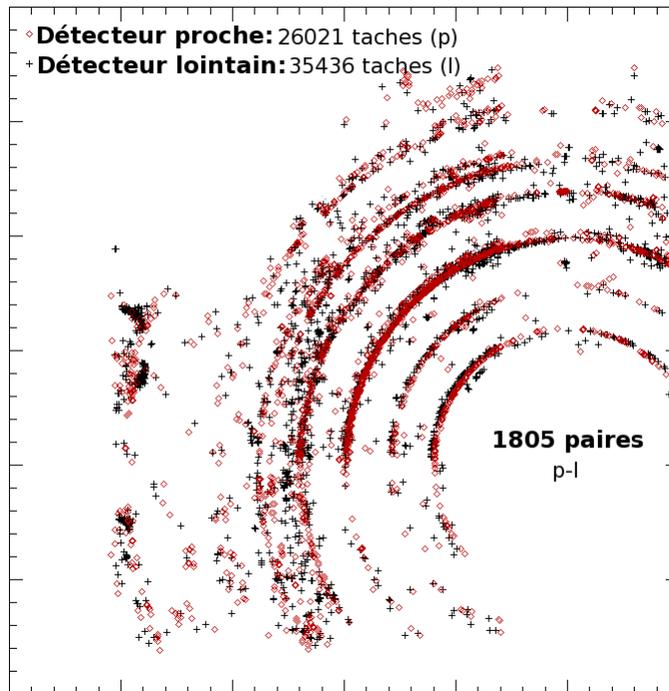


FIG. 13.1: Corrélation des 26021 taches (p) en position proche et 35436 taches (l) en position lointaine du détecteur, des données de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à 90 GPa. Les taches pour lesquelles nous n'avons pas trouvé de paires ont été supprimées de la figure. Finalement, 1805 paires $p-l$ ont été identifiées.

13.2 Analyse des profils de pics expérimentaux

Les taches de diffraction en positions proche et lointaine du détecteur, ainsi que le résultat de corrélation, ont été ensuite utilisés pour la deuxième étape de l'analyse : la détermination des profils $I(2\theta)$ de chaque tache de haute résolution (§ 11.2).

L'analyse des profils de pics de diffraction expérimentaux mesurés en haute résolution n'a d'intérêt que si la tache provient de l'un des 117 grains indexés. Ceci limite considérablement le nombre de taches à analyser. De plus, l'analyse à l'aide de CMWP est limitée à des grains présentant au minimum trois réflexions. Finalement, il ne nous reste que 10 grains, avec plus de trois pics de haute résolution, pouvant être analysés en terme de dislocations. L'orientation de ces 10 grains est représentée sur la figure 13.2.

Pour chacun des 10 grains, nous avons appliqué la méthode CMWP afin d'ajuster pour chaque pic un facteur de contraste expérimental C_{exp} . Ils sont présentés dans le tableau 13.1.

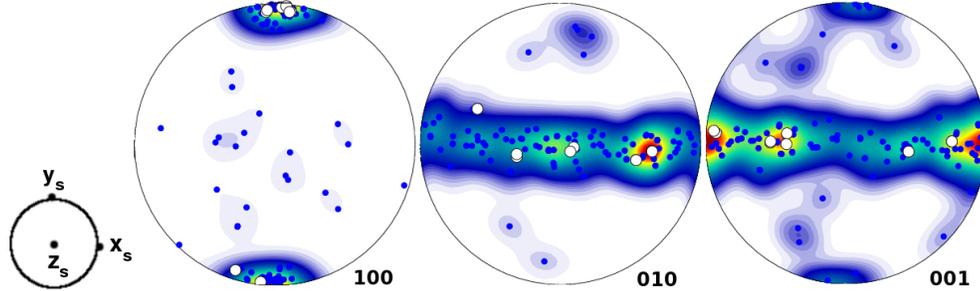


FIG. 13.2: Figures de pôles des axes [100], [010] et [001], présentant l'orientation des 117 grains à 90 GPa, dans le repère de l'échantillon. La direction de compression est parallèle à y_s . Les points sur la figure représentent l'orientation de chacun des 117 grains. Les couleurs sont recalculées à partir d'une fonction de distribution d'orientation ajustée à partir de l'orientation de chaque grain. Les points blancs représentent l'orientation de chacun des 10 grains pour lesquels les données de haute résolution ont pu être analysées.

13.3 Dislocations possibles dans la post-perovskite

Nous avons appliqué la méthode d'optimisation décrite dans le § 12.2 sur tous les systèmes de glissement possibles dans une structure orthorhombique, de groupe d'espace $Cmcm$, comme celui de la post-perovskite, en nous basant sur les critères présentés dans le § 3.1.2.

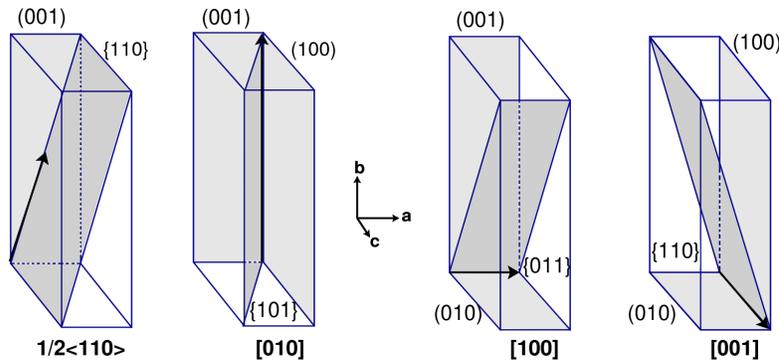


FIG. 13.3: Les systèmes de glissement possibles dans une structure orthorhombique, de groupe d'espace $Cmcm$, comme celui de la post-perovskite.

Pour une telle structure nous envisageons onze systèmes de glissement possibles (Fig. 13.3, § 3.1.2) : $[100](010)$, $[100](001)$, $[100]\{011\}$, $[010](100)$, $[010](001)$, $[010]\{101\}$, $[001](100)$, $[001](010)$, $[001]\{110\}$, $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle(001)$ et $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle\{\bar{1}10\}$.

Grain	Indices de diffraction															
	0 2 0	0 2 0	0 0 2	0 0 2	0 2 2	0 2 2	0 2 2	0 2 2	0 2 2	0 4 0	0 4 0	0 2 3	0 2 3	0 0 4	0 0 4	
1	6,017	*	4,036	*	1,436	5,066	*	*	*	3,852	*	*	*	*	*	
2	6,604	*	4,008	*	1,902	9,298	*	*	*	1,660	*	*	*	*	*	
3	*	6,021	*	*	*	*	*	2,782	3,855	*	*	*	*	*	*	
4	*	*	*	2,491	*	2,368	1,967	*	*	*	*	*	*	*	*	
5	*	6,605	*	3,809	*	1,904	9,297	*	*	*	1,659	*	*	*	*	
6	*	*	2,767	*	4,280	*	*	*	*	*	*	*	1,222	*	*	
7	*	3,792	1,726	*	*	2,564	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
8	*	4,938	*	3,725	*	2,136	3,046	*	*	*	*	*	*	*	*	
9	4,938	*	3,725	*	2,878	*	*	2,136	*	*	*	*	*	*	*	
10	*	*	*	2,767	*	*	*	2,874	*	*	*	*	*	1,222	*	

TAB. 13.1: Facteurs de contraste expérimentaux déterminés à partir des profils intégrés sur les taches de haute résolution pour chacun des 10 grains analysés. Les étoiles indiquent les réflexions qui n'ont pas été observées dans le grain.

13.4 Facteurs de contraste théoriques

Afin d'interpréter les facteurs de contraste expérimentaux C_{exp} déduits des profils de pics des 10 grains analysés, nous avons calculé, pour chaque type de dislocations cités dans le paragraphe précédent, un facteur de contraste théorique C_{th} (§ 12.1) pour chaque réflexion observée dans les 10 grains (Tab. 13.2). Les C_{th} ont été calculés en utilisant les constantes élastiques de MgGeO₃-pPv à 80 GPa (Usui *et al.*, 2010) et les paramètres de maille ajustés à l'aide de l'image médiane (§ 7.2.2).

Nous pouvons remarquer dans le tableau 13.2, la dépendance du facteur de contraste en fonction de l'orientation du vecteur de diffraction \mathbf{g} , de la normale au plan de glissement \mathbf{n} et du vecteur de Burgers \mathbf{b} de la dislocation. Pour un type de dislocations donné, deux pics de diffraction provenant de deux plans équivalents, (022) et (02 $\bar{2}$) par exemple, ont la même norme de vecteur de diffraction. En fonction de \mathbf{b} et de \mathbf{n} , le facteur de contraste correspondant peut être différent. Deux pics de diffraction provenant d'un même plan mais de différent ordre, (020) et (040) par exemple, ont la même orientation. Le facteur de contraste correspondant est le même quels que soient $\langle \mathbf{b} \rangle$ et $\langle \mathbf{n} \rangle$.

Dislocation		Indices de diffraction						
		0 2 0	0 0 2	0 2 2	0 2 $\bar{2}$	0 4 0	0 2 3	0 0 4
[001](010)	coin	0,235	0,580	0,341	0,341	0,235	0,431	0,580
[001](100)	coin	0,000	0,456	0,184	0,184	0,000	0,289	0,456
[001](110)	coin	0,000	0,469	0,191	0,191	0,000	0,299	0,469
[001](1 $\bar{1}$ 0)	coin	0,000	0,469	0,191	0,191	0,000	0,299	0,469
[010](001)	coin	0,661	0,159	0,219	0,219	0,661	0,175	0,159
[010](100)	coin	0,459	0,000	0,061	0,061	0,459	0,019	0,000
[010](101)	coin	0,494	0,000	0,081	0,081	0,494	0,034	0,000
[010](1 $\bar{0}$ 1)	coin	0,494	0,000	0,081	0,081	0,494	0,034	0,000
[100](001)	coin	0,000	0,074	0,030	0,030	0,000	0,047	0,074
[100](010)	coin	0,118	0,000	0,016	0,016	0,118	0,000	0,000
[100](011)	coin	0,301	0,610	1,764	0,000	0,301	1,594	0,610
[100](0 $\bar{1}$ 1)	coin	0,301	0,610	0,000	1,764	0,301	0,042	0,610
$\frac{1}{2}$ [110](001)	coin	0,556	0,151	0,198	0,198	0,556	0,162	0,151
$\frac{1}{2}$ [$\bar{1}$ 10](001)	coin	0,556	0,151	0,198	0,198	0,556	0,162	0,151
$\frac{1}{2}$ [110](1 $\bar{1}$ 0)	coin	0,430	0,000	0,057	0,057	0,430	0,018	0,000
$\frac{1}{2}$ [1 $\bar{1}$ 0](110)	coin	0,430	0,000	0,057	0,057	0,430	0,018	0,000
[001]	vis	0,000	0,000	0,190	0,190	0,000	0,133	0,000
[010]	vis	0,000	0,000	0,159	0,159	0,000	0,111	0,000
[100]	vis	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$\frac{1}{2}$ [110]	vis	0,289	1,287	0,486	1,636	0,289	0,591	1,287
$\frac{1}{2}$ [1 $\bar{1}$ 0]	vis	0,289	1,287	0,486	1,636	0,289	0,591	1,287

TAB. 13.2: Facteurs de contraste théoriques pour toutes les dislocations possibles dans une structure orthorhombique de groupe d'espace $Cmcm$ et pour chaque réflexion observée dans les 10 grains analysés.

13.5 Systèmes de glissement actifs dans $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$

13.5.1 Systèmes de glissement dans les grains de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$

A partir des facteurs de contraste expérimentaux déduits des pics de diffraction des 10 grains, et des facteurs de contraste théoriques pour chaque type de dislocation et de chacune des réflexions observées, nous avons appliqué la procédure de minimisation à chacun des grains (§ 12.2).

Pour chaque grain analysé, nous avons supposé un seul système de glissement activé, et pour chaque système, nous avons optimisé les facteurs K_V et K_C afin de minimiser la fonction SSR , en tenant compte du caractère mixte des dislocations. Nous avons ensuite sélectionné les systèmes de glissement pour lesquels l'optimisation montrait une bonne corrélation des facteurs de contraste C_{exp} et C_{th} . Dans chacun des grains, la solution n'est pas forcément unique. Plusieurs systèmes de glissement peuvent donner une fonction SSR minimale et être par la suite sélectionnés comme actifs dans le grain considéré. Ensuite, pour chaque système de glissement sélectionné dans chacun des 10 grains, nous avons calculé les densités de dislocations ρ_V et ρ_C (Equ. 12.5) correspondantes (Tab. 13.3).

Nous pouvons remarquer dans les équations 12.5a et 12.5b, que pour un système de glissement donné, la valeur du facteur d'optimisation K dépend de la densité de dislocations présentes dans le grain. La différence entre les valeurs des facteurs de contraste expérimentaux C_{exp} (Tab. 13.1) et théoriques C_{th} (Tab. 13.2), qui dépend de ce facteur K (§ 12.2), est alors liée à la densité de dislocations. Pour une densité de dislocations ρ^* fixe (§ 11.4.2), plus la densité de dislocation réelle ρ est élevée, plus la différence entre C_{th} et C_{exp} est importante.

Grain	Systèmes de glissement dominants	Densité de dislocations (m^{-2})	
		Dislocations vis	Dislocations coins
1	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle(001)$	$6,8 \cdot 10^{13}$	$2,0 \cdot 10^{14}$
	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle(\bar{1}10)$	$9,5 \cdot 10^{13}$	$3,0 \cdot 10^{14}$
2	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle(001)$	$6,8 \cdot 10^{13}$	$2,3 \cdot 10^{14}$
	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle(\bar{1}10)$	$1,0 \cdot 10^{14}$	$4,6 \cdot 10^{14}$
3	$[010](100)$	$1,4 \cdot 10^{14}$	$9,6 \cdot 10^{13}$
	$[010](001)$	$8,1 \cdot 10^{13}$	$6,7 \cdot 10^{13}$
	$[010]\{101\}$	$1,3 \cdot 10^{14}$	$9,0 \cdot 10^{13}$
	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle(001)$	$2,8 \cdot 10^{13}$	$2,8 \cdot 10^{14}$
	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle(\bar{1}10)$	$4,9 \cdot 10^{13}$	$3,4 \cdot 10^{14}$
4	$[001](100)$	$1,0 \cdot 10^{14}$	$9,4 \cdot 10^{13}$
	$[001](010)$	$6,0 \cdot 10^{13}$	$7,4 \cdot 10^{13}$
	$[001]\{110\}$	$1,0 \cdot 10^{14}$	$9,1 \cdot 10^{13}$
	$[100](001)$	*	$4,7 \cdot 10^{15}$
5	$[010](001)$	$1,0 \cdot 10^{14}$	*
	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle(001)$	$6,6 \cdot 10^{13}$	$2,4 \cdot 10^{14}$
	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle(\bar{1}10)$	$1,0 \cdot 10^{14}$	$4,6 \cdot 10^{14}$
6	$[001](100)$	$3,3 \cdot 10^{14}$	$5,5 \cdot 10^{13}$
	$[001](010)$	$3,1 \cdot 10^{14}$	$4,3 \cdot 10^{13}$
	$[001]\{110\}$	$3,3 \cdot 10^{14}$	$5,4 \cdot 10^{13}$
	$[010](001)$	$1,4 \cdot 10^{14}$	$9,2 \cdot 10^{13}$
7	$[010](001)$	$6,6 \cdot 10^{13}$	$6,8 \cdot 10^{13}$
	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle(001)$	$2,4 \cdot 10^{13}$	$2,3 \cdot 10^{14}$
	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle(\bar{1}10)$	$4,8 \cdot 10^{13}$	$2,8 \cdot 10^{14}$
8	$[010](001)$	$3,0 \cdot 10^{13}$	$8,8 \cdot 10^{13}$
	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle(001)$	$1,7 \cdot 10^{13}$	$3,5 \cdot 10^{14}$
9	$[010](001)$	$2,7 \cdot 10^{13}$	$8,8 \cdot 10^{13}$
	$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle(001)$	$1,7 \cdot 10^{13}$	$3,5 \cdot 10^{14}$
10	$[001](100)$	$5,4 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^{14}$
	$[001](010)$	$1,8 \cdot 10^{14}$	$4,3 \cdot 10^{13}$
	$[001]\{110\}$	$2,0 \cdot 10^{14}$	$5,4 \cdot 10^{13}$
	$[100](001)$	*	$2,3 \cdot 10^{15}$

TAB. 13.3: Systèmes de glissement sélectionnés dans chacun des 10 grains et les densités de dislocations vis et coins correspondantes.

13.5.2 Systèmes de glissement dans l'échantillon de MgGeO_3 -pPv

Études expérimentales et numériques

La structure en couches de la post-perovskite conduit à suggérer le plan (010) comme plan de glissement facile (Murakami *et al.*, 2004; Oganov & Ono, 2004; Iitaka *et al.*, 2004). Cette suggestion a été supportée par des études expérimentales réalisées sur CaIrO_3 , un analogue de la post-perovskite MgSiO_3 , qui cristallise dans la structure post-perovskite aux conditions de pression et température ambiantes. Ces études ont montré la facilité du glissement des dislocations $[100](010)$ (Yamazaki *et al.*, 2006; Niwa *et al.*, 2007; Walte *et al.*, 2007; Miyagi *et al.*, 2008; Miyajima & Walte, 2009). Ce résultat a également été confirmé par des simulations numériques utilisant le modèle de Peierls-Nabarro sur MgSiO_3 et CaIrO_3 où le plan (010) a été suggéré comme plan de glissement important, avec un glissement facile des dislocations $[001](010)$ (Carrez *et al.*, 2007b,a; Metsue *et al.*, 2009).

Des expériences de diffraction radiale réalisées sur MgGeO_3 et MgSiO_3 ont produit des textures compatibles avec un glissement dans (100) ou $\{110\}$ (Merkel *et al.*, 2006, 2007). Ce résultat avait déjà été suggéré à partir de calculs ab-initio sur la transition Pv-pPv MgSiO_3 (Oganov *et al.*, 2005).

Des calculs basés sur le modèle de Peierls-Nabarro sur MgGeO_3 (Metsue *et al.*, 2009) suggèrent que le glissement $[100](001)$ domine la déformation plastique de cet analogue. Les expériences récentes sur MgGeO_3 et MgSiO_3 suggèrent toutes le plan (001) comme plan de glissement dominant (Miyagi *et al.*, 2010; Hirose *et al.*, 2010; Miyagi *et al.*, 2011).

Résultats de cette étude

Les systèmes de glissement actifs dans chacun des 10 grains analysés sont présentés dans le tableau 13.3. Afin de déterminer les systèmes qui dominent la plasticité de l'échantillon de MgGeO_3 , nous avons sélectionné ceux qui se répètent régulièrement, dans la plupart des grains.

Le premier type de dislocations déduit est $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ dans (001), sélectionné comme système de glissement actif dans 7 des 10 grains : Grains #1, #2, #3, #5, #7, #8 et #9.

Les densités de dislocations correspondantes sont de l'ordre de 10^{13} m^{-2} et de 10^{14} m^{-2} pour les caractères vis et coin respectivement. Le système de glissement $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle \{ \bar{1}10 \}$ a été sélectionné dans 5 des 10 grains : Grains #1, #2, #3, #5 et #7, avec une densité de dislocations moyenne de l'ordre 10^{14} m^{-2} pour les caractères vis et coin.

Le deuxième type de dislocations, $[010](001)$, a été sélectionné dans 6 des 10 grains : Grains #3, #5, #6, #7, #8 et #9, avec une densité de dislocations moyenne de l'ordre 10^{14} m^{-2} pour les caractères vis et coin. L'activation du glissement des dislocations $[010]$ est contre-intuitive, étant donné que le vecteur de Burgers correspondant correspond à une grande translation du réseau. Ceci est probablement lié à la structure particulière de coeur de ces dislocations, comme l'ont suggéré Metsue *et al.* (2009).

Enfin, les dislocations $[001]$ ont été observées dans 3 grains avec, encore une fois, une densité de dislocations moyenne de l'ordre 10^{14} m^{-2} , pour les deux caractères. De plus, $[100](001)$ a été sélectionné dans 2 des grains avec une densité de 10^{15} m^{-2} pour le caractère coin.

Le plan de glissement des dislocations $[001]$ n'a pu être déterminé. En effet, la méthode de minimisation (§ 12.2) montrait une bonne corrélation des facteurs de contraste quel que soit le plan de glissement. Il en est de même pour les dislocations $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$.

Concernant les dislocations $[100]$, leur caractère vis n'a pu être détecté. En effet, la plupart des réflexions mesurées sont de type $0kl$, même après la re-indexation (Chap. 8). Comme nous l'avons déjà mentionné (§ 10.2), pour les dislocations vis, la sensibilité de la diffraction aux dislocations dépend directement du produit scalaire $\mathbf{G} \cdot \mathbf{b}$. Ceci implique des facteurs de contraste théoriques nuls quelle que soit la réflexion et ne permet pas de réaliser de la procédure d'optimisation.

Quoi qu'il en soit, nous concluons que dans notre échantillon, les dislocations activées dans MgGeO₃-pPv à 90 GPa sont $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ dans (001) ou $\{ \bar{1}10 \}$, $[010](001)$, avec une faible présence de $[100](001)$ et des dislocations $[001]$ (Fig. 13.4).

Nos résultats montrent que le plan (010) n'est pas un plan facile dans MgGeO₃-pPv, ce qui est en désaccord avec les études réalisées sur MgSiO₃ (Carrez *et al.*, 2007b) et CaIrO₃ (Miyajima *et al.*, 2006; Yamazaki *et al.*, 2006; Niwa *et al.*, 2007; Walte *et al.*, 2007; Carrez *et al.*, 2007a; Miyagi *et al.*, 2008; Miyajima & Walte, 2009; Metsue *et al.*,

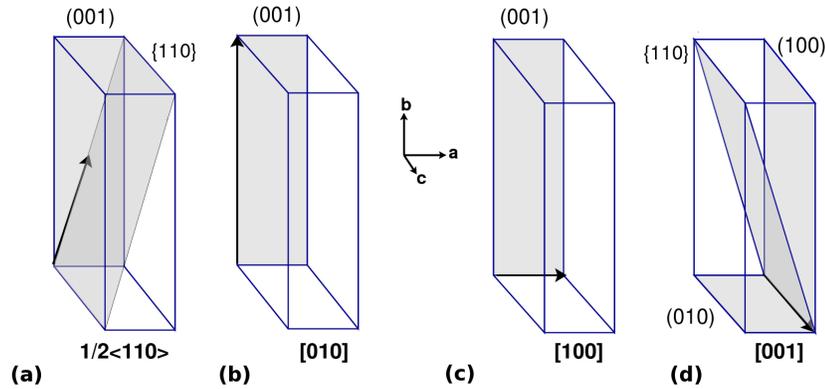


FIG. 13.4: Systèmes de glissement identifiés dans $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$: (a) Dislocations $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ glissant dans (001) ou $\{110\}$; (b) $[010](001)$; (c) $[100](001)$; (d) Dislocations $[001]$ glissant dans (100), $\{110\}$, ou (010). Les dislocations $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ et $[010]$ ont été sélectionnés dans la plupart des grains analysés. $[100]$ et $[001]$ sont observés dans moins de grains.

2009). Néanmoins, ce système de glissement n'a pas été observé dans les études réalisées sur $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ (Merkel *et al.*, 2006; Metsue *et al.*, 2009; Okada *et al.*, 2010; Miyagi *et al.*, 2011).

D'autres études réalisées sur $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$, $\text{MgSiO}_3\text{-pPv}$, ou $\text{MnGeO}_3\text{-pPv}$ suggèrent soit les plans $\{110\}$ (Oganov *et al.*, 2005; Merkel *et al.*, 2006, 2007) soit le plan (001) comme plan de glissement (Metsue *et al.*, 2009; Miyagi *et al.*, 2010; Hirose *et al.*, 2010; Miyagi *et al.*, 2011). Nos résultats montrent un glissement facile dans chacun de ces deux plans, ce qui ne nous permet pas de résoudre cette controverse.

L'observation du plan (001) comme plan de glissement est néanmoins très importante pour comprendre l'anisotropie observée dans la couche D'' . En partant de l'hypothèse que les plans de glissements dominants de MgSiO_3 , déformée dans la couche D'' , sont identiques à ceux de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à température ambiante, il est possible de rendre compte de l'anisotropie des ondes de cisaillement dans la couche D'' . Ce point sera développé dans la partie V.

Cinquième partie

**De la plasticité de pPv à l'anisotropie
dans D''**

La connaissance des propriétés plastiques de la phase post-perovskite est nécessaire pour comprendre l'anisotropie observée dans la couche D'' (§ 1.4). Mais, comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie précédente, les propriétés plastiques de cette phase sont toujours sujettes à discussion (Murakami *et al.*, 2004; Oganov *et al.*, 2005; Merkel *et al.*, 2006, 2007; Yamazaki *et al.*, 2006; Niwa *et al.*, 2007; Walte *et al.*, 2007, 2009; Carrez *et al.*, 2007b; Miyagi *et al.*, 2008; Miyajima & Walte, 2009; Metsue *et al.*, 2009; Okada *et al.*, 2010; Miyagi *et al.*, 2010; Hirose *et al.*, 2010; Miyagi *et al.*, 2011).

Jusqu'à présent, les études expérimentales réalisées *in situ* sur la post-perovskite (ou ses analogues de haute pression), étaient limitées à des mesures de textures à partir desquelles les systèmes de glissement dominants étaient identifiés (Merkel *et al.*, 2006, 2007; Miyagi *et al.*, 2010; Hirose *et al.*, 2010; Miyagi *et al.*, 2011). Des études directes peuvent être réalisées par microscopie électronique en transmission afin d'identifier directement les dislocations dominantes, comme celle réalisées par (e.g. Walte *et al.*, 2007; Miyajima & Walte, 2009) sur CaIrO_3 , un analogue de MgSiO_3 stable aux conditions de pression et de température ambiantes. Cependant, ces observations directes ne sont pas possibles sur les phases de haute pression, qui ne sont pas stables à pression ambiante. Cette difficulté a été à l'origine des travaux de cette thèse.

Chapitre 14

Textures dans la post-perovskite

14.1 Textures expérimentales dans la post-perovskite

14.1.1 Représentation des textures

Les textures sont généralement représentées sur des figures de pôles inverses, qui sont un moyen très efficace de représentation de la fonction de distribution d'orientations (ODF pour Orientation Distribution Function). Ces figures représentent un axe de symétrie bien particulier, la direction de compression dans le cas présent, en fonction du repère de chaque grain. Pour chaque orientation de l'espace, elles décrivent la densité de probabilité de trouver un cristal avec cette orientation. Un agrégat sans orientations préférentielles, aura une probabilité de 1 *m.r.d* pour toutes les orientations (*m.r.d* pour multiples of a random distribution). Pour un agrégat présentant des orientations préférentielles, certaines orientations auront des probabilités supérieures à un et d'autres auront des probabilités inférieures à un.

14.1.2 Observations antérieures de textures

Les études expérimentales du développement de texture dans différents composés de structure post-perovskite déformés en compression axiale ont montré plusieurs types de résultats (Merkel *et al.*, 2006; Santillan *et al.*, 2006; Merkel *et al.*, 2007; Walte *et al.*, 2007; Miyagi *et al.*, 2008; Okada *et al.*, 2010; Hirose *et al.*, 2010; Miyagi *et al.*, 2010, 2011).

Plusieurs expériences en compression axiale ont été réalisées sur CaIrO_3 . L'observation de texture par imagerie en diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD pour Electron BackScatter Diffraction) a montré que CaIrO_3 déformée en presse gros volume (D-DIA (Wang *et al.*, 2003)) développe une texture en 010 (i.e que la plupart des grains ont leur axe [010] parallèle à la direction de compression (Walte *et al.*, 2007). Les expériences de diffraction réalisées *in situ* sur CaIrO_3 déformée en D-DIA ont aussi montré que CaIrO_3 développe une texture en 010, i.e que la normale aux plans (010) est parallèle à la direction de compression (Miyagi *et al.*, 2008).

La déformation de Mn_2O_3 en CED (Santillan *et al.*, 2006), un des analogues de la post-perovskite, a montré à partir d'une analyse de texture en diffraction axiale que Mn_2O_3 développe une texture en 010. Cette texture change en 100–110 après trempe en température.

Les études de texture en diffraction radiale réalisées en CED sur MgSiO_3 et ses analogues de haute pression MgGeO_3 et MnGeO_3 ont montré un développement de texture en 100–110 (Merkel *et al.*, 2007, 2006; Okada *et al.*, 2010; Miyagi *et al.*, 2011; Hirose *et al.*, 2010). D'autres études ont en revanche observé une texture en 001 dans MgSiO_3 (Miyagi *et al.*, 2010), MnGeO_3 (Hirose *et al.*, 2010) et MgGeO_3 (Okada *et al.*, 2010; Miyagi *et al.*, 2011).

Toutes ces expériences ont montré trois différents types de textures développées dans MgSiO_3 et ses analogues : en 010, 100–110 et 001. La texture en 010 n'a été observée que sur des échantillons de CaIrO_3 et jamais sur MgSiO_3 ou ses autres analogues comme MgGeO_3 ou MnGeO_3 . CaIrO_3 n'est pas un bon analogue de MgSiO_3 car CaIrO_3 possède des propriétés élastiques et une structure électronique différentes de celles de MgSiO_3 pPv (Tsuchiya & Tsuchiya, 2007). De plus, des simulations utilisant le modèle de Peierls-Nabarro ont montré que CaIrO_3 est beaucoup plus anisotrope plastiquement que MgSiO_3 et MgGeO_3 (Metsue *et al.*, 2009).

Nous pouvons alors considérer deux types de textures principales dans MgSiO_3 et ses analogues de hautes pressions comme MgGeO_3 ou MnGeO_3 : 100–110 et 001. Des études expérimentales réalisées récemment ont montré l'importance du matériau de départ (Okada *et al.*, 2010; Miyagi *et al.*, 2011) et de la taille de grains (Miyagi *et al.*, 2011) sur la texture développée dans un échantillon de MgGeO_3 -pPv. Nous allons la discuter en

détail.

14.1.3 Textures de transformation et de déformation

Effet du matériau de départ

Des expériences réalisées sur MgGeO_3 ont montré que la phase de départ, juste avant la synthèse de la phase post-perovskite, joue un rôle très important sur la texture induite par la transformation (Okada *et al.*, 2010; Miyagi *et al.*, 2011). Il a été montré aussi que cette texture de transformation, change en accommodant la déformation plastique (Miyagi *et al.*, 2011).

Okada *et al.* (2010) et Miyagi *et al.* (2011) ont montré qu'une texture en 100–110 est observée dans le cas où MgGeO_3 -pPv est transformée directement de la phase orthopyroxène (Opx). Sous l'effet de la déformation plastique, Miyagi *et al.* (2011) ont ensuite montré que cette texture en 100–110 observée après la transition (Fig. 14.1a), évolue en renforçant la texture en 100 et en développant un faible maximum en 001 (plans (001) perpendiculaires à la direction de compression) (Fig. 14.1b), jusqu'au développement d'un maximum très marqué en 001 (Fig. 14.1c), caractérisant ainsi une texture de déformation.

En revanche, dans le cas où MgGeO_3 -pPv est transformée à partir de la phase perovskite (Pv), Okada *et al.* (2010) et Miyagi *et al.* (2011) ont montré que la texture observée, induite par la transformation, est caractérisée par un maximum marqué en 001. Miyagi *et al.* (2011) ont montré que sous l'effet de la déformation plastique, cette texture se renforce en 001 (Fig. 14.1d-f).

La texture caractérisée par un maximum en 100–110 avait déjà été observée par des mesures réalisées sur MgGeO_3 et MgSiO_3 pPv (Merkel *et al.*, 2006, 2007). C'est une texture de transformation induite par la transition $\text{Opx} \rightarrow \text{pPv}$. Cette texture n'a pas évolué même après compression de l'échantillon de MgGeO_3 -pPv de 104 GPa à 130 GPa (Merkel *et al.*, 2006) et de l'échantillon de MgSiO_3 -pPv de 145 GPa à 157 GPa (Merkel *et al.*, 2007).

Okada *et al.* (2010) ont suggéré que la raison pour laquelle Merkel *et al.* (2006) et Merkel *et al.* (2007) n'ont pas réussi à développer la texture en 001 induite par la déformation plastique est due au fait que dans ce type d'expériences de très haute pression, l'épaisseur de l'échantillon devient très faible pour induire ces déformations très élevées.

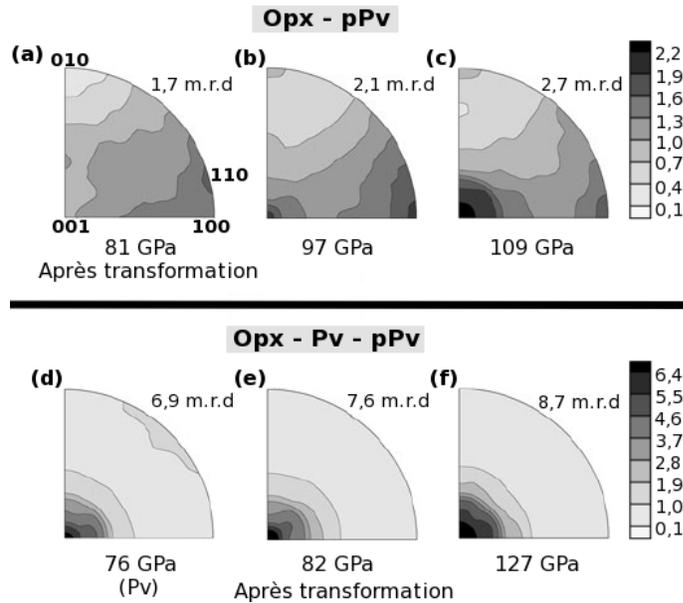


FIG. 14.1: Figures de pôles inverses de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ déformée en CED. (a)-(c) Textures observées sur un échantillon de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ transformé directement d'une orthopyroxène. (d)-(f) Textures observées sur un échantillon de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ transformé de la phase perovskite (Pv). a) Texture observée après la transition $\text{Opx} \rightarrow \text{pPv}$ à 81 GPa. b) Après compression jusqu'à 97 GPa. c) Après compression jusqu'à 109 GPa. d) Texture de Pv observée avant la transition $\text{Pv} \rightarrow \text{pPv}$ à 76 GPa. e) Texture observée après la transition $\text{Pv} \rightarrow \text{pPv}$ à 82 GPa. f) Après compression jusqu'à 127 GPa. Données de Miyagi *et al.* (2011) en diffraction radiale.

Effet de la taille de grains

Miyagi *et al.* (2011) n'ont pas retenu l'hypothèse d'Okada *et al.* (2010). Ils ont montré que le développement de la texture en 001 de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ dépend de la taille des grains au moment de la synthèse. En effet, ils ont effectué deux différentes mesures dans les mêmes conditions : même échantillon, même type de CED, même type de joint, et même taille de chambre à échantillon. La seule différence entre ces deux mesures a été la température du chauffage laser effectué pour la synthèse de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à partir d'une orthopyroxène.

Leur échantillon #1 a été transformé (Opx→pPv) à 81 GPa et 2100 K (Fig. 14.2a), puis comprimé jusqu'à 109 GPa (Fig. 14.2b-c). La taille de grains extraite de l'affinement est de l'ordre de 30 nm. L'échantillon #2 a été transformé (Opx→pPv) à 83 GPa et 1800 K (Fig. 14.2d), puis comprimé jusqu'à 135 GPa (Fig. 14.2e-f). La taille de grains extraite de l'affinement est de l'ordre de 14 nm, presque la moitié de celle de l'échantillon 1.

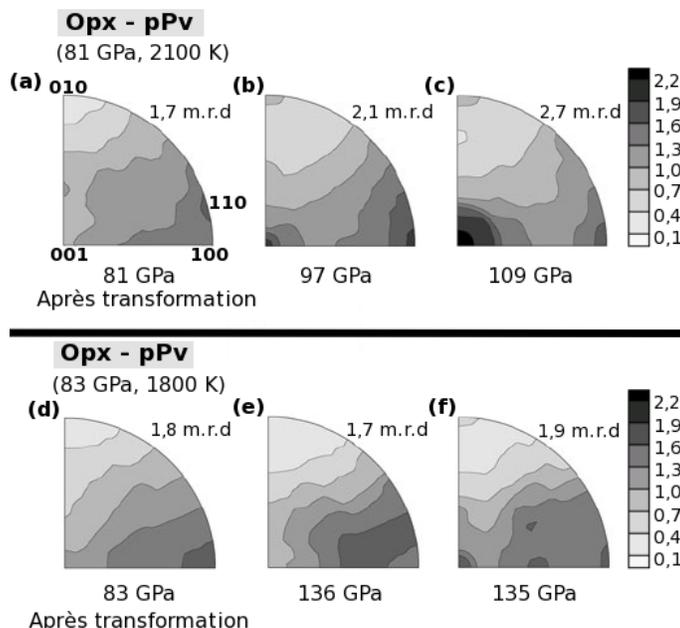


FIG. 14.2: Figures de pôles inverses de MgGeO_3 -pPv déformée en CED, présentant les textures observées sur un échantillon de MgGeO_3 -pPv transformé directement d'une orthopyroxène. a) Texture observée après la transition Opx→pPv à 81 GPa et 2100 K. b) Après compression jusqu'à 97 GPa. c) Après compression jusqu'à 109 GPa. d) Texture observée après la transition Opx→pPv à 83 GPa et 1800 K. e) Après compression jusqu'à 136 GPa. f) Dix heures après. Données de Miyagi *et al.* (2011) en diffraction radiale.

Ils ont observé que l'échantillon #1 (avec les grains les plus gros) a développé une texture en 001 (Fig. 14.2c) beaucoup plus marquée que celle développée par l'échantillon 2 (Fig. 14.2f). Ce faible maximum observé sur l'échantillon 2 indique que ce dernier a subi peu de déformation plastique. Un échantillon avec de petits grains possède une limite élastique plus élevée et nécessite donc une contrainte appliquée plus élevée pour se déformer plastiquement (loi de Hall-Petch)*. Ceci pourrait expliquer la difficulté à générer des orientations préférentielles dans un échantillon avec une taille de grains plus faible.

*Ceci pourrait être expliqué aussi par le fait que la déformation se fait par glissement aux joints de grains.

Les observations de Miyagi *et al.* (2011) pourraient alors expliquer la raison pour laquelle Merkel *et al.* (2006) et Merkel *et al.* (2007) n'ont observé que la texture 100–110 et n'ont pas réussi à développer la texture en 001 même après déformation. En effet, dans leurs expériences, Merkel *et al.* (2006) et Merkel *et al.* (2007) ont réalisé les synthèses des échantillons de pPv à des faibles températures, de l'ordre de 1600-1700 K générant ainsi des grains de petites tailles, ce qui a rendu plus difficile la déformation plastique.

A partir de ces deux études (Okada *et al.*, 2010; Miyagi *et al.*, 2011), nous constatons que le matériau de départ joue un rôle très important sur le développement de la texture induite par la transformation de pPv. La température de chauffage, contrôlant la taille de grains de l'échantillon, influence fortement la déformation plastique et les orientations préférentielles qui en résultent.

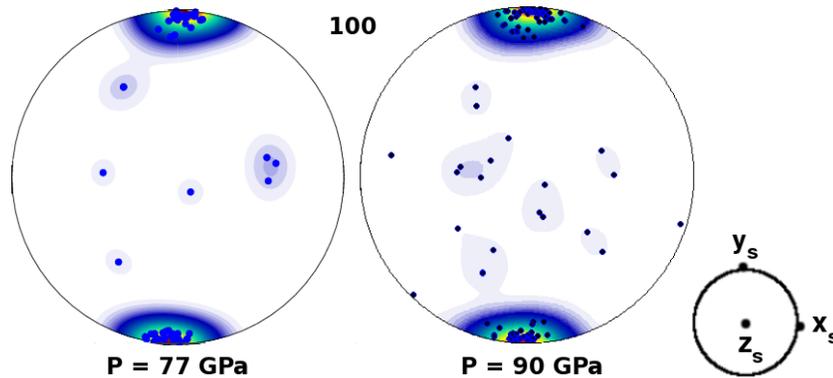


FIG. 14.3: Figures de pôles des axes [100] présentant la texture en 100 des grains de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à 77 et 90 GPa. La direction de compression est parallèle à y_s . Les points sur la figure représentent l'orientation de chaque grain. Les couleurs sont recalculées à partir d'une fonction de distribution d'orientation ajustée à partir de l'orientation de chaque grain.

Dans notre cas, la texture expérimentale observée juste après la synthèse de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à 77 GPa et ~ 2000 K, avec la plupart des grains ayant les axes [100] parallèles à la direction de compression, est une texture de transformation développée durant la transition $\text{Opx} \rightarrow \text{pPv}$. Après déformation, à 90 GPa, cette texture n'a pas évolué (Fig. 14.3).

Dans tous les cas, même si la texture que nous avons observée après la transformation n'a pas évolué après les cycles de compression et de décompression, les systèmes de glissement que nous avons déterminés à partir de l'élargissement des pics de diffraction sont ceux d'un échantillon déformé plastiquement, au vu de la densité de dislocation obtenue (§ 13.5.1).

14.2 Simulation de textures

14.2.1 Identification de systèmes de glissement

Les textures observées sur la post-perovskite et ses analogues de haute pression ont été comparées plusieurs fois auparavant à des simulations numériques de plasticité polycristalline afin d'identifier les systèmes de glissement dominants au cours de l'expérience (e.g. Merkel *et al.*, 2006, 2007; Miyagi *et al.*, 2010, 2011).

En général, ces simulations utilisent le code VPSC (pour Visco-Plastic Self-Consistent) de Lebensohn & Tomé (1994). Dans ce code, l'agrégat polycristallin est représenté par un nombre discret d'orientations initiales. Avec la déformation, les grains orientés favorablement tournent et l'échantillon développe donc une nouvelle texture. Cette texture dépend des systèmes de glissement actifs. Pour déduire les mécanismes qui ont été activés lors de l'expérience, différents modèles sont définis. Pour chaque modèle, des CRSS (§ 2.2) favorisant tel ou tel système de glissement sont appliquées. Le modèle montrant des textures simulées se rapprochant le plus des textures expérimentales observées permet de déterminer les systèmes de glissement dominants et activés lors de l'expérience.

14.2.2 Propriétés sismiques

Dans le cas d'un polycristal, il est nécessaire de calculer la moyenne des constantes élastiques du polycristal à partir de celles du monocristal et de la fonction de distribution d'orientations (texture) du polycristal dans les conditions de pression et de température du matériau étudié. Les moyennes de constantes élastiques sont ensuite utilisées pour le calcul des vitesses sismiques et des directions de polarisation.

14.3 Modèles de glissement

Rappelons les systèmes de glissement identifiés dans cette étude (§ 13.5.2) : $\langle 110 \rangle(001)$, $[010](001)$, $\langle 110 \rangle(\bar{1}10)$, $[100](001)$ et les dislocations $[001]$.

Nous avons utilisé le code VPSC (Lebensohn & Tomé, 1994) et le logiciel BEAR-TEX (Wenk *et al.*, 1998) et nous avons défini différents modèles utilisant les systèmes de glissement sélectionnés dans cette étude (Tab. 15.1) :

- Modèle#1 : glissement facile dans les plans (001) : $\langle 110 \rangle(001)$ et $[010](001)$; glissement moins facile de $\langle 110 \rangle(\bar{1}10)$, $[100](001)$ et $[001]$ dans (100), (010) ou (110).
- Modèle#2 : combinaison de systèmes dans (001) et $(\bar{1}10)$: glissement facile de $\langle 110 \rangle(\bar{1}10)$ et $[010](001)$; glissement moins facile de $\langle 110 \rangle(001)$, $[100](001)$ et $[001]$ dans (100), (010) ou (110).
- Modèle#3 : combinaison de systèmes dans (001) et $(\bar{1}10)$: $\langle 110 \rangle(\bar{1}10)$ et $\langle 110 \rangle(001)$; glissement moins facile de $[010](001)$, $[100](001)$ et $[001]$ dans (100), (010) ou (110).
- Modèle#4 : glissement facile uniquement dans le plan $(\bar{1}10)$: $\langle 110 \rangle(\bar{1}10)$; glissement moins facile de $\langle 110 \rangle(001)$, $[010](001)$, $[100](001)$ et $[001]$ dans (100), (010) ou (110).
- Modèle#5 : glissement facile dans les plans (001) dans toutes les directions possibles : $\langle 110 \rangle(001)$, $[010](001)$ et $[100](001)$; glissement moins facile de $\langle 110 \rangle(\bar{1}10)$ et $[001]$ dans (100), (010) ou (110).
- Modèle#6 : combinaison de systèmes dans les plans (001) et $(\bar{1}10)$: $\langle 110 \rangle(\bar{1}10)$ et $[100](001)$; glissement moins facile de $\langle 110 \rangle(001)$, $[010](001)$ et $[001]$ dans (100), (010) ou (110).
- Modèle#7 : glissement facile dans les plans (001) : $[100](001)$ et $[010](001)$; glisse-

ment moins facile de $\langle 110 \rangle(\bar{1}10)$, $\langle 110 \rangle(001)$ et $[001]$ dans (100) , (010) ou (110) .

Nous avons comparé ces sept modèles à ceux de Miyagi *et al.* (2010) (dernière étude de texture publiée sur MgSiO_3) et ceux de Merkel *et al.* (2006) (étude de texture réalisée sur MgGeO_3) (Tab. 15.1). Pour chaque modèle, nous avons simulé les textures résultant d'une compression uniaxiale (chapitre 15). Nous avons ensuite simulé les textures sous l'action d'un cisaillement simple (§ 16.1) pour simuler par la suite l'anisotropie dans la couche D'' (§ 16.2).

Chapitre 15

Comportement de la post-perovskite en compression

15.1 Introduction

Les simulations de textures en compression sont très importantes pour comparer les textures simulées à des résultats d'expériences de haute pression. Dans notre cas, nous avons déjà identifié les systèmes de glissement à partir de l'analyse des profils de pics de diffraction (§ 13.5.2). Ces simulations nous sont utiles afin de simuler des textures à l'aide de modèles utilisant les systèmes de glissement trouvés dans cette étude et d'identifier ceux qui développent le même type de texture que les textures expérimentales.

Les dernières expériences réalisées sur MgSiO_3 et MgGeO_3 ont montré que sous l'effet de la déformation plastique, MgSiO_3 et MgGeO_3 développent une texture très marquée en 001. Nous allons donc comparer les résultats de simulations des modèles du tableau 15.1 et les résultats expérimentaux afin de sélectionner les modèles les plus pertinents.

TABLE 15.1: CRSS correspondant aux modèles #1-#7, utilisant les systèmes de glissement actifs sélectionnés dans cette étude, ainsi que les modèles de Miyagi *et al.* (2010) et de Merkel *et al.* (2006). Pour chaque modèle, nous avons listé l'activité relative de chaque système en fin du calcul VPSC, pour les calculs en compression avec trois différentes textures de départ (voir texte, Fig. 15.1). Les étoiles indiquent les systèmes de glissement qui n'ont pas été actifs.

		$\langle 110 \rangle \langle 001 \rangle$	$\langle 110 \rangle \langle 110 \rangle$	$[010][001]$	$[100][001]$	$[001]$	$[001][100]$	$[010][100]$	$[001][110]$	$[100][010]$
Modèle#1	CRSS	1	5	1	5	5	5	*	*	*
	Act. en comp. (text.#aléa)	0,500	0,259	0,054	0,050	0,137	*	*	*	*
	Act. en comp. (text.#001)	0,518	0,225	0,046	0,056	0,154	*	*	*	*
Modèle#2	Act. en comp. (text.#100)	0,495	0,257	0,037	0,056	0,155	*	*	*	*
	CRSS	5	1	1	5	5	*	*	*	*
	Act. en comp. (text.#aléa)	0,009	0,582	0,244	0,043	0,121	*	*	*	*
Modèle#3	Act. en comp. (text.#001)	0,010	0,538	0,241	0,055	0,155	*	*	*	*
	Act. en comp. (text.#100)	0,009	0,611	0,197	0,048	0,134	*	*	*	*
	CRSS	1	1	5	5	5	*	*	*	*
Modèle#4	Act. en comp. (text.#aléa)	0,394	0,510	0,001	0,025	0,070	*	*	*	*
	Act. en comp. (text.#001)	0,420	0,460	0,001	0,031	0,088	*	*	*	*
	Act. en comp. (text.#100)	0,362	0,530	0,001	0,028	0,079	*	*	*	*
Modèle#5	CRSS	5	1	5	5	5	*	*	*	*
	Act. en comp. (text.#aléa)	0,072	0,666	0,033	0,049	0,180	*	*	*	*
	Act. en comp. (text.#001)	0,076	0,615	0,034	0,060	0,213	*	*	*	*
Modèle#6	Act. en comp. (text.#100)	0,059	0,678	0,026	0,053	0,183	*	*	*	*
	CRSS	1	5	1	1	5	*	*	*	*
	Act. en comp. (text.#aléa)	0,310	0,189	0,123	0,367	0,010	*	*	*	*
Modèle#7	Act. en comp. (text.#001)	0,303	0,174	0,119	0,393	0,010	*	*	*	*
	Act. en comp. (text.#100)	0,272	0,189	0,101	0,426	0,011	*	*	*	*
	CRSS	5	1	5	1	5	*	*	*	*
Miyagi et al.	Act. en comp. (text.#aléa)	0,057	0,531	0,031	0,336	0,044	*	*	*	*
	Act. en comp. (text.#001)	0,065	0,476	0,036	0,373	0,050	*	*	*	*
	Act. en comp. (text.#100)	0,046	0,521	0,025	0,369	0,038	*	*	*	*
Merkel et al.	CRSS	5	5	1	1	5	*	*	*	*
	Act. en comp. (text.#aléa)	0,007	0,200	0,365	0,414	0,013	*	*	*	*
	Act. en comp. (text.#001)	0,006	0,183	0,357	0,438	0,014	*	*	*	*
Miyagi et al.	Act. en comp. (text.#100)	0,006	0,202	0,311	0,466	0,014	*	*	*	*
	CRSS	*	3	1.5	1	*	2	2	4	*
	Act. en comp. (text.#aléa)	*	0,192	0,273	0,348	*	0,044	0,129	0,014	*
Miyagi et al.	Act. en comp. (text.#001)	*	0,179	0,274	0,378	*	0,048	0,105	0,015	*
	Act. en comp. (text.#100)	*	0,207	0,232	0,388	*	0,049	0,110	0,015	*
	CRSS	*	1	*	5	*	2	1	*	5
Merkel et al.	Act. en comp. (text.#aléa)	*	0,558	*	0,029	*	0,227	0,088	*	0,099
	Act. en comp. (text.#001)	*	0,521	*	0,029	*	0,272	0,074	*	0,103
	Act. en comp. (text.#100)	*	0,585	*	0,083	*	0,240	0,069	*	0,023

15.2 Prise en compte de l'effet de la texture de synthèse

Dans nos calculs, nous avons appliqué un taux de déformation axiale de 20% réalisé en 40 pas. Étant donné que le développement d'orientations préférentielles pourrait dépendre de la texture de départ avant la déformation (§ 14.1.3), tous les calculs en compression ont été réalisés avec trois types de texture de départ :

- i) une texture aléatoire, avec 3000 grains (Fig. 15.1A). Elle sera appelée par la suite **text.#aléa** ;
- ii) la texture expérimentale de MgSiO_3 pPv observée par Miyagi *et al.* (2010) juste après la transformation $\text{Opx} \rightarrow \text{pPv}$ et présentant un maximum en 001, avec 2000 grains (Fig. 15.1B). Elle sera appelée par la suite **text.#001** ;
- iii) la texture expérimentale de MgGeO_3 pPv observée par Miyagi *et al.* (2011) juste après la transformation $\text{Opx} \rightarrow \text{pPv}$ et présentant un maximum en 100 – 110, avec 2000 grains (Fig. 15.1C). Elle sera appelée par la suite **text.#100**.

Pour les trois cas, nous avons effectué les calculs pour les sept modèles présentés dans le chapitre précédent et pour ceux de Miyagi *et al.* (2010) et de Merkel *et al.* (2006). Le tableau 15.1 montre les CRSS imposées pour chaque système de glissement (§ 14.2.1), ainsi que l'activité relative de chacun à la fin de la simulation, qui indique la contribution relative de chaque système à la déformation.

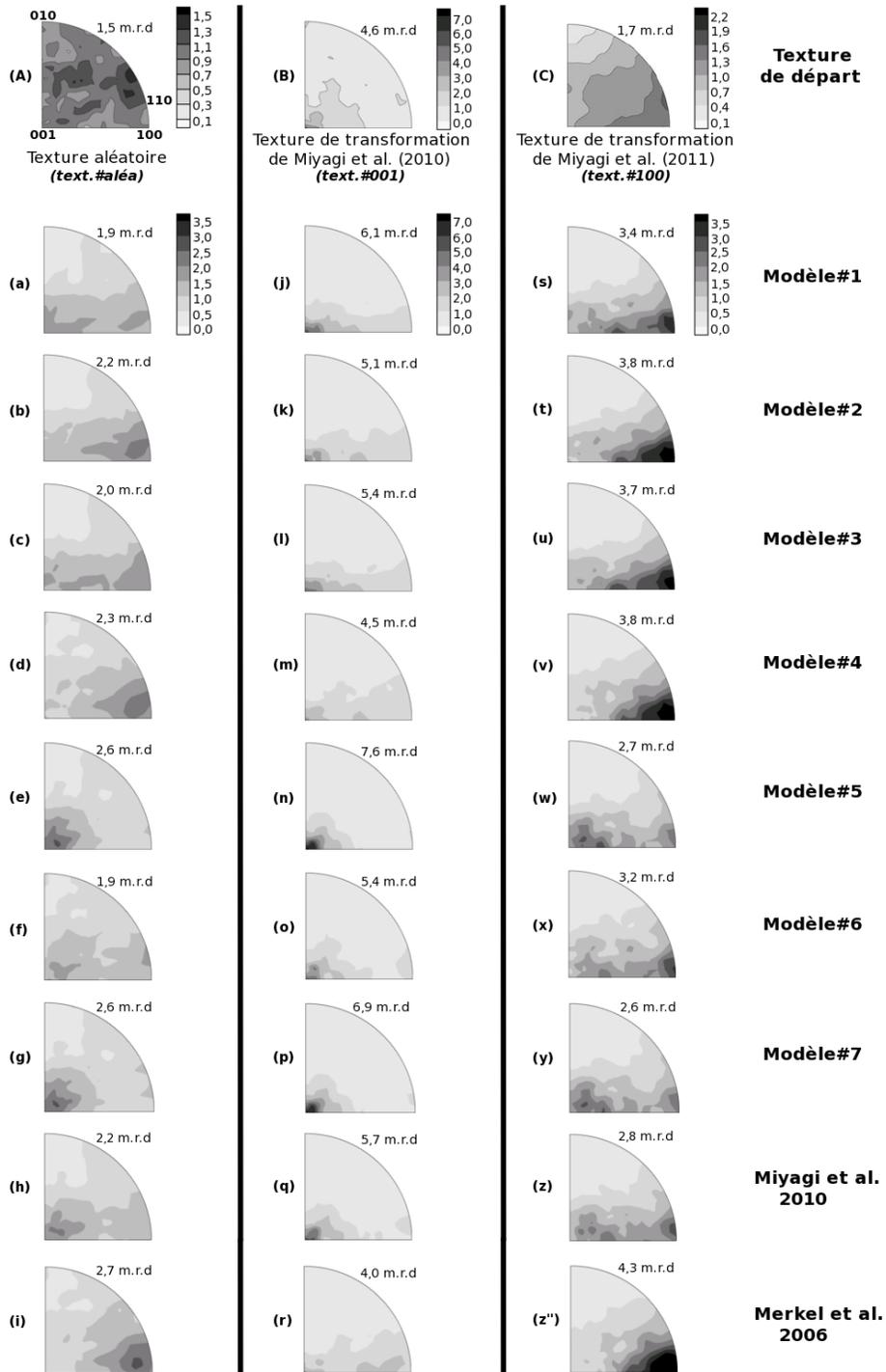


FIG. 15.1: Figures de pôles inverses pour pPv, simulées en compression axiale après une déformation de 20% pour les différents modèles du tableau 15.1. (A), (B) et (C) sont les textures de départ utilisées pour les simulations. (a)-(i) sont les simulations à partir de la texture de départ aléatoire (A). (j)-(r) sont les simulations utilisant la texture de transformation de Miyagi *et al.* (2010) (B) comme texture de départ. (s)-(z'') sont les simulations utilisant la texture de transformation de Miyagi *et al.* (2011) (C) comme texture de départ.

15.3 Simulations en compression partant d'une texture aléatoire

En partant d'une texture aléatoire (Fig. 15.1A), et après 20% de déformation, tous les modèles (Fig. 15.1a-i) montrent des textures simulées qui peuvent être classées en trois familles : 1) modèles donnant une texture en 001, 2) modèles donnant une texture en 100–110 et 3) modèles donnant une texture en 001 et 100–110.

La première famille donne une texture de type 001 (Fig. 15.2). Elle correspond aux modèles #5, #7 et celui de Miyagi *et al.* (2010). Dans ces trois modèles, le glissement dans le plan (001) avec des directions de glissement variables domine la déformation.

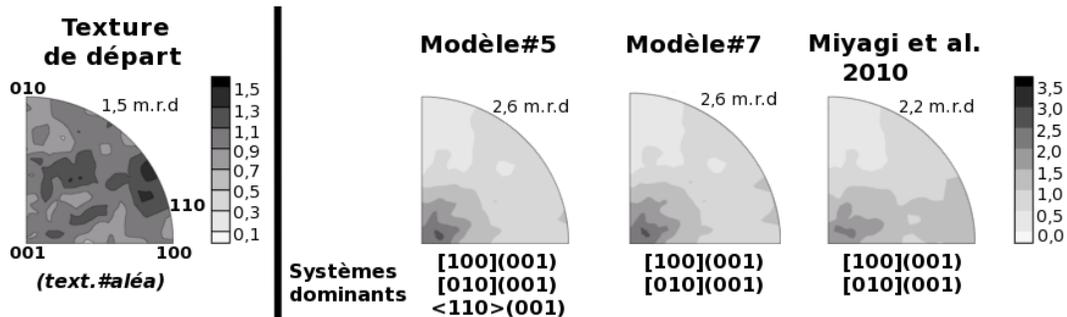


FIG. 15.2: Les figures de pôles inverses simulées correspondant aux modèles donnant une texture en 001 à partir de *text.#aléa*.

La deuxième famille donne une texture de type 100–110 (Fig. 15.3). Elle correspond aux modèles #2, #4, et celui de Merkel *et al.* (2006). Pour ces trois cas, la déformation est dominée par le glissement du système $\langle 110 \rangle(\bar{1}10)$.

La troisième famille de modèles donne une texture comportant les deux composantes 100 et 001 (Fig. 15.4). Elle correspond aux modèles #1, #3, et #6. Dans ces modèles, la déformation est distribuée sur plusieurs systèmes, dans les plans (001) et (110).

Nous observons donc que, pour une texture de départ aléatoire, la texture de compression dépend directement du plan de glissement. Si le glissement dans les plans (001) domine la déformation, on obtient une texture de type 001. Si le glissement dans les plans (110) domine la déformation, on obtient une texture de type 100–110. Si le glissement se distribue dans les plans (110) et (001), on obtient une texture mixte 100–110 et 001.

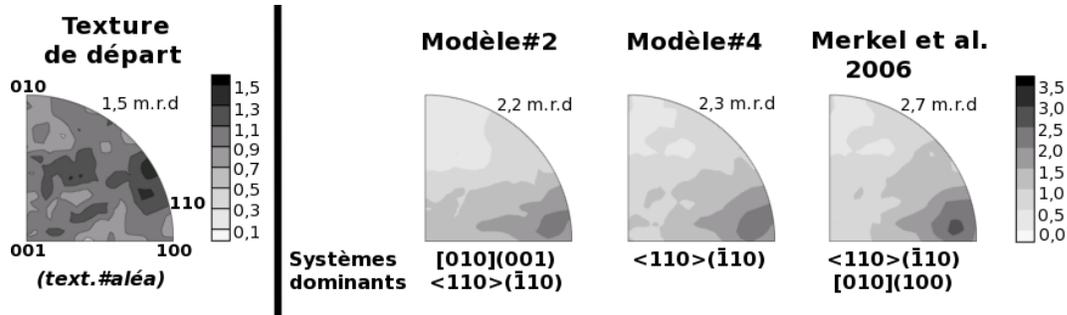


FIG. 15.3: Les figures de pôles inverses simulées correspondant aux modèles donnant une texture en 100–110 à partir de *text.#aléa*.

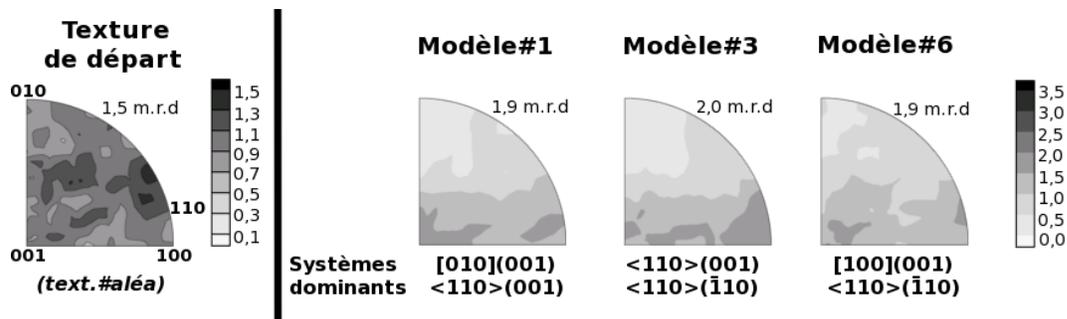


FIG. 15.4: Les figures de pôles inverses simulées correspondant aux modèles donnant une texture en 100–110 et 001 à partir de *text.#aléa*.

15.4 Simulations en compression partant d'une texture de transformation 001

Dans cette partie, nous effectuons des simulations en compression, en prenant comme texture de départ la texture de la figure 15.1B. Elle correspond à la texture expérimentale obtenue par Miyagi *et al.* (2010) après la synthèse de MgSiO_3 pPv à 148 GPa et ~ 3500 K. Cette texture est caractérisée par un maximum d'amplitude 4,6 *m.r.d* en 001.

Dans ce cas, nous pouvons regrouper nos simulations en deux familles : la première famille regroupe les modèles renforçant le maximum en 001 (Fig. 15.5), la seconde famille regroupe les modèles diminuant ce maximum en 001 et redistribuant une partie de la texture vers 100 (Fig. 15.6).

Les modèles #1, #5, #6, #7, et celui de Miyagi *et al.* (2010) appartiennent à la première famille et renforcent donc le maximum en 001 (Fig. 15.5). Dans tous les cas, ces modèles ont une activité importante sur le plan (001), mais certains, comme le modèle #6 par exemple, ont une activité plastique importante du système $\langle 110 \rangle(\bar{1}10)$.

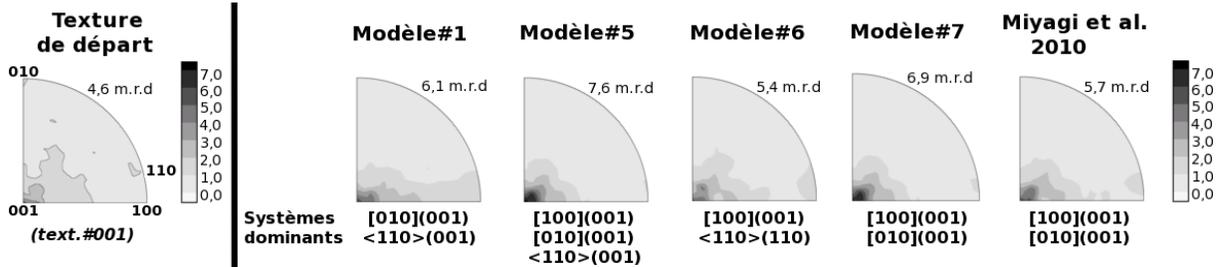


FIG. 15.5: Les figures de pôles inverses simulées correspondant aux modèles renforçant le maximum en 001 à partir de **text.#001**.

Les modèles #2, #3, #4, et celui de Merkel *et al.* (2006) appartiennent à la seconde famille et redistribuent donc une partie de la texture vers 100 (Fig. 15.6). Dans ces modèles, le système $\langle 110 \rangle(\bar{1}10)$ domine la déformation et explique ce comportement.

Nous constatons donc que, partant d'une texture en 001, les modèles avec un glissement $\langle 110 \rangle(\bar{1}10)$ dominant génèrent un second maximum en 100, ce qui n'est pas observé dans l'expérience. Il existe une exception cependant : le modèle #6. Ce modèle est caractérisé par un glissement important de $\langle 110 \rangle(\bar{1}10)$, associé à un glissement important de $[100](001)$.

Dans ce cas, les modèles compatibles avec les mesures de textures expérimentales sont ceux dominés par le glissement dans le plan (001) ou une combinaison de glissement de $\langle 110 \rangle(\bar{1}10)$ et $[100](001)$.

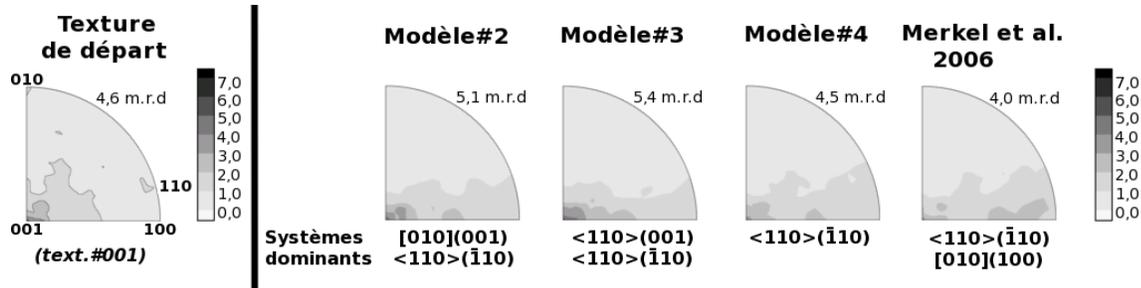


FIG. 15.6: Les figures de pôles inverses simulées correspondant aux modèles diminuant le maximum en 001 mais étalant la distribution entre 001 et 100, à partir de **text.#001**.

15.5 Simulations en compression partant d'une texture de transformation 100–110

Ici, nous effectuons des simulations en compression, en prenant comme texture de départ la texture expérimentale obtenue par Miyagi *et al.* (2011) après la synthèse de MgGeO_3 pPv à 81 GPa et ~ 2100 K. Cette texture est caractérisée par un maximum d'amplitude $1,7$ *m.r.d* entre 100 et 110.

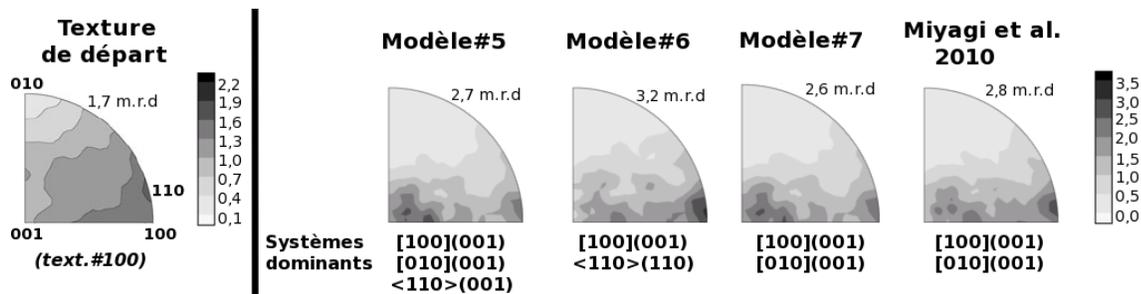


FIG. 15.7: Les figures de pôles inverses simulées correspondant aux modèles qui préservent la texture en 100 et développent un maximum en 001 à partir de **text.#100**.

Dans ce cas, les simulations peuvent être décomposées en deux familles. Dans la première famille de modèles, le maximum en 100–110 est partiellement redistribué vers 001 (Fig. 15.7). La seconde famille de modèles renforce le maximum en 100 (Fig. 15.8).

Expérimentalement, il a été observé que, si la déformation plastique est suffisante, le maximum de texture se situe en 001. Les modèles en accord avec l'expérience appartiennent donc à la première famille.

Les modèles #5, #6, #7 et celui de Miyagi *et al.* (2010) appartiennent à la première famille (Fig. 15.7). Ils permettent donc une redistribution de la texture vers un maximum en 001. Ces modèles présentent une combinaison de systèmes de glissements distribués dans les plans (110) et (001). En revanche, ils comportent tous une activité importante selon [100](001).

Les modèles #1, #2, #3, #4 et celui de Merkel *et al.* (2006) renforcent le maximum en 100 (Fig. 15.8). Les systèmes de glissement sont variés, dans les plans (001), (110), ou une combinaison des deux. Nous remarquons cependant que le système [100](001) est peu actif dans chacun de ces modèles.

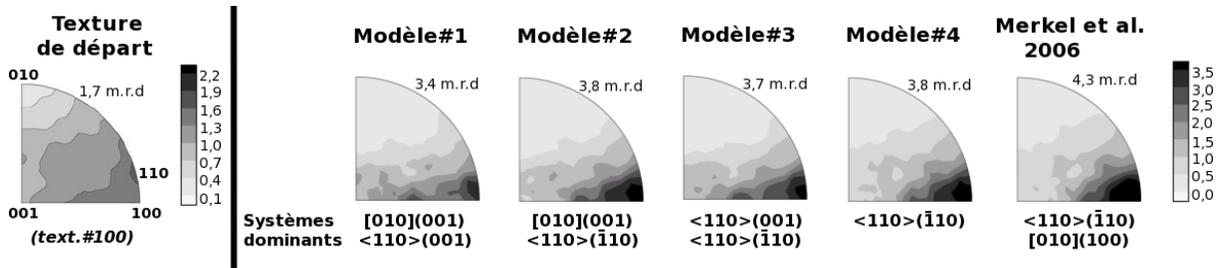


FIG. 15.8: Les figures de pôles inverses simulées correspondant aux modèles qui renforcent la texture en 100, à partir de **text.#100**.

Nous constatons donc que la relation entre le plan de glissement et la texture obtenue n'est pas directe. Il ne suffit pas qu'un glissement soit dominant dans le plan (001) pour générer un maximum en 001. De même, un glissement important dans le plan (110) n'interdit pas la génération du maximum en 001 (e.g. modèle #6). Par contre, une activité importante sur [100](001) est nécessaire pour reproduire les observations expérimentales.

15.6 Conclusion

Nous avons vu que les simulations en compression de chacun des modèles du tableau 15.1 n'ont pas développé la même texture en fonction de la texture de départ utilisée (§ 15.3, 15.4 et 15.5). La texture de départ utilisée dans ces simulations a un effet sur le développement d'orientations préférentielles sous l'effet de la déformation. Elle est par conséquent très importante pour comparer les simulations aux textures expérimentales.

A partir d'une texture de départ aléatoire, les textures simulées en compression sont directement liées au plan de glissement. En revanche, ce lien n'est plus direct si la texture de départ n'est plus aléatoire. Toutefois, la texture expérimentale développée en fin de déformation donne un maximum en 001 quelle que soit la texture observée après la transformation.

Les modèles #5 #6, #7 et celui de Miyagi *et al.* (2010) sont en accord avec les expériences quelle que soit la texture de départ (001 ou 100–110). Ces modèles favorisent le glissement des plans (001) ou une combinaison de (001) et (110) et nécessitent tous une activité importante du système [100](001).

Récapitulons les systèmes de glissement identifiés dans cette étude (§ 13.5.2) : - $\langle 110 \rangle(001)$, $[010](001)$ et $\langle 110 \rangle(\bar{1}10)$: (sélectionnés dans la plupart des grains) ; - $[100](001)$ et les dislocations $[001]$: (sélectionnés dans moins de grains).

Le modèle #5 favorise les systèmes $[100](001)$, $[010](001)$ et $\langle 110 \rangle(001)$ et le modèle #7 favorise $[100](001)$ et $[010](001)$. Ceci est donc en accord avec le fait que $\langle 110 \rangle(001)$ et $[010](001)$ sont identifiés dans la plupart des grains et confirme l'hypothèse de (001) comme plans de glissement dominants (Okada *et al.*, 2010; Miyagi *et al.*, 2010; Hirose *et al.*, 2010; Miyagi *et al.*, 2011).

Le modèle #6 favorise les systèmes de glissement $[100](001)$ et $\langle 110 \rangle\{\bar{1}10\}$. Les plans $\{110\}$, sélectionnés dans la plupart des grains, pourraient être des plans de glissement dominants dans pPv mais à condition d'une activité importante du système $[100](001)$.

Le système $[100](001)$ n'a été considéré actif que dans deux des dix grains de MgGeO_3 -pPv analysés (§ 13.5.2), mais les données étaient biaisées. La plupart des réflexions mesurées étaient de type $0kl$ et nous n'avons pas pu détecter le caractère vis des dislocations $[100]$; par conséquent, le résultat de la procédure d'optimisation des facteurs de contraste

a été biaisé (§ 12.2). Toutefois, l'activité de ce système s'avère être très importante pour reproduire la texture expérimentale de pPv développée sous l'effet de la déformation plastique.

Chapitre 16

Comportement de la post-perovskite en cisaillement

16.1 Textures

Les conditions expérimentales de cette étude : température ambiante, contraintes élevées et échelle de temps de l'expérience, ne correspondent pas aux conditions dans lesquelles la déformation s'effectue réellement dans D'' . A la base du manteau, la déformation de pPv s'effectue à haute température, sous l'effet de faibles contraintes, et à une échelle de temps géologique qui dépasse largement l'échelle de réalisation des expériences.

Étant donné la difficulté de réalisation de ces expériences à haute température et l'impossibilité d'une déformation expérimentale à l'échelle de temps géologique, nous sommes partis de l'hypothèse que les systèmes de glissement identifiés dans cette étude correspondent à ceux de MgSiO_3 -pPv déformée dans D'' .

Il est évident que les modèles géodynamiques sont les plus appropriés pour modéliser la convection de la Terre interne. Mais, pour une question de simplicité, nous avons simulé le développement d'orientations préférentielles en utilisant un modèle de déformation plastique ne comportant que du cisaillement simple. Pour ces simulations, nous avons utilisé les modèles qui reproduisent le mieux les textures expérimentales observées récemment (§ 15.6) : les modèles #5, #6 et #7 ainsi que le modèle de Miyagi *et al.* (2010).

Nous avons simulé les textures sous l'action d'un cisaillement simple en appliquant une déformation de $\epsilon_{12} = \epsilon_{21} = 0.5$ et en utilisant une texture de départ aléatoire (**text.#aléa**, Fig. 15.1A).

La figure 16.1 montre les figures de pôles représentant l'orientation des axes [100], [010] et [001] obtenue avec les modèles #5, #6 et #7 et celui de Miyagi *et al.* (2010) en fin de déformation.

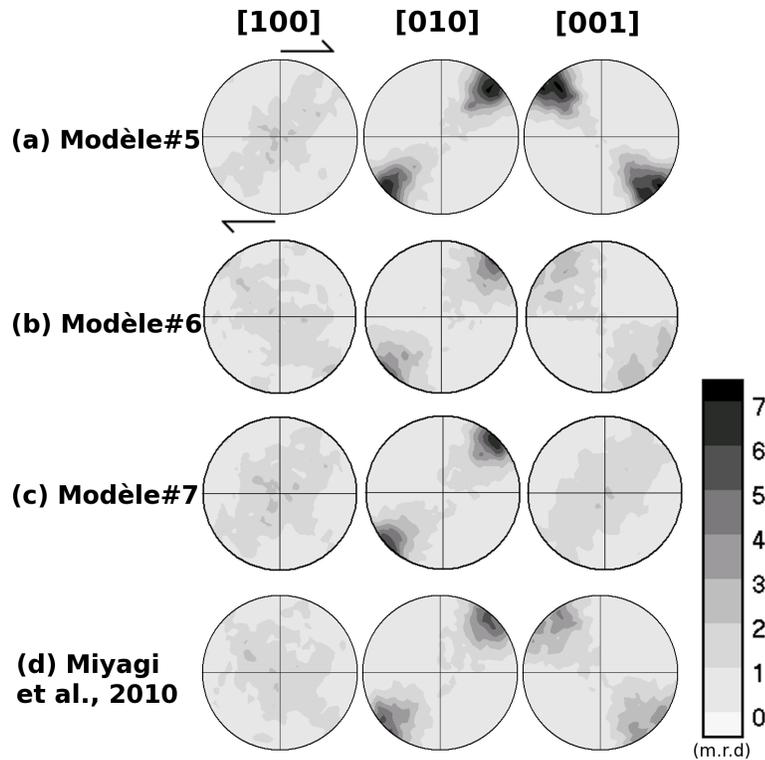


FIG. 16.1: Figures de pôles des axes [100], [010] et [001] d'un agrégat de pPv déformé en cisaillement simple. a), b) et c) sont les simulations des modèles #5, #6 et #7, d) est calculée en utilisant le modèle plastique de Miyagi *et al.* (2010) (Tab. 16.1). Les flèches indiquent la direction du cisaillement.

Avec les quatre modèles, nous obtenons des orientations préférentielles importantes des axes [010] (Fig. 16.1a-d). Avec les modèles #5, #6 et celui de Miyagi *et al.* (2010) nous obtenons en plus des orientations préférentielles des axes [001] (Fig. 16.1a, 16.1b et 16.1d).

Les axes [010] sont alignés avec la direction du maximum d'élongation pour les quatre modèles et les axes [001] sont alignés avec la direction opposée pour les modèles #5, #6 et celui de Miyagi *et al.* (2010). Dans tous les cas, ces modèles ont une activité importante

sur le plan (001), excepté le modèle #6 qui a en plus une activité plastique importante du système $\langle 110 \rangle (\bar{1}10)$.

Ces orientations sont très importantes pour les simulations d'anisotropie (§ 14.2.2). Nous avons utilisé les textures développées par les modèles #5, #6, #7 et celui de Miyagi *et al.* (2010) (Fig. 16.1a-d) pour calculer les propriétés sismiques macroscopiques de pPv dans les conditions de pression et de température de la couche D'' , pour ainsi tenter de lier les observations microscopiques (glissement de dislocations) aux observations sismiques macroscopiques.

		$\langle 110 \rangle (001)$	$\langle 110 \rangle (\bar{1}10)$	$[010] (001)$	$[100] (001)$	$[001]$	$[001] (100)$	$[010] (100)$	$[001] \langle 110 \rangle$
Modèle#5	CRSS	1	5	1	1	5	*	*	*
	Act. en cis.	0,253	0,333	0,102	0,303	0,008	*	*	*
Modèle#6	CRSS	5	1	5	1	5	*	*	*
	Act. en cis.	0,048	0,563	0,027	0,323	0,038	*	*	*
Modèle#7	CRSS	5	5	1	1	5	*	*	*
	Act. en cis.	0,006	0,332	0,299	0,351	0,012	*	*	*
Miyagi et al.	CRSS	*	3	1.5	1	*	2	2	4
	Act. en cis.	*	0,271	0,229	0,321	*	0,041	0,126	0,013

TAB. 16.1: CRSS correspondant aux modèles #5 et #6, utilisant les systèmes de glissement actifs sélectionnés dans cette étude, ainsi que le modèle de Miyagi *et al.* (2010). Pour chaque modèle, nous avons listé l'activité relative de chaque système en fin du calcul VPSC en cisaillement simple. Les étoiles indiquent les systèmes de glissement qui n'ont pas été activés.

16.2 Anisotropie dans D''

Nous avons utilisé les propriétés élastiques monocristallines de pPv sous une pression de 135 GPa et une température de 4000 K (Stackhouse *et al.*, 2005). Pour chacun des modèles #5, #6, #7 et celui de Miyagi *et al.* (2010) présentant la texture des figures 16.1a, 16.1b, 16.1c et 16.1d, les propriétés moyennes d'un agrégat de pPv polycristallin ont été calculées en utilisant la méthode de moyenne géométrique. A partir de ces propriétés élastiques moyennes, les vitesses de propagation des ondes sismiques qui dépendent des propriétés élastiques de l'agrégat, ont ensuite été calculées dans différentes directions.

Nous nous sommes intéressés à l'anisotropie des vitesses des ondes de cisaillement qui est représentée sur la figure 16.2. Pour une direction de propagation donnée, les ondes S_1 et S_2 polarisées orthogonalement n'ont pas forcément la même vitesse. La figure 16.2 représente l'anisotropie (dV_S), qui est la différence entre la vitesse des ondes de cisaillement rapides et lentes (S_1 et S_2). La direction de polarisation des ondes de cisaillement rapides est aussi indiquée sur la figure.

Pour les ondes de cisaillement se propageant parallèlement à la direction de cisaillement et à la CMB, ([1] sur la figure 16.2), les modèles #5, #6 et #7 montrent une anisotropie variant entre 0,5% et 1,5%. Dans cette direction de propagation, les ondes rapides sont polarisées horizontalement (parallèlement à la CMB). Le modèle de Miyagi *et al.* (2010) produit une anisotropie de l'ordre de 2,0% avec des ondes rapides polarisées horizontalement.

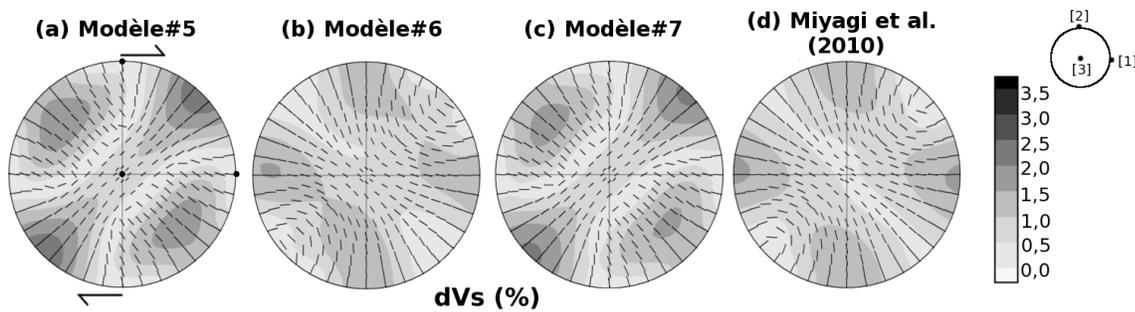


FIG. 16.2: Pourcentage d'anisotropie : différence de vitesse de propagation des ondes de cisaillement rapides et lentes (dV_S), de MgSiO_3 pPv en fin de déformation en cisaillement simple : $\epsilon_{12} = 0.5$. (a), (b) et (c) sont les simulations réalisées avec les modèles #5, #6 et #7. (d) est celle réalisée avec le modèle de Miyagi *et al.* (2010) (Tab. 16.1). La CMB est dans le plan horizontal. L'échelle est en pourcentage d'anisotropie et les traits indiquent la direction de polarisation de l'onde de cisaillement rapide.

Pour les ondes de cisaillement se propageant parallèlement à la CMB et perpendiculairement à la direction de cisaillement ([3] sur la figure. 16.2), les modèles #5, #6 et #7 produisent une anisotropie de l'ordre de 1,0% et le modèle de Miyagi *et al.* (2010) développe une anisotropie de l'ordre de 0,5%. Les quatre modèles produisent une inclinaison de la direction de polarisation des ondes de cisaillement rapides de $\sim 45^\circ$ par rapport à la polarisation horizontale.

Nous observons aussi pour les autres directions de propagation intermédiaires des ondes de cisaillement selon la CMB, des anisotropies variant de 1 à $\sim 2\%$, avec une inclinaison

de la direction de polarisation des ondes V_S rapides inférieure à 45° . Ceci correspondrait donc à des observations de type $V_{SH} > V_{SV}$ en sismologie (i.e que les ondes de cisaillement polarisées horizontalement (parallèlement à la CMB) sont plus rapides que celles polarisées verticalement (perpendiculairement à la CMB)).

Des simulations basées sur des modèles de convection ont montré que les modèles favorisant les plans (001) (Miyagi *et al.*, 2010; Wenk *et al.*, 2011) produisent une anisotropie avec des ondes V_S rapides polarisées horizontalement ($V_{SH} > V_{SV}$).

Dans nos modèles, les plans (001) ou une combinaison de (001) et (110) sont favorisés. Nous trouvons aussi que pour la plupart des directions de propagation des ondes de cisaillement selon la CMB, la direction de polarisation des ondes de cisaillement rapides est horizontale, donc avec $V_{SH} > V_{SV}$. Ceci est globalement en accord avec les observations sismiques qui montrent que dans la plupart des régions de D'' , $V_{SH} > V_{SV}$ (e.g. Lay *et al.*, 1998b; Panning & Romanowicz, 2004, 2006; Wookey & Kendall, 2007; Nowacki *et al.*, 2011) (cf. § 1.4.1).

Un agrégat polycristallin de pPv avec les plans (001) ou (110) comme plans de glissement mais avec une activité importante du système [100](001), peut alors expliquer les observations d'anisotropie sismique dans D'' : anisotropie de l'ordre de 2,0% et direction de polarisation des ondes S rapides parallèle à la CMB. Toutefois, de meilleures données expérimentales sont nécessaires pour une meilleure estimation des systèmes de glissement dominants et secondaires. Ces systèmes pourront alors être utilisés dans un modèle géodynamique (plutôt que du cisaillement simple) afin de comparer les simulations avec les observations sismiques.

Conclusion

Conclusion

L'objectif de ces travaux visait à développer une nouvelle technique de détermination des microstructures de déformation à partir de l'analyse des profils de pics de diffraction X. Ces travaux ont, en particulier, porté sur l'étude des dislocations au sein d'échantillons dans les conditions de pression de la Terre profonde. En effet, l'anisotropie sismique observée dans le manteau est en grande partie liée aux développements d'orientations préférentielles des minéraux qui le constituent. Ces orientations préférentielles sont générées par le mécanisme de glissement de dislocations.

Malgré les énormes progrès accomplis par l'expérimentation en haute pression, les études expérimentales réalisées *in situ* en CED de la plasticité des minéraux du manteau sont indirectes. Elles se limitent à des mesures de textures à partir desquelles les systèmes de glissement dominants sont identifiés. Dans cette thèse, l'objectif était de déterminer directement les systèmes de glissement, *in situ* et sous haute pression, à partir de l'effet des dislocations sur le profil des pics de diffraction.

Afin d'étudier les dislocations en terme de densité et de vecteur de Burgers, l'analyse des profils de pics est réalisée sur des grains individuels. De ce fait, la technique de la diffraction 3D a été utilisée pour extraire des grains individuels à partir de données de diffraction sur poudre. Malgré les nombreuses études réalisées à l'aide de cette technique en conditions ambiantes, son application sous haute pression reste restreinte. De nombreux développements ont donc été élaborés durant cette thèse afin d'améliorer la procédure d'indexation de grains d'un échantillon polycristallin déformé en cellule diamants. Nous avons ensuite appliqué ces développements à l'étude d'échantillons polycristallins de MgGeO_3 post-perovskite et de SiO_2 stishovite de sorte à extraire des grains individuels avec l'orientation, la position et les contraintes déviatoriques subies par chacun.

Les résultats obtenus sur $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ ont permis de valider la méthode. Nous avons extrait 117 grains de l'échantillon polycristallin à 90 GPa. Pour chacun, nous avons déduit la position, l'orientation et le tenseur de déformation. Toutefois, l'application de la méthode sur la stishovite s'avère moins efficace.

Quelques incertitudes subsistent, en particulier sur le tenseur de contraintes subies par chacun des grains. Cependant, nos données ont reproduit la direction de compression de l'expérience; la technique, qui nécessite toutefois d'être affinée, est donc validée. Un des paramètres qui pourrait améliorer la technique serait l'utilisation de cellules avec une plus large ouverture. Un autre paramètre serait l'intégration de l'effet de la position des grains et des contraintes subies par chacun dans le logiciel d'indexation, avec une méthode d'estimation des barres d'erreurs.

Nous avons également montré qu'il est désormais possible d'identifier, *in situ* et sous haute pression, les systèmes de glissement actifs dans les grains constituant un polycristal déformé en cellule diamants. L'analyse fine des profils de pics de diffraction X, communément utilisée dans le domaine de la métallurgie et de la science des matériaux, a été appliquée ici sur des grains extraits de l'échantillon de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à 90 GPa. Seuls 10 grains de $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ présentaient des données de qualité suffisante pour appliquer la méthode. Nous avons identifié les systèmes de glissement actifs dans chacun des 10 grains ainsi que les densités de dislocations correspondantes. Nous avons trouvé que les glissements activés dans $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ à 90 GPa sont $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ dans (001) ou $\{\bar{1}10\}$, $[010](001)$, et une faible présence de $[100](001)$ et des dislocations $[001]$, avec une densité de dislocations moyenne de 10^{14} m^{-2} .

Quelques incertitudes subsistent aussi, que ce soit vis à vis de l'ajustement des profils de diffraction ou de la détermination des systèmes de glissement qui teste les systèmes individuellement en négligeant l'effet des autres systèmes.

Nous avons ensuite effectué des simulations de texture en compression afin de comparer des modèles basés les systèmes de glissement identifiés ici avec la texture expérimentale développée dans la post-perovskite sous l'effet de la déformation plastique. Nous avons conclu que les modèles compatibles avec les mesures expérimentales sont ceux dominés par le glissement dans les plans (001) ou (110), avec une activité importante du système $[100](001)$. Ces modèles ont été enfin utilisés pour simuler l'anisotropie dans D'' . Les ré-

sultats obtenus sont globalement en accord avec les observations sismiques dans la plupart des régions de D'' et confirment donc l'hypothèse selon laquelle les plans de glissement (001) dominent dans la post-perovskite. Notons toutefois que les plans $\{110\}$, sélectionnés dans la plupart des grains, pourraient aussi être des plans de glissement dominants dans pPv, et ce à condition qu'une activité importante du système $[100](001)$ soit présente.

Ces travaux prouvent donc qu'il est maintenant possible d'étudier de manière quantitative les dislocations dans les minéraux du manteau directement, *in situ* sous pression, sans synthèse de monocristaux, ni trempe vers les conditions ambiante de pression. Ceci sera très utile à la compréhension et la modélisation des mouvements de convection et du développement d'anisotropie sismique dans le manteau. Par ailleurs, cette technique pourrait aussi être appliquée *in situ* dans les conditions de pression et de température de la Terre profonde. Pour ce faire, le développement d'un dispositif de chauffage laser dédié aux expériences de déformation en cellules diamants et installé sur la ligne synchrotron de diffraction 3D devra être envisagé.

Annexe

High resolution three-dimensional x-ray diffraction study of dislocations in grains of MgGeO₃ post-perovskite at 90 GPa

Carole Nisr¹, Gábor Ribárik², Tamás Ungár², Gavin B. M. Vaughan³, Patrick Cordier¹, Sébastien Merkel¹

Abstract. MgGeO₃ post-perovskite (pPv) is a lower pressure analogue of MgSiO₃-pPv, which is believed to be the main constituent of the Earth's D" layer. Understanding the physical properties of this phase is critical to explain seismological observations as seismic anisotropy is likely linked to lattice preferred orientation in post-perovskite, which is governed by the motion of defects such as dislocations. Here, we apply in-situ three-dimensional X-ray diffraction to a polycrystalline sample of MgGeO₃-pPv at 90 GPa. We demonstrate how the method can be used to follow individual grains within the material, including their individual orientations, positions, and strain tensors. We then use X-ray line profile analysis to characterize dislocations in the grains. The most probable slip systems are $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ gliding on $\{110\}$ or $\{001\}$ and $[010]\langle 001 \rangle$, with a smaller contribution of $[100]\langle 001 \rangle$ and $[001]$ dislocations. These slip systems are shown to be consistent with observations of seismic anisotropy in D".

1. Introduction

The core-mantle boundary is a key region for understanding the deep Earth, and seismic studies have revealed complex structures that are not observed in the overlying lower mantle [Gurnis *et al.*, 1998]. Among these are the observations of seismic anisotropy with $V_{SH} > V_{SV}$ in high velocity regions such as the circum-Pacific and varied anisotropy in low velocity regions such as beneath the central Pacific and South Africa [Panning and Romanowicz, 2004; Wookey and Kendall, 2007]. This anisotropy can likely be attributed to the orientation of post-perovskite induced by plastic deformation [Wookey *et al.*, 2005] although other hypothesis have been formulated [Kendall, 1998]. Unfortunately, uncertainty remains regarding the deformation mechanisms of this phase [Murakami *et al.*, 2004; Oganov *et al.*, 2005; Merkel *et al.*, 2006, 2007; Yamazaki *et al.*, 2006; Niwa *et al.*, 2007; Walte *et al.*, 2007, 2009; Carrez *et al.*, 2007; Miyagi *et al.*, 2008; Miyajima and Walte, 2009; Metsue *et al.*, 2009; Okada *et al.*, 2010; Miyagi *et al.*, 2010; Hirose *et al.*, 2010; Miyagi *et al.*, 2011].

It is usually assumed that textures result from deformation through the movement of dislocations along slip systems. So far, in-situ high pressure experimental studies on MgSiO₃-pPv and its high pressure analogues were limited to the measurement of texture, from which slip systems were inferred [Merkel *et al.*, 2006, 2007; Okada *et al.*, 2010; Miyagi *et al.*, 2010; Hirose *et al.*, 2010; Miyagi *et al.*, 2011]. Ideally, one would use techniques such as Transmission Electron Microscopy (TEM) in order to identify defect structures directly [Walte *et al.*, 2007; Miyajima and Walte, 2009]. However, this can not be done for most high pressure phases, such as MgSiO₃-pPv.

X-ray Line Profile Analysis (XLP) on single crystals [e.g. Yuming *et al.*, 1982; Černý *et al.*, 2000; Ungár *et al.*, 2001; Barabash *et al.*, 2002] is a powerful technique for direct characterization of defect microstructure in crystalline materials at the grain scale, including those that can not be studied in a TEM. However, MgSiO₃-pPv single crystals cannot be made and this material can not be quenched to ambient pressure. Three Dimensional X-ray Diffraction (3D-XRD) method was developed for characterizing the orientation and constitution of single grains in a polycrystalline aggregate [e.g. Margulies *et al.*, 2001; Larson *et al.*, 2002; Jensen *et al.*, 2006] and later extended for high resolution XLP for obtaining the substructure of those grains [Ungár *et al.*, 2010]. Here, we show how this can be used in-situ under high pressure.

Germanates have long been regarded as suitable low-pressure analogs for silicates [e.g. Dupas-Bruzek *et al.*, 1998; Lawlis *et al.*, 2001] and similar textures were observed in both materials under equivalent experimental conditions [Merkel *et al.*, 2006, 2007; Okada *et al.*, 2010; Miyagi *et al.*, 2010, 2011]. As such, it is a good material for experimental development and understanding the plastic behavior of post-perovskite under pressure. In this paper, we demonstrate the use of 3D-XRD to locate 117 individual grains within a polycrystalline sample of MgGeO₃-pPv at 90 GPa, including their orientations, positions, and strain tensors. We later show how XLP can also be applied in-situ to 10 of those grains in order to extract detailed information about the plasticity of this type of material.

2. Experimental details

2.1. Sample synthesis

The starting material was exactly the same MgGeO₃ orthopyroxene as in Merkel *et al.* [2006] and Kubo *et al.* [2006, 2008], mixed with 10 wt% Pt powder that served as both a pressure standard and laser absorber. The mixed MgGeO₃-Pt powder was loaded in a diamond anvil cell (DAC) with 300 μm tip diameter flat anvils, a rhenium gasket, and a 130 μm diameter hole, and converted to the post-perovskite phase using laser heating at $P \sim 77$ GPa. In order to avoid any contamination, MgGeO₃ orthopyroxene with no platinum was used as a pressure medium.

2.2. Data collection

Diffraction images were collected on the ID11 beamline of the ESRF using a $\sim 40\mu\text{m}$ diameter collimated monochro-

¹Unité Matériaux et Transformations (UMET), CNRS, Université Lille 1, F-59655 Villeneuve d'Ascq, France

²Department of Material Physics, Eötvös University, Budapest H-1518, POB 32, Budapest, Hungary

³European Synchrotron Research Facility, F-38043 Grenoble, France

matic X-ray beam at $\lambda = 0.31\text{\AA}$. The scattered radiation was detected by a fiber-optic coupled FReLon area detector [Labiche *et al.*, 2007], having a $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ pixel size and a $100 \times 100 \text{mm}^2$ aperture.

Diffraction images were recorded at two distances from the specimen (Fig. 1): 152.33 mm in the close-detector position, and ~ 800 mm in the high resolution far-detector mode. In close position, detector distance and tilt were calibrated using a LaB₆ standard. The detector was moved over large distances during the experiment and, because of time and practical constraints, sample to detector distances could not be recalibrated. Moreover, the goal of the experiment being the study of defects induced by deformation, we did not relax the stress in our samples before the measurements. Errors on unit cell determination are therefore significant.

The DAC itself was placed on a ω -goniometer, with a similar setup to that of Ungár *et al.* [2010]. At each step in the experiment, diffraction patterns were first recorded on the detector positioned close to the sample for determining the orientation of individual grains in the specimen and assigning diffraction spots to their grain of origin, following the technique of 3D-XRD. The high angular resolution data required for XLPAs were obtained with the detector placed further from the sample.

After synthesis, diffraction data did not show any measurable broadening on the far detector to perform XLPAs. Cycles of pressure increases and decreases were then performed to introduce dislocations in the specimen. This resulted in a final pressure of ~ 90 GPa and measurable broadening.

2.3. Images and spot extraction

Diffraction data originating from very small grains can not be treated individually and give rise to continuous Debye rings; diffraction data originating from the diamonds and larger grains in the sample give rise to spots that are clearly visible on the images (Fig. 2a). In this study, we are mostly interested in the data originating from those larger grains.

For each pixel on the detector, we calculate the median value of the intensities measured over a range of ω . The median image (Fig. 2b) shows the diffraction originating from the smaller grains within the sample, along with the background signal. For each diffraction image, we then subtract this median. Spots from the individual larger grains are then clearly visible (Fig. 2c) and can be extracted using a simple high pass filter (Fig. 2d). Diamond spots are then manually removed from the indexation. This procedure is carried out using algorithms found in the Fable package, available online at <http://fable.wiki.sourceforge.net/>, along with in-house routines.

3. Three dimensional x-ray diffraction analysis

3.1. Coordinate transformations

The basics of 3D-XRD have been described previously [e.g. Lauridsen *et al.*, 2001; Poulsen, 2004]. It relies on coupling monochromatic x-ray diffraction and the rotation of the sample with ray tracing the positions and orientations of hundreds of grains. Also, note that other techniques based on Laue diffraction are also available [Larson *et al.*, 2002] and have been attempted in DAC experiments [Ice *et al.*, 2005]. Here, we will only present a short summary of the method we used. Detailed equations can be found in Lauridsen *et al.* [2001] and Poulsen [2004].

Four Cartesian coordinate systems are introduced: the laboratory system, the ω -axis system, the sample system, and the Cartesian grain system. In each system, we describe the orientation of the scattering vector \mathbf{G} .

The laboratory coordinate system K_l is defined with x_l along the incoming beam, y_l transverse to it in the horizontal plane, and z_l in the vertical direction, parallel to the ω

rotation axis. The ω system K_ω is attached to the ω goniometer. For $\omega = 0$, the laboratory and ω systems are the same. The scattering vector transforms as $\mathbf{G}_l = \mathbf{\Omega}\mathbf{G}_\omega$, where \mathbf{G}_l and \mathbf{G}_ω are the scattering vectors expressed in K_l and K_ω , respectively, and $\mathbf{\Omega}$ is a rotation matrix. The sample coordinate system K_s is fixed with respect to the sample and attached to the ω goniometer. In our case, the compression direction of the DAC was parallel to y_ω and we assumed that $K_s \equiv K_\omega$.

The crystallographic orientation of a grain with respect to the sample is given by the \mathbf{U}^{-1} matrix, i.e. $\mathbf{G}_s = \mathbf{U}\mathbf{G}_c$, where \mathbf{G}_c is the diffraction vector in the Cartesian grain system K_c , fixed to the reciprocal lattice of the corresponding grain. Finally, \mathbf{G}_c and $\mathbf{G}_{hkl} = (h, k, l)$, the diffraction vector in the reciprocal system, where h , k , and l are the diffraction indices of the diffraction spot, can be related with the \mathbf{B} matrix using $\mathbf{G}_c = \mathbf{B}\mathbf{G}_{hkl}$. For an orthorhombic material like MgGeO₃-pPv, we have

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} 1/a & 0 & 0 \\ 0 & 1/b & 0 \\ 0 & 0 & 1/c \end{bmatrix}, \quad (1)$$

where a , b , and c are the unit cell parameters of the grain.

Using basic diffractometer equations, the scattering vector \mathbf{G} can be expressed in K_l as

$$\mathbf{G}_l = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{bmatrix} \cos(2\theta) - 1 \\ -\sin(2\theta) \sin(\eta) \\ \sin(2\theta) \cos(\eta) \end{bmatrix}, \quad (2)$$

where λ is the wavelength, 2θ is the diffraction angle, and η is the azimuth angle on the detector. The $\mathbf{\Omega}$ rotation matrix is also known from the experimental setting. Finally, we have

$$\mathbf{G}_l = \mathbf{\Omega}\mathbf{U}\mathbf{B}\mathbf{G}_{hkl}, \quad (3)$$

where \mathbf{U} and \mathbf{B} are the matrices to be determined.

3.2. Pressure calibration

Cell parameters for MgGeO₃-pPv and Pt were estimated using the integrated median diffraction images (Fig. 3). After synthesis, the unit cell parameters of Pt indicate a pressure of 79 GPa, according to the equation of state of Holmes *et al.* [1989]. The unit cell parameters of MgGeO₃-pPv correspond to a pressure of 75 GPa, using the equation of state of Hirose *et al.* [2005]. We therefore assume a pressure of 77 ± 2 GPa. At this point, diffraction data from MgGeO₃ did not show any measurable line broadening on the far detector data, implying a very low population of defects. Several cycles of pressure increases and decreases were then performed to introduce dislocations in the specimen. Pressure deduced from Pt was then 96 GPa whereas the pressure deduced from the sample itself was 84 GPa. We therefore assume an average pressure of 90 ± 6 GPa. This operation resulted in measurable broadening in the far detector data.

3.3. Indexation procedure

The indexation of individual grains is done using ImageD11, part of the Fable package. Individual grains are identified when 7 to 10 or more spots in the close detector diffraction images are shown to originate from a single

orientation. The \mathbf{U} and \mathbf{B} matrices of the grain are then optimized iteratively.

At 90 GPa, 22000 spots were extracted from the diffraction images on close detector position, from which we were able to index 117 grains. Fig. 4 presents the orientations of the indexed grains, relative to the sample coordinate system K_s . We find that, for most grains, the [100] axes are aligned parallel to the compression direction y_s and that 010 and 001 poles are randomly distributed perpendicular, in the (x_s-z_s) plane. This is in agreement with previous experiments on this material [Merkel *et al.*, 2006; Okada *et al.*, 2010] that found a strong 100-110 texture in MgGeO₃-pPv synthesized from orthopyroxene in the laser-heated DAC.

3.4. Correction in position

Grains in the experiment are confined within the gasket hole and between the two diamond anvils. The gasket hole diameter was about 130 μm . According to pre- and post-experiment thickness measurements, we estimate that the distance between both anvils is on the order of 20 μm . Moreover, because of uncertainties in the sample alignment procedure, it is not guaranteed that the sample sits exactly on the center of rotation of the ω -goniometer. For those combined reasons, it is obvious that the diffracting grains are not necessarily at the center of rotation, which is not taken into account in Eq. 3.

For each diffraction spot, the angles 2θ and η are calculated geometrically, assuming that the grain of origin is on the rotation center ($x_l = 0, y_l = 0$ and $z_l = 0$ in K_l). For grains that are off-center, the angles 2θ and η calculated geometrically have to be corrected by considering the exact position of the grain. Accounting for an offset of the grain from the center of rotation leads to

$$\mathbf{G}_l^c = \mathbf{G}_l + \mathbf{G}_{corr}, \quad (4)$$

where \mathbf{G}_l^c is the true scattering vector, \mathbf{G}_l is calculated as in Eq. 3, and

$$\mathbf{G}_{corr} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{bmatrix} -4 \sin(2\theta)c_\theta \\ -\sin(2\theta) \cos(\eta)c_\eta - 4 \cos(2\theta) \sin(\eta)c_\theta \\ -\sin(2\theta) \sin(\eta)c_\eta + 4 \cos(2\theta) \cos(\eta)c_\theta \end{bmatrix} \quad (5)$$

where c_η and c_θ are the corrections on the diffraction angle 2θ and the azimuthal angle η . They are calculated using

$$c_\theta = \frac{1}{4} \left[\cos(2\theta) \sin(2\theta) \frac{x_l}{L} + \cos^2(2\theta) \sin(\eta) \frac{y_l}{L} - \cos^2(2\theta) \cos(\eta) \frac{z_l}{L} \right] \quad (6)$$

$$c_\eta = \frac{\cos(2\theta) \cos(\eta)}{\sin(2\theta)} \frac{y_l}{L} + \frac{\cos(2\theta) \sin(\eta)}{\sin(2\theta)} \frac{z_l}{L} \quad (7)$$

where x_l, y_l and z_l are the coordinate of the grain in the laboratory system K_l and L is the sample to detector distance. They are calculated from x_s, y_s and z_s , the coordinate of the grain in the sample coordinate system.

3.5. Correction for strain

Stress in DAC experiments is heterogeneous. The heterogeneity of stress induces a heterogeneity of strain within the diffracting grains. One can determine the strain tensor of each crystal by measuring subtle changes in Bragg angles from X-ray diffraction. This was already used by Graafsma [1992] and recently applied to 3D-XRD by Oddershede *et al.* [2010].

We used the equations of Barsch [1976], in which the effect of strain on diffraction is summarized by a supplementary matrix δ entering Eq. 3:

$$G_l = \mathbf{O}\mathbf{U}\delta\mathbf{B}G_{hkl}. \quad (8)$$

δ is a reciprocal or contravariant deformation matrix and is defined by:

$$\delta = [(1 + \epsilon)^{-1}]^T, \quad (9)$$

where ϵ is the strain tensor. In order to simplify the calculation, we only inverted for deviatoric strains. The effect of hydrostatic pressure was adjusted by fitting the unit cell volume of the grain. Hydrostatic cell parameters are recalculated from the unit cell volume using the equation of state of Kubo *et al.* [2006].

3.6. Indexing refinement

The first indexing provided by ImageD11 showed some deviations between the observed and theoretical location of the diffracting spot. We assumed that those deviations were due to both the effect of grain position and strain. Unfortunately, both could not be refined at the same time and they had to be optimized iteratively.

Fig. 5 describes the fundamentals of the algorithm we used. For all grains, we used the indexing from ImageD11 as a starting model. The observed errors were used to adjust the position of the grain, and then a strain tensor. This fit was optimized iteratively. Eq. 8 was then used to search for new reflections and re-index the grain. This procedure was repeated multiple times until a stable solution could be found.

Stresses in the grains were calculated using the strain tensor we obtained, Hooke's law, and the elastic constants of MgGeO₃-pPv [Usui *et al.*, 2010]. Fig. 6 shows the resulting locations of the center of mass of the indexed grains. Stresses we obtained are plotted in Fig. 7.

3.7. Correlation between close and far detectors

Data in the close and far detector were geometrically correlated in order to relate diffraction spots at high resolution to their grain of origin. The correlation is done by calculating the movements of the detector and applying ray-tracing between the center of rotation of the sample stage, the spots found on the close detector, and those found on the far detectors. Geometrical parameters for detector movements (e.g. amplitude of translation and tilt) were first calculated according to the beamline layout at ID11 and finely tuned by improving the match between the close and far detector data.

Data in far detector did not cover the full reciprocal space (Fig. 8) and, after the correlation between the close and far detector, only 10 grains remained with a sufficient number of peaks in the high resolution data to perform XLPAs. The orientation of these 10 grains is globally consistent with the orientation statistics we obtained for the 117 indexed grains (Fig. 4).

4. Dislocations analysis

4.1. Possible dislocations in post-perovskite

Analysis of the post-perovskite structure suggests four possible dislocation types: [100] (Burgers vector length 2.56Å), [010] (8.24Å), [001] (6.31Å) and $\frac{1}{2}$ (110) (4.31Å). This leads to eleven possible slip systems, namely [100] dislocations, gliding on (010), {011} or (001), [010] dislocations, gliding on (100), {101} or (001), [001] dislocations, gliding on (100), {110} or (010), and $\frac{1}{2}$ (110) dislocations gliding on (001) or {110}.

X - 4

NISR ET AL.: DISLOCATIONS IN GRAINS OF MGGeO₃

Initial estimates on the structure of post-perovskite, as well as experiments on the CaIrO₃ analogue over a range of pressures and temperatures suggest that [100](010) dominates plastic deformation [Murakami et al., 2004; Yamazaki et al., 2006; Niwa et al., 2007; Walte et al., 2007, 2009; Carrez et al., 2007; Miyagi et al., 2008; Miyajima and Walte, 2009], although (001) was suggested as an important slip plane [Miyajima and Walte, 2009] and first-principles calculations using the Peierls-Nabarro model suggest [001](010) as the easiest slip system for this analogue [Metsue et al., 2009].

Compression experiments on MgSiO₃-pPv and MgGeO₃-pPv produced textures consistent with slip on (100) or {110} [Merkel et al., 2006, 2007], a result which was supported by ab-initio calculations on the transformation process between perovskite and post-perovskite [Oganov et al., 2005]. These results have been challenged by recent experiments that highlighted the effect of transformation textures and grain size on the measurements [Santillán et al., 2006; Walte et al., 2009; Okada et al., 2010; Miyagi et al., 2010; Hirose et al., 2010; Miyagi et al., 2011]. Recent experiments on MgGeO₃, MgSiO₃, and MnGeO₃, in which textures induced by plastic deformation was actually observed, all suggest (001) as a dominant slip plane [Okada et al., 2010; Miyagi et al., 2010; Hirose et al., 2010; Miyagi et al., 2011].

Finally, Peierls-Nabarro ab-initio models of dislocation core structures suggest that materials with the post-perovskite structure may have quite different plastic properties, with [001](010) as the easiest slip system in MgSiO₃ and CaIrO₃ and [100](001) in MgGeO₃ [Carrez et al., 2007; Metsue et al., 2009].

4.2. Experimental peak broadening

In order to determine the dislocations present in the sample, we use X-ray line profile analysis. Dislocations are characterized by a long-range strain field causing a peak broadening around the fundamental Bragg reflections. Conventional peak profile analysis methods of Williamson and Hall [1953] and Warren and Averbach [1950] have been upgraded by taking into account the contrast effect of dislocations on peak broadening [Ungár and Borbély, 1996]. The contrast factor, C , is a function of the hkl indices of the reflection (the orientation of the diffraction vector \mathbf{G}), the Burgers vector of the dislocations, \mathbf{b} , the normal vector to the slip plane, \mathbf{n} , and the elastic constants of the crystal, in a similar way as in TEM. C is thus characteristic for a given slip system.

In the model of Ungár and Borbély [1996], the hkl dependence of peak broadening is due to the anisotropy of the elastic strain due to the presence of dislocations. Experimentally, the dislocation density can be determined by the $I(2\theta)$ intensity distribution, called the line profile, which is obtained by integrating the intensity distribution at high resolution.

Here, individual experimental contrast factors were extracted for each measured peak from the diffraction images in high resolution, after removing the median signal, using the Convolutional Multiple Whole Profile (CMWP) software [Ribárik et al., 2004]. The outputs were reconstructed line profiles with the corresponding Miller indices h , k , and l in individual grains (Fig. 9) and contrast factors reflecting the peak broadening induced by dislocations only. Other sources of peak broadening, such as grain size, experimental parameters, and other defects are taken into account by CMWP. Numerical values of the experimental contrast factors are listed in Table 1.

4.3. Extraction of dominant slip systems

Using elasticity theory, the effects of each dislocation on diffraction can be predicted and is represented by theoretical contrast factors, both for edge and screw dislocations. Broadening in the experimental data can be modeled by comparing experimental and theoretical contrast factors.

We calculated the theoretical contrast factors on the basis of the crystallography of dislocations [Borbély et al., 2003], extended to the orthorhombic system [Cordier et al., 2004; Nyilas et al., 2006], using the elastic constants of MgGeO₃ post-perovskite at 80 GPa [Usui et al., 2010]. Numerical values of the theoretical contrast factors for all dislocation types we studied are listed in Table 2.

Theoretical contrast factors corresponding to each dislocation type, $C_{th}(g, n)$ where g is the norm of the diffraction vector and n the number of the dislocation type, were then compared to the experimental contrast factors $C_{exp}(g)$. The most likely prevailing dislocations in each grain were then determined by calculating the sum of the squared residuals (SSR)

$$SSR(n) = \sum_g \left[\frac{K_S C_{th}^S(g, n) + K_E C_{th}^E(g, n)}{C_{exp}(g)} - 1 \right]^2, \quad (10)$$

where \sum_g indicates a summation over all measured reflections within the grain. K_S and K_E are scaling factors for matching the measured and calculated contrast factors for corresponding screw and edge dislocations, respectively; they are proportional to the dislocation density with

$$\rho = \frac{b^{*2}}{b^2} \rho^* K, \quad (11)$$

where ρ is the true dislocation density and \mathbf{b} the true Burgers vector. ρ^* and \mathbf{b}^* are ad hoc starting values of ρ and \mathbf{b} that were used in the extraction of experimental contrast factors. In each grain, Eq. 10 was minimized by varying K_S and K_E for each dislocation type. We then selected the most probable dislocation type(s) for each grain by selecting the dislocation type(s) for which Eq. 10 was minimal.

4.4. Solution for dominant slip systems in MgGeO₃-pPv

The solution is not always unique and, for some grains, several slip systems agree with the experimental data. Corresponding dislocation densities for screw and edge dislocations were then calculated from the numerical value of K_S and K_E . Slip systems that agree with the experimental data are listed for each grain in Table 3, along with the corresponding densities for edge and screw dislocations and the Schmid factor of the slip system relative to the maximum stress direction imposed by the diamond anvils. Note that the difference between the magnitude of C_{exp} and C_{th} (Tables 1,2) is related to the K value, hence to the dislocation density.

An example of optimization of contrast factors is illustrated in Fig. 10. Figs. 10a and 10b show the results of optimization in Grain #1 for [100](001) and $\frac{1}{2}$ (110) dislocations on {110} or (001), respectively. It is clear that [100](001) can be eliminated for this grain and that $\frac{1}{2}$ (110) dislocations are in better agreement with the data. Figs. 10c and 10d show the results of optimization in Grain #5 for [001](100) and $\frac{1}{2}$ (110) dislocations on {110} or (001), respectively. Again, it is clear that, for this grain, [001](100) can be eliminated and that $\frac{1}{2}$ (110) dislocations are in better agreement with the data. Unfortunately, within the resolution of our data, and considering the number of independent diffraction spots we measured, we are not able to differentiate $\frac{1}{2}$ (110) dislocations on {110} or (001) planes.

This analysis was performed for each of the 10 grains (Table 3). The first prevailing dislocation types are $\frac{1}{2}$ (110)

dislocations, gliding on (001) or $\{\bar{1}10\}$. For $\frac{1}{2}(110)(001)$, the dislocation density is about 10^{13} m^{-2} for the screw type and 10^{14} m^{-2} for the corresponding edge, which are compatible with the data in 7 of 10 grains. For $\frac{1}{2}(110)\{\bar{1}10\}$, the dislocation density is about 10^{14} m^{-2} for the screw and edge types, which are compatible with the data in 5 of 10 grains. The second prevailing dislocation type is $[010](001)$, with average dislocation density of 10^{14} m^{-2} for the screw and edge types. They are compatible with the data in 6 of 10 of the grains. $[100](001)$ dislocations are also compatible with the data in some grains, with a dislocation density of 10^{15} m^{-2} for the edge type and no measurable density for the screw. Finally, $[001]$ dislocations were sometimes observed as well, with a glide plane that could not be resolved and a dislocation density of 10^{14} m^{-2} for the screw and edge types.

5. Discussion

5.1. 3D-XRD in the DAC

In this study, we demonstrate that 3D-XRD can be used, in-situ, in the diamond anvil cell. We successfully indexed 117 grains within the polycrystalline sample. For each grain, we can extract its orientation matrix, position, and strain tensor.

The orientation statistics we obtain are consistent with previous measurements on this material. Indeed, it has been shown that $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ synthesized from orthopyroxene in the laser-heated DAC displays a strong 100-110 texture [Merkel *et al.*, 2006; Okada *et al.*, 2010]. This is consistent with our current result, where most of the indexed grains have their $[100]$ axes nearly parallel to the compression direction while the $[010]$ and $[001]$ axes are randomly distributed in the perpendicular plane (Fig. 4).

The grain positions appear to be well resolved in the x_s and z_s directions, that is perpendicular to the diamond axis and mostly perpendicular to the incoming beam. Indeed, the refined x_s and z_s positions are within a diameter of $130 \mu\text{m}$, corresponding to the size of the actual sample. In y_s (along the diamonds), errors are significant. This error is due to the limited coverage in ω and it could be significantly reduced by using a DAC allowing larger ω rotations or additional access in a radial x-ray diffraction geometry.

Errors in strains are difficult to estimate. We anticipate that errors will, again, be significant for all components involving the y_s direction. However, stress values we obtain are reasonable for DAC experiments with no pressure medium. In the future, those types of measurements should be improved using a better techniques for estimating errors and increasing the coverage in ω . They could also benefit from a coupling with techniques such lattice strain pole figures extracted for polycrystalline materials [e.g. Bernier and Miller, 2006].

5.2. Dislocations in $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$

There are biases in the measurement. Due to our coverage of reciprocal space, almost all reflections measured were of the $0kl$ types, even after improving the indexation after strain and grain location corrections. The sensitivity of diffraction to screw dislocations depends directly on the $\mathbf{G} \cdot \mathbf{b}$ product, where \mathbf{b} and \mathbf{G} are the Burgers and diffraction vectors, respectively. As in TEM where the contrast of dislocations nearly disappears when $\mathbf{G} \cdot \mathbf{b} = 0$, the diffraction sensitivity is almost null when $\mathbf{G} \cdot \mathbf{b} = 0$. This occurs for $[100]$ screw dislocations and $0kl$ reflections (Table 2). $[100]$ screw dislocations are therefore difficult to detect in our analysis. This does not, however, affect the rest of this work, and we can conclude that, in our grains, the prevailing dislocations observed in $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ at 90 GPa are $\frac{1}{2}(110)$ on (001) or $\{\bar{1}10\}$ and $[010](001)$, with a small contribution of $[100](001)$ and $[001]$ dislocations on un-determined planes (Fig. 11).

Activation of $[010]$ glide is counter-intuitive since the corresponding Burgers vector is very large. The occurrence of these dislocations is probably related to their core structure as suggested by Metsue *et al.* [2009]. Apart for $\frac{1}{2}(110)$ dislocations, the results presented above are very consistent with Peierls stress calculations of Metsue *et al.* [2009].

In agreement with previous works on $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$, our results show that $[100](010)$ dislocations are unlikely in this material [Oganov *et al.*, 2005; Merkel *et al.*, 2006; Carrez *et al.*, 2007; Metsue *et al.*, 2009; Okada *et al.*, 2010]. Based on texture measurement, debates emerged in the recent literature whether slip on $\{110\}$ or (001) planes dominates plastic deformation in $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$, $\text{MgSiO}_3\text{-pPv}$, or $\text{MnGeO}_3\text{-pPv}$ [Oganov *et al.*, 2005; Merkel *et al.*, 2006, 2007; Carrez *et al.*, 2007; Metsue *et al.*, 2009; Okada *et al.*, 2010; Miyagi *et al.*, 2010; Hirose *et al.*, 2010; Miyagi *et al.*, 2011]. In our analysis, we find dominant dislocations in both of those planes and cannot solve the controversy. This will have to be investigated in the future.

The Schmid factors calculated for each of the optimized slip systems are fairly low (Table 3), which is counter-intuitive. However, Schmid factors calculated relative to the average stress directions make little sense as the plasticity of each grain is heavily controlled by the neighboring grains and local stresses at the grain or intragranular scale [e.g. Barbe *et al.*, 2001; Castelnau *et al.*, 2008]. With only 10 grains and significant errors in local stress tensors determination, our data is not sufficient to perform a rigorous statistical analysis of global and local Schmid factors for each of the slip systems we find. However, this type of studies are now within reach thanks to the method presented here and should be performed in the future.

5.3. Anisotropy in D''

Several recent studies have highlighted the importance of (001) as a slip plane in post-perovskite for understanding and modeling D'' anisotropy [e.g. Wookey *et al.*, 2005; Miyagi *et al.*, 2010; Wenk *et al.*, 2011]. Our results are broadly consistent with those since (001) planes are often found within our solutions. It should be noted, however, that secondary slip systems are important when performing lattice preferred orientation calculations in polycrystals, especially for complex deformation geometries and systems such as $\frac{1}{2}(110)\{\bar{1}10\}$ that can have many symmetry equivalent.

Better experimental data will be needed in order to fully constrain dominant and secondary slip systems in post-perovskite that can be included in a complete model of D'' anisotropy, as described in Wenk *et al.* [2011]. Thanks to the method presented here, it is now possible and will be performed soon.

6. Conclusion

In-situ 3D X-ray diffraction for a polycrystalline sample of $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$ has been carried out up to 90 GPa. We successfully indexed 117 grains within the polycrystalline sample. For each, we can extract its orientation matrix, position, and strain tensor. Within this dataset, we found 10 individual grains with sufficient high resolution data to apply X-ray Line Profile Analysis and evaluate single crystal diffraction patterns in terms of dislocations.

Results of the study suggest $\frac{1}{2}(110)$ gliding on $\{\bar{1}10\}$ or (001) and $[010](001)$ as most probable slip systems for this material, with a smaller contribution of $[100](001)$ and $[001]$ dislocations. We therefore support the hypothesis of (001) as a major slip plane of post-perovskite in the deep mantle, which is in agreement with most seismological observations concerning the seismic anisotropy in D''.

The combination of techniques developed in this study, 3D-XRD and XLP, is a very powerful tool for the study of microscopic defects, in-situ, at high pressure. It can now be applied to other deep Earth materials that can not be quenched to ambient pressure.

Acknowledgments. The authors wish to thank the ESRF for the allocation of beamtime, A. Kubo for providing the starting material, G. Fiquet and L. Balogh for assistance with the experiment, and the two anonymous reviewers for helpful comments that improved the manuscript. This work was supported by the ANR: Dislocations Under Pressure (DIUP) program (ANR-07-5CJC-0136-01) and the EGIDE Balaton project (19479 PB). G. R. would like to acknowledge the support of the Magyary Zoltan Fund and of the EEA and Norway Grants.

References

- Barabash, R. I., G. E. Ice, B. C. Larson, and W. Yang, Application of white x-ray microbeams for the analysis of dislocation structures, *Rev. Sci. Instrum.*, **73**, 1652–1654, 2002.
- Barbe, F., S. Forest, and G. Cailletaud, Intergranular and intragranular behavior of polycrystalline aggregates, part 2: Results, *Int. J. Plasticity*, **17**, 537–563, doi:10.1016/S0749-6419(00)00062-0, 2001.
- Barsch, G. R., X-ray determination of piezoelectric constants, *Acta Cryst.*, **A32**, 575–586, 1976.
- Bernier, J. V., and M. P. Miller, A direct method for the determination of the mean orientation-dependent elastic strains and stresses in polycrystalline materials from strain pole figures, *J. Appl. Cryst.*, **39**, 358–368, doi:10.1107/S0021889806009873, 2006.
- Borbély, A., J. Dragomir-Cernatescu, G. Ribárik, and T. Ungár, Computer program anize for the calculation of diffraction contrast factors of dislocations in elastically anisotropic cubic, hexagonal and trigonal crystals, *J. Appl. Cryst.*, **36**, 160–162, 2003.
- Carrez, P., D. Ferré, and P. Cordier, Peierls-Nabarro model for dislocations in MgSiO₃ post-perovskite calculated at 120 GPa from first principles, *Phil. Mag.*, **87**, 3229–3247, doi:10.1080/14786430701268914, 2007.
- Castelnau, O., D. K. Blackman, R. A. Lebensohn, and P. Ponte Castañeda, Micromechanical modeling of the viscoplastic behavior of olivine, *J. Geophys. Res.*, **113**, B09202, doi:10.1029/2007JB005444, 2008.
- Cerný, R., J.-M. Joubert, M. Lacroche, A. Percheron-Guégan, and K. Yvon, Anisotropic diffraction peak broadening and dislocation substructure in hydrogen-cycled LaNi₅ and substitutional derivatives, *J. Appl. Cryst.*, **33**, 997–1005, doi:10.1107/S0021889800004556, 2000.
- Cordier, P., T. Ungár, L. Zsoldos, and G. Tichy, Dislocation creep in MgSiO₃ perovskite at conditions of the earth's uppermost lower mantle, *Nature*, **428**, 837–840, 2004.
- Dupas-Bruzek, C., T. Tingle, H. Green II, N. Doukhan, and J.-C. Doukhan, The rheology of olivine and spinel magnesium germanate Mg₂GeO₄: TEM study of the defect microstructures, *Phys. Chem. Minerals*, **25**, 501–514, 1998.
- Graafma, H., Accurate determination of strain tensors from small shifts of reflections measured on a four-circle diffractometer, *J. Appl. Cryst.*, **25**, 372–376, 1992.
- Gurnis, M., M. E. Wyssession, E. Knittle, and B. A. Buffett, *The Core-Mantle Boundary Region*, American Geophysical Union, Washington, DC, 1998.
- Hirose, K., K. Kawamura, Y. Ohishi, S. Tateno, and N. Sata, Stability and equation of state of MgGeO₃ post-perovskite phase, *Am. Mineral.*, **90**, 262–265, 2005.
- Hirose, K., Y. Nagaya, S. Merkel, and Y. Ohishi, Deformation of MnGeO₃ post-perovskite at lower mantle pressure and temperature, *Geophys. Res. Lett.*, **37**, L20302, doi:10.1029/2010GL044977, 2010.
- Holmes, N. C., J. A. Moriarty, G. R. Gathers, and W. J. Nellis, The equation of state of platinum to 660 GPa (6.6 Mbar), *J. Appl. Phys.*, **66**, 2962–2967, doi:10.1063/1.344177, 1989.
- Ice, G. E., P. Dera, W. Liu, and H. k. Mao, Adapting polychromatic x-ray microdiffraction techniques to high-pressure research: energy scan approach, *J. Synchrotron Rad.*, **12**, 608–617, doi:10.1107/S0909049505024684, 2005.
- Jensen, D. J., E. Lauridsen, L. Margulies, H. Poulsen, S. Schmidt, H. Sørensen, and G. Vaughan, X-ray microscopy in four dimensions, *Mater. today*, **9**, 18–25, 2006.
- Kendall, J. M., Investigating causes of D⁺ anisotropy, in *The Core-Mantle Boundary Region*, edited by M. Gurnis, M. E. Wyssession, E. Knittle, and B. A. Buffett, pp. 97–118, Am. Geophys. Union, Washington, DC, 1998.
- Kubo, A., B. Kiefer, G. Shen, V. B. Prakapenka, R. J. Cava, and T. S. Duffy, Stability and equation of state of the post-perovskite phase in MgGeO₃ to 2 Mbar, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L12S12, doi:10.1029/2006GL025686, 2006.
- Kubo, A., B. Kiefer, S.-H. Shim, G. Shen, V. B. Prakapenka, and T. S. Duffy, Rietveld structure refinement of MgGeO₃ post-perovskite to 1 Mbar, *Am. Mineral.*, **93**, 965–976, 2008.
- Labiche, J., O. Mathon, S. Pascarelli, M. Newton, G. Ferre, C. Curris, G. Vaughan, and A. Homs, The fast readout low noise camera as a versatile x-ray detector for time resolved dispersive extended x-ray absorption fine structure and diffraction studies of dynamic problems in materials science, chemistry, and catalysis, *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, 091301, 2007.
- Larson, B. C., W. Yang, G. E. Ice, J. D. Budai, and J. Z. Tischler, Three-dimensional x-ray structural microscopy with submicrometre resolution, *Nature*, **415**, 887–890, doi:10.1038/415887a, 2002.
- Lauridsen, E. M., S. Schmidt, R. M. Suter, and H. F. Poulsen, Tracking: a method for structural characterization of grains in powders or polycrystals, *J. Appl. Cryst.*, **34**, 744–750, doi:10.1107/S0021889801014170, 2001.
- Lawlis, J. D., Y.-H. Zhao, and S. Karato, High-temperature creep in a NiGeO₄: a contribution to creep systematics in spinel, *Phys. Chem. Minerals*, **28**, 557–571, 2001.
- Margulies, L., G. Winther, and H. F. Poulsen, In situ measurement of grain rotation during deformation of polycrystals, *Science*, **291**, 2392–2394, 2001.
- Merkel, S., A. Kubo, L. Miyagi, S. Speziale, T. S. Duffy, H.-K. Mao, and H.-R. Wenk, Plastic deformation of MgGeO₃ post-perovskite at lower mantle pressures, *Science*, **311**, 644–646, doi:10.1126/science.1121808, 2006.
- Merkel, S., A. K. McNamara, A. Kubo, S. Speziale, L. Miyagi, Y. Meng, T. S. Duffy, and H.-R. Wenk, Deformation of (Mg,Fe)SiO₃ post-perovskite and D⁺ anisotropy, *Science*, **316**, 1729–1732, doi:10.1126/science.1140609, 2007.
- Metsue, A., P. Carrez, D. Mainprice, and P. Cordier, Numerical modelling of dislocations and deformation mechanisms in CaIrO₃ and MgGeO₃ post-perovskites. comparison with MgSiO₃ post-perovskite, *Phys. Earth Planet. Inter.*, **174**, 165–173, doi:10.1016/j.pepi.2008.04.003, 2009.
- Miyagi, L., N. Nishiyama, Y. Wang, A. Kubo, D. V. West, R. J. Cava, T. S. Duffy, and H.-R. Wenk, Deformation and texture development in CaIrO₃ post-perovskite phase up to 6 GPa and 1300 K, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **268**, 515–525, 2008.
- Miyagi, L., W. Kanitpanyacharoen, P. Kaercher, K. K. M. Lee, and H.-R. Wenk, Slip systems in MgSiO₃ post-perovskite: Implications for D⁺ anisotropy, *Science*, **329**, 1639–1641, 2010.
- Miyagi, L., W. Kanitpanyacharoen, S. Stackhouse, B. Militzer, and H.-R. Wenk, The enigma of post-perovskite anisotropy: deformation versus transformation textures, *Phys. Chem. Minerals*, **38**, 665–678, doi:10.1007/s00269-011-0439-y, 2011.
- Miyajima, N., and N. Walte, Burgers vector determination in deformed perovskite and post-perovskite of CaIrO₃ using thickness fringes in weak-beam dark-field images, *Ultramicroscopy*, **109**, 683–692, doi:10.1016/j.ultramic.2009.01.010, 2009.
- Murakami, M., K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata, and Y. Ohishi, Post-perovskite phase transition in MgSiO₃, *Science*, **304**, 855–858, 2004.
- Niwa, K., T. Yagi, K. Ohgushi, S. Merkel, N. Miyajima, and T. Kikegawa, Lattice preferred orientation in CaIrO₃ perovskite and post-perovskite formed by plastic deformation under pressure, *Phys. Chem. Minerals*, **34**, 679–686, doi:10.1007/s00269-007-0182-6, 2007.
- Nyilas, K., H. Couvy, P. Cordier, and T. Ungár, The dislocation structure and crystallite-size in forsterite (olivine) deformed at 1400°C by 11 GPa, *Z. Kristallogr. Suppl.*, **23**, 135–140, 2006.
- Oddershede, J., S. Schmidt, H. F. Poulsen, H. O. Sørensen, J. Wright, and W. Reimers, Determining grain resolved stresses in polycrystalline materials using three-dimensional x-ray diffraction, *J. Appl. Cryst.*, **43**, 539–549, doi:10.1107/S0021889810012963, 2010.
- Oganov, A. R., R. Martonak, A. Laio, P. Raiteri, and M. Parrinello, Anisotropy of earth's D⁺ layer and stacking faults in the MgSiO₃ post-perovskite phase, *Nature*, **438**, 1142–1144, doi:10.1038/nature04439, 2005.
- Okada, T., T. Yagi, K. Niwa, and T. Kikegawa, Lattice-preferred orientations in post-perovskite-type MgGeO₃ formed by transformations from different pre-phases, *Phys. Earth Planet. Int.*, **180**, 195–202, doi:10.1016/j.pepi.2009.08.002, 2010.
- Panning, M., and B. Romanowicz, Inferences on flow at the base of earth's mantle based on seismic anisotropy, *Science*, **303**, 351–353, 2004.
- Poulsen, H. F., *Three-Dimensional X-Ray Diffraction Microscopy: Mapping Polycrystals and their Dynamics*, Springer, 2004.
- Ribárik, G., J. Gubicza, and T. Ungár, Correlation between strength and microstructure of ball-milled Al-Mg alloys determined by x-ray diffraction., *Mater. Sci. Eng.*, **387-389**, 343–347, 2004.

- Santillán, J., S.-H. Shim, G. Shen, and V. B. Prakapenka, High-pressure phase transition in Mn₂O₃: Application for the crystal structure and preferred orientation of the CaIrO₃ type, *Geophys. Res. Lett.*, *33*, L15307, doi:10.1029/2006GL026423, 2006.
- Ungár, T., and A. Borbély, The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis, *Appl. Phys. Lett.*, *69*, 3173–3175, 1996.
- Ungár, T., J. Gubicza, G. Ribárik, and A. Borbély, Crystallite size distribution and dislocation structure determined by diffraction profile analysis: principles and practical application to cubic and hexagonal crystals, *J. Appl. Cryst.*, *34*, 298–310, doi:10.1107/S0021889801003715, 2001.
- Ungár, T., G. Ribárik, L. Balogh, A. A. Salem, S. L. Semiatin, and G. B. Vaughan, Burgers vector population, dislocation types and dislocation densities in single grains extracted from a polycrystalline commercial-purity Ti specimen by x-ray line-profile analysis, *Scripta Mat.*, *63*, 69–72, doi:10.1016/j.scriptamat.2010.03.016, 2010.
- Usui, Y., J. Tsuchiya, and T. Tsuchiya, Elastic, vibrational, and thermodynamic properties of MgGeO₃ postperovskite investigated by first principles simulation, *J. Geophys. Res.*, *115*, B03201, 2010.
- Walte, N., F. Heidelbach, N. Miyajima, and D. Frost, Texture development and TEM analysis of deformed CaIrO₃: Implications for the D'' layer at the core-mantle boundary, *Geophys. Res. Lett.*, *34*, L08306, doi:10.1029/2007GL029407, 2007.
- Walte, N. P., F. Heidelbach, N. Miyajima, D. J. Frost, D. C. Rubie, and D. P. Dobson, Transformation textures in post-perovskite: Understanding mantle flow in the D'' layer of the earth, *Geophys. Res. Lett.*, *36*, L04302, doi:10.1029/2008GL036840, 2009.
- Warren, B. E., and B. L. Averbach, The effect of cold-work distortion on x-ray patterns, *J. Appl. Phys.*, *21*, 595–599, 1950.
- Wenk, H.-R., S. Cottaar, C. N. Tomé, A. McNamara, and B. Romanowicz, Deformation in the lowermost mantle: From polycrystal plasticity to seismic anisotropy, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *306*, 33–45, doi:10.1016/j.epsl.2011.03.021, 2011.
- Williamson, G. K., and W. H. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metall.*, *1*, 22–31, 1953.
- Wookey, J., and J. M. Kendall, Seismic anisotropy of post-perovskite and the lowermost mantle, in *Post-Perovskite: The Last Mantle Phase Transition*, edited by K. Hirose, J. Brodholt, T. Lay, and D. Yuen, pp. 171–189, American Geophysical Union, Washington, D.C., 2007.
- Wookey, J., S. Stackhouse, J.-M. Kendall, J. Brodholt, and G. D. Price, Efficacy of the post-perovskite phase as an explanation for lowermost-mantle seismic properties, *Nature*, *438*, 1004–1007, doi:10.1038/nature04345, 2005.
- Yamazaki, D., T. Yoshino, H. Ohfuji, J. I. Ando, and A. Yoneda, Origin of seismic anisotropy in the D'' layer inferred from shear deformation experiments on post-perovskite phase, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *252*, 372–378, 2006.
- Yuming, W., L. Shansan, and L. Yenchin, X-ray line profile analysis of deformed Al, *J. Appl. Cryst.*, *15*, 35–38, 1982.

C. Nisr, Unité Matériaux et Transformations (UMET), CNRS, Université Lille 1, F-59655 Villeneuve d'Ascq, France (carole.nisr@ed.univ-lille1.fr)

Grain	Diffraction indices															
	0 2 0	0 2 0	0 0 2	0 0 2	0 2 2	0 2 2	0 2 2	0 2 2	0 4 0	0 4 0	0 4 0	0 2 3	0 2 3	0 0 4	0 0 4	0 0 4
1	6.017	*	4.036	*	1.436	5.066	*	*	*	*	3.852	*	*	*	*	*
2	6.604	*	4.008	*	1.902	9.298	*	*	*	*	*	1.660	*	*	*	*
3	*	6.021	*	*	*	*	*	2.782	3.855	*	*	*	*	*	*	*
4	*	*	*	2.491	*	2.368	1.967	*	*	*	*	*	*	*	*	*
5	*	6.605	*	3.809	*	*	1.904	9.297	*	*	*	*	1.659	*	*	*
6	*	*	2.767	*	4.280	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1.222	*
7	*	3.792	1.726	*	*	2.564	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
8	*	4.938	*	3.725	*	2.136	3.046	*	*	*	*	*	*	*	*	*
9	4.938	*	3.725	*	2.878	*	*	2.136	*	*	*	*	*	*	*	*
10	*	*	*	2.767	*	*	*	2.874	*	*	*	*	*	*	*	1.222

Table 1. Experimental contrast factors extracted from the high resolution data for each grain used in the study. Stars indicate reflections that were not observed for the corresponding grain.

X - 10

NISR ET AL.: DISLOCATIONS IN GRAINS OF MGGeO₃

Dislocation		Diffraction indices						
		0 2 0	0 0 2	0 2 2	0 2 $\bar{2}$	0 4 0	0 2 3	0 0 4
[001](010)	edge	0.235	0.580	0.341	0.341	0.235	0.431	0.580
[001](100)	edge	0.000	0.456	0.184	0.184	0.000	0.289	0.456
[001](110)	edge	0.007	0.469	0.191	0.191	0.007	0.299	0.469
[001]($\bar{1}10$)	edge	0.007	0.469	0.191	0.191	0.007	0.299	0.469
[010](001)	edge	0.661	0.159	0.219	0.219	0.661	0.175	0.159
[010](100)	edge	0.459	0.000	0.061	0.061	0.459	0.019	0.000
[010](101)	edge	0.494	0.008	0.081	0.081	0.494	0.034	0.008
[010]($\bar{1}01$)	edge	0.494	0.008	0.081	0.081	0.494	0.034	0.008
[100](001)	edge	0.000	0.074	0.030	0.030	0.000	0.047	0.074
[100](010)	edge	0.118	0.000	0.016	0.016	0.118	0.005	0.000
[100](011)	edge	0.301	0.610	1.764	0.004	0.301	1.594	0.610
[100](0 $\bar{1}1$)	edge	0.301	0.610	0.004	1.764	0.301	0.042	0.610
$\frac{1}{2}$ [110](001)	edge	0.556	0.151	0.198	0.198	0.556	0.162	0.151
$\frac{1}{2}$ [$\bar{1}10$](001)	edge	0.556	0.151	0.198	0.198	0.556	0.162	0.151
$\frac{1}{2}$ [110]($\bar{1}10$)	edge	0.430	0.000	0.057	0.057	0.430	0.018	0.000
$\frac{1}{2}$ [$\bar{1}10$](110)	edge	0.430	0.000	0.057	0.057	0.430	0.018	0.000
[001]	screw	0.000	0.000	0.190	0.190	0.000	0.133	0.000
[010]	screw	0.000	0.000	0.159	0.159	0.000	0.111	0.000
[100]	screw	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
$\frac{1}{2}$ [110]	screw	0.289	1.287	0.486	1.636	0.289	0.591	1.287
$\frac{1}{2}$ [$\bar{1}10$]	screw	0.289	1.287	0.486	1.636	0.289	0.591	1.287

Table 2. Numerical values of theoretical contrast factors for all dislocation types and diffraction lines used in the study.

Grain	Solutions for slip systems	Dislocation density (m^{-2})		Schmid factor
		Screw dislocations	Edge dislocations	
1	$\frac{1}{2}[110](001)$	$6.8 \cdot 10^{13}$	$2.0 \cdot 10^{14}$	0.009
	$\frac{1}{2}[\bar{1}10](001)$			0.055
	$\frac{1}{2}[110](\bar{1}10)$	$9.5 \cdot 10^{13}$	$3.0 \cdot 10^{14}$	0.084
	$\frac{1}{2}[\bar{1}10](110)$			0.427
2	$\frac{1}{2}[110](001)$	$6.8 \cdot 10^{13}$	$2.3 \cdot 10^{14}$	0.047
	$\frac{1}{2}[\bar{1}10](001)$			0.202
	$\frac{1}{2}[110](\bar{1}10)$	$1.0 \cdot 10^{14}$	$4.6 \cdot 10^{14}$	0.155
	$\frac{1}{2}[\bar{1}10](110)$			0.498
3	$[010](100)$	$1.4 \cdot 10^{14}$	$9.6 \cdot 10^{13}$	0.184
	$[010](001)$	$8.1 \cdot 10^{13}$	$6.7 \cdot 10^{13}$	0.056
	$[010](101)$	$1.3 \cdot 10^{14}$	$9.0 \cdot 10^{13}$	0.139
	$[010](\bar{1}01)$			0.190
	$\frac{1}{2}[110](001)$	$2.8 \cdot 10^{13}$	$2.8 \cdot 10^{14}$	0.136
	$\frac{1}{2}[\bar{1}10](001)$			0.028
	$\frac{1}{2}[110](\bar{1}10)$	$4.9 \cdot 10^{13}$	$3.4 \cdot 10^{14}$	0.399
	$\frac{1}{2}[\bar{1}10](110)$			0.093
4	$[001](100)$	$1.0 \cdot 10^{14}$	$9.4 \cdot 10^{13}$	0.185
	$[001](010)$	$6.0 \cdot 10^{13}$	$7.4 \cdot 10^{13}$	0.021
	$[001](110)$	$1.0 \cdot 10^{14}$	$9.1 \cdot 10^{13}$	0.183
	$[001](\bar{1}10)$			0.171
	$[100](001)$	*	$4.7 \cdot 10^{15}$	0.212
	$[010](001)$	$1.0 \cdot 10^{14}$	*	0.120
5	$\frac{1}{2}[110](001)$	$6.6 \cdot 10^{13}$	$2.4 \cdot 10^{14}$	0.187
	$\frac{1}{2}[\bar{1}10](001)$			0.042
	$\frac{1}{2}[110](\bar{1}10)$	$1.0 \cdot 10^{14}$	$4.6 \cdot 10^{14}$	0.499
	$\frac{1}{2}[\bar{1}10](110)$			0.152
6	$[001](100)$	$3.3 \cdot 10^{14}$	$5.5 \cdot 10^{13}$	0.055
	$[001](010)$	$3.1 \cdot 10^{14}$	$4.3 \cdot 10^{13}$	0.053
	$[001](110)$	$3.3 \cdot 10^{14}$	$5.4 \cdot 10^{13}$	0.037
	$[001](\bar{1}10)$			0.068
	$[010](001)$	$1.4 \cdot 10^{14}$	$9.2 \cdot 10^{13}$	0.248
7	$[010](001)$	$6.6 \cdot 10^{13}$	$6.8 \cdot 10^{13}$	0.007
	$\frac{1}{2}[110](001)$	$2.4 \cdot 10^{13}$	$2.3 \cdot 10^{14}$	0.002
	$\frac{1}{2}[\bar{1}10](001)$			0.016
	$\frac{1}{2}[110](\bar{1}10)$	$4.8 \cdot 10^{13}$	$2.8 \cdot 10^{14}$	0.053
$\frac{1}{2}[\bar{1}10](110)$	0.421			
8	$[010](001)$	$3.0 \cdot 10^{13}$	$8.8 \cdot 10^{13}$	0.096
	$\frac{1}{2}[110](001)$	$1.7 \cdot 10^{13}$	$3.5 \cdot 10^{14}$	0.023
	$\frac{1}{2}[\bar{1}10](001)$			0.161
9	$[010](001)$	$2.7 \cdot 10^{13}$	$8.8 \cdot 10^{13}$	0.067
	$\frac{1}{2}[110](001)$	$1.7 \cdot 10^{13}$	$3.5 \cdot 10^{14}$	0.124
	$\frac{1}{2}[\bar{1}10](001)$			0.004
10	$[001](100)$	$5.4 \cdot 10^{13}$	$1.1 \cdot 10^{14}$	0.055
	$[001](010)$	$1.8 \cdot 10^{14}$	$4.3 \cdot 10^{13}$	0.053
	$[001](110)$	$2.0 \cdot 10^{14}$	$5.4 \cdot 10^{13}$	0.068
	$[001](\bar{1}10)$			0.037
	$[100](001)$	*	$2.3 \cdot 10^{15}$	0.344

Table 3. Solutions for dominant slip systems. For each grain, the table shows slip systems that can match the experimental data, the corresponding densities for screw or edge dislocations, and the Schmid factor of the slip system relative to the maximum stress direction imposed by the diamond anvils.

X - 12

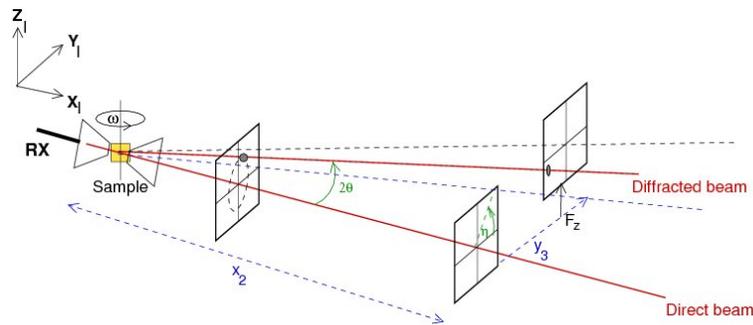
NISR ET AL.: DISLOCATIONS IN GRAINS OF MGGeO₃

Figure 1. Experimental setup. The sample is confined in a diamond anvil cell on a stage allowing ω -rotation perpendicular to the incoming monochromatic x-ray beam. Data are collected on a flat detector in a close position ($x_2 = 152.33$ mm) for grain indexation. The detector is then moved to a far position ($x_2 \approx 800$ mm) and moved sequentially to 7 of the 9 positions of a 3x3 matrix in F_z and y_3 in order to collect the high angular resolution data required for line profile analysis. For each detector position, data are collected while rotating the cell in steps of $\omega = 0.25^\circ$ in the ω -ranges $80.625^\circ < \omega < 101.875^\circ$ and $-99.875^\circ < \omega < -74.125^\circ$ for the close detector data and for four of the seven far detector position, and in the ω -range $80.625^\circ < \omega < 101.875^\circ$ for three far detector positions. This generates 190 and 1018 diffraction images for the close detector and far detector data, respectively.

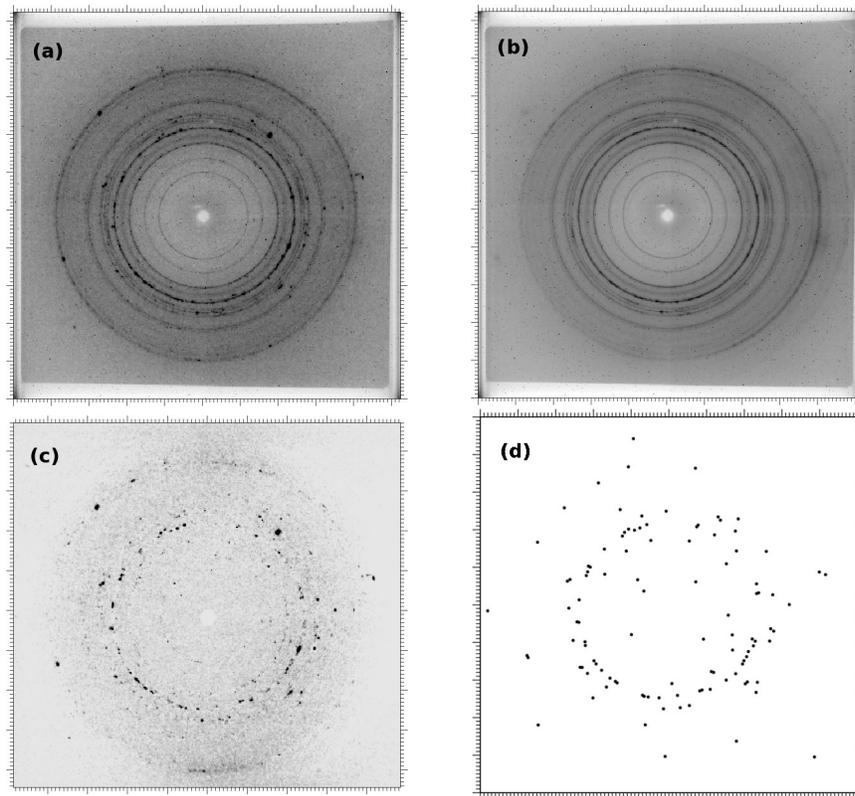


Figure 2. (a) Diffraction image in close detector at $P = 90$ GPa and $\omega = 92.875^\circ$. (b) Median image calculated for $80.625^\circ < \omega < 101.875^\circ$ at $P = 90$ GPa. (c) Diffraction image shown in *a*) with the median removed. (d) Spots extracted from the image shown in *c*).

X - 14

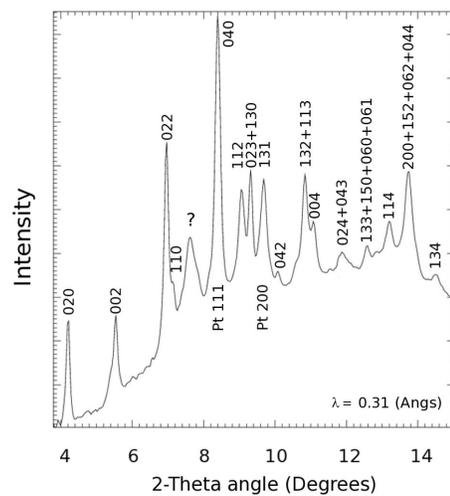
NISR ET AL.: DISLOCATIONS IN GRAINS OF MGGeO₃

Figure 3. Integrated median x-ray diffraction pattern at 90 GPa and 300 K. Peaks from MgGeO₃-pPv and platinum (Pt) are labelled on the image.

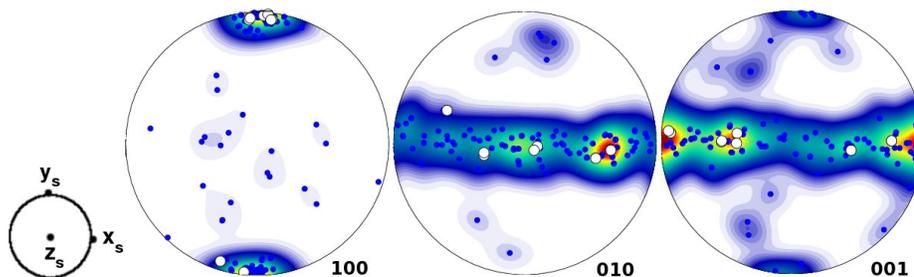


Figure 4. 100, 010 and 001 pole figures, relative to the sample coordinate system K_s , representing the orientation of grains. Compression axis of the DAC is along y_s . Full circles on the pole figures indicate the orientations of the 117 individual grains indexed in the close detector data. Colors in the background are recalculated from an orientation distribution function fitted to the individual grains orientations. Open circles correspond to the orientations of the 10 individual grains for which XLPA could be applied.

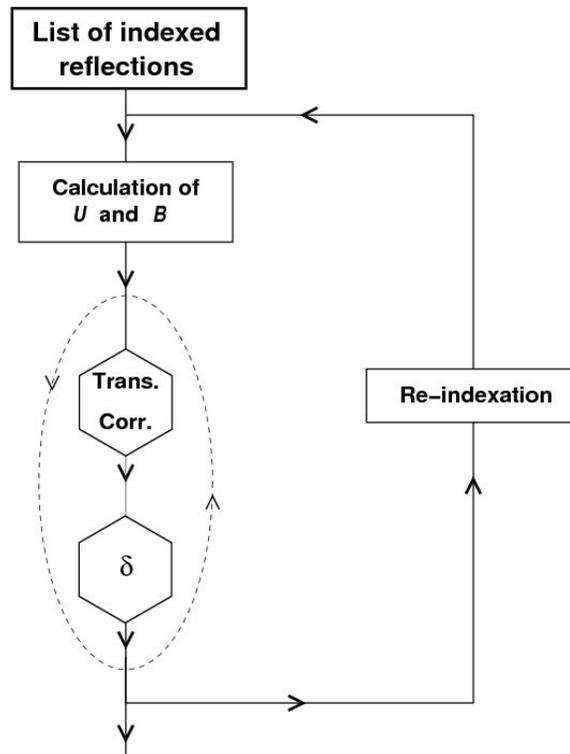


Figure 5. Algorithm used to improve the indexing and adjust the position and strain tensor for each grain. At first, the deviations in indexing from ImageD11 are used to iteratively optimize the position and strain tensor in the grain. This is then used to re-index and search for new reflections. The procedure is then repeated until a stable solution is found.

X - 16

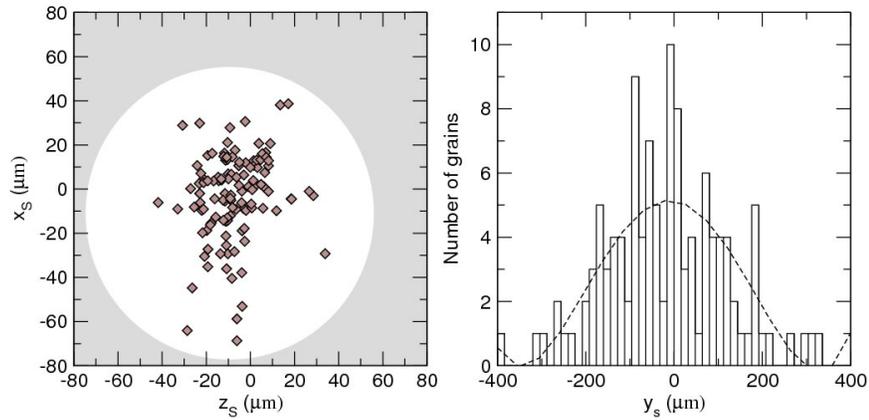
NISR ET AL.: DISLOCATIONS IN GRAINS OF MGGeO₃

Figure 6. Positions of the 117 grains indexed with the close detector data. Along x_s and z_s , the sample is confined by the rhenium gasket (hole diameter: $130\ \mu\text{m}$). Along y_s , it is confined between the diamond anvils (distance $\sim 20\ \mu\text{m}$). Grey shadow in the left figure is a guide to the eye indicating the size of the gasket hole. Errors in the determination of y_s corrections are significant.

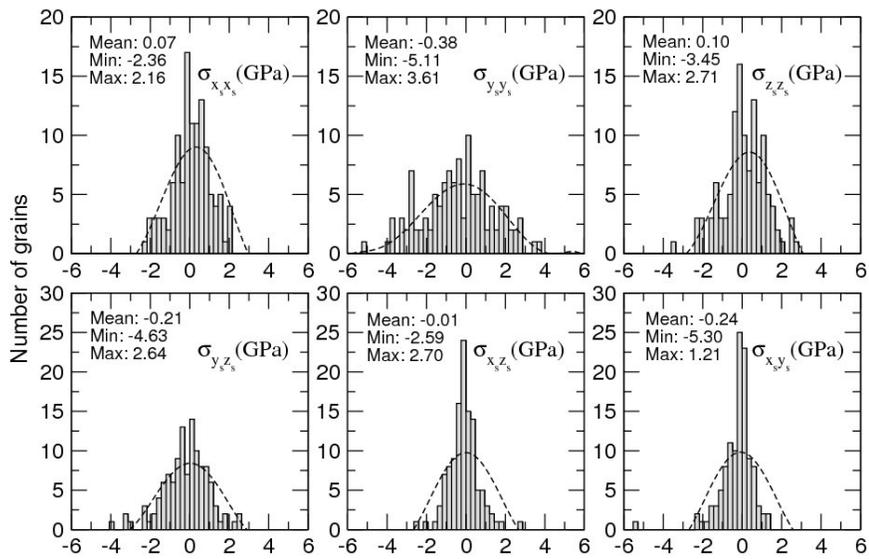


Figure 7. Distribution of the components of individual grains deviatoric stress tensors, relative to the sample coordinate system K_s . DAC compression direction is along y_s . Compressive stresses are chosen negative.

X - 16

NISR ET AL.: DISLOCATIONS IN GRAINS OF MGGE03

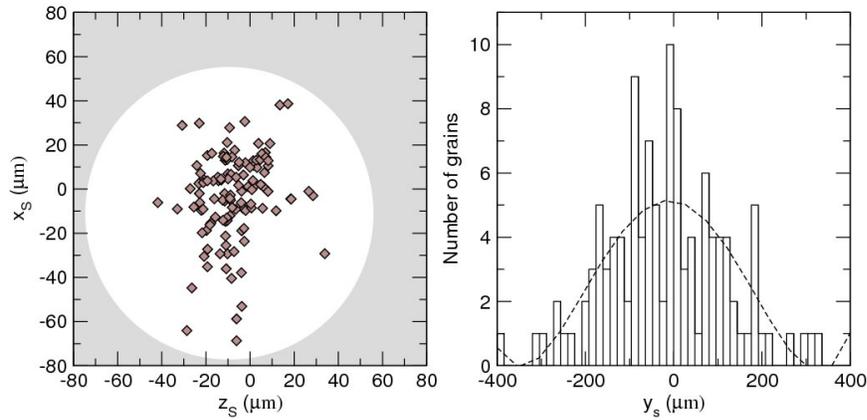


Figure 6. Positions of the 117 grains indexed with the close detector data. Along x_s and z_s , the sample is confined by the rhenium gasket (hole diameter: $130\ \mu\text{m}$). Along y_s , it is confined between the diamond anvils (distance $\sim 20\ \mu\text{m}$). Grey shadow in the left figure is a guide to the eye indicating the size of the gasket hole. Errors in the determination of y_s corrections are significant.

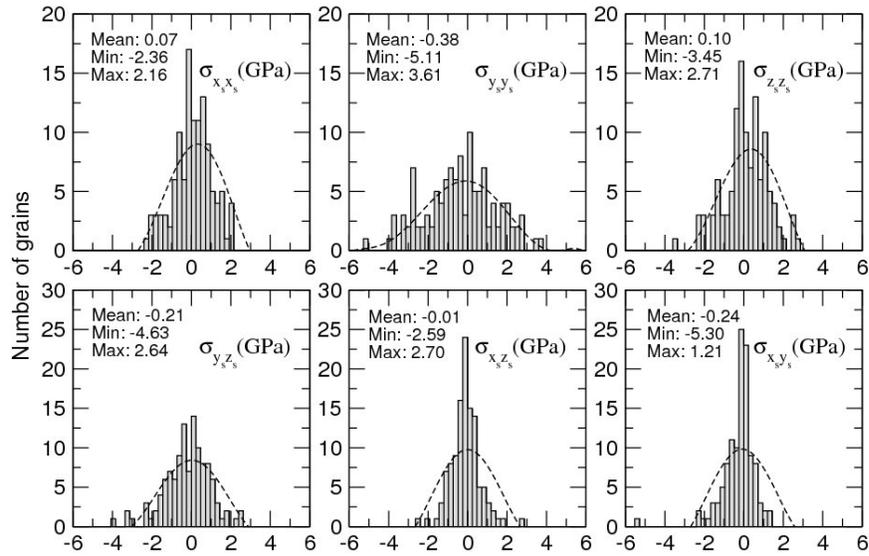


Figure 7. Distribution of the components of individual grains deviatoric stress tensors, relative to the sample coordinate system K_s . DAC compression direction is along y_s . Compressive stresses are chosen negative.

X - 18

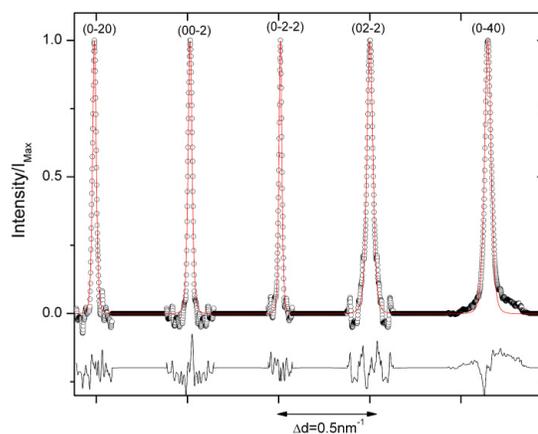
NISR ET AL.: DISLOCATIONS IN GRAINS OF MGGeO₃

Figure 9. Typical diffraction profiles corresponding to grain #1 inside the bulk polycrystalline specimen. The open circles are the measured points, and the red line is the fitted profile determined by the line-profile analysis software CMWP [Ribárik *et al.*, 2004]. Accordingly, the scale is given as Δd^* (where $d^* = 2 \sin \theta / \lambda$) to indicate the breadths of the peak profiles. The thin line below the spectra is the difference between the measured and fitted intensities.

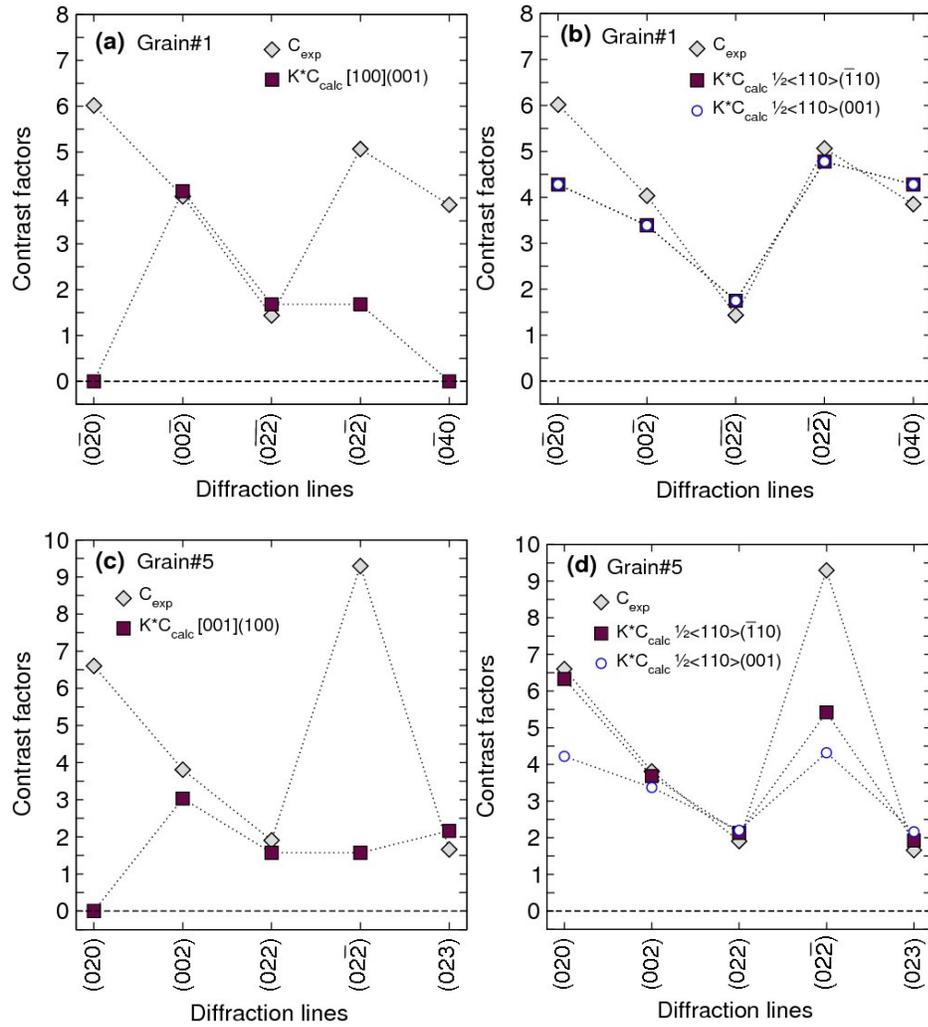


Figure 10. Experimentally measured contrast factors in Grain #1 (a,b) and Grain #5 (c,d) and results of optimization for $[100](001)$ (a), $[001](100)$ (c), and $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle\{\bar{1}10\}$ or $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle(001)$ (b,d) dislocations.

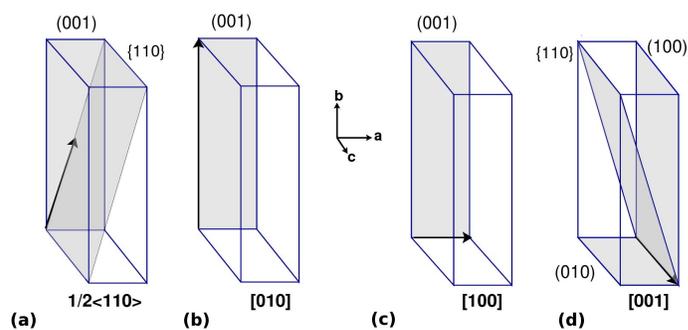


Figure 11. Slip systems identified in $\text{MgGeO}_3\text{-pPv}$: (a) $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ dislocations, gliding on either (001) or $\{110\}$; (b) $[010]$ dislocations on (001); (c) $[100]$ dislocations on (001); (d) $[001]$ dislocations on either (100), $\{110\}$, or (010). $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ and $[010]$ are most compatible with the experimental data. $[100]$ and $[001]$ dislocations are found in fewer cases.

Table des figures

1.1	Le modèle PREM	8
1.2	Minéralogie du manteau (pyrolite)	11
1.3	Structure de la Terre	12
1.4	Minéralogie du manteau (MORB)	13
1.5	Variation de la polarisation des ondes de cisaillement	14
1.6	Modèle d'anisotropie dans D''	16
2.1	Dislocation coin	23
2.2	Système de coordonnées : dislocation mixte	24
3.1	Diagramme de phase de la post-perovskite	26
3.2	Structure 3D de la post-perovskite	26
3.3	Systèmes de glissement possibles dans la post-perovskite	28
3.4	Diagramme de phase de SiO_2	29
3.5	Systèmes de glissement dans la stishovite	29
4.1	Cellule à enclumes diamant	36
4.2	Distribution des contraintes : Cobalt, 46 GPa	37
4.3	Chauffage laser en cellule diamant	39
5.1	Dispositif de diffraction axiale	42
5.2	Montage expérimental de 3D-XRD	43
5.3	ID11/ESRF	43
5.4	Chargement de l'échantillon	45
5.5	Images de diffraction MgGeO_3 -pPv/détecteur proche et lointain	47

5.6	Positions du détecteur : MgGeO ₃ -pPv	48
5.7	Images de diffraction stishovite/détecteur proche et lointain	51
5.8	Positions du détecteur : Stishovite	52
6.1	Images de diffraction pour différentes orientations	60
6.2	Ouverture CED	61
6.3	Ombre de la CED	61
6.4	Repère de l'échantillon	63
6.5	Systèmes de référentiel	64
6.6	Représentation des angles d'Euler	65
6.7	Vecteur de diffraction dans le repère du laboratoire	66
7.1	Images de diffraction	68
7.2	Distribution des intensités	69
7.3	Diffractogramme médiane	71
7.4	Exemple d'indexation de taches	74
7.5	Algorithme d'indexation	75
8.1	Distribution de pression de MgGeO ₃ -pPv	80
8.2	Position d'un grain/tache sur le détecteur	81
8.3	Algorithme de correction	88
9.1	Orientation grains MgGeO ₃ -pPv	93
9.2	Position grains MgGeO ₃ -pPv	94
9.3	Contraintes MgGeO ₃ -pPv à 77 GPa	95
9.4	Contraintes MgGeO ₃ -pPv à 90 GPa	96
9.5	Orientation grains stishovite	98
9.6	Position grains stishovite	99
9.7	Contraintes stishovite à 15 GPa	100
9.8	Contraintes stishovite à 26 GPa	101

10.1	Aberrations d'un profil de pic de diffraction parfait	108
10.2	Effet d'une dislocation sur un pic de diffraction	109
10.3	Vecteur de déplacement	111
10.4	Effet du vecteur de diffraction sur le contraste d'une dislocation	114
10.5	Tracé de Williamson-Hall et tracé de Williamson-Hall modifié : MgGeO ₃ -pPv	116
11.1	Corrélation géométrie	120
11.2	Corrélation détecteur proche/lointain	121
11.3	Intégration d'une tache haute résolution	122
11.4	Profil de diffraction d'un grain individuel	123
11.5	Taille d'une tache de diffraction sur le détecteur	124
11.6	Calcul de largeur instrumentale	125
11.7	Tracés de Warren-Averback et de Warren-Averback modifié	127
11.8	CMWP : facteurs de contraste pour chaque pic	130
12.1	Facteurs de contraste théoriques	132
12.2	Exemple d'optimisation de facteurs de contraste	134
13.1	Corrélation détecteur proche/lointain : statistique	140
13.2	Orientation grains MgGeO ₃ -pPv et des 10 grains analysés	141
13.3	Systèmes de glissement possibles dans la post-perovskite	141
13.4	Systèmes de glissement identifiés dans MgGeO ₃ -pPv	150
14.1	Figures de pôles inverses expérimentales : MgGeO ₃ -pPv	158
14.2	Figures de pôles inverses expérimentales : MgGeO ₃ -pPv (1)	159
14.3	Orientation grains MgGeO ₃ -pPv	160
15.1	Figures de pôles inverses simulées pour pPv	168
15.2	Figures de pôles inverses simulées pour pPv (1)	169
15.3	Figures de pôles inverses simulées pour pPv (2)	170

15.4	Figures de pôles inverses simulées pour pPv (3)	170
15.5	Figures de pôles inverses simulées pour pPv (4)	171
15.6	Figures de pôles inverses simulées pour pPv (5)	172
15.7	Figures de pôles inverses simulées pour pPv (7)	172
15.8	Figures de pôles inverses simulées pour pPv (8)	173
16.1	Figures de pôles simulées pour pPv	178
16.2	Anisotropies sismiques simulées pour pPv	180

Liste des tableaux

5.1	Positions du détecteur : MgGeO ₃ -pPv	49
5.2	Positions détecteur de la stishovite	53
7.1	Indexation d'un grain	76
8.1	Indexation après correction	89
9.1	Statistiques du nombre de grains dans MgGeO ₃ -pPv	92
9.2	Statistiques du nombre de grains dans la stishovite	97
13.1	Facteurs de contraste expérimentaux : MgGeO ₃ -pPv à 90 GPa	143
13.2	Facteurs de contraste théoriques : MgGeO ₃ -pPv	145
13.3	Systèmes de glissement et densité de dislocations dans les grains de MgGeO ₃ - pPv	147
15.1	VPSC sur MgGeO ₃ -pPv : CRSS de différents modèles (compression)	166
16.1	VPSC sur MgGeO ₃ -pPv : CRSS de différents modèles (cisaillement)	179

Bibliographie

- J. H. ADAMS & E. D. WILLIAMSON. The compressibility of minerals and rocks at high pressures. *J. Franklin Inst.*, **195** :475–529, 1923.
- C. B. AGEE. Phase transformations and seismic structure in the upper mantle and transition zone In : *Solid solutions and element partitioning and high pressures and temperatures*. R. J. HEMLEY, Ed, volume **37** des *Reviews in mineralogy*, chapitre 5, pages 165–203. Mineralogical society of America, 1998.
- M. AKAOGI, H. YUSA, K. SHIRAIISHI, & T. SUZUKI. Thermodynamic properties of α -quartz, coesite, and stishovite and equilibrium phase relations at high pressures and high temperatures. *J. Geophys. Res.*, **100**(B11) :22,337–22,347, November 1995.
- S. AKIMOTO & H. FUJISAWA. Olivine-spinel transition in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ at 800°C. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **1** :237–240, 1966.
- D. ANDRAULT, R. J. ANGEL, J. L. MOSENFELDER, & T. LE BIHAN. Equation of state of stishovite to lower mantle pressures. *Am. Mineral.*, **88** :301–307, 2003.
- A. LE BAIL & A. JOUANNEAUX. A qualitative account for anisotropic broadening in whole-powder-diffraction-pattern fitting by second-rank tensors. *J. Appl. Cryst.*, **30** : 265–271, 1997.
- L. BALOGH, G. RIBÁRIK, & T. UNGÁR. Stacking faults and twin boundaries in fcc crystals determined by x-ray diffraction profile analysis. *J. Appl. Phys.*, **100** :023512, 2006.
- L. BALOGH, G. TICHY, & T. UNGÁR. Twinning on pyramidal planes in hexagonal close packed crystals determined along with other defects by x-ray line profile analysis. *J. Appl. Cryst.*, **42** :580–591, 2009.

- L. BALOGH, T. UNGÁR, Y. ZHAO, Y. T. ZHU, Z. HORITA, C. XU, & T. G. LANGDON. Influence of stacking-fault energy on microstructural characteristics of ultrafine-grain copper and copper–zinc alloys. *Acta Mat.*, **56** :809–820, 2008.
- G. R. BARSCH. X-ray determination of piezoelectric constants. *Acta Cryst.*, **A32** :575, 1976.
- K. BECKER. Der röntgenographische Nachweis von Kornwachstum und vergütung in Wolframdrähten mittels des Debye-Scherrer-Verfahrens. *Z. Phys.*, **42** :226–245, 1927.
- J. V. BERNIER & M. P. MILLER. A direct method for the determination of the mean orientation-dependent elastic strains and stresses in polycrystalline materials from strain pole figures. *J. Appl. Cryst.*, **39** :358–368, 2006.
- S. BERVEILLER, B. MALARD, J. WRIGHT, E. PATOOR, & G. GEANDIER. In situ synchrotron analysis of lattice rotations in individual grains during stress-induced martensitic transformations in a polycrystalline CuAlBe shape memory alloy. *Acta Mat.*, **59** :3636–3645, 2011.
- R. BOEHLER. New diamond cell for single-crystal x-ray diffraction. *Rev. Sci. Instrum.*, **77** :115103, 2006.
- A. BORBÉLY, J. DRAGOMIR-CERNATESCU, G. RIBÁRIK, & T. UNGÁR. Computer program ANIZC for the calculation of diffraction contrast factors of dislocations in elastically anisotropic cubic, hexagonal and trigonal crystals. *J. Appl. Cryst.*, **36** :160–162, 2003.
- A. BORBÉLY & I. GROMA. Variance method for the evaluation of particle size and dislocation density from x-ray bragg peaks. *Appl. Phys. Lett.*, **79** :1772–1774, 2001.
- M. BUKOWINSKY. Quantum geophysics. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **22** :167–205, 1994.
- H. J. BUNGE. *Matematische Methoden der Texturanalyse*. Akademie Verlag, 1969.
- W. R. BUSING & H. A. LEVY. Angle calculations for 3- and 4- circle x-ray and neutron diffractometers. *Acta Cryst.*, **22** :457, 1967.

- G. CAGLIOTI, A. PAOLETTI, & F. P. RICCI. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nucl. Instrum.*, **3** :223–228, 1958.
- J. CARON, A. GAUTHIER, A. SCHAAF, J. ULYSSE, & J. WOZNIAK. *Comprendre et enseigner la planète Terre*. 1992.
- P. CARREZ, D. FERRÉ, & P. CORDIER. Implications for plastic flow in the deep mantle from modelling dislocations in MgSiO₃ minerals. *Nature*, **446** :68–70, 2007a.
- P. CARREZ, D. FERRÉ, & P. CORDIER. Peierls-Nabarro model for dislocations in MgSiO₃ post-perovskite calculated at 120 GPa from first principles. *Phil. Mag.*, **87** : 3229 – 3247, 2007b.
- R. CERNÝ, J.-M. JOUBERT, M. LATROCHE, A. PERCHERON-GUÉGAN, & K. YVON. Anisotropic diffraction peak broadening and dislocation substructure in hydrogen-cycled LaNi₅ and substitutional derivatives. *J. Appl. Cryst.*, **33** :997–1005, 2000.
- E. C. T. CHAO, J. J. FAHEY, J. LITTLER, & D. J. MILTON. Stishovite, SiO₂, a very high pressure new mineral from Meteor Crater, Arizona. *J. Geophys. Res.*, **67** :419–421, 1962.
- E. C. T. CHAO & J. LITTLER. Additional evidence for the impact origin of the Ries basin, Bavaria, Germany. *Geol. Soc. Am. Abstr.*, **127**, 1963.
- P. CORDIER, D. MAINPRICE, & J. L. MOSENFELDER. Mechanical instability near the stishovite-CaCl₂ phase transition : implications for crystal preferred orientations and seismic properties. *Eur. J. Mineral.*, **16** :387–399, 2004a.
- P. CORDIER & T.G. SHARP. Large angle convergent beam electron diffraction determinations of dislocation burgers vectors in synthetic stishovite. *Phys. Chem. Minerals*, **25** :548–555, 1998.
- P. CORDIER, T. UNGÁR, L. ZSOLDOS, & G. TICHY. Dislocation creep in MgSiO₃ perovskite at conditions of the earth's uppermost lower mantle. *Nature*, **428** :837–840, 2004b.

- H. COUVY, D. J. FROST, F. HEIDELBACH, K. NYILAS, T. UNGAR, S. MACKWELL, & P. CORDIER. Shear deformation experiments of forsterite at 11 GPa - 1400°C in the multianvil apparatus. *Eur. J. Mineral.*, **16** :877–889, 2004.
- R. E. DINNEBIER, R. VON DREELE, P. W. STEPHENS, S. JELONEK, & J. SIELER. Structure of sodium para-hydroxybenzoate, $\text{NaO}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{OH}$ by powder diffraction : application of a phenomenological model of anisotropic peak width. *J. Appl. Cryst.*, **32** :761–769, 1999.
- I. C. DRAGOMIR, D. S. LI, G. A. CASTELLO-BRANCO, H. GARMESTANI, R. L. SNYDER, G. RIBÁRIK, & T. UNGÁR. Evolution of dislocation density and character in hot rolled titanium determined by x-ray diffraction. *Materials Characterization*, **55** : 66–74, 2005.
- C. DUPAS-BRUZEK, T.N. TINGLE, H.W. GREEN II, N. DOUKHAN, & J.-C. DOUKHAN. The rheology of olivine and spinel magnesium germanate (Mg_2GeO_4) : TEM study of the defect microstructures. *Phys. Chem. Minerals*, **25** :501–514, 1998.
- A. M. DZIEWONSKY & D. L. ANDERSON. Preliminary reference earth model. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **25** :297–356, 1981.
- D. FÁTAY, T. SPASSOV, P. DELCHEV, G. RIBÁRIK, & A. RÉVÉSZ. Microstructural development in nanocrystalline MgH_2 during H-absorption/desorption cycling. *International Journal of Hydrogen Energy*, **32** :2914–2919, 2007.
- G. FIQUET. Mineral phases of the Earth's mantle. *Z. Kristallogr.*, **216** :248–271, 2001.
- P. GILLET, V. SAUTTER, J. HARRIS, B. REYNARD, B. HARTE, & M. KUNZ. Raman spectroscopic study of garnet inclusions in diamonds from the mantle transition zone. *Am. Mineral.*, **87** :312–317, 2002.
- H. GRAAFSMA. Accurate determination of strain tensors from small shifts of reflections measured on a four-circle diffractometer. *J. Appl. Cryst.*, **25** :372–376, 1992.
- D. GREEN & A. RINGWOOD. Mineral assemblages in a model mantle composition. *J. Geophys. Res.*, **68** :937–945, 1963.

- I. GROMA, T. UNGÁR, & M. WILKENS. Asymmetric x-ray line broadening of plastically deformed crystals. I. Theory. *J. Appl. Cryst.*, **21** :47–54, 1988.
- J. GUBICZA, J. SZÉPVÖLGYI, I. MOHAI, G. RIBÁRIK, & T. UNGÁR. The effect of heat-treatment on the grain-size of nanodisperse plasmathermal silicon nitride powder. *J. Mater. Science*, **35** :3711–3717, 2000.
- N. GUIGNOT, D. ANDRAULT, G. MORARD, N. BOLFAN-CASANOVA, & M. MEZOUAR. Thermoelastic properties of post-perovskite phase MgSiO_3 determined experimentally at core–mantle boundary P–T conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **256** :162–168, 2007.
- M. GURNIS, M. E. WYSESSION, E. KNITTLE, & B. A. BUFFETT, Eds. *The Core-Mantle Boundary Region*. American Geophysical Union, Washington, DC, 1998.
- A. P. HAMMERSLEY. *Internal Report*, **A P** :ESRF–98–HA01, 1998.
- J. HARRIS, M. HUTCHINSON, M. HURSTHOUSE, M. LIGHT, & B. HARTE. A new tetragonal silicate mineral occurring as inclusions in lower-mantle diamonds. *Nature*, **387** :486–488, 1997.
- K. HIROSE, K. KAWAMURA, Y. OHISHI, S. TATENO, & N. SATA. Stability and equation of state of MgGeO_3 post-perovskite phase. *Am. Mineral.*, **90** :262–265, 2005.
- K. HIROSE, Y. NAGAYA, S. MERKEL, & Y. OHISHI. Deformation of MnGeO_3 post-perovskite at lower mantle pressure and temperature. *Geophys. Res. Lett.*, **37** :L20302, 2010.
- N. C. HOLMES, J. A. MORIARTY, G. R. GATHERS, & W. J. NELLIS. The equation of state of platinum to 660 GPa (6.6 Mbar). *J. Appl. Phys.*, **66** :2962–2967, 1989.
- G. E. ICE & B. C. LARSON. MRS Bulletin, April 2004. pp. 170-176.
- T. IITAKA, K. HIROSE, K. KAWAMURA, & M. MURAKAMI. The elasticity of the MgSiO_3 post-perovskite phase in the earth's lowermost mantle. *Nature*, **430** :442–445, 2004.
- T. IRIFUNE & M. ISSHIKI. Iron partitioning in a pyrolite mantle and the nature of the 410-km seismic discontinuity. *Nature*, **392** :702–705, 1998.

- T. IRIFUNE & A.E. RINGWOOD. Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600-800 km in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **117** :101–110, 1993.
- T. IRIFUNE, T. SEKINE, A. E. RINGWOOD, & W. O. HIBBERSON. The eclogite-garnetite transformation at high pressure and some geophysical implications. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **77** :245–256, 1986.
- J. ITA & L. STIXRUDE. Petrology, elasticity, and composition of the mantle transition zone. *J. Geophys. Res.*, **97** :6849–6866, 1992.
- D. J. JENSEN, E.M. LAURIDSEN, L. MARGULIES, H.F. POULSEN, S. SCHMIDT, H.O. SORENSEN, & G.B.M. VAUGHAN. X-ray microscopy in four dimensions. *Mater. today*, **9** :18–25, 2006.
- F. JIANG, G. D. GWANMESIA, T. I. DYUZHEVA, & T. S. DUFFY. Elasticity of stishovite and acoustic mode softening under high pressure by brillouin scattering. *Phys. Earth Planet. Int.*, **172** :235–240, 2009.
- V. M. KAGANER, O. BRANDT, A. TRAMPERT, & K. H. PLOOG. X-ray diffraction peak profiles from threading dislocations in GaN epitaxial films. *Phys. Rev. B*, **72** : 045423, 2005.
- J.-D. KAMMINGA & R. DELHEZ. Calculation of diffraction line profiles from specimens with dislocations. A comparison of analytical models with computer simulations. *J. Appl. Cryst.*, **33** :1122–1127, 2000.
- S. KARATO. Seismic anisotropy in the deep mantle, boundary layers and the geometry of mantle convection. *Pure Appl. Geophys.*, **151** :565–587, 1998.
- S. KARATO. *Deformation of Earth materials : Introduction to rheology of the solid Earth*. Cambridge Univ. Press, 2007.
- S. KARATO & P. WU. Rheology of the upper mantle : a synthesis. *Science*, **260** :771–778, 1993.

- B. B. KARKI, L. STIXRUDE, & R. M. WENTZCOVITCH. High-pressure elastic properties of major materials of earth's mantle from first principles. *Rev. Geophys.*, **39,4** :507–534, 2001.
- J. M. KENDALL & P. G. SILVER. Investigating causes of D'' anisotropy In : *The Core-Mantle Boundary Region*. M. GURNIS, M. E. WYSESSION, E. KNITTLE, & B. A. BUFFET, Eds, pages 97–118. Am. Geophys. Union, Washington, DC, 1998.
- S. W. KIEFFER. Thermodynamics and lattice vibrations of minerals. I - Mineral heat capacities and their relationships to simple lattice vibrational models. II - Vibrational characteristics of silicates. III - Lattice dynamics and an approximation for minerals with application to simple substances and framework silicates. *Rev. Geophys. Space Phys.*, **17** :1–59, 1979.
- S. D. KING. Mantle downwellings and the fate of subducting slabs : Constraints from seismology, geoid topography, geochemistry, and petrology. *Treatise Geophys.*, **7** :325–370, 2007.
- P. KLIMANEK & R. KUZEL. X-ray diffraction line broadening due to dislocations in non-cubic materials. I. General considerations and the case of elastic isotropy applied to hexagonal crystals. *J. Appl. Cryst.*, **21** :59–66, 1988.
- S KLOTZ, J-C CHERVIN, P MUNSCH, & G LE MARCHAND. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **42** :075413, 2009.
- U. F. KOCKS, C. TOMÉ, & H. R. WENK. Texture and anisotropy : Preferred orientations and their effects on material properties. *Cambridge Univ. Pres, Cambridge*, 1998.
- M. A. KRIVOGLAZ. *Theory of X-ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals*. New York : Plenum, 1969.
- M. A. KRIVOGLAZ & K. P. RYABOSHAPKA. *Phys. Metals Metallog.*, **15** :18, 1963.
- A. KUBO, B. KIEFER, G. SHEN, V. B. PRAKAPENKA, R. J. CAVA, & T. S. DUFFY. Stability and equation of state of the post-perovskite phase in MgGeO_3 to 2 Mbar. *Geophys. Res. Lett.*, **33** :L12S12, 2006.

- A. KUBO, B. KIEFER, S.-H. SHIM, G. SHEN, V. B. PRAKAPENKA, & T. S. DUFFY. Rietveld structure refinement of MgGeO₃ post-perovskite to 1 Mbar. *Am. Mineral.*, **93** :965–976, 2008.
- J. C. LABICHE, O. MATHON, S. PASCARELLI, M.A. NEWTON, G.G. FERRE, C. CURFS, G. VAUGHAN, & A. HOMS. The fast readout low noise camera as a versatile x-ray detector for time resolved dispersive extended x-ray absorption fine structure and diffraction studies of dynamic problems in materials science, chemistry, and catalysis. *Rev. Sci. Instrum.*, **78** :091301, 2007.
- B. C. LARSON, WENGE YANG, G. E. ICE, J. D. BUDAI, & J. Z. TISCHLER. Three-dimensional x-ray structural microscopy with submicrometre resolution. *Nature*, **415** :887–890, 2002.
- E. M. LAURIDSEN, S. SCHMIDT, R. M. SUTER, & H. F. POULSEN. Tracking : a method for structural characterization of grains in powders or polycrystals. *J. Appl. Cryst.*, **34** :744–750, 2001.
- J. D. LAWLIS, Y.-H. ZHAO, & S. KARATO. High-temperature creep in a Ni₂GeO₄ : a contribution to creep systematics in spinel. *Phys. Chem. Minerals*, **28** :557–571, 2001.
- T. LAY & D. V. HELMBERGER. A lower mantle S-wave triplication and the shear velocity structure of D". *Geophys. J.R. Astron. Soc.*, **75** :799–837, 1983.
- T. LAY, Q. WILLIAMS, & E. J. GARNERO. The core-mantle boundary layer and deep earth dynamics. *Nature*, **392** :461, 1998a.
- T. LAY, Q. WILLIAMS, E. J. GARNERO, L. KELLOGG, & M. F. WYSESSION. Seismic wave anisotropy in the D" region and its implications In : *The Core-Mantle Boundary Region*. M. GURNIS, M. E. WYSESSION, E. KNITTLE, & B. A. BUFFETT, Eds, pages 299–318. Am. Geophys. Union, Washington, DC, 1998b.
- R. LEBENSOHN & C. TOMÉ. A self-consistent visco-plastic model : calculation of rolling textures of anisotropic materials. *Mater. Sci. Eng*, **A 175** :71–82, 1994.
- R. LIEBERMANN & Y. WANG. Characterization of sample environment in a uniaxial split-sphere apparatus In : *Application of the Earth and planetary sciences*. Y. SYONO &

- M. H. MAGHNANI, Eds, volume **67** des *High pressure research*, pages 19–31. American Geophysical Union, Washington, DC, 1992.
- K. D. LITASOV & E. OHTANI. Phase relations in hydrous MORB at 18–28 GPa : Implications for heterogeneity of the lower mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **150** : 239–263, 2005.
- M. D. LONG, X. XIAO, Z. JIANG, B. EVANS, & S.-I KARATO. Lattice preferred orientation in deformed polycrystalline (Mg,Fe)O and implications for seismic anisotropy in D". *Phys. Earth Planet. Int.*, **156** :75–88, 2006.
- T. LORENTZEN, A. P. CLARKE, H. F. POULSEN, S. GARBE, & H. GRAAFSMA. Local strain contours around inclusions in wire-drawn Cu/W composites. *Composites Part A*, **28** :667–674, 1997.
- D. MAINPRICE, G. BARRUOL, & W. BEN ISMAÏL. The seismic anisotropy of the earth's mantle : from single crystal to polycrystal In : *Earth's deep interior. Mineral Physics and Tomography. From the Atomic to the Global Scale*. S. KARATO, A. M. FORTE, R. C. LIEBERMANN, G. MASTER, & L. STIXRUDE, Eds, pages 237–264. Am. Geophys. Union, Washington, DC, 2000.
- H.-K. MAO, J. SHU, G. SHEN, R. J. HEMLEY, B. LI, & A. K. SINGH. Elasticity and rheology of iron above 220 GPa and the nature of the earth's inner core. *Nature*, **396** : 741–743, 1998.
- H. K. MAO, J. XU, & P.M. BELL. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *J. Geophys. Res.*, **91** :4673–4676, 1986.
- W. L. MAO, V. V. STRUZHUKIN, A. Q. R. BARON, S. TSUTSUI, C. E. TOMMASEO, H.-R. WENK, M. Y. HU, P. CHOW, W. STURHAHN, J. SHU, R. J. HEMLEY, D. L. HEINZ, & H.-K. MAO. Experimental determination of the elasticity of iron at high pressure. *J. Geophys. Res.*, **113** :B09213, 2008.
- L. MARGULIES, G. WINTHER, & H. F. POULSEN. In situ measurement of grain rotation during deformation of polycrystals. *Science*, **291** :2392–2394, 2001.

- J. E. J. MARTINI. Coesite and stishovite in the Vredeford dome, South Africa. *Nature*, **272** :715–717, 1978.
- W. McDONOUGH & R. RUDNICK. Mineralogy and composition of the upper mantle. *Reviews in Mineralogy*, **37** :139–164, 1998.
- A. K. MCNAMARA, P. E. VAN KEKEN, & S. I. KARATO. Development of anisotropic structure in the Earth's lower mantle by solid-state convection. *Nature*, **416** :310–314, 2002.
- A. K. MCNAMARA, P. E. VAN KEKEN, & S. I. KARATO. Development of finite strain in the convecting lower mantle and its implications for seismic anisotropy. *J. Geophys. Res.*, **108** :2230, 2003.
- C. MEADE, P. G. SILVER, & S. KANSHIMA. Laboratory and seismological observations of lower mantle isotropy. *Geophys. Res. Lett.*, **22** :1293–1296, 1995.
- S. MERKEL, A. KUBO, L. MIYAGI, S. SPEZIALE, T. S. DUFFY, H.-K. MAO, & H.-R. WENK. Plastic deformation of MgGeO₃ post-perovskite at lower mantle pressures. *Science*, **311** :644 – 646, 2006.
- S. MERKEL, A. K. MCNAMARA, A. KUBO, S. SPEZIALE, L. MIYAGI, Y. MENG, T. S. DUFFY, & H.-R. WENK. Deformation of (Mg,Fe)SiO₃ post-perovskite and D'' anisotropy. *Science*, **316** :1729 – 1732, 2007.
- S. MERKEL, J. SHU, P. GILLET, H-K MAO, & R.J. HEMLEY. X-ray diffraction study of the single-crystal elastic moduli of ϵ -Fe up to 30 GPa. *J. Geophys. Res.*, **110** :B05201, 2005.
- S. MERKEL, C. TOMÉ, & H-R. WENK. Modeling analysis of the influence of plasticity on high pressure deformation of hcp-Co. *Phys. Rev. B*, **79** :064110, 2009.
- A. METSUE. *Modélisation des structures de cœurs des dislocations dans les minéraux du manteau terrestre à l'aide du modèle de Peierls-Nabarro*. Thèse de doctorat, Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide, January 2010.
- A. METSUE, P. CARREZ, D. MAINPRICE, & P. CORDIER. Numerical modelling of dislocations and deformation mechanisms in CaIrO₃ and MgGeO₃ post-perovskites.

- Comparison with MgSiO_3 post-perovskite. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **174** :165–173, 2009.
- L. MIYAGI, W. KANITPANYACHAROEN, P. KAERCHER, K. M. LEE, & H.-R. WENK. Slip systems in MgSiO_3 Post-Perovskite : Implications for D'' Anisotropy. *Science*, **329** : 1639–1641, 2010.
- L. MIYAGI, W. KANITPANYACHAROEN, S. STACKHOUSE, B. MILITZER, & H.-R. WENK. The enigma of post-perovskite anisotropy : Deformation versus transformation textures. *Phys. Chem. Minerals*, **38** :665–678, 2011.
- L. MIYAGI, S. MERKEL, T. YAGI, N. SATA, Y. OHISHI, & H.-R. WENK. Diamond anvil cell deformation of CaSiO_3 perovskite up to 49 GPa. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **174** :159–164, 2009.
- L. MIYAGI, N. NISHIYAMA, Y. WANG, A. KUBO, D. V. WEST, R. J. CAVA, T. S. DUFFY, & H.-R. WENK. Deformation and texture development in CaIrO_3 post-perovskite phase up to 6 GPa and 1300 K. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **268** :515–525, 2008.
- N. MIYAJIMA, K. OHGUSHI, M. ICHIHARA, & T. YAGI. Crystal morphology and dislocation microstructures of CaIrO_3 : A TEM study of an analogue of the MgSiO_3 post-perovskite phase. *Geophys. Res. Lett.*, **33** :L12302, 2006.
- N. MIYAJIMA & N. WALTE. Burgers vector determination in deformed perovskite and post-perovskite of CaIrO_3 using thickness fringes in weak-beam dark-field images. *Ultramicroscopy*, **109** :683–692, 2009.
- A. MOERAWIEC. In : *Orientation and rotations, computations in crystallographic textures*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2004.
- J. P. MONTAGNER. Where can seismic anisotropy be detected in the Earth's mantle ? in boundary layers . . . *Pure Appl. Geophys.*, **151** :223–256, 1998.
- J. P. MONTAGNER & L. GUILLOT. Seismic anisotropy and global geodynamics. In : *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, volume **51**, chapitre 12, pages 353–385. Mineralogical society of America, 2002.

- J. P. MONTAGNER & B. L. N. KENNETT. How to reconcile body-wave and normal-mode reference Earth models. *Geophys. J. Int.*, **125** :229–248, 1996.
- H. MUGHRABI, T. UNGÁR, W. KIENLE, & M. WILKENS. Long-range internal stresses and asymmetric x-ray line-broadening in tensile-deformed [001]-orientated copper single crystals. *Phil. Mag.*, **53** :793–813, 1986.
- M. MURAKAMI, K. HIROSE, K. KAWAMURA, N. SATA, & Y. OHISHI. Post-perovskite phase transition in MgSiO₃. *Science*, **304** :855–858, 2004.
- A. NICOLAS & J. P. POIRIER. *Crystalline Plasticity and Solid State Flow in Metamorphic Rocks*. Wiley, New York, 1976.
- K. NIWA, T. YAGI, K. OHGUSHI, S. MERKEL, N. MIYAJIMA, & T. KIKEGAWA. Lattice preferred orientation in CaIrO₃ perovskite and post-perovskite formed by plastic deformation under pressure. *Phys. Chem. Minerals*, **34** :679–686, 2007.
- A. NOWACKI, J. WOOKEY, & J.-M. KENDALL. New advances in using seismic anisotropy, mineral physics and geodynamics to understand deformation in the lowermost mantle. *J. Geodyn.*, **52** :205–228, 2011.
- J. F. NYE. *Physical properties of Crystals*. Oxford university press, 1985.
- K. NYILAS, H. COUVY, P. CORDIER, & T. UNGÁR. The dislocation-structure and crystallite-size in forsterite (olivine) deformed at 1400° C by 11 GPa. *Z. Kristallogr. Suppl.*, **23** :135–140, 2006.
- J. ODDERSHEDE, S. SCHMIDT, H. F. POULSEN, H. O. SØRENSEN, J. WRIGHT, & W. REIMERS. Determining grain resolved stresses in polycrystalline materials using three-dimensional X-ray diffraction. *J. Appl. Cryst.*, **43** :539–549, 2010.
- A. R. OGANOV, R. MARTONAK, A. LAIO, P. RAITERI, & M. PARRINELLO. Anisotropy of earth's *D''* layer and stacking faults in the MgSiO₃ post-perovskite phase. *Nature*, **438** :1142–1144, 2005.
- A. R. OGANOV & S. ONO. Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of MgSiO₃ in earth's *D''* layer. *Nature*, **430** :445–448, 2004.

- T. OKADA, T. YAGI, K. NIWA, & T. KIKEGAWA. Lattice-preferred orientations in post-perovskite-type MgGeO_3 formed by transformations from different pre-phases. *Phys. Earth Planet. Int.*, **180** :195–202, 2010.
- M. OZIMA & S. I. AKIMOTO. Flux growth of single crystals of MgGeO_3 polymorphs (orthopyroxene, clinopyroxene, and ilmenite) and their phase relations and crystal structures. *Am. Mineral.*, **68** :1199–1205, 1983.
- M. PANNING & B. ROMANOWICZ. Inferences on Flow at the Base of Earth's Mantle Based on Seismic Anisotropy. *Science*, **303** :351–353, 2004.
- M. PANNING & B. ROMANOWICZ. A three-dimensional radially anisotropic model of shear velocity in the whole mantle. *Geophys. J. Int.*, **167** :361–379, 2006.
- W. PANTLEON, H. F. POULSEN, J. ALMER, & U. LIENERT. In situ x-ray peak shape analysis of embedded individual grains during plastic deformation of metals. *Mater. Sci. Eng. A*, **387-389** :339–342, 2004.
- J. P. POIRIER. *Creep of Crystals*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 1985.
- H. F. POULSEN. *Three-Dimensional X-Ray Diffraction Microscopy : Mapping Polycrystals and their Dynamics*. Springer, 2004.
- H. F. POULSEN, S. GARBE, T. LORENTZEN, D. JUUL JENSEN, F. W. POULSEN, N. H. ANDERSEN, T. FRELLO, R. FEIDENHANS, & H. GRAAFSMA. Applications of high-energy synchrotron radiation for structural studies of polycrystalline materials. *J. Sync. Rad.*, **4** :147–154, 1997a.
- H. F. POULSEN & D. JUUL JENSEN. Synchrotron radiation diffraction : A novel tool for recrystallization studies in bulk μm sized local areas. In : *Proceedings of the 16th Risø International Symposium on Materials Sciences*, pages 503–508, 1995.
- H. F. POULSEN, T. LORENTZEN, R. FEIDENHANS'L, & Y. L. LIU. *Metall. Mater. Trans.*, **A 28** :667–674, 1997b.
- D. C. PRESNALL. Phase diagrams of Earth-forming minerals. In : *Minerals physics and crystallography*, pages 248–268. Am. Geophys. Union, Washington, DC, 1995.

- G. RIBÁRIK. *Modeling of diffraction patterns based on microstructural properties*. Thèse de doctorat, Eötvös Löránd University Institute of Physics. Department of Materials Physics, 2008.
- G. RIBÁRIK, N. AUDEBRAND, H. PALANCHER, T. UNGÁR, & D. LOU'ER. Dislocation densities and crystallite size distributions in nanocrystalline ball-milled fluorides, MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ and Cd), determined by x-ray diffraction line-profile analysis. *J. Appl. Cryst.*, **38** :912–926, 2005.
- G. RIBÁRIK, J. GUBICZA, & T. UNGÁR. Correlation between strength and microstructure of ball-milled Al-Mg alloys determined by x-ray diffraction. *Mater. Sci. Eng.*, **387-389** :343–347, 2004.
- G. RIBÁRIK, T. UNGÁR, & J. GUBICZA. MWP-fit : a program for multiple whole-profile fitting of diffraction peak profiles by ab initio theoretical functions. *J. Appl. Cryst.*, **34** : 669–676, 2001.
- Y. RICARD, E. MATTERN, & J. MATAS. Synthetic tomographic images of slabs from mineral physics In : *Earth's Deep Mantle : Structure, Composition, and Evolution*. R. D. VAN DER HILST, J. BASS, J. MATAS, & J. TRAMPERT, Eds, volume **160** des *AGU Geophys. Monograph Series*, pages 283–300. AGU, 2005.
- A. RICOLLEAU, J.-P. PERRILLAT, G. FIQUET, I. DANIEL, J. MATAS, A. ADDAD, N. MENGUY, H. CARDON, M. MEZOUAR, & N. GUIGNOT. Phase relations and equation of state of a natural MORB : Implications for the density profile of subducted oceanic crust in the Earth's lower mantle. *J. Geophys. Res.*, **115** :B08202, 2010.
- A. RINGWOOD. Phase transformations and their bearing on the constitution and dynamics of the mantle. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, **55** :2083–2110, 1991.
- A. E. RINGWOOD. The olivine-spinel transition in the Earth's mantle. *Nature*, **178** : 1303–1304, 1956.
- N. L. ROSS & A. NAVROTSKY. Study of the MgGeO_3 polymorphs (ortho-pyroxene, clinopyroxene, and ilmenite structures) by calorimetry, spectroscopy, and phase equilibria. *Am. Mineral.*, **73** :1355–1365, 1988.

- A. L. RUOFF, H. XIA, & Q. XIA. The effect of a tapered aperture on x-ray diffraction from a sample with a pressure gradient : Studies on three samples with a maximum pressure of 560 GPa. *Rev. Sci. Instrum.*, **63** :4342–4348, 1992.
- G. SAADA. *Microscopie électronique des lames minces cristallines*. Monographies de physique. Paris : Masson, 1966.
- J. SANTILLAN, S.-H. SHIM, G. SHEN, & V. B. PRAKAPENKA. High-pressure phase transition in Mn_2O_3 : Application for the crystal structure and preferred orientation of the CaIrO_3 type. *Geophys. Res. Lett.*, **33** :L15307, 2006.
- V. SAUTTER & P. GILLET. Les diamants, messagers de la Terre profonde. *La Recherche*, **271** :1238–1245, 1994.
- P. SCARDI & M. LEONI. Fourier modelling of the anisotropic line broadening of x-ray diffraction profiles due to line and plane lattice defects. *J. Appl. Cryst.*, **32** :671–682, 1999.
- P. SCARDI & M. LEONI. Whole powder pattern modelling. *Acta Cryst. A*, **58** :190–200, 2002.
- P. SCARDI, M. LEONI, D. G. LAMAS, & E. D. CABANILLAS. Grain size distribution of nanocrystalline systems. *Powder Diffr.*, **20** :353, 2005.
- S. R. SHIEH, T. S. DUFFY, A. KUBO, G. SHEN, V. B. PRAKAPENKA, N. SATA, K. HIROSE, & Y. OHISHI. Equation of state of the postperovskite phase synthesized from a natural $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ orthopyroxene. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **103** :3039–3043, 2006.
- E. M. SHOEMAKER & E. C. T. CHAO. New evidence for the impact origin of the ries basin, bavaria, germany. *J. Geophys. Res.*, **66** :3371–3378, 1961.
- I. SIDORIN, M. GURNIS, & D. V. HELMBERGER. Evidence for a ubiquitous seismic discontinuity at the base of the mantle. *Science*, **286** :1326, 1999.
- W. SINCLAIR & A. E. RINGWOOD. Single crystal analysis of the structure of stishovite. *Nature*, **272** :714–715, 1978.

- A. K. SINGH, H. K. MAO, J. SHU, & R. J. HEMLEY. Estimation of single-crystal elastic moduli from polycrystalline x-ray diffraction at high pressure : Application to FeO and iron. *Phys. Rev. Lett.*, **80** :2157, 1998.
- S. SPEZIALE, C-S ZHA, T. S. DUFFY, R. J. HEMLEY, & H-K MAO. Quasi-hydrostatic compression of magnesium oxide to 52 GPa : Implications for the pressure-volume-temperature equation of state. *J. Geophys. Res.*, **106** :515–528, 2001.
- S. STACKHOUSE, J. P. BRODHOLT, J. WOOKEY, J.-M. KENDALL, & G. D. PRICEA. The effect of temperature on the seismic anisotropy of the perovskite and post-perovskite polymorphs of MgSiO₃. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **230** :1–10, 2005.
- P. W. STEPHENS. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. *J. Appl. Cryst.*, **32** :281–289, 1999.
- S. M. STISHOV & S. V. POPOVA. A new dense modification of silica. *Geochemistry (USSR)*, **10** :923–926, 1961.
- K. TAKEMURA & A. DEWAELE. Isothermal equation of state for gold with a He-pressure medium. *Phys. Rev. B*, **78** :104119, 2008.
- S. TATENO, K. HIROSE, Y. OHISHI, & Y. TATSUMI. The structure of iron in earth's inner core. *Science*, **330** :359–361, 2010.
- C. TEODOSIU. *Elastic Models of crystal defects*. Berlin : Springer-Verlag, 1982.
- M. TEXIER & P. CORDIER. TEM characterization of dislocations and slip systems in stishovite deformed at 14 GPa, 1300°C in the multianvil apparatus. *Phys. Chem. Minerals*, **33** :394–402, 2006.
- T. TSUCHIYA & J. TSUCHIYA. Structure and elasticity of Cmc₂m CaIrO₃ and their pressure dependences : Ab initio calculations. *Phys. Rev. B*, **76** :144119, 2007.
- T. TSUCHIYA, J. TSUCHIYA, K. UMEMOTO, & R.A M. WENTZCOVITCH. Elasticity of post-perovskite MgSiO₃. *Geophys. Res. Lett.*, **31** :L14603, 2004.
- P. A. TURNER & C. N. TOMÉ. A study of residual stresses in zircaloy-2 with rod texture. *Acta Metall. Mater.*, **42** :4143–4153, 1994.

- T. UNGÁR. Microstructural parameters from x-ray diffraction peak broadening. *Scripta Mat.*, **51** :777–781, 2004.
- T. UNGÁR & A. BORBELY. The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening : A new approach to line profile analysis. *Appl. Phys. Lett.*, **69** :3173, 1996.
- T. UNGÁR, O. CASTELNAU, G. RIBÁRIK, M. DRAKOPOULOS, J.L. BÉCHADE, T. CHAUVEAU, A. SNIGIREV, I. SNIGIREVA, C. SCHROER, & B. BACROIX. Grain to grain slip activity in plastically deformed Zr determined by x-ray micro-diffraction line profile analysis. *Acta Materialia*, **55** :1117–1127, 2007a.
- T. UNGÁR, I. DRAGOMIR, A. REVESZ, & A. BORBELY. The contrast factors of dislocations in cubic crystals : the dislocation model of strain anisotropy in practice. *J. Appl. Cryst.*, **32** :992–1002, 1999.
- T. UNGÁR, J. GUBICZA, G. RIBÁRIK, & A. BORBÉLY. Crystallite size distribution and dislocation structure determined by diffraction profile analysis : principles and practical application to cubic and hexagonal crystals. *J. Appl. Cryst.*, **34** :298–310, 2001.
- T. UNGÁR, P. MARTINETTO, G. RIBÁRIK, E. DOORYHÉE, PH. WALTER, & M. ANNE. Revealing the powdering methods of black makeup in ancient Egypt by fitting microstructure based Fourier coefficients to the whole x-ray diffraction profiles of galena. *J. Appl. Phys.*, **91** :2455–2465, 2002.
- T. UNGÁR, G. RIBÁRIK, L. BALOGH, A. A. SALEM, S. L. SEMIATIN, & G.B.M. VAUGHAN. Burgers vector population, dislocation types and dislocation densities in single grains extracted from a polycrystalline commercial-purity Ti specimen by x-ray line-profile analysis. *Scripta Mat.*, **63** :69–72, 2010.
- T. UNGÁR, E. SCHAFLER, P. HANÁK, S. BERNSTORFF, & M. ZEHETBAUER. Vacancy production during plastic deformation in copper determined by in situ x-ray diffraction. *Mater. Sci. Eng. A*, **462** :398–401, 2007b.
- T. UNGÁR & G. TICHY. The effect of dislocation contrast on x-Ray line profiles in untextured polycrystals. *Phys. Status. Solidi*, **171** :425–434, 1999.

- Y. USUI, J. TSUCHIYA, & T. TSUCHIYA. Elastic, vibrational, and thermodynamic properties of MgGeO₃ postperovskite investigated by first principles simulation. *J. Geophys. Res.*, **115** :B03201, 2010.
- R. D. VAN DER HILST, M. V. DE HOOP, P. WANG, S.-H. SHIM, P. MA, & L. TENORIO. Seismostratigraphy and thermal structure of earth's core-mantle boundary region. *Science*, **315** :1813–1817, 2007.
- N. WALTE, F. HEIDELBACH, N. MIYAJIMA, & D. FROST. Texture development and TEM analysis of deformed CaIrO₃ : Implications for the *D''* layer at the core-mantle boundary. *Geophys. Res. Lett.*, **34** :L08306, 2007.
- N. P. WALTE, F. HEIDELBACH, N. MIYAJIMA, D. J. FROST, D. C. RUBIE, & D. P. DOBSON. Transformation textures in post-perovskite : Understanding mantle flow in the *D''* layer of the Earth. *Geophys. Res. Lett.*, **36** :L04302, 2009.
- Y. WANG, W. B. DURHAM, I. C. GETTING, & D. J. WEIDNER. The deformation-DIA : A new apparatus for high temperature triaxial deformation to pressures up to 15 GPa. *Rev. Sci. Instrum.*, **74** :3002, 2003.
- B. E. WARREN. *X-ray diffraction*. 1969.
- B. E. WARREN & B. L. AVERBACH. The Effect of Cold-Work Distorsion on X-Ray Patterns. *J. Appl. Phys.*, **21** :595, 1950.
- B. E. WARREN & B. L. AVERBACH. The separation of cold-work distortion and particle size broadening in x-ray patterns. *J. Appl. Phys.*, **23** :497, 1952.
- B.E. WARREN. X-ray studies of deformed metals. *Prog. Metal Phys.*, **8** :147–202, 1959.
- H.-R. WENK, S. COTTAAR, C. N. TOMÉ, A. MCNAMARA, & B. ROMANOWICZ. Deformation in the lowermost mantle : From polycrystal plasticity to seismic anisotropy. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **306** :33–45, 2011.
- H.-R. WENK, S. MATTHIES, J. DONOVAN, & D. CHATEIGNE. BEARTEX : a windows-based program system for quantitative texture analysis. *J. Appl. Cryst.*, **31** :262–269, 1998.

- M. WILKENS. The determination of density and distribution of dislocations in deformed single crystals from broadened x-ray diffraction profiles. *Phys. Status. Solidi (a)*, **2** : 359–370, 1970a.
- M. WILKENS. *Fundamental aspects of dislocations theory*, volume **II**. Washington, DC, USA, natl Bur. Stand. (US) Spec. Publ edition, 1970b.
- M. WILKENS. X-ray line broadening and mean square strains of straight dislocations in elastically anisotropic crystals of cubic symmetry. *Phys. Status Solidi A*, **104** :K1–K6, 1987.
- G. K. WILLIAMSON & W. H. HALL. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metall.*, **1** :22–31, 1953.
- J. WOOKEY & J. M. KENDALL. Seismic anisotropy of post-perovskite and the lower-most mantle In : *Post-Perovskite : The Last Mantle Phase Transition*. K. HIROSE, J. BRODHOLT, T. LAY, & D. YUEN, Eds, pages 171–189. American Geophysical Union, Washington, DC, 2007.
- M. E. WYSESSION, T. LAY, J. REVENAUGH, Q. WILLIAMS, E. GARNERO, R. JEANLOZ, & L. KELLOGG. The D'' discontinuity and its implications In : *The Core-Mantle Boundary Region*. M. GURNIS, M. E. WYSESSION, E. KNITTLE, & B. A. BUFFETT, Eds, pages 273–297. Am. Geophys. Union, Washington, DC, 1998.
- D. YAMAZAKI & S.-I. KARATO. Fabric development in (Mg,Fe)O during large strain, shear deformation : implications for seismic anisotropy in Earth's lower mantle. *Phys. Earth Planet. Int.*, **131** :251–267, 2002.
- D. YAMAZAKI & S. I. KARATO. Lattice-preferred orientation of lower mantle materials and seismic anisotropy in the D'' layer In : *Post-Perovskite : The Last Mantle Phase Transition*. K. HIROSE, J. BRODHOLT, T. LAY, & D. YUEN, Eds, pages 69–78. American Geophysical Union, Washington, D.C., 2007.
- D. YAMAZAKI, T. YOSHINO, H. OHFUJI, J. I. ANDO, & A. YONEDA. Origin of seismic anisotropy in the D'' layer inferred from shear deformation experiments on post-perovskite phase. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **252** :372–378, 2006.

Index

- Algorithme, 62, 66, 70, 119
 d'indexation, 66, 74, 100
 de correction, 87
- Anisotropie
 élastique, 17, 25, 28
 de déformation, 107, 113, 129, 131, 132
 sismique, 1–3, 14, 16–18, 150, 151, 153,
 163, 179–181, 185–187
- Bragg (condition de), 59, 61, 81, 83, 107,
 109, 111, 123
- Burgers (vecteur de), 22, 23, 27, 42, 97, 112–
 115, 119, 129, 131, 136, 144, 149, 185
- Cellule à enclumes de diamant, 1, 2, 33, 35,
 36, 38, 39, 41–47, 49–53, 57, 59–62,
 64, 67, 70, 72, 73, 77, 81, 91, 93–97,
 100, 101, 122, 185–187
- Champ
 de déformation, 2, 42, 57, 67, 107, 108,
 119, 122
 de déplacement, 20, 22, 24, 107, 109,
 110, 112–115, 129, 132
- Chauffage laser, 33, 39, 41, 49, 50, 158, 187
- Constantes élastiques, 17, 21, 94, 99, 113,
 131, 144, 162
- Contrainte, 14, 19–23, 36, 37, 46, 57, 82, 86–
 89, 107, 108, 159, 177, 185, 186
 hydrostatique, 20, 35, 36
 post-perovskite, 94–96
 stishovite, 99–101
- Convection, 1, 11, 17, 19, 20, 177, 181, 187
- Corrélation
 de facteurs de contraste, 146, 149
 de taches, 121, 125, 139, 140
- Correction, 79, 87–89, 91, 96, 120
 de contraintes, 86
 de position, 85, 87
- Couche D'' , 2, 3, 9, 13–17, 25, 150, 153, 163,
 179
- Défauts cristallins, 21–23, 105, 107, 108, 110–
 113
- Déformation, 1, 2, 14, 17–23, 35, 37, 38, 41,
 42, 44, 46, 57, 62, 67, 82, 83, 86, 87,
 91, 92, 95, 100, 107, 108, 110, 112–
 116, 119, 122, 123, 128, 129, 132,
 136, 148, 156–161, 165, 167–169, 171,
 173–175, 177, 178, 185–187
- Détecteur, 42, 43, 45, 46, 49, 60, 65, 73, 74,
 76, 83, 87
 en position lointaine, 59, 121
 en position proche, 59, 60, 68, 120
 en position lointaine, 44, 46–49, 51–53
 en position proche, 43, 46, 47, 50–52
- Diagramme de phase, 11, 26, 29, 33

- Diffraction, 2, 33, 38, 41, 42, 45, 46, 59, 62, 65, 74, 83–86, 88, 91, 105, 107, 109, 113–115, 123, 126, 128, 129, 139, 149, 156, 185
3D-XRD, 2, 41–43, 50, 55, 57, 59, 61, 70, 91, 100, 105, 128, 185, 187
axiale, 41, 156
radiale, 148, 156
- Discontinuité, 8, 9, 11, 13, 15
- Dislocation, 1, 2, 17, 21–24, 27, 29, 42, 44, 46, 51–53, 67, 72, 97, 105, 107–109, 112–116, 119, 121, 122, 127–129, 131–133, 140, 141, 144–146, 148–150, 153, 162, 174, 179, 185–187
coin, 22–24, 112, 115, 133, 136, 149
densité, 42, 46, 105, 112, 116, 119, 122, 124, 128, 129, 136, 137, 146, 149, 161, 185, 186
vis, 22–24, 112, 114, 115, 133, 136, 149, 174
- Distribution, 16, 57, 93, 100, 105, 172, 173
d'intensités, 70, 121, 122
d'orientations, 93, 98, 141, 155, 160, 162
de contraintes, 37, 94, 99
de pression, 37, 79
- Elargissement, 42, 67, 107, 113, 115, 119, 161
dû aux défauts, 46, 51, 109, 110, 112, 116, 128, 133
instrumental, 123
- Elasticité, 21, 129, 132
- Facteurs de contraste, 112, 113, 115, 119, 129, 132, 134, 144, 149, 174
expérimentaux, 129, 130, 132, 133, 135, 136, 141, 144, 146
théoriques, 115, 126, 129–133, 135, 144, 146, 149
- Figures de pôles, 91, 93, 141, 160, 178
- Figures de pôles inverses, 155, 158, 159, 168–173
- Filtrage, 67, 69, 70, 72, 101
- Fluage, 1, 17, 21, 22
- Fourier, 110–113, 126, 127, 129, 136
(méthode de), 126
- Glissement, 22, 148–150, 162, 169, 171, 173, 174, 179, 185, 186
(direction de), 23, 27, 169
(plan de), 23, 27, 113, 131, 144, 148–150, 169, 173, 174, 181, 187
(système de), 18, 23, 27, 29, 113, 115, 126, 129, 131–136, 139, 141, 142, 146–150, 153, 161, 162, 165, 167, 169, 171, 173, 174, 177, 181, 185, 186
- Hooke (loi de), 21, 87
- Hydrostatique, 20, 35, 36, 38, 87
- Indexation, 65–67, 72–76, 79, 81–83, 85, 88, 89, 92, 97, 100, 119, 149, 185, 186
de grains, 73, 77, 82
de taches, 72, 75, 82
- Intensité de diffraction, 41, 69, 70, 73, 76, 87, 107, 110, 111, 113, 121, 122, 125, 127, 129

- Manteau, 1, 2, 9–15, 33, 185, 187
 inférieur, 1, 2, 7–15, 25, 177
 supérieur, 8, 9, 11, 33
- Modélisation numérique, 8, 10, 11, 13, 14,
 17, 25, 33, 105, 148, 161
- Modèle PREM, 7, 8, 11, 12
- Noyau, 2, 7–9, 13–15, 33
- Ondes sismiques, 1, 7
 polarisation, 7, 14, 16, 162, 180, 181
 vitesse, 7, 8, 10, 12, 14–16, 162, 179, 180
- Orientations, 113, 131, 144, 155, 161
 de grains, 2, 43, 57, 62, 63, 74, 76, 80, 81,
 83, 91, 96, 140, 144, 155, 178, 179,
 185, 186
 de la cellule, 42, 46, 59, 70, 73
 préférentielles, 1, 17, 22, 97, 155, 159,
 160, 162, 167, 174, 177, 178, 185
- Pixel, 45, 49, 69, 70, 72–74, 124, 126
- Plaques en subduction, 2, 12, 14
- Plasticité, 19, 21, 108, 161, 185
 de la post-perovskite, 18, 25, 27, 148
 de la stishovite, 29
- Post-perovskite, 2, 13–15, 17, 18, 21, 25–27,
 33, 44–46, 48, 64, 71–74, 77, 87, 91,
 92, 94, 98, 100, 101, 121–123, 125,
 128, 134, 135, 139, 141, 144, 146,
 148–150, 153, 155–161, 165, 167, 170,
 172, 174, 175, 177, 179, 181, 185–187
- Pression, 1, 2, 7, 8, 10, 13, 14, 20, 23, 25, 26,
 28, 33, 35–38, 44–46, 49, 50, 57, 71,
 72, 79, 82, 87, 91, 92, 105, 148, 153,
 156, 158, 161, 162, 165, 179, 185–187
- Résolution, 42, 44, 46, 48, 51–53, 67, 119–
 122, 128, 139, 140
- Rotation, 62, 63
 (angle de), 46
 (axe de), 43, 46, 50, 52, 62, 81, 83, 101
 (matrice de), 62
 de la cellule, 42, 43, 59–62, 94
- Rubis, 35, 38, 49, 72
- Stishovite, 2, 13, 21, 28, 29, 49–52, 64, 72,
 73, 77, 96–101, 185, 186
- Synchrotron, 33, 41, 187
- Tache de diffraction, 44–46, 51, 53, 59–61,
 65, 67–70, 72–76, 79, 81–84, 86–89,
 101, 119–124, 128, 139, 140
- Température, 1, 10, 11, 13, 14, 22, 23, 25,
 27, 33, 35, 39, 45, 50, 148, 150, 153,
 156, 158, 160, 162, 177, 179, 187
- Tenseur
 des constantes élastiques, 21
 des contraintes, 19–21, 36, 87, 186
 des déformations, 20, 21, 62, 86, 87, 91,
 100, 114, 186
- Texture, 1, 2, 17, 92, 97, 148, 153, 155–163,
 165, 167–169, 185, 186
 de déformation, 92, 157
 de transformation, 92, 157, 160
- Transition de phase, 10, 11, 13, 15, 25, 26,
 92, 148, 157, 160
- Warren-Averback, 110, 112, 126, 131

Williamson-Hall, 115, 116, 126, 128, 131

Zone de transition, 2, 9, 10

Résumé

La plupart des processus géologiques affectant la surface de la Terre sont le reflet des mouvements de convection au sein du manteau terrestre. Ces mouvements sont essentiellement gouvernés par le fluage par dislocations des silicates du manteau et sont à l'origine d'une anisotropie des vitesses des ondes sismiques. Cependant, les mécanismes de déformation de ces minéraux sont mal connus.

A l'intérieur de la Terre les conditions sont extrêmes ; la température y atteint plusieurs milliers de degrés et la pression est jusqu'à plus d'un million de fois supérieure à la pression atmosphérique. La détermination expérimentale de la plasticité de ces minéraux nécessite des expériences de déformation sous haute pression et température.

Les mécanismes de déformation sont généralement déterminés à partir d'expériences en cellule à enclumes diamants permettant d'atteindre les conditions de pression et de température du manteau. L'objectif de cette thèse visait à développer une nouvelle technique permettant de caractériser les dislocations in situ dans les grains d'un polycristal sous haute pression, directement à partir de leur effet sur les raies de diffraction X. De ce fait, nous avons combiné la diffraction X tridimensionnelle (3D-XRD) et la méthode d'analyse des profils de pics de diffraction (XLPA, X-ray Line Profile Analysis).

Les travaux de cette thèse ont été appliqués à un analogue (MgGeO_3) de la post-perovskite, présente dans la couche D'' à l'interface noyau-manteau et à la stishovite, un polymorphe de haute pression de la silice, principalement présent dans les plaques en subduction. Les résultats obtenus contribuent à la compréhension et à la modélisation des mouvements de convection et du développement d'anisotropie sismique dans le manteau.

Mots-clés : *Dislocations, haute pression, déformation, cellule diamant, 3D-XRD, XLPA, couche D'' , anisotropie sismique, post-perovskite, stishovite*

Abstract

The Earth mantle and inner core are submitted to large scale movements of solid materials. The physical process allowing the flow of solid materials is connected to plastic properties and, in particular, dislocations. It is the source of seismic wave velocities anisotropy. However, the deformation mechanisms of deep Earth minerals are poorly understood.

Deep in the Earth's interior, minerals are under extreme conditions ; the temperature reaches several thousand degrees and the pressure is more than one million times the atmospheric pressure. The experimental study of the plasticity of those minerals requires deformation experiments under high pressure and temperature.

High pressure phenomena are often determined from experiments using diamond anvil cell to reach the conditions of pressure and temperature of the mantle. The objective of this PhD thesis was to develop a new technique for studying dislocations in situ in grains inside a polycrystal under high pressure, directly from their effect on the X ray diffraction profiles. To do so, we combine three-dimensional X-ray diffraction (3D-XRD) with X ray Line Profile Analysis method (XLPA).

The development done in this thesis was applied to an analogue (MgGeO_3) of the post-perovskite, the main constituent of the D'' layer at the core-mantle boundary and to stishovite, a high-pressure polymorph of silica present mainly in subducting slabs. The results obtained are useful for understanding and modeling of convection and the development of seismic anisotropy in the mantle.

Keywords : *Dislocations, high pressure, deformation, diamond anvil cell, 3D-XRD, XLPA, D'' layer, seismic anisotropy, post-perovskite, stishovite*